

bonyl group and the carboxyl oxygen, O2, are *anti*, but the torsion angle is 43° , in contrast to the value of 0° (*anti*) or 0° (*syn*) calculated theoretically using extended Huckel and *ab initio* SCF MO methods (Davies, Seeman & Williams, 1986; Bodner, Patton, Smith, Georgiou, Tam, Wong, Strouse & Gladysz, 1987). The minimum found in those calculations is not deep, however, and a significant difference of 43° may not be surprising for steric reasons.

We gratefully acknowledge the generous support of the donors of the Petroleum Research Fund administered by the American Chemical Society. We wish to thank Professor James A. Ibers, Northwestern University, for helpful comments.

References

- ATTIG, T. G., TELLER, R. G., WU, S.-M., BAU, R. & WOJCICKI, A. (1979). *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 619–628.
- BAIRD, G. J., BANDY, J. A., DAVIES, S. G. & PROUT, K. (1983). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1202–1203.
- BAIRD, G. J., DAVIES, S. G., JONES, R. H., PROUT, K. & WARNER, P. (1984). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 745–747.
- BODNER, G. S., PATTON, A. T., SMITH, D. E., GEORGIU, S., TAM, W., WONG, W.-K., STROUSE, C. E. & GLADYSZ, J. A. (1987). *Organometallics*, **6**, 1954–1961.
- DAVIES, S. G., DORDOR-HEDGECOCK, I. M., SUTTON, K. H. & WALKER, J. C. (1986). *Tetrahedron*, **42**, 5123–5137.
- DAVIES, S. G., DORDOR-HEDGECOCK, I. M., SUTTON, K. H., WALKER, J. C., BOURNE, C., JONES, R. H. & PROUT, K. (1986). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 607–609.
- DAVIES, S. G., SEEMAN, J. I. & WILLIAMS, I. H. (1986). *Tetrahedron Lett.* **27**, 619–622.
- GREEN, M. & WESTLAKE, D. J. (1971). *J. Chem. Soc. A*, pp. 367–371.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- KORP, J. D. & BERNAL, I. (1981). *J. Organomet. Chem.* **220**, 355–364.
- RAHMAN, MD. M., LIU, H. Y., ERIKS, K., PROCK, A. & GIERING, W. P. (1989). *Organometallics*, **8**, 1–7.
- RAHMAN, MD. M., LIU, H. Y., PROCK, A. & GIERING, W. P. (1987). *Organometallics*, **6**, 650–658; and references therein.
- REGER, D. L., MINTZ, E. & LEBIODA, L. (1986). *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1940–1949.
- REISNER, G. M., BERNAL, I., BRUNNER, H. & MUSCHIOL, M. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 783–789.
- STROUSE, C. (1978). *UCLA Crystallographic Program Package*. Univ. of California, Los Angeles, USA.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1686–1689

Structure du $[\text{Pd}\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\}_2]$

PAR Z. ŽÁK

Département de Chimie Inorganique, Faculté des Sciences, Université de J. E. Purkyně, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Tchécoslovaquie

M. FOFANA

Section Chimie Inorganique, Université de Conakry, Conakry, République de Guinée

J. KAMENÍČEK

Département de Chimie Inorganique et Physique, Faculté des Sciences, Université de Palacký, Křížkovského 10, 771 47 Olomouc, Tchécoslovaquie

ET T. GŁOWIAK

Département de Chimie, Université de Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Pologne

(Reçu le 4 décembre 1988, accepté le 15 juin 1989)

Abstract. Bis[(diphenoxyphosphoryl)(diphenoxythiophosphoryl)amido-*N,S*]palladium(II), $M_r = 1099.3$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 11.827$ (2), $b = 12.175$ (2), $c = 18.830$ (2) Å, $\beta = 116.48$ (5)°, $V = 2427$ (2) Å³, $Z = 2$, $D_m = 1.48$, $D_x = 1.50$ Mg m⁻³, graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.7107$ Å, $\mu = 0.65$ mm⁻¹, $F(000) = 1120$, $T = 293$ K. The structure was solved by the heavy-atom method and refined to $R = 0.049$ for 4302 independent reflexions. The Pd

atom lies on a centre of symmetry and is coordinated by two N and two S atoms from two molecules of the ligand in a planar arrangement. Pd—N and Pd—S bond lengths are 2.055 and 2.342 Å, respectively, and the N—Pd—S angles are 78.53 and 101.47°, respectively.

