



# PRÉPARATION, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE STRUCTURALE DU COMPLEXE DE CUIVRE(II) ET DE CYCLOHÉXENYLÉTHYLAMINE [Cu(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>4</sub>](C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O

L. Cherif, F. Ben Amor, A. Driss, T. Jouini

*Laboratoire de Matériaux et Cristallochimie, Département de Chimie  
Faculté des Sciences de Tunis, 2092 El Manar 1, Tunis, Tunisie*

(Reçu le 16 Juillet 2004, accepté le 29 Juin 2005)

**ABSTRACT:** The complex [Cu(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>4</sub>](C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O has been prepared in ethanol solution at room temperature. It has been characterized by scan electronic microscopy and infrared spectroscopy. The structure was determined by single crystal X-ray diffraction. The cell is triclinic P-1, a=6.920(3)Å, b=12.349(4)Å, c=18.326(4)Å, α=106.42(2)°, β=99.38(3)°, γ=90.58(4)° and Z=1. The structure is composed of complex molecules [Cu(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sup>+</sup> ions, sulfate groups and water free molecules. The copper(II) ion has a square plane environment.

**Key words:** structure, complex, copper(II).

**RESUME:** Le complexe [Cu(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>4</sub>](C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O a été préparé en solution éthanol à température ambiante. Il a été caractérisé par microscopie électronique à balayage et spectroscopie d'absorption infrarouge. La structure a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Ce composé cristallise dans le système triclinique de groupe d'espace P-1 avec un seul groupement formulaire par maille. Les paramètres de la maille sont: a=6,920(3)Å, b=12,349(4)Å, c=18,326(4)Å, α=106,42(2)°, β=99,38(3)° et γ=90,58(4)°. La structure est formée de molécules complexes [Cu(C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, d'ions C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sup>+</sup>, de groupements SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et de molécules H<sub>2</sub>O libres. L'environnement autour de l'ion cuivre(II) est plan carré.

**Mots clés:** structure, complexe, cuivre(II).

## INTRODUCTION

Les complexes de cuivre sulfatés à ligands organiques rencontrés en bibliographie sont nombreux. Une thèse réalisée antérieurement dans notre laboratoire en 1999 [1] et qui porte sur les complexes de cuivre rassemble les complexes de type Cu-amine-SO<sub>4</sub>. Nous avons relevé à partir de 1998 les composés de même type à savoir : {Cu(2,2'-bipyrimidine)(SO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>} [2], {[Cu(SO<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> [3], [Cu(C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O [4], [Cu<sub>2</sub>(4-allyl thiosemicarbazide)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> [5], [Cu(C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)]SO<sub>4</sub>.4,5H<sub>2</sub>O [6], [Cu(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>.0,5C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N.1,5H<sub>2</sub>O [7] et {[Cu(4,4-dipyridyl disulfide)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)]}.1,5H<sub>2</sub>O.CH<sub>3</sub>OH [8]. La sphère de coordination autour de l'ion Cu<sup>2+</sup> est en général octaédrique ou pyramidale à base carrée et rarement plan carré. Les ligands sont en général, des amines aliphatiques, ramifiées ou aromatiques. A notre connaissance, les amines dont la chaîne carbonée est cyclique ou porte une ramification cyclique n'ont pas été utilisées dans la préparation de ce type de complexe. Ce travail présente la préparation chimique, la caractérisation et l'étude structurale d'un nouveau complexe de cuivre(II) dont le ligand a un cycle en sa chaîne carbonée et où l'environnement autour de l'ion Cu<sup>2+</sup> est plan carré.



## PREPARATION ET CARACTERISATION

### Préparation chimique

Le composé étudié a été préparé en dissolvant le cyclohexényléthylamine  $C_8H_{15}N$  (Acros, pureté 99%) dans une solution de sulfate de cuivre pentahydraté  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (Fluka, pureté 98%) en milieu éthanol dans le rapport molaire 6/1. Après agitation, le mélange est transvasé dans une boîte de pétri et soumis à l'évaporation à la température ambiante. Il donne au bout de quelques jours des cristaux de couleur bleue, en forme de plaquettes et de taille suffisante pour une étude structurale.

### Caractérisation

#### Microscopie électronique à balayage

Le spectre d'analyse qualitative au microscope électronique à balayage d'un cristal du composé étudié montre l'existence du carbone, de l'azote, de l'oxygène, du cuivre et du soufre (Figure 1).

#### Spectroscopie d'absorption infrarouge

Le spectre I.R. du composé étudié (Figure 2) a été enregistré dans le domaine  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre Paragon 1000 PC à partir d'un échantillon pastillé dans du bromure de potassium KBr. Les attributions des bandes d'absorption I.R. du composé sont rassemblées dans le tableau I. Ce spectre montre un pic large et intense centré sur  $3433\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de valence de  $H_2O$  [9]. Un autre pic d'intensité moyenne apparaît vers  $2928\text{ cm}^{-1}$ , il est dû à la vibration de valence de N-H [10]. Le pic à  $1632\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de déformation de la liaison N-H ainsi qu'à la vibration de valence de la liaison C=C [11]. Il montre également une bande très intense centrée sur  $1110\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de cycle [12]. Quant aux bandes situées à  $622-471\text{ cm}^{-1}$ , elles sont dues au groupement  $SO_4^{2-}$  [13]. La vibration de valence de Cu-N apparaît sous forme d'un pic très faible vers  $538\text{ cm}^{-1}$  [14, 15].

