

Structure du Dinitratodioxobis(triamide hexaméthylphosphorique)uranium(VI), [UO₂(NO₃)₂(C₆H₁₈N₃OP)₂]

PAR P. CHARPIN, M. LANCE, E. SOULIE ET D. VIGNER

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

(Reçu le 21 mai 1982, accepté le 18 février 1985)

Abstract. $M_r = 752$, tetragonal, $P4_32_12$, $a = 10.878$ (2), $c = 23.590$ (14) Å, $V = 2791$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.790$ (2) Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 5.65$ mm⁻¹, $F(000) = 1464$, room temperature, final $R = 0.0496$ for 842 observed independent reflexions. The uranyl ion is six-coordinated in its equatorial plane by O atoms of the hexamethylphosphoric triamide ligands in *trans* positions [U–O 2.27 (2) Å], and of two bidentate, but inequivalent, nitrate groups [U–O 2.53 (2), 2.56 (2) Å]. The molecular packing is determined by the screw axis.

Introduction. Un bon nombre de sels d'uranyle, notamment les chlorure, bromure, nitrate, perchlorate et thiocyanate, ont été complexés avec le triamide hexaméthylphosphorique (hmpa), et des composés de formule générale UO₂X₂(hmpa)₂ ont été isolés (Majumdar, Bhattacharyya & Bera, 1971). Ceux-ci ont été étudiés très complètement par ces mêmes auteurs et caractérisés par leurs spectres infra-rouge, leur susceptibilité magnétique et leurs spectres électroniques (Bhattacharyya & Bera, 1975); les spectres Raman ont été donnés par d'autres auteurs (Shchelokov, Tsvadze, Orlova, Podnebesnova & Kurnakov, 1977).

Dans les complexes UO₂(NO₃)₂(hmpa)₂, les deux groupes nitrate ont été considérés comme des ligandes bidentates, étant donné la séparation observée en infra-rouge entre les bandes ν_1 (1500 cm⁻¹) et ν_4 (1286 cm⁻¹) et le dédoublement prévu des raies Raman. Nous avons entrepris l'étude de la structure pour établir le nombre de coordination équatoriale et vérifier la distribution des ligandes autour de l'ion uranyle.

Partie expérimentale. Le composé a été précipité par addition du triamide hexaméthylphosphorique à une solution aqueuse de nitrate d'uranyle, puis recristallisé dans le chloroforme. Dans ces conditions, les cristaux se présentent sous forme de mâcles constituées par deux pyramides accolées par leurs bases, ayant en commun un plan (102) et des axes de croissance [001] distincts, qu'il a été possible de séparer. Des diagrammes de Weissenberg et de précession préliminaires ont donné le groupe d'espace $P4_32_12$ (ou son énantiomorphe $P4_12_12$) et les paramètres de la maille quadratique.

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un cristal ayant la forme d'une pyramide tronquée dont les trois dimensions étaient de l'ordre de 250 µm. Diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4, rayonnement Mo $K\alpha$, monochromateur de graphite. Paramètres de maille préalablement affinés à partir des positions de 25 réflexions choisies dans un intervalle de θ convenable (8–12°). Réflexions d'un octant de la sphère réciproque ($0 \leq h \leq 12$, $0 \leq k \leq 12$, $0 \leq l \leq 28$) mesurées pour $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ en effectuant un balayage $\omega/2\theta$ dont la largeur en ω était déterminée pour chaque réflexion par la relation: $(0,60 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$. Trois réflexions de contrôle d'intensité, mesurées toutes les heures, ont montré que le cristal avait une bonne stabilité. Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Après réduction des réflexions équivalentes, 842 réflexions répondant au critère de sélection $I > 1,5\sigma(I)$ ont été obtenues pour la résolution de la structure. Correction d'absorption appliquée selon le programme de correction inclus dans le programme *SHELX76* (Sheldrick, 1976) (le facteur de transmission variait de 0,29 à 0,36 pour le cristal utilisé). La structure a été résolue avec le programme cité plus haut en utilisant les facteurs de diffusion des atomes neutres de phosphore, carbone, azote et hydrogène incorporés dans le programme, en introduisant les valeurs des coefficients de l'approximation analytique des facteurs de diffusion de l'atome neutre d'oxygène et de l'ion hexavalent d'uranium et en incluant les termes réel et imaginaire de la correction de dispersion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). La résolution de la structure a été conduite par la méthode de l'atome lourd dans le groupe d'espace non centrosymétrique $P4_32_12$ (n° 96) – un essai final d'inversion des positions atomiques ayant montré que ce choix était le meilleur. La fonction de Patterson a permis de localiser l'atome d'uranium ($R_F = 0,20$ avec le seul atome d'uranium isotrope). Les synthèses différences successives ont ensuite fourni les positions de l'ensemble des atomes à l'exception de ceux d'hydrogène; ceux-ci ont été introduits au stade final de l'affinement en position calculée, et affinés avec des contraintes de longueurs C–H (1,08 Å) et d'angles sur l'atome de carbone en un seul cycle, avec un facteur de température isotrope commun. L'atome d'uranium a été

