

Fig. 3. Crystal packing of structure (I).

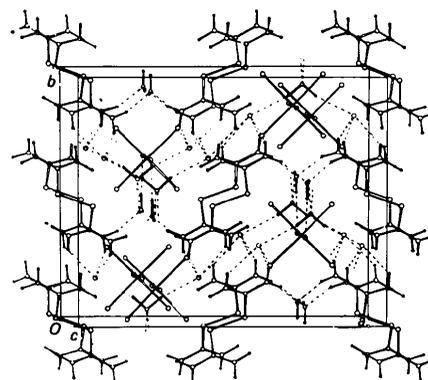


Fig. 4. Unit-cell diagram, illustrating intermolecular hydrogen bonds (dotted lines) for structure (II). (Oc out of the page.)

The hexachlororhenate(IV) dianion, being placed in the *mm* (C_{2v}) special position, retains in general its internal O_h symmetry. One mirror plane is through four Cl atoms whereas the other one is placed across the Cl—Re—Cl dihedral angles. The Re—Cl distances are equal within the experimental precision and the average Re—Cl distance of 2.361 (2) Å agrees with that of 2.361 (3) Å found in (NH₄)₂ReCl₆ (Lisher, Cowlam & Gillott, 1979) and that of 2.353 (4) Å found in K₂ReCl₆ (Grundy & Brown, 1970). However, the angles are slightly displaced from 90°, the most severe deviation being 1.7 (1)° for Cl(2)—Re—Cl(2').

The crystal packing is shown in Figs. 3 and 4 for (I) and (II), respectively. The structure in both crystals is held together by a three-dimensional hydrogen-bond network and electrostatic interactions. (The hydrogen bonds for both crystals are listed in Table 4.) The packing of the Cl⁻ ions is similar in both crystals. Each chloride ion participates in five hydrogen bonds

spanning irregular polyhedra. All H atoms from water molecules of (II) are used in the hydrogen bonds.

References

- GRUNDY, H. D. & BROWN, I. D. (1970). *Can. J. Chem.* **48**, 1151–1154.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 JAMESON, G. B., BLAZSÓ, E., SEFERIADIS, N. & OSWALD, H. R. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 2272–2274.
 JOHNSON, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LIS, T. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 944–946.
 LIS, T. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 3041–3044.
 LIS, T. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2782–2784.
 LISHER, E. J., COWLAM, N. & GILLOTT, L. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 1033–1038.
 Syntax (1976). *XTL/XTLE Structure Determination System*. Syntax Analytical Instruments, Cupertino, California.
 WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 158–166.

Acta Cryst. (1985). **C41**, 1302–1305

Structure d'un Complexe Binucléaire du Nitrate d'Uranyle et du *N,N*-Diméthyl-formamide: μ -Peroxo-bis[bis(*N,N*-diméthyl-formamide)nitratodioxouranium(VI)], [(UO₂)₂(NO₃)₂O₂(C₃H₇NO)₄]

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

IRDI/DESICP/DPC-SCM (CNRS LA 331), CEN-SACLAY, 91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France

(Reçu le 19 octobre 1984, accepté le 16 mai 1985)

Abstract. $M_r = 988.45$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 8.564$ (2), $b = 8.990$ (4), $c = 20.063$ (4) Å, $\alpha = 75.50$ (2), $\beta = 79.13$ (2), $\gamma = 65.58$ (3)°, $V = 1355.4$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 2.423$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 113.63$ cm⁻¹, $F(000) = 454$, $T = 295$ K, $R_F = 0.033$ for 2029 independent reflexions [$I > 3\sigma(I)$]. The eight-

coordinated uranium lies at the centre of a distorted hexagonal bipyramid. One oxo group links two polyhedra into a dimer. The remaining four equatorial O atoms in both bipyramids are from one nitrate group and two dmf molecules. The formation of the peroxo complex is discussed.

Introduction. Dans le cadre des études de la réactivité des complexes d'uranyle en relation avec leur structure moléculaire, nous avons été conduits à approfondir le cas des complexes avec les amides.

Le *N,N*-diméthyl-formamide, mais aussi le formamide, le *N*-méthyl-acétamide sont de bons solvants pour les sels d'uranyle avec lesquels ils forment des complexes (Bagnall, du Preez, Bajorek, Bonner, Cooper & Segal, 1974; Spitsyn, Kolesnik, Mistryukov, Yuranov, Mikhailov & Dunaeva, 1982): ce sont donc des milieux favorables à la synthèse de nouveaux composés. Ces mêmes molécules substituées par des groupes alkyles appropriés constituent de bons extractants pour l'uranyle (Descouls & Musikas, 1984).

