

spectra revealed an increase of the charges on Fe, S and N with decreasing temperature: about 0.05–0.1 a.u. in the interval 300–150 K. There are two types of C atoms in the ligand resulting in broad spectra in which no changes in binding energy could be detected. The ESCA study indicates that in the low-spin complex electron density is moved from the Fe, S and N atoms most probably into the Fe–S region resulting in a shorter and stronger Fe–S bond than in the high-spin complex.

We thank Dr B. Folkesson for measuring the ESCA electron spectra and for many helpful discussions, and Ms L. Timby for computing and drawing the illustrations and for help with part of the experimental work. The Swedish Natural Science Research Council gave financial support, which is gratefully acknowledged.

References

- ABRAHAMS, S. C. & KEVE, E. T. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 157–165.
- ALBERTSSON, J., ELTING, I. & OSKARSSON, Å. (1979). *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **33**, 703–717.
- ALBERTSSON, J. & OSKARSSON, Å. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1871–1877.
- ALBERTSSON, J., OSKARSSON, Å. & STÅHL, K. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 537–544.
- AVDEEF, A. & FACKLER, J. P. JR (1975). *Inorg. Chem.* **14**, 2002–2006.
- BEREMAN, R. D., CHURCHILL, M. R. & NALEWAJEK, D. (1979). *Inorg. Chem.* **18**, 3112–3117.
- BUTCHER, R. J. & SINN, E. (1976). *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5159–5168.
- DOLLASE, W. A. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 513–517.
- EWALD, A. H., MARTIN, R. L., SINN, E. & WHITE, A. H. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1837–1846.
- FOLKESSON, B. (1973). *Acta Chem. Scand.* **27**, 287–302.
- GREGSON, K. & DODDRELL, D. M. (1975). *Chem. Phys. Lett.* **31**, 125–128.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LEHMANN, M. S. & LARSEN, F. K. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 580–584.
- LEIPOLDT, J. G. & COPPENS, P. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 2269–2274.
- LISSALDE, F., ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1978). *J. Appl. Cryst.* **11**, 31–34.
- SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- WHITE, A. H., ROPER, R., KOKOT, E., WATERMAN, H. & MARTIN, R. L. (1964). *Aust. J. Chem.* **17**, 294–313.
- ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 56–61

Structure du μ -Oxo-bis[dioxo(*o*-phénanthroline-*N,N'*)-(thiocyanato-*N*)molybdène(VI)]-Acétone

PAR BERNARD VIOSSAT

Laboratoire de Chimie Minérale, UER de Médecine et de Pharmacie, 34 rue du Jardin des Plantes,
86034 Poitiers CEDEX, France

ET NOËL RODIER

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément,
92290 Châtenay-Malabry, France

(Reçu le 28 janvier 1980, accepté le 16 septembre 1980)

Abstract

The crystal structure of $[\text{Mo}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2\text{O}_5] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ was solved by Patterson and Fourier techniques and refined by full-matrix least-squares methods to a final $R = 0.036$ for 2907 independent reflections. The space group is $P2_1/b$ and the unit-cell dimensions are: $a = 8.81$ (1), $b = 18.64$ (2), $c = 20.27$ (2) Å, $\gamma = 106.58$ (8)°, with $Z = 4$, $D_c = 1.70$ (2), $D_m = 1.679$ Mg m⁻³. The H

atoms of the phenanthroline groups were included in structure factor calculations but not refined. Those of the acetone molecule were not searched for. $[\text{Mo}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2\text{O}_5]$ is a binuclear, oxo-bridged complex of Mo^{VI}. Each Mo atom has a distorted octahedron of three N and three O atoms. Of the three N atoms, two belong to a phenanthroline and one to a NCS ligand. The Mo–O–Mo' bridge is bent. The complex molecule shows a non-negligible torsion around the Mo–Mo' axis, but the two chelating phenanthroline

ligands are situated almost in parallel planes. Cohesion of the crystal is due to C—H...O hydrogen bonds and van der Waals interactions.

Introduction

Le μ -oxo-bis[dioxo(*o*-phénanthroline-*N,N'*)(thiocyanato-*N*)molybdène(VI)]-acétone, $[\text{Mo}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2\text{O}_5] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, est apparu dans une préparation réalisée dans le but d'obtenir un composé voisin du dichlorodioxo(*o*-phénanthroline)molybdène(VI), $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_2\text{O}_2]$ (Viossat & Rodier, 1979), dans lequel les deux ligands chlore seraient remplacés par deux ligands thiocyanate. La même substitution a déjà été effectuée sur d'autres dérivés du molybdène(VI) (Viossat, Khodadad & Rodier, 1977; Viossat, Rodier & Khodadad, 1979). $[\text{Mo}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_2\text{O}_2]$ se dissout dans l'acétone lorsqu'il est additionné de thiocyanate d'ammonium. On obtient un précipité de chlorure d'ammonium et une solution qui, au bout de quelques jours, laisse déposer des cristaux jaunes, insolubles dans les solvants usuels, les acides et les bases. L'étude cristallographique du produit ainsi obtenu a permis de déterminer sa structure et, par suite, de connaître sa formule. Le monocristal choisi mesure environ $0,40 \times 0,20 \times 0,08$ mm.

