

intense compared with the absorption of the  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  cation (Cotton & Wilkinson, 1966). This accounts for the deep blue colour of this and most other tetrahedral Co(II) complexes.

The formation of the complex by Ibrahim can be explained by the initial removal of sulphur from the *p,p*-diphenyl-*N*-benzylphosphinothioic amide by cyclohexene (cyclohexene sulphide was found to be one of the products of the reaction), followed by the oxidation of the resultant trivalent phosphorus to give  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PONH}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . This ligand then binds *via* the oxygen atom to the cobalt to yield a tetrahedral complex of the type  $\text{CoL}_2\text{X}_2$  where L is a monodentate neutral ligand and X a monodentate ionic ligand.

The authors are grateful to Dr Peter Lindley for many helpful discussions, especially in relation to the difficulties arising from an incorrect formula, where his suggestion of possible atmospheric oxidation in the original preparation was a crucial factor in the final successful interpretation. He also gave considerable help in arranging the computing, which was carried out at the Atlas Computing Laboratory, Chilton,

Berks. Acknowledgement is made to the Science Research Council for the use of these facilities.

#### References

- BRÜCKNER, S., CALLIGARIS, M., NARDIN, G., RANDACCIO, L. & RIPAMONTI, A. (1969). *Chem. Commun.* p. 474.  
 CAMERON, T. S. (1972). *J. Chem. Soc. Perkin II*, pp. 591–593.  
 COTTON, A. F. & WILKINSON, G. (1966). *Advanced Inorganic Chemistry*, 2nd ed., p. 505. London: John Wiley.  
 FARQUHAR, M. C. M. & LIPSON, H. (1946). *Proc. Phys. Soc.* **58**, 200–206.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040–1044.  
 IBRAHIM, E. H. M. (1968). Thesis, Univ. of London.  
 KENNARD, O., SPEAKMAN, J. C. & DONNAY, J. D. H. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 445–449.  
 MALINOVSKII, T. I. (1957). *Kristallografiya*, **2**, 734–741.  
 OWSTON, P. G. & ROWE, J. M. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 3411–3419.  
 ROY, R. M. (1969). Ph. D. Thesis, Univ. of London.  
 SCHAEFER, W. P. & MARSH, R. E. (1966). *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 178–179.  
 THAKUR, C. P. (1970). Ph. D. Thesis, Univ. of London.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1088

### Structure Cristalline et Moléculaire du Sel Complexe Thiocyanate de Plomb(II)–Tétraoxa-1,7,10,16-diaza-4,13-cyclooctadécane, $\text{Pb}(\text{SCN})_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$

PAR BERNARD METZ ET RAYMOND WEISS

*Laboratoire de Cristalchimie, Institut de Chimie, BP 296/R8, 67008-Strasbourg-Cedex, France*

(Reçu le 23 janvier 1973, accepté le 26 janvier 1973)

The determination of the crystal structure of the complex  $\text{Pb}(\text{SCN})_2\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  has shown that the lead ion lies in the plane of the four oxygen atoms, the two nitrogen atoms being on both sides. The coordination sphere of the lead ion is completed by the sulphur atoms of the thiocyanate anions, one above and one below the ring. The lead–nitrogen and lead–oxygen bonds are essentially electrostatic, whereas the lead–sulphur bonds have a covalent character. A direction in accordance with some experimental results is proposed for the orientation of the inert lone pair of the lead atom. The material crystallizes in space group *C2/c* with  $a = 8.400$  (2)  $b = 15.082$  (4),  $c = 17.650$  (4) Å,  $\beta = 106.33$  (3)°,  $Z = 4$  and  $D_m = 1.81 \pm 0.02$  g cm<sup>-3</sup>. The *R* value for 2180 reflexions is 0.047.

#### Introduction

Dans la suite le 1,7,10,16-tétraoxa-4,13-diazacyclooctadécane sera désigné par la nomenclature explicite (22). Le (22) est un macrocycle qui, par certaines de ses propriétés chimiques, ressemble aux polyéthers de Pedersen (1967). L'intérêt de ces macrocycles est considérable, car ils forment des complexes stables avec de nombreux cations, entre autres les cations alcalins et alcalino-terreux; ils présentent un comportement similaire aux produits naturels, notamment des antibiotiques du type cyclopeptide ou cyclodepsipeptide, d'où leur utilisation comme modèle. Nous avons déterminé la structure du complexe  $(22)\text{Pb}(\text{SCN})_2$  afin d'étudier

l'influence de divers ions sur la conformation du cycle. L'étude structurale des complexes  $(22)\text{KSCN}$  et  $(22)\text{CuCl}_2$  a déjà été faite (Moras, Metz, Herceg & Weiss, 1972; Herceg & Weiss, 1973). Le remplacement de l'ion  $\text{K}^+$  par l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  de taille inférieure devrait produire un raccourcissement très net de la distance N–N, moins spectaculaire néanmoins que dans le complexe  $(22)\text{CuCl}_2$ .

