

preference for the particular diastereomer shown. All interionic contacts appear quite normal for complexes of this type.

Financial support by the National Science Foundation, Grant No. CHE 76-19681, is gratefully acknowledged.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 166–169

Structure du Bis(thiocyanato)(triphenylphosphine)mercure(II)

PAR CAROLE GAGNON ET ANDRÉ L. BEAUCHAMP

Département de Chimie, Université de Montréal, CP 6210, Succ. A, Montréal, Québec H3C 3V1, Canada

(Reçu le 8 mai 1978, accepté le 26 septembre 1978)

Abstract. $\text{Hg}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3](\text{SCN})_2$, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{HgN}_2\text{PS}_2$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 10.075$ (6), $b = 21.136$ (11), $c = 10.745$ (4) Å, $\beta = 112.37$ (4)°, $Z = 4$, $D_c = 1.817$ Mg m^{-3} . The Hg atom has trigonal-planar coordination to two S-bonded thiocyanato groups and the P atom of the triphenylphosphine group. Two weaker Hg...N interactions with thiocyanate ligands in adjacent molecules complete a distorted trigonal bipyramid around the Hg atom. The steric effect of triphenylphosphine corresponds to a cone angle 5° greater than that of triphenylarsine in the isomorphous complex.

Introduction. Dans le cadre de nos travaux sur les complexes du mercure, nous avons étudié plusieurs composés renfermant le groupement SCN, notamment $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{tpP}$ (où tpP = triphénylphosphine; Makhija, Beauchamp & Rivest, 1973) et $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{tpAs}$ (où tpAs = triphénylarsine; Hubert, Beauchamp & Rivest, 1975; Makhija, Beauchamp & Rivest, 1972). Récemment, d'autres chercheurs (Alyea, Dias, Ferguson & Restivo, 1977) ont entrepris l'étude de complexes formés par plusieurs sels de mercure avec des phosphines substituées, dans le but de préciser l'influence de l'encombrement stérique des coordinats.

La similitude des paramètres de maille et l'appartenance au même groupe spatial laissaient supposer que le composé $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{tpP}$ et son homologue $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{tpAs}$ sont isostructuraux. Nous avons donc entrepris l'étude cristallographique du complexe de la tpP, afin de comparer les effets stériques respectifs de ces deux coordinats dans des composés où les autres facteurs varient peu.

Les cristaux sont obtenus par évaporation d'une solution éthanolique renfermant des quantités

References

- ELDER, R. C., FLORIAN, L. R., LAKE, R. E. & YACYNCH, A. M. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2690–2699.
 ELDER, R. C., HEEG, M. J., PAYNE, M. D., TRKULA, M. & DEUTSCH, E. A. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 431–440.
 HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
 STEIN, C. A., ELLIS, P. E. JR, ELDER, R. C. & DEUTSCH, E. A. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 1618–1623.

équimoléculaires de tpP et de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Le travail cristallographique est effectué au moyen d'une plaque mesurant 0,10 × 0,065 × 0,22 mm, perpendiculairement à {100}, {010} et {001} respectivement. Les extinctions systématiques notées sur une série de films de précession déterminent sans ambiguïté le groupe spatial $P2_1/c$. Les valeurs précises des paramètres de maille sont obtenues par affinement des coordonnées 2θ , ω et χ de 15 réflexions $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71068$ Å, monochromateur de graphite) centrées et indexées automatiquement sur un diffractomètre automatique Syntex P1.

Les intensités des réflexions sont enregistrées avec le même instrument en effectuant un balayage $\theta/2\theta$ sur un intervalle allant de $[2\theta(K\alpha_1) - 1,0]^\circ$ à $[2\theta(K\alpha_2) + 1,0]^\circ$. La vitesse de balayage est de $1,0(2\theta)^\circ \text{ min}^{-1}$ pour la majorité des taches, mais des vitesses atteignant $24^\circ \text{ min}^{-1}$ sont choisies automatiquement par le programme d'enregistrement des données pour les réflexions les plus intenses. Une mesure du fond continu est effectuée aux extrémités de l'intervalle de balayage. Sa durée est ajustée de manière qu'il y ait un rapport de 0,4 entre la durée du comptage de fond continu et celle du pic. Les fluctuations d'intensité suivies à l'aide de trois témoins restent inférieures à $\pm 4\%$ pendant l'expérience.

