

In such an antiprism configuration, this tetrakis bidentate chelate appears as representative of the subclass Ia (*III*) stereoisomer, fully described by Hoard & Silverton (1963) in their basic analysis of stereochemistry of discrete eight-coordinated complexes. To our knowledge, only one example of this configuration has been given for tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)niobium(IV) (Pinnavaia, Barnett, Podolsky & Tulinsky, 1975) with 'an idealized  $D_4$  (*III*) square-antiprism structure resembling a four-bladed propeller'. In the  $U(tfaa)_4$  structure (Fig. 2) the dissymmetry of the ligand brings about a supplementary feature which does not break the nearly achieved  $D_4$  symmetry: the ratio  $l/s$  no longer has a unique value, but two very different ones: 1.037 and 0.9058; the  $\theta$  angle, between the molecular axis (here [010]) and the metal–oxygen bond also has two values, 54 and 69° respectively for  $CH_3$  and  $CF_3$  sides.

The two independent acetylacetonate rings are folded as usual along the O–O line by about 13°, the diketonate part of the rings being planar within 0.04 Å. No difference or marked double-bond character may be seen in the C–C bonds.

The crystal structure of  $U(tfaa)_4$  consists of discrete molecules packed in such a way that intermolecular contacts between fluorine atoms are realized, as we have observed in the  $U(tfba)_4$  structure, the shortest distance appearing between F(73) atoms (2.74 Å). The packing may also be understood as antiprisms linked by their square faces along the  $b$  axis, leading to a short U–U distance in this direction (6.43 Å), compared to others (12.87 and 10.74 Å).

The disorder affecting this structure concerns the packing of  $ab$  layers along the  $c$  axis, which is normally obtained by the glide plane  $c$ : it may be described as faults in translations which define ordered domains, the size of which are very dependent on the conditions of crystallization. Upon discarding the  $l$ -odd reflexions, the structure of the  $ab$  layers is obtained without the ordering by the glide plane. Such faults introduce a change of the origin by  $c/2$  and lead to the superposition of atoms at  $+y$  and  $-y$ . The contribution to the  $hkl$  structure factors is the same from the two kinds of domains for family reflexions ( $l = 2n$ ) while they have contributions of opposite signs when  $l = 2n + 1$ . If the perturbation by frontier zones is considered as negligible, the structure may be reasonably solved using only the first group of reflexions.

Thanks are expressed to Dr G. Folcher and N. Keller for preparing crystals of the compound.

#### References

- FRENZ, B. A. (1983). *Structure Determination Package*. College Station, Texas 77840, USA, and Enraf–Nonius, Delft, Holland.
- HOARD, J. L. & SILVERTON, J. V. (1963). *Inorg. Chem.* **2**(2), 235–243.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- NAVAZA, A., DE RANGO, C. & CHARPIN, P. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 696–697.
- PINNAVAIA, J., BARNETT, B. L., PODOLSKY, G. & TULINSKY, A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**(10), 2712–2717.

*Acta Cryst.* (1985). **C41**, 1723–1726

## Structure du Complexe Bis(oxyde de triphénylphosphine)tétrakis(tétrahydroborato)uranium(IV) Solvate avec le Benzène

PAR P. CHARPIN, M. LANCE, E. SOULIE, D. VIGNER ET H. MARQUET-ELLIS

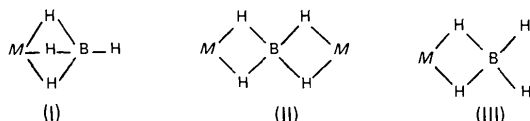
IRDI/DESICP/DPC/SCM, 91191 Gif sur Yvette CEDEX, France

(Reçu le 8 janvier 1985, accepté le 16 août 1985)

