

Sels Tartrates de l'Éthylènediamine. I. Affinement de la Structure Cristalline de l'Éthylènediamine (+)-Tartrate Anhydre $C_4H_4O_6^{2-} \cdot C_2H_{10}N_2^+$

PAR SERGE PÉREZ*

Laboratoire de Cristallographie et de Physique Cristalline, associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Reçu le 18 novembre 1975, accepté le 26 janvier 1976)

The crystal structure of ethylenediamine (+)-tartrate was refined with three-dimensional intensity data collected on a computer-controlled diffractometer. The crystallographic data are $a=8.990$ (5), $b=8.817$ (5), $c=5.973$ (9) Å, $\beta=100.58$ (10)°, with space group $P2_1$ and $Z=2$. All the H atoms were located on a difference Fourier synthesis. An anisotropic refinement led to a final R value of 0.038. The ethylenediamine ion is in the *trans* conformation with C_{2h} symmetry. The molecular geometry and conformation of the tartrate ion are in line with other active tartrate ions. An interesting feature is the large torsion angle (19°) of one of the α -hydroxyl O atoms and the neighbouring carboxylic group about the C–C bond. This deviation from planarity is qualitatively shown to be related to the influence of neighbouring intermolecular forces. The structure is stabilized by a three-dimensional network of hydrogen bonds which may play an important role in the piezoelectric effect of ethylenediamine (+)-tartrate crystals.

Introduction

L'ion tartrate est composé de deux carbones asymétriques possédant un groupement carboxyle, un groupement hydroxyle et un atome d'hydrogène. L'étude des différentes structures réalisées par diffraction de rayons X sur l'acide tartrique (Stern & Beevers, 1950; Okaya, Stemple & Kay, 1966) ou sur différents sels tartrates optiquement actifs (van Bommel & Bijvoet, 1958; Ambady & Kartha, 1968; Ambady, 1968; Hinazumi & Mitsui, 1972; Yadava & Padmanabhan, 1973; Pérez, Léger & Housty 1973; Pérez, 1976a) permet de mettre en évidence une conformation préférentielle de la molécule ou de l'ion, à savoir: les atomes du squelette carboné ont une conformation *trans* sous forme de zigzag plan et les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles sont peu éloignés des plans des groupements carboxyles. Cette stabilité de conformation est indépendante du groupe d'espace auquel appartient le cristal, de l'environnement ionique ou du réseau de liaisons hydrogène. Ceci semble confirmer le concept suivant lequel la réalisation d'une certaine conformation à l'état cristallin est inhérente à la molécule à 'l'état libre' et que partant, les forces intramoléculaires sont prépondérantes par rapport aux interactions intermoléculaires.

Néanmoins, l'examen des diverses conformations prises par l'ion tartrate à l'état cristallin révèle certaines déviations qui résultent de la rotation du groupement carboxyle autour de la liaison C–C. Ces torsions et déformations ont été qualitativement reliées dans le cas des sels tartrates de strontium ou de calcium

(Ambady, 1968) à l'influence du réseau de liaisons hydrogène ou à l'environnement ionique sur les groupements carboxyles.

De plus, bien que l'ion tartrate se compose de deux parties que l'on peut considérer comme chimiquement identiques, de légères différences apparaissent au niveau de la géométrie moléculaire de ces deux moitiés. Il est difficile de décider si cette asymétrie résulte de la différence d'environnement ou est inhérente à l'ion tartrate.

Les monocristaux éthylènediamine (+)-tartrate anhydre (EDT) ont fait l'objet de nombreux travaux, déjà anciens, tant sur le plan de la croissance cristalline (Booth & Buckley, 1952; Kohman, 1950; Klier & Shaki, 1955), que sur le plan de l'étude des propriétés physiques anisotropes en relation avec les propriétés piézoélectriques de ces cristaux (Mason, 1947, 1950, 1966).

Par contre, ce n'est que récemment que la structure cristalline a été déterminée et affinée jusqu'à un facteur R final de 0,079 (Pérez *et al.*, 1973). Cette détermination a conduit à la mise en évidence d'un réseau complexe de liaisons hydrogène.

Un nouvel affinement de la structure de l'EDT a été entrepris afin d'obtenir des résultats précis sur la géométrie et la conformation de l'ion tartrate, et d'essayer de mettre en évidence une anisotropie structurale qui pourrait expliquer les propriétés piézoélectriques de ce cristal.

Résultats expérimentaux

Les monocristaux d'EDT sont obtenus par évaporation lente à 41°C d'une solution aqueuse contenant les proportions appropriées d'éthylènediamine et d'acide tartrique (+) (Kohman, 1950; Klier & Shaki,

* Adresse actuelle: Département de Chimie, Université de Montréal, Case postale 6210 – Succursale A, Montréal H3C 3V1, Canada.

1955; Taylor, 1956). Des clichés obtenus sur chambre de Weissenberg et de précession permettent de déterminer l'ensemble de conditions d'existence propre au groupe d'espace $P2_1$ du système monoclinique. La détermination des paramètres de la maille cristalline a été effectuée par méthode de moindres-carrés appliquée à 30 réflexions repérées sur un diffractomètre automatique. Ces valeurs et leurs déviations standard, ainsi que les valeurs obtenues lors de précédentes études sur l'EDT sont présentées dans Tableau 1.

