

Références

- ABRAHAMS, S. C. & KALNAJS, J. (1954). *Acta Cryst.* **7**, 838.
 BUSING, W. R. & LEVY, H. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3054.
 CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.
 COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 867.
 FÖPPL, H. (1957). *Z. anorg. allgem. Chem.* **291**, 12.
 GRANDJEAN, D. & WEISS, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 3058.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
 JOHNSON, C. K. (1965). Program ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
 LIQUORI, A. M. & VACIAGO, A. (1956). *Ric. Sci.* **26**, 1848.
 MATHERN, G. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1572.
 MIMOUN, H., SÉRÉE DE ROCH, I. & SAJUS, L. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1481.
 MIMOUN, H., SÉRÉE DE ROCH, I. & SAJUS, L. (1970). *Tetrahedron*, **26**, 37.
 MITSCHLER, A., LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1968). *Chem. Commun.* **20**, 1260.
 MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
 OLOVSON, I. & TEMPLETON, D. H. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1325.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 352. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PREWITT, C. T. (1966). A Fortran IV full-matrix crystallographic least squares program, SFLS 5.
 REDINGTON, R. L., OLSON, W. B. & CROSS, P. C. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 1311.
 SCHOMAKER, V., WASER, S., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
 STOMBERG, R. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 1076.
 STOMBERG, R. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 2024.
 VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.
 VANNERBERG, N. G. (1959). *Ark. Kemi*, **13**, 29; **14**, 17, 119.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1288

Structures Cristallines du μ -Oxo-tetraperoxo-dioxo-diaquo-dimolybdate(VI) de Pyridinium et du Di- μ -hydroperoxo-tetraperoxo-dioxo-dimolybdate(VI) de Pyridinium

PAR J.-M. LE CARPENTIER, A. MITSCHLER ET R. WEISS

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, BP 296 R/8, 67-Strasbourg, France*

(Reçu le 13 septembre 1971)

The crystal structures of dipyridinium μ -oxo-tetraperoxo-dioxo-diaquo-dimolybdate(VI) $2 \text{ pyH}^+ \text{ O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2^-$ (A) and dipyridinium di- μ -hydroperoxo-tetraperoxo-dioxo-dimolybdate(VI) $2 \text{ pyH}^+ [\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^-$ (B) have been determined by X-ray analysis. Three-dimensional X-ray data were collected on a linear diffractometer (Mo K α radiation). The structures were solved by Patterson methods and refined by full-matrix least-squares analysis to a reliability index $R=0.035$ for (A) and $R=0.032$ for (B). In each compound the molybdenum atoms are surrounded by seven oxygen atoms in a pentagonal bipyramidal arrangement. In (A) the anion consists of two pentagonal bipyramids joined by one corner, in (B) the anion consists of two bipyramids sharing one edge.

Introduction

Il a été établi qu'en milieu acide ou neutre les molybdates formaient, en présence d'eau oxygénée, une grande variété de composés peroxydés du molybdène. Les études relatives à ces systèmes ont montré que le degré de condensation des polyanions et le nombre de groupements peroxyde par atome de molybdène étaient fonction du pH, de la concentration en eau oxygénée et de la température.

En milieu acide ($\text{pH} < 5$) et en présence d'un excès d'eau oxygénée, on isole deux composés binucléaires signalés par Beiles, Safina & Beiles (1961). Le composé (A), $\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2^-$ cristallise à température ordinaire, alors que le composé (B), $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^-$ est obtenu à basse température. Cette étude, qui rend compte de leur structure cristalline, montre que les

composés (A) et (B) présentent de grandes analogies structurales avec les composés diperoxydés moléculaires du molybdène isolés par Mimoun, Sérée de Roch & Sajus (1969) dont nous avons décrit la structure dans un article antérieur (Le Carpentier, Schlupp & Weiss, 1972).

Partie expérimentale

Préparation et recristallisation

Les deux sels de pyridinium $\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2^- 2\text{pyH}^+$ et $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^- 2\text{pyH}^+$ ont été préparés selon la méthode décrite par Beiles, Safina & Beiles (1961).

Les monocristaux nécessaires à notre étude ont été obtenus par recristallisation dans l'eau oxygénée, à température ordinaire pour le composé (A). La recristallisation du peroxyde (A) à -10°C dans l'eau oxygénée à 30% permet d'obtenir l'hydroperoxyde (B) sous forme de monocristaux directement utilisables

* Laboratoire de Cristalochimie associé au C.N.R.S.

Tableau 1. Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$)

