

Etude calorimétrique et structure cristalline du putrescinium monohydrogénomonophosphate dihydrate $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

SLAHEDDINE KAMOUN

Laboratoire de l'Etat Solide, Département de Chimie, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, 3038 Sfax, Tunisie

ET AMOR JOUINI

Laboratoire de l'Etat Solide, Département de Chimie Faculté des Sciences de Monastir, 5000 Monastir, Tunisie

Received March 12, 1990; in revised form May 29, 1990

Chemical preparation, calorimetric studies, and crystal structure are given for a new monophosphate. The putrescinium monohydrogen monophosphate dihydrate salt is monoclinic with the unit cell dimensions $a = 6.541(1) \text{ \AA}$, $b = 16.648(3) \text{ \AA}$, $c = 9.175(1) \text{ \AA}$, $\beta = 95.74(1)^\circ$, $V = 994.1(5) \text{ \AA}^3$, $D_m = 1.498 \text{ Mgm}^{-3}$, $D_x = 1.484 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu = 2.732 \text{ mm}^{-1}$, space group $P2_1/c$ with $Z = 4$. The structure was solved by the Patterson method and refined to a final value of 0.046 for 1732 observed independent reflections. The structure shows a layer arrangement perpendicular to the \vec{c} axis: planes of the $[\text{HPO}_4]^{2-}$ tetrahedra alternate with planes of the $[(\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ dication. The zeolitic water molecules are located between these planes separated by a distance of 2.294 \AA . The monohydrogen phosphate group is roughly tetrahedral with the symmetry $3m$. The P–O distances in this group range from 1.495(2) to 1.592(2) \AA . The amino groups of putrescine are protonated. The putrescinium dication has an extensive all-*trans* configuration with a noncrystallographic inversion center. The cohesion and the stability of the atomic arrangement result from three kinds of hydrogen bonds, N–H \cdots O, P–OH \cdots O(w), and O(W)–H \cdots O. The differential scanning calorimetric study shows that the dehydration of this salt occurs in two steps respectively at 105 and 121°C with a loss of one water molecule per step. The anhydrous salt undergoes four phase transitions respectively at temperatures of 133, 143, 159, and 165°C. © 1990 Academic Press, Inc.

I. Introduction

La putrescine est une diamine présente dans les cellules prokaryotiques et eukaryotiques et joue un rôle très important dans les processus biologiques comme agent stabilisant de la conformation des acides nucléiques. L'étude de l'interaction de cette molécule avec l'acide monophosphorique a déjà conduit au phosphate organique $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (1, 2).

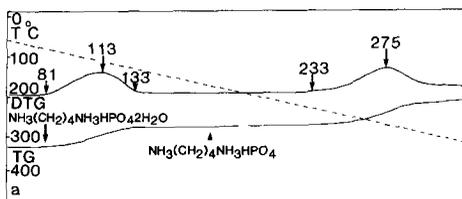
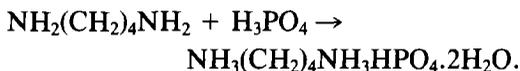
L'analyse bibliographique montre que les matériaux qui résultent, d'une manière générale, de l'interaction des diamines aliphatiques $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ou $n > 1$ avec H_3PO_4 peuvent être classés en deux catégories selon l'acidité de l'anion phosphate ($[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ou $[\text{HPO}_4]^{2-}$). On peut citer $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (3), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (1, 2), pour les monophosphates monobasiques, et, $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3 \cdot \text{HPO}_4$ (4), $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3 \cdot \text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

(5) pour les monophosphates dibasiques. Notons qu'aucun complexe contenant l'anion tribasique (PO_4^{3-}) n'est observé; en revanche l'anion monobasique en milieu très acide peut conduire à des complexes mixtes cristallisant avec des molécules d'acide phosphorique H_3PO_4 . Le composé $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (6) est le seul rencontré avec les diamines aliphatiques. La structure cristalline du sel monobasique $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ a été déterminée par Takusagawa (1, 2). Le présent travail concerne l'étude du sel dibasique $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nous décrivons sa préparation chimique, ses caractéristiques cristallographiques et calorimétriques ainsi que sa structure cristalline.

II. Cristallochimie

II. 1. Préparation et analyse chimique

La préparation du putrescinium monohydrogénomonophosphate dihydrate se fait par mélange dans des proportions stoechiométriques d'une solution d'acide monophosphorique et de putrescine en milieu aqueux suivant la réaction:



La solution obtenue peut être traitée de deux manières différentes, soit évaporée lentement à température ambiante, soit additionnée d'alcool éthylique (vol./vol.). Dans le premier cas, on obtient des monocristaux transparents, sous forme de plaquettes de taille suffisante pour une étude structurale. Dans le second cas, on aboutit à un produit huileux, qui abandonné quelques jours à température ambiante, donne naissance à de gros cristaux pouvant atteindre des dimensions de $5 \times 5 \times 2$ mm de côté. Les monocristaux du putrescinium monohydrogénomonophosphate dihydrate sont stables à l'air dans les conditions ambiantes. L'analyse chimique du phosphore contenu dans ce sel a été réalisée par absorptiométrie à la longueur d'onde de 445 nm. Celle des protons du cation putrescinium et de l'anion monohydrogénomonophosphate a été effectuée par protométrie volumétrique (7).

