

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 DU DIHYDROGÉNO HYDROXY-1 ÉTHANE BIS(PHOSPHONATE)-1,1' DE CADMIUM DIHYDRATE

Najib El Messbahi<sup>a</sup>; Jean-Paul Silvestre<sup>a</sup>; Nguyen Quy Dao<sup>a</sup>; Marie-René Lee<sup>a</sup>; Yves Leroux<sup>b</sup>; Alan Neuman<sup>b</sup>; Hélène Gillier-Pandraud<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Structure Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), UMR 8580 du C.N.R.S., Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, Ch-Malabry Cedex, France <sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, URA 1430 du C.N.R.S., UFR Santé Médecine Biologie Humaine, Université Paris-Nord 74, Bobigny Cedex, France

**To cite this Article** Messbahi, Najib El , Silvestre, Jean-Paul , Dao, Nguyen Quy , Lee, Marie-René , Leroux, Yves , Neuman, Alan and Gillier-Pandraud, Hélène(2000) 'STRUCTURE DU DIHYDROGÉNO HYDROXY-1 ÉTHANE BIS(PHOSPHONATE)-1,1' DE CADMIUM DIHYDRATE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 164: 1, 45 – 59

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500008045232

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008045232>

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 DU DIHYDROGÉNO HYDROXY-1 ÉTHANE BIS (PHOSPHONATE)-1,1' DE CADMIUM DIHYDRATE

NAJIB EL MESSBAHI<sup>a</sup>, JEAN-PAUL SILVESTRE<sup>a\*</sup>,  
NGUYEN QUY DAO<sup>a</sup>, MARIE-RENÉE LEE<sup>a</sup>, YVES LEROUX<sup>b</sup>,  
ALAIN NEUMAN<sup>b</sup> et HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire Structure Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS), UMR 8580 du C.N.R.S., Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France et <sup>b</sup>Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, URA 1430 du C.N.R.S., UFR Santé Médecine Biologie Humaine, Université Paris-Nord, 74, rue Marcel Cachin, 93017 Bobigny Cedex, France

(soumis le 18 novembre 1999 ; accepté le 14 décembre 1999)

The synthesis of the complex Cadmium 1-hydroxyethylidene-1,1-bisphosphonate dihydrated Cd(HEBP).2H<sub>2</sub>O is described. This compound crystallizes with the monoclinic  $P2_1/n$  ( $n^\circ 14$ ) group and  $a = 14.229(3)\text{\AA}$ ,  $b = 5.613(1)\text{\AA}$ ,  $c = 11.521(3)\text{\AA}$ ,  $\beta = 93.06(1)^\circ$ ,  $V = 918.8(4)\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Cd is sixfold coordinated. It is bonded to one tridentate, one bidentate and one monodentate (HEBP)<sup>2-</sup> ligands. The structure is made up of chains of summit-sharing CdO<sub>6</sub> polyhedra along the [010] direction. These chains are linked together through hydrogen bonds involving the water molecules. (HEBP)<sup>2-</sup> ligands are only linked together by weak hydrogen bonds involving also and exclusively the water molecules. The complex Hg(HEBP).2H<sub>2</sub>O synthesized by the same method is isostructural; the cell parameters are:  $a = 14.346(4)\text{\AA}$ ,  $b = 5.692(2)\text{\AA}$ ,  $c = 11.621(4)\text{\AA}$ ,  $\beta = 95.17(2)^\circ$ ,  $V = 945(1)\text{\AA}^3$ .

**Keywords:** Cadmium hydroxyethylidenebisphosphonate; Cadmium; Mercury hydroxyethylidenebisphosphonate; Mercury; Crystal structure

\* Auteur pour correspondance.

## INTRODUCTION

Ce travail entre dans le cadre d'une étude systématique des complexes pouvant se former entre cations métalliques et acides organophosphorés à fonction hydroxybisphosphonique.

Les acides bisphosphoniques présentent plusieurs pôles d'intérêt. Ce sont des molécules très stables en milieu complexant et très acide. Ils peuvent donner grâce à leurs quatre fonctions acides des complexes cristallisés avec différents types de cations selon des modes très variés mis en évidence par l'étude de leurs structures cristallines réalisées dans divers laboratoires<sup>1-10</sup> ainsi que par nous<sup>11-19</sup>. Nous avons également étudié leurs propriétés extractantes notamment en optimisant la nature de la chaîne hydrocarbonée portant la fonction hydroxybisphosphonique et montré leur utilisation potentielle dans le domaine de la détoxification des effluents industriels ou la récupération de métaux de valeur<sup>20,21</sup>.

