

References

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G. & KOCH, M. H. J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2311–2313.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- KOCH, M. H. J. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 379–382.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. T., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). X-RAY system – version of June 1972. Tech. Rep. TR 192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1968). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 599–601

L'Hexapyridinate du Bromure de Magnésium

PAR SABINE HALUT-DESPORTES

Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique, Université Pierre et Marie Curie, 8 rue Cuvier, 75005 Paris, France

(Reçu le 15 juillet 1976, accepté le 15 octobre 1976)

Abstract. $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, orthorhombic, $a = 11.56$ (1), $b = 15.00$ (1), $c = 17.21$ (2) Å, space group $Ccca$, $d_x = 1.45$ (1), $d_c = 1.46$ g cm⁻³, $Z = 4$. The crystal structure of the title solvate, determined by the heavy-atom method, is built from discrete octahedral ($\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) groups in which two molecules of pyridine are inserted.

Introduction. Dans le cadre d'études effectuées au laboratoire sur les composés de solvatation de sels minéraux, nous avons déterminé la structure de l'hexapyridinate du bromure de magnésium.

Le solvate a été préparé en atmosphère anhydre à la température ambiante par évaporation de solutions saturées de bromure de magnésium dans la pyridine.

Le bromure de magnésium est tout d'abord préparé sous forme de solution dans l'éther anhydre et ceci par action du brome entraîné par un courant d'azote sur du magnésium en copeaux. En versant de la pyridine dans cette solution, il se forme un précipité blanc de $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (comme nous l'avons vérifié d'après le diagramme de diffraction de poudre par les rayons X). Les solutions de bromure de magnésium sont obtenues en dissolvant ce précipité dans la pyridine.

Les cristaux se présentent sous forme de petits cubes transparents incolores. Ils sont hygroscopiques et efflorescents. Ils ont été introduits dans des capillaires en verre de Lindemann afin qu'ils se conservent le plus longtemps possible.

Les paramètres de la maille élémentaire ont été obtenus à partir des clichés de cristal tournant et de Weissenberg réalisés avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,542$ Å). La densité mesurée a été obtenue par flottai-

son dans des mélanges de tétrachlorure de carbone et de benzène.

Les intensités diffractées ont été enregistrées sur goniomètre de Weissenberg par rotation autour de **b** et mesurées au microdensitomètre intégrateur 'flying spot', en utilisant la technique des films multiples. Les intensités des taches de la strate $0kl$ ont aussi été mesurées.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les coordonnées des atomes de magnésium et de brome ont été déterminées par interprétation de la projection xOz de la fonction de Patterson. Les quatre atomes de magnésium peuvent occuper les deux positions spéciales: $4(a) 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, ou $4(b) 0, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$. Les huit atomes de brome occupent sans ambiguïté la position spéciale: $8(e) x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

L'interprétation de la projection de densité électronique sur le plan bc effectuée au photosommateur de Von Eller a permis la détermination des coordonnées des atomes des molécules de pyridine. Les 24 molécules de pyridine de la maille peuvent se répartir de deux façons: une en position générale de multiplicité 16 plus une en position spéciale de multiplicité huit ou bien trois en position spéciale de multiplicité huit.

D'après la projection électronique c'est cette dernière hypothèse qui a été retenue: les barycentres des molécules de pyridine occupent les positions spéciales suivantes: $8(f) 0, y, \frac{1}{4}$, $8(g) 0, \frac{1}{4}, z$ et $8(h) \frac{1}{4}, 0, z$.

L'examen de la projection yOz de la densité électronique ne permet pas de choisir entre les positions: $\frac{1}{3}, 0, z$ et $\frac{2}{3}, 0, z$ pour la dernière molécule.

L'axe C_2 des molécules coïncide avec un axe binaire de la maille. La mesure des distances C—C sur la pro-

Tableau 1. Coordonnées relatives ($\times 10^3$) et facteurs d'agitation thermique isotrope ou anisotrope ($\beta_{ij} \times 10^3$) des atomes

L'expression utilisée pour la correction de température est: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

| | x | y | z | β_{11} | β_{22} | β_{33} | β_{12} | β_{13} | β_{23} |
|----|-----------|-----|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Br | 239,2 (7) | 250 | 250 | 3,7 (4) | 3,5 (1) | 3,5 (3) | 0 | 0 | -1,2 (6) |
| Mg | 0 | 250 | 250 | 6 (2) | 6 (2) | 2 (1) | 0 | 0 | 0 |

