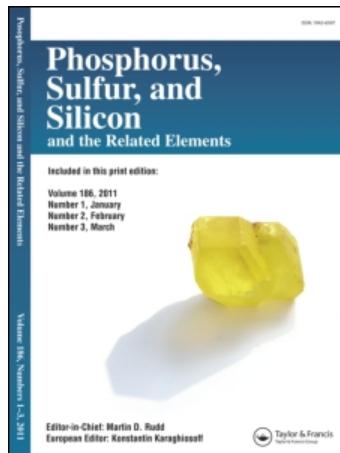


This article was downloaded by:  
On: 28 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## 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>

### SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE D'ACIDES

### DIHYDROXYTÉTRAPHOSPHONIQUES ET DE SELS DE CES ACIDES. II: SEL DE SODIUM DE L'ACIDE 1,6-DIHYDROXYDROXYHEXYLIDENE- 1,1,6,6-TÉTRAPHOSPHONIQUE (DHHTP)

Habib Khadraoui<sup>a,b</sup>; Hélène Gillier<sup>a</sup>; Driss El Manouni<sup>a</sup>; Yves Leroux<sup>a</sup>; Alain Neuman<sup>a</sup>; Thierry Prangé<sup>a</sup>; Jean-Paul Slvestre<sup>b</sup>; Nguyen Quy Dao<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Chimie Structurale Biomoléculaire (URA 1430 CNRS) UFR Santé Médecine Biologie Humaine, Université Paris-Nord, Bobigny Cedex, France <sup>b</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale (URA 1907 CNRS) Ecole Centrale de Paris; Grande Voie des Vignes, Châtenay-Malabry Cedex, France

**To cite this Article** Khadraoui, Habib , Gillier, Hélène , Manouni, Driss El , Leroux, Yves , Neuman, Alain , Prangé, Thierry , Slvestre, Jean-Paul and Dao, Nguyen Quy(1997) 'SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE D'ACIDES DIHYDROXYTÉTRAPHOSPHONIQUES ET DE SELS DE CES ACIDES. II: SEL DE SODIUM DE L'ACIDE 1,6-DIHYDROXYDROXYHEXYLIDENE-1,1,6,6-TÉTRAPHOSPHONIQUE (DHHTP)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 127: 1, 67 – 79

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509708040497

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509708040497>

## 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.

# SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE D'ACIDES DIHYDROXYTÉTRAPHOSPHO- NIQUES ET DE SELS DE CES ACIDES. II: SEL DE SODIUM DE L'ACIDE 1,6-DIHYDROXYHEX- YLIDENE-1,1,6,6-TÉTRAPHOSPHONIQUE (DHHTP)

HABIB KHADRAOUI<sup>a,b</sup>, HÉLÈNE GILLIER<sup>a</sup>, DRISS EL MANOUNI<sup>a</sup>,  
YVES LEROUX<sup>a\*</sup>, ALAIN NEUMAN<sup>a</sup>, THIERRY PRANGÉ<sup>a</sup>,  
JEAN-PAUL SILVESTRE<sup>b</sup> and NGUYEN QUY DAO<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Chimie Structurale Biomoléculaire (URA 1430 CNRS) UFR Santé Médecine Biologie  
Humaine, Université Paris-Nord, 74 rue M. Cachin, 93017 Bobigny Cedex, France;*

<sup>b</sup>*Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale (URA 1907CNRS) Ecole  
Centrale de Paris; Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France*

(Received 18 March 1997; In final form 29 April 1997)

The synthesis of the sodium complex salt of 1,6-bishydroxyhexylidene-1,1,6,6-tetraphosphonic acid (**DHHTP**) is described. The structure of this compound has been determined by X-ray analysis.

**Keywords:** Acide bis Hydroxy tetraphosphonique; Complexe; Sodium (I); diffraction X

## INTRODUCTION

Dans un précédent travail, nous avons réalisé la synthèse et l'étude structurale par diffraction X des sels de cuivre (II) de l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-bisphosphonique (**HEBP**)<sup>[1]</sup> et des acides 1-hydroxy-4-aminobutylidène ou 6-aminohexylidène-1,1-bisphosphoniques.<sup>[2]</sup> Nous avons montré l'impact, sur le mode de complexation du cation Cu (II), du remplacement du groupe méthyle de **HEBP** par une chaîne carbonée comportant trois ou cinq méthylènes et fonctionnalisée à son extrémité libre par une fonction amine.

\*Corresponding author.

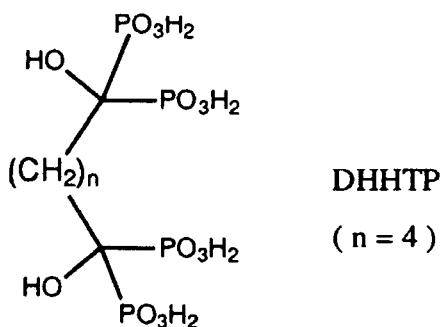
La fonctionnalisation peut également être envisagée avec un autre groupe hydroxybisphosphonique, ce qui conduit à des acides dihydroxytétraphosphoniques dont le premier à avoir été synthétisé au laboratoire est l'acide 1,6-dihydroxyhexylidène-1,1,6,6-tétraphosphonique (**DHHTP**):

L'étude structurale de son sel de cuivre (II)<sup>[3]</sup> a été parallèlement conduite avec celle de deux cations d'éléments alcalins, le sodium (**1**) et le potassium qui dans le cas de **HEBP** ont déjà fait l'objet de publications: sels disodique<sup>[4]</sup> (**2**), monosodique<sup>[5]</sup> (**3**) et monopotassique.<sup>[6]</sup>

Le présent article est consacré à la synthèse et à l'étude structurale du sel de sodium de **DHHTP** (**1**).

