

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.

nium et les chlorures d'acétyle et de propionyle. La détermination de la structure cristalline du complexe $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ a confirmé sa nature ionique à l'état solide (Le Carpentier & Weiss, 1972). Cet article rend compte des résultats obtenus dans l'étude structurale du complexe $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$.

Partie expérimentale

Préparation et recristallisation

Les manipulations relatives à ce dérivé ont été réalisées dans une boîte sèche de marque 'V. A. C.'. Cette enceinte a été débarrassée de la vapeur d'eau par circulation continue de son atmosphère sur tamis moléculaires.

Le composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ est obtenu par action d'une solution de chlorure de propionyle dans le chloroforme sur la quantité équimolaire de chlorure d'aluminium finement divisé. L'utilisation de solvants chlorés tels que CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ou de sulfure de carbone ne nous a pas permis d'obtenir les monocristaux nécessaires à l'étude structurale. Nous avons obtenu de tels cristaux par recristallisation dans un mélange 1:1 SOCl_2 - $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$: 1,5 g de Al_2Cl_6 sont dissous dans 6 ml d'un mélange 1:1 SOCl_2 - $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, on ajoute à cette solution 1 g de chlorure de propionyle. Par évaporation lente du mélange à température ordinaire le complexe $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ se dépose sous forme de prismes incolores fondant à 39-41 °C.

Données cristallographiques et enregistrement des intensités

Les échantillons monocristallins utilisés pour l'étude radiocristallographique étaient scellés dans des capillaires en verre de Lindemann.

L'exploration de l'espace réciproque a été effectuée sur chambre de précession. La maille élémentaire du composé $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ présente la symétrie monoclinique; les extinctions systématiques des réflexions $l=2n+1$ dans le plan $h0l$ et $k=2n+1$ sur l'axe $0k0$ conduisent sans ambiguïté au groupe d'espace $P2_1/c$ ($n^\circ.14$). Les données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} a = 6,581 \pm 0,007 \text{ \AA} & V = 944 \text{ \AA}^3 \\ b = 19,106 \pm 0,020 & M = 225,9 \\ c = 8,711 \pm 0,009 & Z = 4 \\ \beta = 120,4 \pm 0,2^\circ & \end{array}$$

Les paramètres cristallins, évalués à partir de l'enregistrement photographique, ont été ensuite affinés sur diffractomètre linéaire PAILRED (Hornstra, 1965).

La densité du composé n'a pas été mesurée; nous avons calculé une valeur théorique égale à 1,59 g.cm⁻³ pour 4 molécules dans la maille cristalline.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique PAILRED. Nous avons utilisé la radiation $K\alpha$ du molybdène, le plan réflecteur (111) d'une lame de silicium assurant un rayonnement monochromatique ($\lambda K\alpha$ Mo = 0,71069 Å).

Le compteur à scintillation présentait une ouverture de 2°. Les intensités ont été mesurées avec une vitesse de balayage en ω de 2,5° par minute. Le temps de comptage du fond continu était de 20 secondes en début et en fin de mesure de l'intensité de chaque réflexion.

Nous avons utilisé pour ces mesures un cristal prismatique, allongé suivant la direction [100], de dimensions 0,25 × 0,27 × 0,40 mm. L'axe cristallographique [100] a été amené en coïncidence avec l'axe ω de l'appareil. Nous avons enregistré les strates $0kl$ à $5kl$. 731 réflexions indépendantes dont l'intensité répond au critère $\sigma(I)/I < 0,30$ et correspondant à une élévation du compteur à scintillation $\gamma < 55^\circ$ ont été retenues pour la détermination de la structure.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Aucune correction d'absorption ne leur a été apportée ($\mu = 11,5 \text{ cm}^{-1}$).

Détermination et affinement de la structure

L'examen de la fonction de Patterson autour de l'origine permet de déterminer l'orientation du tétraèdre de coordination de l'aluminium. L'étude de la ligne et de la section de Harker nous a permis de trouver sa position dans la maille cristalline.

