

- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.
 KARLE, J. (1964). *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, **1**, 55.
 LONG, R. E. (1965). Doctoral Thesis, Univ. of California, Los Angeles.
 MELSON, G. A., GREENE, P. T. & BRYAN, R. F. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1116.
 O'HALLORAN, H. J. (1968). Doctoral Thesis, Univ. of Hawaii, Honolulu.
 OKAYA, Y., PEPINSKY, R., TAKEUCHI, Y., KUROYA, H., SHIMADA, A., GALLITELLI, P., STEMPLE, N. & BEEVERS, A. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 799.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed. p. 221. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 SCHOMAKER, V. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 63.
 SPOFFORD, III. W. A. & AMMA, E. L. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1474.
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3178.
 SUTTON, L. E. (1965). *Interatomic Distances Supplement*, p. S21 s. London: The Chemical Society.
 WATSON, R. E. & FREEMAN, A. J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 27.
 WEI, C. H. & DAHL, L. F. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 1878.
 WHEATLEY, P. J. (1953). *Acta Cryst.* **9**, 369.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1278

Structures Cristallines de l'Oxo-diperoxo-hexaméthylphosphoramido-aquo-molybdate(VI) et de l'Oxo-diperoxo-hexaméthylphosphoramido-pyridino-molybdate(VI)

PAR J.-M. LE CARPENTIER, R. SCHLUPP 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 $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{H}_2\text{O}$ (*A*) and $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (*B*) have been determined. Three-dimensional X-ray data were collected on a linear diffractometer ($\text{Mo K}\alpha$ radiation). The structures were solved by Patterson methods and refined by full-matrix least-squares analysis to a reliability index $R=0.032$ for (*A*) and $R=0.048$ for (*B*). In each compound the molybdenum atoms are surrounded by seven atoms forming a pentagonal bipyramid. The equatorial plane of the bipyramid contains the two peroxy groups and the oxygen atom of the phosphoramido. The apical positions are occupied by a double-bonded oxygen atom and a water molecule for (*A*) and a pyridine molecule for (*B*).

Introduction

Les deux composés $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})$ (*A*) et $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{Py})$ (*B*), qui font l'objet de la présente étude, font partie d'une classe de composés peroxydés du molybdène(VI) dont l'existence a été signalée récemment (Mimoun, Sérée de Roch & Sajus, 1969).

La molécule d'eau présente dans le composé (*A*) est très mobile. Ce composé donne lieu à de multiples réactions d'échange, en particulier avec la pyridine pour donner le composé (*B*). Sa déshydratation est aisée, elle fournit $\text{MoO}_5(\text{HMPT})$ qui réagit sélectivement avec les hydrocarbures oléfiniques pour donner des époxydes avec un rendement élevé (Mimoun, Sérée de Roch & Sajus, 1970).

Partie expérimentale

Préparation et recristallisation

Les deux composés (*A*) et (*B*) ont été préparés conformément à la méthode décrite par Mimoun, Sérée de

Roch & Sajus (1969). Les monocristaux nécessaires à notre étude ont été obtenus par recristallisation dans l'éthanol pour le composé (*A*) et dans le dichloroéthane pour le composé (*B*). A température ordinaire, ces deux peroxydes se décomposent lentement, ils peuvent être conservés pendant plusieurs semaines à l'abri de la lumière vers 0°C .

Données cristallographiques et enregistrement des intensités

Les dimensions de la maille élémentaire et le groupe spatial de chaque composé ont été déterminés sur chambre de précession étalonnée, à la longueur d'onde $\text{K}\alpha$ du molybdène. Les densités ont été mesurées par picnométrie dans le xylène.

Composé (*A*): $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})$ cristallise dans le système monoclinique avec le groupe spatial $P2_1/c$ (no. 14). Les paramètres de la maille cristalline ont les valeurs suivantes.

$$\begin{array}{ll} a = 10,648 \pm 0,009 \text{ \AA} & V = 1478 \text{ \AA}^3 \\ b = 8,299 \pm 0,007 & M = 373 \\ c = 17,288 \pm 0,015 & Z = 4 \\ \beta = 104,70 \pm 0,15^\circ & \end{array}$$

* Laboratoire de Cristalchimie 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 MoO ₅ (HMPT)(H ₂ O)										
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo	29585 (2)	01853 (2)	18041 (1)	0457 (2)	0756 (12)	0201 (1)	-0027 (2)	0053 (1)	-0007 (1)	2,12
P	19792 (7)	04612 (9)	36284 (4)	0541 (7)	0884 (15)	0209 (3)	0008 (6)	0122 (3)	-0009 (4)	2,31
O(1)	14507 (25)	01774 (32)	12262 (19)	0550 (23)	1498 (45)	0447 (24)	-0148 (24)	-0103 (13)	0097 (17)	4,12
O(2)	33275 (26)	24900 (32)	19242 (17)	0802 (27)	0985 (38)	0444 (13)	-0058 (25)	-0018 (14)	0076 (16)	3,91
O(3)	37709 (29)	17362 (37)	12497 (17)	1116 (35)	1807 (51)	0346 (12)	-0448 (33)	0190 (16)	0161 (19)	4,49
O(4)	37547 (29)	-14403 (35)	12880 (18)	1141 (35)	1682 (49)	0419 (14)	-0020 (31)	0333 (18)	-0342 (19)	4,53
O(5)	33171 (27)	-21111 (31)	19777 (18)	0890 (29)	0915 (37)	0453 (14)	0112 (25)	0097 (15)	-0090 (16)	3,87
O(6)	23933 (32)	02171 (33)	28564 (18)	1271 (36)	1598 (48)	0336 (11)	0067 (30)	0403 (17)	-0073 (17)	4,20
HO	49898 (24)	02022 (27)	27370 (17)	0591 (22)	0868 (35)	0468 (13)	0039 (20)	-0140 (14)	0032 (15)	3,81
N(1)	21392 (27)	23279 (31)	38994 (18)	0622 (27)	0847 (39)	0320 (12)	0102 (22)	0150 (14)	-0030 (15)	2,81
N(2)	28699 (34)	-06678 (33)	43203 (19)	1124 (38)	0784 (40)	0314 (12)	0204 (28)	0049 (17)	0018 (16)	3,61
N(3)	04635 (32)	-00270 (45)	34944 (24)	0620 (31)	2010 (63)	0461 (16)	-0267 (34)	0169 (18)	-0044 (24)	4,41
C(1)	33596 (42)	31756 (49)	39105 (30)	0930 (45)	1230 (59)	0551 (22)	-0306 (38)	0221 (25)	-0137 (27)	4,46
C(2)	12824 (47)	31919 (55)	43167 (28)	1263 (54)	1721 (73)	0438 (20)	0554 (49)	0342 (27)	0048 (26)	4,81
C(3)	32131 (65)	-02370 (58)	51814 (28)	2136 (86)	1632 (79)	0266 (16)	0389 (59)	-0067 (29)	0046 (26)	5,87
C(4)	32454 (60)	-22967 (51)	41285 (33)	1965 (78)	1044 (62)	0615 (26)	0628 (52)	0243 (36)	0010 (29)	6,08
C(5)	-04993 (54)	06715 (96)	28239 (46)	0739 (52)	5556 (236)	0723 (38)	0277 (91)	-0097 (35)	0328 (75)	9,22
C(6)	00049 (73)	-11934 (96)	39980 (54)	1768 (92)	3195 (165)	1223 (53)	-1188 (97)	0751 (59)	0177 (69)	9,54