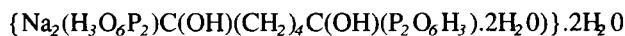
## RESULTATS ET DISCUSSION

La comparaison des ordres de grandeur des densités théoriques de **1**, **2** et **3**, a montré que la maille cristalline de **1** renferme deux molécules d'acide **DHHTP**. Chacune doit vérifier la symétrie de centre d'inversion, seul élément de symétrie sans glissement du groupe spatial P2<sub>1</sub>/a. Les premiers stades d'analyse structurale ont montré la présence, dans le cristal, de cations identifiés comme étant du sodium: contrairement à ce que laissait attendre la méthode de synthèse adoptée (cf la partie expérimentale) les cristaux correspondent à un sel de sodium de **DHHTP** et non pas à l'acide libre. De plus, les positions de presque tous les constituants de l'unité asymétrique ont été établies: un cation sodium, les atomes de phosphore, d'oxygène, de carbone d'un groupe hydroxybisphosphonique, le premier carbone de la chaîne (C2), lié au carbone médian (C1), et les atomes d'oxygène de deux molécules d'eau. Mais l'analyse structurale n'a convergé jusqu'à un facteur R de 0,046 qu'après attribution de deux maximums très significatifs des séries de Fourier "différence" à deux positions occupées avec une



probabilité de 50% par l'atome de carbone C3 lié à C2, positions notées C3a et C3b (Figure 1a).

La stoechiométrie du sel de sodium de **DHHTP** (**1**) correspond à deux fois le contenu de l'unité asymétrique et, compte tenu du fait qu'une des deux molécules d'eau est coordonnée au cation, comme il sera vu plus loin, elle s'écrit suivant:



Cette stoechiométrie montre la double ionisation de la molécule de **DHHTP**, c'est à dire une ionisation par groupe hydroxybisphosphonique. La localisation des trois atomes d'hydrogène HO13, HO21, HO23 et leurs centrosymétriques (Figure 1b), ainsi que les valeurs des liaisons et des angles de valence regroupées dans le tableau I ont montré que l'ionisation porte sur les groupes phosphoniques centrés sur P1 et P1\*.

La Figure 1a présente le schéma moléculaire vérifiant la symétrie d'inversion par rapport au centre de coordonnées (0, 1, 1/2), imposée par le groupe spatial, et que réalise au niveau de la chaîne le désordre statistique sur la position de C3. Les deux groupes hydroxybisphosphoniques de la molécule réelle, représentée sur la Figure 1b, sont rigoureusement centrosymétriques l'un de l'autre; ils peuvent être considérés comme n'ayant aucune influence mutuelle intramol-

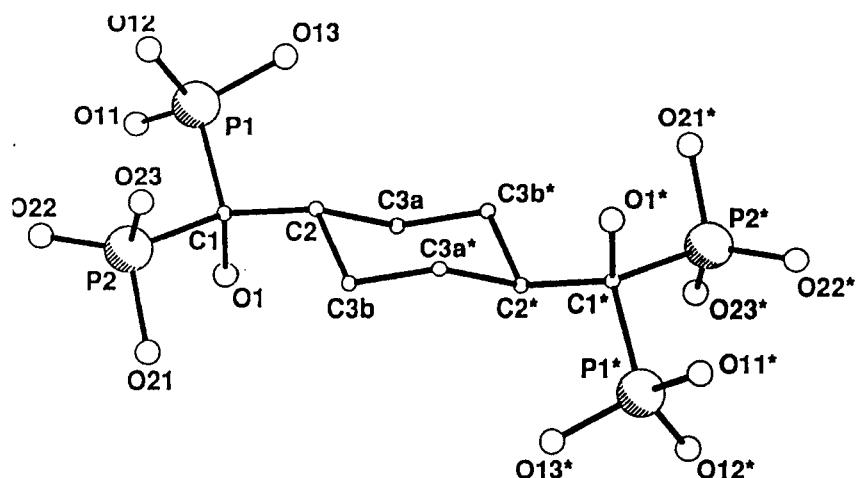


FIGURE 1A Schéma moléculaire vérifiant la symétrie d'inversion par rapport au centre situé à (0, 1, 1/2) dont l'opération sur les atomes de l'unité asymétrique (Tableau V) est symbolisée par\*.