Les autres atomes ont été localisés sur la section de densité électronique, calculée avec les signes déterminés par la contribution des atomes du tétraèdre AlCl_3O aux facteurs de structure.

Les facteurs de structure ont été calculés en utilisant les facteurs de diffusion tabulés en fonction de $\sin \theta/\lambda$ par Cromer & Waber (1965). Des corrections de dispersion anormale ont été appliquées aux atomes de chlore et d'aluminium (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1962).

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés 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).

Nous avons choisi un facteur de stabilité égal à 0,04 en accord avec l'écart-type observé sur l'intensité des réflexions de référence.

Cinq cycles d'affinement des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope réduisent l'indice R à 0,049.

A ce stade de la résolution, le calcul d'une fonction différence de la densité électronique, nous a permis de déterminer les coordonnées des atomes d'hydrogène. L'affinement par moindres carrés a été poursuivi en introduisant ces atomes. Seules, leurs coordonnées ont été affinées; leur facteur d'agitation thermique isotrope a été défini par la relation $B_H = 1,6B_C - 2,0$ (Goldstein, Seff & Trueblood, 1968), où B_C représente le facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome de carbone lié à l'atome d'hydrogène. Après trois cycles d'affinement, les déplacements sur les paramètres atomiques sont inférieurs au vingtième de l'écart-type correspondant (sauf pour les atomes d'hydrogène pour lesquels les déplacements sont de l'ordre du quart de l'écart-

type correspondant). Les indices de reliabilité $R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$ et $R_w = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}}{\sum w|F_o|^2}$ portant sur l'ensemble des mesures valent respectivement 0,043 et 0,044.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans les Tableaux 1 et 2. Les écarts-type sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques ($\times 10^5$) et facteurs d'agitation thermique isotrope*

	x	y	z	B_{eq}
Al	40061 (43)	12008 (13)	36184 (29)	3,45
Cl(1)	23553 (49)	21656 (12)	26095 (35)	6,03
Cl(2)	18106 (44)	03414 (12)	23685 (30)	5,20
Cl(3)	73040 (42)	11179 (13)	38170 (31)	5,42
Cl(4)	78572 (49)	19786 (14)	77474 (35)	6,67
O	44528 (90)	11624 (28)	58875 (60)	3,81
C(1)	57390 (140)	13839 (39)	73916 (110)	3,78
C(2)	55729 (165)	11796 (47)	89677 (95)	4,63
C(3)	32925 (180)	07670 (49)	84348 (124)	5,39
H(1)	595 (10)	156 (3)	961 (7)	4,50
H(2)	673 (11)	093 (3)	958 (8)	4,50
H(3)	334 (10)	067 (3)	957 (8)	6,00
H(4)	299 (10)	024 (3)	753 (7)	6,00
H(5)	210 (11)	100 (3)	762 (8)	6,00

Les valeurs des facteurs de structure calculées et observées sont indiquées dans le Tableau 3.

Description de la structure du complexe $AlCl_3 \cdot CH_3CH_2COCl$

Structure moléculaire

A l'état solide le complexe formé par addition du chlorure de propionyle sur le chlorure d'aluminium, présente une structure moléculaire. L'atome d'oxygène du groupement carbonyle assure une liaison de type donneur-accepteur avec l'acide de Lewis $AlCl_3$. La molécule, tracée à l'aide du programme ORTEP (Johnson, 1965) est représentée sur la Fig. 1.

Le polyèdre de coordination de l'aluminium est un tétraèdre déformé, constitué par trois atomes de chlore et l'atome d'oxygène du chlorure de propionyle. La longueur moyenne de la liaison Al-Cl, égale à 2,093 Å, est équivalente à la valeur trouvée dans les composés analogues $AlCl_3 \cdot C_6H_5COCl$ (Rasmussen & Broch, 1966) et $AlCl_3 \cdot CH_3-C_6H_5COCl$ (Chevrier, Le Carpen-

tier & Weiss, 1972). La distance Al-O est égale à 1,847 Å; elle est comparable à celle qui a été déterminée dans les composés moléculaires formé par le chlorure d'aluminium et les chlorures d'acides aromatiques et reste proche de la valeur 1,79 Å observée dans les composés minéraux tétra-coordinés de l'aluminium.

