

Etude Structurale et Densité de Déformation Electronique X-N à 75 K dans la Région Anomère du β -DL-Arabinose

PAR FRANÇOIS LONGCHAMBON ET HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD

*UER Expérimentale de Santé, Médecine et Biologie Humaine, Université Paris XIII, 74 rue Marcel Cachin,
93000 Bobigny, France*

ROLAND WIEST, BERNARD REES ET ANDRÉ MITSCHLER

Laboratoire de Cristalchimie, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, 67070 Strasbourg CEDEX, France

ET RAINER FELD, MOGENS LEHMANN ET PIERRE BECKER

Institut Max von Laue-Paul Langevin, 156X Centre de Tri, 38042 Grenoble CEDEX, France

(Reçu le 2 novembre 1982, accepté le 5 octobre 1983)

Abstract

The crystal structure of β -DL-arabinose has been redetermined at 75 K, both by X-ray and by neutron diffraction. The cell dimensions and atom coordinates are in good agreement in both determinations. $a = 5.8732(8)$ [5.873(2)], $b = 7.7704(10)$ [7.762(2)], $c = 13.2478(21)$ [13.243(9)] Å, $\beta = 99.96(1)$ [100.03(2)]°, $V = 595.472$ [594.55] Å³, $D_m = 1.674$ [1.677] Mg m⁻³, $\lambda = 0.7093$ [0.8400] Å (neutron diffraction values in square brackets). Electron deformation density maps around O atoms and the anomeric C atom have been computed by X-N methods. Experimental data concerning C-O bonds and O lone pairs are compared to theoretical *ab initio* studies on anomeric and exoanomeric effects. The most important points are: (i) lone pairs of O atoms O(5) and O(1) seem to be quite identical except d_2 of O(1) which interacts with the C(1)-O(5) bond; (ii) electron deformation density of anomeric C(5)-O(5) and O(1)-H bonds seems to be smaller than means in C-O and O-H bonds. These phenomena are consistent with predictions based on theoretical studies of anomeric and exoanomeric effects.

Introduction

Au cours des dernières décennies, les études structurales des mono- et oligosaccharides ont établi que les distances interatomiques et les angles de valence de la région anomérique [O(5), C(1), O(1)] sont les atomes concernés pour le β -DL-arabinose (Fig. 1)] subissent des déformations allant jusqu'à 5×10^{-2} Å pour les distances et quelques degrés pour les angles en fonction de la position axiale ou équatoriale de l'atome O(1). De plus certaines contraintes se manifestent sur les angles dièdres de cette région, connues sous les noms d'effets anomérique et exoanomérique (Lemieux & Chu, 1958; Lemieux, Pavia, Martin & Wanatabe, 1969).

Un ensemble de calculs *ab initio* et semi-empiriques sur des molécules modèles pouvant refléter la géométrie de la région anomérique a apporté une justification énergétique (Jeffrey, Pople & Radom, 1972, 1974; Jeffrey, Pople, Binkley & Vishveshwara, 1978; Tvaroska & Kozar, 1980; Williams, Scarsdale, Schafer & Geise, 1981).

Par ailleurs, des études s'inspirant de la théorie de l'hyperconjugaison (Dewar, 1962) et alliant les calculs de conformation et les interactions entre orbitales adjacentes [sur le principe de l'interaction de l'orbitale occupée de plus haut niveau d'énergie (HOMO)] ont repris des molécules modèles apparentées (Hoffmann, Radom, Pople, Schleyer, Hehre & Salem, 1972; David, Eisenstein, Hehre, Salem & Hoffmann, 1973; Whangbo & Wolfe, 1976; Wolfe, Whangbo & Mitchell, 1979). Les auteurs de ces études concluent à une 'rationalisation' des effets anomérique et exoanomérique.

L'effet anomérique est interprété par l'interaction de l'orbitale de paire libre axiale de l'atome O(5) avec l'orbitale antiliante de la liaison C(1)-O(1). Cette interaction n'est possible que dans le cas où la liaison C(1)-O(1) est en position axiale et elle favorise cette position par rapport à la position équatoriale.

L'effet exoanomérique est interprété par l'interaction de l'une des orbitales de paire libre de l'atome O(1) avec l'orbitale antiliante de la liaison C(5)-O(5), interaction nécessitant une orientation particulière du substituant de l'atome O(1) pour pouvoir s'établir.

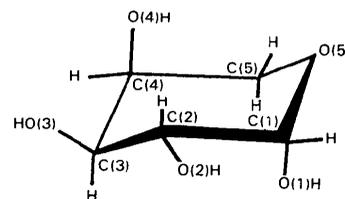


Fig. 1. Molécule de β -DL-arabinose, numérotage des atomes.

Tableau 1. Paramètres cristallographiques du β -DL-arabinose

| | 75 K | 75 K | 175 K | 295 K | 295 K |
|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| | RX (Picker) (ce travail) | Neutrons D9 (ce travail) | Neutrons D9 (ce travail) | RX (Kim & Jeffrey) | Neutrons (Takagi <i>et al.</i>) |
| a (Å) | 5,8732 (8) | 5,873 (2) | 5,880 (3) | 5,925 (4) | 5,916 (3) |
| b (Å) | 7,7704 (10) | 7,762 (2) | 7,764 (4) | 7,820 (3) | 7,813 (3) |
| c (Å) | 13,2478 (21) | 13,243 (9) | 13,264 (11) | 13,354 (6) | 13,339 (6) |
| β (°) | 99,96 (1) | 100,03 (2) | 99,90 (4) | 99,45 (6) | 99,57 (1) |
| V (Å ³) | 595,472 | 594,55 | 596,49 | 610,34 | 607,97 |
| λ (Å) | 0,7093 | 0,8400 | 0,8400 | 1,5418 | 1,0415 |

A partir de ces considérations, notre but a été d'étudier un pyranose le plus simple possible, dont les distorsions géométriques dans la région anomérique, bien marquées, sont représentatives des moyennes calculées pour ce type de composé. Nous avons entrepris la détermination par étude $X-N$ à 75 K de la densité électronique de déformation dans la région anomérique, en particulier au niveau des paires libres des atomes d'oxygène. Le composé choisi est le β -DL-arabinose dont la structure à température ambiante est connue par diffraction des rayons X (Kim & Jeffrey, 1967) et par diffraction des neutrons (Takagi, Nordenson & Jeffrey, 1979) et qui présente l'avantage d'être centrosymétrique (groupe spatial $P2_1/c$).

Partie expérimentale

Préparation des cristaux

Préparés à partir d'une solution dans un mélange 1/1 eau/éthanol. Des cristaux parallélépipédiques ont été obtenus, de dimensions convenables pour la diffraction X ou la diffraction des neutrons.

Enregistrement des données aux rayons X

Taillé en sphère de 0,25 mm de diamètre et maintenu dans un capillaire en verre de Lindemann, un cristal de β -DL-arabinose a été monté sur la tête goniométrique du diffractomètre quatre cercles Picker (Laboratoire de Cristallographie et Chimie Structurale, ULP, Strasbourg), et porté à 75 ± 1 K pendant toute la durée de l'expérience à l'aide d'un cryostat à azote liquide. Trois réflexions de référence, sélectionnées pour différentes valeurs de χ , ont été mesurées toutes les 75 réflexions afin de contrôler la régularité de la température et de permettre d'éventuelles corrections en fonction de la dérive de ces réflexions. La longueur d'onde choisie est la radiation du monochromateur Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0,7093$ Å). L'espace réciproque a été séparé en deux zones suivant la valeur de θ . Dans la région I [$2\theta \leq 65^\circ$, $(\sin \theta)/\lambda < 0,76$ Å⁻¹], la mesure a porté systématiquement sur deux couples de réflexions symétriques (hkl , $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$). Dans la région II ($2\theta > 65^\circ$) les symétriques ne sont

plus recherchées, et seules les réflexions pour lesquelles le nombre de coups enregistrés par seconde était supérieur à 15 ont été prises en considération. Les mesures ont été effectuées jusqu'à $(\sin \theta)/\lambda = 1,19$ Å⁻¹. L'ensemble des deux enregistrements a porté sur un total de 8424 réflexions.

