

## References

- Abbassioun, M. S., Chaloner, P. A. & Hitchcock, P. B. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 902–904, 1111–1113.
- Abbassioun, M. S., Chaloner, P. A., Hitchcock, P. B. & Koziarowski, J. M. (1991). *Acta Cryst.* **C47**, 437–439.
- Abbassioun, M. S., Hitchcock, P. B. & Chaloner, P. A. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 331–333.
- Avent, A. G., Bedford, R. B. & Chaloner, P. A. (1992). Unpublished results.
- Bedford, R. B., Chaloner, P. A. & Hitchcock, P. B. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 1461–1463.
- Chaloner, P. A., Hitchcock, P. B. & Reisinger, M. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 735–737.
- Chen, S. J. & Dunbar, K. R. (1990). *Inorg. Chem.* **29**, 588–590.
- Chen, S. J. & Dunbar, K. R. (1991). *Inorg. Chem.* **30**, 2018–2023.
- Crabtree, R. H. (1979). *Acc. Chem. Res.* **12**, 331–338.
- Crabtree, R. H. & Moorehouse, S. M. (1986). *Inorg. Synth.* **24**, 173–176.
- Dunbar, K. R., Haefner, S. C. & Burzynski, D. J. (1990). *Organometallics*, **9**, 1347–1349.
- Dunbar, K. R., Haefner, S. C. & Pence, L. E. (1989). *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5504–5506.
- Dunbar, K. R., Haefner, S. C. & Quillevéré, A. (1990). *Polyhedron*, **9**, 1695–1702.
- Fair, C. K. (1990). *MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- Haefner, S. C., Dunbar, K. R. & Bender, C. (1991). *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9540–9553.
- Wada, M. & Higashizaki, S. (1984). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 482–483.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 358–362

### Structure du Bis(tétraéthylammonium) Tétrachlorocuprate(II) Hémihydrate, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>].0,5H<sub>2</sub>O

A. MAHOUI, J. LAPASSET ET J. MORET

GDPC (URA CNRS 233),  
Université Montpellier II, Place E. Bataillon,  
cc 026, 34095 Montpellier CEDEX 5, France

(Reçu le 8 octobre 1992, accepté le 9 juillet 1993)

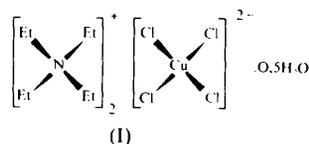
#### Abstract

The cell of the title compound, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>].0.5H<sub>2</sub>O, contains disordered tetraethylammonium ions in a 'swastika' configuration and two non-equivalent CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions. One CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion is linked to a water molecule and forms a rigid group having approximate square-based-pyramidal geometry. This group is disordered around a fourfold axis.

#### Commentaire

De nombreux travaux sur les transitions de phases dans les solides font référence à des composés de la famille A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> où A est un cation, B un métal et X un halogène. En particulier, les composés contenant un tétraméthylammonium [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> ou un tétraméthylphosphonium [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]<sup>+</sup> (notés respectivement TMA et TMP par la suite), comportent des séquences de phase qui présentent des propriétés physiques intéressantes {ferroélectricité, ferroélasticité, transitions commensurable-incommensurable: [(CD<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>] (Asahi, Hasebe & Gesi, 1988; Hasebe, Asahi, Tanisaki & Gesi, 1988); (TMA)<sub>2</sub>[FeCl<sub>4</sub>] (Ruiz-Larrea, Lopez-Echarri & Tello, 1988); (TMA)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>] (Le Bihan, Averty, Hilczer & Szczepanska, 1989); (TMA)<sub>2</sub>[BCl<sub>4</sub>], B = Mn, Fe et Cu (Gesi, 1989); [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Z]<sub>2</sub>[BX<sub>4</sub>], Z = P, As et Sb, B = Co, Cu et Zn, X = Cl, Br et I (Pressprich, Bond & Willet, 1991); [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]<sub>2</sub>[CuBr<sub>4</sub>] (Saint Grégoire, Almairac, Astito, Lapasset & Moret, 1991)}. Par contre, la série de composés semblables où A est un tétraéthylammonium [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sup>+</sup> (noté TEA dans la suite) a suscité moins d'études structurales, bien que ces composés présentent des séquences de transitions de phase aussi riches que dans les (TMA)<sub>2</sub>[BX<sub>4</sub>]. Par exemple, les composés (TEA)<sub>2</sub>[BCl<sub>4</sub>] et (TEA)<sub>2</sub>[BBr<sub>4</sub>], où B = Co, Mn, Cu, Zn et Cd, présentent de nombreuses transitions dans le domaine de température 77–300 K (Uehara, Iimura, Shimizu, Morita, Yoshifuji, Tsuchiya, Imai, Uemori, Nakagawa & Kyuno, 1984; De, Ghosh & Ray Chaudhuri, 1986; Ghosh, De & Chaudhuri, 1986; Wolhuis, Huiskamp, De Jongh & Carlin, 1986; Kahrizi & Steinitz, 1989, 1990).