Données cristallographiques; mesure de l'intensité des réflexions

Les spectres obtenus à la chambre de précession révèlent un réseau de symétrie monoclinique. Les dimensions de la maille ont été déterminées lors des mesures d'intensité avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4 muni d'un monochromateur et fonctionnant avec le rayonnement $\text{Mo } K\alpha$; elles ont été calculées à partir de 15 réflexions. Les extinctions systématiques sont celles du groupe $P2_1/b$.

3636 réflexions indépendantes appartenant au domaine défini par $0 \leq \theta \leq 21,7^\circ$; $-9 \leq h \leq 9$; $0 \leq k \leq 19$ et $0 \leq l \leq 20$ ont été mesurées avec le diffractomètre automatique effectuant un balayage $\omega/2\theta$. 2907 ont des intensités qui vérifient la relation $I \geq 2\sigma(I)$; elles ont été considérées comme observées, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et utilisées pour la résolution et l'affinement de la structure. Les réflexions d'indices 226, 132 et 4,10,0, choisies pour contrôler périodiquement la stabilité des conditions d'enregistrement, ont été mesurées chacune 20 fois. L'écart-type relatif moyen sur les facteurs de structure qui leur correspondent est égal à 0,019.

Résolution de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées approchées de l'atome de

molybdène ont été déduites de la fonction de Patterson tridimensionnelle $P(u,v,w)$. Les autres atomes, à l'exception des atomes d'hydrogène, ont ensuite été localisés progressivement sur les sections des séries de Fourier des différences ($F_o - F_c$). Le programme utilisé pour la détermination et l'affinement de la structure est celui de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion introduits dans ce programme sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974); ils ont été corrigés de la dispersion anormale.

La maille contient quatre unités formulaires $[\text{Mo}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2\text{O}_5] \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ et l'unité asymétrique une molécule de μ -oxo-bis[dioxo(*o*-phénanthroline-*N,N'*)(thiocyanato-*N*)molybdène(VI)] et une molécule d'acétone. La Fig. 1, réalisée avec le programme ORTEP (Johnson, 1965), représente une vue en perspective de la première molécule et précise la numérotation adoptée pour désigner ses atomes. L'atome d'oxygène et les trois atomes de carbone de la molécule d'acétone sont nommés respectivement O(4), C(16), C(17) et C(18). La masse volumique calculée à partir des données précédentes ($D_x = 1,679 \text{ Mg m}^{-3}$) est en bon accord avec la masse volumique mesurée par flottaison à 298 K [$D_m = 1,70 (2) \text{ Mg m}^{-3}$].

Les positions des atomes d'hydrogène appartenant aux deux groupements phénanthroline ont été calculées mais n'ont pas été affinées. Le facteur d'agitation thermique isotrope associé à chacun d'eux a été pris égal à 5 \AA^2 , soit une valeur voisine de la moyenne des B équivalents (B_{eq}) des différents atomes constituant les deux groupements phénanthroline. Les atomes d'hydro-

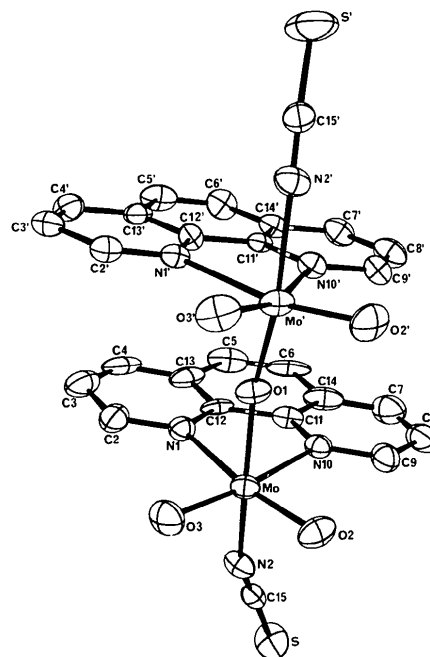


Fig. 1. Vue en perspective de la molécule de μ -oxo-bis[dioxo(*o*-phénanthroline-*N,N'*)(thiocyanato-*N*)molybdène(VI)] et numérotation de ses atomes.