Les réflexions hkl et $hk\bar{l}$ comprises dans la sphère $2\theta \leq 50^\circ$ sont enregistrées. Après élimination des témoins, il reste un ensemble de 3755 réflexions indépendantes. L'intensité nette I est calculée selon l'équation $I = (I_i - B/0,40)S$ où I_i est l'intensité enregistrée durant le balayage, B est l'intensité du fond continu et S , la vitesse de balayage. L'écart-type $\sigma(I)$ est obtenu d'après $\sigma^2(I) = (I_i + B/0,16)S^2 + (0,04 I)^2$. En posant la condition $I \geq 2,5\sigma(I)$, nous retenons

2011 réflexions observées pour la détermination de la structure. Nous appliquons une correction d'absorption basée sur la géométrie du cristal [$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 7,685 \text{ mm}^{-1}$, intégration gaussienne, grille $10 \times 10 \times 10$]. Le facteur de transmission varie de 0,47 à 0,62. Les données sont finalement corrigées des effets de polarisation et de Lorentz.

La structure est résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée sur $|F|$ en inversant la totalité de la matrice lors des premiers cycles. La position du mercure est déduite d'une synthèse tridimensionnelle de Patterson et tous les atomes, sauf ceux d'hydrogène, sont repérés sur la carte de Fourier subséquente. L'affinement isotrope (poids unitaires) conduit à l'indice $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0,081$. Par la suite, nous affinons des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous ces atomes (blocs diagonaux) et nous tenons compte des contributions f' et f'' de Hg, S et P à la dispersion anormale. Un facteur d'extinction secondaire isotrope (Zachariassen, 1963) est également affiné. Les atomes d'hydrogène des noyaux aromatiques sont fixés aux positions calculées (C-H = 0,95 Å) et leurs coordonnées sont recalculées après chaque cycle pour tenir compte du déplacement des atomes de carbone porteurs. Au cours des derniers cycles d'affinement, nous utilisons des poids individuels $w = 1/\sigma^2(F)$ (Stout & Jensen, 1968) pour chaque réflexion. Au point de convergence, les indices d'accord sont $R = 0,044$ et $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0,042$. Le fond continu sur la carte ΔF finale reste inférieur à 0,7 e

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires affinées ($\times 10^4$, Hg $\times 10^5$)

	x	y	z
Hg	42012 (6)	5877 (2)	21280 (5)
P	2628 (3)	1459 (1)	893 (3)
S(1)	6674 (4)	599 (2)	3837 (4)
S(2)	3050 (5)	-475 (2)	1249 (4)
N(1)	6692 (11)	-261 (5)	5788 (9)
N(2)	4276 (13)	-778 (6)	-595 (11)
C(1)	6647 (12)	85 (5)	4992 (11)
C(2)	3791 (13)	-642 (6)	163 (11)
C(10)	3613 (12)	2181 (5)	987 (11)
C(11)	3195 (13)	2624 (5)	-20 (11)
C(12)	3920 (16)	3173 (6)	87 (13)
C(13)	5091 (16)	3292 (7)	1215 (14)
C(14)	5580 (13)	2869 (6)	2245 (14)
C(15)	4824 (13)	2299 (5)	2140 (12)
C(20)	1177 (12)	1620 (5)	1441 (10)
C(21)	632 (13)	1152 (6)	1975 (12)
C(22)	-511 (16)	1229 (8)	2330 (14)
C(23)	-1163 (15)	1822 (9)	2124 (16)
C(24)	-627 (16)	2308 (8)	1625 (20)
C(25)	526 (14)	2212 (6)	1248 (14)
C(30)	1804 (12)	1249 (5)	-865 (10)
C(31)	411 (15)	1054 (7)	-1422 (12)
C(32)	-218 (19)	864 (9)	-2753 (14)
C(33)	577 (17)	838 (7)	-3521 (12)
C(34)	1958 (16)	1035 (7)	-3002 (12)
C(35)	2576 (14)	1245 (6)	-1682 (11)

Å⁻³, les pics les plus intenses étant situés à proximité de Hg ou P.

La liste des coordonnées atomiques est présentée au Tableau 1.* Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Cromer & Waber (1965), sauf pour l'hydrogène (Stewart, Davidson & Simpson, 1965). Les facteurs de diffusion anormale sont tirés de Cromer (1965). Une liste des programmes employés est donnée dans un article antérieur (Authier-Martin & Beauchamp, 1977).

