

Structure Cristalline du Complexe Moléculaire $\text{HfT}_4\text{—DMF}$ (Tropolonate de Hafnium–*N,N*-Diméthyl-formamide)

PAR D. TRANQUI

CNRS Laboratoire des Rayons X, BP 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cédex, France

ET A. TISSIER, J. LAUGIER ET P. BOYER*

Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, 85 X, 38041 Grenoble Cédex, France

(Reçu le 15 juin 1976, accepté le 8 juillet 1976)

The crystal structure of the molecular complex $\text{HfT}_4\text{—DMF}$ (DMF is *N,N*-dimethylformamide, T is the bidentate $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$ tropolonato ion) has been determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. The crystal is triclinic, space group $P1$, with $a = 12.839$, $b = 10.706$, $c = 11.708$ Å, $\alpha = 67.32$, $\beta = 101.1$, $\gamma = 83.6^\circ$, $Z = 2$. The structure was solved by the heavy-atom method. 5046 reflexions with $F > 3\sigma(F)$ were retained for the structure determination. An anisotropic least-squares refinement was carried out to an R of 6%. The Hf atom is surrounded by the eight binding O atoms of the four tropolone ligands. The coordination polyhedron is a slightly distorted dodecahedron ($42m$). The geometrical parameters of the dodecahedron agree with theoretical values predicted by the 'hard-sphere' and the 'most favourable polyhedra' models. The ligand rings are planar and retain the aromatic character observed in pure tropolone. The DMF molecule is found to be planar and equidistant from two tropolone rings which belong to two different HfT_4 molecules. This configuration suggests the existence of an electrostatic interaction as a result of the high dipole moments of the DMF molecule and the tropolone rings.

Introduction

Parmi l'ensemble des données expérimentales permettant de déterminer la nature de l'interaction responsable de la formation des complexes moléculaires à l'état solide, les paramètres de la structure cristalline et de l'interaction hyperfine d'origine quadrupolaire jouent un rôle primordial (Hanna & Lippert, 1973). Dans le cadre d'une étude des complexes moléculaires formés à l'état solide entre le tropolonate de hafnium HfT_4 ($\text{T} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$) et diverses molécules neutres, nous avons été amenés à déterminer la structure du complexe $\text{HfT}_4\text{—DMF}$ (DMF = diméthyl-formamide). Parallèlement, des expériences effectuées à l'aide de la technique des corrélations angulaires $\gamma\text{—}\gamma$ perturbées (CAP) (qui apporte une information analogue à celle de la résonance quadrupolaire nucléaire) (Steffen & Frauenfelder, 1965) nous ont permis d'aborder ce problème à travers la détermination de l'interaction quadrupolaire entre le noyau de hafnium et son environnement (Boyer, Tissier & Vargas, 1972).

Préparation

La synthèse du $\text{HfT}_4\text{—DMF}$ a été réalisée selon la méthode proposée par Muetterties & Wright (1965): on

fait réagir, en présence de chloroforme, de la tropolone (HT) avec du tétrachlorure de hafnium. Pour éviter toute hydrolyse du sel de départ, la dissolution se fait dans une boîte à gants et en atmosphère absolument sèche. En fait, après la réaction on obtient le complexe $\text{HfT}_4\text{—CHCl}_3$. Après dissolution dans la diméthylformamide, l'évaporation du solvant conduit à l'obtention d'un précipité analysé comme étant le complexe moléculaire $\text{HfT}_4\text{—DMF}$. Pour obtenir des monocristaux, on dissout ce composé dans la diméthylformamide à 180°C . La solution est ensuite filtrée à chaud et déposée dans un cristalliseur plongeant dans un bain d'huile à grand inertie thermique et thermostaté à 185°C (les germes de cristallisation sont ainsi détruits), puis on arrête le chauffage du bain d'huile. En 15 h environ, la température tombe à 20°C . On obtient ainsi des monocristaux de $\text{HfT}_4\text{—DMF}$, presque toujours maclés. En raison de leur forme lamellaire, nous avons dû découper un spécimen cubique d'environ 0,1 mm d'arête, dans l'un de ces cristaux, pour effectuer l'analyse par rayons X.

