

Structure Cristalline de l'Oxotrichlorobis(hexaméthylphosphorotriamide)molybdène(V)

PAR P. KHODADAD

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, rue J. B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie III, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie, rue J. B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

(Reçu le 15 juin 1976, accepté le 15 septembre 1976)

The crystal structure of $\text{MoOCl}_3\{\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$ has been determined from 2946 diffractometer data by Patterson methods and Fourier techniques, and refined by full-matrix least-squares analysis to an $R = 0.040$. The Mo atom is surrounded by six atoms forming an octahedral coordination: one O atom, three Cl atoms, and two hexamethylphosphoramidate molecules *via* the O atoms. The two phosphoramidate molecules are *cis*-octahedrally arranged around the central atom. [Space group $P2_1/b$; $a = 8.580$ (5), $b = 16.119$ (8), $c = 19.77$ (1) Å, $\gamma = 112.15$ (6)°.]

Introduction

L'étude de la structure cristalline de l'oxotrichlorobis-(hexaméthylphosphorotriamide)molybdène(V)

$\text{MoOCl}_3\{\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$ s'inscrit dans un ensemble de recherches menées sur les complexes formés entre ligands phosphorés et le molybdène à divers degrés d'oxydation. La méthode de préparation, la symétrie du réseau et les paramètres cristallins ont déjà été décrits (Khodadad & Viossat, 1976).

La maille monoclinique, de dimensions $a = 8,580$ (5), $b = 16,119$ (8), $c = 19,77$ (1) Å, $\gamma = 112,15$ (6)°, contient quatre unités formulaires. L'observation des extinctions systématiques conduit au groupe spatial $P2_1/b$. Ce composé cristallise en aiguilles prismatiques, vertes, stables dans les conditions habituelles.

Mesure de l'intensité des réflexions

Le monocristal choisi pour réaliser l'étude structurale a été prélevé dans le produit issu d'une recristallisation dans l'acétone anhydre; il mesure approximativement $50 \times 100 \times 200$ µm. Les intensités des réflexions, obtenues en irradiant avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur à lame de graphite, ont été mesurées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD 4, en effectuant un balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude s (°) = $0,80 + 0,80 \text{ tg } \theta$ (avec $0 \leq \theta \leq 25^\circ$). Les réflexions d'indices 008, 100 et 020, choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions d'enregistrement, ont été mesurées chacune 47 fois. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de

structure correspondant à ces trois réflexions est égal à $9,2 \times 10^{-3}$.

Résolution de la structure

3341 réflexions dont les intensités satisfont à la condition $I > \sigma(I)$, ont d'abord été retenues pour la résolution de la structure et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Du fait d'une légère contrainte imposée par le programme de calcul utilisé (prévu normalement pour 3000 réflexions au maximum), le nombre de facteurs de structure effectivement employés a été limité à 2946 par la condition $\sin \theta/\lambda \leq 0,57$. Les indices des réflexions conservées sont tels que: $-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 18$, $0 \leq l \leq 22$.

L'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de déterminer les coordonnées approchées de l'atome de molybdène. Les autres atomes ont été localisés progressivement sur les sections des séries de Fourier des différences ($F_o - F_c$) calculées en utilisant les signes déterminés par la contribution des atomes déjà connus. Pour affiner les positions atomiques, nous avons utilisé le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962) et les facteurs de diffusion de Cromer & Waber (1974) corrigés de la dispersion anormale. L'affinement dans lequel ont été introduits tous les atomes de la structure, à l'exception des atomes d'hydrogène, et supposant isotrope leur agitation thermique, attribue au facteur $R = \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$ la valeur 0,065.

L'introduction des coefficients d'agitation thermique anisotrope β_{ij} qui interviennent dans l'expression $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ abaisse cette valeur jusqu'à 0,040.*

Description de la structure

Les valeurs des coordonnées atomiques relatives et des coefficients d'agitation thermique anisotrope, obtenues au terme du dernier affinement, sont groupées dans le Tableau 1. Les Tableaux 2 et 3 indiquent les principales distances interatomiques et les angles que font entre elles les liaisons issues d'un même atome, dans le polyèdre de coordination du molybdène d'une part et dans les groupements phosphoramides d'autre part.

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur la face (010) et la Fig. 2, la vue en perspective du groupement formulaire.