Tableau 3. *Facteurs de structure observés et calculés ($\times 10$) pour le composé $AlCl_3 \cdot CH_3CH_2COCl$*

h	k	l	F_o	F_c	F_o/F_c	h	k	l	F_o	F_c	F_o/F_c
1	0	0	100	100	1,00	1	0	0	100	100	1,00
2	0	0	100	100	1,00	2	0	0	100	100	1,00
3	0	0	100	100	1,00	3	0	0	100	100	1,00
4	0	0	100	100	1,00	4	0	0	100	100	1,00
5	0	0	100	100	1,00	5	0	0	100	100	1,00
6	0	0	100	100	1,00	6	0	0	100	100	1,00
7	0	0	100	100	1,00	7	0	0	100	100	1,00
8	0	0	100	100	1,00	8	0	0	100	100	1,00
9	0	0	100	100	1,00	9	0	0	100	100	1,00
10	0	0	100	100	1,00	10	0	0	100	100	1,00
11	0	0	100	100	1,00	11	0	0	100	100	1,00
12	0	0	100	100	1,00	12	0	0	100	100	1,00
13	0	0	100	100	1,00	13	0	0	100	100	1,00
14	0	0	100	100	1,00	14	0	0	100	100	1,00
15	0	0	100	100	1,00	15	0	0	100	100	1,00
16	0	0	100	100	1,00	16	0	0	100	100	1,00
17	0	0	100	100	1,00	17	0	0	100	100	1,00
18	0	0	100	100	1,00	18	0	0	100	100	1,00
19	0	0	100	100	1,00	19	0	0	100	100	1,00
20	0	0	100	100	1,00	20	0	0	100	100	1,00
21	0	0	100	100	1,00	21	0	0	100	100	1,00
22	0	0	100	100	1,00	22	0	0	100	100	1,00
23	0	0	100	100	1,00	23	0	0	100	100	1,00
24	0	0	100	100	1,00	24	0	0	100	100	1,00
25	0	0	100	100	1,00	25	0	0	100	100	1,00
26	0	0	100	100	1,00	26	0	0	100	100	1,00
27	0	0	100	100	1,00	27	0	0	100	100	1,00
28	0	0	100	100	1,00	28	0	0	100	100	1,00
29	0	0	100	100	1,00	29	0	0	100	100	1,00
30	0	0	100	100	1,00	30	0	0	100	100	1,00
31	0	0	100	100	1,00	31	0	0	100	100	1,00
32	0	0	100	100	1,00	32	0	0	100	100	1,00
33	0	0	100	100	1,00	33	0	0	100	100	1,00
34	0	0	100	100	1,00	34	0	0	100	100	1,00
35	0	0	100	100	1,00	35	0	0	100	100	1,00
36	0	0	100	100	1,00	36	0	0	100	100	1,00
37	0	0	100	100	1,00	37	0	0	100	100	1,00
38	0	0	100	100	1,00	38	0	0	100	100	1,00
39	0	0	100	100	1,00	39	0	0	100	100	1,00
40	0	0	100	100	1,00	40	0	0	100	100	1,00
41	0	0	100	100	1,00	41	0	0	100	100	1,00
42	0	0	100	100	1,00	42	0	0	100	100	1,00
43	0	0	100	100	1,00	43	0	0	100	100	1,00
44	0	0	100	100	1,00	44	0	0	100	100	1,00
45	0	0	100	100	1,00	45	0	0	100	100	1,00
46	0	0	100	100	1,00	46	0	0	100	100	1,00
