

Structure Cristalline du Bichlorhydrate de Pipérazine Monohydraté

PAR C. RÉRAT

*Laboratoire de Cristallographie Appliquée, Centre National de la Recherche Scientifique,
Bellevue, (Seine et Oise), France*

(Reçu le 24 Septembre 1959)

The piperazine hydrochloride, $C_4H_{10}N_2$, 2 HCl, crystallizes with one water molecule from its hydroalcoholic solution. The cell has the following dimensions:

$$a = 13.50 \pm 0.05, \quad b = 6.34 \pm 0.05, \quad c = 10.21 \pm 0.05 \text{ \AA}, \quad \beta = 107^\circ 30' \pm 40'.$$

It contains four molecular units. The space group is $A2/a$. The structure has been determined by the heavy-atom method from its electron-density projections along the b and a axes. The co-ordinates were refined by least squares applied to the 826 independent reflections observed with Cu $K\alpha$ radiation. The eight half-molecules of piperazin hydrochloride are in one general position, each pair forming a centrosymmetric molecule. The four water molecules are on the 2-fold axes. The configuration of the hexagonal cycle is that of the 'chair' model.

Introduction

La pipérazine est une amine alicyclique dont le cycle est hexagonal. Deux des sommets (1 et 4) sont occupés par des atomes d'azote à fonction amine secondaire. L'étude suivante a permis de mettre en évidence la structure 'en chaise' de la molécule dans les cristaux de chlorhydrate.

Etude cristallographique préliminaire

Les cristaux ont la forme d'aiguilles très allongées appartenant au système monoclinique (Majert & Schmidt, 1890). Ils sont obtenus par refroidissement ou évaporation de leur solution hydroalcoolique. A l'examen au microscope polarisant, l'extinction n'est pas droite par rapport à l'axe d'allongement a .

L'étude géométrique de la maille a été effectuée au moyen de diagrammes de Weissenberg avec le rayonnement du cuivre ($K\alpha_1$: $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

Les paramètres sont les suivants:

$$a = 13,50 \pm 0,05, \quad b = 6,34 \pm 0,05, \quad c = 10,21 \pm 0,05 \text{ \AA}; \\ \beta = 107^\circ 30' \pm 40'.$$

Le volume que l'on en déduit est $V = 833 \text{ \AA}^3$. Avec quatre molécules de monohydrate par maille on obtient une densité théorique $D_X = 1,41 \pm 0,02 \text{ g.cm.}^{-3}$, en accord avec la densité mesurée $D_m = 1,42 \pm 0,02 \text{ g.cm.}^{-3}$.

Les extinctions systématiques ne permettent pas de déterminer sans ambiguïté le groupe de recouvrement: ce sont les extinctions des groupes Aa et $A2/a$.

Détermination de la structure

Les intensités des réflexions ont été mesurées par la méthode des films multiples et par estimation visuelle au moyen d'une échelle d'intensités connues.

Une série de diagrammes a été effectuée avec un rétigraphe de de Jong en faisant tourner le cristal autour de l'axe binaire, de façon à explorer le réseau réciproque jusqu'à la strate de niveau $k=5$ (angle d'équinclinaison: $\varphi < 46^\circ$). Ces diagrammes ont été réalisés dans des conditions peu favorables par suite de la forme très allongée des cristaux rendant difficile leur taille suivant l'axe b .

Avec un deuxième cristal tournant autour de l'axe a une série de diagrammes de Weissenberg a été effectuée en équinclinaison jusqu'à la strate de niveau $h=11$ ($\varphi < 43^\circ$).

Le nombre de réflexions indépendantes enregistrées est de 826. Une proportion de 14% des réflexions observables avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre n'a pas été observée par suite de la zone aveugle des châssis photographiques dans la région des grands angles, ce qui correspond à un angle de Bragg maximum théorique de 72° ($\sin \theta_M = 0,95$).

Pour les réflexions observées dans les deux séries de diagrammes (57% des réflexions) la valeur définitive de l'intensité est la moyenne des mesures de chaque série. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées au moyen des abaques de Gay (1954) pour les diagrammes de rétigraphe et de Cochran (1948) pour les diagrammes de Weissenberg. Les erreurs dues à l'absorption n'ont pas été corrigées.

La structure a été déterminée à partir de ses projections suivant les axes b et a par la méthode de l'atome lourd. Elle a été ensuite affinée par la méthode des moindres carrés appliquée à toutes les réflexions observées.

Les séries de Fourier ont été calculées au moyen d'un photosommateur de von Eller (1955) et les facteurs de structure correspondants par la méthode de Lipson et Pinnock (1955).

1° Projection suivant l'axe binaire b (6,34 Å)

Dans le diagramme de Patterson (Fig. 1) le vecteur joignant les atomes de chlore est révélé par un maximum élevé de coordonnées approximatives: $2x_{Cl}=0,33$; $2z_{Cl}=0,60$.

Le premier diagramme de densité électronique a été effectué en supposant le groupe de recouvrement centrosymétrique ($A2/a$) et en donnant aux facteurs de structure le signe de la contribution de l'atome de chlore. Ceux pour lesquels cette contribution est trop faible pour imposer le signe avec une probabilité suffisante ont été annulés. La discrimination a été établie de la façon suivante:

La somme de la série de Fourier donnant la densité électronique ρ en un point est considérée comme obtenue à partir de sommes partielles ρ_L . Les termes constituant une somme ρ_L sont choisis de façon que les modules de la contribution de l'atome lourd dans leurs facteurs de structure aient une valeur commune $|F_L|$. Si l'on donne aux facteurs de structure le signe de F_L , les uns ont un signe exact: F_e , les autres un signe faux: F_f , et dans ces conditions on commet une erreur $\Delta\rho_L$ sur ρ_L . A un facteur multiplicatif près, les valeurs moyennes dans la maille des carrés de ces deux fonctions sont:

$$\overline{\rho_L^2} = \frac{1}{2} \sum (F_e^2 + F_f^2)$$

$$\overline{(\Delta\rho_L)^2} = \frac{1}{2} \sum 4F_f^2.$$

Il est inutile d'introduire ρ_L dans la somme donnant ρ lorsque $\overline{(\Delta\rho_L)^2} > \overline{\rho_L^2}$ et par conséquent lorsque $3\sum F_f^2 > \sum F_e^2$. En admettant la distribution statistique

$$p(F) \sim \exp[-(F - F_L)^2 / (2\sigma^2)] dF,$$

cette condition s'écrit:

$$3 \int_0^\infty F^2 \exp[-(F + F_L)^2 / (2\sigma^2)] dF$$

$$> \int_0^\infty F^2 \exp[-(F - F_L)^2 / (2\sigma^2)] dF.$$

Dans le cas général le calcul donne:

$$|F_L| < 0,35 / (2\sigma^2).$$

Pour la projection considérée (groupe de symétrie $p\bar{1}$), on trouve:

$$|\cos 2\pi(hx_{Cl} + lz_{Cl})| < 0,35 \left[\frac{\sum F_f^2}{\sum F_e^2} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \neq 0,18.$$

La méthode précédente, inspirée de celle proposée par Woolfson (1956), mais moins efficace puisqu'elle ne tient pas compte de la valeur des modules des facteurs de structure, a été utilisée ici par suite de la rapidité avec laquelle on peut en faire l'essai.

