

Etude Structurale d'Amidobéryllates de Rubidium et de Potassium

PAR M. G. B. DREW ET J. E. GOULTER

Department of Chemistry, The University, Whiteknights, Reading RG6 2AD, Angleterre

L. GUÉMAS-BRISSEAU, P. PALVADEAU ET J. ROUXEL

Laboratoire de Chimie Minérale A, Equipe de recherche associée au CNRS,
B.P. 1044, 44037-Nantes Cedex, France

ET P. HERPIN

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

(Reçu le 5 mars 1974, accepté le 7 juin 1974)

Potassium and rubidium amidoberyllates, prepared through a reaction between a solution of potassium or rubidium in liquid ammonia and metallic beryllium, belong to space group *Pbca* with 16 formula units per unit cell. The structure is composed of trigonal groups of $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ and M^+ ions. Crystallographic parameters are: $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$, $a = 12.88$ (1), $b = 11.21$ (1), $c = 13.19$ (1) Å; $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$, $a = 12.96$ (1), $b = 11.55$ (1), $c = 13.48$ (1) Å.

Partie expérimentale

Préparation des échantillons

Les amidobéryllates de potassium et de rubidium sont obtenus par action d'une solution du métal alcalin dans l'ammoniac liquide sur le béryllium, mis en oeuvre à l'état pulvérulent. La préparation est réalisée en tubes scellés et à la température ambiante (Brisseau & Rouxel, 1971): cette méthode conduit à l'obtention de monocristaux. Une étude par spectrométrie infrarouge et diffusion Raman montre l'existence des seuls groupements $(\text{NH}_2)^-$ à l'exclusion de tout groupement $(\text{NH})^{2-}$ ou NH_3 (Guémas-Brisseau, Palvadeau, Lucazeau & Novak, 1974). Ce résultat joint à ceux de l'analyse chimique permet de retenir la formule $\text{MBe}(\text{NH}_2)_3$.

Technique de mesures et de calculs

Les cristaux très hygroscopiques sont placés dans des tubes de Lindemann de diamètre 0,3 mm. Tous les échantillons se présentent sous la forme de bâtonnets de dimensions inférieures à $0,2 \times 0,2 \times 0,3$ mm. Ces dimensions nous ont permis de ne pas effectuer de correction d'absorption. Les mesures d'intensité ont été faites pour $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ sur diffractomètre manuel General Electric, et pour $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$ sur diffractomètre semi automatique Nonius CAD 3. Dans les deux cas, nous avons utilisé la radiation $\text{Mo K}\alpha$. Les structures sont déterminées à l'aide des projections de Patterson effectuées selon les trois axes cristallographiques. L'affinement tridimensionnel a été conduit sur ordinateur IBM 370-165, selon la méthode des moindres carrés de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion attribués à chaque atome sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). En ce qui concerne les atomes de potassium

et de rubidium, on a tenu compte de la diffusion anormale dont la valeur est également donnée par ces Tables.

Après avoir obtenu un facteur *R* suffisamment bas, nous avons introduit dans le cas du dérivé du potassium les atomes d'hydrogène. Les calculs sont effectués en fixant les facteurs d'agitation thermique de ces atomes d'hydrogène à une valeur moyenne de $3,5 \text{ \AA}^2$. Lorsque le facteur *R* a atteint une valeur minimum, les atomes d'hydrogène sont écartés de leur position et le calcul est recommencé, on vérifie qu'ils reviennent à la position précédemment définie.

L'introduction des atomes d'hydrogène n'est valable qu'à titre indicatif par suite des erreurs de mesure d'intensité et du faible facteur de diffusion. $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ représente cependant un cas relativement favorable, en raison de l'absence d'atomes lourds. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs signalées dans d'autres amidométallates (Brec, Molinié, Rouxel & Herpin 1973; Drew, Charlesworth, Palvadeau & Rouxel, 1972), et justifient *a posteriori* cette introduction.

