

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>

SYNTÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE D'ACIDES

DIHYDROXYTÉTRAPHOSPHONIQUES ET DE SELS DE CES ACIDES. III: UN CAS D'ISOMORPHISME ENTRE LE SEL DE POTASSIUM ET L'ACIDE 1,6-DIHYDROXYHEXYLIDÈNE-1,1,6,6-TÉTRAPHOSPHONIQUE (DHHTP) HYDRATÉ

Jean-Paul Silvestre^a; Habib Khadraoui^{ab}; Hélène Gillier^b; Driss El Manouni^b; Yves Leroux^b; Alain Neuman^b; Thierry Prangé^b; Nguyen Quy Dao^a

^a Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS) (UMR 8580 CNRS) École Centrale Paris, Chtenay-Malabry Cedex, France ^b Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire (UPRESA 7031 CNRS) UFR Santé Médecine Biologie Humaine, Université Paris-Nord, Bobigny Cedex, France

To cite this Article Silvestre, Jean-Paul , Khadraoui, Habib , Gillier, Hélène , Manouni, Driss El , Leroux, Yves , Neuman, Alain , Prangé, Thierry and Dao, Nguyen Quy(2001) 'SYNTÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE D'ACIDES DIHYDROXYTÉTRAPHOSPHONIQUES ET DE SELS DE CES ACIDES. III: UN CAS D'ISOMORPHISME ENTRE LE SEL DE POTASSIUM ET L'ACIDE 1,6-DIHYDROXYHEXYLIDÈNE-1,1,6,6-TÉTRAPHOSPHONIQUE (DHHTP) HYDRATÉ', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 170: 1, 91 — 113

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500108040588

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500108040588>

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 DIHYDROXYTÉTRAPHOSPHONIQUES ET DE SELS DE CES ACIDES. III : UN CAS D'ISOMORPHISME ENTRE LE SEL DE POTASSIUM ET L'ACIDE 1,6-DIHYDROXYHEXYLIDÈNE-1,1,6,6- TÉTRAPHOSPHONIQUE (DHHTP) HYDRATÉ

JEAN-PAUL SILVESTRE^{a*}, HABIB KHADRAOUI^{ab},
HÉLÈNE GILLIER^b, DRISS EL MANOUNI^b, YVES LEROUX^b,
ALAIN NEUMAN^b, THIERRY PRANGÉ^b et NGUYEN QUY DAO^a

^a*Laboratoire Structures, Propriétés et Modélisation des Solides (SPMS) (UMR 8580 CNRS) École Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, F92295 Châtenay-Malabry Cedex, France et* ^b*Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire (UPRESA 7031 CNRS) UFR Santé Médecine Biologie Humaine, Université Paris-Nord, 74 rue Marcel Cachin, F93012 Bobigny Cedex, France*

(soumis le 11 Juillet 2000)

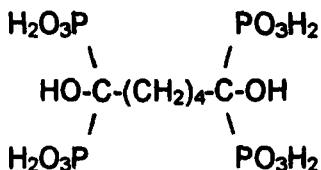
The determination by X-ray diffraction of the crystal structure of the 1,6-Dihydroxyhexylidene-1,1,6,6-tetraphosphonic acid (DHHTP) has shown that this compound crystallizes in normal conditions as an oxonium salt (**1**) with 2 water molecules. This compound and the Potassium salt (**2**) are isostructural and crystallize in the monoclinic $C2/c$ (n°15) space group with $Z = 4$ and (**1**): $a = 19.935(3)\text{\AA}$, $b = 9.925(2)\text{\AA}$, $c = 10.195(3)\text{\AA}$, $\beta = 108.51(2)^\circ$, $V = 1912.8(7)\text{\AA}^3$; (**2**): $a = 19.914(5)\text{\AA}$, $b = 9.813(3)\text{\AA}$, $c = 10.046(2)\text{\AA}$, $\beta = 107.83(2)^\circ$, $V = 1872.5(7)\text{\AA}^3$. The Potassium (or Oxonium) cation is eightfold coordinated. The coordination polyhedra are grouped two by two by pooling four oxygen atoms to form « bispolyhedra ». The ligands DHHTP²⁻, where the hydrocarbon chain is into maximum extension, are linked together by hydrogen bonds to form molecular chains which are themselves linked together by strong hydrogen bonds. The Infrared and Raman spectra are given.

Keywords: Bishydroxytetraphosphonic acid; Potassium salt; Oxonium salt; Crystal structure; Isomorphism

* Correspondance Auteur: E-mail: silves@spms.ecp.fr

INTRODUCTION

La synthèse et l'étude structurale du sel de cuivre¹ puis de sodium² de l'acide 1,6-dihydroxyhexylidène-1,1,6,6-tétraphosphonique (**DHHTP**)

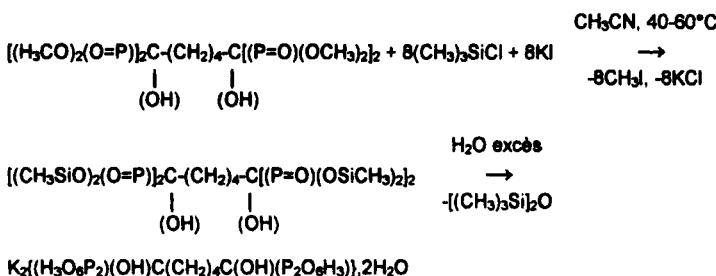


que nous avons précédemment réalisées, ont confirmé la très grande affinité de cet acide pour les cations métalliques. En effet, prenant pour point de départ l'octaester méthylique de **DHHTP**, la méthode d'hydrolyse douce faisant intervenir comme intermédiaire réactionnel un octaester silyle n'a pas conduit à l'acide libre, ou supposé tel, en raison du piégeage par chélation des cations métalliques (Na^+) encore présents dans le milieu. Appliquée au même composé initial, une autre méthode d'hydrolyse utilise l'acide chlorhydrique concentré porté à ébullition prolongée sous reflux mais fait courir le risque d'isomérisation puis de dégradation des groupes hydroxybisphosphoniques. Toutefois, les acides dihydroxytétraphosphoniques sont réputés être très forts de sorte que seul un milieu très acide, comme celui-ci, devait a priori favoriser l'existence de l'acide libre. Après mise en oeuvre de cette deuxième méthode d'hydrolyse, une substance cristallisée a effectivement été obtenue, ainsi que ce sera décrit plus loin. Les cristaux, étudiés par diffraction des rayons X, se sont avérés, dès les premiers stades de la résolution structurale, correspondre à l'acide **DHHTP** hydraté (**1**), tout en étant isomorphes de ceux du sel de potassium (**2**), synthétisé et étudié parallèlement. Le présent travail décrit les structures cristallines des deux composés (**1**) et (**2**) en commençant par celle de (**2**) afin de mieux dégager les facteurs qui ont favorisé l'isomorphisme observé.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'acide dihydroxyhexylidène-1,1,6,6-tétraphosphonique (**DHHTP**),¹ dont nous avons décrit la synthèse précédemment, cristallise sous forme de parallélépipèdes incolores et transparents par évaporation lente à température ambiante de sa solution aqueuse.

Des cristaux de bonne qualité sous forme de prismes incolores et transparents du sel de potassium (**2**) (K^+)₂{($H_3O_6P_2$)(OH)C(CH₂)₄C(OH)(P₂O₆H₃⁻)}.2H₂O ont été obtenus selon la chaîne de réactions suivante:



après évaporation lente à température ambiante de la solution aqueuse contenant les ions potassium libérés lors du premier stade de la réaction d'hydrolyse.

Les conditions expérimentales de mesure et d'affinement des structures cristallines sont données dans le Tableau I. Les facteurs de diffusion atomiques des atomes autres que celui de potassium sont ceux des programmes *SHELX*³. Ceux du potassium sont issus de *International Tables for Crystallography*⁴ avec correction de la diffusion anomale ($f' = 0,2009$, $f'' = 0,2494$). Les figures sont obtenues au moyen du programme *Ortep-3 for Windows* (Version1.05)⁵.

