

- MCPHAIL, A. T., KNOX, G. R., ROBERTSON, C. G. & SIM, G. A. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 205–214.
- 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-La-Neuve, Belgium.
- MUETTERTIES, E. L. & GUGGENBERGER, L. J. (1974). *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1748–1756.
- MURDOCH, J. D. & RANKIN, D. W. H. (1972). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 748–750.
- NELSON, J. & NELSON, S. M. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1597–1603.
- NORBURY, A. H. (1975). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **17**, 232–382.
- ROJO, T., ARRIORTUA, M. I., RUIZ, J., DARRIET, J., VILLENEUVE, G. & BELTRAN-PORTER, D. (1987). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 285–291.
- ROJO, T., VLASSE, M. & BELTRAN, D. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 194–198.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

Acta Cryst. (1988). **C44**, 990–992

Structure du Trihydrogéné Hydroxy-1 Ethanedi(phosphonate)-1,1 de Rubidium Dihydrate

PAR P. CHARPIN, M. LANCE, M. NIERLICH ET D. VIGNER

CEA-CEN SAC, IRDI/DESICP/DPC/SCM, UA 331 du CNRS, 91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France

M.-R. LEE

Laboratoire de Chimie Minérale, Université Pierre et Marie Curie, Tour 54-2^{ème} étage,
4 Place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

ET J.-P. SILVESTRE ET NGUYEN QUY DAO*

Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Minérales, UA 441 du CNRS, Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 28 juillet 1987, accepté le 27 janvier 1988)

Abstract. [Rb{C(CH₃)(OH)(P₂O₆H₃)}].2H₂O, $M_r = 326.52$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 6.627(5)$, $b = 7.592(5)$, $c = 11.066(3)$ Å, $\alpha = 79.82(4)$, $\beta = 80.69(4)$, $\gamma = 71.24(5)^\circ$, $V = 516(5)$ Å³, $Z = 2$, $D_m = 2.090$, $D_x = 2.103$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 5.00$ mm⁻¹, $F(000) = 324$, room temperature, $R = 0.030$ for 1491 independent reflections. Each Rb is seven-coordinated. It is bound to one tridentate, one bidentate and two monodentate ligands. This arrangement is a layer structure parallel to the *ab* plane where the diphosphonate ions are linked together by a very strong and symmetric hydrogen bond O(4)···O(5) = 2.415 Å. These layers are connected by a chain of two water molecules which act as both hydrogen-bond donors and acceptors.

Introduction. Le complexe RbCH₃C(OH)(PO₃H₂)-(PO₃H).2H₂O s'obtient sous forme de monocristaux incolores prismatiques par décomposition du carbonate de rubidium dans une solution aqueuse à 30% d'acide hydroxyéthylidiphosphonique (HEDP) avec le rapport moléculaire HEDP:Rb₂CO₃ = 2 suivie d'une évaporation lente de la solution à température ambiante.

* Auteur pour correspondance.

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

Partie expérimentale. Densité expérimentale évaluée par flottaison dans un mélange diiodométhane/phtalate d'éthyle; cristal de dimensions 0,650 × 0,350 × 0,400 mm; intensités collectées sur diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4 équipé d'un monochromateur en graphite, paramètres de la maille affinés par moindres carrés en utilisant 25 réflexions dans le domaine $16 \leq 2\theta \leq 24^\circ$; $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$; $-7 \leq h \leq 7$, $-9 \leq k \leq 9$, $0 \leq l \leq 13$; correction de Lorentz et de polarisation; correction empirique d'absorption à partir de mesures azimutales (North, Phillips & Mathews, 1968), valeur extrême de l'absorption: 0,719; trois réflexions de contrôle d'intensité testées toutes les heures: correction linéaire de la décroissance de 0,26% par heure; 1977 réflexions mesurées, dont 1899 indépendantes et 1491

† Etude intégrée dans une 'Action de Recherche Coordonnée' pluridisciplinaire soutenue par le PIRSEM - CNRS et l'AFME portant sur la synthèse et la mise au point de nouveaux extractants hydroxydiphosphonés à hautes performances.

