

**Etude d'un Non-Cryptate: Structure Cristalline et Moléculaire du *cis*-Dichloro
(Diaza-1,10 Tétraoxa-4,7,13,16 Dithia-21,24 Bicyclo[8,8,8]hexacosane)
Palladium(II), Pd(C₁₈H₃₆N₂O₄S₂)Cl₂**

PAR R. LOUIS, J. C. THIERRY ET R. WEISS

*Laboratoire de Cristallographie (ERA n° 8), Institut de Chimie, Université Louis Pasteur,
BP 296/R8, 67008 - Strasbourg Cédex, France*

(Reçu le 3 octobre 1973, accepté le 5 novembre 1973)

The complex *cis*-dichloro-(1,10-diaza-4,7,13,16-tetraoxa-21,24-dithiabicyclo[8,8,8]hexacosane)palladium (II) crystallizes in the monoclinic system with four formula units per cell of symmetry $P2_1/c$ and dimensions $a=9.660$ (5), $b=12.087$ (5), $c=22.794$ (11) Å, $\beta=105.13^\circ$. The crystal structure has been determined and refined by three-dimensional least-squares techniques based on 4200 non-zero independent intensities measured on a Picker automatic diffractometer. The final R value is 0.040. The structure contains discrete molecules in which the palladium atom is located outside the cavity of the macrobicyclic. It has a square-planar configuration with the two chlorine atoms in *cis* positions and the two sulphur atoms of the macrobicyclic (Pd-Cl = 2.30 Å mean; Pd-S = 2.26 Å mean).

Introduction

L'étude des diaza-polyoxo-macrocycles et macrobicycles (Dietrich, Lehn & Sauvage, 1969*a, b*, 1973; Lehn, Sauvage & Dietrich, 1970) et les études structurales aux rayons X ont montré que ces ligands formaient avec les cations métalliques, et spécialement alcalins et alcalino-terreux des composés d'inclusion: les cryptates (Metz, Moras & Weiss, 1970, 1971*a, b*; Moras, Metz & Weiss, 1973*a, b*; Moras & Weiss, 1973*a, b, c*; Herceg & Weiss, 1973; Metz & Weiss, 1973; Metz, Moras & Weiss, 1973*a, b, c*; Mathieu & Weiss, 1973). Pour étendre le champ d'application de cette nouvelle classe de composés et former des cryptates ayant des propriétés différentes, les fonctions éthers ont été remplacées par des fonctions thioéthers (Dietrich, Lehn & Sauvage, 1970).

Nous étudions ici la structure cristalline et moléculaire du complexe du chlorure de palladium avec le diaza-1,10 tétraoxa-4,7,13,16 dithia-21,24 bicyclo[8,8,8]hexacosane, C₁₈H₃₆N₂O₄S₂. La représentation schématique de ce ligand est la même que celle du macrobicyclic C₁₈H₃₆N₂O₆ (Moras, Metz & Weiss, 1973*a*), les deux fonctions éthers O(21) et O(24) étant remplacées par deux fonctions thioéthers S(21) et S(24).

Partie expérimentale

Le complexe formé dans le chloroforme répond d'après l'analyse à la formule PdC₁₈H₃₆N₂O₄S₂Cl₂. Les monocristaux nécessaires à cette étude ont été obtenus par recristallisation dans un mélange 1:1 acétone-dichlorométhane.

La classe de Laue, le groupe d'espace et les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de clichés de

diffraction effectués sur une chambre de précession avec le rayonnement $K\bar{\alpha}$ du molybdène. Les extinctions systématiques $l=2n+1$ dans le plan $h0l$ et $k=2n+1$ dans le plan $0k0$ conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $P2_1/c$.

La matrice d'orientation du cristal, les dimensions de la maille cristalline et les écarts-type sur les paramètres ont été calculés à partir d'un affinement par moindres carrés sur les valeurs des angles χ , ω et 2θ de 12 plans réflecteurs indépendants. Les données sont les suivantes:

PdC₁₈H₃₆N₂O₄S₂Cl₂, $M = 585,9$

Monoclinique $P2_1/c$

$a = 9,660$ (5) Å

$b = 12,087$ (5)

$c = 22,794$ (11)

$\beta = 105,13$ (4)^o

$V = 2569,1$ Å³, $d_m = 1,51$, $d_c = 1,52$ g cm⁻³ pour $Z = 4$

$\mu = 10,9$ cm⁻¹ (Mo $K\bar{\alpha}$, $\lambda = 0,70926$ Å).

