

- SLIFKIN, M. A. (1971). *Chem. Phys. Lett.* **9**, 416–419.
- SLIFKIN, M. A. (1973). *Physico-Chemical Properties of Nucleic Acids*. Vol. I, edited by J. DUCHESNE, pp. 67–98. New York: Academic Press.
- SOBELL, H. M. (1972). *The Purines, Theory and Experiment*, edited by E. D. BERGMANN & B. PULLMAN, pp. 124–146. New York: Academic Press.
- SPARKS, R. A. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analyses*, edited by R. PEPINSKY, J. M. ROBERTSON & J. C. SPEAKMAN, p. 180. Oxford: Pergamon Press.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*, pp. 456–458. New York: Macmillan.
- TAUSCHER, L., GHISLA, S. & HEMMERICH, P. (1973). *Helv. Chim. Acta*, **56**, 630–643.
- THIESSEN, W. E. & BUSING, W. R. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 814–821.
- TOMITA, K., FUJII, S., FUJIKI, K. & FUJIWARA, T. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, S43–S44.
- VOET, D. & RICH, A. (1970). *Progr. Nucleic Acid. Res. Mol. Biol.* **10**, 183–265.
- VOET, D. & RICH, A. (1971a). *Flavins and Flavoproteins*. Vol. 3, edited by H. KAMIN, pp. 23–33. Baltimore, MD: Univ. Park Press.
- VOET, D. & RICH, A. (1971b). *Proc. Natl. Acad. Sci. US*, **68**, 1151–1156.
- WANG, M. & FRITCHIE, C. J. JR (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2040–2045.
- WELLS, J. L., TRUS, B. L., JOHNSTON, R. M., MARSH, R. E. & FRITCHIE, C. J. JR (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1127–1134.
- ZACHARIASEN, W. H. (1945). *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*, p. 224. New York: John Wiley.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 2523–2525

Structure Cristalline du Dioxodichlorobis(hexaméthylphosphoramide)molybdène(VI)

PAR B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie III, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

ET P. KHODADAD ET N. RODIER

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

(Reçu le 24 janvier 1977, accepté le 7 février 1977)

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$ crystallizes in the tetragonal system, space group $I4_1cd$, with $a = b = 14.466$ (7), $c = 24.31$ (1) Å. The structure has been refined by the least-squares method from single-crystal diffractometer data with 630 independent structure factors. $R = 0.044$. The two hexamethylphosphoramide ligands occupy *cis* positions in the octahedral Mo coordination. The P atom is in an almost regular tetrahedral environment.

Introduction

En milieu très acide (HCl, 8M) le molybdate de sodium Na_2MoO_4 réagit avec l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) et donne le composé de formule $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HMPA}$. La méthode de préparation a déjà été décrite ainsi que la symétrie du réseau et les paramètres cristallins (Khodadad & Viossat, 1976). Il est dit, dans ce mémoire, que le complexe étudié cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial $Fdd2$, et que la maille, de dimensions $a_1 = b_1 = 20,46$, $c_1 = 24,34$ Å, contient 16 unités formulaires.

Au cours de la présente étude, nous avons observé les deux faits suivants qui n'avaient pas été notés précédemment: (1) les réflexions hkl n'existent que pour $l = 2n$, (2) aux erreurs d'expérience près, les intensités des réflexions hkl et khl sont égales.

Ceci indique que la symétrie du réseau n'est pas celle indiquée déjà. Nous avons été conduits à décrire le

composé dans une maille quadratique de dimensions: $a = b = 14,466$ (7), $c = 24,31$ (1) Å, reliée à la précédente par les relations: $\mathbf{a} = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1)/2$, $\mathbf{b} = (-\mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1)/2$ et $\mathbf{c} = \mathbf{c}_1$.

Les conditions qui limitent l'existence des réflexions s'écrivent alors: $hkl: h + k + l = 2n$; $0kl: l(k) = 2n$; et $hhl: 2h + l = 4n$. Elles correspondent à un seul groupe spatial, le groupe $I4_1cd$.

