

disparate Ru—Ru distances. This has been further explained (Bruce *et al.*, 1987) in terms of a 'semi-bridging' carbonyl that leads to a weak Ru—CO interaction and which contributes to the minor asymmetry observed in the Ru—Ru bonds. For compounds (1) and (2) there is an asymmetrical arrangement of the three CO ligands on the central Ru atom, Ru(2) in Fig. 1, relative to the other two Ru atoms and the 'semi-bridging' carbonyl thereby invoked corresponds to one of these three CO ligands. In these compounds the phenyl rings lie essentially perpendicularly to the plane of the three metal atoms and almost parallel to one another and the bond equivalent to Ru(1)—Ru(2). In the present compound the phenyl rings are significantly non-parallel, and the fluorinated ring is twisted (presumably because of steric factors) almost perpendicularly to the Ru(1)—Ru(3) direction; the dihedral angle between the two phenyl ring planes is $36.8(1)^\circ$. In turn this disposition of the ligands causes the arrangement of the CO groups on the central Ru atom to be far more symmetric with respect to the remaining Ru atoms; the Ru—C—O ligands are also more linear with the smallest angle being $176.2(5)^\circ$. These alterations of the relative orientations of the

ligands are consistent with the symmetry observed in the Ru—Ru bond lengths.

The authors wish to thank the referees for their helpful suggestions and comments and also Universiti Sains Malaysia for a short-term grant for this project.

References

- BRUCE, M. I., HUMPHREY, M. G., OMAR BIN SHAWKATALY, SNOW, M. R. & TEKINK, E. R. T. (1987). *J. Organomet. Chem.* **336**, 199–219.
- CLEGG, W., SHELDRIK, G. M., STALKE, D., BHADURI, S. & GOPALKRISHNAN, K. S. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 927–929.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- ROBERTS, P. & SHELDRIK, G. M. (1975). *XANADU*. Program for torsion angle, mean plane and libration correction calculations. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England.
- SHELDRIK, G. M. (1986). *SHELXS86*. Program for crystal structure determination. Univ. of Göttingen, Federal Republic of Germany.
- UGOZZOLI, G. (1987). *Comput. Chem.* **2**, 109–120.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1419–1422

Structure du Bis(2-propanol)-bis- μ -(2-propanolato)-hexakis(2-propanolato)-dicérium(IV)

PAR PAUL TOLEDANO,* FRANÇOIS RIBOT ET CLÉMENT SANCHEZ

Laboratoire de Spectrochimie du Solide, Université P. et M. Curie, 4 Place Jussieu, Tour 54, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 18 août 1989, accepté le 9 novembre 1989)

Abstract. $[\text{Ce}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_8(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})_2]$, $M_r = 873.1$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 10.001(2)$, $b = 11.032(2)$, $c = 12.154(4)$ Å, $\alpha = 67.99(2)^\circ$, $\beta = 69.03(2)^\circ$, $\gamma = 71.79(1)^\circ$, $V = 1136(1)$ Å³, $Z = 1$, $D_x = 1.28$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 2.01$ mm⁻¹, $F(000) = 450$, $T = 293$ K, final $R = 0.046$ for 2239 unique observed reflections with $I \geq 3\sigma(I)$. The structure contains one discrete dimeric molecule. Each Ce atom is octahedrally coordinated by one isopropyl alcohol and five isopropoxy groups, two of which are bridging between the Ce atoms. The following mean distances have been obtained: Ce—Ce = 3.743, four Ce—O = 2.32 and two Ce—O =

2.04 Å. The two latter distances correspond to in-plane terminal isopropoxy groups.

Introduction. Les alcoxydes métalliques $M(\text{OR})_n$ ($M = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Y}, \dots$) ($\text{OR} = \text{OEt}, \text{OPr}^i, \text{OPr}^t, \dots$) sont des précurseurs très utilisés dans la chimie du procédé sol-gel (Klein, 1988). Ce procédé met en jeu des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la formation d'un réseau d'oxyde macromoléculaire. Selon la taille et la concentration des macromolécules, des sols ou des gels peuvent être obtenus.

Le séchage et la calcination de ces solutions colloïdales permet d'obtenir des céramiques de haute pureté sous des formes très diverses (films, fibres,

* L'auteur auquel toute correspondance doit être adressée.

poudres, verres). Cependant les propriétés de la céramique obtenue dépendent étroitement du processus chimique intervenant dans le procédé sol-gel (Livage, Henry & Sanchez, 1988).

