

Acta Cryst. (1974). **B30**, 1889

Complexes Métalliques avec des Ligands Macrocycliques Pentadentates. Structure Cristalline et Moléculaire du Complexe $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)](\text{NO}_3)_2$

PAR R. LOUIS, D. PELISSARD ET R. WEISS

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, B.P. 296/R8, 67008-Strasbourg Cedex, France*

(Reçu le 5 mars 1974, accepté le 21 mars 1974)

The crystal structure of the complex of palladium(II) nitrate with the macrocyclic ligand 1-oxa-7,10-dithia-4,13-diazacyclopentadecane, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2$, has been determined from three-dimensional X-ray data. The material crystallizes in the monoclinic system: space group $P2_1/c$, four formula units per cell of dimensions $a=8.932$ (2), $b=14.519$ (3), $c=15.724$ (3) Å, and $\beta=122.78$ (1)°. The structure was refined by three-dimensional least-squares techniques based on 3580 non-zero independent reflexions measured on a Picker automatic diffractometer. The final R value is 0.047. The structure consists of $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)]^{2+}$ and nitrate ions. In the complex cation, the metal atom is located in the cavity of the macrocycle, surrounded by the two nitrogen atoms [Pd-N=2.083 (3) and 2.085 (4) Å] and the two sulphur atoms of the ligand [Pd-S=2.267 (1) and 2.261 (1) Å]. The palladium atom lies 0.234 Å above the plane of the four heteroatoms. The pyramidal deformation of the classical square planar environment of the metallic atom is due to the strong Pd-O(1) interaction [Pd-O(1)=2.779 (4) Å].

Le macrocycle oxa-1 diaza-4,13 dithia-7,10 cyclopentadécane, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2$, dont la synthèse a été rapportée précédemment (Pélissard & Louis, 1972) peut former avec les cinq hétéroatomes qu'il contient des complexes de coordination avec de nombreux cations métalliques.

L'étude structurale du complexe qu'il forme avec le nitrate de nickel a montré que le cation métallique était lié aux cinq hétéroatomes du cycle et que le polyèdre de coordination autour de l'atome de nickel est un octaèdre, la sixième position de coordination étant occupée par l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau (Louis, Metz & Weiss, 1974).

Avec le nitrate de palladium, le même macrocycle forme un complexe cristallisé de couleur jaune, et l'analyse montre qu'il répond à la formule $\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)(\text{NO}_3)_2$. Nous avons étudié la structure de ce complexe afin de déterminer le nombre de coordination du cation métallique ainsi que la configuration et la conformation du ligand autour de ce centre métallique.

Partie expérimentale

Les monocristaux nécessaires aux études cristallographiques ont été préparés par recristallisation du composé dans un mélange 1:1 méthanol-acétate d'éthyle.

L'étude radiocristallographique préliminaire a été effectuée sur chambre de précession à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène. Les extinctions systématiques observées $l=2n+1$ 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 ensuite calculés à partir

d'un affinement par moindres carrés sur les valeurs des angles χ, ω et 2θ de 12 réflexions indépendantes centrées automatiquement.

Les données sont les suivantes:
 $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)](\text{NO}_3)_2$, $M=480,84$. Monoclinique, $P2_1/c$, $a=8,934(2)$; $b=14,519(3)$; $c=15,724(3)$ Å; $\beta=122,78^\circ(1)$. $V=1714$ Å³, $D_c=1,86$ pour $Z=4$, $D_m=1,85$.

L'enregistrement de l'espace réciproque indépendant a été effectué sur un diffractomètre automatique Picker à quatre cercles, en utilisant un cristal taillé selon un cube de 0,25 mm d'arête et scellé dans un capillaire en verre de Lindemann.

Les intensités diffractées ont été recueillies en utilisant la technique de balayage $\theta-2\theta$ avec un angle de balayage en 2θ de $0,85^\circ$ de part et d'autre du pic de diffraction dû à $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Chaque tache a été mesurée avec une vitesse de 2° par minute. Le fond continu a été mesuré pendant 20 s de part et d'autre de chaque tache. Le faisceau primaire était filtré par un monochromateur en graphite ayant un rendement de 75%. L'angle de vue du foyer était de $1,3^\circ$ et le diamètre du collimateur 1 mm. Une gamme d'atténuateurs limitait le nombre d'impulsions reçues par le compteur à scintillations à 10^4 par seconde. Le discriminateur d'énergie centré sur le pic $K\alpha$ du molybdène laissait passer 98% du faisceau transmis. L'ouverture du compteur placé à 25 cm du cristal, a été ajustée par essais successifs sur les réflexions les plus intenses.