Résultats expérimentaux

Les deux composés appartiennent au système orthorhombique. Les paramètres (en Å) sont les suivants:

$\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$	$\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$
$a = 12,88 \pm 0,01$	$12,96 \pm 0,01$
$b = 11,21 \pm 0,01$	$11,55 \pm 0,01$
$c = 13,19 \pm 0,01$	$13,48 \pm 0,01$

Les conditions de réflexion observées conduisent au groupe spatial *Pbca*. La densité mesurée implique la présence de 16 motifs $\text{MBe}(\text{NH}_2)_3$ par maille cristalline [$\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ $d_{\text{mes}} = 1,33$, $d_{\text{ca1}} = 1,34$; $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$ $d_{\text{mes}} = 2,28$, $d_{\text{ca1}} = 2,30$]. Nous avons considéré les déviations

standard sur les intensités comme étant égales à $\sigma(I) = [I + 2E + (0,03I)^2]^{1/2}$, E étant la valeur du fond continu autour de la réflexion considérée. Seules les réflexions d'intensité $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues. 880 et 570 réflexions indépendantes ont été respectivement prises en considération pour $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ et $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$. Elles correspondent à un angle de diffraction $2\theta < 50^\circ$.

Les projections des fonctions de Patterson réalisées sur le photosommateur de Von Eller conduisent à placer les atomes de rubidium et de potassium en position générale 8(c). La localisation de ces atomes conduit à un facteur R de 25 %.

Une projection de la densité électronique permet de localiser deux fois deux atomes d'azote. Le troisième atome d'azote est fixé par construction géométrique en admettant un environnement trigonal du béryllium. Les positions des deux premiers atomes d'azote interdisent en effet l'existence de tétraèdres accolés ou partageant deux sommets. Tous les atomes d'azote se trouvent en position générale 8(c). Les atomes de béryllium sont ensuite placés au centre de gravité des triangles.

Le facteur R s'abaisse alors à 0,040 pour $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ et 0,049 pour $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$. Ces valeurs sont obtenues avec prise en compte de facteurs de température anisotropes (voir Tableaux 1 et 2). Les facteurs de température sont alors de la forme $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$.*

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30524: 16 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Description des structures

Les deux structures peuvent être décrites sur la base d'anions trigonaux $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ et de cations isolés M^+ . Les Figs. 1 et 2 rendent compte de cette disposition. La Fig. 3 représente la projection sur le plan xOy de seulement $\frac{1}{4}$ de la maille cristalline de $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ en faisant figurer cette fois les atomes d'hydrogène.

Les deux structures isotopes en première approximation diffèrent au niveau des groupements BeN_3 : dans l'amidobéryllate de potassium, compte tenu des déviations standard, les trois distances Be-N peuvent être considérées comme égales (Tableau 3). La symétrie du groupement $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ pouvait donc être D_{3h} . En fait, cette symétrie est plus basse: les angles N-Be-N ne sont pas égaux et ceci entraîne un écart à la

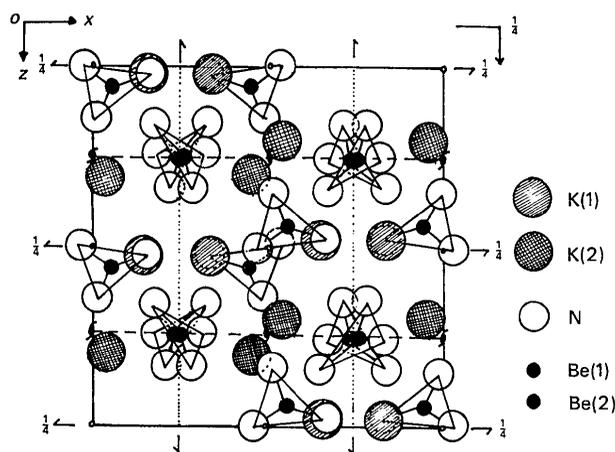


Fig. 1. Projection selon [010] de la structure de $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$

Tableau 1. Coordonnées atomiques dans $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$

Les déviations standard sont indiquées entre parenthèses.

