

Structure Cristalline de l'Acide Subérique $\text{COOH}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$

PAR J. HOUSTY ET M. HOSPITAL

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie Physique,
Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu le 31 octobre 1963)

The crystal structure of suberic acid was determined by means of electron-density projections on the (001) and (010) planes. The crystal is monoclinic with unit-cell dimensions:

$$a = 8.98, b = 5.06, c = 10.12 \text{ \AA}; \beta = 97^\circ 50'.$$

The space group is $P2_1/c$ with two molecules in the unit cell. The structure was refined by the least-squares method on an IBM 1620 computer.

Introduction

La détermination de la structure cristalline de la forme β de l'acide subérique: $\text{COOH}[\text{CH}_2]_6\text{COOH}$, entre dans le cadre d'un travail entrepris dans le laboratoire, portant sur les propriétés physiques des diacides organiques.

Partie expérimentale

Cristallisation

Nous avons obtenu un bon cristal par évaporation lente d'une solution d'acide subérique dans de l'acide formique. Ce cristal se présente sous forme d'un prisme allongé de section $0,2 \times 0,3$ mm.

Maille

Les paramètres de la maille monoclinique ont été déterminés à partir de deux cristaux tournant respectivement autour des rangées [001] et [010] dans une chambre de Bragg. Tous les clichés de diffraction ont été réalisés avec la radiation $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$):

$$a_0 = 8,98 \pm 0,01; b_0 = 5,06 \pm 0,01; c_0 = 10,12 \pm 0,01 \text{ \AA}; \\ \beta = 97^\circ 50'.$$

Cette maille est équivalente à celle publiée par Caspari (1928) à savoir:

$$a = 12,58; b = 5,06; c = 10,12 \text{ \AA}; \beta = 135^\circ 40'.$$

Mais la période a de Caspari correspond à la rangée [101] de notre réseau.

Groupe spatial

Le groupe spatial est $P2_1/c$ ou C_{2h}^5 , avec 2 molécules par maille, ce qui correspond à une densité calculée de $1,262 \text{ g.cm}^{-3}$ en bon accord avec la densité mesurée: $1,270 \text{ g.cm}^{-3}$.

Mesure des intensités

Le cristal tournant autour de sa direction d'allonge-

ment [001], nous avons obtenu sur un rétigraphe de De Jong les plans réciproques portant les taches $hk0, hk2, hk4, hk6, hk8, hk10, hk12$.

La mesure des intensités des taches de diffraction a été faite par comparaison visuelle avec une échelle d'intensités. On a corrigé ces intensités du facteur de Lorentz-polarisation (Gay, 1954). Nous avons ainsi pu obtenir les valeurs des facteurs de structures observés sur les deux projections, l'une parallèle à [001] et l'autre à [010]. A partir de ces valeurs nous avons calculé les fonctions de Patterson correspondantes à l'aide du photosommateur de von Eller (1951).

Détermination de la structure de départ

Étude de la projection suivant la direction [010]

Un examen détaillé de la projection de la fonction de Patterson suivant la direction [010] permet de prévoir avec précision l'orientation de la molécule. Les pics de la fonction de Patterson de cette projection se disposent en effet sur des droites parallèles à la rangée $[\bar{1}01]$, la molécule sera donc allongée suivant cette direction.

D'autre part cette structure entre dans la famille des diacides aliphatiques possédant un nombre pair de carbones. Dans cette famille nous trouvons aussi l'acide adipique ($\text{COOH}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$) et l'acide sébacique ($\text{COOH}[\text{CH}_2]_8\text{COOH}$) qui se placent respectivement avant et après l'acide subérique. La structure cristalline de ces acides a été déterminée par Morrison & Robertson (1949).

Une étude comparée des projections de la fonction de Patterson suivant la direction [001] des trois acides nous a permis d'envisager une structure de départ dont le facteur de reliabilité R , ($R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_o|$), était voisin de 0,35.

