

Complexes métalliques de l'acide rubéanique. II.

Etude structurale, par diffraction des rayons X, du rubéanate de cuivre(I): $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)$

Alain Mosset, Mostafa Abboudi et Jean Galy¹

¹ Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS associé à l'Université
Paul Sabatier, 205, route de Narbonne, F-31400 Toulouse, France

Reçu le 1 juin 1982

Dithiooxamide / Copper(I) complex / Crystal structure

Abstract. The title compound $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)$ crystallizes in the orthorhombic system, space group *Pbca* with parameters $a = 15.576(3)$, $b = 6.923(3)$, $c = 11.416(3)$ Å. The crystal structure reveals infinite ribbons ... $\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NH}_2)\text{S}]\text{Cu}$... running along the a axis; these ribbons are coupled by two interribbon interactions between copper and sulfur atoms; this weak bonding gives a distance $\text{Cu}-\text{S} = 2.68(2)$ Å. Within the ribbon the copper I is bonded to two sulfur atoms pertaining to two different rubeanates and a chlorine atom: $\text{Cu}-\text{S} = 2.24(1)$ and $2.25(1)$ Å and $\text{Cu}-\text{Cl} = 2.31(1)$ Å. The coordination of copper(I) is described as being $[3 + 1]$ the weak interribbon bonding pulling the copper out of the trigonal coordination plane by some 0.38 Å.

Introduction

Dans le cadre de recherches développées au Laboratoire sur les complexes homo- ou hétérométalliques de l'acid rubéanique, il a été mis en évidence, lors de l'étude du système cuivre-ligand (Mosset, Abboudi et Galy, 1981) que:

- cette complexation s'accompagne d'une réaction d'oxydo-réduction;
- l'addition d'un second chlorure métallique, lors de la synthèse, est un facteur déterminant de la bonne cristallisation du complexe;
- la nature de ce chlorure serait également un facteur important.

C'est ce dernier point que nous nous proposons d'illustrer. En effet, l'utilisation d'un chlorure alcalin, comme additif, conduit à la formation d'un nouveau complexe cuivreux dont l'étude structurale est rapportée dans le présent mémoire.

Synthèse — analyse chimique

Des monocristaux de $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)$ ont été obtenus à partir d'une solution méthanolique de chlorure de cuivre(II), de chlorure de potassium et d'acide rubéanique (rapports molaires: 1/4/1; concentration de l'acide: 10^{-2} M). Après filtration du précipité, la solution s'évapore à température ambiante, laissant déposer, au bout de 24 heures, des plaquettes monocristallines (dimension maximale inférieure à 0,2 mm).

Ce composé ne comporte pas de potassium mais la présence de KCl apparaît indispensable pour initier la cristallisation du rubéanate de cuivre (cf. Discussion Partie I). La mesure de la susceptibilité magnétique, indiquant un comportement diamagnétique du composé, et l'analyse à l'aide d'un spectromètre RPE établissent sans ambiguïté que le produit obtenu est un complexe cuivreux.

L'analyse chimique des monocristaux conduit à la formule: $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)$. [% trouvés: Cu = 29,11; Cl = 15,45; S = 28,02; N = 12,57; C = 11,32; H = 1,87. % calculés: Cu = 28,99; Cl = 16,17; S = 29,26; N = 12,78; C = 10,96; H = 1,84].

Etude du cristal. Détermination et affinement de la structure

L'étude cristallographique sur chambre de précession, en utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$, révèle une maille orthorhombique, groupe spatial Pbca. Les paramètres approchés sont: $a = 15,6 \text{ \AA}$; $b = 6,9 \text{ \AA}$; $c = 11,4 \text{ \AA}$. Ces valeurs, associées à la densité mesurée par la méthode de flottation, $\rho_{\text{exp}} = 2,35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, indiquent la présence de huit unités formulaires $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)$ par maille élémentaire.

Une plaquette monocristalline, de dimensions $0,15 \times 0,11 \times 0,045 \text{ mm}$, a été sélectionnée en vue d'une étude complète menée à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius. Les conditions de l'enregistrement effectué sont détaillées dans le tableau 1. Le pouvoir diffractant du monocristal est faible; malheureusement, des cristaux de plus grandes dimensions n'ont pu être obtenus. Les méthodes de détermination de la structure et les programmes informatiques utilisés sont ceux décrits dans la première partie de cette série d'articles.