Tableau 1. *Résultats cristallographiques*

$C_4H_4O_2^- \cdot C_2H_{10}N_2^+$, P.M. 210,2, $F(000)=224e$, $V=457,5 \text{ \AA}^3$
Monoclinique, $P2_1$, $Z=2$, $d_{obs}=1,53$, $d_{cal}=1,526 \text{ g cm}^{-3}$

| | Ce travail | (1) | (2) |
|-------------|-------------|-------------|--------|
| a (Å) | 8,990 (5) | 8,974 (5) | 8,974 |
| b (Å) | 8,817 (5) | 8,797 (5) | 8,803 |
| c (Å) | 5,973 (4) | 5,984 (5) | 5,959 |
| β (°) | 105,58 (10) | 105,40 (10) | 105,30 |

$\mu[Cu K\alpha]=7,8 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda Cu K\alpha_1=1,54056 \text{ \AA}$, $T=20 (1)^\circ C$

(1) Pérez *et al.* (1973). (2) Armour Research Foundation (1948).

Les intensités de 1015 réflexions indépendantes, à l'intérieur de la sphère limitée par $2\theta \leq 120^\circ$, ont été mesurées sur un diffractomètre automatique à trois cercles Siemens équipé d'un compteur à scintillations. La méthode de mesure $\theta-2\theta$ a été utilisée. Le rayonnement du cuivre était filtré par du nickel. Le principe de la mesure des intensités a été celui de la méthode dite des 'cinq points' où l'intensité résultante s'écrit $I = \frac{1}{2}(I_1 + I_3 + I_5) - (I_2 + I_4)$.

L'intensité d'une réflexion témoin a décliné de 5% au cours de la durée de la collection des données. La réduction des données a été menée de façon usuelle. Parmi les 1015 réflexions mesurées, 905 d'entre elles telles que $|F_o| \geq 2,5\sigma(F_o)$ ont été considérées comme observées. La grandeur $\sigma(F_o)$ est estimée à partir de la statistique de comptage. Etant donné les dimensions géométriques du cristal étudié ($0,20 \times 0,20 \times 0,15 \text{ mm}$) et la faible valeur du coefficient d'absorption pour la radiation utilisée aucune correction d'absorption

n'a été effectuée. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) sauf pour l'hydrogène où les valeurs de Stewart, Davidson & Simpson (1965) ont été adoptées.

Affinement de la structure

A partir des coordonnées atomiques des atomes 'semi-lourds' obtenues lors de la détermination antérieure de la structure de l'EDT (Pérez *et al.*, 1973) et en utilisant les facteurs d'agitation thermique isotrope, trois cycles d'affinement par moindres-carrés ont conduit à un facteur R de 0,117. Ce facteur R a pris une valeur de 0,066 après trois cycles supplémentaires d'affinement anisotrope des facteurs de température. L'affinement de la structure a été conduit avec le schéma de pondération suivant: $w=1$, si $|F_o| < P$ avec $P=(F_o^2 \max/10)^{1/2}$, $w=(P^2/F_o)$, si $|F_o| > P$.

La recherche des positions des atomes d'hydrogène a été faite indépendamment des résultats antérieurs. Tous les atomes d'hydrogène ont pu être localisés sur des cartes de section différence de densité électronique. Au cours des cycles d'affinement suivant ces atomes d'hydrogène ont été affectés d'un facteur d'agitation thermique isotrope. La valeur finale du facteur R est 0,038.

En fin d'affinement, un calcul de section différence a montré que les maxima de densité électronique résiduelle étaient 0,12 et $-0,11 \text{ e \AA}^3$.

Résultats et discussion

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes 'semi-lourds' et leurs déviations standard sont présentées dans Tableau 2.* Les facteurs thermiques sont les coefficients de l'expression $T = \exp [-(\beta_{11}h^2 + \dots + \beta_{12}hk + \dots)]$. Les

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31641: 7 pp.). Des copies peuvent être obtenues en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique (avec leurs écarts-type)*

Les coordonnées fractionnaires des atomes semi-lourds sont $\times 10^5$ et les facteurs thermiques anisotropes sont $\times 10^4$.