Cette classe de molécules présente aussi un très grand intérêt dans le domaine médical. Ainsi le disodium éthane-1-hydroxy-1,1-bisphosphonate possède des propriétés de régulation du métabolisme des os tant au point de vue de leur formation que de leur destruction<sup>22</sup>. Ce sont des médicaments utilisés dans différentes applications cliniques telles que la calcification ectopique, l'ossification ectopique, la maladie de Paget, l'ostéoporose et l'ostéolyse d'origine maligne<sup>23-26</sup>. Quelques-uns tels l'etidronate (HEBP), le clodronate et le pamidronate sont commercialisés. Par ailleurs certains acides fonctionnalisés tel l'acide 4-amino-1-hydroxybutylidène-1,1-bisphosphonique – ou alendronate – possèdent une importante activité anti-calcémie étudiée en milieu clinique<sup>27</sup>. Nous avons réalisé la synthèse et déterminé la structure cristalline de cet acide, fait de même pour l'acide 6-amino-1-hydroxyhexylidène-1,1-bisphosphonique<sup>28,29</sup>, homologues de l'acide HEBP<sup>30-31</sup> et pour leurs sels complexes de cuivre et de zinc dans le but de montrer l'incidence sur la complexation du remplacement du groupe méthyle de HEBP par une chaîne amino-propyle ou amino-pentyle<sup>32</sup>. Dans le cas des essais de synthèse de l'alendronate de cadmium nous avons observé une rupture inattendue d'une liaison P-C conduisant à la formation d'un mélange de phosphates de cadmium et à la bétaine<sup>33</sup>. Par contre la synthèse de l'etidronate de cadmium aboutit de manière normale au dihydrate Cd(HEBP), 2H<sub>2</sub>O. La détermination de la structure cristalline de ce composé, très stable, fait l'objet du présent mémoire.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le complexe  $\text{Cd}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s'obtient sous forme de monocristaux par attaque de l'oxyde de cadmium  $\text{CdO}$  par une solution aqueuse à 30% d'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-bisphosphonique (HEBP) dans le rapport molaire  $\text{HEBP}/\text{CdO} = 1$ , suivie d'une évaporation lente à température ambiante. Les monocristaux se présentent sous forme de prismes allongés incolores. Les conditions expérimentales de mesure et d'affinement de la structure sont données dans le Tableau I. Les facteurs de diffusion atomique des atomes autres que celui de cadmium sont ceux du programme *SHELX76*<sup>34</sup>. Ceux du cadmium sont issus de *International Tables for Crystallography*<sup>35</sup> avec correction de la diffusion anormale ( $f' = -0,8075$ ,  $f'' = 1,2024$ ). Les figures sont obtenues au moyen du programme *Ortep-3 for Windows* (Version 1.05)<sup>36</sup>.

TABLEAU I Conditions expérimentales et affinement

Source de RX	Enraf-Nonius CAD4 FR590
Monochromateur	Graphite
Longueur d'onde (Å)	0,70926
Température (K)	295
Unité formulaire	$\text{CdC}_2\text{O}_9\text{P}_2\text{H}_{10}$
Masse molaire ( $\text{g.mole}^{-1}$ )	352,45
Groupe spatial	$\text{P2}_1/\text{n}$ ( $n^\circ$ 14)
Paramètres de maille	
$a(\text{Å})$	14,229(3)
$b(\text{Å})$	5,613(1)
$c(\text{Å})$	11,521(3)
$\beta(^{\circ})$	93,06(1)
Volume ( $\text{Å}^3$ )	918,8(4)
Z	4
d calc. ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,37
Dimensions du cristal ( $10^{-2}\text{mm}$ )	$21 \times 3,3 \times 3,3$

<b>Faces du cristal</b>	
petites faces	111; -1 -1 -1
grandes faces	1 0 0; 0 0 1; -1 0 0; 0 0 -1
Espace réciproque	$-16 \leq h \leq 16; 0 \leq k \leq 8; -14 \leq l \leq 14$
Mode de balayage	$\omega/2\theta$
Réflexions de référence d'intensité	3 0 9; -5 0 7; 0 -1 6
Réflexions de référence de position	-5 2 8; 4 2 5; -2 -1 7
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	1,057
Coef. d'absorption linéaire ( $\text{cm}^{-1}$ )	25,22
F(000)	684
Réflexions mesurées	8.131
Réflexions indépendantes	4.067
R interne	0,0283
Réflexions utilisées pour l'affinement final $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$	2.179
Correction d'absorption	DIFABS <sup>[37]</sup>
Coef. min.	0,770
Coef. max.	1,128
Coef moy.	0,974
<b>Pic résiduel le plus fort de la</b>	
Fourier-différence finale ( $\text{e}.\text{\AA}^{-3}$ )	0,83
$R = \Sigma  F_o - F_c ^2 / \Sigma  F_o $	0,033
$R_w = \Sigma w( F_o - F_c ^2 / \Sigma w  F_o ^2)^{1/2}$	
avec $w = [\sigma( F_o )^2 + (k F_o )^2]^{-1}$	0,027
GFIT	1,42

L'ion cadmium est localisé à l'aide de la fonction de Patterson par la méthode de l'atome lourd. Les autres atomes sont localisés par synthèses de Fourier-différence successives suivies d'affinements basés sur  $F$  et utilisant la matrice totale. Une correction d'absorption est effectuée par DIFABS<sup>[37]</sup>. Une ultime série de deux cycles d'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes autres que ceux d'hydrogène conduit à  $R = 3,30\%$ ,  $R_w = 2,68\%$  et  $GFIT = 1,42$ .

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermiques équivalents et anisotropes (sauf pour les atomes d'hydrogène) sont consignés dans les Tableau II et III. Le Tableau IV donne les valeurs des principales distances interatomiques et des principaux angles de valence.

