

## Structure d'une Deuxième Variété Cristalline du Dioxodichlorobis(hexaméthylphosphoramide)molybdène(VI)

PAR B. VIOSSAT

Laboratoire de Chimie III, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 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 27 mai 1977, accepté le 9 juin 1977)

A second variety of  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}_2$  has come to light; it crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/b$ ;  $a = 12.834$  (6),  $b = 23.93$  (1),  $c = 8.170$  (4) Å,  $\gamma = 91.49$  (5)°. The structure has been determined from 2239 diffractometer data by Patterson methods and Fourier techniques, and refined by full-matrix least-squares analysis to an  $R$  of 0.067. The two phosphoramide molecules are *cis*-octahedrally arranged around the central atom.

### Introduction

Le dioxodichlorobis(hexaméthylphosphoramide)molybdène(VI) a été préparé par action du molybdate de sodium  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  sur l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) en milieu chlorhydrique 8M (Khodadad & Viossat, 1976). Sa recristallisation dans l'acétone anhydre donne une variété quadratique de groupe spatial  $I4_1cd$ , dont la structure a été décrite récemment (Viossat, Khodadad & Rodier, 1977). La recristallisation du même composé dans l'éthanol anhydre fournit une autre variété qui, par la suite, sera dite variété  $\beta$ , la phase quadratique étant appelée variété  $\alpha$ .

### Détermination du groupe spatial

Les spectres d'oscillation, de Weissenberg et de précession, obtenus en irradiant un monocristal avec le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre, révèlent un réseau de symétrie monoclinique.

Les dimensions de la maille sont:  $a = 12,834$  (6);  $b = 23,93$  (1);  $c = 8,170$  (4) Å et  $\gamma = 91,49$  (5)°.

L'existence des réflexions est limitée par les deux conditions:  $hk0$ :  $k = 2n$ , et  $00l$ :  $l = 2n$ , qui permettent un seul groupe spatial, le groupe  $P2_1/b$ . En admettant la présence de quatre unités formulaires par maille, la masse volumique calculée ( $\mu = 1,47$  g cm<sup>-3</sup>), est très voisine de la masse volumique mesurée pour la variété  $\alpha$ , soit 1,44 g cm<sup>-3</sup>.

### Mesure de l'intensité des réflexions

Le monocristal utilisé peut, en première approximation, être assimilé à un cube dont l'arête mesure

environ 120  $\mu\text{m}$ . Les intensités de 2670 réflexions indépendantes ont été mesurées avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 dans les conditions suivantes: rayonnement utilisé: rayonnement Mo  $K\alpha$  isolé par un monochromateur; balayage  $\omega/2\theta$  d'amplitude  $s$  (°) =  $0,95 + 0,50 \text{ tg } \theta$ ; domaine exploré par les mesures:  $0 \leq \theta \leq 25^\circ$ ,  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $0 \leq k \leq 24$  et  $0 \leq l \leq 8$ ; indices des réflexions choisies pour contrôler périodiquement les conditions de fonctionnement du diffractomètre: 252, 660, 2, 14, 1, ces réflexions ont été testées toutes les 200 réflexions; écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure correspondant à ces trois réflexions:  $8,7 \times 10^{-3}$ ; nombre de réflexions conservées: 2239.

Leurs intensités vérifient la relation  $I > 2\sigma(I)$ ; elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

### Résolution de la structure

Les coordonnées de l'atome de molybdène ont été déterminées à l'aide de la fonction de Patterson. Celles des autres atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène, ont été déduites progressivement des séries de Fourier des différences ( $F_o - F_c$ ) calculées avec les phases des atomes déjà connus.

L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés, avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962) a fait intervenir les facteurs de diffusion des atomes neutres rapportés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Ces facteurs ont été corrigés de la dispersion anormale.

En prenant en considération l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes, on obtient pour le facteur  $R = \Sigma (F_o - |F_c|) / \Sigma F_o$  la valeur de 0,067.

## Description de la structure

Les valeurs des coordonnées atomiques relatives sont groupées dans le Tableau 1.\* Les Tableaux 2 et 3 indiquent les principales distances interatomiques et les

