

Structure Cristalline et Moléculaire de $5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

PAR PAUL L'HARIDON

Laboratoire de Chimie Minérale C, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière', 35031 Rennes Cedex, France

ET MARIE THÉRÈSE LE BIHAN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, Université de Paris VI, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 5 février 1973, accepté le 3 mai 1973)

The crystal structure of the solvate $5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ is triclinic with $a = 10.68$, $b = 10.58$, $c = 16.73$ Å, $\alpha = 62.30^\circ$, $\beta = 107.0^\circ$ and $\gamma = 109.20^\circ$. The space group is $P\bar{1}$. The observed density (1,35) is in good agreement with the calculated density (1,36) for $Z = 1$. The intensities of reflexions were collected with an automatic Nonius CAD 3 diffractometer. The structure was solved using a symbolic addition method and refined by full-matrix least-squares analysis to an R value of 0,054 for 2273 reflexions above $4\sigma(I)$. The manganese atoms are octahedrally coordinated. The three-dimensional arrangement of atoms forms chains along c . The chains are held together by hydrogen bonds along b and van der Waals contacts along a . Some ethanol molecules are distorted.

Introduction

La détermination de la structure du composé $5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ s'inscrit dans une étude générale des solvates de chlorures de type MCl_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) avec des solvants non aqueux. Parmi ceux-ci, on s'est plus particulièrement intéressé au méthanol et à l'éthanol.

Récemment, Bkouche-Waksman (1967) a décrit la structure de $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ et prouvé son isomorphisme avec le composé analogue du nickel (Laigroz & Bkouche-Waksman, 1972). Ce même auteur a, de plus, mis en évidence les solvates $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Bkouche-Waksman, 1968). L'Haridon & Lang (1971) et L'Haridon, Le Bihan & Laurent, (1972) ont préparé les composés analogues avec le chlorure de manganèse: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$; $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{MnCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.

Dans le cas de l'éthanol, il n'existe aucune étude structurale sur les solvates des chlorures de Fe, Co et Ni; par contre, pour le chlorure de manganèse, quelques travaux antérieurs montrent l'existence de deux solvates à 3 et 2 molécules d'alcool par atome de Mn. Un travail récent a permis à L'Haridon & Lang (1971) d'isoler un nouveau composé: $2\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Son étude structurale (L'Haridon *et al.*, 1972) montre qu'il est formé d'un enchaînement original des octaèdres entourant les atomes de manganèse.

L'étude du diagramme ternaire de solubilité $\text{MnCl}_2\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a permis d'isoler une phase qu'on avait formulée $\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à partir des résultats de l'analyse chimique (L'Haridon & Lang, 1968). Il faut toutefois noter que le pourcentage d'éthanol trouvé lors de nombreuses analyses était déficitaire. L'obtention de monocristaux a permis une étude plus précise de ce solvate; en effet, l'analyse chimique de ceux-ci donne les résultats suivants: $\text{MnCl}_2 = 49,4\%$;

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 50,6\%$, en accord avec la formulation $5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($\text{MnCl}_2 = 49,41\%$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 50,59\%$) alors que les pourcentages relatifs à $\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sont respectivement de 47,7 et 52,3.

La densité calculée pour la première formule (1,36) est également plus proche de la densité trouvée (1,35) que celle qu'on calcule pour $\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1,41).

Ce composé présente un nombre de coordinats inhabituel. On en a donc entrepris l'étude structurale qui a permis de confirmer la formule chimique et de mettre en évidence un mode d'enchaînement complexe des octaèdres formés par les coordinats entourant les atomes de manganèse.

Partie expérimentale

Les monocristaux de $5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sont obtenus par évaporation lente d'une solution de chlorure de manganèse dans l'éthanol anhydre à 20°C . Ces cristaux sont très sensibles à la vapeur d'eau et s'effleurissent en atmosphère sèche; on les manipule dans du Nujol. Ils se présentent sous forme de prismes qui, à l'examen aux rayons X, se relèvent être des cristaux uniques.

L'étude des diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de précession de Buerger fait apparaître une maille triclinique dont les paramètres sont:

$$\begin{aligned} a &= 10,68 \text{ (4)}, & b &= 10,58 \text{ (4)}, & c &= 16,73 \text{ (6) } \text{Å} \\ \alpha &= 62,30 \text{ (20)}^\circ, & \beta &= 107,00 \text{ (20)}^\circ, & \gamma &= 109,20 \text{ (20)}^\circ \\ & & & & V &= 1552 \text{ Å}^3. \end{aligned}$$

La densité, mesurée par la méthode de flottaison dans un mélange de tétrachlorométhane et de Nujol, est: $d = 1,35 \pm 0,02 \text{ g cm}^{-3}$; elle est en bon accord avec la densité calculée, $d = 1,36 \text{ g cm}^{-3}$ pour un contenu de maille $5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

L'enregistrement des pics de diffraction a été effectué sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 (ra-

diation $K\alpha$ du molybdène, monochromateur de graphite). On a utilisé un balayage selon ω d'amplitude $s = a + b \operatorname{tg} \theta$, avec $a = 160$ et $b = 30$. Le fond continu est mesuré de part et d'autre du pic de diffraction pendant un temps égal au temps de balayage. On a enregistré 2886 réflexions indépendantes pour lesquelles $I > \sigma(I)$. L'affinement de la structure a été effectué à partir de 2302 plans indépendants tels que $I > 4\sigma(I)$.

Les intensités des pics de diffraction ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation selon :

$$(\text{Lp})^{-1} = \frac{\sin 2\theta}{\cos^2 2\theta_M + \cos^2 2\theta}$$

où θ_M représente l'angle du faisceau incident avec le monochromateur. Les valeurs obtenues sont alors mises à l'échelle absolue grâce à la méthode de Wilson (1949). La valeur du coefficient moyen d'agitation thermique isotrope pour l'ensemble de la maille est $B_m = 4,52 \text{ \AA}^2$.

Les calculs statistiques effectués sur les modules des facteurs de structure normalisés selon la méthode de

Tableau 1. Moyennes statistiques et distribution de E

	Expérimental	Th. centro	Th. non centro
$\langle E \rangle$	0,810	0,798	0,886
$\langle E ^2 \rangle$	1,000	1,000	1,000
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0,869	0,968	0,736
$ E > 3$	0,24 %	0,3 %	0,01 %
$ E > 2$	3,39	5,0	1,8
$ E > 1$	30,29	32,0	36,8

Karle & Karle (1966) donnent des résultats consignés dans le Tableau 1.

