CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). Computing Methods in Crystallography, edited by J. S. ROLLETT, p. 114. Oxford: Pergamon Press.

DECLERCO, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst*. A 29, 231-234.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). Acta Cryst. A27, 368-376.

GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). Acta Cryst. B24, 91-96

International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.

JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.

KARLE, J. (1968). Acta Cryst. B24, 182.

LESSINGER, L. (1976). Acta Cryst. A 32, 538-550.

MAIN, P., WOOLFSON, M. M., LESSINGER, L., GERMAIN, G. & DECLERCO, J. P. (1974). MULTAN. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univs. of York, England and Louvain-La-Neuve. Belgium.

MIRAVITLLES, C., PLANA, F., BRIANSÓ, J. L. & FONT-AL-TABA, M. (1974). Cryst. Struct. Commun. 3, 439–442.

PLANA, F., BRIANSÓ, J. L., MIRAVITLLES, C. & FONT-AL-TABA, M. (1973). Cryst. Struct. Commun. 2, 613-617.

PLANA, F., MIRAVITLLES, C., BRIANSÓ, J. L. & FONT-AL-TABA, M. (1973). Cryst. Struct. Commun. 2, 573-576.

PLANA, F., MIRAVITLLES, C., BRIANSÓ, J. L. & FONT-ALTABA, M. (1974). Cryst. Struct. Commun. 3, 135-140

Woolfson, M. M. (1954). Acta Cryst. 7, 65-67.

Acta Cryst. (1976). B32, 2664

# Cristallochimie du Sélénium(+IV). III. Structure Cristalline de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

PAR GEORGES MEUNIER,\* CHRISTER SVENSSON ET ALAIN CARPY

Inorganic Chemistry 2, Chemical Center, University of Lund, LTH Box 740 S-22007, Lund 7, Suède

(Reçu le 21 janvier 1976, accepté le 10 février 1976)

CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, synthesized by solid-state reaction, crystallizes in the monoclinic system with  $a=12\cdot254$ ,  $b=4\cdot858$ ,  $c=7\cdot960$  Å,  $\beta=110\cdot7^\circ$ ; the space group is C2/c. The structure is characterized by zigzag strings of composition (CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, parallel to the c axis. In each string Cu is strongly bonded to four O atoms which form an approximately square-planar configuration. The Se atoms have a threefold coordination; two SeO<sub>3</sub> pyramids share a corner to form a (Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> group. All selenium(+IV) lone pairs belong to a plane parallel to (100).

Dans le système CuO-SeO<sub>2</sub>, trois phases ont été mises en évidence à 450°C: CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuSeO<sub>3</sub> et Cu<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> (Meunier, Bertaud & Galy, 1976). La détermination de la structure cristalline de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fait suite à celle des phases VSe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Meunier, Bertaud & Galy, 1974) et ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Meunier & Bertaud, 1974). Elle entre ainsi dans le cadre général d'une étude sur la cristallochimie du sélénium(+IV) (Bertaud, 1974).

## Rappel des données cristallographiques

CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cristallise dans le système monoclinique. Les groupes spatiaux possibles sont Cc ou C2/c. La densité mesurée par pycnométrie dans l'orthophtalate de diéthyle  $(d=4,49\pm0,04 \text{ g cm}^{-3})$  est en bon accord avec la densité calculée  $(d_x=4,52 \text{ g cm}^{-3})$  pour quatre motifs CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par maille (Tableau 1).

\* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France.

Tableau 1. Données radiocristallographiques de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Système monoclinique a 12,254 (5) Å	Groupe spatial $C2/c$ d 4,49 ± 0,04 g cm <sup>-3</sup>					
b 4,858 (3) c 7,960 (3)	$d_{x} \ 4,52$ $Z \ 4$					
β 110,7 (1)°						

## Détermination de la structure

La forme du cristal choisi pour la détermination structurale peut être assimilée à un prisme de section hexagonale, de hauteur 0,09 et de section 0,06 mm.

Les intensités des réflexions hkl ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD4 Enraf-Nonius (radiation Mo  $K\alpha$ ). L'angle maximum de mesure était  $\theta=27,5^{\circ}$ . Les intensitées des 462 réflexions indépendantes retenues pour l'affinement ont été corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation. Les facteurs de diffusion des atomes de cuivre, de sélénium et d'oxygène ont été tirés des tables de Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964). Les calculs ont été effectués sur Univac 1108.