| | x | y | z | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{13} | β_{12} | β_{23} |
|-------|-------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| O(1) | -41481 (27) | 16101 (37) | -3642 (42) | 71 (3) | 183 (5) | 237 (7) | 34 (8) | 4 (7) | 98 (11) |
| O(2) | -38960 (29) | -5126 (35) | 14672 (49) | 80 (4) | 133 (4) | 337 (9) | -38 (9) | 42 (9) | -34 (11) |
| O(3) | -71878 (27) | 16712 (38) | 12888 (41) | 60 (3) | 202 (6) | 224 (7) | -61 (8) | -135 (7) | 92 (11) |
| O(4) | -57962 (27) | 26707 (34) | 47205 (43) | 76 (3) | 130 (4) | 231 (8) | -3 (8) | -58 (7) | -29 (10) |
| O(5) | -88886 (27) | 25281 (32) | 67417 (41) | 73 (3) | 101 (4) | 252 (8) | 59 (8) | 6 (6) | 26 (10) |
| O(6) | -88966 (26) | 171 (31) | 67038 (41) | 64 (3) | 95 (3) | 276 (8) | -31 (8) | -28 (6) | 70 (9) |
| C(1) | -46760 (38) | 5698 (47) | 10789 (57) | 57 (4) | 127 (5) | 186 (10) | -10 (10) | -41 (8) | -48 (13) |
| C(2) | -63791 (37) | 6931 (45) | 24157 (58) | 49 (4) | 116 (5) | 203 (10) | -19 (10) | -9 (8) | 10 (12) |
| C(3) | -65183 (32) | 12469 (47) | 49053 (52) | 46 (4) | 111 (5) | 172 (9) | -19 (9) | -5 (9) | 34 (12) |
| C(4) | -82379 (33) | 12822 (46) | 62469 (49) | 57 (4) | 99 (4) | 134 (8) | -31 (9) | 6 (8) | 29 (11) |
| C(12) | -9845 (36) | 12598 (55) | 22227 (57) | 64 (4) | 136 (5) | 202 (10) | -20 (10) | 37 (10) | -67 (14) |
| C(13) | -20514 (38) | 14204 (50) | 46437 (57) | 76 (4) | 122 (5) | 199 (10) | -37 (10) | 13 (9) | -60 (14) |
| N(11) | -13497 (32) | 24791 (41) | 7621 (49) | 72 (4) | 121 (5) | 211 (9) | -23 (9) | -19 (9) | -33 (12) |
| N(14) | -18752 (33) | 920 (39) | 60784 (48) | 75 (4) | 108 (4) | 210 (9) | -11 (9) | 0 (8) | -62 (11) |

coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène sont donnés dans Tableau 3. Les erreurs estimées sont de 0,006 Å et de 0,3° pour les distances et angles entre atomes 'semi-lourds' respectivement, les erreurs correspondantes lorsque les atomes d'hydrogène sont impliqués sont 0,04 Å et de 1,2° respectivement.

Tableau 3. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) des atomes d'hydrogène

| | x | y | z | B |
|-------|------------|-----------|-----------|----------|
| HC(2) | -6837 (39) | -380 (39) | 2438 (56) | 3,3 (9) |
| HC(3) | -6026 (42) | 716 (43) | 5829 (63) | 3,3 (9) |
| HO(3) | -6610 (50) | 2457 (53) | 402 (71) | 3,6 (10) |
| HO(4) | -5884 (46) | 3206 (46) | 5945 (68) | 4,1 (10) |
| H(19) | -2370 (72) | 2180 (73) | 215 (109) | 4,0 (9) |
| H(20) | -1460 (55) | 3525 (56) | 1390 (82) | 4,3 (10) |
| H(21) | -582 (60) | 2959 (64) | -826 (90) | 4,1 (11) |
| H(22) | -1108 (44) | 274 (48) | 1632 (64) | 3,8 (10) |
| H(23) | 47 (55) | 1405 (61) | 2226 (75) | 3,7 (9) |
| H(24) | -3131 (48) | 1531 (51) | 4550 (67) | 4,0 (10) |
| H(25) | -1782 (47) | 2246 (47) | 5376 (66) | 3,9 (9) |
| H(26) | -1982 (57) | -913 (62) | 5579 (81) | 4,4 (10) |
| H(27) | -2660 (67) | 306 (68) | 7619 (92) | 4,5 (11) |
| H(28) | -834 (69) | 50 (77) | 6539 (96) | 4,2 (10) |

L'ion éthylènediamine

La localisation de trois atomes d'hydrogène sur chacun des atomes d'azote confirme le caractère ammonium de ces atomes. Fig. 1 rassemble schématiquement les distances et les angles de l'ion éthylènediamine. Les deux distances C-N sont identiques [1,490 (6) Å] et la longueur de liaison des carbones Csp^3 est égale à 1,515 (5) Å. Une légère différence apparaît entre les angles interatomiques N(11)-C(12)-C(13) et N(14)-C(13)-C(12). Néanmoins, la géométrie de l'ion éthylènediamine est en bon accord avec celle trouvée pour la molécule d'éthylènediamine à -60°C (Jamet-Delcroix, 1973). L'ion se présente ici dans une conformation quasi-*trans*, la valeur de l'angle de torsion N(11)-C(12)-C(13)-N(14) étant égale à 172°. C'est aussi la conformation adoptée par

l'éthylènediamine à -60°C, où la valeur de l'angle de torsion est de 180°. Les atomes d'azote et de carbone sont pratiquement coplanaires. L'équation de leur plan moyen par rapport à un système d'axes orthonormés tels que OY et OZ soient respectivement parallèles à b et c et OX perpendiculaire à OY et OZ est: $0,810X - 0,537Y - 0,265Z + 0,443 = 0$. Par rapport à ce plan,

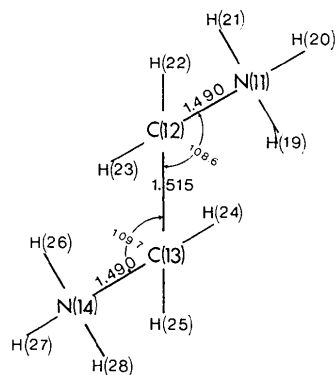


Fig. 1. Distances et angles interatomiques de l'ion éthylènediamine dans l'EDT.