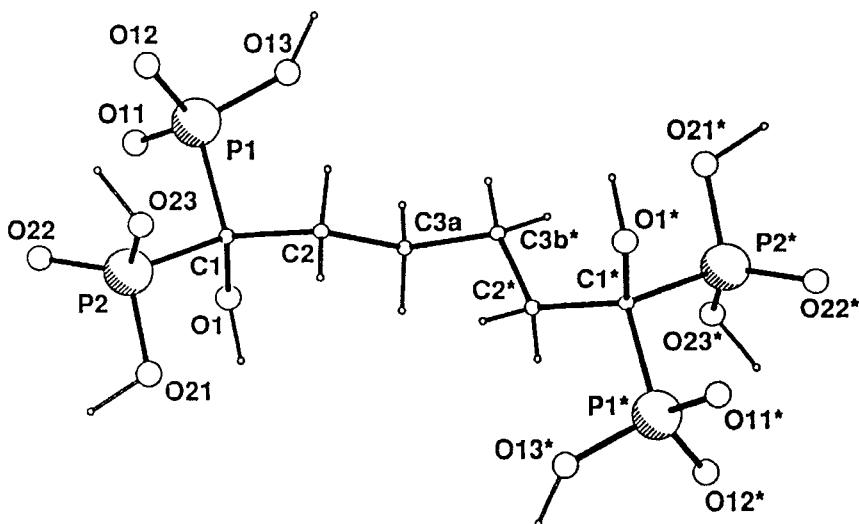


FIGURE 1B Représentation de la molécule réelle d'acide DHHTP. \*a la même signification que pour la Figure 1a.

TABLEAU I Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles de valence ( $^{\circ}$ ) de la molécule ionisée de DHHTP

<i>Distances interatomiques</i>					
P1-O11	1.516(2)	P1-O12	1.517(2)	P1-O13	1.543(2)
P2-O21	1.568(3)	P2-O22	1.484(2)	P2-O23	1.533(2)
P1-C1	1.847(3)	P2-C1	1.854(3)	O1-C1	1.457(4)
C1-C2	1.550(5)	C2-C3a	1.516(8)		
C3a-C3b*	1.545(11)	C3b*-C2*	1.449(9)		

<i>Angles de valence</i>				
O11-P1-O12	114.1(1)	O21-P2-O22	112.7(1)	
O11-P1-O13	109.9 (1)	O21-P2-O23	105.5(1)	
O11-P1-C1	106.1(1)	O21-P2-C1	103.8(1)	
O12-P1-O13	110.1(1)	O22-P2-O23	116.9(1)	
O12-P1-C1	107.6(1)	O22-P2-C1	109.6(1)	
O13-P1-C1	108.9(1)	O23-P2-C1	107.3(1)	
P1-C1-O1	105.1(2)	P2-C1-O1	106.7(2)	
P1-C1-C2	111.1(2)	P2-C1-C2	111.9(2)	
P1-C1-P2	108.3(2)	O1-C1-C2	113.4(4)	
C1-C2-C3a	112.0(4)	C2-C3a-	110.3(6)	
C3a-C3b*-	116.9(6)	C3b*-C2*-	122.1(4)	
C2*		C1*		

\*: Atome symétrique de celui du Tableau VI dans l'opération d'inversion ( $-x, 2 - y, 1 - z$ )  
C3a et C3b: Atomes à probabilité de présence de 50%

léculaire du fait qu'ils sont séparés par une chaîne aliphatique relativement longue.

Au niveau de cette chaîne, certaines anomalies apparaissent d'après le tableau I, d'une part, sur la valeur de la liaison C3b\*-C2\*, très courte (1,449(9)Å) par rapport à une liaison normale de ce type (1,54Å), d'autre part, sur les valeurs nettement supérieures à 109,5° des angles C3a-C3b\*-C2\* (116,9(6)°) et surtout C3b\*-C2\*-C1\* (122,1(4)°). Ceci laisserait supposer que le désordre, très manifeste quant à la position de C3, concerne également C2, mais dans une moindre mesure, ce qui se reflèterait dans un coefficient d'agitation thermique équivalent assez élevé de cet atome (0,036(3)Å,<sup>[2]</sup> Tableau II).

La chaîne carbonée n'est pas, pour 1, en extension maximale: d'après la valeur de l'angle de torsion autour de la liaison C3a-C3b\*, donnée par le tableau II, C2 et C2\* sont en position *gauche* l'un de l'autre; de plus, le rattachement de la chaîne sur C1\* se fait en *trans* de P1\* (angle de torsion C3b\* C2\* C1\* P1\*: -173,8°) alors que la conformation autour de la liaison C1-C2 diffère presque de 30° de la position *trans* de C3a par rapport à P2 (angle de torsion P2 C1 C2 C3a: 151,7°).

La géométrie du groupe hydroxybisphosphonique de l'unité asymétrique dépend de deux facteurs principaux, à savoir, la participation des atomes d'oxygène des groupes phosphoniques ou de la fonction alcool à des liaisons de coordination avec les cations Na<sup>+</sup>, et la participation de ces mêmes atomes à des liaisons hydrogène qui, dans le cas des dérivés phosphoniques, peuvent être très fortes.