Enregistrement des données aux neutrons à 75 K

Un cristal de 2,83 mm³ a été monté sur le diffractomètre quatre cercles D9 de l'Institut Laue-Langevin (ILL) puis porté à 75 ± 1 K en 50 min. La longueur d'onde a été sélectionnée à $\lambda = 0,8400$ Å; trois réflexions de référence ont été contrôlées toutes les 75 mesures; aucune dérive n'a été observée. Comme aux rayons X, l'espace réciproque a été découpé en deux parties pour la commodité des mesures. Pour la première région ($2\theta \leq 65^\circ$), chaque réflexion a été mesurée avec une symétrique (hkl , $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$); pour la seconde ($2\theta > 65^\circ$), une seule réflexion a été mesurée. L'ensemble a porté sur 5082 réflexions suivant la méthode 'pas à pas'. Le paramètre d'absorption déterminé expérimentalement ($\mu = 1,83$ cm⁻¹) a été introduit dans les corrections.

Enregistrement des données à 175 K

Avec le même cristal, un enregistrement plus rapide a pu être réalisé à 175 K: 1779 réflexions ont été mesurées.

Traitement des données

Le Tableau 1 compare les paramètres de maille déterminés lors des différentes études par rayons X comme par neutrons.

Les deux groupes de données des rayons X ont été traités par *DATAP78* et affinés séparément (*LINEX*; Becker & Coppens, 1975). Les données des neutrons à 75 et 175 K ont été traitées et affinées globalement par les mêmes programmes. Le facteur de pondération est donné par la formule $w^{-1} = \sigma^2 (\text{comptage}) + (PF^2)^2$ où P est le facteur de Ibers (1964), déterminé à partir des réflexions symétriques. Le Tableau 2 résume les conditions et les résultats des différentes expériences; la Fig. 2 donne la représentation

Tableau 2. Comparaison des paramètres structuraux du β -DL-arabinose pour différents enregistrements

| | RX (I) 75 K (ce travail) | RX (II) 75 K (ce travail) | Neutrons 75 K (ce travail) | Neutrons 175 K (ce travail) | Neutrons 295 K (Takagi <i>et al.</i>) |
|---------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| Masse cristal (mg) | $1,67 \times 10^{-3}$ | $1,67 \times 10^{-3}$ | 6,28 | 6,28 | 1,9 |
| Volume cristal (mm ³) | 10^{-3} | 10^{-3} | 3,83 | 3,83 | 1,16 |
| Réflexions mesurées | 5349 | 3075 | 5082 | 1779 | 4112 |
| Réflexions indépendantes | 2165 | 2901 | 2944 | 1620 | 2243 |
| Mode de mesure | $\theta/2\theta$ | $\theta/2\theta$ | $\theta/2\theta$ | $\theta/2\theta$ | $\theta/2\theta$ |
| | | | (step scan) | (step scan) | (step scan) |
| Absorption (cm ⁻¹) | 0,03 | 0,03 | 1,83 | 1,83 | 2,52 |
| λ (Å) | 0,7093 | 0,7093 | 0,8400 | 0,8400 | 1,0415 |
| $R(F^2)$ entre réflexions symétriques | 0,0146 | 0,045 | 0,034 | 0,035 | 0,034 |
| $w^{-1} = \sigma^2 + (PF^2)^2$ | $P = 0,0011$ | $P = 0,0011$ | $P = 0,023$ | $P = 0,023$ | $P = 0,02$ |
| Réflexions en affinement | 1892 ($F^2 > 3\sigma$) | 2675 ($F^2 > 3\sigma$) | 1957 ($F^2 > 3\sigma$) | 1029 ($F^2 > 3\sigma$) | 2036 ($F^2 > 3\sigma$) |
| $R(F^2)$ | 0,039 | 0,049 | 0,043 | 0,089 | 0,058 |
| $wR(F^2)$ | 0,063 | 0,060 | 0,044 | 0,11 | 0,055 |
| S | 3,5875 | 1,0476 | 1,327 | 2,512 | 0,994 |

Tableau 3. Coordonnées atomiques

(a) Coordonnées des atomes de carbone et d'oxygène déterminés aux rayons X (I et II) et aux neutrons

| | (I) $2\theta \leq 65^\circ$ | (II) $2\theta > 65^\circ$ | Neutrons 75 K | |
|------|--------------------------------|------------------------------|------------------|---------------|
| C(1) | x | -0,06067 (12) | -0,06044 (7) | -0,06108 (10) |
| | y | 0,06829 (11) | 0,06832 (7) | 0,06836 (8) |
| | z | 0,62930 (6) | 0,62929 (3) | 0,62920 (4) |
| C(2) | x | -0,16952 (12) | -0,16975 (7) | -0,16964 (10) |
| | y | 0,13627 (11) | 0,13617 (7) | 0,13635 (8) |
| | z | 0,71845 (6) | 0,71846 (3) | 0,71835 (4) |
| C(3) | x | -0,41724 (12) | -0,41741 (7) | -0,41735 (10) |
| | y | 0,19358 (11) | 0,19349 (7) | 0,19372 (8) |
| | z | 0,67760 (6) | 0,67781 (3) | 0,67782 (4) |
| C(4) | x | -0,41736 (12) | -0,41733 (7) | -0,41765 (10) |
| | y | 0,33058 (11) | 0,33093 (7) | 0,33104 (8) |
| | z | 0,59465 (6) | 0,59469 (3) | 0,59466 (4) |
| C(5) | x | -0,29705 (13) | -0,29645 (8) | -0,29689 (11) |
| | y | 0,25845 (12) | 0,25824 (8) | 0,25865 (8) |
| | z | 0,51118 (6) | 0,51139 (3) | 0,51128 (4) |
| O(1) | x | -0,18110 (9) | -0,18064 (7) | -0,18012 (13) |
| | y | -0,07907 (9) | -0,07911 (6) | -0,07914 (10) |
| | z | 0,59051 (5) | 0,59045 (3) | 0,59052 (6) |
| O(2) | x | -0,15708 (9) | -0,15756 (6) | -0,15748 (12) |
| | y | 0,01209 (8) | 0,01135 (6) | 0,01213 (9) |
| | z | 0,79789 (4) | 0,79259 (3) | 0,79749 (5) |
| O(3) | x | -0,52578 (10) | -0,52579 (7) | -0,52580 (12) |
| | y | 0,26104 (8) | 0,26015 (6) | 0,26059 (10) |
| | z | 0,75748 (5) | 0,75741 (3) | 0,75742 (5) |
| O(4) | x | -0,31555 (9) | -0,31477 (7) | -0,31509 (12) |
| | y | 0,48890 (8) | 0,48833 (6) | 0,48860 (9) |
| | z | 0,63509 (5) | 0,63510 (3) | 0,63510 (5) |
| O(5) | x | -0,06514 (9) | -0,06566 (6) | -0,06594 (12) |
| | y | 0,20072 (8) | 0,20048 (6) | 0,20065 (10) |
| | z | 0,55360 (5) | 0,55363 (3) | 0,55354 (5) |

