

Acta Cryst. (1967). 23, 332

Structure atomique du composé de formule $MgBr_2 \cdot 2(CH_3CH_2)_2O$. Par HANNELORE SCHIBILLA et MARIE-THERÈSE LE BIHAN, Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, associé au C.N.R.S., 1, rue Victor Cousin, Paris 5e, France

(Reçu le 20 février 1967)

X-ray diagrams of single crystals were set up at $-50^\circ C$ and the following cell dimensions were obtained: $a=11.30$, $b=11.20$ Å, $c=15.45$ Å; $\alpha=117^\circ 06'$, $\beta=111^\circ 48'$, $\gamma=91^\circ 36'$; $V=1570$ Å³. The space group $P\bar{I}$ was derived from a statistical study of the distribution of intensities. The unit cell contains four $MgBr_2 \cdot 2(CH_3CH_2)_2O$; the measured density is 1.42 g.cm⁻³ and the calculated density is 1.40 g.cm⁻³. The structure was solved by two-dimensional Patterson and Fourier syntheses. It consists of independent molecules with 4-coordinated Mg atoms each bonded to two Br atoms and two O atoms of the ether molecules. The intramolecular distances between Mg and Br are longer than the corresponding distances in other bromine-containing organo-magnesium compounds. The form of the ether molecules can only be stated approximately.

Les cristaux de diéthérate de $MgBr_2$ se présentent sous forme de plaquettes minces, transparentes, incolores, stables à température inférieure à $23^\circ C$ et qui se décomposent en présence d'air; chaque manipulation a dû être effectuée sous un courant d'azote.

Données cristallographiques

Les paramètres linéaires et angulaires de la maille élémentaire ont été obtenus à partir de clichés de cristal tournant et de Weissenberg réalisés avec la radiation $Cu K\alpha$ ($\lambda=1,542$ Å), à une température de $-50^\circ C$. Les résultats sont les suivants:

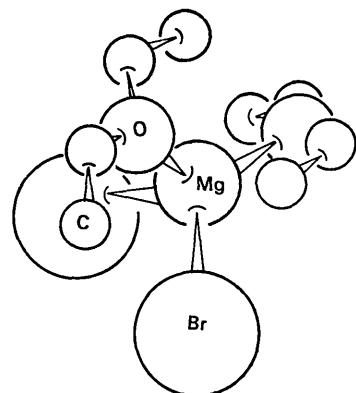


Fig. 1. Configuration de la molécule $MgBr_2 \cdot 2(CH_3CH_2)_2O$.

$$\begin{aligned} a &= 11.30 \pm 0.02, & b &= 11.20 \pm 0.02, & c &= 15.45 \pm 0.03 \text{ Å} \\ \alpha &= 117^\circ 06' \pm 20', & \beta &= 111^\circ 48' \pm 20', & \gamma &= 91^\circ 36' \pm 20' \\ V &= 1570 \text{ Å}^3. \end{aligned}$$

La densité, mesurée par flottation à partir d'un mélange de bromoforme et de benzène, est de 1,42. La densité calculée est de 1,40; la maille élémentaire contient 4 unités formulaires.

Le coefficient d'empilement de Kitaigorodski, dont la valeur est comprise entre 0,6 et 0,8 pour les cristaux organiques, est ici de 0,61. Le groupe spatial, $P\bar{I}$, a été déduit de tests statistiques.

Détermination de la structure

L'examen de la fonction de Patterson projetée selon les trois directions [001], [010] et [100] a permis de localiser les atomes de brome. Les positions des quatre atomes de brome indépendants ont été précisées à l'aide des synthèses

Tableau 2. Principales distances interatomiques

Br(2)—Br(3)	3.38 Å	Br(1)—Br(4*)	4.05 Å
Br(2)—Mg(2)	3.18	Br(1)—Mg(1)	3.02
Br(3)—Mg(2)	3.32	Br(4*)—Mg(1)	2.74
Mg(2)—O(3)	2.16	Mg(1)—O(1)	2.14
Mg(2)—O(4)	2.13	Mg(1)—O(2)	2.09
O(3)—C(10)	1.46	O(2)—C(6)	1.40
O(3)—C(11)	1.43	O(2)—C(7)	1.45
C(9)—C(10)	1.54	C(5)—C(6)	1.53
O(4)—C(14)	1.45	C(7)—C(8)	1.50
O(4)—C(15)	1.54	O(1)—O(2)	3.96
C(15)—C(16)	1.51	Br(1)—Br(2)	4.95
O(3)—O(4)	3.61	Br(1)—Br(3)	7.64

