

## INTÉRACTIONS INTERMOLÉCULAIRES ET GAUCHISSEMENT DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ANHYDRIDE CIS-1,2,3,6 -TETRAHYDROPH TALIQUE

A. BEN FREDJ, S. BEN REJEB

*Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire  
Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, 1060 Tunis Tunisie*

(Soumis en octobre 1998, accepté en janvier 1999)

**RESUME :** L'examen de l'environnement des groupements formulaires dans la maille cristalline de l'anhydride cis-1,2,3,6-tétrahydrophthalique permet de mettre en évidence l'existence d'arrangements moléculaires favorisant des interactions intermoléculaires spécifiques nucléophile-électrophile entre les atomes d'oxygène et ceux des carbones électrophiles des groupements carbonyles. L'analyse basée sur des critères géométriques montre que ces interactions intermoléculaires, essentiellement nucléophile-électrophile de type dipole-dipole, se manifestent entre les groupements carbonyles des cycles anhydrides. L'étude de l'influence de ces types d'interaction sur les effets de gauchissement permet de justifier les différences de structure observées entre les groupements formulaires de la maille cristalline.

**Mots clés :** structure cristalline, anhydrides, interactions intermoléculaires.

**ABSTRACT :** The investigation of the environment around each formular group in the unit cell of the cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride crystalline structure provides evidence for the existence of molecular arrangements favorising specific nucleophile-electrophile intermolecular interactions between oxygen and carbonyl carbon atoms. The analysis in terms of geometrical criterions shows that the main interactions, essentially, of dipole-dipole type, appear to be between the local electric dipoles of carbonyl groups. The study of the influence of these interactions on packing effects allows us to justify the differences observed between the structures of formular groups in the unit cell.

**Key words :** crystalline structure, anhydrides, intermolecular interactions.

### INTRODUCTION

L'étude des composés renfermant des centres réactifs nucléophiles et électrophiles [1-6] a permis de mettre en évidence l'influence des interactions intermoléculaires entre les sites réactifs sur le gauchissement de leurs réseaux cristallins. Cossu et coll [7] sont parvenus à des résultats analogues au terme d'une analyse des diagrammes de distribution des différents paramètres géométriques associés aux interactions intermoléculaires nucléophile-électrophile, pouvant être présentes dans une série d'anhydrides mono- et polycycliques. Ils ont montré, qu'à l'état cristallin, les groupements carbonyles C=O des anhydrides sont impliqués dans des interactions

intermoléculaires du type dipole-dipole  $C=O \cdots C=O$  ou donneur-accepteur  $>O \cdots C=O$ . L'analyse des paramètres  $d$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  précisés dans la figure 1, caractérisant les anhydrides étudiés a permis à Cossu et coll de retenir les principaux critères suivants, favorisant ces interactions :

- les distances intermoléculaires oxygène-carbone du type  $C=O_b \cdots C_a=O$  et  $>O_b \cdots C_a=O$ , notées respectivement  $d$  et  $d_1$ , appartiennent aux intervalles  $[2,90-3,58 \text{ \AA}]$  pour  $d$  et  $[3,05-3,59 \text{ \AA}]$  pour  $d_1$ .

- les angles de valence  $(O_b C_a O_a)$  et  $(O_b' C_a O_a)$ , notés respectivement  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , sont de l'ordre de  $105^\circ$  et appartiennent généralement à l'intervalle  $100-120^\circ$ .

- les angles de torsion  $(O_b C_a O_a W_a)$  et  $(O_b' C_a O_a W_a)$ , notés respectivement  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$ , sont de l'ordre de  $90^\circ$ . Cette valeur correspond à une position optimale du groupe nucléophile  $C_b=O_b$  ou  $>O_b'$  qui se situe dans le plan bissecteur de l'angle  $(X_a C_a W_a)$  caractérisant le groupement électrophyle  $X_a W_a C_a=O_a$ .

Les valeurs des angles  $\theta$  et  $\varphi$ , citées précédemment, sont conformes à celles obtenues par la méthode de calcul semi-empirique MNDO[7] ainsi qu'à celles présentées dans des travaux similaires [1-6] :  $\theta_2$  (théorique) =  $105^\circ$  ;  $\theta_2$  (expérimental) =  $107 \pm 5^\circ$  et  $\varphi_2 = 90^\circ$ .

