

## Structure du Dihydrogène Hydroxy-1 Ethanedi(phosphonate)-1,1 de Plomb Monohydrate

PAR J.-P. SILVESTRE, N. EL MESSBAHI, R. ROCHDAOUI ET NGUYEN QUY DAO\*

Laboratoire de Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, URA D0441 du CNRS, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92295 Châtenay-Malabry CEDEX, France

M.-R. LEE

Laboratoire de Cristallogénie du Solide, Université Pierre et Marie Curie, Tour 54-2ème étage, 4 Place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

ET A. NEUMAN

Laboratoire de Chimie Structurale Biomoléculaire, Université de Paris Nord, 74 rue Marcel Cachin, 93012 Bobigny CEDEX, France

(Reçu le 19 mai 1989, accepté le 4 novembre 1989)

**Abstract.**  $[\text{Pb}\{\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{HPO}_3)_2\}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 429.23$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 10.896$  (6),  $b = 8.297$  (5),  $c = 10.317$  (6) Å,  $\beta = 109.82$  (6)°,  $V = 877$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 3.16$ ,  $D_x = 3.249$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 18.8$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 784$ , room temperature,  $R = 0.036$  for 1791 independent reflections. Pb is sixfold coordinated to one bidentate and four monodentate ligands. The ligands are linked together by hydrogen bonds  $\text{O}(\text{C1}^i)\cdots\text{O}(1) = 2.725$  (8) Å to form chains which are hydrogen bonded through water molecules in layers parallel to the  $bc$  plane. These layers are alternatively interconnected by the lead cation and by water molecules which act as both hydrogen-bond donors and acceptors.

**Introduction.** Le complexe  $\text{PbCCH}_3(\text{OH})(\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$  s'obtient sous forme de monocristaux incolores prismatiques par décomposition du carbonate de plomb dans une solution aqueuse à 30% d'acide hydroxyéthylidenediphosphonique (HEDP) avec le rapport moléculaire  $\text{HEDP}:\text{PbCO}_3 = 1$ , suivie d'une évaporation lente à température ambiante.

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

**Partie expérimentale.** Densité expérimentale évaluée par flottation dans un mélange diiodométhane/

phtalate d'éthyle; cristal de dimensions  $0,625 \times 0,125 \times 0,075$  mm; intensités collectées sur diffractomètre à quatre cercles Philips PW1100 équipé d'un monochromateur en graphite; paramètres de la maille affinés par moindres carrés utilisant 25 raies dans le domaine  $10 \leq 2\theta \leq 19^\circ$ ;  $\theta_{\text{max}} = 27^\circ$ ;  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $-10 \leq k \leq 10$ ,  $0 \leq l \leq 13$ ; correction de Lorentz et de polarisation; correction empirique d'absorption à partir de mesures azimutales (Walker & Stuart, 1983), valeurs extrêmes de l'absorption: 0,737 et 1,425; trois réflexions (231, 123, 221) de contrôle d'intensité testées toutes les deux heures: correction linéaire de la décroissance de 0,25% par heure; 3861 réflexions mesurées dont 1925 indépendantes et 1791 telles que  $I > 2,5\sigma(I)$ ; 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'ion plomb ( $f' = -4,133$  et  $f'' = 10,102$ ); atome de plomb 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; certains atomes d'hydrogène positionnés à partir de la dernière synthèse de Fourier-différence; rattachement des autres d'après les longueurs des liaisons P—O et O $\cdots$ O; coefficients d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes autres que ceux d'hydrogène;  $R = 0,036$ ;  $wR = 0,027$  [ $w = 1/\sigma^2(F)$ ];  $S = 4,86$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 8,83$ ; fluctuations de densité électronique sur la dernière carte de Fourier-différence comprises entre 2,41 et  $-1,79$  e Å<sup>-3</sup>; programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976); ordinateur Bull, mini 6–92.

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique équivalents sont

\* Auteur pour correspondance.

† 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.

