

LES COMPOSES DE COORDINATION DES HALOGENURES D'ALUMINIUM: MISE AU POINT SUR LEURS PROPRIETES STRUCTURALES ET LES METHODES D'ANALYSES

M. DALIBART et J. DEROUAULT

Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge (UA 124 CNRS), Université de Bordeaux 1, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

(Reçu le 24 septembre 1985)

TABLE DES MATIERES

A. Introduction	5
B. Structure des composés de coordination des halogénures d'aluminium	6
(i) Aluminium à l'état de coordinence III	6
(ii) Coordinence IV: complexes mononucléaires	8
(a) Les tétraèdres AlX_4^- libres	9
(b) Les adducts $\text{AlX}_3 \cdot \text{L}$	14
(c) Les cations $\text{AlX}_{4-n} \text{L}_n^{(n-1)+}$	21
(iii) Coordinence IV: complexes polynucléaires	22
(a) Les tétraèdres AlX_4^- fixés par un pont halogène	22
(b) Les tétraèdres AlX_4^- fixés par deux ponts halogène	25
(c) Les tétraèdres AlX_4^- fixés par trois ou quatre ponts halogène	28
(iv) Coordinence V	29
(a) Bipyramides trigonales $\text{AlX}_3 \cdot \text{L}_2$	29
(b) Pyramide à base carrée AlL_5^{3+}	30
(v) Coordinence VI	31
(a) Composés solides	31
(b) Etat dissous	33
(c) Résultats de chimie théorique	34
C. Méthode systématique d'investigation de la structure chimiques des composés de coordination des halogénures d'aluminium par spectroscopie de vibration	38
D. Méthode d'investigation par RMN du noyau Al de la première sphère de coordination du cation Al^{3+} à l'état dissous	41
E. Conclusion	44
Références	46

COORDINATION COMPOUNDS WITH ALUMINUM HALIDES: REVIEW OF THEIR STRUCTURAL PROPERTIES AND OF THEIR CHARACTERIZATION BY VIBRATIONAL AND NMR SPECTROSCOPIES

CONTENTS

A. Introduction	5
B. Structure of coordination derivatives of aluminum halides	6
(i) Aluminum with coordination number III	6
(ii) Coordination number IV: mononuclear complexes	8
(a) Free AlX_4^- tetrahedra	9
(b) $\text{AlX}_3\text{-L}$ adducts	14
(c) $\text{AlX}_{4-n}\text{L}_n^{(n-1)+}$ cations	21
(iii) Coordination number IV: polynuclear complexes	22
(a) AlX_4^- tetrahedra, bound with one halogen bridge	22
(b) AlX_4^- tetrahedra, bound with two halogen bridges	25
(c) AlX_4^- tetrahedra, bound with three or four halogen bridges	28
(iv) Coordination number V	29
(a) Trigonal bipyramidal complexes $\text{AlX}_3\text{-L}_2$	29
(b) Square pyramidal complex AlL_5^{3+}	30
(v) Coordination number VI	31
(a) Condensed phases	31
(b) Solutions	33
(c) Results from theoretical chemistry	34
C. Systematic method for investigating the chemical structure of aluminum halide coordination compounds by vibrational spectroscopy	38
D. Application of ^{27}Al NMR to investigate the first coordination sphere of Al^{3+} cation in solution	41
E. Conclusions	45
References	48

SUMMARY

Aluminum halides are commonly used as catalysts in many reactions for organic synthesis, particularly in Friedel–Crafts reactions. In addition, over the years many studies have been devoted to the determination of compounds which are formed with aluminum halides and various reactants. The aim of these studies has been mainly to obtain a better insight into catalytic processes. Aluminum halides are commonly used as components in some electrolyte mixtures for high energy batteries and have thus been a subject of interest for some time.

Recent progress in instrumentation and new methods for analysis now allow the successful study of complex air-sensitive mixtures such as mixed molten salts. Similarly, it is now possible precisely to describe the species existing in ordinary mixtures such as a “simple solution” of aluminum halide in diethyl ether.

Extensive data concerning derivatives of aluminum halides have been afforded by these studies. As shown in the literature, the chemistry of these compounds is very versatile and many interesting structural properties may be encountered.

The first aim of this paper (section B) is to present a complete set of these structural properties, according to the coordination number of the aluminum atom. Among the most frequently used analysis techniques, vibrational spectroscopy and ^{27}Al NMR are very powerful.

In parts C and D of this paper we report a detailed analysis of the methodologies which have been developed to achieve the interpretation of data obtained from these two techniques.

The first paragraph of section B is concerned with the structural data relative to monomeric aluminum trihalides, in which the coordination number of the aluminum(III) atom corresponds with the normal trivalent state. In the last decade a controversy about the structure of these AlX_3 compounds has arisen. The question concerns the planarity, or otherwise, of these molecules and we report the main arguments used by various authors to support their own conclusions. Recent experimental results have definitely shown the existence of planar D_{3h} configurations (Table 2).

Regarding the coordination number IV, a large number of derivatives are mentioned in the literature: compounds involving only one Al atom may be described as more or less substituted AlX_4^- tetrahedra in which the remaining AlX bonds present nearly constant properties. Compounds involving several Al atoms contain Al-X-Al or Al-X-M bridges (Tables 13-15). The geometric and spectroscopic properties of such compounds have been thoroughly studied in various cases. Some general features are evident and a comparison of the bond lengths with spectroscopic data such as the stretching force constants or the chemical shifts has been established (Table 23).

Only a few compounds contain aluminum atoms with coordination number V: most have the general formula AlX_3L_2 and display a trigonal bipyramidal structure. The only known derivative with a square-pyramidal configuration, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_5^{3+}$ may also be considered as a substituted octahedron in which a corner is occupied by a weakly interacting AlCl_4^- anion: relatively stable ion pairs $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_5^{3+} \cdots \text{AlCl}_4^-$ are thus formed.

Examples of Al complexes with coordination number VI are much more numerous. In fact, compounds with IV and VI coordination are generally more stable than those with V coordination; therefore compounds within the series ($\text{AlX}_3, n\text{L}$) in which $n > 1$ often give rise to a redistribution of ligands and yield ionic systems with a tetrahedral and an octahedral entity. The latter systems offer a large variety of compounds due to multiple substitutions and the occurrence of isomerism within the octahedral frameworks.

Some complexes have been investigated by X-ray diffraction and vibrational spectroscopy but most were characterized in solution and thus ^{27}Al NMR spectroscopy is a very efficient technique. The analysis may then be developed with the study of competition between several ligands (Tables 17–22).

Part C of this review is devoted to the presentation of a systematic analysis method which we have used in several vibrational studies of aluminum halide derivatives in the condensed phase. In order to perform this analysis, the whole IR and Raman spectra between 4000 cm^{-1} and 50 cm^{-1} are necessary, but the main part of the discussion is based upon data obtained at wavenumbers lower than 600 cm^{-1} . According to this method, a first step consists in establishing whether all organic ligands are identical or not. In a second step, the use of a general formula allows the determination of all possible structural models whose formulae match with the composition of the complex under study. Although the number of these models may be quite large, this list may be reduced according to the presence (or absence) of AlX_4^- or Al_2X_7^- anions. The existence of these anions can be straightforwardly established since they display very well known IR and Raman patterns. A third step consists of applying group theory to each possible model in order to predict the number of active IR and Raman bands and the theoretical results are compared with experimental data. For this comparison, considerable use is made of isotopic frequency shifts because some vibrations of the inorganic framework are expected to be sensitive to deuteration of a ligand, for instance. This method generally allows determination of a unique structure which can account for all experimental data.

In part D, we report the method developed during our solution studies using ^{27}Al NMR. This method is based upon the recording of Al NMR spectra for AlX_3 solutions in one or two Lewis bases at various concentrations. Each observed signal may be assigned to a single Al species and the band areas are proportional to concentrations. On the one hand, the variations of individual concentrations lead to relationships which allow determination of the ionic charge of each species and must satisfy an overall balance of ionic charge. On the other hand, from the evolution of concentration ratios one can determine the solvation number and therefore the complete composition of each complex. This method makes use of previously known semiempirical models: those of Vladimiroff and Malinowsky (chemical shifts) and Valyev and Zripov (width of signals in relation to symmetry). It appears that the complete description of solutions in which about ten different species may exist simultaneously, may be achieved.

A. INTRODUCTION

L'intérêt pour les halogénures d'aluminium en solution est né à l'époque du développement des synthèses de composés organiques basées sur des réactions de Friedel et Crafts. On a alors constaté que l'activité du catalyseur variait considérablement selon le solvant utilisé: seuls les solvants organiques susceptibles de dissoudre une quantité appréciable de chlorure ou de bromure d'aluminium conduisent à des systèmes catalytiques. En fait, les solvants efficaces sont ceux qui présentent une aptitude à se coordiner, c'est-à-dire les bases de Lewis. Cependant, la solubilité n'est pas le seul facteur mis en jeu et les auteurs ont supposé que les mécanismes de réactions dépendaient de l'état de coordinence et de la stabilité des complexes formés dans ces milieux [1]. Cette hypothèse a incité de nombreux chercheurs à approfondir le domaine de la chimie de coordination correspondant aux interactions du chlorure ou du bromure d'aluminium avec les bases de Lewis organiques. La possibilité pour l'atome d'aluminium de se trouver, outre son état normal de valence III, dans les états de coordinence IV, V ou VI, entraîne l'existence d'une grande variété de combinaisons au sein de la première sphère de coordination. Il apparaît donc nécessaire d'analyser spécifiquement un grand nombre de systèmes (AlX_3 -base) pour pouvoir dégager des idées générales dans ce domaine de la chimie. Les travaux peuvent se répartir suivant deux axes: l'étude structurale des composés définis et l'identification des espèces formées à l'état dissous.

En ce qui concerne les composés définis, il existe très peu d'études radiocristallographiques, cependant, un certain nombre de structures chimiques ont été obtenues à partir d'autres techniques, en particulier les spectroscopies infrarouge et Raman. Ainsi, de très nombreux composés de stoechiométrie 1:1, AlX_3 -base ont été isolés et caractérisés: ils sont analogues aux composés d'addition BF_3 -base [1] et l'atome d'aluminium s'y trouve à l'état de coordinence IV. Pour les autres stoechiométries, les structures chimiques obtenues sont très variées. En ce qui concerne les solutions d'halogénure d'aluminium dans une base de Lewis, il est exceptionnel que le complexe 1:1 se forme seul; il est alors facile de l'identifier, à l'aide de la spectroscopie de vibration par exemple, si l'on possède au préalable des données concernant le composé défini isolé. Dans tous les autres cas, le nombre d'espèces en équilibre est plus élevé et l'analyse devient très délicate, ce qui a entraîné dans le passé de nombreuses contradictions dans la littérature.

Dans la première partie de cette revue, nous reportons les résultats obtenus par diffraction des rayons X, spectroscopie de vibration, résonance magnétique nucléaire de l'aluminium et résonance quadripolaire nucléaire

du chlore. Les données concernent de très nombreux complexes et sont classées d'après l'état de coordinence de l'aluminium.

La deuxième et la troisième parties présentent les méthodes d'analyse systématiques que nous avons appliquées au cours de nos propres travaux concernant respectivement les composés définis et les complexes dissous.