**Abstract.**  $[U(BH_4)_4(C_{18}H_{15}OP)_2] \cdot 2C_6H_6$ ,  $M_r = 1010.22$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.794$  (4),  $b = 11.633$  (6),  $c = 12.038$  (5) Å,  $\alpha = 103.92$  (6),  $\beta = 111.53$  (3),  $\gamma = 94.40$  (6)°,  $V = 1217.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_x = 1.378$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(Mo K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(Mo K\alpha) = 3.256$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 504$ ,  $T = 295$  K, final  $R = 0.065$  for 2787 observed independent reflexions. The U atom lies at the inversion center and is hexacoordi-

nated by two triphenylphosphine oxide ligands in *trans* positions [U–O = 2.27 (1) Å] and four tetrahydroborate ions; the two significantly different U–B distances [2.55 (3) and 2.75 (3) Å] seem to indicate tridentate and bidentate bonding for the  $BH_4^-$  ions. The benzene molecules are not in the immediate environment of the metal atom and lead to the formulation of the compound as a solvate.

**Introduction.** L'intérêt du ligande tétrahydroborate, BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, est sa tendance à former des complexes covalents avec les métaux de transition, les lanthanoïdes et les actinoïdes. Certains de ces complexes possèdent une activité catalytique qui rend particulièrement attractives la synthèse de nouvelles phases et la résolution de leur structure. Il est bien connu que BH<sub>4</sub><sup>-</sup> peut se coordiner au métal par les atomes d'hydrogène en formant des liaisons qui peuvent être tridentées (I), bidentées pontantes (II) ou non pontantes (III), voire monodentées:



Dans le cas des tétrakis(tétrahydroborates), M(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, les complexes à l'état solide peuvent conserver la structure moléculaire qu'ils possèdent en phase vapeur, Zr (Bird & Churchill, 1967), Hf (Broach, Chuang, Marks & Williams, 1983), Np (Banks, Edelstein, Spencer, Templeton & Zalkin, 1980), ou présenter une structure polymérique comme U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (Bernstein, Keiderling, Lippard & Mayerle, 1972; Bernstein, Hamilton, Keiderling, La Placa, Lippard & Mayerle, 1972). Dans cette dernière structure l'uranium, coordonné à six ligandes BH<sub>4</sub><sup>-</sup> dont deux sont tridentées et quatre bidentées pontantes, atteint une coordination de 14. U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> a par ailleurs la propriété de former des adduits avec certains solvants de formule U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>L et U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>. Trois structures de type U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>L ont été décrites avec L = O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Rietz, Zalkin, Templeton, Edelstein & Templeton, 1978) et O(*n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) (Zalkin, Rietz, Templeton & Edelstein, 1978) et une seule de type U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>L<sub>2</sub> avec L = tétrahydrofurane (OC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) (thf) (Rietz, Edelstein, Ruben, Templeton & Zalkin, 1978). Dans ce dernier complexe, le premier tétrahydroborate d'uranium monomérique, l'uranium possède également une coordination de 14 réalisée par quatre ligandes BH<sub>4</sub><sup>-</sup> tridentées et deux atomes d'oxygène.

Edelstein (1981) a commenté un ensemble de modes de liaison dans les tétrahydroborates et conclu qu'il n'existait qu'une faible différence d'énergie entre les différents modes, le nombre de coordination, s'il est fonction de la taille de l'ion métallique, étant aussi dépendant de l'encombrement stérique par les autres ligandes. Des considérations sur l'encombrement stérique dans les complexes tétrahydroborates pour la prédiction des structures ont été faites par Fischer & Lixing-Fu (1984) qui concluent à une meilleure stabilité pour un nombre pair de ligandes.

