

Fig. 2. A stereoscopic drawing of the crystal structure along the *c* axis.

The average in-plane Ni–N and Ni–NCS bond distances are 1.972 (7) and 2.081 (3) Å, respectively, which are significantly shorter than those in the corresponding Ni^{II} complex [2.074 (6) and 2.121 (10) Å, respectively]. The distortion from a regular to an elongated octahedron in the Ni^{III} complex is larger than that in the Ni^{II} complex. The in-plane Ni–N bond distances are almost the same as those in [Ni^{III}Cl₂([14]aneN₄)]ClO₄ reported previously (Ito, Sugimoto, Toriumi & Ito, 1981).

The Ni–N(NCS) bond is tilted by 2.1° from the normal to a best plane formed with the four in-plane N atoms and Ni. The Ni–N–C and N–C–S angles within the NCS[−] group are 149.6 (2) and 176.7 (2)°, respectively, while those in the corresponding Ni^{II} complex range from 156.2 (2) to 168.2 (2)° and from 177.8 (5) to 179.2 (2)°. The orientation of the NCS[−] group is mainly determined by an intermolecular hydrogen bond described below.

Fig. 2 shows a stereoview of the crystal structure. The NCS[−] group is involved in an intermolecular

hydrogen bond between the S atom and the secondary amine group of the neighboring complexes with a distance of 3.271 (2) Å, forming a linear chain along the *c* axis.

References

- BAREFIELD, E. K. & BUSCH, D. H. (1970). *Chem. Commun.* pp. 522–523.
- BAREFIELD, E. K. & MOCELLA, M. T. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2829–2832.
- BAREFIELD, E. K. & MOCELLA, M. T. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4238–4246.
- BUSCH, D. H. (1978). *Acc. Chem. Res.* **11**, 392–400.
- DESIDERI, A., RAYNOR, J. B. & POON, C. K. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2051–2054.
- GORE, E. S. & BUSCH, D. H. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1–3.
- HAINES, R. T. & MCAULEY, A. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 719–723.
- HAINES, R. I. & MCAULEY, A. (1981). *Coord. Chem. Rev.* **39**, 77–119.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- ITO, T., ITO, H. & TORIUMI, K. (1981). *Chem. Lett.* pp. 1101–1104.
- ITO, T., KATO, M. & ITO, H. (1984). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 2641–2649.
- ITO, T., SUGIMOTO, M., TORIUMI, K. & ITO, H. (1981). *Chem. Lett.* pp. 1477–1478.
- NAG, K. & CHAKRAVORTY, A. (1980). *Coord. Chem. Rev.* **33**, 87–147.
- OLSON, D. C. & VASILEVSKIS, J. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 463–470.
- SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku*, **55**, 69–77 (in Japanese).
- YAMASHITA, M. & ITO, T. (1984). *Inorg. Chim. Acta*, **87**, L5–L7.
- ZEIGERSON, E., BAR, I., BERNSTEIN, J., KIRSCHENBAUM, L. J. & MEYERSTEIN, D. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 73–80.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1609–1612

Structure du Phosphono-3 Propionate(3−) de Cuivre(II) Octahydraté

PAR A. BRITEL, J. C. BOIVIN ET D. THOMAS

Equipe de Cristallographie et Physicochimie du Solide, ERA CNRS n° 1004, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

ET M. WOZNIAK

Laboratoire d'Hydrométallurgie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

(Reçu le 5 novembre 1984, accepté le 10 juin 1985)

Abstract. Diaquabis[3-phosphonopropionato(3−)]-tricopper(II)-water(1/6), [Cu₃(C₃H₄O₃P)₂(H₂O)₂].6H₂O, *M_r* = 636.6, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 5.022 (5), *b* = 12.340 (5), *c* = 16.390 (8) Å, β = 109.7 (1)°, *V* = 956 (1) Å³, *Z* = 2, *D_m* = 2.17, *D_x* = 2.21 g cm^{−3},

Mo *K*α, λ = 0.7107 Å, μ = 34 cm^{−1}, *F*(000) = 642, *T* = 298 K, *R* = 0.028, *wR* = 0.031 for 1565 independent reflexions. The copper ions exhibit octahedral or square-pyramidal coordination. One octahedron is connected with two pyramids leading to the formation

of a cluster of stoichiometry Cu_3O_{12} . The occurrence of very short Cu—O bonds is in agreement with the high stability of the complex.