(b) Dans le composé MoO ₅ (HMPT)(Py)										
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo	13168 (2)	01534 (5)	08175 (7)	0141 (1)	0633 (5)	1232 (22)	0007 (2)	0056 (2)	-0011 (6)	4,61
P	15181 (7)	-03211 (15)	42409 (25)	0135 (3)	0578 (15)	1243 (37)	0005 (5)	-0056 (9)	0122 (21)	4,43
O(1)	17350 (25)	-06673 (51)	04787 (78)	0217 (12)	0960 (54)	2625 (128)	0150 (21)	0212 (33)	-0152 (67)	7,98
O(2)	07707 (21)	-06985 (44)	08892 (92)	0190 (11)	0626 (22)	3157 (149)	-0106 (18)	0151 (36)	-0227 (75)	7,57
O(3)	08340 (23)	-02405 (55)	-04320 (77)	0184 (11)	1110 (59)	2220 (117)	-0075 (21)	-0013 (28)	-0747 (71)	7,46
O(4)	14659 (21)	12506 (49)	-03503 (67)	0182 (11)	1024 (54)	1582 (98)	-0065 (18)	0093 (24)	0383 (55)	6,44
O(5)	16685 (20)	13938 (44)	09820 (63)	0158 (9)	0929 (49)	1627 (94)	-0088 (17)	0022 (25)	0180 (58)	6,01
O(6)	13728 (24)	00605 (49)	28967 (64)	0302 (13)	1187 (58)	1295 (89)	0164 (25)	-0003 (25)	0474 (62)	7,78
N(1)	18684 (41)	-12797 (69)	41287 (104)	0427 (27)	0940 (74)	2208 (145)	0214 (35)	-0325 (52)	0088 (103)	9,72
N(2)	17777 (37)	05342 (79)	50954 (108)	0284 (21)	1332 (97)	2346 (167)	-0150 (35)	-0102 (45)	-0345 (105)	9,24
N(3)	10791 (31)	-06584 (87)	50829 (93)	0187 (18)	2316 (119)	1785 (136)	-0085 (35)	0026 (35)	0963 (108)	9,79
N(4)	07197 (23)	13255 (48)	16282 (83)	0131 (11)	0605 (50)	0997 (84)	-0040 (18)	-0017 (25)	-0186 (53)	4,14
C(1)	17438 (85)	-21195 (107)	32795 (183)	1246 (82)	0747 (104)	3784 (384)	0387 (76)	-0954 (144)	-0418 (159)	20,26
C(2)	23303 (50)	-13033 (126)	47701 (214)	0254 (29)	2177 (178)	5710 (438)	0419 (59)	-0354 (88)	0076 (215)	15,17
C(3)	17815 (93)	05882 (224)	65740 (208)	0873 (74)	5352 (453)	2675 (327)	-1016 (150)	0225 (123)	-2175 (310)	25,66
C(4)	20815 (45)	12814 (95)	44004 (207)	0240 (24)	1107 (105)	6179 (460)	-0258 (42)	-0420 (86)	0222 (196)	13,08
C(5)	06326 (40)	-15434 (150)	49978 (165)	0140 (18)	1980 (152)	4027 (321)	0150 (37)	0444 (46)	0658 (161)	11,32
C(6)	10945 (58)	20995 (70)	24209 (95)	0452 (42)	2741 (180)	5618 (432)	-0076 (48)	0313 (98)	3145 (231)	18,55
C(7)	08391 (30)	28130 (71)	29368 (108)	0163 (15)	0788 (74)	1487 (130)	-0014 (27)	-0008 (38)	-0165 (81)	5,55
C(8)	05082 (39)	26810 (85)	25268 (134)	0194 (18)	1075 (96)	2166 (170)	0034 (29)	0093 (47)	-0364 (92)	6,81
C(9)	00355 (40)	18863 (87)	16837 (103)	0200 (18)	1048 (91)	2277 (171)	0099 (33)	0054 (50)	-0143 (114)	7,63
C(10)	-00830 (35)	12278 (71)	18863 (87)	0169 (17)	1048 (91)	1836 (157)	-0006 (33)	-0019 (41)	-0520 (95)	6,67
C(11)	02728 (33)	12278 (71)	12862 (84)	0142 (14)	0833 (72)	1311 (120)	-0032 (28)	0021 (34)	-0087 (72)	5,19

Tableau 2 (suite)

H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD										
-2	0	1	-126	124	-1	2	2	-268	269	1	0	2	198	204	0	0	1	-263	162	-3	0	1	-333	305	1	0	0	226	319
-18	0	2	-127	126	-1	2	2	-268	269	1	0	2	198	204	0	0	1	-263	162	-3	0	1	-333	305	1	0	0	226	319
-17	0	2	-127	126	-1	2	2	-268	269	1	0	2	198	204	0	0	1	-263	162	-3	0	1	-333	305	1	0	0	226	319
-17	0	2	-127	126	-1	2	2	-268	269	1	0	2	198	204	0	0	1	-263	162	-3	0	1	-333	305	1	0	0	226	319
1	0	2	126	126	1	2	2	268	269	1	0	2	198	204	0	0	1	263	162	3	0	1	333	305	1	0	0	-226	-319

Nous avons observé une densité égale à $1,68 \pm 0,01$ en accord avec la valeur théorique de $1,678$ obtenue pour 4 motifs par maille.