Ceux-ci mettent en évidence la centrosymétrie probable du groupe spatial. Le groupe $P\bar{1}$ a été confirmé par l'étude structurale.

Détermination et affinement de la structure

Les signes des facteurs de structure ont été déterminés par la méthode d'addition symbolique (Karle & Hauptman, 1956), en appliquant le programme *MULTAN* élaboré par Germain, Main & Woolfson, (1970).

Une série de Fourier obtenue à partir des facteurs de structure normalisés affectés des phases déterminées par *MULTAN*, a permis de placer les atomes de manganèse et de chlore. Un premier affinement des coordonnées de ces atomes conduit à un facteur $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o| = 0,33$. Les sept atomes d'oxygène apparaissent alors sur une série de Fourier des différences, et après un nouvel affinement la valeur de R est de 0,26. Une seconde série de Fourier des différences a permis de placer tous les atomes de carbone. Un affinement général des coordonnées atomiques puis des facteurs de température isotropes conduit à une valeur de $R = 0,17$.

L'introduction de facteurs de température anisotropes pour les atomes de manganèse et de chlore abaisse la valeur de R à 0,11. L'affinement suivant a été effectué en attribuant aux atomes d'oxygène un facteur d'agitation thermique anisotrope, il conduit à

Tableau 2. Coordonnées relatives et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) des atomes Mn, Cl, O et C

Les écart-types sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mn(1)	0,0	0,0	0,0	181 (3)	224 (3)	34 (1)	79 (2)	8 (1)	-52 (1)
Mn(2)	-0,0361 (1)	-0,1369 (1)	0,2865 (1)	171 (2)	145 (2)	32 (1)	54 (1)	13 (1)	-34 (1)
Mn(3)	-0,1281 (1)	0,1166 (1)	0,4244 (1)	174 (2)	126 (2)	29 (1)	51 (1)	14 (1)	-28 (1)
Cl(1)	-0,0053 (2)	-0,1875 (2)	0,1616 (1)	232 (3)	199 (3)	37 (1)	86 (3)	16 (1)	-49 (1)
Cl(2)	-0,1987 (2)	0,0176 (2)	0,1887 (1)	248 (4)	214 (3)	33 (1)	129 (3)	7 (1)	-40 (1)
Cl(3)	0,1628 (2)	0,0762 (2)	0,2691 (1)	198 (3)	188 (3)	39 (1)	19 (2)	30 (1)	-48 (1)
Cl(4)	-0,0602 (2)	-0,1098 (2)	0,4371 (1)	168 (3)	123 (3)	30 (2)	47 (2)	13 (1)	-32 (1)
Cl(5)	-0,1808 (2)	0,3350 (2)	0,4083 (1)	271 (4)	162 (3)	46 (1)	114 (3)	2 (1)	-41 (1)
O(1)	0,0809 (5)	-0,2914 (6)	0,3902 (3)	215 (8)	221 (9)	49 (3)	124 (7)	-5 (4)	-54 (4)
O(2)	0,0054 (5)	0,2372 (5)	0,3224 (3)	233 (9)	143 (7)	33 (3)	56 (6)	36 (3)	-15 (3)
O(3)	-0,2618 (5)	-0,0314 (5)	0,5237 (3)	169 (7)	153 (7)	56 (3)	1 (6)	31 (3)	-42 (4)
O(4)	-0,1975 (5)	-0,3339 (5)	0,3223 (4)	181 (8)	153 (8)	72 (4)	41 (6)	16 (4)	-45 (4)
O(5)	-0,2900 (5)	0,0821 (6)	0,3180 (3)	185 (8)	265 (10)	50 (3)	110 (7)	-15 (4)	-76 (5)
O(6)	0,1197 (7)	0,1610 (6)	0,0582 (4)	299 (11)	210 (9)	42 (3)	56 (8)	22 (4)	-51 (4)
O(7)	-0,1766 (6)	0,0545 (8)	0,0013 (4)	214 (9)	432 (16)	48 (3)	169 (10)	-3 (4)	-79 (6)
C(1)	0,183	-0,333	0,375	758 (52)	1026 (70)	84 (9)	695 (54)	-120 (17)	-223 (22)
C(2)	0,233	-0,450	0,450	766 (71)	2329 (216)	894 (92)	971 (110)	-516 (68)	-1306 (135)
C(3)	-0,006	0,368	0,239	318 (18)	160 (13)	72 (6)	71 (12)	71 (8)	-2 (6)
C(4)	0,129	0,461	0,210	366 (23)	202 (16)	96 (8)	34 (15)	94 (11)	-33 (8)
C(5)	-0,352	-0,167	0,520	429 (33)	644 (47)	106 (11)	-189 (32)	78 (14)	-111 (18)
C(6)	-0,440	-0,250	0,590	533 (45)	606 (52)	190 (18)	-214 (41)	85 (23)	-147 (26)
C(7)	-0,342	-0,355	0,304	267 (23)	176 (18)	268 (20)	27 (16)	-3 (16)	-38 (15)
C(8)	-0,392	-0,393	0,222	441 (39)	465 (46)	349 (33)	136 (36)	-185 (30)	-102 (30)
C(9)	-0,417	0,117	0,285	332 (21)	487 (31)	86 (8)	204 (21)	-11 (9)	-129 (13)
C(10)	-0,418	0,250	0,197	757 (60)	860 (68)	163 (17)	578 (57)	-104 (26)	-181 (29)
C(11)	0,129	0,315	0,018	803 (55)	282 (26)	81 (9)	12 (29)	-26 (17)	-69 (12)
C(12)	0,268	0,400	0,035	1073 (86)	360 (37)	220 (23)	-66 (45)	273 (38)	-83 (23)
C(13)	-0,300	0,057	-0,063	348 (25)	967 (59)	76 (8)	411 (34)	-26 (10)	-147 (18)
C(14)	-0,363	0,171	-0,071	646 (59)	1022 (90)	188 (19)	516 (62)	128 (27)	106 (33)

une valeur de $R=0,075$. Enfin, l'affinement de toutes les coordonnées et des facteurs de température anisotropes de tous les atomes donne les valeurs finales: $R=0,054$ et $R_p=0,075$ avec $R_p = [\sum \omega(\Delta F)^2 / \sum \omega(F_o)^2]^{1/2}$. Ces valeurs ont été obtenues en fixant les positions des atomes de carbone. Tous les affinements ont été effectués sur ordinateur CII 10070 en utilisant le programme *SFLS 5* (Prewitt, 1966).