Introduction. Les éthers des acides du phosphore sont utilisés souvent comme les extractants dans la

méthode d'extraction liquide-liquide. Le complexe du palladium(II) (PDC) avec la tétraphényl éther de l'acide imidothiodiphosphorique a été obtenu au cours des études d'extraction du Pd^{II} dans les solutions benzéniques. Les résultats de ces études ont été publiés par Navrátil, Fofana & Smola (1984).

Partie expérimentale. Le composé PDC a été préparé par évaporation de la phase organique. Des monocristaux pour une étude structurale ont été obtenus par recristallisation dans acétone. La formule a été déterminée par l'analyse chimique du palladium, du soufre, de l'azote, du carbone et de l'hydrogène. Les cristaux sont jaunes foncés et se présentent sous la forme de prismes polyédriques bien formés. La densité expérimentale a été déterminée par la méthode de flottation dans une solution aqueuse de K₂HgI₄. Un cristal de dimensions 0,19 × 0,21 × 0,41 mm a été utilisé pour les mesures d'intensité. Des études préliminaires en chambres de Weissenberg et de précession utilisant la longueur d'onde $K\bar{\alpha}$ du cuivre et un filtre au nickel, ont permis de déterminer la symétrie, le groupe spatial et les valeurs approchées des paramètres cristallins. Les valeurs finales des paramètres de la maille ont été affinées à partir de coordonnées angulaires de 15 réflexions telles que $16 < 2\theta < 23^\circ$ prise parmi cells enregistrés sur le diffractomètre Syntex P2₁. Les intensités de 4302 réflexions, $0 < h < 14$, $0 < k < 14$, $-21 < l < 20$, avec un balayage θ - 2θ pour un angle de Bragg maximum $2\theta = 50^\circ$. Les deux réflexions de référence, 400 et 243, vérifiées toutes les 50 mesures n'ont subi aucune variation d'intensité durant la collecte des données. Les intensités ont corrigées par le facteur de Lorentz et de polarisation. Le coefficient d'absorption linéaire étant faible, il n'a pas été nécessaire de faire des corrections d'absorption. Seuls 3308 réflexions avec $|F_{\text{obs}}| > 2,44\sigma(|F_{\text{obs}}|)$ ont été prises en considération pour la détermination et l'affinement de la structure.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. A partir du nombre de motifs par maille ($Z = 2$) et des positions spéciales possibles dans la groupe d'espace $P2_1/c$, l'atome du palladium ne peut occuper que le centre de symétrie. Le calcul de la densité électronique basé sur l'atome de palladium a fait apparaître les atomes du soufre et du phosphore. Le reste de la structure a été résolue par plusieurs cycles de l'affinement par la méthode de moindres carrés suivis du calcul de la densité électronique. Dans l'affinement par moindres carrés utilisant la matrice complète, le poids de chaque réflexion a été pris comme $w = 1/\sigma^2(|F_{\text{obs}}|)$. Les atomes d'hydrogène ont été positionnés théoriquement à une distance de 1,00 Å des cycles benzéniques. Les paramètres de tous les atomes, sauf ceux d'hydrogène, ont été soumis à l'affinement anisotrope. Pour les atomes d'hydrogène, seuls les coord-

Tableau 1. *Coordonnées relatives* ($\times 10^4$) *avec écarts-type et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents*