(a) Dans le composé $2\text{PyH}^+[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2^{2-}$.											
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}	
Mo	10116 (1)	-00081 (5)	41896 (2)	0195 (1)	0736 (5)	0422 (2)	0068 (3)	0237 (1)	0071 (4)	1,59	
O(1)	04591 (24)	-01635 (41)	44867 (34)	0497 (17)	1722 (70)	1095 (35)	0158 (30)	0673 (23)	0211 (40)	3,50	
O(2)	13594 (44)	26198 (44)	45007 (30)	0388 (15)	1142 (60)	0768 (30)	-0028 (27)	0412 (19)	-0176 (35)	3,14	
O(3)	21157 (23)	14500 (53)	56041 (29)	0327 (16)	2436 (91)	0545 (27)	-0041 (31)	0283 (18)	-0141 (41)	3,78	
O(4)	17790 (24)	-22672 (45)	50126 (31)	0488 (18)	1566 (69)	0889 (33)	0498 (31)	0552 (23)	0609 (42)	3,48	
O(5)	08920 (21)	-25945 (42)	36923 (27)	0412 (16)	1072 (54)	0782 (31)	0108 (24)	0462 (21)	0104 (33)	2,92	
O(6)	00000	07141 (66)	25000	0259 (19)	1265 (74)	0515 (35)	0000	0216 (23)	0000	2,93	
H ₂ O	18788 (21)	01038 (42)	38413 (29)	0352 (13)	1247 (54)	0744 (25)	-0015 (26)	0428 (17)	-0062 (35)	2,75	
N	39852 (34)	08812 (89)	26774 (43)	0442 (25)	3190 (143)	0763 (42)	-0262 (50)	0476 (30)	-0004 (64)	4,39	
C(1)	36912 (44)	19412 (80)	29574 (54)	0565 (32)	1640 (117)	0894 (51)	-0067 (49)	0529 (37)	0080 (60)	4,42	
C(2)	35649 (41)	11245 (84)	35496 (50)	0559 (34)	2254 (140)	0859 (53)	0063 (52)	0567 (39)	-0120 (66)	4,19	
C(3)	37536 (40)	-07321 (89)	38488 (50)	0453 (28)	2351 (115)	0747 (48)	0002 (52)	0465 (34)	0292 (67)	3,99	
C(4)	40779 (37)	-17719 (83)	35647 (51)	0414 (28)	1797 (113)	0783 (49)	0067 (42)	0376 (43)	0014 (58)	4,12	
C(5)	41904 (40)	-09383 (98)	29649 (54)	0393 (27)	3132 (182)	0779 (51)	0052 (57)	0423 (34)	-0366 (79)	4,61	
(b) Dans le composé $2\text{pyH}^+[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^{2-}$.											
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}	
Mo	10251 (3)	22895 (3)	15448 (2)	1325 (6)	1066 (4)	0521 (3)	0342 (3)	0445 (3)	0190 (3)	1,89	
O(1)	29317 (44)	32635 (37)	34118 (24)	2711 (76)	2394 (57)	0701 (26)	0379 (53)	0591 (36)	0153 (29)	3,83	
O(2)	30957 (29)	30520 (34)	08121 (25)	1819 (39)	1568 (36)	0948 (26)	0574 (28)	0723 (31)	0571 (25)	2,66	
O(3)	17476 (42)	43618 (30)	09431 (29)	2621 (70)	1359 (40)	1474 (36)	0804 (43)	0976 (42)	0668 (30)	3,46	
O(4)	-18682 (43)	28129 (35)	12612 (32)	2425 (70)	1846 (48)	1679 (40)	0970 (45)	1268 (45)	0443 (35)	3,88	
O(5)	-20386 (40)	08735 (27)	12757 (27)	2322 (66)	1855 (46)	1168 (31)	0520 (44)	1162 (38)	0444 (29)	3,24	
O(6)	14445 (30)	-03567 (29)	11004 (22)	1373 (45)	1470 (36)	0763 (22)	0573 (33)	0455 (26)	0492 (22)	2,31	
O(7)	40634 (34)	00197 (34)	18442 (25)	1420 (51)	2309 (51)	0948 (26)	0826 (42)	0403 (30)	0688 (29)	3,15	
N	10480 (55)	25937 (39)	77992 (31)	3235 (97)	1606 (52)	0906 (33)	0686 (56)	0774 (46)	0543 (33)	3,38	
C(1)	27900 (65)	29830 (49)	75259 (44)	2680 (102)	1729 (66)	1293 (48)	0355 (65)	0739 (57)	0628 (44)	3,83	
C(2)	22247 (80)	30444 (63)	61713 (52)	3951 (151)	2617 (93)	1611 (64)	0861 (95)	1728 (84)	1040 (62)	4,53	
C(3)	-01613 (85)	27155 (61)	51045 (46)	4543 (160)	2474 (95)	1112 (49)	1054 (95)	1471 (74)	0816 (51)	4,28	
C(4)	-19366 (73)	23708 (63)	54340 (46)	3267 (127)	2763 (96)	1152 (48)	1320 (91)	0793 (64)	0776 (54)	4,38	
C(5)	-12954 (68)	22895 (56)	68050 (44)	3170 (114)	2483 (82)	1288 (48)	1244 (80)	1315 (64)	0984 (51)	3,76	

pour une étude radiocristallographique.

A température ordinaire le composé (A) se décompose très lentement alors que le composé (B) perd son oxygène actif. Les deux sels sont conservés aisément à l'abri de la lumière à 0°C.

Données cristallographiques et enregistrement des intensités

Les dimensions de la maille élémentaire et le groupe de symétrie de chaque composé ont été déterminés sur chambre de précession à la longueur d'onde Kα du molybdène. Nous avons ensuite affiné les paramètres cristallins sur diffractomètre linéaire PAILRED (Hornstra, 1965).

Les densités ont été mesurées par picnométrie dans le xylène.

Composé (A): O[MoO(O₂)₂H₂O]₂⁻ 2pyH⁺ cristallise dans le système monoclinique. Les extinctions systématiques relevées, du type h+k=2n+1 pour hk l et l=2n+1 pour h0l, sont compatibles avec les groupes spatiaux Cc et C2/c. Les données cristallographiques sont les suivantes:

a=22,494 ± 0,010 Å M=564
b= 7,192 ± 0,005 V=1760 Å³
c=17,214 ± 0,012 Z=4
β=140,64 ± 0,20°

La densité observée, égale à 2,14 ± 0,01, est en accord avec la valeur calculée, 2,130, obtenue pour 4 unités 2 pyH⁺ O[MoO(O₂)₂H₂O]₂⁻ dans la maille cristalline.