II.2. Caractéristiques thermogravimétrique et calorimétrique

L'analyse par thermogravimétrie montre que le sel étudié cristallise avec deux molécules d'eau. Ces dernières quittent le réseau dans un large domaine de température allant de 81 à 133°C (cf. figure 1a). Le maximum du pic se situe à $(113 \pm 2^\circ\text{C})$. En revanche, étudié par D.S.C. (Mettler), le dé-

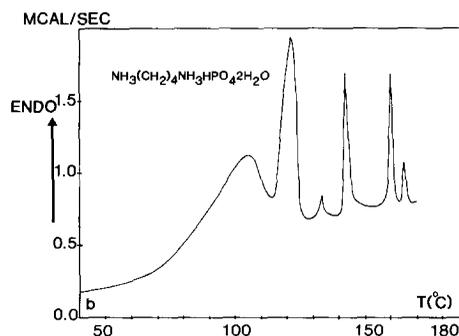


FIG. 1. (a) Courbe d'analyse thermogravimétrique de $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (b) Courbe d'analyse thermique différentielle de $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

part des deux molécules d'eau du putrescine monohydrogénomonophosphate dihydrate a lieu en deux étapes respectivement à 105°C et à 121°C correspondant chacune au départ d'une molécule d'eau et confirmé par perte au feu à 110°C et à 125°C. La figure 1b représente le thermogramme, de ce sel, obtenu dans les conditions opératoires suivantes: vitesse de balayage 20°C/mn, domaine de balayage 40–170°C, poids moyen d'échantillon 4,5 mg en cellule sertie. Outre les deux modes larges relatifs à la déshydratation de ce sel, une série de quatre pics à 133, 143, 159 et 165°C est observée. Ces derniers pics correspondent à des transitions de phase à haute température du putrescine monohydrogénomonophosphate anhydre. Les enthalpies moyennes calculées à partir des aires des différents pics relevés sur la figure 1b sont 5,240 kJ.mol⁻¹ et 4,370kJ.mol⁻¹ pour les deux modes de déshydratation et 0,265 kJ.mol⁻¹, 1,625 kJ.mol⁻¹, 1,070 kJ.mol⁻¹ et 0,290 kJ.mol⁻¹ pour les quatre transitions de phase du sel anhydre. Au delà de 233°C, le sel commence à se dégrader pour aboutir à la destruction totale de sa structure à (275 ± 2°C). La nature des produits de décomposition n'a pas encore été étudiée.

II.3. Caractéristiques cristallographiques

Les spectres d'oscillation et de Weissenberg obtenus avec le rayonnement Cu(Kα₁, α₂) montrent une maille monoclinique dont les dimensions, après affinement, sont a = 6,541(1) Å, b = 16,648(3) Å, c = 9.175(1) Å, β = 95,74(1)°. Ces paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés, à partir des données angulaires relevées sur le diagramme de diffraction de ce composé et rapportées dans le tableau I. Les conditions de non extinctions observées pour les cristaux NH₃(CH₂)₄NH₃HPO₄·2H₂O

0k0 n'existe qu'avec k = 2n

h0l n'existe qu'avec l = 2n

conduisent au groupe spatial P2₁/c.