Dans cet article, nous envisageons d'élaborer une interprétation d'un de nos résultats récents [8] relatif à la présence, dans la maille cristalline de l'anhydride cis-1,2,3,6-tétrahydrophthalique, de deux groupements formulaires indépendants par unité asymétrique de structures légèrement différentes. L'étude envisagée utilise les critères géométriques indiqués ci-dessus pour faire apparaître les différents types d'interactions intermoléculaires spécifiques nucléophile-électrophile qui sont à l'origine du gauchissement du cristal de l'anhydride étudié.

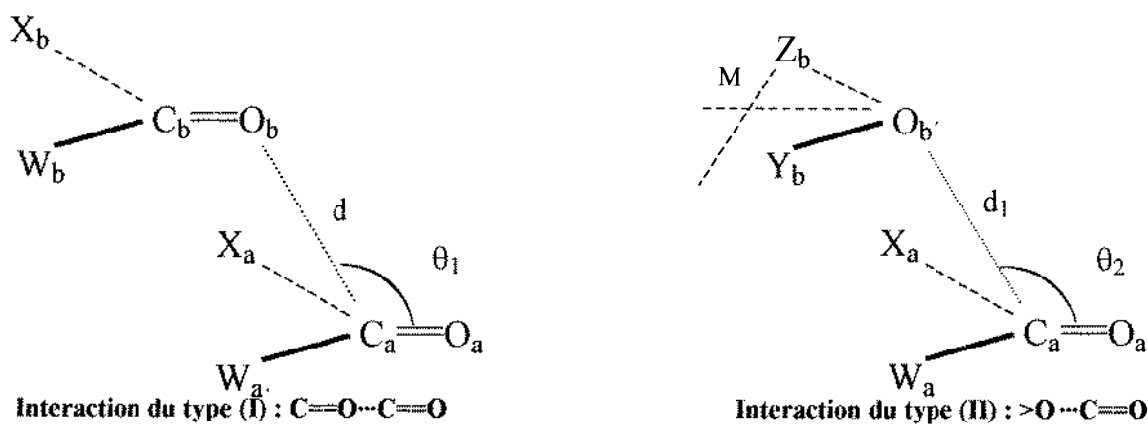


Figure 1 : Paramètres géométriques associés aux interactions du type (I) et (II) :

- $d$  : distance  $O_b \cdots C_a$ ,  $\theta_1$  : angle de valence  $(O_b C_a O_a)$  et  $\varphi_1$  : angle de torsion  $(O_b C_a O_a W_a)$
- $d_1$  : distance  $O_b' \cdots C_a$ ,  $\theta_2$  : angle de valence  $(O_b' C_a O_a)$  et  $\varphi_2$  : angle de torsion  $(O_b' C_a O_a W_a)$ .
- Pour les anhydrides :  $W_a = C$ ,  $X = O-CO-$ ,  $Z = Y = -CO-$
- $O_b \cdots M$  : Bissectrice de l'angle  $(Y_b O_b Z_b)$ .

### INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES ET EFFET DE GAUCHISSEMENT

L'étude de la projection de la maille cristalline de l'anhydride cis-1,2,3,6 tétrahydrophthalique, parallèlement à l'axe cristallographique  $\vec{b}$  (figure 2) a révélé la présence d'un arrangement des groupements formulaires A et B favorisant l'existence de ces types d'interactions.