47	0	0	100	100	1,00	47	0	0	100	100	1,00
48	0	0	100	100	1,00	48	0	0	100	100	1,00
49	0	0	100	100	1,00	49	0	0	100	100	1,00
50	0	0	100	100	1,00	50	0	0	100	100	1,00
51	0	0	100	100	1,00	51	0	0	100	100	1,00
52	0	0	100	100	1,00	52	0	0	100	100	1,00
53	0	0	100	100	1,00	53	0	0	100	100	1,00
54	0	0	100	100	1,00	54	0	0	100	100	1,00
55	0	0	100	100	1,00	55	0	0	100	100	1,00
56	0	0	100	100	1,00	56	0	0	100	100	1,00
57	0	0	100	100	1,00	57	0	0	100	100	1,00
58	0	0	100	100	1,00	58	0	0	100	100	1,00
59	0	0	100	100	1,00	59	0	0	100	100	1,00
60	0	0	100	100	1,00	60	0	0	100	100	1,00
61	0	0	100	100	1,00	61	0	0	100	100	1,00
62	0	0	100	100	1,00	62	0	0	100	100	1,00
63	0	0	100	100	1,00	63	0	0	100	100	1,00
64	0	0	100	100	1,00	64	0	0	100	100	1,00
65	0	0	100	100	1,00	65	0	0	100	100	1,00
66	0	0	100	100	1,00	66	0	0	100	100	1,00
67	0	0	100	100	1,00	67	0	0	100	100	1,00
68	0	0	100	100	1,00	68	0	0	100	100	1,00
69	0	0	100	100	1,00	69	0	0	100	100	1,00
70	0	0	100	100	1,00	70	0	0	100	100	1,00
71	0	0	100	100	1,00	71	0	0	100	100	1,00
72	0	0	100	100	1,00	72	0	0	100	100	1,00
73	0	0	100	100	1,00	73	0	0	100	100	1,00
74	0	0	100	100	1,00	74	0	0	100	100	1,00
75	0	0	100	100	1,00	75	0	0	100	100	1,00
76	0	0	100	100	1,00	76	0	0	100	100	1,00
77	0	0	100	100	1,00	77	0	0	100	100	1,00
78	0	0	100	100	1,00	78	0	0	100	100	1,00
79	0	0	100	100	1,00	79	0	0	100	100	1,00
80	0	0	100	100	1,00	80	0	0	100	100	1,00
81	0	0	100	100	1,00	81	0	0	100	100	1,00
82	0	0	100	100	1,00	82	0	0	100	100	1,00
83	0	0	100	100	1,00	83	0	0	100	100	1,00
84	0	0	100	100	1,00	84	0	0	100	100	1,00
85	0	0	100	100	1,00	85	0	0	100	100	1,00
86	0	0	100	100	1,00	86	0	0	100	100	1,00
87	0	0	100	100	1,00	87	0	0	100	100	1,00
88	0	0	100	100	1,00	88	0	0	100	100	1,00
89	0	0	100	100	1,00	89	0	0	100	100	1,00
90	0	0	100	100	1,00	90	0	0	100	100	1,00
91	0	0	100	100	1,00	91	0	0	100	100	1,00
92	0	0	100	100	1,00	92	0	0	100	100	1,00
93	0	0	100	100	1,00	93	0	0	100	100	1,00
94	0	0	100	100	1,00	94	0	0	100	100	1,00
95	0	0	100	100	1,00	95	0				

