

Structure Atomique de $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

PAR MARIE-CLAIRE PÉRUCAUD ET MARIE-THÉRÈSE LE BIHAN

*Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Sorbonne, associé au C.N.R.S.,
1, rue Victor Cousin, Paris 5e, France*

(Reçu le 20 décembre 1967)

Crystals of the complex of MgBr_2 with tetrahydrofuran (THF) are tetragonal: $a=7.84$, $c=17.30$ Å; space group $P4_22_12$. The unit-cell contains two $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. The structure consists of independent molecules of the complex with 6-coordinated Mg atoms each bonded to two Br atoms and four O atoms of the THF molecules. The O atoms lie slightly outside of the mean plane. The Mg-Br and Mg-O bond lengths are 2.625 and 2.16 Å respectively. In the THF molecule, the two planes C(1)OC(4) and C(1)C(2)C(3)C(4) were found to make an angle of about 145° . Three-dimensional data collected from Weissenberg photographs were used in the final least-squares refinement, with a different temperature factor for each atom. The final reliability index is 0.18.

Les cristaux de bromure de magnésium solvate dans le tétrahydrofurane (THF) se présentent en plaquettes minces qui se décomposent en présence d'air; aussi, chaque manipulation a dû être effectuée sous atmosphère d'azote et, pour l'étude aux rayons X, chaque cristal a été introduit dans un capillaire en verre de Lindemann. La préparation de ce composé, de formule $\text{MgBr}_2 \cdot 4\text{THF}$, a été décrite par Pérucaud, Ducom & Vallino (1967).

Données cristallographiques

Les paramètres de la maille élémentaire ont été obtenus sur des clichés de cristal tournant et de Weissenberg réalisés avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,541$ Å), à la température ambiante.

Ces cristaux ont une symétrie quadratique avec:

$$a=7,84 \pm 0,02 \text{ et } c=17,30 \pm 0,04 \text{ \AA};$$

$$V=1057 \pm 10 \text{ \AA}^3.$$

La maille contient 2 unités formulaires; la densité calculée $d_c=1,484$ est en bon accord avec la densité obtenue expérimentalement: $d_{\text{exp}}=1,50 \pm 0,02$.

Le coefficient d'empilement de Kitaigorodski, dont la valeur est comprise entre 0,6 et 0,8 pour les cristaux organiques, est ici de 0,65.

Les extinctions systématiques sont compatibles avec le groupe spatial $P4_22_12$ indiqué précédemment par Schroder (1966).

Analyse structurale

Les intensités des réflexions $0kl$, $1kl$, $2kl$, $3kl$ et $4kl$ ont été mesurées à l'aide d'un microdensitomètre intégrant ('Flying-spot' Joyce) et selon la technique des films multiples. Les valeurs ainsi obtenues ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Les positions générales du groupe spatial étant de multiplicité 8, seules les molécules de tétrahydrofurane peuvent se trouver en positions générales.

La maille élémentaire contient une seule molécule indépendante de THF, ce qui constitue un cas particulièrement favorable, le but de cette étude étant la connaissance de la configuration de la molécule de tétrahydrofurane.

Les atomes de Mg et de Br, en positions particulières dans la structure, ont été localisés immédiatement

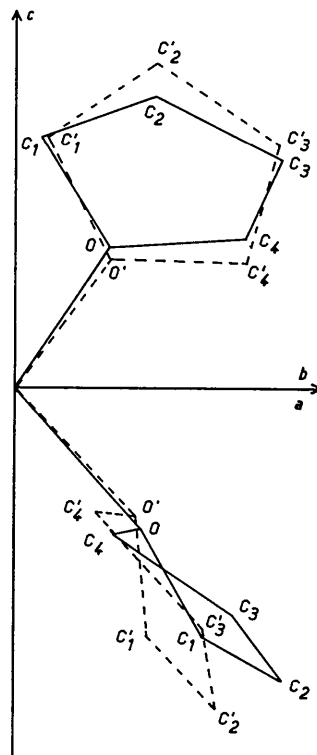


Fig. 1. La position de la molécule de tétrahydrofurane correspondant à l'hypothèse de départ est indiquée en pointillés. La position finale de la molécule, après affinements, est indiquée en traits pleins.