Composé (B): [MoO(O₂)₂OOH]₂⁻ 2pyH⁺ cristallise dans le système triclinique; les groupes spatiaux P1 et P1̄ sont possibles. Les paramètres cristallins sont les suivants:

a= 6,587 ± 0,005 Å M=578
b= 7,620 ± 0,006 V=438 Å³
c= 10,903 ± 0,009 Z=1
α=105,22 ± 0,20°
β=117,39 ± 0,20°
γ=100,49 ± 0,20°

La densité mesurée vaut 2,18 ± 0,01; cette valeur est voisine de la valeur calculée 2,192 pour une unité 2 pyH⁺ [MoO(O₂)₂OOH]₂⁻ par maille.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique PAILRED à la longueur d'onde Kα du molybdène. Le rayonnement primaire était monochromatisé par une lame de silicium réfléchissant suivant le plan (111). Nous avons mesuré le fond continu pendant 20 secondes de part et d'autre de chaque réflexion qui a été mesurée avec une vitesse de balayage ω de 2,5° par minute. L'ouverture du compteur à scintillation a été fixée à 2°. Le discrimina-

Tableau 2. Facteurs de structure observés et calculés (x10) dans la sel O[MoO(O₂)₂H₂O]₂⁻ 2pyH⁺

Table with 14 columns: h, k, l, FO, FC, FO, FC, FO, FC, FO, FC, FO, FC, FO, FC. It contains a large grid of numerical data representing structure factors.

observés sur l'intensité des réflexions de référence au cours du temps.

Pour le composé (B), nous avons pris une valeur supérieure, 0,05 qui tient compte de la légère décomposition du cristal pendant l'enregistrement des intensités.

Les hypothèses de structure ont été affinées en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotrope pour tous les atomes. Trois cycles d'affinement permettent de réduire l'indice de fiabilité R aux valeurs 0,082 et 0,065 respectivement pour (A) et (B).

Nous avons alors introduit des facteurs d'agitation thermique anisotrope de la forme $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ pour chaque atome et exclu de l'affinement les réflexions pour lesquelles $\Delta F > 5\sigma(F_o)$.

Après trois cycles d'affinement pour le composé (A), les déplacements sur les paramètres atomiques étaient inférieurs au vingtième de l'écart-type correspondant et sur les 1799 réflexions mesurées, 1783 étaient introduites dans l'affinement. Les facteurs $R = \frac{\sum[|F_o| - |F_c|]}{\sum|F_o|}$ et $Rw = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}}$ portant sur la totalité des mesures valaient respectivement 0,035 et 0,056; ceux portant sur les 1783 réflexions utilisées dans l'affinement valaient respectivement 0,034 et 0,044.

Pour le composé (B), après 3 cycles d'affinement, les déplacements sur les paramètres atomiques restaient inférieurs au cinquantième de l'écart-type correspondant. Les valeurs R et Rw portant sur l'ensemble des 2381 réflexions utilisées pour la détermination de la structure valaient respectivement 0,032 et 0,054; ceux portant sur les 2351 réflexions introduites dans l'affinement étaient égaux à 0,029 et 0,039.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans le Tableau 1(a) pour le composé O[MoO(O₂)₂H₂O]₂²⁻ et dans le Tableau 1(b) pour le composé [MoO(O₂)₂OOH]₂²⁻ 2 pyH⁺.

Les écarts-type, calculés à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice de moindres carrés, sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients B_{eq} sont les facteurs de température isotrope équivalents, exprimés en Å², calculés à partir des β_{ij} .

Dans les Tableaux 2 et 3, nous indiquons les valeurs des facteurs de structure observées et calculées pour les deux composés (A) et (B).

Description des structures cristallines et moléculaires

Structure des ions complexes O[MoO(O₂)₂H₂O]₂²⁻ et [MoO(O₂)₂OOH]₂²⁻

Dans les deux ions complexes étudiés, le molybdène est heptacoordiné, son polyèdre de coordination est une bipyramide pentagonale.

L'ion μ -oxo-tétraperoxo-dioxo-diaquo-dimolybdate (VI) est formé par deux bipyramides qui ont un sommet commun. L'atome d'oxygène O(6), qui ponté les deux atomes de molybdène, est situé sur un axe binaire cristallographique, une symétrie C_2 est donc imposée à l'ion complexe O[MoO(O₂)₂H₂O]₂²⁻.

L'ion di- μ -hydroperoxo-tétraperoxo-dioxo-dimolybdate(VI) est constitué par deux bipyramides qui possèdent une arête commune. Ces deux bipyramides sont centrosymétriques par rapport à un centre d'inversion de la maille cristalline, l'anion complexe [MoO(O₂)₂OOH]₂²⁻ possède donc la symétrie C_i .

La Fig. 1(a) et (b), obtenues à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965), représentent la géométrie des anions complexes O[MoO(O₂)₂H₂O]₂²⁻ et [MoO(O₂)₂OOH]₂²⁻.

Le polyèdre de coordination du molybdène déterminé dans les deux anions complexes (A) et (B) est construit à partir du fragment commun 'MoO(O₂)₂', caractéristique des composés diperoxydés du molybdène (VI) (Stomberg, 1968, 1970; Le Carpentier, Schlupp & Weiss, 1972).

L'examen de Tableau 4 montre que la partie 'MoO(O₂)₂' possède dans (A) et (B) la même géométrie. La liaison axiale Mo-O(1) est caractéristique d'une liaison multiple molybdène-oxygène dont l'ordre est probablement voisin de 3 (Cotton & Wing, 1965; Grandjean & Weiss, 1967). Sa longueur Mo-O(1) = 1,67 Å est identique dans les anions complexes (A) et (B).