La méthode d'addition symbolique utilisant le programme GAASA (Lindgren, Lindqvist & Nyborg, 1970) a été utilisée. Bien qu'il n'ait pas été possible de choisir entre les groupes Cc non-centrosymétrique et C2/c centrosymétrique, à partir des tests statistiques effectués sur |E|, l'hypothèse du groupe C2/c a été envisagée en premier.

Après traitement des données, il a été possible de déterminer la position des atomes lourds (Cu,Se). Après quelques cycles d'affinement, le facteur R était 0,17.

Les positions des atomes d'oxygène ont été tirées de cartes de densité électronique. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope par la méthode des moindres carrés conduit à un facteur R=0,057 dans le cas du groupe spatial C2/c. Dans l'hypothèse du groupe Cc noncentrosymétrique, le facteur R prend la valeur 0,06; cette hypothèse n'a pas été retenue, car, malgré l'augmentation du nombre de variables le facteur R n'est pas amélioré, les facteurs d'agitation thermique plus disparates et les distorsions du motif difficilement explicables.

Les coordonnées réduites des atomes et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés au Tableau 2, les angles et les distances interatomiques sont donnés au Tableau 3, et les facteurs de structure calculés et observées au Tableau 4.

Tableau 3. Distances (Å) et angles interatomiques (°)

2 200 (2)

2e2e	3,209 (2)	O(1)—Cu—O(11)	180
SeO(12)	1,670 (7)	O(2)— $Cu$ — $O(21)$	180
SeO(2)	1,668 (7)	O(1)— $Cu$ — $O(2)$	83,5 (3)
SeO(3)	1,831 (5)	O(1)— $Cu$ — $O(21)$	96,5 (3)
SeO(13)	2,831 (7)	O(3)— $Cu$ — $O(1)$	81,8 (2)
Cu— $O(1)$ (×2)	1,922 (7)	O(3)— $Cu$ — $O(2)$	96,5 (3)
Cu— $O(2)$ (×2)	1,941 (7)	O(1)— $O(2)$ — $O(11)$	89,5 (2)
Cu— $O(3) (×2)$	2,725 (7)	O(2)— $O(1)$ — $O(21)$	90,6 (3)
O(2)O(12)	2,614 (9)	O(12)-Se $O(2)$	103,1 (3)
O(3)— $O(12)$	2,74 (1)	O(12)-SeO(3)	102,8 (3)
O(12)-O(13)	2,99 (1)	O(2)—Se— $O(3)$	101,4 (3)
O(13)-O(2)	3,351 (9)	SeO(3)-Se'	122,4 (6)
O(1)-O(2)	2,57 (1)	• •	, , ,
O(1)— $O(21)$	2,88 (1)		
O(1)— $O(3)$	3,104 (7)		
O(2)— $O(3)$	2.71 (1)		

Tableau 2. Coordonnées réduites des atomes

Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont de la forme:  $\exp(-h^2\beta_{11} - k^2\beta_{22} - l^2\beta_{33} - 2hk\beta_{12} - 2kl\beta_{23} - 2hl\beta_{13})$ . Les termes  $\beta_{l,l}$  sont multipliés par  $10^4$ .

	Positions	x	у	z	$oldsymbol{eta_{11}}$	$eta_{22}$	$\beta_{33}$	$oldsymbol{eta_{12}}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Cu	4(a)	0	0	0	13 (1)	96 (6)	39 (3)	-4(2)	7 (1)	12 (3)
Se	8(f)	0,1399 (1)	-0,4353(2)	0,3299 (1)	12 (1)	73 <b>(</b> 4)	33 (2)	3 (1)	8 (1)	2 (1)
O(1)	8(f)	0,1258 (6)	0,2251 (15)	-0,0131(9)	24 (5)	159 (28)	76 (12)	-1(11)	11 (6)	61 (16)
O(2)	8( <i>f</i> )	0,1256 (6)	-0,2237(15)	0,1584 (9)	26 (5)	141 (27)	85 (13)	13 (10)	14 (6)	72 (16)
Q(3)	4(e)	0	-0.6168(20)	1	8 (6)	116 (33)	71 (15)	0	5 (8)	0 ` `

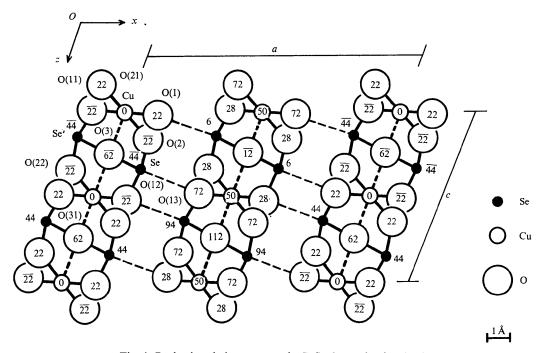


Fig. 1. Projection de la structure de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur le plan (010).