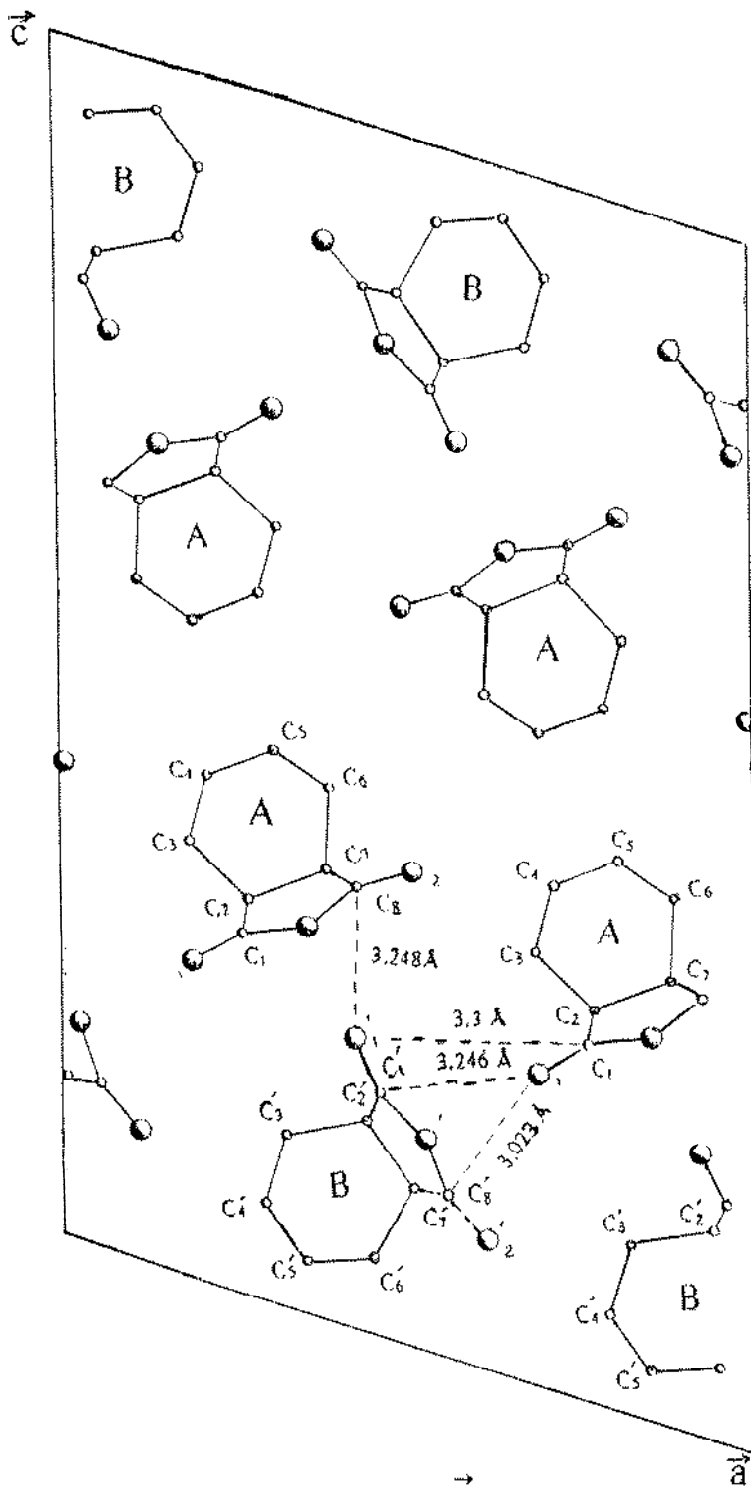


Figure 2 : Projection parallèlement à l'axe  $\vec{b}$  de la maille cristalline de l'anhydride cis-1,2,3,6- tétrahydrophthalique.

Par ailleurs, l'analyse des distances intermoléculaires  $d$  et  $d_1$  les plus faibles, des angles de valence  $\theta_1$  et  $\theta_2$  et des angles de torsion  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  relatifs aux groupements A et B proches voisins (tableau I), que nous avons calculés à partir des données cristallographiques de l'anhydride étudié [1], nous a permis d'affirmer la présence d'interactions intermoléculaires fortes du type  $C=O \cdots C=O$  et faibles du type  $>O \cdots C=O$ .

**Tableau I :** Distances  $d$  et  $d_1$ , angles de valence  $\theta_1$  et  $\theta_2$  et angles de torsion  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  associés aux interactions intermoléculaires du type (I) :  $C=O \cdots C=O$  et du type (II) :  $>O \cdots C=O$ .  $i, j, k$  et  $l$  symbolisent des atomes.