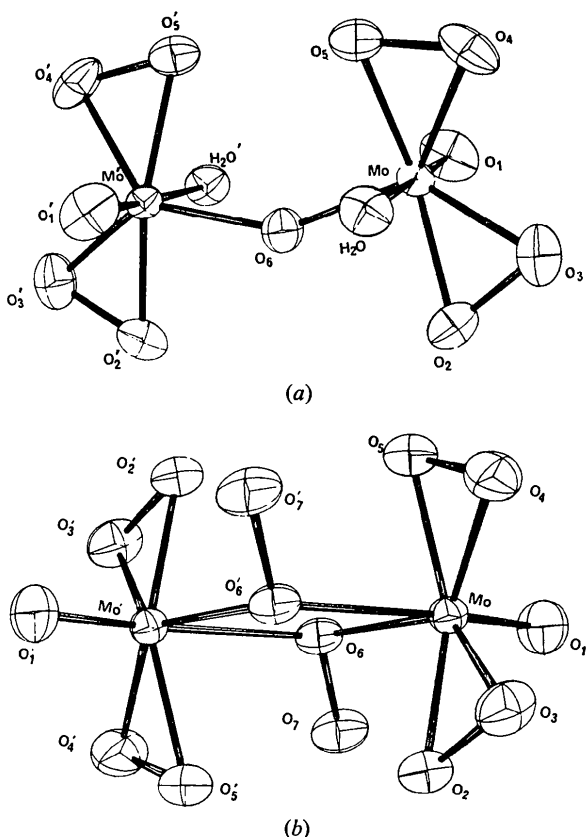


Fig. 1. (a) Structure de l'ion O[MoO(O₂)₂H₂O]₂²⁻. (b) Structure de l'ion [MoO(O₂)₂OOH]₂²⁻.

Tableau 4. Géométrie du polyèdre de coordination du molybdène

(a) Dans l'ion complexe O[MoO(O₂)₂H₂O]₂²⁻.

Longueur de liaison (Å)			
Mo-O(1)	1,674 (7)	O(1)···O(5)	2,817 (11)
Mo-O(2)	1,955 (7)	O(1)···O(6)	2,775 (11)
Mo-O(3)	1,961 (8)		
Mo-O(4)	1,961 (7)	H ₂ O···O(2)	2,825 (12)
Mo-O(5)	1,977 (8)	H ₂ O···O(3)	2,816 (12)
Mo-O(6)	1,917 (7)	H ₂ O···O(4)	2,779 (11)
Mo-H ₂ O	2,445 (7)	H ₂ O···O(5)	2,807 (11)
		H ₂ O···O(6)	2,880 (12)
O(2)-O(3)	1,488 (11)		
O(4)-O(5)	1,480 (11)	O(3)···O(4)	2,751 (11)
		O(2)···O(6)	2,609 (12)
O(1)···O(2)	2,834 (12)	O(5)···O(6)	2,745 (12)
O(1)···O(3)	2,802 (11)		
O(1)···O(4)	2,787 (11)	O(5)···O(5')	2,735 (12)
Angle de liaison (°)			
O(1)-Mo-H ₂ O	177,03 (0,22)	O(1)-Mo-O(4)	99,83 (0,23)
		O(1)-Mo-O(5)	100,65 (0,22)
Mo-O(2)-O(3)	67,88 (0,21)	O(1)-Mo-O(6)	101,01 (0,22)
Mo-O(3)-O(2)	67,47 (0,22)		
Mo-O(4)-O(5)	68,52 (0,21)	H ₂ O-Mo-O(2)	79,00 (0,22)
Mo-O(5)-O(4)	67,34 (0,22)	H ₂ O-Mo-O(3)	78,59 (0,23)
		H ₂ O-Mo-O(4)	77,34 (0,22)
O(2)-Mo-O(3)	44,65 (0,22)	H ₂ O-Mo-O(5)	78,00 (0,22)
O(4)-Mo-O(5)	44,14 (0,22)	H ₂ O-Mo-O(6)	81,68 (0,22)
Mo-O(6)-Mo'	148,55 (0,17)	O(3)-Mo-O(4)	89,07 (0,22)
		O(2)-Mo-O(6)	84,71 (0,23)
O(1)-Mo-O(2)	102,43 (0,23)	O(5)-Mo-O(6)	89,63 (0,22)
O(1)-Mo-O(3)	100,55 (0,22)		

(b) Dans l'ion complexe [MoO(O₂)₂OOH]₂²⁻.

Longueur de liaison (Å)			
Mo-O(1)	1,669 (6)	O(1)···O(6)	2,831 (11)
Mo-O(2)	1,948 (6)		
Mo-O(3)	1,925 (6)	O(6')···O(2)	2,700 (10)
Mo-O(4)	1,920 (6)	O(6')···O(3)	2,913 (11)
Mo-O(5)	1,954 (6)	O(6')···O(4)	2,921 (10)
Mo-O(6)	2,047 (6)	O(6')···O(5)	2,734 (11)
Mo-O(6')	2,391 (6)		
		O(6')···O(6)	2,556 (11)
O(2)-O(3)	1,473 (10)	O(3)···O(4)	2,672 (11)
O(4)-O(5)	1,466 (10)	O(2)···O(6)	2,783 (11)
O(6)-O(7)	1,458 (10)	O(5)···O(6)	2,697 (11)
O(1)···O(2)	2,849 (10)	O(7)···O(5')	2,845 (11)
O(1)···O(3)	2,836 (11)	O(7)···O(2)	2,875 (11)
O(1)···O(4)	2,824 (10)	O(7)···O(4)	2,956 (11)
O(1)···O(5)	2,837 (11)		
Angle de liaison (°)			
O(1)-Mo-O(6')	168,59 (0,14)	O(1)-Mo-O(4)	103,53 (0,16)
		O(1)-Mo-O(5)	102,76 (0,16)
Mo-O(2)-O(3)	66,86 (0,15)	O(1)-Mo-O(6)	98,75 (0,15)
Mo-O(3)-O(2)	68,44 (0,15)		
Mo-O(4)-O(5)	69,01 (0,16)	O(6')-Mo-O(2)	76,21 (0,16)
Mo-O(5)-O(4)	66,53 (0,16)	O(6')-Mo-O(3)	84,15 (0,16)
		O(6')-Mo-O(4)	84,57 (0,15)
O(2)-Mo-O(3)	44,70 (0,16)	O(6')-Mo-O(5)	77,25 (0,16)
O(4)-Mo-O(5)	44,46 (0,18)	O(6')-Mo-O(6)	69,85 (0,16)
Mo-O(6)-Mo'	110,15 (0,12)	O(3)-Mo-O(4)	88,01 (0,15)
		O(2)-Mo-O(6)	88,27 (0,16)
Mo-O(6)-O(7)	106,96 (0,15)	O(5)-Mo-O(6)	89,63 (0,16)
O(1)-Mo-O(2)	102,43 (0,16)		
O(1)-Mo-O(3)	103,91 (0,16)		