Tableau 1. Coordonnées atomiques

Les atomes dont les symboles sont accompagnés d'une astérisque sont les atomes de carbone des groupements CH_3 , lesquels ne sont placés qu'approximativement.

	x	y	z		x	y	z
Br(1)	0.146	0.230	-0.386	*C(4)	0.432	0.282	-0.145
Br(2)	-0.020	0.179	-0.147	*C(5)	0.390	-0.200	-0.258
Br(3)	-0.326	0.082	-0.179	C(6)	0.260	-0.190	-0.248
Br(4)	-0.220	0.128	-0.430	C(7)	0.043	-0.196	-0.348
Mg(1)	0.209	-0.025	-0.375	*C(8)	-0.055	-0.135	-0.402
Mg(2)	-0.060	0.214	0.056	*C(9)	0.025	0.003	0.185
O(1)	0.405	0.082	-0.321	C(10)	0.120	0.023	0.140
O(2)	0.172	-0.155	-0.320	C(11)	0.228	0.235	0.171
O(3)	0.105	0.135	0.115	*C(12)	0.272	0.310	0.130
O(4)	-0.045	0.425	0.166	*C(13)	-0.223	0.405	0.002
*C(1)	0.460	-0.097	-0.460	C(14)	-0.144	0.480	0.114
C(2)	0.447	-0.030	-0.361	C(15)	0.061	0.510	0.264
C(3)	0.470	0.205	-0.231	C(16)*	0.158	0.440	0.311

Tableau 3. Angles de valence

$\text{Br}(1)-\text{Mg}(1)-\text{Br}(\bar{4}^*)$	89,8°	$\text{Br}(2)-\text{Mg}(2)-\text{Br}(3)$	62,9°
$\text{Br}(1)-\text{Mg}(1)-\text{O}(1)$	81,8	$\text{Br}(2)-\text{Mg}(2)-\text{O}(4)$	112,5
$\text{Br}(\bar{4}^*)-\text{Mg}(1)-\text{O}(2)$	120,9	$\text{Br}(3)-\text{Mg}(2)-\text{O}(3)$	133,0
$\text{O}(1)-\text{Mg}(1)-\text{O}(2)$	121,7	$\text{O}(3)-\text{Mg}(2)-\text{O}(4)$	113,9
$\text{C}(2)-\text{O}(1)-\text{C}(3)$	129,5	$\text{C}(10)-\text{O}(3)-\text{C}(11)$	110,7
$\text{C}(6)-\text{O}(2)-\text{C}(7)$	116,0	$\text{C}(14)-\text{O}(4)-\text{C}(15)$	104,6

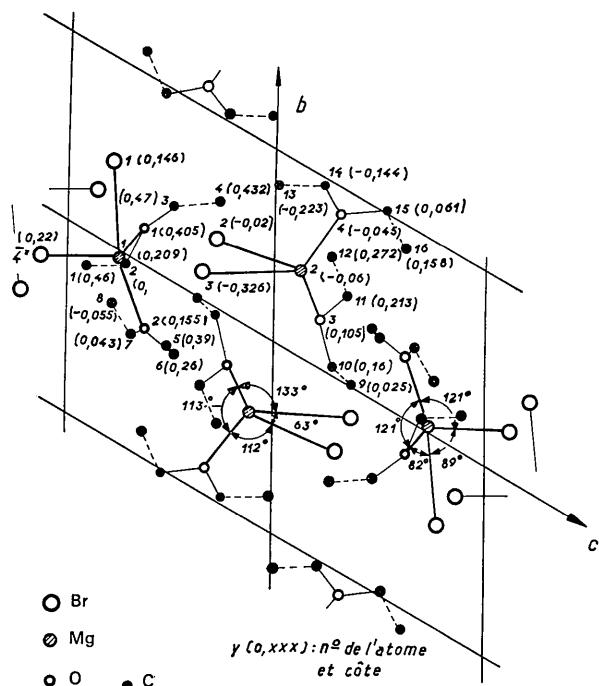


Fig. 2. Projection de la structure parallèlement à l'axe [100].

