

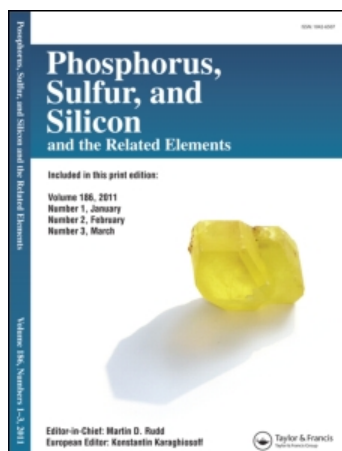
This article was downloaded by:

On: 28 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>

Structure Cristalline de L'Éthylènediammonium

HydroxyÉthylidènebisphosphonate

Jean-Paul Silvestre^a; Nguyen Quy Dao^a; et Pascale Salvini^a

^a Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), Ecole Centrale Paris

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Silvestre, Jean-Paul, Dao, Nguyen Quy and Salvini, et Pascale(2002) 'Structure Cristalline de L'Éthylènediammonium HydroxyÉthylidènebisphosphonate', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 4, 771 — 779

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500210657

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500210657>

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.



STRUCTURE CRISTALLINE DE L'ÉTHYLÈNEDIAMMONIUM HYDROXYÉTHYLIDÈNEBISPHOSPHONATE

*Jean-Paul Silvestre, Nguyen Quy Dao, et Pascale Salvini
Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides
(SPMS), Ecole Centrale Paris*

(Received April 26, 2001)

The organic complex salt $[H_3N-CH_2-CH_2-NH_3][C(CH_3)(OH)(PO_3H_2)(PO_3H)_2]$ is obtained by reaction between the hydroxyethylidenebisphosphonic acid (HEBP) and the ethylenediamine (EDA) in aqueous medium. This compound, the first where the cation is an organic base, crystallizes with the monoclinic space group $P2_1/c$ ($n^\circ 14$) and $a = 6.867(1) \text{ \AA}$, $b = 11.665(2) \text{ \AA}$, $c = 10.977(2) \text{ \AA}$, $\beta = 101.85(4)^\circ$, $V = 861.2(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. The cohesion of the crystal structure is assumed exclusively by a dense network of hydrogen bonds between two $HEDP^-$ and between one $HEDP^-$ and one EDA^{2+} .

Keywords: Crystal structure; ethylenediamine; ethylenediammoniumhydroxyethylidenebisphosphonate; hydroxyethylidenebisphosphonic acid

INTRODUCTION

Le tétraacide hydroxyéthylidènebisphosphonique (HEBP) de formule $H_3C(OH)(PO_3H_2)_2$ est capable de complexer de nombreux cations métalliques selon des modes très variés.¹ Il s'avère également capable de complexer sous forme cristallisée des bases organiques telles que les amines. Le sel complexe obtenu avec l'éthylènediamine (EDA) est le premier du genre. Son étude structurale a pour but d'apporter des données nouvelles sur le comportement de la fonction hydroxybisphosphonique vis-à-vis de bases organiques aminées.

Address correspondence to Jean-Paul Silvestre, Lab. SPMS, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, F-92295 Châtenay-Malabry Cedex, France.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le composé étudié est préparé par ajout progressif en proportion équimolaire d'éthylènediamine dans 40 ml d'une solution aqueuse d'HEBP. Les cristaux s'obtiennent par évaporation lente à température ambiante de cette solution. Des monocristaux de bonne qualité ont pu être obtenus par recristallisation. Le faciès et les dimensions du cristal utilisé pour les mesures de diffraction sont représentés Figure 1. Les conditions expérimentales de mesure et les résultats finals d'affinement sont donnés dans le Tableau I. La structure cristalline a été résolue par les méthodes directes au moyen du programme *SHELXS86*² et les figures ont été obtenues au moyen du programme *Ortep-3 for Windows* (Version 1.05).³ Les atomes d'hydrogène ont été localisés par synthèses de Fourier-différence successives suivies d'affinements basés sur F^2 et utilisant la matrice totale. Après une correction d'absorption utilisant le programme *Difabs*,⁴ une série ultime de trois cycles d'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes autres que ceux d'hydrogène conduit à $R = 0,0286$, $R_w = 0,0260$ et $GFIT = 2,53$. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents et anisotrope sont consignés dans les Tableaux II et III. Le Tableau IV donne les valeurs des principales distances interatomiques et des principaux angles de valence.