Etude aux rayons X

Partie expérimentale

Les données cristallographiques du $\text{HfT}_4\text{—DMF}$ (Tableau 1) ont tout d'abord été déterminées par des

* Université Scientifique et Médicale, Grenoble, France.

méthodes photographiques. Elles ont été ensuite confirmées et précisées lors de l'orientation du cristal sur le diffractomètre à quatre cercles (Philips). On a enregistré 5119 réflexions indépendantes à partir d'un

échantillon de forme cubique. Ces intensités ont ensuite été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. En raison des dimensions de l'échantillon, on a négligé les corrections d'absorption. 73 réflexions, dont le facteur

Tableau 1. *Données cristallographiques*

Formule chimique: $\text{Hf}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4\text{-HCON}(\text{CH}_3)_2$
 Groupe spatial $P1$, $Z = 2$
 Dimensions de la maille:
 $a = 12,839 \pm 0,003$; $b = 10,706 \pm 0,004$; $c = 11,708 \pm 0,002 \text{ \AA}$
 $\alpha = 67,32 \pm 0,01$; $\beta = 101,10 \pm 0,01$; $\gamma = 83,60 \pm 0,01^\circ$
 Forme du cristal: cubique de côté $a = 0,1 \text{ mm}$

Tableau 2. *Données expérimentales*

Mesure par balayage de ω
 Vitesse de balayage: $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$
 Largeur de balayage: $A = 1,5^\circ$, $B = 0,1^\circ$ ($\Delta\omega = A + B \text{ tg } \theta$)
 Domaine angulaire exploré: $3^\circ < \theta < 30^\circ$
 Longueur d'onde utilisée: $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,7103 \text{ \AA}$
 Monochromateur à cristal de graphite

Tableau 3. *Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^3$)*

Les déviations quadratiques sont données entre parenthèses.

