

Structures Cristallines et Moléculaires des Composés d'Addition du Pentachlorure d'Antimoine et des Chlorures de Benzoyle et de *m*-Toluylo

PAR B. CHEVRIER, J.-M. LE CARPENTIER ET R. WEISS

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur, B.P. 296/R8, 67-Strasbourg, France*

(Reçu le 22 mars 1972)

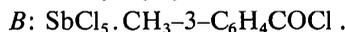
The molecular addition compounds $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (*A*) and $\text{SbCl}_5 \cdot m\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (*B*) were obtained from solutions of antimony pentachloride and benzoyl and *m*-toluoyl chlorides in carbon tetrachloride. The compounds *A* and *B* crystallize in the monoclinic space group $P2_1/m$ with respective unit-cell dimensions $a = 10.690$, $b = 7.244$, $c = 9.134$ Å, $\beta = 104.60^\circ$ and $a = 11.322$, $b = 7.129$, $c = 9.182$ Å, $\beta = 105.40^\circ$. The intensities of 2046 (*A*) and 2135 (*B*) independent statistically significant reflexions have been collected with a counter diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation. The crystal and molecular structures, including hydrogen atoms, were solved using Patterson and Fourier methods and refined by full-matrix least-squares methods to conventional unweighted R_1 values of 0.045 (*A*), 0.035 (*B*) and weighted R_2 values of 0.054 (*A*), 0.046 (*B*). The adducts are composed of SbCl_5 groups coordinated with the oxygen atoms of the benzoyl and *m*-toluoyl chloride groups. The atoms coordinated to antimony form distorted octahedrons.

Introduction

Les composés formés par les acides de Lewis MX_n et les halogénures d'acide R-COX sont des composés intermédiaires de la réaction d'acylation de Friedel et Crafts (Olah, 1963).

L'existence de deux formes structurales, donneur-accepteur $\text{R-CXO} \rightarrow \text{MX}_n$, et ionique $|\text{R-CO}|^+ |\text{MX}_{n+1}|^-$, a été établie par les méthodes de spectroscopie infrarouge (Susz & Wuhrmann, 1957; Cassimatis & Susz, 1961; Susz & Cassimatis, 1961; Jaccard & Susz, 1967) et de résonance magnétique nucléaire (Olah, Kuhn, Tolgyesi & Baker, 1962; Olah, 1963; Olah, Tolgyesi, Kuhn, Moffat, Bastien & Baker, 1963), et plus récemment par la diffraction des rayons X (Rasmussen & Broch, 1966; Boer, 1968; Le Carpentier & Weiss, 1972; Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972).

Nous rendons compte ici des structures cristallines et moléculaires des composés d'addition du pentachlorure d'antimoine et des chlorures de benzoyle et de *m*-toluoyloyle. Nous désignerons par *A* et *B* ces deux composés :



utilisant le tétrachlorure de carbone comme solvant conformément à la méthode décrite par Meerwein et Maier-Hüser (1932). Nous avons obtenu le composé d'addition *B* en opérant dans les mêmes conditions avec le chlorure de *m*-toluoyloyle. Les composés obtenus se dissolvent aisément par un chauffage modéré dans le tétrachlorure de carbone (30–40°C). Après un lent refroidissement, la solution laisse déposer des monocristaux stables à l'abri de l'humidité atmosphérique et directement utilisables pour l'étude par diffraction des rayons X.

En présence d'air humide, les cristaux ternissent très rapidement et réagissent avec l'eau en donnant un dégagement d'acide chlorhydrique. En conséquence, pour toutes les études radiocristallographiques effectuées sur ces composés, nous avons préalablement scellé les monocristaux dans des capillaires en verre de Lindemann. Les espaces réciproques ont été explorés par la méthode photographique sur une chambre de précession. Les deux composés cristallisent avec la symétrie monoclinique. Les données cristallographiques sont indiquées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Données cristallographiques

Préparation des cristaux et données cristallographiques

Toutes les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants dont l'atmosphère est desséchée par une circulation continue d'azote sur tamis moléculaires. Le composé d'addition *A* formé par le chlorure de benzoyle et le pentachlorure d'antimoine a été obtenu en

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

	Composé <i>A</i>	Composé <i>B</i>
Groupe d'espace	$P2_1/m$	$P2_1/m$
Maille <i>a</i>	$10,690 \pm 0,009$ Å	$11,322 \pm 0,010$ Å
<i>b</i>	$7,244 \pm 0,006$	$7,129 \pm 0,007$
<i>c</i>	$9,134 \pm 0,008$	$9,182 \pm 0,009$
β	$104,6 \pm 0,2^\circ$	$105,4 \pm 0,2^\circ$
<i>V</i>	684 Å ³	714 Å ³
<i>Z</i>	2	2
<i>d_c</i>	$2,13$ g.cm ⁻³	$2,11$ g.cm ⁻³