d'après l'aspect de la projection de Patterson sur le plan (100). Mais, le fait que l'atome lourd soit en position particulière dans une structure dépourvue de centre de symétrie a rendu inopérantes les méthodes classiques (séries de Fourier, séries-différences) pour la localisation des atomes légers. Nous avons essayé alors de déterminer, au moyen d'un calcul (sur ordinateur électronique) basé uniquement sur des considérations d'empêchement stérique, l'hypothèse de départ la plus probable qui permette d'obtenir une convergence rapide vers la structure réelle. Pour cela, un modèle de départ a été envisagé: c'est un édifice octaédrique centré sur l'atome de magnésium et dont les sommets sont occupés par les 2 atomes de brome en positions *trans* et par 4 atomes d'oxygène appartenant chacun à une molécule de THF; les positions correspondantes des atomes d'hydrogène des différents groupements CH_2 ont été calculées. La méthode consiste, en faisant varier, entre certaines limites, la longueur et l'orienta-

tion du vecteur $\overrightarrow{\text{Mg-O}}$ ainsi que l'orientation et la forme de la molécule de THF (les distances C-O et C-C restant constantes), à rechercher une disposition

du paysage moléculaire, dans le cristal, telle que les distances intermoléculaires H-H minimales prennent des valeurs aussi élevées que possible, ce qui revient à minimiser systématiquement l'écart moyen entre les distances intermoléculaires H-H minimales et maximales. Ainsi, ce premier essai tend à élaborer une hypothèse en tenant compte seulement de la répartition dans la maille des atomes d'hydrogène. Le programme correspondant a été écrit en langage ALGOL et les calculs ont été conduits sur ordinateur C.D.C. 3600.

L'hypothèse de départ ainsi obtenue a été affinée en deux temps:

Tableau 1. Paramètres atomiques

	x	y	z
Mg	0	0	0
Br	0,2368	0,2368	0
O	0,1505	-0,1375	-0,0840
C(1)	0,2265	-0,0495	-0,1465
C(2)	0,3625	-0,1840	-0,1700
C(3)	0,2800	-0,3480	-0,1375
C(4)	0,1175	-0,3170	-0,0880