Discussion. Nos résultats confirment que les complexes de tpP et de tpAs sont isostructuraux. La molécule de Hg(SCN)₂.tpP est représentée à la Fig. 1. L'atome de Hg forme des liaisons fortes avec deux atomes de S et un atome de P, selon une géométrie plane triangulaire

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes affinés, des coordonnées des atomes d'hydrogène, des distances interatomiques et des angles de liaisons dans les noyaux aromatiques, ont été déposées à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33924: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

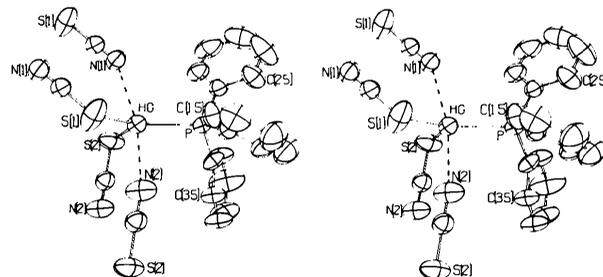


Fig. 1. Projection stéréoscopique de la molécule Hg(SCN)₂.tpP. Les interactions intermoléculaires en pointillés font intervenir les groupes S(1)-C(1)-N(1) ($1-x, \bar{y}, 1-z$) et S(2)-C(2)-N(2) ($1-x, \bar{y}, \bar{z}$). Les ellipsoïdes correspondent à une probabilité de 50%.

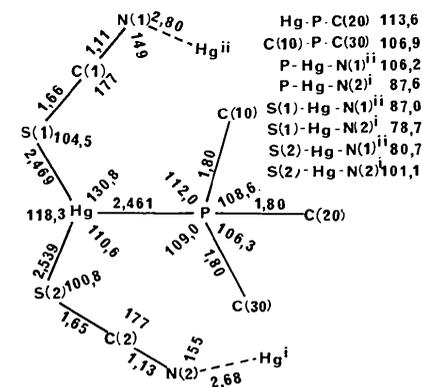


Fig. 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°) dans la molécule Hg(SCN)₂.tpP. [(i) = $1-x, \bar{y}, \bar{z}$; (ii) = $1-x, \bar{y}, 1-z$]. Ecarts types: liaisons Hg-S et Hg-P, 0,004 Å; autres liaisons, 0,01 Å; angles autour de Hg, 0,1°; autour de S et P, 0,5°, autres, 1°.

irrégulière (Fig. 2). De part et d'autre de ce plan, deux interactions $\text{Hg} \cdots \text{N}$ avec des groupements SCN de molécules adjacentes complètent l'environnement bipyramidal triangulaire déformé autour du métal. Le mercure est déplacé de 0,075 Å par rapport au plan PSS dans la direction de N(1ⁱⁱ). Ces interactions $\text{Hg} \cdots \text{N}$ déterminent la formation de chaînes infinies orientées le long de l'axe *c*, de la même manière que dans $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{tpAs}$ (Hubert *et al.*, 1975).

Les deux liaisons Hg—S sont inégales, tout comme dans le complexe de tpAs, mais les longueurs correspondantes diffèrent peu d'un composé à l'autre, même si le lien Hg—P est 0,10 Å plus court que Hg—As. Cette dernière différence est normale puisqu'elle correspond à celle des rayons covalents de P et de As (Cotton & Wilkinson, 1972). Notons toutefois qu'en passant au complexe $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{tpP}$, les liaisons Hg—S subissent l'allongement prévu (2,57 Å) pour un accroissement de 3 à 4 de l'indice de coordination, tandis que les liaisons Hg—P varient très peu (2,49 Å) (Makhija *et al.*, 1973). La valeur élevée de la distance Hg—P dans le présent composé est difficile à expliquer, puisqu'une distance plus normale de 2,36 Å a été obtenue pour les complexes semblables $\text{Hg}(\text{tricyclohexylphosphine})(\text{NO}_3)_2$ (Alyea *et al.*, 1977) et $\text{Hg}(\text{tpP})(\text{NO}_3)_2$ (Whitlow, 1974).

Les coordinats possèdent les caractéristiques attendues. Les groupements SCN sont linéaires aux erreurs près et les longueurs des liaisons S—C et C—N sont normales. Les angles Hg—S—C sont voisins de 100° comme à l'accoutumée.