	$i \dots j$	$d$	$(ijk)$	$\theta_1$	$(ijkl)$	$\varphi_1$
(I)	$O_1 \dots C_1$	$3,25 \pm 0,003$	$(O_1 C_1 O_1)$	$117,03 \pm 0,17$	$(O_1 C_1 O_1 C_2)$	$98,61 \pm 0,28$
	$O_1 \dots C_8$	$3,02 \pm 0,003$	$(O_1 C_8 O_2)$	$108,21 \pm 0,18$	$(O_1 C_8 O_2 C_7)$	$87,79 \pm 0,28$
	$O_1' \dots C_8$	$3,25 \pm 0,003$	$(O_1' C_8 O_2)$	$115,18 \pm 0,16$	$(O_1' C_8 O_2 C_7)$	$88,95 \pm 0,27$
	$O_1' \dots C_1$	$3,30 \pm 0,003$	$(O_1' C_1 O_1)$	$116,98 \pm 0,17$	$(O_1' C_1 O_1 C_2)$	$89,90 \pm 0,27$
	$i \dots j$	$d_1$	$(ijk)$	$\theta_2$	$(ijkl)$	$\varphi_2$
(II)	$O \dots C_1$	$3,97 \pm 0,003$	$(O C_1 O_1)$	$62,56 \pm 0,14$	$(O C_1 O_1 C_2)$	$24,69 \pm 0,32$
	$O' \dots C_8$	$4,95 \pm 0,004$	$(O C_8 O_2)$	$92,11 \pm 0,16$	$(O C_8 O_2 C_7)$	$96,23 \pm 0,25$
	$O' \dots C_8$	$4,98 \pm 0,003$	$(O' C_8 O_2)$	$96,83 \pm 0,15$	$(O C_1 O_1 C_2)$	$155,31 \pm 0,27$
	$O' \dots C_1$	$3,75 \pm 0,003$	$(O' C_1 O_1)$	$48,70 \pm 0,14$	$(O C_8 O_2 C_7)$	$86,02 \pm 0,26$

#### Interactions intermoléculaires $C=O \cdots C=O$ :

Les valeurs des quatre distances intermoléculaires les plus faibles du type  $d$ , séparant les carbonyles des deux groupements formulaires A et B, des angles de valence  $\theta_1$  et de torsion  $\varphi_1$  correspondants (figure 2, tableau I), variant respectivement entre  $3,023 \text{ \AA}$  et  $3,248 \text{ \AA}$ , entre  $108,21^\circ$  et  $117,03^\circ$  et entre  $87,79^\circ$  et  $98,61^\circ$ , montrent une concordance satisfaisante des résultats obtenus avec ceux relatifs aux critères géométriques de Cossu et coll. Les autres distances intermoléculaires carbone - oxygène, qui séparent les groupements carbonyles, étant supérieures à  $4,193 \text{ \AA}$  restent largement en dehors du domaine [ $2,90 - 3,58 \text{ \AA}$ ].

#### Interactions intermoléculaires $>O \cdots C=O$ :

Les valeurs des quatre distances intermoléculaires carbone - oxygène les plus faibles, du type  $d_1$ , séparant les groupements formulaires A et B proches voisins (tableau I), varient entre  $3,747 \text{ \AA}$  et  $4,981 \text{ \AA}$  et se situent, par conséquent, en dehors du domaine [ $3,05 - 3,59 \text{ \AA}$ ]. Compte tenu de ce seul critère nous pouvons affirmer que les interactions intermoléculaires du type  $>O \cdots C=O$

sont faibles, relativement à celles envisagées entre les groupements  $C=O \cdots C=O$ , en particulier.

Afin d'établir une corrélation entre l'interaction forte du type  $C=O \cdots C=O$  et la déformation de la molécule de l'anhydride étudié, nous avons, d'abord, calculé tous les angles dièdres caractérisant les deux groupements formulaires et déterminé les écarts  $|\Delta|$  entre ceux de l'unité A et ceux correspondants de l'unité B. Dans le tableau II sont consignés les angles dont l'écart  $|\Delta|$  est de même ordre ou supérieur à  $2^\circ$ . L'analyse de ces nouvelles données, ainsi que du type des atomes définissant ces angles indique clairement que les déformations les plus significatives sont relatives aux angles dièdres faisant intervenir essentiellement les atomes des groupements  $C=O$  de l'anhydride étudié : les atomes  $O_1, C_1, C_8, O_2$  pour l'unité A et  $O'_1, C'_1, C'_8$ , et  $C'_2$  pour l'unité B.

