

Caractérisation Structurale et Évolution Thermique de l'Acide Amino-11-undécanoïque ($C_{11}H_{23}NO_2 \cdot 1,5H_2O$)

PAR THIERRY AIGOUY, PIERRE COSTESEQUE,* RODOLPHE SEMPÈRE ET THIERRY SENAC
*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, CRMTG, URA 067, Université Paul Sabatier,
 38 allée Jules Guesde, 31000 Toulouse, France*

JOËL JAUD

*Centre d'élaboration des Matériaux et Etudes Structurales, Laboratoire d'Optique Electronique du CNRS,
 BP 4347, 31055 Toulouse, France*

ET DIDIER ANGLEROT

Département Chimie Fine, Groupement de Recherches de Lacq, ELF, BP 34 Lacq, 64170 Artix, France

(Reçu le 14 septembre 1993; accepté le 4 février 1994)

Abstract

This new study on amino-11-undecanoic acid (A11U) leads to the structural unit $C_{11}H_{23}NO_2 \cdot 1,5H_2O$ in normal conditions and the corresponding saturated water-vapour pressure. It crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with $a = 15.940$ (4), $b = 4.714$ (2), $c = 35.436$ (5) Å, $\beta = 98.2$ (1)° and $Z = 8$. The structure determined using single-crystal X-ray diffraction direct methods has been refined to $R = 0.069$ for 842 reflections. X-ray powder diffraction diagrams for the hydrous and the anhydrous phases are given and indexed with, respectively, 106 and 39 diffraction peaks.

Introduction

A ce jour très peu d'études ont été consacrées aux formes cristallines possibles de l'acide amino-11-undécanoïque (A11U) monomère de certains polymères industriels (Rilsan *etc.*). C'est la nécessité d'une maîtrise de la morphologie cristalline lors des processus industriels de préparation du monomère A11U en milieu aqueux qui a induit la nécessité de la connaissance de la structure de la phase hydratée et de son évolution avec la température.

Sous pression et température normales, celui-ci peut exister suivant deux formes cristallines, l'une hydratée, l'autre anhydre; la stabilité de chacune étant liée à la pression partielle de vapeur d'eau ambiante. D'après Guinot (1959) la forme hydratée comporte une seule molécule d'eau, la déshydratation pouvant s'effectuer dès la température ordinaire en atmosphère sèche. Plus récemment, Rigotti,

Rivero, Macchi & Giorgi (1981) ont conclu, à la suite de mesures par titration conductimétrique, à l'existence d'une phase hydratée à laquelle ils attribuent une formule erronée ($C_{11}H_{21}NO_2 \cdot 2H_2O$) bien que la maille proposée (monoclinique) et le groupe d'espace ($C2/c$), déterminés d'après clichés X de précession et de Weissenberg, soient convenables pour la phase hydratée (phase I); ils ont aussi proposé une maille orthorhombique, groupe d'espace $P2_12_12_1$, pour la phase anhydre (phase II).

Ces deux publications s'accordent sur la morphologie cristalline (phase I, monoclinique: cristaux lamellaires, plats, de longueur centimétrique et de largeur millimétrique; phase II, orthorhombique: agrégats polycristallins ayant conservé l'orientation et la forme du cristal hydraté) mais elles sont toutefois discordantes sur le nombre des molécules d'eau liée. De plus, Rigotti *et al.* (1981) puis Blanchet, Macchi, Rigotti & Blesa (1988) n'indiquent que 21 atomes d'hydrogène dans la chaîne de la molécule, au lieu de 23.

Étude structurale

Les cristaux ont été obtenus à partir d'une solution aqueuse saturée, homogénéisée par agitation, puis refroidie de 343 à 281 K. Le monocristal sélectionné pour l'étude structurale se présente sous la forme d'une plaquette transparente de dimensions $0,02 \times 0,1 \times 0,5$ mm; son étude préalable a été réalisée sur clichés de précession (Explorer Stoe).

