

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 COMPLEXE DE L'ACIDE ETHANE HYDROXY-1 DIPHOSPHONIQUE-1,1' AVEC LE CUIVRE II

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

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, (U.R.A. 1430 CNRS) 74, Bobigny Cedex, France

**To cite this Article** Neuman, A. , Safsaf, A. , Gillier, H. , Leroux, Y. and Manouni, D. El(1992) 'ETUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE DE L'ACIDE ETHANE HYDROXY-1 DIPHOSPHONIQUE-1,1' AVEC LE CUIVRE II', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 70: 1, 273 — 285

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509208049176

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208049176>

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 COMPLEXE DE L'ACIDE ETHANE HYDROXY-1 DIPHOSPHONIQUE-1,1' AVEC LE CUIVRE II

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

*(Received December 6, 1991; in final form April 23, 1992)*

Structural study using X-ray cristallography of the complex of the title has been done. Our aim in that study is to be able afterwards to compare it with other cupric complexes dealing with functionalized hydroxy diphosphonic acid and to use these results in the way of organic synthesis. 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 cristallography; structure; 1-hydroxyethane-1,1'-diphosphonic acid derivative; molecular geometry.

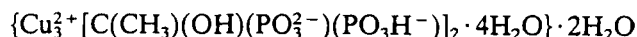
### INTRODUCTION

L'intérêt dont les diphosphonates font l'objet en tant que substrats présentant d'intéressantes propriétés biologiques et (ou) complexantes n'est plus à démontrer.<sup>1</sup>

L'EHDP (Ethane Hydroxy DiPhosphonique acide) représenté le composé le plus connu des hydroxydiphosphonates et de nombreux complexes métalliques de cet acide ont déjà été décrits. Nous présentons dans ce travail les résultats expérimentaux d'une étude cristallographique entreprise sur le complexe de cet acide avec le cuivre II.

### RESULTATS ET DISCUSSION

Ne disposant que de rares et petits cristaux, nous n'avons pas pu envisager leur analyse chimique. De ce fait, leur composition a été déterminée par l'étude structurale. En effet, le contenu de la maille cristalline (Figure 1) consiste en trois cations  $\text{Cu}^{2+}$  dont deux notés Cu1 sont centrosymétriques l'un par rapport à l'autre, deux molécules d'acide EHDP, également centrosymétriques l'une par rapport à l'autre, deux molécules d'eau coordonnées E1 et E2, et leurs centrosymétriques, et une molécule d'eau de cristallisation notée E3 et sa centrosymétrique. Sur les quatre acidités dont dispose chaque molécule de EHDP, trois sont donc salifiées. En conséquence, la formule proposée est:



A ce jour, un certain nombre d'études structurales, par diffraction des rayons X, de divers sels de cet acide diphosphonique ont été publiées. La molécule de

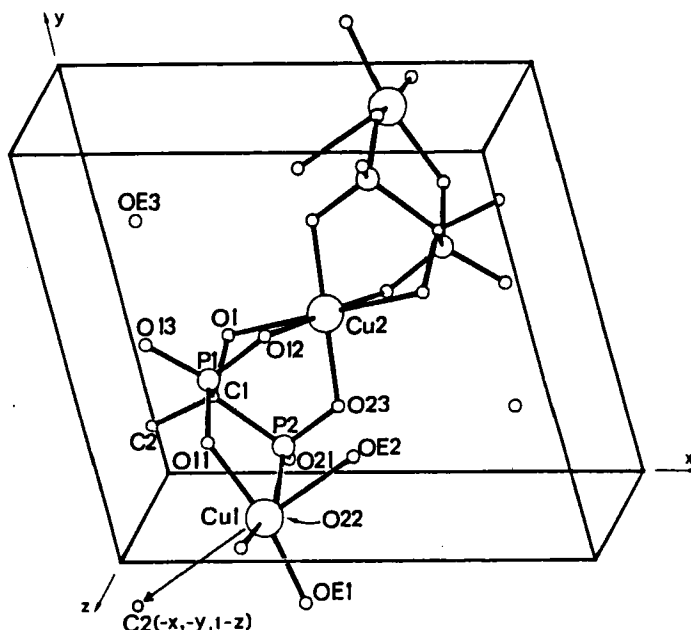


FIGURE 1 Représentation suivant le programme ORTEP<sup>2</sup> du contenu de la maille cristalline. Les atomes identifiés sont ceux de l'unité asymétrique dont se déduisent les autres par action du centre d'inversion situé en milieu de maille. Un atome supplémentaire C2 ( $-x, -y, 1 - z$ ), également représenté, se déduit de C2 par opération du centre d'inversion de coordonnées (0, 0, 0,5).

EHDP est totalement (4 fois) ionisée pour le sel mixte  $K_4Na_2Cu^{2+}[C(CH_3)(OH)(PO_3^-)_2]_2 \cdot 12H_2O$ ,<sup>3</sup> deux fois pour les sels de disodium,<sup>4</sup> de calcium,<sup>5</sup> de plomb<sup>6</sup> et pour l'une des deux molécules associées à l'yttrium,<sup>7</sup> une fois pour les sels de monosodium,<sup>8</sup> potassium,<sup>9</sup> ammonium,<sup>9</sup> rubidium,<sup>10</sup> strontium,<sup>11</sup> et pour l'autre molécule du sel d'yttrium.<sup>7</sup> Le sel complexe de cuivre étudié constitue donc un nouveau cas de degré d'ionisation de EHDP, à savoir, trois.