La maille unitaire comporte quatre coordinats HEBP monoionisés et deux cations éthylènediammonium $\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3$.

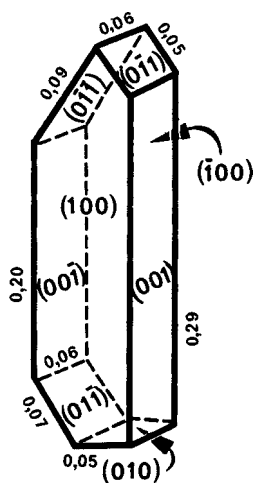


FIGURE 1 Faciès du cristal utilisé pour la détermination de la structure (dimensions en mm).

TABLEAU I Conditions Expérimentales et Affinement

Source de rayons X	Enraf-Nonius CAD4 FR590
Monochromateur	Graphite
Longueur d'onde (Å)	0,70926
Température (K)	295
Unité formulaire	$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3][\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H})(\text{PO}_3)]_2$
Masse molaire (g.mole ⁻¹)	472,16
Groupe spatial	$P2_1/c(n^\circ 14)$, choix de maille 2 : $P2_1/n$
Paramètres de maille	
a (Å)	6,867(1)
b (Å)	11,665(2)
c (Å)	10,977(2)
β (°)	101,85(4)
Volume (Å ³)	861,2(2)
Z	2
d calc. (g.cm ⁻³)	1,82
Espace réciproque	$0 \leq h \leq 10; -16 \leq k \leq 16; -16 \leq l \leq 16$
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
Réflexions de référence d'intensité	-1 -3 3; -1 -1 4; 4 -5 -1
Réflexions de référence de position	2 -4 1; -3 6 5; 3 -6 -5
($\sin \theta/\lambda$) _{max} (Å ⁻¹)	1,24
Coef. d'absorption linéaire (cm ⁻¹)	4,41
F(000)	492,00
Réflexions mesurées	8,074
Réflexions indépendantes	3,677
R interne	0,0287
Réflexions utilisées pour l'affinement final $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$	2,250
Correction d'absorption	Difabs ⁴
Coef. min.	0,840
Coef. max.	1,080
Coef. moy.	0,987
Pic résiduel le plus fort de la	
Fourier-différence finale (e.Å ⁻³)	0,37
$R = \sum F_o - F_c ^2 / \sum F_o $	0,0286
$R_w = \sum w(F_o - F_c ^2 / \sum w F_o ^2)^{1/2}$	0,0260
($w = [\sigma(F_o)^2 + (k F_o)^2]^{-1}$)	
GFIT	2,53

L'unité asymétrique comprend un coordinat HEBP⁻ et un demi cation éthylènediammonium celui-ci adoptant la configuration trans et étant positionné sur un centre de symétrie.

Le coordinat HEBP est monoionisé (Figure 2) par perte d'un atome d'hydrogène du groupement phosphonique relatif à P2. Celui-ci est donneur d'une liaison hydrogène O5—H5...O3ⁱⁱ vers un coordinat HEBP⁻ (Figure 3). Les deux autres atomes d'oxygène, O4 et O6 reçoivent chacun une liaison hydrogène provenant d'un coordinat HEBP⁻ et d'une liaison hydrogène provenant d'un cation éthylènediammonium.

