

# Nouveau complexe d'uranyle contenant de l'itaconate et modes de coordination des ions itaconate

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, no. 2, p. 117-126

Andrei S. Uhanov ; Vladislav V. Klepov ; Anna V. Vologzhanina ; Yan V. Zubavichus ; Anton V. Savchenkov ; Denis V. Pushkin ; Larisa B. Serezhkina ; Viktor N. Serezhkin

(traduction post-éditée par N. Bacaër. Suggestions d'amélioration : nicolas.bacaer@ird.fr)



## Résumé

Nous avons effectué la synthèse, l'étude spectrale FTIR et l'analyse par diffraction des rayons X (XRD) de monocristaux de  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{Dma})]$  (**I**), où  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$  et Dma sont respectivement l'ion itaconate et le N, N-diméthylacétamide ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ ). La structure cristalline de **I** est constituée de couches  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{Dma})]$ , qui ont la formule chimique cristalline  $AQ^{21}M^1$  ( $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $Q^{21} = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$ ,  $M^1 = \text{Dma}$ ). Le procédé des polyèdres moléculaires de Voronoi-Dirichlet a été utilisée pour caractériser les interactions intermoléculaires non covalentes dans la structure **I**. Une analyse comparative des interactions non covalentes dans les structures du composé du titre et du complexe isomérique du citraconate d'uranyle avec Dma a été réalisée. Une analyse des modes de coordination de tous les composés contenant de l'itaconate provenant du CSD a été réalisée.

## 1. Introduction

Les acides dicarboxyliques saturés et insaturés sont un outil attrayant pour relier les nœuds métalliques afin de créer des polymères hybrides de coordination métal-organique, qui ont été largement étudiés au cours des dernières décennies en raison de leur architecture diversifiée et de leurs applications potentielles en luminescence, optique, catalyse, etc. [1, 2, 3, 4, 5]. Bien que les structures cristallines de quatre polymères de coordination de l'uranium aient été établies jusqu'à présent avec des anions citraconate comme ligands de pontage (Figure 1, en haut) [6, 7, 8], il n'y a pas de données sur les structures des composés d'uranyle contenant des anions d'acide itaconique (Figure 1, en bas), un isomère structural de l'acide citraconique. Une raison possible à cela est les difficultés de croissance de grands monocristaux de composés d'itaconate d'uranyle. La caractérisation structurelle de ces cristaux est entravée lors de l'utilisation de la XRD monocristalline en interne. Ces travaux portent sur la synthèse et l'étude d'un nouveau complexe d'itaconate d'uranyle avec le N, N-diméthylacétamide  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$  (Dma), de formule chimique  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{Dma})]$  (**I**) utilisant le rayonnement synchrotron et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

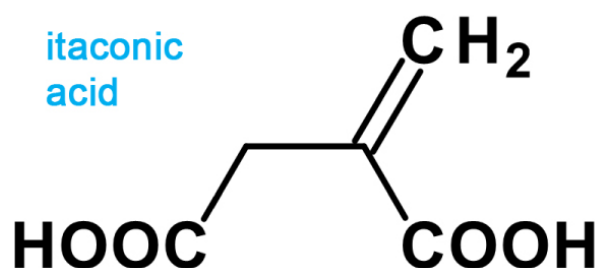
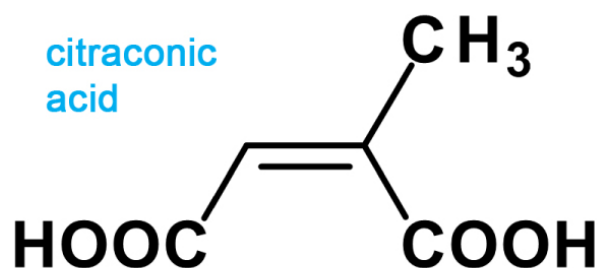


Figure 1. Formules structurales des acides citraconique (haut) et itaconique (bas).

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Synthèse

Mise en garde! Les composés d'U présentent un risque potentiel pour la santé en raison de la radioactivité. Bien que les précurseurs d'uranium utilisés contiennent de l'uranium appauvri, les mesures de sécurité standard pour la manipulation des substances radioactives doivent être suivies.

Une portion d'acide itaconique (0,91 g, 20,0 mmol) a été partiellement dissoute dans 2 ml d'eau distillée. Du Dma (0,91 g, 30,0 mmol), de l'oxyde d'uranium (VI) (0,10 g, 1,0 mmol) et 5 ml d'alcool éthylique ont été ajoutés à la solution. Le rapport molaire de l'oxyde d'uranium à l'acide itaconique et à l'amide substitué était de 1:20:30, respectivement. La solution transparente jaune vif obtenue après la dissolution complète des réactifs a été laissée pour cristallisation à température ambiante. Des cristaux prismatiques jaunes répondant à la formule  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) (\text{Dma})]$  (I) se sont formés après 3 jours d'évaporation.

### 2.2. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur une source synchrotron au Centre national de recherche «Kurchatov Institute». Les détails cristallographiques sont énumérés dans le tableau 1. Les coordonnées des atomes de base dans la structure de I, les caractéristiques géométriques générales des unités structurales et une image ORTEP peuvent être trouvées dans Matériel supplémentaire. Les nombres de coordination de tous les atomes ont été déterminés en utilisant la méthode des sphères croisées [9, 10]. Les coordonnées atomiques ont été déposées dans le Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC 1956082 [11]. Les figures avec des fragments de structures cristallines dans l'article actuel ont été préparées en utilisant le système de visualisation VESTA 3 [12].

