

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ETUDE STRUCTURALE DE L'ACIDE BUTANE HYDROXY-1 AMINO-4 DIPHOSPHONIQUE-1,1'

Y. Leroux^a; D. El Manouni^a; A. Safsaf^a; A. Neuman^a; H. Gillier^a

^a Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, (U. R. A. 1430 C. N. R. S.), Bobigny Cedex, France

To cite this Article Leroux, Y. , Manouni, D. El , Safsaf, A. , Neuman, A. and Gillier, H.(1991) 'ETUDE STRUCTURALE DE L'ACIDE BUTANE HYDROXY-1 AMINO-4 DIPHOSPHONIQUE-1,1'', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 63: 1, 181 — 191

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108029442

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108029442>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ETUDE STRUCTURALE DE L'ACIDE BUTANE HYDROXY-1 AMINO-4 DIPHOSPHONIQUE-1,1'

Y. LEROUX, D. EL MANOUNI, A. SAFSAF, A. NEUMAN et H. GILLIER
*Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, (U.R.A. 1430 C.N.R.S.),
 74, rue Marcel Cachin, 93012 Bobigny, Cedex, France*

(Received April 12, 1991)

Structural study using X-Ray Crystallography of the amino hydroxy diphosphonic acid of the title has been done. The final objective is to use this functionalized hydroxy diphosphonic acid in complexation study and in organic synthesis of biological derivatives by the way of the amino group.

Results are discussed on the basis of the environment of phosphorus atoms and on the molecular geometry around the central carbon atom.

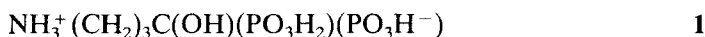
Key words: X-ray crystallography; structure; hydroxydiphosphonic acid derivative; amino group; molecular geometry

L'intérêt dont les diphosphonates font l'objet en tant que substrats présentant d'intéressantes propriétés biologiques ou complexantes n'est plus à démontrer.¹

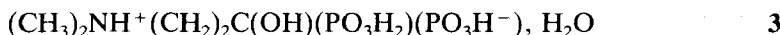
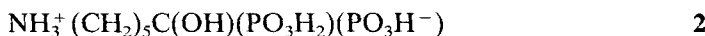
C'est pourquoi, dans l'optique d'utiliser des diphosphonates fonctionnels dans le domaine de la complexation mais aussi de la synthèse organique de dérivés biologiques, nous présentons les résultats expérimentaux d'une étude cristallographique entreprise sur l'acide butane hydroxy-1 amino-4 diphosphonique 1-1'.

RESULTATS ET DISCUSSION

La Figure 1, qui donne la représentation ORTEP² des deux molécules de l'unité asymétrique fait apparaître que les fonctions amines sont transformées en ions ammoniums quaternaires par auto-salification des molécules de **1** dont l'écriture suivante fait apparaître la nature formellement dipolaire.



Un état similaire se présente pour deux autres acides diphosphoniques aminés étudiés par diffraction des rayons X^{3,4}:



La Figure 1 montre également que les deux molécules de l'unité asymétrique se correspondent globalement dans une opération de pseudocentre d'inversion de coordonnées moyennes: $x = 0,504(3)$; $y = 0,497(3)$; $z = 0,253(4)$.

Les molécules d'eau par leur oxygène et l'un de leurs deux atomes d'hydrogène se correspondent seulement d'assez loin dans cette pseudosymétrie. Quant aux autres atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène, aucun ne la vérifie. De ce