Le diagramme obtenu est peu différent du diagramme définitif de la Fig. 2.

Les six atomes de la molécule de pipérazine se projettent approximativement sur les sommets (α , α' , β , β') et les milieux des longueurs (γ , γ') d'un rectangle

dont le centre est à l'origine. L'interprétation est immédiate si l'on considère que la molécule est en forme de chaise dont l'axe ternaire est incliné d'environ 35° sur le plan (010). Sa symétrie est centrée: le centre de symétrie se trouve à l'origine. Les atomes α et β' se trouvent sensiblement dans un même plan parallèle à (010). Ils sont reliés à l'atome γ , plus éloigné du plan $y=0$. Les trois autres atomes (α' , β , γ') se déduisent des précédents par l'opération du centre de symétrie et sont situés de l'autre côté du plan $y=0$.

Ces résultats confirment donc l'hypothèse selon laquelle le cristal appartient au groupe centrosymétrique $A2/a$.

La projection de la molécule d'eau se trouve en un point de coordonnées $x=\frac{1}{4}$, $z=0$. Le maximum correspondant est peu marqué sur le diagramme (les calculs d'affinement tridimensionnel ont montré par la suite que le facteur de température de l'atome d'oxygène a un coefficient B plus élevé que ceux des autres atomes).

Les facteurs de structure calculés à partir de ces positions en donnant aux atomes de la molécule de pipérazine le facteur de structure atomique du carbone s'accordent assez bien avec les facteurs de structure observés (les signes sont ceux du calcul définitif à deux exceptions près).

La projection suivant l'axe a ayant ensuite permis de déterminer la structure tridimensionnelle du cristal, il a été possible, en tenant compte des distances interatomiques, d'attribuer la position α à l'atome d'azote. Le calcul des facteurs de structure a donné alors un rapport résiduel $R=0,28$, avec les conventions habituelles (Rérat, 1960a), et en attribuant à tous les atomes un facteur de température isotrope de coefficient $B=0,8 \text{ \AA}^2$. Aucun calcul d'affinement n'a été effectué.

2° Projection suivant l'axe a (13,50 Å)

Le diagramme de Patterson a d'abord permis d'obtenir la position de l'atome de chlore.

Le calcul de densité électronique utilisant les signes de la contribution trigonométrique de l'atome de chlore a donné ensuite un diagramme facile à interpréter compte tenu des coordonnées z_j des atomes fournies par la projection suivant l'axe b .

Enfin, le diagramme calculé avec les signes des facteurs de structure correspondant aux positions atomiques ainsi obtenues a permis de confirmer ces positions. Il est sensiblement identique au diagramme définitif de la Fig. 3.

Deux molécules de pipérazine se projettent autour du centre de symétrie. Par suite de l'angle de leur plan moyen avec la direction de projection, leurs maximums de densité électronique se trouvent, comme dans la première projection, approximativement aux sommets et aux milieux des longueurs de rectangles.

La molécule d'eau se projette sur la droite $z=0$, environ en $y=0,50$.

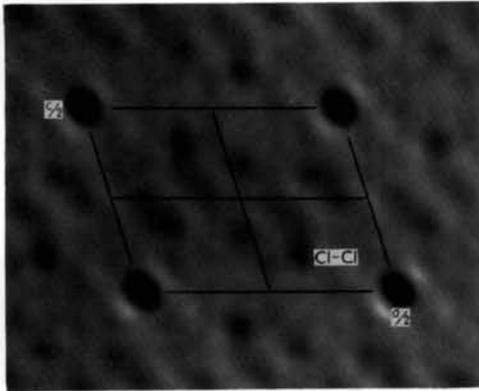


Fig. 1. Projection du diagramme de Patterson suivant l'axe b .

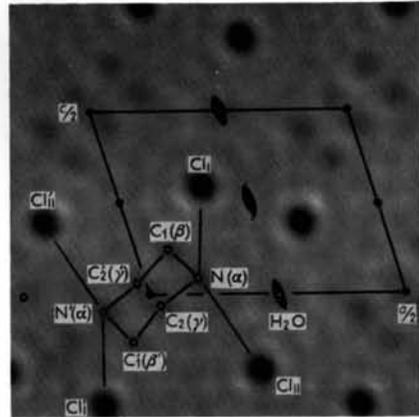


Fig. 2. Projection du diagramme de densité électronique suivant l'axe b .

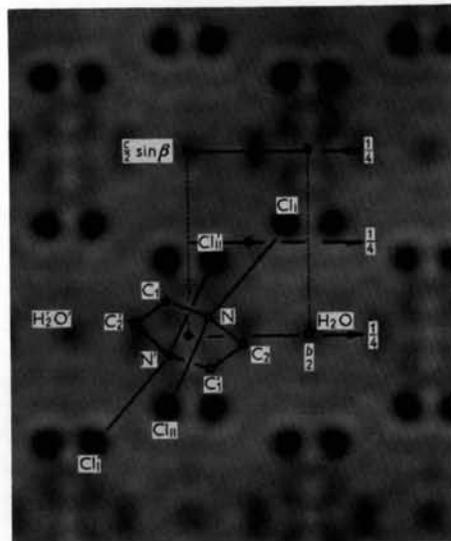


Fig. 3. Projection du diagramme de densité électronique suivant l'axe a .

Le calcul des facteurs de structure précédents a donné un rapport résiduel $R=0,31$, avec $B=0,35 \text{ \AA}^2$. La série 'différence' correspondante a amené à placer la molécule d'eau en $y=0,45$ ce qui a abaissé la valeur du rapport résiduel jusqu'à $R=0,26$. Aucune autre modification n'a été apportée aux positions atomiques au moyen de cette projection.

3° Etude tridimensionnelle

La méthode des moindres carrés a été appliquée au moyen d'un ordinateur IBM 704 en utilisant les 826 réflexions observées (Friedlander, Love & Sayre, 1955).

Les projections suivant b et a n'ayant été utilisées que pour déterminer approximativement les positions atomiques, celles-ci ont subi des modifications importantes au cours des cinq cycles d'affinement effectués. La valeur finale de $R' = \sum(F_o - F_c)^2$ vaut en effet 42% de la valeur initiale.

La valeur relativement élevée du rapport résiduel, $R=0,28$, provient probablement des erreurs de mesure sur les facteurs de structure dues à l'absorption.

Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1 et les facteurs de structure dans le Tableau 2.