Afin de contrôler l'enregistrement, trois taches de référence d'indices, $41\bar{1}$, 040 et 015 , ont été mesurées toutes les 80 réflexions. Le calcul de l'écart-type relatif sur leur intensité a permis de déterminer le coefficient de stabilité des mesures $S=0,02$. Les effets de l'absorption ont été négligés ($\mu=13,37\text{cm}^{-1}$).

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Sur 6028 mesures indépendantes correspondant à 13 strates du quart de l'espace

* Laboratoire de Cristallographie associé au CNRS (ERA n° 8).

réciroque, 3580 répondant au critère $I < 3\sigma(I)$ ont été retenues.

Résolution de la structure et affinement

La position de l'atome de palladium a été déterminée à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les coordonnées de tous les autres atomes, soufre, azote, oxygène, carbone ont été trouvées par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de diffusion utilisés ont été calculés d'après la relation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959). Les constantes utilisées sont celles calculées par Moore (1963). Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de palladium et de soufre avec les valeurs indiquées dans *International Tables for X-ray Crystallography*.

Après quatre cycles d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique isotrope pour tous les atomes, le facteur $R = \sum |AF| / \sum |F_o|$ est de 0,08. A ce stade, nous avons calculé la position des atomes d'hydrogène à partir de la conformation du cycle et vérifié ensuite leur présence sur une série de densité électronique différence. Les 22 atomes d'hydrogène correspondent à des pics de densité électronique compris entre 0,4 et $0,6\text{e}\text{\AA}^{-3}$. Les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes (B_{H}) ont été déduits de ceux des atomes de carbone (B_{C}) auxquels ils sont liés par la formule $B_{\text{H}} = 1,6B_{\text{C}} - 2,0$ de Goldstein, Seff & Trueblood (1968). L'affinement de la structure a été poursuivi avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes sauf les atomes d'hydrogène. Après trois cycles d'affinement, les déplacements sur les paramètres atomiques étaient tous inférieurs au dixième de l'écart-type correspondant.

Les affinements par moindre carrés ont été réalisés sur ordinateur UNIVAC à l'aide du programme *SFLS-5* de Prewitt (1966). La pondération utilisée pour minimiser l'expression $\sum w(\Delta F)^2$ est égale à $4I/\sigma^2$ selon Corfield, Doedens & Ibers (1967). Le facteur de stabilité des mesures intervenant dans la formulation a été ajusté afin que la pondération réponde aux critères de Cruickshank (1965); il a été choisi égal à 0,05. Nous avons exclu de l'affinement toutes les réflexions ne répondant pas au critère $|\Delta F| < 6\sigma(F_o)$.

Les facteurs R et $R_w = |\sum w(\Delta F)^2 / \sum w F_o^2|^{1/2}$ valent respectivement 0,047 et 0,052 pour l'ensemble des mesures. Le plus grand résidu sur la dernière série différence ne dépasse pas $0,5\text{e}\text{\AA}^{-3}$. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans le Tableau 1. Les atomes d'hydrogène liés à l'atome C(n) sont notés H(n, 1) et H(n, 2).*

Description de la structure

Le composé est constitué par un cation complexe $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)]^{2+}$ et deux anions nitrates. La Fig. 1 représente l'empilement des ions dans la maille cristalline en vue stéréoscopique. Les longueurs de liaison et les distances interatomiques sont indiquées dans le Tableau 2, les angles de valence dans le Tableau 3 et les angles dièdres dans le Tableau 4. Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses et portent sur le dernier chiffre significatif donné.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30422: 13 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique*

Les atomes d'hydrogène liés à l'atome C(n) sont notés H(n,1) et H(n,2). Les facteurs β_{ij} sont multipliés par 10^4 .