B. STRUCTURE DES COMPOSÉS DE COORDINATION DES HALOGENURES D'ALUMINIUM

(i) Aluminium à l'état de coordinence III

La tendance à la dimérisation des quatre halogénures AlF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 et AlI_3 ne suit pas une évolution régulière. La dissociation endothermique du dimère Al_2X_6 en monomère AlX_3 , a été étudiée pour le chlorure et le bromure d'aluminium par diffusion Raman et diffraction électronique [2,3]: le dimère et le monomère coexistent dans une large gamme de température. L'iodure d'aluminium est essentiellement monomère à l'état gazeux, même aux températures peu élevées tandis que le fluorure d'aluminium gazeux est uniquement monomère comme l'ont montré les études de diffraction électronique [4,5]. Les études destinées à la caractérisation de la coordinence III de l'aluminium doivent donc être conduites à l'état gazeux.

La structure du monomère AlCl_3 a fait l'objet de nombreuses controverses. En 1967, Zasorin et Rambidi [6] avaient, à l'aide de la diffraction électronique, déterminé des paramètres géométriques qui semblaient en faveur d'une pyramide aplatie (C_{3v}). Ces auteurs appliquaient la théorie de la "contraction des distances entre atomes non liés" de Bastiansen et Morino [7, Chap. 14] pour conclure que la molécule AlCl_3 doit posséder la structure plane D_{3h} lorsqu'elle est au repos mais qu'elle est déformée dans les conditions physiques de la mesure (800 K). La fréquence du mode de vibration hors du plan (ν_2) de AlCl_3 peut alors être calculée vers 100 cm^{-1} à partir de l'effet de contraction [6].

Cette conclusion structurale a été remise en question par les résultats infrarouge et Raman. En effet, les dénombrements de AlCl_3 monomère selon les symétries D_{3h} et C_{3v} (Tableau 1) montrent que l'on peut distinguer ces deux formes d'après l'activité des modes $\nu_s(\text{AlCl}_3)(\nu_1)$ et $\delta_s(\text{AlCl}_3)(\nu_2)$. L'enregistrement des spectres infrarouges du gaz étant difficile, seuls les modes ν_3 et ν_4 ont été situés [8,9]; le principal critère de choix repose sur l'observation ou non de la raie Raman ν_2 .

Le spectre Raman du chlorure d'aluminium gazeux [2] ne présente, juxtaposées à celles du dimère, que deux bandes attribuables au monomère: ν_1 et ν_4 (Tableau 2). Ce résultat est cohérent avec la structure D_{3h} mais ne permet pas de conclure définitivement car on attend que l'intensité de ν_2 reste faible dans l'hypothèse d'une pyramide aplatie. De plus, une superposi-

TABLEAU 1

Décompositions et activités des vibrations de AlX_3 monomère en symétries D_{3h} et C_{3v}

	D_{3h} ^a	C_{3v} ^a
$\nu_s(\text{AlX}_3)$ (ν_1)	A'_1 R(p)	A_1 IR, R(p)
$\delta_s(\text{AlX}_3)$ (ν_2)	A''_2 IR	A_1 IR, R(p)
$\nu_d(\text{AlX}_3)$ (ν_3)	E' IR - R	E IR - R
$\delta_d(\text{AlX}_3)$ (ν_4)	E' IR - R	E IR - R

^a IR: actif en infrarouge; R: actif en Raman; (p): bande polarisée en Raman.

tion de ν_2 avec un mode de Al_2Cl_6 est toujours possible. Pour résoudre ce problème, l'étude infrarouge et Raman du chlorure d'aluminium en matrices de gaz rares a été effectuée. Les premières expériences [12,13] ont semblé contredire les conclusions antérieures car quatre bandes pouvaient être détectées (Tableau 3). Cependant les travaux suivants [14,15,20,21] ont démontré que ce dernier résultat était dû à une impureté: la présence d'azote dans l'enceinte de travail entraînant la formation du complexe AlCl_3N_2 tétraédrique. Les spectres infrarouges de AlCl_3 , en matrices d'argon exemp-

TABLEAU 2

Nombres d'onde des modes de vibration ^a des halogénures d'aluminium AlX_3 monomères à l'état gazeux et en matrices d'argon

Etat	Composé	$\nu_1(A'_1)$	$\nu_2(A''_2)$	$\nu_3(E')$	$\nu_4(E')$	Réf.
Gazeux	AlCl_3	371(R) [2]	—	610(IR) [9]	146(R) [2,8]	
	AlBr_3	228(R)	—	360(R)	93(R)	2
	AlI_3	156(R)	77(IR)	—	64(R)	10
	AlF_3	—	297(IR)	935(IR)	263(IR)	11
Matrices d'argon	AlCl_3	382,2(IR)	182,8(IR)	594,7(IR)	149,2(IR)	12
	AlCl_3	382(R)	182(IR)	595(IR)	149(IR)	13
	$\text{Al}^{35}\text{Cl}_3$	393,5(R)	—	618,8(IR)	150(IR)	14
	$\text{Al}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$	390,5(R)	—	618,8(IR)	150(IR)	14
	$\text{Al}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	387,3(R)	—	617,0(IR)	150(IR)	14
	$\text{Al}^{37}\text{Cl}_3$	—	—	613,3(IR)	150(IR)	14
	AlCl_3	—	183,0(IR)	618,6(IR)	151,4(IR)	15
	AlCl_2Br	—	173,9(IR)	{ 615,3 ^b 560,9(IR) }	{ 137,0(IR) 124,0(IR) }	15
	AlClBr_2	—	164,7(IR)	{ 588,3 ^b 511,2(IR) }	{ 124,0(IR) 104,2(IR) }	15
	AlBr_3	—	155,0(IR)	508,4(IR)	96,3(IR)	15
	AlF_3	—	286,2(IR)	909,4(IR)	276,9(IR)	16

^a IR: observé en infrarouge; R: observé en Raman. ^b Une structure fine due aux isotopes ^{35}Cl - ^{37}Cl est en outre observée à ces fréquences.

TABLEAU 3

Constantes de force d'élongation des liaisons AlX des monomères AlX₃

Liaison	Composé	$f(\text{N m}^{-1})$	Réf.
AlF	AlF ₃	450	16
AlCl	AlCl ₃	285,1	14
		275,4	15
		298,6	17
AlCl	AlCl ₂ Br	268,4	19
AlCl	AlClBr ₂	233	19
AlBr	AlCl ₂ Br	240	19
AlBr	AlClBr ₂	253,6	19
AlBr	AlBr ₃	244,7	18
		218,5	15
AlI	AlI ₃	180	10

tes d'azote, montrent la non-activité du mode A_1 (Tableau 2) ce qui est en faveur de la structure plane D_{3h} . Un argument supplémentaire a été développé à partir des mesures effectuées sur les halogénures mixtes AlCl_xBr_{3-x} [15] ou les dérivés isotopiques Al³⁵Cl_x³⁷Cl_{3-x} [14] (Tableau 2), en matrice d'argon également. Dans ce dernier cas le raisonnement repose sur la comparaison, pour les modes de vibration ν_1 et ν_3 , entre les structures de bandes expérimentales et celles que l'on peut prévoir pour les deux géométries à partir du calcul des modes normaux de vibration (Tableau 3). Enfin, les différents calculs de chimie théorique par méthode ab initio [21,22] montrent que la forme stable doit être plane, ce qui est confirmé par une étude récente par diffraction électronique qui conduit aux paramètres géométriques suivants [17]: $r_{(\text{AlCl})} = 2,068 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $r_{\text{Cl} \dots \text{Cl}} = 3,571 \pm 0,009 \text{ \AA}$; $\angle \text{ClAlCl} = 119,30 \pm 0,64^\circ$.

D'après l'ensemble de ces résultats, il semble maintenant clairement établi que le chlorure d'aluminium monomère possède une structure plane D_{3h} , analogue à celle de BF₃.

(ii) Coordinence IV: complexes mononucléaires

La configuration électronique de l'atome d'aluminium laisse prévoir, et les résultats structuraux de la littérature vérifient, que la coordinence IV de l'aluminium correspond toujours à un environnement tétraédrique, régulier ou non. Cependant, différents types de structures peuvent être rencontrés suivant la nature des ligands fixés sur l'aluminium.

(a) *Les tétraèdres AlX_4^- libres.*

Les anions AlX_4^- se forment avec une grande facilité soit à partir des halogénures d'aluminium en présence de base de Lewis (auto-complexe), soit lorsqu'on fait réagir AlX_3 avec un halogénure d'un autre cation. Ils sont donc présents dans de nombreux dérivés des halogénures d'aluminium et ont fait l'objet d'études structurales et spectroscopiques tant à l'état solide [23–66], qu'en solution [57,67–83], en mélanges de sels fondus [50,84–98] ou à l'état gazeux [99,100].

Bien que, comme nous le décrirons ci-après, ces anions soient sensibles à l'influence du milieu, ils présentent cependant des caractéristiques communes d'un composé à l'autre qui permettent de définir les propriétés d'un anion AlX_4^- supposé isolé.

Dans sa forme idéale, un anion AlX_4^- possède la géométrie d'un tétraèdre régulier. La liaison Al–X est sensiblement plus longue que celle du monomère AlX_3 correspondant (par exemple $d_{\text{AlCl}_3\text{AlCl}_4} = 2,06 \text{ \AA}$; $d_{\text{AlCl}_3\text{AlCl}_4^-} = 2,13 \text{ \AA}$), ce qui traduit la disparition de la rétrocoordination.

Les fréquences de vibration des entités AlX_4^- et de plusieurs dérivés interhalogénés $\text{AlX}'_x\text{X}_{4-x}^-$ sont désormais bien établies et sont rassemblées dans le Tableau 4. Notons cependant la controverse qui a existé au sujet des modes ν_3 et ν_2 de l'anion AlCl_4^- : les fréquences $\nu_3 = 575 \text{ cm}^{-1}$ [25,104] et $\nu_2 = 140 \text{ cm}^{-1}$ [25,26,104] ne peuvent plus aujourd'hui être retenues. Le mode ν_3 , en particulier, est situé à 495 cm^{-1} de façon définitive d'après les nombreux spectres infrarouges de composés solides ou dissous [27,41,42,57,67]. Cette attribution a été complétée par le calcul du champ de forces pour AlCl_4^- et AlBr_4^- : Krebs et al. [105] et Derouault et Forel [60] ont déterminé les champs de forces de valence tandis que Bradley et al. ont utilisé un champ de forces central Urey–Bradley [57] (Tableau 5). Le résultat le plus notable de ces calculs concerne la constante de force d'élongation des liaisons AlCl et AlBr qui est fortement diminuée par rapport à celle des monomères (Tableau 3) pour se rapprocher de celle que l'on attend pour une liaison covalente.

A l'état dissous, les anions AlCl_4^- , AlBr_4^- et AlI_4^- , ainsi que les anions mixtes $\text{AlX}'_x\text{X}_{4-x}^-$ (où X' peut être un halogène [78–80] ou un pseudohalogène [79]) ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium (Tableau 6). Les déplacements chimiques observés obéissent au modèle d'addition des interactions entre ligands de Vladimiroff et Malinowski [110]. Les anions non substitués, de symétrie T_d , donnent lieu à des raies de résonance particulièrement fines, tandis que des bandes larges correspondent aux dérivés substitués. Les largeurs de ces raies peuvent être interprétées selon le modèle de relaxation quadripolaire développé par Valiyev et Zripov [111].