Enregistrement des intensités

Les intensités diffractées ont été enregistrées au moyen d'un diffractomètre linéaire Pailred en utilisant les mêmes conditions expérimentales pour les deux composés. Le compteur à scintillation présentait une ouverture de 2°, et le rayonnement du molybdène était monochromatisé par le plan (111) d'une lame de silicium [$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,71069 \text{ \AA}$]. Toutes les intensités ont été mesurées avec une vitesse de balayage de 2,5° par minute. Le temps de comptage du fond continu était de 20 sec en début et en fin de mesure de chaque intensité. Les intensités ont été mesurées avec une élévation du compteur inférieure à 70° et au cours des enregistrements, le demi-angle de balayage a varié de 1,2 à 1,8° pour les angles de diffraction 2θ inférieurs à 25°, et de 1,0 à 1,4° pour les angles 2θ supérieurs. Les réflexions dont les intensités répondent au critère $\sigma(I)/I < 0,40$ (Mathern & Weiss, 1971) ont été retenues pour la détermination des structures, soit respectivement 2046 et 2135 réflexions indépendantes pour les composés *A* et *B*.

Les effets de Lorentz et de polarisation ont été corrigés. Aucune correction d'absorption n'a été apportée aux intensités, mais pour les cristaux utilisés, la variation du facteur d'absorption reste faible: de 1,4 à 1,5 (*A*: $0,16 \times 0,14 \times 0,90 \text{ mm}$; *B*: $0,15 \times 0,15 \times 1,0 \text{ mm}$; $\mu = 29 \text{ cm}^{-1}$).

Détermination et affinement des structures

Compte tenu de ce que les fonctions de Patterson présentent une forte concentration de pseudoatomes dans les plans $y=0, \frac{1}{4}$, et $\frac{1}{2}$, nous avons adopté le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/m$ pour décrire ces structures.

La position des atomes d'antimoine a été déterminée par l'identification des pseudoatomes Sb-Sb dans la fonction de Patterson tridimensionnelle. En utilisant la méthode de l'atome lourd, le calcul de la densité électronique par des séries de Fourier tridimensionnelle a révélé la position de tous les atomes de chlore, d'oxygène et de carbone. Dans le calcul des facteurs de structure, les facteurs de diffusion atomique que nous avons utilisés sont ceux exprimés sous forme tabulaire en fonction de $\sin \theta/\lambda$ par Cromer & Waber (1965), et corrigés de la dispersion anormale par les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Un affinement par moindres carrés a été réalisé à l'aide du programme *SFLS-5* (Prewitt, 1966) en minimisant l'expression $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ suivant le schéma de pondération w défini par Corfield, Doedens & Ibers (1967). Cinq cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des paramètres d'agitation thermique anisotrope nous ont conduits à des indices de fiabilité $R_1 = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ égaux à 0,05 (*A*) et 0,04 (*B*).

Le calcul de la fonction différence de la densité

électronique nous a révélé la position de tous les atomes d'hydrogène, et aucun résidu de densité supérieure à $0,6 \text{ e. \AA}^{-3}$ n'a été observé. L'affinement par moindres carrés a été poursuivi en introduisant les atomes d'hydrogène dans le calcul. Le facteur de stabilité a été choisi égal à 0,05 et toute réflexion ne satisfaisant pas à la condition $\Delta F < 5\sigma(F_o)$ a été exclue de l'affinement. A chaque atome d'hydrogène, nous avons affecté mais non affiné un facteur d'agitation thermique isotrope défini par $B_H = 1,6B_C - 2,0$ (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968), où B_C est le facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome de carbone lié à l'hydrogène H. Après trois cycles d'affinement, tous les déplacements sur les paramètres atomiques sont inférieurs au dixième de leurs écarts-type. Les indices de fiabilité R_1 et $R_2 = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$ portant, d'une part sur la totalité des N réflexions mesurées, et, d'autre part, sur les N' réflexions intervenant dans l'affinement ont pour valeurs:

Composé *A*

$$\begin{array}{lll} N = 2046 & R_1 = 0,047 & R_2 = 0,065 \\ N' = 2036 & R_1 = 0,045 & R_2 = 0,054 \end{array}$$

Composé *B*

$$\begin{array}{lll} N = 2135 & R_1 = 0,037 & R_2 = 0,057 \\ N' = 2121 & R_1 = 0,035 & R_2 = 0,046 \end{array}$$

Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 2. Le Tableau 3 indique les coefficients d'agitation thermique anisotrope suivant l'expression

$$T = \exp [- (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$$

ainsi que les facteurs B_{eq} d'agitation thermique isotrope équivalents (\AA^2) calculés au moyen des β_{ij} . Les écarts-type sont exprimés entre parenthèses et portent sur les derniers chiffres significatifs des grandeurs auxquelles ils se rapportent.