L'ion potassium 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 *DIFFABS*⁶. La résolution de la structure cristalline du sel d'oxonium a été effectuée par la méthode directe au moyen du programme *SHELXS86*³. 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 pour (**1**) à $R = 0,0399$, $R_w = 0,0411$ et pour (**2**) à $R = 0,0341$ et $R_w = 0,0374$.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents et anisotropes (sauf pour les atomes d'hydrogène) sont donnés dans le Tableau II. Les facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes autres que ceux d'hydrogène sont donnés dans le Tableau III. Les Tableaux IV à VIII donnent les valeurs des principales distances interatomiques et des principaux angles de valence.

TABLEAU I Conditions expérimentales et d'affinement

	<i>Composé (L)</i>		<i>Composé (2)</i>
Source de RX	Enraf-Nonius CAD4 FR390		Enraf-Nonius CAD4 FR590
Monochromateur	Graphite		Graphite
Longueur d'onde (\AA)	0.70926		0.70926
Température (K)	293		293
Unité formulaire	$(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{H}_3\text{O}_6\text{P}_2)\text{C}(\text{OH})_2]_2(\text{CH}_2)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{K}_2[(\text{H}_3\text{O}_6\text{P}_2)\text{C}(\text{OH})_2]_2(\text{CH}_2)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Masse molaire (g.mole ⁻¹)	519,16		550,13
Groupe spatial	C2/c (n°15)		C2/c (n°15)
Paramètres de maille			
Domaine d'affinement	17° < 2θ < 26°		16° < 2θ < 33°
a(\AA)	19,936(3)		19,914(5)
b(\AA)	9,925(2)		9,832(2)
c(\AA)	10,195(3)		10,047(1)
β(°)	108,51(2)		107,83(2)
Volume (\AA^3)	1912,8(7)		1872,5(7)
Z	4		4
d calc. (g.cm ⁻³)	1,772		1,951
Dimensions du cristal	10×12×23(10 ⁻² mm)		16×22×7 (10 ⁻² mm)
Faces du cristal petites faces	0 0 1; 0 0 -1		0 0 1; 0 0 -1
grandes faces	1 0 0; 0 1 0; -1 0 0; 0 -1 0		1 0 0; 0 1 0; -1 0 0; 0 -1 0
Espace réciproque	0 ≤ h ≤ 20 0 ≤ k ≤ 20 -12 ≤ l ≤ 12		0 ≤ h ≤ 24 0 ≤ k ≤ 24 -12 ≤ l ≤ 12
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$ (\AA^{-1})	0,5		0,5

	<i>Composé (L)</i>	<i>Composé (2)</i>
Mode de balayage	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Largeur de balayage $\Delta\omega(^{\circ})$	$0.8 + 0.35g\theta$	$0.8 + 0.35g\theta$
Vitesse de balayage ($^{\circ}s^{-1}$)	0,03	0,03
Réflexions de référence:		
pour l'intensité	10 4 -7; -5 -5 -4; -11 3 3	3 -3 -4; 2 0 6; 8 -2 -3
pour la position	6 2 -3; 5 5 -8; 10 4 -7	-2 0 -6; 6 -4 -3; 8 2 -3
Coef. d'absorption linéaire	4,14 cm^{-1}	8,37 cm^{-1}
F(00)	1084	1128
Réflexions mesurées	8128	6039
Réflexions indépendantes	2339	2900
R interne	0,032	0,0255
Réflexions utilisées pour l'affinement final $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$	1393	1587
Correction d'absorption	DIFABS ^[6]	DIFABS ^[6]
Coef. min.	0,860-	0,786
Coef. max.	1,062-	1,044
Coef moy.	0,983	0,973
Pic résiduel maximal de la Fourier-diff. finale ($e.\text{\AA}^{-3}$)	0,89	0,97
$R = \sum F_o - F_d ^2 / \sum F_d $	0,0399	0,0341
$R_w = \sum w F_o - F_c ^2 / \sum w F_d ^2$	0,0411	0,0374
avec $w = [\sigma^2(F_d) + (k F_o)^2]^{-1}$	$w = 4,6035; k = 0,000215$	$w = 2,0533; k = 0,000614$
GFT	4,77	2,19

TABLEAU II Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents $\langle U \rangle = 1/3 \sum U_{ij} (\mathbf{a}_j \times \mathbf{b}_j)^* (\mathbf{a}_j^* \times \mathbf{b}_j)$ pour les atomes autres que ceux d'hydrogène; facteurs d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'hydrogène (écart-type entre parenthèses)

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\langle U \rangle$	Composé (1) : $(H_3O)_2(H_3O_dP_2)C(OH)_2(CH_2)_4\cdot 2H_2O$		Composé (2) : $K_2I(H_3O_dP_2)C(OH)_2(CH_2)_4\cdot 2H_2O$	
					<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\langle U \rangle$
K					0.32233(5)	0.82546(8)	0.13174(9)	0.043(1)
Oe2	0,3383(2)	0,8176(4)	0,1430(4)	0,044(2)				
P1	0,38570(4)	0,19064(9)	0,29730(9)	0,018(2)	0,38594(4)	0,18697(7)	0,29815(7)	0,022(1)
P2	0,28750(4)	0,41166(9)	0,13976(8)	0,017(2)	0,28741(4)	0,41125(7)	0,14278(7)	0,018(1)
C1	0,3551(2)	0,3643(3)	0,3037(3)	0,017(2)	0,3550(2)	0,3623(3)	0,3070(3)	0,018(1)
C2	0,4171(2)	0,4666(4)	0,3390(4)	0,020(2)	0,4164(2)	0,4655(3)	0,3412(3)	0,024(1)
C3	0,4762(2)	0,4394(4)	0,4756(4)	0,023(2)	0,4760(2)	0,4391(3)	0,4772(3)	0,027(1)
O1	0,4351(1)	0,1874(3)	0,2098(3)	0,029(2)	0,4353(1)	0,1859(2)	0,2090(3)	0,029(1)
O2	0,3206(1)	0,1028(3)	0,2239(3)	0,024(1)	0,3216(1)	0,0989(2)	0,2225(2)	0,024(1)
O3	0,4196(1)	0,1448(3)	0,4469(3)	0,026(2)	0,4190(1)	0,1385(2)	0,4480(2)	0,034(1)
O4	0,3154(1)	0,3877(2)	0,0208(2)	0,021(1)	0,3146(1)	0,3854(2)	0,0215(2)	0,026(1)
O5	0,2202(1)	0,3257(3)	0,1296(2)	0,021(1)	0,2200(1)	0,3261(2)	0,1358(2)	0,022(1)
O6	0,2686(1)	0,5580(3)	0,1564(3)	0,023(1)	0,2693(1)	0,5598(2)	0,1533(2)	0,028(1)
O7	0,3206(1)	0,3655(3)	0,4078(3)	0,022(1)	0,3210(1)	0,3619(2)	0,4143(2)	0,031(1)

