

- 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.
- 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.
- Ramaswamy, S. & Murthy, M. R. N. (1992). *Acta Cryst.* **B48**, 488–492.
- Raymond, K. N., Corfield, P. W. R. & Ibers, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 1362–1373.
- Tichy, K., Benes, J., Kind, R. & Arend, H. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1355–1367.
- Viossat, B., Nguyen-Huy Dung & Lancelot, J. C. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 362–364.
- Watkin, D. J., Carruthers, J. R. & Betteridge, P. W. (1985). *CRYSTALS User Guide*. Chemical Crystallography Laboratory, Univ. d'Oxford, Angleterre.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1437–1439

Tétrachlorocuprate(II) de Metformine†

PASCAL LEMOINE ET ALAIN TOMAS

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences
Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4 avenue
de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Générale,
UFR de Médecine et de Pharmacie,
Université de Poitiers, 34 rue du Jardin des Plantes,
BP199 86005 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, France

(Reçu le 1 novembre 1993, accepté le 16 mars 1994)

Abstract

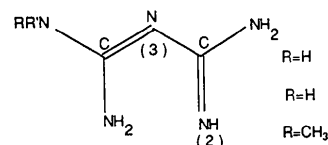
The structure of metformine tetrachlorocuprate(II), $(C_4H_{13}N_5)[CuCl_4]$, consists of an *N,N*-dimethylbiguanidium cation and a squashed tetrahedral $CuCl_4^{2-}$ anion, which has Cl—Cu—Cl bond angles equal to 136 and 96°. The two guanide groups are

† *N,N*-Dimethylimidodicarbonimidic diamide.

not coplanar; the angle between the two guanide planes is 132.7(5). There are several N—H...Cl hydrogen bonds between the organic cation and the tetrachlorocuprate anion.

Commentaire

La biguanide et ses dérivés *N*-substitués sont des ligands intéressants car ils forment de nombreux composés de coordination avec des métaux de transition; ces complexes sont fortement colorés (Ray, 1961). De plus, plusieurs biguanides présentent des propriétés hypoglycémiantes actives par voie orale. Citons la phenformine, la butformine et la metformine dont les effets secondaires sont plus faibles qu'avec les deux précédentes (Herrnstadt, Mootz, Wunderlich & Mohrle, 1979).



Phenformine	$R = H, R' = Ph-CH_2CH_2$
Buformine	$R = H, R' = {}^tBu$
Metformine	$R = Me, R' = Me$

Les structures de ces biguanides peuvent être décrites par plusieurs formes tautomères. Les études par diffraction de rayons X ont montré que, à l'état de base, les biguanides, qu'elles soient ou non substituées, se présentent sous la forme tautomère ci-dessus dans laquelle l'atome d'azote N(3) n'est jamais porteur d'hydrogène (Ernst & Cagle Jr, 1977).

L'étude radiocristallographique des chlorures de différentes biguanides a montré que la protonation s'effectue à partir de cette forme tautomère au niveau du groupement imino terminal N(2): ceci permet une délocalisation maximale des doubles liaisons C=N et de la charge positive (Brown & Sengier, 1984; Amigo, Martinez-Calatayud & Debaerdemaeker, 1985). Dans le cadre d'une étude générale des composés de coordination formés par la metformine et les oligoéléments susceptibles de présenter une activité biologique, nous avons cherché à effectuer la synthèse de composés doublement protonés au niveau des atomes N(2) et N(3) simultanément.

La réaction du chlorure de cuivre dihydraté (10^{-4} mol) avec une solution chlorhydrique (1 mol l^{-1}) de chlorhydrate de metformine (2×10^{-4} mol) conduit à la formation du sel d'anion complexe cité en titre. La cristallisation a été obtenue par évaporation lente de la solution chlorhydrique. Les cristaux recueillis de couleur jaune s'abiment peu à peu à l'air ce qui nous a conduits à placer l'échantillon étudié en tube de Lindemann.