Tableau 2. Coordonnées atomiques

(a) Coordonnées atomiques du composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Sb	0,1829 (0)	0,2500 (0)	0,3586 (0)
Cl(1)	0,0711 (1)	0,4757 (2)	0,1969 (1)
Cl(2)	0,3238 (1)	0,4746 (3)	0,4849 (2)
Cl(3)	0,0506 (2)	0,2500 (0)	0,5244 (2)
Cl(4)	0,2085 (1)	0,2500 (0)	-0,0754 (1)
O	0,3275 (4)	0,2500 (0)	0,2076 (5)
C(1)	0,3403 (5)	0,2500 (0)	0,0768 (6)
C(2)	0,4678 (5)	0,2500 (0)	0,0476 (6)
C(3)	0,4883 (7)	0,2500 (0)	-0,1018 (7)
C(4)	0,6121 (8)	0,2500 (0)	-0,1195 (10)
C(5)	0,7151 (7)	0,2500 (0)	0,0057 (11)
C(6)	0,6980 (6)	0,2500 (0)	0,1496 (10)
C(7)	0,5744 (6)	0,2500 (0)	0,1715 (8)
H(3)	0,429 (10)	0,250 (0)	-0,180 (13)
H(4)	0,633 (10)	0,250 (0)	-0,224 (13)
H(5)	0,793 (11)	0,250 (0)	-0,020 (14)
H(6)	0,767 (11)	0,250 (0)	0,258 (15)
H(7)	0,563 (9)	0,250 (0)	0,287 (12)

Tableau 2 (suite)

(b) Coordonnées atomiques du composé
SbCl₅.CH₃-3-C₆H₄COCl

	x	y	z
Sb	0,2004 (0)	0,2500 (0)	0,3543 (0)
Cl(1)	0,0889 (1)	0,4831 (1)	0,2007 (1)
Cl(2)	0,3387 (1)	0,4793 (2)	0,4742 (1)
Cl(3)	0,0849 (1)	0,2500 (0)	0,5264 (1)
Cl(4)	0,1990 (1)	0,2500 (0)	-0,0725 (1)
O	0,3285 (2)	0,2500 (0)	0,1981 (3)
C(1)	0,3329 (4)	0,2500 (0)	0,0678 (5)
C(2)	0,4474 (4)	0,2500 (0)	0,0254 (5)
C(3)	0,5547 (4)	0,2500 (0)	0,1406 (6)
C(4)	0,6684 (5)	0,2500 (0)	0,1092 (7)
C(5)	0,6689 (6)	0,2500 (0)	-0,0435 (9)
C(6)	0,5635 (7)	0,2500 (0)	-0,1565 (8)
C(7)	0,4508 (5)	0,2500 (0)	-0,1243 (6)
C(8)	0,7848 (5)	0,2500 (0)	0,2329 (10)
H(3)	0,546 (7)	0,250 (0)	0,255 (9)
H(5)	0,729 (8)	0,250 (0)	-0,057 (11)
H(6)	0,555 (8)	0,250 (0)	-0,278 (10)
H(7)	0,383 (8)	0,250 (0)	-0,205 (9)
H(8a)	0,851 (9)	0,250 (0)	-0,190 (11)
H(8b)	0,786 (5)	0,132 (10)	0,282 (8)

La liste des facteurs de structure observés et calculés (Tableau 4) peut être obtenue en s'adressant aux auteurs.

Description et discussion des structures

Les composés d'addition *A* et *B* sont des composés d'addition moléculaire; la liaison entre le pentachlorure d'antimoine et les chlorures de benzoyle et de métatoluyloyle est assurée par l'atome d'oxygène. Dans le Tableau 5, nous indiquons la longueur des liaisons et la valeur des angles de valence. La Fig. 1 représente la structure moléculaire de ces composés. Les molécules admettent la symétrie *Cm*. Les plans de symétrie moléculaire sont pour les composés *A* et *B* les plans $y = \frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ du groupe d'espace $P2_1/m$.

Les atomes d'antimoine sont entourés octaédriquement par cinq atomes de chlore et un atome d'oxygène. La valeur moyenne des distances antimoine-chlore est de 2,319 Å (*A*) et 2,322 Å (*B*). La comparaison de la valeur moyenne des angles Cl-Sb-O (*A*: 83,8; *B*: 84,0°) et Cl*-Sb-Cl, où Cl* est le chlore opposé à l'atome d'oxygène (*A*: 96,2; *B*: 96,0°), montre que les octaèdres de coordination SbCl₅O sont déformés. Cette déformation correspond au rabattement sur l'oxygène des atomes de chlore situés dans le plan perpendiculaire à la liaison Sb-O et s'explique par la différence de volume qu'occupent les atomes d'oxygène et de chlore (rayons de van der Waals: O: 1,40; Cl: 1,80 Å).

Tableau 3. Coefficients de l'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) et facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents des atomes(a) Le composé SbCl₅.C₆H₅COCl

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Sb	60 (0)	135 (2)	65 (0)	0	14 (0)	0	2,5
Cl(1)	155 (1)	290 (4)	152 (1)	117 (2)	71 (1)	95 (2)	5,6
Cl(2)	189 (2)	409 (5)	169 (2)	-167 (2)	51 (1)	-122 (2)	7,3
Cl(3)	134 (2)	265 (4)	126 (2)	0	80 (1)	0	4,7
Cl(4)	77 (1)	289 (5)	101 (2)	0	-4 (1)	0	4,3
O	67 (3)	256 (11)	102 (5)	0	26 (3)	0	3,7
C(1)	70 (4)	98 (8)	82 (6)	0	16 (4)	0	2,5
C(2)	73 (5)	113 (9)	84 (6)	0	34 (4)	0	2,6
C(3)	116 (7)	181 (13)	109 (8)	0	60 (6)	0	3,8
C(4)	147 (10)	170 (14)	176 (12)	0	101 (9)	0	4,7
C(5)	92 (7)	209 (16)	243 (16)	0	92 (9)	0	4,9
C(6)	67 (6)	297 (21)	186 (13)	0	40 (7)	0	4,9
C(7)	68 (5)	221 (15)	115 (8)	0	20 (5)	0	3,7