**Tableau I:** Tentative d'attribution des fréquences de vibration de  $[Cu(C_8H_{15}N)_4](C_8H_{16}N)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Tentative d'attribution
3433 FL, 2928 m	$\nu(H_2O)$ , $\nu(N-H)$
3230 f	$\nu(H_2O)$
1632 m	$\nu(C=C)$ , $\delta(N-H)$
1445 m	$\delta(C-H)$
1110 F, 1043 m, 908 f, 807 f	vibrations de cycle
622 F, 538 f, 471 m	$\delta(SO_4^{2-})$

F: Forte, L: Large, m: moyenne, f: faible

## ETUDE STRUCTURALE

### Détermination et affinement de la structure

Une plaquette de dimensions  $0,58 \times 0,25 \times 0,07\text{ mm}$  a été choisie pour l'étude structurale. L'enregistrement des intensités a été réalisé sur un diffractomètre automatique à quatre cercles de marque Enraf-Nonius de type CAD-4, utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Une correction d'absorption par psi-scans a été appliquée. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd à l'aide du programme SHELXS [16] et affinée à l'aide du programme SHELXL [17]. Les conditions de la collecte des intensités sont représentées au tableau II. Les coordonnées atomiques réduites, les facteurs d'agitation thermique anisotropes et les principales caractéristiques géométriques sont donnés respectivement aux tableaux III, IV et V.

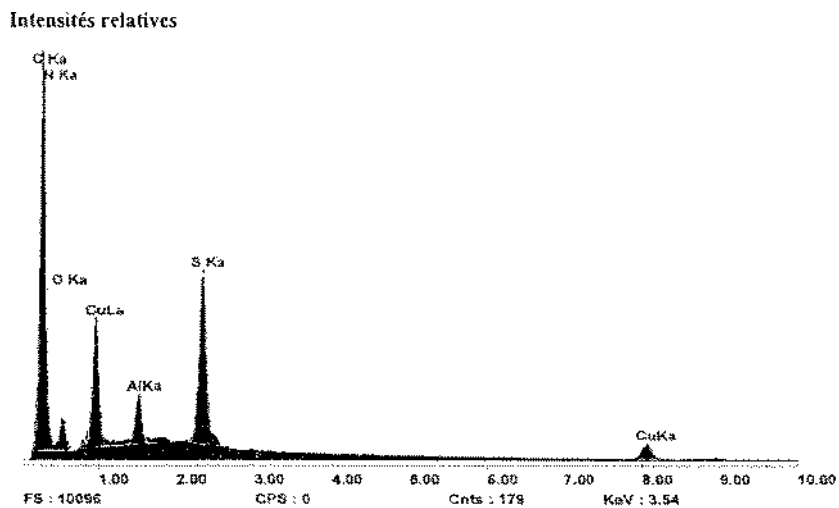


Figure 1: Spectre d'analyse qualitative au microscope électronique à balayage de  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_4](\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

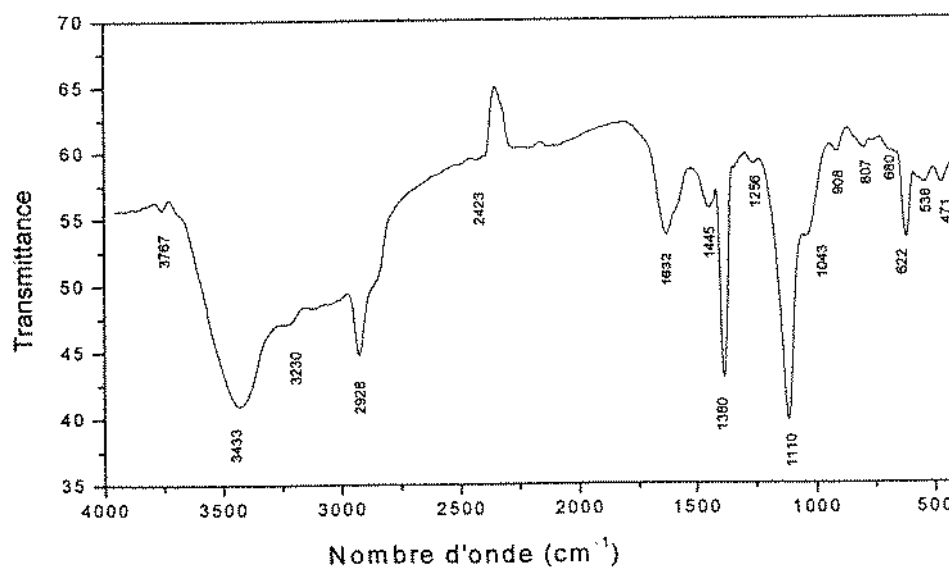


Figure 2: Spectre d'absorption I.R. de  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_4](\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