Le cristal a été mesuré à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf-Nonius de type CAD-4. La mesure des réflexions (hkl) a été effectuée à température ambiante ($T = 293$ K) pour la radiation $K\alpha$ du molybdène. L'ensemble des conditions de

* A qui toute correspondance devra être adressée.

mesure ainsi que les résultats expérimentaux sont résumés dans le Tableau 1.*

Malgré la très faible valeur du coefficient d'absorption et compte tenu de la forme très aplatie du cristal, des mesures azimutales ont été effectuées pour procéder à une correction d'absorption expérimentale. Les intensités (*hkl*) ont ainsi été corrigées des facteurs de Lorentz, de la polarisation, de l'absorption, ainsi que d'une décroissance de l'intensité (environ 12%). L'ensemble des calculs a été réalisé sur mini-calculateur ALLIANT VFX80 en utilisant successivement les programmes *SHELXS* (Sheldrick, 1985), *CRYSTALS* (Watkin, Carruthers & Betteridge, 1985), *ORTEP* (Johnson, 1965) et *PLATON* (Spek, 1990).

Pour la détermination de la position des atomes du A11U (hydrogènes exclus) des méthodes directes ont été utilisées; la localisation sur série de Fourier des molécules d'eau [dont celle notée O(3)] se situe sur un élément de symétrie; la localisation de tous les atomes d'hydrogène, même ceux des molécules d'eau, a été effectuée par série de Fourier-différence. Les calculs ont permis de fixer à 0,97 Å les distances entre les atomes d'hydrogène et les atomes auxquels ils sont liés. L'affinement final ($R = 0.0069$) inclut la totalité des atomes avec leur agitation thermique anisotrope et la contribution des atomes d'hydrogène; cette valeur, un peu élevée, est certainement due aux corrections nombreuses effectuées sur les données.

Description de la structure

La structure présente deux molécules d'eau orientées différemment dans le plan **ab**; l'une d'elles est située sur un centre de symétrie, ce qui conduit à la formule brute C₁₁H₂₃NO₂·1,5H₂O. La représentation *ORTEP* (Johnson, 1965) de la molécule est indiquée sur la Fig. 1; les labels des atomes d'hydrogène étant exclus pour des raisons de clarté. Dans le Tableau 2 sont rassemblées les coordonnées réduites de tous les atomes non-hydrogène avec leur agitation thermique isotrope. Les distances et les angles entre atomes non-hydrogène sont reportés dans le Tableau 3.

L'ensemble de la molécule se présente sous une forme quasi-linéaire, les atomes C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9) et C(10) formant un plan quasi-parfait.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des atomes non-hydrogène des coordonnées réduites et des agitations thermiques isotropes des atomes d'hydrogène, des distances des liaisons hydrogène, des longueurs et des angles intermoléculaires et des distances inter-réticulaires mesurées et calculées des cristaux d'A11U hydraté monoclinique et anhydre orthorhombique ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA295). On peut en obtenir des copies en s'adressant à The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Les atomes C(1) et N(1) s'écartent de ce plan respectivement de 0,23 et 0,58 Å, alors qu'à l'autre extrémité de la chaîne les atomes O(1) et O(2) se trouvent de part et d'autre de ce plan. Le plan formé par O(1), O(2), C(11) et C(10) fait avec le précédent un angle de 57°.

L'examen des distances et angles montre une homogénéité remarquable dans les distances interatomiques, légèrement en-dessous de la valeur théorique pour des liaisons C—C simples, et des angles C—C supérieurs à 109° expliquant certainement la planéité remarquable de cette chaîne.

La Fig. 2 montre une vue perspective de l'empilement cristallin suivant le plan **ac**:

La structure peut être décrite comme un ensemble de chaînes parallèles à l'axe *Oz*, la formation de chaîne étant assurée par liaison hydrogène entre deux molécules de C₁₁H₂₃NO₂. Cette liaison possède les caractéristiques: O(2)—N(1) = 3,184, O(2)—H(2) = 2,572 Å et O(2)—H(2)—N(1) = 121,7°.

Les atomes N(1) et H(2) appartenant à deux molécules voisines se correspondent par la symétrie $[x, 1 - y, z + \frac{1}{2}]$.

Sur la déshydratation de l'A11U

Une masse initiale de substance A11U, issue d'une même opération de cristallisation, a été subdivisée en quatre fractions soumises chacune à des conditions différentes (Tableau 4) et pesées à intervalles de temps réguliers.