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	< <i>U</i> >	Composé (2) : $K_2[(H_3O)_2P_2Cl(OH)_2]_2(CH_2)_4\cdot 2H_2O$		
					<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Oe1	0.4374(2)	0.8718(4)	0.4317(6)	0.070(4)	0.4409(3)	0.8664(5)	0.4221(8)
H1c2	0.436(3)	0.473(6)	0.260(6)	0.02(1)	0.430(3)	0.467(5)	0.266(6)
H2c2	0.395(3)	0.557(5)	0.330(6)	0.06(1)	0.395(2)	0.554(4)	0.347(4)
H1c3	0.504(2)	0.358(5)	0.456(5)	0.03(1)	0.501(2)	0.364(4)	0.472(4)
H2c3	0.452(3)	0.424(5)	0.549(6)	0.03(1)	0.458(2)	0.416(3)	0.554(4)
H1	0.5	0.198(8)	0.25	0.03(2)	0.5	0.178(12)	0.25
H2	0.272(5)	0.085(10)	0.259(11)	0.10(3)	0.278(3)	0.085(7)	0.282(7)
H3	0.430(3)	0.020(7)	0.416(7)	0.01(1)	0.424(8)	0.008(18)	0.454(18)
H5	0.210(3)	0.242(7)	0.070(6)	0.05(1)	0.209(2)	0.256(5)	0.077(5)
H7	0.316(3)	0.450(7)	0.433(6)	0.06(1)	0.323(2)	0.434(4)	0.453(4)
H1e1	0.518(8)	0.869(11)	0.496(16)	0.16(4)	0.506(4)	0.855(7)	0.495(8)
H2e1	0.416(4)	0.894(7)	0.556(9)	0.10(2)	0.408(3)	0.835(6)	0.495(7)
H1e2	0.309(3)	0.770(7)	0.167(6)	0.06(1)			
H2e2	0.358(5)	0.811(9)	0.096(10)	0.04(3)			
H3e2	0.311(3)	0.867(5)	0.186(6)	0.04(1)			

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

Atome	Composé (1) : $(H_3O)_2/(H_3O_6P_2)C(OH)_2(CH_2)_4.2H_2O$						Composé (2) : $K_2/(H_3O_6P_2)C(OH)_2(CH_2)_4.2H_2O$					
	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
K							450(5)	390(4)	395(4)	-100(3)	200(4)	-33(3)
Oe2	501(18)	424(19)	399(17)	-59(14)	235(13)	-3(14)						
P1	170(4)	177(5)	139(4)	-3(3)	50(2)	-11(3)	181(4)	196(3)	232(3)	-10(2)	47(3)	7(3)
P2	187(4)	182(5)	255(4)	-7(3)	63(3)	-2(3)	176(4)	178(3)	160(3)	-6(2)	4(2)	-5(2)
C1	176(13)	187(17)	153(14)	-26(11)	68(10)	-10(10)	172(14)	195(11)	157(11)	-12(8)	49(9)	-22(10)
C2	204(15)	201(18)	184(15)	-15(12)	39(11)	-46(10)	236(16)	223(12)	219(13)	-21(10)	23(11)	-59(10)
C3	225(16)	211(19)	202(16)	1(12)	6(11)	-58(11)	261(18)	243(13)	261(14)	-15(10)	-26(12)	-76(11)
O1	282(12)	317(15)	287(14)	-24(10)	134(10)	26(9)	284(14)	400(12)	326(12)	-18(9)	146(10)	28(10)
O2	225(11)	204(13)	289(14)	-29(10)	78(9)	-26(8)	234(12)	208(9)	317(11)	-45(8)	66(8)	-31(8)
O3	264(12)	242(14)	255(13)	35(10)	50(9)	22(8)	318(14)	276(10)	271(10)	46(8)	40(9)	48(9)
O4	223(11)	248(13)	160(11)	-13(9)	85(8)	-39(8)	257(11)	239(10)	173(9)	-10(7)	84(7)	-23(8)
O5	197(10)	211(14)	199(12)	-38(9)	73(8)	-37(8)	212(12)	245(10)	236(10)	-36(8)	75(8)	-29(8)
O6	242(11)	202(13)	236(13)	9(9)	85(8)	12(8)	272(13)	192(9)	302(11)	4(7)	104(9)	29(8)
O7	256(11)	234(14)	167(11)	-10(9)	109(8)	-22(8)	293(12)	218(9)	197(10)	-22(7)	127(8)	-5(8)
Oe1	543(21)	618(28)	890(34)	284(23)	239(20)	147(16)	623(29)	854(31)	2009(64)	679(37)	262(34)	219(24)

TABLEAU IV Coordonnées DHHTP : principales distances interatomiques (\AA) et principaux angles de liaison($^{\circ}$) avec écarts-type entre parenthèses

Code de symétrie:ⁱⁱ -x, -y, -z

	<i>Composé (1)</i>	<i>Composé (2)</i>		<i>Composé (1)</i>	<i>Composé (2)</i>
P1-O1	1,524(2)	1,519(2)	O1-P1-O2	107,7(1)	107,2(1)
P1-O2	1,545(2)	1,541(2)	O1-P1-O3	114,5(1)	114,8(1)
P1-O3	1,528(2)	1,523(2)	O1-P1-C1	108,9(1)	108,7(1)
P1-C1	1,836(3)	1,842(2)	O2-P1-O3	110,7(1)	110,7(1)
P2-O4	1,505(2)	1,499(2)	O2-P1-C1	108,0(1)	108,0(1)
P2-O5	1,565(2)	1,565(2)	O3-P1-C1	106,9(1)	107,2(1)
P2-O6	1,523(2)	1,523(2)	O4 P2-O5	112,9(1)	113,0(1)
P2-C1	1,844(3)	1,845(2)	O4 P2-O6	114,1(1)	113,7(1)
C1-O7	1,438(3)	1,439(3)	O4 P2-C1	109,8(1)	109,7(1)
C1-C2	1,546(4)	1,543(4)	O5-P2-O6	106,9(1)	106,9(1)
C2-C3	1,536(4)	1,533(4)	O5-P2-C1	106,6(1)	106,4(1)
C3-C3 ⁱⁱ	1,515(6)	1,513(5)	O6-P2-C1	106,1(1)	106,8(1)
O1-O2	2,478(3)	2,464(3)	P1-C1-P2	111,3(1)	111,4(1)
O1-O3	2,567(3)	2,563(3)	P1-C1-C2	111,8(2)	111,8(2)
O2-O3	2,527(3)	2,520(3)	P1-C1-O7	106,0(2)	105,9(1)
O1-C1	2,740(4)	2,739(3)	P2-C1-C2	110,2(2)	109,8(2)
O2-C1	2,741(4)	2,743(3)	P2-C1-O7	106,4(2)	106,8(2)
O3-C1	2,709(4)	2,714(3)	O7-C1-C2	110,9(2)	110,9(2)
O4-O5	2,558(3)	2,555(3)	C1-C2-C3	115,2(2)	115,6(2)
O4-O6	2,540(3)	2,529(3)	C2-C3-C3 ⁱⁱ	112,4(2)	112,4(2)
O5-O6	2,480(3)	2,481(3)			
O4-C1	2,747(3)	2,741(3)			
O5-C1	2,739(3)	2,735(3)			
O6-C1	2,698(4)	2,711(3)			

TABLEAU V Coordination des cations : principales distances interatomiques (\AA) et principaux angles de liaison($^{\circ}$) avec écarts-type entre parenthèses

M = Oe2 pour (1) et K pour (2)

Code de symétrie : $^i x, 1-y, z+1/2; ^{vi} 1/2-x, y+1/2, 1-z; ^{vii} 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$