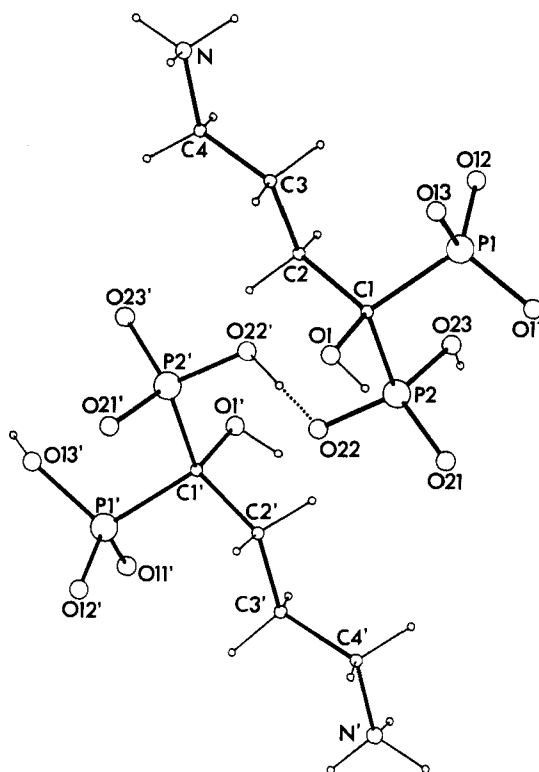


FIGURE 1 Représentation (ORTEP) des deux molécules indépendantes dans les symétries du cristal. La liaison hydrogène forte qui maintient en dimère ces deux molécules a été mentionnée en pointillés.

fait, la nature $P=O$, $P-O^-$ ou $P-O-H$ des liaisons phosphore-oxygène “associées” dans cette pseudo-inversion diffère éventuellement.

Pour le degré 1 d’ionisation, il subsiste, pour chaque molécule d’acide diphosphonique 1, trois groupes OH liés à l’un ou l’autre phosphore. Or, sur les six atomes d’hydrogène de tels groupes à localiser pour les deux molécules symétriquement indépendantes de 1, seuls trois sont apparus de façon très nette sur les séries de Fourier “différence” calculées jusqu’au stade le plus poussé de précision. Les ambiguïtés qui subsistent au niveau des groupes acide diphosphonique et phosphonate acide ne peuvent être levées que par l’analyse du réseau des liaisons hydrogène auxquelles ces groupes participent.

Réseau de Liaisons Hydrogène

D’après les valeurs de longueur données par le Tableau I, les liaisons hydrogène se répartissent en deux catégories. La première regroupe les liaisons dont la distance, $O \dots O$ ou $O \dots N$ fluctue autour de la valeur moyenne de $2,927\text{\AA}$, courante pour des liaisons hydrogène longues. Dans ces liaisons sont impliqués des atomes d’hydrogène-tous localisés-de molécule d’eau, d’ammonium quaternaire ou de groupe hydroxyle porté par C1, à l’exclusion de ceux des groupes hydroxyles portés par un phosphore.

Dans la deuxième catégorie se regroupent en premier lieu les liaisons dont l’atome

TABLEAU I

Réseau des liaisons hydrogène. Liaison de covalence —; liaisons hydrogène; à hydrogène localisé ---, à hydrogène non localisé . . .

011 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H} \\ \text{---H1} \end{array}$ 023 (3/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z)	2,492	1,54
011 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---N} \end{array}$ (1/2+X, 3/2-Y, 1/2+Z)	2,787	1,83
012 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---OE1} \end{array}$ 023' (1-X, 1-Y, -Z)	2,476	
012 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---OE1} \end{array}$ (3/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z)	3,055	2,19
013 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H3} \\ \text{---N} \end{array}$ 0E2 (1-X, 1-Y, -Z)	2,493	
013 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H3} \\ \text{---N} \end{array}$ (1-X, 2-Y, -Z)	2,918	1,96
021 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---N} \end{array}$ 012' (1-X, 1-Y, 1-Z)	2,451	
021 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---N} \end{array}$ (1/2+X, 3/2-Y, 1/2+Z)	3,065	2,50
022 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H} \\ \text{---O22'}$ (X, Y, Z)	2,484	1,31
023 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H} \\ \text{---H1} \end{array}$ 011 (3/2-X, -1/2+Y, 1/2-Z)	2,492	1,54
023 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---OE1} \end{array}$ (3/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z)	3,085	2,47
011 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H2} \\ \text{---H1} \end{array}$ 0E1 (1-X, -Y, 1-Z)	2,722	2,08
011 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---N'}$ (1-X, -Y, 1-Z)	2,818	1,83
012 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H2} \\ \text{---OE2} \end{array}$ 021 (1-X, 1-Y, 1-Z)	2,451	
012 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H2} \\ \text{---OE2} \end{array}$ (1/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z)	2,855	2,07
013 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H} \\ \text{---H3} \end{array}$ 021' (1/2-X, -1/2+Y, 1/2-Z)	2,468	1,27
013 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H3} \\ \text{---N'}$ (-1/2+X, 1/2-Y, -1/2+Z)	2,843	1,86
021 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H} \\ \text{---H2} \end{array}$ 013' (1/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z)	2,468	1,27
021 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H2} \\ \text{---OE2} \end{array}$ (1/2-X, 1/2+Y, 1/2-Z)	2,903	2,37
022' --- H --- 022 (X, Y, Z)	2,484	1,31
023 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---O12} \end{array}$ 0E2 (X, Y, Z)	2,840	2,22
023 $\begin{array}{l} \diagup \text{---O12} \\ \text{---O12}$ (1-X, 1-Y, -Z)	2,476	
01 --- H --- 0E1 (X, Y+1, Z)	2,711	1,90
01 $\begin{array}{l} \diagup \text{---H2} \\ \text{---N'}$ (1-X, 1-Y, 1-Z)	3,223	2,33
N $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---H2} \\ \text{---H3} \end{array}$ 021 (-1/2+X, 3/2-Y, -1/2+Z)	3,065	2,50
N $\begin{array}{l} \diagup \text{---H1} \\ \text{---H2} \\ \text{---H3} \end{array}$ 011 (-1/2+X, 3/2-Y, -1/2+Z)	2,787	1,83
N $\begin{array}{l} \diagup \text{---H2} \\ \text{---O1'}$ (1-X, 1-Y, -Z)	3,201	2,27
N $\begin{array}{l} \diagup \text{---H3} \\ \text{---O13}$ (1-X, 2-Y, -Z)	2,918	1,96