Tableau 1. Paramètres atomiques

	x	y	z	$B (\text{Å}^2)$
Cl	0,1637	0,4048	0,2990	2,0
O	0,2500	0,4580	0,0000	3,4
N	0,1043	0,0904	0,0502	1,3
C ₁	0,0691	0,9168	0,1240	1,5
C ₂	0,0133	0,2240	0,9715	1,2

Tableau 2. Facteurs de structure calculés (entrées supérieures) et observés (entrées inférieures)

$h \setminus l$	$\bar{1}\bar{2}$	$\bar{1}\bar{0}$	$\bar{8}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$	$\bar{2}$	0	2	4	6	8	10	12
0								7,4	52,1	32,5	-29,6	28,3	-38,1
								17,1	48,9	36,4	37,6	33,9	39,4
1													
2	-20,8	-23,7	50,9	-61,3	70,0	68,3	13,3	63,7	-109,7	31,6	-15,0	-25,4	
	17,2	18,5	37,0	44,5	37,9	31,8	0,9	36,5	61,2	35,7	16,5	29,4	
3													
4	28,1	-1,6	16,5	57,5	-40,1	168,7	-40,1	-10,6	57,9	-21,3	51,0	-14,1	
	20,7	2,1	12,0	43,1	38,8	49,2	33,9	13,1	50,6	29,7	52,5	17,6	
5													
6	-17,8	39,3	-58,8	-4,8	1,2	-83,1	40,3	-63,4	51,2	29,6	-19,5	27,4	
	10,9	31,3	37,2	1,8	1,2	43,0	37,8	53,4	47,0	27,5	17,2	27,1	
7													
8	-3,0	-28,5	16,4	-56,1	60,9	-1,5	-0,0	91,2	-0,3	49,3	-6,6		
	1,5	15,8	12,2	41,1	39,3	1,8	1,8	76,3	2,1	50,8	9,0		
9													
10	9,2	-50,4	-20,7	26,1	-42,3	52,1	-20,4	27,6	31,1	-35,2			
	10,2	36,0	16,0	17,6	29,0	44,0	23,6	34,3	45,0	44,5			
11													
12		17,1	-24,0	38,8	16,9	-20,5	54,8	-20,2	16,8				
		11,6	17,9	20,1	10,9	24,1	47,5	30,5	14,5				
13													$k=0$
14		-11,3	30,6	-36,9	14,6	-23,3	-10,5	20,0					
		6,2	28,8	25,7	21,3	24,2	9,3	25,5					
15													
16			2,4		-40,4	26,4	-13,7						
			7,5		47,2	26,3	18,2						

Description et discussion de la structure

La structure de ce cristal est caractérisée par la présence de chaînes de molécules de bichlorhydrate qui s'assemblent en couches parallèles au plan (100). Ces couches s'empilent dans la direction a .

1° Molécule de bichlorhydrate de pipérazine (Fig. 4, 5)

1. *Liaisons covalentes.* — La molécule de pipérazine a une structure 'en chaise'.

Les distances interatomiques et les angles valentiels ont les valeurs expérimentales suivantes (Fig. 4):

N-C ₁ = 1,490 Å	\angle C ₁ NC ₂ = 110,6°
N-C ₂ = 1,509	\angle NC ₁ C ₂ ' = 113,0
C ₁ -C ₂ = 1,527	\angle NC ₂ C ₁ ' = 109,4

L'unique valeur de la distance C-C (1,527 Å) est en accord satisfaisant avec la distance classique. Elle est un peu supérieure aux distances mesurées dans le chlorhydrate de pipéridine: 1,507 et 1,503 Å (Rérat, 1960b). L'écart maximum est de 0,024 Å.

Les longueurs des liaisons N-C (1,490 et 1,509 Å) ne sont pas en accord avec la valeur prévue (1,465 Å) mais encadrent la valeur trouvée dans le chlorhydrate de pipéridine (1,497 Å). Elles diffèrent de 0,019 Å.

La symétrie de la molécule de pipérazine devrait être celle du groupe fini $2/m (C_{2h})$, le plan de symétrie passant par les deux atomes d'azote. La situation des atomes en position générale dans la maille, leur groupe-

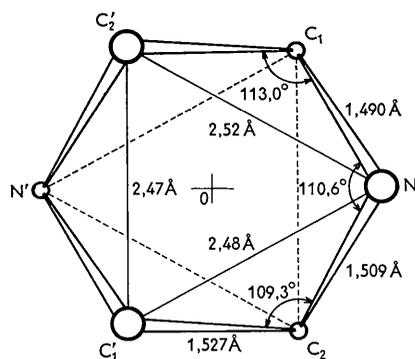


Fig. 4. Molécule de pipérazine. Chaque atome est représenté par un cercle dont le diamètre est approximativement proportionnel à sa hauteur au-dessus du plan de la figure. Les atomes N', C₁, C₂, se déduisent des atomes N, C₁, C₂, par l'opération du centre de symétrie 0.

ment par paires de part et d'autre du centre de symétrie, ne conduisent qu'au groupe $\bar{1}$ (C_i).

Le plan moyen de la molécule situé à égales distances des plans NC₁C₂' et N'C₁C₂ passe par l'origine. Il a pour équation:

$$-3,535x + 2,305y + 4,594z = 0 \quad (P)$$

l'unité de longueur étant prise égale à l'Ångström. Sa normale fait un angle de 24,3° avec la rangée [011].

La distance commune des atomes à ce plan est $e/2 = 0,232$ Å. Pour des angles tétraédriques (109,5°) et une liaison covalente de $\frac{1}{3}(1,490 + 1,509 + 1,527)$ Å = 1,509 Å, cette distance serait de 0,251 Å. Il existe donc un aplatissement de la molécule de 0,02 Å, voisin de celui trouvé pour la pipéridine (0,03 Å), l'augmentation des angles valentiels par rapport à la valeur tétraédrique se produisant pour deux angles sur trois.

2. *Liaisons 'hydrogène.* — Chaque molécule de pipérazine a pour voisins six atomes de chlore situés aux sommets d'un octaèdre très aplati (Fig. 8(a)).

Parmi ceux-ci quatre sont à 3,14 Å de l'atome

Tableau 2 (cont.)