Tableau 1. Données cristallographiques, paramètres expérimentaux et résultats de raffinement de  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) (\text{Dma})]$  (I)

Système cristallin, groupe spatial, $Z$	Monoclinique, $P2_1/n, 4$
$a$ , Å	8.3235(17)
$b$ , Å	12.213(2)
$c$ , Å	12.911(3)
$\beta$ , deg	100.71(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1289.6(5)
$D_x$ , g/cm <sup>3</sup>	2.499
Rayonnement ( $\lambda$ ; Å)	Synchrotron; 0,9699
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	13.035
Température, K	100
Dimensions du cristal, mm	0.07 × 0.05 × 0.03
L'enregistrement de l'absorption; $T_{\min}$ ; $T_{\max}$	Multi-scan; 0,462; 0,696
$\theta_{\max}$ , deg	38.435
$h, k, l$ range	- 7 ≤ $h$ ≤ 9 - 15 ≤ $k$ ≤ 15 - 13 ≤ $l$ ≤ 16
Numéro de réflexion: collecté / unique ( $N_1$ ); $R_{\text{int}}$ /avec $I > 2\sigma(I)$ ( $N_2$ )	8042/2629; 0.0870/1760
F (000)	888
Paramètres raffinés	167
Valeurs d'incertitude:	
$wR_2$ sur $N_1$	0.1783
$R_1$ sur $N_2$	0.0688
$S$	1.005
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ , e/Å <sup>3</sup>	- 2.181/2.927

### 2.3. Spectroscopie FTIR

Le spectre FTIR du composé I a été enregistré sous la forme d'une pastille de KBr à température ambiante dans la plage de 500-3000 cm<sup>-1</sup> sur un spectromètre PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR. L'attribution des bandes d'absorption a été réalisée selon les données de la littérature [13, 14, 15] et la base de données spectrale pour les composés organiques [16] (tableau 2). Le spectre FTIR du composé I présente des bandes d'absorption caractéristiques correspondant aux vibrations des ions  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$  et des molécules Dma. La vibration de valence antisymétrique du groupe  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $\nu_3$ ) apparaît à 931 et 918 cm<sup>-1</sup>. La diminution de la fréquence de vibration  $\nu$  (C = O) de Dma dans le spectre FTIR du composé du titre (1609 cm<sup>-1</sup>) par rapport aux molécules libres (1655 cm<sup>-1</sup> [17]) indique que l'amide est coordonné au cation uranyle.

Tableau 2. Attribution des bandes d'absorption dans le spectre FTIR de  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{Dma})]$  (I)

Wavenumber, cm <sup>-1</sup> *	Assignment
2926 w.	$\nu(\text{CH})$
1704 v.s.	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{O})$
1609 s.	$\nu(\text{C}=\text{C}), \nu(\text{C}=\text{O})$
1567 v.s.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1528 v.s.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1509 v.s.	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1444 v.s.	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1404 v.s.	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), \nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1385 s.	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1310 m.	$\delta(\text{CH})$
1247 m.	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{C}-\text{N})$
1217 m.	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{C}-\text{N})$
1168 m.	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{C}-\text{N})$
1044 m.	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{C}-\text{N})$
1027 m.	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{C}-\text{N})$
987 w.	$\delta(\text{CH})$
965 m.	$\delta(\text{CH})$
931 v.s.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
918 v.s.	$\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$
883 m.	$\delta(\text{CH})$
828 m.	$\delta(\text{CH})$
753 m.	$\delta(\text{CH})$
655 m.	$\delta(\text{CH}), \delta(\text{COO})$
625 m.	$\delta(\text{COO})$
607 m.	$\delta(\text{COO})$
555 m.	$\delta(\text{COO})$

\*Band intensities: v.s. – very strong, s. – strong, m. – medium, w. – weak.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Description de la structure cristalline

La structure de I contient un atome d'uranium indépendant avec un numéro de coordination de 7 et un polyèdre de coordination sous la forme d'une bipyramide pentagonale  $\text{UO}_7$ . Les positions axiales du polyèdre de coordination sont occupées par les atomes d'oxygène d'uranyle. Parmi les cinq atomes d'oxygène équatoriaux, quatre appartiennent à trois ions itaconate chélate de pontage quadridentés (mode de coordination  $\text{Q}^{21-4}$ ) et l'atome d'oxygène restant est lié à la molécule terminale monodentate de Dma. Les désignations des modes de coordination sont données conformément à la nomenclature de la réf. [18].

Le cation uranyle dans la structure de I a les caractéristiques suivantes: les distances  $\text{U} = \text{O1}$  et  $\text{U} = \text{O2}$  sont respectivement égales à 1,752 (13) Å et 1,774 (12) Å et l'angle  $\text{OUO}$  est égal à 177,6 (5) °. L'atome d'uranium polyèdre Voronoi – Dirichlet (VDP) est un prisme pentagonal d'un volume de 9,11 Å<sup>3</sup>. Cette valeur du volume VDP est en bon accord avec la valeur moyenne de 9,2 (2) Å<sup>3</sup>, établie pour des atomes U (VI) entourés d'atomes d'oxygène [19].