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}[B_{22} + (\sin^2\beta)^{-1}(B_{11} + B_{33} + 2B_{13}\cos\beta)] \text{ (Fischer \& Tillmanns, 1988).}$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Pd	5000	5000	5000	2,4 (02)
S	4987 (1)	4358 (1)	3824 (05)	3,6 (1)
P(1)	3273 (1)	3905 (1)	3660 (05)	2,8 (1)
P(2)	2039 (1)	4415 (1)	4658 (1)	3,2 (1)
O(1)	3074 (2)	2654 (2)	3735 (1)	3,3 (2)
O(2)	2212 (2)	4142 (2)	2806 (1)	3,5 (2)
O(3)	2576 (2)	3721 (2)	5450 (1)	3,8 (2)
O(4)	2027 (2)	5540 (2)	5071 (1)	3,6 (2)
O(5)	0841 (2)	4061 (2)	4028 (2)	4,3 (2)
N	3151 (2)	4515 (2)	4370 (2)	2,7 (2)
C(11)	2997 (4)	1821 (3)	3194 (2)	3,4 (3)
C(12)	1995 (4)	1139 (4)	2947 (3)	5,0 (4)
C(13)	1911 (5)	0285 (4)	2429 (3)	6,4 (5)
C(14)	2821 (5)	0160 (4)	2189 (3)	6,2 (5)
C(15)	3820 (6)	0833 (4)	2457 (4)	7,5 (6)
C(16)	3928 (5)	1682 (4)	2960 (3)	5,9 (5)
C(21)	2056 (3)	5170 (3)	2415 (2)	3,4 (3)
C(22)	2492 (5)	5255 (4)	1859 (3)	5,3 (4)
C(23)	2253 (5)	6223 (4)	1427 (3)	6,6 (5)
C(24)	1611 (5)	7063 (4)	1557 (3)	6,0 (5)
C(25)	1182 (5)	6936 (4)	2112 (3)	6,2 (5)
C(26)	1404 (4)	5987 (4)	2554 (2)	4,8 (4)
C(31)	3015 (4)	2643 (3)	5463 (2)	4,3 (4)
C(32)	2183 (5)	1842 (4)	5059 (3)	6,0 (5)
C(33)	2641 (7)	0791 (4)	5090 (4)	8,8 (7)
C(34)	3886 (7)	0574 (5)	5510 (4)	9,5 (8)
C(35)	4708 (6)	1383 (5)	5920 (4)	9,4 (7)
C(36)	4269 (5)	2451 (4)	5895 (3)	6,4 (5)
C(41)	1537 (3)	6493 (3)	4615 (2)	3,4 (3)
C(42)	0275 (4)	6705 (4)	4318 (3)	4,7 (4)
C(43)	-0186 (4)	7654 (5)	3891 (3)	6,2 (5)
C(44)	0617 (5)	8374 (4)	3768 (3)	5,8 (4)
C(45)	1862 (4)	8147 (4)	4076 (3)	5,3 (4)
C(46)	2351 (4)	7198 (3)	4507 (3)	4,4 (4)
H(12)	1325	1244	3128	6,0
H(13)	1178	-0235	2239	6,0
H(14)	2748	-0438	1807	6,0
H(15)	4502	0713	2287	6,0
H(16)	4672	2190	3152	6,0
H(22)	2973	4640	1767	6,0
H(23)	2552	6302	1010	6,0
H(24)	1455	7763	1250	6,0
H(25)	0700	7546	2212	6,0
H(26)	1090	5902	2964	6,0
H(32)	1261	2011	4747	6,0
H(33)	2030	0185	4795	6,0
H(34)	4191	-0188	5513	6,0
H(35)	5628	1207	6238	6,0
H(36)	4863	3060	6187	6,0
H(42)	-0301	6182	4407	6,0
H(43)	-1108	7827	3668	6,0
H(44)	0274	9060	3451	6,0
H(45)	2441	8675	3992	6,0
H(46)	3274	7029	4732	6,0

