

Complexes Métalliques avec des Ligands Macrocycliques Pentadentates. Structure Cristalline et Moléculaire du Complexe $\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)(\text{SCN})$

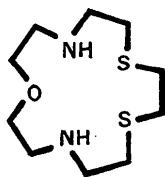
PAR R. LOUIS, D. PÉLISSARD ET R. WEISS

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

(Reçu le 3 octobre 1975, accepté le 22 octobre 1975)

The crystal structure of the silver thiocyanate complex 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 collected by counter methods. The material crystallizes in the orthorhombic system; space group *Pbca*, $Z=16$ formula units per unit cell of dimensions $a=19.844$ (5), $b=19.788$ (4), $c=16.634$ (2) Å. The structure was refined by three-dimensional least-squares techniques based on 3273 non-zero independent reflexions measured on a Picker automatic diffractometer. The final R value is 0.040. The structure consists of $\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)(\text{SCN})$ molecules. The silver atom is located in the cavity of the macrocycle, surrounded by the two nitrogen atoms [$\text{Ag}-\text{N}$ 2.559 (5) and 2.448 (5) Å] and the two sulphur atoms of the ligand [$\text{Ag}-\text{S}$ 2.705 (2) and 3.005 (2) Å]. The interaction between the metal and the O atom of the macrocycle is weak [$\text{Ag}-\text{O}$ 2.883 (11) Å]. The distance between silver and the sulphur atom of the thiocyanate ion [$\text{Ag}-\text{S}$ 2.526 (2) Å] is longer than found in the AgSCN structure [2.428 (1) Å]. The coordination polyhedron of the metal is a square pyramid.

Le macrocycle oxa-1 diaza-4,13 dithia-7,10 cyclopentadécane $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2$ (Péllissard & Louis, 1972) forme avec les métaux de transition des complexes dont l'étude en solution et la mesure des constantes de stabilité ont été menées pour les ions Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} et Pb^{II} (Arnaud-Neu & Schwing-Weill, 1975*a, b*). Les structures cristallines des complexes du Pd^{II} et du Ni^{II} ont été déterminées précédemment (Louis, Péllissard & Weiss, 1974; Louis, Metz & Weiss, 1974).



Avec l'atome d'argent(I), l'étude en solution montre l'existence de trois formes de complexes: le complexe mononucléaire AgL^+ , sa forme protonée AgLH^{2+} et le complexe binucléaire Ag_2L^{2+} ($\text{L}=\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2$) avec des constantes de stabilité ($\log K$) respectives de 8,96, 14,16 et 11,78 (Arnaud-Neu & Schwing-Weill, 1976).

Nous exposons ici la structure du complexe formé avec le thiocyanate d'argent.

Partie expérimentale

Le composé $\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)(\text{SCN})$ a été préparé à l'abri de la lumière par dissolution de thiocyanate d'argent dans une solution du ligand dans le méthanol. Après filtration de l'excès de thiocyanate et évapora-

tion à sec, on recristallise 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 $\text{Mo } K\alpha$. Les extinctions systématiques du type $k=2n+1$ pour $0kl$, $l=2n+1$ pour $h0l$ et $h=2n+1$ pour $hk0$ indiquent sans ambiguïté le groupe d'espace *Pbca*. Les paramètres cristallins évalués à partir de l'enregistrement photographique sur chambre de précession, ont été ensuite affinés par la méthode des moindres carrés après centrage sur diffractomètre automatique de 12 réflexions indépendantes.

Les données sont les suivantes: $\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)(\text{SCN})$, $M=416,38$; orthorhombique; *Pbca*; $a=19,844$ (5), $b=19,788$ (4), $c=16,634$ (2) Å; $V=6531,7$ Å³; $D_c=1,69$ pour $Z=16$, $D_m=1,68$ g cm⁻³.

L'enregistrement de l'espace réciproque indépendant, effectué sur diffractomètre automatique Picker à la longueur d'onde $\text{Mo } K\alpha$, a été mené de manière strictement identique à celui du complexe du nickel (Louis, Metz & Weiss, 1974). 6115 réflexions ont été mesurées. 3273 réflexions indépendantes et d'intensités non nulles, répondant au critère $[|I_M + \tau^2(F_1 + F_2)|^{1/2}] / [I_M - \tau(F_1 + F_2)] < 0,4$ ont été retenues. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Les effets de l'absorption, qui ont été vérifiés expérimentalement, sont négligeables.

Détermination de la structure

Les positions des deux atomes d'argent de l'unité asymétrique ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les coordonnées de tous les autres atomes, S, N, O, C 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 sont celles de Moore

* Laboratoire de Cristalochimie associé au CNRS (E.R.A. n° 8).