Introduction. Les acides phosphoniques, caractérisés par l'existence d'un groupement $-\text{PO}_3\text{H}_2$ directement lié à un atome de carbone, sont utilisés dans de nombreuses applications mettant à profit leur pouvoir complexant. Leur résistance à la dégradation liée à la solidité particulière de la liaison phosphore-carbone, en fait, dans de nombreux domaines, des concurrents majeurs des phosphates naturels.

L'étude des propriétés chélatantes en solution aqueuse (Wozniak & Nowogrocki, 1979, 1981) a permis de montrer que certains complexes obtenus manifestaient une stabilité nettement supérieure à celle prévisible à partir de la seule considération de l'acidité phosphonique.

Afin de rechercher l'origine de cette stabilité particulière, un travail structural a été entrepris sur une série de complexes cuivriques. Les premiers résultats comparatifs ont été obtenus par Houttemane, Boivin, Thomas, Wozniak & Nowogrocki (1979, 1981) sur les dérivés des acides méthyl- et hydroxyméthyl-phosphoniques.

Nous décrivons dans le présent article la structure d'un complexe cuivrique de l'acide phosphono-3 propionique qui manifeste également un accroissement particulièrement marqué de stabilité. Il présente, en outre, la particularité d'être un acide difonctionnel.

Partie expérimentale. Monocristaux en forme d'aiguille parallélépipédique $0,350 \times 0,030 \times 0,030$ mm cristallisés à 313 K à partir d'une solution obtenue par réaction entre l'acide phosphono-3 propionique et l'hydroxycarbonate de cuivre $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Degré d'hydratation déterminé par analyse thermogravimétrique et étude structurale. Densité déterminée par flottation dans un mélange de dibromométhane-dibromo-1,3 propane. Paramètres de maille obtenus par affinement sur 25 réflexions. Diffractomètre Philips quatre cercles PW 1100. Monochromateur au graphite, radiation Mo K α . 4658 réflexions mesurées dans l'intervalle angulaire $2 \leq \theta \leq 27^\circ$: $0 \leq h \leq 6$, $-15 \leq k \leq 15$, $-19 \leq l \leq 19$, 1565 réflexions indépendantes telles que $I > 3\sigma(I)$, 3 réflexions de référence ($\bar{1}04$, $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$, $0\bar{3}3$) testées toutes les 80 réflexions, $(\Delta I/I)_{\max} < 0,06$, pas de corrections d'absorption. Positionnement des atomes de cuivre par la méthode de l'atome lourd. Autres atomes par synthèse Fourier-différence. Affinement matrice entière (Prewitt, 1966) basé sur F , facteurs d'agitation thermique isotrope fixés pour atomes d'hydrogène, anisotrope pour autres atomes. Corrections de dispersion anormale pour atomes de cuivre et de phosphore (Cromer & Liberman, 1970). Facteurs de diffusion atomique (Cromer & Waber, 1965). $R = 0,028$, $wR = 0,031$, $w = 1$,

$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,1$, pics d'intensité dans la synthèse Fourier différence finale $-0,2$ à $0,4 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.*

Discussion. Les coordonnées atomiques et les valeurs de B_{eq} sont répertoriées dans le Tableau 1, les distances et les angles les plus significatifs dans le Tableau 2.