$h \setminus l$	$\bar{11}$	$\bar{9}$	$\bar{7}$	$\bar{5}$	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	3	5	7	9	11
0							77,7 44,9	-88,9 62,2	35,0 46,5	-44,7 51,1	2,7 8,7	-8,6 16,6
1	-2,4 4,1	11,2 16,7	11,6 10,3	-32,7 41,1	93,6 69,4	-13,9 16,9	-16,4 19,6	-27,3 34,5	22,1 30,7	-24,2 32,6	32,0 34,2	7,8 9,8
2	-27,1 26,3	36,3 38,2	14,4 19,8	-7,4 13,1	130,6 75,1	-2,8 5,2	86,7 53,9	-33,4 36,7	-24,5 31,2	41,0 42,2	-32,4 36,7	13,8 12,8
3	21,9 21,5	-22,4 27,4	19,2 24,9	21,8 18,8	18,5 23,9	81,3 52,1	55,5 44,7	-26,5 32,9	15,1 12,3	33,6 41,4	0,9 5,3	25,1 19,3
4	25,7 28,6	-25,4 35,3	36,8 48,1	-44,1 48,5	-4,4 10,4	28,7 33,4	-143,4 81,0	10,9 21,4	-31,6 42,1	2,3 5,1	13,3 12,5	-19,0 17,6
5	3,2 4,7	26,1 28,6	-8,0 14,7	77,2 77,3	14,9 17,0	4,7 0,9	-35,3 33,5	38,9 45,0	-13,9 20,3	28,2 31,8	10,3 10,6	
6	25,7 28,9	15,0 25,2	-37,9 48,4	54,0 64,3	-40,9 51,4	18,7 30,9	-0,5 4,1	-16,5 25,8	67,7 71,9	-14,9 24,3	14,9 12,9	
7	-8,3 11,3	16,3 22,6	29,4 34,1	-8,5 8,9	34,3 45,6	-41,2 51,2	-9,8 12,9	-4,1 8,1	28,9 43,7	-12,1 16,8	14,6 11,4	
8	-29,3 27,1	2,8 5,0	-32,5 37,2	-30,7 39,7	30,3 52,9	-68,8 73,9	33,8 40,9	6,4 9,3	-1,3 2,1	17,3 18,8	-26,5 21,5	
9	19,1 19,5	-12,2 16,4	31,7 47,7	0,7 2,0	-16,8 29,4	35,6 44,5	13,8 20,7	-27,2 30,5	3,4 4,7	6,5 3,7		
10	4,4 7,0	-40,5 60,3	39,0 52,6	-6,8 21,3	17,5 29,8	35,6 37,0	-13,7 21,4	51,9 48,5	-19,3 27,9	-5,4 2,3		
11		15,2 12,8	-18,0 25,6	23,1 36,6	-9,4 23,4	16,0 13,8	-29,9 31,0	14,4 19,4	-16,3 17,5			
12		1,0 4,6	-10,8 19,4	39,6 52,8	-36,3 41,6	13,9 20,5	4,0 5,4	-24,2 23,4	7,8 7,9			
13		11,9 11,3	10,9 5,0	-6,3 6,9	39,4 41,5	1,1 6,9	-19,6 14,3	-4,0 3,9			$k=1$	
14		31,3 20,7	5,2 4,4	-7,9 8,8	17,5 19,6	-28,0 26,5	23,3 18,3	-13,5 10,2				
15			18,1 16,2	5,1 5,4	6,9 5,6	23,3 19,5	15,5 10,4					
16			15,6 10,0	-32,1 21,0	-6,6 4,1	7,9 6,5						

d'azote le plus proche (Fig. 5: atomes Cl_I, Cl_{II}, et atomes Cl_{I'}, Cl_{II'}, qui s'en déduisent par l'opération du

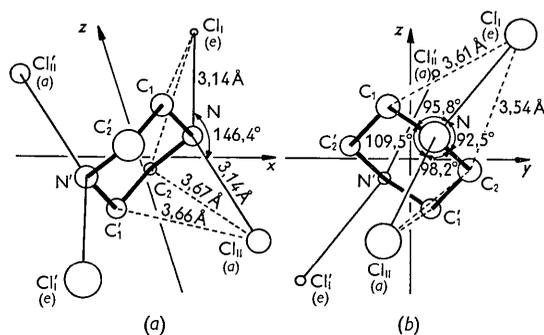


Fig. 5. Molécule de bichlorhydrate de pipérazine. (a) Projection suivant l'axe *b*. (b) Projection suivant l'axe *a*. Les quatre atomes de chlore représentés autour de la molécule de pipérazine mettent en évidence sa coordinence quatre (Cl_I, Cl_{I'} en position équatoriale: *e*; Cl_{II}, Cl_{II'} en position axiale: *a*).

centre de symétrie). Cette distance est inférieure à la somme des rayons de Van der Waals (3,3 Å) et très voisine de celles trouvées dans le chlorhydrate du pipéridine (3,08 et 3,13 Å) ou d'autres chlorhydrates d'amines (Donohue, 1952).

Les conditions nécessaires à la formation de liaisons 'hydrogène' sont donc réalisées.

Si l'on considère les valeurs des angles que font entre elles les directions N-X (X = Cl_I, Cl_{II}, C₁, C₂) on constate cependant que certaines s'écartent notablement de la valeur tétraédrique:

$$\begin{aligned}\angle \text{Cl}_I\text{NC}_1 &= 95,8^\circ \\ \angle \text{Cl}_I\text{NCl}_{II} &= 109,5 \\ \angle \text{Cl}_{II}\text{NC}_2 &= 98,2 \\ \angle \text{C}_2\text{NCl}_I &= 92,5 \\ \angle \text{Cl}_I\text{NCl}_{II} &= 146,4\end{aligned}$$

L'angle Cl_INCl_{II} en particulier diffère de 37° de l'angle idéal. La Fig. 6(b) donne une idée de la déformation correspondante de la molécule.

Tableau 2 (cont.)

$h \setminus l$	$\bar{1}\bar{2}$	$\bar{1}\bar{0}$	$\bar{8}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$	$\bar{2}$	0	2	4	6	8	10	12
0							56,7	-27,4	-0,5	5,4	-8,6	13,1	-8,0
							45,8	33,7	15,9	4,7	5,1	19,2	10,5
1	14,8	-27,0	26,7	-66,9	3,3	53,1	84,7	-80,6	29,5	-23,3	-3,1	42,1	
	12,2	33,2	43,3	105,1	4,8	71,4	54,6	89,9	42,2	30,2	5,3	58,7	
2	-2,1	-4,4	14,5	-32,4	-4,0	-27,1	-53,5	-35,1	-67,3	-3,1	-11,1	-10,9	
	2,9	16,3	27,4	44,9	12,1	35,9	48,1	46,1	89,4	5,2	24,8	3,6	
3	15,9	-2,4	-33,3	59,6	-13,6	101,8	-12,0	18,3	-69,0	50,6	-5,2	14,9	
	22,1	5,5	46,3	81,3	24,8	81,4	14,6	31,5	95,8	71,8	5,4	15,4	
4	20,1	9,4	10,2	19,4	-18,7	32,2	-37,7	-35,7	1,5	-13,7	13,2	-5,3	
	16,3	21,6	5,0	39,6	34,8	45,1	63,9	55,6	6,1	20,7	21,0	11,2	
5	-24,2	27,0	-17,2	18,1	78,4	-72,9	-38,9	42,8	17,6	-5,9	47,1	-22,8	
	26,7	40,9	31,4	33,9	103,5	84,5	57,9	61,1	25,1	7,6	66,8	25,4	
6	4,1	20,3	-19,1	-7,4	-15,1	-47,4	-21,1	-54,1	-2,8	-3,3	-15,8		
	3,1	33,8	22,6	11,9	8,0	62,3	32,2	71,2	6,2	4,6	8,1		
7	16,8	-21,2	56,5	-9,5	25,7	-1,5	55,9	-52,3	37,6	-8,2	-10,5		
	16,5	28,5	86,8	14,0	43,3	3,7	85,5	79,8	56,5	4,6	14,1		
8	11,1	0,5	13,5	-14,6	20,6	-5,0	-14,4	16,8	-11,0	6,0	-9,5		
	18,3	3,8	24,3	22,2	28,6	9,6	23,0	19,9	10,0	6,4	14,1		
9	17,4	-4,7	-13,5	36,6	-69,1	14,0	7,3	11,0	-33,0	29,1	-24,7		
	19,8	6,2	14,0	63,3	113,6	29,9	14,5	15,9	53,3	43,8	27,9		
10	11,8	-9,7	-1,2	10,8	-17,4	7,2	-21,4	-4,4	-4,4	-26,2			
	6,5	8,4	12,1	29,1	33,6	19,1	27,7	6,1	4,5	27,2			
11		23,0	-15,8	-6,5	18,9	-27,2	-60,9	6,9	-3,0	-17,2			
		29,2	26,3	5,2	26,1	46,1	83,0	9,9	4,2	20,1			
12		16,8	3,6	22,7	9,3	-9,2	14,2	-14,4	-5,4				
		18,1	4,5	25,5	13,0	16,0	15,8	20,9	3,7				
13		-19,7	30,1	-30,4	19,8	24,3	10,3	-26,3	28,8				
		20,0	39,2	44,3	26,7	29,6	12,0	33,1	26,4				
14			20,5	-6,4	5,1	-11,1	-9,0	-2,2					
			30,0	4,2	5,7	8,1	7,5	3,2					
15				28,2	-15,9	34,3	7,3	16,3					
				33,1	22,4	42,0	6,0	11,3					
16				7,0	-9,5	11,3	-5,8						
				7,3	14,0	8,4	3,7						