(b) Coordonnées des atomes d'hydrogène déterminés aux neutrons à 75 K

| | x | y | z | U (Å ² × 10 ⁴) |
|--------|-------------|-------------|------------|---|
| H(C1) | 0,1254 (2) | 0,0423 (2) | 0,6552 (1) | 196 (6) |
| H(C2) | -0,0672 (2) | 0,2474 (2) | 0,7524 (1) | 163 (6) |
| H(C3) | -0,5156 (2) | 0,0817 (2) | 0,6419 (1) | 173 (6) |
| H(C4) | -0,5974 (2) | 0,3614 (2) | 0,5607 (1) | 172 (6) |
| H(C51) | -0,3990 (3) | 0,1518 (2) | 0,4719 (1) | 209 (6) |
| H(C52) | -0,2742 (3) | 0,3572 (2) | 0,4550 (1) | 221 (6) |
| H(O1) | -0,0938 (3) | -0,1361 (2) | 0,5430 (1) | 222 (6) |
| H(O2) | -0,2630 (2) | -0,0844 (2) | 0,7736 (1) | 180 (6) |
| H(O3) | -0,5658 (3) | 0,1655 (2) | 0,7997 (1) | 210 (6) |
| H(O4) | -0,1460 (2) | 0,4791 (2) | 0,6494 (1) | 194 (6) |

ORTEP (Johnson, 1965) de la molécule et le Tableau 3 les coordonnées atomiques.*

Résultats structuraux

Distances interatomiques

Déterminées à partir du groupe II de données aux rayons X pour les atomes de carbone et d'oxygène et du groupe I pour les atomes d'hydrogène, les distances interatomiques sont regroupées dans le Tableau 4 et comparées uniquement à celles des données aux neutrons à la même température. Il apparaît en effet que ces distances sont indépendantes de la température et en très bon accord entre elles d'une expérience à l'autre. Au niveau des liaisons C-C, elles peuvent être classées suivant l'ordre:

$$C(3)-C(4) \sim C(1)-C(2) > C(2)-C(3) > C(4)-C(5),$$

ordre qui se retrouve pour le β -L-arabinose (Takagi & Jeffrey, 1977) et qui a été signalé par Takagi,

* Les listes des facteurs de structure (rayons X à 75 K) et des facteurs d'agitation thermique anisotrope (rayons X et neutrons) ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP39588: 27 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

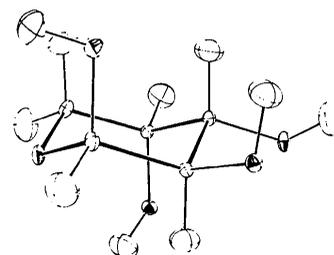


Fig. 2. Représentation ORTEP de la molécule de β -DL-arabinose.

Tableau 4. Distances interatomiques (Å)

| | Rayons X 75 K | Neutrons 75 K |
|-------------|------------------|------------------|
| C(1)-C(2) | 1,5323 (6) | 1,5301 (11) |
| C(2)-C(3) | 1,5274 (6) | 1,5267 (9) |
| C(3)-C(4) | 1,5340 (7) | 1,5324 (10) |
| C(4)-C(5) | 1,5216 (7) | 1,5201 (11) |
| Moyenne C-C | 1,5288 | 1,5273 |
| C(2)-O(2) | 1,4187 (6) | 1,4167 (10) |
| C(3)-O(3) | 1,4205 (6) | 1,4213 (11) |
| C(4)-O(4) | 1,4261 (7) | 1,4258 (10) |
| Moyenne C-O | 1,4218 | 1,4213 |
| C(1)-O(1) | 1,3964 (7) | 1,3918 (10) |
| O(5)-C(1) | 1,4316 (6) | 1,4315 (10) |
| C(5)-O(5) | 1,4458 (6) | 1,4460 (10) |
| Moyenne C-H | | 1,101 |
| Moyenne O-H | | 0,982 |

Tableau 5. Angles de valence ($^{\circ}$) (atomes de carbone et d'oxygène)

| | Rayons X 75 K | Neutrons 75 K |
|--------------------------|------------------|------------------|
| O(5)-C(1)-C(2) | 109,38 (3) | 109,41 (5) |
| C(1)-C(2)-C(3) | 109,21 | 109,21 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 109,73 | 109,71 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 108,72 | 108,32 |
| C(4)-C(5)-O(5) | 110,94 | 111,02 |
| Moyennes \hat{C} intra | 109,60 | 109,53 |
| C(1)-C(2)-O(2) | 111,15 (4) | 111,22 (6) |
| O(2)-C(2)-C(3) | 112,49 | 112,38 |
| C(2)-C(3)-O(3) | 111,49 | 111,62 |
| O(3)-C(3)-C(4) | 109,56 | 109,54 |
| C(3)-C(4)-O(4) | 112,34 | 112,28 |
| O(4)-C(4)-C(5) | 111,79 | 111,71 |
| Moyennes C- \hat{C} -O | 111,47 | 111,46 |
| C(5)-O(5)-C(1) | 113,54 | 113,41 |
| O(5)-C(1)-C(2) | 109,38 | 109,41 |
| O(5)-C(1)-O(1) | 112,48 | 112,64 |
| O(1)-C(1)-C(2) | 108,29 | 108,62 |

Nordenson & Jeffrey (1979). Les liaisons C-C, comme les liaisons C-O, non concernées par l'effet anomérique, sont en bon accord avec les moyennes observées dans les pyranoses (Ohanessian, Longchambon & Arene, 1978). Les liaisons C(5)-O(5), O(5)-C(1) et C(1)-O(1) de la région anomérique subissent des déformations légèrement supérieures aux moyennes observées pour les pyranoses dont l'atome O(1) est en position axiale (Ohanessian *et al.*, 1978).

Angles de valence

On observe que les angles intracycliques de sommet C donnés dans le Tableau 5 ont une valeur moyenne très proche de la valeur théorique (109,45 $^{\circ}$). Par contre, pour les angles C-C-O faisant intervenir les hydroxyles autres que O(1)-H, les moyennes font apparaître une augmentation systématique d'environ 2 $^{\circ}$ par rapport à cette valeur théorique. Les angles concernés par l'effet anomérique: C(5)-O(5)-C(1),

Tableau 6. Angles de valence (avec les atomes d'hydrogène) ($\langle\sigma\rangle = 0,1^{\circ}$) (neutrons, 75 K)

| | | | |
|---|-------|-----------------|-------|
| O(5)-C(1)-H(C1) | 104,3 | C(1)-O(1)-H(O1) | 109,0 |
| O(1)-C(1)-H(C1) | 111,8 | C(2)-O(1)-H(O2) | 109,3 |
| C(2)-C(1)-H(C1) | 110,1 | C(3)-O(3)-H(O3) | 109,4 |
| | | C(4)-O(4)-H(O4) | 110,8 |
| Moyennes | 108,6 | Moyennes C-O-H | 109,6 |
| $\left. \begin{array}{l} \text{O-C-H} \\ \text{C-C-H} \end{array} \right\}$ | | | |

Tableau 7. Angles dièdres ($\langle\sigma\rangle = 0,06^{\circ}$) (neutrons, 75 K)

| Intracycliques | Extracycliques |
|----------------------------|-------------------------------|
| O(5)-C(1)-C(2)-C(3) 58,42 | O(1)-C(1)-C(2)-H(C2) 175,92 |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) -57,53 | H(C2)-C(2)-C(3)-H(C3) 178,22 |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) 56,03 | H(C3)-C(3)-C(4)-H(C4) 56,44 |
| C(3)-C(4)-C(5)-O(5) -56,00 | H(C4)-C(4)-C(5)-H(C5) -52,31 |
| C(4)-C(5)-O(5)-C(1) 59,80 | H(C4)-C(4)-C(5)-H(C5) 68,53 |
| C(5)-O(5)-C(1)-C(2) -60,24 | H(C1)-C(1)-C(2)-H(C2) 53,30 |
| Moyenne 58,00 | H(O1)-O(1)-C(1)-C(5) 69,81 |
| | H(O1)-O(1)-C(1)-H(C1) -47,24 |
| | H(O2)-O(2)-C(2)-H(C2) 172,82 |
| | H(O3)-O(3)-C(3)-H(C3) 45,80 |
| | H(O4)-O(4)-C(4)-H(C4) -164,25 |

O(5)-C(1)-C(2), O(5)-C(1)-O(1) et O(1)-C(1)-C(2), accusent également les déformations habituelles des pyranoses à O(1) axial.