Tableau 1. *Coordonnées atomiques relatives 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} et les coordonnées atomiques (sauf pour H) sont multipliés par 10^4 . Les deux molécules complexes de l'unité asymétrique sont notées *A* et *B*.

Molécule A									
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag	4840,7 (3)	2479,2 (3)	4217,7 (3)	26,1 (0,1)	25,4 (0,1)	29,3 (0,1)	-0,5 (0,1)	3,3 (0,1)	0,4 (0,1)
O(1)	5868 (3)	3421 (3)	4711 (3)	28 (1)	37 (1)	54 (2)	-4 (1)	1 (1)	-1 (1)
C(2)	6409 (4)	3059 (5)	5086 (6)	15 (2)	47 (3)	79 (5)	-3 (2)	-3 (3)	-1 (3)
C(3)	6178 (4)	2478 (5)	5568 (6)	29 (2)	45 (3)	56 (4)	-3 (2)	-12 (3)	5 (3)
N(4)	5799 (3)	1990 (3)	5065 (3)	21 (1)	27 (1)	30 (2)	1 (1)	-0,3 (1)	-3 (1)
C(5)	5535 (4)	1458 (4)	5586 (4)	31 (2)	31 (2)	28 (2)	9 (2)	0,1 (2)	-1 (2)
C(6)	5202 (4)	907 (4)	5108 (5)	26 (2)	24 (2)	43 (3)	5 (2)	-1 (2)	2 (2)
S(7)	4528 (1)	1163 (1)	4450 (1)	22,6 (0,6)	30,7 (0,8)	32,3 (0,5)	-1,1 (0,6)	2,4 (0,6)	-2,8 (0,5)
C(8)	3859 (4)	1316 (4)	5178 (4)	22 (2)	26 (2)	33 (3)	-1 (1)	6 (2)	4 (2)
C(9)	3238 (4)	1578 (4)	4748 (5)	20 (2)	30 (2)	40 (3)	-4 (2)	2 (2)	1 (2)
S(10)	3330 (1)	2373 (1)	4236 (1)	24,9 (0,5)	28,9 (0,6)	28,6 (0,7)	0,1 (0,5)	-2,4 (0,5)	1,9 (0,5)
C(11)	3258 (4)	2978 (4)	5050 (4)	21 (2)	32 (2)	35 (3)	1 (2)	-2 (2)	-7 (2)
C(12)	3711 (4)	3585 (4)	4910 (5)	22 (2)	22 (2)	38 (3)	8 (1)	-5 (2)	-0,7 (2)
N(13)	4430 (3)	3415 (3)	5045 (3)	20 (1)	19 (1)	31 (2)	2 (1)	-2 (1)	-1 (1)
C(14)	4846 (4)	4020 (4)	4932 (5)	31 (2)	20 (2)	49 (3)	-6 (2)	-5 (2)	0,3 (2)
C(15)	5552 (4)	3898 (4)	5215 (5)	21 (2)	37 (2)	60 (4)	-5 (2)	-7 (2)	-13 (3)
S(16)	5095 (1)	2920 (1)	2825 (1)	27,2 (0,5)	34,5 (0,6)	32,9 (0,8)	-7,1 (0,5)	-1,1 (0,6)	7,8 (0,6)
C(17)	4579 (4)	2534 (4)	2212 (4)	37 (2)	22 (2)	21 (2)	-0,3 (2)	-0,2 (2)	5 (2)
N(18)	4223 (5)	2290 (4)	1754 (5)	84 (4)	46 (3)	45 (3)	-25 (2)	-22 (3)	-2 (2)

