

Etude de Complexes Acide de Lewis–Halogénure d'Acide. II. Structure Cristalline du Tétrachlorogallate d'Éthyl Oxocarbonium et de l'Hexachloroantimonate d'Isopropyl Oxocarbonium

PAR J.-M. LE CARPENTIER ET R. WEISS

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, BP 296 R/8, 67 Strasbourg, France*

(Reçu le 23 septembre 1971)

The crystal structures of $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ (*A*) and $\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$ (*B*) have been determined. Three-dimensional X-ray data were collected on a linear diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation). The structures were refined by full-matrix least-squares analysis to a reliability index $R=0.052$ for 802 observed reflexions (*A*) and $R=0.039$ for 1298 observed reflexions (*B*). Values for C–C and C–O bond lengths are very similar to those obtained in the methyloxocarbonium ion. The C–C bond distance is not significantly shorter than the C–C bond length found in the isoelectronic species where C is also *sp* hybridized. In each compound no association of the oxocarbonium ion with its counter-ion other than ionic crystal packing is observed.

Cet article s'inscrit dans le cadre d'une étude structurale des complexes acide de Lewis–halogénure d'acide et rend compte des structures cristallines des tétrachlorogallate d'éthyl oxocarbonium et hexachloroantimonate d'isopropyl oxocarbonium.

Partie expérimentale

Préparation et recristallisation

Ces composés ont été préparés dans une boîte à gants 'V.A.C.' qui permet de réduire la concentration de vapeur d'eau dans l'atmosphère de travail à quelques ppm, par circulation continue sur tamis moléculaires.

Le complexe $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ est préparé par réaction des chlorures de gallium et de propionyle en solution dans le dichloroéthane. L'évaporation lente de la solution permet d'isoler les monocristaux nécessaires à l'étude structurale.

Les complexes $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ et $\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$ sont obtenus par action d'une solution de pentachlorure d'antimoine sur la quantité équimolaire du chlorure d'acide correspondant en solution dans le chloroforme. A température ordinaire les complexes précipitent immédiatement. Pour obtenir des monocristaux nous avons mis à profit l'augmentation de la solubilité des composés en fonction de la température. Nous effectuons la réaction à 40°C; par refroidissement lent les complexes cristallisent, en petits cristaux prismatiques pour $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ et en fines aiguilles pour $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+ \text{SbCl}_6^-$.

Données cristallographiques et enregistrement des intensités

Les dimensions de la maille élémentaire et le groupe de symétrie de chaque composé ont été déterminés sur chambre de précession à la longueur d'onde $K\alpha$ du

molybdène. Nous avons ensuite affiné les valeurs des paramètres cristallins sur diffractomètre linéaire PAILRED (Hornstra, 1965).

Les densités des différents complexes n'ont pas été déterminées expérimentalement.

Le composé $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ cristallise dans le système monoclinique. Les extinctions systématiques des réflexions $l=2n+1$ pour $h0l$ et $k=2n+1$ pour $0k0$ conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $P2_1/c$. Les dimensions de la maille élémentaire sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} a = 7,280 \pm 0,005 \text{ \AA} & V = 973 \text{ \AA}^3 \\ b = 9,623 \pm 0,008 & M = 268,6 \\ c = 18,945 \pm 0,015 & Z = 4 \\ \beta = 132,85 \pm 0,15^\circ & \end{array}$$

La densité calculée pour quatre paires ioniques $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ dans la maille élémentaire vaut $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ cristallise dans le système orthorhombique.* Les extinctions systématiques des réflexions $h=2n+1$ pour $h00$, $k=2n+1$ pour $0k0$ et $l=2n+1$ pour $00l$ conduisent au groupe spatial $P2_12_12_1$.

* En dépit d'un travail expérimental important, nous ne sommes pas parvenus à atteindre une précision convenable dans l'étude structurale du sel $\text{SbCl}_6^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$. Ce composé a fait l'objet de plusieurs enregistrements sur diffractomètre automatique PAILRED dont un à -120°C .

La structure cristalline déterminée par la méthode de l'atome lourd, nous a permis de mettre en évidence le caractère salin du complexe. Les résultats obtenus à partir des 880 intensités mesurées à température ordinaire ($R=0,082$), ou des 1540 intensités mesurées à -120°C ($R=0,112$) sont identiques. Ils font apparaître une agitation thermique importante, une dispersion anormale dans les longueurs de liaison Sb–Cl et une très mauvaise résolution de la partie organique. Il est vraisemblable que les cristaux présentent des défauts qui entraînent des erreurs systématiques dans la mesure des intensités. En conséquence, nous ne développerons pas ici les résultats obtenus dans l'étude structurale de ce dérivé.

* Laboratoire de cristallographie associé au C.N.R.S.

Les valeurs des paramètres sont les suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 15,432 \pm 0,012 \text{ \AA} & V &= 1165 \text{ \AA}^3 \\ b &= 10,718 \pm 0,010 & M &= 391,6 \\ c &= 7,042 \pm 0,008 & Z &= 4 \end{aligned}$$

Nous avons calculé une densité égale à 2,23 pour quatre motifs par maille.