#### Coordination du cuivre

La Figure 1 fait également apparaître les deux modes de coordination du cuivre, suivant un octaèdre pour Cu2, une pyramide à base carrée pour Cu1, dont les géométries sont respectivement précisées dans les Tableaux I et II.

Le cation Cu2 occupe la position spéciale du centre d'inversion situé en milieu de maille, et se trouve, de ce fait, rigoureusement contenu dans les plans de base de l'octaèdre d'oxygènes qui possède la symétrie de ce centre d'inversion. D'après le Tableau I, la déformation principale de l'octaèdre réside dans l'allongement de la liaison Cu2—O1 (2,450 Å) par rapport aux liaisons Cu2—O12 et Cu2—O23 et leurs centrosymétriques contenues dans un même plan de base de l'octaèdre (effet Jahn-Teller). De plus, l'axe O1—Cu2—O1 ( $1 - x, 1 - y, 1 - z$ ) s'éloigne sensiblement de l'orthogonalité à ce plan de base (75,4°). Une déformation mineure dans le plan de base consiste en une différence de longueur légèrement supérieure à  $3\sigma$  entre les deux liaisons symétriquement indépendantes Cu2—O12 et Cu2—O23 qui sont pratiquement orthogonales entre elles.

Tableau I  
Octaèdre de coordination de Cu2

Plan de base		(Cu2, O12, O23, O12*, O23*)	
Cu2 - O12	1,947 (8) Å	O12 - O23	2,805 (12) Å
Cu2 - O23	1,990 (8)	O12 - O23*	2,763 (12)
Angle O12 - Cu2-O23	90,9 (3)°		
Axe de l'octaèdre		(O1, Cu2, O1*)	
Cu2 - O1	2,450 (8) Å	O1 - Cu2 - O12	78,8 (3)°
		O1 - Cu2 - O23	80,9 (3)°
Distance de O1 au plan de base**		: 2,371 (8) Å	
Inclinaison de l'axe sur le plan de base**		: 75,4 (3)°	

\* après opération de centre d'inversion (1-x, 1-y, 1-z)

\*\* calculs inclus dans le matériel déposé

Une coordination octaédrique du cuivre, avec des écarts à l'idéalité analogues à ceux qui viennent d'être décrits, se retrouve dans le sel mixte de EHDP  $K_4^+ Na_2^+ Cu^{2+} [C(CH_3)(OH)(PO_3^{2-})_2]_2 \cdot 12H_2O^2$  pour lequel l'allongement de la liaison Cu—O1 est encore plus marqué que dans le cas de notre composé: 2,667(3) contre 2,450(8) Å (Tableau I).

Le cuivre Cu1 adopte la coordinence 5 à condition de considérer dans son environnement, outre deux atomes d'oxygène O11 et O22 de la molécule de EHDP et des deux molécules d'eau OE1 et OE2 de l'unité asymétrique, l'atome O21 d'une molécule de EHDP translatée du vecteur de base c. Cette coordinence peut correspondre soit à une pyramide à base carrée (PBC), soit à une bipyramide trigonale (BPT). La géométrie idéale étant rarement atteinte, Holmes et Dieters<sup>12</sup> ont proposé le calcul du pourcentage de conformité à une PBC ou BPT en se basant sur les écarts entre les valeurs expérimentales des angles de valence et celles des polyèdres réguliers. Dans nos calculs,† nous avons adopté pour la PBC idéale les valeurs de Rossi et Hoffmann.<sup>13</sup> En ce qui concerne la BPT, deux orientations d'axe ont été proposées, suivant O11—OE1 ou bien O22—O21 (x, y, z + 1). On aboutit respectivement à 86 ou 94% de conformité à une PBC contre 14 ou 6% à une BPT. Ces pourcentages de PBC calculés pour le composé étudié sont compris dans la zone allant de 80 à 90% de conformité à une PBC de l'histogramme construit à partir des données de 37 composés regroupés par Holmes,<sup>14</sup> zone dans laquelle se situe le maximum de cet histogramme.

La coordination de Cu1 sera donc décrite dans l'hypothèse d'une PBC dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau II. La planéité de la base de la PBC est assez bien respectée d'après les distances à leur plan moyen des quatre atomes de la base, distances comprises entre 0,031 et 0,035 Å. L'axe Cu1—OE2

†Matériel déposé.