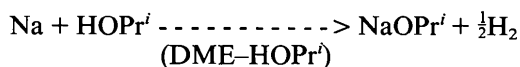
Pour cela une caractérisation poussée de toutes les étapes de synthèse du précurseur (alcoxyde métallique) au matériau est nécessaire. Cependant, un survol des données bibliographiques met en évidence que bien que les alcoxydes métalliques soient connus depuis longtemps, très peu de structures ont été résolues (Bradley, Mehrotra & Gaur, 1978; Hubert-Pfalzgraf, 1987; Chilsholm & Rothwell, 1987).

Ceci est dû, en partie, au fait que de nombreux alcoxydes sont des liquides. D'autre part même ceux donnant lieu à des produits cristallisés ne présentent pas toujours des structures solvables par diffraction des RX. Les cristaux sont peu stables et il faut souvent faire appel à des techniques du type de l'absorption des RX (Babonneau, Doeuff, Leauistic, Sanchez, Cartier & Verdaguer, 1988).

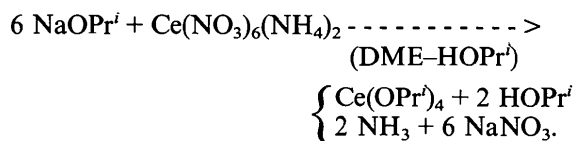
Le présent travail présente la structure cristallographique du propanolate-2 de cérium(IV). A notre connaissance c'est la première fois que la structure d'un alcoxyde de lanthanide est résolue. On peut cependant noter la résolution récente de celle du propanolate-2 d'yttrium (Poncellet, Sartain, Hubert-Pfalzgraf, Folting & Caulton, 1989), lequel est souvent associé à la famille des lanthanides trivalents.

Partie expérimentale. L'isopropoxyde de cérium(IV) utilisé a été synthétisé selon le mode opératoire mis au point par Gradef, Schreiber & Mauermann (1986). Il est obtenu en deux étapes:

—synthèse du propanolate-2 de sodium (DME = diméthoxy-1,2 éthane):



—synthèse du propanolate-2 de cérium(IV):



L'ammoniac formé est éliminé par dégazage et le nitrate de sodium par filtration. Le propanolate-2 de cérium est séché sous vide à 323 K, puis remis en solution dans le propanol-2 anhydre.

Il se forme alors des cristaux translucides, de couleur jaune, très sensibles à l'humidité ambiante, qui s'hydrolysent immédiatement à l'air en donnant naissance à un produit opaque et amorphe. Même en atmosphère sèche ces cristaux ne peuvent être isolés car ils sont également très sensibles à l'évaporation du propanol-2 et ne peuvent être conservés qu'en

présence de solution mère. Cela confirme l'hypothèse de Bradley & Holloway (1962) sur la présence de molécules d'alcool solvatantes au sein du motif cristallographique de base. La très forte sensibilité de ces cristaux rend leur maniement délicat. Cependant en travaillant rapidement, après avoir recouvert les cristaux d'huile de vaseline, nous avons pu en isoler en tubes capillaires scellés.

Le cristal étudié a la forme d'un parallélépipède de dimensions suivant les axes 0,2 × 0,4 × 0,5 mm (volume = 0,04 mm³). Diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, monochromateur de graphite, radiation Mo K α , balayage ω -2 θ ; $\Delta\omega$ = 1,10 + 0,34tg(θ)°; vitesse de balayage variable de 1,6 à 5,5° min⁻¹ en ω en fonction de l'intensité du pic de diffraction.

Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions (14 < θ < 15°). L'absorption a été corrigée en utilisant la méthode empirique de North, Phillips & Mathews (1968); les facteurs de correction varient de 1 à 1,17. Limites de l'enregistrement: (sin θ)/ λ ≤ 0,60 Å⁻¹; -11 ≤ h ≤ 11; -13 ≤ k ≤ 13; 0 ≤ l ≤ 14. Réflexions de référence 53 $\bar{1}$ et 965 mesurées toutes les heures et toutes les 100 réflexions sans variation d'intensité. 3969 réflexions mesurées dans l'intervalle 1,5 ≤ θ ≤ 25°. 2239 réflexions indépendantes retenues: $I \geq 3\sigma(I)$.