Composé (B): Le composé $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{Py})$ appartient au système orthorhombique; le groupe spatial est $Pbca$ (no. 61). Les valeurs des paramètres cristallins sont les suivantes.

$$\begin{aligned} a &= 28,65 \pm 0,02 \text{ \AA} & V &= 3726 \text{ \AA}^3 \\ b &= 13,31 \pm 0,01 & M &= 434 \\ c &= 9,73 \pm 0,01 & Z &= 8 \end{aligned}$$

La densité mesurée vaut $1,55 \pm 0,01$; cette valeur est proche de la valeur calculée, $1,554$, pour 8 molécules dans la maille.

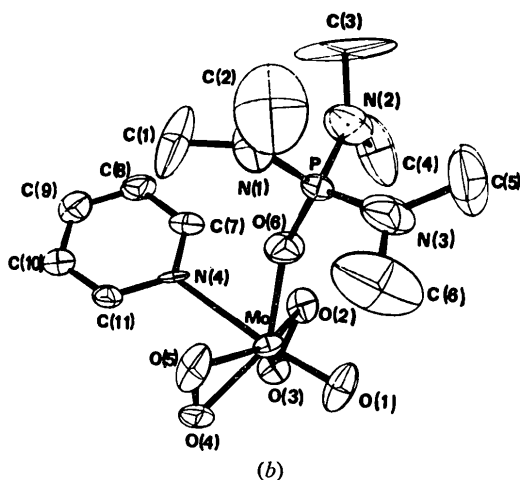
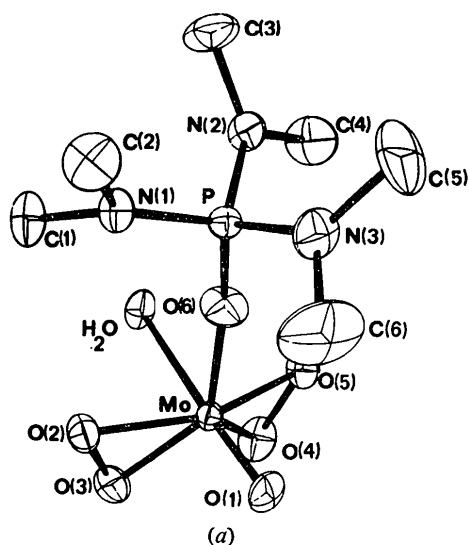


Fig. 1.(a) Structure moléculaire du composé $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})$. (b) Structure moléculaire du composé $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{Py})$.

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique PAILRED à la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène [$\lambda(K\alpha)=0,71069 \text{ \AA}$]. Le faisceau primaire était monochromatisé par une lame de silicium réfléchissant suivant le plan (111). Le fond continu était mesuré pendant 20 secondes de part et d'autre de chaque réflexion. Nous avons choisi une vitesse de balayage en ω de $2,5^\circ$ par minute et une ouverture de 2° pour le compteur à scintillation. Le discriminateur d'énergie, centré sur le pic $K\alpha$ du molybdène, laissait passer 98% du faisceau transmis.

Composé (A): Le cristal utilisé était taillé en cylindre d'axe [010] et de diamètre 0,35 mm. L'axe cristallographique [010] coïncidait avec l'axe ω de l'appareil. Nous avons enregistré les strates $h0l$ à $h9l$. 2431 réflexions indépendantes satisfaisant la condition $\sigma(I)/I < 0,30$, (Mathern & Weiss, 1971), et correspondant à une élévation du compteur $\gamma < 70^\circ$, ont été recueillies.

Composé (B): Nous avons utilisé un cristal taillé en cylindre d'axe [001] et de 0,40 mm de diamètre. L'axe cristallographique [001] était aligné avec l'axe ω du diffractomètre. Nous avons enregistré les strates $hk0$ à $hk9$. Les mesures répondant à l'inégalité $\sigma(I)/I < 0,40$ ont été retenues. Nous avons considéré, pour l'étude de ce dérivé, la valeur moyenne des intensités des réflexions équivalentes hkl et $\bar{h}k\bar{l}$, soit 1330 réflexions indépendantes correspondant à une élévation du compteur à scintillation $\gamma < 50^\circ$.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption [$\mu(A) = 10,1 \text{ cm}^{-1}$; $\mu(B) = 7,9 \text{ cm}^{-1}$] car les variations du facteur de transmission sont négligeables.

Détermination et affinement des structures cristallines

Les structures cristallines ont été résolues par la méthode de l'atome lourd. Dans les deux cas, nous avons pu déterminer les coordonnées des atomes de molybdène à partir de la fonction de Patterson. Les autres atomes ont été localisés sur les sections de densité électronique, calculées en utilisant les signes déterminés par la contribution de l'atome de molybdène aux facteurs de structure. A ce stade de la résolution, les indices de reliabilité étaient respectivement égaux à 0,28 pour (A) et à 0,22 pour (B).

Les facteurs de structure ont été calculés par la formule de Vand, Eiland & Pepinsky (1957):

$$f_{0j} = A \cdot \exp \left[-\frac{a \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] + B \cdot \exp \left[-\frac{b \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] + C.$$

Les constantes A , B , C , a et b ont été calculées par Moore (1963).

Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de phosphore et de molybdène:

$$f_j = f_{0j} + \Delta f' + i\Delta f''.$$

Les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme *SFLS5* (Prewitt, 1966). La pondération utilisée pour minimiser l'expression $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ a été définie par Corfield, Doedens & Ibers (1967).

Nous avons choisi un facteur de stabilité égal à 0,05, en accord avec l'écart-type relatif observé sur les intensités des réflexions de référence.

Les hypothèses de structure ont été affinées en affectant à chaque atome des facteurs d'agitation thermique isotrope. Après 3 cycles d'affinement, l'indice de reliabilité *R* a pris les valeurs 0,082 et 0,094 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 taches ne répondant pas au critère $\Delta F < 5\sigma(F_o)$. Après trois cycles d'affinement pour le composé (A), les déplacements sur les paramètres atomiques sont réduits au vingtième de l'écart-type correspondant et sur l'ensemble des 2431 réflexions mesurées, 2385 réflexions étaient introduites dans l'affinement. Les indices de reliabilité $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$ et $Rw = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$,

portant sur l'ensemble des mesures étaient respectivement égaux à 0,032 et 0,062; ceux portant sur les 2385 réflexions introduites dans l'affinement valaient respectivement 0,028 et 0,038.