La déformation du tétraèdre AlCl_3O est d'origine stérique. Deux effets interviennent :

– d'une part le rabattement des atomes de chlore $\text{Cl}(1)$ $\text{Cl}(2)$ et $\text{Cl}(3)$ sur l'atome d'oxygène. Cette déformation est fonction de la longueur de la liaison $\text{Al}-\text{O}$ et des rayons de van der Waals des atomes de chlore et d'oxygène.

– d'autre part, l'interaction stérique du ligand organique $\text{R}-\text{COCl}$ avec le polyèdre de coordination de l'aluminium impose une dissymétrie dans les angles $\text{Cl}-\text{Al}-\text{O}$. L'atome de chlore $\text{Cl}(4)$ du chlorure d'acide est en contact avec l'atome de chlore $\text{Cl}(3)$, ce qui provoque l'ouverture de l'angle $\text{Cl}(3)-\text{Al}-\text{O}$ qui est significativement plus grand que les angles $\text{Cl}(1)-\text{Al}-\text{O}$ et $\text{Cl}(2)-\text{Al}-\text{O}$ (Tableau 4).

L'angle $\text{Al}-\text{O}-\text{C}(1)$ de $141,58^\circ$ présente une valeur voisine de celle qui a été mise en évidence dans les dérivés $\text{AlCl}_3\cdot\text{Ar}-\text{COCl}$. Cette valeur dépend essentiellement de l'interaction stérique du coordinat organique avec le polyèdre de coordination de l'aluminium.

La longueur de la liaison carbone-oxygène, $1,221 \text{ \AA}$ est proche de la valeur admise pour le coordinat libre. Elle caractérise une interaction donneur-accepteur faible: l'effet inductif accepteur de l'atome de chlore impose au chlorure de propionyle un comportement de base faible.

La longueur de la liaison $\text{C}(1)-\text{C}(2)$, $1,484 \text{ \AA}$, ne s'écarte pas significativement de la distance entre atomes de carbone dont l'hybridation est sp^2-sp^3 (Lide & Mann 1957). La liaison $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ est caractéristique d'une liaison carbone-carbone simple du type sp^3-sp^3 .

Cohésion cristalline

L'empilement des molécules $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ dans la maille cristalline est représenté sur la Fig. 2. Comme dans les composés de ce type, dont les structures sont connues (Rasmussen & Broch, 1966; Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972), la cohésion cristalline est assurée par des contacts chlore-chlore entre chaque molécule et celles de son entourage.

Les contacts les plus courts interviennent entre l'atome de chlore $\text{Cl}(1)$ du polyèdre de coordination de l'aluminium et l'atome de chlore $\text{Cl}(4)$ du chlorure d'acide de la molécule déduite par le plan de glissement c .

Nous avons indiqué dans le Tableau 5 les contacts de van der Waals inférieurs à $3,80 \text{ \AA}$. On remarquera que la plupart d'entre eux sont supérieurs à la somme des rayons de van der Waals du couple d'atomes, et

Tableau 5. *Contacts de van der Waals*

	Position*	Distance (Å)
$\text{Cl}(1)\cdots\text{Cl}(4)$	$3/\bar{1}0\bar{1}$	3,43
$\text{Cl}(1)\cdots\text{C}(1)$	$3/00\bar{1}$	3,62
$\text{Cl}(1)\cdots\text{C}(2)$	$3/00\bar{1}$	3,65
$\text{Cl}(1)\cdots\text{Cl}(4)$	$1/\bar{1}0\bar{1}$	3,76
$\text{Cl}(2)\cdots\text{O}$	$2/101$	3,58
$\text{Cl}(2)\cdots\text{C}(1)$	$2/101$	3,63
$\text{Cl}(2)\cdots\text{C}(3)$	$2/001$	3,72
$\text{Cl}(3)\cdots\text{C}(2)$	$1/00\bar{1}$	3,78
$\text{Cl}(4)\cdots\text{Cl}(1)$	$3/100$	3,43
$\text{Cl}(4)\cdots\text{Cl}(1)$	$1/101$	3,76
$\text{O}\cdots\text{Cl}(2)$	$2/101$	3,58
$\text{C}(1)\cdots\text{Cl}(1)$	$3/000$	3,62
$\text{C}(1)\cdots\text{Cl}(2)$	$2/101$	3,63
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(1)$	$3/000$	3,65
$\text{C}(2)\cdots\text{Cl}(3)$	$1/001$	3,78

* 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): $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

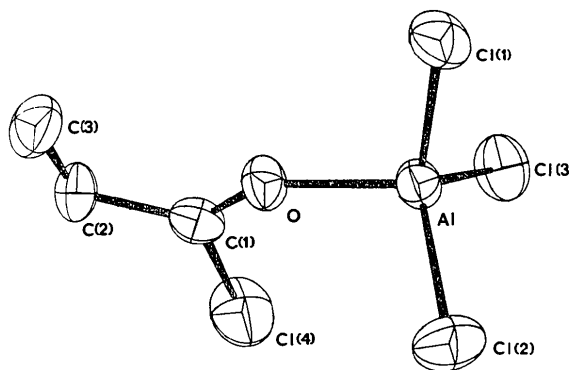


Fig. 1. Structure moléculaire du complexe $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$.