#### Partie expérimentale

Le  $(22)\text{Pb}(\text{SCN})_2$  a été préparé à partir d'une solution de thiocyanate de plomb et de (22) en quantités équimoléculaires dans un mélange méthanol–butanol. Il a

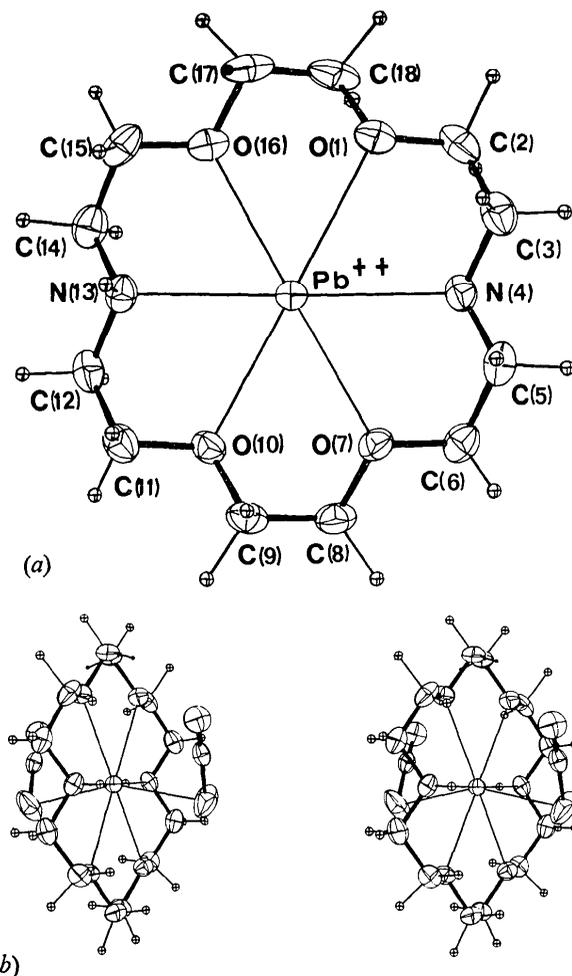


Fig. 1. (a) Le cycle complexé. (b) La molécule  $(22)\text{Pb}(\text{SCN})_2$  (vue stéréoscopique).

été purifié par recristallisation dans un mélange méthanol-butanol. Il cristallise sous forme de plaquettes hexagonales incolores, transparentes et stables à l'air. Elles brunissent sous l'action des rayons X au bout de huit à dix jours. La formule brute du produit a été confirmée par l'étude structurale.

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de clichés de diffraction des rayons X effectués sur chambre de précession. Les extinctions observées sont compatibles avec les groupes d'espace  $Cc$  et  $C2/c$ . Les données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 8,400(2) \text{ \AA} & V &= 2145,8 \text{ \AA}^3 \\ b &= 15,082(4) & Z &= 4 \\ c &= 17,650(4) & \text{Groupe d'espace } &C2/c \\ \beta &= 106,33(3)^\circ & M &= 583,7. \end{aligned}$$

La densité a été mesurée expérimentalement par flottaison dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'iodure de méthyle à la température ambiante. La valeur observée  $D_m$  est égale à  $1,81 \pm 0,02$ . La valeur calculée  $D_c$  est égale à 1,80.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Picker, à la longueur d'onde  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$ ) en utilisant la technique de balayage  $\theta/2\theta$  avec un angle de balayage en  $2\theta$  de  $1,6^\circ$ . La matrice d'orientation et les valeurs de paramètres de la maille avec leurs écarts-type ont été calculées à partir d'un affinement par moindres carrés sur les angles  $2\theta$ ,  $\omega$  et  $\chi$  de 12 réflexions indépendantes centrées par le diffractomètre. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites lors de l'étude du complexe  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6, \text{KI}$  (Moras, Metz & Weiss, 1973).