Molécule B									
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag	2381,1 (3)	164 (3)	1408,6 (4)	25,3 (0,1)	29,1 (0,1)	28,0 (0,1)	2,2 (0,1)	-1 (0,1)	0,1 (0,1)
O(1)	1402 (2)	1242 (2)	1629 (3)	23 (1)	28 (1)	39 (2)	5 (1)	-3 (1)	-1 (1)
C(2)	1795 (4)	1805 (4)	1868 (5)	29 (2)	23 (2)	46 (4)	3 (2)	-10 (2)	2 (2)
C(3)	2347 (4)	1645 (4)	2449 (5)	25 (2)	27 (2)	46 (3)	5 (2)	-7 (2)	-12 (2)
N(4)	2865 (3)	1219 (3)	2060 (4)	20 (1)	29 (2)	35 (2)	3 (1)	-2 (1)	-2 (2)
C(5)	3388 (4)	1021 (4)	2630 (4)	22 (2)	26 (2)	39 (3)	0,0 (2)	-5 (2)	-3 (2)
C(6)	3961 (4)	660 (4)	2234 (5)	19 (2)	28 (2)	47 (3)	0,0 (2)	-2 (2)	0,1 (2)
S(7)	3746 (1)	-83 (1)	1667 (1)	34 (0,7)	31 (0,6)	49 (0)	5 (0,7)	2 (0,6)	0,2 (0,6)
C(8)	3617 (4)	-674 (4)	2487 (5)	38 (3)	30 (2)	41 (3)	3 (2)	-14 (2)	2 (2)
C(9)	3317 (4)	-1315 (4)	2184 (5)	31 (2)	37 (3)	52 (4)	10 (2)	-6 (3)	5 (2)
S(10)	2487 (1)	-1256 (1)	1759 (1)	30 (0,6)	34 (0,8)	36 (0,6)	6 (0,6)	-2 (0,6)	-4,0 (0,6)
C(11)	1958 (4)	-1212 (4)	2741 (5)	45 (3)	26 (2)	35 (3)	4 (2)	8 (3)	5 (2)
C(12)	1318 (4)	-813 (4)	2463 (5)	24 (2)	26 (2)	42 (3)	-4 (2)	5 (2)	4 (2)
N(13)	1455 (3)	-94 (3)	2352 (3)	18 (1)	24 (1)	33 (2)	-0,4 (1)	-0,2 (1)	0,7 (1)
C(14)	822 (4)	276 (4)	2143 (5)	14 (2)	27 (2)	64 (4)	1 (2)	-2 (3)	1 (2)
C(15)	919 (4)	1021 (4)	2214 (5)	20 (2)	32 (2)	47 (4)	8 (2)	3 (2)	2 (2)
S(16)	2037 (1)	442 (1)	-20 (1)	22 (0,5)	32 (0,6)	33 (0,8)	4 (0,5)	-2 (0,5)	3 (0,6)
C(17)	2582 (4)	25 (4)	-576 (4)	24 (2)	23 (2)	26 (2)	-3 (1)	-3 (2)	3 (1)
N(18)	2956 (4)	-258 (4)	-983 (4)	39 (2)	39 (2)	36 (3)	2 (2)	9 (2)	-3 (2)

	Molécule A				Molécule B			
	<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)	0,672	0,286	0,465	8,4	0,199	0,202	0,137	5,4
H(2, 2)	0,669	0,336	0,541	8,4	0,149	0,217	0,210	5,4
H(3, 1)	0,656	0,225	0,585	7,4	0,255	0,207	0,267	4,9
H(3, 2)	0,585	0,266	0,601	7,4	0,214	0,138	0,292	4,9
H(4)	0,612	0,178	0,467	4,1	0,310	0,149	0,162	4,3
H(5, 1)	0,592	0,126	0,592	5,2	0,353	0,142	0,293	4,6
H(5, 2)	0,521	0,166	0,598	5,2	0,316	0,70	0,303	4,6
H(6, 1)	0,555	0,065	0,479	5,3	0,421	0,98	0,187	4,9
H(6, 2)	0,503	0,053	0,547	5,3	0,431	0,54	0,265	4,9
H(8, 1)	0,374	0,088	0,546	4,7	0,404	-0,076	0,278	6,1
H(8, 2)	0,400	0,166	0,558	4,7	0,328	-0,047	0,289	6,1
H(9, 1)	0,307	0,122	0,434	5,2	0,364	-0,151	0,177	6,8
H(9, 2)	0,283	0,160	0,511	5,2	0,333	-0,167	0,262	6,8
H(11, 1)	0,277	0,313	0,510	4,9	0,183	-0,166	0,282	5,6
H(11, 2)	0,338	0,278	0,557	4,9	0,220	-0,097	0,309	5,6
H(12, 1)	0,364	0,374	0,432	4,1	0,110	-0,100	0,196	4,2
H(12, 2)	0,357	0,397	0,526	4,1	0,098	-0,088	0,291	4,2
H(13)	0,448	0,324	0,530	3,1	0,164	0,009	0,286	3,5
H(14, 1)	0,484	0,415	0,434	4,8	0,067	0,014	0,158	5,8
H(14, 2)	0,463	0,441	0,525	4,8	0,045	0,011	0,252	5,8
H(15, 1)	0,580	0,433	0,520	6,5	0,046	0,126	0,210	5,3
H(15, 2)	0,553	0,373	0,578	6,5	0,107	0,115	0,276	5,3

(1963). Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes d'argent et de soufre avec les valeurs indiquées dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Les affinements par moindres carrés ont été effectués en utilisant une pondération égale à $1/\sigma^2(F_o)$ pour minimiser l'expression $\sum w(\Delta F)^2$ selon Corfield, Doedens & Ibers (1967). Le facteur de stabilité des mesures intervenant dans la formulation a été choisi égal à 0,05.