TABLEAU II Coordonnées Atomiques et Facteurs D'agitation Thermique Équivalents Pour Les Atomes Autres Que Ceux D'hydrogène; Facteurs D'agitation Thermique Isotrope Pour Les Atomes D'hydrogène (Écarts-Type Entre Parenthèses). $\langle U \rangle = 1/3 \sum U_{ij}(a_j \times b_j)(a_j^* \times b_j^*)$

Atome	X	Y	Z	$\langle U \rangle$
P1	0,46816(8)	0,70640(4)	0,36487(5)	0,022(1)
P2	0,05969(7)	0,60422(4)	0,23723(5)	0,020(1)
O1	0,3560(2)	0,8207(1)	0,3384(1)	0,032(1)
O2	0,5612(2)	0,6721(1)	0,2530(1)	0,031(1)
O3	0,6207(2)	0,7043(1)	0,4845(1)	0,030(1)
O4	-0,0774(2)	0,7020(1)	0,2523(1)	0,027(1)
O5	0,1506(2)	0,6161(1)	0,1196(1)	0,030(1)
O6	-0,0381(2)	0,4868(1)	0,2339(1)	0,028(1)
O7	0,3723(2)	0,4932(1)	0,3610(1)	0,028(1)
C1	0,2726(2)	0,6014(1)	0,3699(1)	0,021(1)
C2	0,1990(3)	0,6144(2)	0,4925(2)	0,032(1)
C3	0,5247(3)	0,5592(1)	0,9790(2)	0,027(1)
N	0,4483(2)	0,5727(1)	0,8436(1)	0,027(1)
H1	0,414(5)	0,870(3)	0,318(3)	0,103(12)
H2	0,700(4)	0,680(2)	0,258(2)	0,061(7)
H5	0,137(4)	0,673(2)	0,089(2)	0,059(8)
H7	0,340(4)	0,450(2)	0,411(2)	0,054(7)
H8	0,133(5)	0,552(3)	0,508(3)	0,105(11)
H9	0,110(4)	0,677(2)	0,489(2)	0,057(7)
H10	0,311(4)	0,612(2)	0,561(2)	0,069(7)
H1c3	0,463(3)	0,613(2)	1,020(2)	0,025(4)
H2c3	0,660(3)	0,567(2)	0,993(2)	0,022(4)
H1n	0,522(3)	0,532(2)	0,802(2)	0,034(5)
H2n	0,458(3)	0,643(2)	0,823(2)	0,031(5)
H3n	0,328(4)	0,549(2)	0,820(2)	0,054(7)

Le groupement PO_3H^- est donc lié à 3 coordinats HEBP et deux cations EDA^{2+} . Le groupement PO_3H_2 non ionisé relatif à P1 n'échange des liaisons hydrogène qu'avec des coordinats HEBP^- : il est donneur de deux liaisons par les groupements O1–H1 et O2–H2 tandis que l'atome d'oxygène O3 reçoit deux liaisons hydrogène. Il est donc lié à 4 coordinats HEBP^- . Les deux groupements PO_3H_2 et PO_3H^- jouent donc des rôles très différents dans la cohésion de la structure et leur conformation en est très affectée (Figure 4) avec des angles de pseudo torsion variant du simple au double (Tableau V). Enfin les ancrages sont complétés par la fonction alcool C2–O7–H7 qui donne une liaison hydrogène vers l'atome d'oxygène O3ⁱ d'un coordinat HEBP^- et reçoit une liaison hydrogène provenant d'un cation EDA^{2+} . Il est à noter que les coordinats HEBP^- peuvent être considérés comme étant associés deux à deux par les liaisons hydrogène relativement faibles échangées entre les atomes d'oxygène O3 et O7 distants de 2,852(2) Å. Au total chaque coordinat

TABLEAU III Paramètres D'agitation Thermique Anisotrope ($\times 10^4$) Des Atomes Autres Que Ceux D'hydrogène

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
P1	212(2)	223(2)	208(2)	-16(2)	41(1)	-16(2)
P2	193(2)	202(2)	213(2)	-15(1)	38(1)	12(1)
O1	298(6)	223(6)	428(7)	52(5)	114(5)	8(5)
O2	244(6)	416(7)	271(6)	-82(5)	89(5)	-49(5)
O3	292(6)	326(6)	259(6)	-47(5)	-10(5)	-9(5)
O4	217(5)	233(5)	346(6)	-37(5)	58(5)	17(4)
O5	325(6)	315(6)	219(5)	31(5)	76(5)	56(5)
O6	249(5)	220(5)	354(6)	-38(5)	56(5)	-32(4)
O7	316(6)	209(5)	287(6)	32(4)	51(5)	46(5)
C1	234(6)	204(6)	203(6)	9(5)	47(5)	9(6)
C2	350(9)	391(10)	229(8)	2(7)	107(7)	-20(8)
C3	307(8)	260(8)	228(7)	-6(6)	62(6)	-39(6)
N	292(7)	246(7)	248(7)	9(5)	60(6)	-19(6)

HEBP⁻ est ancré à 7 autres coordinats HEBP⁻ différents et 3 cations EDA²⁺.