Tableau 4. Facteurs de structure calculés et observés

HR J 58 -6	0 45 47	-6 32 34	** 5 60 -5	4 114 119	6 110 118	me 11 Km -1
## (1 K# -6 -2 64 A5 -1 47 49 0 51 50 1 52 49 2 67 65	0 48 47 1 13 16 2 53 49 3 27 28 4 237 224 5 90 86 6 27 27 7 29 27	-4 32 36 -5 68 77 -7 49 55 -1 82 88 -1 151 141 -1 17 15 -1 115 106 -4 57 54 -4 44 -4 48 77 -7 79 77	** 20 16	9 46 70		. 43 42
-				9 40		11 11 11
-2 64 A5 -1 47 40 0 51 52 40 2 87 85 -7 00 97 -6 40 51 -5 84 91 -6 42 44 -2 10 12 138 0 12 138 0 13 15 0 13 15 0 13 15 0 15 15 0 17 16 0 17 1	1 13 16 2 53 49 3 27 28 4 237 224 5 90 86 6 27 27 7 29 27	-/ ** ??	-A 70 16 -5 26 27 -5 61 72 -2 70 73 -1 77 76 g 19 20 1 14 17 7 79 72		## 0 E# -5 -4 65 47 -3 72 75 -1 46 62 0 66 78	-R 47 42 -7 53 49 -6 153 14R -5 38 37 -4 21 10 -3 39 18 -2 23 20 -1 59 62 -1 159 62 -1
n 51 50	3 27 28	-1 42 84	-5 A1 72	48 7 EP -5 -5 77 80 -4 71 25 -1 74 75 0 100 94 1 03 46	-4 65 47	-A 133 14R
1 52 49	4 237 224	0 153 144	-2 70 73	-4 77 80	-3 72 75	-5 38 37
7 47 65	5 9D An	1 151 141	-1 77 78	-4 21 25	-1 46 42	-4 21 19
	. 17 17		2 19 20	-1 74 75	0 // 14	-1 10 10
	5 66 66	1 .11 .02		0 101 01	0	
	, , ,,	1 113 116	1 12 11	1110		-7 () (*
-7 90 97		4 57 44	4 79 72	1 03 46	40 0 20 -3	-1 59 62
-0 40 51	ME 2 EE -A	4 44 41			-R 42 40	r 135 149
			40 5 20 -5		-7 11 14	, .,
-> 10 71	-, ,, ,,	2 20 21	10 1.20 13	70 1.00 13	11 12 11	1 74 11
** **	-2 () (/	, ,, ,,		-: :: ::	-0 34 61	3 12 62
-2 49 76	-1 24 21		-7 50 56	-7 25 24	-> 66 41	4 28 22
-1 124 135	0 44 43	H 3 40 -1	-6 54 54	-4 103 10D	-3 146 115	
0 43 40	4 29 28	-8 10 18	-5 68 67	-4 77 74	*2 21 75	No. 12 to -4
1 110 116	HE 7 LE -6 -3 92 70 -2 75 77 -1 24 21 0 44 43 1 29 28 2 25 25	-7 41 40	-é #8 9n		-R 62 -3 -R 62 -4 -7 26 26 -5 56 41 -5 140 115 -2 71 75 -1 36 29 0 49 46 1 72 A7 3 113 108 6 60 57	HE 12 KE -4 -4 33 30 -3 84 83 -2 29 20
	, ,,				4 12 11	-1 11 11
2 10 /0	_	103 120	-1 181 1/2	-7 .21 20	9 27 22	-3 22 23
4 47 44	He 5 Fe -F	-5 A1 /A	-2 13 12	-1 101 43	1 /2 67	-5 54 50
5 93 91	-7 20 21	-4 84 78	-1 00 GR	1 105 95	3 113 108	
6 55 51	-A 36 37	-1 25 20	0 111 121	2 75 67	6 60 57	ws 12 cs -2
		-3 104 100	1 74 75	1 17 11		-8 101 00
7 102 47	-,	-7 1110 1110	: :: ::			
1 -	-4 () ()	-, -,	5 .22 .11	27 22		-1 22 27
H= ) X = -2	-5 93 103	U 5V8 240	* 115 122	5 74 70	-0 // /5	-4 33 37
-7 76 78	-2 72 40	1 153 141	4 70 14		-8 107 108	-5 20 21
-6 107 112	-1 46 47	2 48 42		H# 7 E# -1	-7 30 28	-5 49 9n
-1 00 01		, 71 70	4 41 41	-10 40 40	-4 40 41	-9 119 128
72 79 73		1 11 12	,,	- 04 04	-6 11 10	