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hf	29223 (5)	24868 (6)	10239 (5)	30 (0)	35 (0)	27 (0)	-8 (0)	15 (0)	-13 (0)
O(A1)	39736 (63)	9530 (86)	28346 (72)	34 (4)	44 (5)	25 (4)	6 (3)	10 (3)	-11 (3)
O(A2)	44034 (59)	16303 (86)	6973 (73)	37 (4)	62 (5)	45 (4)	-11 (3)	23 (3)	-25 (4)
O(B1)	14085 (64)	39818 (93)	-111 (75)	39 (4)	61 (6)	41 (4)	0 (4)	16 (3)	-15 (4)
O(B2)	27719 (64)	33638 (87)	89529 (70)	46 (4)	53 (5)	38 (4)	0 (4)	17 (3)	-16 (4)
O(C1)	38533 (63)	40974 (84)	7962 (74)	55 (5)	63 (5)	49 (4)	-23 (4)	25 (4)	-31 (4)
O(C2)	26991 (60)	34577 (79)	23316 (69)	45 (4)	41 (4)	40 (4)	-21 (3)	26 (3)	-20 (3)
O(D1)	24875 (64)	8051 (83)	5244 (72)	53 (5)	52 (5)	39 (4)	-12 (4)	24 (4)	-6 (4)
O(D2)	17536 (64)	15583 (86)	20270 (77)	55 (5)	66 (5)	62 (5)	-28 (4)	32 (4)	-32 (4)
O(M)	88735 (223)	2293 (315)	42765 (269)	86 (18)	169 (25)	196 (23)	-13 (17)	30 (17)	-70 (20)
C(A1)	48822 (86)	2661 (127)	28782 (104)	34 (6)	45 (8)	26 (6)	-7 (5)	10 (5)	-13 (6)
C(A2)	44858 (110)	7812 (143)	59415 (111)	65 (9)	37 (9)	30 (6)	-9 (7)	14 (6)	-12 (6)
C(A3)	34298 (115)	16044 (147)	56516 (125)	63 (9)	49 (9)	52 (7)	4 (7)	12 (7)	-18 (7)
C(A4)	28555 (106)	17465 (153)	65097 (130)	55 (8)	68 (10)	82 (8)	-9 (7)	17 (7)	-43 (8)
C(A5)	31029 (97)	10431 (141)	78384 (110)	58 (7)	62 (9)	58 (6)	-18 (6)	25 (6)	-31 (6)
C(A6)	59933 (91)	105 (121)	13287 (110)	41 (6)	51 (7)	54 (6)	-8 (5)	21 (5)	-30 (6)
C(A7)	51211 (86)	6337 (122)	16153 (107)	29 (6)	42 (7)	43 (6)	-12 (5)	12 (5)	-23 (6)
C(B1)	11558 (101)	46375 (135)	87588 (103)	30 (7)	34 (8)	31 (5)	-15 (6)	19 (5)	-19 (5)
C(B2)	98508 (92)	44107 (140)	18439 (103)	30 (6)	71 (9)	40 (6)	-9 (6)	11 (5)	-12 (6)
C(B3)	2857 (105)	35474 (161)	31548 (126)	48 (7)	83 (11)	60 (8)	-2 (7)	10 (6)	-21 (7)
C(B4)	-1162 (118)	34530 (176)	42249 (129)	63 (9)	110 (12)	53 (8)	-3 (8)	13 (7)	-17 (8)
C(B5)	88972 (110)	41777 (161)	41781 (119)	52 (8)	70 (10)	27 (6)	3 (7)	5 (6)	-14 (7)
C(B6)	80969 (108)	51904 (145)	31619 (113)	55 (8)	60 (8)	40 (6)	-14 (7)	22 (6)	-13 (6)
C(B7)	19591 (94)	42998 (130)	81702 (106)	32 (6)	29 (7)	32 (6)	-5 (6)	10 (5)	-7 (5)
C(C1)	38787 (106)	48090 (133)	14612 (113)	70 (8)	52 (8)	50 (7)	-14 (6)	29 (6)	-22 (6)
C(C2)	54777 (105)	42062 (142)	86968 (121)	54 (7)	50 (8)	51 (7)	-19 (6)	12 (6)	-13 (6)
C(C3)	53131 (126)	33232 (160)	80764 (153)	88 (10)	71 (10)	88 (10)	-24 (8)	23 (9)	-47 (9)
C(C4)	57623 (144)	32225 (176)	71137 (152)	108 (12)	64 (11)	73 (10)	-31 (10)	34 (9)	-37 (9)
C(C5)	65018 (130)	39724 (164)	65553 (142)	103 (11)	75 (11)	84 (9)	-42 (9)	48 (8)	-49 (8)
C(C6)	30308 (114)	50319 (147)	32078 (122)	87 (9)	62 (9)	68 (7)	-26 (7)	34 (7)	-38 (7)
C(C7)	31818 (91)	44247 (122)	23637 (95)	54 (6)	41 (7)	38 (5)	-5 (5)	22 (5)	-12 (5)
C(D1)	18184 (101)	728 (151)	10170 (123)	45 (7)	61 (9)	44 (7)	-19 (6)	6 (6)	-24 (6)
C(D2)	83708 (127)	10433 (176)	92775 (165)	86 (10)	75 (11)	119 (12)	-25 (8)	19 (9)	-49 (10)
C(D3)	91216 (135)	19155 (170)	88832 (168)	95 (11)	73 (11)	95 (12)	-10 (9)	10 (10)	-9 (9)
C(D4)	97965 (123)	19039 (177)	81106 (148)	68 (9)	82 (12)	69 (9)	-31 (8)	17 (8)	-16 (8)
C(D5)	-406 (129)	10331 (180)	75319 (150)	85 (10)	109 (13)	68 (10)	-43 (9)	27 (9)	-22 (9)
C(D6)	5571 (103)	606 (144)	24874 (115)	66 (8)	91 (9)	59 (7)	-30 (7)	25 (6)	-11 (6)
C(D7)	13679 (90)	5544 (128)	18666 (100)	43 (6)	53 (8)	38 (5)	-23 (6)	14 (5)	-16 (5)
C(M)	80434 (316)	8980 (400)	43309 (328)	100 (25)	116 (29)	139 (25)	5 (22)	-43 (22)	-36 (24)
C(M1)	74256 (306)	23550 (293)	21164 (281)	391 (39)	189 (23)	140 (22)	-191 (25)	6 (24)	-41 (18)
C(M2)	62749 (279)	25646 (352)	37640 (439)	245 (30)	253 (32)	507 (53)	-87 (25)	83 (34)	-216 (35)
N(M)	73040 (149)	19116 (198)	34001 (189)	67 (11)	57 (11)	86 (11)	-19 (9)	0 (9)	-37 (10)

de structure mesuré était inférieur à $3\sigma(F)$, ont été éliminées. Tous les détails concernant la stratégie de mesure sont consignés dans le Tableau 2.

Détermination de la structure

1. Choix du groupe spatial. En examinant un grand nombre de facteurs de structure F_{hkl} et $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$, nous avons pu constater qu'ils étaient pratiquement égaux. Ceci constitue, compte tenu du facteur de diffusion anomal du hafnium ($\Delta f'' = 6,18$ pour la radiation $\text{Mo K}\alpha$), une indication en faveur du choix du groupe $P1$ de préférence à $P1$.

