

Structure du Chlorure de Magnésium–Pyridine (1/4)

PAR SABINE HALUT-DESORTES ET CLAUDETTE BOIS

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

(Reçu le 16 juin 1978, accepté le 8 mai 1979)

Abstract. $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.182$ (6), $b = 13.49$ (1), $c = 14.39$ (1) Å, $\alpha = 106.74$ (6), $\beta = 141.01$ (6), $\gamma = 79.19$ (6)°, $Z = 2$, $d_x = 1.28$, $d_m = 1.27$ Mg m⁻³. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by least-squares procedures to an R of 0.10 for 1843 reflexions. The structure consists of discrete $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2]$ octahedra.

Introduction. Cette étude fait partie d'un travail sur les composés d'addition des halogénures alcalino-terreux avec la pyridine (Philoche-Levisalles & Halut-Desportes, 1977).

Après avoir déterminé la structure de $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Halut-Desportes, 1977) nous nous sommes intéressés aux solvates du chlorure de magnésium avec la pyridine.

Le composé $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ est préparé par évaporation d'une solution de chlorure de magnésium anhydre dans la pyridine: la solubilité du chlorure de magnésium est très faible: 0,92 g de MgCl_2 dans 100 g de solution. Le chlorure de magnésium hydraté $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qualité Normapur pour analyse de chez Prolabo est déshydraté par simple chauffage, tout d'abord dans une étuve maintenue à 393 K, puis dans un four sous un courant d'azote pendant deux heures à 393 K et sous un courant d'acide chlorhydrique sec à 473 K pendant cinq heures (Multani, 1964). L'absence d'eau a été vérifiée par le dosage de Karl–Fischer.

$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ cristallise sous forme de petits parallélépipèdes droits à base hexagonale ou rectangle, transparents et incolores, hygroscopiques, déliquescents et perdant facilement la pyridine de solvation dans une atmosphère desséchée. L'étude sur monocristaux a été faite avec un échantillon enrobé d'huile de Nujol et coincé dans un capillaire en verre de Lindemann scellé aux deux extrémités.

La formule a été déterminée par dosage gravimétrique du chlorure en précipitant le chlorure d'argent et dosage volumétrique du magnésium à l'aide de l'EDTA.

Les données cristallographiques ont d'abord été déterminées par l'étude des clichés de cristal tournant, de Weissenberg et de précession; elles ont été confirmées par les mesures des paramètres de maille au diffractomètre automatique.

Les intensités ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Philips, jusqu'à un angle θ de 25° (radiation $K\alpha$ du molybdène, monochromateur en graphite). Trois réflexions standard ont été testées régulièrement pour vérifier que le cristal ne se décomposait pas. L'échantillon utilisé avait les dimensions suivantes: $1 \times 0,52 \times 0,24$ mm. La valeur du coefficient d'absorption linéaire étant de $0,345$ mm⁻¹, des corrections d'absorption n'ont pas été jugées nécessaires (le coefficient de transmission varie entre 1,06 et 1,27).

La détermination des fonds continus a été réalisée à partir d'une courbe d'étalonnage $F_c = f(\theta)$. Les corrections de Lorentz–polarisation ont été effectuées et seules 2070 réflexions non nulles, indépendantes et supérieures à deux fois l'écart-type, ont été conservées.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd; l'interprétation de la fonction de Patterson a été conduite en supposant le groupe centrosymétrique ce qui a été ultérieurement vérifié. Nous avons pu localiser deux atomes de chlore en position générale.

Deux séries différence successives ont fait apparaître les atomes d'azote et de carbone des molécules de pyridine. La valeur de l'indice résiduel à ce stade est de 0,17.

Après élimination de 227 réflexions faibles trop entachées d'erreurs du fait de la méthode de mesure du fond continu, l'affinement de tous les paramètres atomiques en supposant l'agitation thermique anisotrope pour les atomes lourds (magnésium et chlore) et isotrope pour les atomes légers a conduit à un indice résiduel de 0,10.* Les affinements ont été conduits avec comme facteur de pondération $w = 1/\sigma^2(F)$.

Les coordonnées atomiques et leur écarts types sont donnés dans le Tableau 1 ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope.