Tableau 4. *Géométrie du complexe $\text{AlCl}_3\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$*

Longueurs de liaison (Å)			
$\text{Al}-\text{Cl}(1)$	2,094 (3)	$\text{C}(1)-\text{Cl}(4)$	1,701 (9)
$\text{Al}-\text{Cl}(2)$	2,092 (3)	$\text{C}(1)-\text{O}$	1,221 (8)
$\text{Al}-\text{Cl}(3)$	2,094 (4)	$\text{C}(1)-\text{C}(2)$	1,484 (14)
$\text{Al}-\text{O}$	1,847 (6)	$\text{C}(2)-\text{C}(3)$	1,531 (15)
Angles de liaison (°)			
$\text{Cl}(1)-\text{Al}-\text{Cl}(2)$	113,42 (0,11)	$\text{Al}-\text{O}-\text{C}(1)$	141,58 (0,35)
$\text{Cl}(1)-\text{Al}-\text{Cl}(3)$	113,40 (0,11)	$\text{O}-\text{C}(1)-\text{Cl}(4)$	119,10 (0,31)
$\text{Cl}(2)-\text{Al}-\text{Cl}(3)$	113,43 (0,11)	$\text{O}-\text{C}(1)-\text{C}(2)$	124,49 (0,54)
$\text{Cl}(1)-\text{Al}-\text{O}$	104,59 (0,18)	$\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{Cl}(4)$	116,40 (0,37)
$\text{Cl}(2)-\text{Al}-\text{O}$	102,70 (0,17)	$\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$	111,82 (0,54)
$\text{Cl}(3)-\text{Al}-\text{O}$	108,15 (0,18)		

qu'il n'y a aucune association entre le groupement méthyle et les atomes de chlore de son entourage.

Conclusion

Les halogénures d'acides sont susceptibles de former deux types de complexes avec les acides de Lewis. En effet, le groupement chlorure d'acide peut être considéré comme difonctionnel:

- il possède un atome d'halogène ionisable.
- il possède sur l'atome d'oxygène un doublet d'élec-

trons permettant de compléter la lacune électronique d'un métal accepteur.

En première approximation, la nature du complexe est déterminée par l'acide de Lewis et le chlorure d'acide. Une étude plus approfondie montre que son état physique intervient (Cook, 1959) et que dans certains cas, la nature du solvant utilisé détermine la cristallisation de l'une ou l'autre espèce structurale (Chevrier, Le Carpentier & Weiss, 1972).

L'étude structurale réalisée par diffraction des rayons X sur les composés $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCl}$ et $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$