Tableau II: Données cristallographiques et conditions de la collecte des intensités de  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_4](\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

<b>Données cristallines</b>	
Formule: $\text{C}_{48}\text{H}_{100}\text{CuN}_6\text{O}_{12}\text{S}_2$	$D_x=1,21$
Masse molaire: $M=1079,5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Radiation du Molybdène
Système: triclinique	$\lambda=0,71073\text{Å}$
Groupe d'espace: P-1	Maille affinée avec 25 réflexions
$a=6,920(3)\text{Å}$	$Z=1$
$b=12,349(3)\text{Å}$	$\mu=0,5\text{mm}^{-1}$
$c=18,326(4)\text{Å}$	$T=293(2)\text{K}$
$\alpha=106,42(2)^\circ$	Forme du cristal: plaquette
$\beta=99,38(3)^\circ$	Taille: $0,58 \times 0,25 \times 0,07\text{ mm}$
$\gamma=90,58(4)^\circ$	Couleur: bleue
$V=1479,48\text{Å}^3$	
<b>Collecte des données</b>	
Diffractomètre Enraf-Nonius CAD-4	$\theta_{\text{max}}=23^\circ$
Balayage $\omega-2\theta$	h: $0 \rightarrow 17$
Correction d'absorption: psi-scans	k: $-13 \rightarrow 13$
9040 réflexions mesurées	l: $-20 \rightarrow 19$
4117 réflexions indépendantes	1 réflexion de référence/120mn
3070 réflexions observées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	Variation d'intensité: 0,91%
$R_{\text{int}}=0,0076$	
$T_{\text{min}}=0,935$ $T_{\text{max}}=1$	
<b>Affinement</b>	
Affinement basé sur $F^2$	
$R [F > 4\sigma(F)]=0,0789$	
$\omega R(F^2)=0,2347$	
$S=1,107$	
4117 réflexions	Facteurs de diffusion atomique des
316 paramètres	International Tables for Crystallography
Pondération $\omega=1/[\sigma^2(F_0)^2+(aP)^2+bP]$	(1992, Vol. C, Tables 4.2.6.8 & 6.1.1.4).
où $P=(F_0^2+2F_c^2)/3$	
$a=0,1198$ $b=3,63$	

### Description et discussion de la structure

La structure se compose de molécules complexes  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_4]^{2+}$ , d'ions  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}^+$ , de groupements sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  et de molécules  $\text{H}_2\text{O}$  libres (Figure 3). L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est tétracoordiné : il est entouré de quatre atomes d'azote N1, N2, N1<sup>i</sup> et N2<sup>i</sup> provenant chacun d'un ligand  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$  (Figure 4). Il se trouve ainsi exactement au milieu d'un plan carré d'équation  $5,93(1)x-1,93(3)y+6,77(4)z=0$ . La distance moyenne Cu-N ( $2,0635(5)\text{Å}$ ) est en accord avec les distances rencontrées dans d'autres complexes de cuivre(II) [18-23].

Le groupement  $\text{SO}_4^{2-}$  est un tétraèdre régulier. En effet, les indices de distorsion I.D. [24] calculés pour les distances S-O, O-O et les angles O-S-O sont faibles:

$$\text{I.D.}(\text{SO}) = \sum_i | \text{SO}_i - \text{SO}_m | / 4\text{SO}_m \quad \text{I.D.}(\text{SO}) = 0,0049.$$

$$\text{I.D.}(\text{OO}) = \sum_i | \text{OO}_i - \text{OO}_m | / 6\text{OO}_m \quad \text{I.D.}(\text{OO}) = 0,0001.$$

