

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 DU TÉTRAESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE ETHANE HYDROXY-1 DIPHOSPHONIQUE-1,1' ET DU TETRAESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE MÉTHANE HYDROXY-1 PHÉNYL-1 DIPHOSPHONIQUE-1,1'

Y. Leroux<sup>a</sup>; D. El Manouni<sup>a</sup>; A. Safsaf<sup>b</sup>; A. Neuman<sup>a</sup>; H. Gillier<sup>a</sup>; R. Burgada<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, Bobigny Cedex, France <sup>b</sup> Laboratoire de Chimie des organo-éléments, Paris Cedex 05, France

**To cite this Article** Leroux, Y. , Manouni, D. El , Safsaf, A. , Neuman, A. , Gillier, H. and Burgada, R.(1991) 'ETUDE STRUCTURALE DU TÉTRAESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE ETHANE HYDROXY-1 DIPHOSPHONIQUE-1,1' ET DU TETRAESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE MÉTHANE HYDROXY-1 PHÉNYL-1 DIPHOSPHONIQUE-1,1'', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 56: 1, 95 — 103

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509108038071

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108038071>

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 DU TÉTRAESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE ÉTHANE HYDROXY-1 DIPHOSPHONIQUE-1,1' ET DU TÉTRAESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE MÉTHANE HYDROXY-1 PHÉNYL-1 DIPHOSPHONIQUE-1,1'

Y. LEROUX, D. EL MANOUNI, A. SAFSAF, A. NEUMAN et H. GILLIER  
*Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, 74, rue Marcel Cachin,  
93012 Bobigny Cedex France*

et

R. BURGADA  
*Laboratoire de Chimie des organo-éléments, Tour 44–45, 2ème étage,  
4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 France*

*(Received April 6, 1990; in final form July 12, 1990)*

Structural study using X-Ray crystallography of the two symmetrical diesters **1** and **2** of the titles has been done. 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; hydroxy diphosphonic acid derivative; molecular geometry.

Les phosphonates ou diphosphonates ont souvent manifesté d'intéressantes propriétés biologiques ou complexantes. C'est le cas pour l'acide phosphonoacétique ( $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) qui possède des propriétés antivirales, ou l'acide propane hydroxy-1 amino-3 diphosphonique 1,1' (**3**) qui est utilisé en biologie, en particulier en ce qui concerne la régulation du taux de calcium dans l'organisme,<sup>1,2</sup> ou bien l'acide éthane hydroxy-1 diphosphonique-1,1' (EHDP, **4**) qui présente des propriétés complexantes étonnantes vis à vis des cations métalliques.<sup>3</sup> Le domaine d'utilisation de EHDP et de ses sels de sodium est très vaste: EHDP est utilisé médicalement dans le traitement de l'ostéoporose et, en outre depuis peu de temps, dans celui de l'hypercalcémie. Plusieurs complexes métalliques de diphosphonates sont utilisés dans la scintigraphie essentiellement osseuse. Les sels de EHDP augmentent le pouvoir bactéricide des composés phénoliques. Ils sont employés, comme shampooings désinfectants, détergents.<sup>4–8</sup> En agronomie, leurs applications sont nombreuses: Ils permettent d'introduire dans les sols, outre le potassium et le phosphore, des oligo-éléments (manganèse, cuivre, cobalt . . .). Les esters de EHDP ont une action pesticide.<sup>9</sup>

C'est dans cette optique qu'une étude structurale radiocristallographique plus complète de ces composés a été entreprise au laboratoire. Dans le présent travail, nous décrivons l'étude de deux esters d'acides hydroxy-diphosphoniques et discutons les résultats expérimentaux obtenus.