2. Résolution par méthode de l'atome lourd. L'examen de la carte de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis d'identifier sans

ambiguïté le pic Hf—Hf et d'en déduire la position atomique du hafnium. Celle-ci a ensuite été précisée par la méthode des moindres carrés, en même temps que les facteurs d'agitation thermique isotrope, puis anisotrope correspondants. Le facteur R étant alors de 26%, nous avons ensuite effectué une synthèse de Fourier en utilisant les signes des facteurs de structure calculés à partir des coordonnées du hafnium. L'étude de la carte de la densité nous a permis de positionner les huit atomes d'oxygène des quatre ligandes tropolonate entourant l'atome de hafnium, ainsi que certains atomes de carbone. A ce stade, la méthode dite des 'Fourier successifs' nous a conduit rapidement à la détermination complète de la structure. Seule la localisation initiale du groupe DMF, peu lié au complexe HfT_4 , a présenté une certaine difficulté en raison de l'agitation thermique importante dont il est animé. Une première série d'affinements incluant toutes les positions initiales de la maille avec des facteurs de température isotropes a rapidement convergé et confirmé la validité de ces positions. Une deuxième série, tenant compte des paramètres anisotropes, a finalement ramené le facteur de véricité R_w à 6% [$R_w = \Sigma w(F_o - k|F_c|)^2 / \Sigma wF_o^2$]. Nous avons alors effectué une synthèse de Fourier-différence pour tenter de localiser les atomes d'hydrogène. L'inclusion de sites supposés occupés par ces atomes dans une nouvelle série d'affinements n'a pas permis de confirmer leur position et n'a pas modifié de façon significative les positions des autres atomes. Les paramètres atomiques et thermiques de la structure de $\text{HfT}_4\text{-DMF}$, à l'exclusion de ceux des atomes d'hydrogène, sont consignés dans le Tableau 3.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32120: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

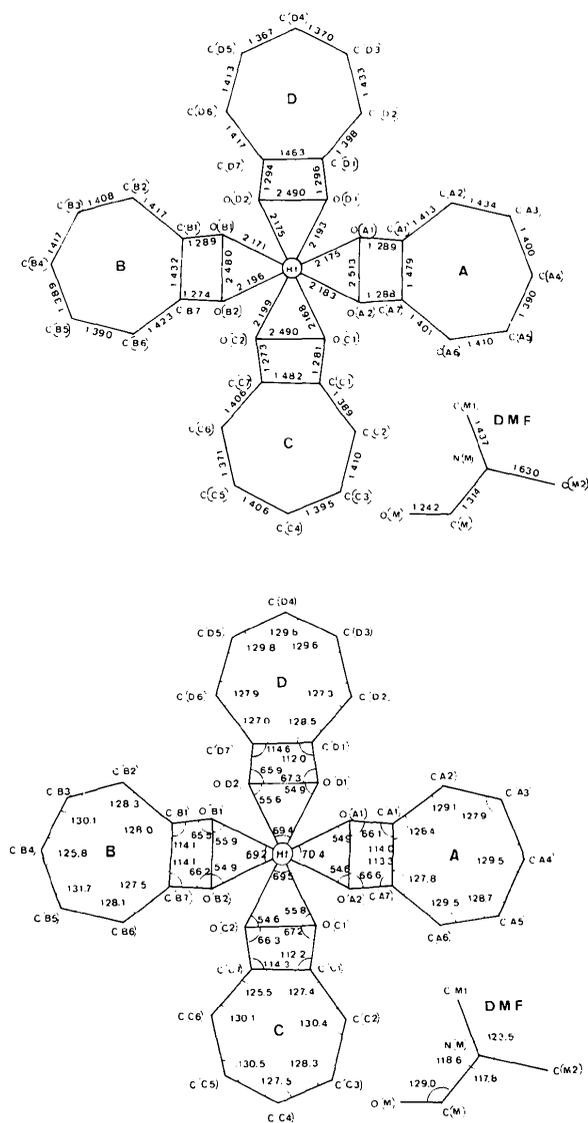


Fig. 1. Représentation plane de la molécule de $\text{HfT}_4\text{-DMF}$.