Quelques tétrachloroaluminates cristallisés ont été analysés par résonance

TABLEAU 4

Nombres d'ondes des modes de vibration des anions AlX_4^-

Anion	Cation	Etat physique ^a	$\nu_s(\text{AlX}_4^-)$ A_1 (ν_1)	$\delta(\text{AlX}_4^-)$ E (ν_2) ^b	$\nu_d(\text{AlX}_4^-)$ T_2 (ν_3) ^{b,c}	$\delta(\text{AlX}_4^-)$ T_2 (ν_4) ^{b,c}	$\nu_1 + \nu_3$	Réf.
AlCl_4^-	Cs^+	s	354	{130 128 126}	{506 499 488 486}	{189 185 182 179}	62	
				{138 129 120 119}	{494 478 466}	{200 199 182 180 177 170}		
				{132 123}	{518 496 467}	{192 174 167}		
AlCl_4^-	Na^+	s	349	{130 129 120 119}	{494 478 466}	{200 199 182 180 177 170}	53	
	Li^+	s	352	{132 123}	{518 496 467}	{192 174 167}	53	
	NMe_4^+	s	352	125	{495 488}	183	57	
AlCl_4^-	SCl_3^+	s	351	134	{482 480}	180	50	
	PCl_4^+	s	352	124	{518 502 490}	{218 206 182}	530	
	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Ag}^+$	s	353	{130 139}	{506 487 478}	{181 170 167}	47	
AlCl_4^-	Cs^+	f	344	120	483	178	95	
	Na^+	f	351	121	490	186	98	
	Li^+	f	348	119	{512 498 473}	182	101	
AlCl_4^-	1-Bu(Py) ⁻	f	351	126	484	184	85	
	Auto-complexes		348-352	119-126	490-501	178-182	~530	
	NMe_4^+	s	214	76	{404 400}	119	57	
AlBr_4^-	Na^+	f	209	75	409	114	53	
	Auto-complexes		209-212	75	395-411	113-116	~320	
AlI_4^-	Cs^+	s	151	53	340	82	27	
	Cs^+	f	146	51	336	82	87	
AlCl_3Br (C_{3v})	NMe_4^+	s	308	(115) ^d	[495 440]	[180 156]	57	
AlCl_2Br_2 (C_{2v})	NMe_4^+	s	278	(107) ^d	[495 465 418]	[156 144 125]	57	
AlClBr_3 (C_{3v})	NMe_4^+	s	247	(90) ^d	[478] ^d 404	134	57	

^a: Solide; f: fondu. ^b: Eclatement par levée de dégénérescence et/ou couplage dans la maille cristalline. ^c: Perte de symétrie due à la substitution d'halogène. ^d: Fréquence calculée. ^e: Domaines de fréquence pour une série de complexes avec l'acetonitrile [66,102] et la pyridine [103].

TABLEAU 5

Constantes de force d'élongation des liaisons AlX des anions AlX_4^-

Anion	f (N m^{-1})	Réf.
AlF_4^-	450 Al-F(l) ^a 350 Al-F(p)	99
AlCl_4^-	258 220 200,8 200 169	87 106 60 105 57
AlBr_4^-	206 189 170,5 137	87 106 60 57
AlI_4^-	159 148	87 106

^a L'entité envisagée est LiAlF_4 , deux atomes de fluor sont libres et les deux autres sont engagés dans des ponts AlFLi .

TABLEAU 6

Déplacements chimiques des anions AlX_4^- en RMN de ^{27}Al [70,71,78–80,107,108]

Anion	$\delta_{\text{obs.}}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta_{\text{calc.}}^{\text{b}}$ (ppm)	Anion	$\delta_{\text{obs.}}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta_{\text{calc.}}^{\text{b}}$ (ppm)
AlCl_4^-	101,9–102,4	102,6	$\text{AlCl}_3(\text{NCS})^-$	88,7	88,1
AlBr_4^-	79,6–80	79,8	$\text{AlCl}_2(\text{NCS})_2^-$	73,3	73,1
AlI_4^-	–27,0	–27,0	$\text{AlCl}(\text{NCS})_3^-$	56,0	56,3
AlCl_3Br^-	99,0	98,4	$\text{Al}(\text{NCS})_4^-$	–	39,0
$\text{AlCl}_2\text{Br}_2^-$	94,0	93,2	$\text{AlCl}_3(\text{NCO})^-$	89,8	89,7
AlClBr_3^-	87,2	87,2	$\text{AlCl}_2(\text{NCO})_2^-$	78,7	78,6
AlCl_3I^-	86,2	86,1	$\text{AlCl}(\text{NCO})_3^-$	66,7	68,4
$\text{AlCl}_2\text{I}_2^-$	59,4	59,0	$\text{Al}(\text{NCO})_4^-$	–	59,4
AlClI_3^-	21,7	21,3	$\text{AlBr}_3(\text{NCS})^-$	76,7	76,7
AlBr_3I^-	60,6	60,3	$\text{AlBr}_2(\text{NCS})_2^-$	–	68,9
$\text{AlBr}_2\text{I}_2^-$	36,0	36,0	$\text{AlBr}(\text{NCS})_3^-$	–	56,1
AlBrI_3^-	7,0	6,9			
$\text{AlCl}_2\text{BrI}^-$	79,0	78,5			
$\text{AlClBr}_2\text{I}^-$	69,3	69,9			
AlClIBrI_2^-	47,7	48,0			

^a Le signe des déplacements chimiques est en accord avec la convention IUPAC [109]. ^b Le calcul est effectué selon la méthode de la référence 110 et les incrément utilisés sont en ppm.
 $\delta_{\text{ClCl}} = 17,1$; $\delta_{\text{BrBr}} = 13,3$; $\delta_{\text{II}} = 4,5$; $\delta_{\text{ClBr}} = 15,7$; $\delta_{\text{ClI}} = 11,6$; $\delta_{\text{BrI}} = 6,8$; $\delta_{\text{Cl(NCS)}} = 12,4$; $\delta_{\text{Cl(NCO)}} = 6,5$; $\delta_{\text{Br(NCS)}} = 12,2$; $\delta_{\text{(NCS)(NCS)}} = 6,5$; $\delta_{\text{(NCO)(NCO)}} = 9,9$.

TABLEAU 7

Fréquences RQN du ^{35}Cl de chloroaluminates à température ambiante

Composé	ν_Q (MHz)	Fréquence moyenne de l'entité AlCl_4^-	Réf. (RQN)	Types de Cl différents	Réf. (structure)
<i>Entités mononucléaires</i>					
$\text{Na}^+, \text{AlCl}_4^-$	10,998				
	11,267				
	11,385				
	11,998	11,41	24	4	24, 53
$\text{SCl}_3^+, \text{AlCl}_4^-$	9,91				
	10,18				
	10,46				
	11,04	10,40	32		
$\text{ICl}_2^+, \text{AlCl}_4^-$	10,802				
	10,843				
	11,297				
	11,413	11,09	33	4	28
$\text{Te}_4^{2+}, (\text{AlCl}_4^-)_2$	10,201				
	11,138	11,09	33	4	29
<i>Entités polynucléaires</i>					
$\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ ^a	10,417				
	10,676				
	10,812				
	11,383				
	11,433				
	11,843				
	12,568				
	12,597	11,47	33	8	58
$\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$ ^a	10,813				
	11,115				
	12,491				
	12,959	11,84	33	4	59
$\text{Te}_4^{2+} (\text{Al}_2\text{Cl}_7^-)_2$ ^a	10,965				
	11,058				
	11,368				
	11,390				
	11,976				
	12,391				
	12,633	11,68	33	7	29

TABLEAU 7 (continué)

Composé	ν_Q (MHz)	Fréquence moyenne de l'entité	Réf. (RQN)	Types de Cl différents	Réf. (structure)
AlCl_4^-					
<i>Auto-complexes</i>					
$[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_5\text{Cl}]^{2+}$, 2AlCl_4^-	10,89 ^b				
	11,02				
	11,23				
	11,39	11,25	112	3 + 1	64
$[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2]^+$, AlCl_4^-	11,33 ^b				
	11,55	11,55	112		
$[\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]^+$, AlCl_4^-	11,14 ^b				
	11,17	11,17	112		

^a Ces composés seront décrits dans le paragraphe B(iii). ^b Fréquence attribuée au chlore du cation.

quadripolaire nucléaire dans une perspective analytique (Tableau 7) afin de relier la constante de couplage quadripolaire au caractère covalent des liaisons Al–Cl [33].

Au-delà de ces propriétés communes, ces techniques ont permis, dans de nombreux cas, de décrire les déformations dues aux interactions avec le cation ou aux énergies de cohésion.

La série des tétrachloroaluminates des éléments alcalins et des cations pseudo-alcalins NH_4^+ et NO^+ a été étudiée de façon approfondie [61]. La diffraction des rayons X a montré que les sels des cations Rb^+ , Cs^+ , NO^+ et NH_4^+ possèdent une structure du type baryte [62,63,113]. Dans cette structure, l'empilement est tel qu'une paire de tétraèdres AlCl_4^- se trouve entourée par le réseau des cations. Dans chaque tétraèdre, les quatre liaisons ont des longueurs très voisines, de valeur moyenne: 2,145 Å. Par contre, deux angles s'écartent nettement de la valeur correspondant à un tétraèdre régulier, ce qui confère au groupe AlCl_4^- une géométrie très proche de la symétrie C_{2v} . Ces distorsions se traduisent sur les spectres Raman des composés solides par des levées de dégénérescence accompagnées d'éclatements dus aux effets de corrélation dans le cristal (Tableau 4) [62,65,113]. A l'état fondu, les spectres redeviennent simples car les anions retrouvent leur symétrie T_d [65,95]. Les structures des dérivés du potassium et du sodium sont analogues à celles des cations plus volumineux, avec des déformations importantes dues aux interactions croissantes entre anions et cations [52,53].

Ce résultat est en accord avec les mesures effectuées par RQN pour $\text{Na}^+\text{AlCl}_4^-$ qui, en décelant quatre types d'atomes de chlore, mettent en évidence la complexité des interactions mises en jeu autour des tétraèdres AlCl_4^- [24] (Tableau 7). Les propriétés spectroscopiques de vibration restent cependant comparables à celles des composés précédents [52,55,89,98].

La structure du sel de lithium [56] diffère des précédentes: la diffraction des rayons X met en évidence deux types d'interactions différentes entre anions et cations: certains atomes de chlore interagissent avec deux cations et les autres avec un cation seulement. Le réseau cristallin se construit à partir de couches d'octaèdres irréguliers LiCl_6 , reliés par des tétraèdres AlCl_4 par mise en commun, soit d'une arête, soit d'un sommet. Dans ce cas, les longueurs de liaisons du tétraèdre sont affectées: deux d'entre elles sont courtes et les deux autres plus longues; quant aux angles, leurs six valeurs sont toutes différentes. Ces distorsions se traduisent sur le spectre Raman du solide par les éclatements les plus importants observés dans la série [52]. Sur le spectre Raman du composé fondu, la levée de dégénérescence du mode ν_3 est encore observée, ce qui dénote une perte de symétrie de l'anion AlCl_4^- [101]. Ce résultat a été interprété par rapprochement avec les données concernant les sels LiAlF_4 et NaAlF_4 à l'état gazeux obtenus respectivement par spectroscopie infrarouge [99] et diffraction électronique [100]. Les auteurs pensent avoir caractérisé dans les trois cas les entités MAIX_4 de symétrie C_{2v} , l'atome M étant à proximité de deux halogènes.

Les anions AlX_4^- "libres" existent également dans de nombreux autres mélanges binaires ou ternaires, à la suite de redistribution d'ions halogénures entraînant éventuellement la formation d'auto-complexes. Les fréquences de vibrations sont assez voisines et seules la levée de dégénérescence des modes ν_2 , ν_3 et ν_4 ou l'activation en infrarouge du mode ν_1 traduisent une perte de symétrie (Tableau 4); de même, les fréquences RQN du chlore se trouvent dans le domaine 10,4–11,4 MHz (Tableau 7).