| | x | y | z | B | | x | y | z | B |
|------|---------|---------|---------|-----------|------|---------|---------|---------|-----------|
| N(1) | 0 | 395 (3) | 250 | 4,10 (1) | C(5) | -83 (5) | 285 (3) | 498 (4) | 5,3 (1,6) |
| C(1) | -80 (3) | 451 (3) | 208 (3) | 2,54 (1) | C(6) | 0 | 250 | 552 (5) | 5,7 (1,7) |
| C(2) | -80 (3) | 542 (3) | 208 (2) | 2,25 (1) | N(3) | 750 | 500 | 558 (5) | 8,2 (2) |
| C(3) | 0 | 588 (4) | 250 | 2,5 (1) | C(7) | 836 (5) | 536 (4) | 428 (4) | 6,2 (1,5) |
| N(2) | 0 | 250 | 382 (3) | 4,08 (1) | C(8) | 837 (4) | 532 (3) | 510 (3) | 3,8 (1,4) |
| C(4) | -88 (6) | 290 (4) | 415 (4) | 7,3 (1,9) | C(9) | 750 | 500 | 380 (4) | 6,4 (1,6) |

jection de densité électronique a permis de calculer l'angle du plan yOz avec le plan des molécules de pyridine donc d'en déduire les coordonnées des atomes de carbone et d'azote.

Après remise à l'échelle absolue des intensités des différentes strates hkl , des corrections d'absorption ont été effectuées en assimilant le cristal à un cylindre de 0,3 mm de rayon.

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme de Busing et Levy. Ce n'est qu'au stade de l'affinement que le choix de la coordonnée x du barycentre de la troisième molécule de pyridine a pu se faire.

En fin d'affinement le facteur R portant sur 360 réflexions mesurables est de 0,128.* La valeur élevée de R est due en partie au fait que les cristaux sont très instables et que plusieurs cristaux ont été nécessaires pour effectuer les enregistrements.

Le Tableau 1 donne les coordonnées des atomes et les paramètres d'agitation thermique anisotrope pour le brome et la magnésium et isotrope pour les atomes légers. Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

Discussion. Il existe des octaèdres discrets $MgBr_2 \cdot 4C_5H_5N$ et deux molécules de pyridine en insertion (Fig. 1).

L'atome de magnésium est hexacoordiné. Il se trouve au centre d'un octaèdre légèrement déformé, les sommets sont constitués par quatre atomes d'azote (appartenant à des molécules de pyridine liées deux par deux par symétrie) situés ainsi que le magnésium dans le plan yOz et par deux atomes de brome qui sont en position *trans*. Les distances du magnésium aux sommets de

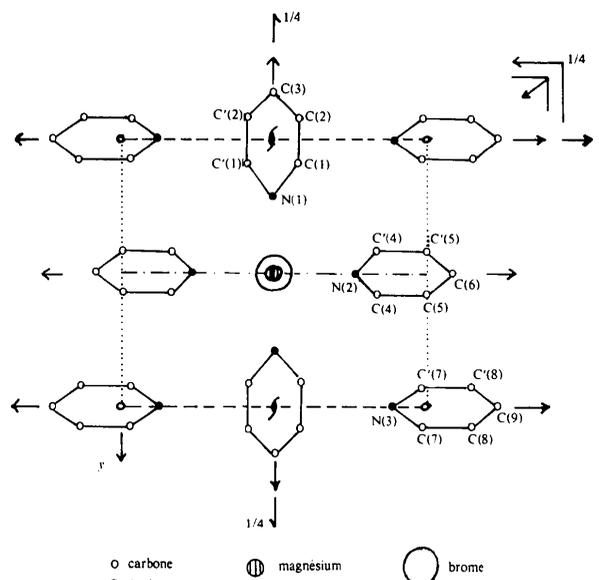


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (100).

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et angles de valence ($^\circ$) dans les molécules de pyridine

| | | | |
|-----------|-----------|-----------------|---------|
| N(1)-C(1) | 1,45 (9) | C'(1)-N(1)-C(1) | 109 (6) |
| C(1)-C(2) | 1,36 (9) | N(1)-C(1)-C(2) | 126 (6) |
| C(2)-C(3) | 1,39 (9) | C(1)-C(2)-C(3) | 119 (6) |
| | | C(2)-C(3)-C'(2) | 119 (6) |
| N(2)-C(4) | 1,31 (9) | C'(4)-N(2)-C(4) | 129 (6) |
| C(4)-C(5) | 1,43 (9) | N(2)-C(4)-C(5) | 112 (6) |
| C(5)-C(6) | 1,43 (9) | C(4)-C(5)-C(6) | 133 (6) |
| | | C(5)-C(6)-C'(5) | 100 (6) |
| N(3)-C(7) | 1,39 (10) | C'(7)-N(3)-C(7) | 107 (7) |
| C(7)-C(8) | 1,40 (10) | N(3)-C(7)-C(8) | 126 (7) |
| C(8)-C(9) | 1,40 (10) | C(7)-C(8)-C(9) | 125 (7) |
| | | C(8)-C(9)-C'(8) | 107 (7) |

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32231: 9 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.

l'octaèdre sont les suivantes: Mg—Br 2,767 (8), Mg—N(1) 2,17 (5), Mg—N(2) 2,28 (8) Å.

Les longueurs des liaisons et les angles de valence ainsi que leurs écart-types pour les molécules de pyridine sont reportés dans le Tableau 2.

Les molécules de pyridine sont planes, en effet les distances des atomes au plan moyen (écart moyen 0,01, 0,02 et 0,02 Å) sont de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Les écarts ne sont donc pas imputables à une déformation du cycle dans le solvate.

