

Apart from the N(1)—Br(1) bond length the geometry of the SBr molecule does not differ from that of pure solid SBr (Jabay, Pritzkow & Jander, 1977), *N*-chlorosuccinimide (Brown, 1961) and succinimide (Mason, 1961). The N(1)—Br(1) bond is 0.052 (8) Å longer in the [Br(SBr)₃]⁻ complex than in pure SBr. The endocyclic torsion angles* indicate a small twist of the succinimide ring. The Br(1) atom is in the least-squares plane through the N and C atoms of SBr, but both O atoms are on the same side of the plane. The angle between the planes through O(2)C(2)N(1)C(3) and O(5)C(5)N(1)C(4) is 8.0 (2)°.

The Cs(1) ion is surrounded by six O(5) atoms and two Br(2) ions in a slightly puckered hexagonal bipyramid. The Cs(2) ion is enclosed in a cage formed by two [Br(SBr)₃]⁻ complexes. It has six O(2) atoms as nearest neighbours forming a puckered hexagon. Twelve-coordination is completed by six Br(1) atoms at 3.946 (1) Å. There are six C(2) atoms at 3.826 (6) Å.

The $R\bar{3}$ symmetry locates the SBr molecules in six columns per unit cell with the centres of the five-rings very near the 3₁ axes. Each [Br(SBr)₃]⁻ complex is bonded to five Cs⁺ ions, two of which are located on the same $\bar{3}$ axis as the central Br(2) ion (*cf.* Fig. 1) with the other three on three adjacent $\bar{3}$ axes. The Cs—O, Cs—Br and Br...Br bonds connect the structure in three dimensions. There are only a few short intermolecular contact distances (*cf.* Table 2).

The structure of Cs[Br(SBr)₃] illustrates well the properties to be expected for an SBr/Br⁻ complex capable of undergoing the reactions described in the introduction. There is a distinct SBr...Br bond and the N—Br bond is slightly elongated. The bonding situation

around the N atom facilitates the *X*-philic mechanism in which the Br—Br bond is formed with the succinimide anion leaving synchronously. Also, the formation of the Br—Br bond is expected to enhance the oxidizing power of the complex.

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
 BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–153.
 BRAUDE, E. A. & WAIGHT, E. S. (1952). *J. Chem. Soc.* pp. 1116–1122.
 BRENEMAN, G. L. & WILLET, R. D. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 467–471.
 BRENEMAN, G. L. & WILLET, R. D. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1073–1076.
 BROWN, R. N. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 711–715.
 EBERSON, L., BARRY, J. E., FINKELSTEIN, M., MOORE, W. M. & ROSS, S. D. (1986). *Acta Chem. Scand. Ser. B*, **40**, 402–403.
 FILLER, R. (1963). *Chem. Rev.* **63**, 21–43.
 FINKELSTEIN, M., HART, S. A., MOORE, W. M., ROSS, S. D. & EBERSON, L. (1986). *J. Org. Chem.* In the press.
 HORNER, L. & WINKELMANN, E. H. (1959). *Angew. Chem.* **71**, 349–392.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht).
 JABAY, O., PRITZKOW, H. & JANDER, J. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 1416–1470.
 LINDNER, H. J. & KITSCHKE-VON GROSS, B. (1976). *Chem. Ber.* **109**, 314–319.
 LUNDGREN, J.-O. (1982). Report No. UUIC-B13-4-05. Univ. of Uppsala, Sweden.
 MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.
 MASON, R. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 720–724.
 ZEFIROV, N. S. & MAKHENKOV, D. I. (1982). *Chem. Rev.* **82**, 615–624.

* See deposition footnote.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1502–1505

Structure du Complexe Uranyle Pentahydraté de l'Acide Hydroxyméthylphosphonique

PAR A. BRITEL,* M. WOZNIAK,† J. C. BOIVIN,* G. NOWOGROCKI* ET D. THOMAS*

Equipe de Cristallographie et Physicochimie du Solide UA CNRA n° 452 et Laboratoire d'Hydrométallurgie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP 108, 59652 Villeneuve d'Ascq CEDEX, France

(Reçu le 18 décembre 1985, accepté le 2 mai 1986)

Abstract. Uranyl hydroxymethylphosphonate pentahydrate, UO₂(HOCH₂PO₃)₂·5H₂O, *M_r* = 470.1, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 7.004 (9), *b* = 8.579 (4), *c* =

16.754 (9) Å, β = 90.65 (5)°, *V* = 1007 (2) Å³, *Z* = 4, *D_m* = 3.04 (5), *D_x* = 3.10 g cm⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.7107 Å, μ = 154 cm⁻¹, *F*(000) = 856, *T* = 298 K, *R* = 0.04 for 1495 independent reflexions. Linear UO₂²⁺ ions are coordinated to five additional oxygens located in a plane perpendicular to the uranyl axis. The O of the

* Equipe de Cristallographie et Physicochimie du Solide.