**Tableau II :** Angles dièdres et écarts  $|\Delta|$  entre ceux du groupement formulaire A et ceux correspondants de B

Groupement Formulaire A		Groupement Formulaire B		Ecart $ \Delta $
Atomes	Angles( $^\circ$ )	Atomes	Angles( $^\circ$ )	
( $C_2 C_1 O C_8$ )	$-2,86 \pm 0,26$	( $C'_2 C'_1 O' C'_8$ )	$-0,32 \pm 0,27$	2,54
( $C_1 O C_8 O_2$ )	$-175,19 \pm 0,23$	( $C'_1 O' C'_8 O'_2$ )	$-177,80 \pm 0,24$	2,61
( $C_7 C_2 C_1 O_1$ )	$-177,62 \pm 0,27$	( $C'_7 C'_2 C'_1 O'_1$ )	$-179,60 \pm 0,27$	1,98
( $C_8 O C_1 O_1$ )	$175,72 \pm 0,23$	( $C'_8 O' C'_1 O'_1$ )	$178,34 \pm 0,23$	2,62
( $C_1 O C_8 C_7$ )	$3,84 \pm 0,26$	( $C'_1 O' C'_8 C'_7$ )	$1,71 \pm 0,26$	2,13

Par ailleurs, nous avons estimé, que ces interactions intermoléculaires fortes entre les groupements carbonyles, peuvent être à l'origine de la déformation de la molécule du cis-1,2,3,6-tétrahydrophthalique, se traduisant par un repliement autour d'un axe passant au voisinage des atomes  $C_3$  et  $C_6$  du cycle cyclohexénique. Ceci peut être justifié par le calcul des angles dièdres des plans moyens caractérisant les deux cycles de la molécule étudiée (Tableaux III), ainsi que la déviation des atomes par rapport à ces plans (figure 3). En effet, une augmentation de  $0,25^\circ$  de l'angle dièdre des plans moyens  $\pi_3$  du cyclohexène et  $\pi_4$  du cycle anhydride est constatée lorsque la molécule passe de A à B, et une autre plus élevée de  $0,7^\circ$  est observée pour l'angle dièdre des plans moyens  $\pi_1$  et  $\pi_2$  définis respectivement par les atomes  $C_3, C_4, C_5, C_6$  et  $C_1, C_2, C_7, C_8, O_1, O_2$ .

**Tableaux III** : Plans moyens caractérisant les deux cycles de l'anhydride étudié d'équation générale :  $ax+by+cz=d$   
 \* g.f : Groupement formulaire