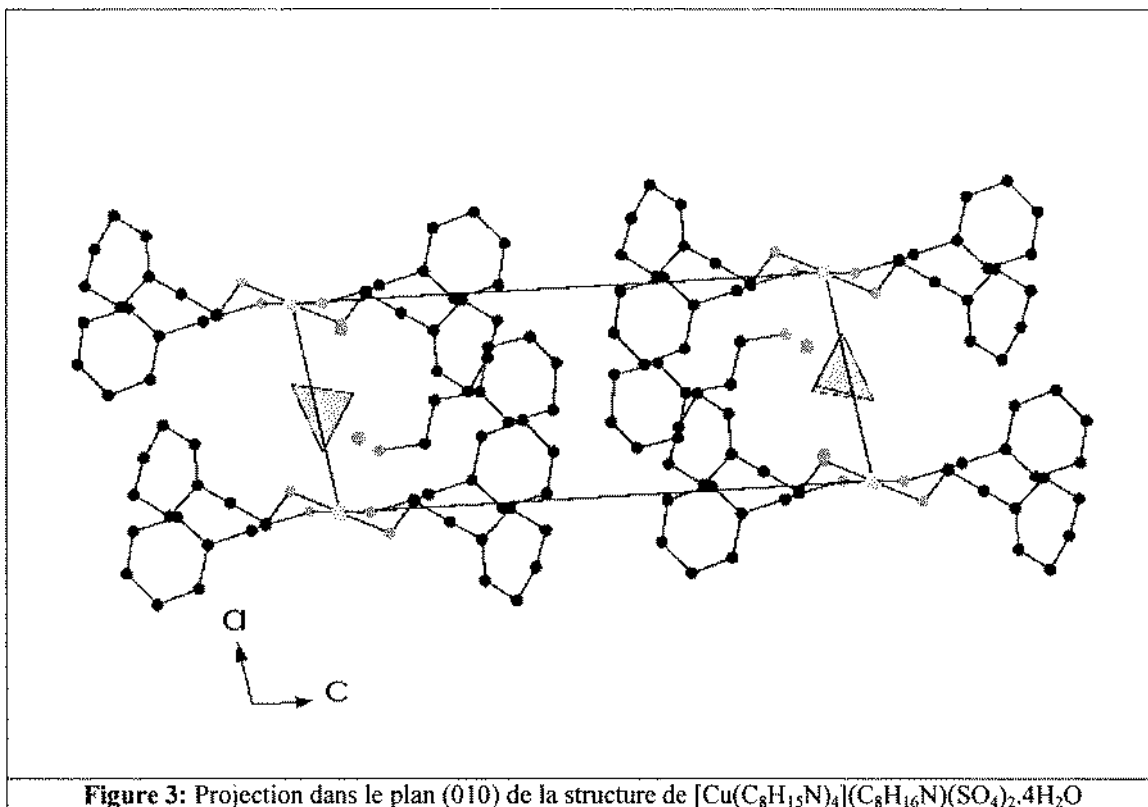


Figure 3: Projection dans le plan (010) de la structure de  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_4](\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

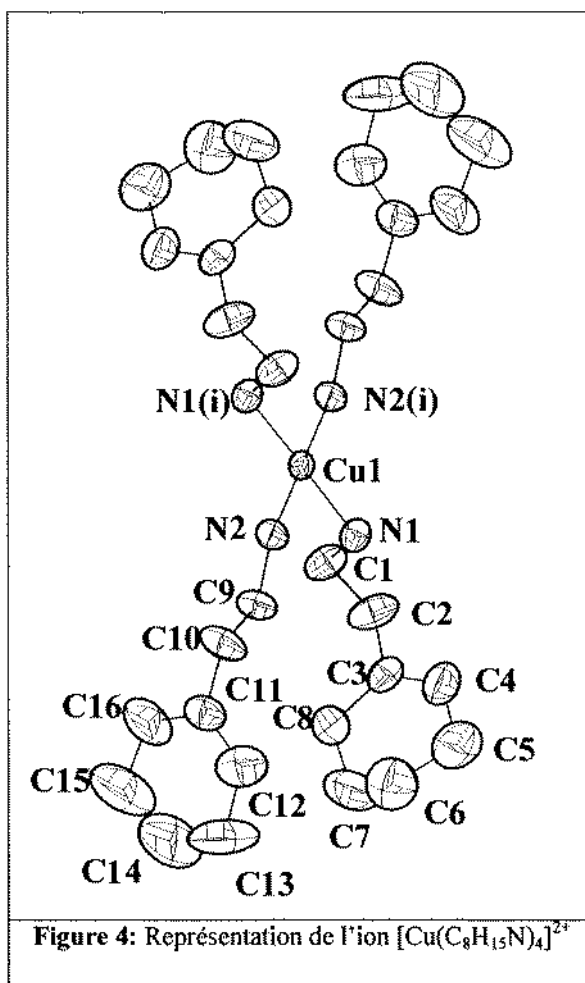


Figure 4: Représentation de l'ion  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_4]^{2+}$