Discussion. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan bc .

* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34405: 19 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.

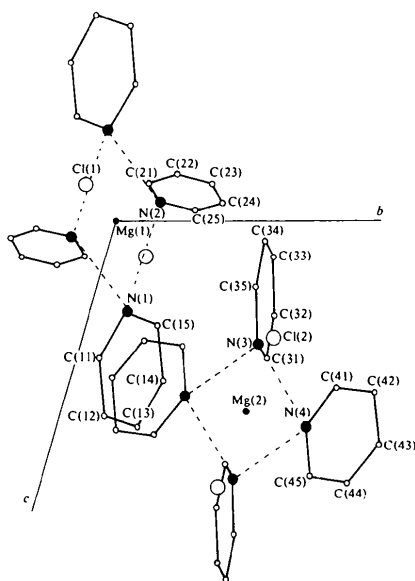
Fig. 1. Projection de la structure sur le plan *bc*.

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°)

Code de symétrie: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $1 - x, 1 - y, -z$.

Mg(1)—Cl(1)	2,463 (5)	Cl(1)Mg(1)N(1)	89,0 (4)
Mg(1)—N(1)	2,28 (1)	Cl(1)Mg(1)N(2)	90,2 (4)
Mg(1)—N(2)	2,26 (1)	Cl(1)Mg(1)N(1 ⁱ)	91,0 (4)
N(1)—N(2)	3,24 (2)	Cl(1)Mg(1)N(2 ⁱ)	89,8 (4)
N(1 ⁱ)—N(2)	3,18 (2)	N(1)Mg(1)N(2)	91,1 (6)
Cl(1)—N(1)	3,33 (2)	N(1)N(2)N(1 ⁱ)	90,6 (6)
Cl(1)—N(2)	3,35 (2)		
Cl(1)—N(1 ⁱ)	3,39 (2)		
Cl(1)—N(2 ⁱ)	3,34 (2)		
Mg(2)—Cl(2)	2,483 (5)	Cl(2)Mg(2)N(3)	90,1 (4)
Mg(2)—N(3)	2,26 (1)	Cl(2)Mg(2)N(4)	89,5 (4)
Mg(2)—N(4)	2,27 (1)	Cl(2)Mg(2)N(3 ⁱⁱ)	89,9 (4)
N(3)—N(4)	3,10 (2)	Cl(2)Mg(2)N(4 ⁱⁱ)	90,5 (4)
N(3 ⁱⁱ)—N(4)	3,30 (2)	N(3)Mg(2)N(4)	86,5 (6)
Cl(2)—N(3)	3,36 (2)	N(3)N(4)N(3 ⁱⁱ)	89,8 (6)
Cl(2)—N(3 ⁱ)	3,35 (2)		
Cl(2)—N(3 ⁱⁱ)	3,36 (2)		
Cl(2)—N(4 ⁱⁱ)	3,38 (2)		