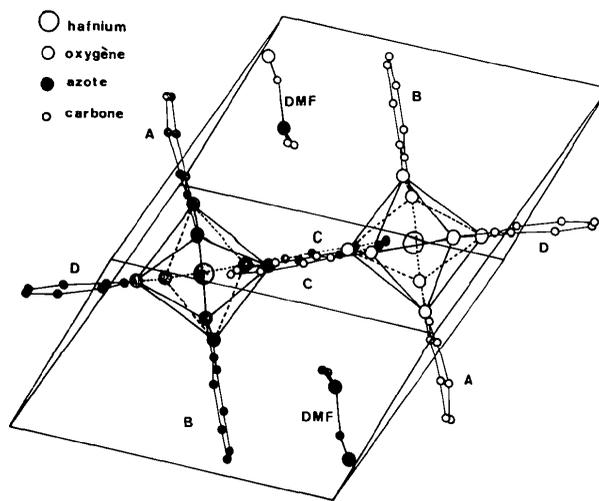


Fig. 2. Projection de la maille suivant le pseudo axe $\bar{4}$ du dodécaèdre.

Résultats et discussion

La Fig. 1 est une représentation plane du complexe moléculaire $\text{HfT}_4\text{-DMF}$. Elle rend compte des distances interatomiques et des angles de liaison. Le hafnium est associé à quatre ligandes T que nous désignons par *A*, *B*, *C*, *D*. Chaque symbole atomique est affecté d'un indice désignant le ligande auquel il appartient. La Fig. 2 représente le motif cristallin à l'intérieur de la maille élémentaire, constitué de deux molécules $\text{HfT}_4\text{-DMF}$. Sur cette figure, le hafnium apparaît clairement comme étant octocoordiné, la molécule de DMF se trouvant localisée entre le ligande *A* et le ligande *B* de deux molécules de HfT_4 symétriques par rapport au centre d'inversion. Cette structure se différencie totalement de celle du complexe $\text{ThT}_4\text{-DMF}$ étudié par Day & Hoard (1970) où la liaison directe de l'oxygène du DMF avec le métal confère à celui-ci la coordinance neuf.

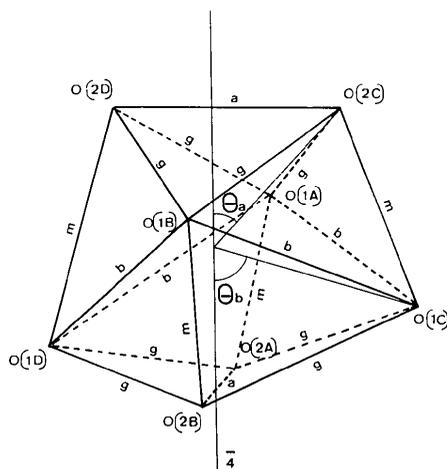


Fig. 3. Polyèdre de coordination du hafnium.

Tableau 4. Plans moyens des trapèzes et les écarts

Plan	O(A1)	O(A2)	O(B1)	O(B2)
	$6,70x + 9,63y + 3,96z = 4,74$			
Hf	0,019 Å		O(B1)	0,03 Å
O(A1)	-0,03		O(B2)	-0,06
O(A2)	0,06			
Plan	O(C1)	O(C2)	O(D1)	O(D2)
	$7,09x - 3,32y + 4,53z = 1,68$			
Hf	-0,03 Å		O(D1)	0,03 Å
O(C1)	-0,04		O(D2)	-0,07
O(C2)	0,07			

Coordination du hafnium

La Fig. 3 représente le polyèdre de coordination formé par les huit atomes d'oxygène entourant le hafnium. Ce polyèdre apparaît comme un dodécaèdre déformé, le dodécaèdre régulier de symétrie $\bar{4}2m$ étant constitué de deux trapèzes identiques, perpendiculaires et inversés et possédant quatre types d'arête appelés *a*, *b*, *m*, *g*, suivant la notation introduite par Hoard & Silverton (1963). Dans le cas présent, les plans moyens contenant les deux trapèzes légèrement distordus [O(A1), O(A2), O(B1), O(B2)] et [O(C1), O(C2), O(D1), O(D2)] font entre eux un angle de $88,22^\circ$. Les équations de ces plans moyens ainsi que les écarts des positions atomiques par rapport à ces plans sont donnés dans le Tableau 4. Les Tableaux 5 et 6 donnent les valeurs des distances Hf—O et O—O. On voit que les quatre ligandes tropolonate viennent se brancher sur des arêtes de type *m* de longueur pratiquement constante (2,495 Å en moyenne).