telles que $I > 3\sigma(I)$; facteurs de diffusion des atomes neutres issus des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) et corrigés des effets de la dispersion anormale pour l'atome de rubidium ($f' = -1,044$ et $f'' = 2,973$); atome de rubidium localisé à l'aide de la fonction de Patterson, les autres atomes par synthèses de Fourier-différence successives, suivies d'affinements basés sur F et utilisant la matrice totale; atomes d'hydrogène positionnés sur la dernière synthèse de Fourier-différence et affinés; coefficients d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes autres que ceux d'hydrogène; $R = 0,030$; $wR = 0,036$ ($w = 1$); $S = 0,92$; fluctuations de densité électronique sur la dernière carte de Fourier-différence inférieures à $0,6 \text{ e } \text{Å}^{-3}$; coefficient d'extinction g égal à $1,369 \times 10^{-5}$; programme Enraf-Nonius *Structure Determination Package* (Frenz, 1983); ordinateur PDP 11/23 Plus.

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope et équivalents sont donnés dans le Tableau 1.* Le Tableau 2 comporte les valeurs des distances interatomiques ainsi que celles des principaux angles de liaison.

Les atomes de Rb, en coordinence 7, sont au centre d'une bipyramide pentagonale très déformée (Fig. 1). Le plan de base est défini par les atomes d'oxygène O(7^{iv}), O(4^v), O(4ⁱⁱ), O(5ⁱⁱ) et O(1^{iv}) qui s'écartent du plan moyen respectivement de 0,51 (3), -0,44 (2), 0,33 (2), -0,13 (1) et -0,27 (3) Å. Le cation central forme avec les atomes d'oxygène apicaux O(6ⁱⁱⁱ) et O(1ⁱⁱ) un angle de 127, 4° et se situe à -0,056 (1) Å du plan moyen.

Il y a quatre molécules HEDP reliées à chaque atome de Rb: deux par une liaison monodentée, une par une liaison bidentée et une par une liaison tridentée. Inversement, chaque HEDP est relié à quatre Rb.

Les atomes de Rb et les molécules HEDP forment par enchaînements bidimensionnels des couches de plan moyen ab liées entre elles par des liaisons hydrogène au moyen de ponts à deux molécules d'eau.

Les huit liaisons hydrogène sont toutes intermoléculaires. Six d'entre elles, réunissant les couches de plan moyen ab interviennent entre molécules d'eau ou entre une molécule d'eau et un ion hydroxyéthylidiphosphonate avec des distances O...O comprises entre 2,547 et 2,927 Å. Les deux autres sont situées dans les couches: l'une réalise un enchaînement des coordinats HEDP dans la direction [100] selon O(3)-H(3)...O(6), l'autre, selon O(4)...H(45)...O(5), réalise un pontage

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique équivalents*

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B/B_{eq}(\text{Å}^2)$
Rb	0,23549 (8)	0,22988 (7)	0,06721 (6)	3,33 (1)
P(1)	0,3626 (2)	0,5344 (1)	0,7530 (1)	1,67 (2)
P(2)	0,7762 (2)	0,2687 (2)	0,8498 (1)	1,73 (2)
O(1)	0,4625 (4)	0,1625 (4)	0,8064 (3)	2,11 (6)
O(2)	0,4529 (5)	0,6842 (4)	0,6845 (3)	2,59 (7)
O(3)	0,1839 (4)	0,5156 (4)	0,6829 (3)	2,40 (7)
O(4)	0,2631 (5)	0,5589 (4)	0,8860 (3)	2,53 (7)
O(5)	0,6774 (5)	0,2426 (4)	0,9839 (3)	2,64 (7)
O(6)	0,8739 (4)	0,4251 (4)	0,8185 (3)	2,41 (7)
O(7)	0,9384 (5)	0,0742 (4)	0,8282 (3)	2,73 (8)
O(8)	0,2481 (5)	1,0478 (4)	0,6561 (3)	2,48 (7)
O(9)	0,1904 (5)	1,2142 (5)	0,4236 (4)	4,6 (1)
C(1)	0,5672 (6)	0,3048 (5)	0,7524 (4)	1,61 (8)
C(2)	0,6645 (7)	0,2763 (6)	0,6190 (4)	2,4 (1)
H(1)	0,413 (7)	0,126 (7)	0,748 (5)	5 (1)
H(3)	0,087 (8)	0,457 (7)	0,748 (5)	5 (1)
H(7)	0,039 (7)	0,083 (6)	0,777 (5)	5 (1)
H(21)	0,249 (7)	0,640 (6)	0,420 (4)	3 (1)
H(22)	0,231 (7)	0,857 (6)	0,379 (4)	3 (1)
H(23)	0,444 (8)	0,676 (7)	0,438 (5)	4 (1)
H(45)	0,291 (8)	0,667 (7)	0,944 (5)	5 (1)
H(81)	0,230 (8)	0,119 (7)	0,580 (5)	4 (1)
H(82)	0,306 (7)	0,922 (7)	0,649 (5)	4 (1)
H(91)	0,076 (7)	0,295 (7)	0,413 (5)	4 (1)
H(92)	0,250 (8)	0,286 (7)	0,383 (5)	4 (1)

