

Etude Structurale du (*N,N*-Diméthylformamide)dioxobis(tétraméthyl-2,2,6,6 heptanedionato-3,5)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 8 janvier 1985, accepté le 10 juillet 1985)

Abstract. $[U(C_{11}H_{19}O_2)_2O_2(C_3H_7NO)]$, $M_r = 709.67$, monoclinic, $C2/c$, $a = 15.782(4)$, $b = 21.865(3)$, $c = 10.820(2)$ Å, $\beta = 122.53(2)^\circ$, $V = 3148$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.497$ Mg m⁻³, Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 4.9234$ mm⁻¹, $F(000) = 1400$, $T = 295$ K, $R = 0.029$ for 1100 independent reflections. The seven-coordinated U atom lies at the centre of a pentagonal bipyramid: four equatorial O atoms are from two bidentate β diketones [U—O 2.370(5) ($\times 2$), 2.329(5) ($\times 2$) Å], and the fifth O is from a DMF molecule [U—O 2.402(9) Å]; the two oxo atoms are at the apices [U—O 1.742(6) ($\times 2$) Å].

Introduction. Un grand nombre de β dicétonates d'uranyle ont été décrits dans la littérature. La coordination cinq très générale pour l'uranyle est atteinte dans la plupart des structures étudiées par deux β dicétones bidentées auxquelles s'ajoute un cinquième coordinat. Celui-ci peut être une molécule simple comme H₂O (Frasson, Bombieri & Panattoni, 1966) ou NH₃ (Johnson, Taylor & Waugh, 1979), ou un ligande organique généralement lié par l'oxygène ou l'azote, par exemple une troisième β dicétone monodentée (Lenner, 1979), une molécule de THF (Kramer, Dines, Hall, Kaldor, Jacobson & Scanlon, 1980), la pyridine (Alcock, Flanders & Brown, 1984), une amino acétone (Nassimbeni, Orpen, Paupit, Rodgers & Haigh, 1977; Rodgers, Nassimbeni, Paupit, Orpen & Haigh, 1977). Une configuration tout à fait semblable a été obtenue avec une molécule de *N,N*-diméthylformamide.

Partie expérimentale. Par évolution à l'air d'une solution d' $U^{IV}(dpm)_4$ ($dpm = \text{dipivaloylméthanato}$) et de DMF, des cristaux de forme prismatique et de couleur jaune ($280 \times 200 \times 100$ μm) se forment; diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4; monochromateur: lame de graphite; paramètres affinés à partir de 25 réflexions indépendantes; les extinctions systématiques hkl , $h + k = 2n$, $h0l$, $l = 2n$, et les tests de centrosymétrie conduisent au groupe $C2/c$; correction d'absorption empirique à partir de mesures azimutales: facteur de correction maximum 0,928; $\theta_{\text{max}} = 25^\circ$; $-15 < h < 15$, $0 < k < 21$, $0 < l < 10$; trois réflexions de contrôle d'intensité ($\bar{1}, 11, 1, \bar{8}02, \bar{5}92$)

mesurées toutes les heures avec une perte moyenne d'intensité de 0,3% par heure; 1694 réflexions mesurées; 1464 réflexions indépendantes dont 1100 observées avec $I > 3\sigma(I)$; intensités corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; structure résolue par exploitation de la fonction de Patterson pour placer l'atome d'U, suivie de synthèses de Fourier-différence successives pour positionner les autres atomes; 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 l'atome d'uranium; les atomes H, introduits en position calculée dans le dernier cycle d'affinement (facteur d'agitation thermique égal à celui de leur carbone respectif), non affinés mais contraints de suivre leurs atomes de carbone (C—H = 0,95 Å); schéma de pondération avec facteur d'instabilité de 0,040; $R_f = 0,029$, $wR = 0,034$; $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,40$; fluctuation de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier inférieure à 0,77 e Å⁻³; pas de correction pour extinction secondaire; programmes SDP Enraf-Nonius (Frenz, 1983).*

Discussion. Le Tableau 1 rassemble les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique (celles de B équivalent pour l'uranium et de B isotrope pour les autres atomes). Les distances et angles de liaison caractéristiques sont donnés dans le Tableau 2.

