

Structures Comparées des Solvates de Formule $MBr_2 \cdot 6CH_3OH$

PAR SABINE HALUT-DESORTES ET MICHÈLE PHILOCHE-LEVISALLES

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

(Reçu le 22 juillet 1977, accepté le 20 septembre 1977)

The crystal structures of $MBr_2 \cdot 6CH_3OH$ solvates with $M = Mg$ or Ca have been determined by the heavy-atom method. The lattices are trigonal with unit-cell dimensions: $CaBr_2 \cdot 6CH_3OH$: $a = b = 8.35$, $c = 7.09$ Å, space group $P\bar{3}$, $Z = 1$; and $MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$: $a = b = 7.95$, $c = 22.31$ Å, space group $R\bar{3}$, $Z = 3$. The structures are built up from discrete octahedral $[M(CH_3OH)_6]^{2+}$ groups, and the Br^- anions are excluded from the coordination sphere of the metal.

L'étude structurale des composés de formule $MBr_2 \cdot 6CH_3OH$ avec $M = Mg$ et Ca se situe logiquement dans la suite de nos travaux sur les solvates d'halogénures d'alcalino-terreux avec le méthanol (Halut-Desortes & Philoche-Levisalles, 1976).

Nous avons déjà classé les composés de formule $MX_2 \cdot 6CH_3OH$, avec $M = Mg^{II}$ ou Ca^{II} et $X = Cl, Br$ ou I , en deux types suivant le nombre de groupements formulaires par maille: d'une part les solvates de MgI_2 , $CaBr_2$ et CaI_2 isomorphes avec des paramètres identiques et un seul groupement formulaire par maille, d'autre part les solvates de $MgBr_2$ et $MgCl_2$ avec trois groupements formulaires par maille, également isomorphes. La détermination structurale complète de deux composés caractéristiques de chaque groupe $CaBr_2 \cdot 6CH_3OH$ et $MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$ est l'objet de notre étude.

Les composés se préparent à température ambiante, par évaporation lente, à l'abri de l'humidité, de solutions presque saturées des bromures anhydres dans le méthanol. On obtient des cristaux incolores, efflorescents et hygroscopiques en forme d'aiguilles pour le solvate du bromure de calcium et en forme de plaquettes hexagonales pour le solvate du bromure de magnésium.

La formule chimique des composés, déterminée par dosage gravimétrique du brome en précipitant le bromure d'argent et dosage volumétrique du métal par l'EDTA, est $MBr_2 \cdot nCH_3OH$ avec $n = 6 \pm 0,20$ pour $M = Mg^{II}$ et $n = 6 \pm 0,15$ pour $M = Ca^{II}$.

L'étude sur monocristaux a été faite avec un échantillon enrobé d'huile de Nujol, coincé dans un tube capillaire en verre de Lindemann, scellé ensuite aux extrémités.

Les enregistrements de diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de précession, ont permis de déterminer les paramètres des mailles trigonales (Tableau 1).

Structure cristalline du composé $CaBr_2 \cdot 6CH_3OH$

953 réflexions non nulles indépendantes ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Philips avec la radiation $K\alpha$ du molybdène.

L'échantillon utilisé pour les enregistrements est une aiguille que l'on peut assimiler à un parallélépipède de dimensions $1,1 \times 0,35 \times 0,20$ mm; l'axe d'allongement correspond à l'axe ternaire.

Tableau 1. Données cristallographiques

	$CaBr_2 \cdot 6CH_3OH$	$MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$	$MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$
Groupe spatial	$P\bar{3}$ ou $P\bar{3}$	$R\bar{3}$ ou $R\bar{3}$	$R\bar{3}$ ou $R\bar{3}$
Paramètres (Å)	$a = b = 8,35 \pm 0,01$ $c = 7,09 \pm 0,01$	$(\bar{h} + k + l = 3n)$ $a = b = 7,95 \pm 0,01$ $c = 22,31 \pm 0,03$	$(\bar{h} + k + l = 3n)$ $a = b = 7,76 \pm 0,01$ $c = 22,40 \pm 0,03$
Volume (Å ³)	428 ± 3	1221 ± 8	1168 ± 8
Densité théorique (g cm ⁻³)	1,54	1,53	1,225
Densité expérimentale (g cm ⁻³)	1,50 ± 0,02	1,51 ± 0,02	1,215 ± 0,01
Z	1	3	3

Nous avons effectué les corrections de Lorentz-polarisation ainsi que des corrections d'absorption: la valeur du coefficient d'absorption linéaire est de 57 cm^{-1} , et les valeurs limites du facteur de transmission sont de 0,17 et 0,37. Les atomes lourds se trouvant forcément en position spéciale, nous n'avons pas effectué les tests de centrosymétrie, les affinements ultérieurs ont confirmé le groupe $P\bar{3}$.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd: l'interprétation de la fonction de Patterson permet de localiser les atomes de calcium et de brome dans les positions spéciales suivantes: Ca (0,0,0); Br ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$) et ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z}$), avec $z = 0,234$.