Les angles faisant intervenir les atomes d'hydrogène se trouvent également proches de la valeur théorique (109,45 $^{\circ}$). Le Tableau 6 ne donne que quelques valeurs particulières et des moyennes angulaires. Observons seulement que par rapport à cette valeur, le plus petit comme le plus grand impliquent l'atome H(C1) [respectivement 104,3 et 111,8 $^{\circ}$ pour O(5)-C(1)-H(C1) et O(1)-C(1)-H(C1)].

Angles dièdres

Compte tenu de l'excellente concordance des résultats aux rayons X et aux neutrons à 75, 175 et 295 K nous ne considérerons dans le Tableau 7 que les valeurs obtenues par diffraction des neutrons à 75 K.

Liaisons hydrogène

Le Tableau 8 fait apparaître, atome d'oxygène par atome d'oxygène et successivement à 75, 175 et 295 K, les différentes liaisons impliquées dans ce type d'interaction. Nous avons pu constater que la géométrie de la molécule de β -DL-arabinose reste globalement invariante en fonction de la température. Au niveau des liaisons hydrogène, il en est de même des angles; par contre, les distances (O)-H...O et O...O s'accroissent avec la température de façon nette: 1,4 à 2,2% pour les premières, 0,6 à 1,2% pour les secondes; cette augmentation est plus accentuée pour les liaisons faibles que pour les fortes. Nous ne développerons pas plus avant ce sujet qui fera l'objet d'une publication ultérieure.

Tableau 8. *Liaisons hydrogène, comparaison des distances interatomiques (Å) et des angles (°) de valence pour 75, 175 et 295 K*

| O(i)-H...O(j) | Température | C(i)-O(i) | O(i)...O(j) | O(i)...H | H...O(j) | O(i)-H...O(j) | C(i)-O(i)-H | H...O(j)-C(j) |
|---------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-----------|---------------|-------------|---------------|
| O(1) O(5) | 75 K | 1,392 (1) | 2,753 (2) | 0,979 (2) | 1,785 (2) | 169,2 (3) | 109,0 (1) | 110,58 (8) |
| | 175 | 1,387 (5) | 2,755 (6) | 0,959 (9) | 1,806 (9) | 170,2 (8) | 109,4 (6) | 109,6 (4) |
| | 295 | 1,391 (2) | 2,769 (2) | 0,971 (3) | 1,811 (3) | 168,8 (2) | 109,5 (2) | 110,7 (2) |
| O(2) O(3) | 75 | 1,417 (1) | 2,707 (1) | 0,988 (2) | 1,726 (2) | 171,6 (2) | 109,3 (1) | 118,33 (8) |
| | 175 | 1,408 (5) | 2,713 (5) | 0,996 (7) | 1,723 (7) | 172,2 (7) | 109,4 (4) | 118,1 (3) |
| | 295 | 1,415 (1) | 2,732 (2) | 0,985 (2) | 1,753 (3) | 171,6 (2) | 109,3 (2) | 118,7 (2) |
| O(3) O(4) | 75 | 1,421 (1) | 2,796 (1) | 0,979 (2) | 1,825 (2) | 170,9 (2) | 109,4 (1) | 130,64 (7) |
| | 175 | 1,426 (5) | 2,803 (6) | 0,975 (8) | 1,839 (8) | 169,8 (6) | 109,6 (5) | 130,6 (4) |
| | 295 | 1,419 (1) | 2,827 (2) | 0,973 (3) | 1,863 (3) | 170,2 (2) | 109,7 (2) | 130,5 (2) |
| O(4) O(2) | 75 | 1,426 (1) | 2,769 (1) | 0,981 (2) | 1,817 (2) | 163,0 (2) | 110,8 (1) | 107,58 (7) |
| | 175 | 1,415 (5) | 2,783 (5) | 0,967 (8) | 1,847 (7) | 162,2 (7) | 110,2 (5) | 107,8 (3) |
| | 295 | 1,424 (2) | 2,806 (2) | 0,978 (3) | 1,858 (3) | 162,4 (2) | 110,8 (2) | 108,2 (2) |

Tableau 9. *Comparaison des facteurs d'agitation thermique (U_{iso} , Å²×10⁵) aux rayons X et aux neutrons*

| | U_{iso} RX(I) | U_{iso} RX(II) | U_{iso} Neutrons | $K = \frac{U_{\text{iso}} N}{U_{\text{iso}} \text{RX(II)}}$ |
|------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|---|
| | 75 K | 75 K | 75 K | |
| C(2) | 644 | 569 | 471 | 0,83 |
| C(3) | 654 | 611 | 493 | 0,81 |
| C(4) | 697 | 642 | 529 | 0,82 |
| O(2) | 758 | 709 | 576 | 0,81 |
| O(3) | 916 | 839 | 702 | 0,84 |
| O(4) | 846 | 794 | 659 | 0,84 |
| C(5) | 838 | 809 | 690 | 0,84 |
| C(1) | 753 | 682 | 632 | 0,93 |
| O(1) | 1004 | 889 | 850 | 0,96 |
| O(5) | 825 | 757 | 675 | 0,89 |

Densités électroniques de déformation

Les données expérimentales permettent d'étudier à la fois les densités électroniques de déformation X-X et X-N. Les résultats obtenus en X-X qualitativement intéressants interdisent toute interprétation quantitative, nous nous limiterons à l'étude X-N.

Les calculs de densité électronique de déformation ont été basés sur les coordonnées atomiques issues de l'étude aux neutrons à 75 K. En ce qui concerne les paramètres d'agitation thermique, nous avons constaté un écart entre les valeurs déterminées aux rayons X et celles déterminées aux neutrons. Sur le Tableau 9, où est posé $U_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$ pour les trois groupes de mesures [rayons X (I), rayons X (II), neutrons] avec de plus: $K = U_{\text{iso}}(\text{neutrons})/U_{\text{iso}}[\text{rayons X (II)}]$, on observe une valeur moyenne $K = 0,858$ correspondant à des valeurs U (neutrons) environ 14% plus faibles qu'aux rayons X (II). Ce pourcentage est à rapprocher de celui affiché par Coppens (1968), 11,5% pour deux expériences comparables.

Les données expérimentales de l'affinement à 175 K pour le β -DL-arabinose montrent que les facteurs d'agitation thermique augmentent avec la température, mais moins vite que cette dernière (U augmente en moyenne de 71% quand la température passe de 75 à 175 K soit 133% de variation). Sur cette base une augmentation des U de 14% devrait être attribuée à une différence de température de l'ordre

de 20° entre l'enregistrement aux rayons X et celui aux neutrons ce qui semble beaucoup trop. L'écart systématique relevé entre U (neutrons) et U [rayons X (II)] s'accroît encore si on tient compte pour les rayons X des réflexions du groupe I [($\sin \theta$)/ $\lambda < 0,76 \text{ \AA}^{-1}$] sensibles aux effets des doublets de liaisons et de paires libres (Coppens, 1968). Des calculs théoriques réalisés par Stewart & Coppens (1968) confirment ces observations. Une autre explication de l'écart sur les U pourrait être attribuée à une limite de séparation trop basse [($\sin \theta$)/ $\lambda = 0,76 \text{ \AA}^{-1}$] entre les données des groupes I et II aux rayons X.