Les modèles théoriques basés sur la minimisation de l'énergie de répulsion des ligandes (Gillespie & Nyholm, 1957) permettent de prévoir la valeur des paramètres géométriques caractéristiques des divers polyèdres de coordination, pour les systèmes octocoordinés (Hoard & Silverton, 1963; Kepert, 1965; Blight & Kepert, 1972). Dans le cas du dodécaèdre régulier inscrit sur

Tableau 5. Distances Hf—O

Type M—A		Type M—B	
Hf—O(A2)	2,183 (9) Å	Hf—O(A1)	2,175 (6) Å
Hf—O(B2)	2,196 (8)	Hf—O(B1)	2,171 (7)
Hf—O(C2)	2,199 (10)	Hf—O(C1)	2,168 (9)
Hf—O(D2)	2,175 (9)	Hf—O(D1)	2,193 (10)
Moyenne	2,188	Moyenne	2,176

Tableau 6. Distances O—O (Å)

	Type <i>a</i>	Type <i>m</i>	Type <i>b</i>	Type <i>g</i>
O(A2)—O(B2)	2,562 (9)			
O(C2)—O(D2)	2,584 (13)			
O(A1)—O(A2)		2,513 (12)		
O(B1)—O(B2)		2,480 (14)		
O(C1)—O(C2)		2,490 (12)		
O(D1)—O(D2)		2,490 (14)		
O(A1)—O(C1)			3,256 (11)	
O(A1)—O(D1)			3,066 (12)	
O(B1)—O(C1)			3,130 (12)	
O(B1)—O(D1)			3,294 (13)	
O(A1)—O(C2)				2,766 (12)
O(A1)—O(D2)				2,742 (11)
O(B1)—O(C2)				2,728 (11)
O(B2)—O(D2)				2,680 (10)
O(C1)—O(A2)				2,709 (14)
O(C1)—O(B2)				2,757 (13)
O(D1)—O(A2)				2,702 (12)
O(D1)—O(B2)				2,760 (11)
Moyennes	2,575	2,495	3,186	2,731

une sphère centrée sur l'atome métallique (M), on distingue deux sites (A et B) pour les atomes d'oxygène, les deux arêtes A—A étant perpendiculaires entre elles et à l'axe 4. Les angles θ_a et θ_b entre l'axe 4 et les liaisons M—A et M—B respectivement, suffisent alors à déterminer la géométrie du polyèdre (Kepert, 1965). Le Tableau 7 permet de comparer les valeurs moyennes des angles et des longueurs d'arêtes obtenues pour $\text{HfT}_4\text{-DMF}$, aux valeurs prévues par le 'hard-sphere model' (HSM) (Hoard & Silverton, 1963) et le 'most favourable polyhedra model' (MFP) (Kepert, 1965). On note un bon accord avec les prévisions du MFP, en particulier en ce qui concerne les longueurs d'arête. Les écarts observés s'expliquent par le fait que ce modèle ne prend pas en compte divers facteurs, en particulier la nature du ligande. Dans le cas de l'ion T^- , on constate en effet que la distance O—O observée dans différents complexes reste remarquablement constante (voir Tableau 8) ce qui semble traduire la grande rigidité de ce ligande. Cette rigidité est une contrainte qui doit nécessairement influencer la géométrie du polyèdre de coordination. Ce type de contrainte a été introduit par Blight & Kepert (1972), dans le modèle de répulsion électrostatique sous la forme d'un paramètre ('bite') défini comme le rapport des distances oxygène—oxygène à métal—oxygène pour les chélates octocoordinés à ligandes bidentés. Pour les valeurs du 'bite' allant de 1,10 à 1,15, le modèle prévoit le passage du dodécaèdre $42m$ à l'antiprisme à base carrée distordu, par déformation continue du polyèdre de coordination. La valeur de ce paramètre dans $\text{HfT}_4\text{-DMF}$ étant égale à 1,14, la configuration dodécaédrique peu déformée des atomes

d'oxygène est en contradiction avec ces prévisions. Il faut donc admettre que d'autres forces, provenant du champ cristallin (Parish & Perkins, 1967), du caractère partiellement covalent des liaisons métal—oxygène ainsi que des interactions entre les molécules dans le cristal jouent un rôle important dans la détermination de la stéréochimie du système étudié.

Ligandes

A l'erreur statistique près, les quatre ligandes tropolone sont plans. Le Tableau 9 donne les équations des différents plans moyens déterminés par la méthode des moindres carrés, à partir des coordonnées des neuf atomes appartenant aux ligandes. On remarquera que le hafnium est pratiquement contenu dans ces plans. Nous constatons également que l'angle formé par les plans moyens de deux ligandes opposés est de $3,1^\circ$ pour les ligandes A et B et de $8,6^\circ$ pour les ligandes C et D.