TABLEAU I (Continued)

O1' — H — — — — OE1 (X, Y, Z)	2,879	2,08
H2 — N (1-X, 1-Y, -Z)	3,201	2,27
H1 — — — — — O11' (1-X, -Y, 1-Z)	2,818	1,83
N' — H2 — — — — — O1 (1-X, 1-Y, 1-Z)	3,223	2,33
H3 — — — — — O13' (1/2+X, 1/2-Y, 1/2+Z)	2,843	1,86
OE1 — H1 — — — — — O12 (3/2-X, -1/2+Y, 1/2-Z)	3,055	2,19
H1 — — — — — O23 (3/2-X, -1/2+Y, 1/2-Z)	3,085	2,47
H2 — — — — — O11' (1-X, -Y, 1-Z)	2,722	2,08
H — — — — — O1' (X, Y, Z)	2,879	2,08
H — — — — — O1 (X, Y-1, Z)	2,711	1,90
OE2 — H1 — — — — — O23' (X, Y, Z)	2,840	2,23
H2 — — — — — O12' (1/2-X, -1/2+Y, 1/2-Z)	2,855	2,07
H2 — — — — — O21' (1/2-X, -1/2+Y, 1/2-Z)	2,903	2,37
H2 — — — — — O13 (1-X, 1-Y, -Z)	2,493	

d'hydrogène appartenant à un hydroxyle rattaché à un phosphore a été localisé. La longueur moyenne de ce type de liaison (2,567 Å) a été calculée sur 32 valeurs données dans la littérature pour des acides phosphoniques, di- et triphosphoniques, et certains de leurs sels acides. Les distances O . . . O trouvées pour notre composé sont légèrement inférieures à cette valeur, leur moyenne est en effet de 2,477 Å.

Dans ce lot est également incluse la liaison hydrogène courte O22 . . . H . . . O22' (2,484 Å), légèrement dissymétrique à la précision très limitée de localisation aux rayons X des atomes d'hydrogène (O22 . . . H: 1,31 Å; O22'—H: 1,18 Å). Cette liaison s'établit entre deux atomes reliés par le pseudo-centre d'inversion déjà mentionné et l'on peut considérer qu'elle maintient en dimère les deux molécules de l'unité asymétrique. Une dimérisation analogue a été signalée pour le diphosphonate $\text{Ti}_3\text{H}(\text{CH}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_2)_2$ ⁵ et le pyrophosphate homologue $\text{K}_3\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2)_2$ ⁶ ainsi que pour l'un des deux types d'ions pyrophosphates du composé $\text{CaNH}_4\text{HP}_2\text{O}_7$ ⁷: les deux molécules, associées par une liaison hydrogène courte, sont centrosymétriques l'une de l'autre dans une opération d'un centre d'inversion cristallographique, l'atome d'hydrogène étant situé sur le centre d'inversion.