Un calcul de la fonction différence de la densité électronique, effectué en enlevant la contribution de tous les atomes ainsi placés, ne donne pas de valeurs résiduelles supérieures à $0,4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Les paramètres de position et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont consignés dans le Tableau 2.

Les coordonnées des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène ont été calculées en attribuant à ces derniers une configuration plane justifiée par les valeurs des angles Mn-O-C voisines de 130° . Leurs coordonnées réduites sont rassemblées dans le Tableau 3. Les valeurs des distances O-H sont de $0,97 \text{ \AA}$.

Description et discussion de la structure

Les Figs. 1 et 2 sont les projections de la structure respectivement sur le plan *bc* parallèlement à *a* et sur le plan *ac* parallèlement à *b*.

Tableau 3. Coordonnées relatives calculées pour les atomes d'hydrogène des groupes OH ($\times 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
H(1)	70	-325	453
H(2)	84	200	335
H(3)	-280	8	560
H(4)	-165	-425	358
H(5)	-263	58	277
H(6)	190	127	110
H(7)	-180	60	56

Les trois atomes de manganèse indépendants: Mn(1), Mn(2) et Mn(3) se trouvent au centre d'octaèdres formés par des atomes de chlore et des atomes d'oxygène. Le nombre respectif de ceux-ci est différent selon l'atome de manganèse considéré. L'atome Mn(1) placé à l'origine de la maille est entouré par 4 atomes d'oxygène O(6), O(7), O'(6), et O'(7) et par 2 atomes de chlore Cl(1) et Cl'(1). L'environnement de l'atome Mn(2) est formé par 4 atomes de chlore Cl(1), Cl(2), Cl(3) et Cl(4) et 2 atomes d'oxygène O(1) et O(4). Enfin Mn(3) se trouve au centre d'un octaèdre constitué par 3 atomes de chlore Cl(4), Cl'(4) et Cl(5) et 3 atomes d'oxygène O(2), O(3) et O(5). Ces trois octaèdres ont deux à deux un sommet commun et la répétition de ce motif par le centre de symétrie forme des chaînes pa-

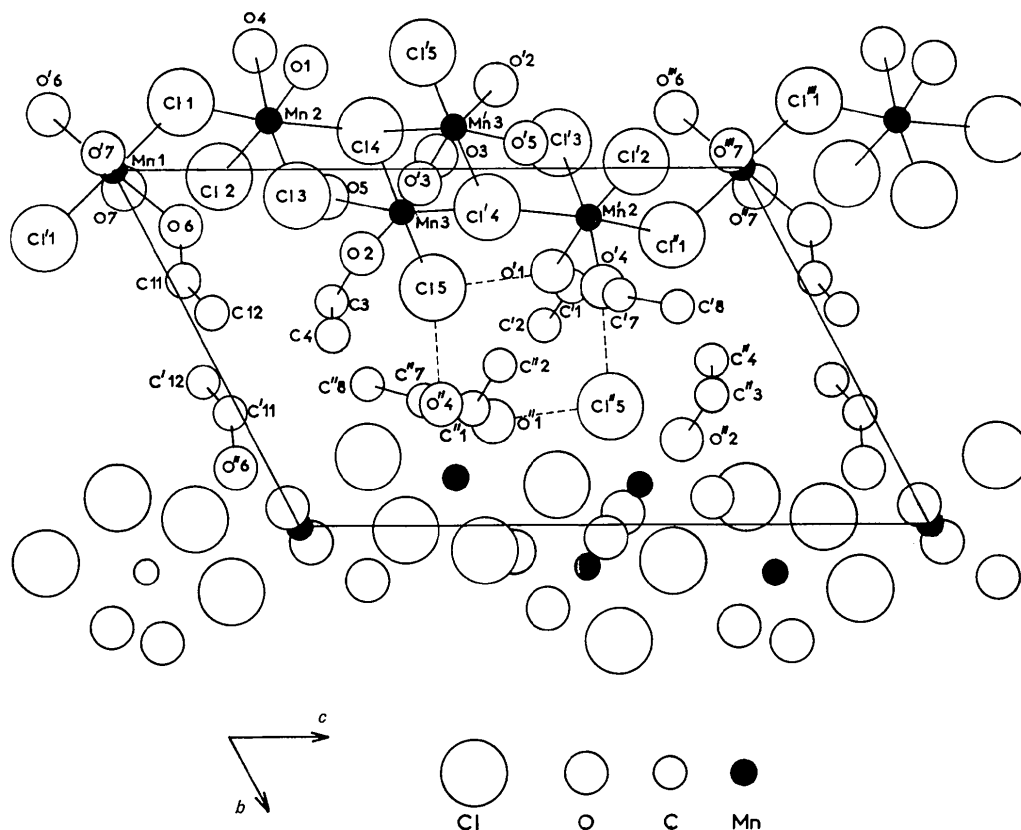


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan *bc* parallèlement à *a*.

rallèles à la direction c dont la Fig. 3 représente une vue en perspective.

On remarque que les octaèdres entourant $\text{Mn}(3)$ et $\text{Mn}'(3)$, qui se correspondent par le centre de symétrie, ont une arête commune formée par $\text{Cl}(4)$ et $\text{Cl}'(4)$. Ces 2 atomes de chlore sont donc liés à 3 atomes de manganèse: $\text{Cl}(4)$ aux atomes $\text{Mn}(2)$, $\text{Mn}(3)$ et $\text{Mn}'(3)$, et $\text{Cl}'(4)$ à $\text{Mn}(3)$, $\text{Mn}'(3)$ et $\text{Mn}'(2)$. Les autres atomes de chlore ont un environnement différent de $\text{Cl}(4)$. Alors que $\text{Cl}(1)$ est lié à 2 manganèse [$\text{Mn}(1)$ et $\text{Mn}(2)$], les atomes $\text{Cl}(2)$, $\text{Cl}(3)$ et $\text{Cl}(5)$ n'échangent de liaison qu'avec un seul atome de manganèse, respectivement $\text{Mn}(2)$ pour les 2 premiers et $\text{Mn}(3)$ pour le troisième.