Le cristal utilisé pour les mesures (0,2 × 0,3 × 0,4 mm) a été placé dans un tube capillaire en verre de Lindemann. La mesure des intensités a été faite à la longueur d'onde du molybdène sur un diffractomètre Picker à quatre cercles, équipé d'un compteur à scintillation et d'un discriminateur d'énergie, selon la technique de balayage $\theta/2\theta$. L'angle d'exploration de l'espace réciproque a varié de 4 à 65°. Trois taches de références d'indices 70 $\bar{4}$, 1,0,14 et 060, mesurées toutes les 80 réflexions enregistrées, ont permis de contrôler la stabilité de l'enregistrement et de déterminer le coefficient s de stabilité des mesures en calculant l'écart-type sur la mesure des standards $s=0,06$. Le fond continu a été mesuré pendant 20 s de part et d'autre de chaque réflexion et nous avons admis une variation linéaire entre ces deux mesures. Le temps de

mesure d'une reflexion, fonction de la valeur de l'angle 2θ , a varié de 55 à 70 s. La vitesse de balayage en 2θ des taches de diffraction était de 2° min^{-1} . Nous avons utilisé une gamme d'atténuateurs qui limitaient à 10^4 le nombre maximum d'impulsions reçues par le compteur. Les intensités diffractées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas tenu compte des effets de l'absorption, le coefficient d'absorption linéaire pour le rayonnement du molybdène impliquant de faibles variations du facteur d'absorption comprises entre 1,95 et 1,84.

Pour la détermination et l'affinement de la structure, nous avons utilisé toutes les intensités diffractées dont la valeur de l'écart-type relatif $\sigma(I)/I$, calculé suivant

la loi de Poisson, était inférieur à 0,40, soit 4200 réflexions indépendantes sur les 8917 non nulles mesurées.

Résolution de la structure et affinement

L'atome de palladium a été localisé à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Une série de densité électronique calculée ensuite avec le module des facteurs de structure observés et la phase correspondant à l'atome de palladium a permis de déterminer les coordonnées des deux atomes de soufre et des atomes de chlore. A ce stade de la résolution, le facteur $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$ est de 0,35. Une série de densité électronique différence calculée alors avec les

Tableau 1. Paramètres atomiques

Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope β_{ij} ($\times 10^5$) et isotrope B . Les atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone C(n) sont notés H(n, 1) et H(n, 2).

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pd	0,86454 (4)	0,51758 (3)	0,38065 (2)	64 (0)	35 (0)	14 (0)	-2 (0)	8 (0)	0 (0)
Cl(1)	0,8759 (1)	0,6840 (1)	0,43063 (8)	121 (2)	43 (1)	23 (0)	-4 (1)	12 (0)	-7 (0)
Cl(2)	1,0373 (2)	0,5641 (2)	0,33178 (8)	106 (2)	123 (2)	24 (0)	-32 (2)	28 (1)	-4 (1)
N(1)	0,6074 (6)	0,1953 (4)	0,2398 (2)	130 (7)	53 (3)	13 (1)	-15 (4)	16 (2)	-3 (1)
C(2)	0,6268 (8)	0,0769 (5)	0,2281 (2)	172 (10)	56 (4)	14 (1)	-20 (5)	21 (3)	-9 (2)
C(3)	0,7548 (9)	0,0269 (5)	0,2730 (3)	197 (12)	54 (4)	27 (2)	13 (6)	48 (4)	-1 (2)
O(4)	0,7242 (5)	0,0171 (3)	0,3303 (2)	141 (7)	60 (3)	21 (1)	11 (3)	25 (2)	1 (1)
C(5)	0,8495 (9)	-0,0197 (6)	0,3773 (4)	186 (13)	59 (4)	29 (2)	40 (7)	29 (4)	5 (2)
C(6)	0,8129 (8)	-0,0332 (5)	0,4351 (3)	167 (11)	40 (4)	24 (2)	16 (5)	17 (3)	7 (2)
O(7)	0,7942 (5)	0,0720 (3)	0,4603 (2)	147 (7)	48 (3)	21 (1)	6 (3)	20 (2)	4 (1)
C(8)	0,7467 (8)	0,0635 (5)	0,5133 (3)	144 (9)	60 (4)	17 (1)	7 (5)	13 (3)	11 (2)
C(9)	0,7504 (7)	0,1748 (5)	0,5430 (2)	116 (9)	59 (4)	14 (1)	-1 (4)	6 (2)	6 (1)
N(10)	0,6352 (5)	0,2509 (3)	0,5103 (2)	103 (6)	49 (3)	11 (1)	-10 (3)	11 (2)	0 (1)
C(11)	0,4986 (7)	0,2196 (6)	0,5209 (3)	116 (9)	88 (5)	16 (1)	-15 (5)	24 (3)	2 (2)
C(12)	0,3715 (7)	0,2684 (6)	0,4754 (3)	110 (9)	93 (6)	18 (1)	10 (5)	20 (3)	-5 (2)
O(13)	0,3582 (5)	0,2213 (4)	0,4167 (2)	85 (5)	89 (3)	17 (1)	10 (4)	14 (2)	-1 (1)
C(14)	0,2459 (8)	0,2727 (8)	0,3717 (4)	86 (9)	144 (9)	25 (2)	41 (7)	9 (3)	6 (3)
C(15)	0,2312 (7)	0,2208 (7)	0,3118 (3)	91 (8)	133 (8)	18 (1)	-5 (6)	4 (3)	0 (2)
O(16)	0,3525 (4)	0,2481 (4)	0,2902 (2)	94 (5)	90 (4)	16 (1)	-8 (4)	6 (2)	-3 (1)
C(17)	0,3423 (8)	0,1955 (6)	0,2331 (3)	127 (9)	86 (6)	18 (1)	-27 (6)	3 (3)	-9 (2)
C(18)	0,4638 (8)	0,2327 (6)	0,2069 (3)	153 (9)	77 (5)	12 (1)	-4 (4)	8 (3)	-2 (2)
C(19)	0,7160 (8)	0,2645 (5)	0,2234 (3)	146 (8)	56 (4)	16 (1)	-16 (5)	27 (3)	-4 (2)
C(20)	0,7435 (7)	0,3703 (5)	0,2587 (3)	130 (8)	51 (4)	14 (1)	-13 (4)	15 (3)	1 (1)
S(21)	0,8533 (2)	0,3492 (1)	0,33601 (7)	124 (2)	48 (1)	21 (0)	17 (1)	-2 (0)	-8 (0)
C(22)	0,7366 (9)	0,2757 (5)	0,3727 (3)	327 (18)	45 (5)	15 (2)	-53 (7)	11 (4)	4 (2)
C(23)	0,6171 (9)	0,3474 (7)	0,3819 (3)	187 (13)	101 (7)	15 (2)	-90 (7)	7 (3)	2 (2)
S(24)	0,6881 (1)	0,4702 (1)	0,42334 (7)	74 (2)	64 (1)	16 (0)	-9 (1)	7 (0)	8 (0)
C(25)	0,7756 (7)	0,4184 (5)	0,4987 (2)	117 (8)	52 (4)	11 (1)	-19 (4)	2 (2)	-2 (1)
C(26)	0,6722 (8)	0,3655 (5)	0,5302 (2)	157 (9)	53 (4)	14 (1)	-13 (5)	21 (3)	-4 (2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
H(2,1)	0,536	0,034	0,230	4,50	H(15,1)	0,139	0,251	0,278	4,50
H(2,2)	0,635	0,066	0,184	4,50	H(15,2)	0,222	0,135	0,313	4,50
H(3,1)	0,771	-0,051	0,255	4,50	H(17,1)	0,241	0,213	0,203	4,50
H(3,2)	0,842	0,076	0,274	4,50	H(17,2)	0,343	0,108	0,240	4,50
H(5,1)	0,889	-0,095	0,364	4,50	H(18,1)	0,469	0,318	0,203	4,50
H(5,2)	0,934	0,038	0,382	4,50	H(18,2)	0,448	0,208	0,160	4,50
H(6,1)	0,719	-0,079	0,427	4,50	H(19,1)	0,814	0,222	0,228	4,50
H(6,2)	0,895	-0,077	0,465	4,50	H(19,2)	0,680	0,283	0,175	4,50
H(8,1)	0,645	0,032	0,504	4,50	H(20,1)	0,787	0,430	0,236	4,50
H(8,2)	0,817	0,003	0,544	4,50	H(20,2)	0,641	0,403	0,260	4,50
H(9,1)	0,747	0,164	0,589	4,50	H(22,1)	0,689	0,204	0,347	4,50
H(9,2)	0,853	0,210	0,548	4,50	H(22,2)	0,791	0,244	0,315	4,50
H(11,1)	0,492	0,235	0,564	4,50	H(23,1)	0,548	0,371	0,338	4,50
H(11,2)	0,486	0,130	0,156	4,50	H(23,2)	0,548	0,306	0,404	4,50
H(12,1)	0,385	0,354	0,473	4,50	H(25,1)	0,853	0,360	0,495	4,50
H(12,2)	0,274	0,253	0,488	4,50	H(25,2)	0,831	0,482	0,525	4,50
H(14,1)	0,266	0,356	0,366	4,50	H(26,1)	0,715	0,366	0,577	4,50
H(14,2)	0,147	0,266	0,381	4,50	H(26,2)	0,578	0,412	0,522	4,50