\* 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 32832: 21 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

	x	y	z
Mo	0,2247 (1)	0,37752 (4)	0,1894 (1)
Cl(1)	0,4062 (4)	0,3992 (2)	0,1948 (6)
Cl(2)	0,0519 (3)	0,3495 (2)	0,1083 (6)
P(1)	0,2360 (2)	0,4679 (1)	0,8556 (3)
P(2)	0,2677 (2)	0,2465 (1)	0,0030 (3)
O(1)	0,2311 (5)	0,4144 (2)	0,9469 (8)
O(2)	0,2710 (5)	0,3071 (2)	0,0375 (8)
O(3)	0,187 (1)	0,4389 (4)	0,269 (1)
O(4)	0,227 (1)	0,3358 (4)	0,356 (1)
N(1)	0,3386 (7)	0,4674 (4)	0,739 (1)
N(2)	0,1262 (7)	0,4741 (3)	0,756 (1)
N(3)	0,2462 (7)	0,5264 (3)	0,960 (1)
N(4)	0,1711 (9)	0,2091 (4)	0,086 (1)
N(5)	0,2586 (7)	0,2379 (4)	0,806 (1)
N(6)	0,373 (1)	0,2183 (5)	0,074 (1)
C(1)	0,361 (1)	0,5144 (6)	0,622 (2)
C(2)	0,401 (1)	0,4173 (6)	0,715 (2)
C(3)	0,0739 (9)	0,4227 (5)	0,690 (2)
C(4)	0,102 (1)	0,5260 (5)	0,662 (2)
C(5)	0,155 (1)	0,5479 (5)	0,050 (2)
C(6)	0,3468 (9)	0,5445 (5)	0,030 (2)
C(7)	0,073 (1)	0,1984 (7)	0,998 (2)
C(8)	0,161 (2)	0,2078 (6)	0,266 (2)
C(9)	0,273 (1)	0,1827 (6)	0,728 (2)
C(10)	0,215 (1)	0,2800 (6)	0,699 (2)
C(11)	0,380 (2)	0,1567 (6)	0,111 (3)
C(12)	0,475 (1)	0,2498 (9)	0,062 (2)

Tableau 2. Géométrie du polyèdre de coordination du molybdène

Mo—O(1)	2,167 (6) Å	Mo—O(4)	1,686 (8) Å
Mo—O(2)	2,185 (6)	Mo—Cl(1)	2,367 (5)
Mo—O(3)	1,686 (8)	Mo—Cl(2)	2,387 (4)
O(1)—Mo—O(2)	77,69 (23)°	O(3)—Mo—O(4)	102,46 (46)°
O(1)—Mo—O(3)	90,30 (35)	O(3)—Mo—Cl(1)	96,04 (46)
O(1)—Mo—O(4)	167,23 (37)	O(3)—Mo—Cl(2)	93,75 (46)
O(1)—Mo—Cl(1)	84,32 (21)	O(4)—Mo—Cl(1)	94,78 (46)
O(1)—Mo—Cl(2)	84,44 (21)	O(4)—Mo—Cl(2)	94,99 (45)
O(2)—Mo—O(3)	167,95 (36)	Cl(1)—Mo—Cl(2)	164,35 (16)
O(2)—Mo—O(4)	89,54 (37)	Mo—O(1)—P(1)	144,28 (39)
O(2)—Mo—Cl(1)	83,92 (21)	Mo—O(2)—P(2)	149,68 (43)
O(2)—Mo—Cl(2)	83,96 (19)		

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 du contenu de la maille sur la face (001) et la Fig. 2, la vue en perspective

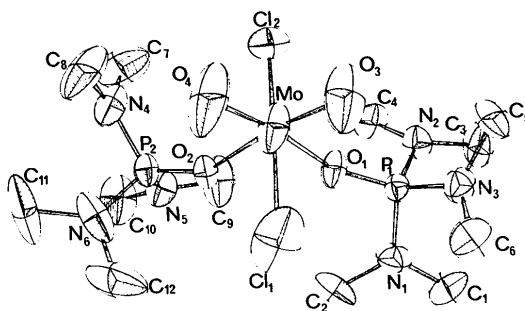


Fig. 2. Géométrie de la molécule. Chaque atome (exceptés les H) est représenté par son ellipsoïde de vibration thermique à 50% de probabilité.

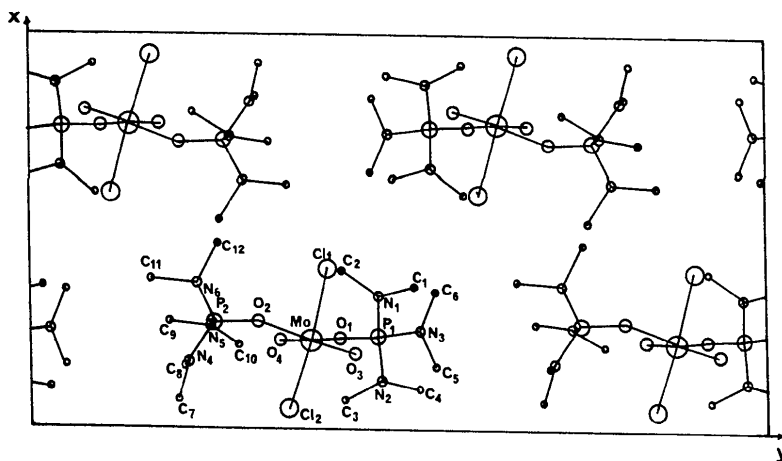


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan  $xOy$ .