**Partie expérimentale.** Les cristaux ont été obtenus accidentellement lors d'une réaction mettant en oeuvre U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> et le complexe cyclopentadiényle-triphényl-

phosphine, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; cristal en forme de plaquette de couleur jaune miel (300 × 250 × 50 μm); diffractomètre quatre cercles Enraf-Nonius CAD-4; radiation Mo K $\alpha$  avec monochromateur graphite; paramètres de la maille triclinique affinés à partir de 25 réflexions dans l'intervalle 8–12° ( $\theta$ ); 3572 réflexions observées pour  $\theta$  compris entre 1,5 et 23°, dans la demie-sphère réciproque  $-10 < h < 10$ ,  $-12 < k < 12$ ,  $0 < l < 13$ ; 2787 réflexions conservées avec  $I > 3\sigma(I)$ ; réflexions standards (341, 034 et 335) mesurées toutes les heures; correction de Lorentz-polarisation et d'absorption à partir de mesures azimutales (transmission minimale: 48,4%, moyenne: 87,0%); correction très importante de décroissance linéaire d'intensité dans le temps (perte totale moyenne de 41,6% pour une durée de collecte de 46,2 h); les variations de l'indice résiduel R, en fonction de l'ordre de collection des données, montrent que cette correction a été bien évaluée; structure résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée avec matrice complète; fonction  $\sum w(\Delta F)^2$  minimisée; programmes SDP Enraf-Nonius (Frenz, 1983); R = 0,065; wR = 0,083 (w = 1); S = 3,58;\* facteurs de diffusion des atomes neutres des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de f' et f'' (f'<sub>U</sub> = -10,673, f''<sub>U</sub> = 9,654); agitation thermique anisotrope pour les atomes d'uranium, de phosphore et de carbone du benzène; atomes d'hydrogène en positions calculées non affinés mais contraints de suivre leur atome de carbone avec un facteur d'agitation thermique fixé à 5 Å<sup>2</sup> (C-H = 0,95 Å); ( $\Delta/\sigma$ )<sub>max</sub> = 0,33 [ $\beta_{22}$  de C(19)]; deux pics importants (2 e Å<sup>-3</sup>) sur la synthèse de Fourier résiduelle entre les bores et l'uranium; pas de correction pour extinction secondaire; ordinateur: PDP 11.23.M<sup>+</sup> (Digital).

**Discussion.** Les coordonnées des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents sont donnés dans le Tableau 1. Les distances et angles de liaison caractéristiques figurent dans le Tableau 2. La Fig. 1 donne la nomenclature des atomes, et la Fig. 2 est un dessin ORTEPII.

Dans cette structure de type moléculaire, l'uranium se trouve sur un centre de symétrie et présente un environnement octaédrique constitué par quatre atomes de bore et deux atomes d'oxygène des oxydes de phosphine. Il est intéressant de comparer cet environnement à celui de l'uranium dans U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.2thf (Rietz, Edelstein *et al.*, 1978). Dans ce dernier complexe les

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes, des coordonnées calculées des atomes d'hydrogène et des distances et angles caractéristiques de l'oxyde de triphénylphosphine et du benzène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42428: 30 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.

distances U—B [2,56 (4) Å] sont tout à fait compatibles avec la distance U—B correspondant à un BH<sub>4</sub> tridenté [2,52 (1) Å dans U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (Bernstein, Hamilton, Keiderling, La Placa, Lippard & Mayerle, 1972)], alors que dans le complexe étudié les deux distances U—B peuvent correspondre l'une à un BH<sub>4</sub> tridenté [U—B(1) = 2,53 (3) Å], et l'autre à un BH<sub>4</sub> bidenté non pontant [U—B(2) = 2,75 (3) Å]; la distance observée pour un BH<sub>4</sub> bidenté pontant dans U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> est en moyenne de 2,86 Å. La coordinence de l'uranium serait donc de 12 dans ce complexe, formée par deux oxygènes et dix hydrogènes. La comparaison des deux structures fait apparaître des différences essentielles:

— la distance d'approche des atomes d'oxygène des ligandes est beaucoup plus courte dans le complexe oxyde de phosphine [2,27 (1) comparée à 2,47 (1) Å];

— l'encombrement du ligande triphénylphosphine est bien supérieur à celui de la molécule de thf;