Les Figs. 3 et 4 font apparaître le résultat des deux utilisations possibles des U (neutrons):

- en les introduisant tels quels pour le calcul de la densité de déformation après affinement du coefficient d'échelle (Fig. 3);

- en les ramenant dans la proportion précédente à l'échelle de ceux des rayons X (II) avant d'opérer le même type de calcul (Fig. 4).

La première section plane de densité électronique définie par les atomes O(1), C(1) et O(5) a donc été calculée dans les deux cas illustrés par ces Figs. 3 et 4. Il apparaît une meilleure résolution de la densité électronique principalement au niveau des paires libres, dans le cas de l'utilisation des données non modifiées des neutrons. De plus, la densité résiduelle au niveau des atomes C(1), O(1) et O(5) est plus

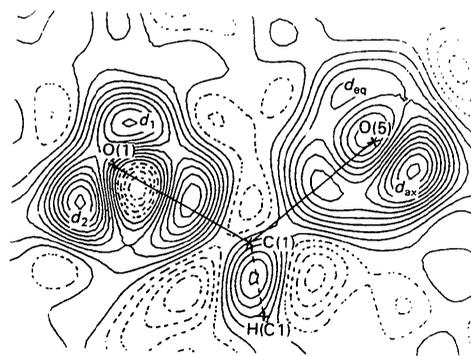


Fig. 3. Densité électronique de déformation dans le plan O(5)-C(1)-O(1), facteurs d'agitation thermique des neutrons.

faible dans le premier cas (U neutrons purs) que dans le deuxième [U neutrons ramenés à l'échelle des U rayons X groupe (II)]. Nous avons donc définitivement adopté ici les facteurs de température déterminés par diffraction des neutrons; chaque courbe de niveau correspond à une variation de densité électronique de $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; σ_p calculée est de $0,045 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Sections planes contenant la liaison C(1)-O(5)

Deux plans de densité électronique ont été calculés:
- Plan défini par la liaison C(1)-O(5) et l'atome O(1) (déjà présenté Fig. 3). Dans la représentation donnée dans la Fig. 5, il doit contenir les maximums des paires libres d_{ax} de l'atome O(5) et d_2 de l'atome O(1). C'est effectivement le cas, ceux-ci apparaissent avec des maximums respectifs de $0,56$ et $0,50 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ($\sigma_p = 0,045 \text{ e } \text{Å}^{-3}$). En outre ce plan intercepte partiellement les paires libres d_{eq} de O(5) et d_1 de O(1) qui, extérieures au plan, apparaissent avec des maximums, résolus, mais moins marqués que les premiers ($0,2$ et $0,35 \text{ e } \text{Å}^{-3}$).

Les pics de recouvrement pour les liaisons C(1)-O(5) et C(1)-O(1) sont bien nets ($0,3$ et $0,35 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) et excentrés de la même façon, le pic de C(1)-O(5) vers d_{ax} de O(5) et le pic de C(1)-O(1) vers d_1 de O(1). Par ailleurs on remarque que ces pics de recouvrement ne sont pas symétriques par rapport aux deux atomes concernés, en effet du côté de l'atome électronégatif (oxygène), la décroissance est beaucoup plus rapide. Un tel phénomène est rencontré dans d'autres cas de liaison concernant des atomes d'électronégativité différente, en particulier dans la molécule d'acide cyanurique (Coppens & Vos, 1971). Il est lié entre autres choses, à la définition de la promolécule sphérique au niveau des atomes d'oxygène. Contrairement aux pics des liaisons C-O, et bien que partiellement intercepté, car n'appartenant pas au plan de section, le pic de recouvrement de la liaison C(1)-H(C1) apparaît plus symétrique, aussi

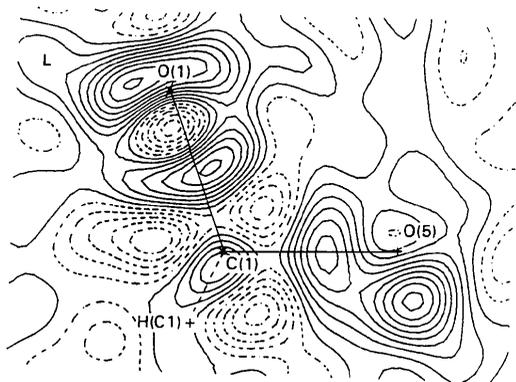


Fig. 4. Densité électronique de déformation dans le plan O(5)-C(1)-O(1), facteurs d'agitation thermique des neutrons ramenés à l'échelle de ceux des rayons X (groupe II).

bien par rapport à l'axe de la liaison que par rapport aux deux atomes.

- Plan défini par la liaison C(1)-O(5) et l'atome C(2). Présenté dans la Fig. 6, il contient l'atome O(2) et dans l'hypothèse de la Fig. 5, la paire libre d_{eq} de l'atome O(5) qui apparaît avec un fort maximum ($0,50 \text{ e } \text{Å}^{-3}$); en outre d_{ax} de O(5) et une paire libre de l'atome O(2) sont interceptés partiellement. Au niveau des pics de recouvrement, celui de la liaison C-C correspond à un fort maximum ($0,60 \text{ e } \text{Å}^{-3}$), plus important et plus symétrique que celui des liaisons C-O, conformément aux observations faites pour le sucrose (Hanson, Sieker & Jensen, 1973). Les pics de recouvrement C(1)-O(5) et C(2)-O(2) sont bien résolus ($0,30$ et $0,40 \text{ e } \text{Å}^{-3}$) et présentent la même déformation vers l'atome d'oxygène que celle signalée pour le plan de section précédent. Celui de C(2)-O(2) apparaît bien centré sur la liaison par contre celui de C(1)-O(5) est déplacé en direction de d_{ax} de O(5). Les pics de C(1)-H(C1) et de C(2)-H(C2) sont également interceptés bien que n'appartenant pas au plan de section.

On peut retenir l'excellente résolution de cette carte ainsi donc que la différence entre C(1)-O(5) et les autres liaisons C-O.

Sections planes passant par l'axe des paires libres

En préalable à ces sections planes, la densité électronique de déformation a été calculée sur des sphères

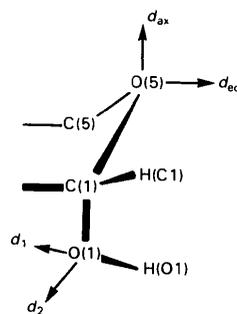


Fig. 5. Représentation de la région anomérique.