Tableau 1. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts-type

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
Mo	-0,03154 (6)	0,24162 (3)	0,33587 (3)	3,29 (3)
Mo'	0,32060 (7)	0,28720 (3)	0,22657 (3)	3,48 (3)
S	-0,3661 (3)	0,1114 (1)	0,5101 (1)	7,2 (1)
S'	0,7183 (3)	0,2320 (2)	0,0920 (1)	9,3 (2)
O(1)	0,1336 (4)	0,2498 (2)	0,2762 (2)	4,0 (2)
O(2)	0,0566 (5)	0,3058 (2)	0,3931 (2)	5,1 (2)
O(2')	0,4478 (5)	0,3315 (2)	0,2856 (2)	5,8 (3)
O(3)	-0,1543 (6)	0,2790 (3)	0,2925 (2)	5,7 (3)
O(3')	0,2737 (6)	0,3544 (2)	0,1814 (2)	5,3 (3)
O(4)	-0,2959 (6)	-0,0447 (3)	0,0418 (4)	10,4 (4)
N(1)	-0,1294 (5)	0,1269 (3)	0,2836 (2)	3,7 (2)
N(1')	0,1860 (5)	0,1992 (2)	0,1503 (2)	3,2 (2)
N(2)	-0,2121 (6)	0,1869 (3)	0,4020 (3)	4,1 (2)
N(2')	0,5051 (6)	0,2813 (3)	0,1637 (3)	4,6 (3)
N(10)	0,0666 (6)	0,1513 (3)	0,3869 (3)	3,4 (2)
N(10')	0,3516 (5)	0,1701 (3)	0,2531 (3)	3,2 (3)
C(2)	-0,2190 (8)	0,1163 (5)	0,2300 (4)	5,3 (3)
C(2')	0,1109 (8)	0,2145 (4)	0,0984 (3)	4,4 (3)
C(3)	-0,2764 (8)	0,0461 (4)	0,1998 (4)	7,3 (4)
C(3')	0,0251 (7)	0,1601 (4)	0,0544 (3)	4,8 (3)
C(4)	-0,2370 (8)	-0,0125 (4)	0,2273 (4)	7,2 (3)
C(4')	0,0220 (8)	0,0867 (4)	0,0660 (4)	4,7 (3)
C(5)	-0,0973 (8)	-0,0645 (4)	0,3151 (4)	7,5 (3)
C(5')	0,1082 (7)	-0,0072 (3)	0,1349 (4)	4,7 (3)
C(6)	0,0000 (9)	-0,0511 (4)	0,3670 (2)	6,9 (4)
C(6')	0,1897 (8)	-0,0197 (4)	0,1868 (4)	4,7 (3)
C(7)	0,1591 (9)	0,0398 (4)	0,4483 (4)	7,0 (5)
C(7')	0,3625 (7)	0,0275 (3)	0,2837 (3)	4,7 (3)
C(8)	0,2117 (9)	0,1108 (5)	0,4706 (4)	7,0 (5)
C(8')	0,4426 (8)	0,0869 (4)	0,3206 (4)	4,7 (3)
C(9)	0,1616 (7)	0,1653 (4)	0,4381 (3)	4,9 (3)
C(9')	0,4350 (7)	0,1583 (3)	0,3043 (3)	4,2 (3)
C(11)	0,0139 (7)	0,0804 (3)	0,3652 (3)	3,6 (3)
C(11')	0,2707 (6)	0,1117 (3)	0,2156 (3)	2,7 (2)
C(12)	-0,0894 (7)	0,0677 (3)	0,3089 (3)	3,5 (3)
C(12')	0,1859 (7)	0,1269 (3)	0,1611 (3)	2,9 (3)
C(13)	-0,1460 (8)	-0,0053 (4)	0,2833 (3)	5,7 (3)
C(13')	0,1028 (7)	0,0682 (3)	0,1195 (3)	3,6 (3)
C(14)	0,0583 (9)	0,0214 (4)	0,3952 (4)	5,5 (3)
C(14')	0,2753 (7)	0,0381 (3)	0,2290 (4)	3,4 (3)
C(15)	-0,2744 (6)	0,1544 (3)	0,4470 (3)	3,5 (3)
C(15')	0,5916 (7)	0,2603 (3)	0,1330 (3)	4,3 (3)
C(16)	-0,4077 (8)	-0,0992 (4)	0,0504 (4)	6,1 (4)
C(17)	-0,5716 (8)	-0,0894 (4)	0,0586 (5)	7,3 (4)
C(18)	-0,3817 (11)	-0,1751 (5)	0,0541 (5)	8,3 (5)

gène de la molécule d'acétone n'ont pas été recherchés. La valeur finale obtenue pour le facteur $R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum F_o$ est égale à 0,036. Les coordonnées atomiques relatives, les principales distances interatomiques et les angles des liaisons issues d'une même atome sont rassemblées respectivement dans les Tableaux 1, 2 et 3.*

* Les listes des facteurs de structures, des paramètres thermiques anisotropes et des coordonnées des atomes d'hydrogène ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35560: 20 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts-type