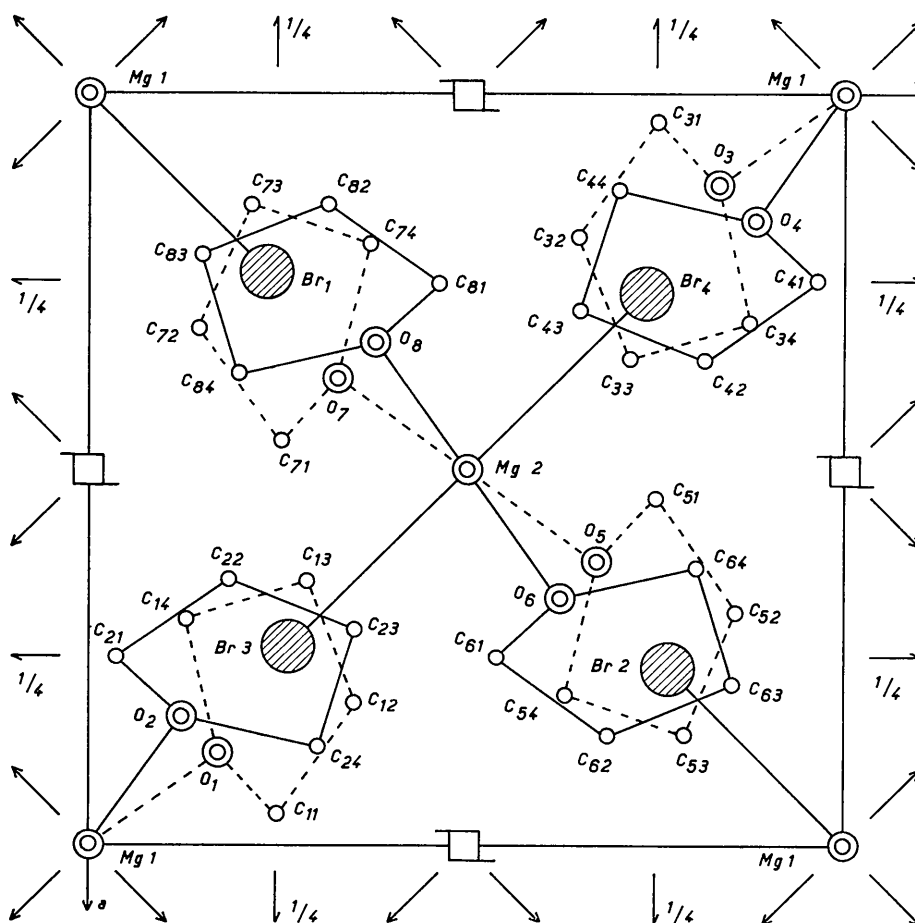


Fig. 2. Projection de la structure sur le plan (001).

(a) Nous avons tenté un premier essai à l'aide d'un programme de moindres carrés écrit de façon à permettre de conserver, au cours de l'affinement, certains rapports fondamentaux existant entre différents élé-

ments de l'édifice structural. Ainsi, ce programme, élaboré par M. Vallino, nous a permis de conduire l'affinement en considérant, dans un premier temps, la molécule de THF de départ comme un solide indé-

Tableau 2. Distances interatomiques et angles de liaison

O—C(1)	1,41 Å	C(1)—C(2)	1,545 Å
O—C(4)	1,43	C(3)—C(4)	1,545
		C(2)—C(3)	1,543
Mg—O—C(1)	$120 \pm 0,5^\circ$	O—C(1)—C(2)	$99 \pm 0,5^\circ$
Mg—O—C(4)	$115 \pm 0,5$	O—C(4)—C(3)	$93 \pm 0,5$
C(1)—C(2)—C(3)	$103 \pm 0,5$	C(1)—O—C(4)	$122 \pm 0,5$
C(2)—C(3)—C(4)	$112 \pm 0,5$		