Le cation éthylènediammonium (H₃N)⁺-CH₂-CH₂-(NH₃)⁺ étant positionné sur un centre de symétrie, les groupements ammonium se comportent de manière symétrique. Ils donnent 3 liaisons hydrogène vers 3 coordinats HEBP⁻, deux concernant le groupement ionisé PO₃H⁻ et une la fonction alcool C-OH. Ainsi un cation EDA²⁺ est relié à 6 coordinats HEBP⁻ (Figure 5).

L'ensemble des liaisons hydrogène forme un réseau très dense et bien distribué assurant ainsi une bonne cohésion tridimensionnelle du cristal (Figure 6).

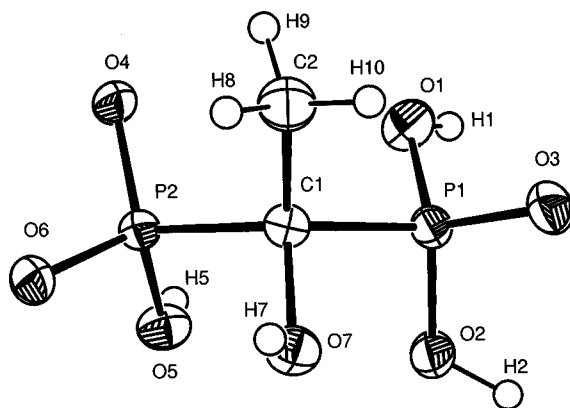
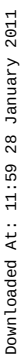
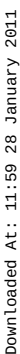
**FIGURE 2** Le coordnat HEBP⁻.

TABLEAU IV Principales Distances (Å) et Principaux Angles De Liaison (°) Avec Écarts-Type Entre Parenthèses (Code De Symétrie: ⁱ: -x, -y, -z; ⁱⁱ: -x + 0,5, y + 0,5 -z + 0,5; ⁱⁱⁱ: x - 0,5, -y + 0,5, -0,5 + z)