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.  $\langle U \rangle = 1/3 \sum U_{ij} (a_i \times b_j)(a_j^* \times b_i^*)$  (écarts-type entre parenthèses)

Atome	X	Y	Z	$\langle U \rangle$
Cd	0,26700(2)	0,57668(5)	0,36677(2)	0,020(1)
C1	0,2165(3)	1,1423(6)	0,5288(3)	0,017(2)
C2	0,1873(3)	0,9981(8)	0,6327(4)	0,026(3)
P1	0,1444(1)	1,0767(2)	0,3951(1)	0,015(1)
P2	0,3420(1)	1,1007(2)	0,5046(1)	0,016(1)
O1	0,1837(2)	1,2290(5)	0,2996(2)	0,021(1)
O2	0,1420(2)	0,8122(5)	0,3711(2)	0,023(2)
O3	0,0439(2)	1,1616(6)	0,4211(3)	0,027(2)
O4	0,3688(2)	1,2876(5)	0,4179(2)	0,023(2)
O5	0,3552(2)	0,8431(5)	0,4738(2)	0,023(2)
O6	0,3966(2)	1,1481(5)	0,6241(3)	0,028(2)
Oc1	0,2062(2)	1,3968(5)	0,5473(2)	0,024(2)
E1	0,4556(2)	0,5776(6)	0,6409(3)	0,029(2)
E2	0,4698(3)	0,9512(6)	0,8399(3)	0,031(2)
H1c2	0,121(4)	1,015(8)	0,640(4)	0,03(1)
H2c2	0,217(3)	1,046(10)	0,698(5)	0,03(1)
H3c2	0,207(3)	0,850(8)	0,623(3)	0,02(1)
HOc1	0,162(4)	1,399(11)	0,567(5)	0,03(2)
HO3	0,031(5)	1,269(15)	0,408(7)	0,13(3)
HO6	0,416(4)	1,259(11)	0,631(5)	0,05(2)
H1e1	0,512(3)	0,596(8)	0,630(4)	0,04(1)
H2e1	0,432(4)	0,641(10)	0,597(5)	0,05(2)
H1e2	0,447(5)	0,951(11)	0,775(6)	0,06(2)
H2e2	0,513(4)	0,856(12)	0,849(6)	0,08(2)

Atome	X	Y	Z	$\langle U \rangle$
H3c2	0,207(3)	0,850(8)	0,623(3)	0,02(1)
HOc1	0,162(4)	1,399(11)	0,567(5)	0,03(2)
HO3	0,031(5)	1,269(15)	0,408(7)	0,13(3)
HO6	0,416(4)	1,259(11)	0,631(5)	0,05(2)
H1e1	0,512(3)	0,596(8)	0,630(4)	0,04(1)
H2e2	0,432(4)	0,641(10)	0,597(5)	0,05(2)
H1e2	0,447(5)	0,951(11)	0,775(6)	0,06(2)
H2e2	0,513(4)	0,856(12)	0,849(6)	0,08(2)

TABLEAU III Paramètres d'agitation thermique anisotrope ( $\times 10^4$ ) des atomes autres que ceux d'hydrogène

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cd	211(1)	196(1)	200(1)	16(1)	12(1)	7(1)
P1	152(4)	201(3)	178(4)	1(4)	10(3)	1(4)
P2	158(4)	201(4)	196(4)	13(3)	-13(3)	0(3)
C1	199(17)	177(13)	165(15)	9(11)	7(12)	-8(11)
C2	305(23)	289(16)	212(19)	21(14)	41(15)	-27(16)
O1	208(13)	248(11)	162(11)	6(9)	31(9)	-38(10)
O2	217(13)	207(12)	277(14)	-16(10)	-34(10)	-17(10)
O3	172(14)	320(13)	347(15)	42(12)	58(11)	39(11)
O4	157(13)	257(11)	258(13)	68(10)	10(10)	-7(9)
O5	206(14)	221(11)	272(14)	-17(10)	-15(10)	16(10)
O6	291(15)	268(13)	270(14)	13(11)	-88(11)	-48(11)
Oc1	239(15)	213(12)	263(14)	-25(10)	53(11)	12(10)
E1	230(15)	321(13)	310(15)	25(14)	15(11)	-30(14)
E2	354(18)	313(16)	291(16)	-40(13)	11(12)	31(13)

TABLEAU IV Principales distances (Å) et principaux angles de liaison (°) avec écarts-type entre parenthèses. Code de symétrie : <sup>i</sup> : 0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z; <sup>ii</sup> : -x, -y, -z; <sup>iii</sup> : 0,5 + x, 0,5 - y, -0,5 + z