La déconvolution de la fonction de Patterson permet de localiser les atomes de cuivre, de chlore et de soufre. Après affinement des positions atomiques de ces atomes, une série de Fourier différence montre la totalité du ligand acide rubéanique. Le facteur de convergence R est égal à 0,078 après affinement des positions atomiques et introduction des possibilités de vibration thermique anisotrope pour les atomes lourds (cuivre-chlore-soufre). Enfin, l'ajout, en tant que contribution fixe, des quatre atomes d'hydrogène des groupes $-\text{NH}_2$ conduit au rapport final $R = 0,074$. Le rapport nombre d'observations/nombre de variables (cf. Tableau 1) ne

Tableau 1

1. Données physiques et cristallographiques:

formule: $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)$	masse moléculaire: 219,2
système cristallin: orthorhombique	groupe spatial: Pbca
$a = 15,576(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $V = 1231 \text{ \AA}^3$
$b = 6,923(3)$	$\beta = 90^\circ$ $Z = 8$
$c = 11,416(3)$	$\gamma = 90^\circ$
$\rho_{\text{exp}} = 2,35(3) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_x = 2,36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
coefficient d'absorption: $\mu_{(z)} = 46,21 \text{ cm}^{-1}$	
morphologie: Plaquette: $0,15 \times 0,11 \times 0,045 \text{ mm}$	

2. Conditions d'enregistrement:

température: 293° K	
radiation: $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71069 \text{ \AA}$	
monochromatisation: cristal de graphite orienté	
distance cristal-détecteur: 207 mm	
fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm	largeur = 3 mm
angle de "take-off": 4°	
mode de balayage: Omega scan	
angle de Bragg maximum: 25°	
amplitude de balayage: $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + B\theta$; $\Delta\theta_0^* = 0,80$; $B^* = 0,35$	
valeurs déterminant la vitesse de balayage:	
SIGPRE* = 0,40	SIGMA* = 0,010
VPRE* = $10^\circ/\text{mm}$	TMAX* = 180 s

contrôles:	- d'intensité	- d'orientation
réflexions choisies:	0 40; 8 00; 0 0 8	0 80; 8 40; 0 80; 3 12 $\bar{2}$
périodicité:	3600 s	150 réflexions

3. Conditions d'affinement:

nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25
nombre de réflexions enregistrées: 572
nombre de réflexions indépendantes: 548
nombre de réflexions utilisées: 283 [$I \geq 2\sigma(I)$]
nombre de variables affinées: 53
facteurs de reliabilité: $R = \Sigma k F_o - F_c / \Sigma k F_o$

Toutes les grandeurs marquées d'un astérisque ont été définies dans la publication. A. Mosset, J. J. Bonnet et J. Galy, 1977

permet pas de conduire raisonnablement un affinement anisotrope complet; ceci explique la valeur relativement élevée du facteur de convergence.

Le Tableau 2 rassemble les différents paramètres atomiques ainsi que les écarts standard correspondants. Les principaux angles et distances interatomiques sont donnés dans le Tableau 3*.

* Les suppléments de données peuvent être commandés à l'adresse suivante, en mentionnant le n° CSD 50447, les noms des auteurs et le titre de l'article: Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, FRG

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs de température pour les atomes de $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_4)$

Atome	X	Y	Z	β_{11} , ou $B(\text{Å}^2)$	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	0,1682(4)	0,117(1)	0,2438(6)	1,4(2)	35,0(2)	3,1(4)	0,0(1)	0,0(4)	-4,0(1)
Cl	0,1613(8)	0,086(2)	0,0420(8)	1,8(5)	25,0(5)	1,8(9)	0,0(2)	-0,3(6)	0,0(2)
S(1)	0,2927(8)	0,252(3)	0,301(1)	1,7(4)	22,0(4)	2,3(7)	1,0(2)	-0,1(6)	0,0(2)
S(2)	0,5425(8)	0,165(2)	0,165(1)	1,2(5)	18,0(4)	3,0(9)	1,0(2)	0,0(6)	1,0(2)
N(1)	0,356(2)	0,079(6)	0,115(3)	1,6(8)					
N(2)	0,470(2)	0,163(6)	0,373(3)	1,4(8)					
C(1)	0,372(3)	0,157(8)	0,220(4)	1,5(10)					
C(2)	0,459(3)	0,159(8)	0,258(5)	2,0(1)					
H(1)N(1)	0,405	0,023	0,067	3,0					
H(2)N(1)	0,296	0,073	0,082	3,0					
H(1)N(2)	0,420	0,163	0,428	3,0					
H(2)N(2)	0,530	0,160	0,407	3,0					

