

C(34)	0.0265 (2)	-0.1117 (4)	-0.2561 (2)	3.35 (9)
Cl(1)	0.5053 (1)	-0.1832 (4)	-0.0813 (2)	16.31 (15)
Cl(2)*	0.4081 (2)	-0.3497 (4)	-0.0478 (3)	12.45 (17)
Cl(3)†	0.4627 (32)	-0.4120 (5)	-0.0170 (3)	9.71 (16)
C(35)*	0.4345 (6)	-0.2230 (12)	-0.1074 (9)	11.86 (52)
C(36)†	0.4406 (8)	-0.2640 (25)	-0.0729 (14)	12.21 (88)

\* Occupancy 0.6.

† Occupancy 0.4.

Table 2. Selected geometric parameters (Å, °)

Rh(1)—P(1)	2.409 (1)	N(1)—O(1)	1.298 (3)
Rh(1)—C(27)	1.991 (3)	N(2)—O(2)	1.358 (3)
Rh(1)—N(1)	1.976 (2)	N(3)—O(3)	1.298 (4)
Rh(1)—N(2)	1.972 (2)	N(4)—O(4)	1.343 (3)
Rh(1)—N(3)	1.980 (2)	N(1)—C(1)	1.305 (4)
Rh(1)—N(4)	1.957 (2)	N(2)—C(2)	1.284 (4)
P(1)—C(9)	1.815 (3)	N(3)—C(5)	1.302 (4)
P(1)—C(15)	1.800 (3)	N(4)—C(6)	1.304 (4)
P(1)—C(21)	1.827 (3)	C(1)—C(2)	1.454 (4)
C(27)—C(28)	1.184 (4)	C(5)—C(6)	1.445 (5)
C(28)—C(29)	1.429 (4)		
N(1)—Rh(1)—N(2)	78.8 (1)	Rh(1)—C(27)—C(28)	176.9 (2)
N(3)—Rh(1)—N(4)	79.3 (1)	Rh(1)—P(1)—C(9)	112.3 (1)
P(1)—Rh(1)—N(1)	90.2 (1)	Rh(1)—P(1)—C(15)	110.2 (1)
P(1)—Rh(1)—N(2)	91.7 (1)	Rh(1)—P(1)—C(21)	120.4 (1)
P(1)—Rh(1)—N(3)	94.7 (1)	C(9)—P(1)—C(15)	108.7 (1)
P(1)—Rh(1)—N(4)	91.9 (1)	C(9)—P(1)—C(21)	102.1 (1)
P(1)—Rh(1)—C(27)	176.6 (1)	C(15)—P(1)—C(21)	102.1 (1)
C(27)—C(28)—C(29)	178.5 (3)		

All H atoms, except those of the dichloromethane molecule, were located from difference Fourier maps and included as fixed contributors to the structure factors with  $B$  set  $0.5 \text{ \AA}^2$  higher than  $B_{\text{eq}}$  of the corresponding C atoms.

All calculations were performed with a local version of the NRC program system (Ahmed & Singh, 1973).

Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft and the Fonds der Chemischen Industrie is gratefully acknowledged.

Lists of structure factors, anisotropic displacement parameters, H-atom coordinates, complete geometry and least-squares-planes data have been deposited with the IUCr (Reference: MU1107). Copies may be obtained through The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

## References

- Ahmed, F. R. & Singh, P. (1973). *J. Appl. Cryst.* **6**, 309–346.  
 Appleton, T. G., Clark, H. C. & Manzer, L. E. (1973). *Coord. Chem. Rev.* **10**, 335–357.  
 Bent, H. A. (1961). *Chem. Rev.* **61**, 275–311.  
 Cotton, F. A. & Norman, J. G. (1971). *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 80–82.  
 Dunaj-Jurčo, M., Kettmann, V., Steinborn, D. & Ludwig, M. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 1427–1430.  
 Kettmann, V., Dunaj-Jurčo, M., Steinborn, D. & Ludwig, M. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 1239–1241.  
 Steinborn, D. (1992). *Angew. Chem.* **104**, 392–412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 401–421.  
 Steinborn, D. & Ludwig, M. (1993a). *Proceedings of the Eighteenth Conference on Coordination Chemistry*, pp. 343–348. Bratislava: Smolenice.  
 Steinborn, D. & Ludwig, M. (1993b). *J. Organomet. Chem.* **463**, 65–71.  
 Steinborn, D., Taube, R. & Radeaglia, R. (1988). *Mitt. Chem. Ges. DDR.* **35**, 278–284.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 213–215

## L'hydrogénocarbonate de Bis(*N,N*-diméthylbiguanide) Cuivre(II), [Cu(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]2HCO<sub>3</sub>