Tableau 1. Paramètres atomiques, écarts types et *B* isotrope (équivalent pour Mg et Cl)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Mg(1)	0	0	0	3,2 (1)
Mg(2)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	3,3 (1)
Cl(1)	-0,3239 (3)	0,1080 (2)	-0,0933 (2)	4,14 (7)
Cl(2)	-0,4250 (2)	0,5155 (2)	0,3056 (2)	3,75 (7)
N(1)	0,2332 (7)	0,1012 (7)	0,2390 (6)	4,6 (2)
N(2)	0,0945 (7)	0,1036 (7)	-0,0477 (6)	4,5 (2)
N(3)	-0,0342 (7)	0,4772 (7)	0,3215 (6)	4,2 (2)
N(4)	0,0451 (7)	0,6724 (7)	0,5381 (6)	4,4 (2)
C(11)	0,429 (2)	0,062 (2)	0,356 (2)	9,1 (4)
C(12)	0,579 (2)	0,122 (2)	0,511 (2)	10,9 (5)
C(13)	0,528 (2)	0,219 (2)	0,538 (1)	9,0 (4)
C(14)	0,311 (1)	0,253 (1)	0,415 (1)	7,6 (4)
C(15)	0,176 (1)	0,191 (1)	0,271 (1)	6,0 (3)
C(21)	0,180 (1)	0,060 (1)	-0,096 (1)	5,4 (3)
C(22)	0,248 (2)	0,126 (1)	-0,122 (1)	6,3 (3)
C(23)	0,229 (2)	0,229 (1)	-0,095 (1)	6,9 (3)
C(24)	0,142 (2)	0,272 (1)	-0,048 (1)	7,0 (3)
C(25)	0,070 (1)	0,205 (1)	-0,028 (1)	5,6 (3)
C(31)	0,133 (1)	0,513 (1)	0,356 (1)	5,1 (2)
C(32)	0,118 (1)	0,500 (1)	0,248 (1)	6,7 (3)
C(33)	-0,086 (1)	0,452 (1)	0,096 (1)	6,3 (3)
C(34)	-0,260 (1)	0,416 (1)	0,058 (1)	6,6 (3)
C(35)	-0,228 (1)	0,428 (1)	0,175 (1)	5,9 (3)
C(41)	-0,128 (1)	0,724 (1)	0,434 (1)	4,9 (2)
C(42)	-0,117 (1)	0,831 (1)	0,447 (1)	6,9 (3)
C(43)	0,092 (2)	0,887 (2)	0,582 (2)	8,9 (4)
C(44)	0,286 (2)	0,832 (2)	0,690 (2)	10,0 (5)
C(45)	0,256 (2)	0,724 (1)	0,667 (2)	7,1 (3)

L'atome de magnésium est hexacoordiné. Il se trouve au centre d'un octaèdre déformé, les sommets étant constitués d'une part par quatre atomes d'azote et

d'autre part par deux atomes de chlore en position *trans* par rapport aux atomes d'azote. Dans la structure, il y a deux octaèdres indépendants.

Les distances interatomiques et les angles de valence entre l'ion Mg^{2+} et ses voisins immédiats dans les deux octaèdres sont consignés dans le Tableau 2.

Compte tenu des écarts types les quatre liaisons Mg—N sont équivalentes, la valeur moyenne 2,27 Å est légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals du magnésium et de l'azote (2,15 Å). Elle est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans le solvate $MgBr_2 \cdot 6C_5H_5N$ (Halut-Desportes, 1977): 2,17 (5) et 2,28 (8) Å ou dans le picolate de magnésium (Deloume, Loiseleur & Thomas, 1973): 2,19 et 2,25 Å.

Les vecteurs Mg—N sont approximativement dans le prolongement des plans des molécules de pyridine (leur inclinaison par rapport à ces plans est respectivement de 6,1, 1,6, 1,2 et 0,2°) ce qui suggère l'existence d'interactions ion-dipôle dans la formation des liaisons Mg—N; le moment dipolaire de la molécule de pyridine est 2,20 D ($7,35 \times 10^{-30}$ C m).

La distance Mg—Cl (moyenne 2,47 Å) n'est pas significativement différente de la somme des rayons ioniques du chlore (1,81 Å) et du magnésium (0,65 Å).

Les molécules de pyridine sont planes; les équations des plans moyens (définies dans un système orthonormé XYZ obtenu à partir des axes cristallographiques de la façon suivante: OZ est confondu avec *c* et OY est perpendiculaire à *c* dans le plan *ac*) et les écarts des positions atomiques au plan de référence moyen sont donnés dans le Tableau 3. Les distances et les angles entre atomes dans les cycles pyridiniques se trouvent aussi dans ce tableau.