Une série différence a ensuite fait apparaître les atomes d'oxygène et de carbone en position générale. Les atomes d'oxygène forment un octaèdre autour de l'atome métallique central.

Un affinement effectué à ce stade sur le facteur d'échelle, les coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes, a conduit à une valeur du facteur R égale à 0,23.

Nous avons alors repris la fonction de Patterson dans laquelle subsistent des pics non interprétés, en particulier un pic de coordonnées ($\frac{2}{3}, \frac{1}{3}; 0,234$) d'intensité moitié de celle correspondant au vecteur calcium-brome ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}; 0,234$). Cette anomalie nous a conduit à faire l'hypothèse d'un micromaillage, phénomène fréquent pour le système trigonal et en particulier pour le groupe $P\bar{3}$ (Constant, Daran & Jeannin, 1970).

Pour une même disposition des octaèdres d'oxygène par rapport aux atomes de brome, la maille peut présenter deux orientations différentes (Fig. 1) et le cristal est alors constitué de microdomaines orientés dans un sens ou dans l'autre.

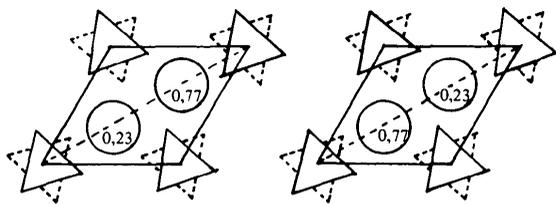


Fig. 1. Orientation des mailles dans le micromaillage de $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$.

Pour un tel cristal, maclé suivant le plan (001), l'intensité de la réflexion hkl correspondant à la première orientation se superpose à l'intensité $hk\bar{l}$ de la deuxième orientation, l'intensité totale peut alors se mettre sous la forme: $I(hkl) = K \times A [I_1(hkl) + I_1(hk\bar{l})]$, où K représente le facteur d'échelle et A la proportion de la première orientation par rapport à la deuxième. Si A était voisin de 1, la symétrie du cristal paraîtrait hexagonale, mais d'après la fonction de Patterson nous pouvons prévoir ici que A sera de l'ordre de 2.

Un affinement a testé la validité de cette hypothèse, qui a permis d'abaisser le facteur R à la valeur 0,13, A se fixant à 2,00.

Un affinement effectué en supposant l'agitation thermique anisotrope a conduit à un facteur R de 0,10.* Cette valeur relativement élevée s'explique par la grande instabilité du composé qui entraîne une qualité extrêmement médiocre des monocristaux.

Les affinements ont été conduits en ne conservant que 735 réflexions pour lesquelles $I \geq 2\sigma(I)$, le facteur de pondération étant $w = 1/\sigma^2(F)$.

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33043: 11 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.

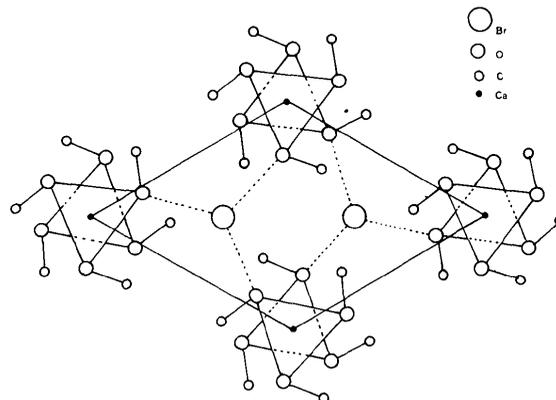


Fig. 2. Projection de la structure de $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ sur le plan (001).

Tableau 2. Coordonnées atomiques réduites

$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$				$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$			
	x	y	z		x	y	z
Ca	0	0	0	Mg	0	0	0
Br	0,333	0,667	0,2341 (3)	Br	0	0	0,2710 (1)
O	0,2211 (8)	0,2384 (8)	0,181 (1)	O	-0,004 (1)	0,216 (1)	0,0514 (5)
C	0,362 (1)	0,229 (2)	0,283 (2)	C	0,121 (1)	0,328 (3)	0,099 (1)

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°)

$CaBr_2 \cdot 6CH_3OH$		$MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$	
Ca—O	2,31 (1)	Mg—O	2,07 (1)
O—O	3,33 (2)	O—O	2,87 (2)
O—O	3,20 (2)	O—O	2,99 (2)
O—Ca—O	92,2 (3)	O—Mg—O	92,4 (2)
O—C	1,41 (3)	O—C	1,43 (2)
Br—O	3,23 (1)	Br—O	3,19 (1)
Ca—Br	5,098 (2)	Mg—Br	6,050 (3)

Description de la structure

Chaque atome de calcium est entouré par un octaèdre semi-régulier d'atomes d'oxygène, les atomes de brome sont rejetés hors de la sphère de coordination du calcium (Fig. 2).

