

amorphous to X-rays. For the final material, empirical formula  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , the entire diffraction pattern could be interpreted in terms of diffraction from cubic  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (ASTM 26-509) plus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (minor component). The  $\text{CuO}$  needed to complement the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  could not be identified in the X-ray powder diffraction pattern.

We gratefully acknowledge the support of the Swiss National Science Foundation Grant No. 2.023-0.83. We are indebted to Dr Gary C. DeFotis (College of William and Mary, Williamsburg, VA 23185) for the magnetic-susceptibility data.

#### References

- BLUM, D. & GUITEL, J. C. (1980). *Acta Cryst.* B36, 667-669.  
 BRANDON, J. K. & BROWN, L. D. (1968). *Can. J. Chem.* 46, 933-941.  
*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.  
 LENHART, P. G. (1975). *J. Appl. Cryst.* 8, 568-570.  
 PARRAVANO, N. & PASTA, A. (1907). *Gazz. Chim. Ital.* 37, 256-258.  
 UGGLA, R., VISTI, J., KLINGA, M. & NÄSÄKKÄLÄ, M. (1970). *Suomen Kemistil. B.* 43, 488-491.  
 WATERS, J. M. & IBERS, J. A. (1977). *Inorg. Chem.* 16, 3273-3277.

*Acta Cryst.* (1986). C42, 987-989

## Etude Structurale de l'(Hexaméthylphosphoramid)dioxobis(trifluoro-1 phényl-4 butanedionato-2,4)uranium(VI)

PAR P. CHARPIN, M. LANCE, M. NIERLICH ET D. VIGNER

IRDI/DESICP/DPC-SCM, CEA-CEN/Saclay, 91191 Gif sur Yvette CEDEX, France

(Reçu le 4 novembre 1985, accepté le 11 mars 1986)

**Abstract.**  $[\text{UO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{F}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})]$ ,  $M_r = 879.53$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 9.330$  (3),  $b = 29.332$  (10),  $c = 12.125$  (2) Å,  $\beta = 99.76$  (2)°,  $V = 3270$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.786$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Mo K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 4.830$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1696$ ,  $T = 295$  K,  $R = 0.047$  for 2700 independent reflections. The molecular structure consists of a linear  $\text{UO}_2^{2+}$  ion [U—O 1.760 (12), 1.778 (13) Å; O—U—O 177.4 (6)°] surrounded in its equatorial plane by five oxygen atoms from two bidentate  $\beta$  diketones [U—O 2.396 (11), 2.362 (13), 2.403 (14), 2.384 (12) Å] and one monodentate oxophosphine ligand [U—O 2.309 (13) Å].

**Introduction.** Les structures d'un bon nombre de complexes de  $\beta$  dicétones et d'uranyle sont connues, un troisième ligande donneur d'oxygène ou d'azote venant compléter la coordinence cinq de l'uranyle. Ces structures permettent de déterminer l'influence de la nature et de l'encombrement stérique du troisième ligande sur la déformation du pentagone autour de l'uranyle, ainsi que sur la linéarité de l'ion  $\text{UO}_2$ . En effet, l'adduit peut être une molécule simple comme  $\text{H}_2\text{O}$  (Frasson, Bombieri & Panattoni, 1966) et  $\text{NO}_3$  (Graziani, Marangoni, Paolucci & Forsellini, 1978), un amide, par exemple le diméthylformamide (Charpin, Lance, Nierlich & Vigner, 1985), une molécule cyclique comme la pyridine (Alcock, Flanders & Brown, 1984),

une cétoamine présentant des liaisons hydrogène intramoléculaires (Rodgers, Nassimbeni, Pauptit, Orpen & Haigh, 1977). Nous décrivons la structure d'un complexe d'uranyle avec la  $\beta$  dicétone substituée dite tfba (trifluorobenzoylacéto) et l'hexaméthylphosphoramid (hmpa).