Pour notre composé, nous classons également dans cette deuxième catégorie les trois liaisons suivantes:

$$\text{O12} \dots \text{O23}' (1 - x, 1 - y, -z) \quad 2,476\text{\AA}$$

$$\text{O13} \dots \text{OE2}_{(\text{receveur})} (1 - x, 1 - y, -z) \quad 2,493\text{\AA}$$

$$\text{O12}' \dots \text{O21} (1 - x, 1 - y, 1 - z) \quad 2,451\text{\AA}$$

Le fait que l'hydrogène correspondant n'a pas pu être localisé serait justifié par les résultats d'études de diffraction de neutrons.⁸ En effet, celles-ci ont montré que toutes les positions comprises entre les deux extrêmes où l'hydrogène est lié à l'un ou l'autre des deux atomes d'oxygène, sont possibles pour cet atome d'hydrogène. Ceci occasionne dans certains cas, un très fort étirement de sa densité électronique entre les deux centres électro-négatifs et un abaissement corrélatif de la hauteur du pic correspondant qui n'est donc pas détectable sur les séries de Fourier différence calculées à partir des données de diffraction X.

Environnement du Phosphore

L'attribution de sa nature à chaque liaison phosphore-oxygène tient compte de tous les éléments exposés ci-dessus et des moyennes calculées pour les composés analogues **2** et **3**, ainsi que pour l'acide éthane hydroxy-1 diphosphonique-1,1' (EHDP) libre⁹ et sous ses divers degrés de salification: 1 (sels de rubidium,¹⁰ ammonium et potassium,¹¹ monosodium,¹² strontium¹³), 2 (sels de disodium,¹⁴ calcium¹⁵ et plomb¹⁶), 3 (cuivre¹⁷) et 4 (sel mixte de cuivre-sodium-potassium¹⁸).

Pour le composé étudié **1**, le classement en tant que liaison P=O découle d'une longueur phosphore-oxygène plus courte que celles des deux autres liaisons phosphore-oxygène du même groupe phosphonate (P2-O21) (Tableau II) ou du rôle exclusif de l'oxygène en tant qu'accepteur de liaisons hydrogène dont l'atome d'hydrogène a été bien localisé (O11 et O21') (Tableau I), ces deux critères étant réunis dans le cas de O11'. La moyenne des liaisons P=O de **1** (1,504Å) est en accord avec celles calculées pour **2**, **3** et EHDP, respectivement 1,497, 1,496 et

TABLEAU II
Distances interatomiques (Å) pour les deux
molécules de l'unité asymétrique (non prime
et prime)

	Molécule	
	Non prime	Prime
P1—O11	1,513(2)	1,490(2)
P1—O12	1,523(2)	1,537(2)
P1—O13	1,552(2)	1,553(2)
P1—C1	1,848(3)	1,849(3)
P2—O21	1,503(2)	1,510(2)
P2—O22	1,508(3)	1,523(3)
P2—O23	1,548(2)	1,527(2)
P2—C1	1,834(3)	1,834(3)
C1—O1	1,438(4)	1,448(4)
C1—C2	1,539(4)	1,542(4)

1,506 Å, ainsi qu'avec la moyenne générale de 1,498 Å calculée pour l'ensemble des acides diphosphoniques et diphosphonates étudiés par rayons X.

En ce qui concerne les liaisons P—OH, aucune ambiguïté ne se présente pour P2—O23 et P1'—O13' car les atomes d'hydrogène HO23 et HO13' ont été localisés. La liaison P1—O13 (H non localisé) appartiendrait à cette catégorie en raison de sa longueur, 1,552 Å, conforme à la moyenne des deux liaisons P—OH précédentes (1,551 Å), à celles de **2**, **3** et EHDP (1,559, 1,550 et 1,547 Å) ainsi qu'à la moyenne générale de 1,556 Å. La distance O12' . . . O21, particulièrement courte (2,451 Å), ne se justifie que si elle correspond à une liaison hydrogène forte mettant en jeu l'oxygène O21 engagé dans une liaison P=O21 bien caractérisée (1,503 Å) et l'hydrogène HO12' non localisé. La longueur de la liaison P1'—O12' (1,537 Å) est, il est vrai, inférieure à celle des autres liaisons P—OH de **1**, toutefois, cet ordre de grandeur se présente localement pour l'une des liaisons P—OH de **3** (1,540 Å) et deux de EHDP (1,541 et 1,537 Å).