TABLEAU I
DIAGRAMME DE POUDRE INDEXE DE
NH₃(CH₂)₄NH₃HPO₄·2H₂O

| h k l | d _{obsd} | d _{calcd} | I ^a | h k l | d _{obsd} | d _{calcd} | I ^a |
|-------|-------------------|--------------------|----------------|-------|-------------------|--------------------|----------------|
| 0 2 0 | 8,34 | 8,33 | 83 | 1 3 2 | 3,004 | 3,004 | 28 |
| 0 2 1 | 6,15 | 6,15 | 88 | 1 5 0 | 2,964 | 2,964 | 18 |
| 1 1 1 | 5,28 | 5,28 | 52 | 2 2 1 | | 2,960 | |
| 1 2 0 | 5,13 | 5,13 | 7 | 2 1 1 | 2,926 | 2,926 | 7 |
| 1 1 1 | 4,84 | 4,85 | 30 | 0 2 3 | 2,858 | 2,858 | 21 |
| 1 2 1 | 4,32 | 4,33 | 6 | 1 5 1 | | 2,857 | |
| 1 3 0 | 4,22 | 4,22 | 57 | 1 4 2 | 2,828 | 2,827 | 29 |
| 0 4 0 | 4,16 | 4,16 | 17 | 1 1 3 | | 2,827 | |
| 0 2 2 | 4,00 | 4,00 | 39 | 2 3 0 | 2,807 | 2,807 | 14 |
| 1 0 2 | 3,928 | 3,926 | 8 | 2 2 1 | | 2,800 | |
| 1 1 2 | 3,821 | 3,821 | 90 | 2 0 2 | 2,784 | 2,785 | 25 |
| 0 4 1 | 3,788 | 3,787 | 88 | 1 5 1 | | 2,782 | |
| 1 0 2 | 3,574 | 3,573 | 45 | 0 6 1 | 2,655 | 2,655 | 18 |
| 0 3 2 | 3,525 | 3,525 | 16 | 1 3 3 | 2,620 | 2,623 | 6 |
| 1 1 2 | 3,493 | 3,493 | 35 | 2 3 1 | | 2,620 | |
| 2 0 0 | 3,255 | 3,254 | 100 | 2 4 0 | 2,564 | 2,564 | 19 |
| 2 1 0 | 3,194 | 3,194 | 41 | 1 3 3 | 2,540 | 2,548 | 7 |
| 2 1 1 | 3,112 | 3,111 | 5 | 1 5 2 | | 2,540 | |
| 0 4 2 | 3,075 | 3,075 | 6 | 2 3 2 | 2,490 | 2,489 | 8 |
| 2 4 1 | 2,419 | 2,419 | 3 | 1 6 1 | | 2,484 | |
| 1 3 3 | 2,396 | 2,396 | 2 | 0 4 3 | 2,457 | 2,457 | 4 |
| 2 3 2 | 2,303 | 2,304 | 5 | 1 5 2 | | 2,436 | |
| 0 7 0 | | 2,302 | | 1 6 1 | 2,434 | | |
| 1 6 2 | 2,266 | 2,266 | 41 | 1 8 1 | 1,925 | 1,925 | 6 |
| 0 1 4 | 2,240 | 2,261 | 5 | 0 8 2 | 1,894 | 1,894 | 3 |
| 0 5 3 | | 2,246 | | 2 4 3 | 1,889 | | |
| 1 4 3 | 2,201 | 2,240 | 6 | 3 0 2 | 1,888 | 1,888 | 4 |
| 1 1 4 | | 2,205 | | 0 5 4 | 1,888 | | |
| 0 2 4 | 2,201 | 2,201 | 4 | 2 7 1 | 1,857 | 1,857 | 4 |
| 1 6 2 | 2,191 | 2,216 | 14 | 2 3 4 | 1,850 | 1,851 | 4 |
| 2 6 0 | | 2,111 | | 1 8 2 | 1,839 | | |
| 0 3 4 | 2,074 | 2,111 | 3 | 3 4 2 | 1,832 | 1,832 | 4 |
| 1 1 4 | | 2,073 | | 1 7 3 | 1,831 | | |
| 2 5 2 | 2,016 | 2,016 | 4 | 3 5 0 | 1,818 | 1,818 | 8 |
| 3 3 1 | | 2,013 | | 0 1 5 | | 1,815 | |
| 1 8 0 | 1,980 | 1,982 | 10 | 0 9 1 | 1,815 | 1,813 | 8 |
| 3 2 2 | | 1,981 | | 3 5 1 | 1,812 | | |
| 2 3 3 | 1,980 | 1,980 | 3 | 3 2 3 | 1,812 | 1,812 | 8 |
| 1 7 2 | | 1,980 | | 1 8 2 | 1,798 | | |
| | | | | 1 1 5 | 1,798 | 1,795 | 8 |
| | | | | 2 6 3 | 1,790 | 1,790 | |

^a Hauteurs relatives des pics au dessus du fond continu.

La mesure de la densité de ce sel a été effectuée à la température ambiante par pycnométrie; le liquide étant le bromobenzène. La valeur moyenne mesurée D_m =

1,498 Mgm^{-3} est en bon accord avec celle calculée $D_x = 1,484 \text{Mgm}^{-3}$. La maille élémentaire renferme quatre unités formulaires de $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le tableau I fournit le diagramme de diffraction indexé du putrescine monohydrogénomonophosphate dihydrate. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon tournant (montage en réflexion) à la longueur $K\alpha$ du cobalt à l'aide d'un diffractomètre automatique à deux cercles (STOE/CSS) avec une largeur de pas de $0,04^\circ$ en 2θ et un temps de comptage de 30 secondes sur chaque pas. Les intensités reportées dans ce tableau sont les hauteurs relatives des pics au dessus du fond continu.