	<i>Composé (1)</i>	<i>Composé (2)</i>	<i>Composé (1)</i>	<i>Composé (2)</i>
M-O2	3,001(4)	2,868(2)	O3 ⁱ -M-Oe1	107,8(1)
M-O3 ⁱ	2,970(4)	2,909(2)	O5 ^{vii} -M-O6	70,9(1)
M-O5 ^{vii}	2,909(4)	2,834(2)	O5 ^{vii} -M-O6 ^{vi}	114,5(1)
M-O6	2,951(4)	2,945(2)	O5 ^{vii} -M-O7 ⁱ	133,8(1)
M-O6 ^{vi}	3,355(4)	3,202(2)	O5 ^{vii} -M-O7 ^{vii}	58,6(1)
M-O7 ⁱ	2,940(4)	2,814(2)	O5 ^{vii} -M-Oe1	61,5(1)
M-O7 ^{vii}	3,079(4)	2,968(2)	O6-M-O6 ^{vi}	101,0
M-Oe1	3,027(6)	3,080(6)	O6-M-O7 ⁱ	64,0(1)
M-M ^{vi}	4,023(4)	3,827(2)	O6-M-O7 ^{vii}	70,7(1)
O2-M-O3 ⁱ	101,7(1)	101,8(1)	O6-M-Oe1	106,4(1)
O2-M-O5 ^{vii}	69,1(1)	69,7(1)	O6 ^{vi} -M-O7 ⁱ	66,9(1)
O2-M-O6	135,5(1)	136,6(1)	O6 ^{vi} -M-O7 ^{vii}	57,8(1)
O2-M-O6 ^{vi}	78,8(1)	82,6(1)	O6 ^{vi} -M-Oe1	148,1(1)
O2-M-O7 ⁱ	144,4(1)	149,9(1)	O7 ⁱ -M-O7 ^{vii}	96,2
O2-M-O7 ^{vii}	72,3(1)	76,3(1)	O7 ⁱ -M-Oe1	140,8(2)
O2-M-Oe1	70,3(1)	71,1(1)	O7 ^{vii} -M-Oe1	117,1(1)
O3 ⁱ -M-O5 ^{vii}	167,4(1)	164,2(1)	M-O6-M ^{vi}	79,0
O3 ⁱ -M-O6	120,4(1)	121,2(1)	M-O6 ^{vi} -M ^{vi}	79,0
O3 ⁱ -M-O6 ^{vi}	70,5(1)	73,3(1)	M-O7 ⁱ -M ^{vi}	83,8
O3 ⁱ -M-O7 ⁱ	58,6(1)	60,6(1)	M-O7 ^{vii} -M ^{vi}	83,8
O3 ⁱ -M-O7 ^{vii}	128,3(1)	131,9(1)		

La comparaison de la valeur calculée pour la masse volumique de (2) avec celles d'acides bisphosphoniques⁷⁻¹⁰ et de téraphosphonates^{1,2} a montré que quatre molécules ionisées d'acide DHHTP sont présentes dans la maille unitaire alors que le groupe spatial de symétrie *C*2/c correspondant aux conditions d'existence des pics de diffraction en exigerait huit pour une position générale. Ces molécules doivent donc être à

elles-mêmes leur propre symétrique dans une opération de symétrie vraie, axe binaire ou centre d'inversion. La localisation des atomes de l'unité asymétrique a confirmé la centrosymétrie moléculaire, ce qui avait déjà été observé pour les sels de sodium¹ et de cuivre² de **DHHTP**. Cette localisation établit donc pour (2) la stoechiométrie suivante :

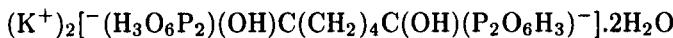


TABLEAU VI Liaisons impliquant les atomes d'hydrogène (Distances en Å, angles en°, écarts-type entre parenthèses)

Coordinat DHHTP

(1) : sel d'oxonium; (2) : sel de potassium

Code de symétrie : ⁱⁱ-x, -y, -z

	(1)	(2)		(1)	(2)
C2-H1c2	1,00(5)	0,88(5)	C3-H1c3	1,03(4)	0,90(4)
C2-H2c2	0,99(5)	0,98(4)	C3-H2c3	1,02(4)	0,97(3)
H1c2-C2-H2c2	98(4)	107(4)	H1c3-C3-H2c3	116(4)	101(3)
C1-C2-H1c2	110(3)	105(3)	C2-C3-H1c3	105(3)	112(2)
C1-C2-H2c2	106(3)	106(2)	C2-C3-H2c3	106(3)	112(2)
C3-C2-H1c2	112(3)	114(3)	C3 ⁱⁱ -C3-H1c3	112(3)	111(3)
C3-C2-H2c2	115(3)	109(2)	C3 ⁱⁱ -C3-H2c3	106(3)	107(3)
Molécules d'eau					
	(1)	(2)		(1)	(2)
Oe1-H1e1	1,53(14)	1,28(7)	H1e1-Oe1-H2e1	150(2)	106(4)
Oe1-H2e1	1,48(7)	1,16(6)			
Oe2-H1e2	0,84(5)		H1e2-Oe2-H2e2	136(8)	
Oe2-H2e2	0,71(8)		H1e2-Oe2-H3e2	67(4)	
Oe2-H3e2	0,93(5)		H2e2-Oe2-H3e2	152(7)	

Une vue d'ensemble de la structure (plan ac) est présentée Figure 1.

Le coordinat **DHHTP** est deux fois ionisé (Fig. 2), soit une fois par groupe hydroxybisphosphonique. Cet état est corrélé aux valeurs des longueurs des liaisons phosphore-oxygène (Tableau II) qui doivent toutefois être analysées en tenant compte d'autres types de liaisons auxquelles participent ces atomes d'oxygène, à savoir : les liaisons hydrogène (Tableau VI et VII) et les liaisons de coordination (Tableau V).

TABLEAU VII Liaisons hydrogène entre les coordonnées DHHTP et avec la molécule d'eau Oe1. (Distances en Å, angles en°, écarts-type entre parenthèses)

Code de symétrie : ⁱx, 1-y, 1/2+z; ⁱⁱ-x, -y, -z; ⁱⁱⁱ1-x, y, 1/2-z; ^{vii}1/2-x, 1/2-y, 1-z; ^{viii}1/2-x, y, 1/2, 1/2-z

	Composé (L) : sel d'oxonium						Composé (2) : sel de potassium																		
	A	B	C	D	E	B-C	C-D	B-D	A-B	C-E	B-C	C-D	B-D	A-B	C-E	B-C	C-D	B-D	A-B	C-E	B-C	C-D	B-D	A-B	C-E
P1-O1-H1 ⁱⁱⁱ -O1 ⁱⁱⁱ -P1 ⁱⁱⁱ		1,232(7)	1,232(7)	2,455(4)	127,5(4)	170(6)	127,5(4)	1,229(7)	1,229(7)	2,453(5)	127,1(3)	173(4)	127,1(3)												
P1-O2-H2 ⁱⁱ -O6 ^{viii} -P2 ^{vii}	1,14(8)	1,39(8)	2,496(4)	127(5)	161(8)	118(4)	1,20(6)	1,29(6)	2,487(5)	116(3)	174(6)	118(3)													
P1-O3-H3 ⁱⁱ -Oe1	1,31(6)	1,48(6)	2,743(4)	96(3)	159(5)	—	1,29(16)	1,49(16)	2,736(5)	110(6)	160(12)	—													
P2-O5-H5 ⁱⁱ -O4 ^{vi} -P2 ^{vi}	1,01(6)	1,58(6)	2,579(4)	119(3)	172(4)	118(2)	0,89(5)	1,69(5)	2,695(5)	119(3)	175(4)	121(2)													
C1-O7-H7 ⁱⁱ -O4 ⁱ -P2 ⁱ	0,89(6)	1,84(6)	2,723(3)	110(3)	168(5)	108(2)	0,80(4)	1,93(4)	2,575(5)	108(3)	171(4)	103(1)													
C1 ⁱⁱ -P1 ⁱⁱ -O3 ⁱⁱ ... H1e-Oe1	1,528(2)	1,19(15)	2,728(4)	—	126(5)	173(9)	1,523(2)	1,43(8)	2,726(5)	—	119(3)	170(6)													
C1 ⁱ -P1 ⁱ -O1 ⁱ ...H2e-Oe1	1,524(2)	1,69(7)	2,910(5)	—	168(2)	133(4)	1,519(2)	2,06(7)	2,953(5)	—	126(2)	130(5)													

