

*Acta Cryst.* (1986). C42, 1691–1694

## Structures de Complexes d'Azoture d'Uranyle et de Tétralkylammonium. (I) Triazoture d'Uranyle et de Tétréthylammonium. (II) $\mu_3$ -Oxo-azoture d'Uranyle et de Tétraméthylammonium

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

CEA, CEN Saclay, DPC, SCM, 91191 Gif sur Yvette CEDEX, France

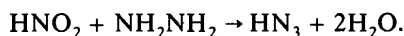
ET J. LIVET ET C. MUSIKAS

CEA, CEN Far, DGR, SEP, BP N° 6, 92160 Fontenay-aux-Roses, France

(Reçu le 7 mars 1986, accepté le 18 juin 1986)

**Abstract.** (I)  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{UO}_2(\text{N}_3)_3]$ ,  $M_r = 526.34$ , orthorhombic,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 7.768$  (4),  $b = 12.047$  (3),  $c = 18.016$  (6) Å,  $V = 1686$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.073$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 9.15$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 984$ ,  $T = 294$  K,  $R = 0.031$  for 1184 independent reflections [ $I > 3\sigma(I)$ ]. A polymeric chain is formed between uranyl groups by sharing two of the three azide ligands, the third being coordinated only to one uranium. The uranyl group is thus pentacoordinated in its equatorial plane, leading to the classical pentagonal bipyramidal configuration. The tetraethylammonium ions are located between polymeric chains. (II)  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_4[(\text{UO}_2)_3(\text{N}_3)_8\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 1476.9$ , monoclinic,  $P2_1/n$ ,  $a = 21.893$  (4),  $b = 22.586$  (4),  $c = 9.070$  (1) Å,  $\beta = 94.31$  (1)°,  $V = 4472$  (2) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.194$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 10.34$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2728$ ,  $T = 294$  K,  $R = 0.041$  for 2063 independent reflections [ $I > 3\sigma(I)$ ]. The compound contains hexanuclear anions  $[(\text{UO}_2)_6(\text{N}_3)_{16}\text{O}_2]^{8-}$  and tetramethylammonium cations. The anion is formed by two triangular units (three  $\text{UO}_2$  groups with a  $\mu_3$ -bridging  $\text{O}^{2-}$  bonded to the three U atoms), linked by a symmetry centre. Six  $\mu_2$ - $\text{N}_3^-$  ligands are located on the edges of such triangles while two others are bonding two triangular units; the last eight azides included in the complex anion act as unshared ligands. Each uranium atom is then seven-coordinated in a nearly perfect pentagonal bipyramidal geometry.

**Introduction.** Dans le cycle du retraitement du combustible nucléaire, l'azoture est un important ligand des actinides. Il se forme au cours de la réaction



L'étude des azotures des actinides n'a pas été aussi poussée que celle des complexes thiocyanate bien qu'il soit généralement admis que les ions  $\text{N}_3^-$  et  $\text{SCN}^-$  ont un comportement très voisin en considérant les complexes formés et leur stabilité. Cette analogie s'est

révélee exacte pour les ions des métaux trivalents (Musikas, Guillerdier, Livet, Forchioni & Chachaty, 1983) et pentavalents (Musikas & Marteau, 1978). Cependant l'étude des hexavalents (Sherif & Awad, 1961; Musikas & Livet, 1986) a montré que les complexes azoture de l'uranyle ont une stabilité d'un ordre de grandeur plus grand que leurs homologues thiocyanate. Aucune structure d'azoture d'actinide n'étant disponible, des cristaux ont été préparés afin de préciser la coordination de l'uranyle par les ligands  $\text{N}_3^-$ .