## RESULTATS ET DISCUSSION

Les Figures 1 et 2 présentent les molécules des deux tétraesters méthyliques des acides diphosphoniques étudiés, 1 et 2. Les valeurs des distances interatomiques, des angles de valence et des angles dièdres principaux de conformation et de pseudo-

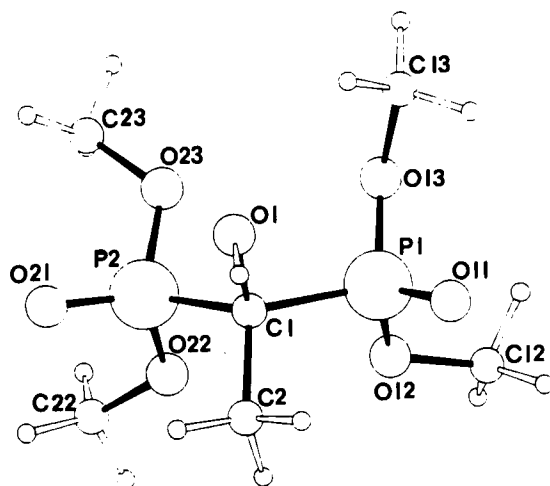


FIGURE 1 Représentation suivant le programme ORTEP<sup>17</sup> de la molécule d'acide éthane hydroxy-1 diphosphonique-1,1' (1). Numérotage des atomes.

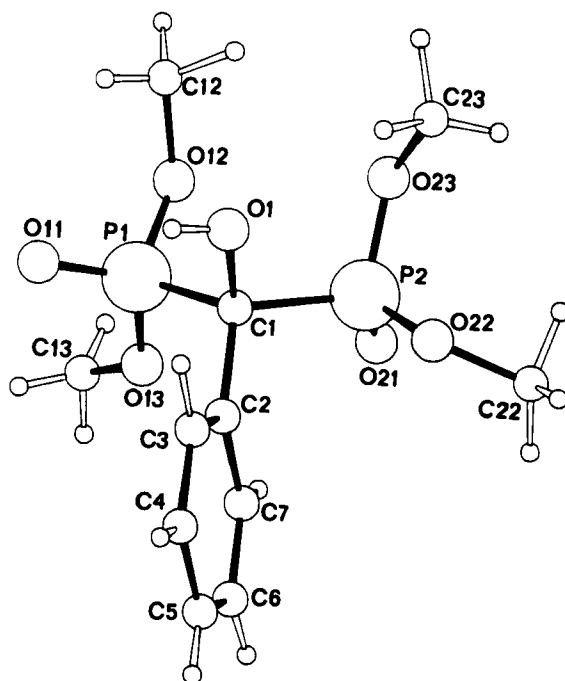


FIGURE 2 Représentation<sup>17</sup> de la molécule d'acide méthane hydroxy-1 phényl-1 diphosphonique-1,1' (2). Numérotage des atomes.

TABLEAU I  
1 et 2: distances interatomiques (Å)

	1	2
P1=O11	1.456(3)	1.460(3)
P1—O12	1.573(3)	1.571(3)
P1—O13	1.568(3)	1.550(3)
P1—C1	1.824(3)	1.838(4)
P2=O21	1.470(3)	1.446(3)
P2—O22	1.556(2)	1.572(3)
P2—O23	1.566(3)	1.566(3)
P2—C1	1.834(3)	1.854(3)
O12—C12	1.425(5)	1.447(6)
O13—C13	1.411(5)	1.384(8)
O22—C22	1.464(4)	1.438(6)
O23—C23	1.451(6)	1.447(9)
C1—C2	1.531(5)	1.534(5)
O1—C1	1.437(4)	1.426(4)
C2—C3		1.388(5)
C3—C4		1.379(6)
C4—C5		1.380(6)
C5—C6		1.369(7)
C6—C7		1.371(6)
C7—C2		1.392(5)

TABLEAU II  
1 et 2: angles de valence (°)