Les deux groupements peroxyde O(2)–O(3) et O(4)–O(5) situés dans le plan équatorial de la bipyramide pentagonale présentent les mêmes caractéristiques aux erreurs expérimentales près: la valeur moyenne de la distance O–O est de 1,48 Å et l'angle O–Mo–O vaut 44,4° pour le composé (A); pour le composé (B), nous observons une distance moyenne O–O de 1,47 Å et un angle O–Mo–O de 44,6°. La longueur de la liaison Mo–O formée par l'atome de molybdène et un atome d'oxygène d'un groupement peroxyde varie entre 1,92 et 1,97 Å.

Les atomes d'oxygène des groupements peroxyde O(2)–O(3) et O(4)–O(5) sont contenus dans un même plan [Fig. 2(a) et (b)]. Dans le repère défini par:

$$X = a; Y = a \wedge c^*; Z = c^*$$

nous avons déterminé leur équation par une méthode

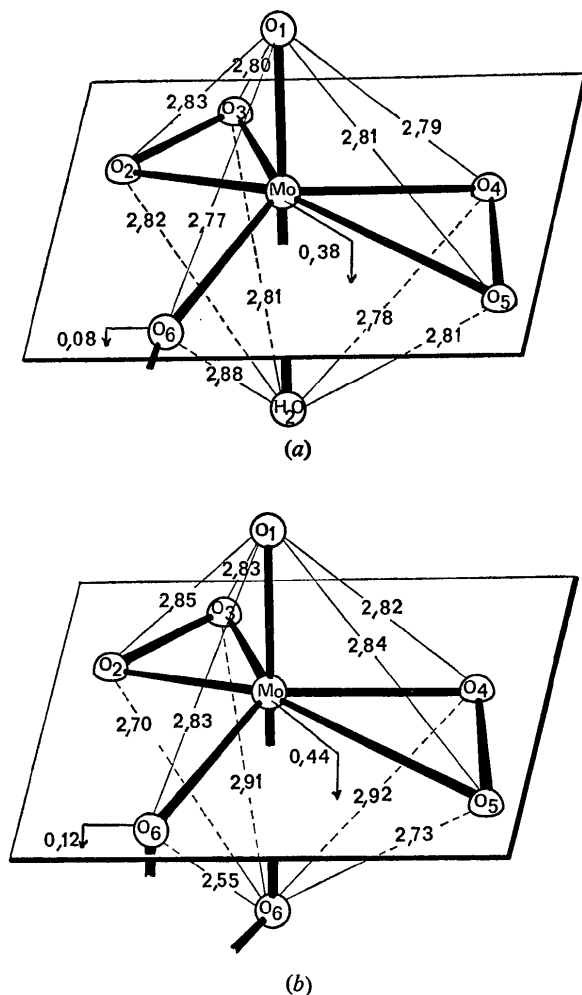


Fig. 2. (a) Géométrie du polyèdre de coordination du molybdène dans l'ion $O[MoO(O_2)_2H_2O]_2^{2-}$. (b) Géométrie du polyèdre de coordination du molybdène dans l'ion $[MoO(O_2)_2OOH]_2^{2-}$.

de moindres carrés (Schomaker, Waser, Marsh & Bergman, 1959):

$$\begin{aligned} \text{plan } 1a & 0,9523X + 0,0454Y - 0,3018Z + 3,4929 = 0 \\ \text{plan } 2a & 0,1132X + 0,0175Y + 0,9934Z - 0,8895 = 0. \end{aligned}$$

L'atome de molybdène et l'atome d'oxygène O(6) s'écartent du plan moyen des groupements peroxyde (Tableau 5) et sont situés du même côté que l'atome d'oxygène terminal O(1). La déformation du polyèdre de coordination du molybdène dans les ions complexes (A) et (B) est identique à celle que nous avons mise en évidence dans l'étude structurale des dérivés peroxydés moléculaires $MoO_5(HMPT)(H_2O)$ et $MoO_5(HMPT)(Py)$ (Le Carpentier Schlupp & Weiss, 1972). Elle est due à l'interaction stérique des atomes d'oxygène des groupements peroxyde avec l'atome d'oxygène terminal O(1) lié très fortement au molybdène.

Dans le fragment 'MoO(O₂)₂' le molybdène dispose encore de deux positions de coordination, l'une axiale, l'autre équatoriale. La nature des coordinats liés à l'atome central fixe le type de composé diperoxydé formé.

Dans l'ion $O[MoO(O_2)_2H_2O]_2^{2-}$ la position de coordination équatoriale vacante est occupée par l'atome d'oxygène O(6) qui ponte les deux atomes de molybdène Mo et Mo'. Une molécule d'eau faiblement liée au molybdène occupe le site axial.

Le pont molybdène-oxygène-molybdène n'est pas linéaire, l'angle formé vaut 148,5°.

Les plans définis par les groupements peroxyde liés à chacun des deux atomes de molybdène de l'anion binucléaire $O[MoO(O_2)_2H_2O]_2^{2-}$ forment un angle de 5,2°. Dans le sel $K_2[MoO(O_2)_2H_2O]_2O \cdot 2H_2O$, Stomberg (1970) a montré que l'angle formé par ces deux plans valait 66,9°. L'orientation relative des deux bipyramides pentagonales dépend donc de leur environnement cristallin: elles peuvent tourner l'une par rapport à l'autre autour des liaisons équatoriales Mo–O(6). La rotation possible des motifs 'MoO(O₂)₂H₂O' autour de la liaison Mo–O(6) exclu le recouvrement des orbitales $d\pi$ du molybdène avec les orbitales $p\pi$ de l'oxygène. En outre, si nous considérons la corrélation empirique entre l'ordre et la longueur de liaison molybdène-oxygène, (Cotton & Wing, 1965; Grandjean & Weiss, 1967), la liaison Mo–O(6) égale à 1,917 Å doit avoir un ordre de liaison voisin de 1. Ces deux observations indiquent que la liaison Mo–O(6) est très proche d'une liaison σ pure.

