

## Localisation des Atomes d'Hydrogène dans l'Acide Pimélique, COOH-[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>-COOH

PAR J. HOUSTY ET M. HOSPITAL

Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences de Bordeaux, France

(Reçu le 14 octobre 1965)

The crystal structure of pimelic acid has been recomputed to determine the positions of hydrogen atoms. Least-squares refinement on 730 visually estimated intensities was used to obtain optimum values for positional and thermal parameters. Crystals of COOH-[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>-COOH are monoclinic, space group  $P2_1/c$ , 4 molecules in a unit cell with lattice constants:  $a=5,65$ ,  $b=9,18$ ,  $c=22,33$  Å,  $\beta=137^\circ$ . The final value of  $R$  is 0.095.

### Introduction

L'acide pimélique possède deux formes cristallographiques dont le point de transition est voisin de 75°C (Dupré La Tour, 1932). La forme  $\alpha$  a été étudiée par Kay & Katz (1958), mais le coefficient de fiabilité pour 700 réflexions observées reste égal à 20%, même en appliquant une agitation thermique anisotrope à tous les atomes. Les auteurs attribuent cette valeur élevée de ' $R$ ' aux intensités imparfaitement corrigées de leur cristal immobilisé dans un tube capillaire, mais désorienté par rapport à l'axe du tube.

### Partie expérimentale

Nous avons fait cristalliser l'acide pimélique par évaporation lente d'une solution dans l'acide formique. Dans un tel bain de cristallisation, même à température ambiante, il est fréquent de trouver des cristaux de forme  $\alpha$  qui restent stables très longtemps sans prendre de précautions particulières. Ce comportement nous a permis d'obtenir de bons clichés de diffraction sur rétigraphe, le cristal tournant autour de la rangée [010]. Les intensités ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité dont les taches ont la même forme que les taches des clichés de diffraction.

Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des diagrammes obtenus par oscillations d'un cristal autour des rangées [010] et [001], dans une chambre de Bragg. Les valeurs ainsi obtenues sont comparables, aux limites d'erreur près, à celles publiées par Kay & Katz:

Mesures de Kay & Katz	Nos mesures
$a = 5,68 \pm 0,05$ Å	$a = 5,65 \pm 0,01$ Å
$b = 9,71 \pm 0,02$ Å	$b = 9,68 \pm 0,02$ Å
$c = 22,45 \pm 0,10$ Å	$c = 22,33 \pm 0,05$ Å
$\beta = 136^\circ 50'$	$\beta = 137^\circ$

Le groupe spatial est  $P2_1/c$  avec 4 molécules par maille, ce qui correspond à une densité calculée de 1,275 (densité mesurée: 1,29).

Tous les clichés de diffraction ont été faits avec la radiation  $K\alpha$  du cuivre.

### Affinement de la structure

Pour le premier calcul, nous avons adopté les positions atomiques de Kay & Katz et un facteur d'agitation thermique moyen  $B=4$  Å<sup>2</sup>:

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
C(1)	0,466	0,074	0,074
C(2)	0,439	0,147	0,128
C(3)	0,534	0,062	0,200
C(4)	0,531	0,151	0,257
C(5)	0,564	0,064	0,320
C(6)	0,570	0,157	0,376
C(7)	0,547	0,085	0,430
O(1)	0,243	0,102	-0,006
O(2)	0,700	-0,009	0,107
O(3)	0,514	-0,037	0,431
O(4)	0,586	0,168	0,484

Nous avons effectué l'affinement de cette structure en suivant le même processus que pour l'affinement des acides adipique et sébacique. (Housty & Hospital, 1965a, b), à savoir:

Détermination des paramètres des atomes de carbone et d'oxygène sans tenir compte des atomes d'hydrogène.

Introduction dans les calculs des contributions des atomes d'hydrogène, qui représentent sensiblement 14% de la contribution électronique de la molécule, et affinement de leurs positions.