Les écarts standard, indiqués entre parenthèses, affectent les derniers chiffres, dans ce tableau et le suivant. Le facteur de température anisotrope est de la forme: $\text{Exp} - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$. Les valeurs dans ce tableau sont les composantes du facteur de température $\times 10$

Tableau 3. Principales distances interatomiques et principaux angles de liaison

Environnement du cuivre			
Cu-Cl	2,31(1) Å	Cl-Cu-S(1)	111,6(6)°
Cu-S(1)	2,25(1)	Cl-Cu-S(2)	115,8(6)
Cu-S(2)	2,24(1)	S(1)-Cu-S(2)	123,7(6)
Cu-S(1)'	2,68(2)	S(1)'-Cu-Cl	99,6(6)
		S(1)'-Cu-S(1)	97,2(5)
		S(1)'-Cu-S(2)	103,0(5)
Ligand acide rubéanique			
C(1)-N(1)	1,33(5) Å	N(1)-C(1)-S(1)	121(3)°
C(1)-S(1)	1,68(5)	N(1)-C(1)-C(2)	117(4)
C(1)-C(2)	1,42(6)	S(1)-C(1)-C(2)	122(4)
C(2)-N(2)	1,33(6)	S(2)-C(2)-C(1)	123(4)
C(2)-S(2)	1,68(5)	N(2)-C(2)-C(1)	115(4)
		N(2)-C(2)-S(2)	122(4)

Description et discussion de la structure

La structure cristalline est constituée de rubans infinis ... $\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)\text{-C}(\text{NH}_2)\text{S}]\text{Cu}...$ sensiblement parallèles au plan (010) et se développant suivant l'axe [100]. La maille élémentaire comporte quatre rubans associés deux à deux, aux cotes moyennes $z = 1/4$ et $z = 3/4$, comme le montre la projection de la structure sur le plan (010) (Fig. 1). Cette association se fait par une liaison de coordination assez longue, $\text{Cu-S}(1)$ [$1/2-x, y-1/2, z$] = 2,68(2) Å (Fig. 2), approximativement dirigée selon [010]. D'autres contacts relativement courts, entre les deux rubans résultent de cette situation; ainsi: $\text{S}(2)-\text{N}(2)$ [$1-x, 1/2+y, 1/2-z$] = 3,48(5) Å; $\text{S}(2)-\text{N}(2)$ [$1-x, y-1/2, 1/2-z$] = 3,51(5) Å; $\text{N}(1)-\text{Cl}$ [$1/2-x, y-1/2, z$] = 3,52(5) Å; $\text{N}(1)-\text{Cl}$ [$1/2-x, 1/2+y, z$] = 3,62(5) Å (cf. Fig. 1). Ces deux derniers contacts ne donnent pas lieu à l'établissement des liaisons $\text{N-H}\dots\text{Cl}$, l'angle de ces liaisons sur l'atome d'hydrogène étant de 169° dans le premier cas et 166° dans le second.

Des contacts de Van der Waals, entre rubans centrés sur les cotes moyennes $z = 1/4$ et $z = 3/4$, assurent la cohésion de la structure: $\text{N}(2)-\text{Cl}$ [$1/2-x, -y, 1/2+z$] = 3,29(4) Å; $\text{S}(1)-\text{Cl}$ [$x, 1/2-y, 1/2+z$] = 3,61(2) Å; $\text{S}(1)-\text{Cl}$ [$1/2-x, -y, 1/2+z$] = 3,68(2) Å. Dans les trois cas, la distance de contact est sensiblement égale à la somme des rayons de Van der Waals (3,30 Å pour azote-chlore et 3,65 Å pour soufre-chlore).