Les quelques études structurales effectuées sur ces composés montrent que la majorité des (TEA)<sub>2</sub>[BX<sub>4</sub>] ont, à la température ambiante, un groupe d'espace commun P4<sub>2</sub>/nmc, des paramètres de valeurs semblables (Tableau 1), et possèdent des organisations isomorphes. Ces structures sont constituées d'anions BX<sub>4</sub><sup>2-</sup>, de géométrie pseudo-tétraédrique, et de cations TEA désordonnés. Le (TEA)<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>], par son groupe d'espace différent (P4/n) ainsi que par la valeur de ses paramètres, constitue une exception dans cette série de composés (Tableau 1). La raison de cette anomalie a pu être trouvée dès la cristallisation. Nous avons montré que le produit étudié, identique à celui cité dans la littérature, comportait en réalité une demi molécule d'eau par groupement formulaire. Cette étude concerne donc le composé [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>].0,5H<sub>2</sub>O (I).



La structure du  $(\text{TEA})_2[\text{CuCl}_4] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  consiste en un ensemble discret d'anions  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ,  $[\text{CuCl}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  et de cations  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$  parmi lesquels, seuls les  $\text{CuCl}_4^{2-}$  ne sont pas désordonnés. L'arrangement de ces ions correspond à un empilement, suivant la direction  $c$ , de plans contenant les cations  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$  (côtes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$ ), les anions  $\text{CuCl}_4^{2-}$  (côte zéro) et les groupements  $[\text{CuCl}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (côte  $\frac{1}{2}$ ); chaque anion est au centre d'un parallélépipède rectangle dont les sommets sont occupés par des groupes  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$  (Fig. 1).

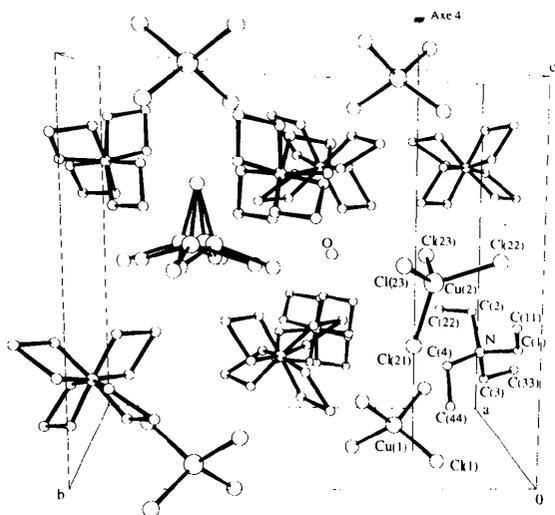


Fig. 1. Vue en perspective suivant  $a$  de la structure. Nous n'avons représenté qu'une seule position du  $[\text{CuCl}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  désordonné (motif de base), autour de l'axe 4 à  $x = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{1}{4}$ . Les pointillés correspondent aux liaisons hydrogène entre l'oxygène et les atomes Cl(23). De même, seule la configuration la plus lourde  $[0,733(6)]$  du TEA du motif de base a été représentée. Les atomes d'hydrogène ne figurent pas sur cette vue. Tracé ORTEPII (Johnson, 1976; adaptation au Macintosh par André & Michalowich, 1991). Les atomes sont représentés par des sphères de rayons arbitraires.