phases correspondant aux cinq atomes déjà localisés a permis de révéler les positions de tous les autres atomes de la molécule excepté les atomes d'hydrogène. Les facteurs de diffusion atomique f_{o_j} utilisés sont ceux indiqués en fonction de $\lambda^{-1} \sin \theta$ et dérivant de calculs de fonctions d'onde de Dirac-Slater (Cromer & Waber, 1965). Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de palladium, chlore et soufre (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Un affinement par moindres carrés avec matrice totale a alors été réalisé à l'aide du programme *SFLS5* (Prewitt, 1966). La fonction minimisée est $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, w étant une pondération selon Corfield, Doedens & Ibers (1967). Après quatre cycles d'affinement des coordonnées avec des facteurs d'agitation thermique isotrope, l'indice R est de 0,14.

Nous avons alors calculé les coordonnées atomiques des atomes d'hydrogène à partir de la conformation des chaînes carbonées et vérifié leur présence sur une série de densité électronique différence. Les 36 atomes d'hydrogène correspondent à des pics de densité électronique compris entre 0,3 et 0,6 e \AA^{-3} . L'introduction de ces atomes dans le calcul du facteur de structure conduit à un abaissement significatif du facteur pondéré R_w qui passe de 0,14 à 0,10 avec :

$$R_w = \left| \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 \right|^{1/2} / \sum w|F_o|^2 \right|^{1/2}$$

Quatre cycles d'affinement anisotrope par moindres-carrés (matrice à bloc diagonale) ont été effectués sur tous les atomes excepté les atomes d'hydrogène. En fin d'affinement, les facteurs R prennent les valeurs $R=0,046$ et $R_w=0,055$, et tous les déplacements sur les coordonnées atomiques sont inférieures à $0,3\sigma$. L'estimation des écarts-type a été faite à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice de moindres carrés. L'écart-type sur une observation de poids unitaire est de 1,16; la pondération satisfait donc au critère de Cruickshank (1965).