H= 13 X= -2 -7 76 78 -6 107 112 -5 90 94 -4 14 16 -1 15 97 G 156 156 1 1764 97 5 100 94 6 115 112 7 21 78 5 15 15		1 10 10			mail   mail	## 11 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4
-1 93 V7	2 44 41	4 140 143	He , (4 -)	-/ 40 14	-4 43 /#	n 67 3n
G 154 156	3 122 109	7 49 49	-10 98 101	-4 46 62	-3 18 17	
1 104 97	4 57 49	4 44 49	-5 58 60	-5 R3 R0	-2 172 190	No 12 co O
			-2 (3 (3		-1 16 17	-9 110 110
2 109				- 123 124	-	We 12 ce n n - 8 150 120 - 9 21 20 - 9 21 20 - 9 21 20 - 9 21 25 2 28 28 28 28 29 29 29 29 29 29 29 29 29 29 29 29 29
8 113 112		4	-	-3 .16 12	9 37 63	-6 21 27
7 21 78		-5 50 19	-5 15 12	-2 158 135	1 30 12	-4 27 ZA
9 15 15	H# 2 K# -2	-1 43 43	-4 204 188	-1 40 16	2 40 46	-2 143 155
	-0 44 48	0 107 100	-1 27 27	C 83 87	47 77 74	n 21 21
4. C K. 0				72 74	1 110 113	3 34 36
	-		-1		7 11 11	
-0 274 225	-0 33 30	/	-1 103 119	2 133 100	2 26 16	
-4 26 27	-5 71 71	-7 03 102	U 115 110	3 58 53		WE 13 KE -3
-2 14 21	-4 208 209	-A 35 13	2 101 106	4 73 74	HE 10 KE -4	-4 87 82
2 17 21	-1 125 111	-5 59 46	1 26 24	4 19 36	-6 16 17	-4 74 67
-0 274 225 -4 26 27 -2 14 21 2 17 21 4 27 27 6 226 225 A 17 16	-2 10 12	-7 93 192 -7 93 192 -8 35 13 -5 59 67 -1 51 57 -2 40 65 -1 161 167 0 73 153 1 193 95 2 51 47 1 181 15 4 27 26 5 191 97 5 28 27	4 *6 *4	4 43 44	HE 10 KE -6 -6 % T7 -5 101 90 -4 20 19 -5 % 47 40 -2 47 48 -1 42 40 0 36 % 1 104 97	-1 91 OA
7	1 11 11	-: :: ::			-1 30 10	- 17
6 (50 50)	*1 13 20	-, ,, ,,	, .,		20 17	-/ 11 13
A 17 16	0 67 65	-2 40 45	A 01 #7	we # ce -4	-3 47 40	0 58 30
	1 110 124	-1 141 145		-7 OB OR	-2 47 48	
	2 241 218	0 21 21	us 4 re st	-4 12 12	+1 42 AD	we 13 re at
			-4 14 14	11 10	A 14 **	17 19
	1 101 133	1 122 72	**	-	2 30 32	*** .**
-4 10 34	4 40 43	2 51 47	-1 47 174	-4 12 13	1 104 47	H= 13 K= -1 -1 47 45 -4 138 142 -1 20 23 1 25 23 2 110 120
-3 46 69	5 54 50	1 18 15	-4 47 51	-3 71 75		-4 20 23
-2 16 #	A 35 31	4 27 24	-5 #1 #7	-2 57 43	HS 10 ES -5	1 25 25
-1 101 107	2 34 54	C 101 05	*2 42 45	-1 128 118	-0 15 12	2 116 120
0 07 05	. 94 63	4 18 32	0 17 14	0 67 51	-1 14 12	
	0 '4 '4	7 20 21		-4 -7 08 02 -4 -7 08 02 -4 -7 08 02 -1 -1 -2 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1 -1		
5 41 44			1 11 107	1 32 19	-/ '3 '3	
3 58 55	Me 5 Ke C	ue ()	2 77 44	7 48 45	-6 19 17	8K 17 4-
5 91 57	-8 50 50	-2 36 17	t 24 77	1 A4 A1	-5 91 *4	-5 72 67
	-4 11 12	-4 111 114	4 24 22		-4 157 145	-4 15 16
wa *1 FE -7	-8 20 20 -8 30 20 -4 254 250 -2 31 58 -7 27 90 2 215 239 4 21 23 -4 44 48 8 119 126	-7 71 77	*** 6 *** *** *** *** *** *** *** *** *	us # (6 -)	-3 % Kn	um 16 gm -2 -6 91 48 -5 72 67 -6 18 16 -1 25 26 -2 16 22 -1 41 43 n 89 91