L1 mesure des intensités a été réalisée au moyen d'un cristal parallélépipédique allongé suivant la direction  $[010]$ , de dimensions  $0,15 \times 0,35 \times 0,15 \text{ mm}$ . Ce

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs d'agitation thermique anisotrope et facteurs d'agitation thermique équivalents

Ces valeurs ont été multipliées par  $10^5$  pour l'atome de plomb et  $10^4$  pour les autres. Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	$x$	$y$	$z$	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$	$B_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$
Pb	0	20276 (2)	25000	1594 (7)	404 (2)	374 (1)	0	204 (2)	0	4,05
S	3428 (4)	1665 (3)	3333 (3)	255 (6)	145 (3)	194 (4)	36 (4)	14 (4)	-108 (3)	14,73
C	3540 (9)	2506 (3)	3880 (5)	139 (12)	74 (5)	42 (3)	-15 (7)	8 (5)	2 (3)	5,24
N	3589 (12)	3102 (5)	4283 (5)	308 (2)	90 (5)	53 (3)	-1 (8)	1 (7)	-6 (3)	7,83
O(1)	682 (7)	3696 (3)	1862 (3)	228 (10)	50 (3)	65 (3)	5 (4)	29 (4)	8 (2)	6,06
C(2)	635 (11)	3655 (6)	1047 (5)	227 (16)	79 (6)	50 (4)	-45 (8)	7 (6)	19 (3)	6,55
C(3)	1480 (12)	2838 (6)	904 (5)	220 (16)	87 (6)	53 (4)	-24 (8)	39 (6)	5 (3)	6,47
N(4)	588 (8)	2048 (4)	1044 (3)	186 (11)	65 (3)	37 (2)	-22 (5)	27 (4)	-1 (2)	4,97
C(5)	1406 (10)	1246 (6)	892 (4)	211 (15)	86 (6)	41 (3)	14 (8)	35 (5)	-4 (3)	5,92
C(6)	487 (10)	450 (6)	1028 (4)	226 (16)	70 (5)	40 (3)	6 (7)	13 (6)	10 (3)	5,80
O(7)	629 (6)	419 (3)	1861 (2)	208 (9)	47 (2)	39 (2)	-1 (4)	16 (3)	-8 (1)	4,85
C(8)	-124 (11)	-346 (5)	2066 (5)	251 (17)	45 (3)	68 (4)	-19 (7)	45 (7)	-10 (3)	6,08
C(18)	-160 (13)	4459 (5)	2062 (6)	294 (21)	39 (3)	112 (6)	15 (8)	58 (11)	21 (3)	8,01
	$x$	$y$	$z$		$x$	$y$	$z$			
H(2a)	-295 (156)	3483 (88)	673 (67)		H(6a)	-627 (135)	509 (72)	752 (61)		
H(2b)	1458 (150)	4323 (80)	935 (67)		H(6b)	1378 (140)	-78 (79)	952 (62)		
H(3a)	1367 (165)	2886 (64)	253 (81)		H(8a)	-1239 (138)	-293 (75)	1836 (60)		
H(3b)	2678 (181)	2885 (71)	1356 (83)		H(8b)	225 (141)	-989 (78)	1768 (63)		
H(5a)	1485 (132)	1210 (71)	285 (64)		H(18a)	423 (153)	5051 (90)	1754 (70)		
H(5b)	2634 (144)	1234 (75)	1236 (63)		H(18b)	-1201 (158)	4302 (81)	1659 (69)		
					H(N)	575 (159)	2064 (68)	691 (70)		

crystal était collé sur une tige de verre. Trois réflexions ont été mesurées périodiquement. Aucune variation importante n'a été observée au cours de l'enregistrement. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et des effets de l'absorption. Les facteurs de correction de l'absorption  $A^*$  ont été calculés à l'aide d'une adaptation locale du programme *ABCOR* (Wehe, Busing & Levy, 1962). Les valeurs de ces facteurs varient entre 2,436 et 4,150 pour l'ensemble des données cristallographiques. Le coefficient linéaire d'absorption est égal à  $79,2 \text{ cm}^{-1}$  au rayonnement  $K\alpha$  du molybdène. Sur les 5324 mesures effectuées correspondant à un angle  $2\theta$  compris entre  $5$  et  $70^\circ$ , 2180 réflexions indépendantes non nulles répondant au critère  $|I_m + \tau^2(F_1 + F_2)|^{1/2}/|I_m - \tau(F_1 + F_2)| \leq 0,4$  ont été retenues ( $\tau$  est le rapport du temps de comptage de l'intensité  $I_m$  sur le temps de comptage des fonds  $F_1$  et  $F_2$ ).