Étude de la projection suivant la direction [001]

Nous avons pu résoudre assez vite cette projection

en considérant, d'une part les résultats obtenus sur la projection suivant la direction [010], et d'autre part les informations données par la projection de la fonction de Patterson suivant cette direction.

Affinement de la structure

L'affinement de ces deux projections a été effectué suivant la méthode des moindres carrés sur ordinateur I.B.M. 1620.

Pour la projection suivant la direction [001] nous sommes partis d'une hypothèse correspondant à $R=0,33$, avec un facteur d'agitation thermique moyen $B=2,5$. Après plusieurs cycles d'affinement automatique le coefficient de reliabilité prend la valeur $R=0,17$. A partir de ce moment là, l'affinement ne se poursuit plus. Nous avons alors fait une fonction différence ($F_o - F_c$) sur le photosommateur de von Eller. Sur cette fonction apparaissent très nettement certains déplacements d'atomes, nous les avons relevés et avons modifié en conséquence les positions atomiques données à l'ordinateur, le cycle d'affinement suivant conduit à un facteur de reliabilité plus élevé que le précédent, de l'ordre de 0,19. A partir de cette valeur l'affinement se poursuit normalement et R décroît jusqu'à 0,13, là encore il a fallu avoir recours au photosommateur pour affiner davantage.

Il semble qu'il soit nécessaire de contrôler, par une fonction différence, la bonne marche de l'affinement automatique chaque fois que celui-ci semble se bloquer sur des positions atomiques encore approchées. Cette remarque est surtout valable pour un affinement à deux dimensions.

Grâce à ce système de comparaison entre les résultats donnés par l'ordinateur et ceux donnés par le photosommateur nous avons abaissé le facteur de reliabilité à la valeur $R=0,10$ pour la projection suivant la direction [001] et $R=0,11$ pour la projection suivant la direction [010].

Résultats

Positions atomiques

Les positions définitives des atomes sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. Paramètres des atomes

	x/a	y/b	z/c
C(1)	0,0625	0,0860	0,0300
C(2)	0,1490	0,0070	0,1590
C(3)	0,2745	0,1865	0,2130
C(4)	0,3725	0,0980	0,3385
O(1)	0,3400	0,9040	0,4010
O(2)	0,4855	0,2695	0,3810

Agitations thermiques

Nous avons adopté pour l'atome d'oxygène O(1) une agitation thermique anisotrope dirigée suivant la rangée [101].

Pour l'oxygène O(2) nous trouvons de même une agitation thermique anisotrope sensiblement dans la même direction. Le Tableau 2 donne les coefficients

Tableau 2. Coefficients de Debye-Waller (B) et écart quadratique moyen (σ) pour chaque atome

	Projection parallèle à [001]		Projection parallèle à [010]	
	B (Å^{-2})	σ (Å)	B (Å^{-2})	σ (Å)
C(1)	$B' = 4,1$	$\sigma' = 0,23$	$B'' = 3,1$	$\sigma'' = 0,19$
C(2)	$B' = 3,5$	$\sigma' = 0,21$	$B'' = 3,1$	$\sigma'' = 0,19$
C(3)	$B' = 4,1$	$\sigma' = 0,23$	$B'' = 3,1$	$\sigma'' = 0,19$
C(4)	$B' = 3,5$	$\sigma' = 0,21$	$B'' = 3,1$	$\sigma'' = 0,19$
O(1)	$B' = 4,5$	$\sigma' = 0,24$	$B'' = 5$	$\sigma'' = 0,25$
O(2)	$B' = 4,5$	$\sigma' = 0,24$	$B''' = 3$	$\sigma''' = 0,20$
			$B'''' = 5$	$\sigma'''' = 0,25$