Chaque anion itaconate dans la structure de I utilise ses quatre atomes d'oxygène pour former des liaisons avec des atomes d'uranium (ce fait est désigné par le symbole Q - quadridenté - dans la notation de leur mode de coordination  $\text{Q}^{21-4}$ ). En particulier, il se lie en mode monodentate avec deux atomes U et en mode chélate bidentate avec un atome U.

L'angle entre le plan de la molécule Dma et le plan équatorial de l'ion uranyle est approximativement égal à  $49^\circ$ . Les principales unités structurales de I sont les couches de la composition  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) (\text{Dma})]$  (Figure 2, en haut), qui ont la formule chimique cristalline [18]. Ces couches forment une famille de plans de réseau avec des indices de Miller ( $hkl$ ). Ces couches sont interconnectées dans un cadre tridimensionnel supramoléculaire via des interactions intermoléculaires non covalentes (figure 2, en bas). La méthode du VDP moléculaire (MVDP) a été appliquée pour quantifier la contribution ( $\Delta AZ, \%$ ) de divers types d'interactions dans la liaison supramoléculaire des unités structurales dans I [20, 21, 22]. Selon les données obtenues (tableau 3), les liaisons hydrogène (contacts H / O, tableau 4) et les interactions de dispersion (contacts H / H) contribuent le plus à la formation de la structure supramoléculaire du composé I - les valeurs de  $\Delta_{\text{HO}}$  et  $\Delta_{\text{HH}}$  est égal à 39,0% et 47,8%, respectivement.

Afin de quantifier l'influence de la position de la double liaison C = C sur les caractéristiques de tassement des complexes neutres, une analyse comparative du composé I du titre avec le composé citraconate d'uranyle (II) précédemment rapporté, qui correspond au même produit chimique formule  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) (\text{Dma})]$  [8], a été réalisée en utilisant la méthode MVDP. La structure du composé II contient également des couches neutres de la composition  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4) (\text{Dma})]$  de formule chimique cristalline. L'atome d'uranium dans la structure II a le même nombre de coordination de 7 et un polyèdre de coordination similaire sous la forme d'une bipyramide pentagonale comme dans le composé I.

Selon nos calculs, au niveau intermoléculaire (tableau 3), le composé I présente des interactions C / C et H / N, qui ne se manifestent pas dans le composé II. Au niveau intramoléculaire (tableau 5), les deux composés diffèrent par les interactions C / N, C / U, H / U et N / N. Le changement de position de la double liaison C = C dans le squelette carboné des acides itaconique et citraconique conduit à une augmentation de la mobilité de l'un des groupes carboxylate de la molécule d'acide itaconique et, par conséquent, à une augmentation du nombre de interactions non covalentes dans la structure des cristaux du composé du titre en comparaison avec le complexe de citraconate d'uranyle II (5 et 3 types de contacts intermoléculaires dans les composés I et II, respectivement).

### 3.2. Analyse des modes de coordination des ions itaconate

Pour résumer les informations disponibles sur la structure et les modes de coordination des ions itaconate, l'analyse chimique cristalline de tous les composés contenant de l'itaconate du CSD (Cambridge Structural Database, version 5.40 avec mise à jour d'août 2019) a été réalisée [11]. Les critères suivants ont été utilisés pour la formation du sous-ensemble de composés [23]:

1. La structure cristalline contient des ions itaconate liés au centre de coordination métallique.
2. La valence de liaison S ( $S = v/\text{CN}$ , où  $v$  est la valence du centre de coordination et CN est son numéro de coordination dans la structure cristalline) des liaisons métal-oxygène entre les métaux et les ions itaconate est  $\geq 0,25$ .
3. La structure cristalline est déterminée avec une valeur R 1 non nulle, qui ne dépasse pas 0,1.
4. La structure cristalline ne présente pas de désordre.

Les exigences énoncées ont été satisfaites par les données sur les structures cristallines de 31 composés de coordination contenant 46 ions itaconate cristallographiquement indépendants. Cu, Ca, Zn, Cd, Co, Ni, Pt, La, Gd, Tb, Dy et Ho servent de centres de coordination dans ces composés.