Le polyèdre de coordination du molybdène est un octaèdre très irrégulier dont les sommets sont occupés par trois atomes de chlore et trois atomes d'oxygène. Parmi ces derniers, deux rattachent le molybdène aux deux ligands phosphoramides. Il s'agit de O(1) et O(2) dont les distances à l'atome de molybdène sont

respectivement de 2,071 et 2,170 Å; la différence de longueur entre ces deux liaisons peut s'expliquer par les positions relatives différentes occupées par O(1) et O(2) dans le polyèdre de coordination du molybdène.

L'atome d'oxygène O(3), lié uniquement au molybdène, en est distant seulement de 1,669 Å. La liaison Mo—O(3) est donc caractéristique d'une liaison multiple dont l'ordre est voisin de trois (Cotton & Wing, 1965; Grandjean & Weiss, 1967). Les distances

Tableau 2. Géométrie du polyèdre de coordination du molybdène

Mo—O(1)	2,071 (5) Å	Mo—Cl(1)	2,381 (2) Å
Mo—O(2)	2,170 (4)	Mo—Cl(2)	2,379 (2)
Mo—O(3)	1,669 (5)	Mo—Cl(3)	2,368 (2)
O(1)—Mo—O(2)	79,92 (18)°		
O(1)—Mo—O(3)	95,55 (25)		
O(1)—Mo—Cl(1)	87,79 (14)		
O(1)—Mo—Cl(2)	88,84 (14)		
O(1)—Mo—Cl(3)	167,75 (15)		
O(2)—Mo—O(3)	175,46 (24)		
O(2)—Mo—Cl(1)	84,68 (13)		
O(2)—Mo—Cl(2)	83,81 (13)		
O(2)—Mo—Cl(3)	87,83 (13)		
O(3)—Mo—Cl(1)	95,26 (20)		
O(3)—Mo—Cl(2)	96,10 (20)		
O(3)—Mo—Cl(3)	96,70 (22)		
Cl(1)—Mo—Cl(2)	168,41 (8)		
Cl(1)—Mo—Cl(3)	91,02 (8)		
Cl(2)—Mo—Cl(3)	89,91 (8)		
Mo—O(1)—P(1)	148,43 (31)		
Mo—O(2)—P(2)	156,40 (28)		