III. Structure cristalline

III.1. Conditions expérimentales

Le cristal utilisé pour la collecte des données à une forme parallélépipédique de dimensions $0,15 \times 0,15 \times 0,18 \text{mm}^3$. La variation des intensités et des positions des trois raies de référence (132, 113, $\bar{1}13$) mesurées toutes les deux heures est négligeable. La correction de Lorentz-polarisation a été faite, mais en raison de la petite taille du cristal et de l'absence d'atome lourd dans la formule, aucune correction d'absorption n'a été effectuée. Les caractéristiques d'enregistrement et de traitement des intensités sont données dans le tableau II. La structure a été déterminée par exploitation de la fonction de Patterson et synthèses de Fourier successives. Les intensités des 2036 réflexions mesurées ont été pondérées par un coefficient $\omega = [\sigma(I)^2 + (0,051^2)^2]^{1/2}$. La fonction $\Sigma\omega(|F_0| - |F_c|)^2$ étant uniformément distribuée dans $|F_0|$, a été minimisée. Les derniers cycles d'affinements par moindres carrés à matrices complètes sont effectués à l'aide de 1732 raies retenues correspondant à $F_0 > 2\sigma F$. Les facteurs de diffusion et les coefficients de dispersion f' et f'' sont relevés des Tables

TABLEAU II
CARACTERISTIQUES D'ENREGISTREMENT ET DE
TRAITEMENT DES INTENSITIES

| | |
|--|--|
| Caractéristiques cristallographiques | $a = 6,541(1) \text{ \AA}$ $b = 16,648(3) \text{ \AA}$ $c = 9,175(1) \text{ \AA}$ $\beta = 95,74(1)^\circ$ $Z = 4$ |
| Volume de la maille | $V = 994,1(5) \text{ \AA}^3$ |
| Groupe d'espace | $P2_1/c$ |
| Diffractomètre | Philips PW1100 |
| Monochromateur | Graphite |
| Longueur d'onde (\AA) | $M\alpha K\alpha = 0,71073$ |
| Type de balayage | ω |
| Vitesse de balayage ($^\circ/\text{sec}$) | 0,03 |
| Temps de mesure du fond continu (sec) | 10 |
| Domaine de balayage ($^\circ$) | $1,2 + 0,2 \tan \theta$ |
| Domaine de mesure | 3 à 30 |
| Réflexions de référence | 132, 113, 113 |
| Nombre de réflexions mesurées | 2036 (+h, k, l) |
| $h_{\text{max}}, k_{\text{max}}, l_{\text{max}}$ | 9, 23, 12 |
| Nombre de réflexions retenues | 1732 |
| Critère de sélection | $F_0 > 2\sigma F$ |
| Facteurs de reliabilité finale | $R = 0,046$ $R_w = 0,049$ |
| $\mu(\text{mm}^{-1})$ | 2,732 |
| Coefficient de pondération des intensités mesurées | $\omega = (\sigma(I)^2 + (0,051^2)^2)^{1/2}$ |

Internationales de Cristallographie (8). Les programmes S.D.P. (9) installés sur PDP 11/34 ont été utilisés pour le calcul. Une série de "Fourier différence" permet de localiser la totalité des atomes d'hydrogène qui sont inclus dans le calcul du facteur de structure. Les paramètres des deux atomes d'hydrogène de la molécule $\text{O}(\text{W}2)$ sont fixés aux derniers cycles d'affinement: Le nombre de réflexions par paramètre est égal à 9.

L'affinement des coordonnées atomiques, avec des facteurs isotropes pour les atomes d'hydrogène et des facteurs anisotropes pour le reste des atomes, conduit à une valeur finale du facteur de reliabilité $R = \Sigma(|F_0| - |F_c|) / \Sigma|F_0| = 0,046$, ($R_w = 0,049$).

III.2. Discussion

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope de $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont rassemblés dans le tableau III, les facteurs de température anisotrope dans le tableau IV. La