Dans l'interaction de l'uranyle et d'une molécule comme le *N,N*-diméthyl-formamide qui possède deux sites basiques de fixation, l'oxygène du carbonyle et l'azote de l'amide, il est intéressant de savoir quel type de complexe sera obtenu. D'autre part, il est possible d'essayer de comprendre l'influence des autres ligands dans le plan équatorial de l'uranyle et en particulier le rôle de leur encombrement stérique sur la nature des liaisons: monodentate ou bidentate. Une meilleure compréhension de ces aspects du problème doit permettre d'aborder les cas plus complexes de condensation de l'uranyle sur des molécules polyfonctionnelles difficilement cristallisables comme les polypeptides, et d'envisager le marquage de molécules biologiques par un atome lourd qui constitue une sonde fluorescente.

Sur le plan de la réactivité, les amides, comme bon nombre de molécules organiques fonctionnelles, sont oxydés par l'uranyle excité en lumière visible (Tran-Thi, Koulkes-Pujo, Sutton & Anitoff, 1984). La réaction conduit à divers produits d'oxydation dont CO et CO₂ et à l'uranium(IV). Il serait intéressant de rendre la réaction catalytique en utilisant un oxydant qui régénérerait l'uranyle; c'est par exemple ce qui se produit avec H₂O₂ (Folcher, Paris & Saito, 1983). En présence d'oxygène le système a un comportement plus complexe, ce qui nous a amené à étudier les produits intermédiaires.

Partie expérimentale. Par évaporation d'une solution de UO₂(NO₃)₂·6H₂O et de *N,N*-diméthyl-formamide des cristaux de couleur jaune pâle apparaissent. Ils s'identifient au complexe de formule UO₂(NO₃)₂(dmf)₂ dont la structure a été déterminée et est en accord avec celle publiée par Martin-Gil, Martin-Gil, Perales, Fayos & Martinez-Ripoll (1983): l'uranyle est entouré d'un hexagone d'oxygènes dont quatre appartiennent à deux ions NO₃ bidentés, les deux autres à deux molécules de dmf.

Par redissolution dans le dmf distillé sous vide du composé précédent (I) et évaporation du solvant à l'air, des cristaux jaune foncé (complexe II) apparaissent mélangés à des cristaux (I) jaune plus clair. Une nouvelle dissolution-cristallisation à l'air augmente la quantité de (II) par rapport à (I). On a vérifié que la

même opération réalisée en l'absence d'air ne conduit pas à l'apparition de (II). L'addition d'eau ou l'irradiation en lumière visible de l'échantillon (I) ne favorisent pas la formation de (II).

Spectroscopie IR: Les spectres des composés (I) et (II) sont très voisins et montrent les vibrations de dmf et NO₃ liés à l'uranium. Les seules différences sont au niveau de la vibration asymétrique dédoublée dans les cristaux (II): 902–912 cm⁻¹ et d'une bande faible dans (II) à 830 cm⁻¹ attribuable à une vibration O–O.

Structure: Cristal jaune de forme prismatique (300 × 175 × 125 μm); diffractomètre automatique Enraf–Nonius CAD-4; monochromateur: graphite; paramètres cristallins affinés à partir de 25 réflexions indépendantes; correction de Lorentz–polarisation; correction d'absorption empirique à partir de mesures azimutales; 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 les atomes d'uranium; atomes H introduits en position calculée dans le dernier affinement avec un facteur d'agitation thermique fixé à 5 Å² non affinés mais contraints de suivre leurs atomes de carbone; programmes *SDP/Enraf–Nonius* (Frenz, 1983); l'absence de conditions d'extinction et les tests statistiques de centrosymétrie imposent le groupe $P\bar{1}$; domaine des mesures: 1,5–20° (θ); réflexions de référence: 315, 331, 324 mesurées toutes les heures avec une perte d'intensité moyenne de 0,11% par heure; 2622 réflexions mesurées, $-8 < h < 8$, $-8 < k < 8$, $0 < l < 19$; 2523 réflexions indépendantes; 2029 réflexions telles que $I > 3\sigma(I)$ conservées pour la détermination de la structure; les deux atomes d'uranium indépendants ont été positionnés à l'aide du programme *MULTAN82* (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982), les autres atomes par synthèses de Fourier 'différence' successives, alternées avec des cycles d'affinement basés sur F ; $w = 1$, $R_F = 0,033$, $wR = 0,040$; $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,04$; fluctuation de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier inférieure à 0,9 e Å⁻³.*

Discussion. Les coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermique isotropes (ou équivalents) sont rassemblés dans le Tableau 1. La structure est formée d'unités dimères (UO₂)₂(NO₃)₂O₂(dmf)₄ dont l'une est représentée sur la Fig. 1.