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	OBSERVE	CALCULE										
					0	2	1	22,74	16,99	0	9	5	9,48	13,24
					0	4	1	4,00	3,71	0	3	7	25,73	19,94
					0	6	1	4,20	1,03	0	5	7	24,39	25,95
					0	3	2	14,12	13,21	0	7	7	20,62	16,17
					0	4	3	10,87	10,87	0	9	7	9,07	10,23
					0	4	3	3,26	5,58	0	1	9	14,12	11,90
					0	6	3	4,25	2,25	0	3	9	3,72	2,57
0	0	4	2,73	4,47	0	1	4	23,19	21,10	0	5	9	13,06	12,36
0	0	6	59,71	79,34	0	1	4	21,65	19,53	0	1	11	21,19	19,41
0	0	8	50,68	50,90	0	3	4	3,86	6,97	0	1	11	12,30	12,41
0	0	10	54,63	47,33	0	5	4	22,56	16,51	0	5	11	9,99	10,46
0	0	12	59,79	59,48	0	4	5	6,35	6,49	0	1	13	15,02	16,82
0	0	14	36,84	37,51	0	3	6	8,37	7,14	0	5	13	3,39	3,09
0	0	16	11,83	12,82	0	5	6	4,05	3,76	0	5	13	12,41	9,87
0	0	18	4,21	5,34	0	5	6	5,99	2,46	2	0	2	23,59	40,21
0	0	20	7,75	7,50	0	7	7	6,48	2,65	2	0	4	21,32	24,52
0	0	2	86,85	111,43	0	1	8	10,39	11,20	2	0	6	23,15	29,99
0	0	4	46,59	42,80	0	3	8	3,52	3,56	2	0	8	17,17	19,97
0	0	6	21,57	22,59	0	5	8	4,26	4,06	2	0	10	17,54	14,12
0	0	8	26,65	30,72	0	2	9	10,39	10,70	2	0	12	15,38	14,48
0	0	2	68,88	68,49	0	4	9	6,10	6,13	2	0	14	11,40	9,57
0	0	4	59,37	57,24	0	1	10	3,48	3,64	2	2	0	40,41	49,50
0	0	2	27,82	28,59	0	3	10	3,91	2,27	2	3	0	16,82	16,28
0	0	4	52,98	41,75	0	5	10	4,43	6,49	2	4	0	23,77	17,83
0	0	4	79,03	74,78	0	7	10	4,08	2,89	2	5	0	14,49	11,96
0	0	4	30,67	29,21	0	4	11	4,33	2,83	2	2	0	10,74	7,18
0	0	8	22,39	21,94	0	2	11	7,75	3,66	2	6	0	23,35	23,22
0	0	2	59,89	51,08	0	1	12	3,96	1,18	2	2	0	10,74	7,18
0	0	4	80,84	74,12	0	3	12	4,27	3,17	2	1	3	23,96	8,42
0	0	6	31,38	28,58	0	5	12	4,46	1,71	2	1	4	11,56	11,94
0	0	8	17,39	17,71	0	2	13	3,40	2,27	2	1	4	10,67	10,67
0	0	2	33,81	34,00	0	4	13	4,47	3,08	2	1	6	19,37	20,12
0	0	4	49,28	53,95	0	4	14	4,34	1,13	2	1	7	8,05	10,21
0	0	6	24,47	23,29	0	3	14	4,47	3,88	2	1	7	11,95	11,03
0	0	8	18,17	17,35	0	5	14	4,24	7,06	2	2	2	14,29	9,54
0	0	2	31,22	24,04	0	1	16	4,47	1,91	2	2	2	40,23	51,31
0	0	4	29,56	26,18	0	1	16	4,47	1,91	2	2	2	40,23	51,31
0	0	6	12,56	12,21	0	3	16	4,47	2,45	2	2	4	50,25	50,25
0	0	8	15,90	16,79	0	1	16	1,41	1,04	2	2	5	15,84	14,96
0	0	2	26,10	24,66	0	1	1	34,84	46,54	2	2	6	37,88	35,97
0	0	4	17,15	17,86	0	5	1	14,35	14,54	2	2	6	3,08	4,13
0	0	6	4,23	6,13	0	5	1	16,96	21,81	2	2	6	28,98	28,23
0	0	2	21,12	16,20	0	9	1	13,66	16,47	2	2	10	32,29	26,56
0	0	4	21,77	21,29	0	3	1	27,01	22,92	2	16	2	28,70	19,80