Pour le composé (B), nous avons dû faire 5 cycles d'affinement pour assurer la convergence des positions atomiques des groupements méthyle de la phosphoramide. Dans ce cas, les déplacements sur les paramètres atomiques valaient 0,07 σ en moyenne; les plus importants concernaient les groupements méthyle de la phosphoramide et restaient inférieurs à 0,3 σ . Les indices de reliabilité *R* et *Rw* portant sur l'ensemble des 1330 mesures valaient 0,048 et 0,068; ceux portant sur les 1315 réflexions utilisées dans l'affinement valaient 0,041 et 0,048.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans le Tableau 1(a) pour le composé MoO₅(HMPT)(H₂O) et dans le Tableau 1(b) pour le composé MoO₅(HMPT)(Py).

Les écarts-type sur les différents paramètres, calculés à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice des équations normales, sont indiqués entre parenthèses. Les coefficients *B*_{eq} sont les facteurs de température isotrope équivalents, en Å², calculés à partir des β_{ij} .

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés ($\times 10$) pour le composé MoO₅(HMPT)(Py)

Table with 16 columns (h, k, l, F_o, F_c, ΔF, σ(F_o), ΔF', ΔF'') containing observed and calculated structure factors for MoO5(HMPT)(Py). The table is organized into two main sections, (a) and (b), corresponding to different data sets.

Tableau 3 (suite)

H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD	H	K	L	FC	FD
22	1	2	227	221	9	9	9	-311	311	6	6	6	266	278	8	3	8	-184	177	1	2	8	224	204
22	1	7	-284	522	1	8	8	221	217	0	6	6	-226	531	7	1	8	366	393	1	2	8	-721	723
18	1	7	294	253	9	8	8	262	287	11	6	6	-226	236	6	1	8	-187	179	12	1	8	-718	180
17	1	7	-361	348	9	8	8	-341	318	10	5	8	270	208	3	1	8	-324	324	21	8	8	188	185
15	1	7	276	255	9	8	8	262	287	7	5	8	236	206	1	1	8	167	169	21	8	8	302	312
15	1	7	-147	555	1	8	8	230	229	5	5	8	-201	196	25	2	8	240	240	21	8	8	-163	367
14	1	7	-696	174	1	8	8	-164	168	3	8	8	-156	152	-21	2	8	-158	161	19	8	8	167	157
13	1	7	-601	451	14	7	8	-197	217	21	4	8	-314	317	19	2	8	218	216	16	8	8	-216	214
12	1	7	254	262	11	7	8	-215	231	17	4	8	-305	314	15	2	8	-305	301	13	8	8	-162	375
11	1	7	398	413	10	7	8	205	205	13	4	8	-308	310	13	2	8	-308	308	13	8	8	-162	375
10	1	7	-254	262	11	7	8	-208	205	12	4	8	-305	314	13	2	8	-305	308	13	8	8	-162	375
9	1	7	-601	506	3	7	8	-282	282	10	4	8	226	231	17	2	8	148	148	12	8	8	208	199
8	1	7	254	262	11	7	8	-208	205	8	4	8	-308	310	13	2	8	-308	308	13	8	8	-162	375
7	1	7	-601	506	3	7	8	-282	282	10	4	8	226	231	17	2	8	148	148	12	8	8	208	199
6	1	7	254	262	11	7	8	-208	205	8	4	8	-308	310	13	2	8	-308	308	13	8	8	-162	375
5	1	7	-601	506	3	7	8	-282	282	10	4	8	226	231	17	2	8	148	148	12	8	8	208	199
4	1	7	254	262	11	7	8	-208	205	8	4	8	-308	310	13	2	8	-308	308	13	8	8	-162	375
3	1	7	-601	506	3	7	8	-282	282	10	4	8	226	231	17	2	8	148	148	12	8	8	208	199
2	1	7	254	262	11	7	8	-208	205	8	4	8	-308	310	13	2	8	-308	308	13	8	8	-162	375
1	1	7	-601	506	3	7	8	-282	282	10	4	8	226	231	17	2	8	148	148	12	8	8	208	199

Les Tableaux 2 et 3 comparent les valeurs des facteurs de structure observées et calculées pour les deux composés (A) et (B).

Description des structures cristallines et moléculaires

Structures moléculaires

La Fig. 1(a) et (b) obtenue à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965) représente la structure moléculaire des composés MoO₅(HMPT)(H₂O) et MoO₅(HMPT)(Py).

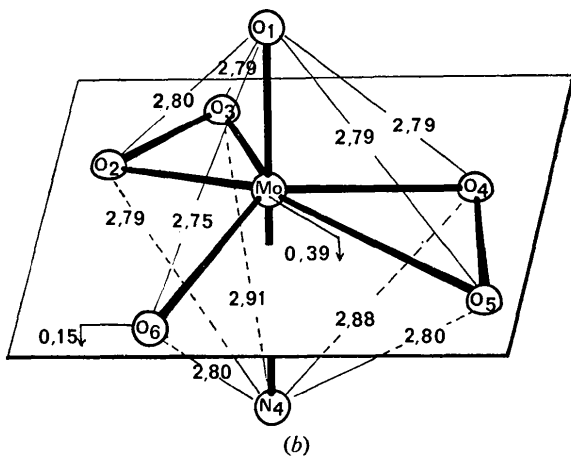
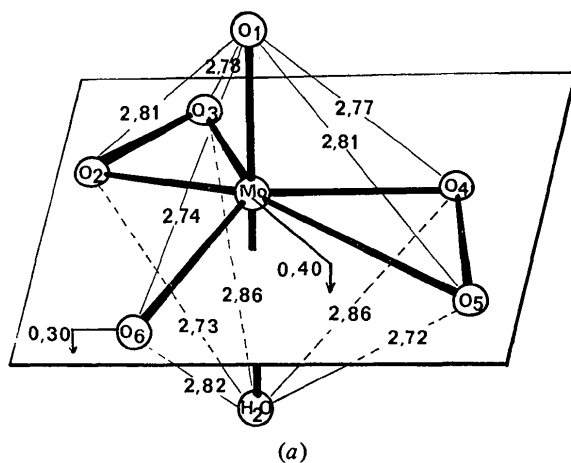


Fig.2(a) Géométrie du polyèdre de coordination du molybdène dans le composé MoO₅(HMPT)(H₂O). (b) Géométrie du polyèdre de coordination du molybdène dans le composé MoO₅(HMPT)(Py).