TABLEAU III
 COORDONNEES ATOMIQUES FINALES ET
 COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE

| Atomes | $x(\sigma)$ | $y(\sigma)$ | $z(\sigma)$ | $B_{\text{eq}}(\sigma^2)$ |
|--------|-------------|-------------|-------------|---------------------------|
| P | 0,2047(1) | 0,42637(4) | 0,24331(8) | 1,482(9) |
| O(1) | 0,0029(3) | 0,4664(1) | 0,1942(2) | 2,41(4) |
| O(2) | 0,6133(3) | 0,5251(1) | 0,7948(2) | 2,26(3) |
| O(3) | 0,2081(4) | 0,1548(1) | 0,6518(3) | 2,70(4) |
| O(4) | 0,2232(4) | 0,4038(1) | 0,4018(2) | 2,44(4) |
| O(W1) | 0,1759(5) | 0,1044(2) | 0,3862(3) | 4,47(5) |
| O(W2) | 0,247(5) | 0,3187(1) | 0,6468(3) | 3,99(5) |
| N(1) | 0,8745(4) | 0,4077(1) | 0,0039(3) | 1,92(4) |
| N(2) | 0,7292(4) | 0,4635(1) | 0,4125(3) | 1,89(4) |
| C(1) | 0,6831(5) | 0,1679(2) | 0,4128(4) | 2,31(5) |
| C(2) | 0,7079(5) | 0,2589(2) | 0,0079(3) | 2,15(5) |
| C(3) | 0,7158(5) | 0,3162(2) | 0,4148(4) | 2,20(5) |
| C(4) | 0,7317(5) | 0,1086(2) | 0,0058(3) | 2,02(5) |
| H(1N1) | 0,571(6) | 0,090(2) | 0,553(4) | 3,8(9) ^a |
| H(2N1) | 0,656(6) | 0,447(6) | 0,933(4) | 3,6(9) ^a |
| H(3N1) | 0,799(6) | 0,682(3) | 0,562(5) | 4,9(10) ^a |
| H(1N2) | 0,268(5) | 0,499(2) | 0,535(4) | 1,8(7) ^a |
| H(2N2) | 0,834(5) | 0,462(2) | 0,356(4) | 2,0(7) ^a |
| H(3N2) | 0,375(6) | 0,968(2) | 0,146(4) | 4,0(9) ^a |
| H(1C1) | 0,803(6) | 0,163(2) | 0,350(4) | 3,3(8) ^a |
| H(2C1) | 0,555(6) | 0,329(2) | 0,854(5) | 4,2(9) ^a |
| H(1C2) | 0,584(5) | 0,256(2) | 0,068(4) | 3,4(8) ^a |
| H(2C2) | 0,820(6) | 0,266(2) | 0,079(5) | 4,2(9) ^a |
| H(1C3) | 0,599(5) | 0,320(2) | 0,351(4) | 2,7(8) ^a |
| H(2C3) | 0,845(6) | 0,186(2) | 0,851(4) | 3,7(9) ^a |
| H(1C4) | 0,620(5) | 0,104(2) | 0,069(3) | 1,7(6) ^a |
| H(2C4) | 0,864(6) | 0,108(2) | 0,070(4) | 3,4(9) ^a |
| H(O3) | 0,190(6) | 0,355(2) | 0,078(4) | 3,7(9) ^a |
| H(1W1) | 0,082(0) | 0,062(0) | 0,359(0) | 2,9(0) ^a |
| H(2W1) | 0,207(0) | 0,125(0) | 0,305(0) | 3,2(0) ^a |
| H(1W2) | 0,243(5) | 0,172(2) | 0,075(4) | 2,5(7) ^a |
| H(2W2) | 0,245(5) | 0,229(2) | 0,164(4) | 3,7(9) ^a |

Note. B_{eq} (\AA^2) ou B_{iso} (\AA^2) de $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j \beta_{ij}$.

^a isotrope.

figure 2 représente la projection de la structure cristalline de ce sel sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) . On observe un arrangement en couches: les plans des groupements monohydrogénomophosphate alternent avec ceux des groupements organiques.

1. Géométrie des groupements monohydrogénomophosphate. Les groupements minéraux $[\text{HPO}_4]^{2-}$, présents sous forme

d'anion, sont situés sur des plans perpendiculaires à l'axe \vec{c} placés en $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$. Les distances et les angles de liaison décrivant ces groupements sont consignés dans le tableau V. Les valeurs extrêmes des liaisons P–O 1,495(2) et 1,592(2) Å sont voisines de celles observées dans $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\text{HPO}_4$ (5) et dans $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) la plus longue distance 1,592(2) Å est due à la localisation du proton sur l'oxygène O(3). La plus courte distance P–P: 5,543(2) Å est supérieure à celle observée dans $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3 \cdot \text{HPO}_4$: ceci contribue à l'individualisation des tétraèdres des groupements $[\text{HPO}_4]^{2-}$ dans l'édifice cristallin et à la non formation de clusters ou d'un arrangement en chaîne des groupements $[\text{HPO}_4^{2-}]$. Les valeurs moyennes calculées des indices de distorsion des différents angles et liaisons dans les tétraèdres PO_4 selon la méthode décrite par Bauer (10) sont: $\text{ID}(\text{PO}) = 0,0218$; $\text{ID}(\text{OPO}) = 0,0268$; $\text{ID}(\text{OO}) = 0,0036$. On note une forte distorsion des distances P–O par rapport à celles O–O: on pourra admettre en première approximation que le groupement monohydrogénomophosphate peut être décrit comme un arrangement régulier d'a-

 TABLEAU IV
 COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE
 ANISOTROPE $B_{ij} \times 10^3$

| Atomes | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| P | 1,64(2) | 1,19(2) | 1,62(2) | -0,02(2) | 0,15(1) | -0,02(2) |
| O(1) | 1,78(7) | 2,57(8) | 2,85(7) | 0,52(6) | 0,11(6) | 0,06(7) |
| O(2) | 1,78(6) | 2,42(7) | 2,54(7) | -0,40(6) | 0,00(5) | 0,60(6) |
| O(3) | 4,35(9) | 1,49(6) | 2,26(7) | -0,33(7) | 0,28(7) | 0,39(6) |
| O(4) | 3,48(8) | 2,15(7) | 1,67(6) | -0,26(6) | 0,18(6) | 0,02(6) |
| O(W1) | 7,6(1) | 3,60(9) | 2,19(8) | -2,70(9) | 0,62(8) | -0,12(7) |
| O(W2) | 7,7(1) | 2,03(8) | 2,24(7) | 0,18(9) | 0,59(9) | 0,16(7) |
| N(1) | 1,96(8) | 1,64(7) | 2,18(7) | 0,16(6) | 0,27(6) | 0,03(6) |
| N(2) | 1,92(8) | 1,69(7) | 2,08(7) | -0,02(7) | 0,28(6) | -0,31(7) |
| C(1) | 2,7(1) | 1,81(9) | 2,34(9) | -0,08(9) | 0,02(9) | 0,07(8) |
| C(2) | 2,54(9) | 1,74(9) | 2,11(9) | -0,07(8) | 0,01(8) | -0,03(8) |
| C(3) | 2,6(1) | 1,73(9) | 2,18(9) | 0,08(8) | 0,00(8) | -0,12(8) |
| C(4) | 2,4(1) | 1,73(9) | 1,92(8) | -0,23(8) | 0,26(8) | 0,00(8) |