**Partie expérimentale.** (I) et (II): diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, monochromateur de graphite; correction de Lorentz-polarisation; trois réflexions de contrôle d'intensité mesurées toutes les heures ont permis de corriger la décroissance linéaire des intensités; paramètres cristallins affinés par moindres carrés sur 25 réflexions avec  $16 < 2\theta < 24^\circ$ ; balayage  $\omega$ - $\theta$ ; intensités collectées avec  $4 < 2\theta < 50^\circ$ ; aucune correction d'extinction; facteurs de diffusion des atomes neutres des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) corrigés de  $f'$  et  $f''$  ( $f'_U = -10,673$ ,  $f''_U = 9,654$ ); affinements basés sur  $F$  en utilisant une matrice totale; agitation thermique anisotrope pour les atomes d'uranium; hydrogènes introduits en position calculée dans le dernier cycle d'affinement ( $\text{C}-\text{H}$  0,95 Å,  $B$  5 Å<sup>2</sup>), non affinés mais contraints de suivre leurs atomes de carbone; programmes *SDP/Enraf-Nonius* (Frenz, 1983), *PDP 11/23 Plus*. (I): Cristal de couleur jaune obtenu par diffusion lente de trois solutions aqueuses,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  2 mol l<sup>-1</sup>,  $\text{NaN}_3$  5 mol l<sup>-1</sup> +  $\text{HN}_3$  0,5 mol l<sup>-1</sup> et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$  5 mol l<sup>-1</sup>;  $0,3 \times 0,1 \times 0,07$  mm; perte moyenne des intensités de 21% en 24 h; correction d'absorption empirique selon Walker & Stuart (1983): valeurs extrêmes de la correction 0,62 et 1,32; 1742 réflexions mesurées, 1687 réflexions indépendantes dont 1184 avec  $I > 3\sigma(I)$ ;  $0 \leq h \leq 9$ ,  $0 \leq k \leq 14$ ,  $0 \leq l \leq 21$ ; schéma de pondération  $1/\sigma_F^2$ ,  $R = 0,031$ ,  $wR = 0,032$  avec  $p = 0,04$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,03$ ,  $S = 3,7$ ; fluctuation de la densité

Tableau 1. Complexe (I): coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
U	-0,20328 (6)	-0,20401 (5)	-0,02262 (3)	2,059 (7)*
O(1)	-0,239 (1)	-0,2946 (9)	-0,0967 (5)	3,4 (2)
O(2)	-0,168 (1)	-0,1171 (8)	0,0519 (5)	3,3 (2)
N(1)	-0,206 (2)	-0,050 (1)	-0,1033 (7)	3,6 (2)
N(2)	-0,190 (2)	0,044 (1)	-0,0869 (6)	3,3 (2)
N(3)	-0,176 (2)	0,136 (1)	-0,0740 (8)	5,2 (3)
N(4)	0,104 (1)	-0,1811 (9)	-0,0588 (6)	2,3 (2)
N(5)	0,144 (1)	-0,1483 (9)	-0,1191 (6)	2,7 (2)
N(6)	0,183 (2)	-0,116 (1)	-0,1774 (7)	4,9 (3)
N(7)	-0,014 (1)	-0,3470 (9)	0,0311 (6)	2,3 (2)
N(8)	-0,056 (1)	-0,4421 (9)	0,0339 (7)	3,2 (2)
N(9)	-0,098 (2)	-0,534 (1)	0,0337 (7)	5,2 (3)
N(10)	-0,178 (1)	-0,788 (1)	0,1786 (6)	3,3 (2)
C(101)	-0,293 (2)	-0,689 (1)	0,1658 (8)	4,0 (3)
C(102)	-0,284 (2)	-0,893 (2)	0,1894 (9)	4,6 (3)
C(103)	-0,063 (2)	-0,797 (2)	0,1097 (9)	4,2 (3)
C(104)	-0,069 (2)	-0,773 (1)	0,2480 (9)	3,9 (3)
C(111)	-0,419 (2)	-0,665 (1)	0,227 (1)	5,1 (4)
C(112)	-0,410 (3)	-0,918 (2)	0,132 (1)	6,2 (5)
C(113)	0,068 (2)	-0,887 (2)	0,111 (1)	5,7 (4)
C(114)	0,040 (3)	-0,674 (2)	0,248 (1)	6,6 (5)

$$* B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i \cdot a_j \beta_{ij}$$