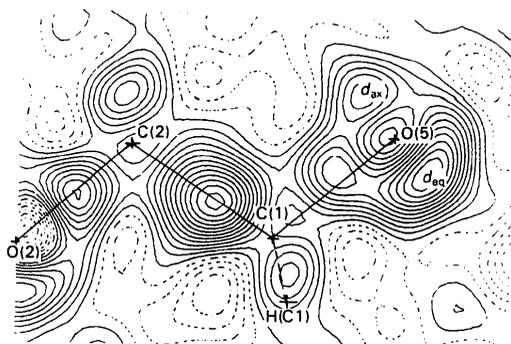


Fig. 6. Densité électronique de déformation dans le plan O(5)-C(1)-C(2).

de 0,45 Å de rayon autour des différents atomes d'oxygène, ce qui a permis de localiser la direction des paires libres de ces atomes. Les Figs. 7 et 8 représentent des sections de densité de déformation dans les plans définis respectivement par les atomes d'oxygène O(1) et O(5) et les deux axes issus de ces atomes, passant par le maximum de densité repéré sur la sphère précédente. Dans les deux cas, les paires libres apparaissent bien résolues, de hauteurs sensiblement voisines pour O(5), mais différentes pour O(1), le doublet d_2 étant nettement plus important ($+3,4\sigma_p$). On remarque d'autre part que les angles de sommets O(1) et O(5), formés par les directions des paires libres, dépassent largement 109° pour s'établir aux alentours de 140° . En outre il apparaît un puits de densité électronique dans la direction des atomes de carbone; ceci est couramment observé pour les atomes d'oxygène.

Sections médianes des liaisons C-O

Non illustrées dans cette publication, elles font apparaître une bonne symétrie de révolution des pics de recouvrement C(2)-O(2), C(3)-O(3), C(4)-O(4) contrairement aux liaisons C(5)-O(5), O(5)-C(1) et C(1)-O(1) appartenant à la région anomérique.

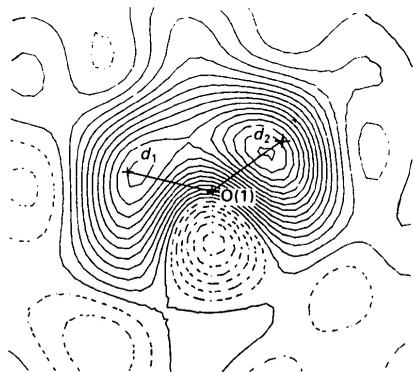


Fig. 7. Densité électronique de déformation dans le plan défini par l'atome O(1) et les maximums des paires libres d_1 et d_2 .

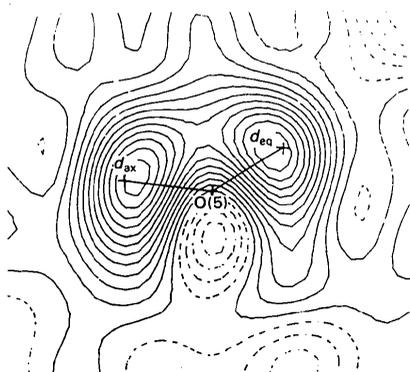


Fig. 8. Densité électronique de déformation dans le plan défini par l'atome O(5) et les maximums des paires libres d_{ax} et d_{eq} .

Tableau 10. Densité électronique de déformation et positions des maximums pour les doublets de liaison O-C et de paires libres des atomes d'oxygène

| | $d_e(\text{max})$ ($e \text{ \AA}^{-3}$) | Distance (\AA) |
|----------------|--|---------------------------|
| O(1)-C(1) | 0,382 | 0,75 |
| O(2)-C(2) | 0,409 | 0,75 |
| O(3)-C(3) | 0,322 | 0,71 |
| O(4)-C(4) | 0,391 | 0,71 |
| O(5)-C(5) | 0,291 | 0,91 |
| O(5)-C(1) | 0,326 | 0,60 |
| O(1)- d_1 | 0,514 | 0,45 |
| O(1)- d_2 | 0,707 | 0,38 |
| O(2)- d_1 | 0,608 | 0,43 |
| O(2)- d_2 | 0,574 | 0,43 |
| O(3)- d_1 | 0,564 | 0,48 |
| O(3)- d_2 | 0,514 | 0,47 |
| O(4)- d_1 | 0,545 | 0,46 |
| O(4)- d_2 | 0,534 | 0,45 |
| O(5)- d_{eq} | 0,553 | 0,38 |
| O(5)- d_{ax} | 0,581 | 0,37 |

Lignes de densité électronique dans la direction des liaisons et des paires libres

Le calcul de ces lignes de densité de déformation suivant les directions issues d'un atome d'oxygène et aboutissant aux maximums de densité des doublets de paires libres, ou des pics de recouvrement repérés à partir de la section sphérique correspondante permet de les positionner. Ces lignes sont présentées par les Figs. 9 et 10 et exploitées dans le Tableau 10.

De l'analyse de ces figures et de ce tableau se dégagent les observations suivantes:

- Il existe une bonne cohérence dans la localisation des pics de recouvrement des liaisons C-O, à environ

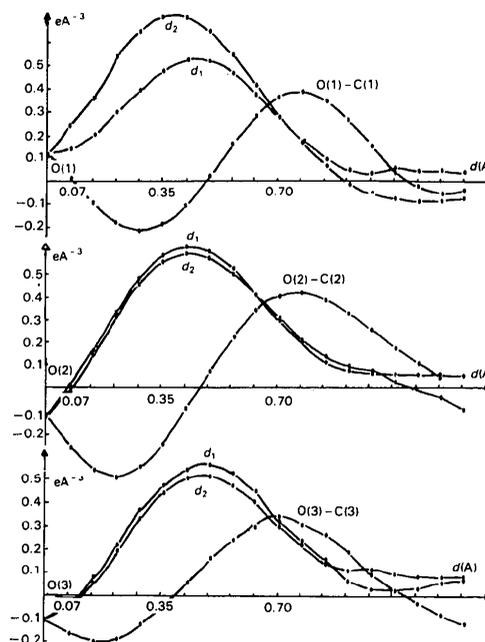


Fig. 9. Lignes de densité électronique autour des atomes O(1), O(2) et O(3).

0,73 (2) Å des atomes d'oxygène pour O(1)-C(1), O(2)-C(2), O(3)-C(3) et O(4)-C(4). Deux exceptions se présentent: le pic de O(5)-C(5) est plus éloigné de O(5) que ne laisse prévoir cette moyenne, 0,91 Å, à l'inverse le pic de O(5)-C(1) est situé à 0,60 Å de l'atome O(5). En ce qui concerne les hauteurs de pic, tous les maximums sont voisins de la valeur moyenne 0,366 (45) e Å⁻³ à l'exception de O(5)-C(5) (0,291 e Å⁻³) déjà signalé.

- Les maximums des pics de recouvrement relatifs aux liaisons O-H ont été comparés de la même façon dans le Tableau 11. On constate une bonne concordance des résultats trouvés à l'exception de O(1)-H, à la fois pour la localisation [moyenne 0,54 (2) Å] que pour la densité du maximum [moyenne 0,437 (45) e Å⁻³]. Le doublet de liaison de O(1) est plus éloigné de cet atome et surtout nettement affaibli. On observe également, qu'en classant par ordre croissant les valeurs des maximums de densité [O(1)-H < O(3)-H < O(2)-H < O(4)-H], les distances de ces maximums à l'atome d'oxygène correspondant, diminuent dans le même ordre. Cet ordre correspond à celui des liaisons O-H déterminées aux rayons X et classées par longueurs décroissantes.

- En ce qui concerne les paires libres des atomes d'oxygène, il apparaît également une bonne cohérence des résultats tant en distance qu'en hauteur de pic en X-N, contrairement aux résultats en X-X très dispersés. Par rapport à la moyenne des distances, trois exceptions apparaissent, pour les deux paires libres de l'atome O(5) ainsi que pour d₂ de l'atome O(1), soit 0,38 Å au lieu de 0,45 Å. De même, les valeurs des maximums de densité relatifs aux doublets libres des atomes d'oxygène ne fluctuent que peu autour d'une valeur moyenne de 0,555 (45) e Å⁻³ exception faite de la paire libre d₂ de l'atome O(1) qui prend la valeur élevée de 0,707 e Å⁻³ (+3,4 σ).