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans le Tableau 1. Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses et

portent sur les derniers chiffres significatifs des grandeurs auxquelles ils se rapportent.*

* Les facteurs de structure sont déposés à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30274, 8 pp.). Des copies sont à obtenir à: The Executive Secretary, IUCr, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Longueurs de liaisons et distances interatomiques (\AA)

La valeur de l'écart-type est indiquée entre parenthèses et porte sur le dernier chiffre significatif donné.

Liaisons			
Pd—Cl(1)	2,301 (1)	C(15)—O(16)	1,423 (9)
Pd—Cl(2)	2,305 (2)	O(16)—C(17)	1,429 (9)
Pd—S(21)	2,265 (1)	C(17)—C(18)	1,517 (12)
Pd—S(24)	2,264 (1)	C(18)—N(1)	1,466 (9)
N(1)—C(2)	1,477 (8)	N(1)—C(19)	1,465 (9)
C(2)—C(3)	1,510 (10)	C(19)—C(20)	1,497 (8)
C(3)—O(4)	1,417 (11)	C(20)—S(21)	1,822 (5)
O(4)—C(5)	1,462 (9)	S(21)—C(22)	1,803 (10)
C(5)—C(6)	1,459 (13)	C(22)—C(23)	1,503 (13)
C(6)—O(7)	1,427 (8)	C(23)—S(24)	1,792 (8)
O(7)—C(8)	1,405 (9)	S(24)—C(25)	1,822 (5)
C(8)—C(9)	1,502 (9)	C(25)—C(26)	1,515 (1)
C(9)—N(10)	1,485 (7)	C(26)—N(10)	1,473 (7)
N(10)—C(11)	1,452 (9)		
C(11)—C(12)	1,505 (9)	Moyennes	
C(12)—O(13)	1,428 (8)	N—C	1,470
O(13)—C(14)	1,426 (8)	S—C	1,810
C(14)—C(15)	1,477 (12)	O—C	1,427
		C—C	1,498
Distances interatomiques			
Cl(1)···Cl(2)	3,384 (3)	O(16)···O(13)	2,888 (6)
S(21)···S(24)	3,224 (2)	N(1)···S(21)	3,344 (5)
Cl(1)···S(24)	3,147 (2)	N(1)···O(4)	2,991 (6)
Cl(2)···S(21)	3,164 (2)	N(1)···O(16)	3,043 (8)
N(1)···N(10)	6,138 (7)	N(10)···S(24)	3,422 (5)
S(21)···O(16)	4,832 (6)	N(10)···O(7)	3,041 (7)
S(21)···O(4)	4,195 (6)	N(10)···O(13)	2,977 (5)
O(4)···O(16)	4,450 (8)	O(7)···O(16)	5,398 (9)
S(24)···O(7)	4,950 (7)	O(4)···O(13)	5,109 (9)
S(24)···O(13)	4,342 (7)	S(21)···O(7)	4,519 (7)
O(7)···O(13)	4,450 (9)	S(21)···O(13)	5,765 (7)
S(21)···S(24)	3,224 (2)	S(24)···O(4)	5,919 (7)
O(4)···O(7)	2,938 (6)	S(24)···O(16)	4,659 (6)

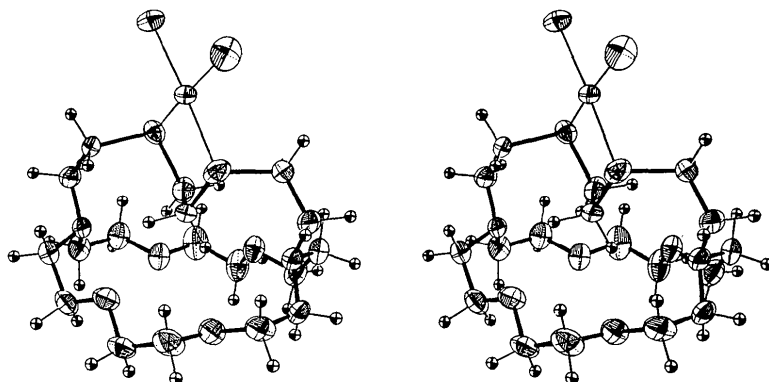


Fig. 1. Molécule complexe $\text{Pd}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2)\text{Cl}_2$ (vue stéréoscopique).

Description et discussion de la structure

La structure cristalline du composé est représentée sur la Fig. 1 en vue stéréoscopique. Elle consiste en l'empilement de molécules complexes $\text{Pd}(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2)\text{Cl}_2$. Les valeurs des longueurs de liaisons, des angles de valence et des angles dièdres sont indiquées dans les Tableaux 2, 3 et 4. Toutes ces valeurs montrent que la molécule complexe admet approximativement un axe 2 passant par l'atome de palladium et le milieu de $\text{N}(1) \cdots \text{N}(10)$, les écarts observés étant attribuables à la dissymétrie des contraintes de l'empilement.