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

$$B_{eq} = (8\pi^2/3)(U_{11} + U_{22} + U_{33} + 2U_{13}\cos\beta)$$

	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Pb	0,95281 (3)	0,86719 (3)	0,23930 (3)	1,10 (4)
P(1)	0,8191 (2)	0,1830 (2)	0,4061 (2)	1,1 (2)
P(2)	0,7856 (2)	0,5492 (2)	0,3546 (2)	1,1 (2)
O(1)	0,8476 (5)	0,1914 (6)	0,5595 (5)	1,6 (5)
O(2)	0,9341 (5)	0,1815 (6)	0,3564 (6)	1,5 (7)
O(3)	0,7398 (6)	0,0270 (6)	0,3433 (6)	2,0 (8)
O(4)	0,7991 (5)	0,6097 (6)	0,4957 (5)	1,9 (7)
O(5)	0,9066 (5)	0,5488 (6)	0,3140 (6)	1,6 (7)
O(6)	0,6801 (6)	0,6616 (6)	0,2510 (6)	1,8 (7)
O(Cl)	0,6585 (6)	0,3244 (6)	0,1769 (5)	1,7 (7)
O(W)	0,6135 (6)	0,8493 (6)	0,4790 (6)	1,8 (7)
C(1)	0,7087 (7)	0,3488 (8)	0,3248 (7)	1,2 (8)
C(2)	0,5920 (8)	0,3512 (10)	0,3748 (9)	1,9 (9)

Tableau 2. *Principales distances (Å) et principaux angles de liaison (°)*

Polyèdre $PbO_6$			
Pb—O(1)	2,493 (5)	Pb—O(4)	2,511 (5)
Pb—O(2)	2,910 (5)	Pb—O(5)	2,844 (5)
Pb—O(2 <sup>ii</sup> )	2,386 (5)	Pb—O(5 <sup>ii</sup> )	2,343 (5)
Groupement diphosphate			
P(1)—O(1)	1,507 (2)	C(1)—C(2)	1,524 (10)
P(1)—O(2)	1,506 (5)	C(1)—O(1)	2,715 (9)
P(1)—O(3)	1,570 (5)	C(1)—O(2)	2,743 (9)
P(2)—O(4)	1,499 (5)	C(1)—O(3)	2,690 (8)
P(2)—O(5)	1,513 (5)	C(1)—O(4)	2,754 (8)
P(2)—O(6)	1,581 (5)	C(1)—O(5)	2,753 (9)
P(1)—C(1)	1,833 (7)	C(1)—O(6)	2,692 (8)
P(2)—C(1)	1,840 (7)	C(2)—O(Cl)	2,396 (9)
C(1)—O(Cl)	1,450 (8)	P(1)—P(2)	3,085 (3)
O(1)—P(1)—O(2)	117,3 (3)	C(1)—P(2)—O(4)	110,7 (3)
O(1)—P(1)—O(3)	111,1 (3)	C(1)—P(2)—O(5)	110,0 (3)
O(2)—P(1)—O(3)	104,9 (3)	C(1)—P(2)—O(6)	103,6 (3)
O(4)—P(2)—O(5)	117,5 (3)	P(1)—C(1)—P(2)	114,2 (4)
O(4)—P(2)—O(6)	105,6 (3)	C(2)—C(1)—P(1)	110,4 (5)
O(5)—P(2)—O(6)	108,4 (3)	C(2)—C(1)—P(2)	108,4 (5)
C(1)—P(1)—O(1)	108,4 (3)	C(2)—C(1)—O(Cl)	107,3 (6)
C(1)—P(1)—O(2)	110,1 (3)	P(1)—C(1)—O(Cl)	109,4 (5)
C(1)—P(1)—O(3)	104,2 (3)	P(2)—C(1)—O(Cl)	106,9 (5)
Divers			
Pb—Pb <sup>i</sup>	4,262	O(Cl <sup>i</sup> )—O(1)	2,725 (8)
O(1)—O(2)	2,573 (7)	O(Cl)—O(3)	2,964 (8)
O(1)—O(3)	2,537 (8)	O(Cl)—O(6)	2,889 (7)
O(2)—O(3)	2,439 (8)	O(Cl)—O(W <sup>ii</sup> )	2,860 (8)
O(4)—O(5)	2,575 (7)	O(W)—O(3)	2,708 (8)
O(4)—O(6)	2,453 (8)	O(W)—O(4)	2,799 (8)
O(5)—O(6)	2,509 (8)	O(W)—O(6 <sup>iii</sup> )	2,652 (8)

Code de symétrie: x, y, z; (i) 1 - x, 1 - y, 1 - z; (ii) -x, 1/2 + y, 1/2 - z; (iii) x, 1/2 - y, 1/2 + z.

donnés dans le Tableau 1.\* Le Tableau 2 comporte les valeurs des principales distances interatomiques ainsi que celles des principaux angles de liaison.