Tableau 2. *Distances (Å) et angles de liaison (°) avec leurs écarts-type*

Polyèdre RbO ₇								
Rb-O(1 ⁱⁱ)	3,230 (2)	Rb-O(1 ⁱⁱ)	3,078 (3)					
Rb-O(7 ^{iv})	2,887 (3)	Rb-O(4 ⁱⁱ)	2,949 (3)					
Rb-O(4 ^v)	3,176 (3)	Rb-O(5 ⁱⁱ)	2,952 (3)					
Rb-O(6 ⁱⁱⁱ)	2,939 (3)							
Groupement diphosphonate								
P(1)-O(2)	1,487 (3)	P(1)-C(1)-P(2)	114,1 (2)					
P(1)-O(3)	1,571 (4)	C(1)-P(1)-O(2)	110,2 (2)					
P(1)-O(4)	1,530 (3)	C(1)-P(1)-O(3)	103,7 (2)					
P(2)-O(5)	1,528 (3)	C(1)-P(1)-O(4)	108,9 (2)					
P(2)-O(6)	1,492 (3)	O(2)-P(1)-O(3)	110,3 (2)					
P(2)-O(7)	1,554 (3)	O(3)-P(1)-O(4)	106,7 (2)					
C(1)-P(1)	1,832 (3)	O(4)-P(1)-O(2)	116,3 (2)					
C(1)-P(2)	1,815 (5)	C(1)-P(2)-O(5)	107,3 (2)					
C(1)-O(1)	1,458 (5)	C(1)-P(2)-O(6)	110,5 (2)					
		C(1)-P(2)-O(7)	105,4 (2)					
		O(5)-P(2)-O(6)	114,6 (2)					
		O(6)-P(2)-O(7)	113,3 (2)					
		O(5)-P(2)-O(7)	105,1 (2)					
Liaisons hydrogène								
		Distances (Å)	Angles (°)					
<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>BC</i>	<i>BD</i>	<i>CD</i>	<i>BCD</i>
P(1)-O(4)...	H(45)...	O(5)-P(2)	1,20 (6)	2,415 (5)	1,22 (6)	171 (4)		
P(1)-O(3)-H(3)...	O(6)-P(2)	1,02 (5)	2,548 (4)	1,57 (5)	158 (4)			
O(9)-H(92)...	O(2)-P(1)	0,81 (5)	2,747 (5)	2,06 (5)	143 (4)			
O(9)-H(91)...	O(3)-P(1)	0,82 (4)	2,927 (4)	2,15 (4)	159 (5)			
P(2)-O(7)-H(7)...	O(8)	0,81 (5)	2,547 (4)	1,75 (5)	165 (6)			
C(1)-O(1)-H(1)...	O(8)	0,89 (6)	2,760 (5)	1,89 (6)	165 (5)			
O(8)-H(81)...	O(9)	0,92 (5)	2,687 (5)	1,78 (5)	168 (5)			
O(8)-H(82)...	O(2)-P(1)	0,92 (5)	2,642 (4)	1,76 (4)	159 (5)			

Code de symétrie: (i) x, y, z ; (ii) $x, y, z-1$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iv) $1-x, -y, 1-z$; (v) $-x, 1-y, 1-z$.

entre deux molécules HEDP équivalentes réunies par deux liaisons de cette nature et où l'atome d'hydrogène est à mi-distance des atomes d'oxygène (Fig. 2).

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et une liste complète des distances interatomiques et des angles de liaison ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44736: 20 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.