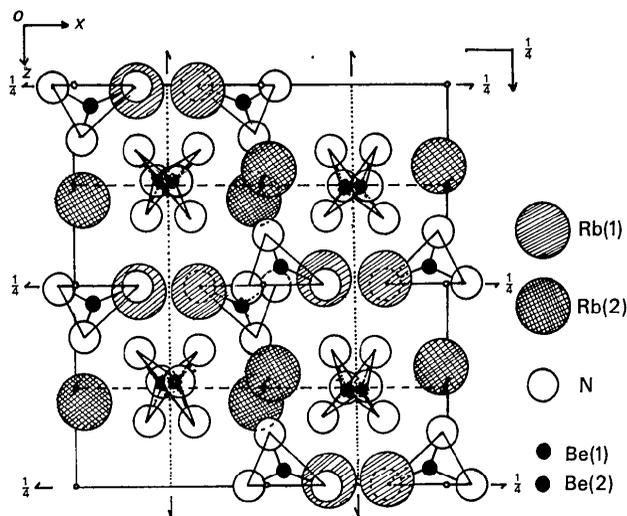
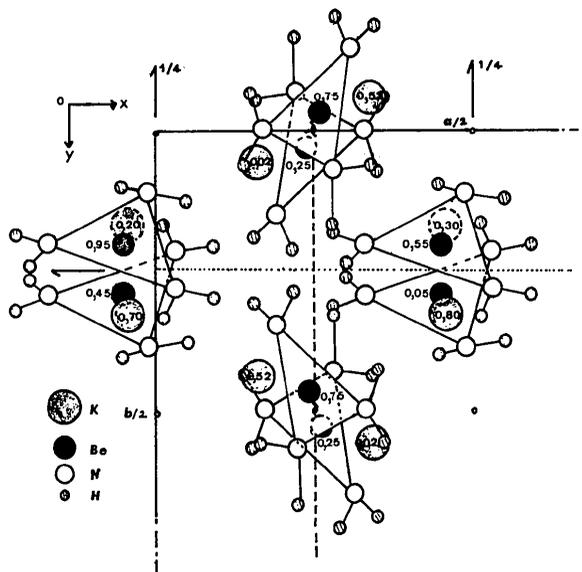
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K(1)	0,1599 (1)	0,0606 (1)	0,0206 (1)	0,0065	0,0086	0,0053	0,0009	-0,0007	0,0007
K(2)	0,0444 (1)	0,8291 (1)	0,7988 (1)	0,0092	0,0025	0,0074	-0,0044	0,0041	-0,0006
Be(1)	0,4498 (5)	0,2939 (5)	0,0570 (5)	0,0069	0,0059	0,0044	0,0011	0,0021	0,0018
Be(2)	0,2410 (5)	0,0295 (5)	0,2525 (5)	0,0050	0,0081	0,0048	-0,0002	-0,0030	-0,0002
N(1)	0,5308 (4)	0,2167 (4)	-0,0076 (4)	0,0076	0,0089	0,0086	0,0016	0,0009	0,0029
N(2)	0,3325 (4)	0,2965 (5)	0,0209 (3)	0,0069	0,0093	0,0078	-0,0011	-0,0006	-0,0029
N(3)	0,4881 (4)	0,3885 (5)	0,1400 (3)	0,0058	0,0119	0,0053	0,0027	-0,0007	-0,0018
N(4)	0,3286 (4)	0,0046 (5)	0,1718 (4)	0,0070	0,0097	0,0061	0,0005	-0,0002	0,0013
N(5)	0,1825 (5)	0,1540 (5)	0,2475 (4)	0,0121	0,0107	0,0067	0,0071	0,0009	-0,0080
N(6)	0,2116 (4)	-0,0665 (5)	0,3375 (3)	0,0085	0,0100	0,0050	-0,0019	-0,0004	0,0021