* Les listes des facteurs de structure, des coordonnées des atomes d'hydrogène et des coefficients d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42301: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^4$) et coefficients d'agitation thermique B_{eq} (Å^2)

	x	y	z	B_{eq}
Cu(1)	0	0	0	1,19 (2)
Cu(2)	-5881 (1)	1353 (1)	-1172 (1)	1,19 (2)
P	5791 (1)	1077 (1)	799 (1)	0,89 (3)
O(1)	2565 (5)	1171 (2)	465 (1)	1,61 (9)
O(2)	6843 (5)	977 (2)	8 (1)	1,18 (8)
O(3)	6937 (6)	149 (2)	1425 (1)	1,9 (1)
C(1)	7204 (8)	2300 (3)	1359 (2)	1,5 (1)
C(2)	6482 (9)	2484 (3)	2178 (2)	1,9 (1)
C(3)	8597 (7)	3165 (3)	2859 (2)	1,3 (1)
O(4)	11082 (5)	3193 (2)	2815 (1)	1,8 (1)
O(5)	7947 (6)	3626 (3)	3441 (1)	2,2 (1)
O(6)	-131 (10)	6694 (3)	12 (3)	4,1 (1)
O(7)	5407 (7)	7081 (2)	847 (2)	2,4 (1)
O(8)	1599 (20)	4870 (5)	1330 (3)	7,2 (3)
O(9)	7371 (10)	5461 (3)	2086 (3)	4,9 (2)

Tableau 2. Distances (Å) et angles ($^\circ$) significatifs

Environnement de Cu(1)			
Cu(1)—O(1)	1,915 (2)	O(1)—Cu(1)—O(2)	88,3 (2)
Cu(1)—O(2)	1,995 (3)	O(2)—Cu(1)—O(1 ^{III})	91,7 (2)
Cu(1)—O(5 ^{VI})	2,948 (3)	O(5 ^{VI})—Cu(1)—O(1)	84,4 (1)
		O(5 ^{VI})—Cu(1)—O(1 ^{III})	95,6 (2)
		O(5 ^{VI})—Cu(1)—O(2)	67,2 (1)
		O(5 ^{VI})—Cu(1)—O(2 ^V)	112,8 (2)
Environnement de Cu(2)			
Cu(2)—O(2 ^I)	2,010 (2)	O(5 ^{VI})—Cu(2)—O(2 ^I)	84,5 (1)
Cu(2)—O(3 ^{III})	1,934 (3)	O(5 ^{VI})—Cu(2)—O(3 ^{III})	98,7 (2)
Cu(2)—O(4 ^{VI})	1,920 (2)	O(5 ^{VI})—Cu(2)—O(4 ^{VI})	105,2 (2)
Cu(2)—O(5 ^{VI})	2,219 (3)	O(5 ^{VI})—Cu(2)—O(7 ^{VII})	91,6 (2)
Cu(2)—O(7 ^{VII})	1,997 (3)	O(2 ^I)—Cu(2)—O(3 ^{III})	91,9 (2)
Cu(2)—Cu(1)	3,372 (1)	O(3 ^{III})—Cu(2)—O(4 ^{VI})	90,8 (2)
		O(4 ^{VI})—Cu(2)—O(7 ^{VII})	86,4 (2)
		O(7 ^{VII})—Cu(2)—O(2 ^I)	89,2 (2)
Enchaînement phosphonocarboxylique			
P—O(1)	1,530 (2)	C(1)—C(2)	1,521 (6)
P—O(2)	1,561 (3)	C(2)—C(3)	1,510 (5)
P—O(3)	1,516 (3)	C(3)—O(4)	1,275 (5)
P—C(1)	1,784 (4)	C(3)—O(5)	1,245 (5)
C(1)—P—O(1)	108,0 (3)	P—C(1)—C(2)	114,1 (4)
C(1)—P—O(2)	107,9 (3)	C(2)—C(3)—O(4)	115,5 (6)
C(1)—P—O(3)	107,3 (3)	C(2)—C(3)—O(5)	121,3 (6)
O(1)—P—O(2)	108,9 (3)	O(4)—C(3)—O(5)	123,1 (7)
O(2)—P—O(3)	110,2 (3)		
O(3)—P—O(1)	114,5 (3)		
C(1)—C(2)—C(3)	114,7 (5)		

Environnement des ions cuivriques. L'examen de la structure montre l'existence de deux types de coordination des atomes de cuivre; respectivement octaédrique Cu(1) et pyramidale à base carrée Cu(2) (Fig. 1).