	1	2
O11—P1—O12	114.0(2)	113.7(2)
O11—P1—O13	114.6(2)	116.1(2)
O11—P1—C1	114.1(2)	110.7(2)
O12—P1—O13	106.4(2)	103.5(2)
O12—P1—C1	103.0(2)	106.8(2)
O13—P1—C1	103.4(2)	105.4(2)
O21—P2—O22	115.1(1)	116.5(2)
O21—P2—O23	113.1(1)	111.0(2)
O21—P2—C1	111.0(1)	113.7(2)
O22—P2—O23	103.0(1)	106.0(2)
O22—P2—C1	104.6(1)	101.6(2)
O23—P2—C1	109.5(1)	107.3(2)
P1—O12—C12	122.7(3)	121.7(3)
P1—O13—C13	121.9(3)	125.9(4)
P2—O22—C22	120.4(2)	119.8(3)
P2—O23—C23	121.3(3)	124.7(4)
P1—C1—P2	119.3(2)	111.7(2)
P1—C1—O1	104.8(2)	105.7(2)
P1—C1—C2	108.2(2)	111.7(2)
P2—C1—O1	103.2(2)	104.9(2)
P2—C1—C2	109.1(2)	109.4(2)
O1—C1—C2	112.0(3)	113.3(3)
C2—C3—C4		120.6(4)
C3—C4—C5		120.6(4)
C4—C5—C6		119.2(4)
C5—C6—C7		120.7(4)
C6—C7—C2		121.0(4)
C1—C2—C3		119.9(3)
C1—C2—C7		122.1(3)
C3—C2—C7		117.9(3)

TABLEAU III  
1 et 2: angles de torsion (liaisons C1—P1, C1—P2  
et C2—C1) et de pseudo-torsion  
(direction P2....P1) (°)

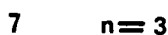
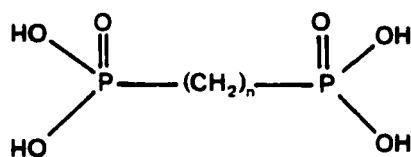
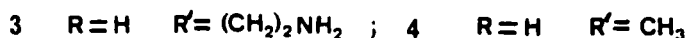
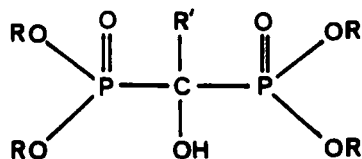
	1	2
P2—C1—P1—O11	− 174.0(2)	− 165.3(2)
P2—C1—P1—O12	61.9(2)	− 41.1(2)
P2—C1—P1—O13	− 48.8(2)	68.5(2)
C2—C1—P1—O11	60.5(2)	71.9(2)
O1—C1—P1—O11	− 59.2(2)	− 51.8(2)
P1—C1—P2—O21	178.8(2)	− 46.1(2)
P1—C1—P2—O22	− 56.5(2)	− 172.0(2)
P1—C1—P2—O23	53.3(2)	76.9(2)
C2—C1—P2—O21	− 56.1(2)	78.0(2)
O1—C1—P2—O21	63.2(2)	− 160.2(3)
C3—C2—C1—P1		− 110.2(3)
C3—C2—C1—P2		125.7(3)
C7—C2—C1—P1		70.1(3)
C7—C2—C1—P2		− 54.0(3)
C7—C2—C1—O1		− 170.6(4)
C3—C2—C1—O1		9.1(4)
O21—P2....P1—O11	7.6(2)	162.1(2)
O21—P2....P1—O12	− 122.5(1)	− 81.0(1)
O21—P2....P1—O13	130.6(2)	22.4(1)
O22—P2....P1—O11	135.5(1)	34.6(2)
O22—P2....P1—O12	5.4(1)	151.4(2)
O22—P2....P1—O13	− 101.4(1)	− 105.1(1)
O23—P2....P1—O11	− 121.6(1)	− 86.9(1)
O23—P2....P1—O12	108.4(1)	30.0(1)
O23—P2....P1—O13	1.5(1)	133.4(1)

conformation sont respectivement regroupées dans les Tableaux I, II et III. L'interprétation de ces résultats nous amène à les confronter avec ceux de quatre acides diphosphoniques libres dont l'étude structurale par diffraction des rayons X a déjà été publiée, à savoir, les acides éthane hydroxy-1 diphosphonique-1,1' (EHDP: 4),<sup>10</sup> méthylène diphosphonique-1,1' (5),<sup>11</sup> éthane diphosphonique-1,2 (6)<sup>11</sup> et propane diphosphonique-1,3 (7).<sup>12</sup>