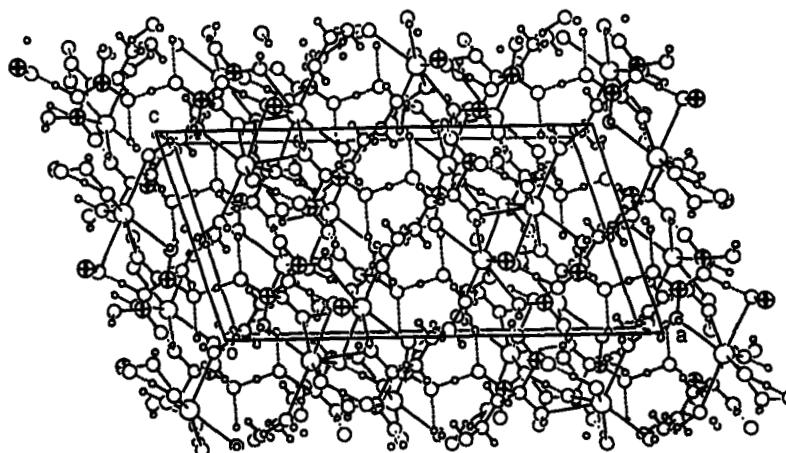


FIGURE 1 Structure de $(K^+)_2[(H_3O_6P_2)(OH)C(CH_2)_4C(OH)(P_2O_6H_3^-)].2H_2O$ Projection selon l'axe *b* pour $-0,3 \leq x \leq 1,3$; $0,4 \leq y \leq 1,4$; $-0,6 \leq z \leq 1,6$. En traits pointillés figurent seulement les liaisons hydrogène les plus fortes

L'ionisation porte sur le groupe phosphonique concernant P2 : un seul atome d'hydrogène, lié à O5, a été localisé et la longueur P2-O5 = 1,565(2) Å est caractéristique d'une liaison P-OH¹¹. Les deux autres liaisons, P2-O4 = 1,499(2) Å et P2-O6 = 1,523(2) Å, correspondent plutôt respectivement à des liaisons P=O et P-O⁻ malgré une délocalisation de densité de charge électronique entre O4 et O6¹². L'allongement de la liaison P2-O6 par rapport à P2-O4 est attribuable à la coordination de O6 à deux cations potassium tout en étant accepteur d'une liaison hydrogène forte P1^{vii}-O2^{vii}-H2^{vii}.....O6 où O2^{vii}.....O6 = 2,487(5) Å tandis que O4 n'est accepteur que de deux liaisons hydrogène dont une seule est forte (Tableau VII).

Le groupe phosphonique concernant P1, non ionisé, est associé par une liaison hydrogène forte symétrique (2,453(5) Å) au même groupe d'un coordinat DHHTP voisin en relation de symétrie par axe binaire vrai : O1.....H1.....O1ⁱⁱⁱ_(1-x,y,1/2-z) (Fig. 2). L'atome H1 est donc lié avec une probabilité de 50% à l'un ou l'autre des atomes de type O1. Le bilan en nombre d'atomes d'hydrogène de ce groupe phosphonique est respecté, deux au total, du fait du rattachement à O3 d'un atome d'hydrogène (H3), effectivement localisé bien qu'affecté d'une probabilité de présence de

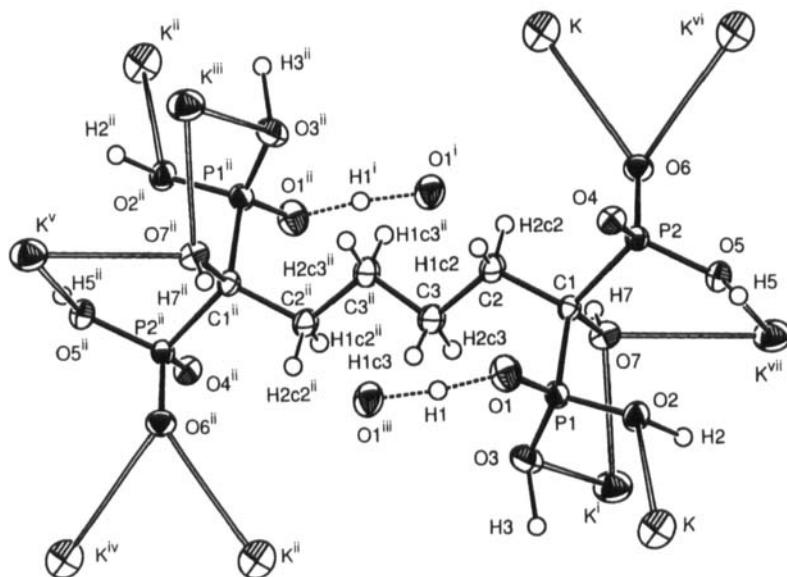


FIGURE 2 Le coordinat centrosymétrique **DHHTP²⁻** et les cations complexés. Code de symétrie : ⁱx+1/2, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱ-x, -y, -z; ⁱⁱⁱ-x+1/2, y+1/2, -z+1/2; ^{iv}x+1/2, y+1/2, -z; ^v, -y, z+1/2; ^{vi}-x+1/2, -y+1/2, -z; ^{vii}-x, y, -z+1/2

50%, lequel est impliqué dans la liaison hydrogène O3-H3 \cdots Oe1. De fait, O1 et O3 n'étant liés que partiellement à des atomes d'hydrogène, on constate bien que les longueurs des liaisons P1-O1 = 1,519(2) Å et P1-O3 = 1,523(2) Å sont comprises entre celle de liaisons P=O ou P-O $^-$ (\approx 1,50 Å) et celle de liaisons P-OH. (\approx 1,56 Å) La liaison P1-O2 correspond à une liaison P-OH légèrement raccourcie en raison de l'implication de l'atome d'oxygène dans une liaison hydrogène forte O2-H2 \cdots O6^{vii} (O2 \cdots O6^{vii} = 2,487(5) Å)

La chaîne hydrocarbonée adopte une conformation étirée incluant P2 et O5, les valeurs des angles de torsion concernant les atomes de carbone avoisinant 165° (Tableau IX). L'étirement est particulièrement accentué au niveau de C3 et surtout C2 d'après les angles de valence (Tableau IV) qui dépassent sensiblement la valeur théorique de 109,5°. Une telle conformation favorise l'association des molécules en chaînes par le biais de liaisons hydrogène fortes de type O5-H5 \cdots O4^{vi}_(1/2-x, 1/2-y, -z) (Fig. 1). En considérant les coordonnées des atomes (Tableau II) on constate que le groupe

phosphonique de P2 est fermement ancré, par deux liaisons hydrogène fortes, à son symétrique via le centre d'inversion situé en 1/4, 1/4, 0.

A l'autre extrémité du même coordinat, centrosymétrique de la première par rapport au centre d'inversion moléculaire (1/2, 1/2, 1/2), un ancrage double symétrique du premier ancrage se réalise autour du centre d'inversion de coordonnées 3/4, 3/4, 1). Cette chaîne moléculaire et ses translatées suivant l'axe *b* s'associent, par des liaisons hydrogène fortes de type O2-H2 \cdots O6^{vii} autour de l'axe binaire hélicoïdal d'équations $x=1/2$ et $z=1/4$ et de ses symétriques et translatés aux chaînes moléculaires reliées à la première par action de ces mêmes éléments de symétrie. De plus les premières chaînes moléculaires s'associent par des liaisons hydrogène fortes de type O1 \cdots H1 \cdots O1ⁱⁱⁱ_(1-x,y,1/2-x) aux chaînes moléculaires qui s'en déduisent par l'opération de l'axe binaire vrai d'équations $x=1/2$, $z=1/4$ et de ses symétriques et translatés.

Il est à remarquer que les deux groupes phosphoniques d'un même groupe hydroxybisphosphonique ne sont pas équivalents. En effet, le groupe relatif à P2 participe seul à l'édification des chaînes moléculaires dont la conformation très étirée rejette vers l'extérieur le groupe phosphonique de P1 (Fig. 1). Celui-ci, par contre, est seul impliqué dans les liaisons hydrogène fortes interchaînes envisagées ci-dessus. Les associations entre chaînes sont renforcées, dans une moindre mesure, par des liaisons hydrogène faibles de même type que la liaison O3-H3 \cdots Oe1 et les trois dernières interactions indiquées dans le Tableau VII, auxquelles s'ajoutent leurs symétriques et translatées ainsi que par la liaison hydrogène O7-H7 \cdots O4ⁱ impliquant la fonction alcool. On peut en conclure que l'ensemble des liaisons hydrogène joue un rôle important dans la stabilisation de l'édifice cristallin.