**Partie expérimentale.** Cristal de couleur jaune et de dimensions  $400 \times 300 \times 200$   $\mu\text{m}$ ; diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4; monochromateur de graphite; paramètres de maille affinés à partir de 25 réflexions indépendantes; correction d'absorption empirique selon Walker & Stuart (1983);  $-12 < h < 12$ ,  $0 < k < 34$ ,  $0 < l < 14$ ;  $2^\circ < \theta < 25^\circ$ ; trois réflexions de contrôle d'intensité mesurées toutes les heures avec une perte moyenne de 1% en 52 h; intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; 6009 réflexions mesurées dont 2700 indépendantes avec  $I > 3\sigma(I)$ ; structure résolue par la méthode de l'atome lourd; affinements basés sur  $F$  en utilisant une matrice totale; facteurs de diffusion des atomes neutres des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de  $f'$  et  $f''$  ( $f'_U = -10,673$ ,  $f''_U = 9,654$ ); agitation thermique anisotrope pour U, F, P et O; atomes d'H introduits en position calculée ( $\text{C—H} = 0,95$  Å,  $B = 5$  Å<sup>2</sup>) non affinés mais contraints de suivre leurs atomes de carbone;  $R_F = 0,047$ ;  $wR$

= 0,058 ( $w = 1$ );  $S = 5,95$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,07$ ; dans la dernière carte de Fourier  $\Delta\rho < 1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ; pas de correction pour l'extinction secondaire; programmes *SDP* Enraf-Nonius (Frenz, 1983).\*

**Discussion.** L'examen du Tableau 1, dans lequel sont donnés les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique et leurs écarts types montre que les paramètres thermiques ( $B$  équivalent) des atomes de fluor ont des valeurs élevées: celles-ci se retrouvent dans un grand nombre de molécules comportant des groupements CF<sub>3</sub> [par exemple pour les F de UO<sub>2</sub>(tfaa)<sub>2</sub>thf

\* Les listes des facteurs de structure calculés et observés, des paramètres thermiques anisotropes et des distances des atomes aux plans moyens ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42902: 18 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.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