Détermination des coefficients définissant un tenseur d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de carbone et d'oxygène (Tableaux 3 et 4). Nous avons adopté pour les atomes d'hydrogène un coefficient d'agitation thermique moyen  $B=3$  Å<sup>2</sup>.

La valeur finale du coefficient de fiabilité est  $R=0,095$  pour 730 réflexions indépendantes.

### Discussion de la structure

#### Influence des contributions des atomes d'hydrogène

L'introduction des contributions des atomes d'hydrogène dans les calculs des facteurs de structure entraîne un déplacement de tous les atomes sauf ceux

Tableau 1. *Positions atomiques et écart-type*

	$x/a$	$\sigma/a$	$y/b$	$\sigma/b$	$z/c$	$\sigma/c$
C(1)	0,4612 ± 0,0016		0,0763 ± 0,0008		0,0722 ± 0,0003	
C(2)	0,4441 ± 0,0017		0,1465 ± 0,0010		0,1286 ± 0,0003	
C(3)	0,5512 ± 0,0012		0,0618 ± 0,0006		0,2033 ± 0,0003	
C(4)	0,5443 ± 0,0014		0,1520 ± 0,0007		0,2594 ± 0,0003	
C(5)	0,5811 ± 0,0016		0,0651 ± 0,0009		0,3234 ± 0,0003	
C(6)	0,5746 ± 0,0015		0,1600 ± 0,0008		0,3770 ± 0,0005	
C(7)	0,5435 ± 0,0015		0,0872 ± 0,0011		0,4304 ± 0,0004	
O(1)	0,2313 ± 0,0014		0,0998 ± 0,0010		-0,0084 ± 0,0003	
O(2)	0,7093 ± 0,0015		-0,0074 ± 0,0012		0,1098 ± 0,0004	
O(3)	0,5112 ± 0,0016		-0,0404 ± 0,0012		0,4293 ± 0,0004	
O(4)	0,5855 ± 0,0016		0,1697 ± 0,0012		0,4839 ± 0,0005	
H(21)	0,590		0,225		0,155	
H(22)	0,195		0,160		0,085	
H(31)	0,775		0,050		0,245	
H(32)	0,380		-0,015		0,170	
H(41)	0,745		0,195		0,300	
H(42)	0,335		0,195		0,220	
H(51)	0,820		0,035		0,370	
H(52)	0,380		0,020		0,285	
H(61)	0,775		0,210		0,415	
H(62)	0,380		0,205		0,335	
H(4)	0,520		0,120		0,515	

Tableau 2. *Liaisons et angles*

C(1)-C(2)	1,495 ± 0,013 Å	C(1)-C(2)-C(3)	117°
C(2)-C(3)	1,599 ± 0,012	C(2)-C(3)-C(4)	111
C(3)-C(4)	1,550 ± 0,011	C(3)-C(4)-C(5)	112
C(4)-C(5)	1,535 ± 0,010	C(4)-C(5)-C(6)	109 30'
C(5)-C(6)	1,530 ± 0,013	C(5)-C(6)-C(7)	115
C(6)-C(7)	1,503 ± 0,012		
C(1)-O(1)	1,244 ± 0,013	O(1)-C(1)-C(2)	119 30
C(1)-O(2)	1,266 ± 0,013	O(1)-C(1)-O(2)	123 30
C(7)-O(3)	1,245 ± 0,012	O(2)-C(1)-C(2)	117
C(7)-O(4)	1,305 ± 0,012	O(3)-C(7)-C(6)	123 30
		O(3)-C(7)-O(4)	123 30
C(2)-H(21)	0,95 Å	O(4)-C(7)-C(6)	113
C(2)-H(22)	0,95	H(21)-C(2)-C(1)	108
		H(22)-C(2)-C(1)	98
C(3)-H(31)	0,90	H(21)-C(2)-C(3)	108
C(3)-H(32)	1,00	H(22)-C(2)-C(3)	106
		H(21)-C(2)-H(22)	121
C(4)-H(41)	0,90	H(31)-C(3)-C(2)	111
C(4)-H(42)	0,90	H(32)-C(3)-C(2)	102
		H(31)-C(3)-C(4)	96
C(5)-H(51)	0,95	H(32)-C(3)-C(4)	106
C(5)-H(52)	0,90	H(31)-C(3)-H(32)	125
		H(61)-C(6)-C(5)	108
C(6)-H(61)	0,90	H(62)-C(6)-C(5)	101
C(6)-H(62)	0,90	H(61)-C(6)-C(7)	106
		H(62)-C(6)-C(7)	107
		H(61)-C(6)-H(62)	125
		H(41)-C(4)-C(3)	105
		H(42)-C(4)-C(3)	105
		H(41)-C(4)-C(5)	98
		H(42)-C(4)-C(6)	109
O(2)-O(1') = 2,675 Å		H(41)-C(4)-H(42)	126
O(4)-O(3') = 2,678		H(51)-C(5)-C(4)	106
		H(52)-C(5)-C(4)	98
O(4)-H(2)-O(3') = 170°		H(51)-C(5)-C(6)	100
		H(52)-C(5)-C(6)	110
		H(51)-C(5)-H(52)	131