Les Tableaux 4 et 5 donnent respectivement les principales distances interatomiques et les angles observés dans les trois octaèdres indépendants.

On peut remarquer que l'atome $\text{Cl}(1)$, lié à deux atomes de manganèse, forme avec ceux-ci un angle voisin de 120° . Cette valeur se retrouve pour les angles $\text{Mn}(2)\text{-Cl}(4)\text{-Mn}(3)$ et $\text{Mn}(2)\text{-Cl}(4)\text{-Mn}'(3)$ alors que l'angle $\text{Mn}(3)\text{-Cl}(4)\text{-Mn}'(3)$ est proche de 90° . Ces résultats différencient cette structure des précédentes où les angles de valence des atomes de chlore liés à deux ou trois atomes de manganèse sont tous voisins de 90° .

Les distances Mn-O sont toutes comprises entre 2,15 et 2,21 Å. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles qui sont signalées dans la littérature:

		Distance moyenne Mn-O
$\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(Morosin & Graeber, 1965)	2,150 Å
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(Zalkin, Forrester & Templeton, 1964)	2,206
$2\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	(L'Haridon <i>et al.</i> , 1972)	2,19

On a rassemblé dans le Tableau 6 les distances Mn-Cl connues, en les différenciant selon le nombre d'atomes de manganèse liés à un atome de chlore.

Le Tableau 7 rassemble les distances et les angles de valence relatifs aux sept molécules d'éthanol indépendantes. Les affinements des coordonnées puis des facteurs d'agitation thermique de ces atomes conduisent à des distances O-C et surtout C-C parfois très différentes des valeurs habituellement observées pour la molécule d'éthanol. Si l'on fixe les positions de ces atomes, la valeur des facteurs d'agitation thermique n'est pas plus importante que dans le cas précédent, aussi a-t-on choisi cette solution. Les atomes sont notés de la manière suivante: pour chaque $\text{C}(n)$, si n est impair, il s'agit d'un groupement CH_2 ; si n est pair, d'un groupement CH_3 . Deux atomes notés $\text{C}(n)$ et $\text{C}(n+1)$ appartiennent à la même molécule d'éthanol si n est impair, et à des molécules différentes si n est pair. On peut re-

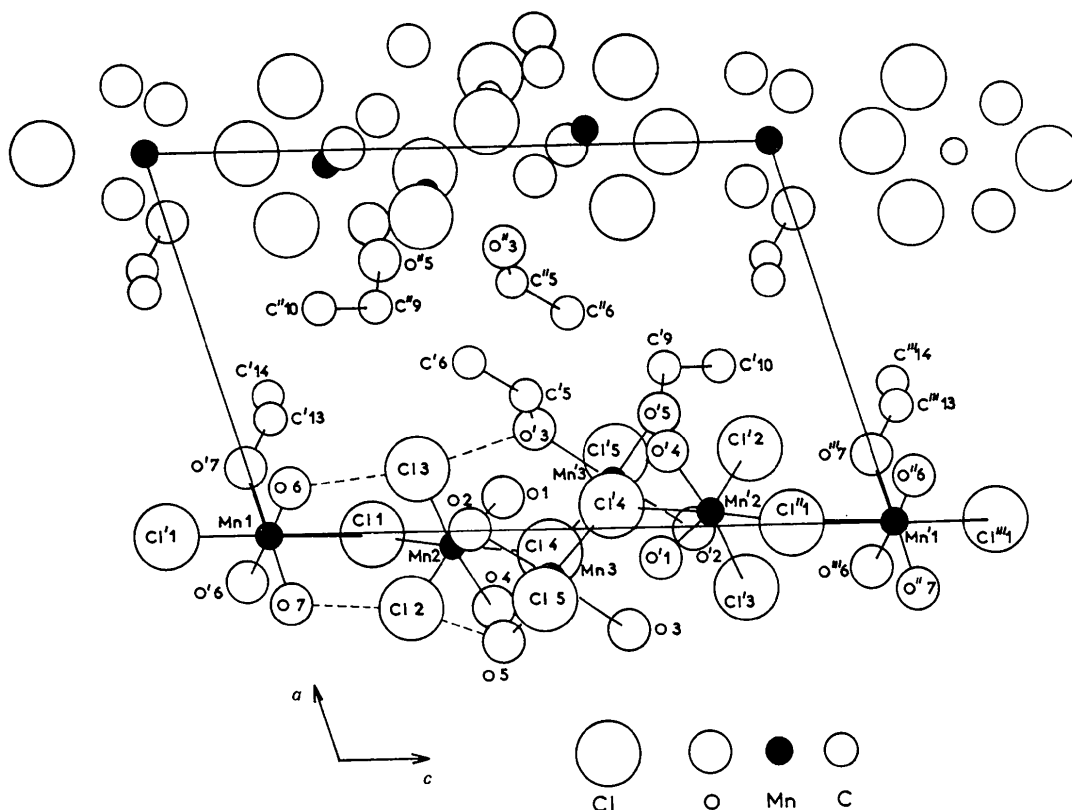


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan ac parallèlement à b .

marquer que les atomes appartenant à une même molécule d'éthanol ont des facteurs d'agitation thermique comparables, mais ces valeurs sont différentes selon la molécule considérée. Les valeurs des β_{ij} des groupes CH_3 sont toujours supérieures à celles obtenues pour les CH_2 , comme l'ont déjà remarqué de nombreux auteurs. La difficulté d'affiner les positions des atomes

Tableau 4. Distances Mn-Cl, Mn-O et Mn-Mn

Les écarts-types sur les positions indépendantes sont indiqués entre parenthèses.