électronique sur la dernière carte de Fourier inférieure à 0,9 e Å<sup>-3</sup>; à la fin de l'affinement, le choix de l'énantiomère a permis d'améliorer à la fois le facteur *R*, les distances et les angles de liaison. (II): Cristal de couleur jaune obtenu par diffusion lente de trois solutions aqueuses UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2 mol l<sup>-1</sup>, NaN<sub>3</sub> 5 mol l<sup>-1</sup> + HN<sub>3</sub> 0,5 mol l<sup>-1</sup> et (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl 5 mol l<sup>-1</sup>; 0,4 × 0,10 × 0,08 mm; perte moyenne des intensités 10% en 40 h; correction d'absorption empirique à partir de mesures azimutales (North, Phillips & Mathews, 1968): transmission minimale 0,79; 4451 réflexions mesurées dont 4295 indépendantes et 2063 avec  $I > 3\sigma(I)$ ;  $0 \leq h \leq 21$ ,  $-21 \leq k \leq 0$ ,  $-8 \leq l \leq 8$ ; atomes d'uranium positionnés à l'aide de MULTAN82 (Main, Fiske, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1982) et synthèses de Fourier successives pour localiser les autres atomes;  $w = 1$ ,  $R = 0,041$ ,  $wR = 0,051$ ,  $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,1$ ,  $S = 11$ ; fluctuation de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier inférieure à 0,8 e Å<sup>-3</sup>.

**Discussion.** Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents sont donnés dans les Tableaux 1 et 2 respectivement pour les complexes (I) et (II).\*

(I) [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][UO<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. La caractéristique de la structure est la formation de chaînes polymériques parallèlement à l'axe [100] par partage de deux groupes N<sub>3</sub> sur trois entre les uranyles de la chaîne. Le polyèdre de coordination de l'uranium est une bipyramide pentagonale ayant pour axe UO<sub>2</sub> et pour base cinq

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43157: 22 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.

atomes d'azote: quatre azotes, N(4), N(7), N(4') et N(7'), appartiennent à des groupes N<sub>3</sub> partagés, alors que le cinquième, N(1), est coordonné à un seul uranium. Les principales valeurs des distances et angles de l'environnement de l'uranium sont donnés dans le Tableau 3. L'enchaînement des polyèdres, en projection sur le plan *xy*, est montré sur la Fig. 1. L'angle entre deux pentagones successifs le long de leur axe N(4)—N(7) commun est de 18°. La ligne brisée U—U—U correspond à une distance de 4,120 (1) Å et un angle de 140,99 (3)° entre deux atomes d'uranium. Le ligand uranyle est approximativement perpendiculaire au plan moyen du pentagone. Les distances U—N se différencient nettement selon que le ligand azoture, toujours monodenté, appartient à un seul [U—N(1)

Tableau 2. Complexe (II): coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes ou équivalents