des groupes COOH terminaux. Le déplacement des carbones tend à raccourcir la liaison C-C d'une quantité appréciable:

	Avant introduction des hydrogènes	Avec les hydrogènes
C(2)-C(3)	1,542 Å	1,529 ± 0,014 Å
C(3)-C(4)	1,565	1,550 ± 0,014
C(4)-C(5)	1,541	1,535 ± 0,014
C(5)-C(6)	1,553	1,530 ± 0,014

Ce déplacement est du même ordre de grandeur que la déviation standard, et ne serait guère significatif (Cruickshank, 1949), s'il n'avait été observé dans les mêmes conditions et avec la même amplitude dans le cas des diacides paires.

#### Liaisons et angles de la molécule

Les liaisons C(1)-C(2)=1,495 Å et C(6)-C(7)=1,503 Å sont plus courtes que les autres liaisons C-C de la chaîne (Tableau 2): ceci est dû à l'état d'hybridation  $sp^2$  du carbone du radical COOH- l'état d'hybridation  $sp^2$  est confirmé par la planéité des deux

groupes carboxyliques (la somme des angles de valence des carbones C(1) et C(7) est égale à 360°).

Les deux groupements carboxyliques terminaux ne sont pas identiques:

(a) Autour de C(7) les deux liaisons C-O sont bien différenciées, et l'atome H(4) a pu être localisé sur la liaison hydrogène; tandis qu'autour de C(1), les liaisons C-O sont peu différenciées et l'hydrogène n'a pu être localisé. Cette observation se retrouve dans les autres diacides impairs que nous étudions: azélaïque, undécanedioïque et brassylique (Housty & Hospital, 1964; Sintès, Housty & Hospital, 1965; Camy, Housty & Hospital, 1965).

(b) On remarque que lorsque la liaison C-O a un caractère de double liaison bien défini, l'angle C-C-OH est notablement plus faible que les deux autres. D'après Hahn (1957) cela correspond à une contribution de double liaison d'environ 75% pour une telle liaison (voir Fig. 3)

Le plan moyen de la chaîne des carbones, déterminé par la méthode des moindres carrés, a pour équation:

$$x + 0,14y + 0,95z' - 2,65 = 0$$

Tableau 3. Paramètres d'agitation thermique

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$
C(1)	0,0727	0,0077	0,0034	0,0355	0,0079	0,0281
C(2)	0,1175	0,0120	0,0043	-0,0450	-0,0061	0,0481
C(3)	0,0836	0,0083	0,0030	0,0170	-0,0029	0,0277
C(4)	0,1005	0,0083	0,0039	-0,0094	-0,0001	0,0366
C(5)	0,1009	0,0099	0,0041	0,0574	0,0105	0,0372
C(6)	0,1159	0,0087	0,0048	0,0561	0,0080	0,0431
C(7)	0,0855	0,0146	0,0029	-0,0206	0,0028	0,0285
O(1)	0,0856	0,0116	0,0035	0,0174	0,0036	0,0288
O(2)	0,0950	0,0168	0,0037	-0,0135	-0,0015	0,0301
O(3)	0,1754	0,0045	0,0071	0,0426	0,0069	0,0668
O(4)	0,1968	0,0065	0,0078	0,0207	0,0008	0,0749