L'atome de cuivre est coordonné à un atome de chlore et deux atomes de soufre (Tableau 2 - Fig. 3), avec une longueur moyenne de liaison égale à 2,27 Å. Par ailleurs, il établit, avec un atome de soufre d'un ruban voisin, une quatrième liaison sensiblement plus faible, ce caractère se traduisant par une longueur de liaison beaucoup plus grande: 2,68(2) Å. L'atome de cuivre se

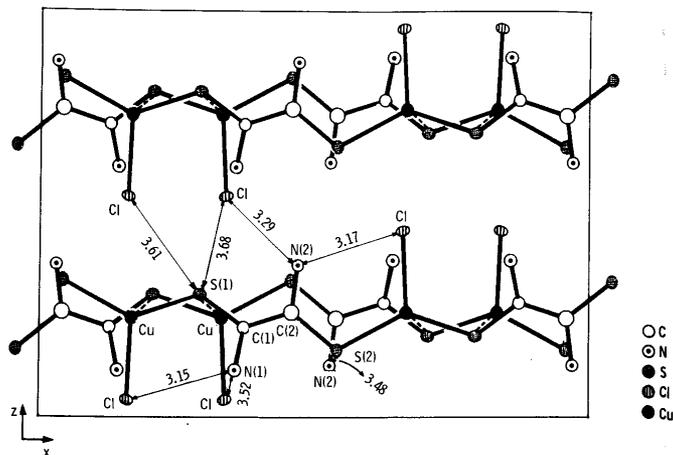


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (010)

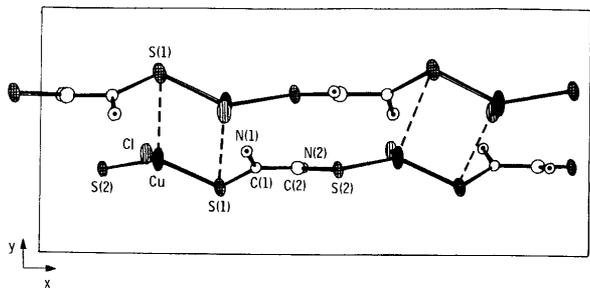


Fig. 2. Projection, sur le plan (001), de deux rubans liés par liaison de coordination Cu-S

trouve, de ce fait, tiré du plan de base $[\text{S}(1)\text{S}(2)\text{Cl}]$ de 0,38 Å en direction de la liaison apicale $\text{Cu}-\text{S}(1)$. Cet écart significatif au plan, relativement faible si on le compare à une géométrie tétraédrique parfaite, et la dispersion des valeurs des angles autour de l'atome de métal ($97,2^\circ$ à $123,7^\circ$) conduisent à proposer un modèle de coordination 3 + 1 pour le cuivre.

Cet environnement n'est pas rare pour le cuivre au degré d'oxydation +1. Il a été rencontré, en particulier, dans les clusters de cuivre avec les ligands

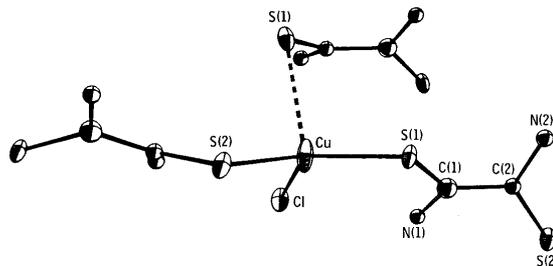


Fig. 3. Environnement [3+1] de l'atome de cuivre(I)

benzénethiol (Dance et Calabrese, 1976; Dance, 1976), thiourée (Griffith, Hunt et Amma, 1976) et dipropylthiocarbamate (Hesse et Aava, 1970). Dans tous ces cas, l'atome de métal possède un environnement de type trigonal plan, complété par un contact cuivre-cuivre apical entraînant un déplacement hors du plan qui varie de 0,01 Å à 0,36 Å.

Mais c'est un complexe cuivreux du ligand imidazolidine-2-thione (Battaglia, Corradi, Nardelli et Vidoni Tani, 1976) qui offre la meilleure analogie avec la présente situation. En effet, le métal y échange trois liaisons « courtes » avec un atome de chlore et deux atomes de soufre (2,319 Å, 2,256 Å et 2,282 Å, respectivement). Et il se trouve déplacé hors de ce plan de base de 0,57 Å par une liaison « longue » avec un troisième atome de soufre (2,631 Å).