Le sel $\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$ cristallise également dans le système orthorhombique. Les extinctions systématiques du type $k+l=2n+1$ pour $0kl$ et $h=2n+1$ pour $hk0$ sont compatibles avec le groupe spatial $Pnma$ et son homologue non centrosymétrique $Pn2_1a$. Les données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 19,847 \pm 0,020 \text{ \AA} & V &= 1299 \text{ \AA}^3 \\ b &= 7,121 \pm 0,006 & M &= 405,6 \\ c &= 9,144 \pm 0,010 & Z &= 4 \end{aligned}$$

La densité calculée pour quatre motifs par maille est égale à $2,07 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique PAILRED à la longueur d'onde $K\bar{\alpha}$ du molybdène ($\lambda K\bar{\alpha} \text{ Mo} = 0,71069 \text{ \AA}$). Le rayonnement primaire était monochromatisé par une lame de silicium réfléchissant suivant le plan (111). Nous avons mesuré le fond continu pendant 20 secondes de part et d'autre de chaque réflexion, qui a été enregistrée avec une vitesse de balayage en ω de $2,5^\circ$ par minute. L'ouverture du compteur à scintillation choisie en fonction de la largeur des pics de diffraction valait $1,5^\circ$. Le discri-

minateur d'énergie, centré sur le pic $K\bar{\alpha}$ du molybdène laissait passer 98 % du faisceau transmis.

Les intensités diffractées par le sel $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ ont été mesurées à l'aide d'un cristal prismatique, allongé suivant la direction [001], de dimensions $0,25 \times 0,17 \times 0,30 \text{ mm}$. L'axe cristallographique [001] a été aligné avec l'axe ω de l'appareil. Le demi-angle de balayage, fonction de l'angle d'équinclinaison et de l'angle d'élévation du compteur à scintillation, a varié entre $1,2$ et 2° . Nous avons enregistré les strates $0kl$ à $18kl$. 804 réflexions indépendantes, satisfaisant la condition $\sigma(I)/I < 0,40$, et correspondant à une élévation du compteur à scintillation inférieure à 55° ont été recueillies.

L'enregistrement périodique de trois taches de référence n'a montré aucune décomposition significative du cristal utilisé pendant l'enregistrement et nous a permis de définir le facteur de stabilité des mesures $s = 0,06$.

Les intensités mesurées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. En dépit de la valeur élevée du coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 43 \text{ cm}^{-1}$) nous n'avons pas fait de corrections d'absorption.

Pour le complexe $\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$, nous avons utilisé un cristal en forme d'aiguille, allongé suivant la direction [100], de dimensions $0,14 \times 0,12 \times 0,40 \text{ mm}$. L'axe cristallographique [100] a été amené en coïncidence avec l'axe ω du diffractomètre. Le demi-angle de balayage $\Delta\omega$ a varié de $0,8^\circ$ à $1,4^\circ$. Nous avons enregistré les strates $0kl$ à $18kl$ avec une élévation du compteur à scintillation inférieure à 70° . L'étude structurale a été réalisée avec 1298 mesures indépendantes

Tableau 1. *Coordonnées atomiques ($\times 10^5$), facteurs d'agitation thermique isotrope et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) dans le sel $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ga	00609 (19)	25132 (13)	10566 (7)	3,47	285 (3)	098 (1)	043 (1)	005 (3)	072 (1)	004 (1)
Cl(1)	24913 (57)	12362 (36)	10500 (24)	6,07	444 (13)	159 (5)	091 (2)	063 (6)	136 (5)	-009 (2)
Cl(2)	-19227 (66)	12075 (36)	12827 (27)	6,69	595 (16)	173 (5)	105 (3)	-045 (8)	192 (6)	018 (3)
Cl(3)	-25214 (59)	36540 (38)	-02589 (21)	6,17	445 (13)	188 (5)	059 (2)	070 (7)	086 (4)	036 (2)
Cl(4)	24388 (61)	39111 (36)	22734 (23)	6,24	524 (15)	160 (5)	066 (2)	-041 (7)	105 (5)	-038 (2)
O	67984 (165)	42426 (105)	19473 (73)	7,34	527 (42)	210 (16)	083 (7)	106 (21)	119 (15)	066 (9)
C(1)	75784 (240)	35862 (153)	25474 (103)	5,47	409 (56)	187 (23)	059 (8)	-015 (29)	104 (19)	003 (12)
C(2)	86394 (255)	26889 (169)	33498 (105)	6,13	547 (64)	189 (23)	079 (9)	060 (33)	154 (21)	037 (13)
C(3)	14138 (315)	23400 (237)	39269 (111)	7,16	497 (68)	246 (29)	071 (11)	018 (39)	113 (23)	061 (15)