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pd	0,18432 (4)	0,01387 (2)	0,20911 (2)	104 (0,4)	22 (0,1)	30 (0,1)	-1 (0,2)	29 (0,2)	-4 (0,1)
O(1)	0,2077 (4)	0,0194 (2)	0,0400 (2)	111 (5)	33 (1)	39 (1)	-5 (2)	37 (2)	-1 (1)
C(2)	0,1397 (6)	0,1098 (3)	0,0048 (3)	134 (9)	37 (2)	34 (2)	-5 (3)	34 (4)	3 (1)
C(3)	0,1998 (6)	0,1780 (3)	0,0905 (3)	149 (9)	23 (2)	40 (2)	-14 (3)	34 (4)	1 (1)
N(4)	0,1462 (5)	0,1506 (2)	0,1617 (2)	133 (7)	26 (1)	37 (2)	-1 (2)	34 (3)	-1 (1)
C(5)	-0,0355 (7)	0,1795 (3)	0,1276 (4)	157 (9)	34 (2)	64 (3)	20 (4)	57 (5)	3 (2)
C(6)	-0,0778 (7)	0,1475 (3)	0,2052 (4)	205 (12)	39 (2)	65 (4)	17 (4)	82 (6)	-1 (2)
S(7)	-0,07870 (9)	0,02217 (5)	0,19855 (5)	130 (2)	39 (1)	47 (1)	-3 (1)	49 (1)	-3 (1)
C(8)	-0,0053 (8)	-0,0250 (4)	0,3240 (4)	233 (13)	50 (3)	58 (3)	3 (5)	88 (6)	2 (2)
C(9)	0,1880 (8)	-0,0552 (4)	0,3833 (4)	201 (12)	48 (3)	39 (2)	-16 (4)	50 (5)	-1 (2)
S(10)	0,22061 (9)	-0,11836 (5)	0,29424 (5)	154 (2)	27 (1)	42 (1)	-5 (1)	40 (1)	5 (1)
C(11)	0,4602 (7)	-0,1308 (3)	0,3554 (4)	155 (11)	40 (2)	51 (3)	9 (4)	33 (5)	10 (2)
C(12)	0,5451 (7)	-0,0427 (3)	0,3547 (3)	133 (9)	43 (2)	40 (3)	2 (4)	20 (4)	9 (2)
N(13)	0,4498 (5)	0,0020 (2)	0,2535 (3)	104 (6)	27 (2)	44 (2)	-2 (2)	29 (3)	1 (1)
C(14)	0,4704 (6)	-0,0468 (3)	0,1767 (3)	116 (9)	41 (2)	56 (3)	8 (4)	49 (4)	1 (2)
C(15)	0,3923 (6)	0,0076 (3)	0,0822 (4)	129 (9)	48 (2)	52 (3)	-5 (4)	56 (4)	1 (2)
N(16)	0,7631 (6)	0,1869 (3)	0,3647 (3)	199 (10)	39 (2)	49 (2)	-13 (3)	60 (4)	-8 (2)
O(17)	0,8080 (7)	0,2657 (3)	0,3848 (3)	372 (15)	44 (2)	80 (3)	-42 (4)	25 (6)	-15 (2)
O(18)	0,8450 (7)	0,1254 (3)	0,4246 (3)	387 (15)	65 (3)	97 (4)	49 (4)	123 (7)	27 (2)
O(19)	0,6342 (7)	0,1693 (3)	0,2785 (3)	346 (13)	90 (3)	58 (3)	-117 (5)	47 (5)	-12 (2)
N(20)	0,3961 (6)	0,2482 (3)	0,4036 (3)	254 (12)	44 (2)	51 (2)	-20 (4)	69 (5)	-6 (2)
O(21)	0,5014 (6)	0,2898 (3)	0,4819 (3)	344 (14)	73 (3)	60 (3)	-63 (5)	59 (5)	-18 (2)
O(22)	0,3949 (7)	0,1636 (3)	0,4003 (3)	436 (16)	41 (2)	67 (3)	-1 (5)	52 (6)	-12 (2)
O(23)	0,2876 (6)	0,2905 (3)	0,3265 (3)	298 (12)	51 (2)	66 (3)	-17 (4)	48 (5)	5 (2)