L'atome de palladium est à l'extérieur de la cavité du macrobicyclic et il ne s'agit donc pas d'un cryptate; il est lié à deux atomes de chlore en position *cis*, aux deux atomes de soufre des deux fonctions thioéthers du ligand et possède un entourage carré plan représenté sur la Fig. 2. Les écarts au plan moyen passant par les atomes Pd, Cl(1), Cl(2), S(21) et S(24) d'équation $-0,5000x + 0,3638y - 0,7859z + 7,3486 = 0$ sont respectivement de $-0,039(2)$ Å pour Cl(1), $+0,069(2)$ Å

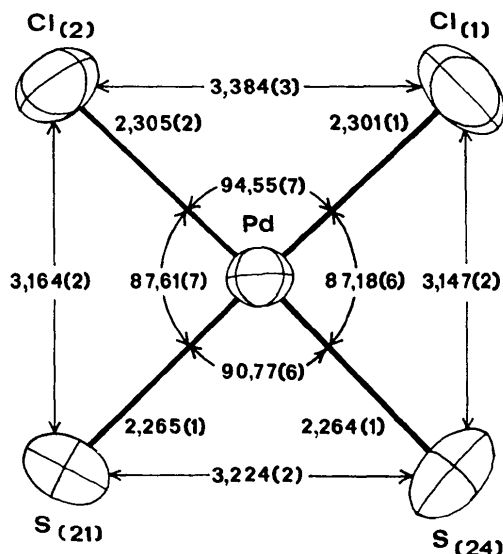


Fig. 2. Entourage de l'atome de palladium.

Tableau 3. Angles de valence (°)

Cl(1)-Pd-Cl(2)	94,55 (7)	C(12)-O(13)-C(14)	111,5 (5)
Cl(1)-Pd-S(24)	87,18 (6)	O(13)-C(14)-C(15)	110,6 (4)
S(24)-Pd-S(21)	90,77 (6)	C(14)-C(15)-O(16)	109,4 (4)
S(21)-Pd-Cl(2)	87,61 (7)	C(15)-O(16)-C(17)	110,2 (5)
Pd-S(21)-C(22)	101,4 (2)	O(16)-C(17)-C(18)	110,5 (4)
Pd-S(21)-C(20)	104,9 (2)	C(17)-C(18)-N(1)	115,7 (4)
Pd-S(24)-C(23)	101,7 (2)	C(18)-N(1)-C(2)	110,7 (4)
Pd-S(24)-C(25)	105,4 (2)	C(18)-N(1)-C(19)	109,7 (4)
N(1)-C(2)-C(3)	112,7 (4)	C(2)-N(1)-C(19)	111,9 (4)
C(2)-C(3)-O(4)	109,1 (4)	N(1)-C(19)-C(20)	112,8 (3)
C(3)-O(4)-C(5)	111,7 (5)	C(19)-C(20)-S(21)	112,2 (2)
O(4)-C(5)-C(6)	110,3 (4)	C(20)-S(21)-C(22)	104,0 (3)
C(5)-C(6)-O(7)	110,4 (4)	S(21)-C(22)-C(23)	112,1 (3)
C(6)-O(7)-C(8)	112,6 (4)	C(22)-C(23)-S(24)	111,0 (3)
O(7)-C(8)-C(9)	110,3 (3)	C(23)-S(24)-C(25)	103,4 (3)
C(8)-C(9)-N(10)	113,7 (4)	S(24)-C(25)-C(26)	112,5 (2)
C(9)-N(10)-C(11)	110,5 (4)	C(25)-C(26)-N(10)	112,8 (3)
N(10)-C(11)-C(12)	113,4 (4)	C(26)-N(10)-C(11)	110,6 (4)
C(11)-C(12)-O(13)	110,4 (4)	C(26)-N(10)-C(9)	109,7 (3)

Tableau 4. Angles dièdres (°)

N(1)-C(2)-C(3)-O(4)	71,6 (4)	C(20)-S(21)-C(22)-C(23)	-69,1 (3)
C(2)-C(3)-O(4)-C(5)	-173,9 (3)	S(21)-C(22)-C(23)-S(24)	-55,7 (4)
C(3)-O(4)-C(5)-C(6)	-178,2 (3)	C(22)-C(23)-S(24)-C(25)	-67,7 (3)
O(4)-C(5)-C(6)-O(7)	-72,4 (4)	C(23)-S(24)-C(25)-C(26)	-64,4 (3)
C(5)-C(6)-O(7)-C(8)	175,3 (3)	S(24)-C(25)-C(26)-N(10)	81,2 (3)
C(6)-O(7)-C(8)-C(9)	171,6 (3)	C(2)-N(1)-C(19)-C(20)	-153,6 (3)
O(7)-C(8)-C(9)-N(10)	73,2 (4)	C(18)-N(1)-C(19)-C(20)	82,8 (3)
N(1)-C(18)-C(17)-O(16)	67,9 (4)	C(19)-N(1)-C(2)-C(3)	72,5 (4)
C(18)-C(17)-O(16)-C(15)	174,6 (3)	C(18)-N(1)-C(2)-C(3)	-164,4 (3)
C(17)-O(16)-C(15)-C(14)	178,5 (3)	C(19)-N(1)-C(18)-C(17)	-161,2 (3)
O(16)-C(15)-C(14)-O(13)	-70,2 (4)	C(2)-N(1)-C(18)-C(17)	74,8 (4)
C(15)-C(14)-O(13)-C(12)	-178,0 (3)	C(25)-C(26)-N(10)-C(9)	80,9 (3)
C(14)-O(13)-C(12)-C(11)	-174,0 (3)	C(25)-C(26)-N(10)-C(11)	-156,3 (3)
O(13)-C(12)-C(11)-N(10)	67,5 (4)	C(8)-C(9)-N(10)-C(26)	-162,6 (3)
N(1)-C(19)-C(20)-S(21)	76,9 (3)	C(8)-C(9)-N(10)-C(11)	75,0 (3)
C(19)-C(20)-S(21)-C(22)	-70,7 (3)	C(2)-C(11)-N(10)-C(25)	75,9 (4)
		C(12)-C(11)-N(10)-C(9)	-162,1 (3)