Quant aux quatre autres liaisons phosphore-oxygène, leur longueur (moyenne: 1,521 Å; extrêmes: 1,512 et 1,527 Å) est intermédiaire entre celles des liaisons P=O et P—OH bien caractérisées de **1**. Deux de ces liaisons correspondent à P2—O22 et P2'—O22' (1,508 et 1,523 Å) dont les deux atomes d'oxygène sont associés dans une liaison hydrogène courte, (2,484 Å) quasi-symétrique (Tableau I). Les deux autres, P1—O12 et P2'—O23' (1,523 et 1,527 Å), sont séparées par une liaison hydrogène courte (2,476 Å) à hydrogène non localisé pour les raisons exposées plus haut.

Dans chaque molécule de **1**, les groupes phosphonates portent une charge globale une fois négative qui pourrait vraisemblablement se répartir par moitié, pour la molécule non prime sur O12 et O22, pour la molécule prime sur O22' et O23'. Ainsi s'expliquerait que la longueur des liaisons phosphore-oxygène correspondantes soit intermédiaire entre celles de liaisons P—O⁻ et P—OH, de moyennes

TABLEAU III
Angles de valence (°)

	Molécule	
	Non prime	Prime
O11—P1—O12	111,6(1)	116,7(1)
O11—P1—O13	109,8(1)	112,0(1)
O12—P1—O13	112,7(1)	106,2(1)
C1—P1—O11	108,9(1)	108,4(1)
C1—P1—O12	108,5(1)	105,5(1)
C1—P1—O13	105,0(1)	107,5(1)
O21—P2—O22	112,5(1)	113,8(1)
O21—P2—O23	112,3(1)	113,4(1)
O22—P2—O23	112,2(1)	109,6(1)
C1—P2—O21	106,7(1)	106,6(1)
C1—P2—O22	109,0(1)	107,7(1)
C1—P2—O23	103,6(1)	105,1(1)
P1—C1—P2	111,0(2)	112,1(2)
P1—C1—O1	110,7(2)	108,3(2)
P1—C1—C2	111,3(2)	110,7(2)
P2—C1—O1	107,0(2)	104,9(2)
P2—C1—C2	109,4(2)	110,1(2)
C2—C1—O1	107,3(2)	110,7(2)

TABLEAU IV
Angles dièdres (°) de conformation de la chaîne carbonée

	1 NH ₃ ⁺ (CH ₂) ₃ C(OH)(PO ₃ H ₂)(PO ₃ H ⁻), 2H ₂ O		2 NH ₃ ⁺ (CH ₂) ₅ C(OH) (PO ₃ H ₂)(PO ₃ H ⁻), H ₂ O		3 C(OH)(PO ₃ H ₂)(PO ₃ H ⁻) (CH ₃) ₂ NH ⁺ (CH ₂) ₂	
	Mol. non prime	Mol. prime				
P1—C1—C2—C3	-55,2(2)	50,2(2)		-66,2		-64,7
P2—C1—C2—C3	-178,2(3)	174,7(3)		167,7		64,4
O1—C1—C2—C3	66,0(3)	-69,8(3)		52,3		-179,0
C1—C2—C3—X	C4 -176,0(4)	166,6(4)		C4 -171,3		N 174,5
C2—C3—C4—Y	N -171,0(4)	-179,8(4)		C5 -179,5		C2—C3—N—C5: -167,7
				C3—C4—C5—C6: -63,0		C2—C3—N—C4: 68,9
				C4—C5—C6—N: -73,5		

générales respectives 1,510 et 1,556Å. Des liaisons intermédiaires de ce type se présentent pour l'acide diphosphonique aminé **3** et pour les sels de rubidium,¹⁰ potassium,¹¹ ammonium¹¹ et monosodium¹² de EHDP, composés où l'acide diphosphonique se trouve une fois ionisé. Le sel de calcium¹⁵ de EHDP fournit jusqu'à nouvel ordre le seul exemple de liaisons P—O "intermédiaires" pour le degré 2 d'ionisation de EHDP.

Les liaisons P—C sont en accord avec la moyenne calculée sur les composés de **2**, **3** et EHDP (1,844Å).

D'après le Tableau III, les valeurs des angles de valence O—P—O et C—P—O fluctuent autour de leurs moyennes respectives de 111,9 et 106,9°, celle-ci étant inférieure à celle-là comme pour tous les groupes phosphoniques et phosphonates.