(b) Le composé SbCl₅.CH₃-3-C₆H₄COCl

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Sb	41 (0)	157 (1)	80 (0)	0	18 (0)	0	2,5
Cl(1)	90 (1)	240 (2)	175 (1)	59 (1)	52 (1)	74 (1)	4,7
Cl(2)	106 (1)	365 (3)	157 (1)	-101 (1)	42 (1)	-91 (2)	5,7
Cl(3)	80 (1)	295 (4)	121 (1)	0	55 (1)	0	4,3
Cl(4)	68 (1)	384 (5)	98 (1)	0	5 (1)	0	4,8
O	48 (2)	263 (9)	90 (4)	0	22 (2)	0	3,4
C(1)	53 (3)	149 (8)	83 (5)	0	24 (3)	0	2,6
C(2)	66 (3)	117 (7)	102 (5)	0	42 (3)	0	2,7
C(3)	63 (3)	154 (9)	128 (7)	0	46 (3)	0	3,2
C(4)	77 (4)	153 (10)	187 (9)	0	66 (5)	0	3,9
C(5)	102 (6)	173 (11)	241 (13)	0	114 (8)	0	4,7
C(6)	155 (8)	185 (12)	173 (10)	0	122 (8)	0	4,9
C(7)	113 (6)	156 (10)	118 (7)	0	60 (5)	0	3,8
C(8)	53 (4)	341 (19)	246 (15)	0	47 (6)	0	5,6

Tableau 5. *Liaisons et angles de valence*Liaisons (Å) et angles de valence (°) dans le composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$

Sb—Cl(1)	2,323 (1)	C(1)—O	1,236 (7)
Sb—Cl(2)	2,317 (1)	C(1)—Cl(4)	1,712 (5)
Sb—Cl(3)	2,318 (2)	C(1)—C(2)	1,453 (8)
Sb—O	2,317 (5)	C(2)—C(3)	1,436 (9)
C(3)—H(3)	0,83 (10)	C(3)—C(4)	1,373 (13)
C(4)—H(4)	1,03 (13)	C(4)—C(5)	1,374 (11)
C(5)—H(5)	0,93 (13)	C(5)—C(6)	1,373 (14)
C(6)—H(6)	1,08 (12)	C(6)—C(7)	1,385 (10)
C(7)—H(7)	1,09 (12)	C(7)—C(2)	1,389 (7)
Cl(1)—Sb—Cl(1')	89,51 (0,05)	C(4)—C(5)—C(6)	121,68 (0,38)
Cl(1)—Sb—Cl(2)	89,30 (0,06)	C(5)—C(6)—C(7)	120,04 (0,35)
Cl(2)—Sb—Cl(2')	89,20 (0,05)	C(6)—C(7)—C(2)	119,95 (0,30)
Cl(3)—Sb—Cl(1)	96,56 (0,05)	C(7)—C(2)—C(3)	118,95 (0,29)
Cl(3)—Sb—Cl(2)	95,85 (0,06)	C(7)—C(2)—C(1)	117,73 (0,25)
O—Sb—Cl(1)	86,28 (0,08)	C(2)—C(3)—H(3)	124,0 (3,0)
O—Sb—Cl(2)	81,30 (0,09)	C(3)—C(4)—H(4)	123,2 (3,3)
Sb—O—C(1)	145,93 (0,14)	C(4)—C(3)—H(3)	116,3 (3,2)
O—C(1)—Cl(4)	121,07 (0,15)	C(4)—C(5)—H(5)	112,0 (3,4)
O—C(1)—C(2)	120,98 (0,23)	C(5)—C(4)—H(4)	117,0 (3,3)
Cl(4)—C(1)—C(2)	117,94 (0,15)	C(5)—C(6)—H(6)	130,8 (3,7)
C(1)—C(2)—C(3)	123,31 (0,27)	C(6)—C(5)—H(5)	126,2 (3,5)
C(2)—C(3)—C(4)	119,62 (0,32)	C(6)—C(7)—H(7)	118,5 (3,0)
C(3)—C(4)—C(5)	119,75 (0,37)	C(7)—C(6)—H(6)	109,0 (3,6)

Liaisons (Å) et angles de valence (°) dans le composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3-3-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