Ces deux dérivés peroxydés appartiennent à une famille de composés de formule générale MoO₅L₁L₂ (dans notre étude L₁=HMPT et L₂=H₂O ou pyridine). Les coordinats L₁ et L₂ sont liés directement à l'atome de molybdène.

Le polyèdre de coordination du molybdène est une bipyramide pentagonale dont les positions équatoriales sont occupées par deux groupements peroxyde et l'atome d'oxygène de la phosphoramidate, les positions axiales par un atome d'oxygène lié uniquement au molybdène et par la molécule d'eau pour le composé (A) ou l'atome d'azote de la pyridine pour le composé (B).

La longueur de la liaison Mo-O(1) n'est pas significativement différente dans les deux composés étudiés. Elle vaut en moyenne 1,66 Å, elle est donc caractéristique d'une liaison multiple dont l'ordre est probablement voisin de trois (Cotton & Wing, 1965; Grandjean & Weiss, 1967). La deuxième position axiale est occupée par le coordinaat L₂ faiblement lié au molybdène: Mo-H₂O=2,35 Å et Mo-N(4)=2,45 Å.

Dans le plan équatorial de la bipyramide, la géométrie des deux groupes peroxyde O(2)-O(3) et O(4)-O(5) est identique aux erreurs expérimentales près: la valeur moyenne de la distance O-O est de 1,49 Å et l'angle O-Mo-O vaut 45,3° pour le composé (A). Dans le composé (B), on observe une distance moyenne O-O de 1,44 Å et un angle O-Mo-O de 43,8°. Il est peu probable que la géométrie des triangles O-Mo-O soit distincte dans les composés (A) et (B). En effet, l'agitation thermique du composé (B), qui est très importante, [valeur élevée des B_{eq} de chaque atome: Tableau 1(b)], a, d'une part, tendance à raccourcir les longueurs de liaison observées, et, d'autre part, nuit à une détermination précise des positions atomiques.

En conséquence, nous pouvons considérer que dans ces deux complexes peroxydés du molybdène, les distances O-O ne diffèrent pas significativement de celle trouvée dans l'ion O₂²⁻ (Abrahams & Kalnajs, 1954; Föppel, 1957; Vannerberg, 1959) ni de celle déterminée pour l'eau oxygénée (Olovson & Templeton, 1960; Redington, Olson & Cross, 1962; Busing & Levy, 1965). La longueur de la liaison Mo-O formée par le molybdène et un atome d'oxygène appartenant à un groupement peroxyde varie entre 1,91 et 1,96 Å. Les légères différences observées sont probablement dues aux contraintes stériques du polyèdre de coordination du molybdène. En considérant les relations empiriques entre l'ordre et les longueurs de liaison molybdène-oxygène (Cotton & Wing, 1965; Grandjean & Weiss, 1967), il apparaît que l'ordre des liaisons Mo-O formées par le molybdène avec les atomes d'oxygène des groupements peroxyde est voisin de un dans les deux dérivés étudiés.

La dernière position de coordination équatoriale est occupée par l'atome d'oxygène O(6) de la molécule de phosphoramidate, le doublet libre de l'atome d'oxygène assure une liaison de type donneur-accepteur avec le molybdène. Les valeurs observées pour la longueur de

la liaison Mo–O(6) sont voisines dans les deux composés: Mo–O(6) = 2,06 Å pour (A) et Mo–O(6) = 2,04 Å pour (B). Il semblerait donc que le coordina-
L₂ soit sans action notable, autre que les interactions

stériques, [l'angle Mo–O(6)–P vaut 173° dans (A) et 159° dans (B)] sur la coordination de L₁ au molybdène.

Les contacts de van der Waals O–O et les angles O–Mo–O du polyèdre de coordination du molybdène

Tableau 4. *Geométrie du polyèdre de coordination du molybdène*(a) Dans le composé MoO₅(HMPT)(H₂O)

Longueur de liaison (Å)			
Mo–O(1)	1,662 (5)	O(1) ... O(4)	2,775 (8)
Mo–O(2)	1,952 (5)	O(1) ... O(5)	2,817 (8)
Mo–O(3)	1,935 (5)	O(1) ... O(6)	2,741 (8)
Mo–O(4)	1,929 (5)		
Mo–O(5)	1,952 (5)	H ₂ O ... O(2)	2,729 (8)
Mo–O(6)	2,057 (5)	H ₂ O ... O(3)	2,867 (8)
Mo–H ₂ O	2,347 (5)	H ₂ O ... O(4)	2,862 (8)
		H ₂ O ... O(5)	2,719 (8)
O(2)–O(3)	1,498 (8)	H ₂ O ... O(6)	2,824 (8)
O(4)–O(5)	1,494 (8)		
		O(3) ... O(4)	2,637 (8)
O(1) ... O(2)	2,812 (8)	O(2) ... O(6)	2,821 (8)
O(1) ... O(3)	2,780 (8)	O(5) ... O(6)	2,789 (8)
Angle de liaison (°)			
O(1)–Mo–H ₂ O	173,90 (0,21)	O(1)–Mo–O(4)	100,97 (0,22)
		O(1)–Mo–O(5)	102,12 (0,22)
Mo–O(2)–O(3)	66,66 (0,23)	O(1)–Mo–O(6)	94,40 (0,23)
Mo–O(3)–O(2)	67,91 (0,21)		
Mo–O(4)–O(5)	68,18 (0,21)	H ₂ O–Mo–O(2)	78,21 (0,21)
Mo–O(5)–O(4)	66,54 (0,21)	H ₂ O–Mo–O(3)	83,49 (0,22)
		H ₂ O–Mo–O(4)	83,42 (0,22)
O(2)–Mo–O(3)	45,43 (0,23)	H ₂ O–Mo–O(5)	77,88 (0,22)
O(4)–Mo–O(5)	45,27 (0,23)	H ₂ O–Mo–O(6)	79,49 (0,21)
Mo–O(6)–P	173,06 (0,16)	O(3)–Mo–O(4)	86,08 (0,22)
		O(2)–Mo–O(6)	89,40 (0,23)
O(1)–Mo–O(2)	101,85 (0,23)	O(5)–Mo–O(6)	88,07 (0,22)
O(1)–Mo–O(3)	100,95 (0,22)		

(b) Dans le composé MoO₅(HMPT)(Py).