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	B
H(2,1)	0,182 (7)	0,132 (4)	-0,037 (4)	2,70
H(2,2)	0,001 (7)	0,103 (4)	-0,034 (4)	2,70
H(3,1)	0,337 (7)	0,185 (4)	0,118 (4)	2,32
H(3,2)	0,142 (7)	0,235 (4)	0,054 (4)	2,32
H(4)	0,224 (7)	0,184 (4)	0,231 (4)	2,32
H(5,1)	-0,017 (8)	0,247 (4)	0,127 (4)	3,52
H(5,2)	-0,123 (8)	0,153 (4)	0,047 (4)	3,52
H(6,1)	0,002 (8)	0,164 (4)	0,267 (4)	4,08
H(6,2)	-0,172 (8)	0,158 (4)	0,198 (4)	4,08
H(8,1)	-0,033 (9)	0,026 (4)	0,355 (5)	3,98
H(8,2)	-0,095 (8)	-0,081 (4)	0,307 (4)	3,98
H(9,1)	0,266 (9)	-0,002 (4)	0,405 (5)	4,00
H(9,2)	0,216 (8)	-0,090 (4)	0,443 (4)	4,00
H(11,1)	0,510 (8)	-0,155 (4)	0,417 (4)	4,26
H(11,2)	0,464 (8)	-0,173 (4)	0,320 (4)	4,26
H(12,1)	0,563 (9)	-0,006 (5)	0,393 (5)	3,56
H(12,2)	0,659 (8)	-0,052 (4)	0,381 (4)	3,56
H(13)	0,514 (7)	0,063 (4)	0,272 (4)	2,22
H(14,1)	0,585 (7)	-0,062 (4)	0,193 (4)	2,64
H(14,2)	0,418 (7)	-0,106 (4)	0,155 (4)	2,64
H(15,1)	0,448 (8)	0,069 (4)	0,101 (4)	3,26
H(15,2)	0,393 (8)	-0,021 (4)	0,038 (4)	3,26

Tableau 2. Longueurs de liaison et distances interatomiques (Å)

Pd-O(1)	2,779 (4)	N(16)-O(17)	1,196 (6)
Pd-N(4)	2,083 (3)	N(16)-O(18)	1,215 (6)
Pd-S(7)	2,267 (1)	N(16)-O(19)	1,242 (5)
Pd-S(10)	2,261 (1)	N(20)-O(21)	1,229 (6)
Pd-N(13)	2,085 (4)	N(20)-O(22)	1,229 (6)
		N(20)-O(23)	1,231 (5)
O(1)-C(2)	1,425 (5)		
C(2)-C(3)	1,516 (7)	N(4)···S(7)	3,018 (5)
C(3)-N(4)	1,491 (8)	S(7)···S(10)	3,037 (1)
N(4)-C(5)	1,469 (7)	S(10)···N(13)	3,011 (5)
C(5)-C(6)	1,531 (9)	N(4)···N(13)	3,140 (5)
C(6)-S(7)	1,822 (5)	O(1)···N(4)	2,955 (6)
S(7)-C(8)	1,843 (6)	O(1)···N(13)	2,858 (5)
C(8)-C(9)	1,518 (8)	O(1)···S(7)	4,436 (4)
C(9)-S(10)	1,824 (7)	O(1)···S(13)	4,416 (4)
S(10)-C(11)	1,820 (6)		
C(11)-C(12)	1,489 (8)		
C(12)-N(13)	1,487 (6)		
N(13)-C(14)	1,497 (8)		
C(14)-C(15)	1,483 (7)		
C(15)-O(1)	1,416 (6)		

Tableau 4. Angles dièdres (°)

O(1)-C(2)-C(3)-N(4)	-58,4 (3)
C(2)-C(3)-N(4)-C(5)	-84,5 (3)
C(3)-N(4)-C(5)-C(6)	179,4 (2)
N(4)-C(5)-C(6)-S(7)	-65,7 (2)
C(5)-C(6)-S(7)-C(8)	149,1 (2)
C(6)-S(7)-C(8)-C(9)	-100,5 (2)
S(7)-C(8)-C(9)-S(10)	-44,4 (3)
C(8)-C(9)-S(10)-C(11)	166,9 (2)
C(9)-S(10)-C(11)-C(12)	-74,9 (2)
S(10)-C(11)-C(12)-N(13)	-47,4 (3)
C(11)-C(12)-N(13)-C(14)	-71,2 (3)
C(12)-N(13)-C(14)-C(15)	-172,6 (2)
N(13)-C(14)-C(15)-O(1)	-61,6 (3)
C(14)-C(15)-O(1)-C(2)	135,5 (2)
C(15)-O(1)-C(2)-C(3)	-71,1 (3)

Cation complexe

Dans le cation complexe qui ne présente globalement aucun élément de symétrie (représenté sur la Fig. 2 en vue stéréoscopique) l'atome de palladium est lié aux deux atomes de soufre et aux deux atomes d'azote du macrocycle et possède un entourage carré plan très significativement déformé. En effet, si les écarts au meilleur plan moyen défini par les quatre atomes N(4), S(7), S(10) et N(13) sont respectivement de -0,047(3), +0,005(1), -0,005(1) et +0,047(3) Å pour ces quatre atomes, il est de +0,234 Å pour l'atome de palladium, du même côté du plan que l'atome d'oxygène O(1).