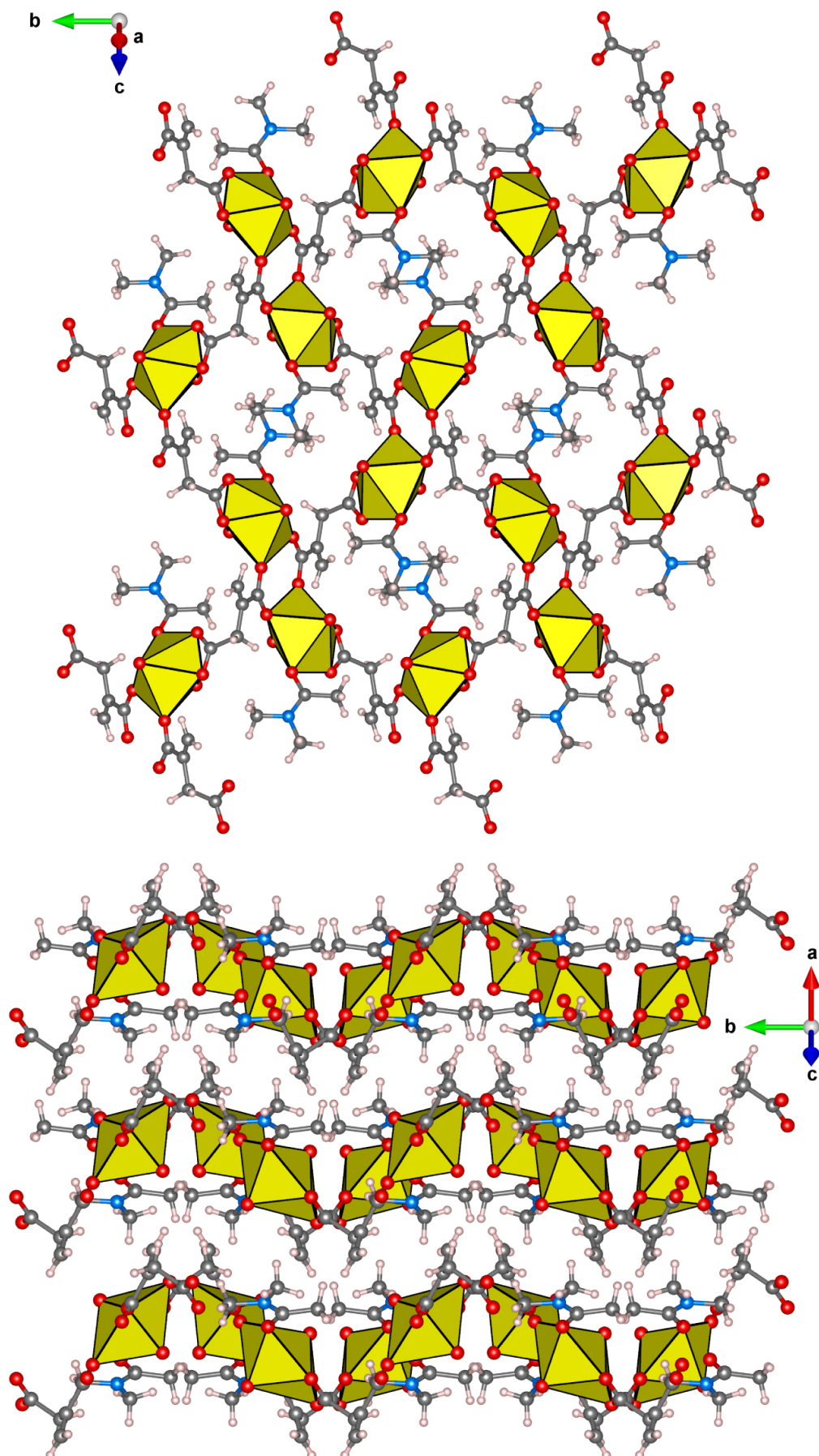


Figure 2. La couche unique dans la structure de  $[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})]$  ( I ) sur la projection  $(10\bar{1})$  (en haut) et la disposition des couches les unes par rapport aux autres (vue le long des couches, en bas). Les atomes d'uranium, d'oxygène, d'azote, de carbone et d'hydrogène / polyèdres de coordination sont représentés respectivement en jaune, rouge, bleu, gris et rose.

Tableau 3. Caractéristiques des interactions intermoléculaires non covalentes dans les structures du composé I et du complexe isomérique du citraconate d'uranyle avec Dma ( II ) \*

Contact A/Z	N	d, Å	S <sub>AZ</sub> , Å <sup>2</sup>	Δ <sub>AZ</sub> , %
[UO <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO)] ( I ), itaconate				
H / H	43	2.429–4.454	66.62	47.8
H / C	20	2.833–4.052	16.76	12.0
C / C	5	3.932–4.167	0.42	0.3
H / N	2	3.464–3.464	1.36	1.0
H / O	32	2.613–4.405	54.33	39.0
Somme	102	2.429–4.454	139.49	100.0
[UO <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO)] ( II ), citraconate				
H / H	26	2.481–4.256	39.38	37.5
H / C	26	2.744–4.193	13.92	13.2
H / O	26	2.606–4.245	51.79	49.3
Somme	78	2.481–4.256	105.08	100.0

\* N est le nombre total de toutes les faces de VDP, correspondant aux interactions intermoléculaires; d est la plage des distances interatomiques correspondantes A/Z ; S<sub>AZ</sub> est l'aire totale de toutes les faces d'un type donné dans les VDP des atomes contenus dans une unité de formule d'un composé; Δ<sub>AZ</sub> est la contribution partielle des contacts A/Z non covalents correspondants à la somme totale (la ligne du bas) pour le VDP moléculaire.

Tableau 4. Paramètres des liaisons hydrogène dans la structure de I \*

C-H...O	d (C ... O), Å	d (C - H), Å	d (H ... O), Å	Angle (C-H...O), deg	Ω (H ... O), %	RF **
C5 H H3 ... O6	3.329	0.95	2.61	133.1	11.51	6
C5 H H4 O1	3.473	0.95	2.61	150.1	12.52	0
C8 - H8 ... O2	3.477	0.98	2.61	147.5	14.78	20
C9 - H11 ... O1	3.690	0.98	2.91	136.9	11.04	13
C9 - H12 ... O5	3.465	0.98	2.50	170.0	14.51	18

\* On a tenu compte des contacts avec un angle C – H ... O > 130 °, d (H ... O) < 3 Å et ... (H ... O) > 10 % .