Tableau 2. *Coordonnées atomiques ($\times 10^5$), facteurs d'agitation thermique isotrope et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) dans le sel $\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq}	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sb	11534 (2)	25000	21587 (5)	2,55	017 (1)	132 (1)	064 (1)	000	002 (1)	000
Cl(1) n	05087 (7)	48445 (20)	33785 (18)	4,24	023 (1)	209 (3)	141 (2)	010 (1)	003 (1)	-059 (2)
Cl(2)	18101 (8)	48620 (20)	10371 (17)	4,42	031 (1)	199 (3)	127 (2)	-019 (1)	011 (1)	033 (2)
Cl(3)	03730 (12)	25000	02411 (23)	4,54	033 (1)	237 (4)	106 (2)	000	-022 (1)	000
Cl(4)	19304 (10)	25000	41448 (23)	4,03	023 (1)	251 (4)	097 (2)	000	-012 (1)	000
O	30407 (30)	25000	-08416 (72)	4,49	029 (2)	252 (14)	111 (7)	000	-007 (3)	000
C(1)	34016 (46)	25000	00889 (94)	3,68	023 (2)	197 (17)	099 (9)	000	016 (4)	000
C(2)	38243 (45)	25000	13606 (86)	4,09	024 (2)	296 (33)	073 (8)	000	002 (3)	000
C(3)	36967 (42)	06528 (155)	22108 (87)	6,84	038 (2)	465 (30)	148 (9)	-016 (6)	-001 (3)	139 (15)

correspondant à la valeur moyenne de l'intensité des réflexions équivalentes hkl et $hk\bar{l}$ et remplissant la condition $\sigma(I)/I < 0,40$.

La mesure périodique de trois réflexions de référence a permis de déterminer le coefficient de stabilité caractérisant l'enregistrement: $s = 0,04$.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de corrections d'absorption mais le coefficient d'absorption linéaire, $\mu = 37 \text{ cm}^{-1}$ suggère que les facteurs d'absorption ont varié entre 1,40 et 1,50.

Détermination et affinement des structures cristallines

Les structures cristalline ont été résolues par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de structure ont

Tableau 3. Facteurs de structure observés et calculés ($\times 10$) pour le composé $\text{GaCl}_4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$

H A L				F C G				H A L				F C G				H A L				F C G											
0 10	0	0	-0,22	1,02	1,02	1,02	1,02	0 11	0	0	-0,22	1,02	1,02	1,02	1,02	0 11	0	0	-0,22	1,02	1,02	1,02	1,02	0 11	0	0	-0,22	1,02	1,02	1,02	1,02

été calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés en fonction de $\sin \theta/\lambda$ par Cromer & Waber, (1965).

Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les atomes d'antimoine, de gallium et de chlore.

Les affinements par moindres carrés ont été effectués à l'aide du programme *SFLS 5* (Prewitt, 1966). La pondération utilisée pour minimiser l'expression $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ a été définie par Corfield, Doedens & Ibers (1967).

Les facteurs de stabilité ont été déterminés à partir de l'écart-type relatif sur l'intensité des réflexions de référence.

Détermination de la structure du sel $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$

La position du tétraèdre GaCl_4^- dans la maille cristalline a été déterminée à l'aide de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les atomes du cation organique ont été localisés sur la section de densité électronique, calculée en utilisant les signes déterminés par la contribution du tétraèdre GaCl_4^- aux facteurs de structure.

Le facteur de reliabilité, portant sur l'ensemble des mesures, calculé en introduisant tous les atomes connus dans la maille, vaut alors 0,17.

L'affinement de l'hypothèse de structure, en affec-

Tableau 4. Facteurs de structure observés et calculés ($\times 10$) pour le composé $\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$

H A L				F C G				H A L				F C G				H A L				F C G											
0 10	0	0	-0,22	1,02	1,02	1,02	1,02	0 11	0	0	-0,22	1,02	1,02	1,02	1,02	0 11	0	0	-0,22	1,02	1,02	1,02	1,02	0 11	0	0	-0,22	1,02	1,02	1,02	1,02

Tableau 4 (suite)

H A L				F C				F U				F D				F H			
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Détermination de la structure du sel $SbCl_6^-(CH_3)_2CHCO^+$

La fonction de Patterson est compatible avec le groupe centrosymétrique $Pnma$. Son examen nous a permis de placer l'octaèdre $SbCl_6^-$ dans la maille cristalline. Un calcul de densité électronique, effectué avec les signes déterminés par la contribution de l'anion $SbCl_6^-$ aux facteurs de structure, fait apparaître les atomes du cation organique $(CH_3)_2CHCO^+$.

L'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope réduit l'indice R de 0,15 à 0,06.

Nous avons alors introduit des facteurs d'agitation thermique anisotrope de la forme $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ pour chaque atome et exclu de l'affinement les réflexions telles que $\Delta F > 5\sigma(F_o)$. Trois cycles d'affinement réduisent les déplacements sur les différents paramètres atomiques au vingtième de leur écart-type.

Les indices R et R_w , relatifs à l'ensemble des 1298 mesures sont égaux à 0,039 et 0,049; ceux portant sur les 1286 réflexions introduites dans l'affinement valent respectivement 0,036 et 0,044.

Un calcul de densité électronique effectué avec les facteurs de structure finaux fait apparaître des pics compris entre 0,30 et 0,55 e.Å⁻³ dans des positions chimiques raisonnables pour les atomes d'hydrogène. Compte tenu de leur faible contribution aux facteurs de structure, nous ne les avons pas introduits.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans le Tableau 2.