onnées atomiques ont été affinées, le paramètre B d'agitation isotrope a été fixé à $B = 6,00 \text{ \AA}^2$. L'affinement a été conclu lorsque la moyenne des variations des paramètres affinés était inférieure à $0,3\sigma$. Au dernier cycle d'affinement nous avons obtenu des indices $R = 0,034$ et pondéré $wR = 0,034$ $\{wR = [\sum w_i(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w_i |F_o|^2]^{1/2}\}$ pour les réflexions observées; considérant toutes les réflexions, R et wR prennent respectivement comme valeur 0,049 et 0,036. L'affinement des paramètres a été conduit sur $|F|$. Un calcul de la densité électronique différence, effectué en fin d'affinement, ne révèle que de légères fluctuations, dont l'extrême de densité électronique résiduelle est de $0,29 \text{ e \AA}^{-3}$. Tous les programmes

employés au cours de la résolution et de l'affinement, ainsi que les facteurs de diffusion atomique sont une partie du système *XTL* des programmes de Syntex (1971). Pour les atomes de palladium, de soufre et de phosphore une dispersion anormale a été prise en compte. Les coordonnées atomiques et les facteurs équivalents d'agitation thermique isotrope affinés sont présentés dans le Tableau 1.*

Discussion. Une vue en perspective de la molécule de PDC est donnée dans la Fig. 1. La structure de PDC est composée de molécules isolées de symétrie *C_i* et l'ensemble de la cohésion cristalline est réalisée par des liaisons de van der Waals.

Au contraire des structures des complexes du Yb et du Cu avec la tétraphényl éther de l'acide imido-diphosphorique [(C₆H₅O)₂PO]₂N₃Yb (Kulpe, Seidel, Szulzewsky & Kretschmer, 1982) et [(C₆H₅O)₂PO]₂N₂Cu (Richter, Fluck, Riffel & Hess, 1983) où les atomes du Y et du Cu sont coordonnés par les atomes d'oxygène terminaux du ligand, dans la structure de PDC l'atome du Pd possède un environnement type quadrilatère plan formé par les atomes de soufre et d'azote avec l'angle N—Pd—S 78,5°.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52024; 31 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.

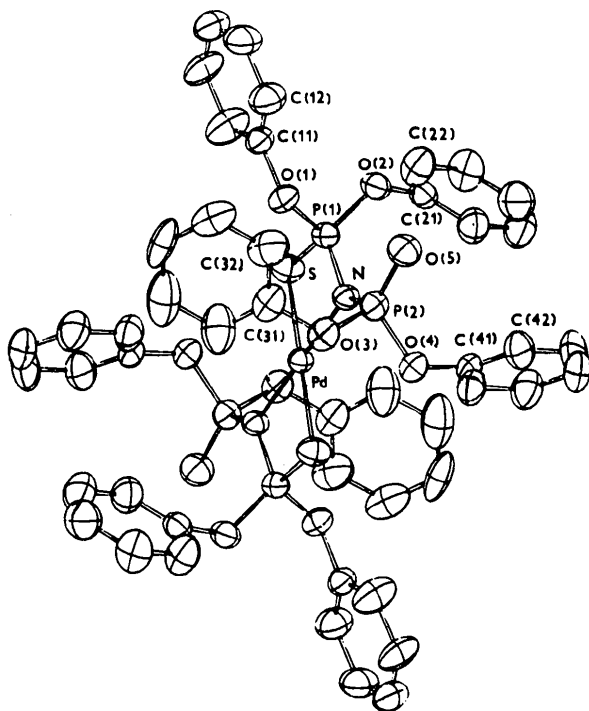


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule de PDC.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