Ce déplacement du cuivre (I) hors du plan de coordination de base est tout à fait comparable à celui rencontré dans le cas de la coordination 4 + 1 du cuivre (II) tel qu'il apparaît, entre autres, dans la série de complexes hétérobinucléaires $\text{CuM}(\text{fsa})_2\text{en}$, CH_3OH étudiés par Galy, Jaud, Kahn et Tola (1979).

Un seul ligand acide rubéanique cristallographiquement indépendant intervient dans cette structure. Le type de coordination est le même que celui observé pour le complexe décrit dans la première partie (CuA) et qui comporte trois ligands indépendants: coordination par les deux atomes de soufre seulement, le ligand se plaçant en pont entre deux atomes de métal.

L'affinement assez médiocre de la structure s'accompagne d'écart standard importants sur les angles et longueurs de liaisons dans le ligand. De ce fait, il est difficile d'établir une comparaison rigoureuse de sa géométrie avec celle du ligand libre RUB (Wheatley, 1965) ou celle observée pour le complexe CuA. Néanmoins, il est très probable que le raccourcissement de la liaison C-C est significatif: 1,426 Å au lieu de 1,51 Å (valeur moyenne) dans CuA et de 1,537 Å (valeur moyenne) dans RUB. Aucune autre variation significative n'est observée tant sur les distances que sur les angles de liaison.

Il faut noter que, contrairement à la situation observée dans RUB et CuA, le ligand ne se trouve pas placé sur un élément de symétrie du réseau; néanmoins, il semble avoir gardé sa symétrie par rapport à la liaison C—C.

Enfin, la planéité du ligand n'est pas conservée lors de la complexation. L'angle dièdre entre les plans S(1)C(1)N(1) et S(2)C(2)N(2) est égal à $27,3^\circ$, valeur tout à fait comparable à celles rencontrées dans CuA ($23,4^\circ$ et $27,6^\circ$).

Références

- Battaglia, L. P., Corradi, A. B., Nardelli, M., Vidoni Tani, M. E.: X-ray crystal structures of tetrakis(imidazolidine-2-thionato)copper(I) nitrate and dichloro- μ -imidazolidine-2-thionato-tris-(imidazolidine-2-thionato)dicroper(I). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1**, 143–146 (1976)
- Dance, I. G.: The hepta(μ_2 -benzenethiolato)pentacuprate(I) dianion: X-ray crystal and molecular structure. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 103–104 (1976)
- Dance, I. G., Calabrese, J. C.: The crystal and molecular structure of the hexa-(μ_2 -benzenethiolato)tetracuprate(I) dianion. *Inorg. Chim. Acta* **19**, L41–L42 (1976)
- Hesse, R., Aava, U.: The crystal and molecular structure of the copper (I) dipropylthiocarbamate hexamer. *Acta Chem. Scand.* **24**, 1355–1366 (1976)
- Galy J., Jaud, J., Kahn, O., Tola, P.: Crystal structure and magnetic properties of $\text{Cu}_2(\text{fsa})_2\text{-en}$, CH_3OH with $\text{H}_4(\text{fsa})_2\text{-en-N,N'}$ bis(2-hydroxy, 3-carboxybenzilidène)-1,2-diaminoethane. *Inorg. Chim. Acta* **36**, 229 (1979)
- Griffith, E. H., Hunt, G. W., Amma, E. L.: The adamantane structure in polynuclear Cu_4S_6 cores: the crystal and molecular structures of $\text{Cu}_4\text{SC}(\text{NH}_2)_{26}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cu}_4\text{SC}(\text{NH}_2)_{29}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 432–433 (1976)
- Mosset, A., Abboudi, M., Galy, J.: Complexes métalliques de l'acide rubéanique. I. Ce journal
- Mosset, A., Bonnet, J. J., Galy, J.: Structure moléculaire et cristalline du diaquabis(6-azauracilato)cuivre(II). *Acta Crystallogr.* **B33**, 2639–2644 (1977)
- Wheatley, P. J.: The crystal and molecular structure of dithiooxamide. *J. Chem. Soc.* **1**, 396–402 (1965)