pour Cl(2), $-0,046(2)$ Å pour S(21), et $+0,040(2)$ Å pour S(24). Les écarts à ce même plan des atomes de carbone en α des deux soufre, $+1,679(6)$ Å pour C(20) et $-1,696(6)$ Å pour C(25), $-0,335(8)$ Å pour C(22) et $+0,426(7)$ Å pour C(23), indiquent la conformation du cycle chélaté à 5 chaînons Pd-S(21)-C(22)-C(23)-S(24)-Pd: les atomes C(22) et C(23) sont en *trans* par rapport au plan Pd, S(21), S(24), de même que les atomes C(21) et C(25); les doublets libres des atomes de soufre sont donc également en *trans*. En général, les ligands cycliques avec fonctions thioéthers donnant des complexes carré plan du palladium(II) ou du nickel(II) avec formation de cycles chélatés à 5

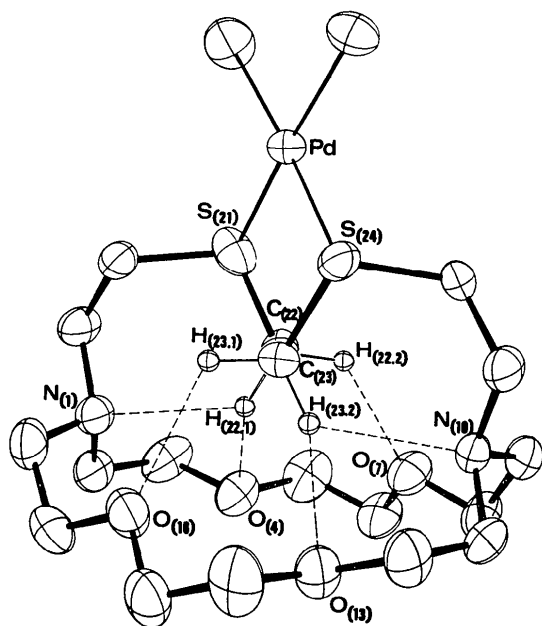


Fig. 3. Interactions intramoléculaires.

chaînons, présentent une conformation *cis* (McPartlin & Stephenson, 1969; Barclay, McPartlin & Stephenson, 1969; Louis, Péliard & Weiss, 1974).

Les distances Pd-Cl de $2,301(1)$ et $2,305(2)$ Å et les distances Pd-S de $2,264(1)$ et $2,265(1)$ Å, ainsi que les angles de valence autour de l'atome de palladium sont en accord avec les valeurs observées généralement dans les complexes carré plan du palladium(II) comme l'indique le Tableau 5. Les différences sont liées à la nature et à la géométrie du ligand considéré et à l'influence-*trans* des quatre ligands liés à l'atome de palladium (Appleton, Clask & Manzer, 1973; Hartley, 1973; Chatt, Duncanson & Venanzi, 1955).

La conformation du ligand est *endo-endo* les doublets des atomes d'azote étant dirigés vers l'intérieur de la cavité du macrobicycle, ce qui a toujours été observé. La distance $N(1) \cdots N(10)$ de $6,138(7)$ Å est comparable à celle observée dans les cryptates. D'autres distances intramoléculaires indiquées dans le Tableau 2 permettent également une comparaison avec les études précédentes (Moras, Metz & Weiss, 1973a, b; Metz, Moras & Weiss, 1973a, b, c; Moras & Weiss, 1973a, b, c).

Cependant si la conformation des deux chaînes portant les fonctions éthers est identique à celle observée dans les études précédemment citées, celle de la chaîne portant les deux fonctions thioéthers est spéciale, du fait de la formation d'un complexe externe à la cavité du bicycle; les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone C(22) et C(23) se trouvent à l'intérieur de la cavité du bicycle (Fig. 3) formant avec les atomes d'azote et d'oxygène un réseau d'interactions intramoléculaires plus fortes que des interactions de van der Waals (Donohue, 1968); il faut noter de plus que les atomes d'hydrogène sont placés dans le prolongement du doublet libre des hétéroatomes en admettant une hybridation sp^3 . Le système d'interactions est schématisé sur la Fig. 4.