Les valeurs des facteurs de structure observées et calculées pour les deux complexes sont indiquées dans les Tableaux 3 et 4.

Description de la structure cristalline du sel $GaCl_4^-CH_3CH_2CO^+$

Cohésion cristalline

Les ions $GaCl_4^-$ et $CH_3CH_2CO^+$ occupent la position générale du groupe $P2_1/c$. Leur distribution dans la maille cristalline est représentée sur la Fig. 1. En dehors des contacts interioniques, il n'y a aucune association entre l'ion éthyl oxocarbone et l'anion complexe $GaCl_4^-$. Ainsi que dans les autres sels d'ions oxocarbone, dont la structure est connue, les contacts interioniques les plus courts s'établissent entre l'atome de carbone du groupement carbonyle et les atomes de chlore de son entourage. La Fig. 2 rend compte de l'entourage de l'ion éthyl oxocarbone dans le sel $GaCl_4^-CH_3CH_2CO^+$. Nous avons noté six contacts $C(1)\cdots Cl$, dont quatre sont inférieurs à la somme des rayons de van der Waals des atomes de chlore et de carbone (Tableau 5).

Les contacts oxygène-chlore sont supérieurs à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes: l'atome d'oxygène ne montre aucune tendance à s'associer avec les atomes de chlore voisins.

Les contacts les plus courts entre les atomes de

tant à chaque atome des facteurs d'agitation thermique isotrope, permet de réduire l'indice R à 0,078.

Nous avons poursuivi l'affinement en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope de chaque atome et en considérant uniquement les réflexions telles que $\Delta F < 5\sigma(F_o)$. Après cinq cycles d'affinement, les déplacements sur les différents paramètres atomiques étaient inférieurs au vingtième de l'écart-type correspondant. Les indices $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ et $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$ portant sur la totalité des mesures valaient respectivement 0,052 et 0,059; ceux portant sur les 802 intensités introduites dans l'affinement valaient 0,051 et 0,057.

Les atomes d'hydrogène du cation organique n'ont pas été localisés.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont indiquées dans le Tableau 1. Les coefficients B_{eq} sont les facteurs de température isotrope équivalents, calculés à partir des β_{ij} .

Tableau 5. *Contacts de van der Waals et contacts inter-ioniques dans le sel GaCl₄⁻ CH₃CH₂CO⁺*

	Position*	Distance (Å)
Cl(1)···Cl(4)	4/1 $\bar{1}$ 1	3,57
Cl(1)···Cl(2)	1/100	3,78
Cl(2)···Cl(4)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,73
Cl(2)···Cl(1)	1/ $\bar{1}$ 00	3,78
Cl(4)···Cl(1)	4/100	3,57
Cl(4)···Cl(2)	4/000	3,73
O·····Cl(3)	2/ $\bar{1}$ 10	3,24
O·····Cl(2)	4/000	3,43
O·····Cl(2)	1/000	3,53
C(1)···Cl(4)	1/ $\bar{1}$ 00	3,42
C(1)···Cl(2)	4/000	3,43
C(1)···Cl(2)	1/000	3,51
C(1)···Cl(1)	1/ $\bar{1}$ 00	3,55
C(1)···Cl(1)	4/000	3,70
C(1)···Cl(4)	1/000	3,92
C(2)···Cl(3)	3/000	3,51
C(2)···Cl(4)	1/ $\bar{1}$ 00	3,66
C(2)···Cl(4)	4/0 $\bar{1}$ 0	3,79
C(3)···Cl(3)	3/100	3,68
C(3)···Cl(2)	4/000	3,79
C(3)···Cl(1)	3/000	3,79

* Le premier atome appartient à la molécule en position x, y, z . Le second se trouve dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois autres correspondent aux translations, en unités relatives selon les axes a, b et c . Codification des positions équivalentes: (1): x, y, z ; (2): $-x, -y, -z$; (3): $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; (4): $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

carbone C(1), C(2) et les atomes de chlore valent 3,60 Å; ils correspondent à de faibles interactions de van der Waals entre les groupements méthyle et méthylène du cation organique et les atomes de chlore des anions complexes GaCl₄⁻.

