

- 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- α,ω -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)

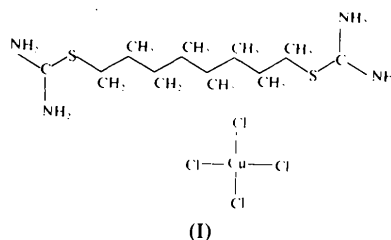
Abstract

The structure of *S,S'*-(1,8-octanediy)bis(thiouronium) tetrachlorocuprate(II), [C₁₀H₂₄N₄S₂][CuCl₄], consists of square-planar CuCl₄²⁻ anions and BTUO²⁺ cations [where BTUO²⁺ 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(4ⁱ), makes a dihedral angle of 171.88 (5)^o with the plane of the CuCl₄²⁻ anion. Thus, the BTUO²⁺ ligand is sandwiched between monomeric and planar CuCl₄²⁻ layers. This organization allows the formation of hydrogen bonds between the thiouronium groups and the Cl atoms of the CuCl₄²⁻ anion.

Commentaire

Les composés moléculaires possédant une chaîne alkyle diammonium associée à un sous réseau anionique inorganique répondant à la formule générale [H₃N—(CH₂)_{*n*}—NH₃][MX₄] (*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 ([LH₂][MX₄]) dans lesquels les deux groupements ammonium —NH₃⁺ ont été remplacés par les deux groupements thiouronium —SC(NH₂)₂⁺. 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][CuCl₄] (I). La réaction du chlorure de cuivre(II) dihydraté (2 × 10⁻⁴ mol) avec une solution chlorhydrique (1 mol l⁻¹) 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.

Le ligand protoné BTUO^{2+} possède également un centre de symétrie. La protonation au niveau du groupement terminal isothiourée rend équivalentes les longueurs de liaisons C(11)—N(12) et C(11)—N(13) [différence $\Delta = 0,015$ (9) Å], alors que dans le complexe $[\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Br}$, les liaisons C—N de l'isothiourée ont des longueurs très différentes [1,404 (17) et 1,263 (16) Å (Porter, Fackler, Costamagna & Schmidt, 1992)]. En revanche, les distances et angles calculés dans le groupement thiouronium sont tout à fait comparables aux valeurs indiquées par Kennard & Walker (1963) dans le *p*-chlorobenzoate de *S*-méthylthiouronium. En particulier, les distances S—C(11) et S—C(1) valent 1,73 (1) et 1,81 (1) Å, respectivement, dans ce dernier composé. Les distances homologues valent 1,726 (5) et 1,806 (5) Å dans le composé cité en titre. Cette différence s'explique par un caractère partiel de double liaison dans S—C(11). Les distances C(sp^3)—C(sp^3) et angles de la chaîne alkylée sont conformes aux valeurs décrites par Mathisen, Norman & Pedesen (1967) dans la structure de l'octane.

Le groupement isothiouronium est plan [déviation maximale 0,012 (5) Å] et forme un angle dièdre de 170,7 (3)° avec le plan moyen $P(4)$ de la chaîne définie par les atomes S, C(1), C(2), C(3), C(4) et C(4'). Le cation BTUO^{2+} possède une configuration 'tout *trans*' comme le montrent la Fig. 1 et les angles de torsion (Tableau 2) de la chaîne aliphatique. Cette description peut être rapprochée de celle observée avec la propanediamine dans le complexe qu'elle forme avec l'acide DL-glutamique (Ramaswamy & Murthy, 1992). En revanche, la propanediamine

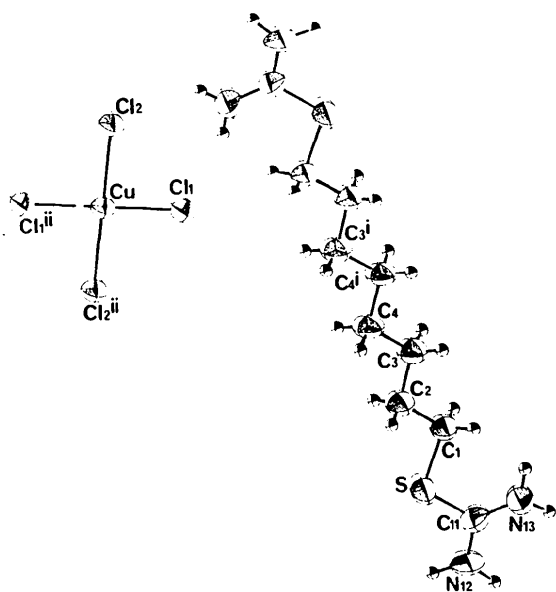


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes.

présente une configuration *trans-gauche* lorsqu'elle est complexée par l'acide L-glutamique.