Les noyaux aromatiques de la tpP sont plans à moins de 1,5σ près et leur géométrie est normale (C—C = 1,35–1,41, σ = 0,02, moyenne = 1,37 Å; C—C—C = 117–122, σ = 1,5, moyenne = 120°). La moyenne des angles C—P—C (107,2°) est voisine de celle

observée dans $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{tpP}$ (106,7°) (Makhija *et al.*, 1973) et significativement plus grande que celle du coordinaat libre (103°) (Daly, 1964).

L'encombrement créé par les substituants influe grandement sur l'aptitude des phosphines trisubstituées à former des complexes (Tolman, 1977). L'inégalité des angles P—Hg—S dans notre composé est directement attribuable à l'effet stérique des groupements phényles. L'encombrement provient surtout du noyau 1 qui se trouve approximativement dans le plan de coordination (Fig. 1). On constate à la Fig. 3 que des angles S—Hg—P égaux provoqueraient de fortes répulsions $\text{H}(15) \cdots \text{S}(1)$. La dissymétrie élimine cette répulsion sans introduire de contraintes notables, C(30) et S(2) restant séparés d'une distance légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals.

Tolman (1977) décrit l'encombrement des phosphines au moyen d'un cône dont l'angle d'ouverture θ est déterminé au moyen de modèles moléculaires. Ce cône possède l'atome métallique pour sommet et renferme tous les atomes du coordinaat, les substituants étant orientés autour des liens P—C de manière à minimiser l'angle θ sans provoquer de tensions importantes. En admettant une distance P—métal de 2,28 Å et un environnement tétraédrique pour le phosphore, Tolman propose que θ vaut 145° pour la tpP. Dans le cas présent, la distance Hg—P est de 2,46 Å et les angles Hg—P—C ont 111,5° pour moyenne, ce qui devrait réduire θ quelque peu. Néanmoins la valeur que nous observons entre les tangentes à C(30) et H(15) (Fig. 3) est exactement celle proposée par Tolman (145°). Notons toutefois que cet angle décrit l'encombrement dans le plan de coordination seulement. Vu l'absence de symétrie cylindrique dans le coordinaat, l'ouverture du cône varie vraisemblablement pour d'autres orientations.

L'effet stérique des noyaux aromatiques se manifeste également sur les angles impliquant les contacts intermoléculaires $\text{Hg} \cdots \text{N}(1^{\text{ii}})$ et $\text{Hg} \cdots \text{N}(2^{\text{i}})$. L'angle P—Hg—N(1ⁱⁱ) assez élevé (106,2°) coïncide avec la proximité de H(21). La distance N(1ⁱⁱ)—H(21) (2,70 Å) est tout juste égale à la somme des rayons de van der Waals. Par contre, N(2ⁱ) occupe le creux laissé entre les noyaux 1 et 3.

Dans le composé isostructural $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{tpAs}$ (Hubert *et al.*, 1975), le coordinaat exerce un effet stérique moindre à cause de la distance Hg—As (2,557 Å) supérieure à Hg—P. Les liaisons As—C (1,93 Å) plus longues que P—C (1,80 Å) tendraient à augmenter l'encombrement de tpAs, mais cet effet est annulé parce que les angles Hg—As—C sont plus grands (moyenne = 113,3°) que Hg—P—C (moyenne = 111,5°). Dans ce cas-ci, nous calculons un angle θ de 140° entre les tangentes à C(30) et H(15) (Fig. 3). Cette baisse de 5° se traduit par une diminution de 1,7 et 3,9° sur les angles S—Hg—P (ou —As) et une augmentation de 5,1° sur S—Hg—S. Ces résultats indiquent que la tpAs se

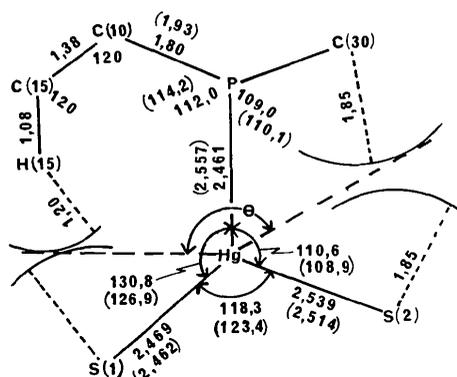


Fig. 3. Représentation à l'échelle des liaisons et interactions entre atomes non-liés dans le plan de coordination de $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{tpP}$. Les cercles représentent les rayons de van der Waals (Cotton & Wilkinson, 1972). Les traits pointillés tangents aux cercles délimitent le cône d'encombrement du coordinaat. Les valeurs entre parenthèses sont celles du composé isostructural $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{tpAs}$.

comporte comme un coordinaat dont le cône d'encombrement serait $\sim 5^\circ$ moindre que celui de la tpP.