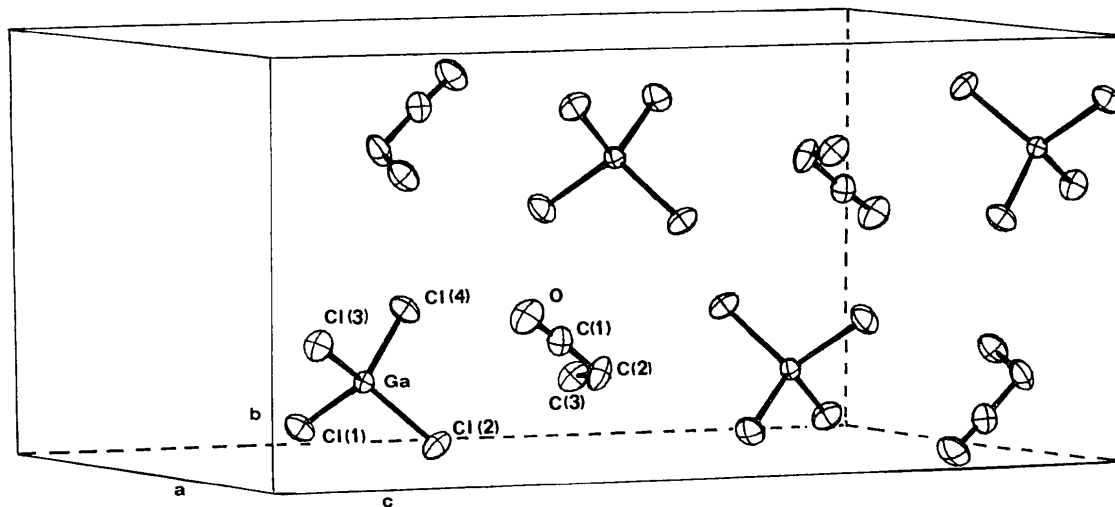
Géométrie de l'ion GaCl₄⁻

Les longueurs et angles de liaison de l'ion GaCl₄⁻ (Tableau 6) montrent qu'il s'écarte de la symétrie tétraédrique idéale. Les déformations résultent des forces de cohésion cristalline. La longueur moyenne de la liaison Ga-Cl vaut 2,159 Å. Cette valeur ne diffère pas significativement de la distance Ga-Cl, 2,166 Å déterminée dans le complexe GaCl₄⁻ C₂₀H₁₆Cl₂Ga⁺ (Restivo & Palenik, 1969).

Géométrie de l'ion éthyl oxocarbonium

L'angle C(2)-C(1)-O est égal à 177,45 (1,35°); dans la limite des erreurs expérimentales, ces trois atomes sont alignés. La longueur de la liaison C(1)-C(2), 1,435(24) Å ne diffère pas significativement de la distance correspondante dans l'ion méthyl oxocarbonium (Boer, 1968; Le Carpentier & Weiss, 1972). Elle est proche de la valeur déterminée dans l'espèce isoélectronique CH₃CH₂CN (Lerner & Dailey, 1952).

La distance C(1)-O, 1,099(20) Å est identique à

Fig. 1. Répartition des ions GaCl₄⁻ et CH₃CH₂CO⁺ dans la maille cristalline.Tableau 6. *Géométrie des ions GaCl₄⁻ et CH₃CH₂CO⁺*

Longueurs de liaison (Å)			
Ga-Cl(1)	2,161 (5)	C(1)-O	1,099 (20)
Ga-Cl(2)	2,165 (5)	C(2)-C(1)	1,435 (24)
Ga-Cl(3)	2,141 (4)	C(2)-C(3)	1,543 (25)
Ga-Cl(4)	2,167 (4)		
Angles de liaison (°)			
Cl(1)-Ga-Cl(2)	109,17 (0,16)	Cl(2)-Ga-Cl(4)	107,93 (0,16)
Cl(1)-Ga-Cl(3)	111,05 (0,15)	Cl(3)-Ga-Cl(4)	110,68 (0,15)
Cl(1)-Ga-Cl(4)	107,19 (0,15)	O-C(1)-C(2)	177,45 (1,35)
Cl(2)-Ga-Cl(3)	110,70 (0,16)	C(1)-C(2)-C(3)	112,58 (1,13)

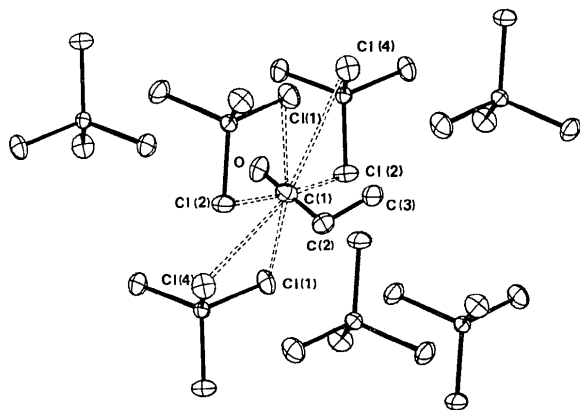


Fig. 2. Entourage de l'ion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ dans le sel $\text{GaCl}_4^-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$.

celle qui a été trouvée dans les ions oxocarbonium de structure connue (Boer, 1968; Le Carpentier & Weiss, 1972; Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972).

La longueur de la liaison C(2)–C(3) est caractéristique d'une liaison simple carbone-carbone du type sp^3-sp^3 . L'angle de valence C(1)–C(2)–C(3) ne s'écarte pas significativement de la valeur théorique pour un carbone dont l'hybridation est sp^3 .

Description de la structure cristalline du sel $\text{SbCl}_6^-(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$

Cohésion cristalline

Les deux ions SbCl_6^- et $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$, situés sur le miroir cristallographique en $y = \frac{1}{4}$ présentent la symétrie m ; leur répartition dans la maille cristalline est représentée sur la Fig. 3. L'atome d'antimoine et deux des atomes de chlore de l'anion SbCl_6^- sont contenus dans le plan de symétrie, les quatre autres atomes de chlore se répartissent en deux paires équivalentes de part et d'autre de ce plan; les atomes du cation organique sont localisés dans le plan cristallographique à l'exception des deux groupements méthyle qui occupent des sites symétriques.