Ainsi donc, il est permis d'envisager la possibilité d'un changement de configuration du BTUO^{2+} lors de la substitution du cuivre(II) par un autre ion métallique de même coordination (plan carré) tel que le platine(II) dans l'anion MX_4^{2-} . Un tel changement de configuration a été décrit par Kind *et al.* (1980) dans la structure du tétrachlorocadmiate de bis(*n*-décylammonium) $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NH}_3]_2[\text{CdCl}_4]$ avec des possibilités de séquences de type tout *trans* (*t*) ou mixte type *trans-gauche* (*t-g*), lors des transitions de phases. Par ailleurs, de nombreux isomères de rotation en phase gazeuse (de différents types mixtes *trans-gauche*) ont été décrits par Bartell & Kohl (1963).

La configuration tout *trans* de la chaîne organique implique une planéité du ligand. Le plan moyen $P(4)$ défini par les atomes S, C(1), C(2), C(3), C(4) et C(4') du ligand forme un angle dièdre de 171,88 (5)° avec le plan des anions CuCl_4^{2-} . L'empilement moléculaire (Fig. 2) est constitué de cations organiques BTUO^{2+} pris en sandwich entre les couches d'anions monomères CuCl_4^{2-} . Cette organisation contribue à la formation des liaisons hydrogène entre les groupements isothiouroniums et les atomes de chlore des contreions CuCl_4^{2-} (Tableau 2). Par ailleurs, la cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals dont le plus court vaut 3,313 (2) Å.

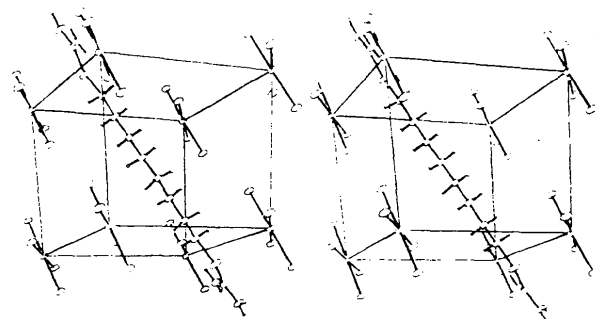


Fig. 2. Vue stéréoscopique du contenu de la maille.

L'existence d'entités monomères CuCl_4^{2-} localisées au niveau des centres de symétrie (Fig. 2) exclut la formation de composés moléculaires feuilletés de type perovskite. Il semble donc que le remplacement des groupements $-\text{NH}_3^+$ par des groupements thiouroniums $-\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)_2^+$ d'une part, l'allongement de la chaîne carbonée d'autre part constituent vraisemblablement des facteurs d'inhibition de la formation des feuilletés de type perovskite dans les composés moléculaires de formule globale $[\text{LH}_2][\text{MX}_4]$.

Partie expérimentale

Données cristallines

[C₁₀H₂₄N₄S₂][CuCl₄]M_r = 469,79

Triclinique

P1

a = 7,74 (1) Å

b = 7,94 (2) Å

c = 9,02 (1) Å

α = 100,7 (1)°

β = 94,5 (1)°

γ = 115,8 (1)°

V = 482 (1) Å³

Z = 1

D_x = 1,62 Mg m⁻³D_m = 1,64 (2) Mg m⁻³

Mo Kα radiation

λ = 0,71073 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 20 réflexions

θ = 4,7–12°

μ = 1,90 mm⁻¹

T = 293 (1) K

Parallélépipèdique

0,35 × 0,30 × 0,22 mm

Jaune vert

Collection des données

Diffractomètre quatre cercles

Syntex Nicolet P2₁

Balayage θ/2θ

Pas de correction

d'absorption

4259 réflexions mesurées

4259 réflexions

indépendantes

1379 réflexions observées

[I ≥ 4σ(I)]

θ_{max} = 35°

h = -11 → 11

k = -12 → 12

l = 0 → 13

3 (112, 001, 101) réflexions

de référence

mesurées toutes les 50

réflexions

variation d'intensité:

<0,1%

Affinement

Affinement basé sur les F

R = 0,041

wR = 0,046

S = 3,4

1379 réflexions

133 paramètres

Affinement des atomes

d'hydrogène sur x, y, z

seulement

w = 1/σ²(F)(Δ/σ)_{max} = 0,4Δρ_{max} = 0,77 e Å⁻³Δρ_{min} = -0,55 e Å⁻³

Facteurs de diffusion de

International Tables for

X-ray Crystallography

(1974, Tome IV)

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (Å²)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	U _{eq}
Cu	1	0	1	0,0340 (6)
Cl(1)	0,7889 (2)	0,0551 (2)	0,8552 (2)	0,0468 (9)
Cl(2)	0,7559 (2)	-0,3048 (2)	0,9909 (2)	0,0428 (8)
S	0,8914 (2)	0,2155 (2)	0,3028 (2)	0,057 (1)
C(1)	0,6655 (7)	0,0061 (8)	0,2991 (7)	0,041 (4)
C(2)	0,7188 (8)	-0,1075 (8)	0,3971 (7)	0,043 (4)
C(3)	0,5392 (8)	-0,2935 (7)	0,3979 (6)	0,042 (4)
C(4)	0,5888 (7)	-0,4055 (7)	0,5002 (6)	0,041 (4)
C(11)	0,8230 (7)	0,3532 (7)	0,2083 (6)	0,040 (3)
N(12)	0,9684 (7)	0,5121 (7)	0,1922 (7)	0,058 (4)
N(13)	0,6426 (6)	0,3110 (7)	0,1592 (6)	0,044 (3)