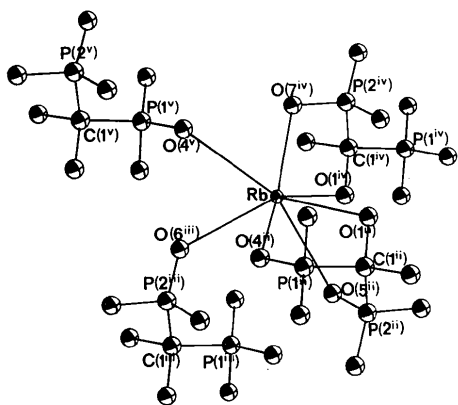


Fig. 1. ORTEP (Johnson, 1976). Environnement de l'atome de rubidium.

L'étude de la conformation des molécules HEDP montre que les groupes PO₃ sont en position éclipsée avec un écart maximal de 14°. La longueur des liaisons P—O est influencée par la nature des interactions entre l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène voisin: deux liaisons longues (1,571 et 1,554 Å) aboutissent à un groupement hydroxyle; deux liaisons de longueur moyenne (1,530 et 1,528 Å) sont impliquées dans une liaison symétrique par pont hydrogène; deux liaisons courtes (1,487 et 1,492 Å) où l'atome d'oxygène est accepteur de liaisons hydrogène. D'après les longueurs des liaisons P—O et les positions déterminées pour les atomes d'hydrogène, chaque groupe phosphonate conserve un proton et partage le deuxième proton H(45)

Acta Cryst. (1988). C44, 992–994

catena-Triaqua-μ-[1,3,5-benzenetricarboxylato(2-)]-copper(II)

BY R. PECH AND J. PICKARDT*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12, Federal Republic of Germany

(Received 10 December 1987; accepted 10 March 1988)

Abstract. [Cu(C₉H₄O₆)(H₂O)₃]_n, M_r = 325.73, monoclinic, P2₁/n, a = 8.570 (1), b = 18.855 (1), c = 6.845 (3) Å, β = 92.87 (2)°, V = 1104.7 Å³, Z = 4, D_m = 2.0, D_x = 1.96 g cm⁻³, Mo Kα, λ = 0.71069 Å, μ = 21.00 cm⁻¹, F(000) = 660, T = 293 K, R = 0.030, wR = 0.027 [w = 1/σ²(F_o)] for 1625 reflexions with |F_o| > 2σ(|F_o|). Only two of the three carboxylic groups of the acid act as ligands to Cu atoms, bridging them to give polymeric chains. The Cu atoms show a

distorted pyramidal coordination geometry involving the two carboxylic O atoms and three water molecules.

Introduction. The present work is part of structural studies on copper complexes with polybasic benzenecarboxylic acids containing three or more carboxyl groups. Up to now only the structure of a complex of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid has been reported (Usabaliyev, Shnulin & Mamedov, 1982). On the other hand a number of structures of copper complexes with *o*-phthalic acid have been published. Here a variety of

* To whom correspondence should be addressed.

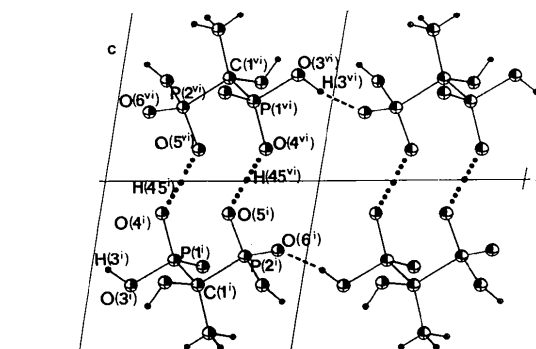


Fig. 2. ORTEP (Johnson, 1976). Liaisons hydrogène entre molécules HEDP. Projection partielle selon l'axe *y*. Code de symétrie: (i) *x, y, z*; (vi) $1-x, 1-y, -z$.

avec un groupe phosphonate d'un coordinat HEDP voisin, conférant ainsi à l'acide hydroxyéthylidiphosphonique la possibilité de se comporter comme un monoacide.

Références

- FRENZ, B. A. (1983). *Enraf-Nonius, Structure Determination Package; SDP Users Guide*, version du 6 janvier 1983. College Station, Texas 77840, EU, et Enraf-Nonius, Delft, Pays-Bas.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B et 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1976). ORTEPII. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* A24, 351–359.