Mn(1)—Cl(1)	2,508 (1) Å
Mn(1)—O(6)	2,206 (6)
Mn(1)—O(7)	2,157 (8)
Cl(1)—O(6)	3,249 (5)
Cl(1)—O'(6)	3,429
Cl(1)—O(7)	3,309 (6)
Cl(1)—O'(7)	3,307
O(6)—O(7)	3,014 (8)
O(6)—O'(7)	3,155
Mn(2)—Cl(1)	2,516 (3)
Mn(2)—Cl(2)	2,470 (2)
Mn(2)—Cl(3)	2,506 (2)
Mn(2)—Cl(4)	2,758 (2)
Mn(2)—O(1)	2,166 (5)
Mn(2)—O(4)	2,181 (4)
Cl(1)—Cl(2)	3,691 (4)
Cl(1)—Cl(3)	3,706 (4)
Cl(1)—O(1)	3,376 (5)
Cl(1)—O(4)	3,335 (6)
Cl(4)—Cl(2)	3,716 (4)
Cl(4)—Cl(3)	3,626 (4)
Cl(4)—O(1)	3,256 (8)
Cl(4)—O(4)	3,431 (6)
Cl(2)—Cl(3)	3,644 (3)
Cl(2)—O(4)	3,306 (5)
O(1)—Cl(3)	3,388 (5)
O(1)—O(4)	2,822 (7)
Mn(3)—Cl(4)	2,628 (2)
Mn(3)—Cl'(4)	2,577
Mn(3)—Cl(5)	2,434 (3)
Mn(3)—O(2)	2,187 (5)
Mn(3)—O(3)	2,180 (5)
Mn(3)—O(5)	2,165 (5)
Cl(4)—Cl'(4)	3,536
Cl(4)—O(2)	3,194 (4)
Cl(4)—O(3)	3,402 (7)
Cl(4)—O(5)	3,287 (6)
Cl'(4)—O(2)	3,532
Cl'(4)—O(3)	3,272
Cl'(4)—Cl(5)	3,665
O(5)—O(2)	3,038 (7)
O(5)—O(3)	3,030 (7)
Cl(5)—O(2)	3,395 (7)
Cl(5)—O(3)	3,365 (4)
Cl(5)—O(5)	3,388 (7)
Mn(1)—Mn(2)	4,418 (2)
Mn(2)—Mn(3)	4,727 (2)
Mn(3)—Mn'(3)	3,821
Mn(2)—Mn'(3)	4,723

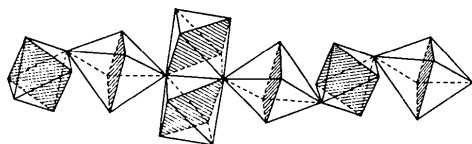


Fig. 3. Vue perspective d'une chaîne d'octaèdres.

Tableau 5. Valeurs des angles trouvés dans les trois octaèdres

Cl(1)—Mn(1)—O(6)	86,9 (2)°
Cl(1)—Mn(1)—O(7)	90,0 (2)
Cl(1)—Mn(1)—O'(6)	93,1
Cl(1)—Mn(1)—O'(7)	89,8
O(6)—Mn(1)—O(7)	87,4 (3)
O(6)—Mn(1)—O'(7)	92,4
Cl(1)—Mn(2)—Cl(2)	95,5 (1)
Cl(1)—Mn(2)—Cl(3)	95,1 (1)
Cl(1)—Mn(2)—Cl(4)	173,6 (1)
Cl(1)—Mn(2)—O(1)	92,0 (2)
Cl(1)—Mn(2)—O(4)	90,2 (2)
Cl(2)—Mn(2)—Cl(3)	94,2 (1)
Cl(2)—Mn(2)—Cl(4)	90,4 (1)
Cl(2)—Mn(2)—O(1)	169,4 (2)
Cl(2)—Mn(2)—O(4)	91,5 (2)
Cl(3)—Mn(2)—Cl(4)	86,9 (1)
Cl(3)—Mn(2)—O(1)	92,7 (2)
Cl(3)—Mn(2)—O(4)	171,9 (2)
Cl(4)—Mn(2)—O(1)	81,8 (1)
Cl(4)—Mn(2)—O(4)	87,2 (1)
O(1)—Mn(2)—O(4)	80,9 (2)
Cl(4)—Mn(3)—Cl'(4)	85,5
Cl(4)—Mn(3)—Cl(5)	176,9 (1)
Cl(4)—Mn(3)—O(2)	82,6 (1)
Cl(4)—Mn(3)—O(3)	89,6 (1)
Cl'(4)—Mn(3)—Cl(5)	94,0
Cl'(4)—Mn(3)—O(2)	95,3
Cl'(4)—Mn(3)—O(3)	86,5
Cl'(4)—Mn(3)—O(5)	170,2
Cl(5)—Mn(3)—O(2)	94,4 (1)
Cl(5)—Mn(3)—O(3)	93,5 (1)
Cl(5)—Mn(3)—O(5)	94,7 (2)
O(2)—Mn(3)—O(3)	171,7 (2)
O(2)—Mn(3)—O(5)	88,5 (2)
O(3)—Mn(3)—O(5)	88,4 (2)
Mn(1)—Cl(1)—Mn(2)	123,13 (05)
Mn(2)—Cl(4)—Mn(3)	122,70 (04)
Mn(2)—Cl(4)—Mn'(3)	124,49
Mn(3)—Cl(4)—Mn'(3)	94,45

Tableau 6. Distances Mn-Cl selon le type de liaison de l'atome Cl

Nombre d'atomes Mn liés à un Cl	1	2	3
MnCl ₂			2,545
MnCl ₂ .2H ₂ O		2,59	
		2,52	
MnCl ₂ .2N ₂ H ₄		2,570	
MnCl ₂ .4H ₂ O	2,47		
	2,50		
2 MnCl ₂ .3C ₂ H ₅ OH		2,44	2,66
		2,55	2,57
		2,45	2,56
		2,64	
		2,57	
		2,52	
5 MnCl ₂ .14C ₂ H ₅ OH	2,47	2,51	2,76
	2,51	2,52	2,63
	2,43		2,58
Moyenne pour l'ensemble	2,48	2,54	2,60

de carbone et les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique peuvent s'expliquer par le fait que l'enregistrement des intensités a été effectué à la température de 20°C, très proche de la température de formation du solvate 2MnCl₂.3C₂H₅OH, moins riche en éthanol.