\*\* Le rang de face (RF) indique le nombre minimal de liaisons covalentes reliant les atomes dont les VDP ont une face commune. RF = 1 pour les liaisons chimiques, RF > 1 pour les contacts intramoléculaires non covalents et RF = 0 pour les contacts intermoléculaires.

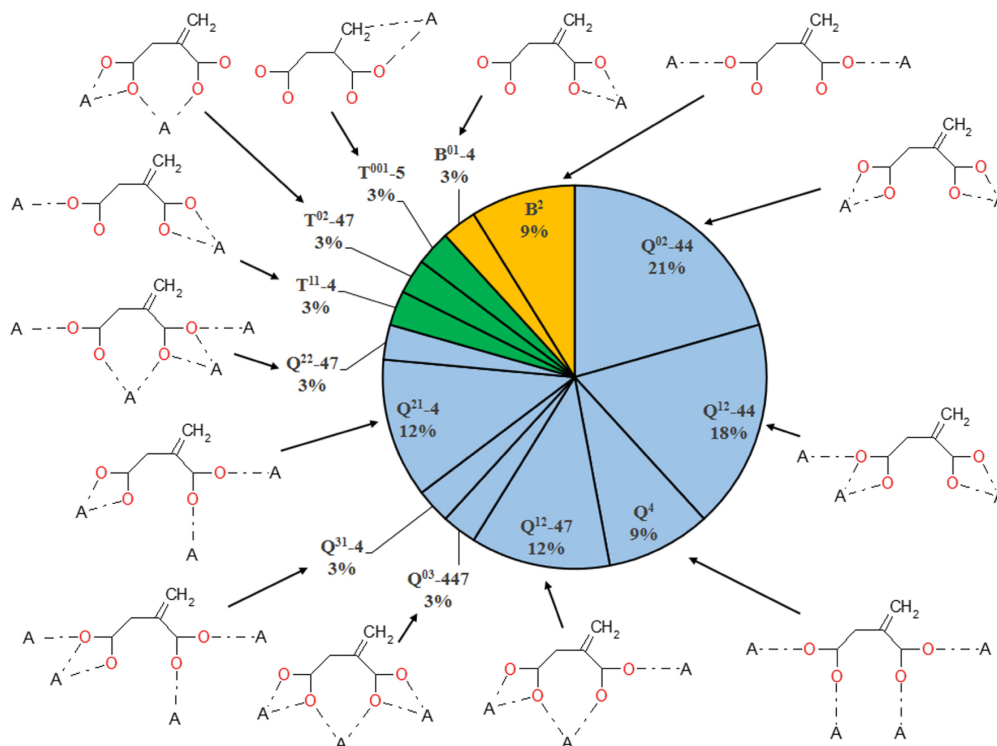


Figure 3. L'apparition de 17 modes de coordination des ions itaconate dans les structures cristallines des composés de coordination présents dans le CSD.

Dans les composés étudiés, les ions itaconate présentent 17 modes de coordination différents (figure 3). Sept d'entre eux sont les plus courants et sont observés pour 78% des ions itaconate:  $Q^{02-44}$ ,  $Q^{12-44}$ ,  $Q^4$ ,  $Q^{12-47}$ ,  $Q^{21-4}$ ,  $T^3$  et  $B^2$ . Les modes de coordination identifiés montrent que les ions itaconate sont capables de jouer le rôle de terminal ( $B^{01-4}$  et  $T^{001-35}$ ) et de pontage ( $Q^{02-44}$ ,  $Q^{12-44}$ ,  $Q^4$ ,  $Q^{12-47}$ ,  $Q^{21-4}$ ,  $Q^{31-4}$ ,  $Q^{03-447}$ ,  $Q^{22-47}$ ,  $Q^{21-7}$ ,  $T^{11-4}$ ,  $T^{02-47}$ ,  $T^3$ ,  $T^{21-4}$ ,  $T^{11-7}$  et  $B^2$ ) et sont capables de se coordonner avec l'atome central sans formation de cycles ( $B^2$ ,  $Q^4$  et  $T^3$ ) ou avec la formation de cycles de quatre à sept membres ( $B^{01-4}$ ,  $Q^{02-44}$ ,  $Q^{12-44}$ ,  $Q^{12-47}$ ,  $Q^{21-4}$ ,  $Q^{31-4}$ ,  $Q^{03-447}$ ,  $Q^{22-47}$ ,  $Q^{21-7}$ ,  $T^{11-4}$ ,  $T^{02-47}$ ,  $T^{21-4}$  et  $T^{11-7}$ ). Parmi les 46 ions itaconate étudiés, 25 ions forment des cycles à quatre membres et 3 ions forment des cycles à sept membres, tandis que 7 ions forment simultanément des cycles à quatre et sept membres (ions itaconate avec des modes de coordination  $Q^{12-47}$ ,  $Q^{03-447}$ ,  $Q^{22-47}$  et  $T^{02-47}$ ). En plus des atomes d'oxygène de deux groupes carboxylate, les ions itaconate se sont coordonnés à travers le groupe oléfine vers l'atome Pt (mode de coordination  $T^{001-35}$  avec la formation d'un cycle à cinq membres) dans le seul composé de coordination connu du platine (II) itaconate avec 2,2-diaminométhylpropane [24].