La structure a été résolue par les méthodes directes à l'aide du programme *MULTAN80* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1980). Affinements par moindres carrés en matrice totale à partir des valeurs de F grâce au programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976). Les facteurs de diffusion sont extraits des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées et introduites dans l'affinement. Au total 256 paramètres variables: facteur d'échelle, coordonnées atomiques, facteurs d'agitation thermique, isotropes pour l'hydrogène et

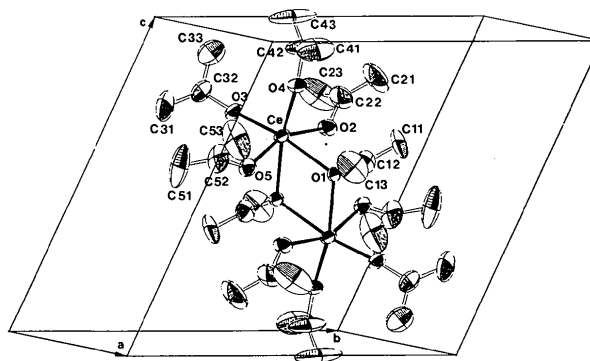


Fig. 1. Vue perspective de la maille de [Ce₂(OPrⁱ)₈(HOPrⁱ)₂]. Pour plus de clarté les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

anisotropes pour les autres atomes. Au dernier cycle $R = 0,046$; $wR = 0,046$; $S = 1,18$; $w = 1$; $(\Delta/\sigma)_{\text{moyen}} = 0,055$; $\Delta\rho = 0,6 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes

$$B_{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	$B_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Ce	0,4343 (1)	0,3835 (1)	0,6565 (1)	11,11 (6)
O(1)	0,5817 (6)	0,5384 (5)	0,5451 (5)	10,1 (5)
O(2)	0,2599 (8)	0,5794 (7)	0,6682 (6)	12,6 (6)
O(3)	0,2909 (8)	0,2599 (7)	0,7208 (6)	14,5 (7)
O(4)	0,4802 (9)	0,3407 (7)	0,8198 (6)	14,8 (4)
O(5)	0,6399 (8)	0,2436 (7)	0,5721 (6)	12,4 (6)
C(12)	0,669 (2)	0,581 (2)	0,590 (2)	23 (2)
C(22)	0,132 (2)	0,629 (2)	0,754 (2)	25 (2)
C(32)	0,187 (3)	0,172 (3)	0,779 (2)	34 (3)
C(42)	0,501 (3)	0,298 (3)	0,942 (2)	32 (3)
C(52)	0,726 (3)	0,108 (2)	0,608 (2)	27 (2)
C(11)	0,587 (3)	0,691 (2)	0,642 (2)	35 (3)
C(13)	0,811 (2)	0,493 (3)	0,586 (2)	38 (3)
C(21)	0,169 (3)	0,693 (3)	0,818 (3)	43 (4)
C(23)	0,005 (2)	0,603 (4)	0,754 (3)	51 (5)
C(31)	0,228 (4)	0,066 (3)	0,735 (3)	47 (5)
C(33)	0,132 (4)	0,173 (4)	0,903 (3)	57 (6)
C(41)	0,643 (3)	0,282 (3)	0,946 (2)	39 (4)
C(43)	0,374 (3)	0,277 (4)	1,030 (2)	45 (4)
C(51)	0,675 (4)	0,019 (2)	0,581 (4)	47 (5)
C(53)	0,824 (4)	0,098 (3)	0,674 (3)	51 (5)

Tableau 2. Distances (\AA) et angles ($^\circ$) interatomiques

Ce—Ce(i)	3,743 (2)	O(2)—O(3)	3,27 (1)
Ce—O(1)	2,310 (6)	O(2)—O(4)	3,29 (1)
Ce—O(2)	2,330 (7)	O(2)—O(5)	4,56 (1)
Ce—O(3)	2,037 (9)	O(2)—O(5')	2,864 (8)
Ce—O(4)	2,046 (9)	O(2)—O(1')	3,04 (1)
Ce—O(5)	2,314 (7)	O(3)—O(4)	3,05 (1)
Ce—O(1')	2,320 (6)	O(3)—O(5)	3,29 (1)
O(1)—O(2)	2,992 (9)	O(3)—O(1')	3,233 (8)
O(1)—O(3)	4,32 (1)	O(4)—O(5)	3,27 (1)
O(1)—O(4)	3,230 (8)	O(4)—O(1')	4,34 (1)
O(1)—O(5)	3,03 (1)	O(5)—O(1')	3,014 (9)
O(1)—O(1')	2,73 (2)		
Ce—O(1)—C(12)	127,1 (7)	Ce—O(4)—C(42)	173 (1)
Ce—O(2)—C(22)	140,0 (9)	Ce—O(5)—C(52)	140,0 (9)
Ce—O(3)—C(32)	174 (1)		