Les distances Pd-S(7) de 2,267(1) Å, Pd-S(10) de 2,261(1) Å et les distances Pd-N(4) de 2,083(3) Å, Pd-N(13) de 2,085(4) Å sont en accord avec de nombreuses valeurs trouvées dans d'autres complexes avec des fonctions thioéthers et amines primaires ou secondaires comme l'indique le Tableau 5. Les valeurs de référence indiquées par Pauling (1960) sont de 2,36 Å pour Pd-S et 2,01 Å pour Pd-N en prenant comme rayons de covalence 1,31 Å pour Pd(II) dans un entourage carré plan, 0,70 Å et 1,04 Å pour l'azote et le soufre dans l'état sp^3 . Les valeurs des longueurs des liaisons Pd-S sont légèrement plus courtes que cette valeur de ré-

Tableau 3. Angles de valence (°)

N(4)-Pd-S(7)	87,7 (1)	O(17)-N(16)-O(18)	121,5 (4)
S(7)-Pd-S(10)	84,23 (5)	O(17)-N(16)-O(19)	117,7 (4)
S(10)-Pd-N(13)	87,6 (1)	O(18)-N(16)-O(19)	120,6 (4)
N(4)-Pd-N(13)	97,7 (1)	O(21)-N(20)-O(22)	121,1 (4)
		O(21)-N(20)-O(23)	120,7 (4)
		O(22)-N(20)-O(23)	118,2 (4)
O(1)-C(2)-C(3)	112,6 (2)		
C(2)-C(3)-N(4)	112,9 (3)		
C(3)-N(4)-C(5)	112,9 (3)	Pd-N(4)-C(3)	117,7 (1)
N(4)-C(5)-C(6)	108,8 (3)	Pd-N(4)-C(5)	109,7 (1)
C(5)-C(6)-S(7)	104,6 (2)	Pd-S(7)-C(6)	94,4 (1)
C(6)-S(7)-C(8)	108,8 (2)	Pd-S(7)-C(8)	98,4 (1)
S(7)-C(8)-C(9)	113,1 (2)	Pd-S(10)-C(9)	89,8 (1)
C(8)-C(9)-S(10)	105,9 (2)	Pd-S(10)-C(11)	98,5 (1)
C(9)-S(10)-C(11)	105,8 (2)	Pd-N(13)-C(12)	106,5 (1)
S(10)-C(11)-C(12)	111,6 (2)	Pd-N(13)-C(14)	112,5 (1)
C(11)-C(12)-N(13)	112,5 (3)	Pd···O(1)-C(2)	99,3 (1)
C(12)-N(13)-C(14)	114,0 (3)	Pd···O(1)-C(15)	102,7 (1)
N(13)-C(14)-C(15)	111,0 (3)		
C(14)-C(15)-O(1)	109,3 (3)		
C(15)-O(1)-C(2)	115,9 (3)		

férence; notons cependant que la valeur trouvée dans les composés minéraux naturels tels que PdS ou la braggite est de 2,26 Å, l'atome métallique formant avec quatre atomes de soufre un complexe carré plan avec des distances S...S de 2,98 et 3,41 Å (Childs & Hall, 1973). D'autres liaisons covalentes simples normales Pd-S plus courtes que 2,36 Å se rencontrent également avec d'autres fonctions soufrées: thiourées, sulfoxides, thiosulfates (Tableau 5). Ces différences sont liées à la nature et à la géométrie des ligands considérés et à l'influence-trans des quatre atomes donneurs liés à l'atome de palladium (Chatt, Duncanson & Venanzi, 1955; Appleton, Clark & Manzer, 1973; Hartley, 1973).

La distance S(7)...S(10) de 3,037(1) Å semble courte; cependant des distances inter-ou intrachélatées entre 2,98 et 3,10 Å ont été trouvées (Stiefel, Dori & Gray, 1967).