Dans le  $(\text{TEA})_2[\text{NiCl}_4]$  (Stucky, Folkers & Kistenmacher, 1967) et le  $(\text{TEA})_2[\text{NiBr}_4]$  (Cain, 1971), chaque groupement éthyle du  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$  possède deux positions statistiques équivalentes, symétriques par rapport à un plan passant par l'azote, et telles que les carbones  $\beta$  correspondant à chaque position sont proches de ce plan et se trouvent sur des sites voisins ou confondus. Dans notre étude il apparaît également un désordre des éthyloxydes autour de cet atome. Chaque carbone  $\alpha$  occupe deux positions statistiques qui ne sont plus équivalentes: taux d'occupation de 0,733(6) pour l'une [sites  $C(i)$ ], taux complémentaire de 0,267(6) pour l'autre [sites  $C(i')$ ]. Les carbones  $\beta$  correspondants, comme dans les deux composés précédemment cités, se trouvent sur des positions très proches qui n'ont pu être dis-

tingués. Des désordres de ce type (carbones  $\alpha$  de groupements éthyloxydes liés à des azotes) se rencontrent également dans  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{HgCl}_4]$  (Ben Salah, Daoud, Constant, Jaud & Galy, 1983),  $\beta$ - $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{MnCl}_4]$  (Depmeier & Heger, 1978) et  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{CdCl}_4]$  (Chapuis, 1977).

Les TEA adoptent généralement deux configurations stables (Wolthuis *et al.*, 1986); la première *trans* est telle qu'il existe deux plans de symétrie perpendiculaires contenant chacun l'azote et les carbones de deux éthyloxydes; on observe cette configuration dans le  $(\text{TEA})[\text{AuCl}_2]$  (Helgesson & Jagner, 1987) et le  $(\text{TEA})\text{Br}$ -succinimide (Powell & Wait, 1958). Dans la seconde configuration stable, de type 'swastika', observée dans le  $(\text{TEA})_2[\text{NiCl}_4]$  (Stucky *et al.*, 1967), le  $(\text{TEA})_2[\text{NiBr}_4]$  (Cain, 1971) et le  $(\text{TEA})[\text{AuI}_2]$  (Helgesson & Jagner, 1987), que l'on retrouve ici (Fig. 1), ces plans de symétrie n'existent pas.

Les distances N—C et C—C et les angles de liaison autour de l'azote et des carbones  $\alpha$  sont conformes à ce que l'on observe habituellement dans ce type de groupement (Tableau 3).

Dans le  $[\text{CuCl}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , la molécule d'eau et l'ion  $\text{CuCl}_4^{2-}$  forment un ensemble rigide (Fig. 1). Ce groupement possède la géométrie d'une pyramide dont la base tétragonale est constituée de trois chlores et d'un oxygène, tandis que le sommet correspond au chlore Cl(21). La droite qui joint Cl(21) au centre de la base tétragonale (axe de la pyramide) est confondu avec un axe 4 de la structure. Il existe quatre positions statistiques de la pyramide autour de l'axe 4; le cuivre situé à 0,623(4) Å de cet axe est désordonné (Fig. 1). On observe des distances Cu—Cl comprises entre 2,183(6) et 2,309(8) Å et des angles Cl—Cu—Cl entre 97,9(3) et 132,1(3)°.

Les atomes Cu(1) sont en position spéciale sur les axes  $\bar{4}$ . Les  $\text{CuCl}_4^{2-}$  correspondants possèdent la forme d'un tétraèdre aplati suivant l'axe 4 [distances Cu—Cl de 2,230(4) Å, angles Cl—Cu—Cl de 120,5(2) et 104,2(1)°].

Dans les deux anions, la moyenne  $\theta$  des angles Cl—Cu—Cl les plus grands, est égale à 120,5 et 128,9° pour  $\text{CuCl}_4^{2-}$  et  $[\text{CuCl}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , respectivement. Ces valeurs placent ces anions au début de la liste établie par Halvorson, Patterson & Willet (1990) dans laquelle l'ensemble des composés contenant le groupement  $\text{CuCl}_4^{2-}$  sont classés en fonction de  $\theta$ , de la géométrie tétraédrique parfaite à la conformation plan carré.

Les taux d'occupation des deux conformations du TEA, 0,733(6) et 0,267(6), proches de 0,75 et 0,25, pourraient laisser penser qu'il existe une corrélation entre les désordres du TEA et du  $[\text{CuCl}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ . Le calcul des distances Cl...H et Cl...h, où H et h sont les hydrogènes correspondants aux deux conformations [0,733(6) et 0,267(6)] du TEA, n'a pas permis de confirmer cette hypothèse.

Le diagramme de poudre du composé déshydraté a montré l'existence d'une forme anhydre cristalline différente. L'étude de cette forme (transitions de phase et structures) est en cours.

Après le dépôt de cet article, une étude structurale du même composé a été publiée par Kawata, Aoyama & Ohba (1993). Cette structure a été présentée comme étant celle du composé anhydre [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[CuCl<sub>4</sub>]. La détérioration du cristal notée par les auteurs, attribuée à l'action des rayons X, peut s'expliquer par une déshydratation.