Tableau 5. Comparaisons d'angles et de distances

Distance Pd-Cl	Distance Pd-S	Angle Cl-Pd-Cl	Angle S-Pd-S	Angle S-Pd-Cl	Composé et référence
2,301 (1) Å	2,264 (1) Å	94,55° (7)	90,77°(6)	87,18°(6)	Ce travail
2,305 (2)	2,265 (1)			87,61 (7)	
2,287 (2)	2,299 (2)	<i>trans</i>		93,00 (6)	Pd(DMSO) ₂ Cl ₂ (<i>trans</i>)
2,287 (2)	2,299 (2)			93,00 (6)	Bennett, Cotton & Weaver (1967)
2,290 (6)	2,291 (4)	<i>trans</i>		93,3 (2)	Pd(DMSO) ₂ Cl ₂ (<i>trans</i>)
2,290 (6)	2,291 (4)			93,3 (2)	Williams & Watson (1967)
2,313 (2)	2,302 (5)	90,7 (1)	87,1 (1)	91,1 (1)	Pd(C ₁₂ H ₂₄ O ₄ S ₂)Cl ₂
2,316 (2)	2,305 (5)			91,1 (1)	Metz, Moras & Weiss (1974)
2,332 (4)	2,265 (4)	92,54 (18)		85,25 (16)	Pd(C ₅ H ₁₁ NO ₂ S)Cl ₂
2,308 (4)					Warren, McConnell & Stephenson (1970)
2,370 (5)		94,8 (3)			Pd(C ₁₄ H ₁₅ NP ₂)Cl ₂
2,370 (5)					Mukuolu, Payne & Speakman (1973)
2,352 (3)		88,20 (10)			Pd(P(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅) ₂ Cl ₂
2,352 (3)					Martin & Jacobson (1971)

Les distances interatomiques entre les atomes d'oxygène des quatre fonctions éthers [O(4)···O(13) 5,109 (9); O(7)···O(16) 5,398 (9); O(4)···O(7) 2,938 (6); O(4)···O(16) 4,450 (9) Å] sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le macrocycle tetraoxa-1,7,10,16 diaza-4,13 cyclo-octadécane (Herceg & Weiss, 1972) et de ses complexes avec des métaux (Moras, Metz, Herceg & Weiss, 1973; Metz & Weiss, 1973; Herceg & Weiss, 1973). Il est donc possible que, dans le cas présent, un cation alcalin puisse s'insérer entre les atomes d'oxygène.

L'empilement des molécules dans la maille élémentaire est représenté sur la Fig. 5 en vue stéréoscopique. La cohésion cristalline est assurée par des interactions de van der Waals intermoléculaires.

Références

- APPLETON, T. G., CLARK, H. C. & MANZER, L. E. (1973). *Coord. Chem. Rev.* **10**, 335-422.
- BARCLAY, G. A., MCPARTLIN, E. M. & STEPHENSON, N. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1262-1273.
- BENNETT, M. J., COTTON, F. A. & WEAVER, D. L. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 788-796.
- CHATT, J., DUNCANSON, L. A. & VENANZI, L. M. (1955). *J. Chem. Soc.* pp. 4456-4460.
- 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.
- DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1969a). *Tetrahedron Lett.* **34**, 2885-2888.
- DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1969b). *Tetrahedron Lett.* **34**, 2889-2892.
- DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1970). *Chem. Commun.* pp. 1055-1056.
- DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1973). *Chem. Commun.* pp. 15-16.
- DONOHUE, J. (1968). In *Selected Topics in Hydrogen Bonding, Structural Chemistry and Molecular Biology*, pp. 443-565. Edited by A. RICH and N. DAVIDSON. San Francisco: Freeman.
- HARTLEY, F. R. (1973). *Chem. Soc. Rev.* **2**, 163-179.
- 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. Birmingham: Kynoch Press.
- LEHN, J. M., SAUVAGE, J. P. & DIETRICH, B. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2916-2918.
- LOUIS, R., PÉLISSARD, D. & WEISS, R. (1974). A paraître, *Acta Cryst.*
- MCPARTLIN, E. M. & STEPHENSON, N. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1659-1666.
- MARTIN, L. L. & JACOBSON, R. A. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1795-1798.
- MATHIEU, F. & WEISS, R. (1973). *Chem. Commun.* p. 816.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1970). *Chem. Commun.* pp. 217-218.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1971a). *Chem. Commun.* pp. 444-445.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1971b). *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 1806-1808.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 1377-1381.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 1382-1387.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1973c). *Acta Cryst.* **B29**, 1388-1383.
- METZ, B., MORAS, D. & WEISS, R. (1974). *J. Inorg. Nucl. Chem.* Sous presse.

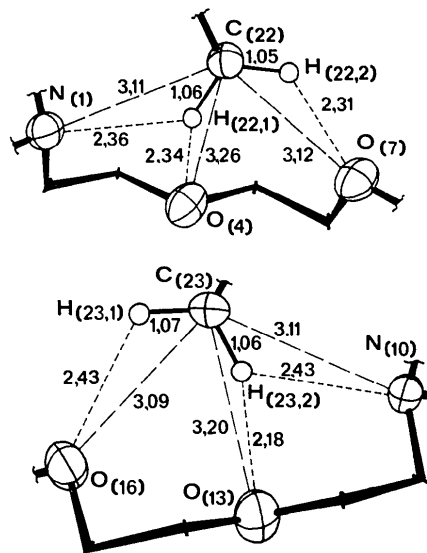


Fig. 4. Schéma des interactions intramoléculaires.