BERNARD VIOSSAT

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

ALAIN TOMAS

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

NGUYEN-HUY DUNG

Laboratoire de Chimie Physique, Minérale et Bioinorganique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris XI, rue Jean-Baptiste Clément, 92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 7 décembre 1993; accepté le 27 mai 1994)

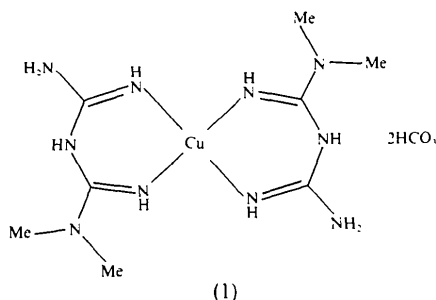
## Abstract

The structure of bis(*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>-diméthylbiguanide-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>4</sup>)copper(II) bis(hydrogencarbonate) consists of a [Cu(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> cation and two HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> anions. The Cu atom is at a centre of symmetry and forms a square-planar structure with four N atoms belonging to two *N,N*-diméthylbiguanide (metformin) groups. The metformin ligand is planar, allowing delocalization of the  $\pi$  electrons in the metal–ligand ring. The hydrogencarbonate anions are hydrogen bonded to N(1), N(2) and N(3).

## Commentaire

La biguanide et ses dérivés *N*-substitués sont des ligands susceptibles de chélater de nombreux ions métalliques en particulier ceux appartenant aux éléments de la première série de transition (Ray, 1961). Par ailleurs, plusieurs biguanides comme la phenformine, la buformine et la metformine (*N,N*-diméthylbiguanide) présentent des propriétés hypoglycémiantes actives par voie orale. Dans un précédent mémoire, nous avons décrit la synthèse et la structure cristalline du tétrachlorocuprate(II) de metformine obtenu par action du chlorure de cuivre sur le chlorhydrate de metformine en milieu acide (Lemoine, Tomas, Viossat & Dung, 1994). Poursuivant notre étude, nous avons modifié ce mode opératoire afin de synthétiser un véritable composé de coordination entre cuivre(II) et la metformine.

Une quantité de  $2 \times 10^{-4}$  mol de chlorhydrate de metformine est dissoute dans une solution aqueuse de chlorure de cuivre dihydraté ( $10^{-4}$  mol). Après agitation et addition progressive de la quantité de soude nécessaire à l'obtention d'une solution finale molaire, celle-ci est mise à évaporer à l'air. La présence de carbonate dans la soude conduit à la formation d'un hydrogénocarbonate de bis(*N,N*-diméthylbiguanide)cuivre(II), (1).



Le composé est formé de deux anions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et d'un cation [Cu(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. L'atome de cuivre, situé sur le centre de symétrie, est lié à chacune des deux metformines par l'intermédiaire des atomes d'azote N(1) et N(4) constituant un carré légèrement déformé: les distances Cu—N sont très voisines [moyenne: 1,926 (3) Å] avec un angle N(1)—Cu—N(4) de 88,9 (2)°. Elles sont de l'ordre de grandeur des valeurs décrites dans la littérature. La géométrie du ligand est sensiblement voisine de celle observée dans le tétrachlorocuprate(II) de metformine. Les seules différences notables sont rencontrées dans les liaisons C(1)—N(1), C(2)—N(3) et C(2)—N(5) dont les longueurs homologues diffèrent au maximum de 0,06 Å. Les longueurs des liaisons décrivant le contour N(1)—C(1)—N(3)—C(2)—N(4) montrent une délocalisation probable des électrons π le long de celui-ci. Les plans moyens P1 [C(1), N(1), N(2), N(3)] et P2 [C(2), N(3), N(4), N(5)] sont quasi-coplanaires et forment un angle de 167,9 (2)°. L'ion Cu<sup>2+</sup> ferme ce contour pseudoaromatique pour former un cycle quasi plan modifiant donc de façon importante la géométrie du ligand décrit par Hariharan, Rajan & Srinivasan (1989) dans le chlorhydrate de metformine. La planéité du cycle métal-ligand, à la suite de la chélation d'un ion métallique par la biguanide et ses dérivés, avait déjà été observée par Sen (1969) puis par Saha, Sen & Guga (1975).

La cohésion cristalline est assurée essentiellement par plusieurs liaisons hydrogène reliant d'une part le cation complexe aux ions hydrogénocarbonates par l'intermédiaire des atomes N(1), N(2) et N(3) et d'autre part deux anions hydrogénocarbonates entre eux. Par ailleurs, différents contacts de van der Waals dont le plus court vaut 3,125 (6) Å contribuent à maintenir cette cohésion cristalline.