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique ($\times 10^3$) avec leurs écarts-type

| | x | y | z | U_{eq}/U_{iso} (Å^2) |
|-------|-------------|------------|------------|--------------------------------------|
| U | 0,0242 (1) | 0,0242 (1) | 0 | 57 (1)† |
| O(1) | 0,029 (2) | 0,015 (2) | 0,0749 (6) | 95 (5) |
| N(1) | 0,212 (2) | 0,212 (2) | 0 | 89 (12) |
| O(11) | 0,293 (3) | 0,293 (3) | 0 | 168 (16) |
| O(12) | 0,238 (2) | 0,110 (2) | 0,012 (1) | 136 (11) |
| N(2) | -0,169 (2) | -0,169 (2) | 0 | 115 (14) |
| O(21) | -0,249 (2) | -0,249 (2) | 0 | 137 (14) |
| O(22) | -0,061 (2) | -0,194 (2) | -0,007 (1) | 96 (7) |
| P | -0,2163 (7) | 0,2769 (7) | 0,0104 (4) | 63 (3) |
| O(2) | -0,121 (2) | 0,175 (2) | 0,003 (1) | 88 (6) |
| N(3) | -0,270 (3) | 0,298 (3) | -0,051 (1) | 95 (8) |
| C(31) | -0,305 (4) | 0,190 (4) | -0,087 (2) | 154 (19) |
| C(32) | -0,339 (4) | 0,408 (4) | -0,065 (2) | 192 (21) |
| N(4) | -0,318 (2) | 0,235 (2) | 0,056 (1) | 82 (8) |
| C(41) | -0,442 (3) | 0,283 (4) | 0,053 (2) | 168 (18) |
| C(42) | -0,295 (5) | 0,145 (4) | 0,098 (2) | 170 (20) |
| N(5) | -0,158 (3) | 0,407 (3) | 0,028 (1) | 98 (9) |
| C(51) | -0,187 (4) | 0,455 (5) | 0,083 (2) | 172 (18) |
| C(52) | -0,078 (3) | 0,465 (4) | -0,017 (2) | 152 (16) |

$$\dagger U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

affecté d'une agitation thermique anisotrope. La réflexion 004 très intense et fortement perturbée par l'absorption a été retirée de l'affinement. La valeur finale obtenue pour le facteur R_F est égale à 0,0496; $wR = 0,0546$, $w = 1$. $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,7$. $-1,2 \leq \Delta\rho \leq 1,0 \text{ e \AA}^{-3}$. Pas de correction pour l'extinction secondaire.

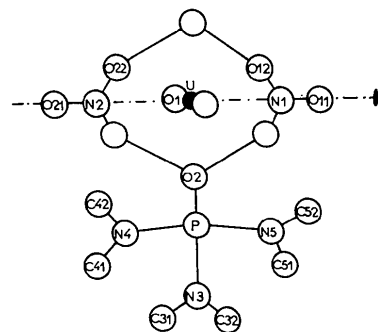
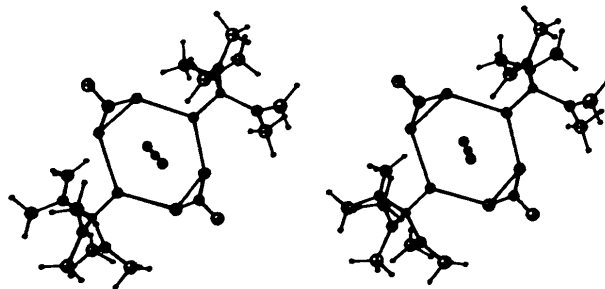
Discussion. Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique sont donnés avec leurs écarts-type dans le Tableau 1.* La Fig. 1 précise la nomenclature utilisée pour désigner les atomes de l'unité asymétrique, et le Tableau 2 donne les distances et les angles intramoléculaires. La Fig. 2 est une représentation de la molécule (Johnson, 1965). Le groupe uranyle pratiquement linéaire n'est pas exactement perpendiculaire au plan moyen formé par les atomes d'oxygène des deux ligandes hmpa en position *trans* et ceux des deux groupes nitrate bidentés (87°).