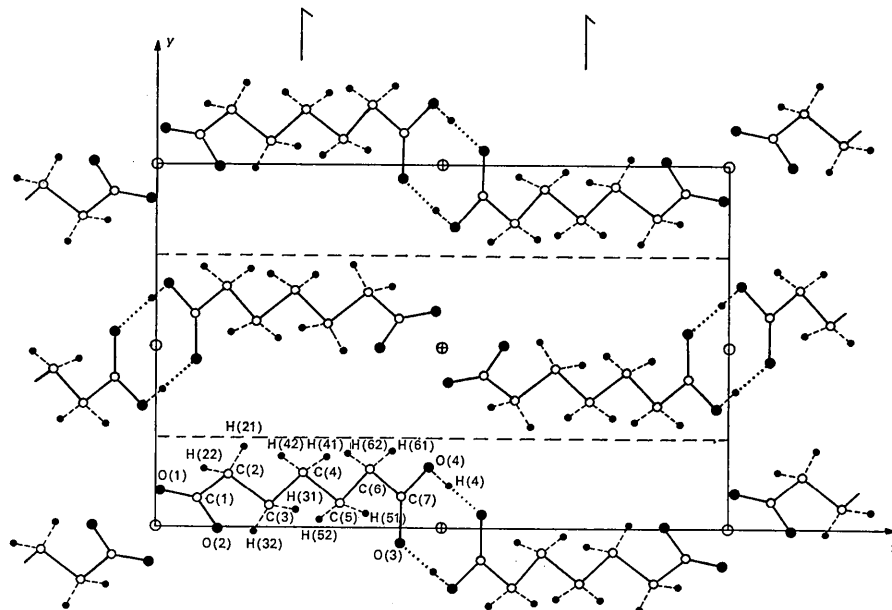


Fig. 1. Projection de la structure suivant l'axe  $Ox$ .

L'écart de chaque atome à ce plan est respectivement:

C(1)	-0,05 Å	O(1)	-0,85 Å
C(2)	-0,13	O(2)	0,83
C(3)	0,12	O(3)	-0,45
C(4)	0,10	O(4)	-0,02
C(5)	0,08		
C(6)	0,07		
C(7)	-0,19		

Les plans des groupes carboxyliques C(1)-O(1)-O(2) et C(7)-O(3)-O(4) ont pour équations:

$$x + 1,13y + 0,23z' - 2,51 = 0$$

$$x - 0,15y + 0,93z' - 1,98 = 0$$

et leurs angles dièdres avec le plan de la chaîne sont respectivement de  $+49^\circ$  et de  $-12^\circ$ ; ils font entre eux un angle de  $60^\circ$  environ.

#### Liaisons hydrogène

Aux deux extrémités de la chaîne, les plans des deux groupes carboxyliques, symétriques par rapport à un centre, sont parallèles mais distants de 0,4 Å.

Cependant les 6 atomes C et O engagés dans les liaisons H entre deux molécules sont situés dans un même plan:

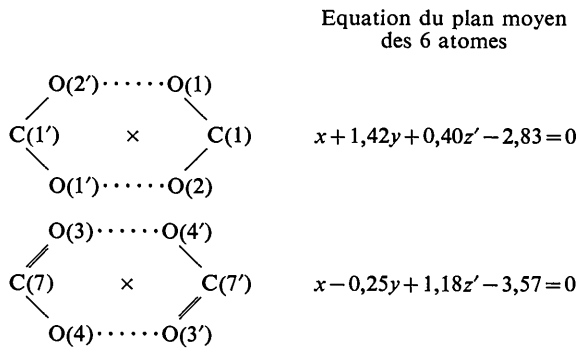


Tableau 4. Orientation et amplitude des ellipsoïdes d'agitation thermique

	<i>B</i>	<i>q<sub>ix</sub></i>	<i>q<sub>iy</sub></i>	<i>q<sub>iz</sub></i>
C(1)	1	6,4	0,786	0,610
	2	1,0	0,508	-0,728
	3	1,5	0,350	-0,311
C(2)	1	9,4	0,870	-0,576
	2	1,0	0,165	0,394
	3	2,4	0,561	0,715
C(3)	1	6,4	0,697	0,594
	2	0,7	0,055	-0,602
	3	3,6	0,714	-0,532
C(4)	1	6,1	0,969	-0,238
	2	0,9	0,018	0,311
	3	3,2	0,245	-0,919
C(5)	1	9,3	0,792	0,609
	2	0,6	0,609	-0,792
	3	1,3	0,015	-0,009
C(6)	1	9,7	0,829	0,553
	2	0,5	0,452	-0,741
	3	2,0	0,328	-0,378

Table 4 (cont.)

	<i>B</i>	<i>q<sub>ix</sub></i>	<i>q<sub>iy</sub></i>	<i>q<sub>iz</sub></i>
C(7)	1	7,9	0,505	-0,778
	2	0,5	0,034	0,450
	3	4,1	0,862	0,437
O(1)	1	6,0	0,801	0,592
	2	2,0	0,248	-0,203
	3	3,5	0,543	-0,779
O(2)	1	7,2	0,605	-0,770
	2	2,5	0,264	-0,041
	3	5,0	0,751	0,635
O(3)	1	11,4	0,950	0,309
	2	0,5	0,284	-0,858
	3	1,7	0,121	-0,409
O(4)	1	11,9	0,987	0,159
	2	0,5	0,100	-0,584
	3	3,2	0,124	-0,795

#### Remarques

Nous avons pu localiser l'hydrogène H(4) lié à l'oxygène O(4). Il est situé hors du plan moyen à une distance de 0,1 Å et à 1,10 Å de O(4); ceci se retrouve dans les diacides pairs. Par contre, nous n'avons pu placer l'hydrogène de la liaison O(2)-O(1'), à cause, sans doute du caractère particulier des deux liaisons C-O.

#### Distances des atomes à ce plan moyen

C(1)	0,04 Å
C'(1)	-0,04
O(1)	-0,03
O(2)	-0,03
O'(1)	0,03
O'(2)	0,03
C(7)	-0,04
C'(7)	0,04
O(3)	0,04
O(4)	0,03
O'(3)	-0,03
O'(4)	-0,03
H(4)	-0,10

Les liaisons hydrogène de l'acide pimélique ont respectivement pour valeur O(2)-O(1') = 2,675 Å et O(4)-O(3') = 2,678 Å, ces deux liaisons sont plus longues que celles des acides pairs en C(6) et C(8).

Ceci peut être mis en parallèle avec l'alternance des points de fusion:

Acide	Liaison hydrogène	Température fusion
adipique C(6)	2,640 Å	149°C
pimélique C(7)	2,677	104
subérique C(8)	2,654	142

#### Agitation thermique

Les Tableaux 3 et 4 donne les amplitudes et les directions des axes principaux d'agitation thermique par rapport au référentiel  $x'yz$  du cristal. Nous voyons que l'axe de plus grande anisotropie pour tous les atomes est approximativement perpendiculaire à *Oz*.

Tableau 5. Facteurs de structure observés et calculés

Table with 20 columns (h, k, l, Fo, Fc) repeated five times, containing numerical data for various indices.