— la symétrie locale de l'uranium contraint les quatre atomes de bore à demeurer coplanaires dans la structure étudiée.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs de température isotropes ou équivalents (avec leurs écarts types)

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
U	0	0	0	2,62 (2)*
P	-0,3602 (4)	-0,2245 (3)	-0,1345 (3)	3,24 (9)*
O	-0,223 (1)	-0,1262 (8)	-0,0747 (8)	3,7 (2)
B(1)	-0,077 (2)	0,169 (2)	0,130 (2)	6,8 (6)
B(2)	0,094 (3)	-0,087 (2)	0,204 (2)	7,2 (6)
C(1)	-0,437 (1)	-0,234 (1)	-0,024 (1)	2,8 (3)
C(2)	-0,428 (2)	-0,135 (1)	0,066 (1)	4,6 (3)
C(3)	-0,495 (2)	-0,138 (2)	0,148 (2)	5,9 (4)
C(4)	-0,575 (2)	-0,244 (2)	0,137 (2)	6,3 (4)
C(5)	-0,587 (2)	-0,344 (2)	0,048 (2)	5,9 (4)
C(6)	-0,520 (2)	-0,342 (1)	-0,036 (1)	4,8 (4)
C(7)	-0,497 (1)	-0,191 (1)	-0,263 (1)	3,6 (3)
C(8)	-0,453 (2)	-0,161 (1)	-0,352 (1)	4,8 (4)
C(9)	-0,559 (2)	-0,136 (2)	-0,451 (2)	6,2 (4)
C(10)	-0,701 (2)	-0,140 (2)	-0,462 (2)	6,8 (5)
C(11)	-0,747 (2)	-0,169 (2)	-0,379 (2)	7,1 (5)
C(12)	-0,642 (2)	-0,195 (2)	-0,276 (2)	5,6 (4)
C(13)	-0,317 (1)	-0,368 (1)	-0,193 (1)	3,5 (3)
C(14)	-0,183 (2)	-0,397 (1)	-0,121 (1)	5,1 (4)
C(15)	-0,146 (2)	-0,505 (1)	-0,170 (2)	6,0 (4)
C(16)	-0,235 (2)	-0,579 (2)	-0,278 (2)	6,1 (4)
C(17)	-0,369 (2)	-0,557 (2)	-0,348 (2)	7,0 (5)
C(18)	-0,407 (2)	-0,446 (2)	-0,302 (2)	5,3 (4)
C(19)	0,182 (3)	0,336 (3)	0,499 (3)	14 (1)*
C(20)	0,176 (3)	0,238 (3)	0,535 (3)	13 (1)*
C(21)	0,166 (3)	0,239 (3)	0,638 (3)	14 (1)*
C(22)	0,157 (3)	0,340 (4)	0,712 (3)	17 (1)*
C(23)	0,157 (3)	0,439 (3)	0,673 (3)	13 (1)*
C(24)	0,168 (3)	0,433 (3)	0,572 (3)	13 (1)*

$$* B_{\text{eq}} = \frac{4}{3}[a^2\beta(1,1) + b^2\beta(2,2) + c^2\beta(3,3) + ab(\cos\gamma)\beta(1,2) + ac(\cos\beta)\beta(1,3) + bc(\cos\alpha)\beta(2,3)].$$

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) caractéristiques de l'environnement de l'uranium

U—O	2,275 (9)	O—U—B(1)	94,1 (6)
U—B(1)	2,55 (3)	O—U—B(2)	88,9 (6)
U—B(2)	2,75 (3)	B(1)—U—B(2)	87,3 (9)
		U—O—P	170,8 (7)

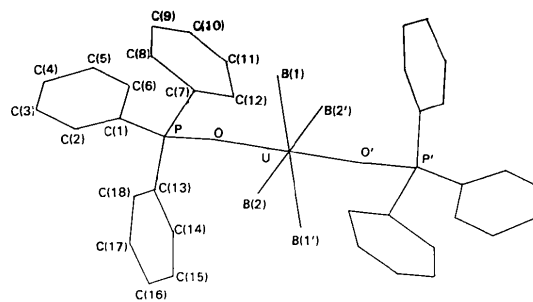


Fig. 1. Nomenclature des atomes.