En ce qui concerne le premier point, chaque cation sodium est coordonné à six atomes d'oxygène (Tableau III et Figure 2), quatre de groupes phosphoniques

TABLEAU II Angles dièdres de torsion et de pseudo-torsion (°) dans la molécule ionisée de DHHTP

<i>Torsion</i>				
P2	C1	C2	C3a	151,7(5)
C1	C2	C3a	C3b*	174,2(7)
C2	C3a	C3b*	C2*	84,4(7)
C3a	C3b*	C2*	C1*	177,3(7)
C3b*	C2*	C1*	P1*	-173,8(5)
<i>Pseudo-torsion</i>				
O21	P2	P1	O13	-53,6(2)
O22	P2	P1	O11	-32,3(1)
O23	P2	P1	O12	-35,7(1)

C3a et C3b: Atomes à probabilité de présence de 50%

\*: Après opération d'inversion (-x, 2 - y, 1 - z)

Décalage moyen: 34,4

TABLEAU III Coordination du sodium

*Octaèdre NaO<sub>6</sub>: O11, O22, O1, OE1, O13*i*, O22*ii**

Distances (Å)			
Na-O11	2,368(3)	Na-OE1	2,434(3)
Na-O22	2,371(3)	Na-O13 <i>i</i>	2,358(3)
Na-O1	2,884(3)	Na-O22 <i>ii</i>	2,289(3)
Angles( <sup>o</sup> )			
O11-Na-O1	62,3(1)	O1-Na-O22	73,4(1)
O11-Na-O22	84,5(1)	O1-Na-O13 <i>i</i>	103,5(1)
O11-Na-O13 <i>i</i>	94,4(1)	O22-Na-O22 <i>ii</i>	86,4(1)
O11-Na-O22 <i>ii</i>	96,9(1)	O13 <i>i</i> -Na-O22 <i>ii</i>	96,6(1)
OE1-Na-O22	95,1(1)		
OE1-Na-O13 <i>i</i>	85,2(1)	OE1-Na-O11	163,4(1)
OE1-Na-O22 <i>ii</i>	99,6(1)	O1-Na-O22 <i>ii</i>	151,7(1)
OE1-Na-O1	101,7(1)	O22-Na-O13 <i>i</i>	176,9(1)

Codes de symétrie: i 1/2 + x, 3/2 - y, z, ii 1 - x, 2 - y, 2 - z

**bioctaèdre**

Centre d'inversion du bioctaèdre situé à (1/2,1,1).

Arête commune aux deux octaèdres: O22-O22*ii*. Distance entre deux cations sodium Na et Na<sup>+</sup> d'un même bioctaèdre: 3,399 Å

appartenant à trois molécules d'acide, un de fonction alcool et un de molécule d'eau (OE1). Ces atomes se répartissent aux sommets d'un octaèdre déformé: les distances Na-O s'échelonnent de 2,289 à 2,884 Å alors que pour les deux sels de sodium de **HEBP**, **2** et **3**, le domaine des valeurs est beaucoup plus limité (de 2,300 à 2,471 Å); pour **1**, les angles suivant les axes de l'octaèdre s'écartent jusqu'à 28,3° de la valeur idéale (180°), et les autres fluctuent de 63,3 à 103,5° autour de 90°. Ces écarts à l'idéalité sont attribuables au fait que les octaèdres s'associent en paires par mise en commun d'une arête, formant ainsi des entités—bioctaèdres Na<sub>2</sub>O<sub>10</sub> qui possèdent la symétrie d'inversion. La Figure 2 présente l'un de ces bioctaèdres construit sur certains atomes de l'unité asymétrique dont les coordonnées sont fournies par le tableau V. Sa symétrie est celle du centre d'inversion de coordonnées (1/2, 1, 1) avec comme arête commune O22....O22(1 - x, 2 - y, 2 - z). Les bioctaèdres, disjoints les uns des autres dans le cristal Figure 3, jouent un rôle important dans l'édification de celui-ci, comme il sera vu plus loin. Bien que l'enchaînement des polyèdres de coordination soit plus complexe que pour **1**, on peut mentionner pour le sel disodique de **HEBP**, **2**,<sup>[4]</sup> la mise en commun d'une arête entre un octaèdre et une pyramide à base carrée. La distance entre cations sodium, 3,667 Å pour **2**, est significativement plus longue que dans le cas de **1** (3,399 Å). Des bioctaèdres de coordination discrets ont été par ailleurs signalés pour d'autres cations tels que le plomb(II) dans son sel avec **HEBP**,<sup>[9]</sup> et le cadmium(II) dans son sel avec l'acide 1-hydroxy-4-aminobutylidène-1, 1-bisphosphonique.<sup>[10]</sup>