Le composé est formé d'anions CuCl₄²⁻ et de cations C₄N₅H₁₃²⁺. Les anions constituent des tétraèdres très déformés: les longueurs Cu—Cl sont du même ordre de grandeur et admettent pour valeur moyenne 2,248 (2) Å, en accord avec celles indiquées dans la littérature; mais les angles de liaisons Cl—Cu—Cl ont des valeurs comprises entre 97,3 (1) et 136,5 (1)°. Cette géométrie est très voisine de celle observée par Lamotte-Brasseur, Dupont & Dideberg (1973) dans le tétrachlorocuprate(II) de triéthylammonium avec des angles Cl—Cu—Cl compris entre 96,60 (9) et 136,7 (1)°. L'angle dièdre entre le plan constitué par les atomes Cl(1), Cu et Cl(3) et le plan constitué par les atomes Cl(2), Cu et Cl(4) qui vaut naturellement 90° dans le cas idéal d'un tétraèdre régulier et 0° pour un tétraèdre complètement aplati, c'est à dire un groupement plan-carré, a pour valeur 60,59 (8)° dans le composé cité en titre et 63,7° dans le tétrachlorocuprate(II) de triéthylammonium.

La géométrie du cation est voisine de celle décrite par Hariharan, Rajan & Srinivasan (1988) dans le chlorhydrate de metformine. L'existence de l'atome d'azote protoné N(3) induit une augmentation significative de la longueur des liaisons N(3)—C(1) et N(3)—C(2) de l'ordre de 0,05 Å. On peut noter une autre différence dans la valeur de la longueur de la liaison C(2)—N(5) qui vaut 1,334 (3) Å dans le chlorhydrate de metformine et 1,28 (1) Å dans le composé cité en titre. Les valeurs des angles N—C—N comprises entre 115,3 (9) et 124,0 (9)° sont comparables à celles rencontrées dans le chlorhydrate de metformine à l'exception de la valeur de

N(3)—C(2)—N(5): 122,7 (3) contre 118 (1)° pour le cation organique. Quant aux angles C—N—C la différence la plus significative entre les deux structures est observée autour de N(3): 126,8 (9) et 122,5 (3)° dans le chlorhydrate. Les angles de torsion autour des liaisons N(3)—C(1) et N(3)—C(2) ont des valeurs comprises entre 23 (2) et 31 (2)°, ce qui implique une non-planéité des chaînes correspondantes. Le cation n'est donc pas plan comme le confirme le calcul des angles dièdres entre les plans P(1) [constitué par les atomes C(1), N(1), N(2) et N(3)], P(2) [atomes C(2), N(3), N(4) et N(5)] et P(3) [atomes N(5), C(2), C(51) et C(52)]: P(1)P(2) 132,7 (5), P(1)P(3) 56,8 (5) et P(2)P(3) 169,9 (5)°. L'empilement moléculaire (Fig. 2) est constitué de cations C₄N₅H₁₃²⁺ pris en sandwich entre les couches d'anions monomères CuCl₄²⁻. Cette organisation contribue à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements amines et les atomes de chlore des anions CuCl₄²⁻ (Tableau 2). Par ailleurs, la cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals dont le plus court vaut 3,183 (8) Å.

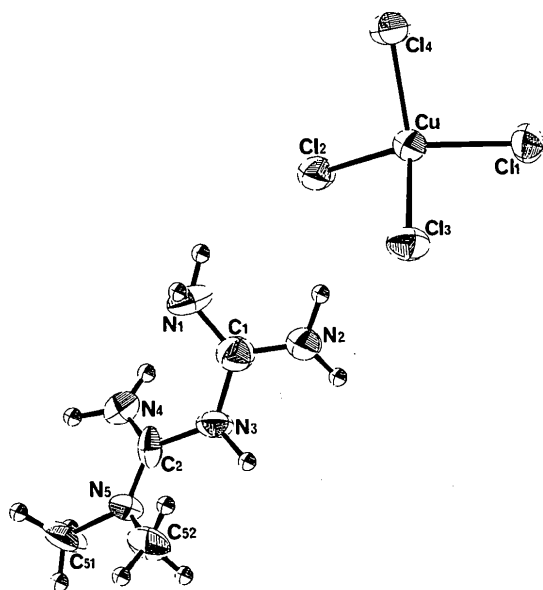


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes de vibration thermique représentent 50% de probabilité.