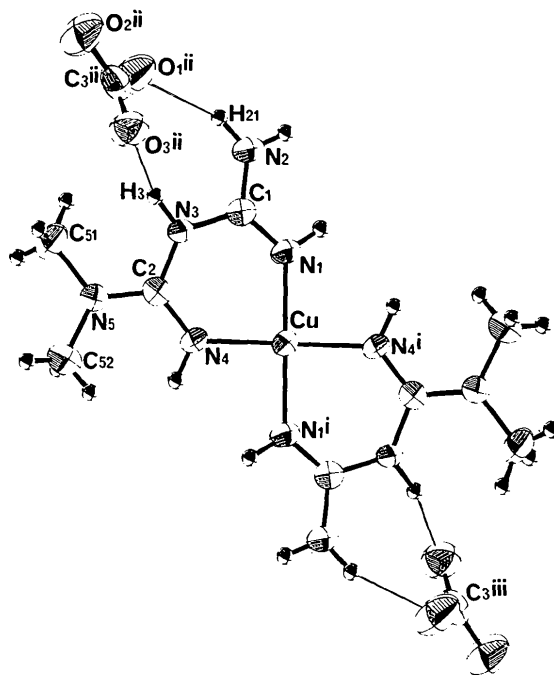


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule et numérotation des atomes. Les ellipsoïdes correspondent à 50% de probabilité sauf pour les atomes d'hydrogène où les diamètres sont arbitraires.

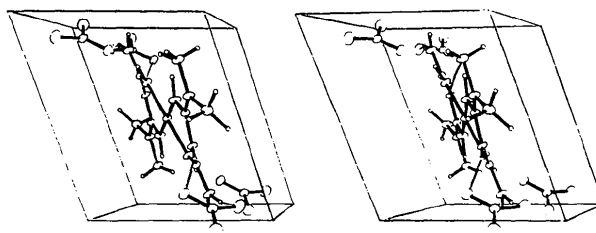


Fig. 2. Vue stéréoscopique de la maille: axe *x* horizontal, axe *z* vertical, axe *y* dans le plan du papier.

## Partie expérimentale

### Données cristallines

[Cu(C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub>

*M<sub>r</sub>* = 443,93

Triclinique

*P* $\bar{1}$

*a* = 7,148 (3) Å

*b* = 7,586 (3) Å

*c* = 8,888 (4) Å

$\alpha$  = 109,74 (3)°

$\beta$  = 76,70 (5)°

$\gamma$  = 107,37 (5)°

*V* = 428,4 (5) Å<sup>3</sup>

*Z* = 1

*D<sub>x</sub>* = 1,721 Mg m<sup>-3</sup>

*D<sub>m</sub>* = 1,71(2) Mg m<sup>-3</sup>

Mo *K*α radiation

$\lambda$  = 0,7107 Å

Paramètres de la maille à

l'aide de 20 réflexions

$\theta$  = 0–27,5°

$\mu$  = 1,33 mm<sup>-1</sup>

Température ambiante

Aiguille prismatique

0,32 × 0,12 × 0,08 mm

Rouge

## Collection des données

Diffraction Syntex P2,	$\theta_{\max} = 27,5^\circ$
Balayage $\omega-2\theta$	$h = -10 \rightarrow 10$
Correction d'absorption:	$k = -10 \rightarrow 10$
aucune	$l = 0 \rightarrow 12$
2114 réflexions mesurées	3 réflexions de référence
2114 réflexions	mesurées toutes les 60
indépendantes	réflexions
1095 réflexions observées	variation d'intensité: 1%
$[I > 4\sigma(I)]$	

## Affinement

Affinement basé sur les F	$\Delta\rho_{\max} = 0,46 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$R = 0,05$	$\Delta\rho_{\min} = -0,48 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
$wR = 0,04$	Correction d'extinction:
$S = 1,47$	aucune
1095 réflexions	Facteurs de diffusion des
124 paramètres	<i>International Tables for</i>
$w = 1/\sigma^2(F)$	<i>X-ray Crystallography</i>
$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,034$	(1974, Tome IV)

