

Structure du Chlorure de Bis(propanediamine-1,3)platine(II)

PAR BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UFR de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes, 86034 Poitiers CEDEX, France

ET PATRICK TOFFOLI, PARVIZ KHODADAD ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 8 juillet 1986, accepté le 16 décembre 1986)

Abstract. $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$, $M_r = 414.2$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 10.017$ (2), $b = 9.815$ (1), $c = 25.776$ (4) Å, $V = 2534$ (1) Å³, $Z = 8$, $D_m = 2.15$ (3), $D_x = 2.171$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 11.58$ mm⁻¹, $F(000) = 1568$, $T = 294$ (1) K, $R = 0.025$ for 1883 independent reflections. The Pt atom exhibits a square-planar coordination. It is linked to two 1,3-propanediamine molecules. The structure can be regarded as constituted of layers of $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]^{2+}$ ions which alternate with double layers of Cl^- . These layers are parallel with the (001) face. The mean positions of the anions belong to the planes $z = 0$ and $z = \frac{1}{2}$ for $\text{Cl}(1)^-$ and $z = \pm \frac{1}{4}$ for $\text{Cl}(2)^-$. Numerous N—H...Cl hydrogen bonds take part in the cohesion of the structure.

Introduction. La détermination de la structure du chlorure de bis(propanediamine-1,3)platine(II) a été entreprise dans le cadre de la préparation et de l'étude des composés de coordination formés par les métaux de transition avec l'ammoniac et les amines aliphatiques (Viossat, Bénazeth, Khodadad & Rodier, 1984; Delafontaine, Khodadad, Toffoli & Rodier, 1985; Viossat, Rodier, Nguyen-Huy Dung & Guillard, 1986). Dans le cas du platine, l'objectif poursuivi est l'obtention de composés qui possèdent, comme le *cis*-diamminedichloroplatine(II) (Rosenberg, Van Camp, Troscio & Mansour, 1969), des propriétés antitumorales mais qui soient moins toxiques que ce dernier.

Le produit étudié a été préparé en ajoutant au *cis*-dichlorobis(diméthylsulfoxyde)platine(II), pris à l'état cristallisé, des quantités calculées de la solution aqueuse de propanediamine-1,3. Par évaporation de la solution ainsi obtenue, il se forme des cristaux incolores, de forme octaédrique, très solubles dans l'eau. La détermination par analyse chimique des teneurs en carbone, azote et hydrogène a donné des résultats en bon accord avec la formule indiquée ci-dessus.

Partie expérimentale. Masse volumique par flottaison. Cristal en forme d'octaèdre: $0,15 \times 0,20 \times 0,33$ mm.

Dimensions de la maille déterminées sur monocristal, avec 25 réflexions telles que $6,64 \leq \theta \leq 17,93^\circ$. Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4. $0,039 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0,661$ Å⁻¹; $0 \leq h \leq 13$, $0 \leq k \leq 12$ et $0 \leq l \leq 34$. Mode de balayage: $\omega/2\theta$; domaine de balayage: $0,80 + 0,35\text{tg}\theta$. Réflexions de contrôle: 312, 027 et 0,0,12. $\sigma(I)/I_{\text{moyen}}$ (contrôle): 0,0022. Diminution de I au cours des mesures: 0,5%. 3050 réflexions indépendantes mesurées, 1167 réflexions inobservées [$I \leq 3\sigma(I)$]. Corrections d'absorption (Coppens, Leiserowitz & Rabinovich, 1965); valeurs maximale et minimale du coefficient de transmission 0,236 et 0,185. Programme MULTAN11/82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982). H: coordonnées calculées. Affinement sur F . Facteurs de diffusion des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de f' et de f'' . Programme d'affinement à matrice entière. Paramètres affinés: x , y , z et β_{ij} de Pt, Cl, N et C. $R = 0,025$, $wR = 0,031$, $w = 1/\sigma^2(F)$, $S = 1,20$. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,01$. $|\Delta\rho|_{\text{max}} = 1,0$ (2) e Å⁻³. Programmes de calcul: système SDP (B. A. Frenz & Associates, Inc., 1982), BP7C (Ito & Sugawara, 1983). Fig. 1: programme ORTEP (Johnson, 1965). Ordinateur: PDP 11/44.*