Tableau 7. Distances et angles relatifs aux molécules d'éthanol

O(1)—C(1)	1,43 Å
C(1)—C(2)	1,41
O(2)—C(3)	1,45
C(3)—C(4)	1,52
O(3)—C(5)	1,46
C(5)—C(6)	1,47
O(4)—C(7)	1,45
C(7)—C(8)	1,51
O(5)—C(9)	1,41
C(9)—C(10)	1,49
O(6)—C(11)	1,43
C(11)—C(12)	1,49
O(7)—C(13)	1,44
C(13)—C(14)	1,50
Mn(2)—O(1)—C(1)	125,4°
O(1)—C(1)—C(2)	115,3
Mn(3)—O(2)—C(3)	128,5
O(2)—C(3)—C(4)	113,2
Mn(3)—O(3)—C(5)	122,9
O(3)—C(5)—C(6)	115,5
Mn(2)—O(4)—C(7)	131,9
O(4)—C(7)—C(8)	106,6
Mn(3)—O(5)—C(9)	132,1
O(5)—C(9)—C(10)	111,8
Mn(1)—O(6)—C(11)	127,9
O(6)—C(11)—C(12)	112,6
Mn(1)—O(7)—C(13)	127,2
O(7)—C(13)—C(14)	109,6

Déformation des molécules d'éthanol et existence de liaisons hydrogènes

Les valeurs des angles Mn—O—C sont proches de 120° ; on peut donc admettre que les atomes d'oxygène présentent une hybridation de type sp^2 . Les atomes d'hydrogène qui leur sont liés se trouvent donc dans les plans Mn—O—C.

Dans le solvate $2\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (L'Haridon *et al.*, 1972), les molécules d'éthanol n'ont pas une configuration plane, l'angle moyen que forme la liaison C—C avec le plan (H—O—C) est de $67,5^\circ$.

Le Tableau suivant donne les valeurs de cet angle pour les différentes molécules d'éthanol dans le composé $5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Molécule d'éthanol	Plan	Liaison	Angle
1	H(1)—O(1)—C(1)	C(1)—C(2)	7°
2	H(2)—O(2)—C(3)	C(3)—C(4)	35
3	H(3)—O(3)—C(5)	C(5)—C(6)	2
4	H(4)—O(4)—C(7)	C(7)—C(8)	71
5	H(5)—O(5)—C(9)	C(9)—C(10)	65
6	H(6)—O(6)—C(11)	C(11)—C(12)	35
7	H(7)—O(7)—C(13)	C(13)—C(14)	29

Les valeurs trouvées ici permettent de classer les molécules d'éthanol en trois groupes:

— les molécules 1 et 3 ne présentent pas de déformations appréciables et peuvent être considérées comme planes;

— la valeur moyenne de l'angle trouvé pour les molécules 4 et 5 (68°) est très proche de celle qu'on a déjà signalée dans $2\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;

— enfin, la déformation moyenne des molécules 2, 6 et 7 correspond à un angle de 33° .

Les liaisons hydrogène, qu'on peut mettre en évidence, concernent les atomes de chlore Cl(2), Cl(3) et Cl(5). Elles sont représentées en traits interrompus sur

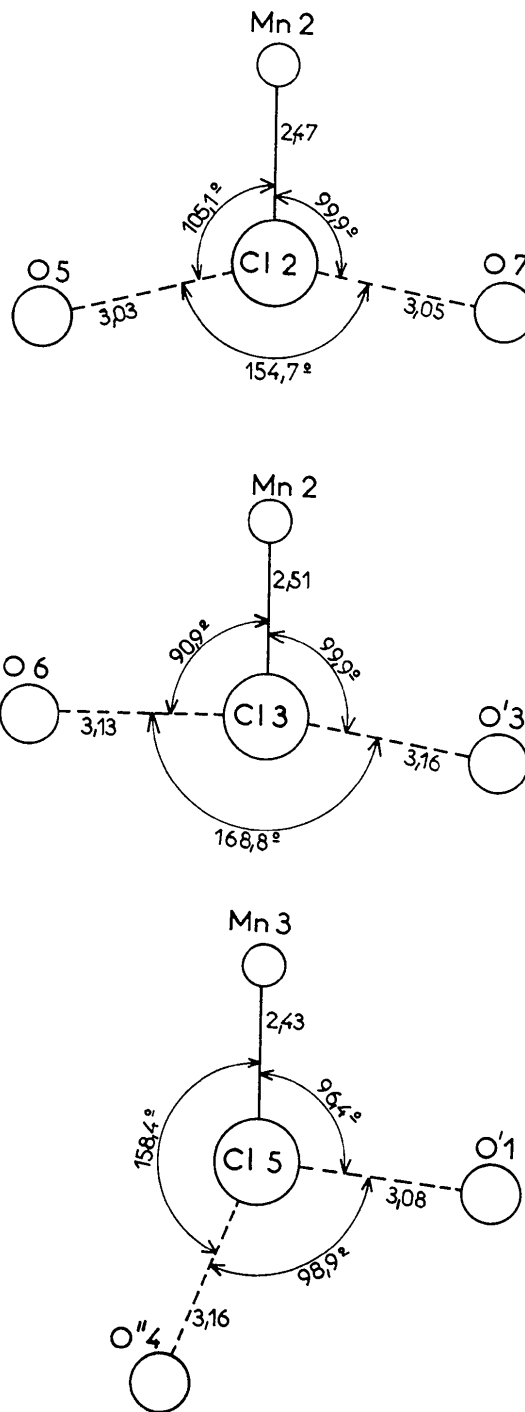


Fig. 4. Environnement des atomes de chlore engagés dans des liaisons hydrogène.

les Figs. 1 et 2. Les distances et les angles calculés pour ces liaisons sont rassemblés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Distances et angles relatifs aux liaisons hydrogène

	$d(\text{O}-\text{Cl})$	$d(\text{H}-\text{Cl})$	
$\text{O}''(4)-\text{H}''(4)\cdots\text{Cl}(5)$	3,16 Å	2,24 Å	155°
$\text{O}'(1)-\text{H}'(1)\cdots\text{Cl}(5)$	3,08	2,25	144
$\text{O}(7)-\text{H}(7)\cdots\text{Cl}(2)$	3,05	2,11	167
$\text{O}(5)-\text{H}(5)\cdots\text{Cl}(2)$	3,03	2,06	177
$\text{O}(6)-\text{H}(6)\cdots\text{Cl}(3)$	3,13	2,54	120
$\text{O}'(3)-\text{H}'(3)\cdots\text{Cl}(3)$	3,16	2,48	116

On remarque que toutes les liaisons hydrogène se forment entre les radicaux OH et les atomes de chlore liés à un seul manganèse. Chacun de ces atomes de chlore échange des liaisons avec deux OH.