Après trois cycles d'affinement avec des facteurs d'agitation thermique isotrope pour tous les atomes, le facteur $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o|$ est de 0,09. Nous avons calculé la position des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone et d'azote à partir de la conformation des deux cycles et vérifié ensuite leur présence sur une fonction de densité électronique différence. Les 44 atomes d'hydrogène correspondent à des pics de densité électronique comprise entre 0,5 et 0,8 e \AA^{-3} .

La contribution des atomes d'hydrogène a été introduite dans un nouveau cycle d'affinement avec un facteur d'agitation thermique isotrope $B(\text{H})$ déduit de celui de l'atome de carbone auquel il est lié $B(\text{C})$ par la relation $B(\text{H}) = 1,6 B(\text{C}) - 2,0$ 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 résidus sur la dernière fonction différence sont tous inférieurs à 0,5 e \AA^{-3} . Les facteurs R et $R_w = |\sum w(\Delta F)^2 / \sum w F_o^2|^{1/2}$ valent respectivement 0,040 et 0,051. Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique sont groupées dans le Tableau 1. L'estimation des écarts types sur les différents paramètres, indiquée entre parenthèses, a été faite à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice de moindres carrés.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31481: 12 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.

Les longueurs des liaisons observées sont indiquées dans le Tableau 2, les valeurs des angles de valence et des angles dièdres dans les Tableaux 3 et 4 respectivement. Les deux valeurs données dans chaque tableau correspondent successivement aux deux molécules A et B de l'unité asymétrique.

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

Les deux valeurs correspondent successivement aux deux molécules A et B de l'unité asymétrique.

	Molécule A	Molécule B
Ag ····· O(1)	2,883 (5)	2,908 (4)
Ag—N(4)	2,559 (5)	2,541 (6)
Ag—S(7)	2,705 (2)	2,787 (2)
Ag—S(10)	3,005 (2)	2,878 (2)
Ag—N(13)	2,448 (5)	2,470 (5)
Ag—S(16)	2,526 (2)	2,534 (2)
O(1)—C(2)	1,434 (9)	1,416 (8)
C(2)—C(3)	1,476 (11)	1,496 (10)
C(3)—N(4)	1,482 (9)	1,477 (8)
N(4)—C(5)	1,459 (9)	1,460 (8)
C(5)—C(6)	1,503 (10)	1,495 (10)
C(6)—S(7)	1,800 (8)	1,799 (8)
S(7)—C(8)	1,822 (7)	1,815 (7)
C(8)—C(9)	1,516 (9)	1,488 (8)
C(9)—S(10)	1,799 (7)	1,795 (7)
S(10)—C(11)	1,813 (7)	1,806 (8)
C(11)—C(12)	1,518 (9)	1,525 (9)
C(12)—N(13)	1,482 (9)	1,460 (9)
N(13)—C(14)	1,466 (9)	1,495 (8)
C(14)—C(15)	1,497 (10)	1,491 (9)
C(15)—O(1)	1,409 (9)	1,434 (9)
S(16)—C(17)	1,635 (7)	1,646 (7)
C(17)—N(18)	1,145 (9)	1,151 (9)
O(1)···· N(4)	2,897 (9)	2,990 (9)
O(1)···· S(7)	5,218 (8)	5,341 (8)
O(1)···· S(10)	5,402 (8)	5,397 (8)
O(1)···· N(13)	2,908 (9)	2,907 (9)
O(1)···· S(16)	3,631 (8)	3,409 (8)
N(4)···· S(7)	3,176 (8)	3,183 (8)
N(4)···· S(10)	4,962 (7)	4,981 (7)
N(4)···· N(13)	3,917 (9)	3,850 (9)
N(4)···· S(16)	4,386 (8)	4,128 (8)
S(7)···· S(10)	3,393 (6)	3,414 (6)
S(7)···· N(13)	4,676 (8)	4,688 (7)
S(7)···· S(16)	4,547 (6)	4,525 (6)
S(10)···· N(13)	3,290 (7)	3,234 (8)
S(10)···· S(16)	4,551 (6)	4,568 (6)
N(13)···· S(16)	4,042 (6)	4,248 (6)
S(16)···· N(18)	2,778 (8)	2,796 (8)

Tableau 3. Angles de valence ($^\circ$)