Par contre, s'il y a formation d'un pont chlore, les fréquences RQN augmentent fortement et le spectre de vibration caractéristique de AlCl_4^- disparaît.

(b) Les adducts AlX_3-L

Les complexes de stoechiométrie 1 : 1 entre les halogénures d'aluminium et de nombreuses bases de Lewis sont connus de longue date et ont fait l'objet de nombreux travaux dans le contexte de la catalyse de Friedel et Crafts [1]. Comme ces dérivés possèdent une composition simple et une structure analogue à celle des composés d'addition des halogénures de bore, des études ont été également développées dans le but de préciser les propriétés des liaisons de coordination $L \rightarrow \text{Al}$ et de les comparer aux liaisons $L \rightarrow \text{B}$. De très nombreuses bases conduisent à la formation de

complexes 1 : 1 avec AlX_3 , cependant la liste est plus limitée qu'avec BF_3 car les ligands ayant un pouvoir donneur élevé, supérieur ou égal à celui des halogènes, conduisent à la formation de dérivés ioniques (auto-complexes). Nous en verrons un exemple ci-dessous (section B(ii)(c)) avec les dérivés de composition ($\text{AlX}_3\text{--CH}_3\text{CN}$). Les atomes donneurs appartiennent en général aux colonnes V ou VI du tableau périodique: oxygène, soufre, azote et phosphore [1]. Les halogénures d'alkyles CH_3X ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ peuvent également former des complexes faibles [114] ainsi que la molécule d'azote N_2 [14,15,20,21].

La structure moléculaire de plusieurs composés d'addition 1 : 1 a été déterminée par cristallographie ou par diffraction électronique. Tous ces complexes sont constitués d'un groupe AlX_3 pyramidal complété par une molécule de donneur fixée en position apicale [54,115–122]. Ces composés sont monomères aussi bien à l'état gazeux [119–121] qu'à l'état dissous [76] ou à l'état solide [54,115–117]: le dimère Al_2X_6 est donc complètement dissocié au cours de la complexation. Les longueurs de liaison AlCl sont toutes proches de 2,1 Å, valeur comprise entre celles observées pour AlCl , monomère (2,06 Å) et AlCl_4^- (2,13 Å). De même, les angles ClAlCl , bien que sensibles à la nature du donneur, restent proches de 112°: la configuration de la pyramide AlX_3 est donc intermédiaire entre celle de la molécule AlX_3 monomère et celle de l'anion AlX_4^- . Signalons cependant que, pour un même composé, la géométrie varie selon l'état physique: la vaporisation de $\text{AlCl}_3\text{--N}(\text{CH}_3)_3$ entraîne un aplatissement de la pyramide AlCl_3 car l'angle ClAlCl passe de 111,8° à 113,7° [118,121]. Les distances entre l'atome d'aluminium et les différents atomes donneurs (O, N, S), lorsqu'elles sont connues sont très proches de la somme des rayons covalents des atomes considérés. Ces résultats structuraux montrent en outre que les positions relatives de la molécule de donneur et de la pyramide AlX_3 sont déterminées principalement par la direction de la paire électronique libre de l'atome donneur qui est engagé dans la liaison de coordination et, à un moindre degré, par les effets stériques.

Dans la série RCOCl , la nature du groupement R conditionne la structure des complexes $\text{RCOCl}\text{--AlCl}_3$. Si $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ou C_2H_5 , la formation de la liaison de coordination AlO conduit au complexe moléculaire stable [115–117]; si $\text{R} = \text{CH}_3$, on observe la migration du chlore et le composé final répond à la formule ionique CH_3CO^+ , AlCl_4^- [123].

La géométrie et la structure électronique des complexes 1 : 1 moléculaires décrits ci-dessus impliquent, pour tous les dérivés analogues, l'existence d'un moment dipolaire permanent. Cette grandeur a été mesurée de façon systématique dans le but d'établir la stabilité relative des complexes [123]. Avec des substituants aliphatiques, l'ordre suivant a été démontré: $\text{R}_3\text{N--AlBr}_3 > \text{R}_2\text{O--AlBr}_3 > \text{R}_2\text{S--AlBr}_3$ [124]. Cet ordre est en accord avec

TABLEAU 8

Déplacements chimiques des composés $\text{AlX}_3\text{-L}$

Composé ^a	ppm	Largeurs $\Delta\nu_{\frac{1}{2}}^1$ (Hz)	Réf.
$\text{AlCl}_3\text{-Et}_2\text{O}$	98-105	110-210	69, 82, 129
$\text{AlCl}_3\text{-THF}$	94-98	120	48, 67
$\text{AlCl}_3\text{-(iPr)}_2\text{O}$	108	106	129
$\text{AlCl}_3\text{-Bu}_2\text{O}$	115	250	129
$\text{AlCl}_3\text{-MG}$	90	-	129
$\text{AlCl}_3\text{-MeCN}$	96	45	70
$\text{AlCl}_3\text{-PhCN}$	98	-	130
$\text{AlCl}_3\text{-MeNO}_2$	96-100,3	450	71, 82, 108
$\text{AlCl}_3\text{-EtNO}_2$	100,3	500	108
$\text{AlCl}_3\text{-PhNO}_2$	97,7	1000	108
$\text{AlCl}_3\text{-Me}_3\text{P}$	108,2	-	131
$\text{AlCl}_3\text{-Et}_3\text{P}$	110	-	131
$\text{AlBr}_3\text{-Et}_2\text{O}$	93-98	100-121	69, 129
$\text{AlBr}_3\text{-Bu}_2\text{O}$	94	200	129
$\text{AlBr}_3\text{-MeNO}_2$	91,4	300	108
$\text{AlBr}_3\text{-EtNO}_2$	91,4	350	108
$\text{AlBr}_3\text{-PhNO}_2$	88	800	108
$\text{AlBr}_3\text{-Me}_3\text{P}$	100,8	-	131
$\text{AlBr}_3\text{-Et}_3\text{P}$	99	-	131

^a Me = CH_3 ; Et = C_2H_5 ; Bu = n- C_4H_9 ; iPr = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; THF = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; MG = $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$; Ph = C_6H_5 .

les calculs de recouvrement d'orbitales [125]. La même tendance a été observée lorsque l'accepteur est BF_3 , mais dans ce dernier cas, les écarts sont plus importants [126].

Les complexes 1 : 1 L-AlX₃ ont été étudiés par RMN de ²⁷Al depuis déjà de nombreuses années [127,128]. Cependant, les résultats ne sont devenus réellement fiables que depuis quelques années, avec l'avènement des spectromètres à transformée de Fourier et la possibilité de travailler avec des champs magnétiques élevés. Nous avons reporté dans le Tableau 8 les domaines de déplacements chimiques et, lorsqu'elles sont connues, les largeurs des signaux observés. Ces signaux se trouvent dans la même région que la raie des anions AlCl₄⁻ ou AlBr₄⁻ et leurs largeurs traduisent l'environnement non symétrique de l'atome d'aluminium [132]. Cependant, de nombreux autres paramètres sont susceptibles d'affecter les largeurs (concentration, température, échanges) et interdisent des comparaisons détaillées entre les différents composés car ils ont été analysés dans des conditions expérimentales différentes.

Les spectres RQN de plusieurs complexes 1 : 1 solides sont connus [133] et

les complexes formés par une série de benzophénones et de chlorures de benzoyle substitués ont été étudiés en détail [134]. Pour la majorité de ces complexes, les trois noyaux halogènes liés à l'aluminium donnent lieu à trois fréquences distinctes, mais nettement moins dispersées que celles de Al_2Br_6 , de Al_2X_7^- ou même de AlCl_4^- . Ce résultat est cohérent avec le modèle envisagé pour ces complexes 1 : 1 moléculaires, dans lequel les halogènes sont non équivalents en raison de l'absence d'axe de symétrie C_3 et des effets stériques et où la cohésion cristalline est assurée principalement par des forces de Van der Waals [115].

De nombreux auteurs ont analysé par spectrométrie de vibration les complexes 1 : 1 formés entre les halogénures d'aluminium et des bases de Lewis variées, mais beaucoup de travaux sont limités à l'étude de la perturbation de la molécule de donneur après complexation. Les vibrations du squelette $\text{Y} \rightarrow \text{AlX}_3$ étant attendues à des fréquences faibles, l'examen des spectres infrarouges et de diffusion Raman dans la région 0–600 cm⁻¹ est très important pour l'étude structurale. Parmi les composés étudiés dans cette gamme spectrale, on trouve les dérivés des éthers: méthylique [60,76,135], éthylique [76,136–138], tétrahydrofurane [42,137] et quelques bases azotées: $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ [139] et la série pyridinique [139,140]. Les complexes $\text{AlCl}_3-\text{SOCl}_2$ [77] et $\text{AlX}_3-\text{CH}_3-\text{NO}_2$ [71,76] ont également été examinés. Tous ces spectres montrent que, en première approximation, les vibrations de la base organique complexée et celles du squelette inorganique peuvent être séparées car la plupart des premières apparaissent au-dessus de 600 cm⁻¹ et l'ensemble des secondes à des fréquences inférieures. Quelques mouvements de déformations du donneur peuvent cependant interférer. Seuls les complexes de la triméthylamine, de l'éther méthylique et du tétrahydrofurane ont fait l'objet d'études complètes basées sur le changement d'halogène, Cl–Br, sur la substitution isotopique H–D et sur un calcul de champ de forces [42,135,139].

Les spectres de ces divers composés présentent des similitudes (Tableau 9) et s'interprètent à partir d'un modèle YAlX_3 : l'attribution en termes de symétrie se fait aisément d'après les données de polarisation Raman; la symétrie C_{3v} est conservée avec la triméthylamine comme donneur tandis que les dégénérences sont levées dans le cas des bases oxygénées. L'attribution en termes de vibrations de groupe est plus délicate, particulièrement pour les modes symétriques à cause de couplages entre les vibrations du squelette et des déformations de la base $\delta(\text{NC}_3)$ ou $\delta(\text{COC})$. C'est pourquoi il n'est pas possible de situer une vibration correspondant exclusivement à l'elongation de la liaison de coordination. Ces couplages ne constituent pas seulement une gêne car ils sont à l'origine de certains transferts d'effets isotopiques entre les parties organique et inorganique des complexes, ce qui permet une attribution plus détaillée et un critère de validité des calculs de

TABLEAU 9
Nombres d'ondes des modes de vibration des complexes AlX_3-L

$\text{AlCl}_3-\text{Me}_2\text{O}^{\text{a}}$	$\text{AlBr}_3-\text{Me}_2\text{O}^{\text{a}}$	$\text{AlCl}_3-\text{THF}^{\text{b}}$	$\text{AlBr}_3-\text{THF}^{\text{b}}$	$\text{AlCl}_3-\text{NMe}_3^{\text{c}}$	$\text{AlBr}_3-\text{NMe}_3^{\text{c}}$	$\text{AlCl}_3-\text{Py}^{\text{d}}$	Attribution ^e
541	450	(520) ^f	438	539	450	—	$\nu_a(\text{AlX}_3)$
537	441	525	438	416	—	—	$\nu^*\text{ g}$
560	535	439	408	573	563	430	$\nu^*\text{ g}$
404	232	330	224	313	227	311	$\nu^*\text{ g}$
180	125	167	125	178	134	200	$\delta^*\text{ g}$
158	136	145	103	158	124	—	$\delta^*\text{ g}$
158	125	159	125	—	119	164	$\delta_u(\text{AlX}_3)$
—	—	109	95	—	—	116–106	$r_{\parallel}(\text{AlX}_3)$
125	90	75	78	118	84	138	$r_{\perp}(\text{AlX}_3)$
47	56	48	31	—	—	44	$\iota(\text{AlX}_3)$

^a Ref. 60. ^b Ref. 42. ^c Ref. 139. ^d Refs. 112 et 139. ^e (): Fréquence calculée. ^f ν^* ; $\nu_s(\text{Al}-\text{Y})$, $\nu_s(\text{AlX}_3)$, $\nu'_s(\text{AlX}_3)$; δ^* ; $\delta_s(\text{AlX}_3)$, $\delta'_s(\text{AlX}_3)$.
 g^* : Mode mettant en jeu plusieurs vibrations de groupe.