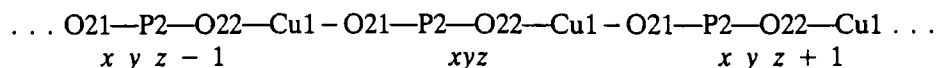
Tableau II  
Pyramide à base carrée de coordination de Cu1. Entre parenthèses sont donnés les écarts-types

Plan de base (O11, O22, OE1, O21*)			
O11 - O22	2,845 (12) Å	OE1 - O21*	2,639 (13) Å
O22 - OE1	2,667 (12)	O21* - O11	2,803 (12)
Cu1 - O22	1,941 (7) Å	Cu1 - O21*	1,917 (9) Å
Cu1 - O11	1,968 (8)	Cu1 - OE1	1,966 (9)
O22 - Cu1 - O11	93,4 (3)°	O21* - Cu1 - OE1	85,6 (4)°
O11 - Cu1 - O21*	92,3 (4)	OE1 - Cu1 - O22	86,1 (3)
Valeurs angulaires : Moyennes 89,4° ; Idéale <sup>13</sup> 88,9°			
O11 - Cu1 - OE1	169,7 (4)°	O22 - Cu1 - O21*	163,9 (4)°
Valeur angulaire idéale <sup>13</sup> 164°			
Axe de la pyramide (Cu1 - OE2)			
Cu1 - OE2	2,347 (8) Å		
OE2 - Cu1 - O22	93,7 (3)°	OE2 - Cu1 - O21*	101,0 (4)°
OE2 - Cu1 - O11	92,6 (3)	OE2 - Cu1 - OE1	97,7 (4)
Valeurs angulaires : Moyenne 96,3° ; Idéale <sup>13</sup> 98°			
Distances au plan de base**			
Cu1	0,209 (2)	OE2	2,549 (8) Å
L'axe Cu1 - OE2 est orthogonal au plan de base à la précision de définition de ce dernier.			
* après translation de c (opération x, y, z+1)			
** calculs inclus dans le matériel déposé			

est orthogonal à ce plan de base. Toutefois, de légères déformations par rapport à la PBC idéale se manifestent au niveau des côtés du carré de base, des liaisons Cu1-oxygène de la base et sur les angles compris entre ces liaisons.

#### Organisation du cristal

L'édification de la PBC entourant Cu1 utilise, outre les deux oxygènes de molécules d'eau OE1 et OE2, les deux atomes O22 et O11 d'une même molécule de EHDP ainsi que l'atome O21 (*x*, *y*, *z* + 1) de la molécule de EHDP translatée de *c* de la première. Il en résulte l'existence d'une chaîne de type



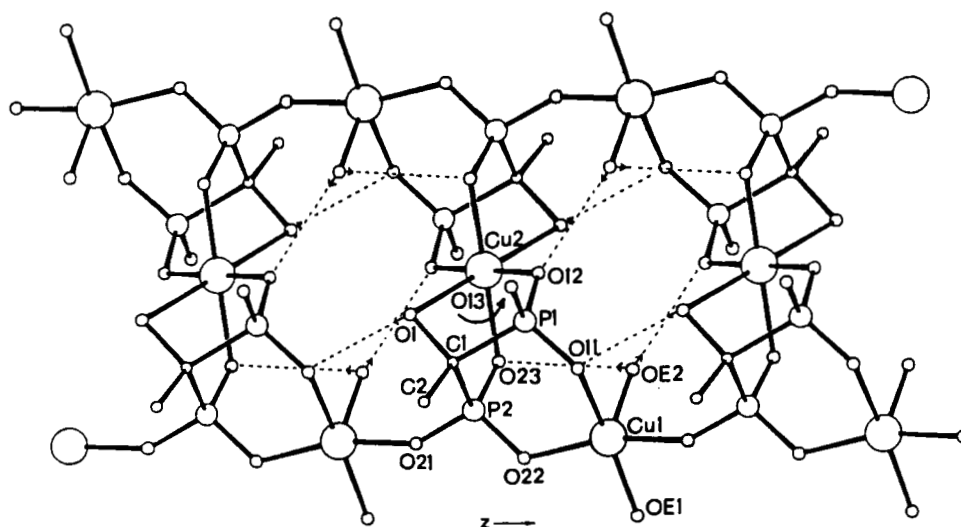


FIGURE 2 Double chaîne polymère qui se développe dans le cristal suivant  $c$ . Les liaisons hydrogène représentées par des tirets renforcent la cohésion du polymère.

Tableau III

Réseau de liaisons hydrogène proposé. En l'absence de localisation des atomes d'hydrogène, ces liaisons sont représentées par des flèches dans le sens O—H . . . O. Entre parenthèses sont donnés les écarts-types

O1 $\longrightarrow$	O11 ( $x, y, z-1$ )	2,83(2) Å
	OE3 ( $x, y, z$ )	3,10(2)
O13 $\longrightarrow$	OE3 ( $-x, 1-y, 1-z$ )	2,51(2)*
OE1 $\longrightarrow$	O23 ( $1-x, -y, 1-z$ )	2,76 (2)
	OE2 ( $1-x, -y, 2-z$ )	2,78 (2)
OE2 $\longrightarrow$	O23 ( $x, y, z$ )	2,84 (2)
	O12 ( $1-x, 1-y, 2-z$ )	2,83 (2)
	OE1 ( $1-x, -y, 2-z$ )	2,78 (2)
OE3 $\longrightarrow$	O1 ( $x, y, z$ )	3,10 (2)
	O22 ( $x, y+1, z$ )	2,86 (2)
	O13 ( $-x, 1-y, 1-z$ )	2,51 (2)

\* Comme cela a été établi pour les liaisons hydrogène courtes dans le cas des acides phosphoniques et phosphonates acides<sup>15</sup>, l'atome d'hydrogène impliqué ici est celui de O13.

illustrée par la Figure 2. A cette première chaîne située dans la partie inférieure de cette Figure, la centrosymétrie par rapport aux centres des mailles qui se succèdent suivant  $c$  fait correspondre une seconde chaîne antiparallèle localisée dans

la partie supérieure de la Figure 2, et reliée à la première par des jonctions comportant chacune un cuivre octaédrique Cu2, coordonné à deux molécules centrosymétriques de EHDP. Il y a donc constitution dans le cristal de "rubans" polymères qui se développent suivant l'axe *c*. Leur cohésion interne est renforcée par les liaisons hydrogène représentées sur la Figure 2 à partir des données du Tableau III.