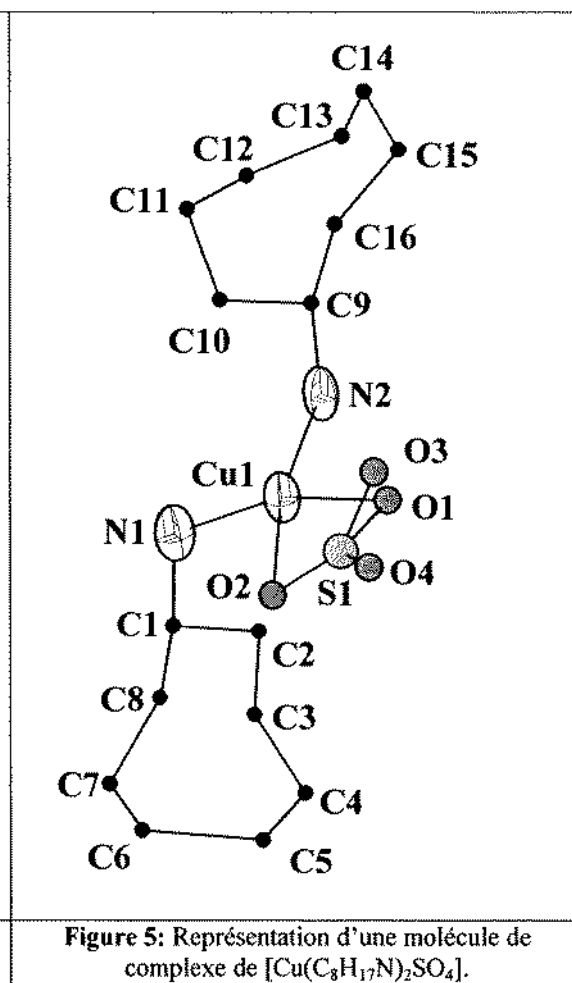


Figure 5: Représentation d'une molécule de complexe de  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})_2\text{SO}_4]$ .



$$I.D(OSO) = \sum_i I OSO_i - OSO_m I / 6 OSO_m \quad I.D(OSO) = 0,0003.$$

Les valeurs de  $SO_m$  (1,462(6) Å),  $OO_m$  (2,387(9) Å) et  $OSO$  (109,5(4)°) sont les valeurs moyennes respectives des distances  $SO$ ,  $OO$  et des angles  $OSO$ .

Les pics relatifs aux atomes d'hydrogène ne sont pas apparus sur la série de Fourier-différence finale. Nous avons dû placer les atomes H fixés sur les atomes d'azote géométriquement (instruction AFIX 93 de SHELX). Pour satisfaire la neutralité électrique, il est nécessaire de considérer un proton par molécule de base libre. La formule complète du composé est donc  $[Cu(C_8H_{15}N)_4](C_8H_{16}N)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

Ce composé ressemble au complexe  $[Cu(C_8H_{17}N)_2SO_4]$  (Figure 5) qui cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/a$  avec les paramètres suivants :  $a=11,707(2)$  Å,  $b=12,291(2)$  Å,  $c=14,009(5)$  Å,  $\beta=105,05(2)^\circ$  et  $Z=4$  [25]. En effet, dans les deux complexes, les ligands organiques sont des amines primaires cycliques: le cyclohexényléthylamine ( $C_6H_9-CH_2-CH_2-NH_2$ ) pour le composé ici étudié et le cyclooctylamine ( $C_8H_{15}-NH_2$ ) pour le complexe précédemment cité. Toutefois, deux différences notables sont à relever entre les sphères de coordination de l'ion  $Cu^{2+}$  des deux complexes:

-la première différence est la géométrie autour de l'ion  $Cu^{2+}$ :

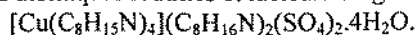
dans  $[Cu(C_8H_{17}N)_2SO_4]$ ,  $Cu^{2+}$  est au milieu d'un octaèdre déformé alors que dans notre complexe,  $Cu^{2+}$  est au milieu d'un plan carré.

-la deuxième différence réside dans le fait que dans  $[Cu(C_8H_{17}N)_2SO_4]$  le groupement  $SO_4^{2-}$  participe à la sphère de coordination de l'ion  $Cu^{2+}$  par ses atomes d'oxygène délocalisés et devient par la suite fortement distordu alors que dans notre composé, il reste hors de la sphère de coordination et est régulier.

**Tableau III:** Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermiques équivalents  $U_{eq}$  de  $[Cu(C_8H_{15}N)_4](C_8H_{16}N)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

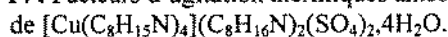
$$U_{eq} = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j$$

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$	Occupation
Cu1	0	0	0	0,0326(4)	0,5
S1	-0,5009(2)	0,2887(1)	0,0261(1)	0,0472(5)	1
O1	-0,7114(7)	0,2849(4)	-0,0065(3)	0,065(1)	1
O2	-0,4418(8)	0,4014(4)	0,0766(4)	0,082(2)	1
O3	-0,384(1)	0,2636(6)	-0,0352(4)	0,098(2)	1
O4	-0,4683(9)	0,2036(5)	0,0672(5)	0,096(2)	1
OW1	0,3452(7)	0,0067(4)	0,0669(3)	0,060(1)	1
OW2	-0,8655(7)	0,4416(5)	-0,0810(3)	0,068(1)	1
N1	-0,1108(8)	-0,0492(4)	0,0852(3)	0,042(1)	1
N2	-0,0088(8)	0,1696(4)	0,0573(3)	0,040(1)	1
N3	-0,7199(9)	0,5704(5)	0,0997(3)	0,056(2)	1
C1	0,031(1)	-0,0859(7)	0,1414(4)	0,058(2)	1
C2	-0,075(1)	-0,1262(7)	0,1992(5)	0,071(2)	1
C3	-0,168(1)	-0,0300(6)	0,2510(4)	0,053(2)	1
C4	-0,360(1)	-0,0195(8)	0,2395(5)	0,074(2)	1
C5	-0,464(2)	0,073(1)	0,2893(7)	0,116(4)	1
C6	-0,356(5)	0,124(3)	0,354(2)	0,040(7)	0,2
C6'	-0,311(3)	0,175(1)	0,338(1)	0,115(5)	0,8