Sb—Cl(1)	2,324 (1)	C(1)—O	1,211 (6)
Sb—Cl(2)	2,329 (1)	C(1)—Cl(4)	1,710 (4)
Sb—Cl(3)	2,304 (1)	C(1)—C(2)	1,450 (7)
Sb—O	2,295 (3)	C(2)—C(3)	1,383 (6)
C(3)—H(3)	1,08 (9)	C(3)—C(4)	1,392 (8)
C(5)—H(5)	0,73 (11)	C(4)—C(5)	1,405 (11)
C(6)—H(6)	1,09 (10)	C(5)—C(6)	1,359 (9)
C(7)—H(7)	0,91 (7)	C(6)—C(7)	1,384 (11)
C(8)—H(8a)	0,94 (12)	C(7)—C(2)	1,387 (8)
C(8) H(8b)	0,95 (8)	C(8)—C(4)	1,495 (8)
Cl(1)—Sb—Cl(1')	91,40 (0,04)	C(6)—C(7)—C(2)	118,84 (0,28)
Cl(1)—Sb—Cl(2)	88,50 (0,04)	C(7)—C(2)—C(3)	120,60 (0,24)
Cl(2)—Sb—Cl(2')	89,19 (0,04)	C(7)—C(2)—C(1)	121,96 (0,22)
Cl(3)—Sb—Cl(1)	95,78 (0,04)	C(8)—C(4)—C(3)	121,32 (0,28)
Cl(3)—Sb—Cl(2)	96,24 (0,04)	C(8)—C(4)—C(5)	121,52 (0,31)
O—Sb—Cl(1)	87,25 (0,06)	C(2)—C(3)—H(3)	117,1 (2,3)
O—Sb—Cl(2)	80,70 (0,07)	C(4)—C(3)—H(3)	121,8 (2,3)
Sb—O—C(1)	144,72 (0,11)	C(4)—C(5)—H(5)	115,2 (2,9)
O—C(1)—Cl(4)	119,02 (0,12)	C(5)—C(6)—H(6)	126,5 (2,7)
O—C(1)—C(2)	122,67 (0,20)	C(6)—C(5)—H(5)	122,8 (3,0)
Cl(4)—C(1)—C(2)	118,31 (0,13)	C(6)—C(7)—H(7)	116,2 (2,4)
C(1)—C(2)—C(3)	117,44 (0,20)	C(7)—C(6)—H(6)	112,9 (2,6)
C(2)—C(3)—C(4)	120,93 (0,24)	C(2)—C(7)—H(7)	124,9 (2,4)
C(3)—C(4)—C(5)	117,17 (0,28)	C(4)—C(8)—H(8a)	109,4 (2,7)
C(4)—C(5)—C(6)	121,84 (0,31)	C(4)—C(8)—H(8b)	105,4 (2,7)
C(5)—C(6)—C(7)	120,62 (0,31)		

Les valeurs des liaisons Sb—O ainsi que celles des angles moyens Cl—Sb—O et Cl*—Sb—Cl sont comparées dans le Tableau 6 avec celles déterminées dans cinq autres composés d'addition où l'on rencontre également l'octaèdre de coordination SbCl_5O :

$2\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCO}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$ (Le Carpentier & Weiss, 1972); $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972); $\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{PO}$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ (Bränden & Lindqvist, 1963) et $\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (Brun & Bränden, 1966).

La longueur de la liaison Sb—O varie dans un très large domaine suivant la nature du donneur associé à l'accepteur SbCl_5 , puisque dans les cas extrêmes elle est égale à 2,428 Å avec le chlorure de succinyle et à 1,94 Å avec le triméthylphosphine oxyde. Les valeurs de 2,317 (5) et 2,295 (3) Å déterminées dans les composés *A* et *B* sont équivalentes et correspondent à une liaison Sb—O sensiblement plus forte que celle intervenant dans le composé $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCO}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$ où le comportement de faible donneur du chlorure de succinyle est lié à la proximité des deux groupements fonctionnels. Les chlorures de benzoyle et de *m*-toluyle restent cependant des donneurs extrêmement faibles en comparaison du triméthylphosphine oxyde dans le composé $\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{PO}$. Le Tableau 6 montre de plus l'influence stérique de la liaison Sb—O sur la grandeur des angles de valence dans les octaèdres de coordination SbCl_5O . L'accroissement de la distance antimoine-oxygène s'accompagne corrélé-