Nous remercions Fernande Rochon pour avoir mis le diffractomètre Syntex à notre disposition et José Rolando Matalon pour la préparation des cristaux et l'étude préliminaire aux rayons-X. Ce travail a été subventionné par le Conseil National de Recherches du Canada.

Références

- ALYEA, E. C., DIAS, S. A., FERGUSON, G. & RESTIVO, R. J. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 2329–2333.
 AUTHIER-MARTIN, M. & BEAUCHAMP, A. L. (1977). *Can. J. Chem.* **55**, 1213–1217.

- COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1972). *Advanced Inorganic Chemistry*, pp. 117–120. New York: Wiley-Interscience.
 CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
 DALY, J. J. (1964). *J. Chem. Soc.* pp. 3799–3810.
 HUBERT, J., BEAUCHAMP, A. L. & RIVEST, R. (1975). *Can. J. Chem.* **53**, 3383–3387.
 MAKHJIA, R. C., BEAUCHAMP, A. L. & RIVEST, R. (1972). *Chem. Commun.* pp. 1043–1044.
 MAKHJIA, R. C., BEAUCHAMP, A. L. & RIVEST, R. (1973). *J. Chem. Soc.* pp. 2447–2450.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
 STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, p. 457. New York: Macmillan.
 TOLMAN, C. A. (1977). *Chem. Rev.* **77**, 313–348.
 WHITLOW, S. H. (1974). *Can. J. Chem.* **52**, 198–202.
 ZACHARIASEN, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1139–1144.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 169–171

Structure of β -Bis(1,2-benzoquinone dioximato)palladium(II), β -Pd(bqd)₂

By H. ENDRES

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, Federal Republic of Germany

AND M. MÉGNAMISI-BÉLOMBÉ, W. A. LITTLE AND C. R. WOLFE

Department of Physics, Stanford University, Stanford, CA 94305, USA

(Received 30 August 1978; accepted 25 September 1978)

Abstract. Pd(C₆H₅N₂O₂)₂, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.908$ (6), $b = 3.774$ (2), $c = 18.741$ (10) Å, $\beta = 92.51$ (5)°, $Z = 2$, $V = 629$ Å³, $d_c = 2.01$ Mg m⁻³. The structure of the β modification has been solved from diffractometer data by Fourier methods and refined by a least-squares procedure to $R = 0.052$ for 636 observed reflections. The planar complex molecules stack along b , inclined at an angle of 25° relative to the b axis. The interplanar distance is 3.42 Å.

Introduction. α, β -Dione dioximato complexes of the Ni triad crystallize in highly anisotropic structures. They are closely related to the model compounds proposed by Davis, Gutfreund & Little (1976) for a possible high-temperature excitonic superconductor. These complexes crystallize in two possible modifications, either with their planes perpendicular, or inclined, relative to the stacking direction. Their properties have been reviewed by Thomas & Underhill (1972). Recent structural results have been summarized by Endres, Keller, Lehmann, Poveda, Rupp & van de Sand (1977).

They showed that only rarely do such compounds crystallize in both modifications and they discussed the parameters which favor the one or other stacking pattern. One such example is Pd(bqd)₂. The α -form crystallizes in a perpendicular stacking mode (Leichert & Weiss, 1975a), similar to the structure of Pt(bqd)₂ (Mégnamisi-Bélobmé, 1978a). On the other hand the crystal structure of the β -form, described in the following, resembles that of Ni(bqd)₂ (Leichert & Weiss 1975b), where the molecular planes are inclined relative to the stacking direction. The occurrence of these two modifications has been mentioned earlier (Endres, Keller, Mégnamisi-Bélobmé & Nöthe, 1975; Endres, Keller, Lehmann, Poveda, Rupp & van de Sand, 1977). Differences in physical properties associated with the different stacking patterns have been studied by Mégnamisi-Bélobmé (1978b) and Brill, Mégnamisi-Bélobmé & Novotny (1978).

A procedure for the selective preparation of α - or β -Pd(bqd)₂ has not been established thus far. Both modifications form in varying ratios on cooling and/or