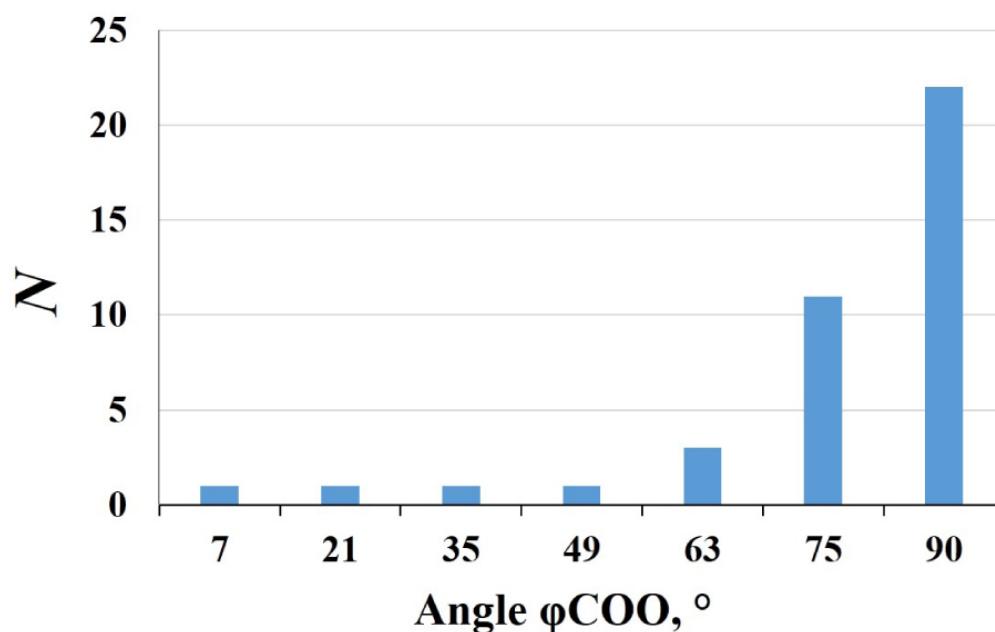




Figure 4. Histogramme des angles entre les plans de deux groupes carboxylate dans les ions itaconate dans les structures cristallines des composés de coordination présents dans le CSD.

Tableau 5. Caractéristiques des interactions intramoléculaires non covalentes dans les structures des composés comparés \*

Contact AZ	N	d, Å	S <sub>AZ</sub> , Å <sup>2</sup>	Δ <sub>AZ</sub> , %
[UO <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO)] (I), itaconate				
H / H	31	1.599–4.353	65.66	30.6
H / C	33	1.916–3.770	20.12	9.4
C / C	2	2.441–2.556	0.33	0.2
H / N	11	2.003–3.701	10.08	4.7
N/N	1	3.657–3.657	0.18	0.1
H / O	40	2.346–4.373	79.62	37.1
CO	12	2.356–3.710	4.94	2.3
N/O	1	2.263–2.263	0.09	0.04
O / O	20	2.190–4.277	33.68	15.7
H / U	1	3.429–3.429	<0,01	<0,01
Somme	152	1.599–4.373	214.70	100.0
[UO <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO)] (II), citraconate				
H / H	43	1.599–4.460	85.18	36.2
H / C	26	1.964–3.845	19.98	8.5
C / C	5	2.480–3.783	0.39	0.2
H / N	10	2.011–3.990	11.12	4.7
H / O	41	2.477–4.345	74.15	31.5
CO	16	2.340–3.727	7.45	3.2
N/O	2	2.230–3.675	0.13	0.1
O / O	21	2.201–4.335	37.12	15.8
C / U	1	2.813–2.813	<0,01	<0,01
C / N	1	2.439–2.439	0.01	0.01
Somme	166	1.599–4.460	235.53	100.0

\* Voir la note de bas de page du tableau 3 .

L'homologue le plus proche de l'acide itaconique est l'acide maléique. Pour l'acide maléique, il a été trouvé dans la réf. [23] que la double liaison C = C conduit à la géométrie rigide des ions maléate dans les structures cristallines. Le déplacement des atomes C du plan du squelette carboné dans tous les ions maléate ne dépasse pas 0,05 Å et l'angle de torsion moyen C – C = C – C est égal à 1 (2) ° . Deux groupes carboxylate des ions maléate dans les structures sont de préférence orthogonaux l'un à l'autre. L'analyse des composés contenant de l'itaconate à partir du CSD montre que la tendance susmentionnée dans l'arrangement mutuel des deux groupes maléate carboxylate est également observée pour les ions itaconate (figure 4). Les deux groupes COO d'ions itaconate dans les structures des complexes étudiés montrent une tendance à une disposition mutuellement perpendiculaire. La liaison de l'un des groupes carboxylate avec le sp<sup>3</sup> atome de carbone hybridé peut être indiquée comme une particularité de la structure de la molécule d'acide itaconique. En raison de cette caractéristique, le squelette carboné de cet acide devient plus flexible: le fragment méthylène ainsi que l'un des groupes carboxylate peuvent tourner par rapport à la double liaison et à l'autre groupe COO (figure 1, en bas). Dans les structures de 31 composés étudiés, l'angle entre le fragment plan contenant la double liaison C = C et l'atome C du groupe carboxylate le plus proche d'un côté et la liaison entre le sp<sup>3</sup> atome de carbone hybridé et l'atome C du groupe carboxylate de l'autre côté varie de 2 ° à 71 ° (figure 5). Ce fait confirme la labilité du squelette carboné des ions itaconate comme ligands.