Tableau 1 (suite)

	x	y	z	B
H(11)	0,590 (5)	0,202 (5)	0,028 (4)	7
H(12)	0,509 (5)	0,158 (5)	-0,042 (4)	6
H(21)	0,305 (4)	0,260 (5)	-0,032 (4)	9
H(22)	0,280 (4)	0,320 (5)	0,064 (4)	7
H(31)	0,445 (4)	0,406 (4)	0,182 (4)	5
H(32)	0,548 (4)	0,382 (4)	0,164 (4)	5
H(41)	0,353 (5)	-0,055 (5)	0,158 (5)	7
H(42)	0,346 (5)	0,058 (6)	0,130 (6)	10
H(51)	0,214 (5)	0,213 (7)	0,206 (5)	12
H(52)	0,153 (6)	0,185 (6)	0,297 (5)	10
H(61)	0,149 (4)	-0,054 (5)	0,376 (4)	7
H(62)	0,220 (4)	-0,142 (6)	0,322 (4)	7

planéité du groupement $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ (Tableau 4). L'abaissement de symétrie à l'état C_s entraîne alors la non équivalence des atomes d'hydrogène et ceci se traduit par un éclatement des fréquences des bandes d'absorption des spectres infrarouge et Raman (Brisseau-Guemas *et al.*, 1974).

Dans l'amidobéryllate de rubidium, la situation est différente. Les deux groupements $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ sont parfaitement plans, mais cette fois ils se différencient l'un l'autre, chacun possédant une symétrie propre. Le premier groupement BeN_3 formé autour de Be(1) possède ainsi deux distances Be-N 1,57 et 1,67 Å. Nous

Fig. 2. Projection selon [010] de la structure de $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$.Fig. 3. Projection selon [001] du quart de la structure de $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$.Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) dans les groupements BeN_3 de $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$

Be(1)-N(1)	1,598 (8)	N(1)-Be(1)-N(2)	118,3 (5)
Be(1)-N(2)	1,584 (8)	N(1)-Be(1)-N(3)	121,3 (5)
Be(1)-N(3)	1,603 (8)	N(2)-Be(1)-N(3)	119,1 (5)
Be(2)-N(4)	1,576 (8)	N(4)-Be(2)-N(5)	118,0 (5)
Be(2)-N(5)	1,587 (8)	N(4)-Be(2)-N(6)	121,6 (5)
Be(2)-N(6)	1,600 (8)	N(5)-Be(2)-N(6)	120,6 (5)

Tableau 4. Ecart aux plans N-N-N des atomes des groupements $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ dans $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$

N(1)	0,00 Å	N(4)	0,00 Å
N(2)	0,00	N(5)	0,00
N(3)	0,00	N(6)	0,00
Be(1)	-0,11	Be(2)	-0,00
H(11)	-0,31	H(41)	-0,16
H(12)	-0,21	H(42)	0,05
H(21)	0,12	H(51)	0,21
H(22)	-0,29	H(52)	0,28
H(31)	-0,31	H(61)	-0,39
H(32)	-0,15	H(62)	-0,18

pouvons lui attribuer la symétrie C_{2v} (Tableau 5). Le deuxième groupement a trois distances Be-N 1,58, 1,62, 1,55 Å et deux valeurs d'angles, 122° et 114°: sa symétrie la plus probable est C_s .