- L'étude du réseau des liaisons hydrogène dans les cristaux de β -DL-arabinoose montre:

Tableau 11. Densité électronique de déformation et positions des maximums pour les doublets de liaison O-H

| | d_e (max) (e Å ⁻³) | Distance (Å) |
|--------|----------------------------------|--------------|
| O(1)-H | 0,238 | 0,67 |
| O(2)-H | 0,443 | 0,54 |
| O(3)-H | 0,408 | 0,56 |
| O(4)-H | 0,460 | 0,52 |

Tableau 12. Densité électronique des maximums des paires libres des liaisons hydrogène

| Doublet | d_e (max) (e Å ⁻³) | $d(O \cdots H)$ (Å) | $d(O \cdots O)$ (Å) |
|-----------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|
| d ₂ [O(3)] | 0,514 (45) | 1,825 (2) | 2,796 (2) |
| d ₂ [O(4)] | 0,534 | 1,817 | 2,769 |
| d ₂ [O(5)] | 0,553 | 1,785 | 2,753 |
| d ₂ [O(2)] | 0,574 | 1,726 | 2,707 |

(i) que tous les groupes hydroxyles participent à ces interactions;

(ii) que ces interactions se font dans la direction d'une des deux paires libres des atomes d'oxygène, à l'exception de O(1) qui n'y participe pas en tant que receveur. Dans ces conditions les maximums de densité des paires libres auxquelles aboutissent des liaisons hydrogène peuvent être classés par intensités croissantes et reliés aux distances qui interviennent dans ces liaisons (Tableau 12).

On observe qu'aux intensités de paires libres croissantes correspondent des liaisons hydrogène de plus en plus fortes.

- D'après les Figs. 9 et 10 et le Tableau 12, et bien que les écarts observés ne soient pas significatifs, il apparaît de façon systématique que la paire libre d'un atome d'oxygène qui reçoit une liaison hydrogène est plus faible que la paire libre du même atome non concernée par une interaction intermoléculaire de ce type.

- Au niveau de la liaison C(5)-O(5), nous avons observé une densité électronique de déformation faible (0,291 e Å⁻³ pour une valeur moyenne de 0,366 e Å⁻³); ceci est en accord avec le fait que cette liaison C-O est la plus longue de la molécule (1,440 Å pour une valeur moyenne de 1,421 Å). De même, nous avons remarqué que le maximum de densité électronique se situait plus près de l'atome de carbone que de l'atome d'oxygène ce qui est à l'inverse des autres liaisons C-O. De plus, on remarque que la liaison C(4)-C(5) est la plus courte des liaisons C-C de la molécule. Ces divers points laissent supposer que O(5), face à C(5), ne joue pas son rôle d'atome électro-négatif comme les autres atomes d'oxygène face à leur carbone respectif. Le léger raccourcissement de C(4)-C(5) peut donc être interprété comme une conséquence de la participation de O(5) à un déplacement électrons en direction de C(1), voire en direction de O(1).

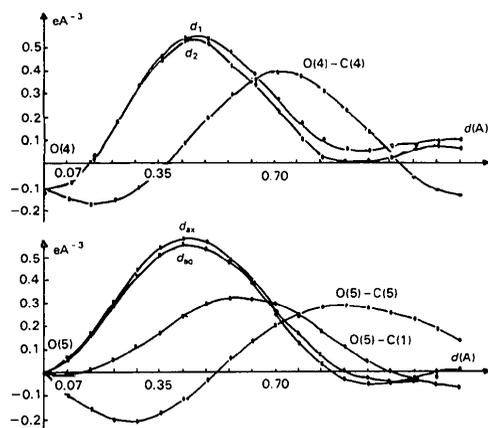


Fig. 10. Lignes de densité électronique autour des atomes O(4) et O(5).

Angles faisant intervenir les paires libres

Le Tableau 13 est construit à partir des positions des maximums de densité de déformation, localisés par la méthode décrite ci-dessus à partir des sections sphériques et des lignes de densité électronique. Il permet de donner une idée de l'orientation des paires libres par rapport aux liaisons faisant intervenir l'atome qui les porte. En dépit d'une précision limitée, on observe que l'angle entre une paire libre et les liaisons adjacentes C-O et O-H est en moyenne inférieur à la valeur théorique de l'état d'hybridation sp^3 des atomes (103 au lieu de 109,45°), l'angle entre les deux paires libres d'un même atome est à l'inverse, très largement supérieur à cette valeur théorique (133 au lieu de 109,45°). Ces valeurs sont à rapprocher des angles annoncés par Linnett (1960) pour l'atome d'oxygène dans la molécule d'eau: angle entre paires libres: 133°; angle entre paire libre et liaison: 104,5°.

Conclusion

En résumé, on observe un enrichissement de la densité électronique de la paire libre d_2 de l'atome O(1), accompagné inversement de l'appauvrissement des pics de recouvrement des liaisons C(5)-O(5) et O(1)-H(O1). De plus, les pics de recouvrement des liaisons C(1)-O(1), C(1)-O(5) et C(5)-O(5) se trouvent légèrement excentrés par rapport aux axes de liaison, ce qui n'est pas le cas des autres liaisons C-O. En outre, les doublets de paires semblent subir des déformations, d_{ax} de O(5) s'étalant vers le pic de recouvrement de la liaison C(1)-O(5) et d_2 de O(1) à la fois vers d_1 de ce même atome et vers le pic de recouvrement de la liaison C(1)-O(1).

Les remarques précédentes peuvent être rapprochées des résultats des calculs *ab initio* (Jeffrey *et al.*, 1972, 1974, 1978; Tvaroska & Kozar, 1980; Williams *et al.*, 1981). Ceux-ci, effectués sur des molécules modèles de la région anomérique comme le méthanediol, le méthoxyméthanol ou le diméthoxyméthane, comportent une optimisation géométrique plus ou moins complète (distances interatomiques, angles de valence et angles dièdres), à partir de la minimisation de l'énergie moléculaire. Les résultats obtenus, comparés à la géométrie du β -DL-arabinose, sont en bon accord, excepté en ce qui concerne la liaison C(1)-O(1) calculée à 1,42 Å pour les pyranoses dont l'atome O(1) est axial, et trouvée expérimentalement égale à 1,392 Å.

En second lieu, ces remarques structurales peuvent être comparées aux théories développées sur l'interaction d'une orbitale de paire libre avec une orbitale antiliante de liaison (Whangbo & Wolfe, 1976; Wolfe *et al.*, 1979). Dans le cas de l'effet anomérique pour le β -DL-arabinose, il s'agit de l'interaction de d_{ax} de O(5) avec l'orbitale antiliante de liaison portée par l'atome C(1); dans le cas de l'effet exoanomérique, de l'interaction de d_2 de l'atome O(1) avec une autre