L'association de tels rubans polymères pour former le cristal met en jeu des liaisons hydrogène (Tableau III et Figure 3) où sont impliquées les trois molécules d'eau, dont deux sont coordonnées à Cu1 (OE1 et OE2). L'oxygène de la troisième, OE3, non coordonné, joue le rôle de receveur dans une liaison hydrogène courte (2,509 Å) qui l'associe fortement à O13 ( $-x, 1-y, 1-z$ ). Participant en outre en tant que donneur d'hydrogène à deux autres liaisons hydrogène en direction de O1 ( $x, y, z$ ) et O22 ( $x, y+1, z$ ), OE3 sert de pont entre rubans translatés suivant *a* et suivant *b*.

Le mode d'agencement des molécules et polyèdres dans le cristal interdit aux cations cuivre de type Cu1 la coordination octaédrique qui s'obtiendrait à partir de la PBC existante par l'adjonction d'un sixième ligand, tel qu'une molécule d'eau, en position opposée à OE2 sur l'axe de la PBC. L'accès à cette position est interdit par un groupe méthyle hydrophobe comme le fait apparaître la Figure 1: en effet, si l'on considère Cu1 de l'unité asymétrique, ce méthyle appartient à la molécule de EHDP centrosymétrique de celle de cette même unité asymétrique, par l'o-

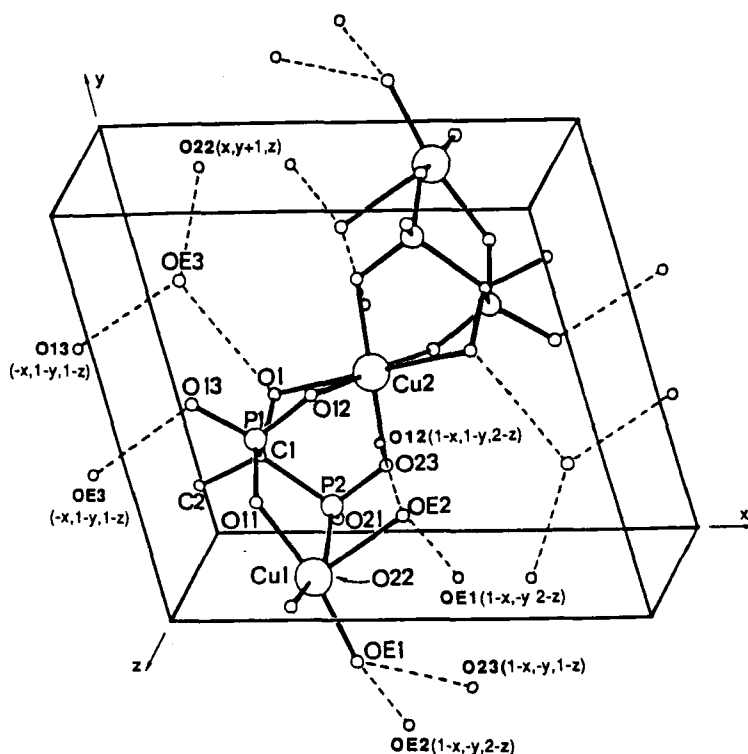


FIGURE 3 Liaisons hydrogène qui associent, dans le cristal, un motif d'un premier polymère aux quatre polymères voisins translatés du premier suivant les vecteurs *a*,  $-a$ , *b* et  $-b$ .

pération  $(-x, -y, 1 - z)$ . La moyenne des distances de l'atome C2 de ce méthyle aux atomes de la base de la PBC, 3,6 Å, est à peine supérieure à la moyenne des distances issues de OE2, sommet de la pyramide, à ces mêmes atomes de la base (3,21 Å); la différence entre les distances Cu1—C2  $(-x, -y, 1 - z)$ , 3,30 Å, et OE2—Cu1, 2,347 Å, rend compte de la présence des trois atomes d'hydrogène du méthyle, mais aussi du déplacement de Cu1 (0,209 Å) hors du plan de base de la PBC en direction de OE2.

*Molécule d'acide éthane hydroxy-1 diphosphonique-1,1'*

Les valeurs des distances interatomiques et angles de valence sont présentées dans le Tableau IV, celles des angles de torsion et de pseudotorsion dans le Tableau V.