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

P(1)-O(1)	1,478 (6) Å	N(1)-C(1)	1,50 (1) Å	P(2)-O(2)	1,475 (6) Å	N(4)-C(7)	1,46 (2) Å
P(1)-N(1)	1,624 (8)	N(1)-C(2)	1,47 (1)	P(2)-N(4)	1,65 (1)	N(4)-C(8)	1,48 (2)
P(1)-N(2)	1,635 (8)	N(2)-C(3)	1,48 (1)	P(2)-N(5)	1,627 (9)	N(5)-C(9)	1,48 (1)
P(1)-N(3)	1,639 (8)	N(2)-C(4)	1,50 (1)	P(2)-N(6)	1,63 (1)	N(5)-C(10)	1,46 (1)
		N(3)-C(5)	1,49 (1)			N(6)-C(11)	1,51 (2)
		N(3)-C(6)	1,46 (1)			N(6)-C(12)	1,49 (2)
O(1)-P(1)-N(1)	107,80 (43)°	P(1)-N(2)-C(4)	121,99 (72)°	N(5)-P(2)-N(6)	110,88 (55)°		
O(1)-P(1)-N(2)	108,27 (42)	C(3)-N(2)-C(4)	113,58 (87)	P(2)-N(4)-C(7)	121,34 (94)		
O(1)-P(1)-N(3)	118,44 (41)	P(1)-N(3)-C(5)	120,39 (71)	P(2)-N(4)-C(8)	118 (1)		
N(1)-P(1)-N(2)	113,85 (47)	P(1)-N(3)-C(6)	120,25 (73)	C(7)-N(4)-C(8)	114 (1)		
N(1)-P(1)-N(3)	105,32 (45)	C(5)-N(3)-C(6)	113,65 (90)	P(2)-N(5)-C(9)	121,88 (81)		
N(2)-P(1)-N(3)	103,35 (44)	O(2)-P(2)-N(4)	117,09 (46)	P(2)-N(5)-C(10)	122,25 (80)		
P(1)-N(1)-C(1)	120,54 (77)	O(2)-P(2)-N(5)	108,28 (43)	C(9)-N(5)-C(10)	114,70 (97)		
P(1)-N(1)-C(2)	122,50 (79)	O(2)-P(2)-N(6)	109,72 (51)	P(2)-N(6)-C(11)	123 (1)		
C(1)-N(1)-C(2)	115,66 (94)	N(4)-P(2)-N(5)	106,59 (52)	P(2)-N(6)-C(12)	119 (1)		
P(1)-N(2)-C(3)	118,42 (68)	N(4)-P(2)-N(6)	104,19 (62)	C(11)-N(6)-C(12)	115 (1)		

du groupement formulaire obtenue à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965).

D'une manière générale, les distances entre atomes et les angles que font entre elles les liaisons issues d'un même atome sont tout à fait comparables aux valeurs observées dans la structure de la variété  $\alpha$  (quadratique).

L'atome de molybdène est au centre d'un octaèdre irrégulier dont les sommets sont occupés par deux atomes de chlore et quatre atomes d'oxygène.

Parmi ces derniers, les atomes O(1) et O(2) rattachent le molybdène aux deux ligands phosphoramides, la distance Mo-O valant en moyenne 2,176 Å. Les atomes O(3) et O(4), liés uniquement au molybdène en sont distant seulement de 1,686 Å. On est en présence de deux types de liaison Mo-O, les plus courtes sont d'ordre voisin de 3 (Grandjean & Weiss, 1967). Les distances Mo-Cl admettent pour valeur moyenne 2,377 Å.

Les deux ligands phosphoramides présentent une géométrie comparable. Chaque atome de phosphore présente un environnement tétraédrique réalisé par un atome d'oxygène et trois atomes d'azote. Les distances P-O sont voisines de 1,48 Å, et les distances P-N comprises entre 1,629 et 1,650 Å.

Ces valeurs sont tout à fait comparables aux distances calculées par Bullen, Stephens & Wade (1969) dans le triamide phosphorique  $OP(NH_3)_3$  soit 1,50 Å pour la liaison P-O et 1,635 Å pour les liaisons P-N. Enfin, la longueur moyenne des liaisons N-C est de 1,49 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*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GRANDJEAN, D. & WEISS, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3058-3061.
- 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.
- VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2523-2525.