Note. Les écarts standards sont donnés entre parenthèses. La formule utilisée pour le calcul est $T = \beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl$.

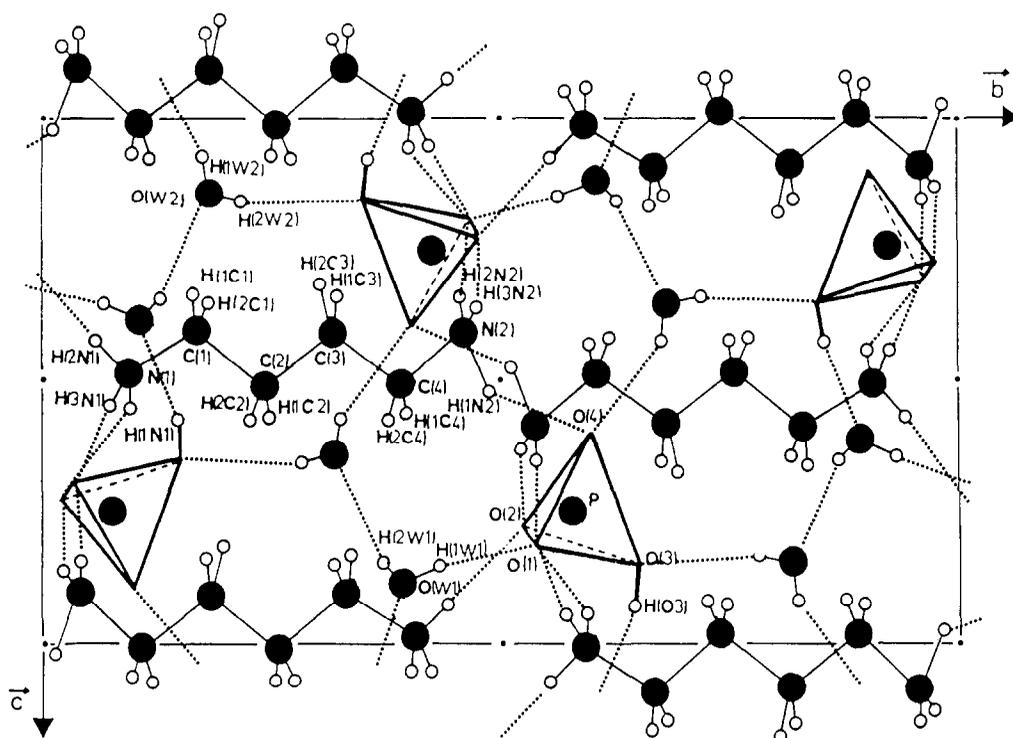


FIG. 2. Projection de la structure cristalline de $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur le plan (\vec{b}, \vec{c}) .

tomes d'oxygène avec un atome de phosphore déplacé du centre de gravité du tétraèdre PO_4 . Le tétraèdre PO_4 aurait pour symétrie locale $3m$ au lieu de la symétrie régulière $\bar{4}3m$ (10).

2. *Géométrie et coordination du groupement organique.* La protonation de la putrescine selon le protocole expérimental décrit précédemment conduit aux cations putrescinium où les deux azotes terminaux sont chargés positivement. Ces cations sont situés sur des plans perpendiculaires à l'axe \vec{c} placés en $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. Les groupements putrescinium, n'ayant aucune symétrie locale, se présentent sous forme de chaînes carbonées en zigzag et possèdent une configuration trans identique à celle observée dans $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{Cl}_2$ (11). En revanche dans le cas du sel monobasique $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2\text{PO}_4$ (1, 2), les groupements organiques sont centrosymétriques

et possèdent une configuration "gauche⁺ trans gauche⁻." Les distances et les angles de liaison décrivant le cation putrescinium du sel dibasique sont consignés dans le tableau V. Les valeurs moyennes calculées sont en bon accord avec celles relevées dans $\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3\text{Cl}_2$ (11). Chaque azote terminal du groupement $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]^{2+}$ partage au moyen de ces trois protons trois liaisons par pont hydrogène du type $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ avec les atomes d'oxygène de deux groupements $[\text{HPO}_4]^{2-}$, appartenant à deux plans successifs, formant ainsi un réseau tridimensionnel.