<i>Octaèdre CdO6</i>			
Cd - O1	2,390(2)	Cd - O5	2,273(3)
Cd - O2	2,219(2)	Cd - Oc1	2,508(3)
Cd - O4	2,233(2)	Cd - O1 <sup>ii</sup>	2,246(2)
O1 - Cd - O2	96,3(1)	O4 - Cd - O5	90,2(1)
O1 - Cd - O4	78,2(1)	O2 - Cd - Oc1	84,8(1)
O1 - Cd - Oc1	75,7(1)	O5 - Cd - Oc1	91,1(1)
O3 - Cd - O4	92,5(1)	O3 - Cd - O5	135,7(1)
O4 - Cd - Oc1	4,7(1)	O1 <sup>iii</sup> - Cd - O4	105,9(1)
O2 - Cd - O5	90,9(1)	O1 - Cd - O5	164,3(1)
O1 <sup>ii</sup> - Cd - O2	94,6(1)	O2 - Cd - O4	159,5(1)
O1 <sup>ii</sup> - Cd - O5	91,4(1)	O1 <sup>ii</sup> - Cd - Oc1	177,4(1)
<i>Coordinat HEBP<sup>2-</sup></i>			
C1 - Oc1	1,453(4)	P1 - O2	1,510(3)
C1 - C2	1,521(5)	P1 - O3	1,552(3)
C1 - P1	1,842(3)	P2 - O4	1,511(3)
C1 - P2	1,838(4)	P2 - O5	1,503(3)
P1 - O1	1,522(3)	P2 - O6	1,567(3)
P1 - C1 - P2	110,5(2)	C2 - C1 - Oc1	111,9(3)
P1 - C1 - C2	112,8(3)	P2 - C1 - C2	111,1(3)
P1 - C1 - Oc1	105,3(2)	P2 - C1 - Oc1	104,7(2)
O1 - P1 - O2	115,2(1)	O4 - P2 - O5	118,2(2)
O1 - P1 - O3	110,2(2)	O4 - P2 - O6	109,4(2)
O2 - P1 - O3	109,0(2)	O5 - P2 - O6	108,0(2)
O1 - P1 - C1	106,4(1)	O4 - P2 - C1	107,1(1)
O2 - P1 - C1	110,8(1)	O5 - P2 - C1	107,0(1)
O3 - P1 - C1	104,8(2)	O6 - P2 - C1	106,6(2)
C2 - H1c2	0,95(5)	O3 - Ho3	0,64(8)



C2 – H2c2	0,88(5)	O6 – Ho6	0,68(6)
C2 – H3c2	0,88(4)	Oc1 – Hoc1	0,68(5)
C1 – C2 – H1c2	109(3)	H1c2 – C2 – H2c2	109(4)
C1 – C2 – H2c2	112(3)	H1c2 – C2 – H3c2	115(4)
C1 – C2 – H3c2	107(3)	H2c2 – C2 – H3c2	105(4)
P1 – O3 – Ho3	120(7)	C1 – Oc1 – Hoc1	100(5)
P2 – O6 – Ho6	116(5)		

Molécules d'eau

B	A	C	B-A	B-C	A-C	B-Â-C
H1e1	– E1	– H2e1	0,83(5)	1,21(6)	0,69(6)	106(5)
H1e2	– E2	– H2e2	0,80(7)	1,34(7)	0,81(6)	113(6)

Liaisons hydrogène

A	H	B	A-H	A-B	H-B	A-H-B
E1 –	H1e1	O4 <sup>ii</sup>	0,83(5)	2,731(4)	1,92(6)	164(4)
E1 –	H2e1	O5	0,69(6)	2,771(4)	2,08(6)	177(6)
E2 –	H1e2	O6	0,80(7)	2,865(4)	2,15(6)	149(6)
E2 –	H2e2	O2 <sup>iii</sup>	0,81(6)	2,869(4)	2,08(6)	167(6)
O6 –	Ho6	E1	0,68(6)	2,557(4)	1,89(6)	172(6)
Oc1 –	Hoc1	E2 <sup>i</sup>	0,68(5)	2,897(4)	2,23(7)	168(7)
O3 –	Ho3	E2 <sup>iii</sup>	0,64(8)	2,570(4)	1,94(8)	166(9)

L'ion cadmium, en coordinence 6, est situé dans un environnement octaédrique bipyramidal irrégulier d'atomes d'oxygène provenant de trois coordinats HEBP<sup>2-</sup> (Figure 1). Le plan de base, légèrement gauche (Tableau V), est défini par O5-O2-O1-O4; les deux atomes apicaux Oc1 et O1<sup>ii</sup> forment avec l'ion cadmium un angle de 177,4(3)°. Un premier coordnat est relié à l'ion cadmium par une liaison tridentée impliquant un atome d'oxygène non porteur d'atome d'hydrogène de chaque fonction phosphonate (O1 et O4) et l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle. Un deuxième coordnat et relié à l'ion cadmium par une liaison bidentée impliquant chaque fonction phosphonate par les deux autres atomes d'oxygène non porteurs d'atome d'hydrogène (O2 et O5). Le troisième coordnat

HEBP<sup>2-</sup> n'est relié que par une liaison monodentée au moyen de l'atome d'oxygène O1. Il est à noter que les molécules d'eau ne sont pas coordonnées au cation métallique.