La Fig. 1 montre l'environnement de l'uranium. Celui-ci se trouve au centre d'une bipyramide pentagonale dont les sommets sont occupés par les deux oxygènes de l'uranyle: quatre des cinq oxygènes du pentagone appartiennent à deux β dicétones bidentées, le cinquième étant fourni par une molécule de DMF. La molécule est symétrique autour de l'axe binaire passant par l'uranium et l'axe O(4)—N de la molécule de DMF.

* Les listes des facteurs de structure calculés et observés et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42342: 13 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.

Le pentagone O(4)–O(2)–O(3)–O(3')–O(2') est légèrement déformé. D'une part, les cinq oxygènes ne sont pas dans un même plan: les écarts de O(4), O(2) et O(3) au plan moyen sont respectivement de 0,00; 0,075 (6); –0,119 (7) Å. D'autre part, la distance entre les deux oxygènes de la β dicétone [O(2)–O(3) 2,692 (7) Å] est sensiblement plus courte que les autres distances O–O [O(2)–O(4) 2,827 (7); O(3)–O(3') 2,851 Å]. Le pseudo-cycle plan de la β dicétone [écarts de O(2), O(3), C(1), C(6), C(7) au plan moyen: 0,025 (6); –0,027 (7); –0,026 (8); –0,03 (8); 0,031 (8) Å] fait un angle de 8° avec le plan moyen du pentagone tandis que l'uranyle quasi linéaire [O(1)–U–O(1') 178,1 (6)°] lui est perpendiculaire.

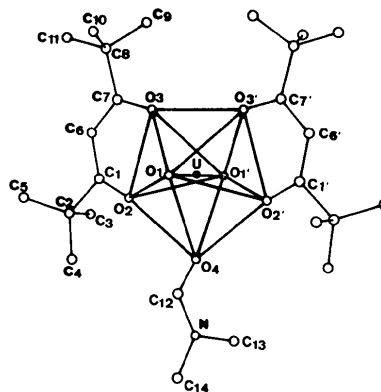


Fig. 1. Structure de la molécule; (*) atomes déduits par l'axe binaire (ORTEP, Johnson, 1976).

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique

	x	y	z	B(Å ²)
U	0	0,11367 (4)	$\frac{1}{2}$	6,19 (1)*
O(1)	0,0762 (5)	0,1124 (3)	0,4406 (8)	9,8 (2)*
O(2)	–0,1413 (4)	0,0814 (3)	0,2555 (7)	8,3 (2)*
O(3)	–0,0814 (4)	0,1980 (3)	0,2715 (7)	9,4 (2)*
O(4)	0	0,0039 (5)	$\frac{1}{2}$	8,2 (2)
N	0	–0,0956 (4)	$\frac{1}{2}$	5,9 (2)
C(1)	–0,2159 (6)	0,1049 (4)	0,2428 (8)	5,9 (2)
C(2)	–0,2975 (6)	0,0597 (5)	0,2225 (9)	7,6 (2)
C(3)	–0,258 (1)	–0,0017 (6)	0,266 (2)	18,7 (6)*
C(4)	–0,3559 (9)	0,0793 (8)	0,283 (1)	19,1 (5)*
C(5)	–0,372 (1)	0,0575 (8)	0,058 (2)	17,9 (6)*
C(6)	–0,2276 (6)	0,16722 (2)	0,2510 (8)	6,5 (2)
C(7)	–0,1588 (5)	0,2107 (4)	0,2688 (8)	5,9 (2)
C(8)	–0,1722 (6)	0,2785 (4)	0,2865 (8)	6,7 (2)
C(9)	–0,2725 (8)	0,2940 (5)	0,269 (2)	14,6 (5)*
C(10)	–0,1639 (9)	0,3150 (5)	0,176 (1)	12,6 (4)*
C(11)	–0,090 (1)	0,2967 (6)	0,436 (1)	15,5 (7)*
C(12)	0,010 (1)	–0,0407 (9)	0,317 (1)	7,5 (5)
C(13)	0,037 (1)	–0,148 (1)	0,356 (2)	9,5 (6)
C(14)	–0,004 (2)	–0,104 (1)	0,128 (3)	14 (1)