Sur la Fig. 4, on a représenté l'environnement de ces atomes.

On constate que la somme des angles de valence autour de ces trois chlores est voisine de 360°. On a donc pour ces atomes une configuration pratiquement plane et il leur correspond, en outre, les distances Mn-Cl les plus courtes: 2,43, 2,47, et 2,51 Å.

Les deux liaisons hydrogène qui se forment entre les radicaux OH et Cl(2) sont des liaisons droites: les angles O-H-Cl(2) sont en effet voisins de 180°. Les quatre autres sont des liaisons angulaires (ou liaisons 'courbes'). Les valeurs des angles O-H-Cl dans le cas de Cl(3) (120 et 116°) sont assez éloignées de celles communément admises pour des liaisons hydrogène. Les distances O(6)-Cl(3) (3,13 Å) et O'(3)-Cl(3) (3,16 Å) et la somme des angles de valence autour de Cl(3) semblent confirmer leur existence.

La liaison entre O''(4)-H''(4) et Cl(5) intervient entre atomes appartenant à des chaînes différentes et

selon la direction **b**. Les cinq autres liaisons -H correspondent à des atomes appartenant à la même chaîne d'octaédres. La cohésion des chaînes dans la direction **a** n'est assurée que par des liaisons de van der Waals entre radicaux méthyle. La distance minimum observée (3,90 Å) est égale à la somme des rayons de van der Waals de deux groupements CH₃.

La structure du composé 5MnCl₂.14C₂H₅OH est constituée de chaînes infinies qui se développent selon la direction **c**. La cohésion entre ces chaînes n'est due qu'à des liaisons hydrogène selon **b** et des interactions de van der Waals selon **a**, ce qui explique la faible stabilité thermique de ce solvate. La nature de ces liaisons est analogue à celle qu'on rencontre dans le solvate 2MnCl₂.3C₂H₅OH où les chaînes parallèles à **b** échangent des liaisons hydrogène selon **c** et de van der Waals selon **a**.

Une étude comparative des structures des solvates d'halogénures de métaux divalents a été faite par Brusset, Gillier-Pandraud & Bkouche-Waksman (1968). Ils classent ces composés en trois catégories selon le nombre de coordinats (L) liés au métal:

- 1 - octaédres MX₄.2L formant des chaînes,
- 2 - octaédres MX₂.4L isolés,
- 3 - octaédres M.6L isolés.

Les structures des solvates 2MnCl₂.3C₂H₅OH et 5MnCl₂.14C₂H₅OH ne rentrent dans aucune de ces catégories car on y observe pour certains atomes de manganèse des environnements de type MnX₅.L pour la première et de type MnX₃.3L pour la seconde. Par contre, cette classification peut être étendue en tenant compte des filiations structurales indiquées par la Fig. 5 pour les composés actuellement connus. On peut alors y inclure non seulement nos solvates mais aussi les complexes halogénés octaédriques du manganèse II.

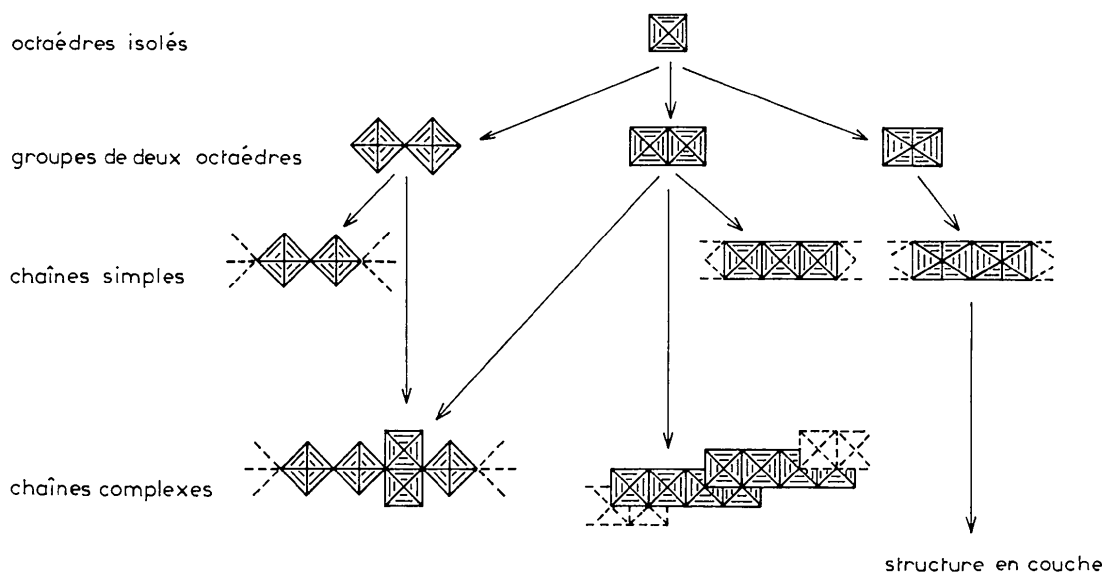


Fig. 5. Différents types structuraux observés dans les solvates de MnX₂ (X = Cl ou Br).