Mesure de l'intensité des réflexions

Le monocristal utilisé a été prélevé dans le produit obtenu après recristallisation du produit brut dans de l'acétone anhydre. Sa forme est approximativement celle d'un cube dont l'arête mesure environ 130 μm . Il faut, pour éviter son altération, le conserver à l'abri de la lumière et de l'humidité.

Les intensités des réflexions, obtenues avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur, ont été mesurées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4, effectuant un balayage $\omega/2\theta$ d'amplitude s (degré) = $0,80 + 0,80 \operatorname{tg} \theta$ ($0 \leq \theta \leq 25^\circ$). Les réflexions d'indices 008, 100 et 220, choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions d'enregistrement des intensités diffractées, ont été mesurées toutes les 50 réflexions. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 9×10^{-3} .

Détermination et affinement de la structure

630 réflexions indépendantes, dont les indices vérifient les relations $0 \leq h, k \leq 12$, avec $h \geq k$ et $0 \leq l \leq 25$, ont été retenues pour la résolution de la structure. Leurs intensités satisfont à la condition $I > \sigma(I)$; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. En raison de la très faible valeur du coefficient d'absorption du composé étudié pour le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($\mu = 8,55 \text{ cm}^{-1}$) les facteurs de structure n'ont subi aucune correction.

La structure cristalline a été établie par la méthode de l'atome lourd. La présence de huit unités formulaires dans la maille, donc de huit atomes de molybdène, impose à ces derniers les positions $8(a)$. L'une de celles-ci a pour coordonnées 0,0,z. La valeur de z a été fixée arbitrairement à zéro. Les coordonnées approchées des autres atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène, ont été déduites progressivement des sections de densité électronique. Tous ces atomes occupent les positions générales $16(b)$ du groupe. L'affinement des coordonnées atomiques a été réalisé avec le programme des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux qui sont rapportés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); ils ont été corrigés de la partie réelle de la dispersion anormale. En introduisant dans

l'affinement les coefficients d'agitation thermique anisotrope β_{ij} qui interviennent dans l'expression $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \dots)]$ et en tenant compte de la partie imaginaire de la dispersion anormale, on obtient pour le facteur R ($= \Sigma |F_o - |F_c|| / \Sigma F_o$) la valeur 0,044.*

Description de la structure

Le Tableau 1 donne les paramètres de position et d'agitation thermique des atomes. Les principales distances interatomiques et les angles entre les liaisons, rencontrés dans le polyèdre de coordination du molybdène d'une part et dans les groupements HMPA d'autre part, sont indiqués, respectivement, dans les Tableaux 2 et 3.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32505: 8 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 2. Environnement du molybdène

| Distances interatomiques (Å) | |
|-------------------------------|-----------|
| Mo-O(1) = Mo-O(2) | 2,15 (1) |
| Mo-O(3) = Mo-O(4) | 2,71 (1) |
| Mo-Cl(1) = Mo-Cl(2) | 2,396 (4) |
| Angles des liaisons (°) | |
| O(1)-Mo-O(2) | 78,7 (6) |
| O(1)-Mo-O(3) = O(2)-Mo-O(4) | 89,7 (6) |
| O(1)-Mo-O(4) = O(2)-Mo-O(3) | 168,3 (7) |
| O(1)-Mo-Cl(1) = O(2)-Mo-Cl(2) | 84,9 (3) |
| O(1)-Mo-Cl(2) = O(2)-Mo-Cl(1) | 84,2 (3) |
| O(3)-Mo-O(4) | 101 (1) |
| O(3)-Mo-Cl(1) = O(4)-Mo-Cl(2) | 94,2 (5) |
| O(3)-Mo-Cl(2) = O(4)-Mo-Cl(1) | 94,6 (5) |
| Cl(1)-Mo-Cl(2) | 165,9 (3) |
| Mo-O(1)-P(1) | 159,0 (7) |