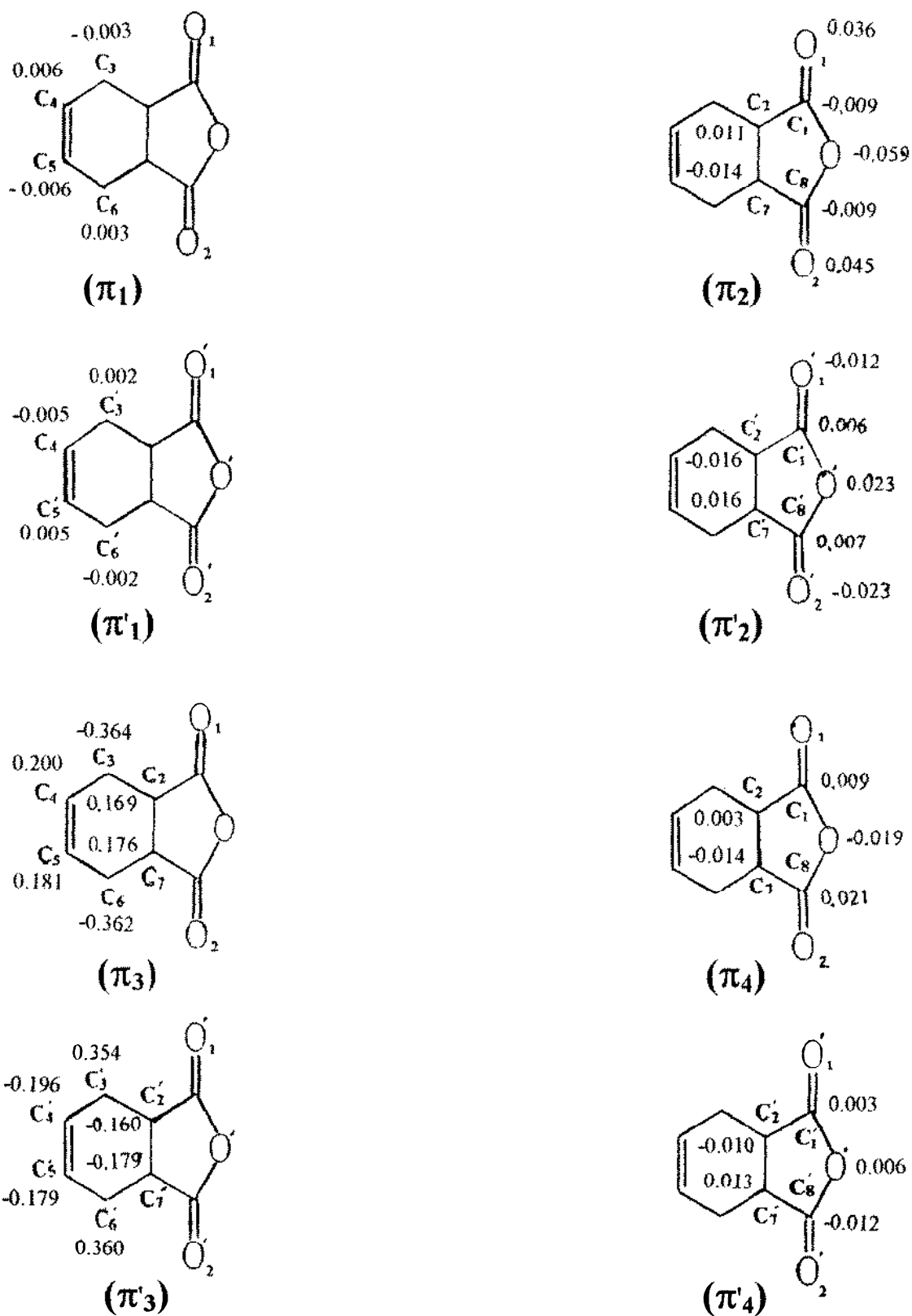
Atomes	Plan moyen	g.f *	Coefficients de l'équation du plan moyen			
			a	B	c	d
(C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> )	$\pi_1$	A	5,503 ± 0,021	4,062 ± 0,008	-12,724 ± 0,040	0,208 ± 0,018
(C' <sub>3</sub> C' <sub>4</sub> C' <sub>5</sub> C' <sub>6</sub> )	$\pi'_1$	B	-5,546 ± 0,021	4,213 ± 0,008	-6,140 ± 0,036	0,285 ± 0,012
(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> OO <sub>1</sub> O <sub>2</sub> )	$\pi_2$	A	-7,885 ± 0,009	1,840 ± 0,005	19,260 ± 0,016	0,719 ± 0,007
(C' <sub>1</sub> C' <sub>2</sub> C' <sub>7</sub> C' <sub>8</sub> O' <sub>1</sub> O' <sub>2</sub> )	$\pi'_2$	B	7,723 ± 0,009	1,646 ± 0,005	12,138 ± 0,014	6,626 ± 0,005
(C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> )	$\pi_3$	A	2,280 ± 0,017	5,067 ± 0,004	-4,597 ± 0,027	1,526 ± 0,016
(C' <sub>2</sub> C' <sub>3</sub> C' <sub>4</sub> C' <sub>5</sub> C' <sub>6</sub> C' <sub>7</sub> )	$\pi'_3$	B	-2,445 ± 0,017	5,102 ± 0,004	-0,875 ± 0,028	2,304 ± 0,007
(C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> O)	$\pi_4$	A	-7,769 ± 0,013	1,933 ± 0,005	19,163 ± 0,018	0,809 ± 0,013
(C' <sub>1</sub> C' <sub>2</sub> C' <sub>7</sub> C' <sub>8</sub> O')	$\pi'_4$	B	7,623 ± 0,013	1,685 ± 0,005	12,239 ± 0,022	6,619 ± 0,005