### Environnement du Phosphore

Les moyennes des distances phosphore-oxygène notées P—O, 1.565 Å pour 1, 1.564 Å pour 2, sont significativement supérieures à la moyenne calculée pour les acides diphosphoniques libres (1.548 Å). Dans ce cas-ci, en effet, chaque groupe hydroxyle lié au phosphore participe à une liaison hydrogène-deux pour l'un de ces groupes. La polarisation marquée de la liaison O—H, qui en résulte, induit un enrichissement en densité électronique de l'oxygène et une accentuation de l'effet de rétro-donation de cet atome en direction du phosphore. La force de la liaison P—O s'en trouve donc augmentée et sa longueur raccourcie. L'étude des deux esters 1 et 2 fournit donc la valeur standard de la liaison P—O non perturbée par la participation de l'oxygène à une ou plusieurs liaisons hydrogène: 1.565 Å.

Les distances phosphore-oxygène notées P=O dans le Tableau I se regroupent



autour de deux moyennes, 1.465 et 1.451 Å selon que l'oxygène participe ou non à une liaison hydrogène mentionnée dans le Tableau IV pour 021 de **1** et 011 de **2**.

Les acides diphosphoniques libres **4**, **5**, **6** et **7** fournissent des exemples de liaisons  $\text{P}=\text{O}$  dont l'oxygène est sans exception receveur de deux liaisons hydrogène. Dans ce cas, le déplacement encore accru de la charge électronique en direction de l'oxygène porte la longueur de cette liaison à la valeur moyenne de 1.500 Å. La valeur de 1.451 Å fournie par notre étude peut donc être proposée comme longueur standard d'une liaison  $\text{P}=\text{O}$  non perturbée par des ponts hydrogène.

L'état de référence de la liaison  $\text{P}\text{---}\text{C}$  peut être considéré comme existant dans les molécules des acides diphosphoniques **6** et **7** où deux et trois groupes méthylènes

TABLEAU IV

**1** et **2**: liaisons hydrogène associant les molécules en dimères centrosymétriques

<b>1</b>	$\text{O21} \cdots \text{O1}(2\text{-X}, 1\text{-Y}, 2\text{-Z})^*$	2.705(4) Å
	$\text{O21} \cdots \text{HO1}(2\text{-X}, 1\text{-Y}, 2\text{-Z})^*$	1.66(3)
<b>2</b>	$\text{O11} \cdots \text{O1}(1\text{-X}, \text{-Y}, 1\text{-Z})^*$	2.735(4) Å
	$\text{O11} \cdots \text{HO1}(1\text{-X}, \text{-Y}, 1\text{-Z})^*$	1.93(3)

\* L'opération d'inversion annoncée porte sur le deuxième atome dont elle transforme les coordonnées fournies par le tableau II pour **1**, **III** pour **2**.

séparent respectivement les deux atomes de phosphore. On peut en effet penser que, dans ces cas, les deux groupes acides phosphoniques sont sans effet mutuel. La valeur standard P—C qui s'en déduit est de 1.783 Å.

Lorsque les deux atomes de phosphore sont liés à un même atome de carbone (5), un léger allongement des liaisons P—C apparaît (1.793 Å) attribuable à l'attraction conjuguée des deux groupes P=O sur la densité électronique de ces liaisons. La substitution simultanée du carbone médian par un groupe hydroxyle attracteur et un méthyle faiblement donneur qui compense dans une certaine mesure l'effet du premier, provoque une augmentation supplémentaire de la liaison P—C (1.829 et 1.836 Å respectivement pour 1 et 4).

Le remplacement du groupe méthyle médian de 1 et 4-donneur-par un phényle attracteur dans 2 accroît la distance P—C jusqu'à la valeur de 1.846 Å.