### Détermination de la structure

La structure a été résolue dans le groupe centrosymétrique en appliquant les techniques habituelles de la méthode de l'atome lourd. Les atomes du ligand et des anions ont été localisés sur des sections de la densité électronique calculées en utilisant les signes déterminés par la contribution de l'atome de plomb. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés par Cromer & Waber (1965), en fonction de  $\sin \theta/\lambda$ . Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes de plomb et de soufre. Les valeurs des coefficients  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont celles de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966). Le schéma de pondération utilisé pour minimiser l'expression  $\sum w(\Delta F)^2$  a été décrit par Corfield, Doedens & Ibers (1967).

Les coordonnées atomiques et thermiques de ces atomes ont été affinées par moindres carrés; en cours d'affinement, nous avons assigné à l'atome de plomb et aux atomes des anions des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les valeurs des indices  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  et  $R_w = [\sum w|\Delta F|^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$  sont égales à 0,055 et 0,059. Tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des sections de la fonction différence; sur ces sections les pics correspondant à ces atomes ont

des hauteurs comprises entre  $0,42$  et  $0,81 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . La contribution des atomes d'hydrogène a été introduite dans un nouvel affinement et leurs coordonnées atomiques ont été affinées. A chaque atome d'hydrogène a été attribué un facteur d'agitation thermique isotrope  $BH$  déduit de celui de l'atome de carbone auquel il est lié ( $BC$ ) par la relation  $BH = BC + 1$ .

L'affinement final a porté sur les positions atomiques et sur les facteurs d'agitation thermique anisotrope de tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène. Les valeurs finales des indices  $R$  et  $R_w$  pour l'ensemble des mesures sont égales à 0,047 et 0,049. En excluant onze réflexions qui ne répondent pas au critère  $|\Delta F| < 4\sigma(F_o)$ , les valeurs de  $R$  et  $R_w$  sont respectivement de 0,045 et 0,047. Afin d'assigner correctement le groupe d'espace du cristal, un essai d'affinement dans le groupe non centrosymétrique a été tenté. Mais l'affinement n'a pas été convergent.

Les déplacements sur les paramètres atomiques au cours du dernier cycle d'affinement sont tous inférieurs au centième de l'écart-type correspondant. Les plus grands résidus sur la dernière fonction différence sont tous inférieurs à  $0,6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  sauf autour de l'atome de plomb où un pic atteint  $1,58 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Le facteur  $p$  (Corfield *et al.*, 1967) a été pris égal à 0,05 afin que la pondération réponde aux critères de Cruickshank (1965). L'écart-type sur une observation de poids unitaire est égal à 1,20. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont données dans le Tableau 1.

### Description de la structure et discussion

La structure du complexe  $(22)\text{Pb}(\text{SCN})_2$  est représentée sur la Fig. 1. L'axe de symétrie binaire passe par l'atome de plomb et le milieu de la liaison C(8)–C(9). L'atome de plomb est lié aux six hétéroatomes du (22) et aux atomes de soufre des ions thiocyanates. Il se trouve dans la cavité du macrocycle et plus précisément dans le plan formé par les quatre atomes d'oxygène. Les atomes d'azote du (22) sont de part et d'autre de ce plan à  $0,59(1) \text{ \AA}$ .

Les distances  $\text{Pb}^{2+} - \text{N}$  valent  $2,751(6) \text{ \AA}$ ; cette valeur est proche de celle obtenue en faisant la somme du rayon de van der Waals de l'azote et du rayon ionique du plomb (II) corrigé de l'effet de la coordinence, soit