† Laboratoire d'Hydrométallurgie.

hydroxyl group does not participate in the uranium coordination polyhedron. The crystal structure consists of infinite chains of uranyl polyhedra connected by phosphonate tetrahedra along the direction of the *a* axis. These chains are linked together by a dense network of hydrogen bonds.

Introduction. Des études structurales et en solution réalisées antérieurement sur des complexes cuivriques d'acides phosphoniques (Wozniak, 1977; Wozniak & Nowogrocki, 1979; Houttemane, Boivin, Thomas, Wozniak & Nowogrocki, 1981; Britel, Wozniak, Boivin, Nowogrocki & Thomas, 1986) ont permis de proposer une interprétation des anomalies rencontrées dans les valeurs de constantes de stabilité de certains d'entr'eux. Les propriétés chélatantes des acides phosphoniques font actuellement l'objet d'un intérêt particulier pour la récupération de l'uranium sous forme de U⁴⁺ ou de UO₂²⁺. La connaissance des facteurs susceptibles d'influencer la stabilité des complexes de ces ions avec les acides phosphoniques s'avère donc particulièrement importante. Le présent travail s'intègre dans une étude systématique entreprise sur ces composés. Nous présentons les résultats de la première détermination structurale réalisée sur le complexe formé entre l'ion uranyle UO₂²⁺ et l'acide hydroxyméthylphosphonique HOCH₂PO₃H₂.

Partie expérimentale. Monocristaux en forme d'aiguille de section hexagonale 0,390 × 0,060 × 0,040 mm, cristallisés à 313 K à partir d'une solution aqueuse obtenue par réaction entre l'acide hydroxyméthylphosphonique et le nitrate d'uranyle hexahydraté, UO₂(NO₃)₂·6H₂O. Degré d'hydratation mis en évidence par analyse thermogravimétrique et étude structurale. Densité évaluée par flottation dans un mélange de dibromo-1,2 éthane et de diodométhane. Paramètres de maille obtenus par affinement sur 25 réflexions. Diffractomètre automatique Philips quatre cercles PW 1100. Monochromateur au graphite, radiation Mo K α . 4256 réflexions mesurées pour 2 < θ < 25° et -8 ≤ *h* ≤ 8, 0 ≤ *k* ≤ 10, -19 ≤ *l* ≤ 19, trois réflexions de contrôle (12 $\bar{2}$, 320, $\bar{5}2\bar{1}$) testées toutes les 100 mesures, ($\Delta I/I$)_{max} < 0,07, 1495 réflexions indépendantes telles que *I* > 3 σ (*I*), corrections d'absorption: $\mu = 154 \text{ cm}^{-1}$, *T*_{min} = 0,29230 (22 $\bar{8}$); *T*_{max} = 0,43998 (001). Positionnement des atomes d'uranium par la méthode de l'atome lourd. Autres atomes obtenus par Fourier différence. H non localisés. Affinement matrice complète anisotrope SFLS5 (Prewitt, 1966) basée sur *F*, affinement de l'ensemble des positions atomiques et des coefficients d'agitation thermique anisotrope, *R* = 0,04, *wR* = 0,027 avec *w* = 1, valeur maximale du rapport (Δ/σ)_{max} au dernier cycle = 3 × 10⁻³, valeurs minimales et maximales de la densité électronique dans la dernière synthèse de Fourier différence -0,2 et 0,4 e Å⁻³. Corrections de

dispersion anormale pour atomes d'uranium et de phosphore Cromer & Liberman (1970). Facteurs de diffusion atomique Cromer & Waber (1965).