Mo—O(1)	1,865 (4)	Mo'—O(1)	1,885 (4)
Mo—O(2)	1,688 (4)	Mo'—O(2')	1,685 (5)
Mo—O(3)	1,691 (6)	Mo'—O(3')	1,694 (5)
Mo—N(1)	2,321 (5)	Mo'—N(1')	2,320 (5)
Mo—N(2)	2,108 (5)	Mo'—N(2')	2,093 (6)
Mo—N(10)	2,342 (6)	Mo'—N(10')	2,339 (6)
S—C(15)	1,602 (6)	S'—C(15')	1,597 (8)
N(1)—C(2)	1,326 (9)	N(1')—C(2')	1,316 (9)
N(1)—C(12)	1,352 (8)	N(1')—C(12')	1,364 (8)
N(2)—C(15)	1,144 (8)	N(2')—C(15')	1,137 (9)
N(10)—C(9)	1,311 (8)	N(10')—C(9')	1,325 (8)
N(10)—C(11)	1,343 (7)	N(10')—C(11')	1,352 (7)
C(2)—C(3)	1,402 (11)	C(2')—C(3')	1,398 (9)
C(3)—C(4)	1,356 (12)	C(3')—C(4')	1,382 (11)
C(4)—C(13)	1,374 (10)	C(4')—C(13')	1,393 (10)
C(5)—C(6)	1,336 (11)	C(5')—C(6')	1,330 (10)
C(5)—C(13)	1,444 (11)	C(5')—C(13')	1,455 (9)
C(6)—C(14)	1,420 (10)	C(6')—C(14')	1,413 (9)
C(7)—C(8)	1,350 (12)	C(7')—C(8')	1,356 (9)
C(7)—C(14)	1,374 (11)	C(7')—C(14')	1,394 (10)
C(8)—C(9)	1,384 (12)	C(8')—C(9')	1,391 (10)
C(11)—C(12)	1,435 (9)	C(11')—C(12')	1,406 (9)
C(11)—C(14)	1,408 (10)	C(11')—C(14')	1,410 (8)
C(12)—C(13)	1,408 (9)	C(12')—C(13')	1,409 (8)
C(16)—C(17)	1,515 (11)	C(16)—C(18)	1,498 (13)
C(16)—O(4)	1,210 (8)		

Description de la structure et discussion

La Fig. 2 représente la projection du contenu de la maille sur la face (100). Elle montre que la structure est formée de files de molécules $[\text{Mo}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2\text{O}_5]$ dont la direction est celle de l'axe Ox . Entre ces files s'intercalent des molécules d'acétone. La droite

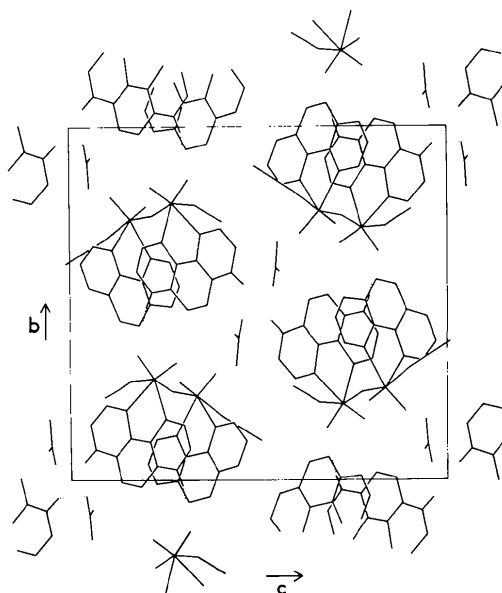


Fig. 2. Projection de la structure sur la face (100). Les liaisons hydrogène sont représentées par les traits en pointillés.

