

One of the authors, VK, thanks the Council of Scientific and Industrial Research, CSIR, New Delhi, India, for the fellowship. The facilities offered at the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore, for *PLUTO* plots, are gratefully acknowledged.

#### References

- ALCOCK, N. W. (1972). *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1–58.  
 BODE, H., TUSCHE, K. J. & WAHRHAUSEN, H. F. (1962). *Z. Anal. Chem.* **190**, 48–60.  
 FABIANI, C., SPAGNA, R., VACIAGO, A. & ZAMBONELLI, L. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1499–1504.  
 GANESH, V., SESHASAYEE, M., CHIDAMBARAM, SP., ARAVAMUDAN, G., GOUBITZ, K. & SCHENK, H. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 1506–1509.  
 HUSEBYE, S. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 42–52.  
 HUSEBYE, S. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 2198–2210.  
 KUMAR, V., ARAVAMUDAN, G. & SESHASAYEE, M. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 674–676.  
 MOTHERWELL, W. D. S. (1978). *PLUTO*. Program for plotting molecular and crystal structures. Univ. of Cambridge, England.  
 ROUT, G. C., SESHASAYEE, M., RADHA, K. & ARAVAMUDAN, G. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 1021–1023.  
 SCHNABEL, W., DEUTEN, K. V. & KLAR, G. (1980). *Phosporus Sulfur*, **9**, 93–98.  
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.

*Acta Cryst.* (1990). **C46**, 2083–2086

## Structure du Trihydrogène Hydroxy-1 Ethanedi(phosphonate)-1,1 de Sodium Monohydrate

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

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

M.-R. LEE

*Laboratoire de Cristallographie du Solide, Université Pierre et Marie Curie, 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 21 août 1989, accepté le 9 février 1990)

**Abstract.**  $\text{Na}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_3)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 246.03$ , orthorhombic,  $Pcab$ ,  $a = 18.773$  (3),  $b = 11.834$  (4),  $c = 7.500$  (3) Å,  $V = 1666$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_x = 1.96$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Cu } K\alpha) = 1.5418$  Å,  $\mu = 5.278$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1008$ , room temperature. The structure was solved with the direct method and refined to  $R = 0.049$  for 917 independent reflections. The coordination about Na is nearly octahedral. Na is bound to one bidentate and one tridentate HEDP<sup>-</sup> ligand and one water molecule. Diphosphonate ions are linked together in double chains by very strong hydrogen bonds [ $\text{O}\cdots\text{O} = 2.426$  (5) and  $2.544$  (5) Å].

**Introduction.** 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.** Le complexe  $\text{Na}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_3)]\cdot\text{H}_2\text{O}$  est obtenu sous forme de monocristaux prismatiques incolores par évaporation lente à température ambiante d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et d'acide hydroxyéthylidenediphosphonique (HEDP) dans le rapport molaire  $\text{NaOH}:\text{HEDP} = 1$ .

Cristal sélectionné pour l'étude structurale de dimensions  $0,75 \times 0,30 \times 0,25$  mm. Intensités collectées sur un diffractomètre Philips PW 1100 équipé d'un monochromateur en graphite. Paramètres de la maille affinés par moindres carrés en utilisant 25

† 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.

\* Auteur pour correspondance.

réflexions dans le domaine  $28 < 2\theta < 42^\circ$ ; mesures effectuées dans un quadrant de sphère réciproque limitée par  $\theta_{\max} = 65^\circ$ ;  $-18 \leq h \leq 18$ ,  $0 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 7$ ; vitesse de balayage  $0,01^\circ \text{ s}^{-1}$ , corrections Lp et correction empirique d'absorption (Walker & Stuart, 1983), valeurs extrêmes de correction de l'absorption: 1,21 et 0,87; trois réflexions (323, 642, 920) de contrôle d'intensité et d'orientation testées toutes les deux heures; 2082 réflexions mesurées ( $R_{\text{int}} = 0,057$ ) dont 917 indépendantes et telles que  $I > 3\sigma(I)$ ; facteurs de diffusion atomique issus de *SHELX76* pour les atomes autres que le sodium et de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Tome IV, Tableaux 2.2.3 et 2.3.1) pour l'atome neutre de sodium corrigé des effets de la dispersion anormale ( $f' = 0,030$  et  $f'' = 0,025$ ).