Tableau 5. Distances (Å) et angles (°) dans les deux groupements BeN_3 de $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$

Be(1)-N(1)	1,57 (3)	N(2)-Be(1)-N(1)	123,1 (1)
Be(1)-N(2)	1,57 (3)	N(3)-Be(1)-N(1)	117,2 (1)
Be(1)-N(3)	1,67 (3)	N(3)-Be(1)-N(2)	119,5 (1)
Be(2)-N(4)	1,58 (3)	N(5)-Be(2)-N(4)	114,8 (7)
Be(2)-N(5)	1,62 (3)	N(6)-Be(2)-N(5)	122,1 (7)
Be(2)-N(6)	1,55 (3)	N(6)-Be(2)-N(5)	122,7 (7)
Moyennes	1,59		119,90

L'existence d'une symétrie C_{2v} implique pour l'atome d'azote, situé sur l'axe C_2 , la présence d'atomes d'hydrogène équivalents du point de vue symétrie et donc un spectre infrarouge plus simple, alors que la symétrie C_s entraîne un éclatement des fréquences. C'est ce que nous vérifions par spectroscopie infrarouge et Raman. Dans les vibrations de valence ν_{NH} , nous pouvons distinguer deux groupements différents, et pour l'un d'entre eux, nous observons l'éclatement des fréquences (Guémas-Brisseau *et al.*, 1974).

Tableau 2. Coordonnées atomiques dans $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$

Les déviations standard sont indiquées entre parenthèses.

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Rb(1)	0,1707 (2)	0,0572 (2)	0,0092 (2)	0,0055	0,0087	0,0043	0,0003	0,0001	0,0003
Rb(2)	0,0232 (3)	0,8412 (2)	0,7903 (2)	0,0062	0,0105	0,0062	-0,0009	0,0015	-0,0016
Be(1)	0,453 (6)	0,289 (6)	0,050 (6)	0,0037	0,0046	0,0034	0,0000	0,0000	0,0000
Be(2)	0,245 (6)	0,039 (6)	0,253 (6)	0,0065	0,0082	0,0060	0,0000	0,0000	0,0000
N(1)	0,543 (2)	0,214 (2)	0,005 (2)	0,0084	0,0109	0,0113	-0,0007	0,0033	-0,0015
N(2)	0,339 (2)	0,285 (2)	0,007 (1)	0,0058	0,0115	0,0070	-0,0019	0,0003	-0,0014
N(3)	0,481 (2)	0,384 (2)	0,140 (1)	0,0072	0,0080	0,0034	0,0016	0,0002	0,0000
N(4)	0,327 (1)	-0,012 (1)	0,177 (1)	0,0106	0,0142	0,0066	0,0001	0,0034	0,0009
N(5)	0,221 (1)	0,176 (1)	0,240 (1)	0,0071	0,0135	0,0065	0,0001	-0,0005	-0,0005
N(6)	0,186 (1)	-0,039 (1)	0,328 (1)	0,0123	0,0116	0,0043	-0,0032	-0,0021	0,0009

Tableau 6. Distances N-H et angles H-N-H et Be-N-H dans les groupements $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]$ de $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$

	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
Angles (°)						
Be-N(n)-H(n1)	112 (4)	128 (4)	115 (4)	128 (5)	116 (4)	118 (4)
Be-N(n)-H(n2)	119 (4)	121 (3)	119 (3)	121 (5)	124 (5)	117 (4)
Moyenne 120°						
H(n1)-N(n)-H(n2)	114 (5)	109 (5)	113 (5)	111 (7)	110 (6)	111 (5)
Moyenne 111°						
Distances (Å)						
N(n)-H(n1)	0,91 (5)	0,89 (5)	0,81 (5)	0,76 (6)	0,84 (7)	0,97 (6)
N(n)-H(n2)	0,86 (6)	0,92 (5)	0,83 (5)	0,84 (7)	0,95 (7)	0,88 (7)
Moyenne 0,87 Å						

Dans les deux amidobéryllates, la moyenne des distances Be-N est identique: 1,59 Å. Ceci montre que l'influence essentielle exercée sur les polyèdres de coordination est celle de l'élément coordinateur central, ici le béryllium, et non celle de l'alcalin.