Distances et angles de la molécule

C(1')-C(1)	$1,48 \pm 0,01 \text{ Å}$
C(1)-C(2)	$1,48 \pm 0,01$
C(2)-C(3)	$1,49 \pm 0,01$
C(3)-C(4)	$1,51 \pm 0,01$
C(4)-O(1)	$1,22 \pm 0,01$
C(4)-O(2)	$1,37 \pm 0,01$
C(1')-C(1)-C(2)	$118^\circ 40'$
C(1)-C(2)-C(3)	116
C(2)-C(3)-C(4)	$116^\circ 40'$
C(3)-C(4)-O(1)	121 50
C(3)-C(4)-O(2)	113 50
O(1)-C(4)-O(2)	124 15

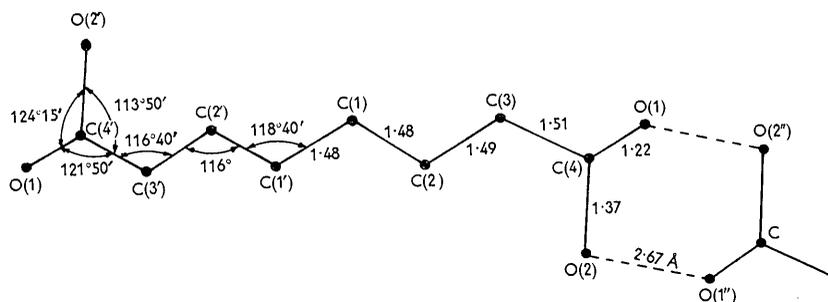


Fig. 1. Schéma de la molécule.

Tableau 3. *Facteurs de structure observés et calculés*

<i>hkl</i>	F_o	F_c	<i>hkl</i>	F_o	F_c	<i>hkl</i>	F_o	F_c
100	31.10	-31.65	4.40	5.83	5.15	-504	7.89	9.25
2	3.67	3.84	5	4.02	-2.85	-6	6.90	-7.36
3	8.39	9.79	6	2.82	2.70	-7	3.47	3.66
4	7.22	-6.29	7	3.92	3.90	-8	8.07	-10.49
5	17.41	-18.32	8	0.92	1.28			
6	12.83	14.06				506	2.94	-1.30
7	9.11	-8.85	150	1.50	0.07	4	15.19	-15.11
8	5.23	5.05	2	1.57	-1.31	3	8.92	-9.11
9	6.43	-6.78	3	2.27	-2.48	2	8.92	9.80
10	4.40	-4.25	4	1.12	0.79	1	5.27	-5.13
						-1	23.56	26.55
110	19.83	-18.81	060	1.95	-2.81	-2	6.49	-6.19
2	0.60	-0.53	1	1.70	2.50	-3	3.90	-2.77
3	4.59	-4.45	2	2.00	-2.88	-4	2.19	1.99
4	2.33	1.65				-5	13.97	-13.01
5	15.07	-15.12	902	6.62	6.19	-6	1.84	-2.26
6	4.72	4.11	8	19.22	-18.51			
7	2.20	1.23	7	3.86	-5.30	708	11.70	-8.72
8	2.44	-1.97	6	7.19	7.66	6	3.33	3.22
9	2.70	-2.73	5	9.32	-10.81	5	1.50	0.03
10	5.55	5.38	4	2.10	3.28	4	2.39	1.92
			3	17.83	17.48	3	13.95	-11.55
020	3.64	2.35	2	30.22	-29.26	2	1.20	0.56
1	27.21	24.98	1	24.96	23.73	1	11.02	-10.17
2	11.97	-11.09	-1	4.63	2.92	-1	3.60	3.64
3	8.76	10.35	-2	87.22	83.63	-2	14.07	15.38
4	26.64	-24.88	-3	8.16	-8.14	-3	2.85	3.30
5	7.53	9.04	-4	7.33	-7.25	-4	4.77	6.02
6	1.57	1.24	-5	8.74	8.04	-5	5.03	-6.82
7	1.48	1.43	-6	6.47	-8.01	-6	2.94	3.56
8	2.59	-2.35	-7	11.87	-14.09	-7	2.21	3.60
9	2.01	1.10	-8	5.60	5.86			
10	3.38	-3.76	-9	2.00	-1.58	4,0,10	2.80	-1.45
			-10	1.70	0.22	3	3.75	2.62
130	3.53	3.82	-11	2.93	-4.84	2	1.80	-0.07
2	9.97	-9.87				1	7.55	-7.87
3	6.66	-7.71	804	4.59	-4.57	-1	2.00	-1.06
4	1.40	-0.85	7	9.81	8.83	-2	5.14	-3.74
5	1.33	-1.62	6	29.94	-27.70	-3	3.35	3.79
6	7.73	-7.31	5	4.12	-2.07	-4	9.53	10.85
7	4.57	4.05	4	8.17	6.49	-5	1.80	-0.83
8	2.38	-2.91	3	3.90	-3.34	-6	1.95	3.79
9	0.92	0.74	2	7.64	-10.64			
			1	50.62	50.04	-1,0,12	1.46	-1.62
0.40	1.80	-0.63	-1	16.56	17.88	-2	1.30	-0.69
1	1.90	0.14	-2	7.64	-8.67	-3	2.60	2.42
2	4.56	3.96	-3	26.70	24.10			
3	13.69	-14.38	-4	9.80	10.31			