U(1) et U(2) sont chacun au centre de bipyramides hexagonales d'atomes d'oxygène: les deux bipyramides mettent en commun un côté de leur base ce qui conduit à une distance U(1)–U(2) de 4,209 Å. Deux des six

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42229: 21 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.

oxygènes de l'hexagone entourant U(1) appartiennent à un groupement NO₃ bidenté [O(3), O(4)], deux oxygènes [O(1), O(2)] à deux molécules de dmf, les deux autres [O(5), O(6)] étant communs aux deux bipyramides. Cet hexagone est plan [écarts de O(1), O(2), O(3), O(4), O(5), O(6) au plan moyen respectivement de 0,003 (13), 0,072 (13), 0,135 (15), 0,108 (14), 0,008 (11), -0,057 (11) Å] mais déformé: la distance O(5)–O(6), arête commune aux deux hexagones, est très courte (1,48 Å). Le groupement plan NO₃ est dans le plan de l'hexagone; les deux molécules planes adjacentes de dmf sont inclinées par rapport à ce plan respectivement de 40° pour l'une [N(1)] et de 30° pour

l'autre [N(2)]. L'hexagone autour de l'uranyle U(2) est sensiblement le même. Seuls les angles d'inclinaison des deux dmf sur ce plan diffèrent: 37° pour l'une [N(9)] et 8° pour l'autre [N(10)]. Les deux hexagones forment un dimère: ils se plient autour de leur arête commune en faisant un angle de 145°. La courte distance O(5)–O(6) de 1,48 Å ne peut correspondre à un double pont hydroxyle couramment observé pour les complexes d'uranyle [2,51 Å: Navaza, Villain & Charpin (1984), 2,63 Å: Toivonen & Laitinen (1984)], mais s'identifie bien à un pont de type peroxyde [O–O]²⁻ [distance O–O dans H₂O₂ = 1,49 Å (Sutton, 1958)]. Ce type de pont a aussi été observé dans un autre complexe d'uranium: [N(PhCH₂)Me₃]₂UO₂Cl₃(O₂)_{1/2} (Haegele & Boeyens, 1977). Les deux uranyles ne sont pas strictement linéaires, particulièrement celui concernant U(2): O(11)–U(1)–O(12) = 177,8 (3)° et O(21)–U(2)–O(22) = 175,3 (3)°. Les uranyles restent cependant perpendiculaires à leurs hexagones respectifs et la pliure autour de l'axe O(5)–O(6) rapproche O(12) de O(22) (3,26 Å) et éloigne O(11) de O(21) (5,32 Å). Les principales distances et les principaux angles sont rapportés dans le Tableau 2.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique du complexe (II)*