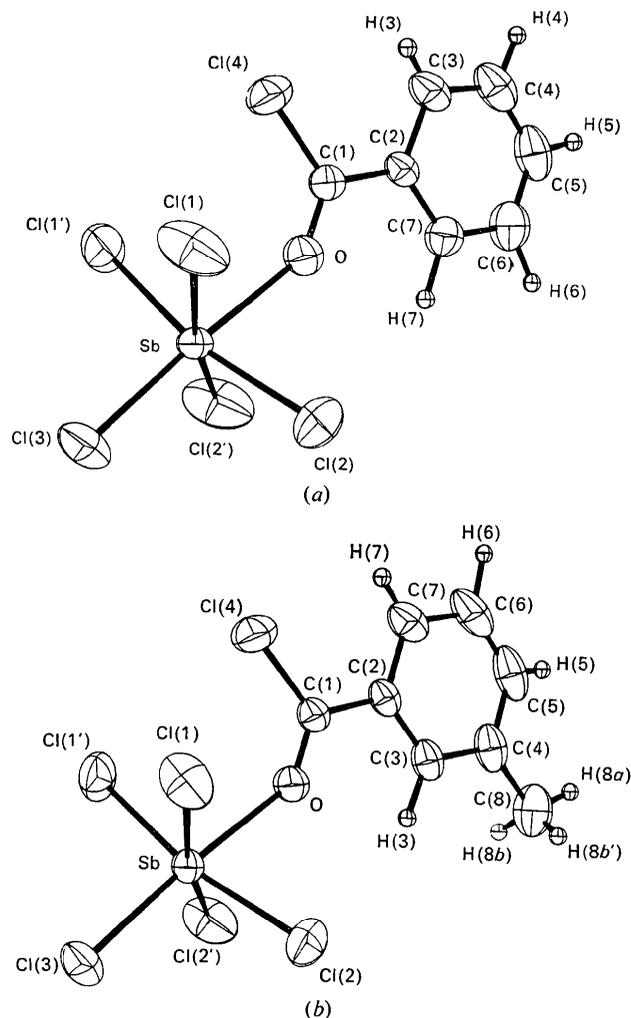


Fig. 1. (a) Structure moléculaire du composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$. (b) Structure moléculaire du composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3-3-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$.

tivement d'une diminution de l'angle moyen Cl-Sb-O et d'une augmentation de l'angle moyen Cl*-Sb-Cl.

Les octaèdres de coordination SbCl_5O présentent également une déformation due à l'interaction stérique du chlore du groupement $-\text{COCl}$ avec les atomes de chlore de l'octaèdre. Ainsi, dans le composé *A*, les angles Cl(1)-Sb-O et Cl(1')-Sb-O de $86,28(0,08)^\circ$ s'écartent significativement des angles Cl(2)-Sb-O et Cl(2')-Sb-O de $81,30(0,09)^\circ$, ce qui s'explique par

l'interaction des atomes de chlore Cl(1) et Cl(4) distants de $3,58 \text{ \AA}$.

Dans ces composés d'addition moléculaire, les atomes d'oxygène interviennent comme atomes donneurs en cédant une paire d'électrons pour combler la lacune sur l'atome d'antimoine. Les angles de liaison Sb-O-C(1) intervenant entre l'atome accepteur et le coordinat organique sont voisins dans les deux composés (*A*: $145,93^\circ$; *B*: $144,72^\circ$). Ces valeurs sont com-

Tableau 6. Comparaison des liaisons Sb-O et des angles de valence dans les octaèdres de coordination SbCl_5O

Composés	Sb-O	Cl-Sb-O	Cl-Sb-Cl	Cl*-Sb-Cl
$2\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCO}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	2,428 Å	82,9°	89,1°	97,0°
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	2,317	83,8	89,3	96,2
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3-3-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	2,295	84,0	89,4	96,0
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$	2,253	84,1	89,4	95,9
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$	2,17	85,3	89,6	94,7
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	2,05	87,0	89,8	93,0
$\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{PO}$	1,94	88,3	90,0	91,8