	$x$	$y$	$z$	$B(\text{\AA}^2)$
U	-0,21656 (8)	0,36534 (2)	0,20062 (5)	3,22 (1)*
O(1)	-0,307 (1)	0,4179 (4)	0,174 (1)	4,8 (3)*
O(2)	-0,118 (1)	0,3136 (4)	0,230 (1)	5,2 (3)*
O(3A)	-0,091 (1)	0,3953 (4)	0,3740 (9)	3,9 (3)*
O(4A)	-0,353 (1)	0,3528 (4)	0,3448 (9)	4,8 (3)*
C(1A)	-0,126 (2)	0,4091 (6)	0,464 (1)	3,8 (4)
C(2A)	-0,016 (2)	0,4357 (6)	0,542 (1)	3,0 (3)
C(3A)	0,129 (2)	0,4315 (7)	0,533 (2)	5,0 (5)
C(4A)	0,238 (3)	0,4549 (8)	0,605 (2)	6,6 (6)
C(5A)	0,199 (2)	0,4846 (8)	0,680 (2)	5,7 (5)
C(6A)	0,059 (2)	0,4895 (7)	0,688 (2)	4,9 (5)
C(7A)	-0,046 (2)	0,4656 (7)	0,622 (2)	4,6 (4)
C(8A)	-0,263 (2)	0,4004 (7)	0,494 (2)	4,5 (4)
C(9A)	-0,361 (2)	0,3710 (6)	0,439 (1)	3,2 (3)
C(10A)	-0,490 (2)	0,3583 (7)	0,487 (2)	4,8 (4)
F(1A)	-0,611 (1)	0,3718 (6)	0,421 (1)	8,6 (4)*
F(2A)	-0,498 (1)	0,3783 (6)	0,584 (1)	9,4 (5)*
F(3A)	-0,502 (2)	0,3152 (5)	0,499 (1)	11,0 (1)*
O(3B)	0,002 (1)	0,4021 (5)	0,1663 (9)	5,2 (3)*
O(4B)	-0,194 (2)	0,3583 (5)	0,0085 (9)	6,1 (3)*
C(1B)	0,050 (2)	0,4191 (6)	0,085 (1)	3,5 (4)
C(2B)	0,178 (2)	0,4497 (6)	0,111 (1)	3,7 (4)
C(3B)	0,258 (2)	0,4491 (8)	0,217 (2)	5,8 (5)
C(4B)	0,374 (3)	0,4786 (9)	0,245 (2)	7,3 (7)
C(5B)	0,408 (3)	0,5088 (8)	0,168 (2)	6,2 (6)
C(6B)	0,331 (3)	0,5097 (8)	0,063 (2)	6,5 (6)
C(7B)	0,212 (2)	0,4807 (7)	0,034 (2)	5,1 (5)
C(8B)	-0,001 (2)	0,4057 (7)	-0,024 (2)	4,2 (4)
C(9B)	-0,114 (2)	0,3762 (6)	-0,052 (2)	4,2 (4)
C(10B)	-0,151 (3)	0,362 (1)	-0,176 (2)	7,3 (6)
F(1B)	-0,057 (2)	0,3709 (6)	-0,2378 (9)	10,1 (4)*
F(2B)	-0,274 (2)	0,378 (1)	-0,221 (1)	19 (1)*
F(3B)	-0,158 (3)	0,3188 (7)	-0,182 (1)	18,2 (8)*
O(5)	-0,422 (1)	0,3276 (5)	0,114 (1)	5,0 (3)*
P	-0,5331 (6)	0,3001 (2)	0,0392 (5)	4,5 (1)
N(1)	-0,681 (2)	0,2962 (7)	0,093 (2)	6,2 (4)
N(2)	-0,479 (2)	0,2492 (7)	0,015 (2)	5,8 (4)
N(3)	-0,569 (2)	0,3249 (7)	-0,081 (2)	6,1 (4)
C(11)	-0,687 (4)	0,300 (1)	0,207 (3)	10,7 (9)
C(12)	-0,820 (5)	0,288 (2)	0,028 (4)	15 (1)
C(21)	-0,530 (4)	0,208 (1)	0,053 (3)	11 (1)
C(22)	-0,341 (4)	0,244 (1)	-0,020 (3)	11 (1)
C(31)	-0,588 (3)	0,374 (1)	-0,090 (2)	8,4 (7)
C(32)	-0,614 (4)	0,301 (1)	-0,187 (3)	12 (1)

\*  $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \beta_{ij} a_i a_j$ .

(Kramer, Dines, Hall, Kaldor, Jacobson & Scanlon, 1980), UO<sub>2</sub>(tfaa)<sub>2</sub>[PO(OMe)<sub>3</sub>] (Levy & Waugh, 1977) et UO<sub>2</sub>(hfaa)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> (Johnson, Taylor & Waugh, 1979)] et traduisent la rotation des fluors autour de l'axe C—C. Pour en rendre compte les atomes de fluor ont été affinés avec des facteurs d'agitation thermiques anisotropes.

La Fig. 1 donne le tracé ORTEP de la molécule de base, UO<sub>2</sub>(tfba)<sub>2</sub>hmpa.

**Environnement de l'uranium.** Les caractéristiques générales de la bipyramide pentagonale (Tableau 2) sont celles attendues. L'angle O(1)—U—O(2) [177,4 (6)°] est quasi linéaire et les distances U—O de 1,76 (1) et 1,78 (2) Å ont les valeurs habituelles. Les oxygènes du plan équatorial appartenant aux deux  $\beta$  dicétones et à un hmpa, forment un pentagone avec des distances U—O de valeur moyenne 2,39 (2) Å pour les O des  $\beta$  dicétones, et de 2,31 (1) Å pour l'O du ligande monodenté. Les angles O—U—O ont pour valeur moyenne la valeur idéale de 72,0 (5)° pour un pentagone régulier: aucun atome ne dévie de plus de 0,04 (1) Å du plan moyen. L'uranyle est perpendiculaire au pentagone.