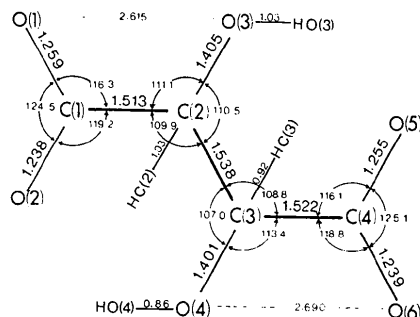


Fig. 2. Distances et angles interatomiques de l'ion tartrate dans l'EDT.

Tableau 4. Plans moyens de l'ion tartrate

Les équations des plans sont de la forme: $lX + my + nZ - D = 0$, où X, Y, Z sont les axes d'un référentiel orthogonal par rapport au référentiel cristallin.

| | | |
|-------------|---------------------------|--|
| Groupe I: | C(1) C(2) C(3) C(4): | $(0,129)X + (0,994)Y + (-0,301)Z - (0,829) = 0$ |
| Groupe II: | O(1) C(2) C(1) C(2): | $(0,458)X + (-0,529)Y + (-0,714)Z - (1,133) = 0$ |
| Groupe III: | O(6) O(5) C(4) C(3): | $(0,493)X + (0,011)Y + (-0,869)Z - (0,055) = 0$ |
| Groupe IV: | O(1) O(2) C(1) C(2) O(3): | $(0,353)X + (-0,575)Y + (-0,737)Z - (0,711) = 0$ |
| Groupe V: | O(6) O(5) C(4) C(3) O(4): | $(0,449)X + (0,034)Y + (-0,892)Z - (-0,301) = 0$ |

| | Groupe I | Groupe II | Groupe III | Groupe IV | Groupe V |
|------|------------|------------|------------|------------|------------|
| O(1) | | -0,001 (3) | | -0,035 (3) | |
| O(2) | | -0,001 (3) | | 0,081 (3) | |
| O(3) | | | | 0,105 (3) | |
| O(4) | | | | | -0,044 (2) |
| O(5) | | | 0,003 (2) | | -0,033 (2) |
| O(6) | | | 0,003 (2) | | 0,017 (2) |
| C(1) | -0,020 (4) | 0,003 (4) | | -0,034 (4) | |
| C(2) | 0,021 (4) | -0,001 (4) | | 0,198 (4) | |
| C(3) | 0,016 (4) | | 0,003 (3) | | 0,098 (3) |
| C(4) | -0,016 (4) | | -0,012 (3) | | 0,007 (3) |

les distances des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone sont: H(22)=0,65, H(23)= -0,82, H(24)=0,69, H(25)= -0,85 Å.

Comme il l'a été mentionné auparavant chacun des atomes d'azote N(11) et N(14) est lié à trois atomes d'hydrogène.

L'ion tartrate

L'ion tartrate est composé de deux carbones asymétriques chacun possédant un groupement carboxyle, un groupement hydroxyle et un atome d'hydrogène. Nous avons pour cette étude adopté les désignations et abréviations suivantes. Les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles sont désignés par HO(3) et HO(4), tandis que les groupements hydroxyles sont respectivement désignés par OH(3) et OH(4). Les atomes d'hydrogène fixés sur les carbones asymétriques C(2) et C(3) seront respectivement désignés par HC(2) et HC(3). L'atome d'oxygène du groupement carboxyle O(1) est celui situé le plus près de l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle porté par le même carbone asymétrique: C(2). De la même manière, O(6) sera l'atome d'oxygène du groupement carboxyle le plus près du groupement hydroxyle porté par le carbone asymétrique C(3). Fig. 2 qui donne une vue schématique des distances et angles interatomiques de l'ion tartrate dans le complexe d'EDT, utilise la présente convention.

Distances et angles intramoléculaires

Les valeurs des distances et des angles obtenues dans cette étude sont généralement en bon accord avec celles obtenues pour les autres ions tartrates optiquement actifs (Stern & Beevers, 1950; van Bommel & Bijvoet, 1958; Ambady & Kartha, 1968; Ambady, 1968; Hinazumi & Mitsui, [1972; Yadava & Padmanabhan, 1973; Pérez, 1976a). La longueur de la liaison C(2)-C(3) [1,522 (5)] est proche de celle attendue pour

une liaison Csp^3-Csp^3 (1,537) (Sutton, 1965). De même, la moyenne des angles de valence incluant les atomes d'hydrogène HC(2) et HC(3) qui est respectivement égale à 108 et 109° est en accord avec une géométrie sp^3 . Les longueurs des liaisons C(2)-O(3) et C(3)-O(4) qui sont respectivement 1,406 (5) et 1,401 (5) Å sont comparables aux distances moyennes calculées pour ces liaisons à partir des valeurs obtenues pour les différentes structures de sels tartrates ou *méso*-tartrates. Ces valeurs moyennes sont respectivement 1,418 et 1,417 Å [$\hat{\sigma}(\bar{x})=0,001$] (Pérez, 1976b).