Discussion. Les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes équivalents sont rassemblés dans le Tableau 1, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons dans le Tableau 2. La structure est constituée d'anions Cl^- et de cations $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]^{2+}$. La Fig. 1 représente une vue en perspective du cation et indique les numéros attribués aux atomes qu'il contient.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances C—Cl, des liaisons hydrogène N—H...Cl et des équations des plans moyens et des distances des atomes à ces plans ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43655: 19 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 relatives, facteurs de température isotropes équivalents et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\gamma + \beta_{13}accos\beta + \beta_{23}bccos\alpha).$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{Å}^2)$
Pt	0,48557 (2)	0,16903 (2)	0,37397 (1)	1,705 (4)
Cl(1)	0,5845 (2)	0,2268 (2)	0,53412 (8)	3,45 (4)
Cl(2)	0,5870 (2)	0,2804 (2)	0,21878 (8)	3,44 (4)
N(1)	0,3948 (6)	0,2920 (6)	0,3203 (2)	2,2 (1)
C(2)	0,3976 (8)	0,4393 (7)	0,3298 (3)	2,9 (1)
C(3)	0,3321 (7)	0,4798 (7)	0,3807 (3)	3,2 (1)
C(4)	0,4041 (8)	0,4299 (8)	0,4291 (3)	3,0 (1)
N(5)	0,3993 (6)	0,2784 (6)	0,4331 (2)	2,2 (1)
N(6)	0,5674 (6)	0,0590 (6)	0,3142 (2)	2,5 (1)
C(7)	0,7044 (8)	0,0020 (9)	0,3213 (3)	3,3 (2)
C(8)	0,7120 (8)	-0,0893 (8)	0,3684 (3)	3,5 (2)
C(9)	0,7060 (8)	-0,0119 (8)	0,4187 (3)	3,1 (1)
N(10)	0,5714 (6)	0,0442 (6)	0,4290 (2)	2,5 (1)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles valentiels (°) et écarts-type

Pt—N(1)	2,050 (6)	C(3)—C(4)	1,52 (1)
Pt—N(5)	2,054 (6)	C(4)—N(5)	1,49 (1)
Pt—N(6)	2,053 (6)	N(6)—C(7)	1,49 (1)
Pt—N(10)	2,062 (6)	C(7)—C(8)	1,51 (1)
N(1)—C(2)	1,467 (9)	C(8)—C(9)	1,50 (1)
C(2)—C(3)	1,52 (1)	C(9)—N(10)	1,48 (1)
N(1)—Pt—N(5)	90,4 (2)	C(2)—C(3)—C(4)	114,8 (6)
N(1)—Pt—N(6)	88,8 (2)	C(3)—C(4)—N(5)	111,3 (6)
N(1)—Pt—N(10)	178,3 (2)	Pt—N(5)—C(4)	117,1 (4)
N(5)—Pt—N(6)	178,7 (2)	Pt—N(6)—C(7)	118,1 (4)
N(5)—Pt—N(10)	88,6 (2)	N(6)—C(7)—C(8)	111,6 (6)
N(6)—Pt—N(10)	92,2 (2)	C(7)—C(8)—C(9)	113,0 (7)
Pt—N(1)—C(2)	117,3 (4)	C(8)—C(9)—N(10)	112,3 (6)
N(1)—C(2)—C(3)	113,2 (6)	Pt—N(10)—C(9)	118,4 (4)

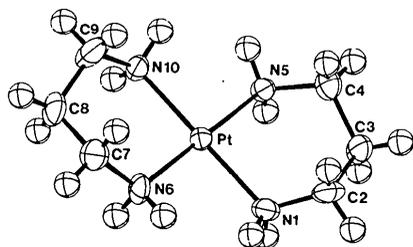


Fig. 1. Vue en perspective du cation $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]^{2+}$ et numérotation de ses atomes.