Coordinat HEBP ⁻				
C1—O7	1,449(2)	P1—O2	1,547(1)	
C1—C2	1,536(2)	P1—O3	1,506(1)	
C1—P1	1,827(2)	P2—O4	1,509(1)	
C1—P2	1,845(2)	P2—O5	1,551(1)	
P1—O1	1,538(1)	P2—O6	1,522(1)	
P1—C1—P2	115,7(1)	C2—C1—O7	112,9(2)	
P1—C1—C2	109,6(1)	P2—C1—C2	109,9(1)	
P1—C1—O7	102,9(1)	P2—C1—O7	105,8(1)	
O1—P1—O2	110,3(1)	O4—P2—O5	112,8(1)	
O1—P1—O3	114,4(1)	O4—P2—O6	113,7(1)	
O2—P1—O3	111,3(1)	O5—P2—O6	108,1(1)	
O1—P1—C1	104,1(1)	O4—P2—C1	109,8(1)	
O2—P1—C1	105,9(1)	O5—P2—C1	105,8(1)	
O3—P1—C1	110,3(1)	O6—P2—C1	106,1(1)	
C2—H8	0,89(3)	O1—H1	0,76(3)	
C2—H9	0,95(3)	O2—H2	0,95(3)	
C2—H10	0,96(3)	O5—H5	0,74(2)	
		O7—H7	0,81(2)	
C1—C2—H8	111(2)	C1—C2—H9	112(1)	
C1—C2—H10	109(2)	H8—C2—H9	107(3)	
P1—O1—H1	116(3)	H8—C2—H10	101(2)	
P1—O2—H2	120(1)	H9—C2—H10	118(2)	
P2—O5—H5	115(2)	C1—O7—H7	108(2)	
Cation éthylènediammonium				
N—C3	1,483(2)	N—C3—C3 ⁱ	110,2(1)	
N—H1n	0,89(2)	H1n—N—C3	110(1)	
N—H2n	0,86(2)	H2n—N—C3	110(1)	
N—H3n	0,86(3)	H3n—N—C3	113(2)	
C3—C3 ⁱ	1,516(3)	N—C3—H1c3	108(1)	
C3—H1c3	0,92(2)	N—C3—H2c3	107(1)	
C3—H2c3	0,91(2)	H1c3—C3—C3 ⁱ	101(2)	
		H2c3—C3—C3 ⁱ	109(2)	
Liaisons hydrogène				
A H B	A—H	A—B	H—B	A—H [†] —B
O1—H1...O6 ⁱⁱ	0,76(3)	2,519(2)	1,76(3)	177(3)
O2—H2...O4	0,95(3)	2,509(2)	1,57(3)	174(2)
O5—H5...O3 ⁱⁱⁱ	0,74(2)	2,548(2)	1,82(2)	167(3)
O7—H7...O3 ⁱ	0,81(2)	2,852(2)	2,11(2)	151(2)
N—H1n...O7 ⁱ	0,89(2)	2,876(2)	2,08(2)	149(2)
N—H2n...O4 ⁱⁱⁱ	0,86(2)	2,804(2)	1,96(2)	167(2)
N—H3n...O6 ⁱ	0,86(3)	2,860(2)	2,00(3)	174(2)



Downloaded At: 11:59 28 January 2011



Downloaded At: 11:59 28 January 2011

TABLEAU V Angles de Pseudo Torsion (°) et Principaux Plans D'atomes (Écart Des Atomes Hors Plan Exprimés en Å) Dans le Groupement Bisphosphonate (Écart-Type Entre Parenthèses)

O1—P1	P2—O4	20,8(1)	C2—C1	P1—O1	-74,5(1)
O2—P1	P2—O5	19,2(1)	C2—C1	P2—O4	46,5(1)
O3—P1	P2—O6	40,0(1)	O7—C1	P1—O2	48,8(1)
			O7—C1	P2—O5	-69,3(1)
Plan P1—C1—P2: $0,5754x \pm 0,6578y \pm 0,4860z + 5,9423 = 0$					
O3	-0,159(1)	O6	0,537(1)		
Plan C2—C1—O7: $-0,8033x \pm 0,4152y \pm 0,4270z + 5,4563 = 0$					
H7	0,25(2)	H9	0,19(3)		
H8	0,62(3)	H10	-0,80(3)		
Plan O1—P1—O2: $-0,7695x \pm 0,4962y \pm 0,4020z + 7,5172 = 0$					
H1	-0,54(3)	H2	-0,79(3)		
Plan O4—P2—O5: $-0,6803x \pm 0,5051y \pm 0,5311z + 4,8354 = 0$					
H5	-0,15(3)				