$$* B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

Deux types de désordre sont observés dans ce complexe. La présence de l'axe binaire passant par l'U et les atomes O(4) et N de la molécule de DMF implique un désordre de position pour les trois atomes de carbone C(12), C(13) et C(14) du groupe HC–N–(CH₃)₂ du DMF; un facteur d'occupation de 0,5 a été attribué à ces trois atomes au cours de l'affinement ce qui correspond à deux positions d'équilibre à 180°. De plus les facteurs d'agitation thermique élevés des carbones terminaux des *tert*-butyles [C(3), C(4), C(5) <18 Å²; C(9), C(10), C(11) <14 Å²] correspondent à un désordre rotationnel de ces groupements, désordre fréquemment observé pour ces radicaux. Enfin, les valeurs des facteurs d'agitation thermique sont très élevées pour l'ensemble de la molécule.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) et écarts types

U–O(1)	1,742 (6)	O(2)–C(1)	1,222 (8)
U–O(2)	2,370 (5)	C(1)–C(6)	1,385 (8)
U–O(3)	2,329 (5)	C(6)–C(7)	1,373 (9)
U–O(4)	2,402 (9)	C(7)–O(3)	1,237 (8)
O(2)–O(3)	2,692 (7)	C(1)–C(2)	1,54 (1)
O(2)–O(4)	2,827 (7)	C(2)–C(3)	1,44 (1)
O(3)–O(3')	2,851 (7)	C(2)–C(4)	1,46 (1)
O(4)–C(12)	1,17 (2)	C(2)–C(5)	1,52 (1)
C(12)–N	1,37 (2)	C(7)–C(8)	1,52 (1)
N–C(14)	1,31 (3)	C(8)–C(9)	1,52 (1)
N–C(13)	1,50 (2)	C(8)–C(10)	1,50 (1)
O(1)–U–O(1')	178,1 (6)	C(8)–C(11)	1,48 (1)
O(4)–C(12)–N	117 (1)	O(2)–C(1)–C(2)	115,2 (7)
C(12)–N–C(13)	111 (1)	C(1)–C(2)–C(3)	111,6 (9)
C(13)–N–C(14)	117 (1)	C(3)–C(2)–C(4)	113 (1)
C(12)–N–C(14)	126 (1)	C(4)–C(2)–C(5)	105 (1)
O(2)–C(1)–C(6)	124,1 (7)	C(5)–C(2)–C(1)	104,1 (8)
C(1)–C(6)–C(7)	124,2 (7)		
C(6)–C(7)–O(3)	123,1 (7)		
C(7)–O(3)–O(2)	84,5 (5)		
O(2)–O(4)–C(12)	109,2 (8)		

Références

- ALCOCK, N. W., FLANDERS, D. J. & BROWN, D. (1984). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 679–681.
- FRASSON, E., BOMBIERI, G. & PANATTONI, C. (1966). *Coord. Chem. Rev.* pp. 145–150.
- FRENZ, B. A. (1983). *Structure Determination Package*. College Station, Texas 77840, Etats-Unis, et Enraf–Nonius, Delft, Hollande.
- 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.
- 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.
- LENNER, M. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 2396–2398.
- NASSIMBENI, L. R., ORPEN, G., PAUPTIT, R., RODGERS, A. L. & HAIGH, J. M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 959–962.
- RODGERS, A. L., NASSIMBENI, L. R., PAUPTIT, R., ORPEN, G. & HAIGH, J. M. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3110–3113.