Structure résolue par méthode directe avec *MULTAN78* (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978) pour tous les atomes autres que ceux d'hydrogène. Après une série d'affinements des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, le facteur de reliabilité converge vers 0,057. A ce stade, une synthèse de Fourier-différence fait apparaître des pics résiduels attribuables aux 9 atomes d'hydrogène du groupement formulaire. Ceux-ci sont introduits en positions bloquées dans une dernière série d'affinements conduisant à  $R = 0,047$ ,  $wR = 0,0413$ ,  $w = 45,23/\sigma^2(F)$ ,  $S = 3,38$  [pour  $w = 1/\sigma(F_o)^2$ ];  $(\Delta\sigma)_{\max} = 0,071$  [pour  $U_{11}$  de O(2)]; les fluctuations de densité électronique sur la dernière carte de Fourier-différence sont inférieures à  $0,35 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ; programme *SHELX* (Sheldrick, 1976); calculateur IBM 4381, programme *ORTEP* (Johnson, 1965) avec calculateur GOULD PN 9050.

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes et équivalents sont donnés dans le Tableau 1.\* Les distances et les angles principaux de liaison sont donnés dans le Tableau 2. Les atomes de Na, en coordinence six, ont un environnement octaédrique assez régulier. Les atomes d'oxygène O(1), O(4), O(2<sup>ii</sup>), et O(5<sup>ii</sup>) délimitant le plan de base s'écartent d'un plan moyen *bc* respectivement de  $-0,033$ ,  $0,000$ ,  $0,015$  et  $0,018 \text{ Å}$ . L'atome de sodium se situe à  $-0,007 \text{ Å}$  du plan moyen et forme un angle de  $158,4^\circ$  avec les atomes d'oxygène apicaux O(C1) et O(W).

Les octaèdres NaO<sub>6</sub> et les ions HEDP<sup>-</sup>, alternés, constituent des chaînes de direction [010]; chaque

\* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 53053: 9 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.

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

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

	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Na	0,3197 (1)	0,1136 (2)	0,7933 (3)	1,48 (5)
P(1)	0,3575 (1)	0,3475 (1)	0,5470 (2)	0,90 (3)
P(2)	0,3815 (1)	0,3591 (1)	0,9529 (2)	0,80 (3)
C(1)	0,4207 (3)	0,3281 (5)	0,7334 (6)	0,68 (10)
C(2)	0,4877 (3)	0,3985 (5)	0,7036 (7)	1,36 (10)
O(C1)	0,4349 (2)	0,2091 (3)	0,7423 (5)	1,08 (8)
O(1)	0,2942 (2)	0,2746 (4)	0,6027 (5)	1,57 (8)
O(2)	0,3420 (2)	0,4683 (3)	0,5109 (4)	1,40 (8)
O(3)	0,3931 (2)	0,2858 (3)	0,3878 (5)	1,65 (8)
O(4)	0,3269 (2)	0,2679 (3)	0,9898 (4)	1,16 (8)
O(5)	0,3452 (2)	0,4766 (3)	0,9283 (4)	1,40 (8)
O(6)	0,4386 (2)	0,3636 (3)	1,0929 (5)	1,40 (8)
O(W)	0,1908 (2)	0,0831 (3)	0,7859 (5)	1,50 (8)

Tableau 2. Distances (Å) et angles de liaison (°) avec leurs écarts types

Octaèdre NaO <sub>6</sub>			
Na—O(1)	2,430 (4)	Na—O(2 <sup>ii</sup> )	2,300 (4)
Na—O(4)	2,350 (4)	Na—O(5 <sup>ii</sup> )	2,371 (4)
Na—O(C1)	2,471 (4)	Na—O(W)	2,448 (4)
Groupement diphosphonate			
C(1)—O(C1)	1,435 (6)	P(1)—O(3)	1,551 (4)
C(1)—C(2)	1,524 (7)	C(1)—P(2)	1,841 (4)
C(1)—P(1)	1,848 (5)	P(2)—O(4)	1,514 (4)
P(1)—O(1)	1,527 (4)	P(2)—O(5)	1,559 (4)
P(1)—O(2)	1,483 (4)	P(2)—O(6)	1,501 (3)
O(3)—P(1)—O(1)	106,2 (2)	O(4)—P(2)—C(1)	107,0 (2)
O(3)—P(1)—O(2)	113,3 (2)	O(5)—P(2)—C(1)	104,3 (2)
O(1)—P(1)—O(2)	116,2 (2)	O(6)—P(2)—C(1)	110,3 (2)
O(1)—P(1)—C(1)	102,9 (2)	P(1)—C(1)—P(2)	113,3 (2)
O(2)—P(1)—C(1)	112,8 (3)	P(1)—C(1)—O(C1)	106,0 (4)
O(3)—P(1)—C(1)	104,3 (2)	P(2)—C(1)—O(C1)	103,2 (3)
O(6)—P(2)—O(4)	112,4 (2)	P(1)—C(1)—C(2)	110,6 (4)
O(6)—P(2)—O(5)	111,3 (2)	P(2)—C(1)—C(2)	110,6 (4)
O(4)—P(2)—O(5)	111,2 (2)		