La structure est très similaire à celle de $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{hmpa})_2$ (Russell, du Plessis, Nasimbeni, du Preez & Gellatly, 1977) dans laquelle les deux atomes de chlore seraient remplacés par les ions nitrate, l'augmentation en volume étant de 7,7%. Le groupe $\text{U}-\text{O}(2)-\text{P}$ y est également presque linéaire et les distances $\text{U}-\text{O}(2)$ inchangées (2,272 et 2,274 Å respectivement dans le chlorure et le nitrate). Les angles et longueurs de liaison dans la molécule hmpa sont comparables, et l'empilement moléculaire identique. Cependant l'atome C(52) dans le troisième groupe amide tend à s'éloigner de

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes pour l'atome d'uranium ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42064: 7 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 2. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison ($^\circ$) avec leurs écarts-type

| | | | |
|---|----------|-------------------|----------|
| (1) Dans la molécule hmpa | | | |
| P—O(2) | 1,53 (2) | N(3)—P—N(4) | 114 (1) |
| P—N(3) | 1,60 (2) | N(4)—P—N(5) | 110 (1) |
| P—N(4) | 1,60 (2) | N(5)—P—N(3) | 105 (1) |
| P—N(5) | 1,61 (3) | | |
| N(3)—C(31) | 1,48 (2) | C(31)—N(3)—P | 119 (2) |
| N(3)—C(32) | 1,44 (2) | C(32)—N(3)—P | 121 (2) |
| N(4)—C(41) | 1,45 (2) | C(31)—N(3)—C(32) | 114 (3) |
| N(4)—C(42) | 1,43 (2) | C(41)—N(4)—P | 121 (2) |
| N(5)—C(51) | 1,44 (2) | C(42)—N(4)—P | 123 (2) |
| N(5)—C(52) | 1,51 (2) | C(41)—N(4)—C(42) | 116 (3) |
| O(2)—P—N(3) | 104 (1) | C(51)—N(5)—P | 118 (3) |
| O(2)—P—N(4) | 110 (1) | C(52)—N(5)—P | 114 (2) |
| O(2)—P—N(5) | 114 (1) | C(51)—N(5)—C(52) | 128 (3) |
| (2) Dans les groupes nitrate | | | |
| N(1)—O(11) | 1,25 (2) | N(2)—O(21) | 1,23 (2) |
| N(1)—O(12) | 1,18 (2) | N(2)—O(22) | 1,21 (2) |
| O(11)—N(1)—O(12) | 120 (2) | O(21)—N(2)—O(22) | 121 (2) |
| O(12)—N(1)—O(12') | 121 (2) | O(22)—N(2)—O(22') | 117 (2) |
| (3) Dans la sphère de coordination de l'uranium | | | |
| U—O(1) | 1,77 (1) | O(1)—U—O(1') | 178 (1) |
| U—O(2) | 2,27 (2) | O(2)—U—O(2') | 178 (1) |
| U—O(12) | 2,53 (2) | O(12)—U—O(12') | 48 (1) |
| U—O(22) | 2,56 (2) | O(22)—U—O(22') | 48 (1) |
| O(1)—U—O(2) | 92 (1) | | |
| O(1)—U—O(12) | 83 (1) | | |
| O(1)—U—O(22) | 92 (1) | | |

Fig. 1. Nomenclature des atomes de l'unité asymétrique de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2$.Fig. 2. Vue stéréoscopique de la molécule de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{hmpa})_2$.

N(5) et ce groupe méthyle pourrait exercer une influence sur les positions du groupe nitrate autour de N(1).