TABLEAU 10

Constantes de force des liaisons AlX et AlY dans les complexes AlX₃-L

Composé	<i>f</i> (Al-Y) (N m ⁻¹)	<i>f</i> (Al-X) (N m ⁻¹)	$\Delta H(\text{Al}-\text{Y})^{\text{a}}$ (kcal mol ⁻¹)
AlCl ₃ -Me ₂ O	191	239	-50,5
AlBr ₃ -Me ₂ O	196	210	-51,8
AlCl ₃ -THF	214	227	-56,6
AlBr ₃ -THF	214	205	-56,6
AlCl ₃ -NMe ₃	150	230	-42,1
AlBr ₃ -NMe ₃	150	171	-42,1

^a $\Delta H(\text{Al}-\text{Y})$ est calculée en utilisant la relation de Lippencott et Schroeder [142].

vibration. Ces derniers ont été effectués par la méthode de Wilson et al. [141] à partir d'un champ de forces de valence généralisé obtenu par adaptation de ceux de AlX₄⁻ et du ligand libre.

Ces calculs mettent en évidence deux types de couplages: les premiers sont purement mécaniques et permettent d'expliquer par exemple l'abaissement d'environ 100 cm⁻¹ observé pour ν_1 lorsque l'on passe de l'éther méthylique au THF (Tableau 9). Les seconds concernent les couplages électroniques existant entre la partie inorganique et le ligand complexé et se traduisent par la présence de constantes d'interactions dans le champ de forces, c'est-à-dire de termes non diagonaux différents de zéro, dans la matrice *F* de Wilson. Ces constantes d'interaction sont souvent difficiles à estimer; cependant, les calculs montrent qu'elles conditionnent les effets isotopiques sur les modes de vibration du squelette inorganique entraînés par la substitution H-D dans la base organique. La connaissance de ces effets isotopiques est donc primordiale pour préciser le champ de forces.

Les constantes de forces obtenues pour les liaisons AlCl (ou AlBr) dans les trois complexes [42,135,139] varient peu d'un composé à l'autre (Tableau 10). Ces valeurs sont intermédiaires entre celles des anions AlX₄⁻ et des monomères AlX₃.

Les constantes de forces de la liaison de coordination sont comprises entre 150 et 220 N m⁻¹, (Tableau 10) valeur comparable à celles obtenues pour les liaisons AlCl dans Al₂Cl₆ [143]. Ces valeurs correspondent sensiblement à la moitié de celles que l'on trouve en appliquant la formule empirique de Siebert [144]

$$F_{AB} = 7,20 \frac{z_A z_B}{n_A^3 n_B^3}$$

qui exprime la constante de force d'une liaison covalente AB à partir de la charge nucléaire *Z* et des nombres quantiques principaux des atomes A et B.

TABLEAU 11

Nombres d'ondes^a et attribution des vibrations des cations $\text{AlX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$

Attribution	$\text{AlCl}_3-\text{CH}_3\text{CN}$		$\text{AlCl}_3-\text{CD}_3\text{CN}$		$\text{AlBr}_3-\text{CH}_3\text{CN}$		$\text{AlBr}_3-\text{CD}_3\text{CN}$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_a(\text{AlX}_2)\text{B}_2$	540 TF, L	550 tf	540 TF, L	549 tf	450 TF, L	453 ep	450 TF, L	451 f
$\nu_a(\text{AlN}_2)\text{B}_1$	468 F		458 F				431 m	438 m
$\nu_s(\text{AlX}_2), \nu_s(\text{AlN}_2)\text{A}_1$ ^b		447 m		445 m		440 m		413 F
$\nu_s(\text{AlX}_2), \nu_s(\text{AlN}_2)\text{A}_1$ ^b	351 ep		326 f		244 m		241 F	237 TF
$\delta(\text{NAIN})$	255 m		245 m		260 m		250 m	
$\delta(\text{XAIN})$	214 F	213 m	209 m	210 m	191 m	187 m	184 m	181 m
$\delta(\text{XAIN})$	161 f	159 ep	159 f			155 F		155 F
$\delta(\text{XAI}X)$	144 m	141 m	144 m	139 F	128 m	131 m	127 m	129 m
$\delta(\text{AINC})$	{ 98 F		91 F		125 m			113 mF
$\delta(\text{AINC})$			80 m			92 mF		84 mF

^a TF = très forte; F = forte; mF = moyenne forte; m = moyenne; f = faible; tf = très faible; L = large; ep = épaulement; Raman = L'analyse détaillée montre que ces deux vibrations sont très mélangées [102].

Les constantes de forces calculées peuvent être utilisées pour estimer l'enthalpie de formation de la liaison de coordination en utilisant la relation de Lippincott et Schroeder [142] (Tableau 10). L'ordre de grandeur trouvé, quoique plus faible, est comparable à la valeur expérimentale obtenue par calorimétrie: $-69,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ pour les complexes des éthers [145].

Pour conclure, l'ensemble des propriétés des complexes moléculaires 1 : 1, examinées par diverses techniques, montrent qu'ils peuvent être assimilés à des entités AlX_4^- dans lesquelles l'un des halogènes aurait été remplacé par une base organique dont l'indice de pouvoir donneur, selon la définition de Gutman et Wychera [146] serait plus faible.

(c) *Les cations $\text{AlX}_{4-n}\text{L}_n^{(n-1)+}$*

A l'état solide, un seul cation de cette famille a été identifié. Il s'agit du cation $\text{AlX}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$ du complexe 1 : 1 $\text{AlX}_3-\text{CH}_3\text{CN}$ qui a été étudié par RQN du chlore (Tableau 7) et par spectroscopie de vibration [102,112].

L'analyse vibrationnelle, conduite selon la méthode présentée dans la deuxième partie de cette revue, permet d'attribuer les spectres infrarouge et Raman de ces complexes et de déterminer leur structure chimique. Les conclusions de cette analyse ont été corroborés par des mesures quantitatives en RQN qui confirment les populations relatives des différents types de noyau chlore du cation $\text{AlCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$ et de l'anion AlCl_4^- . Le Tableau 11 présente les caractéristiques vibrationnelles du squelette des cations $\text{AlCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$ et $\text{AlBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$.

Ce type de cation a été également identifié par RMN de ^{27}Al dans des solutions de AlCl_3 ou AlBr_3 dans diverses bases de Lewis de pouvoir donneur peu élevé telles que R_2O et $\text{R}-\text{NO}_2$. La formation de ces cations résultent des dissociations



ou



TABLEAU 12

Déplacements chimiques des cations $\text{AlX}_{4-n}\text{L}_n^{(n-1)+}$ en RMN de ^{27}Al

Composé	δ (ppm)	Composé	δ (ppm)	Réf.
$\text{AlCl}_2(\text{Et}_2\text{O})_2^+$	98			129
$\text{AlCl}_2(\text{MeNO}_2)_2^+$	96,05	$\text{AlBr}_2(\text{MeNO}_2)_2^+$	87	108
$\text{AlCl}_2(\text{EtNO}_2)_2^+$	96,05	$\text{AlBr}_2(\text{EtNO}_2)_2^+$	87	108
$\text{AlCl}_2(\text{PhNO}_2)_2^+$	96,5	$\text{AlBr}_2(\text{PhNO}_2)_2^+$	87,6	108
$\text{AlCl}(\text{MeNO}_2)_3^{2+}$	88,9	$\text{AlBr}(\text{MeNO}_2)_3^{2+}$	85,6	108
		$\text{AlBr}(\text{EtNO}_2)_3^{2+}$	85,6	108

Cependant les concentrations restent toujours très faibles et l'analyse des spectres montre l'existence systématique d'échanges chimiques [108,129].

Les déplacements chimiques de quelques cations appartenant à cette famille sont regroupés dans le Tableau 12.

(iii) Coordinence IV: complexes polynucléaires

(a) Les tétraèdres AlX_4^- fixés par un pont halogène

Les entités les plus représentatives de cette classe correspondent aux heptahalogénodialuminates. Ces ions Al_2X_7^- se trouvent souvent en équilibre avec AlX_4^- dans les mélanges de sels fondus lorsque l'halogénure d'aluminium est en excès par rapport au sel alcalin [87,94–98]. On les rencontre en outre dans les milieux superacides (par exemple $\phi\text{-CH}_3$, HCl, 2 AlCl₃ [106]). Cyvin et al. ont interprété les spectres Raman de mélanges (KCl–AlCl₃) par l'existence d'anions $[\text{Cl}_3\text{Al}-\text{Cl}-\text{AlCl}_3]^-$ dans lesquels le pont Al–Cl–Al serait linéaire [94]. Cependant, les études par diffraction des rayons X [29,148,149] ont démontré que les liaisons AlX du pont forment un angle proche de 110°. Les distances AlCl du pont sont légèrement inégales et excèdent d'environ 0,1 Å celles des anions AlCl₄⁻. Cet allongement est du même ordre de grandeur que celui relevé entre AlCl₃ et AlCl₄⁻. Les valeurs élevées des distances Al–Al (Al_2Cl_7^- : 3,7 Å; Al_2Br_7^- : 3,9 Å) excluent toute possibilité de liaison inter-aluminium, contrairement à ce qui est observé dans le cas du triméthylaluminium dimère ($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$; $d_{\text{Al-Al}} = 2,57$ Å [150]). Les distances AlX des groupes AlX₃ sont peu perturbées par rapport aux anions AlX₄⁻, tandis que les angles sont fortement modifiés en raison de la répulsion entre les atomes d'halogène (Fig. 1). D'autre part, ces analyses cristallographiques ont montré que des interactions faibles entre le milieu environnant et les anions Al₂X₇⁻ favorisent pour ce dernier la forme alternée pour les groupes AlX₃ (Fig. 1). La forme éclipsée a été mise en évidence lorsque les interactions sont fortes [147] (Fig. 1).

D'autres études à l'état solide ont été effectuées par RQN sur les sels, $[\text{K}^+\text{Al}_2\text{Br}_7^-]$ [151] et $[\text{Te}_4^{2+}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2^-]$ [33]. On observe sept fréquences dans les deux cas; l'attribution de ces raies est délicate: la méthode de double résonance a permis d'identifier la fréquence relative à l'atome de brome du pont pour le premier composé. Les constantes de couplage de chacun des noyaux d'aluminium sont différentes, ce qui s'explique par la dissymétrie du pont Al–Br–Al et l'environnement différent de chacun des groupes AlBr₃ terminaux [148].