Dans l'ion $[MoO(O_2)_2OOH]_2^{2-}$ les positions de coordination axiale et équatoriale sont occupées par des ions hydroperoxydes qui forment un double pont entre les atomes de molybdène Mo et Mo'. L'atome d'oxygène O(6) occupe simultanément le site équatorial d'une bipyramide et le site axial de la bipyramide centrosymétrique associée. L'influence stérique du fragment 'MoO(O₂)₂' sur les positions de coordination axiale et équatoriale du molybdène est particulièrement nette dans ce cas: Mo–O(6) = 2,04 et Mo–O(6') = 2,39 Å.

La distance oxygène-oxygène déterminée dans l'ion hydroperoxyde est égale à 1,46 Å. Elle ne diffère pas significativement de la valeur 1,47 Å observée pour les groupements peroxyde liés au molybdène, ni de celle déterminée pour l'eau oxygénée libre (Olovson & Templeton, 1960; Redington, Olson & Cross, 1962; Busing & Levy, 1965).

Nous avons vérifié, que pour les deux anions complexes (A) et (B), les atomes Mo, O(1) et les atomes des coordinats axiaux et équatoriaux liés au molybdène étaient contenus dans un même plan. Ces plans ont pour équation:

$$\text{plan } 2a \quad 0,0048X + 0,9745Y + 0,2247Z - 1,2346 = 0$$

$$\text{plan } 2b \quad 0,8895X + 0,4468Y - 0,0961Z + 0,0017 = 0.$$

Les écarts des atomes du polyèdre de coordination du molybdène à ces plans sont indiqués dans le Tableau 5. L'angle formé par les plans (1) et (2) vaut 79,1° pour l'anion complexe (A) et 89,3° pour l'anion complexe (B). L'interaction stérique entre les deux bipyramides pentagonales constituant l'anion binucléaire

O[MoO(O₂)₂H₂O]₂²⁻ supprime l'orthogonalité des plans 1 et 2 qui a toujours été observée dans les dérivés diperoxydés mononucléaires du molybdène(VI) (Le Carpentier, Schlupp & Weiss, 1972). L'orthogonalité des plans 1 et 2 est conservée dans l'ion binucléaire [MoO(O₂)₂OOH]₂²⁻. Ce dernier étant situé sur un centre de symétrie cristallographique, le plan 2b contient nécessairement les atomes Mo' et O(1'). Néanmoins, le plan 2b n'est pas un plan de symétrie de l'anion complexe (B).

Tableau 5. Distance des atomes du polyèdre de coordination du molybdène aux plans moyens 1 et 2

(a) Dans l'ion complexe O[MoO(O₂)₂H₂O]₂²⁻

Atome	Distance (Å)	
	Plan 1a	Plan 2a
Mo	-0,378	0,000
O(1)	-1,995	-0,021
O(2)	0,003	1,937
O(3)	-0,005	1,449
O(4)	0,005	-1,343
O(5)	-0,003	-1,959
O(6)	-0,087	0,000
H ₂ O	1,984	-0,014

(b) Dans l'ion complexe [MoO(O₂)₂OOH]₂²⁻

Atome	Distance (Å)	
	Plan 1b	Plan 2b
Mo	-0,446	0,000
O(1)	-2,116	0,010
O(2)	0,001	1,889
O(3)	-0,002	1,284
O(4)	0,002	-1,385
O(5)	-0,001	-1,905
O(6)	-0,120	-0,001
O(6')	1,899	0,004

Nous avons indiqué dans le Tableau 4 les contacts de van der Waals O...O et les angles O-Mo-O du polyèdre de coordination du molybdène. Le rayon de

van der Waals de l'oxygène est proche de 1,40 Å (Pauling, 1960). Il ressort des tableaux précédents que l'atome de molybdène présente dans les deux ions complexes étudiés un entourage très compact.

Dans les deux sels étudiés, les anions complexes (A) et (B) sont associés à des ions pyridinium dont nous avons vérifié la planéité par un calcul de plan moyen. Les équations des plans ramenées aux axes définis précédemment sont:

$$\text{plan } 3a \quad 0,5156X + 0,2858Y + 0,8078Z - 6,1838 = 0$$

$$\text{plan } 3b \quad -0,2063X + 0,9025Y + 0,3780Z - 2,4167 = 0.$$

Tableau 6. Ecarts des atomes de l'ion pyridinium au plan moyen du cycle dans les sels (A) et (B)

Atome	Distance (Å)	
	(A)	(B)
N	-0,009	-0,005
C(1)	0,011	0,006
C(2)	0,000	0,000
C(3)	-0,009	-0,005
C(4)	0,007	0,001
C(5)	0,002	0,006