## Partie expérimentale

Les cristaux ont été obtenus par refroidissement lent d'une solution d'éthanol hydraté contenant un mélange stoechiométrique de CuCl<sub>2</sub> et de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>.Cl<sup>-</sup> hydraté (Merck).

### Données cristallines

2[N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][CuCl<sub>4</sub>].0,5H<sub>2</sub>O

*M<sub>r</sub>* = 474,89

Tétragonal

*P*4/*n* (origine à  $\bar{1}$  sur *n*)

*a* = 14,02 (3) Å

*c* = 12,47 (3) Å

*V* = 2451 (16) Å<sup>3</sup>

*Z* = 4

*D<sub>x</sub>* = 1,29 Mg m<sup>-3</sup>

*D<sub>m</sub>* = 1,28 Mg m<sup>-3</sup>

*D<sub>m</sub>* mesurée par flottaison dans toluène-chloroforme

Cu radiation

$\lambda$  = 1,5418 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 20 réflexions

$\theta$  = 31–51°

$\mu$  = 5,180 mm<sup>-1</sup>

*T* = 297 K

Prisme

0,43 × 0,26 × 0,18 mm

Orange

### Collection des données

Diffraction Enraf-Nonius  
CAD-3

Balayage  $\theta$ -2 $\theta$

Correction d'absorption:  
intégration

*T<sub>min</sub>* = 0,27, *T<sub>max</sub>* = 0,47

3051 réflexions mesurées

1673 réflexions

indépendantes

1397 réflexions observées

[*F<sub>o</sub>* > 4 $\sigma$ (*F<sub>o</sub>*)]

*R<sub>int</sub>* = 0,019

$\theta_{\max}$  = 65°

*h* = 0 → 16

*k* = 0 → 16

*l* = 0 → 14

3 réflexions de référence

mesurées toutes les 60

réflexions

variation d'intensité:

non significative

### Affinement

Affinement basé sur les *F*

*R* = 0,0573

*wR* = 0,0595

*S* = 1,689

1397 réflexions

143 paramètres

$w = 1/[\sigma^2(F) + 0,000637F^2]$

( $\Delta/\sigma$ )<sub>max</sub> = 0,01

$\Delta\rho_{\max}$  = 0,38 e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\min}$  = -0,45 e Å<sup>-3</sup>

Facteurs de diffusion de

*International Tables for*

*X-ray Crystallography*

(1974, Tome IV) (Cu) et

Cromer & Mann (1968)

(C, N, O, Cl et H)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å<sup>2</sup>)

$$B_{eq} = \frac{8\pi^2}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B<sub>eq</sub></i>
Cu(1)	3/4	1/4	0	2,55 (3)
Cl(1)	0,6599 (1)	0,1453 (1)	-0,0887 (1)	4,59 (5)
Cu(2)	0,2336 (3)	0,2087 (2)	0,4805 (2)	3,4 (1)
Cl(21)	1/4	1/4	0,3127 (2)	5,12 (9)
Cl(22)	0,1974 (6)	0,0636 (4)	0,5393 (7)	4,5 (2)
Cl(23)	0,3912 (3)	0,2112 (4)	0,5342 (5)	5,4 (2)
O	0,1974 (6)	0,0636 (4)	0,5393 (7)	4,5 (2)
N	0,5487 (2)	0,0553 (2)	0,2502 (3)	2,9 (1)
C(1)	0,4849 (5)	-0,0310 (5)	0,2674 (6)	4,0 (3)
C(2)	0,6003 (5)	0,0713 (5)	0,3593 (5)	3,5 (2)
C(3)	0,6208 (6)	0,0336 (6)	0,1623 (6)	4,4 (3)
C(4)	0,4940 (5)	0,1432 (5)	0,2216 (6)	3,8 (3)
C(1')	0,4726 (10)	0,0685 (10)	0,3350 (13)	4,0 (3)†
C(2')	0,6188 (11)	0,1376 (10)	0,2494 (11)	4,0 (3)†
C(3')	0,5905 (10)	-0,0442 (8)	0,2465 (15)	4,0 (3)†
C(4')	0,5003 (13)	0,0574 (11)	0,1392 (10)	4,4 (4)†
C(11)	0,4005 (4)	-0,0123 (4)	0,3407 (5)	4,8 (2)
C(22)	0,6759 (4)	0,1442 (5)	0,3539 (6)	5,6 (3)
C(33)	0,6816 (4)	-0,0537 (4)	0,1793 (5)	5,6 (3)
C(44)	0,4359 (4)	0,1398 (5)	0,1190 (5)	5,2 (2)