0	0	6	6,33	4,13	0	3	3	19,48	15,93	2	2	14	18,53	15,60
0	0	2	16,88	6,19	0	5	3	27,70	23,68	2	2	16	4,29	16,64
0	0	4	16,46	16,64	0	9	3	14,30	17,09	2	3	1	12,56	15,87
0	0	4	9,40	12,69	0	3	5	6,72	6,11	2	3	2	12,23	9,96
					0	5	5	38,47	33,13	2	3	3	22,75	24,74
					6	7	5	15,45	15,29	2	3	4	2,94	5,21
					3	2	0	21,86	14,44	3	5	5	31,08	29,95
					3	4	0	17,25	12,88	3	6	5	16,48	13,00
					3	5	0	19,20	18,95	3	7	9	28,96	16,12
					3	6	0	8,36	8,82	3	9	5	10,78	8,74
					3	8	0	8,10	11,16	3	1	6	11,12	13,80
					3	8	0	10,16	10,55	3	4	6	8,88	6,41
					3	0	3	6,88	12,11	3	5	6	4,09	4,39
					3	0	4	10,13	11,56	3	7	6	9,14	8,86
					3	0	5	4,05	4,64	3	6	6	14,15	8,96
					3	0	6	4,50	3,43	3	8	6	9,78	9,28
					3	0	7	18,69	19,16	3	1	7	28,00	36,40
					3	8	11	9,32	9,43	3	2	7	7,08	5,22
					3	0	12	4,00	2,41	3	3	7	39,02	32,79
					3	0	13	4,16	3,87	3	5	7	28,82	21,97
					3	8	14	14,25	14,42	3	7	7	17,05	11,38
					3	0	15	4,26	3,55	3	7	7	14,98	14,70
					3	0	16	4,17	4,23	3	9	7	1,88	4,47
					3	0	17	3,97	22,51	3	1	8	8,97	5,88
					3	1	1	49,43	59,48	3	3	8	9,70	7,31
					3	2	1	19,73	18,66	3	8	8	4,24	6,43
					3	3	1	46,26	43,69	3	8	8	6,61	7,82
					3	5	1	6,55	4,72	3	1	9	29,52	27,12
					3	5	1	29,99	29,55	3	2	9	11,35	14,36
					3	6	1	11,63	7,32	3	3	9	23,58	19,76
					3	7	1	15,01	15,80	3	5	9	17,04	14,80
					3	9	1	15,10	6,67	3	6	9	8,36	9,35
					3	1	2	9,18	9,44	3	7	9	19,42	7,99
					3	3	2	16,20	7,80	3	1	10	5,14	5,83
					3	3	2	16,20	13,19	3	2	10	3,79	4,42
					3	4	2	11,89	9,99	3	1	10	6,53	6,44
					3	6	2	12,58	7,58	3	8	10	5,10	5,84
					3	6	2	12,58	14,67	3	1	11	25,83	22,62
					3	8	2	11,83	9,82	3	2	11	19,51	14,99
					3	8	2	40,27	40,81	3	3	11	13,69	13,45
					3	2	3	28,65	27,92	3	7	11	8,10	5,71
					3	3	3	35,15	28,95	3	1	12	4,04	4,4
					3	5	3	12,10	7,97	3	2	12	4,13	5,90
					3	5	3	28,79	27,38	3	4	12	4,26	7,35
					3	3	3	13,52	11,47	3	2	12	4,13	5,22
					3	7	3	15,86	14,17	3	1	13	21,31	15,50
					3	9	3	12,21	11,11	3	3	13	14,78	13,72
					3	1	4	13,88	13,16	3	5	13	7,94	8,42
					3	1	4	7,30	3,77	3	7	13	6,97	6,73
					3	1	4	12,12	10,04	3	3	14	4,23	7,75
					3	6	4	10,40	4,07	3	1	15	4,25	6,57
					3	3	17	3,16	4,07	3	2	15	4,22	5,71
					3	6	4	10,40	14,59	3	3	15	7,12	9,53
					3	8	4	4,19	4,12	3	5	15	6,80	7,47
					3	8	4	11,60	9,24	3	1	16	4,15	4,92
					3	1	5	27,95	31,62	3	1	16	4,15	4,92
					3	1	5	10,11	13,61	3	1	17	7,37	5,05
					3	3	5	38,12	32,08					