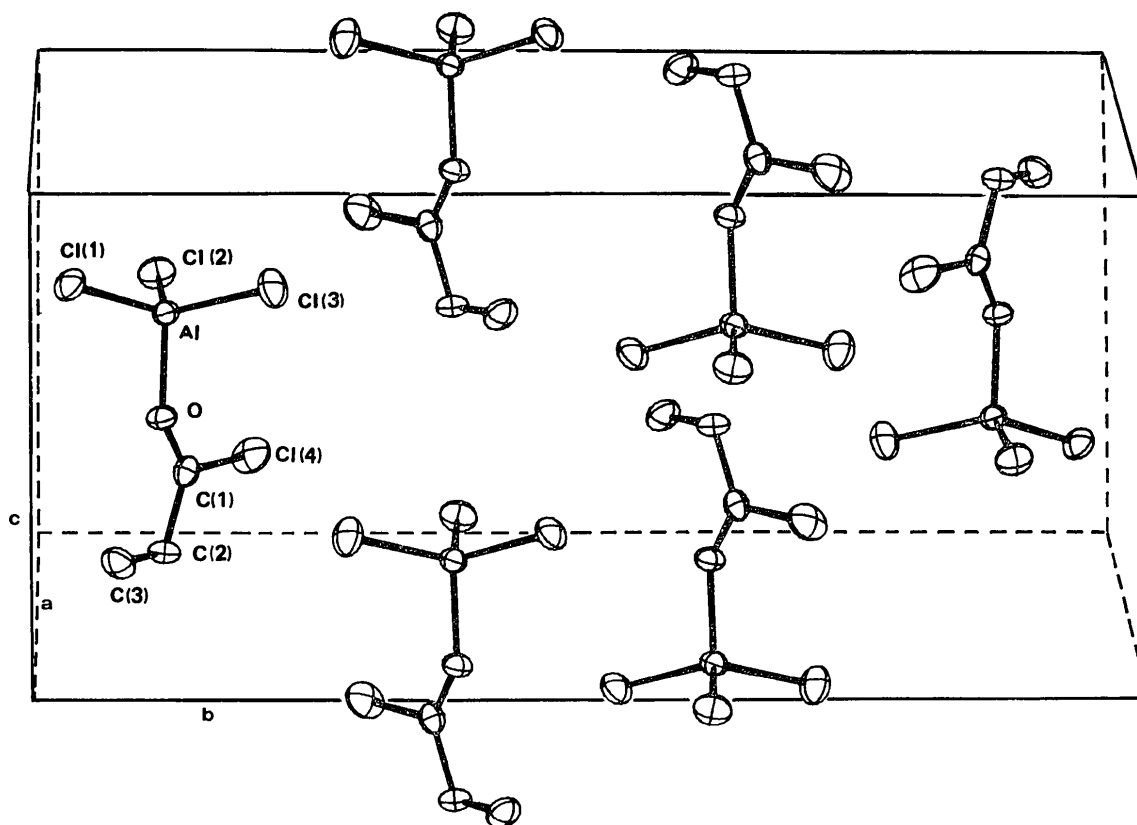


Fig. 2. Empilement des molécules dans la maille cristalline.

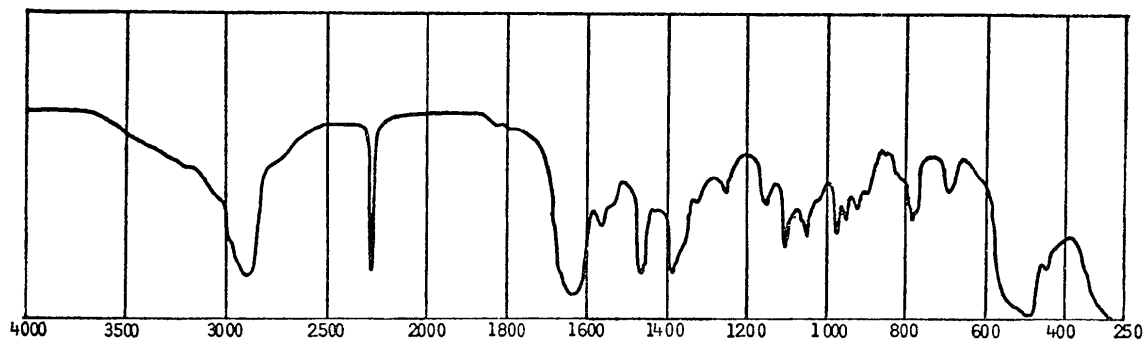
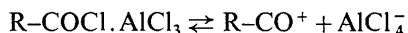


Fig. 3. Spectre infrarouge du complexe $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$.

COCl montre, qu'à l'état solide, le complexe formé par le chlorure d'aluminium avec le chlorure d'acétyle présente une structure ionique alors que le complexe formé par le chlorure d'aluminium avec le chlorure de propionyle présente une structure moléculaire.