† Agitations thermiques isotropes pour ces atomes. Facteurs d'occupation de 0,733 (6) et 0,267 (6) pour les C(i) et C(i'), respectivement.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) de liaison

Cu(1)—Cl(1)	2,230 (4)	N—C(4')	1,54 (2)
Cu(2)—Cl(21)	2,183 (6)	C(1)—C(11)	1,52 (1)
Cu(2)—Cl(22)	2,221 (8)	C(2)—C(22)	1,47 (1)
Cu(2)—Cl(23)	2,309 (8)	C(3)—C(33)	1,51 (1)
Cu(2)—Cl(23')	2,184 (8)	C(4)—C(44)	1,52 (1)
N—C(1)	1,520 (8)	C(1')—C(11)	1,52 (2)
N—C(2)	1,557 (8)	C(2')—C(22)	1,53 (2)
N—C(3)	1,522 (8)	C(3')—C(33)	1,53 (3)
N—C(4)	1,495 (8)	C(4')—C(44)	1,49 (2)
N—C(1')	1,51 (2)	O...Cl(23)	3,42 (1)
N—C(2')	1,52 (2)	O...Cl(23')	3,39 (1)
N—C(3')	1,51 (1)		
Cl(1)—Cu(1)—Cl(1 <sup>ii</sup> )	120,5 (2)	N—C(3')—C(33)	114,8 (9)
Cl(1)—Cu(1)—Cl(1 <sup>iii</sup> )	104,2 (1)	N—C(4')—C(44)	115,7 (10)
Cl(2)—Cu(2)—Cl(22)	125,7 (3)	C(1)—N—C(2)	105,4 (4)
Cl(21)—Cu(2)—Cl(23)	100,0 (2)	C(1)—N—C(3)	109,5 (5)
Cl(21)—Cu(2)—Cl(23')	104,0 (2)	C(1)—N—C(4)	112,8 (4)
Cl(22)—Cu(2)—Cl(23)	97,9 (3)	C(2)—N—C(3)	110,5 (4)
Cl(22)—Cu(2)—Cl(23')	100,8 (3)	C(2)—N—C(4)	109,2 (4)
Cl(23)—Cu(2)—Cl(23')	132,1 (3)	C(3)—N—C(4)	109,5 (5)
Cl(23)—O—Cl(23')	74,2 (2)	C(1')—N—C(2')	111,6 (8)
N—C(1)—C(11)	114,0 (5)	C(1')—N—C(3')	114,0 (8)
N—C(2)—C(22)	113,2 (5)	C(1')—N—C(4')	108,3 (9)
N—C(3)—C(33)	115,9 (6)	C(2')—N—C(3')	116,8 (8)
N—C(4)—C(44)	116,8 (6)	C(2')—N—C(4')	105,4 (8)
N—C(1')—C(11)	114,2 (10)	C(3')—N—C(4')	99,2 (9)
N—C(2')—C(22)	112,3 (9)		

Codes de symétrie: (i)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$ ; (ii)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$ ; (iii)  $\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, -z$ .

Table 3. Paramètres cristallins (Å) et groupes d'espace de composés de type (TEA)<sub>2</sub>MX<sub>4</sub>

	<i>a</i>	<i>c</i>	Groupe	Référence
(TEA) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	9,00 (2)	14,97 (3)	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>nmc</i>	(i)
(TEA) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ]	9,05 (1)	15,01 (2)	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>nmc</i>	(i)
(TEA) <sub>2</sub> [NiBr <sub>4</sub> ]	9,015 (2)	15,942 (4)	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>nmc</i>	(ii)
(TEA) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ]	9,019 (8)	14,95 (2)	<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>nmc</i>	(iii)
(TEA) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	14,05	12,45	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	(iv)
(TEA) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]	14,32 (3)	12,70 (2)	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	(v)
(TEA) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ]. $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	14,02 (3)	12,47 (3)	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	(vi)

Références: (i) Stucky, Folkers & Kistenmacher (1967); (ii) Cain (1971); (iii) Lamotte-Brasseur & Vermeire (1975); (iv) Lamotte-Brasseur (1972); (v) Bencini, Benelli & Gatteschi (1980); (vi) ce travail.