Ce gauchissement de la molécule d'anhydride semble être facilité par une barrière d'énergie suffisamment faible séparant les groupements formulaires A et B, supposés isolés. En effet, la valeur de l'énergie correspondante, que nous avons calculée par des méthodes de calcul semi-empiriques et ab initio confirme cette hypothèse : 0,8Kcal.mol<sup>-1</sup> par la méthode de MNDO/2\*, 4Kcal.mol<sup>-1</sup> par CNDO/2\* et 0,007 Kcal. mol<sup>-1</sup> par ab initio\*\*.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que cette déformation de la molécule de l'anhydride cis-1,2,3,6-tétrahydrophthalique à l'état cristallin, résultant de l'effet d'interactions intermoléculaires fortes entre les groupements carbonyles n'a pas été décelée dans le cas d'anhydrides analogues monocycliques [9-11] et polycycliques [12-21]. Ceci s'expliquerait par le fait que leurs molécules sont toutes caractérisées par une géométrie bloquée contrairement à celle faisant l'objet du présent travail.

\* Programme de calcul GEOMO : D.RINALDI, Laboratoire de chimie théorique. Université de Nancy IC.O.NO.140 54037 Nancy

\*\* Programme de calcul MONSTER - GAUSS (version octobre 1986): E.R.COHEN, B.N.TAYLOR, J.phys.chem.ref.data2.1973,663.



**Figure 3** : Déviations des atomes par rapport à leurs plans moyens :  $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_3$  ou  $\pi_4$  (groupe formulaire A) et  $\pi'_1$ ,  $\pi'_2$ ,  $\pi'_3$  ou  $\pi'_4$  (groupe formulaire B). L'incertitude sur chaque déviation varie entre 0.001 et 0.002.

## CONCLUSION

Nous avons montré, dans cet article, que la présence de deux groupements fonctionnels de structures légèrement différentes, dans la maille cristalline de l'anhydride cis-1,2,3,6-tétrahydrophthalique, est due à la déformation de la molécule correspondante, sous l'effet des interactions intermoléculaires fortes du type dipole-dipole entre ses groupements carbonyles. Le calcul des angles dièdres des plans moyens caractérisant les deux cycles, cyclohexénique et anhydride nous a permis de conclure que le gauchissement de la molécule d'anhydride étudiée se traduit par un repliement autour d'un axe passant au voisinage des atomes C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub> du cycle cyclohexénique.

Cette interprétation, de résultats expérimentaux récents des auteurs, utilise les critères géométriques formulés par Cossu et coll.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H.B. Bürgi, J.D. Dunitz, E. Shefter, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 1517.
- [2] H.B. Bürgi, J.D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 5065.
- [3] H.B. Bürgi, J.M. Lehn, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1956.
- [4] H. Bent, *Chem. Rev.* **1968**, 68, 587.
- [5] M. Lehn, G. Wipff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 747.
- [6] N.J. Leonard, *Rec. Chem. Progr.* **1956**, 17, 243.
- [7] M. Cossu, C. Bachmann, T.Y. N'Guessan, R. Viani, J. Lapasset, J.P. Aycard, H. Bodot, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5313.
- [8] A. Ben Fredj, S. Ben Rejeb, F. Ben Amor, A. Driss, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1710.
- [9] M. Ehrenberg, *Acta Cryst.* **1965**, 19, 698.
- [10] R.E. Marsh, E. Ubell, H.E. Wilcox, *Acta Cryst.* **1962**, 1535.
- [11] F. Brisse, J. Sygush, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 2829.
- [12] G. Filippini, C.M. Gramaccioli, C. Rovere, M. Simonetta, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 2869.
- [13] S. Baggio, A. Barriola, P.K. de Perazzo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II.* **1972**, 934.
- [14] R. Destro, G. Filippini, C.M. Gramaccioli, M. Simonetta, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 2465.
- [15] R.E.R. Craig, A.C. Craig, R.D. Larsen, C.N. Caughlan, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2129.
- [16] M. Kaftory, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 597.
- [17] P.D. Bartlett, A.J. Blakeney, M. Kinura, W.H. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1383.
- [18] J.P. Hagenbuch, P. Vogel, A.A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 1818.
- [19] R. Destro, G. Filippini, C.M. Gramaccioli, M. Simonetta, *Acta Cryst.* **1971**, B27, 2023.
- [20] G. Filippini, G. Induni, M. Simonetta, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 2471.
- [21] R.B. Bates, R.S. Cutler, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 893.