Conditions A

Les cristaux sont placés en atmosphère quasi-saturée en vapeur d'eau pendant 70 jours. Aucune perte de masse n'est observée.

Conditions B (Fig. 3)

Dès la première heure on observe le départ rapide de l'eau d'adsorption; il est suivi, pendant une vingtaine d'heures, d'un deuxième départ d'eau dont la masse correspond à une demi molécule-gramme d'eau de constitution.

Du deuxième au sixième jour, il n'y a pas d'évolution de masse.

A partir du sixième jour, et jusqu'au quinzième, le départ d'eau de constitution se poursuit; cette perte de masse équivaut à une molécule-gramme d'eau.

Au-delà de 15 jours, n'apparaît plus aucune évolution de masse.

Remarque. Des essais supplémentaires, effectués avec un léger broyage de la masse initiale de cristaux, montrent une accélération de la déshydratation.

Tableau 1. *Données cristallographiques et conditions de mesures et d'affinement*

Données cristallines	
Formule chimique	(C ₁₁ H ₂₃ NO ₂).1,5H ₂ O
Masse moléculaire	228,33
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
a (Å)	15,940 (4)
b (Å)	4,714 (2)
c (Å)	35,436 (5)
β (°)	98,2 (1)
V (Å ³)	2635
Z	8
D _x (Mg m ⁻³)	1,151
Radiation utilisée	Mo K α
Longueur d'onde (Å)	0,71069
Nb réflexions pour paramètres de la maille	25
θ pour paramètres de la maille (°)	12
μ (mm ⁻¹)	7,8
Température (K)	293
Cristal:	
couleur	Incolore
forme	Plaquette
dimensions (mm)	0.5 × 0.1 × 0.02
source	Recristallisation en solution aqueuse
Collection des données	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Méthode	Balayage $\omega/2\theta$
Correction d'absorption	Empirique
T _{min}	1,00
T _{max}	1,04
Nb réflexions mesurées	3365
Nb réflexions indépendantes	3014
Nb réflexions observées	842
Critère d'observation	2 σ I
R _{int}	1,89
θ_{\max} (°)	28
Rangée de h, k, l	-19 ≤ h ≤ 20 0 ≤ k ≤ 6 0 ≤ l ≤ 44
Nb réflexions de référence (et variation)	3 toutes les heures
Variation d'intensité (%)	11,8
Affinement	
Affinement basé sur	F
R	0,069
wR	0,071
S	1,22
Nb réflexions employées dans affinement	789
Nb paramètres employés	144
Affinement des atomes d'hydrogène	Observés puis recalculés
Schéma de pondération	w = 1
(Δ/σ) _{max}	0,0021
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	-0,31
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0,30
Source des facteurs de diffusion	International Tables for X-ray Crystallography (1974, Vol. IV)

Tableau 2. Coordonnées réduites et agitation thermique isotrope des atomes non-hydrogène de la molécule d'A11U

	x	y	z	U _{iso}
O(1)	0,4662(3)	0,845(1)	0,6854(2)	0,0411
O(2)	0,3453(4)	0,697(1)	0,7007(2)	0,0450
O(3)	0,5000	0,826(2)	0,2500	0,0335
O(4)	0,2792(3)	0,799(1)	0,2251(2)	0,0449
N(1)	0,3877(4)	0,482(2)	0,2879(2)	0,0335
C(1)	0,3778(5)	0,672(2)	0,3203(2)	0,0312
C(2)	0,3646(5)	0,511(2)	0,3554(2)	0,0361
C(3)	0,3697(6)	0,692(2)	0,3910(2)	0,0406
C(4)	0,3633(6)	0,524(2)	0,4270(2)	0,0452
C(5)	0,3734(5)	0,702(2)	0,4628(2)	0,0422
C(6)	0,3690(6)	0,527(2)	0,4988(3)	0,0486
C(7)	0,3813(6)	0,705(2)	0,5351(2)	0,0426
C(8)	0,3770(5)	0,528(2)	0,5706(3)	0,0448
C(9)	0,3896(5)	0,701(2)	0,6074(2)	0,0409
C(10)	0,3847(5)	0,527(2)	0,6425(2)	0,0327
C(11)	0,4001(5)	0,701(2)	0,6790(2)	0,0307

Conditions C

Après une première heure, durant laquelle s'effectue le départ de l'eau d'adsorption, la masse cristalline est placée en atmosphère desséchée (en présence de silica-gel); la déshydratation correspondant à 1,5 molécule d'eau s'effectue en deux jours.