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32 194: 26 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^3$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mo	0,60409 (8)	0,19892 (4)	0,32750 (3)	12,2 (1)	3,0 (1)	1,4 (1)	2,5 (1)	-0,1 (1)	-0,1 (1)
Cl(1)	0,3683 (2)	0,2422 (2)	0,3152 (1)	13,9 (4)	6,7 (1)	2,5 (1)	5,2 (2)	-1,2 (1)	0,2 (1)
Cl(2)	0,8385 (3)	0,1645 (1)	0,3630 (1)	16,9 (4)	4,8 (1)	2,6 (1)	5,7 (2)	0,4 (1)	0,3 (1)
Cl(3)	0,4232 (3)	0,0490 (1)	0,3457 (1)	21,1 (5)	3,5 (1)	3,3 (1)	0,8 (2)	0,5 (1)	-0,4 (1)
P(1)	0,9069 (2)	0,4092 (1)	0,3087 (1)	11,2 (3)	2,7 (1)	1,8 (1)	2,2 (1)	0,3 (1)	0,3 (1)
P(2)	0,4917 (2)	0,2176 (1)	0,5002 (1)	10,6 (3)	2,9 (1)	1,3 (1)	2,0 (1)	-0,1 (1)	0,1 (1)
O(1)	0,7550 (6)	0,3329 (3)	0,3334 (3)	12,7 (9)	3,0 (2)	2,2 (2)	2,6 (4)	1,0 (3)	0,5 (2)
O(2)	0,5811 (5)	0,2221 (3)	0,4345 (2)	11,0 (9)	3,0 (2)	1,3 (1)	2,1 (4)	0,3 (3)	-0,1 (1)
O(3)	0,6319 (7)	0,1896 (4)	0,2447 (3)	22 (1)	6,2 (4)	1,6 (1)	6,0 (5)	0,6 (3)	0,1 (2)
N(1)	0,8546 (9)	0,4963 (4)	0,3073 (4)	21 (2)	2,5 (3)	4,0 (3)	2,8 (6)	-0,1 (5)	0,5 (2)
N(2)	0,0627 (8)	0,4234 (5)	0,3594 (4)	14 (1)	6,0 (4)	2,7 (2)	2,8 (6)	-0,5 (4)	0,4 (3)
N(3)	0,9742 (8)	0,3965 (4)	0,2343 (3)	18 (1)	4,2 (4)	2,2 (2)	2,8 (6)	2,1 (4)	0,5 (2)
N(4)	0,6170 (8)	0,2106 (5)	0,5601 (3)	16 (1)	7,1 (5)	1,2 (2)	6,1 (7)	-0,5 (4)	0,2 (2)
N(5)	0,4449 (8)	0,3076 (4)	0,5067 (3)	17 (1)	3,5 (3)	2,2 (2)	4,2 (6)	0,4 (4)	-0,1 (2)
N(6)	0,3117 (7)	0,1350 (4)	0,5122 (3)	11 (1)	3,8 (3)	2,1 (2)	1,5 (5)	0,9 (4)	0,2 (2)
C(1)	0,985 (1)	0,5877 (6)	0,3064 (8)	32 (3)	2,5 (5)	8,7 (7)	0,9 (9)	3 (1)	0,1 (5)
C(2)	0,683 (1)	0,4899 (7)	0,2919 (6)	19 (2)	6,4 (6)	5,8 (5)	7,9 (9)	1,6 (8)	1,5 (5)
C(3)	0,033 (1)	0,3977 (8)	0,4314 (5)	26 (2)	10,7 (9)	2,1 (3)	3 (1)	-1,9 (7)	0,6 (4)
C(4)	0,244 (1)	0,4679 (9)	0,3397 (6)	10 (2)	11,6 (9)	5,1 (4)	1,2 (9)	0,1 (7)	1,1 (5)
C(5)	0,043 (1)	0,3266 (7)	0,2219 (5)	32 (2)	6,3 (6)	4,3 (4)	8 (1)	5,5 (8)	0,4 (4)
C(6)	0,945 (1)	0,4389 (8)	0,1732 (5)	27 (2)	10,9 (8)	2,0 (3)	7 (1)	0,4 (6)	1,8 (4)
C(7)	0,573 (1)	0,2106 (8)	0,6329 (4)	25 (2)	12,8 (9)	1,1 (2)	10,2 (1)	0,4 (6)	-0,1 (4)
C(8)	0,773 (1)	0,1963 (7)	0,5486 (4)	16 (2)	8,9 (7)	2,4 (3)	7,1 (9)	-0,3 (6)	0,2 (4)
C(9)	0,548 (1)	0,3900 (5)	0,4712 (5)	26 (2)	2,9 (4)	3,7 (4)	3,6 (8)	1,0 (7)	0,6 (3)
C(10)	0,337 (1)	0,3197 (7)	0,5615 (5)	31 (2)	8,1 (7)	3,0 (3)	10,1 (1)	3,6 (7)	-0,2 (4)
C(11)	0,161 (1)	0,1320 (7)	0,4722 (5)	11 (2)	7,9 (7)	3,1 (4)	1,6 (8)	-1,0 (6)	-0,2 (4)
C(12)	0,311 (1)	0,0446 (6)	0,5305 (5)	25 (2)	2,9 (4)	3,9 (3)	2,6 (8)	3,2 (7)	0,7 (3)

Tableau 3. Géométrie des molécules d'hexaméthylphosphoramide (HMPT)