Il faut aussi noter la différence existant entre les angles O(3)-C(2)-C(3) et O(4)-C(3)-C(2) les valeurs respectives étant 110,5 (3) et 107,1 (3)°.

Les géométries des deux groupements carboxyles permettent de confirmer la délocalisation de la double liaison. Les différences existant entre les angles O-C-C d'un même groupement carboxyle ont été déjà signalées (Kanters, Kroon, Peerdeman & Schoone, 1967). Il est intéressant de remarquer que dans un cas, l'ouverture de l'angle se fait à partir de la liaison C-O éclipsée par le groupement hydroxyle voisin [cas de l'angle de valence C(3)-C(4)-O(6)] alors que l'inverse se produit pour l'autre groupement carboxyle. Ceci pourrait infirmer l'hypothèse émise par Kanters *et al.* (1967), suivant laquelle l'écartement de l'angle O-C-C se produirait à partir des liaisons C-O situées à proximité du groupement hydroxyle, ces liaisons C-O ayant généralement le pourcentage de caractère de double liaison le plus élevé. Dans le cas de l'EDT, l'écartement de l'angle se fait uniquement à partir de la liaison possédant le pourcentage de caractère de double liaison le plus élevé: C(1)-O(2) d'une part et C(4)-O(6) d'autre part.

Conformation

Comme dans les autres structures de tartrates optiquement actifs, les quatre atomes du squelette carboné

Tableau 5. *Liaisons hydrogène*

Les chiffres romains indiquent les opérations de symétrie: (i) x, y, z ; (ii) $-x, \frac{1}{2} + y, -z$.

| <i>i</i> | <i>j</i> | <i>k</i> | D_{ik} (Å) | D_{jk} (Å) | $\theta(ijk)$ (°) |
|----------|----------|----------------------|--------------|--------------|-------------------|
| N(11) | H(19) | O(1) | 2,842 (4) | 1,78 (6) | 175 (5) |
| N(11) | H(20) | O(5, ii + a + c) | 2,756 (4) | 1,82 (5) | 154 (4) |
| N(11) | H(21) | O(6, i - a - c) | 2,764 (4) | 1,83 (5) | 143 (4) |
| N(14) | H(26) | O(6, ii + a - b + c) | 2,791 (4) | 1,96 (5) | 146 (4) |
| N(14) | H(27) | O(1, i + c) | 2,841 (4) | 1,91 (5) | 151 (5) |
| N(14) | H(28) | O(5, i - a) | 2,773 (4) | 1,75 (6) | 168 (5) |
| O(3) | HO(3) | O(2, ii + a) | 2,991 (4) | 2,09 (5) | 160 (4) |
| O(4) | HO(4) | O(2, ii + a + c) | 2,737 (4) | 1,88 (4) | 176 (4) |

Tableau 6. *Environnement des groupements carboxyles*

| | ζ | | |
|----------------------|-------------------|-------|--------|
| Groupement carboxyle | C(2)-C(1)-O(1)... | N(11) | 131 |
| | C(2)-C(1)-O(1)... | N(14) | -147 |
| C(2)C(1)O(1)O(2) | C(2)-C(1)-O(2)... | O(3) | 104 |
| | C(2)-C(1)-O(2)... | O(4) | -25 |
| Groupement carboxyle | C(3)-C(4)-O(5)... | N(11) | 64 |
| | C(3)-C(4)-O(5)... | N(14) | -139 |
| C(3)C(4)O(5)O(6) | C(3)-C(4)-O(6)... | N(11) | -152 |
| | C(3)-C(4)-O(6)... | N(14) | 33 |
| | C(1)-O(1)... | N(11) | 103,2° |
| | C(1)-O(1)... | N(14) | 103,2 |
| | C(1)-O(2)... | O(3) | 130,5 |
| | C(1)-O(2)... | O(4) | 132,3 |
| | C(4)-O(5)... | N(11) | 137,7 |
| | C(4)-O(5)... | N(14) | 110,8 |
| | C(4)-O(6)... | N(11) | 113,6 |
| | C(4)-O(6)... | N(14) | 123,5 |

C(1)–C(2)–C(3)–C(4) ont une conformation *trans* sous forme de zigzag plan. Les deux groupements carboxyles sont plans aux erreurs expérimentales près. Les équations de leurs plans moyens sont données dans Tableau 4. Les valeurs des angles dièdres que font ces plans avec le plan du squelette carboné sont respectivement 77 et -70° . Les groupements hydroxyles OH(3) et OH(4) sont situés d'un même côté par rapport au plan du squelette carboné. Les angles de torsions C(1)–C(2)–C(3)–O(4) et C(4)–C(3)–C(2)–O(3) sont identiques et égaux à -60° . La valeur de l'angle de torsion que font les deux groupements hydroxyles par rapport à la liaison carbonée centrale [O(3)–C(2)–C(3)–O(4)] est égale à -63° .