$k=2$

2° Chaînes de molécules polymérisées (Fig. 6, 7, 8)

Considérant les molécules dont les centres sont dans le plan $x=0$ (Fig. 8, couche A), on constate que celles

qui se déduisent l'une de l'autre par la translation $\frac{1}{2}(b+c)$ du réseau possèdent deux atomes de chlore en commun: Cl_I et Cl'_{II}. Il en résulte la formation de

Tableau 2 (cont.)

$h \setminus l$	$\bar{11}$	$\bar{9}$	$\bar{7}$	$\bar{5}$	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	3	5	7	9	11
0							-27,6 34,0	-6,8 2,0	-24,0 31,0	3,6 3,3	-3,5 3,9	-0,4 10,1
1	-19,6 15,4	-5,7 4,7	-11,1 9,6	-70,4 89,1	76,1 88,5	-32,4 31,1	-35,1 35,3	-59,0 56,7	0,9 4,9	-63,5 80,5	27,5 36,5	
2	11,3 4,1	-1,2 5,5	3,7 17,8	8,1 4,2	-15,1 22,7	18,9 19,0	-4,3 2,5	5,2 3,0	8,7 19,5	-4,9 9,9	9,8 3,2	
3	16,7 16,8	-59,8 62,5	-1,0 8,4	-4,5 4,1	-20,3 21,9	62,1 46,9	73,1 58,9	-46,2 60,7	-2,3 3,9	30,5 35,1	-16,6 17,1	
4	-3,8 3,6	5,3 4,6	-14,7 23,9	-3,1 3,0	-16,5 34,6	-21,3 27,1	2,0 5,7	-23,7 31,8	-0,8 7,4	-6,4 4,7	-8,0 12,1	
5	-9,2 9,6	16,9 23,4	-38,0 51,5	74,1 82,0	-12,8 25,8	-20,6 26,7	-31,7 33,0	44,1 60,1	-38,0 41,1	25,8 37,2		
6		2,2 14,5	15,2 9,9	-5,7 11,4	16,1 22,1	1,9 6,5	-1,9 10,1	8,3 14,5	-9,8 7,3	3,9 3,9		
7	-24,9 27,7	4,2 3,0	16,9 25,5	-43,4 53,9	16,9 33,6	-86,8 105,7	2,7 2,9	-5,7 5,6	36,7 61,5	-31,5 52,4		
8	7,5 6,9	-4,2 8,5	3,0 16,8	0,2 5,7	-15,5 20,4	1,2 2,6	-21,3 18,5	-6,2 7,0	-5,1 2,7	-11,4 15,4		
9	21,3 25,8	-34,0 40,6	25,2 12,0	-24,1 28,0	-52,1 79,8	27,7 38,9	34,2 47,2	-35,7 62,6	1,6 4,6	-2,0 3,5		
10	2,2 13,3	13,5 14,3	-2,1 2,8	10,1 24,8	2,1 10,0	-6,7 12,2	6,3 9,9	-9,0 16,3	2,8 3,5			$k=3$
11		10,1 13,9	-47,4 23,7	9,1 17,2	-41,4 66,6	2,6 3,6	-29,1 47,9	32,3 49,9	-24,0 38,1			

$h \setminus l$	$\bar{10}$	$\bar{8}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$	$\bar{2}$	0	2	4	6	8	10
0						-45,8 38,7	41,2 44,0	2,6 11,7	1,5 3,2	24,8 38,6	-15,5 19,6
1	-22,9 25,7	1,9 4,4	-53,3 51,8	-8,4 17,9	14,1 19,4	40,6 33,0	-33,9 38,6	13,5 12,0	-23,8 36,0	-8,5 4,2	21,9 16,1
2	6,0 3,9	-32,8 34,5	29,3 35,2	-30,6 34,1	-5,3 3,8	21,1 16,8	-19,4 20,4	52,9 55,6	-14,1 11,7	7,1 8,6	10,1 13,0
3	-7,5 3,7	-30,7 36,4	25,1 29,5	-14,6 15,7	45,0 42,5	-7,8 3,9	7,5 2,9	-47,4 50,3	20,3 25,7	-8,8 10,5	
4	0,2 3,4	-3,7 9,0	-17,0 11,0	40,5 37,1	-25,8 26,9	51,9 46,9	31,9 34,6	-1,4 3,6	31,9 30,3	-19,4 15,4	
5	7,6 2,9	-21,3 13,5	-1,8 12,1	27,3 31,3	-48,5 47,1	-10,1 11,3	26,0 26,9	7,6 2,8	-4,4 3,3	25,3 17,3	
6	-33,4 28,5	21,0 24,6	-7,7 11,5	-5,5 2,5	38,9 42,3	-17,7 17,0	39,4 37,5	-13,6 2,6	-7,7 10,6	13,7 14,6	
7	-17,2 23,8	28,6 28,3	-12,7 10,2	5,7 2,1	-9,7 7,8	35,5 41,0	-33,4 33,7	19,7 28,9	-7,1 11,3		
8	8,6 1,6	-13,3 6,8	35,4 38,0	-18,9 27,0	19,5 23,9	21,5 21,3	-23,0 21,3	25,3 19,6	-12,7 7,8		
9	-8,3 1,8	-14,8 24,6	11,8 19,2	-54,8 64,0	-6,7 6,3	10,7 9,6	8,6 3,7	-17,0 18,9	16,7 18,0		$k=4$
10	13,2 21,3	-1,4 3,5	-22,6 22,8	19,0 24,1	-29,4 35,9	15,2 23,2	-5,0 2,9	-7,0 14,0			
11		-12,6 4,6	-10,2 17,1	0,7 2,9	-23,6 32,4	-34,7 38,4	6,1 7,7				