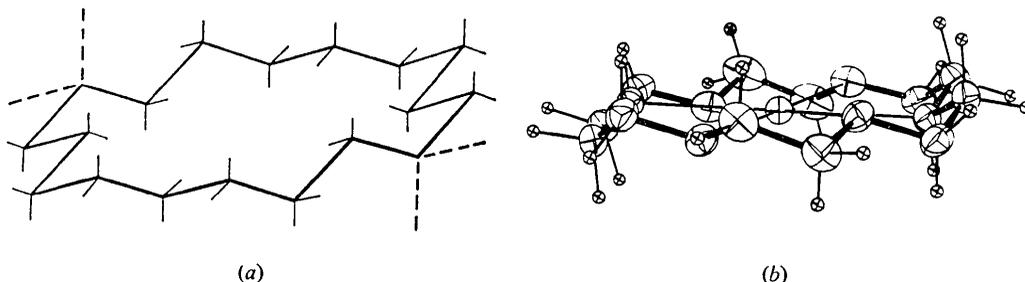


Fig. 2. (a) Une des conformations possibles du cyclooctadécane. (b) La conformation du (22) dans le  $(22)\text{Pb}(\text{SCN})_2$ .

1,50+1,25=2,75 Å (Ahrens, 1952; Pauling, 1960), tandis qu'elle est plus grande de 0,47 Å que la valeur obtenue en supposant qu'il y ait une liaison covalente simple entre le plomb et l'azote (1,54+0,74=2,28 Å) (Pauling, 1960). Relativement peu de distances Pb<sup>2+</sup>-N sont connues; une distance Pb<sup>2+</sup>-N a été observée récemment dans le composé isopropylxanthate de plomb, pyridine où le plomb (II) a un entourage octaédrique; la distance Pb<sup>2+</sup>-N est de 2,55 ± 0,04 Å (Hagihara, Yoshida & Watanabe, 1969).

Les distances Pb<sup>2+</sup>-O sont égales à 2,787(4) et 2,879(5) Å. Ces valeurs sont significativement plus grandes que celles obtenues en faisant la somme du rayon de van der Waals de l'oxygène avec le rayon ionique du plomb (II), soit 2,65 Å. Elles sont également plus grandes que les valeurs des distances Pb<sup>2+</sup>-O observées dans l'oxyde de plomb tétragonal (Moore & Pauling, 1941) et dans le complexe Pb<sub>6</sub>O(OH)<sub>6</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Spiro, Templeton & Zalkin, 1969). Dans ce complexe, la molécule d'eau est faiblement liée à l'un des atomes de plomb et se trouve à une distance de 2,74(7) Å de celui-ci, alors que dans PbO la distance Pb<sup>2+</sup>-O est de l'ordre de 2,33 Å.

Les distances observées montrent que les liaisons Pb<sup>2+</sup>-N et Pb<sup>2+</sup>-O sont essentiellement de nature électrostatique (interactions ion-dipôle). Les interactions plomb-atomes d'oxygène sont dissymétriques, car la distance Pb<sup>2+</sup>-O(1) est plus longue de 0,1 Å que Pb<sup>2+</sup>-O(7). Nous supposons que cet allongement est dû à la présence du doublet électronique libre du plomb qui, s'il est localisé, se trouve sur l'axe de symétrie binaire. En tenant compte des observations de Lawton & Kokotailo (1972) qui ont localisé le doublet électronique libre du plomb dans le complexe plomb (II)-O,O'-diisopropyl phosphorodithioate, Pb[(i.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, cette paire électronique est probablement orientée vers les atomes C(17) et C(18).

Les distances Pb<sup>2+</sup>-S sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Lawton & Kokotailo (1972). Elles sont égales à 2,894(3) Å et sont inférieures à celle trouvée dans le sulfure de plomb (réseau cubique type NaCl) dans lequel la distance Pb-S vaut 2,97 Å. L'angle S-Pb-S vaut 158,2(1)°. La coordinence du plomb est de 8; le polyèdre de coordination est une bipyramide hexagonale déformée. Les valeurs des distances et des angles sont données dans le Tableau 2.

La structure moléculaire du (22) à l'état libre et à l'état complexé a été étudiée (Herceg & Weiss, 1972; Moras *et al.*, 1972). A l'état libre et dans le (22)KSCN, le macrocycle admet la symétrie C<sub>i</sub>; dans le (22)Pb(SCN)<sub>2</sub> il admet la symétrie C<sub>2</sub>. Dans les trois cas, la symétrie du (22) est proche de D<sub>3d</sub>, si on admet que les hétéroatomes sont de même nature; chaque plan de symétrie passe par deux hétéroatomes opposés. Les valeurs des angles dièdres (voir Tableau 3) et des distances interatomiques observées dans le (22)Pb(SCN)<sub>2</sub> sont en accord avec cette observation. Le polyéther macrocyclique 18-crown-6 complexé par les ions alcalins semble également présenter cette symé-