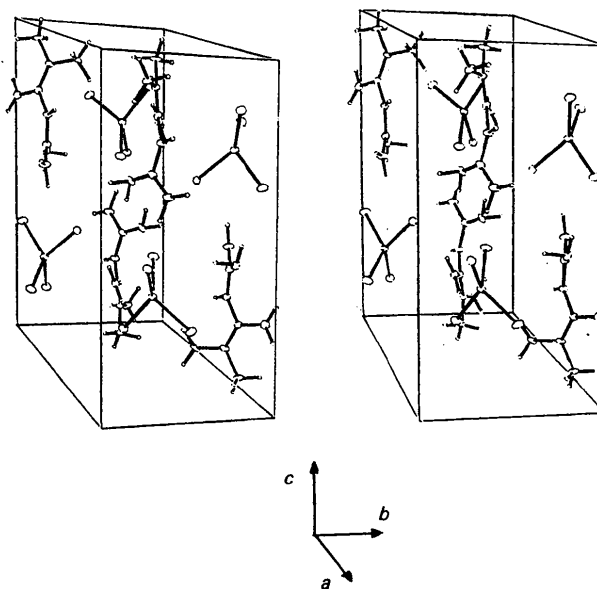


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la maille.

Partie expérimentale

Données cristallines

(C₄H₁₃N₅)[CuCl₄]

M_r = 336,53

Monoclinique

*P*2₁/*a*

a = 11,128 (5) Å

b = 7,926 (3) Å

c = 14,735 (8) Å

β = 108,10 (5)°

Mo K α radiation

λ = 0,7107 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 25 réflexions

θ = 2–27,5°

μ = 2,62 mm⁻¹

Température ambiante

Parallélépipédique

$V = 1235,4 (9) \text{ \AA}^3$
 $Z = 4$
 $D_x = 1,81 \text{ Mg m}^{-3}$
 $D_m = 1,80 (2) \text{ Mg m}^{-3}$
 D_m mesurée par flottaison

$0,35 \times 0,28 \times 0,22 \text{ mm}$
 Jaune

L'affinement des paramètres x, y, z, β_{ij} pour les atomes hydrogènes et B_{iso} pour les atomes d'hydrogène, basé sur les F , 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).

Collection des données

Diffraction Syntex $P2_1$ $\theta_{\text{max}} = 27,5^\circ$
 Balayage $\theta-2\theta$ $h = -13 \rightarrow 13$
 Pas de correction $k = 0 \rightarrow 8$
 d'absorption $l = 0 \rightarrow 17$
 3027 réflexions mesurées 3 réflexions de référence
 3027 réflexions fréquence: 120 min
 indépendantes variation d'intensité:
 1046 réflexions observées $< 0,1\%$
 $[I \geq 4\sigma(I)]$

Affinement

Affinement basé sur les F $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,0028$
 $R = 0,049$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,54 \text{ e \AA}^{-3}$
 $wR = 0,046$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,54 \text{ e \AA}^{-3}$
 $S = 1,78$ Correction d'extinction:
 1046 réflexions aucune
 128 paramètres Facteurs de diffusion des
 Les paramètres des atomes *International Tables for*
 d'hydrogène n'ont pas été *X-ray Crystallography*
 affinés (1974, Tome IV)
 $w = 1/\sigma^2(F)$