#### Liaisons hydrogène

A	B	C	D	E	Distances (Å)			Angles (°)
					BC	BD	CD	BCD
	O(W)	H(1W)···O(2)	—P(1)		0,98	2,680 (5)	1,71	171
	O(W)	H(2W)···O(3)	—P(1)		1,06	2,979 (5)	2,08	140
P(2)	O(5)	H(O5)···O(W)			1,10	2,577 (5)	1,56	152
P(1)	O(3)	H(O3)···O(6)	—P(2)		1,10	2,544 (5)	1,55	147
P(2)	O(4)	H(O4)···O(1)	—P(1)		1,29	2,426 (5)	1,17	164
	O(C1)	H(OCl)···O(6)	—P(2)		1,02	2,764 (5)	1,76	170

atome de sodium partage respectivement une liaison bidentée et tridentée avec les deux coordinats adjacents. Toutes les chaînes équivalentes dans une translation *c* sont reliées par des ponts hydrogène grâce à la molécule d'eau agissant comme donneur et comme accepteur de liaison hydrogène H(O5), et à l'hydrogène H(O3) [O(3)—H(O3)···O(6) = 2,544 (5) Å] (Fig. 1).

Les plans *bc* s'associent deux à deux au moyen de liaisons hydrogène très courtes [O(1)—H(O1)···O(4) = 2,426 (5) Å]. Les molécules d'eau renforcent la cohésion interne des feuillets, l'atome d'oxygène de l'eau participant au polyèdre de coordination d'un atome de sodium du plan voisin (Fig. 2). Les atomes

d'hydrogène H(O3) et H(O4) assemblent ainsi les anions HEDP<sup>-</sup> en doubles chaînons parallèles à l'axe *z*.

La cohésion inter-feuillets est assurée par des ponts d'hydrogène mettant en jeu l'hydrogène du groupement COH et l'oxygène d'un phosphore situé dans le feuillet voisin (Fig. 1).

Perpendiculairement à l'axe *y*, la maille comporte deux enchaînements parallèles et bidimensionnels constitués uniquement des coordinats HEDP<sup>-</sup>.

L'ion HEDP<sup>-</sup> en projection selon l'axe P(1)⋯P(2) a une conformation éclipsée, quoique les atomes O(3) et O(6) s'écartent de 40°. Les torsions angulaires autour des atomes P(1) et P(2) par rapport au plan P(1)—C(1)—P(2) minimisent les répulsions entre les deux atomes d'oxygène et les atomes équivalents qui

interviennent dans le pontage entre les coordinats [O(3)⋯H(O3)⋯O(6<sup>ii</sup>)] (Fig. 1).

HEDP agit comme un monoacide dans la formation de ce complexe. D'après les longueurs des liaisons P—O et la présence des atomes H(O3) et H(O5), on peut identifier sur chaque atome de phosphore un groupement hydroxyle et un oxygène proche compatible avec une double liaison. Sur la dernière carte de Fourier-différence, l'atome d'hydrogène H(O1) est localisé entre les atomes d'oxygène O(4) et O(1) [H(O1)—O(1) = 1,17 Å, H(O1)⋯O(4) = 1,29 Å]. A l'examen de ces distances et à celles des liaisons P—O impliquées, H(O1) est vraisemblablement lié à O(1).