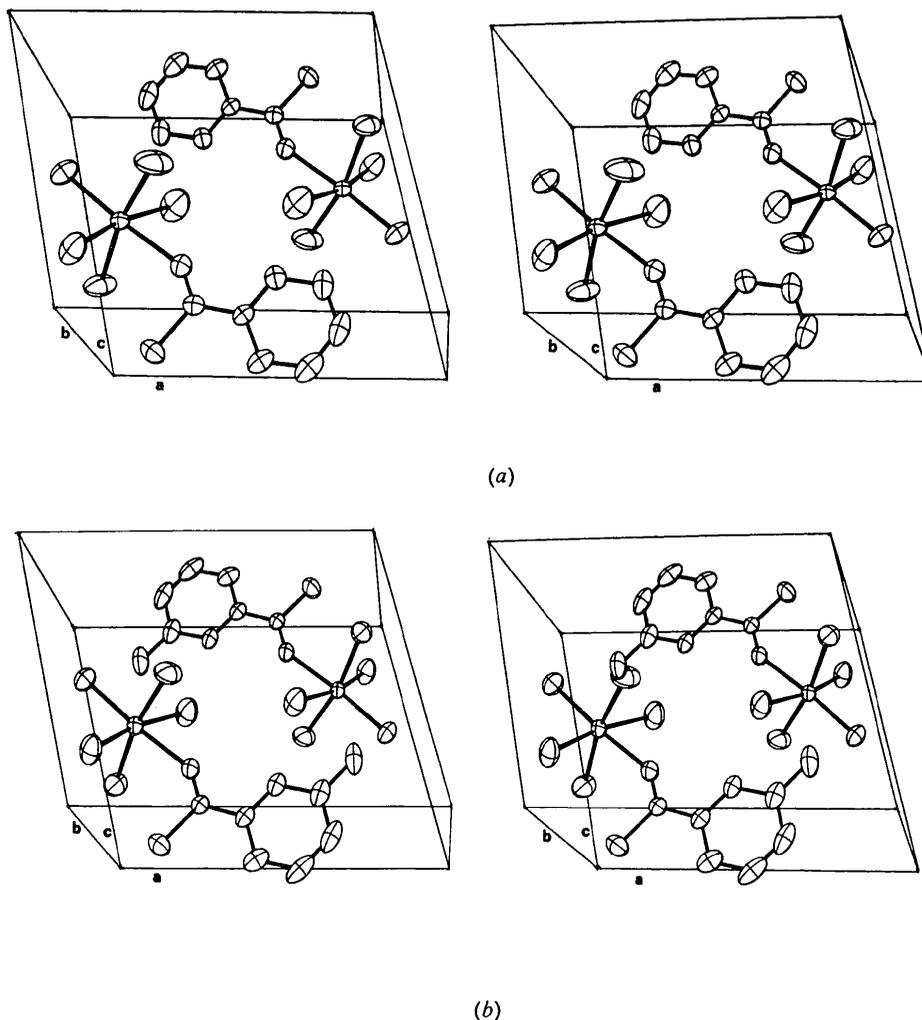


Fig. 2. (a) Disposition des molécules $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ dans la maille (vue stéréoscopique). (b) Disposition des molécules $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3-3-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ dans la maille (vue stéréoscopique).

parables à celles déterminées dans les composés $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{CICO}(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$ (143,59°) et $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ (146,62°).

La valeur moyenne des six liaisons carbone-carbone relatives aux noyaux benzéniques (*A*: 1,388; *B*: 1,385 Å) est en bon accord avec la valeur de 1,395 Å trouvée dans les composés aromatiques (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

La Fig. 2, réalisée à l'aide du programme *ORTEP* (Johnson, 1965), représente l'empilement des molécules dans le cristal. Les plans moléculaires sont distants de 3,62 Å (*b/2*) pour le composé *A* et de 3,56 Å (*b/2*) pour le composé *B*.

Les distances atomiques intermoléculaires inférieures à 3,80 Å sont indiquées dans le Tableau 7; le premier atome appartient à la molécule dont les coordonnées sont celles indiquées dans le Tableau 2; le deuxième atome est affecté du symbole *Ijvw* indiquant qu'il fait partie de la molécule ayant subi l'opération de symétrie *I* et située dans la maille translattée de *u*, *v*, *w*. Les opérations de symétrie *I* sont:

- 1: x, y, z
- 2: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
- 3: $\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$
- 4: $x, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$.

Tableau 7. *Contacts interatomiques*

(a) Contacts interatomiques dans le composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$

Contacts intramoléculaires du type van der Waals (Å)

$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(1')$	3,27	$\text{O} \cdots \cdots \text{Cl}(1)$	3,17
$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(2)$	3,26	$\text{O} \cdots \cdots \text{Cl}(2)$	3,01
$\text{Cl}(2) \cdots \text{Cl}(2')$	3,25		
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(1)$	3,46	$\text{Cl}(4) \cdots \text{Cl}(1)$	3,58
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(2)$	3,44		

Contacts intermoléculaires inférieurs à 3,80 Å

$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(4)$	2/010	3,52	$\text{C}(1) \cdots \text{C}(5)$	2/110	3,71
$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(1)$	2/010	3,55	$\text{C}(2) \cdots \text{C}(3)$	2/100	3,67
$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(3)$	2/011	3,71	$\text{C}(2) \cdots \text{C}(3)$	2/110	3,67
$\text{Cl}(2) \cdots \text{C}(7)$	2/111	3,64	$\text{C}(3) \cdots \text{C}(2)$	2/100	3,67
$\text{Cl}(2) \cdots \text{Cl}(2)$	2/111	3,72	$\text{C}(3) \cdots \text{C}(2)$	2/110	3,67
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(4)$	1/001	3,61	$\text{C}(3) \cdots \text{C}(7)$	2/100	3,70
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(1)$	2/011	3,71	$\text{C}(3) \cdots \text{C}(7)$	2/110	3,70
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(1)$	3/011	3,71	$\text{C}(4) \cdots \text{C}(1)$	2/100	3,66
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(3)$	2/001	3,77	$\text{C}(4) \cdots \text{C}(1)$	2/110	3,66
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(3)$	2/011	3,77	$\text{C}(5) \cdots \text{C}(1)$	2/100	3,71
$\text{Cl}(4) \cdots \text{Cl}(1)$	2/010	3,52	$\text{C}(5) \cdots \text{C}(1)$	2/110	3,71
$\text{Cl}(4) \cdots \text{Cl}(1)$	3/010	3,52	$\text{C}(5) \cdots \text{Cl}(4)$	2/100	3,73
$\text{Cl}(4) \cdots \text{Cl}(3)$	1/001	3,61	$\text{C}(5) \cdots \text{Cl}(4)$	2/110	3,73
$\text{Cl}(4) \cdots \text{C}(5)$	2/100	3,73	$\text{C}(7) \cdots \text{Cl}(2)$	2/111	3,64
$\text{Cl}(4) \cdots \text{C}(5)$	2/110	3,73	$\text{C}(7) \cdots \text{Cl}(2)$	2/111	3,64
$\text{C}(1) \cdots \text{C}(4)$	2/100	3,66	$\text{C}(7) \cdots \text{C}(3)$	2/100	3,70
$\text{C}(1) \cdots \text{C}(4)$	2/110	3,66	$\text{C}(7) \cdots \text{C}(3)$	2/110	3,70
$\text{C}(1) \cdots \text{C}(5)$	2/100	3,71			

(b) Contacts interatomiques dans le composé $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3-3-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$

Contacts intramoléculaires du type van der Waals (Å)