Chaque cation potassium s'entoure de huit atomes d'oxygène (Fig. 3) dont les distances K-O sont répertoriées dans le Tableau V. Un seul atome d'oxygène appartient à une molécule d'eau. Les autres proviennent de cinq groupes hydroxybisphosphoniques en relation de symétrie. Quatre de ces coordinats se partagent entre deux cations potassium symétriques l'un de l'autre dans l'opération d'inversion (1/2-*x*, 3/2-*y*, -*z*) et distants de 3,827(2) \AA . Il se constitue ainsi des bipolyèdres de coordination par mise en commun de quatre atomes d'oxygène (Fig. 3). Cette configuration diffère du cas du sel de sodium de DHHTP² où, d'une part, la coordinence du cation (situé au centre d'un octaèdre) est de six et où, d'autre part, les octaèdres sont associés deux à deux sous forme de bioctaèdres par mise en

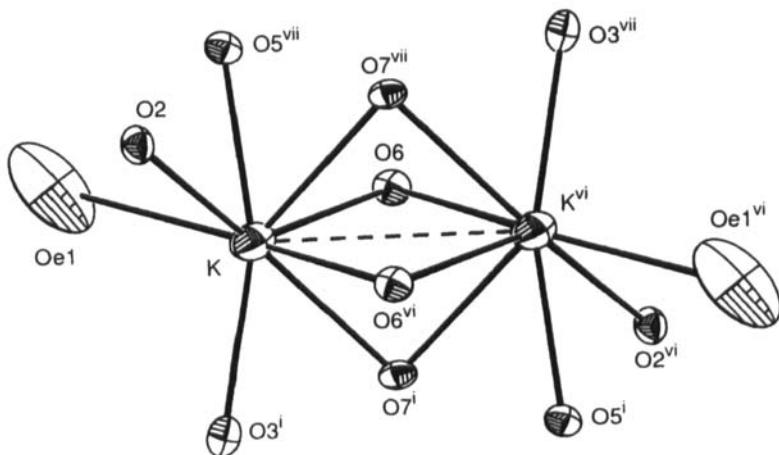


FIGURE 3 Le bipolyèdre de coordination $K_2O_{12}^{4-}$. Code de symétrie : ${}^i x+1/2, -y+1/2, z+1/2;$
 ${}^{vi} -x+1/2, -y+1/2, -z; {}^{vii} -x, y, -z+1/2$

commun de deux atomes d'oxygène. Quant au sel de cuivre de **DHHTP**¹, les octaèdres de coordination du cuivre sont totalement indépendants.

En ce qui concerne le sel de potassium de **DHHTP**, les ancrages des cations sur un même groupe hydroxybisphosphonique (Fig. 2) sont simples (3 cas) ou impliquent à la fois un atome d'oxygène de groupe phosphonique et celui (O7) de la fonction alcool portée par le carbone médian (2 cas) : la dissymétrie de ces ancrages induit un décalage de 22,5° suivant la direction de vision P1 \cdots P2 entre les groupes phosphoniques d'un même groupe hydroxybisphosphonique (Fig. 4). Ce décalage, du même ordre de grandeur que celui observé pour le sel de calcium de **HEBP** (25° en moyenne)^{13,14} est toutefois nettement inférieur à celui constaté pour le sel de sodium de **DHHTP** (34,3°)² mais se classe parmi les plus élevés signalés pour les sels d'acides bis- et tétraphosphoniques et qui sont généralement de l'ordre de 12°¹⁴. Réciproquement, les ancrages des coordinats **DHHTP** sur le bipolyèdre de coordination du cation sont de deux sortes (Fig. 5). Dans un cas l'ancre est tridenté et fait intervenir un atome d'oxygène de chaque groupement phosphonate (O3 et O5) et l'atome d'oxygène de la fonction alcool (O7) d'un même groupement bisphosphonate. Dans l'autre cas l'ancre est monodenté et fait intervenir un atome d'oxygène d'un groupement phosphonate, soit O2, soit O6. Au total, six coordinats **DHHTP** sont donc ancrés sur un bipolyèdre.

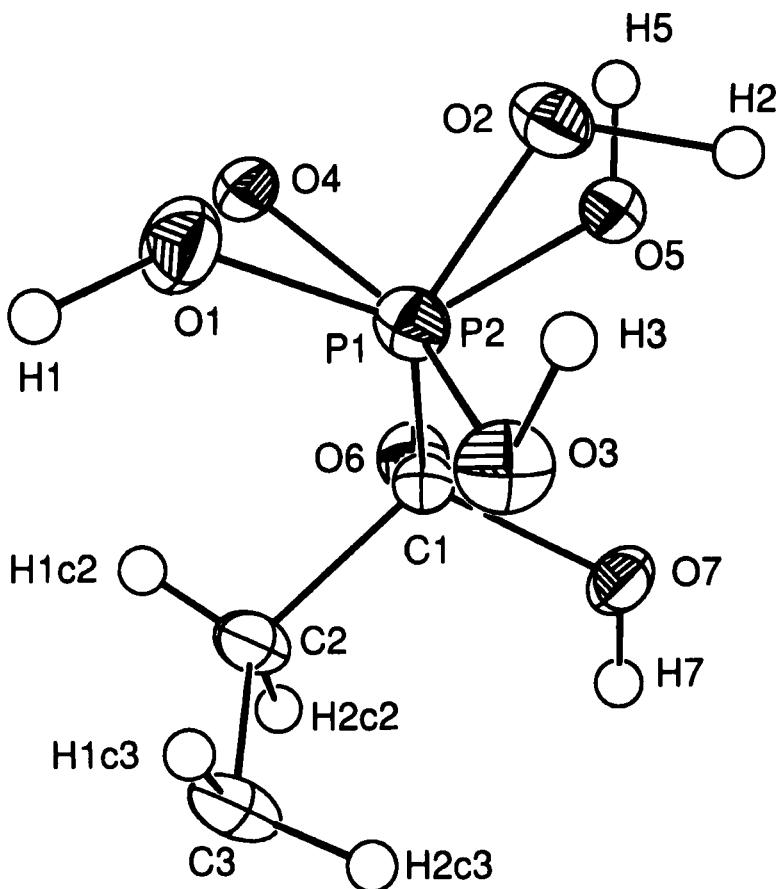


FIGURE 4 Projection selon l'axe P1....P2 du groupement bisphosphonate

Les centres des bipolyèdres sont décalés de $\pm b/2$ par rapport aux centres d'inversion autour desquels des liaisons hydrogène fortes associent, dans une même chaîne, deux coordinats **DHHTP** ionisés (Fig. 1). Le rôle des cations potassium, par le biais des polyèdres de coordination, est donc de renforcer, suivant les trois directions cristallographiques, les cohésions intra-chaîne et inter-chaînes décrites ci-dessus comme performantes.