Géométrie au Niveau du Carbone Médian et de la Chaîne qui s'y Rattache

La répartition des liaisons issues de C1 respecte, comme pour le tétraèdre, la quasi orthogonalité des plans P1 C1 P2 et C2 C1 O1 (angles dièdres respectivement égaux à 89,3 et 88,9° pour les molécules non prime et prime de **1**).

Sur les trois conformations étoilées relatives à la liaison C1—C2, les deux molécules de **1** adoptent l'une ou l'autre des conformations qui mettent C3 en position trans d'un phosphore (Tableau IV). Il en est de même pour **2**; par contre, pour **3**, C3 se situe en trans de O1.

Les angles de torsion relatifs aux liaisons C1—C2, C2—C3 et C3—C4 assurent pour la chaîne du composé **1** une extension maximale, au voisinage du plan bissecteur de l'angle P1—C1—O1 ou P1'—C1'—O1'. Pour **2** dont la chaîne possède deux méthylènes de plus, cette même géométrie se présente jusqu'en C5 puis apparaissent deux coudes en C5 et C6. En ce qui concerne **3**, la chaîne C1, C2, C3, N, C5, en extension maximale, se localise au voisinage du plan bissecteur de l'angle P1—C1—P2.

Suivant la direction de vision P2 . . . P1, les deux groupes acides phosphoniques des molécules non prime et prime de **1** sont respectivement décalés l'un par rapport à l'autre d'une valeur angulaire moyenne de 35,7 et 34,1° (Tableau V), les deux

TABLEAU V
Angles dièdres (°) de conformation, relatifs aux liaisons P1—C1 et P2—C1, et de pseudo-conformation suivant la direction de vision P2 . . . P1.

	Molécule		
	Non prime	Prime	
O11—P1—C1—P2	−39,6(2)	156,1(2)	
O12—P1—C1—P2	82,1(2)	−78,2(2)	
O13—P1—C1—P2	−157,2(2)	34,8(2)	
O21—P2—C1—P1	71,2(2)	50,2(2)	
O22—P2—C1—P1	−166,9(2)	172,7(2)	
O23—P2—C1—P1	−47,5(2)	−70,5(2)	
O21—P2 . . . P1—O11	27,7(1)	O21'—P2' . . . P1'—O12'	−23,9(1)
O22—P2 . . . P1—O13	53,0(2)	O22'—P2' . . . P1'—O11'	−46,4(2)
O23—P2 . . . P1—O12	26,2(1)	O23'—P2' . . . P1'—O13'	−31,9(1)
Décalage moyen:	35,6		−34,1

liaisons $P=O$ se superposant après une rotation de $27,7^\circ$ pour la molécule non prime, $167,4^\circ$ pour la molécule prime. Le décalage moyen, légèrement plus réduit pour **2** ($27,4^\circ$) et sensiblement inférieur pour **3** ($19,7^\circ$), est dans les trois cas, nettement plus élevé que pour EHDP ($4,7^\circ$). Corrélativement, l'angle $P-C-P$ augmente de $111,0$ et $112,1^\circ$, pour **1**, à $113,6^\circ$, pour **2** et **3**, puis à $115,1^\circ$ pour EHDP.

Les plus courtes distances de contact entre l'un des atomes d'hydrogène de C2 et O1 ($2,56$ et $2,44\text{\AA}$ pour **1** NP et **3**), et entre un hydrogène porté par C3 et l'un des atomes d'oxygène de groupe phosphonique ($2,53$ et $2,37\text{\AA}$ pour **1** NP et **3**) sont comparables à celles comprises entre deux atomes d'hydrogène de C2 et, d'une part, O1, d'autre part, O21 pour EHDP ($2,52$ et $2,54\text{\AA}$). Ceci atteste la flexibilité moléculaire dans la région médiane du carbone C1 où se réalise la juste accommodation de groupements volumineux.