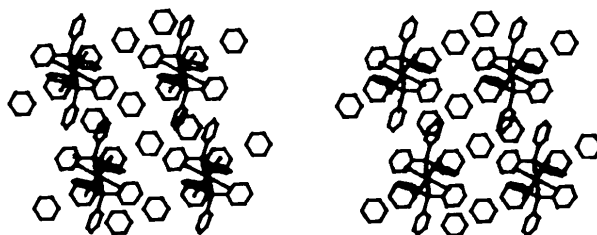


Fig. 2. Dessin ORTEPII (Johnson, 1976) de l'empilement moléculaire.

La localisation des atomes d'hydrogène par diffraction de neutrons pourrait confirmer ou infirmer ce type de liaison qui est connu pour d'autres métaux (Marks & Kolb, 1977). Les distances et angles de la molécule d'oxyde de phosphine se trouvent dans un intervalle convenable. L'angle U—O—P [170,8 (7)°] est légèrement plus proche de 180° que dans le tétrachlorobis-(oxyde de triphénylphosphine)uranium(IV) [165,1 (5)° (Bombieri, Brown & Graziani, 1975)] dans lequel le ligande phosphine est en position *cis*. Les atomes de carbone de la molécule de benzène ont été affectés d'une agitation thermique anisotrope qui traduit la rotation de la molécule dans son plan.

## Références

- BANKS, R. H., EDELSTEIN, N. M., SPENCER, B., TEMPLETON, D. H. & ZALKIN, A. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**(2), 620–623.
- BERNSTEIN, E. R., HAMILTON, W. C., KEIDERLING, T. A., LA PLACA, S. J., LIPPARD, S. J. & MAYERLE, J. J. (1972). *Inorg. Chem.* **11**(12), 3009–3016.
- BERNSTEIN, E. R., KEIDERLING, T. A., LIPPARD, S. J. & MAYERLE, J. J. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* **94**(7), 2552–2553.
- BIRD, P. H. & CHURCHILL, M. R. (1967). *Chem. Commun.* p. 403.
- BOMBIERI, G., BROWN, D. & GRAZIANI, R. (1975). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1873–1876.
- BROACH, R. W., CHUANG, I. S., MARKS, T. J. & WILLIAMS, J. M. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 1081–1084.
- EDELSTEIN, N. (1981). *Inorg. Chem.* **20**, 297–299.
- FISCHER, R. D. & LIXING-FU (1984). Communication privée.
- FRENZ, B. A. (1983). *Structure Determination Package*. College Station, Texas 77840, E.U. et Enraf-Nonius, Delft, Hollande.

*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, Tableaux 2.2B et 2.3.1. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)  
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 MARKS, T. J. & KOLB, J. R. (1977). *Chem. Rev.* **77**(2), 263–293.

RIETZ, R. R., EDELSTEIN, N. M., RUBEN, H. W., TEMPLETON, D. H. & ZALKIN, A. (1978). *Inorg. Chem.* **17**(3), 658–660.  
 RIETZ, R. R., ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H., EDELSTEIN, N. M. & TEMPLETON, L. K. (1978). *Inorg. Chem.* **17**(3), 653–658.  
 ZALKIN, A., RIETZ, R. R., TEMPLETON, D. H. & EDELSTEIN, N. M. (1978). *Inorg. Chem.* **17**(3), 661–663.