**Tableau III (suite):** Coordonnées atomiques réduites et facteurs d'agitation thermique équivalents  $U_{eq}$  de

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

Atome	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$	Occupation
C7	-0,139(2)	0,136(1)	0,3721(7)	0,138(5)	1
C8	-0,030(1)	0,0529(9)	0,3159(5)	0,079(3)	1
C9	0,038(1)	0,2104(5)	0,1425(4)	0,049(2)	1
C10	0,061(1)	0,3396(6)	0,1709(4)	0,067(2)	1
C11	0,116(1)	0,3838(6)	0,2580(4)	0,059(2)	1
C12	-0,021(2)	0,4318(9)	0,3019(6)	0,098(3)	1
C13	0,034(3)	0,478(1)	0,3897(7)	0,142(6)	1
C14	0,230(4)	0,457(2)	0,4188(8)	0,21(1)	1
C15	0,382(3)	0,434(1)	0,3763(9)	0,149(6)	1
C16	0,320(2)	0,374(1)	0,2921(6)	0,103(4)	1
C17	-0,698(1)	0,6283(8)	0,1870(6)	0,091(3)	1
C18	-0,496(2)	0,655(1)	0,2227(6)	0,102(3)	1
C19	-0,471(2)	0,7163(8)	0,3101(5)	0,087(3)	1
C20	-0,620(2)	0,755(1)	0,3493(7)	0,114(4)	1
C21	-0,575(2)	0,820(1)	0,4360(7)	0,147(6)	1
C22	-0,356(4)	0,856(2)	0,462(2)	0,106(8)	0,5
C22'	-0,382(4)	0,803(2)	0,473(1)	0,105(8)	0,5
C23	-0,222(4)	0,814(2)	0,426(1)	0,124(8)	0,6
C23'	-0,236(5)	0,756(3)	0,431(2)	0,096(9)	0,4
C24	-0,261(2)	0,732(1)	0,3441(6)	0,116(4)	1
H1	-0,2340	-0,0519	0,0873	0,051	1
H2	-0,0704	-0,0251	0,0503	0,051	1
H3	-0,0201	0,2171	0,0307	0,048	1
H4	-0,0251	0,0982	0,0344	0,048	1
H5	-0,6175	0,5577	0,0782	0,067	1
H6	-0,8348	0,5506	0,0724	0,067	1

**Tableau IV:** Facteurs d'agitation thermique anisotropes  $U_{ij}$ 

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cu1	0,0325(6)	0,0296(6)	0,0362(6)	0,0091(4)	0,0081(5)	-0,0002(4)
S1	0,0328(9)	0,0327(9)	0,078(1)	0,0170(8)	0,0148(9)	0,0006(7)
O1	0,038(3)	0,059(3)	0,101(4)	0,033(3)	0,001(3)	-0,004(2)
O2	0,051(3)	0,050(3)	0,122(5)	-0,003(3)	0,001(3)	-0,006(3)
O3	0,084(5)	0,104(5)	0,115(5)	0,026(4)	0,058(4)	0,028(4)
O4	0,001(4)	0,087(4)	0,171(7)	0,089(5)	0,012(4)	0,006(3)
OW1	0,039(3)	0,068(3)	0,071(3)	0,021(3)	0,005(2)	0,005(2)
OW2	0,042(3)	0,073(4)	0,095(4)	0,034(3)	0,009(3)	0,006(3)
N1	0,037(3)	0,053(3)	0,044(3)	0,024(3)	0,013(2)	0,001(2)
N2	0,053(3)	0,024(2)	0,041(3)	0,006(2)	0,006(3)	0,001(2)
N3	0,041(3)	0,060(4)	0,056(3)	0,002(3)	0,005(3)	0,005(3)
C1	0,064(5)	0,074(5)	0,051(4)	0,036(4)	0,023(4)	0,024(4)
C2	0,106(7)	0,066(5)	0,064(5)	0,035(4)	0,046(5)	0,030(5)
C3	0,053(5)	0,066(5)	0,050(4)	0,026(4)	0,020(4)	0,007(4)