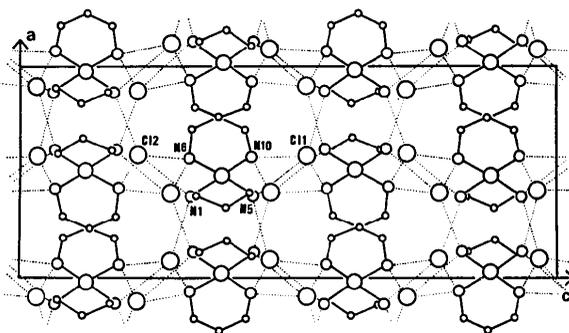


Fig. 2. Projection de la structure sur la face (010), numérotation des atomes de chlore et représentation des liaisons hydrogène.

L'atome de platine est lié aux quatre atomes d'azote de deux molécules de propanediamine-1,3 (Fig. 1). Le quadrilatère N(1)N(5)N(10)N(6) entourant l'atome métallique est plan et diffère peu d'un carré. Les distances de chacun de ses sommets au plan moyen calculé avec les quatre atomes d'azote [plan P(1)] sont du domaine des incertitudes. Ses côtés vont de 2,871 (8) à 2,965 (8) Å et les angles formés par trois sommets consécutifs de 89,4 (2) à 90,5 (2)°. Tous les autres atomes présents dans le cation sont en dehors du plan P(1) et du même côté de ce plan. Toutefois, l'atome de platine en est éloigné seulement de 0,022 (1) Å. Les distances des atomes de carbone à P(1) sont comprises entre 0,309 (8) et 0,933 (8) Å. Le plan P(2), défini par C(3), Pt et C(8), est sensiblement plan de symétrie pour le cation. En effet, les distances à P(2) des atomes qui se correspondent à travers ce plan diffèrent de moins de 0,02 Å. Les plans moyens définis par N(1), C(2), C(4) et N(5) [plan P(3)] et par N(6), C(7), C(9) et N(10) [plan P(4)] et les plans C(2)C(3)C(4) [plan P(5)] et C(7)C(8)C(9) [plan P(6)] forment avec P(1) des dièdres qui ont les valeurs suivantes: P(1)P(3) 38,4 (3)°, P(1)P(4) 30,8 (3)°, P(1)P(5) 20,2 (7)° et P(1)P(6) 32,2 (7)°. Le cation $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]^{2+}$ n'est donc pas très éloigné de la symétrie *mm* comme le suggère la Fig. 1.

Les distances Pt—N ont pour longueurs extrêmes 2,050 (6) et 2,062 (6) Å [moyenne: 2,055 (3) Å]. Elles sont comparables aux distances Pt—N rencontrées dans le *cis*-dichloro(diméthylsulfoxyde)(picoline-2)-platine(II) (Melanson & Rochon, 1977) [2,06 (1) Å] ou dans le *cis*-dichloro(éthylènediamine)platine(II) (Iball, MacDougall & Scrimgeour, 1975) [2,08 (3) Å].

Les longueurs des quatre liaisons N—C sont comprises entre 1,467 (9) et 1,49 (1) Å et celles des quatre liaisons C—C entre 1,50 (1) et 1,52 (1) Å. Les premières admettent pour longueur moyenne 1,482 (5) Å et les secondes 1,512 (5) Å, c'est-à-dire des valeurs non significativement différentes de celles rencontrées pour leurs homologues respectives dans le chlorure de chloro(diéthylènetriamine)platine(II), le nitrate de (diéthylènetriamine)nitratoplatine(II) (Britten, Lock & Pratt, 1982) ou le chlorure de propanediammonium-1,3 (Brisson & Brisse, 1981).

La Fig. 2 montre que la structure peut être considérée comme formée de couches de cations séparées par des doubles couches d'anions. Toutes ces couches sont parallèles à la face (001). Les doubles couches d'ions Cl(1)⁻ ont pour positions moyennes les plans $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$ et celles formées par les ions Cl(2)⁻ les plans $z = \pm \frac{1}{4}$.