Tableau 3. Angles des liaisons (°) et écarts-type

O(1)—Mo—O(2)	101,4 (2)	O(1)—Mo'—O(2')	101,0 (2)
O(1)—Mo—O(3)	101,8 (2)	O(1)—Mo'—O(3')	101,0 (2)
O(1)—Mo—N(1)	81,7 (2)	O(1)—Mo'—N(1')	83,0 (2)
O(1)—Mo—N(2)	156,3 (2)	O(1)—Mo'—N(2')	156,2 (2)
O(1)—Mo—N(10)	84,6 (2)	O(1)—Mo'—N(10')	81,6 (2)
O(2)—Mo—O(3)	106,5 (2)	O(2')—Mo'—O(3')	106,9 (2)
O(2)—Mo—N(1)	160,3 (2)	O(2')—Mo'—N(1')	162,5 (2)
O(2)—Mo—N(2)	92,1 (2)	O(2')—Mo'—N(2')	92,3 (2)
O(2)—Mo—N(10)	90,9 (2)	O(2')—Mo'—N(10')	93,2 (2)
O(3)—Mo—N(1)	91,7 (2)	O(3')—Mo'—N(1')	88,8 (2)
O(3)—Mo—N(2)	92,7 (2)	O(3')—Mo'—N(2')	93,8 (3)
O(3)—Mo—N(10)	159,5 (2)	O(3')—Mo'—N(10')	158,8 (2)
N(1)—Mo—N(2)	79,3 (2)	N(1')—Mo'—N(2')	78,7 (2)
N(1)—Mo—N(10)	69,8 (2)	N(1')—Mo'—N(10')	70,5 (2)
N(2)—Mo—N(10)	75,7 (2)	N(2')—Mo'—N(10')	78,0 (2)
Mo—N(1)—C(2)	124,1 (5)	Mo'—N(1')—C(2')	124,5 (4)
Mo—N(1)—C(12)	117,7 (4)	Mo'—N(1')—C(12')	116,5 (4)
C(2)—N(1)—C(12)	118,3 (6)	C(2')—N(1')—C(12')	119,0 (5)
Mo—N(2)—C(15)	160,9 (5)	Mo'—N(2')—C(15')	163,5 (5)
Mo—N(2)—C(9)	123,4 (4)	Mo'—N(2')—C(9')	123,5 (4)
Mo—N(10)—C(11)	117,8 (4)	Mo'—N(10')—C(11')	116,5 (4)
C(9)—N(10)—C(11)	118,6 (6)	C(9')—N(10')—C(11')	119,8 (5)
N(1)—C(2)—C(3)	122,5 (8)	N(1')—C(2')—C(3')	123,6 (7)
C(2)—C(3)—C(4)	117,8 (7)	C(2')—C(3')—C(4')	117,6 (7)
C(3)—C(4)—C(13)	122,5 (7)	C(3')—C(4')—C(13')	120,7 (6)
C(6)—C(5)—C(13)	121,5 (6)	C(6')—C(5')—C(13')	120,4 (6)
C(5)—C(6)—C(14)	122,3 (8)	C(5')—C(6')—C(14')	122,8 (6)
C(8)—C(7)—C(14)	121,6 (8)	C(8')—C(7')—C(14')	120,2 (6)
C(7)—C(8)—C(9)	117,9 (7)	C(7')—C(8')—C(9')	119,6 (7)
C(8)—C(9)—N(10)	123,3 (6)	C(8')—C(9')—N(10')	121,6 (6)
N(10)—C(11)—C(12)	116,7 (5)	N(10')—C(11')—C(12')	117,9 (5)
N(10)—C(11)—C(14)	122,1 (6)	N(10')—C(11')—C(14')	121,3 (5)
C(12)—C(11)—C(14)	121,2 (5)	C(12')—C(11')—C(14')	120,8 (5)
N(1)—C(12)—C(11)	117,8 (5)	N(1')—C(12')—C(11')	118,4 (5)
N(1)—C(12)—C(13)	123,1 (6)	N(1')—C(12')—C(13')	121,6 (6)
C(11)—C(12)—C(13)	119,1 (6)	C(11')—C(12')—C(13')	120,1 (6)
C(4)—C(13)—C(5)	125,9 (7)	C(4')—C(13')—C(5')	124,4 (6)
C(4)—C(13)—C(12)	115,7 (7)	C(4')—C(13')—C(12')	117,6 (6)
C(5)—C(13)—C(12)	118,2 (6)	C(5')—C(13')—C(12')	118,0 (6)
C(6)—C(14)—C(7)	125,8 (8)	C(6')—C(14')—C(7')	124,7 (6)
C(6)—C(14)—C(11)	117,6 (7)	C(6')—C(14')—C(11')	117,9 (6)
C(7)—C(14)—C(11)	116,6 (6)	C(7')—C(14')—C(11')	117,4 (5)
N(2)—C(15)—S	177,6 (6)	N(2')—C(15')—S'	177,8 (6)
Mo—O(1)—Mo'	162,7 (2)	O(4)—C(16)—C(17)	119,3 (8)
O(4)—C(16)—C(18)	119,5 (7)	C(16)—C(17)—C(18)	121,1 (6)

Mo—Mo' qui joint les deux atomes de molybdène d'une même molécule fait avec Ox un angle de 39,53 (2)°. On peut aussi admettre que la structure est formée de couches de molécules du complexe pour lesquelles plusieurs orientations peuvent être envisagées en particulier celle du plan (001).

Chaque atome de molybdène est lié à trois atomes d'oxygène et à trois atomes d'azote qui réalisent un octaèdre irrégulier. L'atome d'oxygène O(1), en position *trans* par rapport à l'un ou à l'autre des deux ligands NCS, est commun aux deux octaèdres. Les deux autres atomes d'oxygène occupent des positions *cis*. Deux atomes d'azote appartiennent à un même groupement phénanthroline et le troisième à un ligand isothiocyanate. Les liaisons Mo—O(1) et Mo'—O(1) mesurent respectivement 1,865 (4) et 1,885 (4) Å. Dans K₂[Mo₂(C₂O₄)₂(H₂O)₂O₅], composé dans lequel l'atome d'oxygène du pont Mo—O—Mo est centre de symétrie, Cotton, Morehouse & Wood (1964) ont trouvé 1,876 Å pour la longueur commune des mêmes

liaisons. Ces auteurs interprètent cette valeur en admettant l'existence, pour l'ensemble Mo—O—Mo, d'une orbitale moléculaire à trois centres. L'angle Mo—O(1)—Mo' [162,7 (2)°] est pratiquement égal à son homologue [162,2 (9)°] dans [Mo₂(C₆H₁₂O₂)₂-(C₆H₁₃O₂)₂O₃] (Matheson & Penfold, 1979).