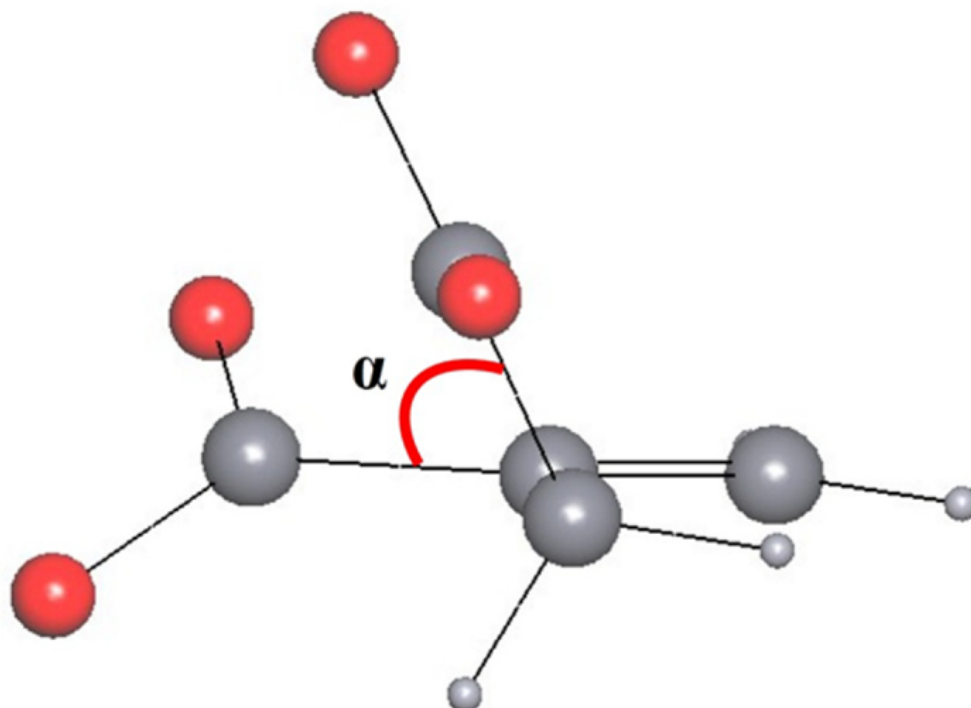


Figure 5. L'angle entre le fragment plan contenant la double liaison C = C et l'atome C du groupe carboxylate le plus proche d'un côté et la liaison entre l'atome de carbone hybridé sp<sup>3</sup> et l'atome C du groupe carboxylate de l'autre côté dans l'itaconate ion.

## 4. Conclusion

La synthèse, le spectre FTIR et la structure cristalline d'un nouveau complexe uranyle ( I ) avec des ions itaconate sont rapportés. La structure cristalline de I est constituée de couches de composition [UO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) (Dma)]. Les ions itaconate réalisent un mode de coordination quadridenté de pontage et de chélation Q<sup>21</sup>-4 avec la formation de cycles contenant U à quatre membres.

Une analyse comparative des interactions non covalentes dans les structures du composé synthétisé ( I ) et du complexe isomérique d'uranyle citraconate avec le diméthylacétamide ( II ) a été réalisée. Selon nos calculs, au niveau intermoléculaire, le composé I présente des interactions C / C et H / N, qui ne se manifestent pas dans le composé II . Au niveau intramoléculaire, les deux composés diffèrent par les interactions C / N, C / U, H / U et N / N.

Les modes de coordination des ions itaconate dans toutes les structures cristallines des composés de coordination du CSD ont été analysés. Il a été montré que les ions itaconate adoptent 17 modes de coordination différents, dont sept sont les plus abondants: Q<sup>02</sup>-44, Q<sup>12</sup>-44, Q<sup>4</sup>, Q<sup>12</sup>-47, Q<sup>21</sup>-4, T<sup>3</sup> et B<sup>2</sup>.

### Conflit d'intérêt

Les auteurs ne déclarent aucun conflit d'intérêts.

### Remerciements

Ce projet a été soutenu financièrement par la partie de base du mandat gouvernemental du ministère de la Science et de l'Enseignement supérieur de la Fédération de Russie (numéros de projet 4.5037.2017 / 8.9 et 0777-2017-0008). YVZ est redevable au Ministère de la science et de l'enseignement supérieur de la Fédération de Russie (projet AAAA-A19-119020890025-3). La contribution du Centre d'études de composition moléculaire d'INEOS RAS est vivement appréciée.

### Données supplémentaires

Des informations complémentaires pour cet article sont disponibles sur le site Web de la revue sous <https://doi.org/10.5802/crchim.8> ou auprès de l'auteur. Il contient des détails expérimentaux et des protocoles de randomisation. CCDC-1956082 contient les données cristallographiques supplémentaires pour cet article. Ces données peuvent être obtenues gratuitement auprès du Cambridge Crystallographic Data Center <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>.