	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
U(1)	0,06889 (6)	0,06228 (6)	-0,0335 (2)	2,60 (3)*
U(2)	0,12063 (6)	0,22577 (6)	-0,0477 (2)	2,88 (3)*
U(3)	0,23772 (6)	0,09718 (6)	-0,0938 (2)	3,14 (3)*
O(1)	0,143 (1)	0,127 (1)	-0,055 (2)	3,5 (5)
O(1-1)	0,084 (1)	0,061 (1)	0,162 (2)	4,1 (5)
O(1-2)	0,045 (1)	0,060 (1)	-0,231 (2)	3,9 (5)
O(2-1)	0,105 (1)	0,229 (1)	-0,240 (3)	5,8 (6)
O(2-2)	0,132 (1)	0,227 (1)	0,146 (3)	5,2 (6)
O(3-1)	0,258 (1)	0,091 (1)	0,099 (2)	4,1 (5)
O(3-2)	0,222 (1)	0,101 (1)	-0,286 (2)	4,5 (5)
N(2)	0,165 (1)	0,013 (1)	-0,074 (3)	3,8 (7)
N(3)	0,233 (1)	0,207 (1)	-0,077 (3)	2,9 (6)
N(4)	0,027 (1)	0,163 (1)	-0,029 (3)	2,1 (5)
N(5)	-0,041 (1)	0,046 (1)	0,027 (3)	4,5 (7)
N(6)	0,339 (2)	0,135 (2)	-0,137 (4)	6,4 (9)
N(7)	0,296 (2)	0,010 (2)	-0,138 (4)	6,5 (9)
N(8)	0,167 (1)	0,321 (2)	-0,065 (4)	5,8 (8)
N(9)	0,038 (2)	0,295 (2)	-0,018 (4)	9 (1)
N(2-1)	0,184 (1)	-0,035 (1)	-0,043 (3)	4,3 (7)
N(2-2)	0,200 (2)	-0,083 (2)	-0,001 (4)	6,6 (9)
N(3-1)	0,273 (1)	0,242 (1)	-0,056 (3)	3,7 (6)
N(3-2)	0,314 (2)	0,276 (2)	-0,046 (4)	6,2 (8)
N(4-1)	-0,024 (1)	0,173 (1)	-0,079 (3)	3,2 (6)
N(4-2)	-0,072 (2)	0,188 (2)	-0,124 (4)	6,2 (9)
N(5-1)	-0,054 (1)	0,072 (1)	0,136 (3)	4,9 (7)
N(5-2)	-0,070 (2)	0,101 (2)	0,231 (4)	7 (1)
N(6-1)	0,385 (2)	0,121 (2)	-0,125 (5)	10 (1)
N(6-2)	0,437 (3)	0,104 (3)	-0,102 (6)	16 (2)
N(7-1)	0,320 (2)	0,002 (2)	-0,239 (4)	8 (1)
N(7-2)	0,349 (2)	-0,005 (2)	-0,346 (5)	12 (3)
N(8-1)	0,181 (2)	0,347 (2)	0,039 (4)	6,6 (9)
N(8-2)	0,197 (2)	0,377 (2)	0,146 (5)	11 (1)
N(9-1)	0,002 (2)	0,319 (2)	-0,056 (5)	12 (1)
N(9-2)	-0,046 (3)	0,339 (3)	-0,082 (6)	16 (2)
O(10)	0,175 (2)	0,357 (2)	0,628 (5)	14 (1)
N(10)	0,006 (1)	0,240 (1)	0,431 (3)	3,3 (6)
N(20)	0,160 (1)	0,970 (1)	0,451 (3)	3,8 (7)
N(30)	0,274 (1)	0,228 (1)	0,449 (3)	5,6 (8)
N(40)	0,426 (3)	0,988 (3)	0,243 (7)	14 (2)
C(1)	0,040 (2)	0,184 (2)	0,425 (5)	6 (1)
C(2)	0,053 (2)	0,288 (2)	0,430 (5)	7 (1)
C(3)	-0,034 (2)	0,243 (2)	0,288 (4)	5 (1)
C(4)	-0,032 (2)	0,248 (2)	0,553 (5)	8 (1)
C(5)	0,133 (2)	0,925 (2)	0,354 (5)	7 (1)
C(6)	0,191 (2)	0,936 (2)	0,572 (4)	6 (1)
C(7)	0,113 (2)	1,006 (2)	0,504 (5)	7 (1)
C(8)	0,205 (2)	1,006 (2)	0,374 (5)	6 (1)
C(9)	0,314 (3)	0,248 (3)	0,569 (7)	13 (2)
C(10)	0,276 (3)	0,269 (3)	0,321 (8)	14 (2)
C(11)	0,215 (3)	0,211 (3)	0,481 (8)	14 (2)
C(12)	0,297 (3)	0,177 (3)	0,409 (8)	16 (2)
C(13)	0,374 (4)	1,029 (3)	0,299 (9)	15 (3)
C(14)	0,413 (3)	0,954 (3)	0,088 (8)	14 (2)
C(15)	0,485 (3)	1,023 (3)	0,235 (8)	16 (2)
C(16)	0,436 (3)	0,935 (3)	0,346 (8)	16 (2)

$$* B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j a_i \cdot a_j \beta_{ij}$$