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

| Distances interatomiques (Å) | | | |
|------------------------------|-----------|----------------|-----------|
| P(1)-O(1) | 1,48 (1) | N(1)-C(2) | 1,49 (2) |
| P(1)-N(1) | 1,63 (1) | N(2)-C(3) | 1,45 (2) |
| P(1)-N(2) | 1,62 (2) | N(2)-C(4) | 1,47 (2) |
| P(1)-N(3) | 1,65 (2) | N(3)-C(5) | 1,48 (2) |
| N(1)-C(1) | 1,54 (2) | N(3)-C(6) | 1,43 (3) |
| Angles des liaisons (°) | | | |
| O(1)-P(1)-N(1) | 109,5 (8) | N(1)-P(1)-N(2) | 109,2 (9) |
| O(1)-P(1)-N(2) | 110,0 (8) | N(1)-P(1)-N(3) | 106,1 (8) |
| O(1)-P(1)-N(3) | 112,3 (7) | N(2)-P(1)-N(3) | 109,6 (8) |
| P(1)-N(1)-C(1) | 121 (1) | C(1)-N(1)-C(2) | 117 (1) |
| P(1)-N(1)-C(2) | 121 (1) | C(3)-N(2)-C(4) | 115 (2) |
| P(1)-N(2)-C(3) | 125 (1) | C(5)-N(3)-C(6) | 116 (2) |
| P(1)-N(2)-C(4) | 119 (1) | | |
| P(1)-N(3)-C(5) | 120 (1) | | |
| P(1)-N(3)-C(6) | 123 (1) | | |

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives

| | x | y | z |
|-------|------------|------------|------------|
| Mo | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Cl(1) | 0,6156 (4) | 0,6168 (4) | 0,4879 (2) |
| P(1) | 0,6414 (3) | 0,3930 (3) | 0,3978 (2) |
| O(1) | 0,5664 (7) | 0,4330 (8) | 0,4316 (5) |
| O(3) | 0,565 (1) | 0,436 (1) | 0,5441 (5) |
| N(1) | 0,625 (1) | 0,2819 (9) | 0,3914 (6) |
| N(2) | 0,642 (1) | 0,440 (1) | 0,3375 (7) |
| N(3) | 0,744 (1) | 0,406 (1) | 0,4265 (7) |
| C(1) | 0,207 (1) | 0,716 (1) | 0,880 (1) |
| C(2) | 0,531 (1) | 0,243 (1) | 0,384 (1) |
| C(3) | 0,669 (2) | 0,394 (2) | 0,2869 (8) |
| C(4) | 0,624 (2) | 0,540 (1) | 0,3324 (9) |
| C(5) | 0,759 (1) | 0,375 (2) | 0,4839 (8) |
| C(6) | 0,817 (1) | 0,459 (2) | 0,403 (1) |