Les Tableaux II à IX fournissent parallèlement les données cristallographiques et structurales pour le sel de potassium de **DHHTP** (**2**) et pour le

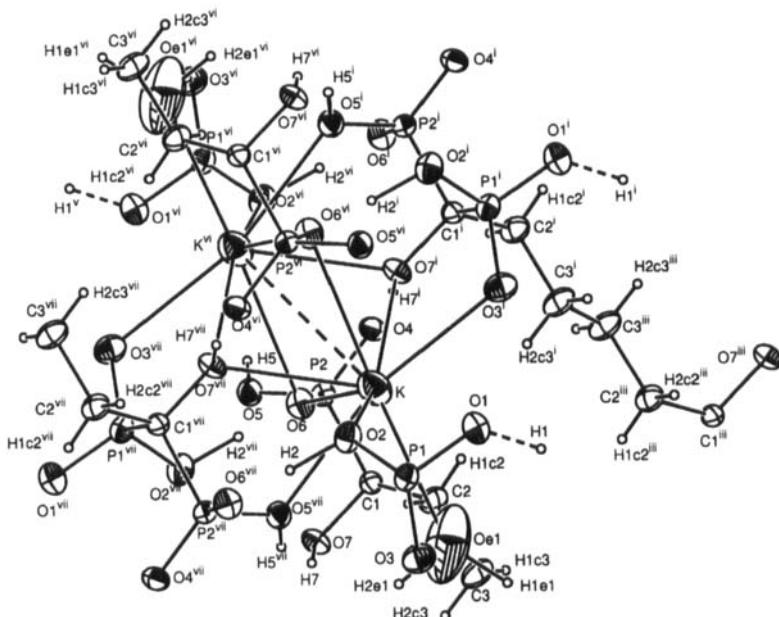


FIGURE 5 Ancrage des coordinats DHHTP sur les bipolyèdres de coordination des cations potassium. Code de symétrie : ⁱ-x+1/2, -y+1/2, z+1/2; ⁱⁱ-x+1/2, y+1/2, -z+1/2; ^{vi}-x+1/2, -y+1/2, -z; ^{vii}-x, y, -z+1/2

composé (**1**) supposé initialement être l'acide DHHTP hydraté. Les listes des facteurs de structure sont déposées auprès du CCDC, 12, Union Road, Cambridge, Angleterre. L'hypothèse d'isomorphisme basée sur les valeurs très voisines des paramètres de maille et l'identité de groupe spatial de symétrie est corroborée par la grande similitude entre les caractéristiques moléculaires et le mode d'agencement des coordinats dans le cristal. Compte tenu de la marge d'erreur, l'identité des valeurs des longueurs des liaisons P-O (Tableau IV) montre que, comme nous l'avons établi pour (**2**), la molécule d'acide DHHTP est également une fois ionisée dans le cas de (**1**). En conséquence, dans le voisinage immédiat de l'atome d'oxygène Oe2, qui occupe le site du cation potassium, il a été effectivement localisé trois maximums de densité électronique attribués à trois atomes d'hydrogène. Pour (**1**) le cation est donc un ion oxonium H₃O⁺ et la stoechiométrie est :



Notons que l'acide hydroxyéthylidènebisphosphonique qui cristallise avec une molécule d'eau n'est pas un sel d'oxonium mais bien un hydrate¹⁵. Ceci est confirmé par l'étude de cette structure par diffraction des neutrons¹⁶.

Les Figures 3 et 6 et le Tableau V montrent la correspondance entre les environnements des cations potassium et oxonium. Ce dernier participe à des liaisons hydrogène très faibles que l'on peut considérer comme bifides dissymétriques (Tableau VIII). Les cinq autres atomes d'oxygène premiers voisins restent à une distance de Oe2 légèrement supérieure à un contact de van der Waals. On peut donc concevoir que la moyenne des valeurs des distances entre Oe2 et les huit atomes d'oxygène premiers voisins (Tableau V) soit une estimation du diamètre du cation oxonium : 3,04 Å. Il apparaît que le cation potassium est légèrement mais significativement moins volumineux que l'ion oxonium avec un diamètre estimé à 2,950 Å. Cette différence se répercute sur les valeurs des paramètres de maille *a*, *b* et *c* qui diminuent, quoique de façon très limitée, du sel d'oxonium (**1**) au sel de potassium (**2**). Ainsi en est-il également des liaisons hydrogène dans lesquelles l'atome d'oxygène porteur de l'atome d'hydrogène appartient à la molécule ionisée de DHHTP.

TABLEAU VIII Liaisons hydrogène impliquant le cation oxonium. (Distances en Å, angles en°, écarts-type entre parenthèses)

Code de symétrie : ⁱx, 1-y, 1/2+z; ^{vii}1/2-x, y-1/2, 1/2-z

H1e2···O5 ^{vii}	2,39(6)	Oe2-H1e2···O5 ^{vii}	120(5)
H1e2···O6	2,24(6)	Oe2-H1e2···O6	142(5)
H2e2···O3 ⁱ	2,28(6)	Oe2-H2e2···O3 ⁱ	163(9)
H2e2···O7 ⁱ	2,54(6)	Oe2-H2e2···O7 ⁱ	119(8)
H3e2···O	2,37(5)	Oe2-H3e2···O2	125(3)
H3e2···O5 ^{vii}	2,21(6)	Oe2-H3e2···O5 ^{vii}	132(4)

On peut enfin remarquer que les contraintes exercées sur le coordinat DHHTP par les cations complexés entraînent une torsion plus importante entre les groupements phosphonates de la fonction bisphosphonique et une planéarité un peu plus grande de la chaîne des atomes de carbone dans le cas du sel de potassium que dans le cas du sel d'oxonium (Tableau IX).

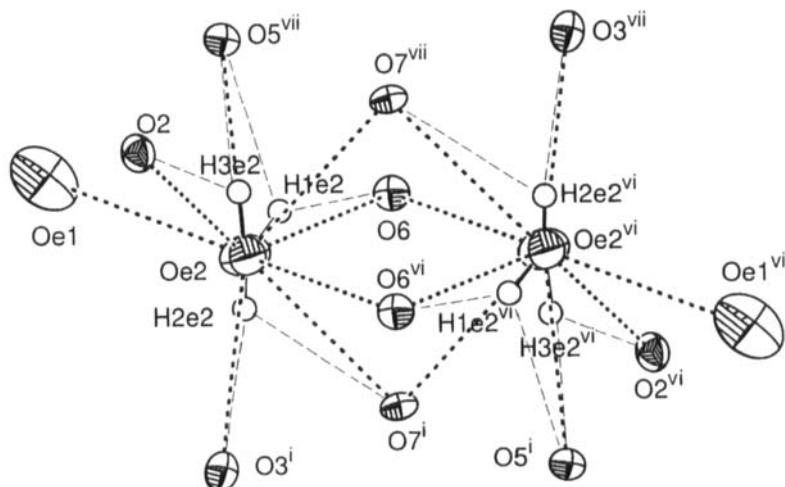


FIGURE 6 Le bipolyèdre de coordination de H_3O^+ . Code de symétrie : $i_x+1/2, -y+1/2, z+1/2; ^{\text{vi}}-x+1/2, -y+1/2, -z; ^{\text{vii}}-x, y, -z+1/2$

TABLEAU IX Angles de torsion ($^\circ$) dans le groupement bisphosphonate et écarts à la planéarité (\AA) de la chaîne hydrocarbonée du coordnat DHHTP (écarts-type entre parenthèses)

Angle de torsion	sel d'oxonium	sel de potassium
O1-P1-P2-O4	17,7(1)	19,2(1)
O2-P1-P2-O5	23,7(1)	25,8(1)
O3-P1-P2-O6	32,1(2)	35,7(1)
C1-C2-C3-C3 ⁱⁱ	-163,7(4)	-165,3(4)

Equation du plan moyen des atomes de carbone C1, C2, C3, C3ⁱⁱ, C2ⁱⁱ, Clⁱⁱ

(Code de symétrie : $^{ii}-x, -y, -z$)

sel d'oxonium (1) : $0,7214x \pm 0,5215y \pm 0,4556z - 1,2325 = 0$

sel de potassium (2) : $0,7090x \pm 0,5246y \pm 0,4714z - 1,1355 = 0$

Ecart	(1)	(2)
C1	-0,058(3)	-0,046(3)
C2	0,069(3)	0,060(3)
C3	0,136(3)	0,127(3)
P2	-0,171(1)	-0,154(1)
O(5)	-0,625(2)	-0,619(2)

Les Figures n° 7 et 8 permettent de comparer respectivement les spectres infrarouge et de diffusion Raman des sels de potassium et d'oxonium de l'acide **DHHTP**. Les spectres Raman sont quasiment identiques à l'exception d'un pic à 1690 cm^{-1} attribuable à la vibration $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$. Les spectres infrarouge ne présentent pas cette différence masquée par l'existence de la molécule d'eau Oe1 dans les deux composés. Ces spectres confirment l'isomorphisme structural présenté par les sels de potassium et d'oxonium de l'acide 1,6-dihydroxyhexylidène-1,1,6,6-téraphosphonique.