Tableau 9. *Caractéristiques structurales des halogénures du manganèse (II)*

Type structural	Nature des forces de cohésion				Référence	Faible énergie Formule du composé	Référence
	Environnement du manganèse	Formule du composé	Ionique	Environnement du manganèse			
Octaédres isolés	$(\text{Mn}-6\text{L})^2+$ $(\text{Mn}-4\text{X}2\text{L})^2-$	$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	Rémy (1965, 1968)	$(\text{Mn}-2\text{X}4\text{L})$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MnCl}_2 \cdot 4(\text{thiouree})$	Zalkin <i>et al.</i> (1964) Flint & Goodgome (1966).	
		$\text{M}_2\text{MnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) $\text{KMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\beta\text{-RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Jensen (1964, 1968a) Greenberg & Walden (1940) Jensen (1968b) Jensen (1967)				
Groupement de deux octaédres ac- colés par une arête	$(\text{Mn}-4\text{X}2\text{L})^-$	$\alpha\text{-RbMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Jensen (1967)	$(\text{Mn}-4\text{X}2\text{L})$	$\text{MnX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Morosin & Graeber (1965) Morosin (1967)	
		$\text{CsMnCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Jensen <i>et al.</i> (1962)				
Chaînes simples - octaédres accolés par un sommet - octaédres accolés par une arête	$(\text{Mn}-4\text{X}2\text{L})^-$	$(\text{CH}_3)_4\text{NMnCl}_3$	Morosin & Graeber (1967)	$(\text{Mn}-4\text{L}2\text{X})^*$ $(\text{Mn}-4\text{X}2\text{L})$ $(\text{Mn}-5\text{X}1\text{L})$ $(\text{Mn}-2\text{X}4\text{L})$ $(\text{Mn}-4\text{X}2\text{L})$ $(\text{Mn}-3\text{X}3\text{L})$	$\text{MnX}_2 \cdot 2(\text{pyridine})$ ($\text{X}=\text{Cl}$ et Br) $\text{MnBr}_2 \cdot 2(\text{aniline})$ $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{N}_3\text{H}_4$	Clark & Williams (1965) Ahuja <i>et al.</i> (1965) Ferrari, Braibanti & Bigliardi (1963) L'Haridon (1972).	
- Octaédres accolés par une face Chaînes complexes	$(\text{Mn}-6\text{X})^-$			$(\text{Mn}-6\text{X})$	2 $\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 5 $\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ferrari, Braibanti, Bigliardi & Dallavale (1963)	
Feuillets - octaédres accolés par une face	$(\text{Mn}-6\text{X})^-$			$(\text{Mn}-6\text{X})$	MnCl_2 (type CdCl_2) MnBr_2 (type CdI_2)	Ferrari, Braibanti, Bigliardi & Dallavale (1963)	

* Dans ce composé les coordonnés L sont communs à deux octaédres.

Cette figure schématise différents assemblages qu'on peut obtenir à partir d'octaèdres isolés:

- structures formées de groupes de deux octaèdres mettant en commun un sommet, une arête ou une face;
- structures formées de chaînes simples d'octaèdres accolés par un sommet, une arête ou une face;
- structures formées de chaînes complexes d'octaèdres mettant en commun un sommet, une arête ou les deux simultanément;
- enfin structures formant des couches bidimensionnelles d'octaèdres accolés par une face.

Le Tableau 9 rassemble les complexes correspondant à ces différents groupes. Dans chacun d'eux, il faut distinguer les composés de type ionique, dans lesquels les octaèdres ou leurs groupements présentent une charge non nulle, de ceux où la cohésion du réseau est due à des liaisons de faible énergie. On a indiqué pour chaque composé le type d'environnement de l'atome de manganèse.

Les solvates $2\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et $5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, dont on a déterminé les structures, sont formés de chaînes complexes d'octaèdres. Les environnements du manganèse qu'on rencontre dans le premier composé sont du type: Mn-4X2L et Mn-5X1L. Dans le second, ils sont du type: Mn-2X4L, Mn-4X2L et Mn-3X3L. On a donc dans les deux composés des octaèdres contenant un nombre impair de coordinats. Ces composés sont les premiers où de telles figures sont décrites. Les positions relatives de ces coordinats sont imposées par le mode d'enchaînement des octaèdres et l'existence des liaisons hydrogène entre les atomes de chlore et les radicaux OH.

Il n'existe pas de filiation simple entre les structures des deux éthanolates. Ceci explique que la dégradation thermique du composé $5\text{MnCl}_2 \cdot 14\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ne conduise pas à $2\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; on obtient en effet $\text{MnCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ qui se forme également à partir de $2\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (L'Haridon & Lang, 1968). La structure du monoéthanolate devrait donc dériver de celles qu'on a déterminées.

Nous tenons à remercier Mlle Perucaud du Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université de Paris pour l'aimable collaboration qu'elle nous a apportée dans la réalisation des calculs effectués à l'aide du programme *MULTAN*.

Références

- AHUJA, I. S., BROWN, D. H., NUTTALL, R. H. & SHARP, D. W. A. (1965). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1105-1110, 1625-1634.
- BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1967). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **90**, 151-157.
- BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4337-4343.
- BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1968). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* **91**, 549-556.
- CLARK, R. J. H. & WILLIAMS, C. S. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 350-357.
- FERRARI, A., BRAIBANTI, A. & BIGLIARDI, G. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 846-847.
- FERRARI, A., BRAIBANTI, A., BIGLIARDI, G. & DALLAVALLE, F. (1963). *Z. Kristallogr.* **119**, 284.
- FLINT, C. D. & GOODGAME, M. (1966). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 744-747.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274-285.
- GREENBERG, A. L. & WALDEN, G. H. (1940). *J. Chem. Phys.* **8**, 645.
- JENSEN, S. J. (1964). *Acta Chem. Scand.* **18**, 2085.
- JENSEN, S. J. (1967). *Acta Chem. Scand.* **21**, 889.
- JENSEN, S. J. (1968a). *Acta Chem. Scand.* **22**, 647-650.
- JENSEN, S. J. (1968b). *Acta Chem. Scand.* **22**, 641-646.
- JENSEN, S. J., ANDERSEN, P. & RASMUSSEN, S. E. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 1890.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635-651.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- LAIGROZ, P. & BKOUCHE-WAKSMAN, I. (1972). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 959-960.
- L'HARIDON, P. (1972). Travaux non publiés.
- L'HARIDON, P. & LANG, J. (1968). *Rev. Chim. Min.* **5**, 127-145.
- L'HARIDON, P. & LANG, J. (1971). *Rev. Chim. Min.* **8**, 813-818.
- L'HARIDON, P., LE BIHAN, M. T. & LAURENT, Y. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2743-2748.
- MOROSIN, B. & GRAEBER, E. J. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 898-901.
- MOROSIN, B. & GRAEBER, E. J. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 766-770.
- MOROSIN, B. (1967). *J. Chem. Phys.* **47**, 417-420.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS 5, a Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
- RÉMY, F. (1965). *Rev. Chim. Min.* **2**, 693-725.
- RÉMY, F. (1968). *Rev. Chim. Min.* **5**, 935-999.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318-321.
- ZALKIN, A., FORRESTER, J. D. & TEMPLETON, D. H. (1964). *Inorg. Chem.* **3**, 529-533.
- ZANETTI, R. & SERRA, R. (1960). *Gazz. Chim. Ital.* **90**, 328.