Environnement octaédrique. Le plan de base de l'octaèdre est constitué par quatre oxygènes de groupements phosphoniques différents reliés deux à deux par l'opération de symétrie $\bar{1}$. La moyenne des distances équatoriales [Cu(1)—O(1) et Cu(1)—O(2ⁱ)] vaut 1,955 (3) Å. Toutefois il faut souligner l'existence d'une liaison particulièrement courte [1,915 (2) Å] avec l'oxygène phosphonique O(1) en bon accord avec la valeur élevée de la constante de stabilité du complexe. La liaison axiale Cu(1)—O(5^{iv}) est très inclinée par rapport à ce plan. La distance entre le cuivre central et les deux oxygènes axiaux d'origine carboxylique est de 2,948 (3) Å traduisant l'existence d'une interaction beaucoup plus faible que dans le plan équatorial. Cette déformation importante de l'octaèdre de coordination se manifeste couramment dans les complexes cuivriques, particulièrement lorsqu'il existe une hétérogénéité des ligands.

Environnement pyramidal. L'atome de cuivre Cu(2) possède un environnement de type pyramidal à base carrée. Deux des oxygènes du plan [O(2ⁱ) et O(3ⁱⁱⁱ)] proviennent de groupements phosphoniques différents, O(4^{vi}) appartient à un groupement carboxylique et O(7^{vi}) à une molécule d'eau. L'oxygène de la liaison axiale O(5^{iv}) est d'origine carboxylique.

Enchaînement des polyèdres cuivriques. Deux polyèdres cuivriques Cu(2) s'associent à un polyèdre Cu(1) pour former un cluster centrosymétrique Cu₃O₁₂. L'association résulte de la mise en commun d'une arête oxygénée O(2ⁱ)—O(5^{iv}) (Fig. 1). La distance entre les centres cuivriques [3,372 (3) Å] est nettement supérieure à celle rencontrée dans les clusters à deux polyèdres du méthylphosphonate de cuivre ($d = 3,139$ Å) (Houttemane *et al.*, 1979).

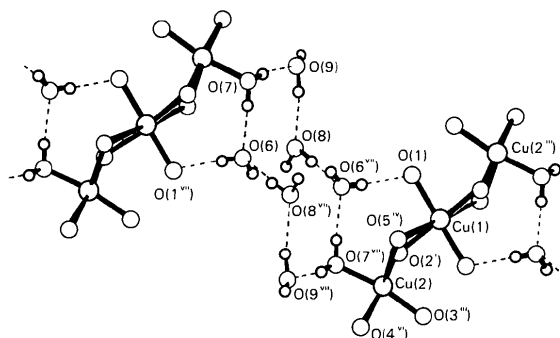


Fig. 1. Vue perspective de l'enchaînement des entités Cu₃O₁₂ par l'intermédiaire du réseau de molécules d'eau.

Enchaînement moléculaire phosphonocarboxylique. Une vue du groupement phosphonocarboxylique est représentée sur la Fig. 2.

Les longueurs des deux liaisons C—O du groupement carboxylique [1,245 (5) et 1,275 (5) Å] sont en bon accord avec les valeurs relevées dans la littérature en des carboxylates cuivriques (Brown & Chidambaram, 1973; O'Connor & Maslen, 1966). Les deux oxygènes carboxyliques O(4) et O(5) sont engagés dans deux clusters Cu₃O₁₂ différents et contribuent ainsi à l'enchaînement tridimensionnel. Le premier, O(4), appartient à un polyèdre Cu(2^{xi}) tandis que le second, O(5), se situe sur une arête commune octaèdre pyramide d'un second cluster.