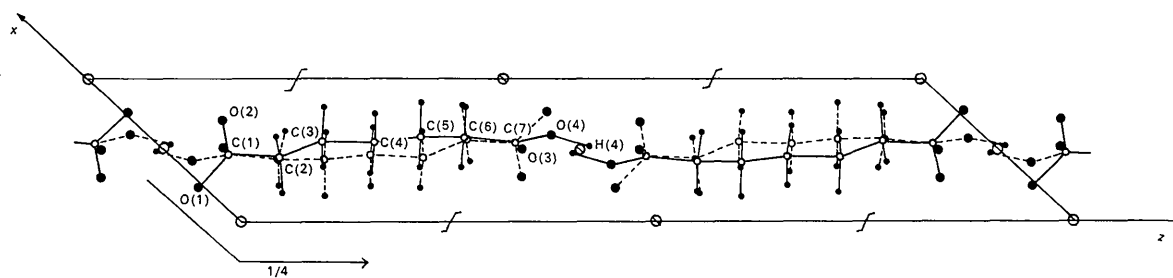
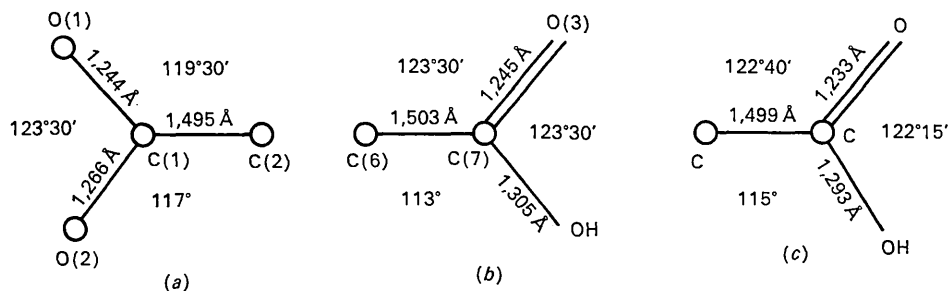
Fig. 2. Projection de la structure suivant l'axe  $Oy$ .

Fig. 3. Groupements carboxyliques: (a) et (b) pour l'acide pimélique, (c) dans les acides pairs. (Ces valeurs correspondent aux moyennes des valeurs trouvées pour les acides adipique, subérique, sébacique et dodécaneodioïque.)

On peut remarquer que cette direction transversale au plan de la chaîne est celle qui altère le moins les angles de valence et les longueurs de liaisons.

#### References

CAMY, G., HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 6383.  
CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 65.

DUPRÉ LA TOUR, F. (1932). *Ann. Phys.* **18**, 199.  
HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1964). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **258**, 1551.  
HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965a). *Acta Cryst.* **18**, 693.  
HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965b). *Acta Cryst.* **18**, 753.  
HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.  
KAY, M. I. & KATZ, L. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 289.  
SINTÈS, A., HOUSTY, J. & HOSPITAL, M. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 6105.

*Acta Cryst.* (1966). **21**, 34

## Struktur eines Phosphor(III,V)-Oxides aus der Mischkristallreihe ( $P_4O_8 - P_4O_7$ )

VON KARL-HEINZ JOST

*Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, 1199 Berlin, Rudower Chaussee, Deutschland*

(Eingegangen am 4. Oktober 1965)

The monoclinic crystals of this type of phosphorus(III,V) oxides are mixed crystals of the two molecules  $P_4O_8$  and  $P_4O_7$ . These molecules differ from the usual  $P_4O_{10}$  molecule by two and three missing terminal oxygen atoms. The geometry of the  $P_4O_8$  molecule is discussed in some detail and the structures of the molecular phosphorus oxides are compared.

Von Heinz (1965) wurden P(III,V)-Oxide mit stöchiometrischen Zusammensetzungen von  $P_4O_{9,0}$  bis  $P_4O_{7,7}$  dargestellt. Sie gehören zwei kristallinen Formen an, die verschiedene Debye-Aufnahmen geben. Die erste, das  $\alpha$ -Oxid, umfasst den Bereich  $P_4O_{9,0} - P_4O_{8,1}$ , wäh-

rend die zweite, das  $\beta$ -Oxid, von  $P_4O_{8,0}$  bis  $P_4O_{7,7}$  reicht. Die Gitterkonstanten sind für jede der beiden Formen unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung, wie mit Debye-Aufnahmen nachgewiesen wurde (Heinz, 1965), während sich die Dichten