Les conformations des trois cycles chélatés à 5 chaînons sont représentés sur la Fig. 3. Elles sont toutes les trois λ suivant la convention IUPAC (1971); il existe donc dans le cristal les deux formes $\lambda\lambda\lambda$ et $\delta\delta\delta$. Dans le cycle Pd-S(7)-C(8)-C(9)-S(10), les quatre atomes de carbone en α des atomes de soufre C(8), C(9), C(6) et C(11) sont en *cis* par rapport au plan Pd, S(7), S(10), les doublets libres des deux atomes de soufre sont donc en *cis*. Dans le cycle chélaté Pd-S(10)-C(11)-C(12)-N(13), les deux méthylènes C(11)

Tableau 5. Comparaison d'angles ($^\circ$) et de distances (Å)

Distance Pd-S (Å)	Distance Pd-N (Å)	Angle ($^\circ$)	Référence
2,267 (1)	2,083 (3)	S-Pd-S 84,23 (5)	Ce travail
2,261 (1)	2,085 (4)	S-Pd-N 87,7 (1); 87,6 (1)	
2,265 (1)		S-Pd-S 90,77 (6)	Pd(C ₁₈ H ₃₈ N ₂ O ₄ S ₂)Cl ₂ Louis, Thierry & Weiss (1974)
2,264 (1)			
2,331 (3); 2,342 (3)		S-Pd-S 86,7 (1); 90,4 (1)	Pd[SC(NH ₂) ₄]Cl ₂ Berta, Spofford, Boldrini & Amma (1970)
2,316 (3); 2,346 (3)		93,3 (1); 90,0 (1)	
	2,028 (6)	N-Pd-N 83,6 (2)	Pd(C ₄ H ₁₂ N ₂)Cl ₂ Ito, Marumo & Saito (1971)
	2,030 (6)		
2,230 (4)	2,050 (9)	N-Pd-S 87,2 (3)	[Pd(C ₄ H ₉ NO ₂ S)Cl ₂](H ₂ O) Battaglia <i>et al.</i> (1973)
2,261 (4)	2,044 (10)	N-Pd-S 86,8 (5)	
2,275 (3); 2,308 (2)	2,050 (9)	S-Pd-S 87,84 (8); 88,21 (9)	Pd(C ₃ H ₂ S ₄) Clark, Waters & Whittle (1973)
2,292 (3); 2,281 (2)	2,044 (10)	96,32 (8); 87,40 (8)	
12 distances entre 2,29 et 2,41 Å		12 angles entre 84 et 97°	(PdS ₃ C ₄ H ₈) ₃ McPartlin & Stephenson (1969)
2,265 (4)	2,061 (4)	S-Pd-N 96,88 (37)	Pd(C ₅ H ₁₁ NO ₂ S)Cl ₂ Warren, McConnell & Stephenson (1970)

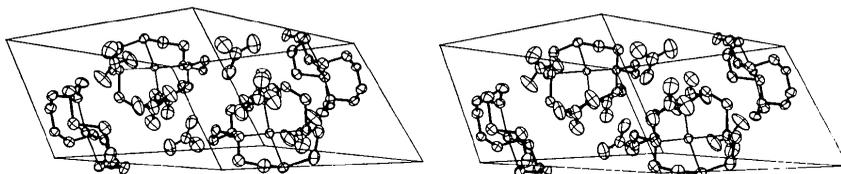


Fig. 1. Empilement des ions dans la maille élémentaire (vue stéréoscopique).

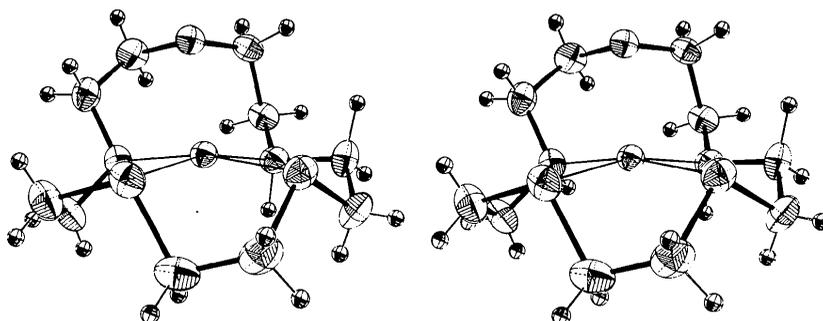


Fig. 2. Cation complexe $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)]^{2+}$ (vue stéréoscopique).