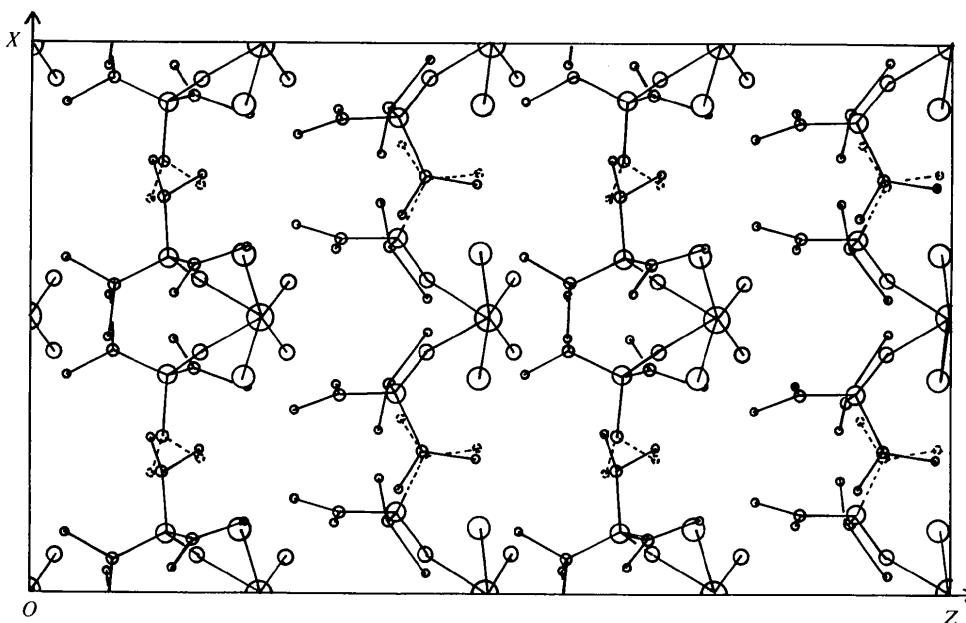


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan XOZ.

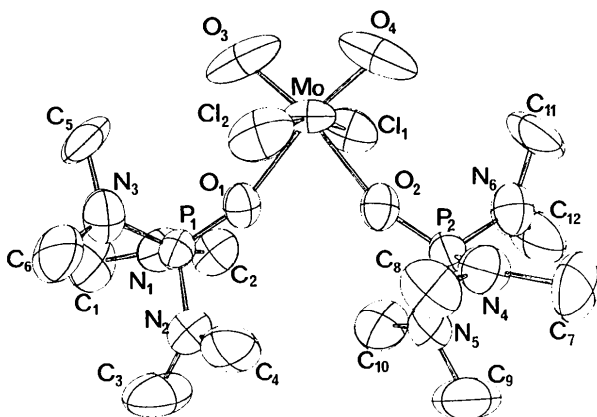


Fig. 2. Vue en perspective de la molécule tracée par ORTEP (Johnson, 1965).

La Fig. 1 représente la projection du contenu de la maille sur la face (010) et la Fig. 2 la vue en perspective de la molécule obtenue à l'aide du programme ORTEP. La première montre que la structure peut être considérée comme formée de 'couches' dont l'orientation générale est celle de la face (001).

L'atome de molybdène est à l'intérieur d'un octaèdre très irrégulier dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux atomes de chlore. Les atomes d'oxygène O(1) et O(2), qui rattachent l'atome de molybdène aux deux ligands HMPA, en sont distants de 2,15 Å, tandis que les atomes O(3) et O(4), liés uniquement au molybdène, n'en sont éloignés que de 1,71 Å. On est donc en présence de deux types de liaisons Mo—O, les plus courtes pouvant être d'ordre voisin de trois (Cotton & Wing, 1965; Grandjean &

Weiss, 1967). La distance Mo—Cl est comparable à celle trouvée par Schulz & Schröder (1973) dans le dioxodichloromolybdène(VI). On remarque, par ailleurs, que les différentes liaisons rencontrées dans ce complexe ont des longueurs voisines de celles de leurs homologues contenues dans l'oxotrichlorobis(HMPA)-molybdène(V) (Khodadad, Viossat & Rodier, 1977). De plus, comme dans ce dernier composé, les deux ligands HMPA occupent des positions *cis* dans l'octaèdre de coordination du molybdène.

L'atome de phosphore présente la coordinence 4, tétraédrique, avec des angles de liaison qui ne sont pas très éloignés de la valeur théorique pour un environnement tétraédrique régulier.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 867–873.
- GRANDJEAN, D. & WEISS, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3049–3054.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- KHODADAD, P. & VIOSSAT, B. (1976). *J. Less-Common Met.* **46**, 25–28.
- KHODADAD, P., VIOSSAT, B. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1035–1037.
- SCHULZ, H. & SCHRÖDER, F. A. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 322–333.