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles de liaison et de torsion (°) et liaisons hydrogène (Å, °)

Cu—Cl(1)	2,250 (1)	C(4)—C(4')	1,531 (9)
Cu—Cl(2)	2,314 (1)	S—C(1)	1,806 (5)
C(1)—C(2)	1,525 (7)	S—C(11)	1,726 (5)
C(2)—C(3)	1,527 (7)	C(11)—N(12)	1,318 (6)
C(3)—C(4)	1,528 (7)	C(11)—N(13)	1,303 (6)
Cl(1)—Cu—Cl(2)	90,09 (4)	S—C(11)—N(12)	115,0 (4)
Cl(1)—Cu—Cl(2')	89,91 (4)	S—C(11)—N(13)	124,1 (4)

C(1)—C(2)—C(3)	110,7 (4)	N(12)—C(11)—N(13)	120,9 (5)
C(2)—C(3)—C(4)	111,4 (4)	S—C(1)—C(2)	105,8 (3)
C(3)—C(4)—C(4')	112,0 (5)	C(1)—S—C(11)	104,7 (2)
N(13)—C(11)—S—C(1)	4,6 (6)	S—C(1)—C(2)—C(3)	-177,8 (4)
N(12)—C(11)—S—C(1)	-177,5 (5)	C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	-178,0 (5)
C(11)—S—C(1)—C(2)	-173,9 (4)	C(2)—C(3)—C(4)—C(4')	-178,9 (6)

D—H...A

N(12)—H(12a)...Cl(1 ^{III})	3,252 (4)	D...A	D—H...A
N(12)—H(12a)...Cl(2 ^{IV})	3,272 (5)		127 (5)
N(13)—H(13a)...Cl(1 ^V)	3,311 (5)		152 (6)
N(13)—H(13b)...Cl(2 ^V)	3,244 (5)		157 (7)
			128 (6)

Codes de symétrie: (i) 1 - x, -1 - y, 1 - z; (ii) 2 - x, -y, 2 - z; (iii) 2 - x, 1 - y, 1 - z; (iv) x, 1 + y, z - 1; (v) 1 - x, -y, 1 - z.

Toutes les intensités ont été corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue à l'aide des méthodes directes (MULTAN 88; Debaerdemaeker *et al.*, 1988). L'affinement des paramètres x, y, z pour tous les atomes et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes non hydrogène a été effectué à l'aide du programme ORXFLS (Busing, 1971). Les dessins de la structure ont été obtenus à l'aide du programme ORTEPII (Johnson, 1976). Les angles dièdres ont été calculés à l'aide du programme BEST PLANES (Ito & Sugawara, 1983).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées et des distances des atomes d'hydrogène et des plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71547: 16 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: PA1051]

Références

- Bartell, L. S. & Kohl, D. A. (1963). *J. Chem. Phys.* **39**, 3097–3105.
- Busing, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- Debaerdemaeker, T., Germain, G., Main, P., Refaat, L. S., Tate, C. & Woolfson, M. M. (1988). *MULTAN88. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- Ito, T. & Sugawara, Y. (1983). *BP7C*. Institut de Recherche en Physique et Chimie, Wako-Shi, Saitama 351, Japon.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, EU.
- Kennard, O. & Walker, J. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 5513–5533.
- Khechoubi, M., Chanh, N. B., Courseille, C. & Duplessix, R. (1992). XVIIIe Journées d'études d'équilibres entre phases (JEEP)-Châtenay-Malabry (France). (Communication orale N° 20.)
- Kind, R., Plesko, S., Arend, H., Blinc, R., Zeks, B., Seliger, J., Lozar, B., Slak, J., Levstik, A., Filipic, C., Zagar, V., Lahajnar, G., Milia, F. & Chapuis, G. (1979). *J. Chem. Phys.* **71**, 2118–2130.
- Lancelot, J. C. (1993). Communication privée.
- Mathisen, H., Norman, N. & Pedersen, B. F. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 127–135.
- Orpen, A. G., Brammer, L., Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G. & Taylor, R. (1989). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **12**, S1–S83.
- Porter, L. C., Fackler, J. P. Jr, Costamagna, J. & Schmidt, R. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 1751–1754.
- Ramaswamy, S. & Murthy, M. R. N. (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 488–492.
- Tichy, K., Benes, J., Kind, R. & Arend, H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1355–1367.