Tableau 3 (suite)

M	K	L	OBSERVÉ	CALCULÉ	4	3	8	7,44	11,81
					4	3	9	7,72	6,66
					4	3	11	4,06	3,33
					4	3	12	12,94	1,45
					4	3	13	5,74	7,45
					4	4	2	36,39	41,27
					4	4	6	22,61	25,65
					4	4	8	26,75	24,21
					4	4	10	34,25	23,74
					4	4	12	23,85	20,03
					4	5	2	12,29	12,47
					4	5	3	8,52	7,69
					4	5	1	29,45	22,93
					4	5	2	14,44	10,94
					4	5	3	20,97	16,66
					4	5	4	12,76	11,06
					4	5	5	12,29	14,40
					4	5	6	11,76	9,40
					4	5	7	14,68	15,06
					4	5	8	4,09	5,17
					4	5	9	16,33	15,72
					4	5	10	8,33	5,42
					4	5	11	9,65	8,76
					4	5	12	3,79	6,57
					4	5	13	12,40	9,25
					4	6	2	24,52	18,47
					4	6	4	16,87	14,17
					4	6	6	13,40	11,76
					4	6	8	13,14	8,90
					4	6	10	10,52	9,18
					4	6	12	9,71	7,10
					4	6	14	5,69	5,47
					4	7	1	18,16	12,42
					4	7	2	12,48	7,29
					4	7	3	3,92	5,96
					4	7	4	9,48	9,77
					4	7	5	1,81	3,96
					4	7	6	5,28	8,22
					4	8	2	17,74	15,14
					4	8	4	17,77	15,00
					4	8	6	16,31	12,73
					4	8	8	14,49	12,99
					4	8	10	6,65	6,88
					4	9	1	8,27	11,90
					4	9	2	2,14	5,31
					4	9	3	9,38	11,86
					4	9	4	3,15	3,07
4	1	0	20,93	20,68					
4	2	0	29,95	25,00					
4	3	0	20,56	21,76					
4	4	0	59,90	47,86					
4	5	0	7,06	16,13					
4	6	0	26,44	20,29					
4	7	0	8,87	9,36					
4	8	0	19,26	16,93					
4	9	0	7,73	6,98					
4	0	2	26,43	45,38					
4	0	4	56,07	59,26					
4	0	6	60,12	56,69					
4	0	8	43,28	42,77					
4	0	10	23,63	26,75					
4	0	12	19,91	14,10					
4	0	14	26,96	16,86					
4	0	16	28,37	15,19					
4	0	18	12,04	10,00					
4	1	2	13,96	15,39					
4	1	3	10,09	15,76					
4	1	4	7,33	8,49					
4	1	5	19,34	15,23					
4	1	6	15,09	10,05					
4	1	7	18,97	15,94					
4	1	8	13,48	16,62					
4	1	9	14,81	9,43					
4	1	10	9,77	5,93					
4	1	15	5,65	7,24					
4	2	2	37,34	37,84					
4	2	4	41,26	36,91					
4	2	6	28,07	27,76					
4	2	8	23,33	21,05					
4	2	10	21,10	15,90					
4	2	12	5,74	8,23					
4	2	14	4,05	5,48					
4	2	16	3,70	4,49					
4	3	1	6,61	5,42					
4	3	2	11,70	11,47					
4	3	3	5,64	9,16					
4	3	4	13,81	11,53					
4	3	5	5,65	7,57					
4	3	6	15,44	12,77					
4	3	7	5,57	3,48					