Code de symétrie: (i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

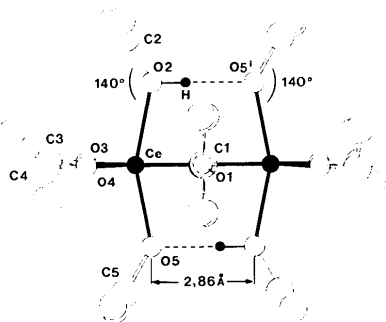


Fig. 2. Projection de la molécule montrant la disposition des O(2) et O(5) et la présence probable d'une liaison hydrogène.

La Fig. 1 montre une vue perspective de la maille. Elle a été tracée à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965).

Discussion. Le Tableau 1* rassemble les valeurs finales des coordonnées des atomes autres que les hydrogènes, avec leurs écarts types ainsi que les facteurs de température isotropes équivalents B_{eq} . Les principales distances interatomiques, calculées avec le programme ORFFE (Busing, Martin & Levy, 1964), sont reportées Tableau 2.*

La structure est constituée d'une seule molécule, isolée, par maille (Fig. 1). Cette molécule est un dimère de formule $[\text{Ce}_2(\text{OPr})_8(\text{HOPr})_2]$. Elle est bâtie autour de deux octaèdres CeO_6 liés par une arête.

On note deux types de distance Ce—O: Une distance courte de 2,04 Å pour les oxygènes O(3) et O(4) terminaux, qui sont situés dans le plan défini par les cériums et les oxygènes pontants O(1). Une distance longue comprise entre 2,31 et 2,33 Å pour les autres groupements.

La coordination six de chacun des deux cériums est assurée par trois isopropoxy terminaux, deux isopropoxy pontants et un propanol-2. La différence entre l'alcool isopropylique et les groupements isopropoxy n'étant que d'un proton, la position de l'alcool n'a pas pu être résolue par rayons X. La Fig. 2 représente la projection de la molécule sur le plan contenant les cériums et les oxygènes O(2) et O(5). On peut observer que les oxygènes O(2), O(5') et O(5), O(2'), placés de part et d'autre du plan Ce—O(1) pontants, se font face à une distance de 2,86 Å. De plus les angles Ce—O—C sont pour ces groupements de 140°, alors qu'ils sont de 174° pour O(3) et O(4). Ces observations, ainsi que les distances Ce—O, plus longues que pour les oxygènes 3 et 4, et du même ordre que celles des oxygènes pontants, laissent penser que les groupements alcool se situent en 2 ou en 5, et sont associés aux isopropoxy leur faisant face, par une liaison hydrogène.

Nous tenons à remercier, ici, la Société Rhône-Poulenc pour le soutien qu'elle a apporté à ce travail.

* Les listes des facteurs de structure, des facteurs d'agitation thermique anisotrope, les distances et angles interatomique et des paramètres des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 52785:14 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Références

- BABONNEAU, F., DOEUFF, S., LEAUSTIC, A., SANCHEZ, C., CARTIER, C. & VERDAGUER, M. (1988). *Inorg. Chem.* **27**, 3166–3172.
BRADLEY, D. C. & HOLLOWAY, H. (1962). *Can. J. Chem.* **40**, 1176–1182.

- BRADLEY, D. C., MEHROTRA, R. C. & GAUR, D. P. (1978). *Metal Alkoxides*. Londres: Academic Press.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Rapport ORNL-TM-306. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- CHILSHOLM, M. H. & ROTHWELL, I. P. (1987). *Comprehensive Coordination Chemistry*, édité par G. WILKINSON, Tome 2, pp. 335–364. New York: Pergamon Press.
- GRADEFF, P. S., SCHREIBER, F. G. & MAUERMANN, H. (1986). *J. Less-Common Met.* **126**, 335–338.
- HUBERT-PFALZGRAF, L. G. (1987). *Nouv. J. Chim.* **11**, 663–675.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, E.-U.
- KLEIN, L. C., (1988). Editeur. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*. Park Ridge, New Jersey, E.-U: Noyes Publications.
- LIVAGE, J., HENRY, M. & SANCHEZ, C. (1988). *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCO, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1980). *MULTAN80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et de Louvain, Belgique.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- PONCELET, O., SARTAIN, W. J., HUBERT-PFALZGRAF, L. G., FOLTING, K. & CAULTON, K. G. (1989). *Inorg. Chem.* **28**, 263–267.
- SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program for crystal structure determination. Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1990). **C46**, 1422–1424