La dégradation des cristaux lorsqu'on les chauffe dans de l'air sec à 313 K a été attribuée à une déshydratation. Cette hypothèse a été confirmée par une étude pondérale qui a montré la présence d'une demi molécule d'eau par groupement formulaire.

L'étude d'un cristal de forme quadratique sur chambre de Weissenberg a permis de trouver une valeur approchée des paramètres et de déterminer deux groupes d'espace possibles,  $P4/n$  et  $P4/nmm$  ( $I_{hkl} = I_{khl}$ ). Après collection des intensités [2401 réflexions mesurées, nombre réduit à 1367 réflexions uniques telles que  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ], nous n'avons pu déterminer la structure du composé dans aucun des deux groupes possibles.

Cet insuccès a été attribué au fait que le cristal devait certainement être composé de domaines de symétrie  $P4/n$  dont la juxtaposition aboutit à l'établissement d'une symétrie macroscopique  $P4/nmm$ . De nouvelles synthèses effectuées en faisant varier les conditions de cristallisation (température et vitesse de refroidissement) ont permis d'obtenir des cristaux monodomaine (sur chambre de Weissenberg, pour certaines réflexions  $I_{hkl} \ll I_{khl}$ ). Les cristaux étudiés ont été recouverts d'un vernis nitrocellulosique pour éviter la déshydratation.

La position, sur un axe  $\bar{4}$ , d'un premier  $\text{CuCl}_4^{2-}$  ordonné a été obtenue par déconvolution de la fonction de Patterson. Une synthèse de Fourier pondérée calculée à partir de ces atomes a révélé les positions du second cuivre, en position désordonnée à 0,6 Å environ d'un axe 4, et de deux chlores liés à ce cuivre; l'un, Cl(21), situé sur la même axe et l'autre, Cl(23), désordonné, en position générale (Fig. 1). Une série différence a permis ensuite de localiser un autre chlore, Cl(22), sur un site statistique proche de Cl(23), l'azote et les carbones  $\beta$  du tétraéthylammonium. Une dernière série différence a révélé la position des carbones  $\alpha$  qui apparaissent chacun sur deux sites statistiques différents. Par contre, il n'a pas été possible de localiser l'oxygène de l'eau.

Les deux positions statistiques des carbones  $\alpha$  [sites  $C(i)$  et  $C(i')$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) avec des taux d'occupation complémentaires par rapport à l'unité] correspondent à deux conformations différentes du  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  dans lesquelles l'azote reste fixe et les carbones  $\beta$  [ $C(ii)$ ,  $ii = 1, 2, 3, 4$ ] retrouvent la même position. L'affinement a montré que les sites  $C(i')$  (taux d'occupation faible  $\approx 0,27$ ), très légers par rapport aux cuivres et aux chlores, ont des positions imprécises. Par suite, nous avons imposé des distances  $\text{N}-\text{C}(i')$  et  $\text{C}(i')-\text{C}(ii)$  semblables à celles observées en moyenne dans la configuration la plus lourde (1,52 Å avec une variabilité de 0,011 Å).

Les programmes utilisés ont été *SHELXS86* (Sheldrick, 1985) et *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Les atomes d'hydrogène ont été placés en position théorique (distance  $\text{C}-\text{H} = 1,08$  Å) avec le taux d'occupation correspondant à chaque conformation. Nous avons pris des agitations thermiques anisotropes pour les atomes Cu, Cl, N,  $C(i)$  et  $C(ii)$ , isotropes pour les  $C(i')$ , isotrope commun pour les hydrogènes liées aux carbones  $\alpha$  et isotrope commun pour les hydrogènes liées aux carbones  $\beta$ . Les coordonnées  $x$  et  $y$  de Cu(2), fortement corrélées (coefficient  $> 93\%$ ), ont été affinées alternativement. Valeurs de  $f'$  et  $f''$  pour les corrections des anomalies de dispersion de Cromer & Liberman (1970).