L'augmentation de la longueur de liaison P—C entre 1 et 2, qui atteste une certaine fragilisation de cette liaison, va de pair avec l'augmentation constatée<sup>13</sup> de la vitesse d'isomérisation des diphosphonates en phosphates-phosphonates au cours de laquelle se rompt l'une des liaisons P—C.

Les valeurs des angles O—P—C et O=P—C obtenues pour 1 et 2 sont en accord avec la moyenne générale calculée pour les acides et esters diphosphoniques 1 à 7. Par contre, les angles O=P—O adoptent pour 1 et 2 des valeurs relativement élevées (moyennes: 114.2 et 114.3°) associées à des valeurs particulièrement basses pour l'angle O—P—O (moyenne: 104.7° dans les deux cas).

### *Géométrie Moléculaire au Niveau du Carbone Médian*

La répartition des liaisons issues du carbone "tétraédrique" C1 respecte pour 1 et 2 l'orthogonalité des plans P1 C1 P2 et O1 C1 C2 (angles dièdres respectifs: 89.1 et 89.6°) et la symétrie par rapport à ce deuxième plan. Le Tableau II fait apparaître des valeurs des angles P1—C1—C2 et P2—C1—C2 systématiquement supérieures à celles de P1—C1—O1 et P2—C1—O1, les premières voisines de 109.5°, les autres nettement inférieures. L'angle P1—C1—P2 de 1, 2, 4 et 5 adopte des valeurs supérieures à 109.5° dont les larges fluctuations (valeurs respectives 119.3(2), 111.7(2), 115.07(16) et 117.2(1)°) attestent une réelle flexibilité moléculaire au niveau de C1.

Les deux groupes phosphonates d'une même molécule de 1 s'éclipsent presque mutuellement suivant la direction de vision P2....P1, de telle sorte que les liaisons P1=O11 et P2=O21 se correspondent (angle dièdre O21—P2—P1—O11: 7.6(2)°). La moyenne des angles de pseudo-torsion de plus petite valeur absolue, donnés dans le Tableau III, constitue une estimation du décalage des groupes phosphonates, soit, 4.8° pour le composé 1. La chaîne d'atomes O11, P1, C1, P2 et O21 adopte une configuration plane en W analogue à celle qui existe dans la molécule d'acide libre correspondant 4 pour les atomes O11, P1, C1, P2 et O22.

Le décalage moyen des groupes acides phosphoniques de 4 est de 4.5° mais les doubles liaisons P=O ne s'éclipsent pas, l'angle dièdre O21—P2....P1—O11 étant de 127.1°.

A l'inverse, un décalage important de 28.9° est calculé pour la molécule de 2.

La mise en évidence de l'effet de la substitution du carbone médian C1 prend comme point de départ l'acide méthane diphosphonique libre 5. En effet, de tous

les composés considérés ici, il lui correspond l'encombrement stérique minimal autour du carbone C1 porteur de deux atomes d'hydrogène situés au minimum à 2.65 Å des atomes d'oxygène premiers voisins, avec un angle P1—C1—P2 de 117.2(1)°. La pseudo-conformation nettement décalée de **5** (décalage moyen: 30.5°) résulte donc des interactions de champ cristallin se manifestant sous forme de liaisons hydrogène intermoléculaires non entravées par des effets stériques intramoléculaires importants.

Pour des valeurs voisines d'angle P1—C1—P2, la pseudo-conformation éclipsée de **1** et **4** maintient une distance au moins égale à un contact de van der Waals entre les atomes d'hydrogène du méthyle et les atomes d'oxygène voisins mais elle réduit, par rapport à **5**, les distances entre atomes d'oxygène (minimum: 2.970 Å pour O13....O23 de **1**). La géométrie de la région médiane correspond donc à une juste accommodation des groupes liés à C1.