**Tableau IV (suite):** Facteurs d'agitation thermiques anisotropes  $U_{ij}$  de  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_4](\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C4	0,053(5)	0,105(7)	0,070(5)	0,032(5)	0,014(4)	0,006(5)
C5	0,071(7)	0,15(1)	0,116(9)	0,010(8)	0,027(7)	0,042(7)
C7	0,12(1)	0,15(1)	0,089(8)	-0,041(8)	0,005(7)	0,011(9)
C8	0,058(5)	0,113(8)	0,058(5)	0,014(5)	0,004(4)	-0,002(5)
C9	0,071(5)	0,036(4)	0,036(4)	0,006(3)	0,006(3)	0,004(3)
C10	0,106(7)	0,036(4)	0,046(4)	0,000(3)	-0,004(4)	-0,005(4)
C11	0,080(6)	0,040(4)	0,053(4)	0,006(3)	0,009(4)	0,001(4)
C12	0,112(9)	0,094(7)	0,083(7)	0,011(6)	0,029(6)	0,016(6)
C13	0,18(1)	0,18(1)	0,052(6)	0,013(7)	0,036(8)	0,06(1)
C14	0,20(2)	0,34(3)	0,059(9)	0,03(1)	-0,03(1)	-0,09(2)
C15	0,15(1)	0,15(1)	0,10(1)	-0,009(9)	-0,037(9)	0,02(1)
C16	0,088(7)	0,117(9)	0,076(6)	0,010(6)	-0,031(6)	0,000(6)
C17	0,081(7)	0,083(7)	0,084(6)	-0,010(5)	0,002(5)	0,012(5)
C18	0,085(8)	0,120(9)	0,084(7)	0,004(6)	0,009(6)	0,010(6)
C19	0,13(1)	0,067(6)	0,052(5)	0,012(4)	0,005(6)	0,006(6)
C20	0,13(1)	0,119(9)	0,077(7)	0,009(7)	-0,002(7)	0,013(8)
C21	0,16(1)	0,18(1)	0,073(7)	-0,013(8)	0,017(8)	0,04(1)
C24	0,12(1)	0,15(1)	0,070(7)	0,028(7)	0,002(7)	0,014(8)

**Tableau V:** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) de  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_4](\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Cu1 N2	2,067(5)	C10 C11	1,51(1)
Cu1 N2 <sup>i</sup>	2,067(5)	C11 C12	1,38(1)
Cu1 N1	2,077(5)	C11 C16	1,46(1)
Cu1 N1 <sup>i</sup>	2,077(5)	C12 C13	1,53(2)
S1 O2	1,449(5)	C13 C14	1,43(3)
S1 O4	1,456(6)	C14 C15	1,39(2)
S1 O3	1,457(6)	C15 C16	1,50(2)
S1 O1	1,476(5)	C17 C18	1,43(1)
N1 C1	1,474(9)	C18 C19	1,54(1)
N2 C9	1,477(8)	C19 C20	1,37(2)
N3 C17	1,54(1)	C19 C24	1,47(2)
C1 C2	1,56(1)	C20 C21	1,54(1)
C2 C3	1,52(1)	C21 C22'	1,44(3)
C3 C4	1,33(1)	C21 C22	1,54(3)
C3 C8	1,52(1)	C22 C22'	0,76(3)
C4 C5	1,52(1)	C22 C23	1,26(3)
C5 C6	1,29(3)	C22 C23'	1,52(4)
C5 C6'	1,59(2)	C22' C23'	1,40(4)
C6 C6'	0,84(3)	C22' C23	1,53(4)
C6 C7	1,48(4)	C23 C23'	0,76(3)
C6' C7	1,40(2)	C23 C24	1,54(3)
C7 C8	1,53(1)	C23' C24	1,52(3)
C9 C10	1,530(9)	N3 H5	0,86
N1 H1	0,86	N3 H6	0,86



**Tableau V (suite):** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)  
de  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N})_4](\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 