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U_{eq}
Cu	0,2530 (1)	0,0589 (2)	0,2856 (1)	0,0315 (9)
Cl(1)	0,3813 (2)	-0,0812 (4)	0,2183 (2)	0,041 (2)
Cl(2)	0,1343 (2)	-0,0219 (4)	0,3747 (2)	0,041 (2)
Cl(3)	0,4056 (3)	0,1845 (4)	0,4036 (2)	0,034 (2)
Cl(4)	0,1014 (3)	0,1417 (4)	0,1526 (2)	0,040 (2)
N(1)	0,1490 (7)	0,127 (1)	0,5980 (6)	0,032 (6)
N(2)	0,3397 (7)	0,024 (1)	0,5890 (6)	0,041 (7)
N(3)	0,3152 (7)	0,050 (1)	0,7369 (6)	0,031 (6)
N(4)	0,1388 (7)	-0,049 (1)	0,7715 (6)	0,032 (6)
N(5)	0,3000 (7)	0,073 (1)	0,8882 (6)	0,029 (6)
C(1)	0,265 (1)	0,070 (2)	0,6390 (8)	0,034 (8)
C(2)	0,248 (1)	0,027 (1)	0,8018 (8)	0,027 (8)
C(51)	0,238 (1)	0,035 (2)	0,9601 (7)	0,045 (8)
C(52)	0,406 (1)	0,187 (2)	0,9162 (8)	0,043 (8)

Tableau 2. Paramètres géométriques ($\text{\AA}, ^\circ$)

Cu—Cl(1)	2,266 (3)	C(1)—N(3)	1,39 (1)
Cu—Cl(2)	2,226 (3)	C(2)—N(3)	1,40 (1)
Cu—Cl(3)	2,250 (3)	C(2)—N(4)	1,31 (1)
Cu—Cl(4)	2,250 (3)	C(2)—N(5)	1,28 (1)
C(1)—N(1)	1,32 (1)	N(5)—C(51)	1,46 (1)
C(1)—N(2)	1,32 (1)	N(5)—C(52)	1,44 (1)
Cl(2)—Cu—Cl(3)	96,6 (1)	N(2)—C(1)—N(3)	115,3 (9)
Cl(2)—Cu—Cl(4)	100,2 (1)	N(3)—C(2)—N(5)	118 (1)
Cl(3)—Cu—Cl(1)	97,3 (1)	N(3)—C(2)—N(4)	118 (1)
Cl(4)—Cu—Cl(1)	99,5 (1)	N(4)—C(2)—N(5)	124,0 (9)
Cl(2)—Cu—Cl(1)	133,4 (1)	C(52)—N(5)—C(51)	116,8 (9)
Cl(3)—Cu—Cl(4)	136,5 (1)	C(2)—N(5)—C(52)	123 (1)
N(1)—C(1)—N(2)	122 (1)	C(2)—N(5)—C(51)	119,6 (9)
N(1)—C(1)—N(3)	122 (1)	C(1)—N(3)—C(2)	126,8 (9)

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue à l'aide des méthodes directes (*MULTAN88*; Debaerdemaeker *et al.*, 1988).

Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances des atomes d'hydrogène, des plans moyens et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: PA1093). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- Amigo, J. M., Martinez-Calatayud, J. & Debaerdemaeker, T. (1985). *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94**, 119–121.
 Brown, C. J. & Sengier, L. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 1294–1295.
 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.
 Ernst, S. R. & Cagle, F. W. Jr (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 235–237.
 Hariharan, M., Rajan, S. S. & Srinivasan, R. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 911–913.
 Herrnstadt, C., Mootz, D., Wunderlich, H. & Mohrle, H. (1979). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 735–740.
 Ito, T. & Sugarawa, Y. (1983). *BPTC*. 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.
 Lamotte-Brasseur, J., Dupont, L. & Dideberg, O. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 241–246.
 Ray, P. (1961). *Chem. Rev.* **61**, 313–359.

Acta Cryst. (1994). **C50**, 1439–1442

A Novel Antimony Sulfide Templated by Ethylenediammonium

KEMIN TAN, YOUNGHEE KO AND JOHN B. PARISE

Department of Earth and Space Sciences,
 State University of New York, Stony Brook,
 New York 11794-2100, USA

(Received 30 July 1993; accepted 4 February 1994)

Abstract

The structure of ethylenediammonium antimony sulfide, $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2^+ \cdot \text{Sb}_8\text{S}_{13}^{2-}$, is characterized by double chains of corner-linked SbS_3 pyramids. These chains