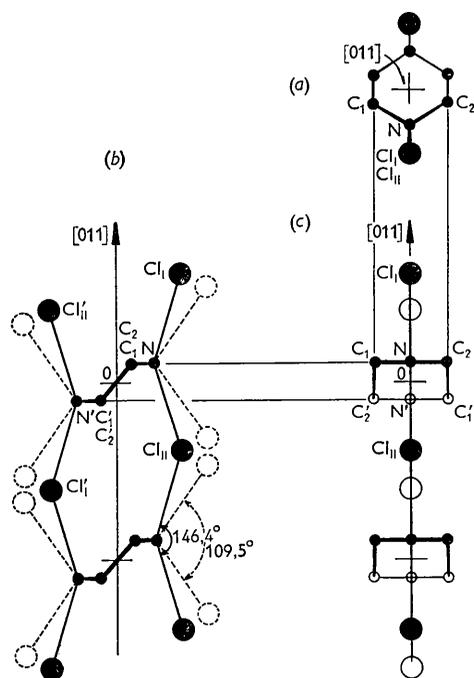


Fig. 6. Fragment d'une chaîne de molécules de bichlorhydrate de pipérazine (Schématique: chaîne non déformée, de symétrie $2/m$). (a) Projection suivant l'axe $[011]$. (b) Projection suivant l'axe binaire. (c) Projection suivant une direction perpendiculaire aux deux précédentes.

chaînes de molécules dirigées dans la direction $[011]$ et dans lesquelles chaque molécule de pipérazine est séparée de la suivante par deux atomes de chlore.

Par suite de la présence des axes binaires, les mêmes chaînes se retrouvent au niveau $x = \frac{1}{2}$, dirigées dans la direction $[01\bar{1}]$ (Fig. 8(a), couche B).

Elles peuvent être considérées comme produites par la polymérisation des molécules de chlorhydrate. Leur structure est différente de celles du chlorhydrate de pipéridine. Elles ont en effet les caractéristiques suivantes (Fig. 6):

1) Dans une chaîne (couche A) les molécules sont parallèles, se déduisant les unes des autres par la translation $\frac{1}{2}(b+c)$ parallèle à la rangée $[011]$, alors que celles de pipéridine alternent de part et d'autre de la chaîne.

2) Une chaîne est formée par une double rangée de liaisons N-H-Cl... et N'-H'-Cl'... Chaque molécule de pipérazine est fixée par ses deux extrémités N et N' et forme un pont entre ces deux rangées.

3) Les angles $Cl_I N Cl_{II}$ ($146,4^\circ$) sont plus grands que dans le pipéridine ($108,4^\circ$).

4) Une telle structure devrait appartenir à la symétrie $2/m$. Or le plan de symétrie passant par les atomes de chlore et d'azote n'est pas conservé par suite de déformations de la chaîne provenant d'une rotation des molécules de pipérazine.

Pour chaque molécule cette rotation peut se décomposer en deux rotations successives:

Tableau 2 (cont.)

$h \setminus l$	$\bar{9}$	$\bar{7}$	$\bar{5}$	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	3	5	7	9
0						-30,0 26,0	39,2 44,4	-29,5 30,1	30,6 33,0	-8,1 6,2
1	7,6 3,3	4,2 13,8	2,0 4,6	21,8 20,7	7,4 6,0	-7,0 6,9	-6,4 4,2	-2,0 8,5	-5,4 4,1	10,6 16,5
2	-26,6 24,1	0,2 3,8	22,3 24,5	-47,7 44,7	38,9 36,8	-22,4 15,6	32,3 32,1	34,7 32,2	-22,8 20,5	
3	-5,6 3,7	1,5 7,8	6,1 13,2	3,7 3,4	5,1 5,5	14,2 12,9	0,7 6,6	5,2 13,8	14,5 7,6	
4	12,9 10,3	-36,3 37,6	21,3 24,0	-0,3 2,9	-18,0 15,9	68,3 61,6	-16,6 12,1	25,1 26,0	-2,4 2,5	
5	7,7 14,1	7,3 2,9	25,0 18,0	12,6 15,2	5,0 2,6	-8,1 2,8	0,1 2,9	-3,1 3,5	9,6 16,8	
6	-11,8 9,5	33,5 33,3	-30,7 27,5	44,7 43,3	4,4 5,6	13,5 13,6	30,8 28,0	-38,1 33,9	21,0 16,9	
7	3,1 6,1	9,2 17,1	2,2 2,3	2,9 2,3	-12,2 11,3	0,1 2,8	0,3 2,7	10,8 2,8		
8	-12,6 9,9	15,1 17,3	14,4 16,3	-29,1 27,3	47,0 54,7	-27,4 18,6	-1,6 2,1	4,3 1,6		
9		13,6 2,9	6,4 12,9	-0,3 4,1	11,3 9,5	-6,3 3,7	-8,5 12,9	0,8 6,9		
10		-29,8 36,6	10,3 16,3	-4,2 3,5	-15,7 14,0	23,8 21,9	-29,3 28,9			$k=5$
11			2,4 3,0	-2,6 2,8	7,3 2,6	-8,8 4,3				

l'une autour de l'axe [011] de la chaîne,

l'autre autour d'un axe passant par l'atome d'azote et contenu dans le plan NC_1C_2 .

La première a pour effet d'incliner le plan des atomes d'azote (Fig. 7) de $5,5^\circ$ par rapport au plan des atomes de chlore ce qui fait augmenter les angles $Cl_{I(II)}NC_1$ et diminuer les angles $Cl_{I(II)}NC_2$.

La seconde a pour effet d'écarter de $9,2^\circ$ la normale au plan NC_1C_2 de la direction [011]. La direction de

l'axe de rotation dans le plan NC_1C_2 est très proche de la direction NC_2 : en effet les angles $Cl_{I(II)}NC_2$ sont peu différents ($92,5^\circ$ et $98,2^\circ$, Fig. 5), tandis que la différence entre les angles $Cl_{I(II)}NC_1$ ($95,8^\circ$ et $109,5^\circ$) est plus marquée. Cet axe est en dehors de l'angle C_1NC_2 et le sens de rotation est tel que le plan moyen de la molécule de pipérazine tend à se rapprocher du plan perpendiculaire à la rangée [011]. Par suite les angles $Cl_I NC_{1(2)}$ sont inférieurs aux angles $Cl_{II} NC_{1(2)}$.

Tableau 2 (cont.)