Les spectres RMN de l'aluminium de mélanges de sels fondus [NaCl, x AlCl₃; $1 \leq x \leq 2,8$] ne présentent qu'une seule raie dont la largeur varie en fonction de la composition [86]. Les auteurs, pour interpréter ce résultat, proposent l'existence d'un échange très rapide entre les anions AlCl₄⁻ et

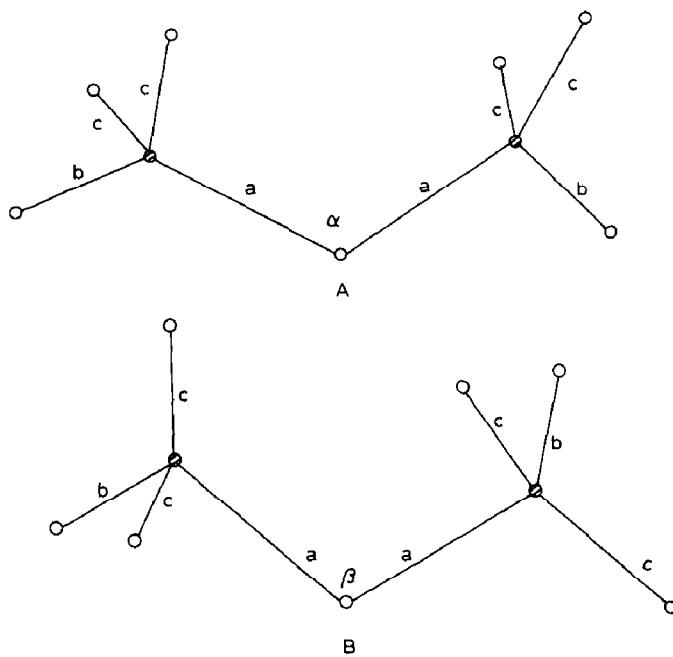


Fig. 1. Paramètres structuraux de Al_2Cl_7^- : (A) dans $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ [148]; (B) dans $\text{Te}_4(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ [147]. $a = 2,25$; $b = 2,12$; $c = 2,09$; $\alpha = 115^\circ$; $\beta = 110^\circ$.

Al_2Cl_7^- . Nos propres observations effectuées à 23,45 MHz sur les mélanges [KCl , $x \text{ AlCl}_3$; $1 \leq x \leq 2$] ont confirmé la présence d'une raie unique située à 102 ppm, c'est-à-dire à la même position que AlCl_4^- [112]. Comme cette position est indépendante de la concentration, donc de la proportion de AlCl_4^- et Al_2Cl_7^- , nous concluons que le déplacement chimique de Al_2Cl_7^- est pratiquement identique à celui de AlCl_4^- . Cette interprétation a été confirmée par une étude très récente concernant le système AlCl_3 -chlorure

TABLEAU 13

Nombres d'ondes des modes d'élongation des anions Al_2X_7^- [106]

Al_2Cl_7^-	Al_2Br_7^-	Al_2I_7^-	Attribution
{ 560	{ 442		
550	430	380	$\nu_s'(\text{AlX}_3)$
{ 540	{ 425	{ 370	
526	398	365	$\nu_a(\text{AlX}_3)$
429	345	295	$\nu_s(\text{AlX}_3)$, $\nu_s(\text{pont})$
383	299	239	$\nu_s(\text{AlX}_3)$, $\nu_a(\text{pont})$
336	207	143	$\nu_a(\text{pont})$, $\nu_s(\text{AlX}_3)$
310	198	140	$\nu_s(\text{pont})$, $\nu_s(\text{AlX}_3)$

TABLEAU 14

Constantes de forces des liaisons AlX dans les anions Al_2X_7^- (N m^{-1}) [106]

	Al_2Cl_7^-	Al_2Br_7^-	Al_2I_7^-
f (terminales)	244	200	157
f (pont)	120	115	90

de butyl-pyridinium: à partir d'un calcul d'échange entre deux sites, les auteurs ont situé la résonance de Al_2Cl_7^- vers 89 ppm [152].

De tels mélanges fondus ont également été étudiés par diffusion Raman [84, 85, 90, 94–98]: les anions Al_2X_7^- sont en équilibre avec Al_2X_6 , AlX_4^- et peut-être $\text{Al}_3\text{X}_{10}^-$ [90, 97, 98]. Une étude vibrationnelle détaillée des complexes définis $\text{M}^+\text{Al}_2\text{X}_7^-$ ($\text{M}^+ = \text{Cs}^+$, K^+ ou $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$) à l'état solide complétée par un calcul de champ de forces a été récemment réalisée par Manteghetti et Potier [106] (Tableau 13). Ces calculs montrent que seuls les modes $\nu'_s(\text{AlX}_3)$ et $\nu_a(\text{AlX}_3)$ des groupes terminaux peuvent être considérés comme purs. L'analyse vibrationnelle montre que l'on a affaire à deux groupements AlX_3 analogues à ceux des complexes AlX_3Y dont les vibrations sont couplées par l'intermédiaire du pont AlXAl : les répartitions d'énergie potentielle suggèrent que ces couplages sont d'autant plus importants que l'halogène est plus léger. La constante de force de la liaison AlX est beaucoup plus faible dans le pont que dans les groupes terminaux (Tableau 14).

Les tétraèdres AlX_4^- peuvent également se lier par pont halogène pour former des composés hétéropolynucléaires. Ainsi, on a pu identifier par spectroscopie d'absorption électronique l'anion complexe FeAlCl_7^- dans des mélanges $[\text{FeCl}_3-\text{AlCl}_3, \text{KCl}]$ fondus [91]; les auteurs suggèrent la formulation $[\text{FeCl}_3(\text{AlCl}_4)]^-$ analogue à l'anion Al_2Cl_7^- dans lequel un atome d'aluminium a été substitué par un atome de fer. Le dérivé $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$

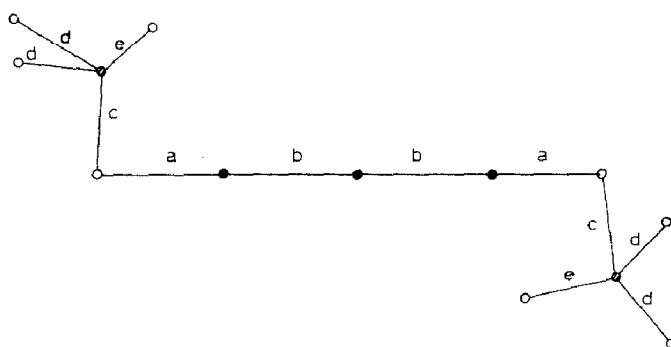


Fig. 2. Paramètres structuraux du composé $\text{Hg}_3(\text{AlCl}_4)_2$ [58]. $a = 2,53$; $b = 2,55$; $c = 2,18$; $d = 2,11$; $e = 2,13$.

constitue un autre exemple de complexe comportant des tétraèdres AlX_4^- fixés par un pont halogène. Les études par diffraction X et diffusion Raman [58] ou RQN [33] ont montré que la structure de ce composé correspond à une chaîne d'atomes de mercure liée à ses extrémités à des groupes AlCl_4^- par ponts chlore (Fig. 2).

(b) Les tétraèdres AlX_4^- fixés par deux ponts halogène

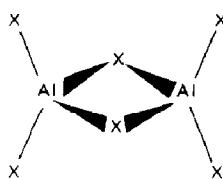
Ce type d'association a été particulièrement étudié puisque le bromure et l'iодure d'aluminium se présentent sous la forme Al_2X_6 (Fig. 3) aussi bien sous la forme solide que liquide ou en phase vapeur à basse température. Il en est de même du chlorure, sauf à l'état solide *.

La structure cristalline de Al_2Br_6 [150] montre que le motif Al_2Br_6 possède une géométrie proche de la symétrie D_{2h} et que toutes les liaisons AlBr sont plus courtes que celles de l'anion Al_2Br_7^- [148] d'environ 0,07 Å. L'angle AlBrAl est nettement plus fermé: 82° et la distance AlAl également plus courte: 3,20 Å; cette dernière est cependant trop longue pour que l'on puisse envisager une liaison Al-Al. Les géométries de Al_2Cl_6 [4,154] et Al_2I_6 [154] ont été déterminées par diffraction électronique à l'état gazeux, les résultats sont cohérents avec ceux concernant Al_2Br_6 solide.

Le spectre de vibration des dimères Al_2X_6 a été étudié de longue date: les dix-huit modes de vibration sont reportés dans le Tableau 15 ainsi que les attributions; les données concernant les spectres de Al_2Br_6 et Al_2I_6 présentent un accord satisfaisant en ce qui concerne les modes d'élongations, mais restent divergentes pour les modes de déformations. Pour le dimère Al_2Cl_6 , Tranquille et Fouassier [143] ont effectué une mise au point basée sur l'analyse complète des spectres infrarouges et Raman enregistrés à partir de matrices de gaz inerte. La résolution obtenue permet d'analyser les profils de bandes dues aux deux isotopes du chlore pour toutes les absorptions infrarouges et pour les raies Raman les plus intenses et d'effectuer la comparaison avec les profils attendus d'après le calcul de vibration pour chacun des modes. Cette méthode a permis aux auteurs de compléter et préciser les attributions antérieures. De plus, ce calcul a montré que les constantes de force d'élongation des liaisons AlCl terminales ($f = 226 \text{ N m}^{-1}$) sont pratiquement deux fois plus fortes que celles du pont ($f = 130 \text{ N m}^{-1}$) ce qui est cohérent avec la différence de longueur décelée par diffraction électronique.

L'analyse par RQN de Al_2Br_6 solide met en évidence trois types de noyaux Br différents résonnant à trois fréquences différentes [156,157]. Celle

* Le chlorure d'aluminium solide est ionique, sa structure est constituée de colonnes d'octaèdres AlCl_6 [153].

Fig. 3. Géométrie des dimères Al_2X_6 .

qui est attribuée aux bromes du pont est inférieure à la fréquence correspondante pour Al_2Br_7^- [52]. Les atomes terminaux, légèrement différents en raison de couplages intermoléculaires [157], résonnent à des fréquences supérieures à celles des Br terminaux de Al_2Br_7^- .

Plusieurs auteurs ont étudié les spectres de RMN de l'aluminium de Al_2Cl_6 , Al_2Br_6 et Al_2I_6 en solution dans divers solvants. Nous pensons que seuls peuvent être retenus les résultats relatifs aux solutions dans le benzène

TABLEAU 15

Nombres d'ondes et attributions des vibrations des dimères Al_2X_6

Attributions ^a	Al_2Cl_6		Al_2Br_6			Al_2I_6		
	Matrice ^b	Gaz piégé ^b	Solide ^c	Liquide ^d	Gaz ^e	Solide ^c	Liquide ^d	Gaz ^e
A_g	$\nu_1 \nu_s(\text{AlX}_{2t})$	523	519	409	405	410	348	339
	$\nu_2 \nu_s(\text{AlX}_{2p})$	342	348	210	208	212	148	145
	$\nu_3 \delta(\text{AlX}_{2t})$	219	219	140	140	142	95	95
	$\nu_4 \delta(\text{cycle})$	106,5	107	70	65	70	--	48
B_{1g}	$\nu_6 \nu_a(\text{AlX}_{2p})$	284	285	--	--	--	--	--
	$\nu_7 \omega(\text{AlX}_2)$	166	163	85	--	82	--	80
B_{2g}	$\nu_{11} \nu_a(\text{AlX}_{2t})$	612	605	485	489	491	405	404
	$\nu_{12} r(\text{AlX}_2)$	121	121	114	113	116	54	58
B_{3g}	$\nu_{15} t_w(\text{AlX}_2)$ (160,6) ^f	--	--	--	--	--	--	--
A_u	$\nu_5 t_w(\text{AlX}_2)$ (77,6) ^f	--	--	--	--	--	--	--
B_{1u}	$\nu_8 \nu_a(\text{AlX}_{2t})$	621,5	616	500	--	500	--	415
	$\nu_9 r(\text{AlX}_2)$	174	176	--	--	--	--	--
	$\nu_{10} \tau(\text{cycle})$	(42) ^f	--	--	--	--	--	--
B_{3u}	$\nu_{13} \nu_a(\text{AlX}_{2p})$	422	421,5	345	--	341	--	277
	$\nu_{14} \omega(\text{AlX}_2)$	135	134	--	--	90	--	--
	$\nu_{16} \nu_s(\text{AlX}_{2t})$	485	478	376	--	373	--	320
	$\nu_{17} \nu_s(\text{AlX}_{2p})$	320	320,5	--	--	--	--	140
	$\nu_{18} \delta(\text{AlX}_{2t})$	143,5	142,5	--	--	--	--	81

^a p: X inclus dans un pont; t: X terminal. ^b Réf. 143. ^c Réf. 2. ^d Réf. 87. ^e Réf. 155. ^f (): Fréquence calculée.

ou le toluène dont on a montré par ailleurs qu'elles contiennent en majorité les dimères Al_2X_6 , contrairement aux solvants polaires tels que l'éther diéthylique qui peuvent conduire à des complexes forts. Notons que les déplacements chimiques observés se trouvent dans la même gamme que ceux des anions AlX_4^- correspondants, mais que la largeur des raies est environ 15 fois plus importante pour les dimères, ce qui traduit l'environnement dissymétrique du noyau Al dans ces molécules Al_2X_6 .