Conditions D

Après une première heure, durant laquelle s'effectue le départ de l'eau d'adsorption, la masse cristalline est placée en étuve à 333 K pendant un jour; on y enregistre, dès la première heure, une perte de masse correspondant à 1,5 molécule d'eau.

Remarques. Les cristaux d'A11U conservent leur transparence initiale en présence de vapeur d'eau saturante (conditions A), alors qu'après déshydratation ils présentent une couleur blanchâtre (conditions B, C et D).

La phase hydratée A11U·1,5H₂O (phase I) apparaît instable sous les conditions ambiantes normales en présence de vapeur non-saturante, mais sa déshydratation suit une cinétique lente.

L'analyse thermopondérale de la phase hydratée, effectuée sur la plage de température 293–473 K [Fig. 4(a)] montre le départ de l'eau de constitution, avec une variation massique correspondant à 1,5 mole d'eau par mole d'A11U (phase I). Cette observation

est cohérente avec la détermination structurale du nombre total de molécules d'eau de constitution; de plus elle montre que ce départ s'effectue en deux temps, en accord avec l'existence d'une différence d'énergie de liaison entre les deux types de site définis par l'analyse structurale ci-dessus. Toutefois la vitesse de montée en température est trop rapide pour que l'on puisse mesurer avec précision les fractions molaires d'eau associées à chacun des départs. Ensuite, à partir de 453 K, la structure est partiellement décomposée et les molécules commencent à se polymériser.

Les analyses thermiques effectuées sur les cristaux auparavant déshydratés (phase II) ne mettent en évidence que la zone thermique de décomposition-polymérisation [Fig. 4(b)].

Etude diffractométrique

Les diffractogrammes de poudre ont été effectués sur diffractomètre Philips PW1011, avec anticathode de fer. Les conditions de mesure sont détaillées dans le Tableau 5. On observe deux types de diagrammes: l'un [phase I, Fig. 5(a)] relatif à la substance fraîchement cristallisée et maintenue en présence de vapeur saturante sous les conditions A; l'autre [phase II, Fig. 5(b)] relatif à la substance déshydratée sous les conditions D.

Tableau 3. *Molécule d'A11U: distances et angles des atomes non-hydrogène*(a) Longueurs des liaisons C—O,
C—N et C—C (Å)

O(1) - C(11)	1,25(1)
O(2) - C(11)	1,242(9)
N(1) - C(1)	1,48(1)
C(1) - C(2)	1,50(1)
C(2) - C(3)	1,52(1)
C(3) - C(4)	1,52(1)
C(4) - C(5)	1,51(1)
C(5) - C(6)	1,53(1)
C(6) - C(7)	1,53(1)
C(7) - C(8)	1,52(1)
C(8) - C(9)	1,52(1)
C(9) - C(10)	1,50(1)
C(10) - C(11)	1,52(1)

(b) Angles des liaisons concernant
les atomes non-hydrogène (°)

C(2) - C(1) - N(1)	112,3(8)
C(3) - C(2) - C(1)	114,1(8)
C(4) - C(3) - C(2)	113,7(8)
C(5) - C(4) - C(3)	113,7(9)
C(6) - C(5) - C(4)	112,7(9)
C(7) - C(6) - C(5)	112,8(8)
C(8) - C(7) - C(6)	112,2(8)
C(9) - C(8) - C(7)	113,4(8)
C(10) - C(9) - C(8)	113,7(8)
C(11) - C(10) - C(9)	113,0(8)
O(2) - C(11) - O(1)	123,1(9)
C(10) - C(11) - O(1)	118,6(8)
C(10) - C(11) - O(2)	118,3(8)

Tableau 4. *Conditions de traitement des divers lots d'A11U expérimentés*

Conditions	A	B	C	D
Humidité relative (%)	95	55	32	15
Température (K)	293	293	293	333
Durée (jours)	70	15	2	1

D'autres diagrammes, réalisés à partir de cristaux d'A11U maintenus pendant des durées variables en atmosphère non-saturée en vapeur d'eau, ont montré la présence simultanée des raies de diffraction des phases I et II définies ci-dessus. L'apparition de la phase anhydre est progressive.