Longueur de liaison (Å)			
Mo–O(1)	1,658 (12)	O(1) ... O(4)	2,788 (15)
Mo–O(2)	1,938 (12)	O(1) ... O(5)	2,795 (15)
Mo–O(3)	1,918 (11)	O(1) ... O(6)	2,751 (15)
Mo–O(4)	1,905 (12)		
Mo–O(5)	1,943 (11)	N(4) ... O(2)	2,793 (15)
Mo–O(6)	2,035 (11)	N(4) ... O(3)	2,912 (15)
Mo–N(4)	2,450 (11)	N(4) ... O(4)	2,884 (16)
		N(4) ... O(5)	2,800 (15)
O(2)–O(3)	1,439 (15)	N(4) ... O(6)	2,806 (15)
O(4)–O(5)	1,442 (15)		
		O(3) ... O(4)	2,692 (15)
O(1) ... O(2)	2,800 (15)	O(2) ... O(6)	2,799 (15)
O(1) ... O(3)	2,795 (15)	O(5) ... O(6)	2,711 (15)
Angle de liaison (°)			
O(1)–Mo–N(4)	172,68 (0,34)	O(1)–Mo–O(4)	102,87 (0,43)
		O(1)–Mo–O(5)	101,52 (0,41)
Mo–O(2)–O(3)	67,44 (0,36)	O(1)–Mo–O(6)	95,77 (0,43)
Mo–O(3)–O(2)	68,86 (0,35)		
Mo–O(4)–O(5)	69,65 (0,37)	N(4)–Mo–O(2)	78,12 (0,41)
Mo–O(5)–O(4)	66,51 (0,35)	N(4)–Mo–O(3)	82,65 (0,42)
		N(4)–Mo–O(4)	82,00 (0,41)
O(2)–Mo–O(3)	43,70 (0,41)	N(4)–Mo–O(5)	78,24 (0,42)
O(4)–Mo–O(5)	43,82 (0,42)	N(4)–Mo–O(6)	76,91 (0,41)
Mo–O(6)–P	158,86 (0,28)	O(3)–Mo–O(4)	89,64 (0,42)
		O(2)–Mo–O(6)	89,58 (0,41)
O(1)–Mo–O(2)	102,02 (0,43)	O(5)–Mo–O(6)	85,90 (0,42)
O(1)–Mo–O(3)	102,58 (0,42)		

sont indiqués dans le Tableau 4. La valeur du rayon de van der Waals de l'oxygène est proche de 1,40 Å (Pauling, 1960). Il ressort de Tableau 4 que les sphères de van der Waals des atomes d'oxygène de la bipyramide pentagonale sont en contact dans les dérivés $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})$ et $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{Py})$.

Les cinq atomes d'oxygène équatoriaux et l'atome de molybdène ne sont pas contenus dans un même plan [Fig. 2(a) et (b)]. En revanche, il existe un plan moyen contenant les atomes d'oxygène des groupements peroxyde dans les deux composés. Ces plans ont été déterminés par la méthode de Schomaker, Waser, Marsh & Bergman (1959). Dans le repère défini par :

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

ces plans ont pour équation :

$$\begin{aligned} \text{plan } 1a: & 0,8291X + 0,0047Y + 0,5591Z - 4,0467 = 0 \\ \text{plan } 1b: & 0,7218X + 0,6565Y + 0,2192Z - 2,0195 = 0. \end{aligned}$$

Les distances des atomes de la bipyramide à ce plan moyen sont groupées dans le Tableau 5. L'atome de molybdène et l'atome d'oxygène de la phosphoramidate sont situés au-dessus du plan moyen et du même côté que l'atome d'oxygène terminal O(1).

En outre, nous avons déterminé les plans moyens contenant les atomes Mo, O(1) et les atomes des coordina-

Tableau 5. *Distance des atomes du polyèdre de coordination du molybdène aux plans moyens*

(a) Dans le composé $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})$

	Distance (Å)	
	Plan 1a	Plan 2a
Mo	-0,404	0,000
O(1)	-2,065	0,001
O(2)	-0,001	1,899
O(3)	0,002	1,295
O(4)	-0,002	-1,326
O(5)	0,002	-1,899
O(6)	-0,302	0,000
H ₂ O	1,921	0,000

(b) Dans le composé $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{Py})$

	Distance (Å)	
	Plan 1b	Plan 2b
Mo	-0,395	0,000
O(1)	-2,049	0,001
O(2)	-0,005	1,891
O(3)	0,007	1,308
O(4)	-0,006	-1,377
O(5)	0,004	-1,898
O(6)	-0,148	0,000
N(4)	2,036	0,000

tinats axiaux et équatoriaux liés au molybdène. Ces plans ont pour équation :

$$\begin{aligned} \text{plan } 2a: & 0,0037X + 0,9999Y - 0,0128Z - 0,1231 = 0 \\ \text{plan } 2b: & 0,6720X + 0,7405Y - 0,0080Z - 2,6798 = 0. \end{aligned}$$

Les équations normalisées des plans (1) et (2) nous permettent de vérifier aisément qu'ils sont orthogonaux aux erreurs expérimentales près, aussi bien pour le composé (A) que pour le composé (B). Les écarts des atomes de la bipyramide au plan (2) (Tableau 5), joints à l'égalité des longueurs de liaison Mo-O(2), Mo-O(5) et Mo-O(3) Mo-O(4) (Tableau 4) permettent d'affirmer que pour le composé (A), le plan 2a est un plan de symétrie de la bipyramide pentagonale. Dans le composé (B) ce plan n'existe plus: les distances des atomes d'oxygène O(3) et O(4) au plan 2b, qui valent respectivement 1,308 et 1,377 Å sont significativement différentes.

Les polyèdres de coordination du molybdène dans les composés (A) et (B) présentent néanmoins une géométrie semblable, mais l'encombrement stérique plus important de la molécule de pyridine du composé (B) comparé à celui de la molécule d'eau, provoque des contraintes supplémentaires qui suppriment le plan de symétrie de la bipyramide pentagonale mis en évidence dans le composé (A). Enfin, notons que la longueur de la liaison de coordination axiale augmente dans le composé (B): Mo-H₂O = 2,35 Å et Mo-N(4) = 2,45 Å. Cette augmentation est probablement due à la différence des rayons de van der Waals des atomes d'oxygène et d'azote qui valent respectivement 1,40 Å et 1,50 Å (Pauling, 1960).