Tableau 1. Coordonnées atomiques (× 10⁵ pour U, × 10⁴ pour P, O et C) et facteur d'agitation thermique

	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$			
	$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_{i,j} \beta_{ij} a_i \cdot a_j$			
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{eq}</i>
U	25479 (6)	16894 (5)	10823 (2)	1,86 (1)
P	7506 (4)	1500 (3)	387 (2)	1,96 (2)
O(1)	2600 (13)	2833 (10)	206 (5)	3,13 (3)
O(2)	2542 (12)	614 (10)	1984 (5)	3,05 (3)
O(3)	7512 (12)	658 (10)	-410 (5)	3,31 (3)
O(4)	5733 (12)	1174 (12)	889 (5)	3,29 (3)
O(5)	9280 (12)	1248 (11)	889 (5)	3,32 (3)
C	7464 (20)	3535 (15)	99 (8)	3,04 (4)
O(6)	7477 (13)	4508 (10)	828 (6)	3,60 (3)
O(7)	659 (14)	3767 (12)	1727 (10)	4,51 (4)
O(8)	4506 (13)	3691 (11)	1786 (6)	3,91 (3)
O(9)	2150 (20)	6345 (14)	2421 (7)	5,49 (5)
O(10)	9216 (18)	7618 (16)	1430 (7)	5,66 (5)
O(11)	5381 (20)	7789 (14)	1642 (8)	5,42 (5)

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) significatifs

Environnement de l'uranium			
U-O(1)	1,767 (9)	O(1)-O(5 ^h)	2,94 (1)
U-O(2)	1,770 (8)	O(2)-O(3 ^h)	2,85 (1)
U-O(3 ^h)	2,308 (9)	O(2)-O(4)	2,95 (1)
U-O(4)	2,301 (9)	O(2)-O(8)	3,00 (1)
U-O(5 ^h)	2,340 (8)	O(2)-O(7)	3,04 (1)
U-O(7)	2,475 (12)	O(2)-O(5 ^h)	2,96 (1)
U-O(8)	2,487 (10)	O(3 ^h)-O(4)	2,87 (1)
O(1)-O(3 ^h)	3,02 (1)	O(4)-O(8)	2,77 (1)
O(1)-O(4)	2,85 (1)	O(8)-O(7)	2,70 (1)
O(1)-O(8)	3,04 (1)	O(7)-O(5 ^h)	2,75 (2)
O(1)-O(7)	3,01 (2)	O(5 ^h)-O(3 ^h)	2,90 (1)
O(1)-U-O(2)	177,4 (9)	O(2)-U-O(8)	87,8 (6)
O(1)-U-O(3 ^h)	94,6 (6)	O(2)-U-O(7)	89,8 (7)
O(1)-U-O(4)	87,7 (6)	O(2)-U-O(5 ^h)	91,3 (6)
O(1)-U-O(8)	89,7 (6)	O(3 ^h)-U-O(4)	77,0 (5)
O(1)-U-O(7)	88,8 (8)	O(4)-U-O(8)	70,7 (5)
O(1)-U-O(5 ^h)	90,2 (6)	O(8)-U-O(7)	65,8 (4)
O(2)-U-O(3 ^h)	87,8 (6)	O(7)-U-O(5 ^h)	69,5 (5)
O(2)-U-O(4)	91,8 (6)	O(5 ^h)-U-O(3 ^h)	77,2 (5)
Géométrie de l'enchaînement hydroxyméthylphosphonate			
P-O(3)	1,518 (9)	P-C	1,811 (13)
P-O(4)	1,533 (9)	C-O(6)	1,48 (2)
P-O(5)	1,508 (9)		
O(3)-P-O(4)	114 (1)	O(4)-P-O(5)	110 (1)
O(3)-P-O(5)	114 (1)	O(5)-P-C	107 (1)
O(3)-P-C	103 (1)	P-C-O(6)	109 (1)
C-P-O(4)	108 (1)		
Distances oxygène-oxygène			
O(6)···O(1 ^h)	2,86 (1)	O(8)···O(11 ^h)	2,75 (1)
O(6)···O(7 ^h)	2,75 (1)	O(9)···O(10 ^h)	2,84 (2)
O(6)···O(8)	2,73 (1)	O(9)···O(11)	2,90 (2)
O(7)···O(9)	2,70 (1)	O(10)···O(11)	2,72 (2)
Code de symétrie (tableaux et figures)			
(i) 1 - <i>x</i> , \bar{y} , \bar{z}		(iii) 1 - <i>x</i> , <i>y</i> - $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ - <i>z</i>	
(ii) -1 + <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>		(iv) 1 - <i>x</i> , 1 - <i>y</i> , \bar{z}	
		(v) 1 + <i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i>	

Discussion. Les coordonnées atomiques et les valeurs de B_{eq} sont répertoriées dans le Tableau 1.* L'examen du Tableau 2, qui rassemble les valeurs des distances et angles significatifs, montre que l'ion (UO₂)²⁺ se présente sous forme sensiblement linéaire et presque symétrique [O(1)—U—O(2)=177,4 (9)°, U—O(1)=1,767 (9), U—O(2)=1,770 (8) Å]. Cette géométrie est conforme à celle décrite dans de nombreux complexes uranyle.