D'une façon comparable à celle trouvée dans les acides α -hydroxycarboxyliques (Jeffrey & Parry, 1952) ou dans les autres ions tartrates, les groupements hydroxyles sont situés à proximité des plans des groupements carboxyles portés par le même carbone. En fait la valeur de l'angle de torsion O(5)–C(4)–C(3)–O(4) est de 10° , tandis que celle de l'angle de torsion O(2)–C(1)–C(2)–C(3) est de 19° . Une telle déviation résultant de la rotation d'un groupe carboxyle autour de la liaison C–C est parmi les plus importantes relevées dans les structures de sels tartrates. Une déformation similaire avait été signalée dans le cas du sel tartrate de calcium (Ambady, 1968) qui avait été attribuée à l'influence de l'environnement ionique et des liaisons hydrogène. Dans le cas de l'EDT, il est aussi possible de relier qualitativement ces déformations aux réseaux de liaisons hydrogène dont les

caractéristiques et la géométrie sont données dans Tableau 5. Chacun des oxygènes des groupements carboxyles participe à deux liaisons hydrogène. Un ordre de grandeur de l'influence des liaisons hydrogène sur la rotation des groupements carboxyles peut être obtenu en comparant les valeurs des angles de torsion $\zeta(\text{C}–\text{C}–\text{O} \cdots \text{X})$ au niveau de chaque groupement carboxyle, ainsi que les angles C–O \cdots X, où C, C, O sont les atomes d'un groupe carboxyle et X l'atome participant à la liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène O. Tableau 6 rassemble les valeurs des angles ζ et angles C–O \cdots X correspondants, pour les deux groupes carboxyles de l'EDT. Les dispositions des liaisons hydrogène autour de l'oxygène O(2) du groupement carboxyle C(2)–C(1)–O(1)–O(2) présentent une très forte dissymétrie. En effet, alors que la liaison hydrogène O(2) \cdots O(4) est proche du plan C(2)–C(1)–O(2), il apparaît que la liaison hydrogène O(2) \cdots O(3) est située perpendiculairement à la liaison covalente C(1)–O(2) jouant ainsi un rôle important dans la rotation de 19° du groupement carboxyle autour de la liaison C–C. De la même manière, la rotation de 10° du groupement carboxyle C(3)–C(4)–O(5)–O(6) autour de la liaison C–C peut être attribuée à l'influence radiale de la liaison hydrogène O(5) \cdots N(11) sur la liaison covalente C(4)–O(5).

Arrangement moléculaire

Le réseau de liaisons hydrogène. Un réseau complexe de liaisons hydrogène assure la cohésion tridimensionnelle des molécules dans le cristal. Figs. 3 et 4 représen-

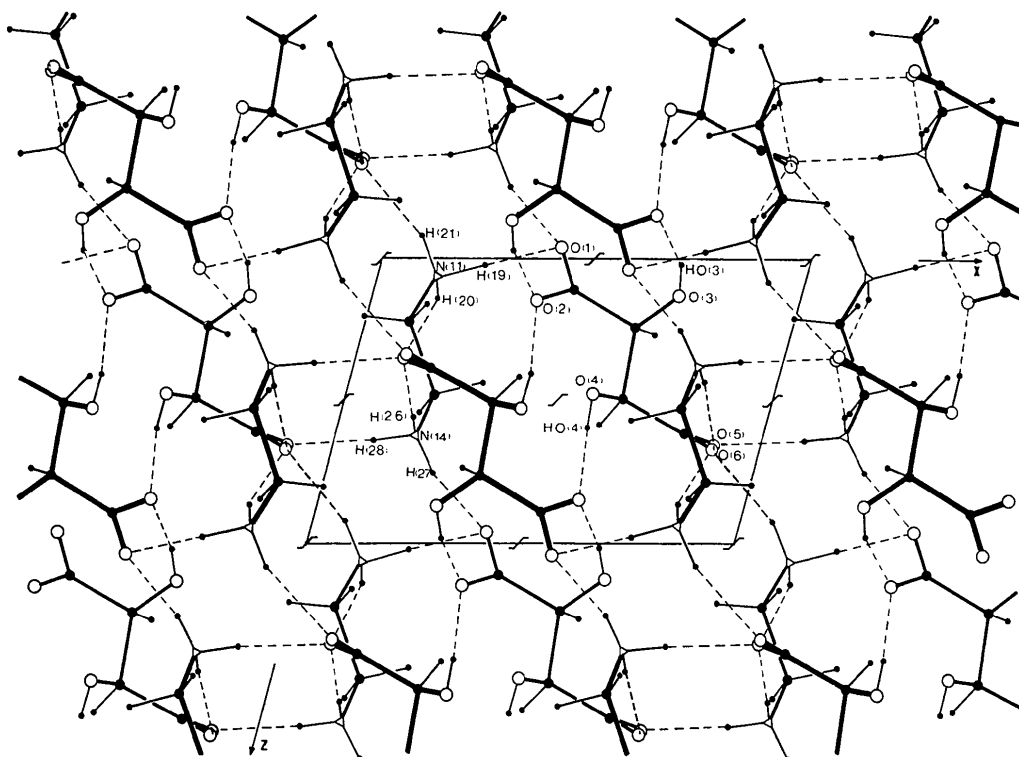


Fig. 3. Projection de la structure suivant *b*.

tent les projections de la structure suivant b et c respectivement. Les molécules se distribuent suivant des feuillets parallèles à $(20\bar{1})$ (Fig. 3), la cohésion entre ces feuillets étant assurée par trois liaisons hydrogène: N(14)–H(28)···O(5), N(11)–H(19)···O(1), et O(4)–HO(4)···O(2). Les autres liaisons hydrogène assurent la cohésion interne de ces feuillets. On peut aussi déterminer (Fig. 4) un ensemble de feuillets parallèles à (010) . La cohésion entre ces feuillets est dans ce cas assurée par quatre liaisons hydrogène: N(11)–H(20)···O(5), O(4)–HO(4)···O(2), N(14)–H(28)···O(5), et O(3)–HO(3)···O(2). Les autres ponts hydrogène assurent la cohésion interne de ces feuillets.