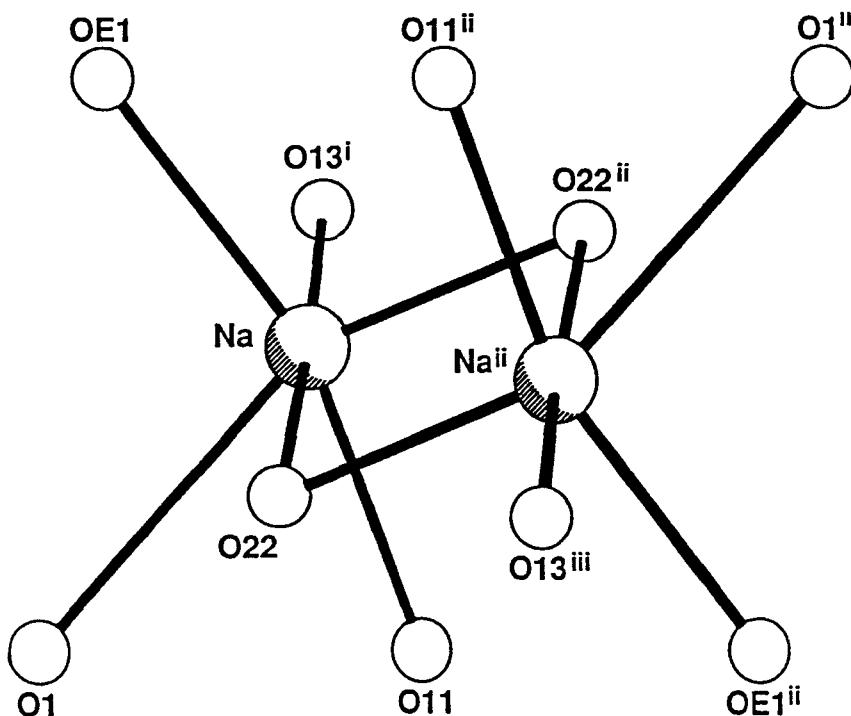


FIGURE 2 Coordination octaédrique du cation sodium et formation d'un bioctaèdre. Les opérations de symétrie annoncées ci-après agissent sur les atomes listés dans le Tableau V: i ( $1/2 + x$ ,  $3/2 - y$ ,  $z$ ) ii ( $1 - x$ ,  $2 - y$ ,  $2 - z$ ) iii ( $1/2 - x$ ,  $1/2 + y$ ,  $2 - z$ )

Chaque groupe hydroxybisphosphonique se comporte comme un coordinat pentadenté. Dans un ancrage triple symétrique<sup>[11]</sup> sur un même cation sodium, sont impliqués O11 et O22, liés respectivement à P1 et P2, ainsi que l'oxygène O1 de la fonction alcool. Il a été montré<sup>[11]</sup> qu'un tel ancrage limite le décalage entre les groupes phosphoniques du groupe hydroxybisphosphonique à une valeur inférieure à 15°. Pour 1, la symétrie de cet ancrage est perturbée par la coordination de O22 à l'autre cation sodium appartenant au même bioctaèdre que le premier et, de plus, par la coordination de O13 à un sodium d'un autre bioctaèdre. De ce fait, le décalage des groupes phosphoniques s'élève, pour 1, à 34,4°, valeur la plus élevée signalée à ce jour pour des sels complexes d'acides di ou tétraphosphoniques.

Des liaisons hydrogène fortes accentuent la déformation des groupes hydroxybisphosphoniques par rapport à une symétrie "idéale" dans laquelle les deux groupes phosphoniques s'éclipseraient mutuellement suivant la direction de vision P2...P1. Le groupe phosphonique centré sur P1 est doublement impliqué

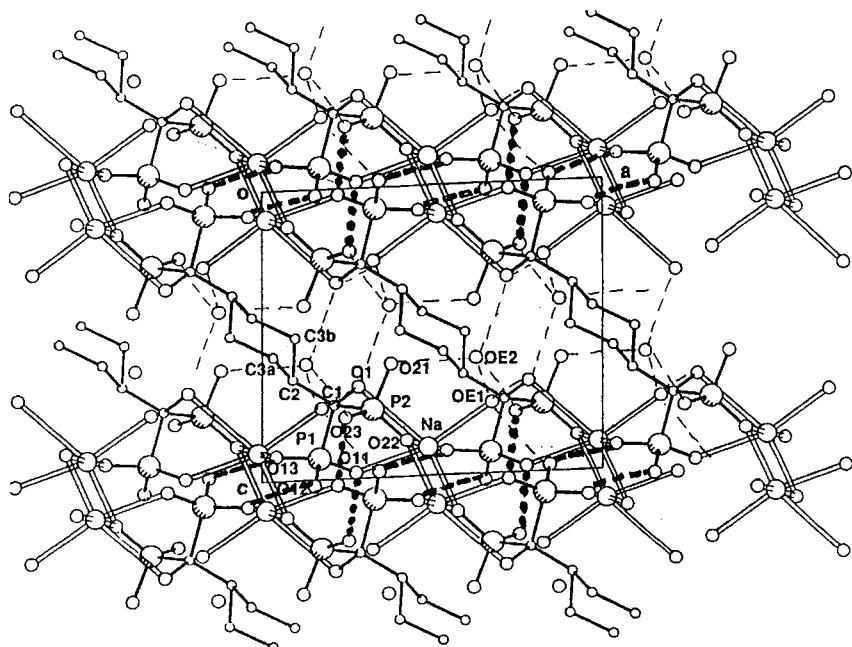


FIGURE 3 Vue de la structure suivant l'axe b. Les liaisons hydrogène faibles sont représentées par des tirets fins; Aux liaisons hydrogène fortes correspondent - les tirets épais si elles associent les molécules en chaînes, - les points épais si elles relient les chaînes entre elles.