La sphère de coordination de l'atome d'uranium est complétée par cinq autres atomes d'oxygène situés dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'ion UO₂²⁺. Parmi les atomes de ce plan, trois oxygènes O(3^b), O(4) et O(5^b) proviennent de groupements phosphoniques différents, les deux autres O(7) et O(8) appartiennent à deux molécules d'eau d'hydratation. L'environnement de l'atome d'uranium peut donc être décrit comme une bipyramide pentagonale. La distance maximale des atomes au plan moyen des cinq atomes d'oxygène constituant la base de la bipyramide est de 0,095 (9) Å.

Les distances uranium—oxygènes phosphoniques dans le plan de base de la bipyramide sont comprises entre 2,301 (9) et 2,340 (8) Å. Les deux atomes d'oxygène des deux molécules d'eau sont faiblement liés à l'atome d'uranium [2,475 (12) et 2,487 (10) Å].

La Fig. 1 représente une vue de l'environnement de l'ion hydroxyméthylphosphonate. L'atome de phosphore est localisé au centre d'un tétraèdre dont trois sommets sont occupés par un atome d'oxygène, le quatrième par un atome de carbone.

Les longueurs des liaisons P—O s'échelonnent entre 1,508 (9) et 1,533 (9) Å et sont très proches de celles déterminées dans le cas des complexes cuivriques d'acide phosphonique étudiés antérieurement (Houttemane, Boivin, Thomas, Wozniak & Nowogrocki, 1979, 1981).

La distance C—O(6) [1,48 (2) Å] est par contre supérieure à la longueur de la liaison C—O calculée pour la fonction hydroxyle dans l'hydroxyméthylphosphonate de cuivre [1,426 (4) Å] (Houttemane *et al.*, 1981).

La structure cristalline du complexe se présente sous forme de chaînes s'étendant dans la direction de l'axe *a*. La Fig. 2, sur laquelle sont matérialisés les polyèdres de coordination de l'uranium et du phosphore, montre qu'au sein des enchaînements, un tétraèdre phosphonique assure la cohésion entre trois polyèdres d'uranium différents. La considération des distances O—O montre que cette cohésion est sans doute

renforcée par formation de deux liaisons hydrogène entre l'oxygène du groupement hydroxyle [O(6)] et deux molécules d'eau [O(7^v) et O(8)] appartenant à deux polyèdres d'uranium différents.

Entre les chaînes s'intercalent des molécules d'eau n'appartenant pas au polyèdre de coordination de l'uranium et correspondant aux oxygènes O(9), O(10) et O(11). Ces molécules sont retenues uniquement par liaisons hydrogène. Faute de n'avoir pu mettre en évidence les atomes d'hydrogène, il n'est pas possible de préciser davantage l'organisation du réseau correspondant mais les distances oxygène—oxygène du Tableau 2 sont toutes compatibles avec l'existence de telles liaisons conduisant à un réseau très dense.

Dans ces conditions, la présence de deux types de molécules d'eau, coordonnées et non coordonnées à l'uranium, laisse prévoir que la déshydratation du complexe doit s'effectuer en deux étapes. Ceci est confirmé par la courbe d'analyse thermique qui met en évidence le départ des trois molécules les plus labiles à partir de 323 K. La deuxième étape de la déshydratation, qui affecte cette fois les deux molécules liées à

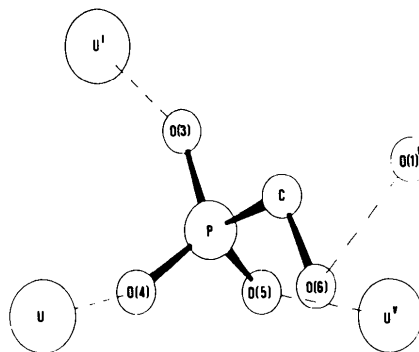


Fig. 1. Géométrie et environnement de l'ion hydroxyméthylphosphonate.

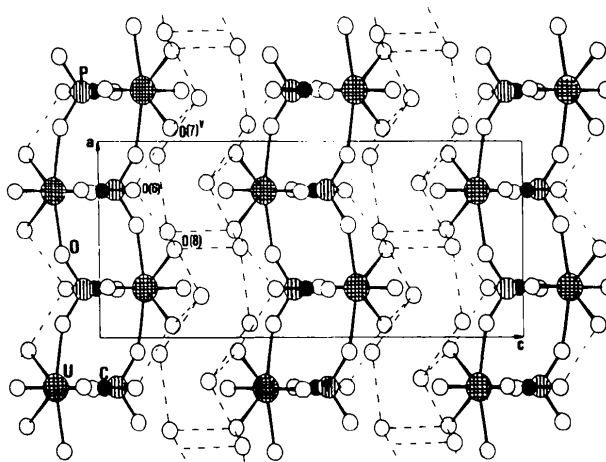


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan *xOz*.

* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et des équations du plan moyen des cinq atomes d'oxygène formant la base de la bipyramide [UO₂]O₅ et distances des atomes au plan ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43037: 13 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.

l'uranium, ne débute qu'au-delà de 423 K. Les étapes ultérieures correspondent à la dégradation de la chaîne carbonée.

Cette évolution, qui confirme l'existence de deux types de molécules d'eau, est en bon accord avec le spectre de diffraction X de poudre en fonction de la température qui montre que, jusque 413 K, la structure n'est pas affectée par la déshydratation. Au-delà de cette température, le spectre subit une première modification accompagnant le départ des molécules d'eau coordonnées. L'altération de la chaîne moléculaire qui intervient vers 483 K se traduit par la formation d'une phase amorphe.

Références

- BRITEL, A., WOZNIAK, M., BOIVIN, J. C., NOWOGROCKI, G. & THOMAS, D. (1986). *Can. J. Chem. Soumis*.
- 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., WOZNIAK, M. & NOWOGROCKI, G. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2033–2037.
- HOUTTEMANE, C., BOIVIN, J. C., THOMAS, D., WOZNIAK, M. & NOWOGROCKI, G. (1981). *Mater. Res. Bull.* **16**, 801.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5. A Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least-Squares Program*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- WOZNIAK, M. (1977). Thèse d'état, Lille.
- WOZNIAK, M. & NOWOGROCKI, G. (1979). *Talanta*, **26**, 381–388.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1505–1509

The Structure of Silver Pefloxacin, an Antibiotic Related to Nalidixic Acid

BY N. C. BAENZIGER

Chemistry Department, University of Iowa, Iowa City, Iowa 52242, USA

AND CHARLES L. FOX JR AND S. L. MODAK

Department of Surgery, College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York, NY 10032, USA

(Received 2 November 1985; accepted 28 May 1986)

Abstract. Silver(I) 1-ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-7-(4-methyl-1-piperazinyl)-4-oxo-3-quinolinecarboxylate tetrahydrate, $\text{Ag}[\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{FN}_3\text{O}_3]_4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 512.31$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.7146$ (9), $b = 9.8853$ (11), $c = 13.8115$ (18) Å, $\alpha = 69.17$ (1), $\beta = 67.54$ (1), $\gamma = 84.69$ (1)°, $V = 1026.4$ (2) Å³, $D_x = 1.658$ Mg m⁻³, $Z = 2$, $\lambda(\text{MoK}\alpha_1) = 0.70926$ Å, $\mu = 1.01$ mm⁻¹, $F(000) = 524$, $T = 297$ K, final $R = 0.038$ for 3130 observed reflections. Two silver atoms are joined in dimeric pairs by bridging coordinating carboxyl groups from two pefloxacin molecules. The terminal piperazinyl N atom from another pefloxacin molecule also coordinates to each Ag atom. The silver coordination is completed by an O atom from a water molecule and, possibly, a bond to the other silver atom (Ag–Ag = 2.901 Å). Since both ends of the pefloxacin molecules are coordinated to silver, the dimeric silver pairs are linked into a chain extending through the crystal. The general features of the structure are strikingly similar to those of silver sulfadiazine, a well known burn treatment compound.

Introduction. The complex of a sulfa drug, sulfadiazine, with silver now appears to be one of the most effective agents for the control of infections in severely burned patients (Fox, 1968; Modak & Fox, 1973; Fox & Modak, 1974). Its crystal structure determination

(Baenziger & Struss, 1976; Cook & Turner, 1975) showed that its low solubility is due to its polymeric nature in the crystal form. A few strains of bacteria have developed resistance to silver sulfadiazine, however, so that a search has continued for additional compounds which might be effective as topical burn treatment agents. Modak & Fox (1981) have discovered that a silver salt of 1-ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-7-(1-piperazinyl)-3-quinolinecarboxylic acid is very effective in controlling bacterial infections in burned mice and rats, including efficacy against strains of bacteria which have developed resistance to silver sulfadiazine. The crystal structure of a silver salt of a very closely related compound, 1-ethyl-6-fluoro-1,4-dihydro-7-(4-methyl-1-piperazinyl)-4-oxo-3-quinolinecarboxylic acid, pefloxacin (1), has been undertaken to discover if any structural relationship exists between these two complexes.