Ces résultats s'opposent aux conclusions obtenues par spectroscopie infrarouge dans l'étude des composés formés par les chlorures d'acides aliphatiques avec l'acide de Lewis $AlCl_3$ (Bertoluzza, Bertoluzza-Morelli & Castellari, 1966).

En réalité, l'existence, en solution ou à l'état liquide, d'un équilibre entre les deux formes structurales:



exclut une comparaison directe des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X.

La recristallisation du complexe permet de déplacer l'équilibre précédent et d'isoler la forme structurale la plus stable à l'état solide.

Les spectres infrarouge sont enregistrés à partir de dispersions dans le Nujol. Les interactions complexe dispersif ou une modification partielle de l'état physique du complexe peuvent entraîner un déplacement d'équilibre, responsable de la présence simultanée des deux espèces structurales ionique et moléculaire.

Le complexe $AlCl_3 \cdot CH_3CH_2COCl$ illustre ce qui précède: sa structure cristalline montre qu'à l'état solide il présente une structure moléculaire, alors que son

spectre infrarouge, enregistré à partir de monocristaux dispersés dans le nujol, prouve l'existence des deux formes structurales, ionique et moléculaire, absorbant respectivement à 2300 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} (Fig. 3).

Références

- BERTOLUZZA, A., BERTOLUZZA-MORELLI, M.-A. & CASTELLARI, C. (1966). *Atti. Acad. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.* **40** (3), 435.
- CHEVRIER, B., LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1972). A paraître.
- COOK, D. (1959). *Canad. J. Chem.* **40**, 480.
- 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.
- HORNSTRA, J. (1965). N. V. Philips Gloeil. Fabr. Nat. Lab. Report 4021.
- JOHNSON, C. K. (1965). Programme ORTEP, Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LE CARPENTIER, J.-M. & WEISS, R. (1972). *Acta Cryst.* **B 28**, 1421.
- LIDE, D. R. & MANN, D. E. (1957). *J. Chem. Phys.* **27**, 868.
- PREWITT, C. T. (1966). A Fortran IV full-matrix crystallographic least-squares program, SFLS 5.
- RASMUSSEN, S. E. & BROCH, N. C. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 1351.
- SUSZ, B.-P. & WUHRMANN, J.-J. (1957). *Helv. Chim. Acta*, **40**, 971.

Acta Cryst. (1972). **B28**, 1442

Etude de Complexes Acide de Lewis-Halogénure d'Acide. IV. Structure Cristalline du Composé Moléculaire Pentachlorure d'Antimoine-Chlorure de Succinyle

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)

Succinyl chloride forms with antimony pentachloride a molecular addition compound $2SbCl_5 \cdot COClCH_2CH_2COCl$. The crystals are monoclinic, space group $P2_1/c$, with unit-cell dimensions $a=7.997$, $b=10.061$, $c=12.824$ Å and $\beta=92.34^\circ$. Three-dimensional X-ray data were collected on a linear diffractometer (Mo $K\alpha$ radiation). The structure was solved by Patterson methods and refined by full-matrix least-squares analysis to a reliability index $R=0.058$ for 1434 observed reflexions. The adduct molecule (symmetry C_i) is composed of two $SbCl_5$ groups coordinated with the two oxygen atoms of the dicarboxylic acid chloride. The donor-acceptor complex nature is discussed.

Introduction

Les chlorures d'acides aliphatiques forment avec le pentachlorure d'antimoine des sels, où les cations oxocarbone $[R-CO]^+$ sont associés aux anions $SbCl_6^-$ (Le Carpentier & Weiss, 1967, 1968). Olah & Comisarow

(1966) ont étudié les complexes résultant de l'action du pentafluorure d'antimoine sur les fluorures d'acides dicarboxyliques. Ils ont montré par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire la formation de dications oxocarbone $^+OC-(CH_2)_n-CO^+$ lorsque n est supérieur ou égal à 3. Le fluorure de succinyle adopte un comportement différent dû à la proximité de ses deux groupements fonctionnels. L'étude

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