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

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

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu	1	0	1	0,0265 (8)
N(1)	1,1282 (6)	0,0753 (6)	0,8086 (5)	0,032 (3)
N(2)	1,3876 (6)	0,1798 (7)	0,6268 (5)	0,038 (3)
N(3)	1,4543 (6)	0,1906 (6)	0,8678 (5)	0,026 (3)
N(4)	1,2390 (6)	0,1356 (7)	1,0958 (5)	0,038 (3)
N(5)	1,5709 (6)	0,2887 (6)	1,1109 (5)	0,034 (3)
C(1)	1,3126 (7)	0,1453 (7)	0,7675 (6)	0,026 (4)
C(2)	1,4161 (7)	0,2051 (8)	1,0286 (7)	0,028 (4)
C(3)	1,1084 (8)	0,7182 (9)	0,4044 (7)	0,035 (4)
C(51)	1,7611 (8)	0,3951 (8)	1,0409 (7)	0,042 (4)
C(52)	1,5534 (8)	0,2936 (8)	1,2778 (7)	0,041 (4)
O(1)	1,2048 (5)	0,6012 (6)	0,4027 (5)	0,053 (4)
O(2)	0,9236 (5)	0,6936 (6)	0,4841 (5)	0,052 (3)
O(3)	1,1740 (5)	0,8495 (6)	0,3423 (5)	0,043 (3)

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

Cu—N(1)	1,920 (4)	N(5)—C(2)	1,342 (6)
Cu—N(4)	1,931 (4)	N(5)—C(52)	1,448 (7)
N(1)—C(1)	1,282 (6)	N(5)—C(51)	1,476 (6)
N(2)—C(1)	1,323 (6)	C(3)—O(3)	1,221 (6)
N(3)—C(1)	1,392 (6)	C(3)—O(1)	1,270 (6)
N(3)—C(2)	1,364 (6)	C(3)—O(2)	1,339 (6)
N(4)—C(2)	1,305 (6)		
N(1)—Cu—N(4)	88,9 (2)	N(1)—C(1)—N(3)	122,7 (5)
C(1)—N(1)—Cu	128,8 (4)	N(2)—C(1)—N(3)	113,4 (4)
C(2)—N(3)—C(1)	125,7 (4)	N(4)—C(2)—N(5)	122,6 (5)
C(2)—N(4)—Cu	129,6 (4)	N(4)—C(2)—N(3)	121,1 (5)
C(2)—N(5)—C(52)	121,3 (4)	N(5)—C(2)—N(3)	116,3 (5)
C(2)—N(5)—C(51)	121,7 (5)	O(3)—C(3)—O(1)	124,7 (6)
C(52)—N(5)—C(51)	116,7 (4)	O(3)—C(3)—O(2)	119,6 (6)
N(1)—C(1)—N(2)	123,9 (5)	O(1)—C(3)—O(2)	115,7 (6)
D	H	A	D...A
N(1)	H(1A)	O(3')	3,061 (6)
N(2)	H(2A)	O(1'')	2,893 (5)
N(3)	H(3A)	O(3''')	2,908 (5)
O(2)		O(1')	2,593 (6)

Codes de symétrie: (i)  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ ; (ii)  $3 - x, 1 - y, 1 - z$ .

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). L'affinement des paramètres  $x, y, z, \beta_{ij}$  pour les atomes

non hydrogènes,  $B_{\text{iso}}$  pour les atomes d'hydrogène, a été effectué à l'aide du programme *ORXFLS* (Busing, 1971). Les coordonnées de l'atome d'hydrogène appartenant à l'ion hydrogénocarbonate n'ont pu être déterminées. 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 des atomes d'hydrogène, des distances et angles des atomes d'hydrogène, des plans moyens et des angles de torsion ont été déposées au dépôt d'archives de l'UICr (Référence: DU1088). 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

- 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.  
 Hariharan, M., Rajan, S. S. & Srinivasan, R. (1989). *Acta Cryst.* **C45**, 911–913.  
 Ito, T. & Sugawara, Y. (1983). *BEST-PLANES*. 3ième version (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.  
 Lemoine, P., Tomas, A., Viossat, B. & Dung, N.-H. (1994). *Acta Cryst.* **C50**, 1437–1439.  
 Ray, P. (1961). *Chem. Rev.* **61**, 313–359.  
 Saha, C. R., Sen, D. & Guya, S. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1701–1706.  
 Sen, D. (1969). *J. Chem. Soc. A*. pp. 2900–2903.

*Acta Cryst.* (1995). **C51**, 215–217

(Nitrito-*O,O'*)bis(triphenylphosphine)-copper(I),  $(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{NO}_2\text{-O,O'})$

JASON A. HALFEN AND WILLIAM B. TOLMAN

*Department of Chemistry, University of Minnesota, 207 Pleasant St SE, Minneapolis, MN 55455, USA*

(Received 15 February 1994; accepted 2 August 1994)

## Abstract

Symmetric binding of nitrite *via* both O atoms to  $\text{Cu}^{\text{I}}$  [Cu—O = 2.191 (4)  $\text{\AA}$ ] was observed. The copper coordination geometry is significantly distorted from tetrahedral, as evidenced by the angles P—Cu—P [127.75 (7) $^\circ$ ] and O—Cu—O [56.7 (2) $^\circ$ ].