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52606: 12 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Les atomes de Pb, en coordination six, sont au centre d'octaèdres irréguliers définis par les atomes d'oxygène O(1<sup>i</sup>), O(2), O(2<sup>ii</sup>), O(4<sup>iii</sup>), O(5) et O(5<sup>ii</sup>). Ces polyèdres sont associés entre eux par mise en commun d'une arête telle que O(5)—O(2<sup>ii</sup>) (Fig. 1). Il y a cinq anions HEDP<sup>2-</sup> reliés à chaque atome de plomb: quatre par une liaison monodentée et une par une liaison bidentée. Inversement, chaque HEDP est relié à cinq Pb.

Les ions HEDP<sup>2-</sup> forment par liaison hydrogène O(1)⋯H(OCl)—O(Cl) des enchaînements en zigzag

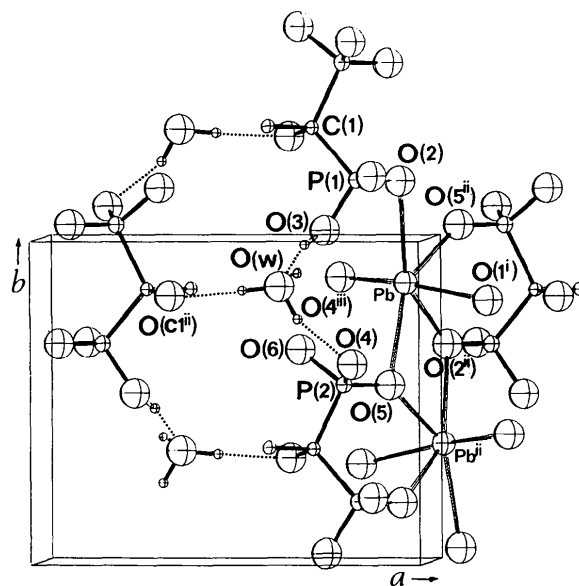


Fig. 1. Structure de  $[Pb\{C(CH_3)(OH)(P_2O_6H_2)\}].H_2O$ : projection dans le plan *ab*.

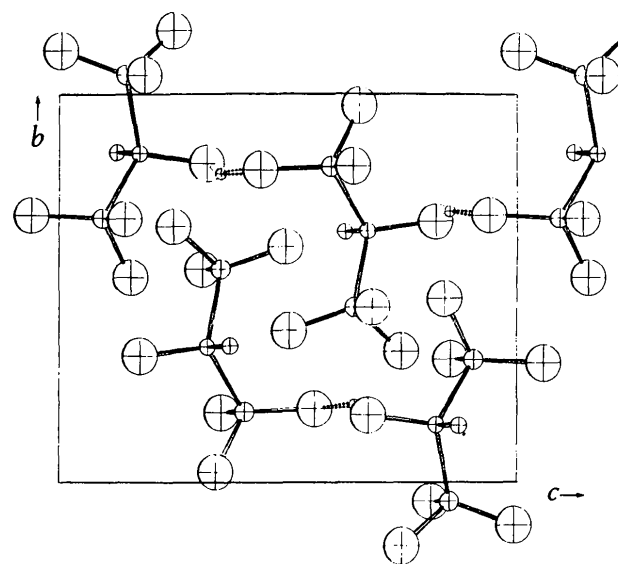


Fig. 2. Structure de  $[Pb\{C(CH_3)(OH)(P_2O_6H_2)\}].H_2O$ : projection dans le plan *bc*.

de direction moyenne parallèle à *c* (Fig. 2), lesquels sont reliés *via* les atomes d'oxygène O(3) et O(4) par les molécules d'eau pour former des couches de plan moyen parallèle à *bc* (Fig. 1). Ces couches sont alternativement reliées entre elles par ces mêmes molécules d'eau au moyen de liaisons hydrogène et par les atomes de plomb (Fig. 1).