Pd—S	2,342 (1)	N—Pd—S	78,53 (8)
Pd—N	2,055 (3)	P(1)—S—Pd	79,41 (5)
P(1)—O(1)	1,558 (3)	P(1)—N—P(2)	129,20 (20)
P(1)—O(2)	1,564 (2)	P(1)—N—Pd	98,50 (10)
P(1)—N	1,592 (3)	P(2)—N—Pd	129,50 (20)
P(1)—S	1,987 (2)	O(1)—P(1)—S	116,20 (10)
P(2)—O(3)	1,581 (3)	O(1)—P(1)—O(2)	100,90 (10)
P(2)—O(4)	1,578 (3)	O(1)—P(1)—N	107,80 (20)
P(2)—N	1,636 (3)	O(2)—P(1)—N	116,60 (20)
P(2)—O(5)	1,450 (3)	O(2)—P(1)—S	113,90 (10)
O(1)—C(11)	1,411 (4)	O(3)—P(2)—O(5)	116,60 (20)
O(2)—C(21)	1,422 (4)	O(3)—P(2)—O(4)	95,00 (20)
O(3)—C(31)	1,407 (5)	O(3)—P(2)—N	108,00 (20)
O(4)—C(41)	1,407 (5)	O(4)—P(2)—N	106,50 (20)
		O(4)—P(2)—O(5)	116,20 (20)
		N—P(1)—S	102,00 (10)

Le cycle benzénique 1				
Moyenne	C—C	1,362 (8)	C—H	1,001 (6)
Le cycle benzénique 2				
Moyenne	C—C	1,367 (7)	C—H	1,001 (6)
Le cycle benzénique 3				
Moyenne	C—C	1,366 (9)	C—H	1,002 (6)
Le cycle benzénique 4				
Moyenne	C—C	1,371 (7)	C—H	1,001 (5)

Ce fait n'est pas surprenant. Les atomes du Yb^{III} et du Cu^{II} sont des exemples d'accepteurs 'durs' du type *a* (Ahrland, Chatt & Davies, 1958; Ahrland, 1966) qui sont coordonnés par les atomes durs des ligands; en ce cas par les atomes d'oxygène. Ici, l'atome de Pd, étant un accepteur 'mou', préfère comme ligands, les atomes soufre et azote au lieu de l'oxygène.

La distance Pd—N 2,055 Å se compare bien à celle qu'on a observée pour Pd(C₇H₁₀N₂)(C₈H₁₆NO)Cl (2,062 Å, Ferguson, McAlees, McCrindle & Ruhl, 1982). La liaison Pd—S (2,342 Å) est plus longue que celles qu'on a trouvées pour Pd[SC(NH₂)₂]₄Cl₂ (2,327 Å, Berta, Spofford, Boldrini & Amma, 1970) et pour [Pd(C₃H₅NS₂)₄]Cl₂·2C₃H₅NS₂ (2,325 Å, Kubiak & Głowiak, 1982). Il faut noter que la liaison (S)P—N (1,592 Å) est plus courte que celle de (O)P—N (1,636 Å) et présente un caractère de double liaison plus marqué (Cruickshank, 1961). Les longueurs de liaison et les angles de valence du groupement (C₆H₅O) sont normaux. Les distances interatomiques et angles de liaison sont données dans le Tableau 2.

Références

- AHRLAND, S. (1966). *Struct. Bonding (Berlin)*, **1**, 207–220.
 AHRLAND, S., CHATT, J. & DAVIES, N. R. (1958). *Q. Rev. Chem. Soc.* **12**(3), 265–276.
 BERTA, D. A., SPOFFORD, W. A. III, BOLDRINI, P. & AMMA, E. L. (1970). *Inorg. Chem.* **9**(1), 136–142.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *J. Chem. Soc.* pp. 5486–5504.
 FERGUSON, G., MCALEES, A. J., MCCRINDLE, R. & RUHL, B. L. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2253–2256.
 FISCHER, R. X. & TILLMANN, E. (1988). *Acta Cryst.* **C44**, 775–776.
 KUBIAK, M. & GŁOWIAK, T. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1601–1603.

KULPE, S., SEIDEL, I., SZULZEWSKY, K. & KRETSCHMER, G. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2813–2817.
 NAVRÁTIL, O., FOFANA, M. & SMOLA, J. (1984). *Z. Chem.* **24**(1), 30–31.