Tableau IV  
Valeurs des liaisons (Å) et des angles de valence (°). Entre parenthèses sont donnés les écarts-types

P1-O11	1,510 (8)	P2-O21	1,494 (7)
P1-O12	1,505 (9)	P2-O22	1,530 (8)
P1-O13	1,544 (10)	P2-O23	1,522 (9)
P1-C1	1,835 (10)	P2-C1	1,841 (13)
C1-O1	1,471 (14)	C1-C2	1,510 (19)
O11-P1-O12	115,6 (5)	O21-P2-O22	110,6 (5)
O11-P1-O13	108,6 (5)	O21-P2-O23	112,8 (5)
O12-P1-O13	110,6 (5)	O22-P2-O23	112,6 (5)
C1-P1-O11	108,4 (5)	C1-P2-O21	108,0 (5)
* C1-P1-O12	105,2 (5)	C1-P2-O22	108,3 (5)
C1-P1-O13	108,6 (5)	* C1-P2-O23	104,1 (5)
* P1-C1-P2	107,1 (6)	O1-C1-C2	110,4 (9)
* P1-C1-O1	105,3 (7)	* P2-C1-O1	105,0 (7)
P1-C1-C2	113,8 (8)	P2-C1-C2	114,5 (8)

\* Angle intracyclique (se reporter au texte)

Moyennes calculées sur les acides diphosphoniques et diphosphonates étudiés par diffraction X :

P = O ou P-O <sup>-</sup>	1,503 Å	O = P-O <sup>-</sup>	115,4°
P-OH	1,556	O = P-OH	
		ou O <sup>-</sup> -P-OH	110,6
P-C	1,840	C-P=O	
		ou C-P-O <sup>-</sup>	108,8
C-OH	1,446	C-P-OH	106,1



Tableau V

Valeurs des angles dièdres de torsion et pseudotorsion relatifs à la direction de vision P2 . . . P1, avec leurs écarts-types entre parenthèses. Les conventions de signe adoptées sont celles de l'I.U.P.A.C.

P1-C1-P2-O21	- 178,4 (7)
P1-C1-P2-O22	61,9 (6)
P1-C1-P2-O23	- 58,2 (6)
P2-C1-P1-O11	- 55,5 (6)
P2-C1-P1-O12	68,6 (6)
P2-C1-P1-O13	- 173,4 (8)
O21-P2....P1-O13	13,5 (6)
O22-P2....P1-O11	5,3 (4)
O23-P2....P1-O12	8,0 (4)

Décalage moyen\* : 6,7°

- \* calculé à partir des deux plus petits angles dièdres de pseudo-torsion qui ne font pas intervenir les atomes d'oxygène O21 et O13 les plus voisins du plan P1 C1 P2. En effet, l'angle dièdre O21-P2....P1-O13 a une valeur nettement plus élevée que celle des deux autres, comme pour un nombre conséquent d'acides diphosphoniques et de diphosphonates étudiés par rayons X. Ceci serait imputable aux effets stériques au niveau de C1.

Sur les quatre acidités de la molécule de EHDP, trois ont été ici ionisées. L'hydrogène qui subsiste, non localisé lors de la recherche structurale, a été attribué à O13. En effet, P1—O13 (1,544 Å) est plus longue que toutes les autres liaisons phosphore-oxygène de la molécule, toutefois la précision atteinte ne permet pas d'utiliser ce seul critère de liaison P—OH. Un autre argument utilise le fait que cinq des six atomes d'oxygène de l'un ou l'autre groupe phosphonate de la molécule sont coordonnés à Cu2 ou Cu1 (Tableaux I et II). Or, il est raisonnable de penser que la coordination avec le cuivre implique préférentiellement l'(es) atome(s) d'oxygène le(s) plus négatif(s) pour un même groupe phosphonate: O13 est le seul à ne pas être coordonné, c'est donc lui qui garde son hydrogène.

Un dernier argument met en avant la participation de O13 à une liaison hydrogène forte qui, d'après une précédente étude sur les acides phosphoniques et phosphonates acides,<sup>15</sup> ne s'explique que si O13 est donneur d'hydrogène dans cette liaison.

Les longueurs des liaisons (Tableau IV) sont en accord avec les moyennes calculées sur les acides diphosphoniques et diphosphonates dont la structure cristalline a fait à ce jour l'objet d'une publication.<sup>15</sup>

Par contre, les écarts entre les valeurs des angles de valence (Tableau IV) et les moyennes standards amènent à considérer à nouveau le mode d'association de la molécule de EHDP avec les cations cuivre (Figure 2). Chaque molécule est tri-

plement liée à un même cation cuivre Cu2 par deux atomes d'oxygène rattachés à l'un ou l'autre phosphore (O12 et O23) et par l'atome O1 du groupe hydroxyle porté par le carbone médian. De plus, cette même molécule est doublement liée à un cuivre Cu1 par deux atomes d'oxygène portés par l'un ou l'autre phosphore (O11 et O22), et simplement à un autre cuivre Cu1 translaté du précédent du vecteur  $-c$ .

L'association double fait participer la molécule de EDHP à un cycle hexagonal Cu1, O11, P1, C1, P2, O22 en conformation chaise définie par le plan O11 P1 P2 O22 dont s'écartent de part et d'autre C1 (0,885 Å) et Cu1 (0,662 Å). Un tel cycle possède suffisamment de souplesse conformationnelle pour n'exercer que des contraintes légères sur la molécule de EHDP.