3. *Les molécules d'eau.* La maille élémentaire renferme huit molécules d'eau distribuées sur deux sites cristallographiques indépendants. Ces molécules, présentant des environnements différents, sont intercalées par paires entre les plans des groupements $[\text{HPO}_4]^{2-}$ et $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_4$

NH₃]²⁺. La distance entre ces plans est de 2,294 Å. Chaque molécule d'eau du type O(W1) engage d'une part le doublet de son oxygène O(W1) dans une liaison par pont hydrogène avec le proton acide du groupement [HPO₄]²⁻ et d'autre part ces deux protons dans deux liaisons hydrogène respectivement avec l'oxygène O(1) du groupement [HPO₄]²⁻ et l'oxygène O(W2) de la molécule d'eau O(W2). En revanche, chaque molécule d'eau du type O(W2) est

TABLEAU V

PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°) DANS NH₃(CH₂)₄NH₃HPO₄·2H₂O

| P | O(1) | Tétraèdre PO ₄ O(2) | O(3) | O(4) |
|---|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
| O(1) | <u>1,507(2)</u> | 112,5(1) | 106,0(1) | 112,7(1) |
| O(2) | 2,506(3) | <u>1,508(2)</u> | 106,2(1) | 111,8(1) |
| O(3) | 2,475(3) | 2,480(3) | <u>1,592(2)</u> | 107,2(1) |
| O(4) | 2,498(3) | 2,486(3) | 2,486(3) | <u>1,495(2)</u> |
| P-P : 5,543(2) Å | | P-O(3)-H(O3) = 108(3)° | | |
| O(3)-H(O3) : 0,70(4) Å | | | | |
| Groupement [NH ₃ (CH ₂) ₄ NH ₃] ²⁺ | | | | |
| N(1)-H(1N1) : 0,90(4) | H(1N1)-N(1)-H(2N1) : 107(4) | | | |
| N(1)-H(2N1) : 0,88(4) | H(1N1)-N(1)-H(3N1) : 105(4) | | | |
| N(1)-H(3N1) : 0,98(4) | H(2N1)-N(1)-H(3N1) : 109(4) | | | |
| N(2)-H(1N2) : 0,79(3) | H(1N2)-N(2)-H(2N2) : 114(3) | | | |
| N(2)-H(2N2) : 0,90(3) | H(1N2)-N(2)-H(3N2) : 107(4) | | | |
| N(2)-H(3N2) : 0,83(4) | H(2N2)-N(2)-H(3N2) : 105(4) | | | |
| C(1)-H(1C1) : 1,02(4) | H(1C1)-C(1)-H(2C1) : 112(3) | | | |
| C(1)-H(2C1) : 0,95(4) | | | | |
| C(2)-H(1C2) : 1,03(4) | H(1C2)-C(2)-H(2C2) : 104(3) | | | |
| C(2)-H(2C2) : 0,94(4) | | | | |
| C(3)-H(1C3) : 0,92(3) | H(1C3)-C(3)-H(2C3) : 107(3) | | | |
| C(3)-H(2C3) : 1,08(4) | | | | |
| C(4)-H(1C4) : 0,98(3) | H(1C4)-C(4)-H(2C4) : 108(3) | | | |
| C(4)-H(2C4) : 1,00(4) | | | | |
| N(1)-C(1) : 1,476(4) | N(1)-C(1)-C(2) : 113,6(3) | | | |
| C(1)-C(2) : 1,499(4) | C(1)-C(2)-C(3) : 110,5(3) | | | |
| C(2)-C(3) : 1,515(4) | C(2)-C(3)-C(4) : 112,2(3) | | | |
| C(3)-C(4) : 1,504(4) | C(3)-C(4)-N(2) : 111,2(2) | | | |
| C(4)-N(2) : 1,473(4) | | | | |
| Molécules d'eau | | | | |
| O(W1)-H(1W1) : 0,946(3) | H(1W1)-O(W1)-H(2W1) : 105,6(3) | | | |
| O(W1)-H(2W1) : 0,866(3) | | | | |
| O(W2)-H(1W2) : 0,67(3) | H(1W2)-O(W2)-H(2W2) : 114,2(4) | | | |
| O(W2)-H(2W2) : 0,82(4) | | | | |

Note. Les distances P-O (Å) sont soulignées, les angles O-P-O (°) sont indiqués dans les triangles supérieurs, les distances O-O dans les triangles inférieurs. Sont aussi données dans ce tableau: la plus courte distance P-P et l'angle de liaison P-O-H. Les écarts standards sont donnés entre parenthèses.