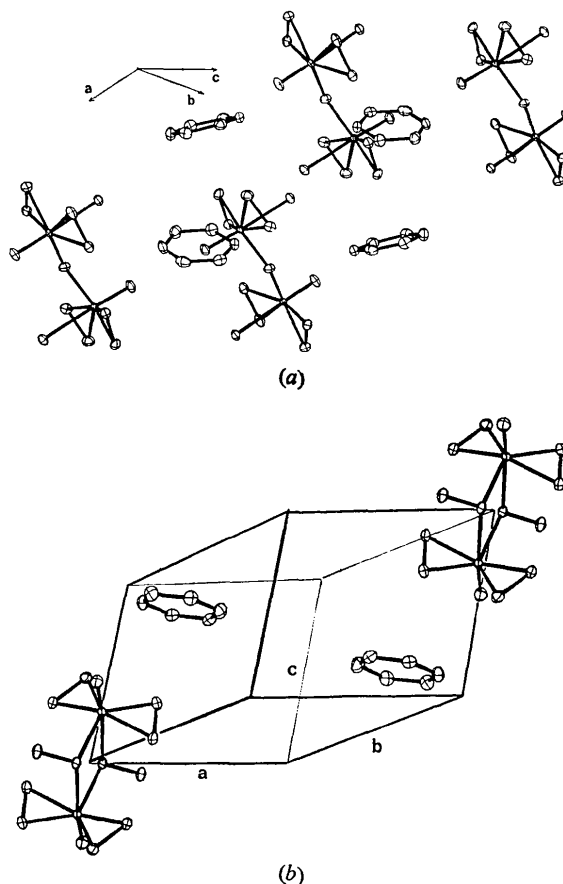


Fig. 3. (a) Disposition des atomes du composé (A) dans la maille. (b) Disposition des atomes du composé (B) dans la maille.

Tableau 7. Géométrie des ions pyridinium dans les sels (A) et (B)

	Longueur de liaison (Å)	
	(A)	(B)
N—C(1)	1,321 (12)	1,315 (10)
C(1)—C(2)	1,383 (13)	1,363 (11)
C(2)—C(3)	1,375 (13)	1,382 (11)
C(3)—C(4)	1,372 (12)	1,376 (11)
C(4)—C(5)	1,376 (13)	1,366 (11)
C(5)—N	1,348 (12)	1,345 (10)
	Angle de liaison (°)	
	(A)	(B)
C(5)—N—C(1)	123,53 (0,35)	122,79 (0,25)
N—C(1)—C(2)	118,04 (0,39)	119,54 (0,28)
C(1)—C(2)—C(3)	120,59 (0,39)	119,83 (0,29)
C(2)—C(3)—C(4)	119,40 (0,40)	119,19 (0,29)
C(3)—C(4)—C(5)	119,14 (0,40)	119,18 (0,29)
C(4)—C(5)—N	119,27 (0,39)	119,45 (0,28)

Les écarts des atomes du cycle à leur plan moyen sont indiqués dans le Tableau 6. Les longueurs et les angles de liaison de l'ion pyridinium sont identiques dans les deux déterminations. La valeur moyenne de la liaison carbone-carbone vaut 1,375 Å, celle de la liaison carbone-azote vaut 1,334 Å (Tableau 7).

Cohésion cristalline

La structure cristalline du composé (A) consiste en un assemblage d'ions complexes $O[MoO(O_2)_2H_2O]_2^{2-}$

et d'ions pyridinium. L'empilement des différents motifs dans la maille monoclinique est représenté sur la Fig. 3(a). Les atomes centraux des bipyramides, constituant les anions binucléaires, se répartissent dans la famille de plans parallèles au plan (101).

A l'intérieur de ces plans, les polyèdres de coordination du molybdène sont associés par liaison hydrogène. Leur molécule d'eau axiale forme une liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène O(3) et O(4) des polyèdres voisins: les distances $O(3)\cdots H_2O$ et $O(4)\cdots H_2O$ valent respectivement 2,97 Å et 2,82 Å [Tableau 8(a)] l'angle $O(4)-H_2O-O(3)$ vaut 104°. Les cations pyridinium se logent dans les lacunes du réseau des anions binucléaires plus volumineux. La distance N—O(5) courte, 2,80 Å, correspond probablement à une liaison hydrogène N—H \cdots O(5), l'angle C(3)—N—O(5) est égal à 175°.

La Fig. 3(b) représente l'empilement des anions binucléaires $[MoO(O_2)_2OOH]_2^{2-}$ et des cations pyridinium dans la maille triclinique. Nous n'avons observé aucune association entre les anions complexes dans le cristal. Les contacts intermoléculaires inférieurs à 3,20 Å sont indiqués dans le Tableau 8(b). Il existe probablement une liaison hydrogène du type N—H \cdots O(2) entre l'ion pyridinium et l'ion binucléaire $[MoO(O_2)_2OOH]_2^{2-}$: la distance N \cdots O(2) est égale à 2,81 Å et l'angle C(3)—N—O(2) vaut 169°.

Nous remercions Monsieur le Directeur des recherches chimiques de base de l'Institut Français du

Tableau 8. Contacts intermoléculaires inférieurs à 3,20 Å

(a) Dans le composé (A).

Contact	Position*	Distance (Å)	Contact	Position*	Distance (Å)
O(2) \cdots H ₂ O	6/001	3,00	H ₂ O \cdots O(3)	6/001	2,97
O(3) \cdots H ₂ O	6/001	2,97	H ₂ O \cdots O(2)	6/001	3,00
O(3) \cdots C(5)	4/000	3,01	H ₂ O \cdots C(1)	7/0 $\bar{1}$ 0	3,20
O(3) \cdots N	4/000	3,16	N \cdots O(5)	7/000	2,80
O(4) \cdots H ₂ O	6/0 $\bar{1}$ 1	2,82	N \cdots O(3)	4/11 $\bar{1}$	3,16
O(5) \cdots N	7/0 $\bar{1}$ 1	2,80	C(1) \cdots H ₂ O	7/000	3,20
H ₂ O \cdots O(4)	6/0 $\bar{1}$ 1	2,82	C(5) \cdots O(3)	4/00 $\bar{1}$	3,01

* Le premier atome appartient à la molécule en position x, y, z . Le deuxième atome du contact se trouve dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois suivants indiquent les translations selon les axes a, b et c , en unités relatives. Codification des positions équivalentes: (1): x, y, z ; (2): $-x, -y, -z$; (3): $-x, y, \frac{1}{2}-z$; (4): $x, -y, \frac{1}{2}+z$; (5): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$; (6): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, -z$; (7): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (8): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

(b) Dans le composé (B).