Le polyèdre de coordination du molybdène déterminé dans cette étude est caractéristique des composés

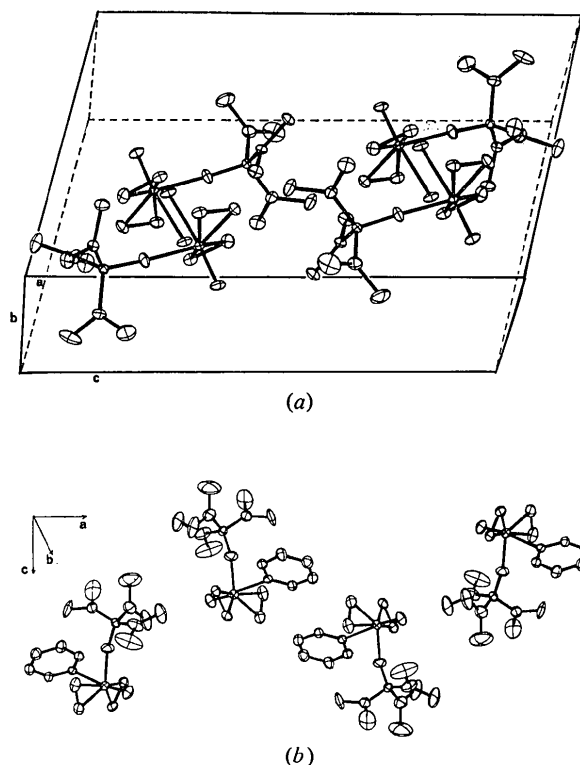


Fig. 3. (a) Empilement des molécules $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{H}_2\text{O})$ dans la maille cristalline. (b) Empilement des molécules $\text{MoO}_5(\text{HMPT})(\text{Py})$ dans la maille cristalline.

diperoxydés du molybdène VI (Stomberg, 1968; Mitschler, Le Carpentier & Weiss, 1968; Stomberg, 1970).

La force de la liaison Mo–O(1), jointe aux interactions stériques de l'atome d'oxygène O(1) en position terminale avec les atomes d'oxygène des groupements peroxyde, impose la déformation de la bipyramide pentagonale: le molybdène s'écarte du plan moyen des atomes équatoriaux O(2), O(3), O(4) et O(5), du côté de l'atome O(1) pour diminuer les interactions de van der Waals O(1)···O(*i*) (2 ≤ *i* ≤ 5). De même, pour minimiser les interactions stériques entre l'atome d'oxygène de la phosphoramidate et l'atome d'oxygène de l'eau, pour le composé (A) ou l'atome d'azote de la

pyridine pour le composé (B), l'atome d'oxygène O(6) s'écarte du plan moyen dans le même sens que l'atome de molybdène (Tableau 5).

La déformation du polyèdre de coordination du molybdène impose une dissymétrie dans les positions de coordination axiale et équatoriale. Le coordinaat L₂ n'est que faiblement lié au molybdène: Mo–H₂O = 2,35 Å; Mo–N(4) = 2,45 Å. Ceci rend compte de la substitution relativement aisée du coordinaat L₂ par un autre coordinaat L₂ et de la déshydratation par P₂O₅ des composés du type MoO₅(L)(H₂O) bien que la molécule H₂O ne soit pas une molécule d'eau de cristallisation.

La molécule d'hexaméthylphosphoretriamide pré-

Tableau 6. Géométrie de la molécule HMPT

(a) Dans MoO₅(HMPT)(H₂O)

Longueur de liaison (Å)			
P—O(6)	1,522 (6)	N(1)—C(2)	1,484 (11)
P—N(1)	1,615 (7)	N(2)—C(3)	1,484 (12)
P—N(2)	1,622 (7)	N(2)—C(4)	1,471 (12)
P—N(3)	1,622 (7)	N(3)—C(5)	1,459 (12)
N(1)—C(1)	1,474 (12)	N(3)—C(6)	1,478 (12)
Angle de liaison (°)			
O(6)—P—N(1)	110,46 (0,27)	C(5)—N(3)—C(6)	117,48 (0,52)
O(6)—P—N(2)	108,93 (0,31)		
O(6)—P—N(3)	109,94 (0,32)	P—N(1)—C(1)	119,31 (0,41)
N(1)—P—N(2)	109,95 (0,31)	P—N(1)—C(2)	124,90 (0,42)
N(1)—P—N(3)	107,99 (0,32)	P—N(2)—C(3)	123,34 (0,42)
N(2)—P—N(3)	109,57 (0,31)	P—N(2)—C(4)	120,39 (0,43)
		P—N(3)—C(5)	119,15 (0,41)
C(1)—N(1)—C(2)	114,34 (0,53)	P—N(3)—C(6)	123,33 (0,43)
C(3)—N(2)—C(4)	115,84 (0,52)		

(b) Dans MoO₅(HMPT)(Py)

Longueur de liaison (Å)			
P—O(6)	1,465 (11)	N(1)—C(2)	1,467 (24)
P—N(1)	1,629 (12)	N(2)—C(3)	1,451 (27)
P—N(2)	1,591 (11)	N(2)—C(4)	1,482 (29)
P—N(3)	1,570 (12)	N(3)—C(5)	1,464 (25)
N(1)—C(1)	1,436 (24)	N(3)—C(6)	1,486 (28)
Angle de liaison (°)			
O(6)—P—N(1)	112,83 (0,62)	C(5)—N(3)—C(6)	116,16 (1,38)
O(6)—P—N(2)	110,31 (0,58)		
O(6)—P—N(3)	109,68 (0,60)	P—N(1)—C(1)	119,64 (0,85)
N(1)—P—N(2)	107,82 (0,69)	P—N(1)—C(2)	123,17 (0,84)
N(1)—P—N(3)	107,90 (0,67)	P—N(2)—C(3)	123,72 (1,07)
N(2)—P—N(3)	108,16 (0,68)	P—N(2)—C(4)	121,62 (0,98)
		P—N(3)—C(5)	122,56 (0,84)
C(1)—N(1)—C(2)	117,00 (1,51)	P—N(3)—C(6)	121,38 (0,97)
C(3)—N(2)—C(4)	114,32 (1,38)		