Tableau 2. Distances intramoléculaires en Å et angles de valence en degrés

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Pb—S	2,894 (3)	Pb—N(4)—C(3)	113,7 (2)
Pb—O(1)	2,879 (5)	Pb—N(4)—C(5)	112,4 (2)
Pb—N(4)	2,751 (6)	Pb—O(1)—C(18)	115,8 (2)
Pb—O(7)	2,787 (4)	Pb—O(1)—C(2)	113,8 (2)
S—C	1,581 (10)	Pb—O(7)—C(6)	114,4 (2)
C—N	1,141 (12)	Pb—O(7)—C(8)	117,3 (2)
C(18)—O(1)	1,446 (11)	O(1)—Pb—O(16)	58,2 (2)
O(1)—C(2)	1,429 (11)	O(1)—Pb—N(4)	61,1 (2)
C(2)—C(3)	1,478 (14)	N(4)—Pb—O(7)	61,8 (2)
C(3)—N(4)	1,464 (12)	O(7)—Pb—O(10)	59,0 (2)
N(4)—C(5)	1,453 (11)	N(4)—Pb—N(13)	178,7 (2)
C(5)—C(6)	1,484 (13)	O(1)—Pb—O(10)	179,2 (2)
C(6)—O(7)	1,442 (9)		
O(7)—C(8)	1,411 (9)	C(17)—C(18)—O(1)	107,1 (5)
C(8)—C(9)	1,487 (13)	C(18)—O(1)—C(2)	113,7 (5)
C(17)—C(18)	1,493 (14)	O(1)—C(2)—C(3)	109,2 (5)
		C(2)—C(3)—N(4)	110,9 (4)
O(1)—N(4)	2,864 (8)	C(3)—N(4)—C(5)	110,8 (5)
N(4)—O(7)	2,845 (7)	N(4)—C(5)—C(6)	110,5 (4)
O(7)—O(10)	2,745 (8)	C(5)—C(6)—O(7)	107,1 (4)
O(1)—O(16)	2,799 (7)	C(6)—O(7)—C(8)	111,8 (5)
O(1)—C(3)	2,370 (12)	O(7)—C(8)—C(9)	108,7 (5)
O(1)—C(17)	2,365 (11)		
N(4)—C(2)	2,423 (11)	S—C—N	178,1 (5)
N(4)—C(6)	2,413 (10)		
O(7)—C(5)	2,354 (10)		
O(7)—C(9)	2,355 (11)		

trie; mais la structure de ces complexes n'est pas totalement résolue (Groth, 1971). Dans les trois cas étudiés le (22) a, à peu de choses près, la même conformation. Les hétéroatomes sont tous dirigés vers l'intérieur de la cavité du ligand. Cette disposition favorise les interactions cation-hétéroatomes. C'est une conformation stable, car les angles de torsion correspondent à des positions décalées. Cette conformation est voisine de l'une des trois conformations stables du cyclooctadécane (Borgen & Dale, 1969). Sur la Fig. 2 nous avons représenté une des conformations signalées par Borgen & Dale et la conformation observée dans le (22)Pb(SCN)<sub>2</sub>. La substitution de groupements méthyléniques par quatre atomes d'oxygène et deux groupes NH ne modifie pas la conformation du cyclooctadécane. La conformation du (22) est voisine de celle d'un cycle à dix huit chaînons issu du réseau type diamant. Les résultats d'un calcul de plans moyens et d'angles entre ces plans, reportés dans le Tableau 4, le confirment.

La complexation du (22) provoque cependant quelques variations des distances entre hétéroatomes. La