Pour chacune des phases pures, les distances inter-réticulaires et les intensités relatives correspondantes ont été mesurées par intégration des pics de diffraction sans corrections de Lorentz, de polarisation, ou d'absorption. Ces valeurs sont fournies en matériel supplémentaire, ainsi que les indices de Miller associés et les distances réticulaires calculées à partir des

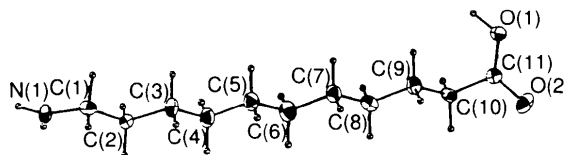


Fig. 1. Représentation ORTEP (Johnson, 1965) de la molécule d'A11U (les atomes d'hydrogène sont omis).

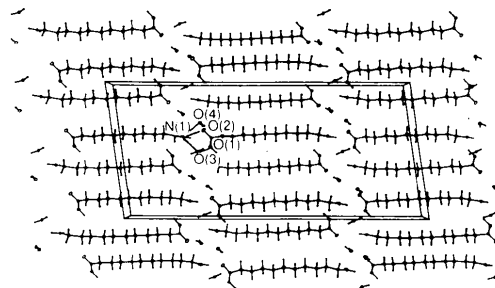
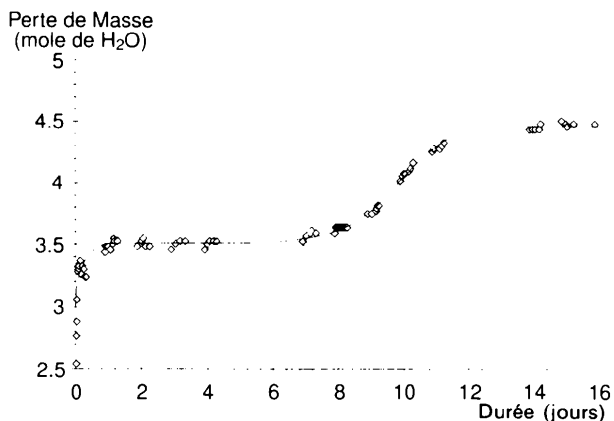
Fig. 2. Vue perspective de la structure de l'A11U suivant le plan *ac* avec représentation des liaisons hydrogènes.

Fig. 3. Evolution massique de l'A11U en fonction du temps sous des conditions de température (293 K) et d'humidité (55%) normales.

paramètres cristallins [déterminés dans la présente étude pour la phase hydratée monoclinique (phase I), ou établis précédemment par Rigotti *et al.* (1981) pour la phase anhydre orthorhombique (phase II)].

Tableau 5. Conditions de réalisation des diffractogrammes de poudre

Générateur de rayons X	Philips PW1011
Diffractomètre à poudre	Philips PW1050
Anticathode	Fer
Tube Tension (kV)	34
Débit (mA)	24
Longueur d'onde $K\alpha$ (Å)	1,9373
Filtre	Manganésé
Fente de divergence (°)	1
Fente d'analyse (mm)	0,1
Vitesse de balayage du goniomètre en 2θ min ⁻¹	1
Sensibilité (c/s)	200