O(1)—Ag—N(4)	64,0 (2)	66,1 (2)	O(1)—C(2)—C(3)	113,1 (4)	114,7 (4)
O(1)—Ag—S(7)	138,1 (1)	139,3 (1)	C(2)—C(3)—N(4)	111,0 (4)	110,3 (4)
O(1)—Ag—S(10)	136,1 (1)	137,7 (1)	C(3)—N(4)—C(5)	108,4 (5)	111,3 (4)
O(1)—Ag—N(13)	65,5 (2)	64,8 (1)	N(4)—C(5)—C(6)	111,5 (4)	112,5 (4)
O(1)—Ag—S(16)	84,0 (1)	77,2 (1)	C(5)—C(6)—S(7)	116,4 (3)	116,2 (3)
N(4)—Ag—S(7)	74,2 (1)	73,2 (2)	C(6)—S(7)—C(8)	100,6 (3)	99,6 (4)
N(4)—Ag—S(10)	135,2 (1)	133,5 (1)	S(7)—C(8)—C(9)	109,6 (3)	110,6 (3)
N(4)—Ag—N(13)	102,9 (2)	100,4 (2)	C(8)—C(9)—S(10)	116,0 (3)	116,4 (3)
N(4)—Ag—S(16)	119,2 (1)	108,8 (1)	C(9)—S(10)—C(11)	102,5 (3)	102,4 (4)
S(7)—Ag—S(10)	72,7 (1)	74,1 (1)	S(10)—C(11)—C(12)	111,2 (3)	110,6 (3)
S(7)—Ag—N(13)	124,9 (1)	126,1 (1)	C(11)—C(12)—N(13)	111,5 (4)	112,0 (4)
S(7)—Ag—S(16)	120,7 (1)	116,4 (1)	C(12)—N(13)—C(14)	109,8 (4)	110,6 (4)
S(10)—Ag—N(13)	74,2 (1)	74,0 (1)	N(13)—C(14)—C(15)	110,8 (4)	111,0 (4)
S(10)—Ag—S(16)	116,1 (1)	115,0 (1)	C(14)—C(15)—O(1)	109,7 (4)	109,5 (4)
N(13)—Ag—S(16)	108,7 (1)	116,2 (1)	C(15)—O(1)—C(2)	114,2 (5)	114,7 (5)

Tableau 4. Angles dièdres (°)

	Molécule A	Molécule B
O(1)—C(2)—C(3)—N(4)	59,2 (4)	66,9 (4)
C(2)—C(3)—N(4)—C(5)	-175,3 (4)	-176,4 (4)
C(3)—N(4)—C(5)—C(6)	-174,5 (4)	-173,1 (3)
N(4)—C(5)—C(6)—S(7)	-56,5 (4)	-56,4 (4)
C(5)—C(6)—S(7)—C(8)	-74,7 (3)	-76,6 (3)
C(6)—S(7)—C(8)—C(9)	177,1 (3)	170,4 (3)
S(7)—C(8)—C(9)—S(10)	-62,5 (4)	-64,2 (4)
C(8)—C(9)—S(10)—C(11)	-79,6 (3)	-78,2 (4)
C(9)—S(10)—C(11)—C(12)	145,2 (3)	150,8 (3)
S(10)—C(11)—C(12)—N(13)	-73,6 (4)	-70,1 (4)
C(11)—C(12)—N(13)—C(14)	-177,9 (3)	177,4 (3)
C(12)—N(13)—C(14)—C(15)	169,2 (3)	166,8 (3)
N(13)—C(14)—C(15)—O(1)	67,4 (5)	64,9 (4)
C(14)—C(15)—O(1)—C(2)	-155,3 (4)	-148,7 (3)
C(15)—O(1)—C(2)—C(3)	82,9 (4)	76,9 (4)

Description de la structure et discussion

La structure cristalline de ce composé est constituée par l'empilement de molécules complexes

$\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)$ (SCN). La Fig. 1 représente l'empilement des molécules dans la maille cristalline. L'unité asymétrique est constituée par deux de ces molécules complexes notées (A) et (B) dans ce qui suit.

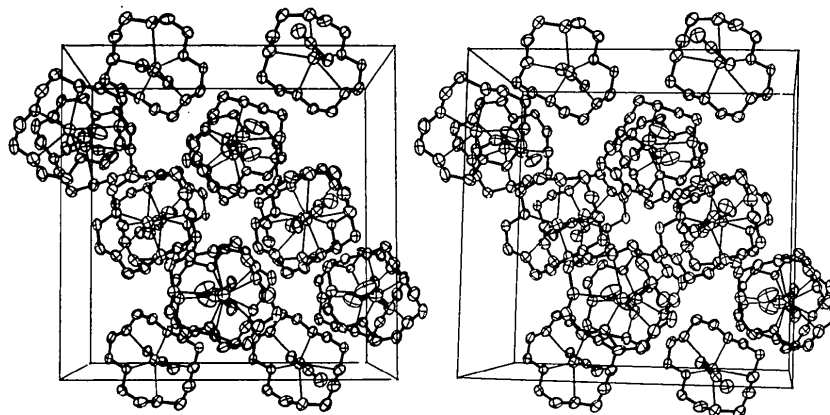


Fig. 1. Empilement des molécules dans la maille élémentaire (vue stéréoscopique).