Struktur des dimeren Diazenato-Hydrazido-Komplexes (μ -OCH₃)₂[Mo{NNC(O)SCH₃}{H₂NNC(O)SCH₃}(ON{C₂H₅})₂]₂

VON VOLKER SCHRENK UND RAINER MATTES

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Straße 8, 4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 11. Oktober 1989; angenommen am 30. November 1989)

Abstract. Di- μ -methoxo-bis{(diethylhydroxylaminato-*O,N*)[1-diazenyl-1-(methylthio)methanonato-*N*]}[1-hydrazono-1-(methylthio)methanolato-*O,N*]}molybdän(IV)}, [Mo₂(C₂H₃N₂OS)₂(C₄H₁₀NO)₂(C₂H₅N₂OS)₂(CH₃O)₂], *M_r* = 846,1, triclinic, *P*1̄, *a* = 8,599 (3), *b* = 9,772 (3), *c* = 11,550 (4) Å, α = 104,83 (3), β = 102,53 (3), γ = 110,74 (2)°, *V* = 825 Å³, *Z* = 1, *D_m* = 1,74, *D_x* = 1,70 g cm⁻³, Mo *K* α , λ = 0,71073 Å, μ = 0,104 cm⁻¹, *F*(000) = 432, *T* = 140 K, *R* = 0,021 for 3362 independent observed reflexions. In the centrosymmetrical dimer each Mo atom is coordinated by two bridging methoxy groups, a diazenato(1-), a hydrazido(1-) and a hydroxylaminato(1-) ligand. The latter two act as N, O chelates, thus forming five- and three-membered rings, respectively. The MoNN unit of the diazenato ligand is approximately linear with Mo—N and N—N distances of 1,747 (2) and 1,271 (3) Å.

Einleitung. Organoderivate des Hydrazins gehen mit Oxomolybdän(VI)-Verbindungen Reaktionen zu Diazenato- und Hydrazido-Komplexen ein (Mattes, Scholand, Mikloweit & Schrenk, 1987a; Kang, Liu, Shaikh, Nicholson & Zubieta, 1989; Fitzroy, Fallon & Murray, 1989). Wir haben die Reaktionen von S- und O-Alkyldithiocarbazaten mit Dioxomolybdän-komplexen [MoO₂(LL)₂] [LL = S₂CNR₂⁻, ONR₂⁻,

acetylaceton(acac)] ausführlich untersucht und dabei gemischte Diazenato-Hydrazido-Komplexe erhalten, bei denen der Hydrazido(1-)-Ligand 'end on', 'side on' oder als *N,O*-Chelat koordiniert ist (Mattes, Scholand, Mikloweit & Schrenk, 1987b,c). Die Titelverbindung, (μ -OCH₃)₂[Mo{NNC(O)SCH₃}{H₂NNC(O)SCH₃}{ON(C₂H₅)₂}]₂, di- μ -methoxo-bis{(diethylhydroxylamido-*O,N*)[1-hydrazono-1-(methylthio)methanolato-*O,N*]}[1-diazenyl-1-(methylthio)methanonato-*N*]molybdän}, entsteht bei der Umsetzung von [MoO₂(ON(C₂H₅)₂)₂] mit NH₂NHC(O)SCH₃ in Methanol. Die Kristallstrukturanalyse sollte Auskunft über die Bindungsweise des Hydrazido-Liganden geben. Über eine vorläufige, wenig genaue Strukturuntersuchung haben wir bereits kurz berichtet (Mattes, Scholand, Mikloweit & Schrenk, 1987a).

Experimentelles. Darstellung der Titelverbindung nach Mattes, Scholand, Mikloweit & Schrenk (1987c). Umkristallisation aus Methanol:Dichlormethan (3:1) bei 248 K. Dichte mit Schwebemethode, Kristallgröße 0,2 × 0,2 × 0,25 mm. Kristall in Lindemannkapillare; Syntex P2₁-Diffraktometer, Graphit-monochromator, Mo *K* α -Strahlung. Gitterkonstanten aus 15 Reflexen (20,7 < 2 θ < 32,1°); 3628 Reflexe gemessen (2 θ _{max} = 54°, 0 ≤ *h* ≤ 10, -12 ≤ *k* ≤ 11, -14 ≤ *l* ≤ 12) davon 3362 (93%) mit *I* ≥