	x	y	z	B(Å ²)
U(1)	0,18893 (8)	0,28241 (7)	0,17366 (3)	2,58 (2)*
U(2)	-0,23426 (8)	0,26403 (7)	0,31652 (3)	2,62 (2)*
O(1)	0,200 (1)	0,496 (1)	0,2237 (6)	4,1 (3)
O(2)	0,462 (1)	0,310 (1)	0,1332 (6)	4,2 (3)
O(3)	0,394 (2)	0,075 (2)	0,0962 (7)	5,6 (3)
O(4)	0,129 (2)	0,088 (1)	0,1206 (7)	4,8 (3)
O(5)	-0,084 (1)	0,274 (1)	0,2065 (6)	3,1 (2)
O(6)	-0,070 (1)	0,396 (1)	0,2406 (6)	3,2 (2)
O(7)	-0,178 (2)	0,470 (2)	0,3652 (7)	5,1 (3)
O(8)	-0,335 (2)	0,348 (2)	0,4360 (8)	6,0 (3)
O(9)	-0,414 (2)	0,129 (2)	0,3912 (7)	5,7 (3)
O(10)	-0,260 (1)	0,065 (1)	0,2624 (6)	4,1 (3)
O(11)	0,110 (1)	0,437 (1)	0,0996 (6)	3,5 (2)
O(12)	0,277 (1)	0,125 (1)	0,2468 (6)	3,6 (2)
O(21)	-0,423 (2)	0,429 (2)	0,2845 (7)	5,1 (3)
O(22)	-0,050 (2)	0,100 (1)	0,3558 (7)	4,9 (3)
O(34)	0,316 (2)	-0,092 (2)	0,0600 (9)	8,3 (5)
O(78)	-0,258 (2)	0,516 (2)	0,4707 (9)	7,5 (4)
N(1)	0,163 (2)	0,644 (2)	0,3050 (7)	3,7 (3)
N(2)	0,637 (2)	0,437 (2)	0,0790 (7)	3,7 (3)
N(9)	-0,659 (2)	0,086 (2)	0,4354 (8)	4,8 (4)
N(10)	-0,220 (2)	-0,096 (2)	0,1863 (7)	3,3 (3)
N(34)	0,282 (2)	0,021 (2)	0,0924 (9)	5,7 (4)
N(78)	-0,261 (2)	0,447 (2)	0,4249 (9)	5,4 (4)
C(1)	0,1592 (8)	0,5145 (7)	0,2841 (3)	3,9 (4)
C(2)	0,514 (2)	0,423 (2)	0,1252 (9)	3,6 (4)
C(9)	-0,551 (3)	0,173 (3)	0,420 (1)	6,8 (6)
C(10)	-0,203 (2)	0,026 (2)	0,2049 (9)	3,4 (4)
C(11)	0,115 (3)	0,661 (3)	0,378 (1)	8,1 (7)
C(12)	0,219 (2)	0,766 (2)	0,258 (1)	4,9 (5)
C(21)	0,694 (3)	0,577 (3)	0,071 (1)	6,0 (5)
C(22)	0,729 (3)	0,327 (3)	0,033 (1)	5,6 (5)
C(91)	-0,818 (3)	0,151 (3)	0,474 (1)	7,9 (7)
C(92)	-0,610 (3)	-0,054 (3)	0,410 (1)	7,4 (6)
C(101)	-0,314 (3)	-0,191 (3)	0,232 (1)	5,7 (5)
C(102)	-0,149 (2)	-0,139 (2)	0,119 (1)	5,1 (5)

$$* B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j a_i a_j \beta_{ij}$$

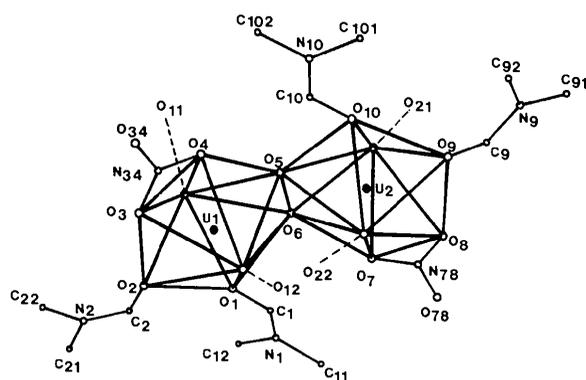


Fig. 1. (UO₂)₂(NO₃)₂O₂(dmf)₄. Structure de l'unité dimère (ORTEP; Johnson, 1965).

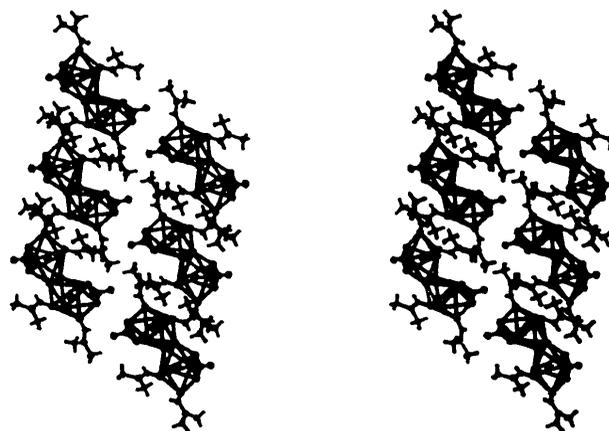
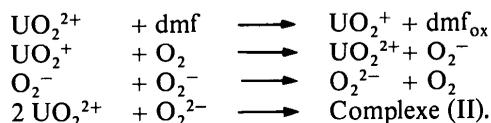


Fig. 2. (UO₂)₂(NO₃)₂O₂(dmf)₄. Représentation stéréoscopique de l'empilement des dimères (ORTEP; Johnson, 1965).