et C(12) sont en *cis* par rapport au plan Pd, N(13), S(10). Par contre, dans le cycle chélaté Pd–N(4)–C(5)–C(6)–S(7), C(5) et C(6) sont en *trans*. Notons que les six atomes de carbone C(5), C(6), C(8), C(9), C(11), C(12) sont tous en *cis* par rapport au plan des quatre hétéroatomes N(4), S(7), S(10) et N(13) ce qui est également le cas pour des ligands cycliques avec fonctions thioéthers donnant des complexes carré plan du palladium(II) ou du nickel(II) avec formation de cycles chélatés à 5 chaînons (McPartlin & Stephenson, 1969; Barclay, McPartlin & Stephenson, 1969). Les

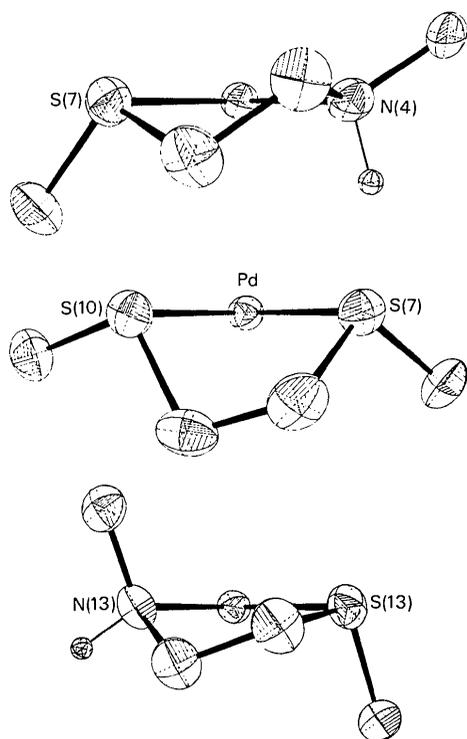


Fig. 3. Cycles chélatés à 5 chaînons. Le plan contenant l'atome de palladium et les deux hétéroatomes est normal au plan de la figure.

distances des atomes aux plans remarquables sont indiquées dans le Tableau 6.

Les angles de valence trouvés dans ces cycles chélatés sont comparables à ceux déterminés dans des exemples similaires comme le complexe du palladium(II) avec la *S*-méthylcystéine pour les cycles Pd–S–C–C–N (Battaglia, Corradi, Palmieri, Nardelli & Tani, 1973) et le complexe avec le 2,2'-dimercaptodiéthylthioéther (McPartlin & Stephenson, 1969).

Les atomes d'azote N(4) et N(13) sont entourés tétraédriquement; ce sont des centres d'asymétrie et l'arrangement de leurs substituants est *S* pour N(4) et *R* pour N(13). Les atomes de soufre S(7) et S(10) sont également centres d'asymétrie.

L'atome d'oxygène O(1) a un entourage pratiquement tétraédrique comme l'indiquent les valeurs des angles C(2)–O(1)–C(15) de 115,9(3)°, C(15)–O(1)···Pd de 102,7(1)° et C(2)–O(1)···Pd de 99,3(1)°. La distance Pd···O(1) de 2,779(4) Å montre l'interaction très forte qui existe avec l'atome de palladium. Elle explique la distorsion pyramidale autour de l'atome de palladium [S(7)–Pd–N(13): 167,0(1)°, S(10)–Pd–N(4): 164,6(1)°] et sa position à 0,234 Å au-dessus du plan moyen des quatre hétéroatomes auxquels il est lié. L'étude des distances et des angles faite précédemment et la comparaison avec le complexe du nickel(II) avec ce même macrocycle (Louis, Metz & Weiss, 1974) et avec les autres complexes du palladium(II) (Battaglia *et al.*, 1973; McPartlin & Stephenson, 1969) montre que cette conformation n'est pas due à une contrainte dans le cycle. Elle peut être considérée comme un état intermédiaire entre une forme strictement carré-plan et une forme où le polyèdre de coordination de l'atome de palladium serait une pyramide à base carrée, comme l'indique la Fig. 4; cependant cette deuxième forme imposerait alors de trop fortes tensions dans le cycle.