Chaque atome d'azote participe à la réalisation de deux liaisons hydrogène N—H...Cl. Ainsi, N(1) est lié à Cl(2) et à Cl(2ⁱ) [(i): $-\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$], N(5) à Cl(1) et à Cl(1ⁱⁱ) [(ii): $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$], N(6) à Cl(2) et à Cl(2ⁱⁱⁱ) [(iii): $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$] et N(10) à Cl(1) et à Cl(1^{iv}) [(iv): $1 - x, -y, 1 - z$]. Ces liaisons sont représentées sur

la Fig. 2. Leurs longueurs vont de 3,227 (6) à 3,287 (6) Å et les angles N—H...Cl de 153 à 178°.

Références

- B. A. FRENZ & ASSOCIATES, INC. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, et Enraf-Nonius, Delft.
- BRISSON, J. & BRISSE, F. (1981). *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **12**, 39–43.
- BRITTEN, J. F., LOCK, C. J. L. & PRATT, W. M. C. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2148–2155.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035–1038.
- DELAFONTAINE, J.-M., KHODADAD, P., TOFFOLI, P. & RODIER, N. (1985). *Acta Cryst.* **C41**, 702–703.
- IBALL, J., MACDOUGALL, M. & SCRIMGEOUR, S. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1672–1674.

- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B (p. 99) et 2.3.1 (p. 149). Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- ITO, T. & SUGAWARA, Y. (1983). *BP7C Best-Plane Program*, 3ème version. The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MELANSON, R. & ROCHON, F. D. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3571–3573.
- ROSENBERG, B., VAN CAMP, L., TROSCO, J. E. & MANSOUR, V. H. (1969). *Nature (London)*, **222**, 385–386.
- VIOSSAT, B., BÉNAZETH, S., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1340–1342.
- VIOSSAT, B., RODIER, N., NGUYEN-HUY DUNG & GUILLARD, O. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 659–662.

Acta Cryst. (1987). **C43**, 857–860

Un Complexe à Deux Loges Entre Deux Cations Sodium et un Anthracénophane Formant un Double Ether Couronne

PAR GÉRARD GUINAND ET PIERRE MARSAU

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, UA 144, Université de Bordeaux I, 33405 Talence CEDEX, France

ET HENRI BOUAS-LAURENT, ALAIN CASTELLAN, JEAN-PIERRE DESVERGNE ET MICHEL LAMOTTE

Laboratoire de Chimie Organique, Photophysique et Photochimie Moléculaire, CNRS, UA 348, Université de Bordeaux I, 33405 Talence CEDEX, France

(Reçu le 9 juin 1986, accepté le 8 décembre 1986)

Abstract. AA55/Na⁺: 1,4,7,10,13,28,31,34,37,40-decaoxal[13.13](9,10)anthracenophane-sodium perchlorate 1/2 complex, C₄₄H₄₈O₁₀·2NaClO₄, M_r = 981·8, orthorhombic, *Pbca*, *a* = 16·805 (4), *b* = 13·22 (3), *c* = 20·708 (5) Å, *V* = 4600·1 Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1·42 g cm⁻³, Cu Kα, λ = 1·5405 Å, μ = 22 cm⁻¹, *F*(000) = 2048, *T* = 293 K, *R* = 0·052, *wR* = 0·062 for 951 reflections. The molecule is centrosymmetric and the anthracene rings are stacked within the molecule. There are two Na⁺ cations complexed to each molecule of the ligand. Each Na⁺ cation is surrounded by seven O atoms, five of them lying in a plane.

Introduction. Les macrocycles bisanthracéniques formés par les enchaînements polyéthylèneoxydes présentent des propriétés photochimiques et photophysiques sensibles à l'environnement et en particulier à la présence de cations (Bouas-Laurent, Castellan, Daney, Desvergne, Guinand, Marsau & Riffaud, 1986). C'est ainsi, par exemple, que les spectres d'absorption électronique et de fluorescence de leurs solutions fluides

(con. ≈ 10⁻⁶ M) peuvent être modifiés de façon spécifique en présence de cations; les cations complexés par la séquence polyéthylénique induisent alors des modifications conformationnelles importantes de la molécule, associées à des orientations et interactions intramoléculaires différentes entre les chromophores.