Le Tableau 2 donne les coordonnées atomiques réduites. Le Tableau 3 donne les distances et les angles entre les atomes.

Structures cristallines des composés $MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$ et $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$

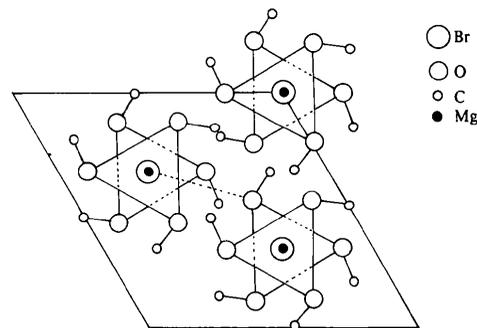
Pour le bromure de magnésium solvaté, les intensités correspondant à huit strates du réseau réciproque telles que $0 \leq h \leq 7$ ont été enregistrées avec une chambre de Weissenberg. Pour chaque strate les intensités ont été mesurées suivant la technique des films multiples à l'aide d'un microdensitomètre intégrateur 'flying spot' puis corrigées du facteur de Lorentz et de polarisation. Etant donné la valeur du coefficient absorption linéaire $\mu = 73 \text{ cm}^{-1}$, des corrections d'absorption ont été effectuées selon la méthode de Bond en assimilant le cristal à un cylindre de 0,2 mm de rayon. Les corrections sont approchées mais elles nous ont permis d'améliorer les valeurs des facteurs de structure observés.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. *International Tables for X-ray Crystallography* (1952) donne les deux positions spéciales que peuvent occuper les trois atomes de magnésium: 3(a) 0,0,0 ou 3(b) $0,0,\frac{1}{2}$; pour l'atome de brome une seule position est possible: 6(c) $0,0,z;0,0,\bar{z}$, qui donne les six atomes de brome de la maille. Le groupe $R3$ ne peut convenir car il n'y a pas de position spéciale de multiplicité 6.

La cote z du brome a été déterminée par l'interprétation de la projection de la fonction de Patterson perpendiculairement à l'axe a calculée à l'aide du photosommateur de Von Eller.

Nous avons localisé les atomes de carbone et d'oxygène par des calculs de section de densité électronique tridimensionnelle effectués sur IBM 1130.

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés suivant le programme de W. R. Busing et H. A. Levy. En supposant en premier lieu l'agitation

Fig. 3. Projection de la structure de $MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$ sur le plan (001).

thermique isotrope pour tous les atomes, l'affinement correspondant à 350 réflexions mesurables et indépendantes a donné une valeur égale à 0,16 pour le facteur R . Nous avons ensuite procédé à un affinement en introduisant des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de magnésium et de brome. Le facteur R final est de 0,10.* Cette valeur relativement élevée est due au fait que les cristaux sont très instables et que plusieurs monocristaux ont été nécessaires pour effectuer les enregistrements.

Le Tableau 2 donne les valeurs des coordonnées atomiques réduites. Les écarts types sont entre parenthèses.

Description de la structure

Chaque magnésium est coordiné à six atomes d'oxygène des molécules de méthanol, formant un octaèdre presque régulier avec la valeur de 2,07 Å comme distance Mg—O (Tableau 3) (Fig. 3).

La distance Mg—O est tout à fait comparable aux valeurs rencontrées dans la littérature pour $Mg(OH_2)^{2+}$ dont la moyenne est de 2,06 Å (Baur, 1964; Braibanti, Tiripicchio, Lanfredi & Bigoli, 1969). L'octaèdre est très sensiblement régulier car toutes les molécules de méthanol jouent le même rôle.

La distance Mg—Br est de 6,05 Å, le brome n'est donc plus dans la sphère de coordination du magnésium (Halut-Desportes, 1977).

Nous avons déjà signalé l'isomorphisme de $MgCl_2 \cdot 6CH_3OH$ et $MgBr_2 \cdot 6CH_3OH$ en comparant les groupes spatiaux, les valeurs des paramètres (Tableau 1) ainsi que les spectres de poudre (Halut-Desportes & Philoche-Levisalles, 1976). Pour préciser la structure du chlorure de magnésium solvaté nous avons fait les mesures d'intensité des taches de la strate $0kl$ enregistrée avec une chambre de Weissenberg et la radiation $K\alpha$ du cuivre; nous avons ensuite calculé la projection de Patterson effectuée perpendiculairement à

* Voir note sur p. 433.

l'axe a à l'aide du photosommateur de Von Eller. Cette projection est semblable à celle du solvate $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, c'est à dire que les atomes lourds occupent les mêmes positions dans les deux structures. Ces deux solvates sont donc isostructuraux et le magnésium est entouré par les six atomes d'oxygène, le chlore et le brome étant tous les deux hors de la sphère de coordination du magnésium.