Le remplacement du groupe méthyle lié à C1 par un phényle, lors du passage de **1** à **2**, induit des différences sensibles dans la zone médiane de la molécule. La relative flexibilité au niveau de C1, signalée plus haut, permet l'accommodation du noyau phényle à la suite d'une forte augmentation du décalage par rapport à celui de **1** (28.9° pour **2**), associée à une nette diminution de l'angle P1—C1—P2 (111.7° pour **2**). La conformation autour de la liaison C1—C2 est telle que le phényle se situe à proximité du plan bissecteur de l'angle P1—C1—P2 dans une position bloquée par les contacts de van der Waals entre les atomes d'hydrogène HC3 et HC7 du phényle, et les atomes d'oxygène premiers voisins (Figure 2; HC3....O1: 2.34 Å; HC7....O13: 2.52 Å et HC7....O21: 2.65 Å). La pseudo-conformation décalée adoptée par **2**, apparemment très voisine de celle de **5**, ne résulterait pas,

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

	1	2
Formule	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> C <sub>6</sub> H <sub>16</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>
Masse molaire	262.13	324.21
Système cristallin	Triclinique	Monoclinique
Paramètres de la maille	<i>a</i> = 8.915(3) Å <i>b</i> = 8.786(3) <i>c</i> = 8.226(3) <i>α</i> = 116.02(2)° <i>β</i> = 95.78(2) <i>γ</i> = 87.63(2)	14.743(4) Å 8.494(2) 12.318(3) — 104.35(2)° —
Groupe spatial	P1̄	P2 <sub>1</sub> /n
V (Å <sup>3</sup> )	576.06	1494.42
Z	2	4
<i>d</i> <sub>f</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.511	1.442
Rayonnement	λ Cu Kα = 1.5418 Å	
Domaine angulaire	3 ≤ θ ≤ 65°	
Mode de balayage	θ/2θ	
Réflexions mesurées	3923	5632
I ≥ 2σ(I)		
Réflexions indépendantes	1760	2540
Facteur d'accord entre réflexions symétriques	0.07	0.10



TABLEAU VI

1: coordonnées ( $\times 10^4$ ) et facteurs équivalents  
d'agitation thermique ( $\times 10^3$ ) des atomes de phosphore,  
d'oxygène et de carbone

$$T = \exp[-2\pi^2(a^{*2}u_{11}h^2 + b^{*2}u_{22}k^2 + c^{*2}u_{33}l^2 + 2a^*b^*u_{12}hk + 2a^*c^*u_{13}hl + 2b^*c^*u_{23}kl)]$$

$$u_{eq} = [\sum_{ij} u_{ij} (a_i \cdot a_j) (a_i^* \cdot a_j^*)] / 3$$

	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
P1	7336(1)	544(1)	7797(1)	37(1)
P2	8258(1)	3535(1)	6949(1)	32(1)
O1	8214(2)	3575(3)	10092(3)	39(2)
O11	7578(3)	-182(3)	9089(3)	52(3)
O12	7670(4)	-710(3)	5805(3)	64(3)
O13	5709(3)	1251(4)	7657(5)	82(4)
O21	9325(3)	4957(3)	7605(3)	43(2)
O22	8388(3)	2182(3)	4962(3)	42(2)
O23	6570(3)	4099(3)	6914(4)	53(3)
C1	8551(3)	2350(4)	8317(4)	31(3)
C2	10192(4)	1760(4)	8298(4)	41(3)
C12	7446(5)	-2494(5)	5073(5)	67(5)
C13	4413(4)	408(6)	7706(5)	72(6)
C22	8375(5)	2692(4)	3489(4)	57(4)
C23	6060(5)	5671(6)	8320(6)	80(6)

TABLEAU VII

2: coordonnées et facteurs équivalents d'agitation  
thermique des atomes de phosphore,  
d'oxygène et de carbone