Toutes les liaisons hydrogène sont intermoléculaires. La molécule d'eau joue un rôle très important dans la cohésion de la structure. Chacun de ses atomes d'hydrogène, H(1*W*) et H(2*W*), échange une liaison hydrogène assez lâche [O(*W*)...O(4) = 2,799 (8) Å et O(*W*)...O(Cl<sup>iii</sup>) = 2,860 (8) Å] avec respectivement O(4) et O(Cl<sup>iii</sup>), tandis que l'atome d'oxygène O(*W*), en coordination tétraédrique, échange deux liaisons hydrogène plus courtes [O(*W*)...O(3) = 2,708 (8) Å et O(*W*)...O(6<sup>iii</sup>) = 2,652 (8) Å] avec respectivement H(O3) et H(O6<sup>iii</sup>). La molécule d'eau est donc liée à quatre anions HEDP<sup>2-</sup> par liaison monodentée. Réciproquement chaque coordinat HEDP<sup>2-</sup> est relié à quatre molécules d'eau.

En définitive, cette structure est constituée de feuillet bidimensionnels parallèles au plan *bc* selon la séquence: ...—(HEDP)<sub>∞</sub>—(Pb)<sub>∞</sub>—(HEDP)<sub>∞</sub>—(H<sub>2</sub>O)<sub>∞</sub>—(HEDP)<sub>∞</sub>—(Pb)<sub>∞</sub>—...

La conformation des anions HEDP<sup>2-</sup> est telle que les groupes PO<sub>3</sub> sont en position éclipsée et qu'ils

admettent un pseudo plan de symétrie défini par C(1), C(2) et O(C1). Pour chaque PO<sub>3</sub> on relève deux liaisons P—O courtes [1,506 (5) et 1,507 (2) Å pour P(1); 1,499 (5) et 1,513 (5) Å pour P(2)] dont les atomes d'oxygène [O(1) et O(2), O(4) et O(5)] sont accepteurs de liaison hydrogène et (ou) entrent dans le polyèdre de coordination du plomb et une liaison longue [P(1)—O(3) = 1,570 (5) Å; P(2)—O(6) = 1,581 (5) Å] concernant les atomes d'oxygène de groupements hydroxyles. Il en résulte que chaque groupe phosphonate conserve un proton conférant dans le cas présent à l'acide hydroxyéthylidenediphosphonique un comportement de diacide, alors que dans le cas de la structure de [Rb{C(CH<sub>3</sub>)(OH)(P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)}]·2H<sub>2</sub>O (Charpin, Lance, Nierlich, Vigner, Lee, Silvestre et Nguyen Quy Dao, 1988) il avait été observé un comportement de monoacide.

#### Références

- CHARPIN, P., LANCE, M., NIERLICH, M., VIGNER, D., LEE, M.-R., SILVESTRE, J.-P. & NGUYEN QUY DAO (1988). *Acta Cryst.* C44, 990–992.
- 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.)
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination des structures cristallines. Univ. de Cambridge, Angleterre.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 158–166.

*Acta Cryst.* (1990). C46, 988–990

## Structure of μ-Iodo-bis[μ-tetraethyl diphosphonate(III)]-bis[tricarbonylmanganese(I)] Triiodide

BY V. RIERA AND J. M. RUBIO GONZÁLEZ

*Departamento de Química Organometálica, Universidad de Oviedo, 33071 Oviedo, Spain*

AND X. SOLANS

*Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona, Martí Franqués s/n, 08028 Barcelona, Spain*

(Received 13 April 1989; accepted 25 August 1989)

**Abstract.** [Mn<sub>2</sub>I(CO)<sub>6</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, *M<sub>r</sub>* = 1301.94, orthorhombic, *P*<sub>212121</sub>, *a* = 18.027 (4), *b* = 17.788 (4), *c* = 13.657 (3) Å, *V* = 4379 (2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.975 Mg m<sup>-3</sup>, Mo *K*α radiation (graphite monochromator, λ = 0.71073 Å), μ = 3.54 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 2488, *T* = 291 K, final *R* = 0.049 for 2613 observed reflections and 433 variables. The complex cation consists of two *fac*-Mn(CO)<sub>3</sub> moieties bridged by the I atom and by the two phosphite ligands to give an *A*-type structure. The Mn—I, Mn—C and

Mn—P distances are 2.688–2.678 (3), 1.79–1.92 (2) and 2.262–2.279 (6) Å respectively, and Mn—I—Mn is 114.4 (1)°.

**Introduction.** The determination of the structure of the present compound, whose preparation has already been described (Riera, Ruiz, Tiripicchio & Tiripicchio Camellini, 1986), was carried out to confirm the stereochemistry of the complex cation. The spectroscopic data, especially those from infrared