*Acta Cryst.* (1985). **C41**, 1726–1728

## Structure of Aquaoxo(*N*-salicylidene-L-alaninato)vanadium(IV)

BY REIJO HÄMÄLÄINEN AND URHO TURPEINEN

*Division of Inorganic Chemistry, University of Helsinki, SF-00100 Helsinki 10, Finland*

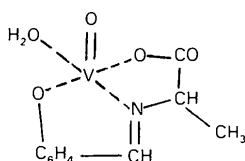
AND MARKKU AHLGRÉN

*Department of Chemistry, University of Joensuu, SF-80101 Joensuu, Finland*

(Received 29 March 1985; accepted 13 August 1985)

**Abstract.** [V(C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>)O(H<sub>2</sub>O)],  $M_r = 276.14$ , monoclinic,  $P2_1$ ,  $a = 8.514$  (3),  $b = 7.394$  (2),  $c = 9.210$  (3) Å,  $\beta = 101.85$  (3)°,  $V = 567.4$  (3) Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_m = 1.61$  (floatation),  $D_x = 1.616$  (4) Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.94$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 282$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.030$  for 1217 reflections. A tridentate Schiff-base ligand forms, together with one water molecule and the O atom of the vanadyl ion, square-pyramidal coordination geometry around the V<sup>IV</sup> atom. The shortest hydrogen-bonding interactions, 2.714 (4) and 2.720 (5) Å, are formed between the carboxylate O atom and the coordinated water molecules of the neighbouring complex units.

**Introduction.** The Schiff bases have been found to yield numerous stable complexes with the oxovanadium(IV) ion, where the V atom has square- or tetragonal-pyramidal stereochemistry. Occasionally a weaker donor group may coordinate in the sixth position to form distorted octahedral structures. We have prepared a tridentate ligand from an amino acid and salicylaldehyde and allowed it to react with the oxovanadium(IV) ion. The analysis of the resulting crystals continues our structural studies of transition-metal Schiff-base complexes.



**Experimental.** 0.04 mol of L-alanine (E. Merck AG) and 0.04 mol of salicylaldehyde in aqueous ethanol

solution were refluxed on a waterbath for about 0.5 h. To this Schiff-base solution 0.04 mol of VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O in aqueous solution was added gradually with stirring. At the end of the synthesis, dilute sodium hydroxide was added dropwise until the solution was nearly neutral and clear and dark greenish. On standing at 298 K for a few days the filtrate yielded plate-like crystals, which were filtered, washed with ethanol and dried in air (Mukherjee & Ray, 1955).

Cell parameters calculated by least-squares method from 16 reflections in the range  $12 < 2\theta < 20^\circ$ . 1490 unique reflections with  $5.0 < 2\theta < 55.0^\circ$ ;  $h, k, \pm l$  set with maximum values 11, 9, 11 respectively. 1217 observed unique reflections with  $|F_o| \geq 6\sigma(|F_o|)$ .  $(\sin\theta)/\lambda \leq 0.65$  Å<sup>-1</sup>,  $\omega$ -scan technique, Nicolet P3 diffractometer, graphite-monochromatized Mo  $K\alpha$  radiation. Two standard reflections after every 58 intensities showed no systematic variation. Measuring speed 2.0 to 20.0° min<sup>-1</sup>. Data corrected for Lp effects and an empirical absorption correction based on the  $\varphi$ -scan method was applied (min. 0.726, max. 1.00). Main part of the structure solved with *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980); remaining C atoms located with Fourier methods of the *XRAY76* program system (Stewart, Machin, Dickinson, Ammon, Heck & Flack, 1976). Overall structure refined anisotropically to  $R = 0.041$  by least-squares technique minimizing  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  with  $w = 1/(60.0 + |F_o| + 0.01|F_o|^2)$ . H atoms located on  $\Delta\rho$  map and partly in calculated positions and refined isotropically, together with anisotropic refinement of the nonhydrogen atoms, to final  $R = 0.030$ ,  $wR = 0.030$  and  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.66$ . Final difference map showed peaks between  $-0.5$  and  $0.4$  e Å<sup>-3</sup>. No correction for secondary extinction.