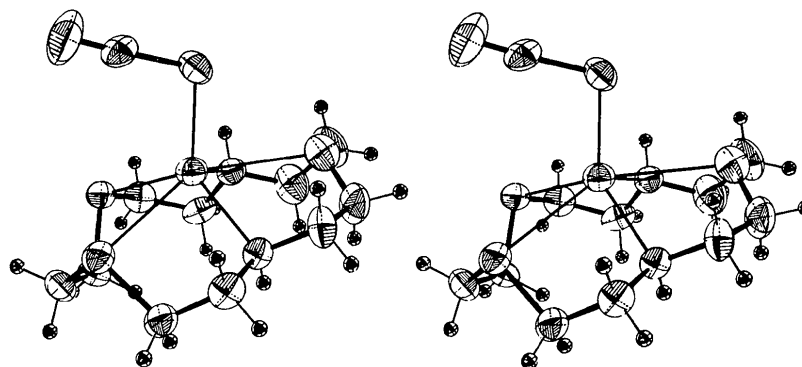
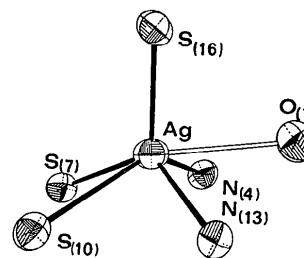
Fig. 2. Molécule complexe $\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2)$ (SCN) (vue stéréoscopique).

Fig. 3. Entourage de l'atome d'argent.

L'examen des valeurs des longueurs des liaisons, des angles de valence et des angles dièdres montre que ces deux molécules ne présentent aucune différence significative.

La molécule complexe est représentée sur la Fig. 2. Cette molécule ne possède globalement aucun élément de symétrie. L'atome d'argent est lié à l'atome de soufre S(16) de l'ion thiocyanate S(16)—C(17)—N(18), aux deux atomes de soufre S(7) et S(10) et aux deux atomes d'azote N(4) et N(13) du macrocycle comme le montre la Fig. 3 représentant l'entourage de l'atome d'argent.

Tableau 5. *Plans moyens*

Atomes définissant le plan	Equation du plan	Distances au plan (Å)			
N(4), S(7), S(10), N(13) molécule (A)	$0,318x + 0,196y - 0,927z + 3,530 = 0$	N(4)	0,154 (4);	S(7)	-0,022 (3)
		S(10)	0,020 (3);	N(13)	-0,129 (5)
		O(1)	1,298 (7);	Ag	1,045 (0)
N(4), S(7), S(10), N(13) molécule (B)	$-0,221x + 0,156y - 0,961z + 4,314 = 0$	N(4)	0,136 (5);	S(7)	-0,022 (3)
		S(10)	0,020 (3);	N(13)	-0,119 (5)
		O(1)	1,473 (7);	Ag	1,066 (0)

La distance Ag-O(1) de 2,883 (5) (molécule A) et 2,908 (4) Å (molécule B) est nettement supérieure à la somme du rayon ionique de l'argent et du rayon de van der Waals de l'oxygène, 2,70 Å (Cotton & Wilkinson, 1972). En règle générale, les longueurs de liaison Ag-O varient de 2,08 à 2,80 Å suivant que leur nature passe de covalente à électrostatique (Dickens, 1966; Alleaume & Hickel, 1970; Maier & Paul, 1971; Wiest & Weiss, 1973). On peut donc parler ici d'un contact électrostatique Ag...O(1).

Les distances Ag-N(4) de 2,559 (5) (A) et 2,541 (6) (B) et Ag-N(13) de 2,448 (5) (A) et 2,470 (5) Å (B) sont nettement plus courtes que les distances Ag-O(1). Elles sont comparables aux valeurs habituelles des liaisons Ag-N (Lindqvist, 1957; Britton & Dunitz, 1965, 1966; Fleming & Lynton, 1968; Vranka & Amma, 1966; Calzolari, Gasparri, Ferrari & Nardelli, 1968; Acland & Freeman, 1971; Wiest & Weiss, 1973) et indiquent le caractère covalent de ces liaisons.