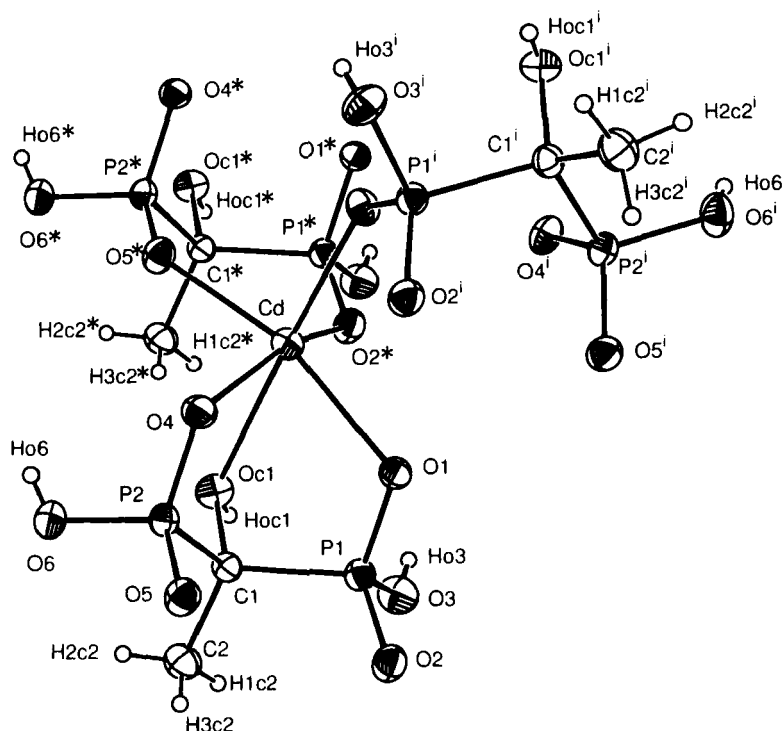


FIGURE 1 Coordination de l'ion cadmium. Code de symétrie : i : 0,5 - x, 0,5 - y, 0,5 - z; \* x, y - 1, z

Les coordinats HEBP<sup>2-</sup> sont reliés à 3 cations cadmium. Dans la direction [0 1 0] les ions Cd<sup>2+</sup> et HEBP<sup>2-</sup> sont regroupés au sein d'enchaînements monodimensionnels [Cd-HEBP]<sub>∞</sub> dans lesquels les polyèdres CdO<sub>6</sub> sont disposés en chaînes de profil ondulé et liés entre eux par mise en commun de O1, cet atome faisant partie de la base d'un octaèdre et constituant en même temps un sommet pour l'octaèdre adjacent (Figure 2).

La cohésion structurale entre les chaînes est assurée par des ponts à une molécule d'eau au moyen de liaisons hydrogène (Figure 2). Les deux molécules d'eau, E1 et E2, agissent comme donneurs et accepteurs de

liaison hydrogène (Tableau III). La molécule d'eau E1 est tricoordonnée avec une longueur moyenne des liaisons E1-O de 2,69Å tandis que E2 est tétracoordonnée, la longueur moyenne des liaisons E2-O étant de 2,80Å. Le long des directions [0 1 1] et [0 -1 0] chaque coordiat est doublement lié au suivant par une molécule d'eau et son équivalente par centre de symétrie selon la séquence  $-[E2^i/E2^{iii}]\text{-HEBP-[E1/E1}^{ii}]\text{-HEBP}^{ii}\text{-}[E2^i/E2^{iii}]$ - (Figure 3). L'ensemble des liaisons hydrogène complémentaires entre les molécules d'eau et les coordinats  $\text{HEBP}^{2-}$  conduit à un réseau tridimensionnel dans lequel ces coordinats n'échangent entre eux aucune liaison. Cette structure présente pour la première fois cette particularité : tous les autres composés organométalliques de l'acide HEBP dont la structure cristalline est connue comportent des coordinats  $\text{HEBP}^{n-}$  groupés soit par deux soit « polymérisés » par liaisons hydrogène intercoordinats<sup>2-18</sup>.

TABLEAU V Angles de torsion (°) dans le groupement bisphosphonate; distorsion de l'octaèdre de coordination du cadmium : équation des plans moyens et écarts (Å) des atomes concernés (écarts-type entre parenthèses)

Code de symétrie : * : x, y - 1, z; <sup>i</sup> : 0,5 - x, 0,5 - y; 0,5 - z			
O1 - P1 - P2 - O4	9,9(1)		
O2 - P1 - P2 - O5	6,1(1)		
O3 - P1 - P2 - O6	18,6(2)		
Plan O1* O2 O4* O5 : 0,3856x + 0,2583y ± 0,8858z + 1,8452 = 0			
O1*	0,063(2)	Cd	0,322(1)
O2	-0,064(3)	Oc1	-2,158(3)
O4* -	0,073(3)	O1 <sup>i</sup>	2,547(2)
O5	0,071(3)	angle Oc1 - Cd - O1 <sup>i</sup> : 177,4(1)°	
Plan O2 O4* Oc1 O1 <sup>i</sup> : -0,5191x ± 0,6635y ± 0,5388z + 6,2393 = 0			
O2	-0,013(3)	Cd	-0,037(1)
O4*	-0,013(3)	O1*	2,266(3)
Oc1	0,019(3)	O5	-2,312(3)
O1 <sup>i</sup>	0,010(3)	angle O1* - Cd - O5 : 164,3(1)°	
Plan O1* O5 Oc1 O1 <sup>i</sup> : -0,8072x + 0,5859y ± 0,0725z + 1,3767 = 0			
O1*	-0,083(3)	Cd	0,083(1)
O5	-0,093(3)	O2	2,291(3)
Oc1	0,129(3)	O4*	-2,055(3)
O1 <sup>i</sup>	0,077(3)	angle O2 - Cd - O4* : 159,4(1)°	