L'environnement du phosphore est tétraédrique. Il est constitué par les trois oxygènes O(1), O(2), O(3) et l'atome de carbone C(1). Les longueurs de liaisons P—O s'échelonnent entre 1,516 (3) et 1,561 (3) Å, valeurs proches de la moyenne entre la longueur habituelle d'une simple liaison (1,70 Å) et d'une double liaison (1,40 Å) phosphore—oxygène. Les oxygènes O(1) et O(3) appartiennent à deux polyèdres adjacents Cu(1) et Cu(2ⁱⁱⁱ) d'un même cluster Cu₃O₁₂. Le troisième oxygène O(2) est commun à deux polyèdres Cu(1^{xii}) et Cu(2^{xii}) d'un second cluster Cu₃O₁₂. Sa participation à deux polyèdres cuivriques entraîne un léger affaiblissement de sa liaison avec l'atome de phosphore.

Un enchaînement phosphonocarboxylique assure donc la cohésion de quatre clusters Cu₃O₁₂.

Molécules d'eau d'hydratation et liaisons hydrogène. Le complexe manifeste un degré d'hydratation élevé entraînant la présence d'un réseau important de liaisons hydrogène dont les distances interatomiques et les angles les plus significatifs sont reportés dans le Tableau 3. L'organisation de la structure d'hydratation manifeste un caractère particulier puisque une seule des quatre molécules d'eau H₂O(7) est directement coordonnée à un atome de cuivre (Fig. 1).

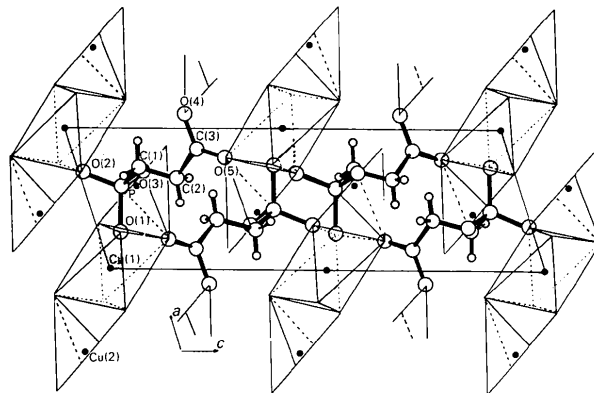


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan $x0z$.

Tableau 3. *Liaisons hydrogène* (Å, °)

O(6)...O(1 ^{vi})	2,899 (6)	O(6)—H[1O(6)]...O(1 ^{vi})	159 (28)
O(9)...O(8)	2,836 (9)	O(9)—H[1O(9)]...O(8)	169 (19)
O(7)...O(9)	2,782 (6)	O(7)—H[2O(7)]...O(9)	170 (21)
O(7)...O(6)	2,696 (6)	O(7)—H[1O(7)]...O(6)	168 (28)
O(6)...O(8 ^{vii})	2,830 (9)	O(8 ^{vii})—H[1O(8 ^{vii})]...O(6)	152 (25)

Code de symétrie: (tableaux et figures) (i) $x - 1, y, z$; (ii) $1 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (iii) $-x, -y, -z$; (iv) $x - 1, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (v) $1 - x, -y, -z$; (vi) $x - 2, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$; (vii) $-x, 1 - y, -z$; (viii) $x, y - 1, z$; (ix) $1 - x, 1 - y, -z$; (x) $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (xi) $2 - x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$; (xii) $x + 1, y, z$.