Contact	Position†	Distance (Å)	Contact	Position	Distance (Å)
O(2) \cdots N	1/00 $\bar{1}$	2,81	O(6) \cdots C(5)	2/001	3,05
O(2) \cdots C(1)	2/111	3,06	O(7) \cdots O(5)	1/100	2,91
O(2) \cdots O(4)	1/100	3,17	N \cdots O(2)	1/001	2,81
O(3) \cdots N	1/00 $\bar{1}$	3,11	N \cdots O(6)	2/001	2,98
O(3) \cdots C(1)	2/111	3,14	N \cdots O(3)	1/001	3,11
O(4) \cdots O(2)	1/ $\bar{1}$ 00	3,17	N \cdots O(5)	2/001	3,13
O(5) \cdots O(7)	1/ $\bar{1}$ 00	2,91	C(1) \cdots O(2)	2/111	3,06
O(5) \cdots N	2/001	3,14	C(1) \cdots O(3)	2/111	3,14
O(6) \cdots N	2/001	2,98	C(5) \cdots O(6)	2/001	3,05

† Les notations utilisées sont les mêmes que celles utilisées au Tableau 8(a). Codification des positions équivalentes: (1): x, y, z ; (2): $-x, -y, -z$.

Pétrole pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour son aide financière.

Références

- BEILES, R. G., SAFINA, R. A. & BEILES, E. M. (1961). *Russ. J. Inorg. Chem.* **6**, 825.
- BUSING, W. R. & LEVY, H. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3054.
- CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.
- COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 867.
- GRANDJEAN, D. & WEISS, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 3058.
- HORNSTRA, J. (1965). N. V. Philips Gloeil. fabr. Nat. Lab. Report 4021.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). Program ORTEP. Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LE CARPENTIER, J.-M., SCHLUPP, R. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1278.
- MATHERN, G. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1572.
- MIMOUN, H., SÉRÉE DE ROCH, I. & SAJUS, L. (1969). *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 1481.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169.
- OLOVSON, I. & TEMPLETON, D. H. (1960). *Acta Chem. Scand.* **14**, 1325.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 352. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PREWITT, C. T. (1966). A Fortran IV full-matrix crystallographic least squares program, *SFLS* 5.
- REDINGTON, R. L., OLSON, W. B. & CROSS, P. C. (1962). *J. Chem. Phys.* **36**, 1311.
- SCHOMAKER, V., WASER, S., MARSH, R. E. & BERGMAN, G. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 600.
- STOMBERG, R. (1968). *Acta Chem. Scand.* **22**, 1076.
- STOMBERG, R. (1970). *Acta Chem. Scand.* **24**, 2024.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1298

The Crystal Structure of Tetrakis(dithioacetato)vanadium(IV)

BY L. FANFANI, A. NUNZI, P.F. ZANAZZI AND A.R. ZANZARI

Instituto di Mineralogia dell'Università di Perugia, Perugia, Italy

(Received 20 September 1971)

Tetrakis(dithioacetato)vanadium(IV), V(CH₃CS₂)₄, crystallizes in the monoclinic space group *P2/c*, with $a = 13.36$, $b = 8.09$, $c = 16.41$ Å, and $\beta = 114.0^\circ$. The crystal structure was solved by the Patterson method and refined by least-squares calculations to an *R* index of 0.12. The structure confirms the existence of VS₈ chromophores, with vanadium-sulphur distances of two types: V-S_A and V-S_B, having mean values 2.50 and 2.46 Å respectively. There are two non-equivalent complexes, lying on twofold axes, in the structure. These complexes are different stereoisomers, belonging to dodecahedral subclasses *Id* (symmetry *D*_{2d}-*42m*) and *Vd* (symmetry *C*₂-2), according to the notation of Hoard & Silverton.

Introduction

Recent spectroscopic and magnetic studies of complexes involving sulphur and ions of the first-period transition metals (such as Ti⁴⁺ and V⁴⁺) suggest the possibility of the existence of MS₈ chromophores (Bradley & Gitlitz, 1969; Alyea & Bradley, 1969; Bradley, Moss & Sales, 1969; Piovesana & Furlani, 1971; Piovesana & Cappuccilli, 1971). Crystallographic evidence of titanium coordinated by eight sulphur atoms is given by Colapietro, Vaciago, Bradley, Hursthouse & Rendall (1970) in tetrakis(*N,N*-diethyldithiocarbamate)titanium(IV), Ti(S₂CNEt₂)₄; the analogous vanadium(IV) compound is isomorphous with this complex. The existence of VS₈ chromophores is proved by the X-ray work of Bonamico, Dessy, Fares, Porta and Scaramuzza (1971) on tetrakis(dithiophenylacetato)vanadium(IV), V(dtpa)₄.

The present study on tetrakis(dithioacetato)vanadium(IV), V(dta)₄, confirms the eight coordination

around V⁴⁺ and the dodecahedral geometry of the VS₈ group.

Experimental

Crystals of V(dta)₄ were kindly supplied by Dr Piovesana of the Institute of Inorganic Chemistry of Perugia University. They have a short prismatic habit and are black in colour, while the powder is red-brown in transparency. A well formed crystal of dimensions 0.4 × 0.4 × 0.3 mm, with the symmetry *2/m*, was chosen and used for intensity data collection. Cell parameters were determined by basal Weissenberg photographs and refined by least-squares analysis to obtain the best agreement between calculated and observed θ angles. The results are: $a = 13.36 \pm 0.02$, $b = 8.09 \pm 0.02$, $c = 16.41 \pm 0.02$ Å, $\beta = 114.0 \pm 0.5^\circ$. Assuming four formula units per unit cell, the calculated density is 1.704 g.cm⁻³, which compares quite well with the observed value of 1.66 g.cm⁻³ as measured by the flotation method in an aqueous solution of potassium iodomercurate.