Les molécules de pyridine 1 et 2 liées au magnésium font respectivement des angles de 60 et 53° avec le plan yOz .

On remarque que les atomes de la molécule de pyridine en insertion ont des coefficients d'agitation thermique élevés.

La structure de l'hexapyridinate du bromure de magnésium est formée d'octaèdres discrets autour du magnésium comme dans le cas des composés $MgBr_2 \cdot 4C_4H_8O$ (Perucaud & Le Bihan, 1968) ou $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ (Andress & Gundermann, 1934) constitués respectivement par quatre atomes d'oxygène et deux atomes de brome ou par six atomes d'oxygène.

Dans $MgBr_2 \cdot 4C_4H_8O$ la distance Mg—Br est de 2,62 Å, dans le composé $MgBr_2 \cdot 2(CH_3CH_2)_2O$ (Schibilla & Le Bihan, 1967) les distances Mg—Br sont de 2,74 et 3,32 Å. La distance Mg—Br dans $MgBr_2 \cdot 6C_5H_5N$ est donc du même ordre de grandeur.

On constate que dans l'hexapyridinate du bromure de magnésium le brome est inclus dans la sphère de coordination de magnésium contrairement à ce qui se passe dans l'hexahydrate $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ où le magnésium est entouré de six oxygènes. Ceci peut s'expliquer grâce au concept des acides dur et mou: le cation Mg^{2+} , acide dur, a tendance à préférer les bases dures selon la règle de Pearson (1968), donc dans $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ il s'entoure de six oxygènes, l'atome O de l'eau étant une base dure. Par contre l'atome d'azote de la pyridine et l'ion Br^- sont des bases limites. L'environnement du magnésium dans notre composé permet de conclure que Br^- est une base plus dure que l'atome d'azote de la pyridine.

Les distances Mg—N (2,17 et 2,28 Å) sont voisines de celles trouvées dans le picolate de magnésium hydraté (Deloume, Loiseleur & Thomas, 1973), composé dans lequel le magnésium est au centre d'un octaèdre formé de deux atomes d'azote à des distances Mg—N égales à 2,19 et 2,25 Å et de quatre atomes d'oxygène.

Les valeurs des distances interatomiques moyennes dans les molécules de pyridine liées au magnésium sont très voisines de celles trouvées pour la pyridine à l'état gazeux et pour d'autres solvates formés avec la pyridine (Tableau 3). Pour pouvoir étudier une déformation possible du cycle il faudrait étudier la structure à basse température.

Tableau 3. Tableau comparatif des moyennes des distances et angles dans la molécule de pyridine, établies en supposant réalisée la symétrie 2mm

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|--------|--------|---------|--------|--------|---------|---------|
| N—C | 1,36 Å | 1,340 Å | 1,30 Å | 1,38 Å | 1,355 Å | 1,305 Å |
| C—C | 1,39 | 1,395 | 1,44 | 1,39 | 1,375 | 1,42 |
| C—C' | 1,40 | 1,394 | 1,32 | 1,41 | 1,40 | 1,375 |
| C—N—C | 118,0° | 116,8° | 117,0° | 119° | | |
| N—C—C | 123,2 | 123,9 | 123,4 | 119 | | |
| C—C—C' | 117,4 | 118,5 | 116,5 | 126 | | |
| C—C'—C | 120,3 | 118,3 | 122,9 | 110 | | |

Références: (1) $LiCl \cdot C_5H_5N$ (Durant, Verbist & Van Meerssche, 1966). (2) C_5H_5N (gazeux) (Back, Hansen Nygaard & Rastrup Andersen, 1958). (3) $LiCl \cdot 2C_5H_5N \cdot H_2O$ (Durant, Piret & Van Meerssche, 1967). (4) $MgBr_2 \cdot 6C_5H_5N$ (ce travail). (5) $CuCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ (Dunitz, 1957). (6) $CoCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ (Dunitz, 1957).

Références

- ANDRESS, K. R. & GUNDERMANN, J. (1934). *Z. Kristallogr.* **87**, 345.
- BACK, B., HANSEN NYGAARD, L. & RASTRUP ANDERSEN, J. (1958). *J. Mol. Spectrosc.* **2**, 361–368.
- DELOUME, J. P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1973). *Acta Cryst.* **B22**, 668–673.
- DUNITZ, J. D. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 307–313.
- DURANT, F., PIRET, P. & VAN MEERSSCHE, M. (1967). *Acta Cryst.* **B22**, 52–57.
- DURANT, F., VERBIST, J. & VAN MEERSSCHE, M. (1966). *Bull. Soc. Chim. Belge*, **75**, 806–823.
- PEARSON, R. G. (1968). *J. Chem. Educ.* **45**, 581–587, 643–648.
- PERUCAUD, M. C. & LE BIHAN, M. T. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1502–1505.
- SCHIBILLA, H. & LE BIHAN, M. T. (1967). *Acta Cryst.* **B23**, 332–333.