Tableau 3. Distances (Å) et angles (°) dans les molécules de pyridine

	Molécule 1	Molécule 2	Molécule 3	Molécule 4
N—C(1)	1,34 (3)	1,37 (3)	1,34 (3)	1,32 (3)
C(1)—C(2)	1,45 (5)	1,45 (3)	1,40 (3)	1,40 (3)
C(2)—C(3)	1,36 (5)	1,34 (3)	1,41 (3)	1,39 (4)
C(3)—C(4)	1,40 (4)	1,37 (4)	1,37 (3)	1,41 (5)
C(4)—C(5)	1,39 (4)	1,43 (3)	1,42 (3)	1,42 (4)
C(5)—N	1,33 (3)	1,33 (3)	1,36 (3)	1,36 (3)
C(5)—N—C(1)	117 (2)	121 (2)	118 (2)	118 (2)
N—C(1)—C(2)	120 (3)	119 (2)	123 (2)	125 (2)
C(1)—C(2)—C(3)	121 (4)	119 (3)	119 (3)	118 (3)
C(2)—C(3)—C(4)	118 (3)	122 (3)	119 (3)	118 (3)
C(3)—C(4)—C(5)	117 (3)	118 (3)	119 (3)	119 (3)
C(4)—C(5)—N	126 (3)	121 (2)	122 (3)	121 (3)
Equation du plan	$X + 1,34Y - 2,83Z = 0,05$	$X + 0,23Y + 0,66Z = -0,18$	$X - 2,83Y + 0,19Z = -18,63$	$X - 2,02Y - 6,25Z = -45,23$
Distances au plan moyen				
N	0,04 (2)	0,01 (2)	0,00 (2)	-0,02 (2)
C(1)	-0,01 (3)	0,00 (2)	0,02 (2)	0,01 (2)
C(2)	-0,03 (3)	0,01 (2)	0,02 (2)	0,02 (2)
C(3)	0,06 (3)	0,01 (2)	0,00 (2)	0,04 (3)
C(4)	-0,03 (3)	0,00 (2)	0,01 (2)	0,04 (3)
C(5)	-0,03 (2)	0,01 (2)	0,02 (2)	0,00 (2)

Les octaèdres qui constituent l'environnement du magnésium ne sont liés entre eux que par de faibles interactions du type van der Waals; en effet les distances les plus courtes entre les atomes des molécules de pyridine sont de 3,66 Å.

Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur CII Iris 80 de l'Université Pierre et Marie Curie.

Références

- DELOUME, J. P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 668–673.
 HALUT-DESSPORTES, S. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 599–601.
 MULTANI, R. K. (1964). *Curr. Sci.* **33**(14), 430–432.
 PHILOCHE-LEVISALLES, M. & HALUT-DESSPORTES, S. (1977). *C. R. Acad. Sci.* **284**, 183–185.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 2207–2210

Isothiocyano[tris(2-diméthylaminoéthyl)amine]palladium(II) Thiocyanate

BY GEORGE FERGUSON AND MASOOD PARVEZ

Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry, Guelph Campus, University of Guelph, Guelph, Ontario, Canada N1G 2W1

(Received 14 March 1979; accepted 17 May 1979)

Abstract. $C_{13}H_{30}N_5PdS^+ \cdot SCN^-$, $[Pd(C_{12}H_{30}N_4)(NCS)](SCN)$, $M_r = 453.0$, monoclinic, $a = 8.845$ (1), $b = 17.290$ (3), $c = 14.430$ (2) Å, $\beta = 110.70$ (1)°, $V = 2064.3$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.46$ Mg m⁻³, $F(000) = 936$; space group $P2_1/c$ from systematic absences ($h0l$ when $l = 2n + 1$, $0k0$ when $k = 2n + 1$); Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 1.08$ mm⁻¹. The structure was solved by the heavy-atom method and refined by full-matrix least-squares calculations to a final R of 0.091 for 3223 independent observed reflections. The crystal structure contains discrete $[Pd(NCS)(Me_6tren)]^+$ cations and SCN^- anions. The Pd atom is four-

coordinated in a square-planar environment by an isothiocyano N [Pd—N 1.987 (8) Å] and three N atoms [Pd—N 1.985 (8) (*trans* to isothiocyano), 2.054 (9) and 2.055 (9) Å] of the Me₆tren ligand. The fourth N of the Me₆tren ligand takes no part in the coordination scheme. The S atom of a symmetry-related isothiocyano ligand lies above the coordination plane with Pd...S 3.640 (5) Å and N—Pd...S 84.2–98.1°.

Introduction. Attempts to prepare five-coordinate palladium(II) complexes (Senoff, 1978; Bhattacharya © 1979 International Union of Crystallography

0567-7408/79/092207-04\$01.00