Tableau 13. Angles (°) entre les doublets de paires libres et les liaisons adjacentes

| Angles C-O-doublet | | Angles H-O-doublet | | Angles doublet-O-doublet | |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------------|-------|
| C(2)-O(2)- d_1 | 111,1 | H-O(2)- d_1 | 113,8 | d_1 -O(2)- d_2 | 87,4 |
| C(2)-O(2)- d_2 | 119,2 | H-O(2)- d_2 | 114,5 | | |
| C(3)-O(3)- d_1 | 105,3 | H-O(3)- d_1 | 105,2 | d_1 -O(3)- d_2 | 136,8 |
| C(3)-O(3)- d_2 | 99,9 | H-O(3)- d_2 | 98,5 | | |
| C(4)-O(4)- d_1 | 96,5 | H-O(4)- d_1 | 96,5 | d_1 -O(4)- d_2 | 156,8 |
| C(4)-O(4)- d_2 | 96,7 | H-O(4)- d_2 | 96,5 | | |
| C(5)-O(5)- d_{ax} | 100,1 | H-O(1)- d_1 | 106,0 | d_1 -O(1)- d_2 | 141,6 |
| C(5)-O(5)- d_{eq} | 110,6 | H-O(1)- d_2 | 98,7 | | |
| C(1)-O(5)- d_{ax} | 95,1 | Moyenne | 103,7 | d_{ax} -O(5)- d_{eq} | 142,6 |
| C(1)-O(5)- d_{eq} | 91,8 | | | | |
| C(1)-O(1)- d_1 | 98,2 | | | Moyenne | 133,0 |
| C(1)-O(1)- d_2 | 100,9 | | | | |
| Moyenne | 102,1 | | | | |

orbitale antiliante de liaison portée par l'atome C(1). Dans les deux cas, les atomes d'oxygène O(1) et O(5) sont supposés en état d'hybridation sp^2 . Ceci implique un caractère $2p$ aux orbitales d_{ax} et d_2 en question dans ces interactions, tandis que les autres orbitales de paires libres, d_{eq} de O(5) et d_1 de O(1) se trouveraient dans les plans respectifs des liaisons C(5)-O(5), O(5)-C(1) et C(1)-O(1), O(1)-H(O1). Les résultats obtenus à partir des densités de déformation électronique montrent que les paires libres de O(5) se situent symétriquement par rapport au plan des liaisons C(5)-O(5), C(1)-O(1) dans un plan orthogonal à celui-ci; il en est de même pour l'atome O(1). Ceci confirme un caractère hybride sp^3 à ces deux atomes d'oxygène. En outre, la détermination des positions des maximums de densité électronique des paires libres met en évidence les répulsions importantes qui existent entre elles: en effet, les angles $\angle d_{ax}O(5)d_{eq}$ et $\angle d_2O(1)d_1$, s'établissent à des valeurs (moyenne 142°) bien supérieures à 109,45° et non au voisinage de 90° comme l'état d'hybridation sp^2 le supposerait.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425.
 COPPENS, P. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1272-1274.
 COPPENS, P. & VOS, A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 146-158.
 DAVID, S., EISENSTEIN, O., HEHRE, W. J., SALEM, L. & HOFFMANN, R. (1973). *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3806-3807.
 DEWAR, M. J. S. (1962). *The Theoretical Basis in Hyperconjugation*. New York: Ronald Press.
 HANSON, J. C., SIEKER, L. C. & JENSEN, L. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 797-808.
 HOFFMANN, R., RADOM, L., POPLE, J. A., SCHLEYER, R. P., HEHRE, W. J. & SALEM, L. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6221-6223.
 IBERS, J. A. (1964). *J. Chem. Phys.* **40**, 402-404.
 JEFFREY, G. A., POPLE, J. A., BINKLEY, J. S. & VISHVESHVARA, S. (1978). *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 373-379.
 JEFFREY, G. A., POPLE, J. A. & RADOM, L. (1972). *Carbohydr. Res.* **25**, 117-131.
 JEFFREY, G. A., POPLE, J. A. & RADOM, L. (1974). *Carbohydr. Res.* **38**, 81-95.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.

- KIM, S. H. & JEFFREY, G. A. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 537-545.
 LEMIEUX, R. U. & CHU, N. J. (1958). Abstr. 133rd National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, p. 31.
 LEMIEUX, R. U., PAVIA, A. A., MARTIN, J. C. & WANATABE, K. A. (1969). *Can. J. Chem.* **47**, 4427-4439.
 LINNETT, J. W. (1960). *Wave Mechanics and Valency*. London: Methuen.
 OHANESSIAN, J., LONGCHAMBON, F. & ARENE, F. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3666-3671.
 STEWART, R. F. & COPPENS, P. (1968). Abstr. ACA Winter Conference, Tucson. Paper G5.
 TAKAGI, S. & JEFFREY, G. A. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3510-3515.
 TAKAGI, S., NORDENSON, S. & JEFFREY, G. A. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 991-993.
 TVAROSKA, I. & KOZAR, T. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6929-6936.
 WHANGBO, M. H. & WOLFE, S. (1976). *Can. J. Chem.* **54**, 963-968.
 WILLIAMS, J. O., SCARSDALE, J. N., SCHAFER, L. & GEISE, H. J. (1981). *J. Mol. Struct.* **76**, 11-28.
 WOLFE, S., WHANGBO, M. H. & MITCHELL, D. J. (1979). *Carbohydr. Res.* **69**, 1-27.

Acta Cryst. (1985). **B41**, 56-66

X-ray, Neutron and Electron Diffraction Study of the One-Dimensional Organic Conductor: Trimethylammonium 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-quinodimethane Iodine, TMA-TCNQ-I. Structure and Distortion of the Lattice, Temperature and Irradiation Effects

BY B. GALLOIS AND J. GAULTIER

Laboratoire de Cristallographie, LA 144, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405-Talence CEDEX, France

T. GRANIER AND R. AYROLES

Laboratoire d'Optique Electronique du CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, BP 4347, 31055-Toulouse CEDEX, France

AND A. FILHOL

Institut Laue Langevin, 156 X, Centre de Tri, 38042-Grenoble CEDEX, France

(Received 17 January 1984; accepted 25 September 1984)

Abstract

According to the literature, TMA-TCNQ-I crystals show a monoclinic organic host lattice and a triclinic iodine lattice. The structure is a packing of parallel segregated regular columns of the three ions. The compound undergoes successively a 'metal-insulator' phase transition ($T_1 \sim 150$ K) associated with a Peierls-like lattice distortion and a less well understood structural transition ($T_2 \sim 95$ K). The present paper provides a new description of the 300 K structure of TMA-TCNQ-I and its structural evolution with temperature. Crystallographic data include X-ray and neutron diffraction results as well as those of the first successful electron-microdiffraction study of such an organic conductor. It is shown that the organic and the iodine lattice are both triclinic twinned and with non-parallel axes. The TCNQ columns are thus no longer regular but weakly dimerized. From examination of the neutron intensities of a number of satellite reflections, the lattice distortion below T_1 is found to be mainly transverse (~ 0.06 Å). It is helicoidal along the y axis with pitch $3b$ with right section an ellipse of major axis parallel to a . Three phase transitions, instead of two presently recognized, have been characterized as follows: $T_1 \sim$

150 K: satellites with the wave vector $\pm(a^*, b^*/3, c^*)$; $T_2 \sim 95$ K: the wave vector is now $\pm(\xi a^*, b^*/3, c^*)$ with ξ continuously increasing from 0 to a locking value $\xi_l = \frac{1}{6}$ at $T_3 \sim 65$ K. Lastly, the irradiation effect on the iodine lattice and the charge-density waves are described.

Introduction

Crystals of the ternary salts of the general formula $[R-(CH_3)_2N^+H]_3(TCNQ)_3^{2-}(I_3)^-$ are one-dimensional (1D) conductors; which have a 'metal-insulator' phase transition at high temperature. This behaviour is associated with the existence of parallel columns of $TCNQ^-$ molecular ions. These salts are also isostructural (Dupuis, Flandrois, Delhaes & Coulon, 1978); this characteristic has already made it possible to establish the influence of Coulombic interactions between columns on their transport properties, and in particular on the 'metal-insulator' transition temperature (Coulon, Flandrois, Delhaes, Hauw & Dupuis, 1981).

TMA⁺(TCNQ)^{2/3-}(I₃)_{1/3}⁻, the first salt in this series to be synthesized, is also the one most studied to date. Its longitudinal electrical conductivity is relatively modest and varies significantly from sample to sample