N1 H2	0,86	H1 N1 H2	120
N2 H3	0,86	H3 N2 H4	120
N2 H4	0,86	H5 N3 H6	120
N2 Cu1 N2 <sup>i</sup>	180,0(4)	C15 C14 C13	126(1)
N2 Cu1 N1	92,2(2)	C14 C15 C16	115(1)
N2 <sup>i</sup> Cu1 N1	87,8(2)	C11 C16 C15	117(1)
N2 Cu1 N1 <sup>i</sup>	87,8(2)	C18 C17 N3	112,0(8)
N2 <sup>i</sup> Cu1 N1 <sup>i</sup>	92,2(2)	C17 C18 C19	113(1)
N1 Cu1 N1 <sup>i</sup>	180,0(4)	C20 C19 C24	125,0(9)
O2 S1 O4	111,6(4)	C20 C19 C18	125(1)
O2 S1 O3	108,6(4)	C24 C19 C18	110(1)
O4 S1 O3	108,0(4)	C19 C20 C21	120(1)
O2 S1 O1	108,7(3)	C22' C21 C20	113(1)
O4 S1 O1	108,0(4)	C22' C21 C22	29(1)
O3 S1 O1	110,6(4)	C20 C21 C22	111(1)
C1 N1 Cu1	117,0(4)	C22' C22 C23	96(4)
C9 N2 Cu1	120,6(4)	C22' C22 C23'	66(3)
N1 C1 C2	111,2(6)	C23 C22 C23'	30(2)
C3 C2 C1	112,1(6)	C22' C22 C21	69(3)
C4 C3 C8	122,1(8)	C23 C22 C21	125(2)
C4 C3 C2	121,3(8)	C23' C22 C21	109(2)
C8 C3 C2	116,6(7)	C22 C22' C23'	84(4)
C3 C4 C5	124,3(9)	C22 C22' C21	82(4)
C6 C5 C4	113(2)	C23' C22' C21	123(2)
C6 C5 C6'	32(1)	C22 C22' C23	54(3)
C4 C5 C6'	110(1)	C23' C22' C23	29(1)
C6' C6 C5	95(3)	C21 C22' C23	113(2)
C6' C6 C7	68(3)	C23' C23 C22	95(4)
C5 C6 C7	127(3)	C23' C23 C24	74(4)
C6 C6' C7	78(3)	C22 C23 C24	123(2)
C6 C6' C5	54(3)	C23' C23 C22'	65(3)
C7 C6' C5	111(1)	C22 C23 C22'	29(2)
C6' C7 C6	34(1)	C24 C23 C22'	113(2)
C6' C7 C8	116(1)	C23 C23' C22'	85(4)
C6 C7 C8	117(1)	C23 C23' C24	77(4)
C3 C8 C7	112,6(8)	C22' C23' C24	122(2)
N2 C9 C10	111,2(5)	C23 C23' C22	56(3)
C11 C10 C9	112,3(6)	C22' C23' C22	30(1)
C12 C11 C16	122,5(8)	C24 C23' C22	108(2)
C12 C11 C10	120,1(8)	C19 C24 C23'	110(1)
C16 C11 C10	117,4(8)	C19 C24 C23	112(1)
C11 C12 C13	120(1)	C23' C24 C23	28(1)
C14 C13 C12	113(1)	Cu1 N2 H3	118,5
C1 N1 H1	120	Cu1 N2 H4	9,5
Cu1 N1 H1	122,9	C17 N3 H5	120
C1 N1 H2	120	C17 N3 H6	120
Cu1 N1 H2	4		



**Tableau V (suite):** Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)  
de  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N})_4](\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

C9 N2 H3	120	C9 N2 H4	120
----------	-----	----------	-----

Code de symétrie: i: -x,-y,-z

## REFERENCES

- [1, 25] F. Ben Amor, Thèse de doctorat, 1999, Faculté des Sciences de Tunisie.
- [2] K. Satoshi, K. Susumu, E. Miki, K. Hitoshi & K. Motomi, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, 283 (1), 80.
- [3] L. Sieron & M. Bukowska-Struzyzewska, *Acta Cryst.*, 1999, C55(4), 491.
- [4] I. Turel, L. Golic & O. L. R. Ramirez, *Acta Chim. Slov.*, 1999, 46 (2), 203.
- [5] O. P. Melnyk, Y. E. Filinchuk, D. Schollmeyer & M. G. Minkiv, *Z. Fur Anorg. Alle. Chem.*, 2001, 627 (2), 287.
- [6] E. Espinosa, M. Meyer, D. Berard & R. Guillard, *Acta Cryst.*, 2002, C58, 119.
- [7] J. Castro, P. Perez Lourido, A. Sousa-Pedrares, E. Labisbal, M. Carabel, J. A. Garcia-Vasquez, *Acta Cryst.*, 2002, C58, m65.
- [8] J. Luo, M. Hong, R. Wang, D. Yuan, R. Cao, L.Han, Y. Xu & Z. Lin, *Euro. J. of Inorg. Chem.*, 2003, 19(12), 3623.
- [9-13] L. J. Bellamy. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Volume I, Third Edition, 1975, Chapman and Hall Ltd.
- [14] J. Casabo, J. Ribas & J. Bartroli, *Revue de Chimie Minérale*, 1976, t.13, 149.
- [15] M. P. Dalponte Mattioli, C. B. Melios, A. C. Massabni & M. Molina, *Revue de Chimie Minérale*, 1984, t.21, 45.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS, *Acta Cryst.*, 1990, A46, 467.
- [17] G. M. Sheldrick, 1997, SHELXL-97, Program for the refinement of Crystal Structures. Université de Gottingen, Allemagne.
- [18] G. Baum, A. J. Blake, D. Fenske, P. Hubberstey, C. Julio & M.A. Withersby, *Acta Cryst.*, 2002, C58, 542.
- [19] I. Potocnak, M. Burcak, W. Massa & L. Jager, *Acta Cryst.*, 2002, C58, 523.
- [20] J. Cernak, J. Chomic & W. Massa, *Acta Cryst.*, 2002, C58, 490.
- [21] R. Hu Wang, M. C. Hong, W. P. Su, Y. C. Liag, R. Cao, Y. J. Zhao & J. B. Wenig, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, 75, 725.
- [22] X. L. Liu, R. Zhao, X. H. Liu, J. J. Yue, Y. X. Yin, Y. Sun, X. Zhang. *Chinese J. of Chemistry*, 2003, 21, 1047.
- [23] H. Effenberger, *Acta Cryst.*, 1992, C48, 2104.
- [24] W. H. Baur, *Acta Cryst.*, 1974, B30, 1195.