	- 177 270			-0 40 40	-1 11 11	-1 14 13
04	- 11 30	-, ,,		10 10		10 /2
-7 7R R3	r 75 90	-4 ** *4	-9 in 52	-= 38 4F	-1 47 11	-1 41 45
-5 17 18	5 518 520	-1 78 77	-4 44 47	-7 *1 80	1 92 92	n #9 01
-4 45 50	4 21 23	-> 193 >10	-7 29 26	-A #5 *P	2 122 121	
-1 114		-1 114 117	-A 101 01	-4 26 24	1 10 10	we 14 re o
-	7		-1 114 107			-4 138 138
-2 07 130	9 114 158					-A 138 138 0 125 137
-1 122 114		1 00 45		-> /0 /1	10 4	n 125 137
1 25 24	H- 3 t5	2 117 107	-1 115 125	-2 59 53	-4 57 55	
1 12 10	-6 17 21	3 23 21	-7 149 140	-1 82 89	-6 #3 #3	we 15 Km -1
2 47 45	-5 87 04	6 118 110	0 146 171	n 104 97	-4 174 173	-4 22 27
1 123 131			1 94 14	2 49 44	-2 SO SS	-4 19 12
		um & vm -2 -2 30 17 -8 111 172 -2 71 72 -3 53 40 -4 28 84 -1 78 77 -2 103 200 -1 154 142 0 13 20 1 00 88 2 17 107 5 23 21 6 170 130 5 85 85 70 7 35 78				-1 10 10
us *1 gs -3 -8 a1 60 -7 78 81 -5 17 18 -4 45 50 -7 10 14 -2 97 100 -1 102 114 1 20 12 2 47 45 3 142 133 4 105 09 5 115 100 7 31 26 8 30 30	- 3 3 7	um 4 vm -2 -2 30 17 -8 111 172 -7 21 72 -8 53 40 -4 28 84 -5 78 77 -1 134 142 -1 134 142 -1 13 20 -1 134 142 -1 13 20 -1 13	we A EE -2 -0 50 52 -1 48 A7 -7 20 26 -4 101 08 -5 131 107 -4 A6 A6 -1 135 123 -7 140 140 -7 140 -7 140	us # cs -2 -0 40 AD -2 18 40 -7 81 80 -7 81 80 -8 5 90 -1 70 71 -1 92 70 -1 82 70 -1	## 10	14 FP 0 138 138 0 125 137 15 EP -1 22 22 19 14 29 30 2100 110 1 30 34
5 115 109	-2 16 40		* **	3 1	110 140	-2 139 119
7 31 26	-1 51 54	40 6 -0 0	4 111 100	5 75 74	4 52 45	-1 50 34
	1 108 102	-17 25 23	W			46 15 20 -1 -4 22 22 -4 19 14 -3 29 30 -2 109 110 -1 30 34
,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	-6 17 21 -5 87 94 -4 61 69 -5 38 77 -7 16 40 -1 51 54 1 108 102 2 25 A8 3 32 52 4 45 61	-9 168 147			HP 11 ER -1	
	, .,	133 110	4 0	-10 41 44	-7 45 61	-4 108 118
** 1.** *1	3 36 37	163 119			11 11 11	-4 199 115
-A 50 50	4 45 41	-4 108 1C1	-10 49 90	2, 3,		
-8 129 137		-7 236 774		-4 173 100	-> 69 65	
-7 59 60	un 3 cn -3	0 116 180	-A 145 1A1	-4 137 135	-4 45 42	
-6 12 4	-1 27 to	> 75 An	-4 57 54	-> A0 91	-3 29 26	
	-7 15 17	4 177 180	*2 115 122	0 223 250	-1 102 102	
H <sup>®</sup> 1 E <sup>®</sup> -1 -9 20 20 -8 129 137 -7 59 60 -0 12 4 -3 11 15 -2 317 327	mm 3 cm -5 e7	-10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1	1	HR R RR ( -10 Al 64 -2 57 47 -4 173 166 -4 137 135 -2 80 91 0 223 250 2 78 86 4 48 51	H= 11 cm -3 -7 RS R1 -6 77 74 -3 49 66 -4 65 42 -3 29 76 -1 102 102 0 R8 R6	
	-A RV 93	4 64 195	0 110 500		7 76 76	