En fin d'affinement, nous n'avons pu trouver un pic distinct correspondant à l'oxygène de l'eau. Une situation de ce type ne peut être observée que si cet atome est désordonné et occupe les mêmes sites qu'un autre atome également désordonné. On remarque que les distances  $\text{Cl}(22) \cdots \text{Cl}(23)$  [3,39 (1) et 3,42 (1) Å à ce stade de l'affinement] sont peu différentes de celles observées pour des ponts hydrogènes  $\text{O} \cdots \text{Cl}$  dans des situations semblables [par exemple, 3,142 (3) et 3,190 (3) Å pour un com-

posé contenant un tétraèdre  $\text{CuCl}_4^{2-}$  de géométrie voisine et une molécule d'eau (Buser & Watt, 1979)]. De plus, l'agitation thermique anormalement faible de Cl(22), par rapport aux autres chlores liés à Cu(2) [à ce stade  $B_{\text{eq}} = 5,2, 3,35$  et  $4,7$  Å<sup>2</sup> pour Cl(21), Cl(22) et Cl(23), respectivement], laisse penser que cet atome représente en réalité deux atomes différents occupant statistiquement la même site. Cette hypothèse a été confirmée en considérant le taux d'occupation du chlore Cl(22) comme un paramètre variable (0,25 au départ). Trois cycles d'affinement conduisent à la valeur 0,371 (5) qui correspond exactement à un site occupé avec la même probabilité par un chlore (17 électrons) et un oxygène (8 électrons), soit 0,368.

Nous avons repris l'affinement dans les mêmes conditions que précédemment, avec l'atome d'oxygène placé sur le même site que Cl(22) (mêmes paramètres pour ces deux atomes indiscernables). L'abaissement du facteur  $R$  de la valeur 0,0616 à 0,0573 confirme à nouveau notre hypothèse. Il n'est pas possible, à cause du désordre, de localiser les hydrogènes de la molécule d'eau.

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71551: 15 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. [Référence de CIF: DU1030]

## Références

- André, D. & Michalowich, A. (1991). *MACORTEP*. Laboratoire de Physicochimie Structurale, UFR de Sciences et Technologie, France.
- Asahi, T., Hasebe, K. & Gesi, K. (1988). *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2860-2861.
- Bencini, A., Benelli, C. & Gatteschi, D. (1980). *Inorg. Chem.* **19**, 1632-1634.
- Ben Salah, A., Daoud, A., Constant, G., Jaud, J. & Galy, J. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 63-66.
- Buser, H. J. & Watt, W. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 91-95.
- Cain, E. (1971). PhD thèse, Univ. de Syracuse, EU.
- Chapuis, G. (1977). *Phys. Status Solidi A*, **43**, 203-212.
- Cromer, D. T. & Liberman, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891-1898.
- Cromer, D. T. & Mann, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321-324.
- De, G., Ghosh, A. & Ray Chaudhuri, N. (1986). *Thermochim. Acta*, **98**, 367-371.
- Depmeier, W. & Heger, G. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 1698-1700.
- Gesi, K. (1989). *Ferroelectrics*, **96**, 195-198.
- Ghosh, A., De, G. & Ray Chaudhuri, N. (1986). *Thermochim. Acta*, **108**, 97-103.
- Halvorson, K. E., Patterson, C. & Willet, R. D. (1990). *Acta Cryst.* **B46**, 508-519.
- Hasebe, K., Asahi, T., Tanisaki, S. & Gesi, K. (1988). *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1138-1139.
- Helgesson, G. & Jagner, S. (1987). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **41**, 556-561.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Kahrizi, M. & Steinitz, M. O. (1989). *Solid State Commun.* **70**, 599-603.
- Kahrizi, M. & Steinitz, M. O. (1990). *Solid State Commun.* **74**, 333-335.
- Kawata, T., Aoyama, T. & Ohba, S. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 137-139.

- Lamotte-Brasseur, J. (1972). *Bull. Soc. R. Sci. Liège*, **41**, 331–334.  
 Lamotte-Brasseur, J. & Vermeire, M. (1975). *Bull. Soc. R. Sci. Liège*, **42**, 583–585.  
 Le Bihan, R., Averty, D., Hilczer, B. & Szczepanska, L. (1989). *Ferroelectrics Lett.* **9**, 151–154.  
 Powell, H. M. & Wait, E. (1958). *J. Chem. Soc. A*, pp. 1866–1872.  
 Pressprich, M. R., Bond, M. R. & Willet, R. D. (1991). *Phys. Rev. B*, **43**, 13549–13558.  
 Ruiz-Larrea, I., Lopez-Echarri, A. & Tello, M. I. (1988). *Ferroelectrics*, **79**, 311–314.  
 Saint Grégoire, P., Almairac, R., Astito, A., Lapasset, J. & Moret, J. (1991). *Solid State Commun.* **50**, 451–455.  
 Sheldrick, G. M. (1976). *SHELX76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. de Cambridge, Angleterre.  
 Sheldrick, G. M. (1985). *SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Univ. de Göttingen, Allemagne.  
 Stucky, G. D., Folkers, J. B. & Kistenmacher, T. J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 1064–1070.  
 Uehara, A., Imura, A., Shimizu, K., Morita, S., Yoshifuji, A., Tsuchiya, R., Imai, H., Uemori, Y., Nakagawa, S. & Kyuno, E. (1984). *Thermochim. Acta*, **77**, 299–303.  
 Wolthius, A. J., Huiskamp, W. J., De Jongh, L. J. & Carlin, R. L. (1986). *Physica*, **142B**, 301–319.