Comme dans [Mo(C₁₂H₈N₂)Cl₂O₂], l'*o*-phénanthroline, ligand bidentate, déforme notablement les polyèdres de coordination des atomes de molybdène. Ainsi, les angles N(1)—Mo—N(10) et N(1')—Mo'—N(10') valent respectivement 69,8 (2) et 70,5 (2)°. Par contre, les angles O(2)—Mo—O(3) et O(2')—Mo'—O(3') sont relativement grands [106,5 (2) et 106,9 (2)°], ce qui s'explique, d'une part par la répulsion entre les deux atomes d'oxygène concernés, d'autre part par le fait que les deux liaisons Mo—O correspondantes sont très courtes. Les mêmes remarques s'appliquent aux angles O(1)—Mo—O(2), O(1)—Mo—O(3), O(1)—Mo'—O(2') et O(1)—Mo'—O(3'); ils sont un peu plus petits que les précédents (moyenne: 101,3°) parce que les liaisons Mo—O(1) et Mo'—O(1) sont légèrement plus longues que les liaisons Mo—O terminales. Ces dernières, de longueur moyenne égale à 1,689 Å, correspondent à l'un des deux types de liaison décrits par Cotton & Wing (1965), puis par Grandjean & Weiss (1967). Des liaisons Mo—O de longueurs très voisines ont aussi été rencontrées dans [MoCl₂O₂(OPN₃C₆H₁₈)₂] (Viossat, Khodadad & Rodier, 1977) et dans [Mo(NCS)₂O₂-(OPN₃C₆H₁₈)₂] (Viossat, Rodier & Khodadad, 1979).

La comparaison des distances et des angles homologues dans les deux parties de la molécule unies par l'atome O(1) (Tableaux 2 et 3) montre que ces dernières ont des géométries très voisines. Les différents cycles des groupements phénanthroline sont plans aux incertitudes près (Tableau 4). En outre, dans ces cycles, les longueurs et les angles des liaisons ont des valeurs comparables à celles trouvées dans [Mo(C₁₂H₈N₂)Cl₂O₂] ou dans d'autres composés contenant le même groupement (Stomberg, 1965; Thevenet & Rodier, 1978a). Les atomes appartenant à un même noyau phénanthroline sont contenus dans le plan moyen calculé avec l'ensemble des atomes du noyau [plan P(4) ou plan P(4')] ou sont extrêmement proches de ce plan. La distance de Mo' à P(4') est sensiblement la même que celle de Mo à P(4). Par contre, O(2') et O(3') sont beaucoup plus proches de P(4') que O(2) et O(3) ne le sont de P(4). P(4) et P(4') sont presque parallèles puisque l'angle dièdre qu'ils forment est égal à 3,28°. La droite Mo—Mo' fait un angle de 2,71° avec la normale à P(4) et de 5,72° avec la normale à P(4'); elle est donc presque perpendiculaire à l'un et à l'autre de ces plans. La molécule du complexe présente une torsion notable autour de la droite Mo—Mo'. En effet, si X et X' désignent deux atomes homologues des deux ligands phénanthroline, les angles des plans XMOMO' et MoMo'X' admettent pour valeur moyenne 20,31°.

L'existence de deux liaisons hydrogène inter-

Tableau 4. Equations des plans moyens de la molécule et distances (Å) des atomes à ces plans moyens et écarts-type