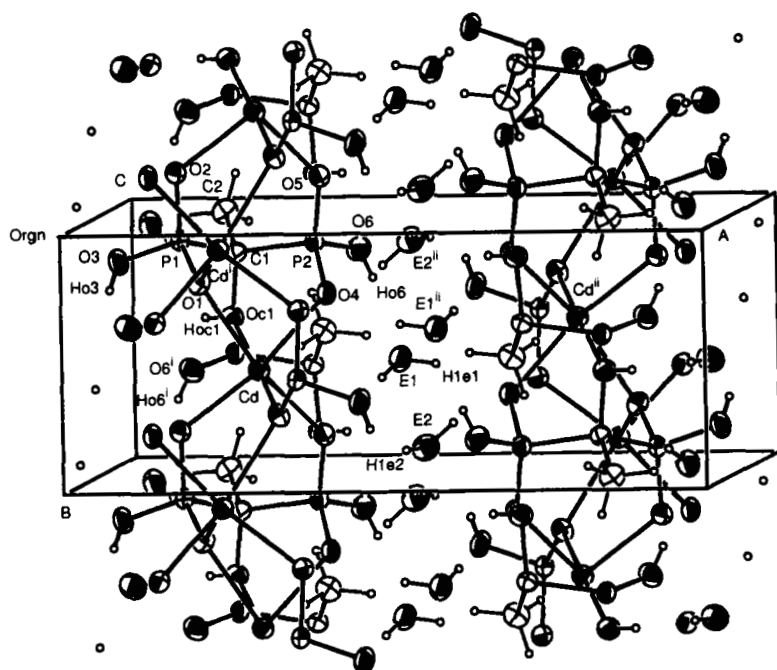


FIGURE 2 Structure cristalline de CdHEBP, 2H<sub>2</sub>O : vue montrant les enchaînements des polyèdres de coordination via les coordinats HEBP2-des ions cadmium et les zones hydrophiles assurant la cohésion générale. Code de symétrie : i : 0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z; ii: -x, -y, -z

Dans cette structure l'acide HEBP est deux fois ionisé par la perte d'un atome d'hydrogène pour chaque groupement phosphonique. Les longueurs des liaisons P-O se différencient nettement en fonction de l'engagement de l'atome d'oxygène dans la cohésion de la structure. Ainsi les trois liaisons les plus courtes P1-O2 [1,510(3) Å], P2-O4 [1,511(3) Å] et P2-O5 [1,503(3) Å] dont l'atome d'oxygène est relié à un ion cadmium et reçoit une liaison hydrogène ont des longueurs semblables. Ce sont quasiment des liaisons doubles. Les liaisons P-O les plus longues, P1-O3 [1,552(3) Å] et P2-O6 [1,567(3) Å], sont des liaisons simples qui portent l'atome d'hydrogène donneur d'une liaison hydrogène vers une molécule d'eau. On remarque que la liaison P2-O6, bien qu'elle soit accepteur d'une liaison hydrogène donnée par la molécule d'eau E2, est significativement plus

longue que la liaison P1-O3. Ceci est attribuable au fait que O6-Ho6 est donneur d'une liaison hydrogène forte vers la molécule d'eau E1 ( $O\cdots E1 = 2,557(4) \text{ \AA}$ ) seulement tricoordonnée.

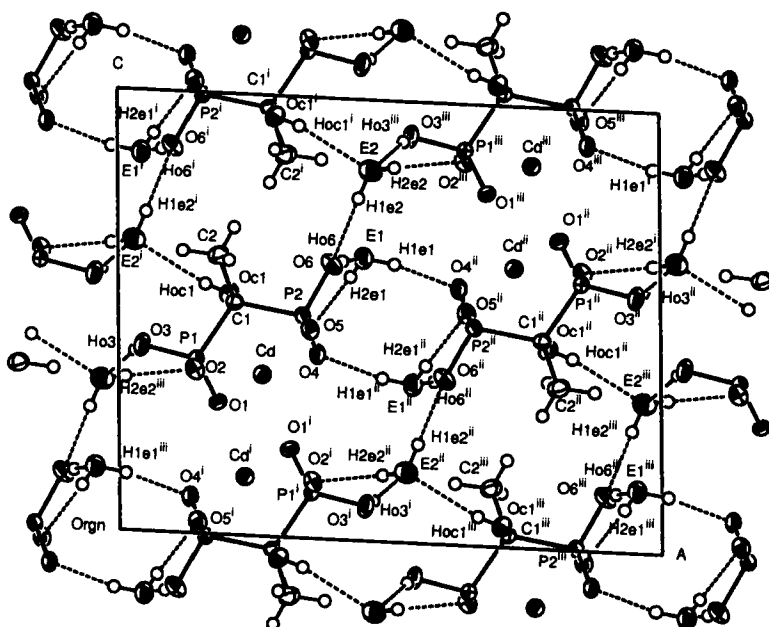


FIGURE 3 Le réseau des liaisons hydrogène. Code de symétrie : i:  $0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$ ; ii:  $-x, -y, -z$ ; iii:  $0,5 + x, 0,5 - y, -0,5 + z$

Enfin la liaison P1-O1 dont l'atome d'oxygène est relié à deux cations cadmium présente une longueur intermédiaire :  $1,522(3) \text{ \AA}$ . Une certaine délocalisation de la charge négative est donc observée entre les liaisons P-O qui ne portent pas d'atome d'hydrogène tandis que la moyenne des longueurs des trois liaisons P-O pour chaque groupement phosphonate sont quasi identiques:  $1,528 \text{ \AA}$  et  $1,527 \text{ \AA}$  respectivement pour  $P1O_3$  et  $P2O_3$ . D'autre part, selon la projection du coordat  $HEBP^{2-}$  dans un plan perpendiculaire à la direction P1 – P2 on constate que les fonctions phosphonates sont en position quasi éclipsée avec un écart maximal de  $18,6(2)^\circ$  (Figure 4, Tableau V).