Le complexe de composition $[\text{Al}_2\text{Br}_6, \text{C}_6\text{H}_6]$ est solide à température ambiante ($T_F = 37^\circ\text{C}$): les études par rayons X [158] et par RQN [159] ont montré qu'il s'agit d'un complexe π dans lequel le dimère Al_2Br_6 est conservé. Le spectre Raman de Al_2Br_6 en solution dans le benzène montre que la fraction de Al_2Br_6 associée au benzène reste faible [160].

De nombreux complexes moléculaires hétéropolynucléaires comportent le tétraèdre AlX_4 lié par deux ponts halogène; ces composés sont en général caractérisés en phase vapeur par absorption électronique, ils correspondent à la formule générale $\text{MX}_n(\text{AlX}_3)_{C-n}$, C étant la coordinence du métal M. Ainsi, le dérivé FeAlCl_6 possède une géométrie analogue à celle de Al_2Cl_6

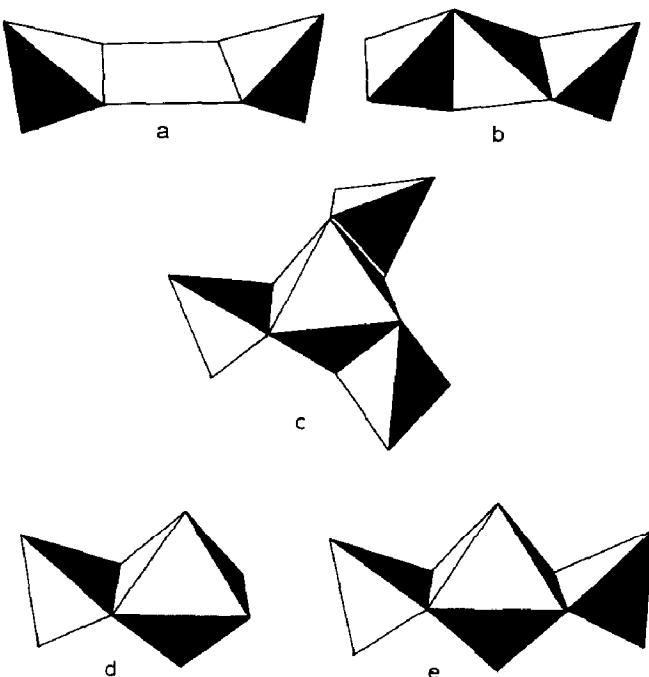


Fig. 4. Structure des composés polynucléaires comportant le tétraèdre AlX_4 lié par deux ponts halogène: (a) MAl_2X_8 comportant le groupement MX_4 plan carré; (b) MAl_2X_8 comportant le groupement MX_4 tétraédrique; (c) $\text{MAl}_3\text{X}_{12}$ comportant le groupement MX_6 octaédrique; (d) MAlX_8 comportant le groupement MX_6 octaédrique; (e) $\text{MAl}_2\text{X}_{10}$ comportant le groupement MX_6 octaédrique.

dans laquelle un atome d'aluminium a été remplacé par le fer [161]; nous avions déjà mentionné la possibilité de substitution Fe/Al avec les anions Al_2Cl_7^- . Pour les autres composés de cette classe, la géométrie dépend à la fois de la coordinence C et de la symétrie des orbitales atomiques du métal M. Citons par exemple les dérivés décrits dans la Fig. 4: $\text{Pd}^{II}\text{Al}_2\text{X}_8$ et $\text{Cu}^{II}\text{Al}_2\text{Cl}_8$ comportant le groupement PdX_4 ou CuX_4 plan [162–165]; $\text{Be}^{II}\text{Al}_2\text{Cl}_8$ est construit autour du tétraèdre BeCl_4 [166]; les complexes $\text{Cr}^{III}\text{Al}_3\text{Cl}_{12}$ [167], $\text{Nd}^{III}\text{Al}_3\text{Cl}_{12}$ [168], U^VAlCl_8 et $\text{U}^{IV}\text{Al}_2\text{Cl}_{10}$ [169] sont formés d'un octaèdre MCl_6 lié à un ou plusieurs tétraèdres AlCl_4 . De très nombreux autres composés analogues ont été répertoriés [167]. Les auteurs signalent que les facteurs conditionnant la stabilité des complexes sont, d'une part la tendance de l'halogénure MX_n à former des groupes pontés $\text{M}-\text{X}-\text{M}$ et, d'autre part la possibilité apportée par la complexation de saturer la sphère de coordination du métal M.

L'étude cristallographique a montré que les complexes $\text{M}^{II}\text{Cl}_2(\text{AlCl}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ ou Co) sont formés d'octaèdres MCl_6 déformés entourés par quatre tétraèdres AlCl_4 ; chacun de ces derniers est relié à un premier octaèdre par deux ponts MClAl et à un second par un seul pont [59,170]. Les fréquences RQN du complexe du cobalt [33] sont très proches de celles obtenues pour Al_2Cl_7^- .

(c) Les tétraèdres AlX_4^- fixés par trois ou quatre ponts halogène

Ces espèces sont plus rares que les précédentes. Parmi les espèces à trois ponts, deux types de géométries ont été caractérisés en phase vapeur (Fig. 5): $\text{M}^{II}\text{Al}_2\text{X}_8$ ($\text{M} = \text{Ni}$ [162], Co [171], Cr [172]) qui contient des groupements octaédriques MX_6 , et BeAlCl_5 formé de tétraèdres assemblés par une face [166]. A l'état solide, ces modes de perturbations des tétraèdres AlCl_4 se rencontrent principalement dans des complexes en chaînes ou en feuillets. Le complexe $\text{CuAlCl}_4\text{C}_6\text{H}_6$ est formé, d'après les résultats cristallographiques, de tétraèdres AlCl_4 liés par trois ponts chlore à trois atomes de cuivre différents [44]. Ce type de complexe a fait l'objet d'études vibrationnelles (Tableau 4).

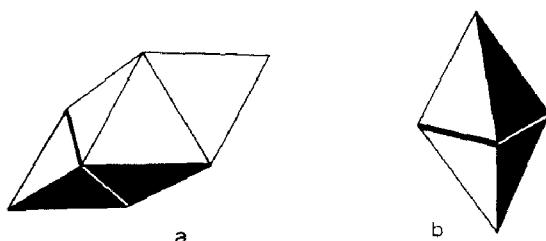


Fig. 5. Structure des composés polynucléaires comportant le tétraèdre AlX_4^- lié par trois ponts halogène: (a) MAl_2X_8 comportant le groupement MX_6 octaédrique; (b) MAlX_5 comportant le groupement MX_4 tétraédrique.

Dans le complexe analogue avec l'argent $[AgAlCl_4, C_6H_6]$, les tétraèdres $AlCl_4^-$ sont reliés par quatre ponts chlore à trois atomes d'argent différents dont un est lié deux fois à un même tétraèdre $AlCl_4^-$ [44].

Les complexes $[ArSnCl(AlCl_4)]$ ($Ar = p$ -xylène ou benzène) contiennent des chaînes faisant alterner des tétraèdres $AlCl_4^-$ et des dimères $Sn_2Cl_2^{2+}$ [45]. Chaque groupe $AlCl_4^-$ est relié à un atome d'étain par 2 ponts et à un autre atome d'étain par un seul pont. L'étain possède donc la coordinence VI si l'on tient compte de la molécule aromatique liée par liaison π (η_6).

(iv) Coordinence V

L'existence de dérivés dans lesquels l'aluminium possède la coordinence V a longtemps fait l'objet de controverses. Un état de coordinence V a été mis en évidence pour la première fois par l'étude radiocristallographique du composé AlH_3-2NMe_3 dont la structure correspond à une bipyramide trigonale *trans* [173]. Le nombre de structures connues présentant un atome d'aluminium ayant la coordinence V reste encore très limité. A l'exception d'un seul exemple, $Al(CH_3CN)_5^{3+}$ [133], ils ont tous un environnement mixte AlX_3-L_2 constituant une bipyramide trigonale substituée en *trans* ou en *cis*. Outre quelques complexes de l'hydrure d'aluminium avec des amines [70,174,175], citons le composé $Al_2O(C_{10}H_8NO)_4$ formé par réaction avec la 2-méthyl-8-hydroxyquinoléine: le squelette de ce complexe correspond à deux bipyramides trigonales reliées par un pont $Al-O-Al$ linéaire de telle façon que les atomes d'oxygène soient coplanaires tandis que les atomes d'azote occupent les positions axiales [176].

(a) Bipyramides trigonales AlX_3-L_2

En ce qui concerne les halogénures d'aluminium, trois composés d'addition $AlCl_3-2NMe_3$ [174], $AlCl_3-2NHMe_2$ [177] et $AlCl_3-2(C_4H_8O)$ [178] ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X: ils possèdent la même structure bipyramidale trigonale avec les bases de Lewis fixées en positions apicales. Cette structure de base est plus ou moins déformée selon les encombrements stériques. Dans ces molécules, les liaisons $AlCl$ ($d = 2,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$) sont plus longues que celles du monomère $AlCl_3$ ($d = 2,06 \text{ \AA}$), des complexes 1 : 1 ($d = 2,10 \text{ \AA}$) ou de l'anion $AlCl_4^-$ ($d = 2,13 \text{ \AA}$). Les longueurs des liaisons AlN et AlO sont égales à $2,06 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et à $1,99 \pm 0,01 \text{ \AA}$ respectivement, c'est-à-dire environ 0,1 \AA de plus que dans les complexes 1 : 1 moléculaires AlX_3-L .

Le spectre de vibration du dérivé $AlCl_3-2NMe_3$ a été étudié de façon détaillée à l'état solide ou à l'état dissous [139,174,175]. Il est comparable à ceux des composés $AlBr_3-2NMe_3$ [139] ou $AlCl_3-2PMe_3$ [175] pour lesquels on a proposé des structures similaires: le mode de valence $\nu_d(AlCl_3)$ (ou

$\nu_d(\text{AlBr}_3)$) donne lieu à une bande infrarouge forte proche de 500 cm^{-1} (410 cm^{-1}) et le mode symétrique $\nu_s(\text{AlCl}_3)$ ($\nu_s(\text{AlBr}_3)$) est observé en Raman vers 300 cm^{-1} (210 cm^{-1}). La vibration $\nu_a(\text{AlN}_2)$ peut être située vers 400 cm^{-1} et la vibration symétrique vers 170 cm^{-1} [174,175]. Les constantes de forces $f(\text{AlCl})$ et $f(\text{AlN})$ estimées par calcul de vibration [139] sont plus faibles que dans $\text{AlCl}_3\text{-NMe}_3$, ce qui est en accord avec les données cristallographiques.