Par ailleurs, l'enchaînement moléculaire dans la direction b est assuré par des liaisons hydrogène groupées autour des axes 2_1 : les atomes d'azote N(11) et N(14) participent avec les atomes d'oxygène O(5) et O(6) à des liaisons de type cation–anion. Ces liaisons sont respectivement fortes (2,76, 2,78 Å) et moyennement fortes (2,80, 2,81 Å). Les premières sont parallèles aux axes 2_1 passant par (000) , les secondes étant parallèles aux axes 2_1 passant par $(00\frac{1}{2})$. Les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles OH(4) et OH(3) participent avec les atomes d'oxygène O(2) à des liaisons de type anion–anion. Ces liaisons sont respectivement forte (2,73 Å) et très faible (2,99 Å). Les premières sont parallèles aux axes 2_1 passant par

$(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ les secondes étant parallèles aux axes 2_1 passant par $(\frac{1}{2}00)$.

Ces systèmes moléculaires parallèles aux axes 2_1 sont complétés par des systèmes moléculaires situés en dehors des axes d'ordre 2_1 . Ces systèmes assurent, par l'intermédiaire des oxygènes des groupements carboxyles un enchaînement des cations suivant la direction de l'axe cristallographique c .

Les interactions de type van der Waals. Tableau 7 rassemble les distances intermoléculaires inférieures à 3,5 Å. La distance C(13)···O(1, $i+c$) est particulièrement courte. Elle semble correspondre à une 'insertion' d'un atome d'oxygène de l'ion tartrate dans une 'lacune' de lien éthylènediamine.

Tableau 7. Distances intermoléculaires inférieures à 3,5 Å

| | | | |
|---------------------------|------|-------------------------|------|
| C(13)···O(1, $i+c$) | 3,07 | C(1)···N(14, $i-c$) | 3,38 |
| O(4)···N(14, $ii+a+c$) | 3,10 | O(3)···N(14, $ii+a+c$) | 3,40 |
| O(1)···O(2, $ii+a$) | 3,25 | O(3)···C(4, $i-c$) | 3,41 |
| O(2)···N(14, $i-c$) | 3,28 | O(6)···O(2, $ii+a+c$) | 3,42 |
| C(12)···O(3, $i-a$) | 3,29 | C(4)···N(14, $i+a$) | 3,46 |
| C(13)···O(5, $ii+a+c$) | 3,32 | C(4)···N(11, $i+a+c$) | 3,47 |
| O(6)···C(12, $ii+a+c$) | 3,35 | C(12)···O(6, $i-a-c$) | 3,40 |
| O(5)···C(12, $ii+a-b+c$) | 3,38 | C(12)···O(5, $i-a-c$) | 3,50 |

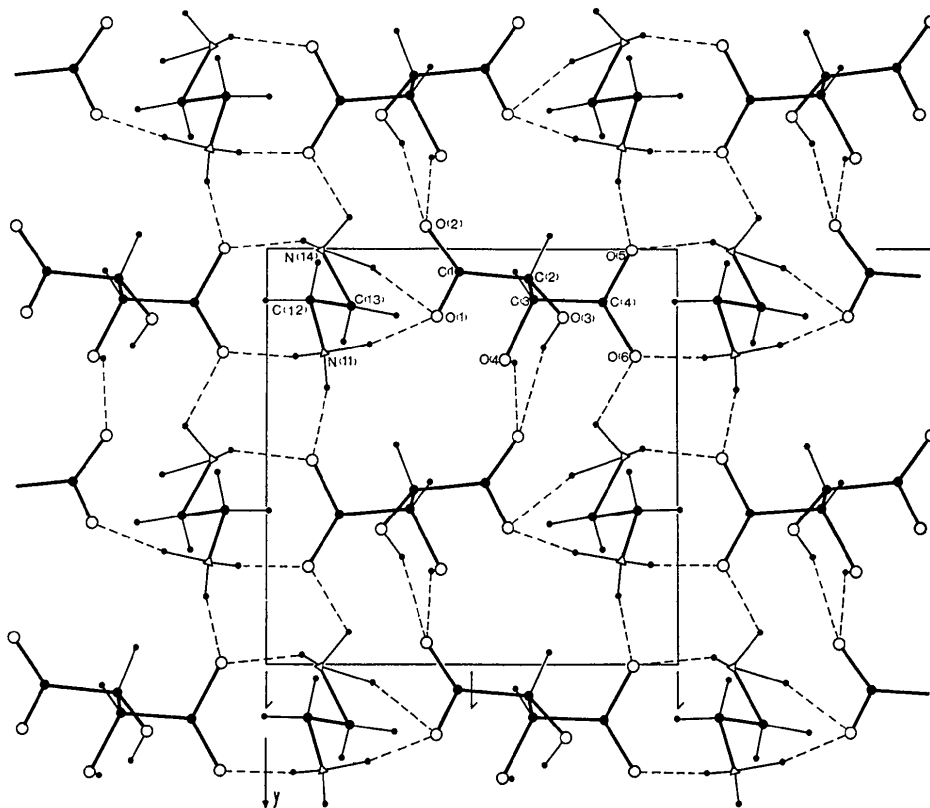


Fig. 4. Projection de la structure suivant c .