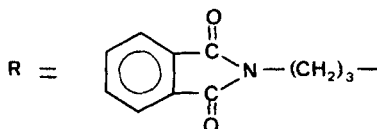
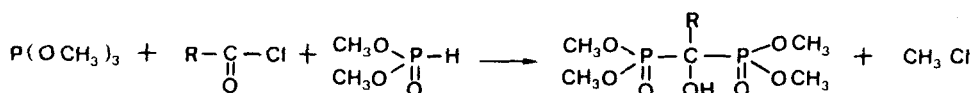


TABLEAU VI

Paramètres de la maille cristalline et conditions d'enregistrement des intensités diffractées

Formule $P_2O_7NC_4H_{13}, H_2O$	
Masse molaire	267,111
Système cristallin	monoclinique
Paramètres de la maille	$a = 14,808(4)\text{\AA}$
	$b = 10,342(3)$
	$c = 13,494(4)$
	$\beta = 98,95(2)^\circ$
$V (\text{\AA}^3)$:	2041,37
Z :	8
Groupe spatial:	$P2_1/n$
$d_x(\text{g/cm}^3)$:	1,739
Rayonnement	: $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418\text{\AA}$
Domaine angulaire	: $2 \leq \theta \leq 65,0$
Mode de balayage	: $\theta/2\theta$
Réflexions mesurées	
($1 > 2\sigma(1)$)	: 7884
Réflexions indépendantes:	3791
Facteur d'accord entre	
réflexions symétriques	: 0,04
Densité électronique	
résiduelle maximale	: $0,45.e.\text{\AA}^{-3}$

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse et Cristallisation

La préparation du dérivé **1** a comporté deux stades. Le premier met en jeu la réaction générale réalisée avec agitation et sous atmosphère d'azote sec, par addition goutte à goutte de 0,01 mole de chlorure d'acide dissous dans 5 cm³ de CHCl₃, à une solution de 0,01 mole de triméthylphosphite et de 0,01 mole de diméthylphosphite également dissous dans 5 cm³ de CHCl₃. Cette réaction exothermique est suivie d'un chauffage au bain d'huile à 80°C pendant 10 heures avec élimination du solvant. Le solide obtenu, un diphosphonate estérifié (rendement: 95%; point de fusion: 125°C), est lavé à l'éther.

Le second stade consiste à hydrolyser les fonctions esters et amide par dissolution du diphosphonate solide dans un excès de HCl concentré. Après dix heures de chauffage à reflux, l'acide butane hydroxy-1 amino-4 diphosphonique 1,1' (**1**) est obtenu.

Les cristaux se forment par évaporation lente d'une solution aqueuse.

Etude par Diffraction des Rayons X

Le cristal utilisé, en forme de plaquette (0,2 × 0,1 × 0,4 mm), a été coincé dans un capillaire de verre de Lindermann afin d'éviter son éventuelle décomposition. Les paramètres de la maille monoclinique et les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont consignés dans le Tableau VI.

Seules les corrections de Lorentz et polarisation ont été effectuées. La mise en oeuvre des méthodes directes (multisolution) suivant DEVIN¹⁹ a donné la position de 16 des 28 atomes lourds. Les 12 atomes restants ont été localisés sur des séries de Fourier de densité électronique qui ont également montré la présence de deux maximums suffisamment importants pour être attribués aux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau, soit une par molécule d'acide diphosphonique **1**. L'affinement de la structure suivant SHELX 76²⁰ dans l'hypothèse d'une agitation thermique isotrope puis anisotrope de ces 30 atomes, avec pondération ($w(F) = 1/\sigma^2(F)$) et prise en compte des atomes d'hydrogène localisés sur des séries de Fourier différence, a conduit aux valeurs finales: $R = 0,06$ et $R_w = 0,05$ ($w = 1/\sigma^2(F)$).

Le Tableau VII fournit les coordonnées et les paramètres équivalents d'agitation thermique des atomes pour les deux molécules (non-prime et prime) de l'unité asymétrique.