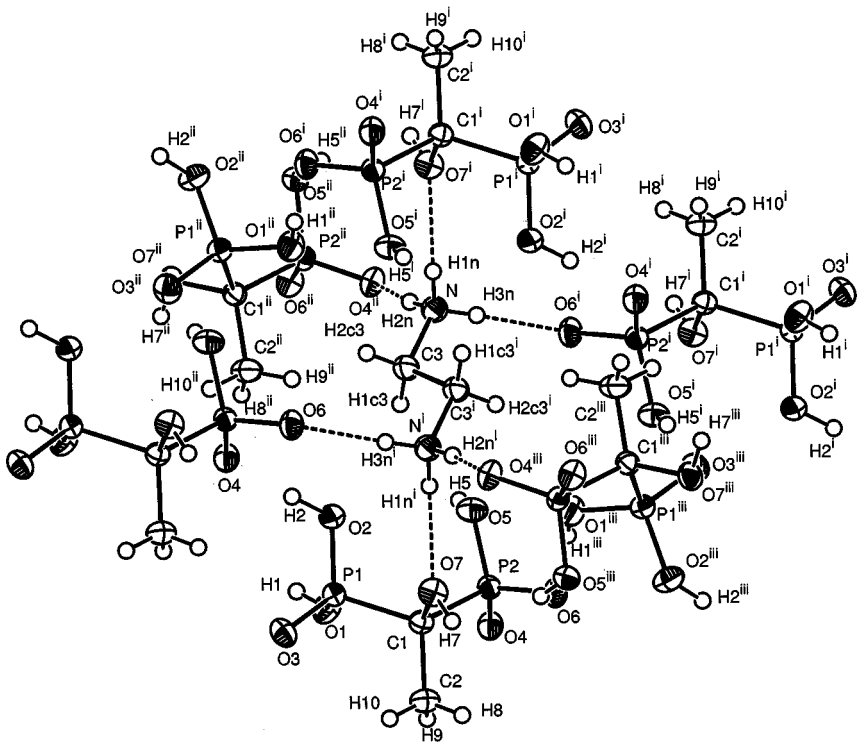


FIGURE 5 Environnement du cation éthylènediammonium. Code de symétrie: ⁱ: -x, -y, -z; ⁱⁱ: 0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z; ⁱⁱⁱ: 0,5 + x, 0,5 - y, 0,5 + z.

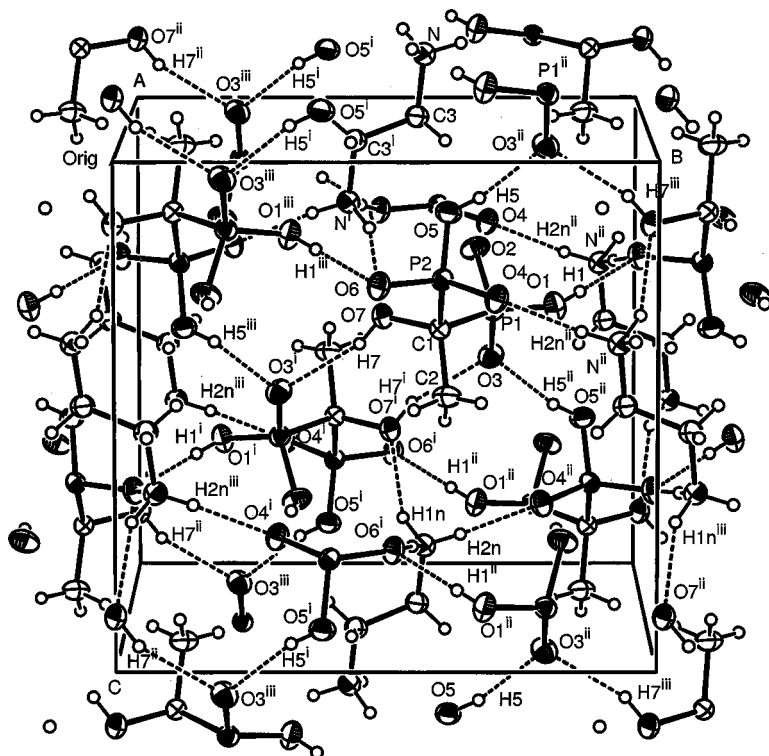


FIGURE 6 Structure cristalline de $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3][\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}_2)(\text{PO}_3\text{H})]_2$: vue montrant le réseau de liaisons hydrogène assurant la cohésion tridimensionnelle. Code de symétrie: i : $-x, -y, -z$; ii : $0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$; iii : $0,5 + x, 0,5 - y, 0,5 + z$.

RÉFÉRENCES

- [1] J.-P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, and Y. Leroux, *Heteroatom Chemistry*, **12**, 73 (2001), supplement to the Special Issue on the chemistry and biochemistry of bisphosphonates and aminophosphonates, **11**(7), (2000).
- [2] G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1986).
- [3] L. J. Farrugia, *Ortep 3 for Windows 1.05*, ([www.http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/ortep3](http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/ortep3)).
- [4] N. Walker and D. Stuart, *Acta Cryst.*, **A39**, 158 (1983).