Les liaisons argent-soufre sont ici de deux types: d'une part avec l'atome de soufre S(16) de l'ion thiocyanate, la longueur de liaison de 2,526 (2) Å (A) et 2,534 (2) Å (B) montre qu'elle est parfaitement covalente, la somme des rayons de covalence étant de 2,57 Å. Dans la structure en chaîne du thiocyanate d'argent, la distance Ag-S est de 2,428 (11) Å (Lindqvist, 1957). D'autre part avec les atomes de soufre S(7) et S(10) du macrocycle, les liaisons sont plus faibles, leurs longueurs étant cependant inférieures à la somme de 3,07 Å des rayons ioniques: 2,705 (2) (A), 2,787 (2) (B) pour Ag-S(7) et 3,005 (2) (A) et 2,878 (2) Å (B) pour Ag-S(10).

On peut donc constater que dans ce complexe moléculaire la liaison argent-soufre du thiocyanate d'argent n'est pas modifiée par la complexation. Le macrocycle entoure l'atome d'argent, chaque hétéroatome orientant un doublet vers l'atome d'argent et donnant une liaison plus faible qu'une liaison covalente normale, l'atome d'oxygène O(1) ne donnant plus qu'une interaction électrostatique, ce qui respecte l'affinité de l'argent(I) pour les hétéroatomes S, N et O. Le groupement AgSCN avec un angle Ag-S(16)-C(17) de 106,5 (2) (A) et 103,9 (2)° (B) et des longueurs de liaison S(16)-C(17) de 1,635 (7) (A) et 1,646 (7) (B) et C(17)-N(18) de 1,145 (9) (A) et 1,151 (9) Å (B) conserve la géométrie qu'il possède dans la structure en chaîne coudée du thiocyanate d'argent où l'angle Ag-S-CN prend la valeur de 103,79° et les liaisons les valeurs de 1,636 et 1,186 Å (Lindqvist, 1957).

L'examen des angles de valence et des angles dièdres montre que le macrocycle ne subit aucune tension. La configuration du macrocycle autour du centre métallique est comparable à celle du complexe avec le palladium(II) et se place entre les deux formes extrêmes indiquées dans ce dernier cas (Louis, Pélissard & Weiss, 1974). Les quatre atomes N(4), S(7), S(10) et N(13) sont ici également coplanaires comme l'indiquent les valeurs rapportées dans le Tableau 5. L'entourage de l'atome d'argent est donc une pyramide à base carrée, le sommet de la pyramide étant occupé par l'atome de soufre S(16) du groupement thiocyanate (Fig. 3). La présence de l'atome d'oxygène O(1) et l'interaction Ag...O(1) déforme légèrement cette pyramide en ouvrant l'angle N(4)-Ag-N(13) [102,9 (2) contre 74,2 (1), 72,7 (1) et 74,2 (1)° pour N(4)-Ag-S(7), S(7)-Ag-S(10) et S(10)-Ag-N(13)] et augmentant la distance interatomique N(4)...N(13) [3,917 (9) contre 3,176 (8), 3,393 (6) et 3,290 (7) Å pour N(4)...S(7), S(7)...S(10) et S(10)...N(13)].

La cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals dont toutes les valeurs sont supérieures à 3,5 Å.

Références

- ACLAND, C. B. & FREEMAN, H. C. (1971). *Chem. Commun.* pp. 1016-1017.
 ALLEAUME, M. & HICKEL, D. (1970). *Chem. Commun.* pp. 1422-1433.
 ARNAUD-NEU, F. & SCHWING-WEILL, M. J. (1975a). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 131-138.
 ARNAUD-NEU, F. & SCHWING-WEILL, M. J. (1975b). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 655-659.
 ARNAUD-NEU, F. & SCHWING-WEILL, M. J. (1976). A paraître.
 BRITTON, D. & DUNITZ, J. D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 424-428.
 BRITTON, D. & DUNITZ, J. D. (1966). *Acta Cryst.* **19**, 662-668.
 CALZOLARI, C. L., GASPARRI, G., FERRARI, M. & NARDELLI, M. (1968). *Chem. Commun.* pp. 910-911.
 CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197-204.
 COTTON, F. A. & WILKINSON, G. (1972). *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd edition. New York: Interscience.
 DICKENS, B. (1966). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2793-2799.
 FLEMING, J. E. & LYNTON, H. (1968). *Canad. J. Chem.* **46**, 471-477.

- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412–415.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778–791.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol IV. Birmingham: Kynoch Press.
 LINDQVIST, I. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 29–32.
 LOUIS, R., METZ, B. & WEISS, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 774–780.
 LOUIS, R., PELISSARD, D. & WEISS, R. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1889–1894.
 MAIER, C. A. & PAUL, I. C. (1971). *Chem. Commun.* pp. 181–182.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169–1175.
 PELISSARD, D. & LOUIS, R. (1972). *Tetrahedron Lett.* pp. 4589–4592.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303–306.
 VRANKA, R. G. & AMMA, E. L. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1020–1025.
 WIEST, R. & WEISS, R. (1973). *Chem. Commun.* pp. 678–679.