Sur la Fig. 4, nous avons indiqué l'entourage de l'ion isopropyl oxocarbonium dans le sel $\text{SbCl}_6^-(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$. Les contacts interioniques les plus courts s'établissent entre l'atome de carbone C(1) et les atomes de chlore Cl(1) distants de 3,27 Å. Le carbone C(1) est engagé dans quatre autres contacts C(1)···Cl qui sont toutefois plus longs que la somme des rayons de van der Waals des deux atomes.

Les rayons de van der Waals des atomes de chlore et d'oxygène valent respectivement 1,80 Å et 1,40 Å (Pauling, 1960). Les contacts oxygène-chlore, au nombre de huit (Tableau 7) sont supérieurs à 3,40 Å, donc nettement plus longs que la somme des rayons de van der Waals de ces deux atomes. Les atomes de chlore ne montrent aucune tendance à s'associer avec l'atome d'oxygène du cation oxocarbonium. Il en est de même pour les contacts entre les atomes de carbone du grou-

pement isopropyle et les atomes de chlore de son environnement (Tableau 7).

Tableau 7. Contacts de van der Waals et contacts interioniques dans le sel $\text{SbCl}_6^-(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$

	Position†	Distance (Å)
Cl(1)···Cl(1)	5/011	3,58
Cl(1)···Cl(1)	7/010	3,78
Cl(2)···Cl(4)	4/01 $\bar{1}$	3,58
Cl(2)···Cl(2)	7/010	3,76
Cl(4)···Cl(2)	4/010	3,58
Cl(4)···Cl(2)	6/0 $\bar{1}$ 0	3,58
O·····Cl(2)	1/000	3,43
O·····Cl(2)	7/000	3,43
O·····Cl(2)	4/01 $\bar{1}$	3,44
O·····Cl(2)	6/01 $\bar{1}$	3,44
O·····Cl(1)	4/01 $\bar{1}$	3,51
O·····Cl(1)	6/0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,51
O·····Cl(4)	4/01 $\bar{1}$	3,56
O·····Cl(4)	4/00 $\bar{1}$	3,56
C(1)···Cl(1)	4/01 $\bar{1}$	3,27
C(1)···Cl(1)	6/0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,27
C(1)···Cl(2)	1/000	3,68
C(1)···Cl(2)	7/000	3,68
C(1)···Cl(4)	4/01 $\bar{1}$	3,72
C(1)···Cl(4)	4/00 $\bar{1}$	3,72
C(2)···Cl(1)	4/01 $\bar{1}$	3,58
C(2)···Cl(1)	6/0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	3,58
C(2)···Cl(1)	2/000	3,74
C(2)···Cl(1)	8/000	3,74
C(3)···Cl(1)	2/000	3,65
C(3)···Cl(2)	6/0 $\bar{1}$ 0	3,71

† Les notations utilisées sont les mêmes que celles du Tableau 6. Codification des positions équivalentes: (1): x, y, z ; (2): $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$; (3): $-x, \frac{1}{2}+y, -z$; (4): $\frac{1}{2}-x, -y, \frac{1}{2}+z$; (5): $-x, -y, -z$; (6): $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; (7): $x, \frac{1}{2}-y, z$; (8): $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$.

En dehors des contacts interioniques, l'empilement cristallin ne révèle aucune association entre les ions isopropyl oxocarbonium et les anions SbCl_6^- .

Géométrie de l'ion SbCl_6^-

Les longueurs et angles de liaison déterminés dans l'ion complexe SbCl_6^- (Tableau 8) montrent qu'il s'écarte de la symétrie octaédrique idéale; ces déformations résultent probablement des forces de cohésion à l'intérieur de l'édifice cristallin. La longueur moyenne de la liaison Sb–Cl vaut 2,370 Å. Elle est voisine de celle qui a été déterminée dans l'ion SbCl_6^- du sel $\text{SbCl}_6^-\text{CH}_3\text{CO}^+$ (Le Carpentier & Weiss, 1972).

Géométrie de l'ion $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$

L'angle O–C(1)–C(2) est égal à 175,72 (0,48); l'écart à la linéarité résulte sans aucun doute des forces de cohésion cristalline. La liaison C(1)–C(2) ne diffère pas significativement des liaisons correspondantes dans les ions méthyl et éthyl oxocarbonium, respectivement égales à 1,45 (3) et 1,435 (24) Å. Sa valeur, bien qu'inférieure, est très proche de la distance déterminée entre atomes de carbone dont l'hybridation est $sp \cdot sp^3$ (Lide & Mann, 1957).

La distance C(1)–O, 1,116 (10) Å, remarquablement courte est identique à celle qui a été déterminée dans les ions oxocarbonium de structure connue mais elle

diffère significativement de la longueur de liaison C=O intervenant dans les halogénures d'acides.