2,36 (1) Å] ou à deux atomes d'uranium [U—N(4) 2,49 (1) Å, U—N(7) 2,46 (1) Å]. La géométrie des ligands azotures est donnée dans le Tableau 4; celle-ci correspond à la géométrie linéaire habituelle et l'angle U—N—N avec le plan du pentagone est voisin de 123°. Les ions tétraéthylammonium se distribuent autour des chaînes polymériques, chaque ion [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ayant trois chaînes voisines.

Tableau 3. Environnement des atomes d'uranium

Complexe (I)

Distances (Å) et angles (°)

U—U	4,120 (1)		
U—O(1)	1,746 (9)	N(4)—N(7)	2,77 (2)
U—O(2)	1,724 (9)	N(4)—N(1)	2,99 (3)
U—N(1)	2,36 (1)	N(1)—N(7')	3,00 (3)
U—N(4)	2,49 (1)	N(7)—N(4')	3,01 (2)
U—N(7)	2,46 (1)		
U—N(4')	2,51 (1)		
U—N(7')	2,49 (1)		

O(1)—U—O(2)	178,7 (5)
N(4)—U—N(7)	66,8 (3)
N(7)—U—N(1)	76,1 (4)

Caractéristiques du pentagone équatorial

	Distance au plan moyen
U	-0,02 (0) Å
N(1)	0,03 (2)
N(4)	-0,06 (2)
N(7)	0,03 (2)
N(4')	-0,04 (2)
N(7')	0,03 (1)

Angle du plan moyen et de la direction O(1)—U—O(2) 90 (1)°

Complexe (II)

Distances (Å) et angles (°)

U(1)—U(2)	3,867 (2)	U(1)—U(2)—U(3)	60,93 (4)
U(2)—U(3)	3,917 (2)	U(2)—U(3)—U(1)	59,65 (3)
U(3)—U(1)	3,858 (2)	U(3)—U(1)—U(2)	59,42 (3)
U(1)—U(1')	4,202 (2)		
U(1)—O(1-1)	1,78 (2)	O(1-1)—U(1)—O(1-2)	174 (1)
U(1)—O(1-2)	1,83 (2)	O(1)—U(1)—N(4)	70,7 (8)
U(1)—O(1)	2,20 (2)	N(4)—U(1)—N(5)	76,4 (9)
U(1)—N(2)	2,43 (2)	N(5)—U(1)—N(5')	67,8 (8)
U(1)—N(4)	2,45 (2)	N(5')—U(1)—N(2)	76,7 (8)
U(1)—N(5)	2,54 (3)	N(2)—U(1)—O(1)	68,7 (9)
U(2)—O(2-1)	1,75 (2)	O(2-1)—U(2)—O(2-2)	176 (1)
U(2)—O(2-2)	1,75 (2)	O(1)—U(2)—N(4)	68,1 (7)
U(2)—O(1)	2,29 (2)	N(4)—U(2)—N(9)	75 (1)
U(2)—N(3)	2,53 (3)	N(9)—U(2)—N(8)	76 (1)
U(2)—N(4)	2,51 (2)	N(8)—U(2)—N(3)	74 (1)
U(2)—N(8)	2,39 (3)	N(3)—U(2)—O(1)	67,7 (8)
U(2)—N(9)	2,41 (4)		
U(3)—O(3-1)	1,77 (2)	O(3-1)—U(3)—O(3-2)	176 (1)
U(3)—O(3-2)	1,75 (2)	O(1)—U(3)—N(3)	69,4 (8)
U(3)—O(1)	2,23 (2)	N(3)—U(3)—N(6)	73 (1)
U(3)—N(2)	2,49 (3)	N(6)—U(3)—N(7)	76 (1)
U(3)—N(3)	2,49 (2)	N(7)—U(3)—N(2)	75 (1)
U(3)—N(6)	2,42 (3)	N(2)—U(3)—O(1)	67,2 (8)
U(3)—N(7)	2,39 (3)		