*Acta Cryst.* (1994). **C50**, 362–364

## Sels de *S,S'*-(Alcane- $\alpha,\omega$ -diyle)bis(thiouronium). I. Structure du Tétrachlorocuprate(II) de *S,S'*-(Octane-1,8-diyle)bis(thiouronium)

B. VIOSSAT

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

NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Physique, Minérale  
 et Bioinorganique, Faculté de Pharmacie,  
 Université de Paris XI, Rue Jean-Baptiste Clément,  
 92296 Châtenay - Malabry CEDEX, France

J. C. LANCELOT

Laboratoire de Chimie Thérapeutique,  
 UFR de Pharmacie, Université de Caen,  
 1 Rue Vaubénard, 14032 Caen CEDEX, France

(Recu le 26 février 1993, accepté le 8 juillet 1993)

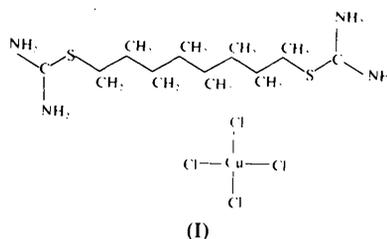
### Abstract

The structure of *S,S'*-(1,8-octanediy)bis(thiouronium) tetrachlorocuprate(II), [C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>], consists of square-planar CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> anions and BTUO<sup>2+</sup> cations [where BTUO<sup>2+</sup> is the bis-

protonated form of the organic ligand, 1,8-octane-diybis(thiourea)]. This ligand packs in a planar and extended-*trans* configuration. The mean plane *P*(4), defined by the atoms S, C(1), C(2), C(3), C(4) and C(4<sup>i</sup>), makes a dihedral angle of 171.88 (5)<sup>o</sup> with the plane of the CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> anion. Thus, the BTUO<sup>2+</sup> ligand is sandwiched between monomeric and planar CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> layers. This organization allows the formation of hydrogen bonds between the thiouronium groups and the Cl atoms of the CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> anion.

### Commentaire

Les composés moléculaires possédant une chaîne alkyle diammonium associée à un sous réseau anionique inorganique répondant à la formule générale [H<sub>3</sub>N—(CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>—NH<sub>3</sub>][MX<sub>4</sub>] (*M* = Cu, Mn, Fe, etc., *X* = Cl, Br, I) de structure feuilletée de type perovskite suscitent l'intérêt soutenu des physicochimistes du solide car ils sont susceptibles de présenter de nombreuses transitions de phases structurales (Tichy, Benes, Kind & Arend, 1980; Khechoubi, Chanh, Courseille & Duplessix, 1992). Par analogie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de composés du même type ([LH<sub>2</sub>][MX<sub>4</sub>]) dans lesquels les deux groupements ammonium —NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ont été remplacés par les deux groupements thiouronium —SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>. Le ligand a été obtenu par l'un d'entre nous (Lancelot, 1993). Les conditions de synthèse permettent de faire varier le paramètre de la chaîne carbonée de 4 à 12. Ce mémoire décrit la synthèse et la structure du tétrachlorocuprate(II) de *S,S'*-(octane-1,8-diyle)-bis(thiouronium) ou [BTUO][CuCl<sub>4</sub>] (I). La réaction du chlorure de cuivre(II) dihydraté (2 × 10<sup>-4</sup> mol) avec une solution chlorhydrique (1 mol l<sup>-1</sup>) de *S,S'*-(octane-1,8-diyle)bis(thiouronium) dans un rapport équimolaire métal/ligand conduit à la formation du sel d'anion complexe cité en titre. La cristallisation a été obtenue par évaporation lente de la solution chlorhydrique.



L'atome de cuivre est localisé sur un centre d'inversion. Les atomes de chlore liés au cuivre sont situés aux sommets d'un losange, l'écart entre les distances Cu—Cl s'élevant à 0,06 Å. On peut noter que ces valeurs sont comparables à celles tabulées dans la littérature (Orpen *et al.*, 1989) pour des atomes de chlore en position terminale.