L'empilement des dimères est montré sur la Fig. 2: celui-ci est tel que des plans de bipyramides hexagonales se trouvent séparés par des plans de molécules de dmf.

Les deux structures montrent nettement l'état initial et l'état final d'une réaction d'activation de la molécule d'oxygène. Le composé (II) qui présente un groupe de type peroxy est obtenu à partir de l'oxygène atmosphérique, lequel a donc subi une réduction à 2 électrons. Il est connu par ailleurs qu'en présence de lumière, l'uranyle excité est capable d'oxyder les substrats organiques et en particulier les amides jusqu'à CO et CO₂. En général, en présence d'une source lumineuse intense, l'uranium est réduit à l'état d'uranium(IV); mais si l'on opère à la lumière et en présence d'oxygène, il est probable que la première forme réduite de l'uranyle UO₂⁺ est réoxydée par O₂ en UO₂²⁺ en donnant O₂⁻ dans un premier stade, puis O₂²⁻ par dismutation, ce dernier formant un complexe stable avec l'uranyle. Dans ces conditions on prévoit que le dérivé peroxy ne sera obtenu que pour des conditions de réactions bien particulières où la réoxydation de l'UO₂²⁺ sera plus rapide que la réaction de dismutation conduisant à U^{IV}.

On peut proposer un mécanisme de formation de (II) par les réactions:



Acta Cryst. (1985). **C41**, 1305–1307

Structure of *trans*-Dichlorobis(*p*-fluoroaniline)palladium(II), [PdCl₂(C₆H₄FN)₂]

By V. M. PADMANABHAN

Neutron Physics Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Bombay 400 085, India

AND R. P. PATEL AND T. N. RANGANATHAN

Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Bombay 400 085, India

(Received 11 February 1985; accepted 3 June 1985)

Abstract. $M_r = 399.5$, m.p. = 515 K (dec.), monoclinic, $P2_1/c$, $a = 4.621$ (4), $b = 6.248$ (4), $c = 23.925$ (6) Å, $\beta = 97.22$ (4)°, $V = 685.3$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1.936$, $D_m = 1.922$ g cm⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu = 17.39$ cm⁻¹, $F(000) = 392$, room temperature, $R = 0.055$ for 888 observed reflections. Palladium is four-coordinated with *trans* stereochemistry, Pd–Cl = 2.318 (2), Pd–N = 2.052 (7) Å. The symmetry of the benzene ring of *p*-fluoroaniline (*p*-FA) is essentially

C_{2v} (*mm*). The aniline N atom deviates by 0.011 (7) Å from the least-squares plane of the benzene ring. The minor axis of the thermal ellipsoid of the F atom is collinear with the C–F bond.

Introduction. Palladium and platinum compounds have attracted attention as a consequence of their application in homogeneous and heterogeneous catalysis. The structure, stereochemistry and bonding in these com-

Références

- BAGNALL, K. W., DU PREEZ, J. G. H., BAJOREK, J., BONNER, L., COOPER, H. & SEGAL, G. (1974). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 2682–2686.
- DESCOULS, N. & MUSIKAS, C. (1984). 14e Journées des Actinides, Davos, Switzerland.
- FOLCHER, G., PARIS, J. & SAITO, E. (1983). *Nouv. J. Chim.* **7**(12), 703–709.
- FRENZ, B. A. (1983). *Structure Determination Package*. College Station, Texas 77840, E-U, et Enraf–Nonius, Delft, Hollande.
- HAEGELE, R. & BOEYENS, J. C. A. (1977). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 648–650.
- 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 II*. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN 11/82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angletterre, et Louvain, Belgique.
- MARTIN-GIL, J., MARTIN-GIL, F. J., PERALES, A., FAYOS, J. & MARTÍNEZ-RIPOLL, M. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 44–45.
- NAVAZA, A., VILLAIN, F. & CHARPIN, P. (1984). *Polyhedron*, **3**(2), 143–149.
- SPITSYN, V. I., KOLESNIK, V. V., MISTRYUKOV, V. E., YURANOV, I. A., MIKHAILOV, YU. N. & DUNAIEVA, K. M. (1982). *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **31**(4), 715–720.
- SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Spec. Publ. n° 11. London: The Chemical Society.
- TOIVONEN, J. & LAITINEN, R. (1984). *Acta Cryst.* **C40**, 7–9.
- TRAN-THI, T. H., KOULKES-PUJO, A. M., SUTTON, J. & ANITOFF, A. (1984). *Radiat. Phys. Chem.* **23**, 77–80.