A l'intérieur des cycles, les distances C—C sont remarquablement analogues à celles qu'on observe dans la tropolone (Shimanouchi & Sasada, 1970) ainsi que dans divers tropolonates (Hoard & Silverton, 1963; Degetto, Marangon, Bombieri, Forselli, Baracco & Graziani, 1974; Park, Collins & Hoard, 1970; Hamor & Watkin, 1969).

La distance moyenne C(1)—C(7), égale à 1,464 Å, est très proche de la valeur mesurée dans la tropolone (1,452 Å) (Shimanouchi & Sasada, 1970) et confirme le caractère essentiellement simple de cette liaison. De même, les longueurs moyennes des autres liaisons C—C

Tableau 7. Paramètres du dodécaèdre

	HSM	MFP ($n = 6$)	$\text{HfT}_4\text{-DMF}$
θ_a	36,9°	37,3°	36,0°
θ_b	69,5	71,4	74,4
a/r	1,20	1,21	1,18
m/r	1,20	1,16	1,14
g/r	1,20	1,22	1,25
b/r	1,50	1,48	1,46

Tableau 8. Distances O—O dans divers cycles tropolonates

Tropolone (HT)	2,56 Å	(Shimanouchi & Sasada, 1970)
$\text{SnT}_3\text{Cl-CHCl}_3$	2,56	(Park <i>et al.</i> , 1970)
$\text{SnT}_3\text{OH-H}_2\text{O}$	2,56	(Park <i>et al.</i> , 1970)
$\text{ThT}_4\text{-DMF}$	2,54	(Day & Hoard, 1970)
UO_2T_2	2,53	(Degetto <i>et al.</i> , 1974)
FeT_3	2,52	(Hamor & Watkin, 1969)

Tableau 9. Plans moyens des ligandes et les écarts (Å)

Plan	Ligande A	Ligande B	Ligande C	Ligande D
Equation	$7,38x + 9,29y + 3,89z = 4,97$	$7,00x + 9,52y + 3,68z = 4,77$	$7,22x + 4,02y + 3,92z = 1,45$	$6,52x - 2,99y + 5,5z = 1,74$
Hf	-0,11	0,02	0,06	-0,01
O(1)	-0,05	0,00	-0,00	-0,07
O(2)	0,06	-0,01	0,02	0,06
C(1)	-0,00	-0,00	-0,01	-0,01
C(2)	-0,05	-0,02	-0,00	0,03
C(3)	0,08	0,02	0,00	0,02
C(4)	0,04	-0,01	0,02	0,00
C(5)	-0,08	0,01	0,00	-0,04
C(6)	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02
C(7)	0,02	0,03	-0,01	0,02

du cycle dans $\text{HfT}_4\text{-DMF}$ (1,403 Å) et de la tropolone (1,407 Å) sont pratiquement identiques. De ces observations, on peut conclure que la complexation n'influence que très faiblement le caractère aromatique très prononcé de la tropolone.

Diméthyl-formamide

Les valeurs des distances $\text{C}(M)\text{-N}(M)$ et $\text{C}(M)\text{-O}(M)$ portées sur la Fig. 1 sont comparables à celles observées dans le système DMF-NaI (Gobillon, Piret & Van Meerssche, 1962) et confirment l'existence d'une forte participation des électrons π dans les liaisons $\text{O}(M)\text{-C}(M)$ et $\text{N}(M)\text{-C}(M)$.

En se reportant à la Fig. 2, on peut observer que la molécule de diméthyl-formamide est pratiquement contenue dans un plan parallèle aux plans définis par les ligands *A* et *B* de deux molécules adjacentes. De fait, les angles entre ces derniers et le plan moyen de la diméthyl-formamide valent respectivement 1,8 et 4,2°. Le Tableau 10 donne les équations de ces différents plans moyens et permet de se rendre compte que la molécule de DMF est à très peu près équidistante des deux cycles *A* et *B* (distance moyenne: 3,5 Å). Une distance aussi élevée paraît devoir exclure toute contribution importante d'une structure du type transfert de charge dans le complexe moléculaire $\text{HfT}_4\text{-DMF}$. Ceci n'a rien d'étonnant dans la mesure où le cycle aromatique de la tropolone et la diméthyl-formamide ont tous les deux un caractère donneur d'électrons. L'éventualité d'une association moléculaire mettant en jeu des liaisons hydrogène par l'intermédiaire des groupements méthyle semble également devoir être écartée. Ces observations nous conduisent donc à penser que l'interaction responsable de la formation du complexe étudié est probablement d'origine électrostatique. Dans cette optique, il faut remarquer que la tropolone possède un moment dipolaire élevé (3,53 D) (Kurita, 1954) dirigé approximativement depuis le milieu de $\text{O}(1)\text{-O}(2)$ vers l'atome de carbone $\text{C}(4)$. Il est alors frappant de constater que le moment dipolaire associé à la DMF (3,84 D) (Bhat & Rao, 1968) est pratiquement soit antiparallèle, soit perpendiculaire, à