## Description de la structure

La structure cristalline de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est différente de celle du composé homologue de tellure(+IV), CuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, étudiée par Hanke, Kupčik & Lindqvist (1973).

La projection de la structure sur le plan (010) est donnée à la Fig. 1.

Le cuivre occupe le centre d'un plan carré légèrement déformé aux sommets duquel se trouvent quatre atomes d'oxygène. Deux autres atomes d'oxygène [O(3)] plus éloignés, forment avec les précédents un octaèdre allongé suivant la direction Oz.

Le sélénium est lié à trois atomes d'oxygène voisins avec lesquels il forme une pyramide à base triangulaire. Deux pyramides  $SeO_3$  et  $Se'O_3$  mettent un sommet en commun, O(3), formant ainsi un groupement  $(Se_2O_5)^{2-}$ .

Dans la direction [001], les groupements  $(Se_2O_5)^2$ sont reliés entre eux par l'intermédiaire des atomes de
cuivre de façon à former une chaîne en zigzag de composition  $(CuSe_2O_5)_n$  (Fig. 2). Sur cette figure sont représentées trois chaînes à la même cote x; elles sont
reliées entre elles par les liaisons Cu-O(3)=2,725 Å,
les distances Se-O les plus voisines étant de l'ordre de
3.15Å.

Dans le plan (010), deux chaînes consécutives sont vraisemblablement connectées par des liaisons longues: Se-O(13)=2,831 Å (Fig. 1).

### Discussion

La coordinence du cuivre est en tout point comparable à celle rencontrée en particulier dans l'oxyde CuO (Åsbrink & Norrby, 1970). Les distances Cu-O équatoriales sont de 1,922 et 1,941 Å (1,951 et 1,961 Å dans CuO) et la distance axiale est de 2,725 Å (2,784 Å dans CuO).

Le groupement (Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup> est représenté à la Fig. 3. Les distances et les angles interatomiques sont très voisins de ceux trouvés précédemment dans VSe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Meunier, Bertaud & Galy, 1974) et ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Meu-

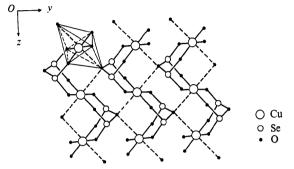


Fig. 2. Représentation de trois chaînes  $(CuSe_2O_5)_n$  à la même cote x.

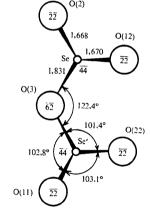


Fig. 3. Représentation du groupement (Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sup>2-</sup>.

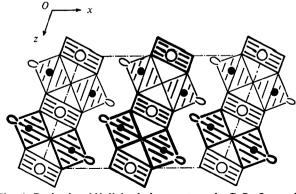


Fig. 4. Projection idéalisée de la structure de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur le plan (010).

nier & Bertaud, 1974). En particulier l'angle Se-O(3)-Se' égal à 122,4 est très proche de 119,6 (VSe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) et 121.6° (ZnSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Bien que la coordinence trois du sélénium ait été retenue il faut noter la présence d'un quatrième atome d'oxygène à une distance de 2,831 Å du sélénium [Se-O(13)]. Cette liaison faible assure vraisemblablement la cohésion du réseau (Fig. 1).