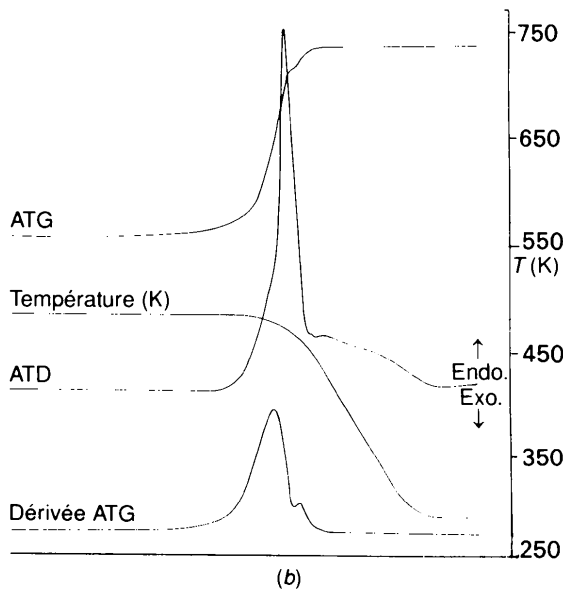
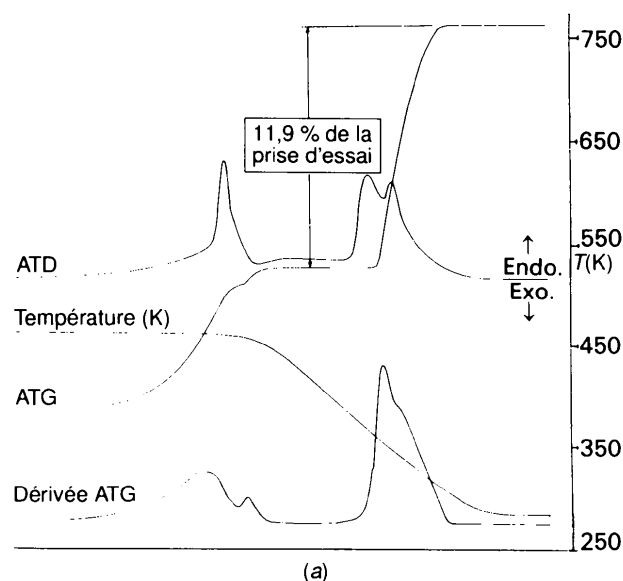


Fig. 4. Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD) (a) de la phase hydratée et (b) de la phase anhydre.

Conclusion

La caractérisation structurale et les analyses gravimétriques concourent à montrer que les cristaux d'acide amino-11-undécanoïque préparés à partir de solution aqueuse cristallisent dans le système monoclinique avec la formule structurale ($C_{11}H_{23}NO_2 \cdot 1,5H_2O$). Cette structure hydratée sous conditions normales (phase I) est stable en présence d'une tension de vapeur d'eau saturante; les cristaux sont transparents. Par séchage ces cristaux se transform-

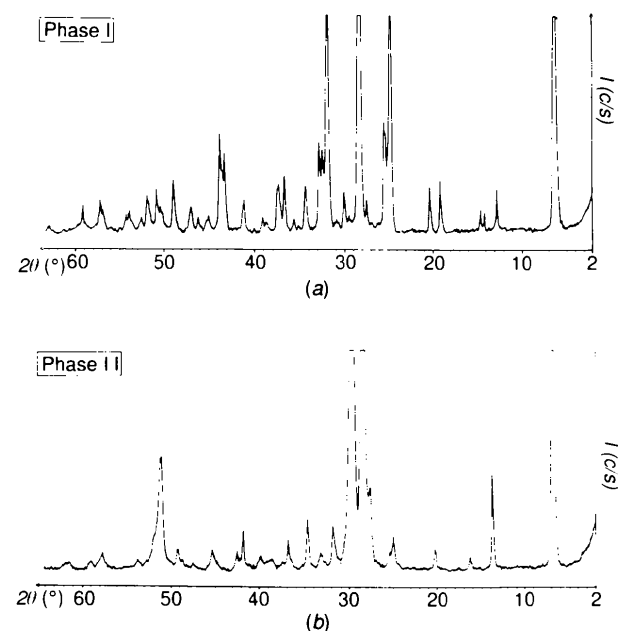


Fig. 5. (a) Diffractogramme de la phase hydratée de l'A11U (phase I). (b) Diffractogramme de la phase anhydre de l'A11U (phase II).

ent progressivement en phase anhydre orthorhombique (phase II).

Les nouveaux cristaux, de dimensions micro-métriques, restent agglomérés en formant des amas de couleur blanchâtre en pseudo-morphose des cristaux originels. De ce fait, il a été impossible d'isoler un monocristal de phase II qui soit de dimensions suffisantes pour effectuer une détermination structurale directe. Ces cristaux anhydres, replacés sous conditions de vapeur saturante à température ambiante, se réhydratent sans croissance des individus cristallins.