de Debye-Waller pour les différents atomes, ainsi que l'écart quadratique moyen correspondant.

La Fig. 1 montre la configuration de la molécule, et la Fig. 2 le schéma et la photographie des projections de la structure parallèlement aux rangées [001] et [010].

Discussion de la structure

Les longueurs de liaison C-C sont plus courtes que la distance attendue de 1,54 Å et les angles de liaisons supérieures à 110°. On peut remarquer que Broadley, Cruickshank, Morrison, Robertson & Shearer (1959) donne 1,486 Å et 113° dans l'acide succinique. Pour les autres acides de la série (Morrison & Robertson,

1949) les distances varient entre 1,48 et 1,54 Å et les angles entre 112° et 118°.

La distance C=O de 1,22 Å est tout à fait normale ainsi que la distance C-OH- de 1,37 Å.

Les atomes C(3), C(4), O(1), O(2), sont dans un même plan. La somme des trois angles entourant le carbone C(4) est en effet égale à 359° 55'.

La distance O(1')-O(2'') entre deux oxygènes de deux molécules voisines est de 2,67 Å, ce qui représente une distance normale pour une liaison hydrogène. D'après Bernal & Megaw (1935) cette distance de 2,67 Å classe cette liaison hydrogène parmi les liaisons fortes, correspondant à une énergie de liaison voisine de 6 kcal.