Plan moyen $P(1)$ défini par N(1), C(2), C(3), C(4), C(12) et C(13)			
$0,7921x - 0,0429y - 0,5798z + 4,3178 = 0$			
N(1)	-0,019 (7)	C(3)	0,004 (5)
C(2)	-0,006 (10)	C(4)	0,003 (7)
		C(12)	0,009 (4)
		C(13)	-0,026 (7)
Plan moyen $P(2)$ défini par C(5), C(6), C(11), C(12), C(13) et C(14)			
$0,7737x - 0,0487y - 0,6076z + 4,4767 = 0$			
C(5)	-0,008 (9)	C(11)	0,001 (8)
C(6)	0,003 (4)	C(12)	0,001 (4)
		C(13)	-0,002 (7)
		C(14)	-0,013 (9)
Plan moyen $P(3)$ défini par C(7), C(8), C(9), N(10), C(11) et C(14)			
$0,7730x - 0,0633y - 0,6128z + 4,5343 = 0$			
C(7)	0,003 (7)	C(9)	-0,001 (4)
C(8)	0,000 (9)	N(10)	0,004 (6)
		C(11)	-0,002 (8)
		C(14)	-0,003 (9)
Plan moyen $P(4)$ défini par N(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), C(9), N(10), C(11), C(12), C(13) et C(14)			
$0,7801x - 0,0565y - 0,6012z + 4,4216 = 0$			
N(1)	-0,057 (7)	C(8)	0,026 (9)
C(2)	-0,008 (10)	C(9)	0,020 (4)
C(3)	0,039 (5)	N(10)	0,005 (6)
C(4)	0,036 (7)	C(11)	-0,018 (8)
C(5)	-0,019 (9)	C(12)	-0,029 (4)
C(6)	0,002 (4)	C(13)	-0,028 (7)
C(7)	0,010 (7)	C(14)	-0,016 (9)
		Mo	-0,1425 (6)
		N(2)	-2,132 (6)
		O(1)	1,712 (4)
		O(2)	-0,302 (4)
		O(3)	-0,497 (5)
Plan moyen $P(1')$ défini par N(1'), C(2'), C(3'), C(4'), C(12') et C(13')			
$0,8149x - 0,1077y - 0,5646z + 0,7687 = 0$			
N(1')	-0,017 (6)	C(3')	0,005 (4)
C(2')	0,008 (8)	C(4')	-0,003 (3)
		C(12')	0,003 (3)
		C(13')	0,001 (4)
Plan moyen $P(2')$ défini par C(5'), C(6'), C(11'), C(12'), C(13') et C(14')			
$0,8066x - 0,0994y - 0,5751z + 0,7917 = 0$			
C(5')	0,001 (5)	C(11')	-0,004 (8)
C(6')	-0,001 (2)	C(12')	-0,001 (3)
		C(13')	0,002 (4)
		C(14')	0,008 (6)
Plan moyen $P(3')$ défini par C(7'), C(8'), C(9'), N(10'), C(11') et C(14')			
$0,7998x - 0,1064y - 0,5867z + 0,8687 = 0$			
C(7')	-0,005 (5)	C(9')	0,001 (3)
C(8')	0,002 (7)	N(10')	-0,001 (5)
		C(11')	-0,009 (8)
		C(14')	0,009 (6)
Plan moyen $P(4')$ défini par N(1'), C(2'), C(3'), C(4'), C(5'), C(6'), C(7'), C(8'), C(9'), N(10'), C(11'), C(12'), C(13') et C(14')			
$0,8064x - 0,1071y - 0,5773z + 0,7981 = 0$			
N(1')	-0,037 (6)	C(8')	0,017 (7)
C(2')	0,007 (8)	C(9')	0,012 (3)
C(3')	0,020 (4)	N(10')	-0,005 (5)
C(4')	0,009 (3)	C(11')	-0,024 (8)
C(5')	0,002 (5)	C(12')	-0,020 (3)
C(6')	-0,001 (2)	C(13')	-0,007 (4)
C(7')	-0,001 (5)	C(14')	-0,002 (6)
		Mo'	-0,1489 (7)
		N(2')	1,909 (6)
		O(1)	-1,983 (4)
		O(2')	-0,025 (5)
		O(3')	-0,088 (5)

moléculaires du type C—H...O, à savoir C(4')—H(C4')...O(4) et C(7')—H(C7')...O(3'v), paraît très vraisemblable. Les distances et les angles qui les caractérisent, 3,188 Å et 159° pour la première, 3,176 Å et 135° pour la seconde, sont compatibles avec les valeurs rapportées dans la littérature pour des liaisons de ce type et en particulier par Hamilton & Ibers (1968) à propos de la théophylline, de la caféine

Tableau 5. Principales interactions de van der Waals (Å) et écarts-type

S—O(3'v)	3,582 (6)	C(7)—C(7'v)	3,476 (15)
O(2)—C(5'v)	3,430 (8)	C(15)—C(8'viii)	3,545 (9)
O(2)—C(3'v)	3,446 (9)	S'—C(3'viii)	3,427 (8)
O(2)—C(6'v)	3,521 (8)	S'—C(2'viii)	3,568 (9)
O(3)—C(5'v)	3,560 (9)	O(4)—C(4'viii)	3,505 (10)
N(2)—C(8'viii)	3,494 (9)	C(17)—O(2'lv)	3,442 (9)
N(2)—C(9'viii)	3,595 (9)	C(17)—O(2'lv)	3,509 (11)
C(2)—C(8'viii)	3,410 (11)	C(18)—N(2'v)	3,439 (12)
C(3)—C(7'viii)	3,535 (10)	C(18)—C(15'v)	3,564 (12)
C(5)—O(2'lv)	3,410 (8)	C(18)—O(2'lv)	3,595 (12)
C(6)—O(3'v)	3,509 (11)		

Code de symétrie

(i) $-x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$	(v) $x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
(ii) $x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	(vi) $-x, -y, 1 - z$
(iii) $-1 + x, y, z$	(vii) $1 + x, y, z$
(iv) $-1 + x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	(viii) $-x, -y, -z$