TABLEAU IV Réseau des liaisons hydrogène

Liaisons hydrogène A-B-C.....D-E	Symétrie	Distances (Å)			Angle(°)
		B-C	B-D	C-D	
P1-O13- HO13.....O12-P1	-x, 2 - y, 2 -z	1,06	2,475	1,431	168,1
P2-O21- HO21.....OE2	x, 1 + y, z	1,02	2,638	1,644	164,8
P2-O23- HO23.....O11-P1	1/2 - x, 1/2 + y, 2 - z	1,06	2,436	1,383	173,8
C1-O1-HO1.....OE2	1 - x, 1 - y, 1 - z	1,03	2,777	1,777	162,1
OE1- H1OE1.....O12-P1	1 - x, 2 - y, 2 - z	1,05	2,795	1,754	168,8
OE1-H2OE1.....O1- C1	1/2 + x, 3/2 - y, z	0,83	3,022	2,245	156,2
OE2-H1OE2.....OE1	x, -1 + y, z	0,97	2,759	1,798	168,6
OE2- H2OE2.....O23-P	1/2 + x, 3/2 - y, z	0,92	2,769	1,848	174,4

**N.B.:** l'opération de symétrie porte sur **D** et **E**

par ses atomes d'oxygène O12 et O13 dans deux liaisons hydrogène fortes ( $O \dots O = 2,475\text{\AA}$ ) établies avec le groupe phosphonique symétrique dans une inversion par rapport au centre de coordonnées (0, 1, 1) (Tableau IV et Figure 3). Chaque molécule s'associe donc par ses deux extrémités aux molécules translatées de **c** et -**c**. Il s'édifie ainsi, dans le cristal, des chaînes moléculaires de direction générale parallèle à l'axe **c**. Chaque chaîne a dans son environnement immédiat quatre autres chaînes qui s'en déduisent par opération d'axes binaires hélicoïdaux parallèles à **b**. L'association entre ces chaînes se réalise par les liaisons hydrogène fortes impliquant O23 et O11 ( $O \dots O = 2,436\text{\AA}$ ) (Tableau IV et Figure 3).

La participation des atomes d'oxygène des groupes phosphoniques à ces liaisons hydrogène fortes, auxquelles s'adjoignent quelques liaisons hydrogène faibles, module les longueurs des liaisons P-O.<sup>[17]</sup> Si l'oxygène engage l'hydrogène qu'il porte dans une liaison hydrogène forte, la liaison P-O(H), enrichie en densité de charge électronique, est plus courte que la moyenne (1,556 Å<sup>[18]</sup>): c'est le cas de P1-O13 (1,543(2)Å) et P2-O23 (1,533(2)Å). Par ailleurs, si l'oxygène de liaison P=O ou P-O<sup>-</sup> est receveur dans une liaison hydrogène forte, la liaison est allongée par rapport à la moyenne de 1,503 Å.<sup>[18]</sup> telles sont P1-O11 (1,516(2)Å) et P2-O21(1,517(2)Å). Par rapport à ces trois dernières valeurs, la liaison P2-O22 paraît particulièrement courte (1,484(2)Å) mais ceci peut être corrélé à la coordination de O22 aux deux cations sodium d'un même bioctaèdre.

La vue de la structure suivant l'axe **b**, présentée par la Figure 3, montre que les groupes hydroxybisphosphoniques et les cations sodium au sein de leurs bioctaèdres s'organisent en couches parallèles au plan (**a,b**) et translatées les unes des autres du vecteur **c**. Dans chacune de ces couches, les centres d'inversion reliant les molécules consécutives d'une même chaîne moléculaire sont décalés de **b**/2 des centres d'inversion des bioctaèdres. Cette disposition permet aux cations sodium de renforcer par leur coordination, d'une part, la jonction entre les molécules d'une même chaîne et, d'autre part, la cohésion entre chaînes voisines. Dans la zone du cristal située entre ces couches se localisent les chaînes aliphatiques qui relient deux à deux les groupes hydroxybisphosphoniques d'une même molécule d'acide tétraphosphonique. Les molécules d'eau de cristallisation de type OE2 se situent également dans cette même zone mais à **b**/2 environ des régions hydrophobes créées par les chaînes carbonées. Ces molécules d'eau contribuent, par les liaisons hydrogène faibles auxquelles elles participent (Tableau IV), à la cohésion entre les couches parallèles au plan (**a,b**).

Le sel de sodium de **DHHTP**, qui vient d'être décrit, se distingue sur différents points de l'autre sel connu d'acide **DHHTP**, celui de cuivre (II).<sup>[3]</sup> Dans