Plans moyens et angles entre ces plans

	Distance au plan		Distance au plan		Distance au plan
U(1)	0,008 (1) Å	U(2)	-0,004 (1) Å	U(3)	-0,028 (1) Å
O(1)	-0,09 (2)	O(1)	-0,01 (2)	O(1)	0,04 (2)
N(2)	0,01 (3)	N(3)	-0,03 (2)	N(2)	-0,03 (3)
N(4)	0,11 (2)	N(4)	0,04 (2)	N(3)	-0,02 (2)
N(5)	-0,11 (3)	N(8)	0,05 (3)	N(6)	0,01 (3)
N(5')	0,07 (1)	N(9)	-0,06 (4)	N(7)	0,02 (3)
	(1)		(2)		(3)

Angle entre (1) et (2): 5 (2)°  
 Angle entre (1) et (3): 4 (2)  
 Angle entre (2) et (3): 4 (2)

(II) [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>8</sub>O]. La structure du complexe met en évidence des groupements discrets, [(UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>16</sub>O<sub>2</sub>]<sup>8-</sup> et des ions [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. L'ion complexe hexanucléaire est représenté sur la Fig. 2. Dans le Tableau 3 sont reportées les principales valeurs des distances et des angles de l'environnement de l'uranium. Trois uranyles reliés dans leurs plans équatoriaux par trois N<sub>3</sub> forment un triangle quasi équilatéral contenant un O<sup>2-</sup> en son centre. Deux autres azotures se placent entre deux triangles reliés par un centre de symétrie pour former un complexe hexanucléaire plan, chaque uranyle se trouvant ainsi entouré

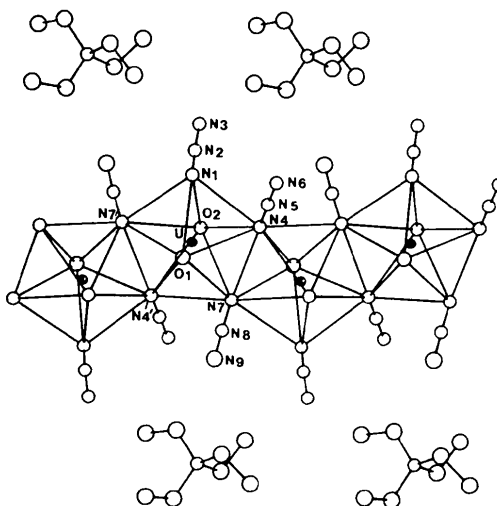


Fig. 1. [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>][UO<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Structure de la chaîne selon l'axe [100] (ORTEP, Johnson, 1976) (atomes primés déduits par l'axe 2<sub>1</sub>).

Tableau 4. Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans les ions azoture