Par application de la théorie sur le rôle stéréochimique des paires électroniques non liées, avancée par Galy, Meunier, Andersson & Åström (1975), l'environnement du sélénium peut être décrit par un tétraèdre quasi régulier; les trois atomes d'oxygène O(12), O(2) et O(3) forment la base du tétraèdre, l'atome de sélénium n'occupe pas le centre; il est situé plus près de l'apex que des sommets qui constituent la base.

A la Fig. 4 est schématisée la projection de la structure de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sur le plan (010). Les paires E non liées sont pratiquement situées dans des plans parallèles au plan (100) et pointent alternativement dans des directions opposées. La distance paire-paire au sein de ces plans, calculée à partir du modèle proposé par Galy, Meunier, Andersson & Åström, est de 2,38 Å.

Les auteurs remercient les Drs Sten Andersson et Jean Galy pour les nombreuses discussions critiques et fructueuses, qu'ils ont eues avec eux. Ce travail a reçu l'aide financière du Conseil National Suédois de la Recherche Scientifique et du Centre National de la Recherche Scientifique.

#### Références

ÅSBRINK, S. & NORRBY, L. J. (1970). Acta Cryst. B 26, 8-15. BERTAUD, M. (1974). Thèse de Doctorat en Chimie, Univ. Bordeaux I.

GALY, J., MEUNIER, G., ANDERSSON, S. & ÅSTRÖM, A. (1975). *J. Solid State Chem.* **13**, 142–159.

HANKE, K., KUPČIK, V. & LINDQVIST, O. (1973). Acta Cryst. B29, 963-970.

HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). Acta Cryst. 17, 1040-1044.

LINDGREN, G., LINDQVIST, O. & NYBORG, J. (1970). Acta Chem. Scand. 24, 732-737.

Meunier, G. & Bertaud, M. (1974). Acta Cryst. B30, 2840-2843.

MEUNIER, G., BERTAUD, M. & GALY, J. (1974). Acta Cryst. B30, 2834–2839.

MEUNIER, G., BERTAUD, M. & GALY, J. (1976). A paraître.

Acta Cryst. (1976). B32, 2667

# The Crystal and Molecular Structure of 6-Deoxy-6-azido-14-hydroxydihydroisomorphine, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>

By Alajos Kálmán and Zsuzsa Ignáth

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, H-1525-Budapest, P.O.B. 17, Hungary

## KÁLMÁN SIMON

Chinoin Works for Pharmaceutical and Chemical Products, H-1045-Budapest IV, To utca 5, Hungary

AND REZSÖ BOGNÁR AND SÁNDOR MAKLEIT

Institute of Organic Chemistry, L. Kossuth University, H-4010-Debrecen, Hungary

(Received 12 March 1976; accepted 9 April 1976)

 $C_{17}H_{20}N_4O_3$  (3,14 $\beta$ -dihydroxy-4,5 $\alpha$ -epoxy-6 $\beta$ -azido-17-methylmorphinane) (14-OH-azidomorphine), monoclinic,  $P2_1$ ,  $a=7\cdot442$  (4),  $b=13\cdot232$  (8),  $c=7\cdot920$  (5) Å,  $\beta=95\cdot41$  (10)°, Z=2. The structure was solved by direct methods. An R of 0·134 was obtained for 1250 observed reflexions after least-squares refinement. A comparison with the structure of azidomorphine [Sasvári, Simon, Bognár & Makleit, Acta Cryst. (1974), B30, 634-641] shows that the substitution of an OH group for the H atom on C(14) does not alter the chair conformation of rings C and D, but the orientation of the azido group is different.

#### Introduction

The introduction of a C(6)-azido group into dihydroisomorphine increases analgesic activity and considerably decreases tolerance capacity and dependence liability relative to morphine (Knoll, Fürst & Kelemen, 1971). It is known that the introduction of a 14-OH group into morphine decreases toxicity and, because the analgesic activity is usually increased, compounds with a better safety margin are produced (Seki, 1965). With this in mind we synthesized (Bognár, Makleit, Knoll, Berényi & Horváth, 1975; Makleit, Knoll, Bognár, Berényi, Somogyi & Kiss, 1976) 3,14β-dihydroxy-4,5α-epoxy-6β-azido-17-methylmorphinane (14-