Il n'en va pas de même de l'association triple qui implique la molécule de EHDP dans deux cycles pentagonaux condensés Cu2, O1, C1, P1, O12 et Cu2, O1, C1, P2, O23. La conformation de ces deux cycles est "enveloppe": O1 s'écarte de 1,014 Å du plan défini par les atomes Cu2, O12, P1 et C1 du premier cycle, et de 0,960 Å du plan défini par les atomes Cu2, O23, P2 et C1 du second cycle. L'angle dièdre entre les parties planes précédemment mentionnées est de 112°. Les angles intracycliques de sommets O12 et O23 sont nettement supérieurs aux autres (120,9 et 119,7°) afin que soit maintenue une distance suffisante entre les deux constituants les plus volumineux de cette structure, le cation cuivre Cu2 et l'atome de phosphore. Les angles intracycliques de sommets P1 (105,2°), P2 (104,1°) ou C1 (105,3 et 105,0°), également inclus dans la molécule de EDHP complexée, adoptent pour EHDP non complexé<sup>16</sup> les valeurs nettement supérieures de 108,5 et 110,0° (sommet P1, P2) ou 107,3 et 108,9° (sommet C1). La valeur réduite de l'angle de sommet O1 (95,9°) et surtout de celui de sommet Cu2 (78,8 ou 80,9°) compense la valeur élevée de l'angle de sommet O12 ou O23 (120,9 ou 119,7°). C'est donc à première vue sur des valeurs angulaires bien identifiées que se manifestent les contraintes résultant de l'établissement de trois liaisons de coordination entre la molécule de EHDP et un même cation cuivre Cu2.

Certains sels complexes de l'acide diphosphonique EHDP, parmi ceux cités plus haut, présentent le même type de triple coordination moléculaire dont le Tableau VI regroupe les caractéristiques géométriques.

Pour un même cation, les paramètres moléculaires sont très proches: c'est le cas de notre composé et du sel mixte où le cation cuivre considéré se situe au centre d'un octaèdre. La seule différence portant sur l'étirement accru de l'octaèdre suivant son axe, pour le second composé, occasionne une diminution de l'angle intracyclique de sommet O1 et une augmentation de l'angle P1—C1—P2 qui réduit légèrement les tensions au niveau de C1. Le parallélisme est également grand entre les deux sels de sodium.

L'augmentation de la taille du cation va de pair avec celle de la distance cation-oxygène et avec le passage, au delà du sodium, de la coordinence 6 octaédrique à une coordinence supérieure. Corrélativement, l'angle de valence intracyclique admettant le cation comme sommet diminue sensiblement. Les angles de sommet O1 et P augmentent, ceci traduisant un relâchement des contraintes au niveau de la molécule de EDHP. En particulier, les angles en P prennent des valeurs comparables à celles de l'acide libre dans le cas des trois cations les plus volumineux ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Rb}^+$ ). Seuls restent quasi-invariants les angles intracycliques de som-

Tableau VI

Molécule de EHDP complexée. Caractéristiques de la triple coordination à un même cation: angles de valence intracycliques, angles extracycliques de sommet C1, angle dièdre entre les parties planes des cycles, coordinence du cation, distance moyenne cation-oxygène, décalage moyen entre groupes phosphonates suivant la direction de vision P2 . . . . P1

	Angles intracycliques					Extracycliques		Angle dièdre entre cycles	Coordi nence	Dist. moy. cat.-O(Å)	Déca-lage
	C1 O1 Cat.	O1 Cat. O	Cat. O P	O P C1	P C1 O1	< moyen de côté C1-C2	< P-C-P 1 1 2				
$\text{Cu}_3(\text{EHDP})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$	95,9°	78,8° 80,9	120,9° 119,7	105,2° 104,1	105,3° 105,0	112,9°	107,1°	112°	6	1,968 2,450**	6,7°
$\text{K}_4\text{Na}_2\text{Cu}(\text{EHDP})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^2$	90,9	79,0 78,0	120,5 122,4	104,1 104,9	103,8 107,3	111,3	111,4	114	6	1,957 2,667**	8,3
$\text{Na}_2(\text{EHDP}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}^3$	108,5	72,0 76,3	117,8 112,5	102,8 108,5	105,1 106,5	110,4	113,9	104	6	2,393	8,5
$\text{Na}(\text{EHDP}) \cdot \text{H}_2\text{O}^7$	107,1	73,9 72,0	116,8 118,6	102,9 107,0	106,0 103,2	111,3	113,3	106	6	2,377	12,8
$\text{Sr}(\text{EHDP})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{10}$	114,5	87,0 85,7	116,9 122,3	108,5 106,2	102,7 104,5	111,9	113,3	105	8	à 2,585 2,678	4,6
$\text{K}(\text{EHDP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}^8$	109,9	84,5 80,5	118,0 124,9	109,4 106,6	108,3 104,3	110,2	113,6	104	7	2,680	14,8
$\text{Rb}(\text{EHDP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}^9$	111,7	61,8 56,4	120,4 126,0	108,9 107,3	107,5 104,5	110,2	114,1	106	7	3,030	14,5
EHDP <sup>15</sup>				108,5 110,0	107,3 108,9	108,5	114,9				4,5

\* Notre travail

\*\* Effet Jahn Teller suivant l'axe de l'octaèdre dans le cas du cation cuivre.

met O (lié au phosphore) ou C1, ces derniers angles restant inférieurs à ceux du EDHP libre.