Tableau 7. Géométrie de la molécule de pyridine du composé MoO₅(HMPT)(Py)

Longueur de liaison (Å)			
N(4)—C(7)	1,333 (17)	C(9)—C(10)	1,382 (22)
C(7)—C(8)	1,435 (21)	C(10)—C(11)	1,402 (19)
C(8)—C(9)	1,427 (24)	C(11)—N(4)	1,333 (18)
Angle de liaison (°)			
C(11)—N(4)—C(7)	117,92 (0,83)	C(8)—C(9)—C(10)	119,71 (0,84)
N(4)—C(7)—C(8)	122,96 (0,81)	C(9)—C(10)—C(11)	117,58 (0,79)
C(7)—C(8)—C(9)	116,83 (0,81)	C(10)—C(11)—N(4)	125,95 (0,84)

sente la même géométrie dans les deux composés étudiés (Tableau 6). Comme nous l'avons déjà signalé, l'agitation thermique anormalement importante du composé (B) justifie les différences observées dans les longueurs de liaison N-CH₃: ces différences résultent des erreurs expérimentales et ne sont pas significatives.

Les distances et angles de liaison déterminés pour la molécule de pyridine du composé (B) ne s'écartent pas significativement des valeurs couramment admises (Liquori & Vaciego, 1956). La valeur moyenne de la liaison C-C est de 1,41 Å et celle de la liaison C-N est de 1,33 Å (Tableau 7).

Dans le repère défini précédemment, le plan moyen passant par le cycle de la molécule de pyridine a pour équation:

$$-0,1586X - 0,5647Y + 0,8099Z + 0,0405 = 0.$$

Les écarts des atomes du cycle au plan moyen sont donnés dans le Tableau 8; ils ne sont pas significatifs et permettent de vérifier que le cycle est plan aux erreurs expérimentales près.

L'angle Mo-N(4)-C(9) vaut 179,31 (0,45°), il n'est

Tableau 8. *Ecart des atomes de la pyridine au plan moyen du cycle*

Atome	N(4)	C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	C(11)
Distance	0,001	-0,010	0,010	0,001	-0,011	0,008

pas significativement différent de 180°, en conséquence l'atome de molybdène est contenu dans le plan moyen de la pyridine.

Cohésion cristalline

L'empilement des molécules MoO₅(HMPT)(H₂O) dans la maille monoclinique est représenté sur la Fig. 3(a); celui des molécules MoO₅(HMPT)(Py) dans la maille orthorhombique sur la Fig. 3(b).

Dans le composé (A) la cohésion cristalline est assurée d'une part, par liaison de van der Waals, les contacts les plus courts sont indiqués dans le Tableau 9(a), et, d'autre part, par liaison hydrogène. Nous notons en effet les contacts H₂O-O(2) et H₂O-O(5) valant 2,83 et 2,84 Å avec un angle O(2)-H₂O-O(5) de 104,3° correspondant à une liaison hydrogène.

Nous avons relevé dans le Tableau 9(b) les contacts intermoléculaires inférieurs à 3,5 Å présents dans le composé MoO₅(HMPT)(Py). Ces contacts sont peu nombreux et correspondent à des interactions de van der Waals faibles en accord avec l'agitation thermique importante déterminée lors de la résolution de cette structure cristalline.

Nous remercions Monsieur le Directeur des recherches chimiques de base de l'Institut Français du pétrole pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour son aide financière.

Tableau 9. *Contacts intermoléculaires inférieurs à 3,5 Å*

(a) Dans MoO₅(HMPT)(H₂O)

Contact	Position*	Distance (Å)	Contact	Position*	Distance (Å)
O(1)...C(2)	3/0 $\bar{1}$ 0	3,26	H ₂ O...O(2)	3/100	2,84
O(1)...C(6)	3/000	3,36	H ₂ O...O(5)	3/1 $\bar{1}$ 0	2,83
O(2)...H ₂ O	3/100	2,84	H ₂ O...O(4)	3/100	3,35
O(3)...C(3)	4/00 $\bar{1}$	3,41	H ₂ O...O(3)	3/1 $\bar{1}$ 0	3,45
O(3)...H ₂ O	3/100	3,45	C(1)...O(4)	3/100	3,19
O(3)...C(4)	3/100	3,49	C(2)...O(1)	3/000	3,26
O(4)...C(1)	3/1 $\bar{1}$ 0	3,19	C(3)...O(4)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,32
O(4)...C(3)	4/0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,32	C(3)...O(3)	4/000	3,41
O(4)...H ₂ O	3/1 $\bar{1}$ 0	3,35	C(4)...O(3)	3/1 $\bar{1}$ 0	3,49
O(5)...H ₂ O	3/1 $\bar{1}$ 0	2,83	C(6)...O(1)	3/0 $\bar{1}$ 0	3,36

* Le premier atome appartient à la molécule en position x, y, z . Le deuxième atome 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, c , en unités relatives. Codification des positions équivalentes: (1): x, y, z ; (2): $-x, -y, -z$; (3): $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (4): $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

(b) Dans MoO₅(HMPT)(Py).

Contact	Position†	Distance (Å)	Contact	Position†	Distance (Å)
O(3)...C(10)	5/000	3,30	C(2)...O(5)	4/000	3,11
O(4)...C(8)	7/00 $\bar{1}$	3,45	C(2)...O(4)	4/000	3,46
O(4)...C(2)	4/00 $\bar{1}$	3,46	C(3)...O(4)	1/001	3,25
O(4)...C(3)	1/00 $\bar{1}$	3,25	C(6)...O(1)	7/0 $\bar{1}$ 0	3,39
O(5)...C(2)	4/00 $\bar{1}$	3,11	C(8)...O(4)	7/000	3,45
C(1)...C(6)	7/0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,39	C(10)...O(3)	5/000	3,31

† Les notations sont les mêmes que celles utilisées au Tableau 9(a). Codification des positions équivalentes: (1): x, y, z ; (2): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -z$; (3): $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; (4): $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (5): $-x, -y, -z$; (6): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$; (7): $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (8): $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$.

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 (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 $\text{O}[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}]_2^-$ 2pyH^+ et $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{OOH}]_2^-$ 2pyH^+ 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.