$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(1')$	3,32	$\text{O} \cdots \cdots \text{Cl}(1)$	3,19
$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(2)$	3,24	$\text{O} \cdots \cdots \text{Cl}(2)$	2,99
$\text{Cl}(2) \cdots \text{Cl}(2')$	3,26		
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(1)$	3,43	$\text{Cl}(4) \cdots \text{Cl}(1)$	3,50
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(2)$	3,45		

Tableau 7 (suite)

Contacts intermoléculaires inférieurs à 3,80 Å

$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(4)$	2/010	3,68	$\text{C}(2) \cdots \text{C}(7)$	2/110	3,78
$\text{Cl}(1) \cdots \text{Cl}(1)$	2/010	3,71	$\text{C}(3) \cdots \text{C}(7)$	2/100	3,56
$\text{Cl}(2) \cdots \text{Cl}(2)$	2/111	3,56	$\text{C}(3) \cdots \text{C}(7)$	2/110	3,56
$\text{Cl}(3) \cdots \text{Cl}(4)$	1/001	3,56	$\text{C}(5) \cdots \text{C}(1)$	2/100	3,57
$\text{Cl}(3) \cdots \text{C}(8)$	1/100	3,73	$\text{C}(5) \cdots \text{C}(1)$	2/110	3,57
$\text{Cl}(4) \cdots \text{Cl}(3)$	1/001	3,56	$\text{C}(6) \cdots \text{C}(1)$	2/100	3,77
$\text{Cl}(4) \cdots \text{Cl}(1)$	2/010	3,68	$\text{C}(6) \cdots \text{C}(1)$	2/110	3,77
$\text{Cl}(4) \cdots \text{Cl}(1)$	3/010	3,68	$\text{C}(6) \cdots \text{C}(2)$	2/100	3,77
$\text{C}(1) \cdots \text{C}(5)$	2/100	3,57	$\text{C}(6) \cdots \text{C}(2)$	2/110	3,77
$\text{C}(1) \cdots \text{C}(5)$	2/110	3,57	$\text{C}(7) \cdots \text{C}(3)$	2/100	3,56
$\text{C}(1) \cdots \text{C}(6)$	2/100	3,77	$\text{C}(7) \cdots \text{C}(3)$	2/110	3,56
$\text{C}(1) \cdots \text{C}(6)$	2/110	3,77	$\text{C}(7) \cdots \text{C}(2)$	2/100	3,78
$\text{C}(2) \cdots \text{C}(6)$	2/100	3,77	$\text{C}(7) \cdots \text{C}(2)$	2/110	3,78
$\text{C}(2) \cdots \text{C}(6)$	2/110	3,77	$\text{C}(8) \cdots \text{Cl}(3)$	1/100	3,73
$\text{C}(2) \cdots \text{C}(7)$	2/100	3,78			

La cohésion cristalline est assurée par des contacts de van der Waals. Les atomes de chlore de l'octaèdre de coordination SbCl_5O de chaque molécule sont en contact avec ceux des groupements octaédriques et des groupements $-\text{COCl}$ appartenant aux molécules avoisinantes. Pour le composé *B*, à ces contacts chlore-chlore s'ajoutent également des contacts chlore-méthyle assurant une meilleure cohésion cristalline.

Références

- BOER, F. P. (1968). *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6706.
 BRÄNDÉN, C. I. & LINDQVIST, I. (1963). *Acta Chem. Scand.* **17**, 353.
 BRUN, L. & BRÄNDÉN, C. I. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 749.
 CASSIMATIS, D. & SUSZ, B. P. (1961). *Helv. Chim. Acta*, **44**, 943.
 CHEVRIER, B., LE CARPENTIER, J. M. & WEISS, R. (1972). *J. Amer. Chem. Soc.* Sous presse.
 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.
 GOLDSTEIN, P., SEFF, K. & TRUEBLOOD, K. N. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 778.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 215 et 276. Birmingham: Kynoch Press.
 JACCARD, J. C. & SUSZ, B. P. (1967). *Helv. Chim. Acta*, **50**, 97.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 LE CARPENTIER, J. -M. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 1421, 1430, 1437, 1442.
 MATHERN, G. & WEISS, R. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1610.
 MEERWEIN, H. & MAIER-HÜSER, H. (1932). *J. prakt. Chem.* **134**, 68.
 OLAH, G. A. (1963). *Friedel-Crafts and Related Reactions*, Vol. I. New York: Interscience.
 OLAH, G. A., KUHN, S. J., TOLGYESI, W. S. & BAKER, E. B. (1962). *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2733.
 OLAH, G. A., TOLGYESI, W. S., KUHN, S. J., MOFFATT, M. E., BASTIEN, I. J. & BAKER, E. B. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1328.
 PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5*, A Fortran IV full-matrix Crystallographic Least-Squares Program.
 RASMUSSEN, S. E. & BROCH, N. C. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1351.
 SUSZ, B. P. & CASSIMATIS, D. (1961). *Helv. Chim. Acta*, **44**, 395.
 SUSZ, B. P. & WUHRMANN, J. J. (1957). *Helv. Chim. Acta*, **40**, 722, 971.