Les valeurs des liaisons Be-N sont en accord avec celles obtenues dans le bis(triméthylsilylamino)béryllium (1,56 Å) (Clark & Haaland, 1969). Par contre, elles sont beaucoup plus courtes que dans le bis(diméthylamino)béryllium (1,76 Å) (Atwood & Stucky, 1971), composé dans lequel le béryllium a la coordinence 4. Cette valeur de 1,59 Å fait apparaître le caractère covalent très accentué de la liaison Be-N (Pauling, 1960).

Les calculs d'affinement des positions des atomes d'hydrogène conduisent pour le dérivé $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ à des distances N-H et des angles H-N-H compatibles avec les résultats attendus (Tableau 6). Les moyennes des distances N-H (0,87 Å) et des angles H-N-H (111°) sont en effet en bon accord avec les valeurs signalées antérieurement (Brec *et al.*, 1973; Drew *et al.*, 1972; Jacobs, 1971). Les positions des atomes d'hydrogène excluent toute liaison hydrogène dans nos composés. Ce résultat rejoint les conclusions de l'étude par spectroscopie d'absorption infrarouge et diffusion Raman. La largeur des bandes à mi-hauteur est de l'ordre de 10 cm^{-1} .

Chaque ion alcalin M^+ est entouré par quatre atomes d'azote à une distance M-N moyenne de 3,0 Å dans $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ et 3,30 Å dans $\text{RbBe}(\text{NH}_2)_3$.

Les tétraèdres MN_4 , réguliers dans le dérivé du potassium, sont déformés dans le dérivé du rubidium pour lequel nous avons des distances M-N très différentes. Les distances Rb-N varient en effet de 3,17 à 3,39 Å.

L'examen des facteurs de température isotropes montre que tous les atomes possèdent un fort coefficient d'agitation thermique. Dans le dérivé du rubidium, nous avons par exemple $B_{\text{Rb}(1)} = 3,76$, $B_{\text{Be}} = 2,52$, $B_{\text{N}(2)} = 4,77$, $B_{\text{N}(6)} = 5,56$. Nous ne pouvons plus dans cette structure admettre un schéma analogue à celui des autres amidométallates. Dans ceux-ci les groupements M-N_x forment un squelette rigide à l'intérieur duquel

les ions alcalins possèdent un certain degré de liberté (Brec *et al.*, 1973).

Cette agitation thermique de l'ensemble de la structure peut avoir deux explications: d'une part le béryllium pratique la coordinence 3 inhabituelle dans ces composés, d'autre part les études structurales ont été réalisées à 20°C, soit très près du point de décomposition thermique des amidobéryllates (50°C).

Conclusion

L'étude structurale montre que les structures sont construites à partir de groupements trigonaux $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ et d'ions alcalins isolés. La symétrie des groupements $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ est différente dans les deux dérivés. Les distances Be-N montrent le caractère covalent marqué de la liaison béryllium-azote.

L'introduction des atomes d'hydrogène dans $\text{KBe}(\text{NH}_2)_3$ conduit à des résultats satisfaisants en ce qui concerne les distances NH et les angles H-N-H. Dans un seul anion $[\text{Be}(\text{NH}_2)_3]^-$ le groupement $(\text{NH}_2)^-$ possède la symétrie C_{2v} qui est la sienne à l'état libre.

Références

- ATWOOD, J. L. & STUCKY, C. D. (1971). *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 382.
- BREC, R., MOLINIE, P., ROUXEL, J. & HERPIN, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 925-934.
- BRISSEAU, L. & ROUXEL, J. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2000-2005.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- CLARK, A. H. & HAALAND, A. (1969). *Chem. Commun.* p. 912.
- DREW, M., CHARLESWORTH, G., PALVADEAU, P. & ROUXEL, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 881-884.
- GUÉMAS-BRISSEAU, L., PALVADEAU, P., LUCAZEAU, G. & NOVAK, A. (1974). *Mol. Spectrosc.* A paraître.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JACOBS, H. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* pp. 382-397.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.