Tableau 3. Angles dièdres en degrés

O(16)—C(17)—C(18)—O(1)	-67,1 (5)
C(17)—C(18)—O(1)—C(2)	-173,8 (4)
C(18)—O(1)—C(2)—C(3)	-178,1 (4)
O(1)—C(2)—C(3)—N(4)	64,4 (5)
C(2)—C(3)—N(4)—C(5)	179,1 (4)
C(3)—N(4)—C(5)—C(6)	-179,5 (4)
N(4)—C(5)—C(6)—O(7)	-66,5 (5)
C(5)—C(6)—O(7)—C(8)	-176,5 (4)
C(6)—O(7)—C(8)—C(9)	178,0 (4)
O(7)—C(8)—C(9)—O(10)	60,5 (5)

distance N(4)–N(13) qui est de 5,84 Å dans le (22) libre passe à 5,502(6) Å dans le (22) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ , alors qu'elle est de 5,71 Å dans le (22) $\text{KSCN}$ . Les distances entre atomes d'oxygène diamétralement opposés varient très peu (entre 5,61 et 5,67 Å). Les angles dièdres subissent eux aussi peu de changement, malgré la diminution de la taille du cation complexé ( $r_{\text{K}^+} = 1,38$  et  $r_{\text{Pb}^{2+}} = 1,25$  Å). Par contre, dans le (22) $\text{CuCl}_2$  (Herceg & Weiss, 1973) la distance N(4)–N(13) passe à 4,06 Å, une des distances entre atomes d'oxygène diamétralement opposés vaut 5,40 Å et l'autre est supérieure à 7 Å.

Les deux anions thiocyanates ont la géométrie classique: l'angle S–C–N est de 178,1(5)°. Ils sont liés à l'atome de plomb par l'intermédiaire des atomes de soufre. Les deux anions sont fortement rabattus vers le cycle, sans être toutefois parallèles au plan passant par les atomes O(1), O(7), O(10), O(16); les atomes de soufre et d'azote de l'anion sont à 2,81(0) et 3,55(1) Å respectivement de ce plan. L'angle Pb–S–C est de 92,2(2)° ce qui favorise un empilement compact des motifs dans la maille.

L'empilement des molécules (22) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  dans la maille cristalline est représenté sur la Fig. 3. Les différents cycles sont répartis dans des plans parallèles, qui contiennent également les anions thiocyanates. La cohésion cristalline est assurée par des contacts entre les atomes de soufre et d'azote des anions et certains atomes du (22). Les contacts les plus courts sont indiqués dans le Tableau 5.

Tableau 5. *Contacts de van der Waals inférieurs à 3,3 Å*

Contacts	Position	Distance (Å)
S...H(18a)	7/010	2,64
N...H(N)	8/000	2,40
N...N(4)	8/000	3,09
N...C(5)	8/000	3,29

Le premier atome est en position  $x, y, z$ . Le second se trouve dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois autres correspondent aux translations, en unités relatives, selon les axes  $a, b$  et  $c$ . Codification des positions équivalentes: (1)  $x, y, z$ ; (2)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (3)  $\bar{x}, y, \frac{1}{2} - z$ ; (4)  $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$ ; (5)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ ; (6)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$ ; (7)  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$ ; (8)  $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ .

Tableau 4. *Plans moyens dans le complexe (22) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$*

Les écarts supérieurs à 0,02 Å sont indiqués. Les atomes marqués d'un astérisque interviennent dans le calcul du plan moyen. Repère trirectangle  $a, a \wedge c^*, c^*$ .

Plans	Atomes dans le plan	Equation du plan	Test $\chi^2$	Ecarts (Å)
A	C(2) C(3) N(4) C(5) C(6)	$-0,2892x + 0,0137y - 0,9572z - 1,6352 = 0$	3,3	
B	O(1) C(2) C(6) O(7)	$-0,9738x + 0,0128y - 0,2269z + 0,3140 = 0$	24,7	*C(2) -0,032 N(4) -0,024 *C(6) 0,026
C	O(1) O(7) C(8) C(18)	$-0,4089x + 0,0014y - 0,9126z + 2,7204 = 0$	6,7	
D	C(8) C(18) C(9) C(17)	$-0,9910x - 0,0000y - 0,1340z - 0,6621 = 0$	7,3	

Angles entre ces différents plans (°)