Anions nitrates

Les quatre atomes de chaque ion nitrate sont coplanaires avec $\chi^2 = 6,7$ pour N(16), O(17), O(18), O(19), et $\chi^2 = 0,3$ pour N(20), O(21), O(22), O(23), les écarts aux

Tableau 6. Plans moyens

Atomes définissant le plan	Equation du plan	Distances au plan (Å)	
N(4), S(7), S(10), N(13)	$0,1337x - 0,4277y - 0,8940z + 2,8106 = 0$	N(4) $-0,047$ (3); S(10) $-0,005$ (1); Pd $+0,2341$ (4);	S(7) $+0,005$ (1) N(13) $+0,048$ (3) O(1) $+2,419$ (3)
Pd, N(4), S(7)	$0,0428x - 0,3014y - 0,9525z + 2,6994 = 0$	C(3) $+0,824$ (8); C(6) $-0,636$ (7);	C(5) $+0,246$ (7) C(8) $-1,392$ (8)
Pd, S(7), S(10)	$0,0260x - 0,5095y - 0,8601z + 2,4835 = 0$	C(6) $-1,004$ (6); C(9) $-1,507$ (6);	C(8) $-1,088$ (7) C(11) $-0,562$ (6)
Pd, S(10), N(13)	$0,1985x - 0,5261y - 0,8269z + 2,4183 = 0$	C(9) $-1,665$ (7); C(12) $-0,764$ (7);	C(11) $-0,252$ (7) C(14) $+1,380$ (8)
N(16), O(17), O(18), O(19)	$0,9360x - 0,0918y - 0,3398z - 1,6025 = 0$	N(16) $-0,013$ (6); O(18) $+0,006$ (7);	O(17) $+0,005$ (7) O(19) $+0,005$ (6)
N(20), O(21), O(22), O(23)	$0,9610x + 0,0269y - 0,2751z + 1,2729 = 0$	N(20) $+0,003$ (6); O(22) $-0,001$ (7);	O(21) $-0,001$ (6) O(23) $-0,001$ (6)

plans étant tous inférieurs à 0,01 Å (Tableau 6). Les valeurs des longueurs de liaisons et des angles sont indiquées dans les Tableaux 2 et 3. Chaque ion nitrate est lié à un atome d'azote du macrocycle par une liaison hydrogène dont le schéma est représenté sur la Fig. 5.

La cohésion cristalline est assurée par des interactions de van der Waals.

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.
- BATTAGLIA, L. P., CORRADI, A. B., PALMIERI, C. G., NARDELLI, M. & TANI, M. E. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 762-767.
- BERTA, D. A., SPOFFORD, W. A., BOLDRINI, P. & AMMA, E. L. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 136-142.
- CHATT, J., DUNCANSON, L. A. & VENANZI, L. M. (1955). *J. Chem. Soc.* pp. 4456-4462.
- CHILDS, J. D. & HALL, S. R. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1446-1451.
- CLARK, G. R., WATERS, J. M. & WHITTLE, K. R. (1973). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 821-824.
- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197-204.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, p. 114. Oxford: Pergamon Press.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.
- GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778-791.
- HARTLEY, F. R. (1973). *Chem. Soc. Rev.* **2**, 163-179.
- ITO, T., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1695-1701.
- IUPAC (1971). *Nomenclature of Inorganic Chemistry, Coordination Compounds*, 39-83. London: Butterworths.
- LOUIS, R., METZ, B. & WEISS, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 774-780.
- LOUIS, R., THIERRY, J. C. & WEISS, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 753-759.

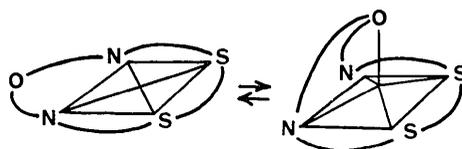


Fig. 4. Formes extrêmes du polyèdre de coordination de l'atome de palladium.

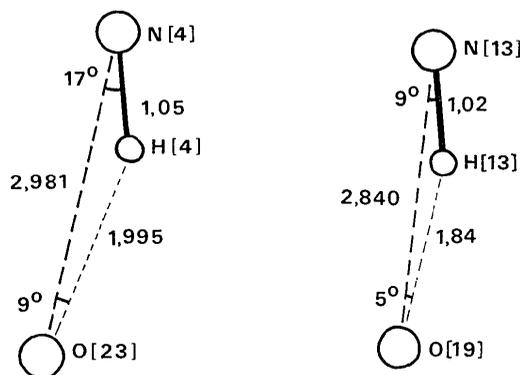


Fig. 5. Liaisons hydrogène entre les ions nitrates et le cation complexe.

- MCPARTLIN, E. M. & STEPHENSON, N. C. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1659-1666.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PELLISSARD, D. & LOUIS, R. (1972). *Tetrahedron Lett.* pp. 4589-4592.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- STIEFEL, E. I., DORI, Z. & GRAY, H. B. (1967). *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3353-3354.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.
- WARREN, R. C., MCCONNELL, J. F. & STEPHENSON, N. C. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1402-1407.