TABLEAU VII

ATOME	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>U</i> _{eq} (Å ²)
P1	6956(1)	8158(1)	1166(1)	12(1)
P2	6306(1)	6466(1)	2753(1)	14(1)
P1'	3147(1)	1707(1)	3871(1)	13(1)
P2'	3801(1)	3481(1)	2317(1)	15(1)
O11	7780(1)	8303(2)	1975(2)	21(2)
O12	7117(1)	7146(2)	392(2)	22(2)
O13	6685(2)	9495(2)	688(2)	24(2)
O21	6856(2)	7189(2)	3606(2)	28(2)
O22	5459(2)	5857(2)	3043(2)	30(2)
O23	6891(2)	5482(2)	2266(2)	29(2)
O11'	3400(1)	436(2)	4354(2)	24(2)
O12'	2885(1)	2788(2)	4555(2)	23(2)
O13'	2337(1)	1588(2)	2994(2)	22(2)
O21'	3179(2)	4457(2)	2699(2)	28(2)
O22'	4669(2)	4065(2)	2032(2)	31(2)
O23'	3322(2)	2663(2)	1449(2)	29(2)
O1	5578(2)	8737(2)	2201(2)	23(2)
O1'	4557(2)	1265(2)	2886(2)	25(2)
OE1	6351(2)	328(2)	3692(2)	30(2)
OE2	3248(2)	-45(3)	1098(2)	50(3)
N	3888(2)	8112(3)	-1552(2)	25(2)
N'	6155(2)	1789(3)	6675(2)	24(2)
C1	5965(2)	7650(3)	1751(2)	14(2)
C2	5206(2)	7069(3)	971(2)	18(2)
C3	4880(2)	7941(3)	81(3)	21(2)
C4	4092(2)	7338(3)	-609(3)	23(3)
C1'	4141(2)	2334(3)	3343(2)	14(2)
C2'	4837(2)	2970(3)	4168(3)	18(2)
C3'	5099(2)	2130(3)	5107(2)	19(2)
C4'	5934(2)	2647(3)	5782(2)	22(3)

REFERENCES

1. Y. Leroux, D. El Manouni, A. Safsaf, A. Neuman, H. Gillier et R. Burgada, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **56**, pp. 95–103 (cf introduction) (1991).
2. C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
3. V. M. Coiro et D. Lamba, *Acta Cryst.*, **C45**, 446 (1989).
4. L. M. Chkolnikova, B. K. Cherbakov, N. M. Diatlova, T. A. Medved et M. I. Kabatchnik, *Izvestia Akad. Nauk SSSR, Ser. Chimie*, 1511 (1986).
5. N. Hmimid, Thèse de Doctorat, Université Clermont-Ferrand II (1986).
6. Y. Dumas, *Acta Cryst.*, **B34**, 3514 (1978).
7. M. Mathew et L. W. Schroeder, *Acta Cryst.*, **B33**, 3025 (1977).
8. a) I. Olovsson et P. G. Jönsson, "The Hydrogen Bond/II," P. Schuster, G. Zundel et C. Sandorfy Ed., Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 395 (1976); b) J. O. Lundgren et I. Olovsson, *ibid.*, 473 (1976).
9. V. A. Uchtman et R. A. Gloss, *J. Phys. Chem.*, **76**, n°9, 1298 (1972).
10. a) P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, D. Vigner, M. R. Lee, J. P. Silvestre et Nguyen Quy Dao, *Acta Cryst.*, **C44**, 990 (1988); b) J. P. Silvestre, I. Bkouche-Waksman, G. Heger et Nguyen Quy Dao, *New J. Chem.*, **14**, 29 (1990).
11. L. M. Chkolnikova, A. A. Massiouk, G. V. Poliatchouk, L. V. Krinitskaia, E. G. Aphonin, N. I. Petchourova et N. M. Diatlova, *Coordinationnaia Khimiya*, **15**, n°4, 486 (1989).
12. R. Rochdaoui, J. P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, M. R. Lee et A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C46**, 2083 (1990).
13. R. Rochdaoui, J. P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, M. R. Lee et A. Neuman, *Acta Cryst.*, (sous presse).
14. B. L. Barnett et L. C. Strickland, *Acta Cryst.*, **B35**, 1212 (1979).
15. V. A. Uchtman, *J. Phys. Chem.*, **76**, n°9, 1304 (1972).
16. J. P. Silvestre, N. El Messbahi, R. Rochdaoui, Nguyen Quy Dao, M. R. Lee et A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C46**, 986 (1990).
17. A. Safsaf, Thèse de Doctorat, Université Paris-Nord (1989).
18. Pan Zuohua, Jin Xianlin, Shao Meicheng, Zhuang Ruifang et Xiao Yongzhuang, *Chem. J. Chinese Universities*, **6**, n°1, 69 (1985).
19. C. Riche, DEVIN, *Abstr. Seventh Eur. Crystallogr., Meet.*, Jérusalem (1982).
20. G. Sheldrick, "SHELX," Programm for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge, England 1976).