Le complexe de mercure  $Hg[C(CH_3)(OH)(PO_3H)_2] \cdot 2H_2O$  s'obtient de manière similaire à celui de cadmium par dissolution de l'oxyde HgO dans

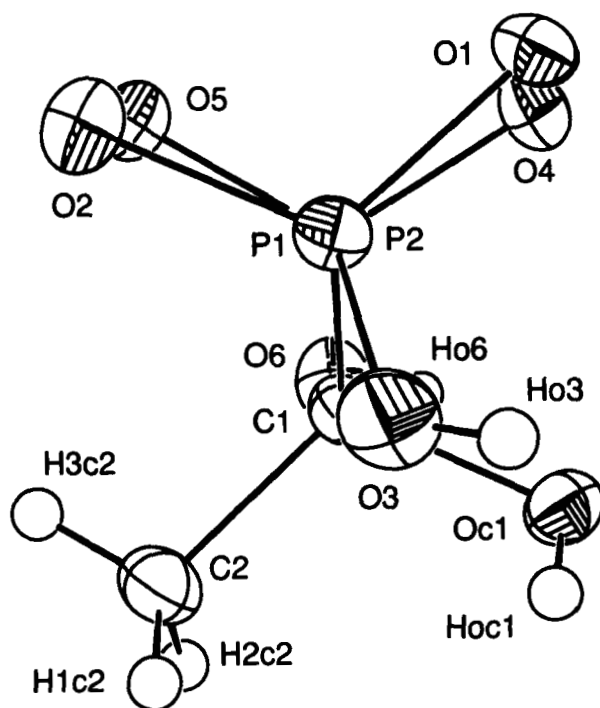


FIGURE 4 Projection dans le plan perpendiculaire à la direction P1 P2. du coordnat HEBP2-

une solution aqueuse à 30% d'acide HEBP portée à ébullition avec agitation pendant 8 à 10 heures. HgO s'avérant peu soluble dans ce milieu acide dilué, le rapport  $\text{HgO/HEBP} = 1/2$  a été utilisé. Après élimination par filtration des insolubles résiduels, des monocristaux se présentant sous forme de très fines aiguilles incolores transparentes ont été obtenus par évaporation lente à température ambiante.

Tout comme le complexe de cadmium,  $\text{Hg}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cristallise dans le système monoclinique  $P2_1/n$  ( $n^\circ 14$ ). Les paramètres de maille sont :  $a = 14.346(4)\text{\AA}$ ,  $b = 5.692(2)\text{\AA}$ ,  $c = 11.621(4)\text{\AA}$ ,  $\beta = 95.17(2)^\circ$  et  $V = 945(1)\text{\AA}^3$ . La dégradation très rapide des monocristaux sous rayonnement X n'a pas permis de mener à terme une collecte suffisante de données exploitables pour la résolution structurale mais le spectre de diffraction des rayons X sur poudre, tout à fait semblable à celui

du complexe de cadmium, confirme et permet de conclure que ces deux complexes sont isostructuraux.

## CONCLUSION

Dans cette structure l'association moléculaire se fait par mise en commun d'un des sommets des polyèdres de coordination du cation métallique pour former des chaînes infinies auxquelles sont accrochés les coordinats complexants totalement individualisés les uns des autres. La cohésion tridimensionnelle est assurée par les deux molécules d'eau jouant le rôle de ciment entre ces chaînes.