$h \setminus l$	$\bar{8}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$	$\bar{2}$	0	2	4	6	8
0					-62,7 50,4	13,5 14,4	-9,4 14,4	-6,3 3,1	16,9 11,4
1		16,7 17,4	0,8 4,5	-8,2 4,4	-8,9 3,7	26,7 15,2	-0,8 4,2	13,8 3,9	12,5 15,9
2	-28,9 24,3	25,9 28,5	-31,3 26,4	-16,2 18,4	2,6 4,6	-25,4 15,7	41,2 42,6	-18,9 23,8	
3		-2,3 4,6	24,6 26,0	-4,4 4,6	-4,4 4,5	-10,2 8,7	13,1 14,5	-11,3 3,7	
4		-18,1 22,1	23,9 25,4	-40,2 40,6	25,0 30,8	14,4 10,4	-15,4 11,8	14,5 13,0	
5	7,8 14,8	4,9 3,6	-8,8 3,7	16,0 11,2	15,2 10,2	-6,2 3,5	1,1 3,2	11,7 15,3	
6	26,5 16,3	-2,7 3,0	-7,2 3,3	26,2 23,1	-21,1 13,1	27,0 28,9	-25,7 27,2		
7		19,9 30,7	7,2 2,3	7,2 10,5	-21,5 27,0	6,8 3,1	-12,4 4,6		$k=6$
8		31,8 29,7	-23,5 21,6	8,0 1,9	9,6 5,2	-36,4 26,3			
9		-4,4 2,4	19,7 20,8	-3,5 4,4	-5,4 3,4	-4,8 5,1			
10		-17,1 19,7	16,1 20,6	-26,8 28,3	7,7 7,2				
11			2,5 3,7	19,2 13,1	4,5 2,0				

$h \setminus l$	$\bar{5}$	$\bar{3}$	$\bar{1}$	1	3	5
0				-22,7 23,0	6,9 2,7	-12,6 10,5
1	26,5 15,4	-27,2 14,1	19,6 12,9	5,6 3,6	11,0 3,4	-16,3 9,9
2		-27,6 28,1	-2,8 4,0	-18,9 22,6	4,9 7,1	5,1 0,0
3		0,8 3,7	-35,2 23,0	-21,2 12,4	20,8 12,9	
4		-8,6 3,2	-15,0 16,3	18,8 16,6	-10,2 11,3	
5	-31,1 23,0	6,1 2,9	6,2 2,7	11,3 2,9	-27,1 19,8	
6	-12,7 8,3	6,9 2,3	-5,5 2,5			
7		-23,9 15,7	23,3 15,1	7,0 2,0		$k=7$
8		-13,2 8,6	13,1 6,7			

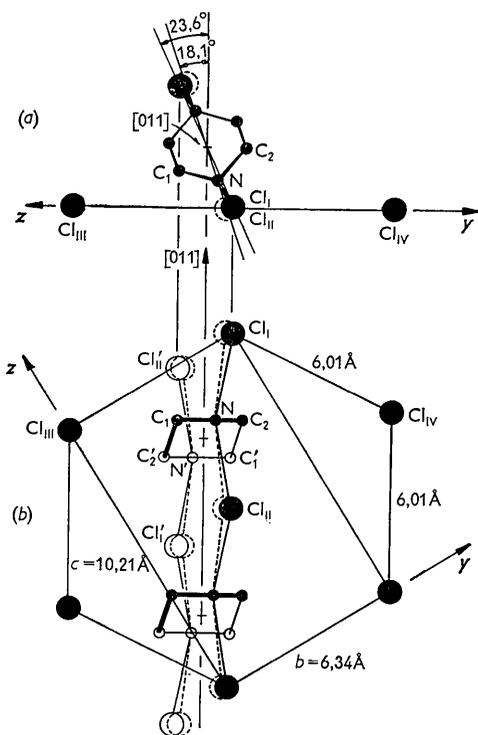


Fig. 7. Orientation d'une chaîne de molécules de bichlorhydrate de pipérazine dans la couche *A*. (Demi schématique: la deuxième déformation de la chaîne, produite par la rotation des molécules autour d'axes situés dans les plans NC_1C_2 , n'est pas indiquée). (a) Projection suivant l'axe $[011]$. (b) Projection orthogonale sur le plan de la couche. Les deux chaînes voisines sont représentées chacune par deux de leurs atomes de chlore. En traits interrompus: atomes de chlore de molécules qui auraient conservé la symétrie $2/m$ (chaîne non déformée).

3° Assemblage des chaînes en couches parallèles au plan (100) (Fig. 7, 8)

Les doubles chaînes s'assemblent en couches parallèles au plan (100) (couches *A* en $x=0$, couches *B* en $x=\frac{1}{2}$) de façon également dissymétrique de telle sorte que le plan de leurs atomes d'azote n'est pas perpendiculaire au plan (100) mais tourne de $18,1^\circ$ autour de l'axe $[011]$ (Fig. 7) ou $[0\bar{1}1]$.

Cet assemblage est compact (Fig. 8(b)): les molécules de pipérazine, qui forment des renflements le long des chaînes, viennent se loger dans les rétrécissements que présentent les chaînes voisines entre deux renflements consécutifs. Il en résulte qu'elles se trouvent situées aux nœuds d'un réseau plan d'hexagones centrés.

Chaque couche peut être considérée comme formée de deux demi-couches se déduisant l'une de l'autre par l'opération des centres de symétrie (région positive et région négative du plan $x=0$).

Dans une demi-couche les molécules de pipérazine d'une chaîne forment des liaisons de Van der Waals avec les atomes de chlore d'une des deux chaînes

voisines par l'intermédiaire de leur atome C_1 . Inversement les atomes de chlore sont au contact des molécules de pipérazine de l'autre chaîne ($Cl_{III}-C_1=3,74 \text{ \AA}$).

On retrouve les mêmes liaisons dans la demi-couche symétrique.

Une deuxième série de liaisons et de leurs symétriques est assurée par les atomes C_2 et C'_2 ($C_2-C'_2=3,58 \text{ \AA}$).

4° Empilement des couches dans la direction de l'axe *a* (Fig. 8, 9)

L'empilement d'un tel système de couches sur les deux faces desquelles les ions de chlore chargés négativement font saillie, est réalisé, semble-t-il, malgré la présence de forces électrostatiques de répulsion, grâce à l'interposition de molécules d'eau.

Celles-ci se trouvent sur les axes binaires (Fig. 8). La distance de l'atome d'oxygène à l'atome d'azote de la molécule voisine est courte: $3,19 \text{ \AA}$, mais supérieure à la somme des rayons de Van der Waals ($1,5 + 1,4 = 2,9 \text{ \AA}$).

Il est difficile d'affirmer qu'il existe une liaison 'hydrogène' entre l'atome d'oxygène et l'atome d'azote. En effet, d'après Donohue (1952) la plus longue liaison $N-H-O$ connue est de $3,17 \text{ \AA}$ (dans l'hydroxyproline) et quatre seulement atteignent ou dépassent $3,10 \text{ \AA}$. D'autre part l'angle N_AON_B étant de $86,1^\circ$ (Fig. 9) la direction théorique de la liaison $O-H$ est sensiblement différente de celle de la droite joignant les atomes d'oxygène et d'azote; elle s'en écarte d'environ 10° . Cependant l'allongement du cristal très prononcé suivant l'axe *a* semble indiquer qu'il existe de fortes liaisons dans cette direction.