RICHTER, H., FLUCK, E., RIFFEL, H. & HESS, H. (1983). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **496**, 109–116.
 Syntex (1971). *XTL Structure Determination System*. Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California, EU.

Acta Cryst. (1989). **C45**, 1689–1691

Structure of a Polyaminecopper(II) Complex

BY PETER SIVÝ, FEDOR VALACH AND BRANISLAV KOREŇ

Department of Chemical Physics and Nuclear Technique, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Czechoslovakia

ĽUBOV MACÁŠKOVÁ

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Slovak Technical University, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Czechoslovakia

AND FRANTIŠEK PAVELČÍK AND JÚLIUS SIVÝ

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, J. A. Komenský University, 832 32 Bratislava, Czechoslovakia

(Received 23 September 1988; accepted 1 March 1989)

Dedicated to Professor Ján Gažo in memoriam

Abstract. μ -(1,3-Propanediamine-*N,N'*)-tetrakis-(1,3-propanediamine-*N,N'*)dicopper(II) tetrafluoroborate, $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_5](\text{BF}_4)_4$, $M_r = 844.9$, orthorhombic, *Pbca*, $a = 14.573$ (11), $b = 15.761$ (13), $c = 30.669$ (13) Å, $V = 7044.2$ Å³, $Z = 8$, $D_m = 1.58$, $D_x = 1.59$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 1.36$ mm⁻¹, $F(000) = 3456$, $T = 293$ K. Final $R = 0.082$ for 5220 unique reflections. The two molecules of $[\text{Cu}(\text{tn})_{2.5}](\text{BF}_4)_2$ (tn = 1,3-propanediamine) in the asymmetric unit are linked through one of the tn groups. The coordination polyhedron of both copper(II) ions is a distorted tetragonal pyramid. The four BF_4^- ions form no short intermolecular contacts.

Introduction. Gažo and co-workers (Gažo, 1974; Gažo, Boča, Jóna, Macášková, Šíma, Pelikán & Valach, 1982) have studied the relationship in Cu^{II} complexes between the central-atom—ligand distances in the equatorial plane and those in axial positions. It was found that for a given chromophore the mean values of central-atom—ligand distances in the equatorial plane (R_e) and those in the axial positions (R_a) correlate along a smooth curve in such a way that the values of R_a decrease with increasing R_e and *vice versa*. The tetragonal distortions of coordination polyhedra occur to the greatest extent in Cu^{II} complexes with planar metallocycles having π bonds in the equatorial plane. By contrast, compara-

tively short axial bonds were found in complexes with five-membered or non-planar six-membered metallocycles (*e.g.* in chair conformations).

The present work reports the X-ray structure of a Cu^{II} 1,3-propanediamine (tn) complex containing six-membered metallocycles (in chair conformation) in the equatorial plane. In the complex, of formula $[\text{Cu}_2(\text{tn})_5](\text{BF}_4)_4$, it was initially assumed that three tn groups are bonded to one copper(II) ion and another two to the second copper(II) ion and moreover that BF_4^- ions are bonded to the $[\text{Cu}(\text{tn})_{2.5}]$ molecules. The reality is quite different.

Experimental. $[\text{Cu}_2(\text{tn})_5](\text{BF}_4)_4$ was prepared by adding $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in methanol to a solution containing 1,3-propanediamine.

Dark-blue prismatic crystal with dimensions $0.27 \times 0.27 \times 0.60$ mm; D_m by flotation in CCl_4 ; orthorhombic space group *Pbca* (No. 61); Syntex *P2*₁ diffractometer, graphite monochromator, $\theta/2\theta$ scan, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, time per reflection *ca* 60 s; two standard reflections, variation 2.8%; 25 reflections with $6.0 < 2\theta < 18.1^\circ$ used for refinement of lattice parameters; absorption correction was not applied; index range $0 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 36$; 5930 reflections measured, 5220 unique, 1720 observed with $I > 2.0\sigma(I)$. For identification of Bravais translation lattice program *UB* was used (Sivý, Sivý & Koreň, 1987). Data reduction carried out with program