## Bibliographie

1. T. Loiseau; I. Mihalcea; N. Henry; C. Volkringer The crystal chemistry of uranium carboxylates, *Coord. Chem. Rev.*, Volume 266–267 (2014), pp. 69-109 | Article
2. A. T. Kerr; C. L. Cahill Crystal engineering with the uranyl cation III. Mixed aliphatic dicarboxylate/aromatic dipyridyl coordination polymers: Synthesis, structures, and speciation, *Cryst. Growth Des.*, Volume 11 (2011), pp. 5634-5641 | Article
3. W. Xu; Z.-X. Si; M. Xie; L.-X. Zhou; Y.-Q. Zheng Experimental and theoretical approaches to three uranyl coordination polymers constructed by phthalic acid and N,N -donor bridging ligands: Crystal structures, luminescence, and photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride, *Cryst. Growth Des.*, Volume 17 (2017), pp. 2147-2157 | Article
4. P. Thuéry; Y. Atoini; J. Harrowfield Tubelike uranyl-phenylenediacetate assemblies from screening of ligand isomers and structure-directing counterions, *Inorg. Chem.*, Volume 58 (2019), pp. 6550-6564 | Article
5. K.-X. Wang; J.-S. Chen Extended structures and physicochemical properties of uranyl–organic compounds, *Acc. Chem. Res.*, Volume 44 (2011), pp. 531-540 | Article
6. P. Thuéry 2,2 -Bipyridine and 1,10-phenanthroline as coligands or structure-directing agents in uranyl–organic assemblies with polycarboxylic acids, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Volume 2013 (2013), pp. 4563-4573 | Article
7. L. B. Serezhkina; S. A. Novikov; M. S. Grigor'ev; M. A. Kolotilina; V. N. Serezhkin Synthesis and structure of the complex of uranyl citraconate with urea, *Radiochemistry*, Volume 58 (2016), pp. 451-456 | Article
8. L. B. Serezhkina; M. S. Grigor'ev; S. A. Novikov; M. A. Kolotilina; V. N. Serezhkin Complex of uranyl citraconate with dimethylacetamide: Synthesis and structure, *Radiochemistry*, Volume 59 (2017), pp. 35-40 | Article
9. V. N. Serezhkin; Yu. N. Mikhailov; Yu. A. Buslaev The method of intersecting spheres for determination of coordination numbers of atoms in crystal structures, *Russ. J. Inorg. Chem.*, Volume 42 (1997), pp. 1871-1910
10. V. N. Serezhkin Some features of stereochemistry of U(VI), *Struct. Chem. Inorg. Actin. Compd.* (S. Krivovichev; P. Burns; I. Tananaev, eds.), Elsevier Science, 2007, pp. 31-65
11. C. R. Groom; I. J. Bruno; M. P. Lightfoot; S. C. Ward The Cambridge structural database, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, Volume 72 (2016), pp. 171-179 | Article
12. K. Momma; F. Izumi VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.*, Volume 44 (2011), pp. 1272-1276 | Article
13. K. Nakamoto Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 2009
14. K. Nakamoto Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 2009
15. E. Pretsch; P. Bühlmann; C. Affolter Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000
16. (Spectral Database for Organic Compounds, SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology) | Article
17. G. Durgaprasad; D. N. Sathyanarayana; C. C. Patel; H. S. Randhawa; A. Goel; C. N. R. Rao Normal vibrations of N,N-dimethylacetamide, *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, Volume 28 (1972), pp. 2311-2318 | Article
18. V. N. Serezhkin; A. V. Vologzhanina; L. B. Serezhkina; E. S. Smirnova; E. V. Grachova; P. V. Ostrova; M. Yu. Antipin Crystallochemical formula as a tool for describing metal – ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example, *Acta Crystallogr. B*, Volume 65 (2009), pp. 45-53 | Article
19. V. N. Serezhkin; A. V. Savchenkov; D. V. Pushkin; L. B. Serezhkina Stereochemistry of uranium in oxygen-containing compounds, *Appl. Solid State Chem.*, Volume 2 (2018), pp. 2-16

20. V. N. Serezhkin; L. B. Serezhkina; A. P. Shevchenko; D. V. Pushkin A new method for analyzing intermolecular interactions in the structure of crystals: Saturated hydrocarbons, *Russ. J. Phys. Chem.*, Volume 79 (2005), pp. 918-928
21. V. N. Serezhkin; Y. A. Medvedkov; L. B. Serezhkina; D. V. Pushkin Crystal-chemical role of malonate ions in the structure of coordination polymers, *Russ. J. Phys. Chem. A*, Volume 89 (2015), pp. 1018-1027 | Article
22. A. V. Savchenkov; V. N. Serezhkin A method for visualization of the variation of noncovalent interactions in crystal structures of conformational polymorphs, *Acta Crystallogr. Sect. B*, Volume 74 (2018), pp. 137-147 | Article
23. A. V. Savchenkov; M. S. Grigoriev; P. A. Udivankin; D. V. Pushkin; L. B. Serezhkina Maleate ions as ligands in crystal structures of coordination compounds, including two uranyl complexes, *Polyhedron*, Volume 127 (2017), pp. 331-336 | Article
24. Y.-A. Lee; Y. K. Chung; K. M. Kim; Y. S. Sohn Synthesis and structural properties of (diamineplatinum(II) complexes of itaconic acid, *Inorg. Chim. Acta*, Volume 279 (1998), pp. 116-120 | Article