Comparaison

Les deux types de composés $\text{MX}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$, avec $M = \text{Mg}$ ou Ca et $X = \text{Cl}$, Br ou I , ont en commun un même arrangement des atomes dans le motif octaédrique ainsi que la même cohésion entre ces octaèdres. Cette cohésion tridimensionnelle est assurée par des liaisons hydrogène entre l'halogène et les atomes d'oxygène du méthanol et par des liaisons électrostatiques entre l'octaèdre $[\text{M}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$ et l'anion X^- .

En effet les distances $\text{Br}-\text{O}$ (3,23 et 3,19 Å; Tableau 2) plus courtes que la somme des rayons de van der Waals ($r_{\text{OH}} + r_{\text{Br}^-} = 3,35$ Å) permettent de conclure à l'existence de liaison hydrogène entre un atome de brome et les groupements hydroxyles de trois octaèdres voisins.

Les distances $\text{C}-\text{O}$ (Tableau 2) ne présentent pas de modification sensible par rapport à la distance $\text{C}-\text{O}$ dans le méthanol cristallisé à -160°C (1,42 Å) (Tauer & Lipscomb, 1952) ou en phase gazeuse (1,43 Å) (Sutton, 1958) ou encore dans la molécule de méthanol liée dans des solvates: $\text{NaI} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$ (1,37 Å) (Piret & Mesureur, 1965); $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (1,52 Å) (Brusset & Madaule-Aubry, 1966); $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (1,34 et 1,48 Å) (Bkouche-Waksman, 1968); $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (1,41 et 1,44 Å) (Brusset, Gillier-Pandraud & Philoche-Levisalles, 1970); $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (1,42 Å) (Gillier-Pandraud & Philoche-Levisalles, 1971); et $\text{CaBr}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (1,46 et 1,41 Å) (Philoche-Levisalles & L'Haridon, 1978).

Il est intéressant de noter que, contrairement à ce que l'on aurait pu prévoir d'après la taille des cations, la distance $\text{Mg}-\text{Br}$ est plus longue que la distance $\text{Ca}-\text{Br}$, ce qui entraîne une cohésion moins grande pour le solvate du bromure de magnésium que pour le solvate du bromure de calcium.

Les deux types de composés se différencient par leurs groupes spatiaux $P\bar{3}$ et $R\bar{3}$ qui impliquent un arrangement des motifs d'octaèdres soit aux noeuds d'un réseau hexagonal simple, soit aux noeuds d'un réseau pseudocubique à faces centrées.

La structure de $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ peut se décrire à partir de la structure type fluorine déformée; les cations sont remplacés par les octaèdres d'oxygène autour du magnésium, les anions occupent les interstices tétraédriques. Les tétraèdres sont étirés le long de c , c'est pourquoi il n'y a que trois liaisons hydrogène entre le brome et les groupements hydroxyles.

Contrairement aux solvates du chlorure et du bromure de magnésium, l'iode de magnésium solvate $\text{MgI}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ cristallise dans le groupe $P\bar{3}$ (Halut-Desportes & Philoche-Levisalles, 1976) et est isomorphe de $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$.

Références

- BAUR, W. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1361–1369.
 BKOUCHE-WAKSMAN, E. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3510–3519.
 BRAIBANTI, A., TIRIPICCHIO, A., LANFREDI, A. M. M. & BIGOLI, F. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 354–361.
 BRUSSET, H., GILLIER-PANDRAUD, H. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1970). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **271**, 579–580.
 BRUSSET, H. & MADAULE-AUBRY, F. (1966). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3121–3127.
 CONSTANT, G., DARAN, J. C. & JEANNIN, Y. (1970). *J. Solid State Chem.* **2**, 421.
 GILLIER-PANDRAUD, H. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **173**, 949–951.
 HALUT-DESPORTES, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 599–601.
 HALUT-DESPORTES, S. & PHILOCHE-LEVISALLES, M. (1976). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **283**, 393–395.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
 PHILOCHE-LEVISALLES, M. & L'HARIDON, P. (1978). *Acta Cryst.* A paraître.
 PIRET, P. & MESUREUR, C. (1965). *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* pp. 287–292.
 SUTTON, L. E. (1958). *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Spec. Publ. No. 11. London: The Chemical Society.
 TAUER, K. J. & LIPSCOMB, W. N. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 606.