	X	Y	Z	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>
P1	4003(1)	4426(1)	6399(1)	35(1)
P2	4895(1)	1655(1)	7857(1)	35(1)
O1	5395(2)	2716(2)	6101(2)	39(2)
O11	4129(2)	5502(3)	5523(2)	45(2)
O12	3232(2)	3139(3)	5971(2)	48(2)
O13	3704(2)	5189(4)	7399(2)	53(3)
O21	4300(2)	1996(3)	8601(2)	50(2)
O22	5926(2)	1130(3)	8427(2)	50(2)
O23	4467(2)	314(3)	7013(3)	55(3)
C12	3157(4)	2315(6)	4924(4)	66(5)
C13	2909(5)	6088(9)	7332(5)	123(9)
C22	6121(4)	282(7)	9470(5)	86(6)
C23	5007(6)	-806(8)	6548(7)	99(9)
C1	5098(2)	3374(4)	7020(4)	31(3)
C2	5829(2)	4462(4)	7756(3)	32(3)
C3	6621(3)	4894(5)	7410(3)	41(3)
C4	7279(3)	5885(5)	8058(4)	48(4)
C5	7174(3)	6432(5)	9074(4)	51(4)
C6	6395(3)	6008(6)	9423(4)	54(4)
C7	5731(3)	5039(5)	8779(3)	43(3)

\* Défini en Tableau VI.

comme pour **5**, d'effets de champ cristallin mais découlerait d'un compromis entre les contraintes stériques intramoléculaires importantes de la zone médiane.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

La synthèse des diphosphonates estérifiés présentés dans ce mémoire a été réalisée suivant le processus détaillé dans une précédente publication.<sup>13</sup>

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution dans l'acétone ou l'éther éthylique.

Les paramètres des mailles cristallines, affinés par moindres carrés, et les conditions d'enregistrement des données de diffraction sont présentés par le Tableau V.

Les structures cristallines des deux composés ont été résolues par méthodes directes<sup>14</sup> puis précisées par une suite de calculs d'affinements par moindres carrés et de séries de Fourier différence.<sup>15</sup> Le facteur *R* pondéré ( $w = 1/\sigma^2(F)$ ) s'est stabilisé à 4.8% pour **1** et 6.9% pour **2**. Des calculs de correction d'absorption<sup>16</sup> n'ont pas amélioré significativement la précision.

Les Tableaux VI et VII regroupent respectivement pour **1** et **2** les coordonnées et les facteurs équivalents d'agitation thermique des atomes de phosphore, d'oxygène et de carbone suivant le numérotage mentionné sur les Figures 1 et 2.

## REFERENCES

1. M. I. Kabachnik et B. K. Scherbakov Fibelskii, *IZV. Akad Nauk SSSR, Ser Khim* (2) 433, 1978.
2. D. Gryren, Heynen G. *Anal. Chem. Symp. Ser (Biochem. bio-App isocacophres)* 85, 1980.
3. M. I. Kabachnik, T. Ya. Medved', N. M. Dyatlova and M. V. Rudomino, *Russian Chemical Reviews*, 43(9), 1974.
4. USP 3608067 1971.
5. B. Cruggenheim, *Helv. Odont. Acta*, **14**, 45 (1970).
6. USP 354977 1970.
7. BP 1160640 1969.
8. USP 3008816 1961.
9. USP 3475486 1969 CA 72 p 12873 m 1970.
10. V. A. Uchtman et R. A. Gloss, *J. Phys. Chem.*, **76**, N°9, 1298 (1972).
11. S. W. Peterson, E. Gebert, A. H. Reis Jr., M. E. Druyan, G. W. Mason et D. F. Peppard, *J. Phys. Chem.*, **81**, N°5, 466 (1977).
12. E. Gebert, A. H. Reis Jr., M. E. Druyan, S. W. Peterson, G. W. Mason et D. F. Peppard, *J. Phys. Chem.*, **81**, N°5, 471 (1977).
13. A. Tromelin, D. El Manouni et R. Burgada, *Phosphorus and Sulfur*, **27**, 301 (1986).
14. P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain et J. P. Declercq, "MULTAN," a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures for X-ray diffraction data. Universities of York, Louvain (1977).
15. G. Sheldrick, "SHELX," program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England (1976).
16. N. Walker et D. Stuart, *Acta Cryst.*, **39A**, 629 (1983).
17. C. K. Johnson, "ORTEP," Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).