Dans le groupement isopropyle les longueurs de liaison C(2)-C(3) égales à 1,551 Å sont caractéristiques de la liaison carbone-carbone simple. Les angles de valence C(1)-C(2)-C(3) égaux à 108,32 (0,46°) ne s'écartent pas significativement de la valeur théorique pour un atome de carbone dont l'hybridation est sp^3 . En revanche, on remarquera la valeur élevée de l'angle C(3)-C(2)-C(3'), 116,87 (0,67)°, résultant de l'encombrement stérique différent des quatre groupements liés à l'atome de carbone C(2).

Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer que la géométrie du squelette carboné des ions éthyl et isopropyl oxocarbonium était très voisine de celle des nitriles correspondants. Les valeurs observées pour les longueurs de liaison C(1)-C(2) et C(1)-O sont identiques, aux

erreurs expérimentales près, à celles qui ont été déterminées dans l'ion méthyl oxocarbonium.

Il ressort du Tableau 9, où nous avons indiqué les longueurs de liaison carbone-oxygène et les fréquences d'absorption infra-rouge de différents composés carbonylés, que la longueur de la liaison C-O des ions oxocarbonium est en accord avec leur fréquence d'absorption infra-rouge élevée.

L'ensemble des arguments justifiant la localisation de la charge positive du cation méthyl oxocarbonium

Tableau 9. Comparaison des paramètres géométriques et spectroscopiques de différents composés carbonylés

Composé	C-O (Å)	ν (C=O) (cm ⁻¹)
CH ₂ O	1,23 (2)	1743
CH ₃ COCl	1,16 (2)	1804
CO	1,128	2170
CH ₃ CO ⁺	1,109 (24)	2300
CH ₃ CH ₂ CO ⁺	1,099 (20)	2290
(CH ₃) ₂ CHCO ⁺	1,116 (10)	2270

Tableau 8. Géométrie des ions SbCl₆⁻ et (CH₃)₂CHCO⁺

Longueurs de liaison (Å)			
Sb-Cl(1)	2,383 (1)	C(1)-O	1,116 (10)
Sb-Cl(2)	2,364 (1)	C(1)-C(2)	1,439 (12)
Sb-Cl(3)	2,347 (1)	C(2)-C(3)	1,551 (11)
Sb-Cl(4)	2,389 (1)		
Angles de liaison (°)			
Cl(1)-Sb-Cl(2)	177,75 (0,05)	Cl(2)-Sb-Cl(2')	90,69 (0,05)
Cl(3)-Sb-Cl(4)	178,86 (0,05)	Cl(2)-Sb-Cl(3)	92,12 (0,05)
Cl(1)-Sb-Cl(1')	88,91 (0,05)	Cl(2)-Sb-Cl(4)	88,68 (0,05)
Cl(1)-Sb-Cl(2)	90,16 (0,05)	O-C(1)-C(2)	175,72 (0,48)
Cl(1)-Sb-Cl(3)	89,93 (0,05)	C(1)-C(2)-C(3)	108,32 (0,46)
Cl(1)-Sb-Cl(4)	89,26 (0,05)	C(3)-C(3)-C(3')	116,87 (0,67)

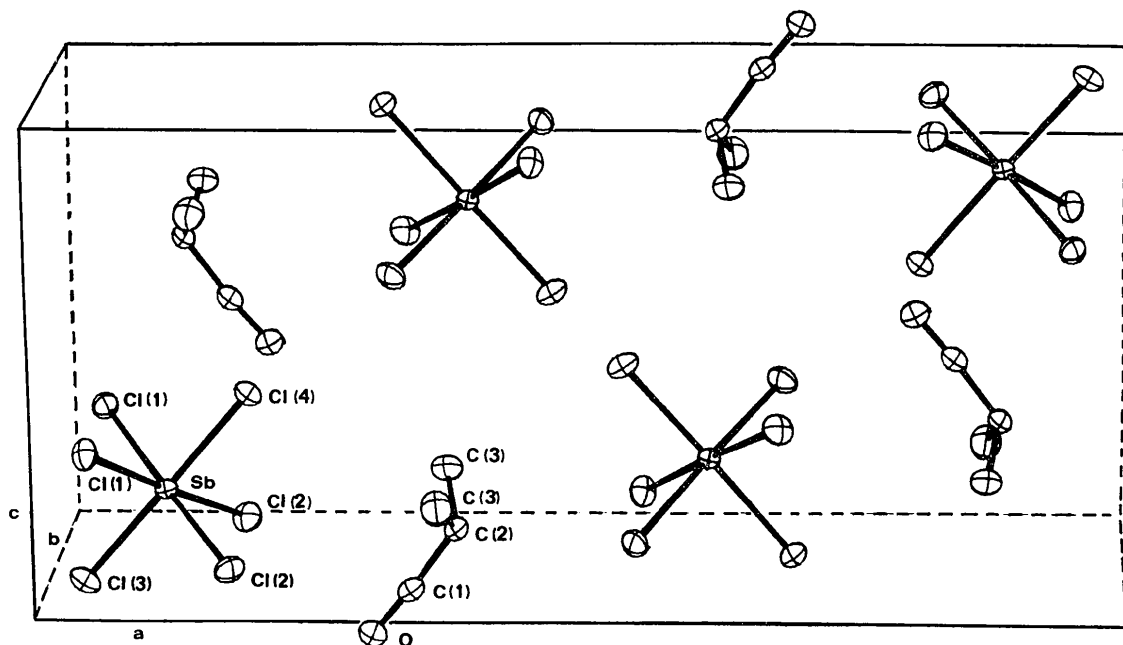


Fig. 3. Répartition des ions SbCl₆⁻ et (CH₃)₂CHCO⁺ dans la maille cristalline.