En ce qui concerne les angles extracycliques de sommet C1 (Tableau VI), ceux de côté C1—C2 compensent, par une valeur plus élevée que pour EDHP libre, le déficit qui a été ci-dessus signalé pour les angles intracycliques de même sommet C1. L'angle P1—C1—P2, particulièrement bas pour le sel de cuivre étudié (107,1°), augmente régulièrement jusqu'à la valeur de l'acide libre (114,9°), en fonction des dimensions du cation.

On peut donc conclure que l'incidence de la coordination triple sur la géométrie de la molécule de EHDP se traduit par une réduction des valeurs de l'angle O coordiné—P—C1 et des trois angles de sommet C1: P1—C1—O1, P2—C1—O1 et P1—C1—P2, réduction compensée par une augmentation des autres angles de sommet P ou C1 (Tableau VI). Les contraintes de la double cyclisation apparaissent nettement dans le cas des plus courtes liaisons cation-oxygène (Cu—O) sur les valeurs significativement plus élevées de l'angle dièdre entre les parties planes des cycles (Tableau VI). Dans tous les cas, la triple coordination s'oppose au décalage entre groupes phosphoniques suivant la direction de vision P1 . . . . P2. Bien que supérieur à celui de l'acide libre, le décalage ne dépasse pas 14,8°, valeur très

inférieure à celle atteinte pour d'autres sels complexes de EHDP où n'existe pas cette triple coordination. A l'inverse, un faible décalage peut exister sans coordination triple: tout dépend alors de l'influence relative des autres modes de coordination de la molécule de EDHP, et de ses interactions avec son environnement, c'est à dire, du champ cristallin.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Une solution aqueuse  $4,15 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  est ajoutée à parts égales à une solution aqueuse  $8,3 \cdot 10^{-3}$  M d'acide éthane hydroxy-1 diphosphonique-1,1', à température ambiante. Ce mélange, initialement vert pâle, est chauffé vers 50–60°C pendant 5 heures afin d'obtenir une réaction totale. La solution bleue obtenue est filtrée à chaud. Les cristaux se forment par évaporation lente à température ambiante.

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

Formule	$\text{Cu}_3 \text{P}_4 \text{O}_{20} \text{C}_4 \text{H}_{22}$		
Masse molaire	704,734		
Système cristallin	Triclinique		
Paramètres de maille	$a = 9,916 (4)$ $\alpha = 103,80 (3)$	$b = 8,785 (3)$ $\beta = 99,22 (3)$	$c = 6,264 (2) \text{ \AA}$ $\gamma = 105,78 (3)^\circ$
V ( $\text{\AA}^3$ )	494,9		
Groupe spatial	$P\bar{1}$		
Z	1		
$d_x$ ( $\text{g/cm}^3$ )	2,365		
Diffractomètre	PHILIPS PW 1100		
Rayonnement	$\lambda \text{ Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$		
Domaine angulaire	$3 \leq \theta \leq 65^\circ$		
Mode de balayage	$\theta / 2 \theta$		
Vitesse de balayage	$0,02^\circ / \text{S}$		
Réflexions mesurées ( $I > 2\sigma(I)$ )	3600		
Réflexions indépendantes	1808		
Facteur d'accord entre réflexions symétriques	0,06		

Le cristal utilisé, en forme de plaquette de dimensions  $0,2 \times 0,05 \times 0,5$  mm, a été préalablement introduit dans un capillaire en verre de Lindemann afin d'éviter une éventuelle décomposition et/ou hydratation. Les paramètres de la maille cristalline, affinés par moindres carrés, et les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont regroupés dans le Tableau VII.

Les méthodes directes (MULTAN<sup>17</sup>) ont conduit aux positions des deux cations cuivre, l'un (Cu1) en position générale, l'autre (Cu2) en position spéciale sur le centre d'inversion en centre de maille, ainsi qu'à celles de deux atomes de phosphore en position générale. Des calculs successifs de séries de Fourier de densité électronique et de facteurs de structure ont permis de localiser les atomes de carbone et d'oxygène de la molécule d'acide diphosphonique et les trois atomes d'oxygène de molécules d'eau.

Après des cycles d'affinement par moindres carrés (SHELX 76<sup>18</sup>) où l'agitation thermique a été supposée isotrope, l'hypothèse d'anisotropie de celle-ci a concerné les cations cuivre, puis les atomes de phosphore avant de s'étendre à tous les atomes. Sur les séries de Fourier différence calculées aux derniers stades d'affinement, sont apparus des maximums de densité électronique résiduelle attribuables à certains atomes d'hydrogène mais du même ordre de grandeur que d'autres maximums non interprétables. Des tentatives de correction d'absorption (DIFABS<sup>19</sup>) n'ont apporté aucune amélioration significative. Par ailleurs, le volume réduit des cristaux n'a pas permis d'envisager un enregistrement des données de diffraction avec le rayonnement MoK $\alpha$ . Nous avons donc renoncé à proposer une position pour l'un quelconque des atomes d'hydrogène et adopté comme stade final celui où le facteur  $R_w$  ( $w = 1/\sigma^2(F)$ ) est de 7,9%.