Alors que le complexe disodé de l'acide HEDP était connu et sa structure cristalline établie (Barnett & Strickland, 1979), le nouveau complexe que nous avons obtenu est monosodé de même que RbC(CH<sub>3</sub>)(OH)(P<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).2H<sub>2</sub>O dont la structure a été résolue par diffraction des rayons X (Charpin, Lance, Nierlich, Vigner, Lee, Silvestre & Nguyen Quy Dao, 1988) puis tout récemment étudiée de manière très précise par diffraction des neutrons (Silvestre, Waksman-Bkouche, Heger & Nguyen Quy Dao, 1990). Malgré la force comparable des deux premières acidités fortes de HEDP (Carroll & Irani, 1967) il est donc tout à fait possible d'isoler à l'état cristallisé le sel monosodé. On remarque que le mode de coordination du sodium dans le complexe monosodé est unique et similaire à celui de l'un des deux types de sodium présents dans le complexe disodé: le cation métallique est lié par une liaison bidentée à un premier coordinaat HEDP<sup>-</sup> et par une liaison tridentée faisant intervenir l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle à un second coordinaat HEDP<sup>-</sup>. Dans les deux cas le polyèdre de coordination du sodium est complété par l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau. L'existence d'un second type de sodium dans le complexe disodé introduit une différence fondamentale par rapport à l'architecture de la structure cristalline du complexe monosodé: dans HEDPNa<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O on note l'existence d'un enchaînement alterné des polyèdres de sodium hexa et pentacoordinés par mise en commun d'une part d'une arête et d'autre part d'un sommet tandis que dans HEDPNa.H<sub>2</sub>O les polyèdres de coordination du sodium sont indépendants.

#### Références

- BARNETT, B. L. & STRICKLAND, L. C. (1979). *Acta Cryst.* B35, 1212–1214.  
 CARROLL, R. L. & IRANI, R. R. (1967). *Inorg. Chem.* 6(11), 1994–1998.  
 CHARPIN, P., LANCE, M., NIERLICH, M., VIGNER, D., LEE, M.-R., SILVESTRE, J.-P. & NGUYEN QUY DAO (1988). *Acta Cryst.* C44, 990–992.  
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.

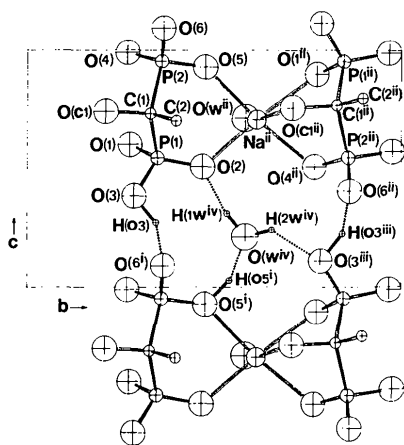


Fig. 1. Liaisons hydrogène et enchaînements NaO<sub>6</sub>-HEDP dans un plan moyen parallèle à *bc*. Projection partielle (ORTEP, Johnson, 1965). Code de symétrie: (i)  $x, y, -1 + z$ ; (ii)  $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (iii)  $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (iv)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$ .

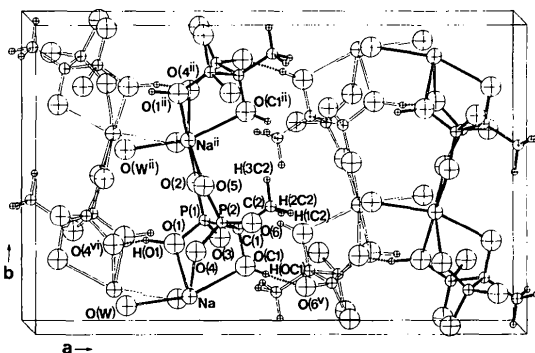


Fig. 2. Représentation axonométrique de la structure (ORTEP, Johnson, 1965). Les atomes d'hydrogène déjà représentés sur la Fig. 1 ne sont pas notés sur ce dessin. Les traits les plus sombres symbolisent les liaisons entre atomes de coordonnées  $z$  ou  $\frac{1}{2} - z$ ; les autres entre atomes de coordonnées  $1 - z$  ou  $-\frac{1}{2} + z$ . Code de symétrie: (ii)  $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$ ; (v)  $1 - x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ ; (vi)  $\frac{1}{2} - x, y, -\frac{1}{2} + z$ .

MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.

SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Cambridge, Angleterre.  
SILVESTRE, J.-P., WAKSMAN-BKOUICHE, I., HEGER, G. & NGUYEN QUY DAO. (1990). *New J. Chem.* **14**, 29–35.  
WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

*Acta Cryst.* (1990). **C46**, 2086–2088

## Structure of [( $\mu$ -H)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>( $\mu$ -COCH<sub>2</sub>Cl)]

BY JEANETTE A. KRAUSE, DAVID P. WORKMAN AND SHELDON G. SHORE

*Department of Chemistry, The Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA*

(Received 10 August 1989; accepted 20 February 1990)

**Abstract.** 1,1,1,1,2,2,2,3,3,3-Decacarbonyl-2,3- $\mu_2$ -chloromethoxycarbonyl-2,3- $\mu_2$ -hydrido-triosmium-(3 Os–Os), C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>ClO<sub>11</sub>Os<sub>3</sub>, *M<sub>r</sub>* = 929.20, monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*, *a* = 8.028 (1), *b* = 17.602 (4), *c* = 13.805 (3) Å,  $\beta$  = 104.88 (1)°, *V* = 1885.4 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 3.270 g cm<sup>-3</sup>, Mo *K* $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.710730 Å,  $\mu$  = 203.7 cm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1632, room temperature, *R* = 0.021 for 2620 reflections. The molecular structure of the title compound consists of an Os triangle, doubly bridged on one edge by a hydride and a halomethoxy ligand.

**Introduction.** The reaction of the osmium borylydyne carbonyl ( $\mu$ -H)<sub>3</sub>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -BCO) (Shore, Jan, Hsu & Hsu, 1983) with BCl<sub>3</sub> yields the cluster ( $\mu$ -H)<sub>3</sub>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -CBCl<sub>2</sub>) (Jan, Hsu, Workman & Shore, 1987) which contains a capping —CBCl<sub>2</sub> unit. The Os ketenylidene ( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu$ -CCO) (Sievert, Strickland, Shapley, Steinmetz & Geoffroy, 1982; Shapley, Strickland, St George, Churchill & Bueno, 1983) is both a structural and electronic (Barreto, Fehlner, Hsu, Jan & Shore, 1986) analog of the borylydyne carbonyl. It was of interest to develop the ketenylidene cluster chemistry based on the reactivity of the borylydyne carbonyl.

Here, we report the molecular structure of ( $\mu$ -H)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>( $\mu$ -COCH<sub>2</sub>Cl). This cluster is the result of the reaction of ( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ -CCO) with BCl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Experimental.** Light-yellow, rod-like, single crystals were obtained from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 258 K. For X-ray examination and data collection, a suitable crystal of approximate dimensions 0.35 × 0.25 × 0.20 mm was mounted in a glass capillary. Intensity data were collected on an Enraf–Nonius CAD-4 diffractometer with graphite-monochromated Mo *K* $\alpha$  radiation.

Unit-cell parameters were obtained by least-squares refinement of the angular settings from 25

reflections lying in a  $2\theta$  range of 24–30°. Intensity data were collected in the  $\omega$ – $\theta$  scan mode with  $4 \leq 2\theta \leq 50^\circ$  under the following conditions:  $0 \leq h \leq 9$ ,  $-20 \leq k \leq 20$ ,  $-16 \leq l \leq 16$ . Six standard reflections were measured every 3 h and showed 9.4% decay. Data were corrected for Lorentz–polarization effects, intensity decay (correction factors 1.00 minimum, 1.05 maximum) and absorption ( $\psi$  scans, transmission factors 44.91% minimum, 99.86% maximum). Averaging yielded 3308 independent reflections of which 2620 with  $I \geq 3\sigma(I)$  were used in the structure solution and refinement.

The structure was solved by a combination of the direct method *MULTAN11/82* (Main *et al.*, 1982) and the difference Fourier technique, and refined by full-matrix least squares. Full-matrix least-squares refinement minimizing  $w(|F_o| - |F_c|)^2$  [ $w = [\sigma(I)^2 + 0.03(I)^2]^{-1/2}$ ] was carried out by using anisotropic thermal parameters for the non-H atoms. H(11)

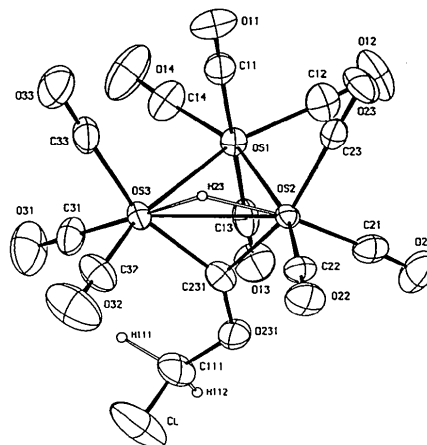


Fig. 1. ORTEP drawing of ( $\mu$ -H)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>( $\mu$ -COCH<sub>2</sub>Cl) showing 50% thermal-ellipsoid probability for the non-H atoms and atomic labelling scheme.