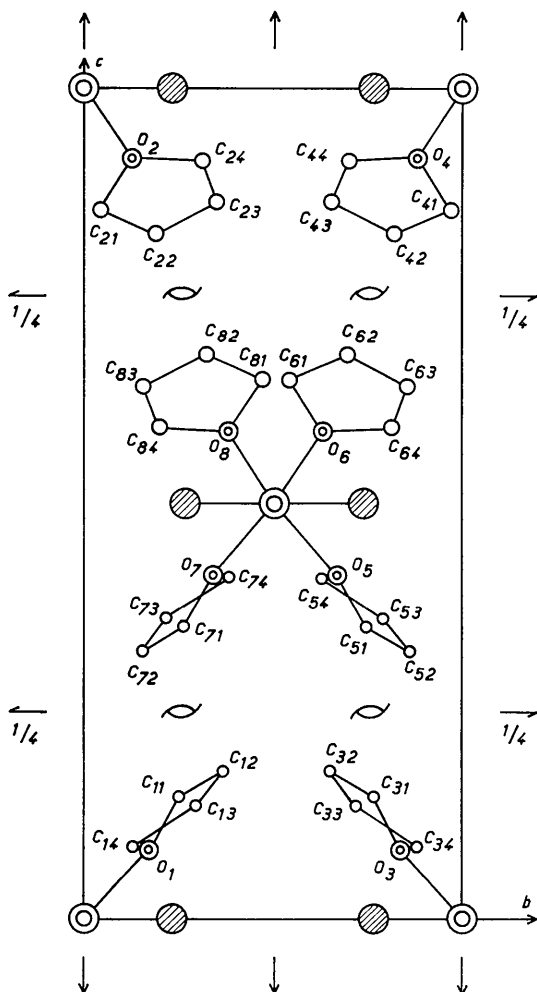


Fig. 3. Projection de la structure sur le plan (100).

formable. En trois itérations le facteur de défiance R s'est abaissé de 0,325 à 0,235. Au cours d'une seconde série de trois itérations, nous avons donné à la molécule de THF la possibilité de changer de forme en considérant seulement l'ensemble [C(1)–O–C(4)] comme un solide indéformable et en fixant par ailleurs la longueur de la distance C(2)–C(3); le facteur R s'est abaissé à 0,228.

(b) Enfin, nous avons procédé à un affinement plus général en libérant tous les atomes et en affectant à chacun d'eux un facteur de température individuel; le facteur R atteint alors 0,18. Il est à remarquer qu'au cours de ce dernier affinement les distances C–O et C–C à l'intérieur du cycle n'ont pas varié de plus de 0,003 Å.

La Fig. 1 permet d'apprécier le déplacement de la molécule de THF au cours des affinements.

Description de la structure

Dans cette structure, l'atome de magnésium hexacoordiné est lié à deux atomes de brome et à quatre atomes d'oxygène appartenant chacun à une molécule de THF. Les distances observées sont les suivantes:

$$\begin{aligned} \text{Mg-Br} & 2,625 \pm 0,025 \text{ \AA} \\ \text{Mg-O} & 2,165 \pm 0,015 \end{aligned}$$

Les paramètres atomiques sont consignés dans le Tableau 1. Les Figs. 2 et 3 représentent les projections de la structure respectivement sur les plans (001) et (100).

Dans l'édifice octaédrique les atomes de brome sont en positions *trans*. Les atomes d'oxygène ne sont pas co-planaires; l'écart au plan moyen, pour chaque atome d'oxygène, est de $\pm 0,072$ Å.

Les trois liaisons O–C(1), O–C(4) et O–Mg sont situées dans un même plan; pour l'atome d'oxygène, l'hybridation des orbitales est donc de type sp^2 .

Les 4 atomes de carbone de la molécule de THF sont situés dans un même plan. L'angle des normales aux deux plans déterminés par les atomes OC(1)C(4) et C(1)C(2)C(3)C(4) est de 39° . Les distances et les angles relatifs à la molécule de tétrahydrofurane sont relatés dans le Tableau 2. Ainsi, nous concluons à la nonplanéité du cycle de la molécule de tétrahydrofurane.

Les distances entre atomes de carbone appartenant à des molécules différentes de tétrahydrofurane sont toutes supérieures à 3,57 Å.

La cohésion de l'édifice cristallin est due aux contacts de van der Waals entre atomes d'hydrogène appartenant à des édifices octaédriques différents.

Références

- PERUCAUD, M. C., DUCOM, J. & VALLINO, M. (1967). *C. r. Acad. Sci. Paris*, **264**, 571.
SCHRODER, F. (1966). *Naturwissenschaften*, **53**, 360.