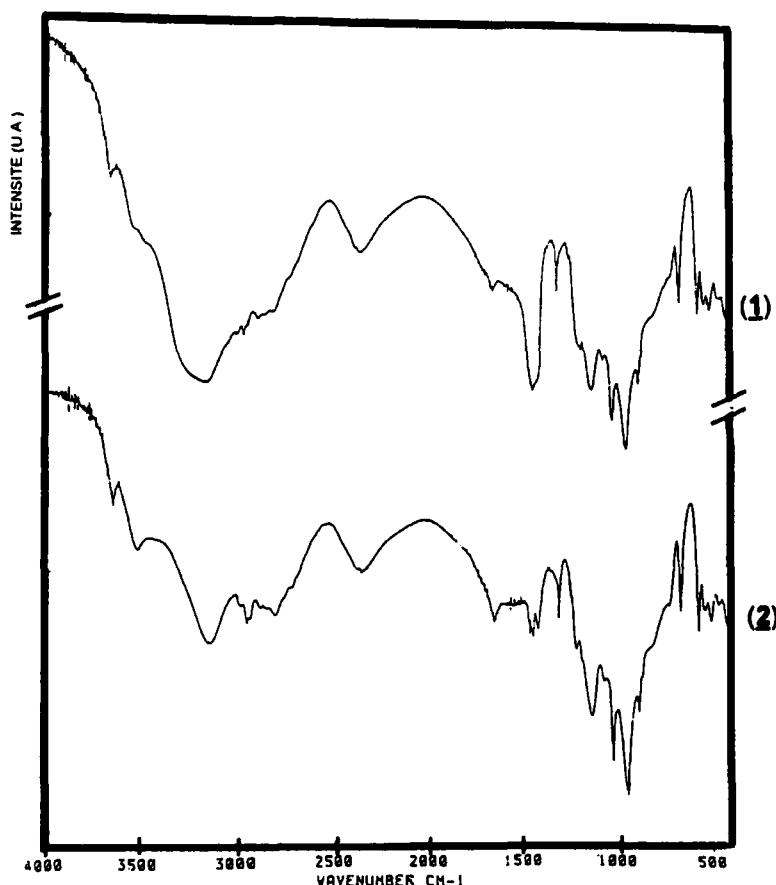


FIGURE 7 Spectres infrarouge du sel d'oxonium (1) et du sel de potassium (2)

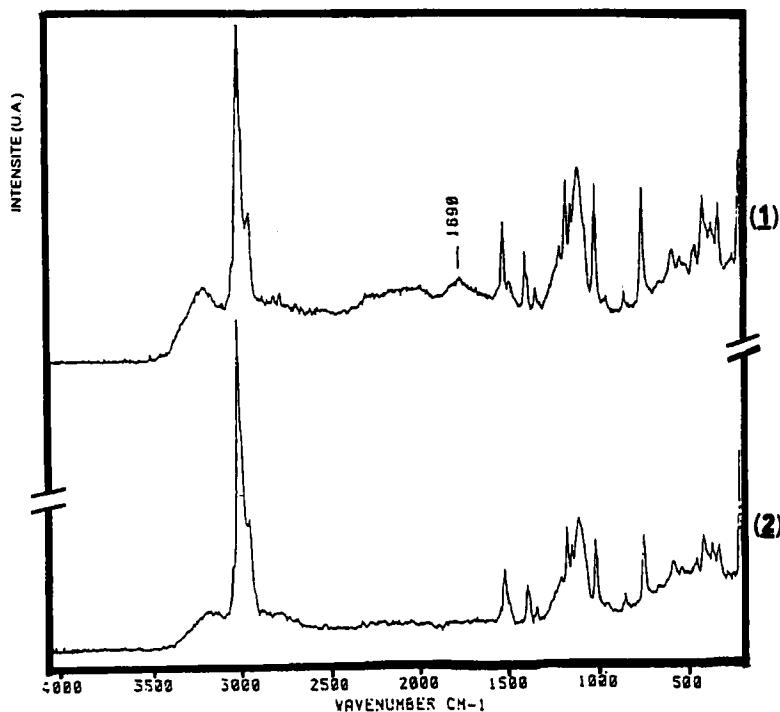


FIGURE 8 Spectres de diffusion Raman du sel d'oxonium (1) et du sel de potassium (2)

CONCLUSION

Le présent travail a permis de mettre en évidence par diffraction des rayons \times et par spectrométries infrarouge et Raman que l'acide 1,6-dihydroxyhexylidène-1,1,6,6-tétraphosphonique n'existe pas en tant que tel à l'état cristallisé mais sous forme de sel d'oxonium $(H_3O^+)_2[(H_3O_6P_2)(OH)C(CH_2)_4C(OH)(P_2O_6H_3)] \cdot 2H_2O^{15,16}$ contrairement à l'acide hydroxyéthylidènebisphosphonique $H_3C-C(OH)(PO_3H_2)_2 \cdot H_2O$ qui reste sous forme d'acide à l'état cristallisé. De plus cette étude a montré que ce sel d'oxonium et celui de potassium sont isostructuraux, ce qui n'avait encore jamais été observé dans le cas des composés bisphosphonés.

Références

- [1] H. Khadraoui, D. El Manouni, Y. Leroux, A. Neuman, H. Gillier, T. Prangé, J.-P. Silvestre et Nguyen Quy Dao, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **114**, 161–171 (1996).
- [2] H. Khadraoui, H. Gillier, D. El Manouni, Y. Leroux, A. Neuman, T. Prangé, J.-P. Silvestre et Nguyen Quy Dao, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **127**, 67–79 (1997).
- [3] G.M. Sheldrick, SHELX76, Programme for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England (1976) and SHELXS-86, in "Crystallographic Computing 3" Eds.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, and R. Goddard, University Press, 175–189 (1985).
- [4] *International Tables for Crystallography*, C, 500 and 219, Edited by A. C. J. Wilson (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London).
- [5] L. J. Ferrugia, *Ortep-3 for Windows 1.05*,
[www. http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/ortep3>](http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/ortep3).
- [6] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.*, **A39**, 158–166 (1983).
- [7] P. Charpin, M. Lance, M. Nierlich, D. Vigner, M.-R. Lee, J.-P. Silvestre et Nguyen Quy Dao, *Acta Cryst.*, **C44**, 990–2 (1988).
- [8] J.-P. Silvestre, N. El Messbahi, R. Rochdaoui, Nguyen Quy Dao, M.-R. Lee et A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C46**, 986–8 (1990).
- [9] R. Rochdaoui, J.-P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, M.-R. Lee et A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C46**, 2083–6 (1990).
- [10] R. Rochdaoui, J.-P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, M.-R. Lee et A. Neuman, *Acta Cryst.*, **C48**, 2132–5 (1992).
- [11] *International Tables for Crystallography C*, 705, Edited by A. C. J. Wilson (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London).
- [12] H. Khadraoui, Thèse de Doctorat de l'École Centrale Paris (1993).
- [13] V.A. Uchtmann, *J. of Phys. Chem.*, **76** (9), 1304–10 (1972).
- [14] N. El Messbahi, Thèse de l'École Centrale Paris (1992).
- [15] V. A. Uchtmann and R. A. Gloss, *J. of Phys. Chem.*, **76** (9), 1298–304 (1972).
- [16] J.-P. Silvestre, Nguyen Quy Dao, G. Heger and A. Cousson (à paraître, 2001)