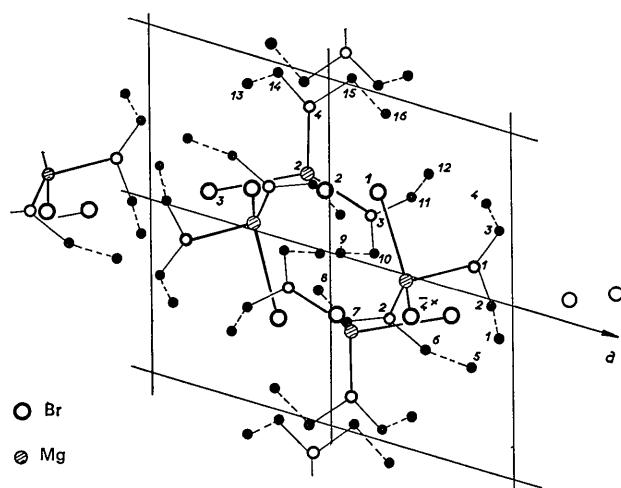


Fig. 3. Projection de la structure parallèlement à l'axe [001].

de Fourier; ces seuls atomes étant placés, le facteur R atteint 0,44. Nous avons dû recourir au calcul des fonctions-différences pour placer les atomes légers. Les deux atomes de magnésium et les quatre atomes d'oxygène indépendants

apparaissent bien sur les projections des fonctions-différences; le facteur R atteint alors la valeur 0,36. Par la méthode d'essais et retouches, nous avons essayé de trouver les positions des 16 atomes de carbone indépendants. Finalement, nous n'avons pu faire apparaître nettement, sur les séries-différences, que les atomes de carbone des huit groupements CH_2 indépendants; les atomes de carbone des groupements CH_3 n'ont pas pu être localisés avec précision. A ce stade, le facteur R vaut encore 0,32. Nous pensons que les groupements CH_3 sont assez fortement agités thermiquement, ce qui expliquerait les difficultés que nous avons rencontrées, et nous nous proposons de reprendre l'étude à plus basse température.

Description de la structure

La structure cristalline du diéthérate du bromure de magnésium est formée de molécules indépendantes $\text{MgBr}_2 \cdot 2[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]$. L'atome de magnésium est tétracoordonné; il se trouve au centre d'un tétraèdre irrégulier dont les sommets sont occupés par deux atomes de brome et deux atomes d'oxygène, chaque atome d'oxygène appartenant à une molécule d'éther (Fig. 1).

Les coordonnées atomiques sont consignées dans le Tableau 1.

Les Figs. 2 et 3 montrent les projections de la structure respectivement sur les plans (100) et (001).

Les principales distances inter-atomiques et les angles de valences sont contenus respectivement dans les Tableaux 2 et 3.

Conclusion

Dans cette structure, nous trouvons des molécules indépendantes comme dans le cas des composés $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ étudiés par Stucky & Rundle (1964); Guggenberger & Rundle (1964). L'atome de magnésium y est également tétracoordonné. Mais, les distances $\text{Mg}-\text{O}$ trouvées ici (entre 2,09 et 2,16 Å) sont plus grandes que celles déterminées par Stucky & Rundle et qui sont comprises entre 2,01 et 2,06 Å. De même les distances $\text{Mg}-\text{Br}$ déterminées ici sont plus grandes que celles observées par Stucky & Rundle.

Dans chaque ensemble tétraédrique de la présente structure, nous avons constaté que les deux molécules d'éther se disposent de façon telle que les deux plans $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ soient approximativement orthogonaux. D'autre part, dans chaque molécule d'éther une torsion s'effectue de telle sorte que les deux liaisons CH_2-CH_3 se trouvent situées de part et d'autre du plan défini par les trois atomes $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Références

- GUGGENBERGER, L. J. & RUNDLE, R. E. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 5344.
STUCKY, G. D. & RUNDLE, R. E. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4825.