et de l'acide tétraméthyl-1,3,7,9 urique. En outre, la polarisation des liaisons C(4')—H(C4') et C(7')—H(C7') dans le sens C^(δ-)—H^(δ+) peut s'expliquer par la fixation de N(1') et N(10') sur l'atome de molybdène; la formation de ces liaisons provoque des déplacements d'électrons vers l'atome métallique qui se transmettent à travers le noyau. Des liaisons hydrogène du même type ont déjà été signalées dans plusieurs dérivés de l'*o*-phénanthroline, notamment dans C₁₂H₈N₂·H₂SO₄ (Thevenet & Rodier, 1978b) et dans C₁₂H₈N₂·2HClO₄·H₂O (Thevenet, Rodier & Khodadad, 1978). Dans le composé étudié, les liaisons hydrogène sont issues de C(4') et de C(7'). Or, le Tableau 1 montre que tous les atomes du groupement phénanthroline auquel ils appartiennent ont des facteurs d'agitation thermique équivalents inférieurs à ceux de leurs homologues dans l'autre groupement, ce qui est en bon accord avec l'existence de ces deux liaisons. Celles-ci ont été représentées sur la Fig. 2. La cohésion de la structure fait aussi intervenir des liaisons de van der Waals. Les plus importantes de ces interactions ($d < 3,600$ Å) sont rapportées dans le Tableau 5.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COTTON, F. A., MOREHOUSE, S. M. & WOOD, J. S. (1964). *Inorg. Chem.* **11**, 1603–1608.
- COTTON, F. A. & WING, R. M. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 867–873.
- GRANDJEAN, D. & WEISS, R. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3049–3054.
- HAMILTON, W. C. & IBERS, J. A. (1968). *Hydrogen Bonding in Solids*. New York: Benjamin.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MATHESON, A. J. & PENFOLD, B. R. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2707–2709.
- STOMBERG, R. (1965). *Ark. Kemi*, 24, 111–131.
- THEVENET, G. & RODIER, N. (1978a). *Acta Cryst.* B34, 880–882.
- THEVENET, G. & RODIER, N. (1978b). *Acta Cryst.* B34, 1280–1283.
- THEVENET, G., RODIER, N. & KHODADAD, P. (1978). *Acta Cryst.* B34, 2594–2599.
- VIOSSAT, B., KHODADAD, P. & RODIER, N. (1977). *Acta Cryst.* B33, 2523–2525.
- VIOSSAT, B. & RODIER, N. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2715–2718.
- VIOSSAT, B., RODIER, N. & KHODADAD, P. (1979). *Acta Cryst.* B35, 2712–2715.

Acta Cryst. (1981). B37, 61–67

Structural Studies of Addition Compounds of Lanthanides with Organic Ligands. I. Structures of Samarium and Erbium Hexafluorophosphates with *N,N,N',N'*- Tetramethylmalonamide

BY E. E. CASTELLANO

*Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369,
13560 São Carlos (SP), Brazil*

AND RONALD WALTER BECKER

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 1862, 80000 Curitiba (PR), Brazil

(Received 15 May 1980; accepted 25 July 1980)

Abstract

The crystal structures of the title compounds, $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 4\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ with $\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, have been determined from diffractometric X-ray data and refined anisotropically to final *R* factors of 0.088 and 0.054, from 2184 and 3359 independent reflections above background, respectively. The space groups and cell dimensions are *C2/c*, $a = 24.581(7)$, $b = 12.264(1)$, $c = 16.980(1)$ Å, $\beta = 110.37(2)^\circ$ for the Sm compound and *P2₁/c*, $a = 18.555(1)$, $b = 17.085(1)$, $c = 16.372(3)$ Å, $\beta = 102.1(2)^\circ$ for the Er compound. The samarium structure has half a formula weight per asymmetric unit with the cation mounted on a twofold axis; in the erbium structure all atoms are in general positions with *Z* = 4. Both cations are eight-coordinated to the carbonyl oxygens of four *N,N,N',N'*-tetramethylmalonamide ligands which form an approximate Archimedean square antiprism of local point symmetry $\bar{8}2m$ (*D_{4d}*). The complexes are essentially different in that for the case of Sm the bites of the chelate ligands span only edges along the square faces of the antiprism while in the erbium structure the ligands also span lateral edges. Spectroscopic and structural evidence seems to indicate the possibility of $\bar{4}m2$ (*D_{2d}*)– $\bar{8}m2$ (*D_{4d}*) dimorphism in the Sm complex.

In both structures the PF_6^- ions are slightly disordered as indicated by a rather high apparent thermal motion of the F atoms.

Introduction

Addition compounds of lanthanide hexafluorophosphates and *N,N,N',N'*-tetramethylmalonamide (TMMA), corresponding to the composition $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot x\text{TMMA}$, with $x = 5$ for $\text{Ln} = \text{La}$ and $x = 4$ for $\text{Ln} = \text{Ce}–\text{Lu}, \text{Y}$, except Pm, have been prepared and extensively studied by several physicochemical methods (Vicentini & Becker, 1977). Infrared and Raman spectra seemed to indicate that the ligands are coordinated through the carbonyl O atoms and that the PF_6^- ions are not coordinated to the tripositive lanthanides. X-ray powder patterns showed that the complexes belong to one of three different series of isomorphous structures: the first corresponds to that of the lanthanum complex, the second includes the cerium to the erbium complexes and the third the dysprosium to the lutetium plus the yttrium complex. The hypersensitivity band of the neodymium, the fluorescence spectrum of the europium and the X-ray patterns suggest *D_{2d}* local symmetry for cations from cerium to