Complexe (I)			
N(1)—N(2)	1,16 (2)	N(1)—N(2)—N(3)	177 (2)
N(2)—N(3)	1,11 (2)	U—N(1)—N(2)	127 (1)
N(4)—N(5)	1,17 (2)	N(4)—N(5)—N(6)	179 (2)
N(5)—N(6)	1,15 (2)	U—N(4)—N(5)	122 (1)
N(7)—N(8)	1,18 (2)	N(7)—N(8)—N(9)	178 (2)
N(8)—N(9)	1,15 (2)	U—N(7)—N(8)	121 (1)
Complexe (II)			
N(2)—N(2-1)	1,18 (4)	N(2)—N(2-1)—N(2-2)	175 (3)
N(2-1)—N(2-2)	1,20 (5)	U(1)—N(2)—N(2-1)	132 (2)
		U(3)—N(2)—N(2-1)	120 (2)
N(3)—N(3-1)	1,19 (4)	N(3)—N(3-1)—N(3-2)	175 (3)
N(3-1)—N(3-2)	1,17 (4)	U(3)—N(3)—N(3-1)	130 (2)
		U(2)—N(3)—N(3-1)	126 (2)
N(4)—N(4-1)	1,20 (3)	N(4)—N(4-1)—N(4-2)	174 (3)
N(4-1)—N(4-2)	1,14 (4)	U(2)—N(4)—N(4-1)	127 (2)
		U(1)—N(4)—N(4-1)	121 (2)
N(5)—N(5-1)	1,20 (4)	N(5)—N(5-1)—N(5-2)	173 (4)
N(5-1)—N(5-2)	1,15 (5)	U(1)—N(5)—N(5-1)	113 (2)
		U(1')—N(5)—N(5-1)	113 (2)
N(6)—N(6-1)	1,06 (6)	N(6)—N(6-1)—N(6-2)	176 (5)
N(6-1)—N(6-2)	1,21 (7)	U(3)—N(6)—N(6-1)	138 (3)
N(7)—N(7-1)	1,10 (6)	N(7)—N(7-1)—N(7-2)	175 (5)
N(7-1)—N(7-2)	1,22 (7)	U(3)—N(7)—N(7-1)	125 (3)
N(8)—N(8-1)	1,13 (5)	N(8)—N(8-1)—N(8-2)	176 (4)
N(8-1)—N(8-2)	1,22 (6)	U(2)—N(8)—N(8-1)	120 (3)
N(9)—N(9-1)	1,10 (6)	N(9)—N(9-1)—N(9-2)	164 (6)
N(9-1)—N(9-2)	1,15 (7)	U(2)—N(9)—N(9-1)	163 (4)

d'un pentagone formé de quatre azotes et d'un oxygène. Le complexe peut être décrit à partir de la condensation de six bipyramides pentagonales (UO<sub>2</sub>ON<sub>4</sub>) mettant en commun dans leurs plans équatoriaux soit deux arêtes [U(2) et U(3)] soit trois arêtes [U(1)]: chaque oxygène appartient à trois bipyramides et les trois liaisons U—O ont une disposition pratiquement trigonale. L'oxygène est rigoureusement dans le plan U(1) U(2) U(3), ce qui exclut l'identification à un ion OH<sup>-</sup> et permet, en accord avec la neutralité des charges, de le

reconnaître comme ligand O<sup>2-</sup>. Les distances U—U de 3,881 (2) et U—O de 2,24 (2) Å sont en bon accord avec celles trouvées pour deux polynucléaires d'uranium possédant le même type de condensation uranyle-oxygène: 3,863 (5) et 2,23 (1) Å pour le complexe trinucléaire d'uranyle et de tétraméthyl-2,2',8,8' nonanetione-3,5,7 (Lintvedt, Heeg, Ahmad & Glick, 1982), 3,888 et 2,253 Å pour l'ion [(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> qui forme un complexe tétranucléaire par mise en commun d'un côté de deux triangles semblables (Perrin, 1977). La distance U—U entre les deux triangles du complexe hexanucléaire [4,202 (2) Å], supérieure à la distance U—U dans le triangle [3,881 (2) Å], est plus proche de la distance U—U dans le complexe (I) polymérique [4,120 (1) Å]. Les uranyles perpendiculaires à leurs pentagones respectifs sont donc également perpendiculaires au plan des six atomes d'uranium et parallèles entre eux. De plus, comme le montre la Fig. 3 qui représente l'empilement des molécules, les plans des complexes hexanucléaires sont tous parallèles: une seule orientation est ainsi réalisée pour le groupe UO<sub>2</sub>, ce qui constitue un arrangement très exceptionnel pour une structure de basse symétrie.