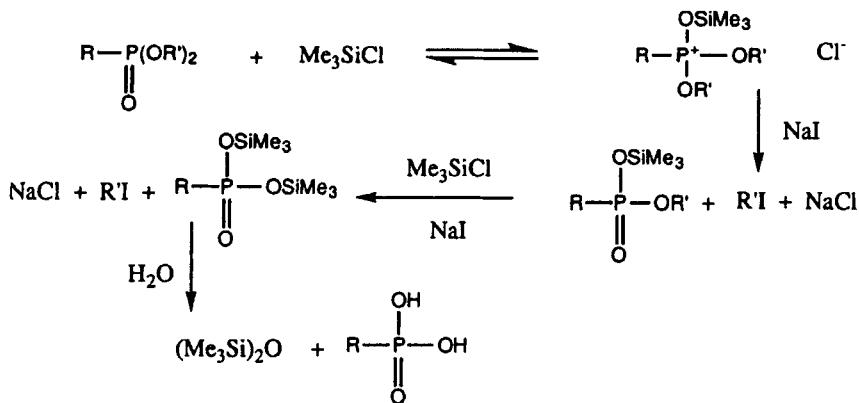
le cas de ce sel, les molécules possèdent la symétrie d'inversion, réelle et non pas globale, par rapport à un centre situé au milieu de la liaison médiane C3–C3\* de la chaîne carbonée. Celle-ci adopte une conformation totalement étirée qui éloigne au maximum les deux groupes hydroxybisphosphoniques de chaque molécule d'acide **DHHTP**. Ces molécules s'associent également en chaînes, mais par coordination symétrique des deux groupes phosphoniques d'une même extrémité moléculaire à un cation cuivre (II) situé sur un centre d'inversion et coordonné par ailleurs aux groupes phosphoniques centrosymétriques des deux premiers dans l'opération de symétrie de ce centre d'inversion. Chaque cation Cu (II) complète sa coordination octaédrique par le biais de deux molécules d'eau. Les polyèdres de coordination sont disjoints les uns des autres. Malgré ces différences notables, il n'en demeure pas moins que la fonctionnalisation de la chaîne carbonée rattachée au carbone médian C1 par un second groupe hydroxybisphosphonique induit dans le cas de ces deux sels de **DHHTP** des chaînes polymériques.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Synthèse et Cristallisation du Sel de Sodium de **DHHTP 1**

Une synthèse de l'octaester de **DHHTP** a déjà été décrite.<sup>[3]</sup> L'acide libre ou supposé tel résultait de l'hydrolyse de cet ester utilisant l'acide HCl concentré porté à ébullition sous reflux. Toutefois, outre la nécessité de prolonger cette réaction d'hydrolyse au delà d'une trentaine d'heures, le risque encouru à la température élevée adoptée est d'isomériser les groupes hydroxy-bisphosphoniques en phosphates-phosphonates et d'aboutir aux produits de dégradation. L'autre méthode d'hydrolyse, adoptée ici, diffère de la précédente: c'est une hydrolyse douce faisant intervenir comme intermédiaire un ester silyle<sup>[11]</sup> issu d'un mécanisme réactionnel de type ARBUZOV.<sup>[12]</sup> Afin de faciliter la réaction, des ions I<sup>-</sup>, plus nucléophiles que les ions Cl<sup>-</sup>, ont été introduits dans le milieu réactionnel sous forme de NaI:<sup>[13]</sup>

A 0,025 mole d'ester en solution dans 50 ml d'acetonitrile, on ajoute sous atmosphère d'azote sec 0,2 mole de chlorure de triméthylsilane, Me<sub>3</sub>SiCl (fraîchement distillé ou purifié par barbotage à l'azote sec) et 0,2 mole d'iodure de sodium anhydre. Après deux à quatre heures de chauffage continu entre 40 et 60°C, le mélange est ramené à température ambiante, puis filtré sous atmosphère d'azote sec pour éliminer le plus possible le chlorure de sodium. La solution, concentrée sous forme de pâte, est hydrolysée par un excès d'eau à température ambiante et sous agitation pendant une heure. Le système se sépare en deux



phases, l'une organique ( $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ ) et l'autre aqueuse. Par concentration sous vide de celle-ci sous la forme d'une pâte et redissolution dans l'alcool éthylique et le méthanol, il se forme par évaporation des cristaux utilisables pour l'étude par diffraction X. Celle-ci a établi, dès les premiers stades, que la substance obtenue était non pas l'acide libre mais un sel de sodium de formule globale  $\text{Na}_2 \text{C}_6 \text{H}_{16} \text{O}_{14} \text{P}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  confirmée par microanalyse:

L'obtention de ce sel dissodique met en évidence la force des deux premières acidités de DHHTP et confirme, pour cet acide tétraphosphonique, l'affinité bien connue des acides bisphosphoniques envers les cations métalliques restant en solution, piégés sous forme de sel complexe qui précipite.

### Etude par Diffraction des Rayons X

Le Tableau V précise les conditions d'enregistrement des données de diffraction X. Après corrections de Lorentz-polarisation, l'application des méthodes directes (SHELXS86<sup>[14]</sup>) a conduit à la structure dont les paramètres ont été ensuite précisés, après correction de l'absorption (DIFABS<sup>[15]</sup>), par affinement des positions atomiques (SHELX76<sup>[16]</sup>) dans l'hypothèse d'une agitation thermique isotrope puis anisotrope des atomes non-hydrogène. Les atomes d'hydrogène de la chaîne ont été calculés par le programme, les autres ont été localisés sur des séries de Fourier "différence" mais sont restés bloqués dans les cycles ultérieurs d'affinement. Au dernier stade, les facteurs R et  $R_w$  sont respectivement égaux à 0,046 et 0,044 et correspondent aux paramètres atomiques du Tableau VI.

Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes non-hydrogène, les coordonnées des atomes d'hydrogène, les distances interatomiques et angles de valence ont été déposés auprès du CCDC, 12, Union Road, Cambridge, Angleterre.

TABLEAU V Paramètres de maille et données expérimentales.