On peut interpréter la structure de ce cristal de la façon suivante:

La molécule d'eau (située sur un axe binaire) est placée à peu près à égales distances de trois atomes de chlore de la couche *A* (Fig. 8, 9: $3,49 \text{ \AA}$; $3,60 \text{ \AA}$; $4,05 \text{ \AA}$). Ces derniers forment dans le plan $x=0,164$ un réseau d'hexagones presque réguliers ($Cl_I-Cl_{II}=Cl_{II}-Cl_{III}=6,01 \text{ \AA}$; $Cl_{II}-Cl_{IV}=6,34 \text{ \AA}$). La position de l'axe binaire est telle que les atomes de chlore de la couche *B* (Fig. 9: Cl_V) viennent se placer comme les atomes de la couche *B* d'un empilement hexagonal compact ($Cl_I-Cl_V=Cl_{III}-Cl_V=4,38 \text{ \AA}$; $Cl_{II}-Cl_V=4,07 \text{ \AA}$). Les molécules d'eau en occupent donc les positions *C*: elles se trouvent à l'intérieur d'octaèdres très aplatis dont les sommets sont occupés par trois atomes de chlore de la couche *A* et les trois atomes de la couche *B* s'en déduisant par l'opération de l'axe binaire.

Par suite du type hexagonal de cet assemblage la direction des chaînes *A* fait avec celle des chaînes *B* un angle de 64° , voisin de l'angle du triangle équilatéral. Le rapport c/a d'un réseau hexagonal construit de façon identique à l'assemblage des deux couches d'atomes de chlore serait égal à environ $0,7$.

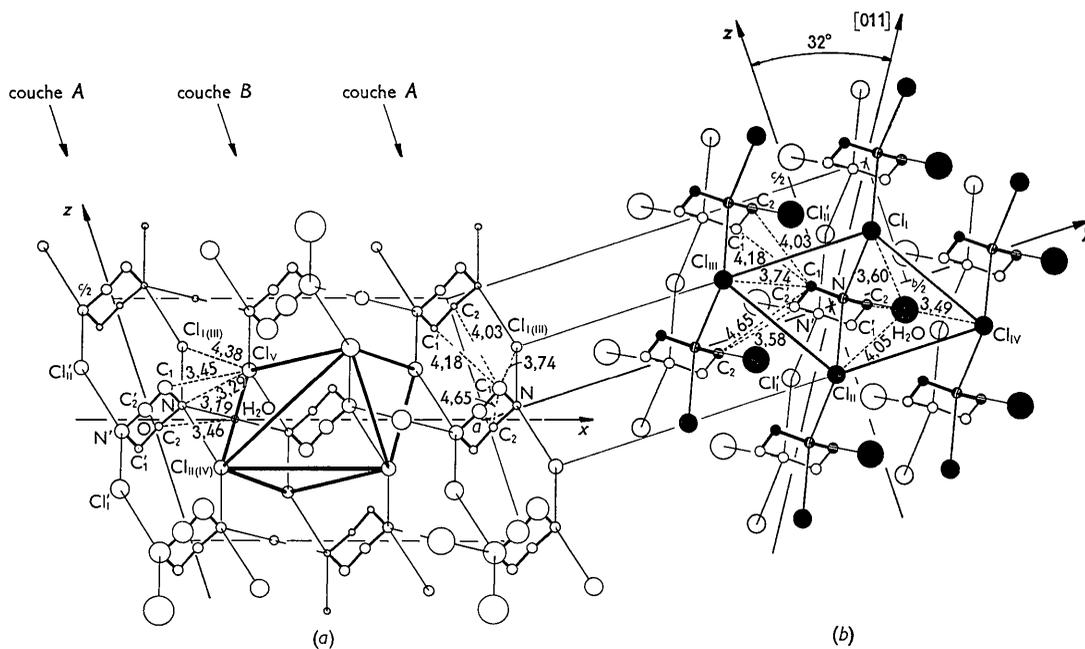


Fig. 8. (a) Projection de la structure suivant l'axe b . Les chaînes de molécules se projettent le long des droites $x=0$ (couche A) et $x=\frac{1}{2}$ (couche B). L'octaèdre formé par les atomes de chlore correspondant à la molécule située en $\frac{1}{2}, 0, 0$, est représenté en traits épais. (b) Projection orthogonale des molécules de la couche A sur le plan (100). En traits épais: liaisons interatomiques de la région positive ($x > 0$) du plan $x=0$. En traits fins: liaisons interatomiques de la région négative. Les longueurs sont données en Angströms.

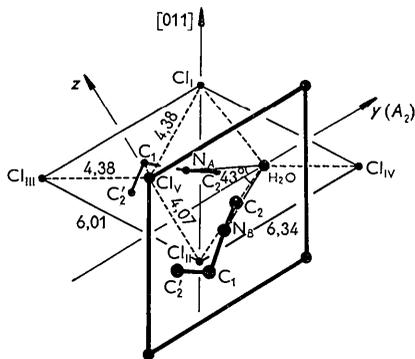


Fig. 9. Relations entre les couches A (traits fins) et B (traits épais). La disposition est la même que dans la Fig. 8(b). L'atome de chlore Cl_V de la couche B vient se placer approximativement à égales distances des atomes Cl_I, Cl_{II}, Cl_{III} de la couche A.

L'augmentation de l'angle Cl_INCl_{II} (146°) par rapport à la valeur tétraédrique est probablement la conséquence des répulsions entre les atomes de chlore des deux couches.

La déformation et la rotation des chaînes peuvent être considérées comme provenant du rapprochement entre l'atome Cl_V (Fig. 9: couche B) et les atomes N et C₁ (couche A). Ce rapprochement serait provoqué par des forces de type ionique entre les atomes d'azote (chargés positivement) et les atomes de chlore Cl_V (chargés négativement). Une remarque analogue a pu être formulée au sujet de l'empilement des couches

observées dans les chlorhydrates de triméthylaminoxyde et de pipéridine (Rérat, 1960a, b).

Enfin, la disposition des atomes de chlore autour de l'atome d'azote est d'un type classique (Fig. 9: N_A):

Autour de cet atome les liaisons forment entre elles des angles voisins de 109,5° (deux liaisons covalentes, avec C₁ et C₂, deux liaisons 'hydrogène', avec Cl_I et Cl_{II}). Un troisième atome de chlore (Cl_V) vient se placer dans le prolongement de la liaison N-C₂, à peu près à égales distances des liaisons N-Cl_I, N-Cl_{II} et N-C₁, à l'intérieur de la cavité de symétrie presque ternaire ainsi délimitée.

Il semble que la valeur élevée de l'angle que forment entre elles les liaisons covalentes N-C (110,6°) peut être attribuée, comme dans la pipéridine (112,3°) et le triméthylaminoxyde (111,8°) à la répulsion exercée par les atomes de chlore (Cl_I et Cl_{II}) dont le volume est important, sur les deux atomes de carbone (C₁ et C₂).

Références

- COCHRAN, W. (1948). *J. Sci. Instrum.* **25**, 253.
 DONOHUE, J. (1952). *J. Phys. Chem.* **56**, 502.
 ELLER, G. VON (1955). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **78**, 157.
 FRIEDLANDER, P. H., LOVE, W. & SAYRE, D. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 732.
 GAY, R. (1954). *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* **77**, 1330.
 LIPSON, H. & PINNOCK, P. R. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 172.
 MAJERT & SCHMIDT (1890). *Ber.* **23**, 3720.
 RÉRAT, C. (1960a). *Acta Cryst.* **13**, 63.
 RÉRAT, C. (1960b). *Acta Cryst.* **13**, 72.
 WOLFFSON, M. M. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 804.