Les deux atomes d'hydrogène de cette molécule sont impliqués dans deux liaisons respectivement avec les molécules H₂O(6) et H₂O(9). La dernière molécule, H₂O(8), est maintenue par une liaison O(8)...H[1O(9)]—O(9). Deux liaisons supplémentaires accroissent la stabilité de l'édifice par l'intermédiaire d'H₂O(6): O(8^{vii})—H[1O(8^{vii})]...O(6) et O(6)—H[1O(6)]...O(1). Les oxygènes des quatre molécules d'eau [O(6), O(7), O(8) et O(9)] forment un réseau plan d'équation: $0,48228x - 0,56788y - 0,66702z - 4,74513 = 0$. Les distances (Å) des différents atomes au plan moyen valent respectivement: O(6): 0,005 (5); O(8): 0,005 (5); O(7): -0,005 (4); O(9): -0,005 (7) Å. Les plans sont reliés par deux liaisons hydrogène: O(6)—H...O(8^{vii}) et son équivalente se déduisant par l'opération de symétrie $\bar{1}$.

La présente étude structurale n'a pas permis de mettre en évidence de formation de chélate dans la forme cristallisée du complexe cuivrique neutre de l'acide phosphono-3 propionique.

Acta Cryst. (1985), **C41**, 1612–1614

Structure of the Dipotassium Salt of Fructose 6-Phosphate Hexahydrate

BY N. NARENDRA, T. P. SESHADRI AND M. A. VISWAMITRA

Department of Physics and ICMR Centre on Genetics and Cell Biology, Indian Institute of Science, Bangalore 560 012, India

(Received 5 February 1985; accepted 29 July 1985)

Abstract. K₂[C₆H₁₁O₉P].6H₂O, $M_r = 444.4$, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $a = 9.855$ (3), $b = 10.593$ (2), $c = 17.057$ (3) Å, $Z = 4$, $U = 1780.6$ Å³, $D_m = 1.7$, $D_x = 1.66$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5418$ Å, $\mu = 6.17$ mm⁻¹, $F(000) = 928$, $T = 300$ K, final $R = 0.080$ for 1358 observed reflections. The phosphate ester bond length, P—O(6) [1.609 (7) Å], corresponds to a high-energy P~O bond. The conformation about the C(5)—C(6) bond is *gauche-trans*. The furanose ring adopts the ³E envelope conformation. The two endocyclic C—O bonds C(2)—O(5) and C(5)—O(5) are nearly equal [1.400 (12), 1.441 (12) Å]. The K⁺ ions

Contrairement au cas de l'hydroxyméthylphosphonate de cuivre ce n'est donc pas à l'effet stabilisant d'une tel enchaînement que peut être attribuée la stabilité particulière du complexe formé. Nous avons cependant noté l'existence de liaisons cuivre-oxygène phosphonique particulièrement courtes.

La comparaison avec le complexe acide correspondant dont l'étude structurale est en cours devrait nous apporter des éléments d'interprétation, ce dernier ne présentant pas à l'image du complexe neutre une stabilité supérieure à celle déterminée par la prise en compte des seuls effets induits par la chaîne carbonée.

Références

- BROWN, G. M. & CHIDAMBARAM, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2393–2403.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 HOUTTEMANE, C., BOIVIN, J. C., THOMAS, D. J., WOZNIK, M. & NOWOGROCKI, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2033–2037.
 HOUTTEMANE, C., BOIVIN, J. C., THOMAS, D. J., WOZNIK, M. & NOWOGROCKI, G. (1981). *Mater. Res. Bull.* **16**, 801–809.
 O'CONNOR, B. H. & MASLEN, E. N. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 824–835.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 WOZNIK, M. & NOWOGROCKI, G. (1979). *Talanta*, **26**, 381–388.
 WOZNIK, M. & NOWOGROCKI, G. (1981). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2423–2428.

bind to the phosphate group only indirectly through water bridges and exocyclic hydroxyls O(2), O(3) and O(4). The ring O is a binding site for K⁺. The crystal structure is stabilized by hydrogen bonds between the molecular O atoms and the water.

Introduction. Fructose 6-phosphate (F6P) is an intermediate in glycolysis. It is classified as a 'low-energy' phosphate as its free energy of hydrolysis is small, -15.9 kJ mol⁻¹, compared to that of a 'high-energy' phosphate such as phosphoenolpyruvate (-61.9 kJ mol⁻¹) (Lehninger, 1973). We report here