## Références

- [1] B. L. Barnett and L. C. Strickland, *Acta Cryst.*, **B35**, 1212–1214 (1979).
- [2] V. A. Uchtman, *J. of Phys. Chem.*, **76**, n°9, 1304–1310 (1972).
- [3] P. Zuohua, J. Xianlin, S. Meicheng, Z. Ruifang and X. Yongzhuang, *Chem. J. of Chinese Universities*, **6**(1), 69–73 (1985).
- [4] L. M. Shkol'nikova, A. A. Masyuk, E. G. Afonin and N. M. Diatlova, *Koord. Khim.*, **15**, 747 (1989).
- [5] I. A. Krol', Z. A. Starikova, V. S. Sergienko and E. O. Tolkatcheva, *Zh. Neorg. Khim.*, **35**, 2817–2827 (1990).
- [6] I. A. Krol', E. O. Tolkatcheva, Z. A. Starikova and K. I. Popov, *Koord. Khim.*, **16**, 1621–1627 (1990).
- [7] E. O. Tolkatcheva, K. I. Popov, I. A. Krol', Z. A. Starikova and N. M. Diatlova, *Zh. Neorg. Khim.*, **35**, 2265–2272 (1990).
- [8] I. A. Krol', E. O. Tolkatcheva, Z. A. Starikova and K. I. Popov, *Koord. Khim., Mendeleev Commun.*, 7–8 (1991).
- [9] L. M. Shkol'nikova, A. A. Masyuk, G. V. Polyantchik, L. V. Krinitskaia, E. G. Afonin, N. I. Petchourova and N. M. Diatlova, *Koord. Khim., Akad. Nauk*, **T15, V4**, 486–495 (1989).
- [10] L. M. Shkol'nikova, A. A. Masyuk, G. V. Polyantchik, E. G. Afonin, A. L. Pozniak and V. E. Zavodnik, *Sov. J. Coord. Chem.*, **15**(10), 1424 (1989).
- [11] P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, D. Vigner, M.-R. Lee, J.-P. Silvestre and Nguyen Quy Dao, *Acta Cryst.*, **C44**, 990–992 (1988).
- [12] J.-P. Silvestre, N. El Messbahi, R. Rochdaoui, Nguyen Quy Dao, M.-R. Lee and A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C46**, 986–988 (1990).
- [13] R. Rochdaoui, J.-P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, M.-R. Lee and A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C46**, 2083–2086 (1990).
- [14] A. Neuman, A. Safsaf, H. Gillier, Y. Leroux et D. El Manouni, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **70**, 273–285 (1992).
- [15] J.-P. Silvestre, I. Bkouche-Waksman, G. Heger and Nguyen Quy Dao, *New J. Chem.*, **14**, 29–35 (1990).
- [16] R. Rochdaoui, Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale Paris (1991).
- [17] Nguyen Quy Dao, J.-P. Silvestre, M. Wozniak, Y. Leroux, D. Pareau and M.-R. Lee, *PIRSEM CNRS, Paris, France, Report, T. III*, 279–286 (1986).
- [18] J.-P. Silvestre, M.-R. Lee, P. Charpin, M. Nierlich, L. Matutano, M. Jouan and Nguyen Quy Dao, *The Second International Conference on the Basic and Applied Chemistry of*

- f-transition (Lanthanide and Actinide) and related Elements, 2<sup>nd</sup> ICLA, Lisbon, Portugal (6–10.04.1987).
- [19] H. Khadraoui, D. El Manouni, Y. Leroux, A. Neuman, H. Gillier-Pandraud, Th. Prangé, J.-P. Silvestre and Nguyen Quy Dao, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **114**, 161–171 (1996).
  - [20] Y. Leroux, J.-P. Silvestre et M. Wozniak, Brevet F90, 14256 (1990).
  - [21] T. Kanetsuna, T. Kanetani, S. Masuda et K. Sato, JP-04,185,769, Toray Industries Inc., R. Lateenmark, FI-84,020, Ipposha Oil Industries Co Ltd., 1992, et Cutrin Oy, 1991.
  - [22] W. R. King, M.D. Francis and W. R. Michael, *Clinical Orthopedies and Related Research*, **78**, 251–270 (1971).
  - [23] H. Fleish, *Drugs*, **42**, 919–944 (1991).
  - [24] F. Ebetino, A. V. Bayless, J. Amburgey, K. J. Ibbotson, S. M. Dansereau et A. Ebrahimpour, Proceedings of the XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, Jerusalem, Israel, July 16–21, 1995, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **109–110**, 217–220 (1996).
  - [25] G. Golomb, J. M. Van Gelder, I. S. Alferiev, A. Ornoy, A. Hoffman, A. Schlossman, A. Friedman-Ezra, N. El-Hamany-Rozen, R. Chen, V. Solomon, H. Cohen, L. Rabinovich et E. Breuer, Proceedings of the XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, Jerusalem, Israel, July 16–21, 1995, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **109–110**, 221–224 (1996).
  - [26] J. Ollig, M. Morbach, G. Hagele, E. Breuer et K. Kellner, Proceedings of the XIIIth International Conference on Phosphorus Chemistry, Jerusalem, Israel, July 16–21, 1995, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **111**, 55- (1996).
  - [27] R. Balena, B. C. Toolan, M. Shea, A. Markatos, E. R. Meyers, S. C. Lee, E. E. Opas, J. G. Seedor et H. Klein, *J. Clin. Invest.*, **92**, (6), 2577–2586 (1993).
  - [28] Y. Leroux, D. El Manouni, A. Safsaf, A. Neuman et H. Gillier-Pandraud, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **63**, 181 (1991).
  - [29] Z. Abkhar, Thèse de Doctorat, Université Paris Nord, 1991.
  - [30] V. A. Utchman and R. A. Gloss, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1298 (1972).
  - [31] J.-P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, G. Heger and A. Cousson, *New J. Chem.* (2000 à paraître).
  - [32] C. Dufau, M. Benramdane, Y. Leroux, D. El Manouni, A. Neuman, T. Prangé, J.-P. Silvestre et H. Gillier, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **107**, 145–159 (1995).
  - [33] C. Dufau, D. El Manouni, Y. Leroux, T. Prangé, A. Neuman, J.-P. Silvestre, Z. Abkhar et H. Gillier-Pandraud, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **321**, II b, 471–474 (1995).
  - [34] G. M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. Of Cambridge, England (1976).
  - [35] *International Tables for Crystallography*, C, 501 and 220, Edited by A. J. C. Wilson (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London).
  - [36] L. J. Farrugia, *Ortep-3 for Windows* 1.05, <www.http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/ortep3>.
  - [37] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.*, A39, 158–166 (1983).