**Les ligandes trifluorobenzoylacétone (tfba).** Les distances sont données dans le Tableau 2. Les molécules de tfba sont planes. Les écarts des distances des atomes aux plans moyens n'excèdent pas 0,05 (2) Å. L'uranium se situe à 0,63 Å au dessus du plan de la  $\beta$  dicétone A et à 0,40 Å au dessus du plan de la  $\beta$  dicétone B: les angles entre le plan moyen du pentagone et les plans moyens des  $\beta$  dicétones sont respectivement de 19° et 13° pour les molécules A et B. De plus, les 2  $\beta$

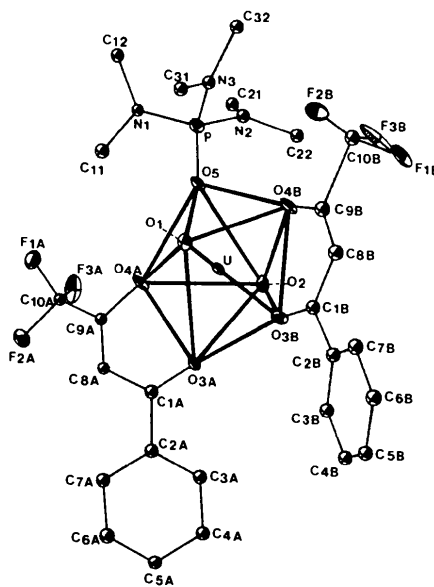


Fig. 1. Tracé ORTEPII (Johnson, 1976) de la molécule UO<sub>2</sub>(tfba)<sub>2</sub>hmpa.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å), angles de liaison (°) et écarts-type

(1) Environnement de l'uranium			
U—O(1)	1,760 (12)	O(1)—U—O(2)	177,4 (6)
U—O(2)	1,778 (13)	O(5)—U—O(4B)	73,8 (5)
U—O(5)	2,309 (13)	O(3B)—U—O(4B)	69,5 (4)
U—O(3A)	2,396 (11)	O(3B)—U—O(3A)	71,5 (4)
U—O(4A)	2,362 (13)	O(3A)—U—O(4A)	69,8 (4)
U—O(3B)	2,403 (14)	O(4A)—U—O(5)	75,4 (4)
U—O(4B)	2,384 (12)		
(2) $\beta$ -Dicétones			
	<i>A</i>	<i>B</i>	
O(4)—C(9)	1,27 (2)	1,25 (2)	
C(9)—C(8)	1,35 (3)	1,36 (3)	
C(8)—C(1)	1,42 (3)	1,38 (3)	
C(1)—O(3)	1,25 (2)	1,25 (2)	
C(9)—C(10)	1,47 (3)	1,54 (3)	
C(10)—F(1)	1,33 (2)	1,27 (3)	
C(10)—F(2)	1,32 (3)	1,26 (3)	
C(10)—F(3)	1,28 (3)	1,28 (4)	
C(1)—C(2)	1,49 (2)	1,48 (3)	
$\langle C-C \rangle^{\text{phényl}}$	1,37 (3)	1,37 (3)	
O(4)—C(9)—C(8)	125 (2)	129 (2)	
C(9)—C(8)—C(1)	124 (2)	123 (2)	
C(8)—C(1)—O(3)	123 (2)	122 (2)	
$\langle C-C-C \rangle^{\text{phényl}}$	120 (2)	120 (2)	
$\langle F-C(10)-F \rangle$	106 (2)	106 (2)	
(3) hmpa			
P—O(5)	1,492 (13)	O(5)—P—N(1)	109,8 (9)
P—N(1)	1,63 (2)	O(5)—P—N(2)	113,7 (9)
P—N(2)	1,62 (2)	O(5)—P—N(3)	108,9 (9)
P—N(3)	1,61 (2)	P—N(1)—C(11)	125 (2)
N(1)—C(11)	1,39 (4)	P—N(1)—C(12)	12 (2)
N(1)—C(12)	1,42 (4)	P—N(2)—C(21)	127 (2)
N(2)—C(21)	1,40 (4)	P—N(2)—C(22)	118 (2)
N(2)—C(22)	1,43 (4)	P—N(3)—C(31)	121 (2)
N(3)—C(31)	1,47 (4)	P—N(3)—C(32)	113 (2)
N(3)—C(32)	1,47 (4)		