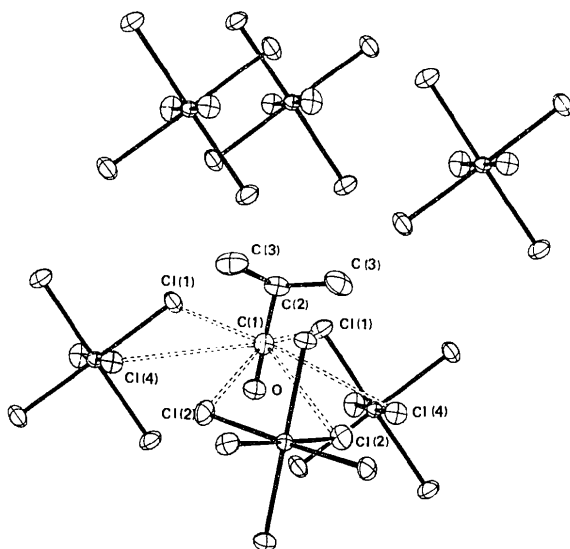


Fig. 4. Entourage de l'ion $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$ dans le sel $\text{SbCl}_6^-(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$.

sur l'atome de carbone du groupement carbonyle (Boer, 1968), peut être appliqué aux ions éthyl et isopropyl oxocarbonium :

– Les contacts les plus courts entre anions et cations dans les sels $\text{GaCl}_4^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$ et $\text{SbCl}_6^- (\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$ s'établissent entre le carbone C(1) et les atomes de chlore de son entourage.

– Dans le spectre de résonance magnétique nucléaire de ces cations, le signal des protons en α du grou-

pement carbonyle est déplacé vers les champs faibles d'environ $-4,2$ ppm (Olah, Kuhn, Flood & Hardie, 1964). Le déplacement chimique correspondant dans l'ion méthyl oxocarbonium vaut $-4,08$ ppm.

– La détermination de la structure électronique de l'ion isopropyl oxocarbonium (Rees, Veillard & Weiss, 1972) suivant la méthode LCAO MO SCF indique que la charge positive est essentiellement localisée sur l'atome de carbone du groupement carbonyle.

Références

- BOER, F. P. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6706.
 CHEVRIER, B., LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1972). A paraître.
 CORFIELD, W. R., DOEDENS, R. J. & IBERS, J. A. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 197.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104.
 HORNSTRA, J. (1965). N. V. Philips Gloeil. fabr. Nat. Lab. Report 4021.
 LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1421.
 LERNER, R. G. & DAILEY, B. P. (1952). *J. Chem. Phys.* **20**, 591.
 LIDE, D. R. & MANN, D. E. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 868.
 OLAH, G. A., KUHN, S. J., FLOOD, S. H. & HARDIE, B. A. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2203.
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
 PREWITT, C. T. (1966). A Fortran IV full-matrix crystallographic least squares program, SFLS 5.
 REES, B., VEILLARD, A. & WEISS, R. (1972). *Theor. Chim. Acta*. A paraître.
 RESTIVO, R. & PALENIK, G. J. (1969). *Chem. Commun.* p. 867.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 000

Etude de Complexes Acide de Lewis–Halogénure d'Acide.

III. Structure Cristalline du Composé Moléculaire Chlorure d'Aluminium–Chlorure de Propionyle

PAR J.-M. LE CARPENTIER ET R. WEISS

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, BP 296 R/8, 67 Strasbourg, France*

(Reçu le 23 septembre 1971)

Propionyl chloride forms with aluminum chloride a molecular addition compound $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with unit-cell dimensions $a = 6.581$, $b = 19.106$, $c = 8.711$ Å and $\beta = 120.4^\circ$. Three-dimensional X-ray data were collected on a linear diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation). The crystal structure was refined by full-matrix least-squares analysis to a reliability index $R = 0.043$ for 731 observed reflexions. The adduct is composed of an AlCl_3 group coordinated with the oxygen of the propionyl chloride. The structure is built up from discrete $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ molecules.

Introduction

Il a été établi par spectroscopie infrarouge que le chlorure d'aluminium, généralement utilisé dans les synthé-

ses cétoniques de Friedel et Crafts, formait avec les chlorures d'acides aliphatiques des composés ioniques (Susz & Wuhrmann, 1957; Cook, 1959; Bertoluzza, Bertoluzza-Morelli & Castellari, 1966).

Nous sommes parvenus à obtenir sous forme de monocristaux les composés formés par le chlorure d'alumi-

* Laboratoire de Cristalochimie associé au C.N.R.S.