Dans l'environnement de l'atome d'uranium, les six atomes d'oxygène équatoriaux forment un hexagone très déformé et non plan, les cotes par rapport au plan perpendiculaire à l'uranyle étant respectivement pour la séquence O(2), O(22'), O(22), O(2'), O(12), O(12') de -0,08, +0,08, -0,08, +0,08, +0,31 et -0,31 Å, le plus grand écart à la planéité étant apporté par le groupe nitrate autour de N(1). Dans chacun des groupes nitrate, les trois distances N—O diffèrent peu des valeurs généralement observées dans l'ion NO₃⁻: ceci semble en faveur d'un caractère ionique relativement important de la liaison métal—nitrate que suggère également la longueur des liaisons U—O(12) et U—O(22): 2,526 et 2,564 Å.

L'arrangement des molécules est réalisé par l'axe hélicoïdal 4₃, il n'y a aucun contact intermoléculaire inférieur à 3,13 Å.

Nous remercions les Drs J. Paris et G. Folcher qui ont préparé et recristallisé le composé étudié.

Références

- BHATTACHARYYA, R. G. & BERA, D. C. (1975). *J. Indian Chem. Soc.* **52**, 373–379.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 99–101, 149–150. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 MAJUMDAR, A. K., BHATTACHARYYA, R. G. & BERA, D. C. (1971). *Chem. Ind. (London)*, p. 730.
 RUSSELL, J. C., DU PLESSIS, M. P., NASSIMBENI, L. R., DU PREEZ, J. G. H. & GELLATLY, B. J. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2062–2065.
 SHCHELOKOV, R. N., TSIVADZE, A. YU., ORLOVA, I. N., PODNESBESNOVA, G. V. & KURNAKOV, N. S. (1977). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **13**, 375–383.
 SHELDRIK, G. M. (1976). *SHELX76*. Programme pour la détermination de structures cristallines, Univ. de Cambridge, Angleterre.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 886–888

The Structure of Tricarbonyl{C,13,14,C-η-(2RS,5SR,8SR,13RS,14SR)-8-methyl-13,14-dimethylene-9-oxatetracyclo[6.2.2.2^{2,5}.0^{1,6}]}tetradeca-3,6-diene-11,11,12,12-tetracarbonitrile}iron(0), [Fe(C₂₀H₁₄N₄O)(CO)₃]

BY FRANCIS PILLOUD AND RAYMOND ROULET

Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, 3 place du Château, CH-1005 Lausanne, Switzerland

AND GERVAIS CHAPUIS

Institut de Cristallographie, Université de Lausanne, Bâtiment des Sciences Physiques, CH-1015 Lausanne, Switzerland

(Received 16 October 1984; accepted 11 February 1985)

Abstract. $M_r = 466.2$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 8.635$ (5), $b = 12.868$ (8), $c = 18.897$ (7) Å, $\beta = 96.64$ (5)°, $V = 2086$ (3) Å³, $Z = 4$, $D_m = 1.46$, $D_x = 1.48$ g cm⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 7.7$ cm⁻¹, $F(000) = 952$, $T = 298$ K, $R = 0.039$ for 1627 [$I > 3\sigma(I)$] reflections. The molecules are discrete monomeric units. The coordination polyhedron of the Fe atom is tetragonal pyramidal with one apical and two basal carbonyl groups [Fe—CO(apical) = 1.760 (5); Fe—CO(basal) = 1.772 (6), 1.780 (5) Å]. The fourth and fifth sites are occupied by the midpoints of the two outer C=C bonds of the diene system [Fe—C distances 2.057 (4)–2.111 (5) Å]. The relative positions of the

8-methyl and 11,11,12,12-tetracarbonitrile groups in the title product result from a selective *exo*-facial addition of tetracyanoethylene to the heterotriene and cyclization of the latter.

Introduction. The Diels–Alder addition of tetracyanoethylene (TCE) to tricarbonyl[C,7,8,C-η-(1RS,4RS,7SR,8RS)-(methyl 3,7,8-trimethylenebicyclo[2.2.2]-oct-5-en-2-ylidene ketone)]iron (1) (Roulet, Tagliaferri, Vogel & Chapuis, 1981) leads with high selectivity to the title product (2), among four possible isomers. The absence of absorption in the $\nu(\text{C}=\text{O})$ region of the infrared spectrum of (2) suggested