Unité formulaire	Na <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>14</sub> P <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O
Masse molaire	558.15
Groupe spatial	P2 <sub>1</sub> /a
Paramètres de maille	a(Å)
	b
	c
	β(°)
V(Å <sup>3</sup> )	1024.9(5)
Z	2
ρ <sub>cal.</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.809
Dimensions du cristal (mm)	0,07 × 0,2 × 0,2
Diffractomètre	PHILIPS PW 1100
Monochromateur	graphite
Radiation	λCuKα = 1,5418 Å
T (°K)	293
Coefficient d'absorption linéaire μ (mm <sup>-1</sup> )	39,57
Domaine angulaire(°)	2 < θ < 69
Mode de balayage	θ/2θ
Nombre de réflexions mesurées	3683
Nombre de réflexions indépendantes mesurées	1775
utilisées (I ≥ 2,5σ(I))	1749
Facteur d'accord (R <sub>sym</sub> )	0,064
R = Σ   F <sub>obs</sub> -   F <sub>cal</sub>    / Σ F <sub>obs</sub>	0,046
R <sub>w</sub> = Σ w <sup>1/2</sup>   F <sub>obs</sub> -   F <sub>cal</sub>    / Σ w <sup>1/2</sup> F <sub>obs</sub> (w = 1/ σ <sup>2</sup> (F <sub>obs</sub> ))	0,044

TABLEAU VI Coordonnées réduites (× 10<sup>4</sup>) et paramètres équivalents d'agitation thermique des atomes non-hydrogène (× 10<sup>3</sup>, Å<sup>2</sup>)

ATOM	X	Y	Z	$\langle U \rangle$
P1	1696(1)	9218(1)	9277(1)	18(1)
P2	3237(1)	11083(1)	7632(1)	20(1)
Na	4871(1)	8649(1)	9018(2)	27(1)
O11	2762(2)	8342(2)	9793(3)	25(2)
O12	1560(2)	10380(2)	10217(3)	25(2)
O13	418(2)	8497(2)	9168(3)	26(2)
O21	3775(2)	11235(2)	6067(3)	30(2)
O22	4246(2)	10781(2)	8757(3)	24(2)
O23	2439(2)	12267(2)	7880(3)	25(2)
O1	2824(3)	8706(2)	6824(3)	33(2)
C1	2111(3)	9745(3)	7432(4)	21(3)
C2	896(4)	10100(4)	6505(5)	36(3)
C3a	315(7)	8975(7)	5714(9)	33(7)
C3b	964(7)	10660(7)	5068(8)	30(7)
OE1	6743(3)	8843(2)	7536(3)	35(2)
OE2	6281(2)	1024(2)	5976(3)	31(2)

$$\langle U \rangle = 1/3 \sum U_{ii} (a_i \cdot b_i)(a_i^* \cdot b_i^*)$$

C3a et C3b: Atomes à probabilité de présence de 50%

%	C	P	H	O	Na
Calculé	12,99	22,3	4,33	52,00	8,12
Trouvé	12,92	22,23	4,49	52,24	8,12

### References

- [1] A. Neuman, A. Safsaf, H. Gillier, Y. Leroux et D. El Manouni, *Phosphorus, sulfur and silicon*, **70**, 273, (1992).
- [2] Y. Leroux, A. Neuman, H. Gillier, D. El Manouni, Z. Abkhar et T. Prangé, *Supramolecular chemistry*, **5**, 267, (1995).
- [3] H. Khadraoui, D. El Manoui, Y. Leroux, A. Neuman, H. Gillier, T. Prangé, J.-P. Silvestre et Nguyen Quy Dao, *Phosphorus, sulfur and Silicon*, **114**, 161, (1996).
- [4] B. L. Barnett et L. C. Strickland, *Acta Crystallogr. Sect.B*, **35**, 1212 (1979).
- [5] R. Rochdaoui, J.-P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, M.-R. Lee et A. Neuman, *Acta Crystallogr. Sect.C*, **46**, 2083, (1990).
- [6] 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**, 4, 486, (1989).
- [7] H. Khadraoui, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Paris, 1993.
- [8] Z. Abkhar, Thèse de Doctorat, Université Paris-Nord, 1991.
- [9] J.-P. Silvestre, N. El Messbah, R. Rochdaoui, Nguyen Quy Dao, M.-R. Lee et A. Neuman, *Acta Crystallogr. Sect.C*, **46**, 986, (1990).
- [10] C. Dufau, M. Benramdane, Y. Leroux, D. El Manouni, A. Neuman, T. Prangé, J.-P. Silvestre et H. Gillier, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **107**, 145, (1995)
- [11] J. Zygmunt, P. Kafarski et P. Mastalerz, *Synthesis*, 609, (1978)
- [12] K. S. Narayanan et K. D. Berlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 109, (1979).
- [13] T. Morita, Y. Okamoto et H. Sakurai *Tetrahedron Lett.*, 2523, (1978).
- [14] G. M. Sheldrick, "SHELX86", *Program for X-Ray structure determination*, University of Göttingen, Federal Republic of Germany
- [15] G. M. Walker et D. Stuart, *Acta Crystallogr. A*, **39**, 158, (1983).
- [16] G. M. Sheldrick, "SHELX76", *Program for crystal structure determination*, University of Cambridge, England (1976).