Références

- BLANCHET, M., MACCHI, E. M., RIGOTTI, G. & BLESÀ, M. A. (1988). *React. Solids*, **4**, 349–362.
 GUINOT, M. (1959). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **3**, 432–434.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
 RIGOTTI, G., RIVERO, B. E., MACCHI, E. M. & GIORGI, A. A. (1981). *J. Appl. Cryst.* **14**, 466–467.
 SHELDRIK, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. of Göttingen, Germany.
 SPEK, A. L. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, C-34.
 WATKIN, D. J., CARRUTHERS, J. R. & BETTERIDGE, P. W. (1985). *CRYSTALS User Guide*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. of Oxford, England.

Acta Cryst. (1995). **B51**, 61–65

Structural Study of Chromotropic [Dibenzofuran]diones by X-ray Structure Analysis and MO Calculation

BY YUKIE MORI, ATSUKO NIWA AND KOKO MAEDA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University, Otsuka Bunkyo-ku, Tokyo 112, Japan

(Received 13 January 1994; accepted 7 April 1994)

Abstract

The crystal structure of the benzene solvate of *meso*-3,3'-diphenyl-[3,3'-dibenzofuran]-2,2'-(3*H*,3'*H*)-dione (*Ia*), which exhibits mechanochromism and thermochromism, has been determined. Crystal data: $C_{28}H_{18}O_4 \cdot 0.5(C_6H_6)$, $M_r = 457.5$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.421$ (2), $b = 12.772$ (2), $c = 10.016$ (2) Å, $\alpha = 108.22$ (1), $\beta = 114.42$ (1), $\gamma = 72.35$ (1)°, $V = 1129.4$ (4) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.345$ g cm⁻³, $\lambda(Cu K\alpha) = 1.54184$ Å, $\mu = 0.67$ mm⁻¹, $T = 293$ K, $F(000) = 478.0$, $R = 0.060$ for 2369 observed reflections. The (*Ia*) molecule adopts an unsymmetrical *gauche* conformation in the crystal. The bond distance C(3)—C(3'), which undergoes homolytic cleavage by mechanical and thermal energy, is 1.596 (5) Å. Conformational analysis of (*Ia*) was performed by the PM3 methods to give a much shorter C(3)—C(3') distance (1.564 Å) in the optimized *gauche* form. According to the calculation, the *gauche* form and the centrosymmetric *anti* form are almost equal in energy, but variable-temperature NMR experiment suggests that (*Ia*) also exists in the *gauche* form in solution.

Introduction

meso-3,3'-Diphenyl-[3,3'-dibenzofuran]-2,2'-(3*H*,3'*H*)-dione (*Ia*) was reported to exhibit thermochromism

(Löwenbein & Simonis, 1924) and piezochromism in the solid state (Löwenbein & Schmidt, 1927). These chromotropic behaviors are due to homolysis of the C(3)—C(3') bond to give blue-colored radicals and recombination of the radicals into the colorless dimer (Watanabe, 1987). Recently we revealed that the piezochromic phenomena due to homolytic bond cleavage on (*Ia*) and other related compounds are caused by mechanical energy, such as rubbing and pressing rather than high pressure, and therefore, we proposed the term mechanochromism for this type of reversible color change (Ohkanda, Mori, Maeda & Osawa, 1992). It is expected that the bonds which are homolytically cleaved by applying rather small mechanical energy should be significantly lengthened. In fact, the C(3)—C(3') bond in (*Ib*), which also showed mechanochromism, was found to be 1.624 Å by the X-ray method (Mori, Kubota, Watanabe & Maeda, 1994).

On the other hand, *meso*-3,3'-diphenyl-3,3'-biphtalidyl (*IIa*), an isomer of (*Ia*), which was prepared through dimerization of phthalidyl radicals (Bhatt, Kamath & Ravindranathan, 1971), did not undergo homolysis of C(3)—C(3') under conditions where (*Ia*) and (*Ib*) underwent thermal and mechanochemical radical dissociation. In order to clarify the relationship between molecular structure of the dimer and homolytic cleavage of the central bond,