En examinant la fonction différence correspondant

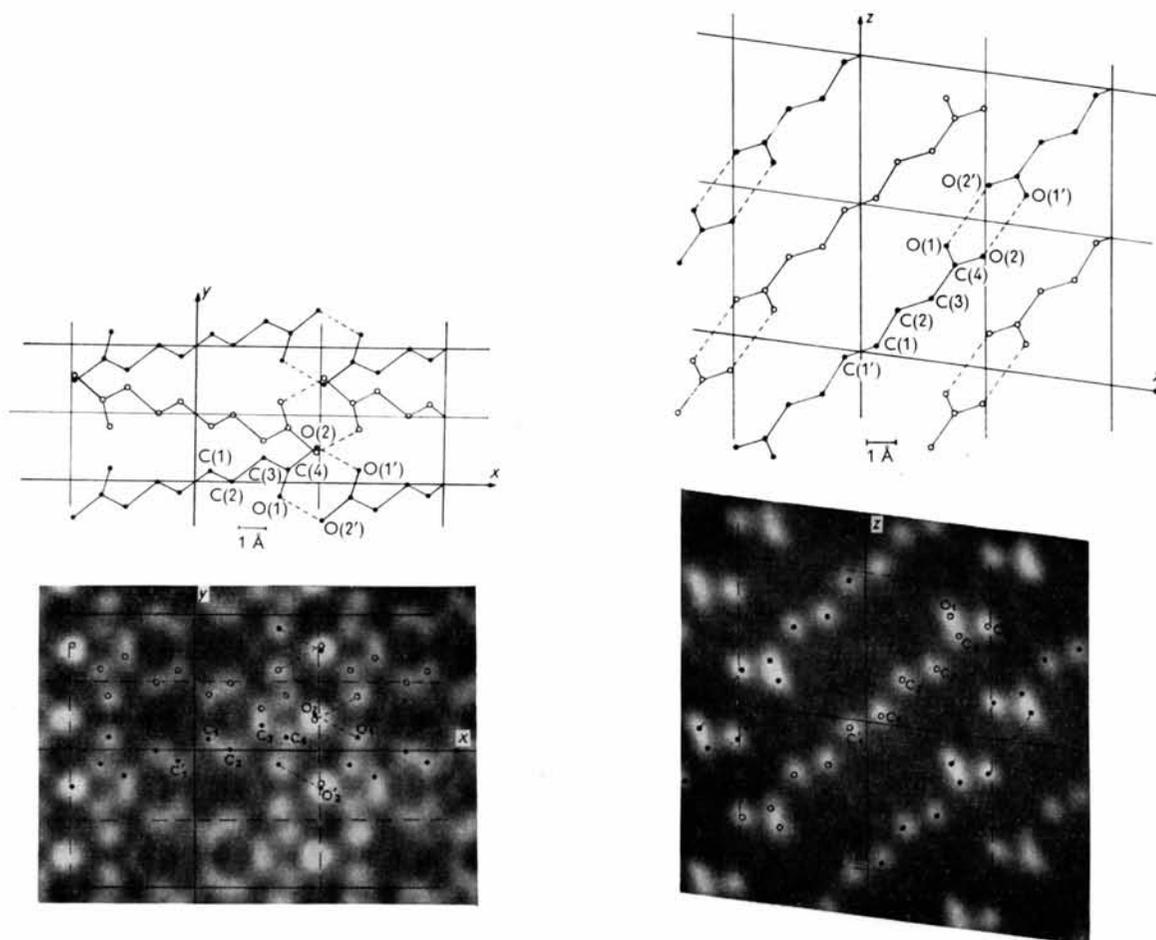


Fig. 2. Schéma et photographie des projections de la structure parallèlement aux rangées [001] et [010].

à notre dernier cycle d'affinement, nous voyons apparaître sur la liaison hydrogène, une densité électronique bien marquée ayant les paramètres suivants: $x/a=0,5800$, $y/b=0,3300$, $z/c=0,4700$, ce qui correspond à une distance de $1,19 \text{ \AA}$ pour la liaison O-H.

Actuellement nous mesurons l'intensité de toutes les réflexions de l'espace réciproque avec une meilleure précision grâce au diffractomètre automatique à monocristal (Clastre, 1964) en service au Laboratoire. Nous espérons ainsi avoir une idée plus précise de la répartition des densités électroniques sur la liaison hydrogène.

Références

- BERNAL, J. D. & MEGAW, H. (1935). *Proc. Roy. Soc. A*, **151**, 385.
 BROADLEY, J. S., CRUICKSHANK, D. W. J., MORRISON, J. D., ROBERTSON, J. M. & SHEARER, H. M. M. (1959). *Proc. Roy. Soc. A*, **251**, 441.
 CASPARI, W. A. (1928). *J. Chem. Soc.* **30**, 3225.
 CLASTRE, J. (1964). À paraître.
 ELLER, G. VON (1951). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **232**, 2333.
 GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 1330.
 MORRISON, J. D. & ROBERTSON, J. M. (1949). *J. Chem. Soc.* p. 987.