é

Tableau 10. Plan moyen de la DMF et des cycles *T* voisins et les écarts (Å)

Plan	DMF	Ligande <i>A</i>	Ligande <i>B</i>
Equation	$7,47x + 9,21y + 4,02z = 8,29$	$7,38x + 9,29y + 3,89z = 11,70$	$7,00x + 9,52y + 3,68z = 4,77$
$\text{O}(M)$	0,01	-3,43	3,75
$\text{C}(M)$	-0,01	-3,46	3,67
$\text{C}(M1)$	-0,00	-3,52	3,53
$\text{C}(M2)$	0,00	-3,50	3,53
$\text{N}(M)$	0,21	-3,29	3,78

celui des ligandes tropolone premiers voisins. L'expression classique du potentiel d'interaction entre deux dipôles montre qu'une telle configuration possède une énergie négative, donc à caractère liant. Bien qu'on ne puisse, *a priori*, négliger totalement l'influence des termes multipolaires d'ordre plus élevé (quadrupolaire principalement) (Hanna & Lippert, 1973), les forces de nature dipolaire semblent donc jouer un rôle prépondérant dans la formation du complexe $\text{HfT}_4\text{-DMF}$. Le niveau élevé de l'agitation thermique des atomes constituant la diméthyl-formamide (Tableau 3) peut s'expliquer par la faiblesse relative de ce type d'interaction. En outre, l'existence de mouvements moléculaires d'amplitude relativement grande associés à cette molécule semble être confirmée par la variation importante de la fréquence quadrupolaire mesurée par CAP en fonction de la température (Tissier & Boyer, 1977).

Les auteurs tiennent à remercier MM J. Moulin et R. de Tournemine pour leur amicale et dévouée collaboration.

Références

- BHAT, S. N. & RAO, C. N. R. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6008-6010.
- BLIGHT, D. G. & KEPERT, D. L. (1972). *Inorg. Chem.* **11** (7), 1556-1561.
- BOYER, P., TISSIER, A. & VARGAS, J. I. (1972). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 813-818.
- DAY, V. W. & HOARD, J. L. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3626-3635.
- DEGETTO, S., MARANGON, G., BOMBIERI, G., FORSELLI, E., BARACCO, L. & GRAZIANI, R. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 1933-1939.
- GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S. (1957). *Quart. Rev.* **11**, 339-380.
- GOBILLON, Y., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, N. (1962). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551-555.
- HAMOR, T. A. & WATKIN, D. J. (1969). *Chem. Commun.* pp. 440-441.
- HANNA, M. W. & LIPPERT, J. L. (1973). *Molecular Complexes*, édité par R. FOSTER, Chap. 1, pp. 3-6, London: Elek Science.
- HOARD, J. L. & SILVERTON, J. V. (1963). *Inorg. Chem.* **2**, 235-243.
- KEPERT, D. L. (1965). *J. Chem. Soc.* pp. 4736-4743.
- KURITA, Y. (1954). *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **1**, **38**, 85-91.
- MUETTERTIES, E. L. & WRIGHT, C. M. (1965). *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4706-4717.
- PARISH, R. V. & PERKINS, P. G. (1967). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 345-348.
- PARK, J. J., COLLINS, D. M. & HOARD, J. L. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3636-3644.
- SHIMANOUCI, H. & SASADA, Y. (1970). *Tetrahedron Lett.* **28**, 2421-2424.
- STEFFEN, R. M. & FRAUENFELDER, H. (1965). *Alpha, Beta and Gamma-ray Spectroscopy*, édité par K. SIEGBAHN, Tome 2, Chap. XIX, p. 997. Amsterdam: North-Holland.
- TISSIER, A. & BOYER, P. (1977). *Mol. Phys.* A paraître.