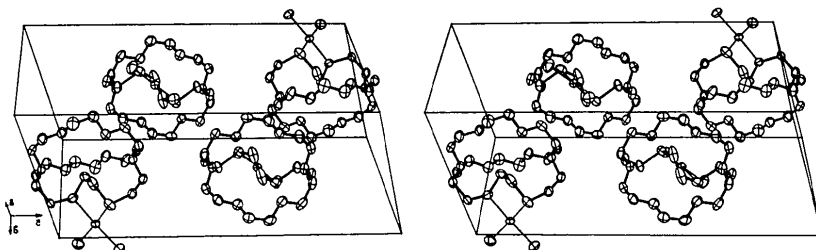


Fig. 5. Empilement des molécules dans la maille cristalline (vue stéréoscopique).

- METZ, B. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1088–1093.
- MORAS, D., METZ, B., HERCEG, M. & WEISS, R. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551–555.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 383–388.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 388–395.
- MORAS, D. & WEISS, R. (1973a). *Acta Cryst.* **B29**, 396–399.
- MORAS, D. & WEISS, R. (1973b). *Acta Cryst.* **B29**, 400–403.
- MORAS, D. & WEISS, R. (1973c). *Acta Cryst.* **B29**, 1059–1063.
- MUKUOLU, J. A. A., PAYNE, D. S. & SPEAKMAN, J. C. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1443–1445.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- WARREN, R. C., MCCONNELL, J. F. & STEPHENSON, N. C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1402–1407.
- WILLIAMS, R. J. & WATSON, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 788–796.

Acta Cryst. (1974). **B30**, 759

Structure Cristalline de $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$

PAR ALAIN MAZURIER ET JEAN ETIENNE

Laboratoires de Physique et de Chimie Minérale (L.A. CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 23 novembre 1973, accepté le 4 décembre 1973)

$\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ is trigonal, space group $R3c$ with triple hexagonal unit-cell constants $a = 19.40$ (3), $c = 8.10$ (3) Å and $Z = 6$. The crystal structure has been determined from STOE manual diffractometer data, using Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. This structure is built up of GeS_4 tetrahedra and sulphur prisms around the lanthanum atoms. Some of these prisms are regular and stacked along the Oz direction and the others are irregular and form helical chains around the ternary screw axis. The connexion between these two groups of sulphur prisms is effected by the GeS_4 tetrahedra.

Introduction

Une nouvelle famille de combinaisons sulfurées de terres rares, de formule générale $\text{Ln}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ou $\text{Ln}_4(\text{GeS}_4)_3$ a été mise en évidence par Michelet, Laruelle & Flahaut (1966). Ces composés n'existent que du lanthane au gadolinium.

Les cristaux de $\text{La}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ sont obtenus par union du sulfure de lanthane La_2S_3 avec les quantités voulues de germanium et de soufre. On opère en ampoule de silice scellée sous vide. Le chauffage est conduit progressivement, d'abord vers 550°C pour réaliser la fixation du soufre, puis par paliers successifs jusqu'à 1050°C . La durée totale de la préparation est d'une semaine environ. Les produits obtenus se présentent sous forme de masses cristallines à facettes brillantes.

Données cristallographiques

Nous avons choisi un cristal présentant une forme régulière sensiblement isodiamétrique de $200\mu\text{m}$. Ce cristal est étudié par des clichés de Weissenberg et de précession en utilisant la raie $K\alpha$ du molybdène.

Les réflexions observées sur les films de Weissenberg obéissent aux conditions :

$$\begin{aligned} -h + k + l &= 3n \\ h\bar{h}0l &= 2n. \end{aligned}$$

Le réseau est donc rhomboédrique, groupes spatiaux $R3c$ ou $R\bar{3}c$, avec les paramètres suivants, affinés par

la méthode des moindres carrés, pour la maille hexagonale triple :

$$\begin{aligned} a &= 19,40 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ c &= 8,10 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

ou : $a = 11,53$ Å et $\alpha = 114,42^\circ$ en notation rhomboédrique.

En introduisant six masses formulaires par maille hexagonale triple, nous sommes conduits à adopter une densité théorique de $4,36 \text{ g cm}^{-3}$ en bon accord avec la densité mesurée de $4,29 \text{ g cm}^{-3}$.

L'application du test de Wilson (1949) nous donne la valeur 0,765 pour q [$q = (\sum |F|/n)^2 / \sum |F|^2/n$] ce qui est très proche de la valeur théorique (0,785) obtenue pour une structure non centrée. Le groupe spatial est donc le groupe non centré $R3c$.

Données expérimentales

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd : les pics de la fonction de Patterson nous ont permis de déterminer les positions des deux atomes de lanthane. Le premier se trouve en position 6(a). Les deux coordonnées relatives attribuées au second lanthane d'après la fonction de Patterson correspondant à la position générale 18(b) diffèrent de moins de 0,01 des valeurs trouvées à la fin de l'affinement.

Les phases données par les positions des deux atomes de lanthane indépendants permettent de calculer une série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) dans la-