De l'effet piézoélectrique

L'origine structurale de l'effet piézoélectrique a été mise en évidence dans le cas des structures 'simples' des cristaux de blende (ZnS cubique) (Jaffe, 1944) des cristaux de quartz (Karasawa, 1974). Le quartz présentant en effet une transition de phase α - β à 573°C il a été possible de déterminer les modifications structurales accompagnant cette transformation polymorphe. Dans le cas des sels tartrates (sel de Rochelle, lithium ammonium tartrate, lithium thallium tartrate) présentant des propriétés physiques anisotropes de type ferroélectrique ou piézoélectrique, l'influence du réseau complexe des liaisons hydrogène, bien qu'imparfaitement comprise, semble être prépondérante (Pepinsky, 1972; Newnham, 1975; Hinazumi & Mitsui, 1972).

La nature particulière des enchaînements moléculaires autour des axes 2_1 permet d'avancer une explication des propriétés piézoélectriques de l'EDT. Lorsqu'on exerce une pression parallèle à l'axe cristallographique b , on diminue la longueur des liaisons hydrogène suivantes: N(11)···O(5) 2,76, O(4)···O(2) 2,75, N(14)···O(6) 2,81, O(3)···O(2) 2,99 Å, entraînant ainsi une partie de la charge négative des oxygènes carboxyliques sur les porteurs d'hydrogène qui lui font vis à vis. Le transfert est plus important pour les deux premières liaisons hydrogène (fortes) que pour les deux dernières (faibles). Ainsi apparaîtrait aux extrémités b du cristal, une charge positive, sur les atomes d'oxygène O(5) et O(2), à une extrémité et une charge négative, sur les atomes N(11) et O(9), à l'autre extrémité.

Références

- AMBADY, G. K. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1548-1557.
 AMBADY, G. K. & KARTHA, G. (1968). *Acta Cryst.* B24, 1540-1547.
 ARMOUR RESEARCH FOUNDATION (1948). *S.R.* XI, 582.
 BOMMEL, A. J. VAN & BIJVOET, J. M. (1958). *Acta Cryst.* 11, 61-70.
 BOOTH, A. H. & BUCKLEY, H. E. (1952). *Nature, Lond.* 168, 367-368.
 HINAZUMI, H. & MITSUI, T. (1972). *Acta Cryst.* B28, 3299-3305.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JAFFE, H. (1944). *Phys. Rev.* 66, 357.
 JAMET-DELCROIX, S. (1973). *Acta Cryst.* B29, 977-980.
 JEFFREY, G. A. & PARRY, G. S. (1952). *Nature, Lond.* 169, 1105.
 KANTERS, J. A., KROON, J., PEERDEMAN, A. F. & SCHOONE, J. C. (1967). *Tetrahedron*, 23, 4027-4033.
 KARASAWA, S. (1974). *Jap. J. Appl. Phys.* 13, 799.
 KLIER, E. & SHAKI, M. (1955). *Czech. J. Phys.* 5, 404-415.
 KOHMAN, G. T. (1950). *Bell Lab. Rec.* 28, 13-15.
 MASON, W. P. (1947). *Proc. Inst. Radio Eng.* 35, 1005.
 MASON, W. P. (1950). *Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics*. New York: Van Nostrand.
 MASON, W. P. (1966). *Crystal Physics of Interaction Processes*. New York and London: Academic Press.
 NEWNHAM, R. E. (1975). *Trans. Amer. Cryst. Assoc.* 11, 87-102.
 OKAYA, Y., STEMPLE, N. R. & KAY, M. I. (1966). *Acta Cryst.* 21, 237-243.
 PEPINSKY, R. (1972). *Physics of Electronic Ceramics*, Part B, edited by L. HENCH & D. DOVE, pp. 567-706. New York: Dekker.
 PÉREZ, S. (1976a). *Acta Cryst.* Soumis.
 PÉREZ, S. (1976b). *Canad. J. Chem.* À paraître.
 PÉREZ, S., LÉGER, J. M. & HOUSTY, J. (1973). *Cryst. Struct. Commun.* 2, 303-306.
 STERN, F. & BEEVERS, C. A. (1950). *Acta Cryst.* 3, 131-138.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, 3175-3187.
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Supplement 1956-1959. London: The Chemical Society.
 TAYLOR, E. A. (1956). *P. O. Elect. Eng. J. (B)*, 48, 4, 219-223.
 YADAVA, V. S. & PADMANABHAN, V. M. (1973). *Acta Cryst.* B29, 493-498.