A–B	A–C	A–D	B–C	B–D	C–D
60,06	7,35	65,49	52,75	5,46	58,17

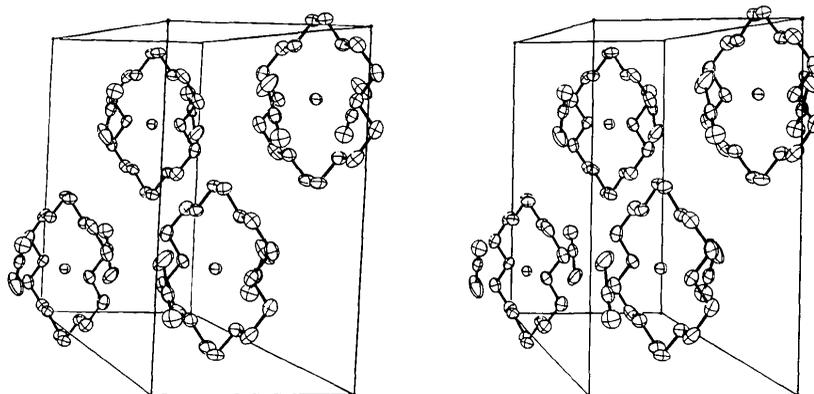


Fig. 3. Empilement cristallin (vue stéréoscopique).

## Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155–169.
- BORGEN, G. & DALE, J. (1969). *Chem. Commun.* pp. 447–448.
- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197–204.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–105.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- GROTH, P. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 3189–3190.
- HAGIHARA, H., YOSHIDA, N. & WATANABE, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1775–1784.
- HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 549–551.
- HERCEG, M. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 542–547.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 213–216. Birmingham: Kynoch Press.
- LAWTON, S. L. & KOKOTAILO, G. T. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 363–368.
- MOORE, W. T. & PAULING, L. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1392–1394.
- MORAS, D., METZ, B., HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551–555.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 383–388.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. p. 221–264, 538. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PEDERSEN, C. J. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 7017–7036.
- PREWITT, C. T. (1966). ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- SPIRO, T. G., TEMPLETON, D. H. & ZALKIN, A. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 856–861.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). Adaptation du programme Fortran 'Single Crystal Orienter Absorption Corrections'. Report ORNL-TM-299, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

*Acta Cryst.* (1973). **B29**, 1093

## Crystal and Molecular Structure of a Dimethyl Sulphoxide Complex with Lanthanum Nitrate, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

BY K. KRISHNA BHANDARY AND H. MANOHAR

*Department of Inorganic and Physical Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore-560012, India*

(Received 2 January 1973; accepted 31 January 1973)

The crystal structure of the complex  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  has been solved by the heavy-atom method. The complex crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  with four formula units in a unit cell of dimensions  $a = 14.94$ ,  $b = 11.04$ ,  $c = 15.54$  Å and  $\beta = 109^\circ 10'$ . The parameters have been refined by three-dimensional least-squares procedures with anisotropic thermal parameters for all atoms except hydrogen. The final  $R$  index for 1257 observed reflexions is 0.094. The  $\text{La}^{3+}$  ion is coordinated by ten oxygen atoms with La–O distances varying from 2.47 to 2.71 Å. The geometry of the coordination polyhedron is described.

### Introduction

Recently there has been an increasing interest in the crystal chemistry of lanthanide ions. To date many complexes of lanthanides having different ligands have been prepared and characterized by various physico-chemical methods. The bonding of the ligands to the lanthanide ions is essentially electrostatic with little interaction between the  $4f$  orbitals and ligand orbitals (Karraker, 1970). However, recent n.m.r. and electron spectroscopic studies appear to provide evidence for covalent bonding in some organometallic complexes of heavier lanthanides (Gysling & Tsutsui, 1970).

Because of their comparatively large size, the lanthanide ions exhibit a high coordination number, usually between six and ten (Karraker, 1970). The lanthanide contraction plays an important role in the coordination chemistry of lanthanides. As the size of the lanthanide ion decreases, the repulsion between the ligands in the coordination sphere increases and becomes large

enough to make the structure energetically unstable. At this point, the coordination number of the lanthanide ion decreases and the crystal structure changes.

With a view to correlating the effect of lanthanide contraction with the changes in coordination number and crystal structure, a programme to elucidate the crystal structures of lanthanide complexes having different ligands has been taken up in this laboratory. This, we hoped, would also add to our understanding of the coordination geometry and crystal chemistry of lanthanons. As part of the programme, a series of complexes of dimethyl sulphoxide with lanthanide nitrates, prepared and characterized earlier in this laboratory (Ramalingam & Soundararajan, 1967), has been taken up for X-ray structural studies. These complexes have the general formula  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n(\text{DMSO})$ , where  $n = 4$  for  $\text{Ln} = \text{La}$  to  $\text{Gd}$ ,  $n = 3$  for  $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Ho}$  and  $\text{Yb}$  and DMSO is  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . The structure of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  has been solved and is reported herein.