Les coordonnées des atomes de cuivre, phosphore, oxygène et carbone ainsi que leurs coefficients équivalents d'agitation thermique sont regroupés dans le Tableau VIII suivant le numérotage de la Figure 1. Les valeurs des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes ont été déposées.

Deux remarques peuvent étre faites. En premier lieu, l'oxygène de molécule d'eau OE3 subit une agitation thermique nettement supérieure à celle des deux autres oxygènes de molécule d'eau (Tableau VIII). Ceci résulte du fait que ces derniers participent à des liaisons fortes de coordination avec un cation Cu1. Par contre OE3, non coordonné, appartient à une molécule d'eau de cristallisation et ne participe qu'à trois liaisons hydrogène.

La seconde remarque concerne l'agitation thermique très anisotrope de O21 impliqué dans la chaîne polymère qui se développe suivant  $c$  (Figure 2). Pour une agitation thermique globale comparable à

Tableau VIII  
Coordonnées réduites ( $\times 10^4$ ) et coefficients équivalents d'agitation thermique ( $\times 10^3$ ) des atomes avec leurs écarts-types entre parenthèses

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

$$U_{eq} = 1/3 \sum U_{ij} (a_i \cdot a_j)(a_i^* \cdot a_j^*)$$

	x	y	z	$U_{eq}$
Cu1	2965(2)	610(2)	7916(3)	21(2)
Cu2	5000	5000	5000	20(3)
P1	2437(3)	3793(4)	6880(5)	19(3)
P2	3095(3)	1381(4)	3367(5)	18(3)
O1	2497(8)	4019(9)	2770(12)	32(10)
O11	2246(8)	2508(9)	8133(12)	29(10)
O12	3949(8)	4965(9)	7369(12)	27(10)
O13	1387(9)	4773(10)	7375(13)	37(12)
O21	2758(9)	534(9)	884(11)	36(11)
O22	2730(8)	110(9)	4662(12)	31(10)
O23	4635(8)	2570(9)	4292(13)	35(10)
OE1	3315(9)	-1523(10)	7586(13)	36(12)
OE2	5379(8)	2298(9)	8730(13)	28(11)
OE3	1093(10)	6721(12)	2344(17)	59(15)
C1	1965(12)	2722(13)	3831(16)	20(14)
C2	367(15)	1846(16)	2848(19)	35(18)

celle des autres atomes (Tableau VIII), la faible valeur du coefficient d'agitation thermique  $U_{33}$  (0,006 contre 0,051 et 0,039 Å<sup>2</sup> pour  $U_{11}$  et  $U_{22}$ ) atteste des déplacements préférentiels de O21 dans un plan perpendiculaire à la direction de la chaîne. La situation de cet atome diffère de celle de O22 lié au même phosphore P2: O22 participe également à la chaîne, mais de plus à un cycle hexagonal (Cu1, O11, P1, C1, P2, O22), ce qui a pour effet de limiter l'anisotropie d'agitation thermique de cet oxygène.

Les calculs relatifs au pourcentage de PBC ou BPT, et aux équations des divers plans utilisés dans la description de la géométrie de l'ion complexe et de la molécule de EHDP ont également été déposés.

## REFERENCES

1. Y. Leroux, D. El Manouni, A. Safsaf, A. Neuman, H. Gillier et R. Burgada, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **56**, 95 (1991).
2. C. K. Johnson, "ORTEP," Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
3. Pan Zuohua, Jin Xianlin, Shao Meicheng, Zhuang Ruifang et Xiao Yongzhuang, *Chem. J. Chinese Universities*, **6**, 1, 69 (1985).
4. B. L. Barnett et L. C. Strickland, *Acta Cryst.*, **B35**, 1212 (1979).
5. V. A. Uchtman, *J. Phys. Chem.*, **76**, 9, 1304 (1972).
6. J. P. Silvestre, N. El Messbahi, R. Rochdaoui, Nguyen Quy Dao, M. R. Lee et A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C46**, 986 (1990).
7. R. Rochdaoui, J. P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, M. R. Lee et A. Neuman (à paraître).
8. R. Rochdaoui, J. P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, M. R. Lee et A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C46**, 2083 (1990).
9. 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).
10. a) P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, D. Vigner, M. R. Lee, J. P. Silvestre et Nguyen Quy Dao, *Acta Cryst.*, **C44**, 990 (1988). b) J. P. Silvestre, I. Bkouche-Waksman, G. Heger et Nguyen Quy Dao, *New J. Chem.*, **14**, 29 (1990).
11. R. Rochdaoui, J. P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, M. R. Lee et A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C46** (sous presse).
12. R. Holmes et J. A. Dieters, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 3318 (1977).
13. A. R. Rossi et R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **14**, 365 (1975).
14. R. Holmes, *Progress in Inorganic Chemistry*, **32**, 120 (1984).
15. Y. Leroux, D. El Manouni, A. Safsaf, A. Neuman et H. Gillier, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **63**, 181 (1991).
16. V. A. Uchtman et R. A. Gloss, *J. Phys. Chem.*, **76**, 9, 1298 (1972).
17. 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).
18. G. Sheldrick, "SHELX," program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England (1976).
19. N. Walker et D. Stuart, *Acta Cryst.*, **A39**, 629 (1983).