Acta Cryst. (1976). **B32**, 1485

The Crystal Structure of $\text{La}_4[\text{Re}_2]\text{O}_{10}$, a Fluorite-Related Structure Containing Rhenium Doublets

BY KJELL WALTERSSON

Department of Inorganic Chemistry, Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, Fack, S-104 05 Stockholm, Sweden

(Received 1 September 1975; accepted 23 October 1975)

The crystal structure of La_2ReO_5 has been determined from three-dimensional X-ray diffractometer data (Mo $K\alpha$ radiation); the constitutional formula was found to be $\text{La}_4[\text{Re}_2]\text{O}_{10}$. The tetragonal unit cell, space group $I4/m$ (No. 87), has the dimensions $a = 8.935$, $c = 6.011$ Å, $V = 479.9$ Å³. The unit cell contains two formula units of $\text{La}_4[\text{Re}_2]\text{O}_{10}$. Least-squares refinement reached $R_w = 0.0438$ for 2223 measured independent reflexions for which $\sigma(F_o)/F_o \leq 0.20$. The structure is closely related to the fluorite type. The O atoms are in the F positions while four of five Ca sites are occupied by La atoms and the fifth accommodates a pair of Re atoms with its axis parallel to the c axis. The Re–Re distance is only 2.259 (1) Å, close to the distance reported for $\text{K}_2\text{Re}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The structural relationships between $\text{La}_4[\text{Re}_2]\text{O}_{10}$ and $\text{Nd}_4[\text{Re}_2]\text{O}_{11}$ are discussed.

Introduction

Although the preparation of ternary oxides containing rare-earth elements including Y and La (=Ln) and Re in different oxidation states has been reported by several authors (see below) the structures of only a few of these compounds have been reported, *viz.* $\text{La}_4\text{Re}_6\text{O}_{19}$ (Morrow & Katz, 1968; Longo & Sleight, 1968) and $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$ (Wilhelmi, Lagervall & Muller, 1970).

Extensive preparative studies of the Ln metal-rich (Ln/Re ~ 2) part of several lanthanoid rhenium–oxide systems were reported by Muller (1968), Muller & Roy (1969), and Baud & Capestan (1968). Five structure types with nearly the same stoichiometry, Ln_2ReO_5 , were reported by Muller & Roy (1969), *viz.* $\beta\text{-Nd}_2\text{ReO}_{5.25}$ type (Ln = Nd, Sm and Gd), $\alpha\text{-Nd}_2\text{ReO}_5$ type (Ln = La and Nd), $\alpha\text{-Sm}_2\text{ReO}_5$ type (Ln = Sm and Gd), Yb_2ReO_5 type (Ln = Gd, Dy, Y, Er and Yb) and the $\text{Y}_{2+x}\text{ReO}_{5+y}$ type (Ln = Y).

The Nd-compound, belonging to the first structure type, was investigated some years ago by Wilhelmi *et al.* (1970). In view of the structure determination, the compound was reformulated as $\text{Nd}_4\text{Re}_2\text{O}_{11}$ (or $\text{Nd}_4[\text{Re}_2]\text{O}_{11}$). This paper deals with the structure determination of La_2ReO_5 ($\alpha\text{-Nd}_2\text{ReO}_5$ type).

Experimental

A black crystalline sample of the compound was prepared by Dr A. W. Sleight (Central Research Department, E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware 19898, U.S.A.). The selection of a suitable crystal and the determination of possible space groups were performed by X-ray photographic methods (oscillation and Weissenberg techniques). The crystal, $0.050 \times 0.050 \times 0.114$ mm, was mounted with the largest dimension parallel to the crystallographic c axis. Cell dimensions were calculated from diffractometer measurements (Table 1*a*) and were the same as those reported by Muller & Roy (1969), within the limits of error.

The X-ray intensity data were collected by a Siemens AED diffractometer with graphite-monochromatized Mo $K\alpha$ radiation and a scintillation counter with pulse-height discrimination. The θ – 2θ scan technique was used. Each reflexion was measured according to the five-values technique. The scan range for the individual reflexions was given by the expressions $+\Delta\theta = 0.78 + 0.12^\circ \tan \theta$, and $-\Delta\theta = 0.70 + 0.17^\circ \tan \theta$. The constants were evaluated after scanning a few reflexions manually and recording the widths of the peaks. Each