Comme dans le complexe (I), les azotures sont monodentés, les distances U—N se différenciant selon que l'azoture est pontant [U—N 2,50 (3); 2,46 (1) et 2,49 (1) Å] ou appartient à un seul uranium [U—N 2,40 (2); 2,36 (1) Å]. Les azotures de géométrie linéaire classique font un angle moyen de 125 (3)° avec le plan de l'hexagone. Les ions tétraméthylammonium se distribuent entre les complexes hexanucléaires et la molécule d'eau de solvation se situe à l'intérieur d'un tétraèdre très déformé d'ions [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

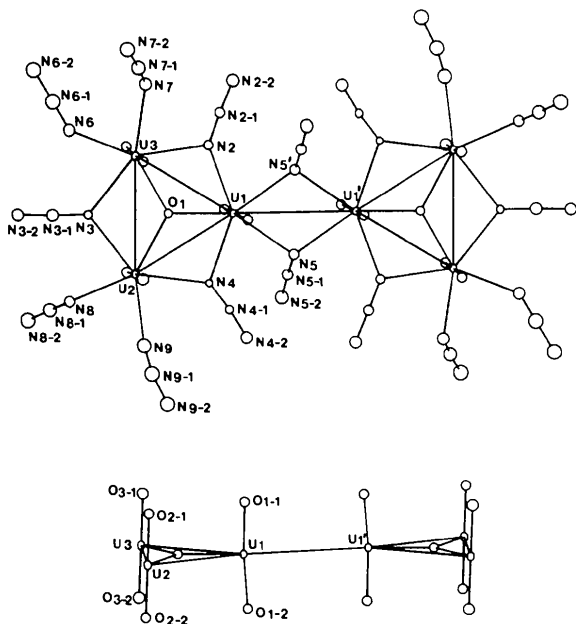


Fig. 2. [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>16</sub>O<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O. Structure de l'ion complexe hexanucléaire (atomes primés déduits par le centre de symétrie): projection dans le plan moyen (en haut) et perpendiculairement à celui-ci (en bas) (ORTEP, Johnson, 1976).

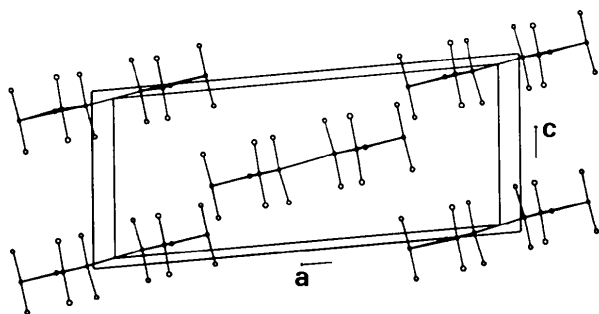


Fig. 3. [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>16</sub>O<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O. Représentation de la structure selon l'axe [010] (ORTEP, Johnson, 1976). (Pour raison de clarté, les ions N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> et les azotes des azotures ont été supprimés.)

#### Références

- FRENZ, B. A. (1983). *Structure Determination Package*. College Station, Texas 77840, EU, 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.
- LINTVEDT, R. L., HEEG, M. J., AHMAD, N. & GLICK, M. D. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 2350–2356.
- MAIN, P., FISKE, S. J., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1982). *MULTAN82. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
- MUSIKAS, C., GUILLERDIER, C., LIVET, J., FORCHIONI, A. & CHACHATY, C. (1983). *Inorg. Chem.* **22**, 2513–2518.
- MUSIKAS, C. & LIVET, J. (1986). A paraître.
- MUSIKAS, C. & MARTEAU, M. (1978). *Sov. Radiochem.* **20**, 253–255.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- PERRIN, A. (1977). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 1169–1172.
- SHERIF, F. G. & AWAD, M. A. (1961). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **19**, 94–95.
- WALKER, N. & STUART, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 159–163.