P(1)—O(1)	1,501 (5) Å	N(1)—C(1)	1,48 (1) Å	P(2)—O(2)	1,495 (5) Å	N(4)—C(7)	1,48 (1) Å
P(1)—N(1)	1,633 (7)	N(1)—C(2)	1,46 (1)	P(2)—N(4)	1,629 (6)	N(4)—C(8)	1,46 (1)
P(1)—N(2)	1,614 (7)	N(2)—C(3)	1,48 (1)	P(2)—N(5)	1,655 (6)	N(5)—C(9)	1,47 (1)
P(1)—N(3)	1,620 (7)	N(2)—C(4)	1,49 (1)	P(2)—N(6)	1,635 (6)	N(5)—C(10)	1,48 (1)
		N(3)—C(5)	1,48 (1)			N(6)—C(11)	1,50 (1)
		N(3)—C(6)	1,46 (1)			N(6)—C(12)	1,51 (1)
O(1)—P(1)—N(1)	106,57 (33)°	C(3)—N(2)—C(4)	115,01 (75)°	P(2)—N(4)—C(7)	121,99 (54)°		
O(1)—P(1)—N(2)	109,15 (33)	P(1)—N(3)—C(5)	120,73 (63)	P(2)—N(4)—C(8)	124,35 (51)		
O(1)—P(1)—N(3)	115,50 (32)	P(1)—N(3)—C(6)	124,16 (61)	C(7)—N(4)—C(8)	113,46 (63)		
N(1)—P(1)—N(2)	111,44 (42)	C(5)—N(3)—C(6)	114,18 (73)	P(2)—N(5)—C(9)	120,06 (52)		
N(1)—P(1)—N(3)	108,67 (92)	O(2)—P(2)—N(4)	107,30 (28)	P(2)—N(5)—C(10)	122,78 (58)		
N(2)—P(1)—N(3)	105,58 (41)	O(2)—P(2)—N(5)	108,28 (30)	C(9)—N(5)—C(10)	114,76 (69)		
P(1)—N(1)—C(1)	120,97 (65)	O(2)—P(2)—N(6)	118,25 (30)	P(2)—N(6)—C(11)	119,01 (54)		
P(1)—N(1)—C(2)	122,23 (58)	N(4)—P(2)—N(5)	112,77 (38)	P(2)—N(6)—C(12)	119,32 (54)		
C(1)—N(1)—C(2)	115,46 (74)	N(5)—P(2)—N(6)	104,20 (36)	C(11)—N(6)—C(12)	113,93 (66)		
P(1)—N(2)—C(3)	120,97 (60)	N(4)—P(2)—N(6)	106,20 (37)				
P(1)—N(2)—C(4)	123,90 (64)						

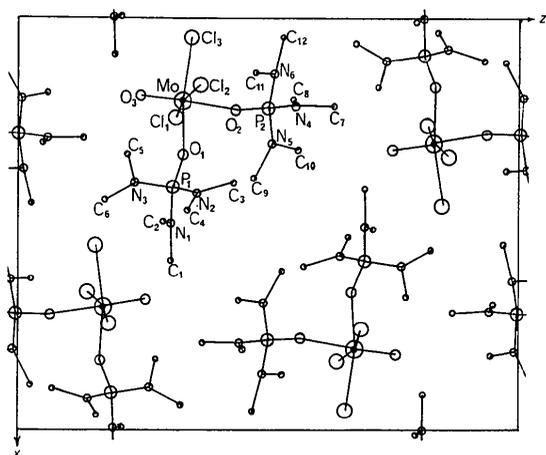
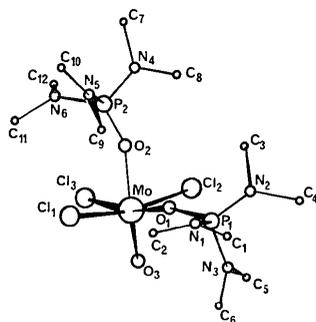
Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOz .

Fig. 2. Vue en perspective de la structure formulaire.

molybdène-chlore, très homogènes, admettent pour valeur moyenne 2,376 Å. Elles sont donc du même ordre que les longueurs calculées par Drew & Tomkins (1970) dans l'oxytrichlorure de molybdène(V), soit 2,28

pour la liaison Mo—Cl terminale et 2,34 à 2,78 Å dans les 'ponts' Mo—Cl—Mo.

Les deux ligands phosphoramides présentent une géométrie comparable. En outre, les distances interatomiques et les angles de liaisons ne s'écartent pas significativement des valeurs couramment admises (Le Carpentier, Schlupp & Weiss, 1972).

Les deux atomes de phosphore ont chacun un environnement tétraédrique réalisé par un atome d'oxygène et trois atomes d'azote. Les distances phosphore—oxygène sont voisines de 1,50 Å et les distances phosphore—azote comprises entre 1,614 et 1,655 Å. Elles sont donc tout à fait comparables aux distances calculées par Bullen, Stephens & Wade (1969) dans le triamide phosphorique $OP(NH_3)_3$, soit 1,50 pour la liaison P—O et 1,635 à 1,653 Å pour les liaisons P—N. La longueur moyenne des liaisons N—C est de 1,48 Å.

Références

- BULLEN, G. J., STEPHENS, F. S. & WADE, R. J. (1969). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 1804–1812.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 867–873.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1974). *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- DREW, M. G. B. & TOMKINS, I. B. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 22–25.
- GRANDJEAN, D. & WEISS, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3058–3061.
- KHODADAD, P. & VIOSSAT, B. (1976). *Bull. Soc. Chim. Fr.* Sous presse.
- LE CARPENTIER, J. M., SCHLUPP, R. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1278–1288.