dicétones se placent de manière à ce que les phényles se trouvent voisins. L'angle entre les plans des deux phényles *A* et *B* est de 106°.

Les groupements CF<sub>3</sub>. Les fluors des groupements CF<sub>3</sub> sont difficiles à localiser avec précision étant donné leurs très grandes amplitudes de vibration. Les valeurs moyennes des distances C—F de 1,31 (3) Å pour la molécule *B* sont cependant raisonnables et en bon accord avec celles trouvées dans la littérature.

*Acta Cryst.* (1986). C42, 989–991

## Bis(2-éthylaminopyridine 1-oxido)copper(II)

BY PEKKA KNUUTILA AND HILKKA KNUUTILA

*Department of Chemistry, University of Jyväskylä, SF-40100 Jyväskylä, Finland*

(Received 28 October 1985; accepted 21 February 1986)

**Abstract.** [Cu(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], *M<sub>r</sub>* = 337.9, orthorhombic, *Pbca*, *a* = 9.077 (3), *b* = 15.372 (7), *c* = 10.827 (4) Å, *V* = 1511 (1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *D<sub>x</sub>* = 1.49 g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu = 15.1$  cm<sup>-1</sup>,

Le ligande hexaméthylphosphoramide. L'atome de phosphore se situe pratiquement dans le plan moyen du pentagone [distance du phosphore au plan moyen 0,125 (5) Å]. L'angle U—O(5)—P vaut 166 (2)°, beaucoup plus éloigné de la linéarité que dans UO<sub>2</sub>·(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(hmpa)<sub>2</sub> (Charpin, Lance, Soulié & Vigner, 1985) dans lequel l'angle U—O—P est de 174 (2)°. Cet angle qui correspond à une rotation du phosphore vers O(4B) pourrait s'expliquer par l'encombrement stérique des autres ligandes.

Nous remercions le Dr J. Paris qui a préparé et recristallisé le composé étudié.

### Références

- ALCOCK, N. W., FLANDERS, D. J. & BROWN, D. (1984). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 679–681.
- CHARPIN, P., LANCE, M., NIERLICH, M. & VIGNER, D. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1615–1616.
- CHARPIN, P., LANCE, M., SOULIÉ, E. & VIGNER, D. (1985). *Acta Cryst.* C41, 884–886.
- FRASSON, E., BOMBIERI, G. & PANATTONI, C. (1966). *Coord. Chem. Rev.* pp. 145–150.
- FRENZ, B. A. (1983). *Enraf-Nonius Structure Determination Package*. Enraf-Nonius, Delft.
- GRAZIANI, R., MARANGONI, G., PAOLUCCI, G. & FORSELLINI, E. (1978). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 818–821.
- 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). *ORTEP*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- JOHNSON, D. A., TAYLOR, J. C. & WAUGH, A. B. (1979). *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 827–831.
- KRAMER, G. M., DINES, M. B., HALL, R. B., KALDOR, A., JACOBSON, A. J. & SCANLON, J. C. (1980). *Inorg. Chem.* 19, 1340–1347.
- LEVY, J. H. & WAUGH, A. B. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1628–1630.
- RODGERS, A. L., NASSIMBENI, L. R., PAUPTIT, R. A., ORPEN, G. & HAIGH, J. M. (1977). *Acta Cryst.* B33, 3110–3113.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 158–166.