TABLEAU VI
CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES DES LIAISONS PAR PONT HYDROGENE DANS NH₃(CH₂)₄NH₃HPO₄·2H₂O

| | O-H N-H | H...O | O...O N...O | (O-H...O) (N-H...O) |
|---------------------|------------|----------|----------------|------------------------|
| N(1)-H(1N1)···O(2) | 0,90(4) | 2,22(4) | 2,691(3) | 151(3) |
| N(1)-H(2N1)···O(2) | 0,88(4) | 1,81(4) | 2,691(3) | 177(4) |
| N(1)-H(3N1)···O(1) | 0,98(4) | 1,89(4) | 2,845(3) | 164(4) |
| N(2)-H(1N2)···O(4) | 0,79(3) | 2,00(3) | 2,788(3) | 173(3) |
| N(2)-H(2N2)···O(1) | 0,90(3) | 1,94(3) | 2,818(3) | 165(3) |
| N(2)-H(3N2)···O(2) | 0,83(4) | 1,97(4) | 2,796(3) | 176(4) |
| O(W1)-H(1W1)···O(1) | 0,946(3) | 1,748(2) | 2,650(4) | 158,2(2) |
| O(W1)-H(2W1)···O(2) | 0,866(3) | 1,767(3) | 2,624(4) | 170,3(2) |
| O(W2)-H(1W2)···O(4) | 0,67(4) | 2,03(4) | 2,648(3) | 154(4) |
| O(W2)-H(2W2)···O(3) | 0,82(4) | 1,94(4) | 2,74(3) | 165(4) |
| O(3)-H(O3)···O(W1) | 0,70(4) | 1,88(4) | 2,565(3) | 170(4) |

Note. Les écarts standards sont donnés entre parenthèses.

pontée au moyen de ces deux protons par deux liaisons par pont hydrogène respectivement avec deux atomes d'oxygène de deux groupements monohydrogénomonomophosphate appartenant à deux plans successifs.

Ces différentes liaisons hydrogène (types: donneurs et accepteurs) assurent la cohésion et la stabilité de l'édifice cristallin.

4. *Liaisons hydrogène.* Les distances et les angles décrivant les liaisons hydrogène sont données dans le tableau VI. L'ensemble des distances O(N)···O varie entre 2,565(3) et 2,845(3) Å. La force de la liaison hydrogène peut être interprétée selon le critère portant sur les distances O(N)···O: $d_{O(N)···O} > 2,73$ Å faible; $d_{O(N)···O} < 2,73$ Å forte (12, 13). Ainsi parmi les onze liaisons par pont hydrogène appartenant aux trois types N-H···O, O(W)-H···O et O-H···O, six sont considérées fortes (cf. tableau VI). Les groupements putrescinius engagent chacun deux liaisons hydrogène forte N(1)···O(2): $2 \times (2,691(3) \text{ Å})$ et quatre liaisons faibles N···O $> 2,73$ Å. Trois des liaisons par pont hydrogène engagées par les molécules d'eau O(W1) et O(W2) O(W1)···O(1) = 2,650(4) Å, O(W1)···O(W2) = 2,624(4) Å et

$O(W2)\cdots O(4) = 2,648(3) \text{ \AA}$ sont considérées fortes, la quatrième $O(W2)\cdots O(3) = 2,74(3) \text{ \AA}$ est faible. La sixième liaison forte concerne le troisième type de liaison $P-OH\cdots O(W1)$: $2,565(3) \text{ \AA}$ liant les groupements acides $[HPO_4]^{2-}$ aux molécules d'eau $O(W1)$.

La structure cristalline contient le même nombre de donneurs et d'accepteurs engagés dans les liaisons par pont hydrogène six (N)H, quatre O(W)H et un O(H) comme donneurs et neuf O et deux O(W) comme accepteurs. Les molécules d'eau jouent à la fois le rôle de donneur et d'accepteur.

References

1. F. TAKUSAGAWA ET T. F. KOETZLE, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 1910 (1978).
2. F. TAKUSAGAWA ET T. F. KOETZLE, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 867 (1979).
3. S. KAMOUN, A. JOUINI, M. KAMOUN, ET A. DAUD, *Acta Crystallogr., Sect. C* **45**, (1989).
4. M. T. AVERBUCH, POUCHOT, ET A. DURIF, *Acta Crystallogr., Sect. C* **43**, 1894 (1987).
5. S. KAMOUN, A. JOUINI, ET A. DAUD, *Acta Crystallogr.*, à paraître (1989).
6. BAGIEU-BEUCHER, A. DURIF, ET J. C. GUITEL, *Acta Crystallogr., Sect. C* **45**, 421 (1989).
7. G. CHARLOT, "Chimie analytique quantitative," Vol. II, Paris (1974).
8. "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974). (Present distributor: Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht).
9. Enraf-Nonius, "Structure Determination Package," Enraf-Nonius (1980).
10. W. BAUER, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 1195 (1974).
11. K. CHANDRASEKHAR AND V. PATTABHI, *Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 2486 (1980).
12. I. D. BROWN, *Acta Crystallogr., Sect. A* **32**, 24 (1976).
13. R. H. BLESSING, *Acta Crystallogr., Sect. B* **42**, 613 (1986).