Les composés $\text{AlCl}_3\text{-2PEt}_3$ [131] et $\text{AlCl}_3\text{-2(C}_4\text{H}_8\text{O)}$ [129] donnent lieu à une raie de RMN de l'aluminium située respectivement à +57,4 et +63 ppm; dans le cas du dérivé $\text{AlBr}_3\text{-2(C}_4\text{H}_8\text{O)}$ [67] celle-ci se trouve à 49 ppm. Le domaine de déplacements chimiques des espèces AlX_3L_2 ($X = \text{Cl}$ ou Br) se situe donc autour de +50 ppm, valeur intermédiaire entre celui des tétraèdres $\text{AlX}_3\text{-L}$ et celui des octaèdres AlL_6^{3+} . Cette position semble être désormais bien établie et est utilisée dans les travaux récents comme argument pour identifier de nouvelles espèces penta-coordinées (par exemple le complexe diglyme- AlCl_3 [129]). Cependant, cet argument doit être utilisé avec prudence, particulièrement si les entités ne sont pas de la forme AlX_3L_2 (voir section B(iv)(b)).

Signalons pour terminer que, en raison de l'instabilité relative de la coordinence V, ces composés sont susceptibles de réarrangements. Ainsi, l'élimination d'une base de Lewis se fait aisément pour redonner le complexe 1:1 [1]. Par ailleurs, le dérivé $\text{AlCl}_3\text{-2(C}_4\text{H}_8\text{O)}$ existe sous deux formes à l'état solide, l'une contient le complexe moléculaire de coordinence V déjà décrit [178] et l'autre correspond à la formule ionique $[\text{AlCl}_4^- \cdot \text{AlCl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_4^+]$ [42]. Lorsque l'on dissout ce dernier complexe dans un excès de tétrahydrofurane, on observe deux équilibres: la forme moléculaire $\text{AlCl}_3\text{-2(C}_4\text{H}_8\text{O})$ d'une part se dissocie partiellement pour donner les ions correspondant à la deuxième phase solide et, d'autre part présente elle-même un équilibre de conformation entre les formes *cis* et *trans* [67,129].

Dans le cas de l'éther diméthylique, Jones et Wood [179] ont mentionné l'existence de $[\text{AlCl}_3\text{-2OMe}_2]$; cependant, comme leurs spectres contiennent les caractéristiques de l'anion AlCl_4^- , nous pensons que cet éther conduit à un équilibre de dissociation ionique analogue à celui observé avec le tétrahydrofurane.

(b) Pyramide à base carrée AlL_5^{3+}

Une espèce de ce type a pu être mise en évidence dans les solutions concentrées ($> 1 \text{ M}$) de chlorure d'aluminium dans l'acétonitrile que nous avons analysées par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium et par spectroscopie de vibration [70]. Ce cation $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_5^{3+}$ coexiste avec l'anion AlCl_4^- et trois cations octaédriques.

Au point de vue spectroscopie de vibration, ce cation se différencie des

autres espèces présentes dans la solution par une bande d'absorption infrarouge située à 440 cm^{-1} et s'abaissant de 25 cm^{-1} lorsque l'acétonitrile est perdeutérié. Cette valeur élevée de l'effet isotopique nous a permis de trancher entre les deux hypothèses géométriques: bipyramide trigonale et pyramide à base carrée en prenant en considération les règles de sélection et la forme des coordonnées de symétrie.

Le cation $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_5^{3+}$ donne lieu à un signal RMN situé vers -10 ppm et dont la largeur varie considérablement avec la concentration (≈ 1130 à $\approx 180\text{ Hz}$). Cette variation de largeur, ainsi que celle, exceptionnelle, observée sur la bande infrarouge due à l'anion AlCl_4^- ont été interprétées par la formation d'une paire d'ions $\text{AlL}_5^{3+} \cdots \text{AlCl}_4^-$ [112].

(v) Coordinence VI

(a) Composés solides

L'étude à l'état solide par diffraction des rayons X ou par spectroscopie de vibration de plusieurs dérivés des halogénures d'aluminium a montré l'existence d'entités octaédriques dans lesquelles l'aluminium se trouve à la coordinence VI. Le plus connu d'entre eux est certainement le cation $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ obtenu par hydratation du cation Al^{3+} ; l'étude par diffraction des rayons X de l'hydrate $\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ a montré que la distance $\text{Al}-\text{O}$ est égale à $1,88\text{ \AA}$ [180]. Les ligands bidentats acétylacétonate et hexa-fluoroacétylacétonate conduisent à des octaèdres $\text{Al}(\text{acac})_3$ dans lesquels la longueur de la liaison $\text{Al}-\text{O}$ est très proche ($1,89\text{ \AA}$) [181,182] de celle de l'hexahydrate. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles reportées pour les complexes d'addition 1:1: $1,82\text{ \AA}$ pour $\text{AlCl}_3-\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ [117] et $1,85\text{ \AA}$ pour $\text{AlCl}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ [116]. Une note récente [183] donne les paramètres de maille cristalline de divers composés AlCl_3 -base oxygénée dans lesquels la présence de cation AlL_6^{3+} est probable.

Les spectres de vibration de composés solides ont permis de caractériser les octaèdres $\text{Al}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ dans le complexe $\text{AlCl}_3-6\text{NH}_3$ [184], $\text{Al}(\text{Me}_2\text{SO})_6^{3+}$ dans $\text{AlCl}_3-1,5\text{Me}_2\text{SO}$ ou $\text{AlCl}_3-6\text{Me}_2\text{SO}$ [41] et $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$ dans $\text{AlCl}_3-1,5\text{CH}_3\text{CN}$ [102]. Seuls les deux derniers ont été étudiés de façon détaillée: dans les basses fréquences, les spectres infrarouge et Raman traduisent l'existence d'un octaèdre AlO_6 ou AlN_6 . Dans le cas du DMSO, la symétrie est abaissée de O_h à D_{3d} en raison de la géométrie du ligand. L'attribution du cation $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CN})_6^{3+}$ a été effectuée totalement grâce aux données de polarisation en diffusion Raman obtenues à partir de solutions (voir ci-dessous). Le calcul de vibration conduit alors à une constante de force de 320 N m^{-1} pour la liaison $\text{Al}-\text{N}$, valeur nettement supérieure à celle obtenue dans un complexe 1:1 tétraédrique [139].

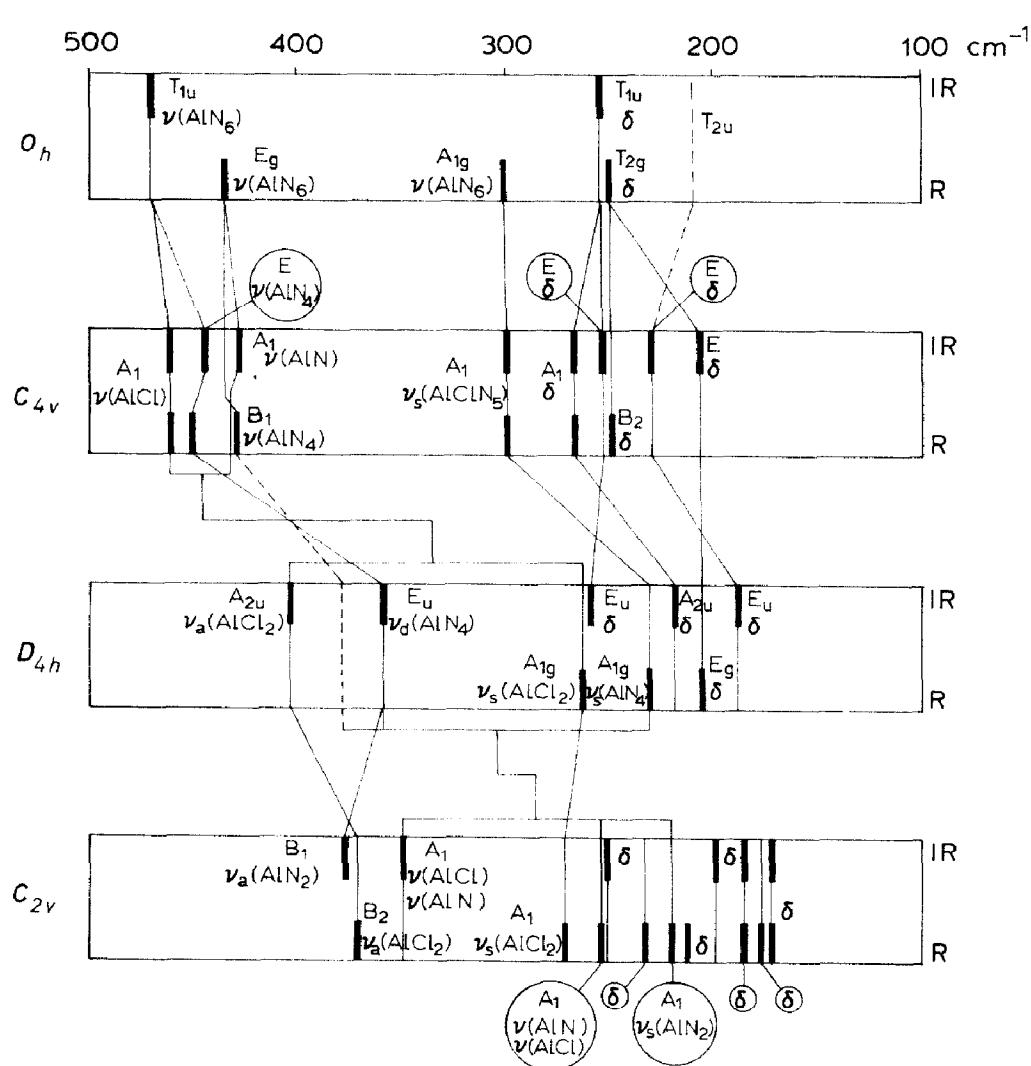
Dans les cations décrits ci-dessus, tous les halogènes ont été substitués par

la base de Lewis. On connaît des composés définis dans lesquels l'aluminium se trouve également à la coordinence VI mais où les atomes d'halogènes coexistent avec la base de Lewis dans la première sphère de coordination.

Ainsi, les cations $\text{AlCl}(\text{CH}_3\text{CN})_5^{2+}$ [66,185] *cis*- $\text{AlCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2^+$ [186] ont été caractérisés par diffraction des rayons X; les longueurs de liaisons AlN sont proches de 2 Å et les distances AlCl, voisines de 2,2 Å, sont comparables à celles obtenues dans le cas de dérivés pontés.

TABLEAU 16

Comparaison des spectres de vibration^a des différents octaèdres étudiés $[\text{AlCl}_{(3-q)}\text{L}_{(3+q)}]^{q+}$



^a IR – R: activités expérimentales.

Des études par spectroscopie de vibration ont mis en évidence la formation de cations *trans*- AlX_2L_4^+ dans les complexes 1 : 2 AlX_3 -2L (L = THF [42] et L = $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [134]) et l'existence du complexe neutre moléculaire *fac*- $\text{AlX}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ [187].

Nous avons analysé par spectroscopie de vibration la série complète des entités octaèdriques $(\text{AlX}_{3-q}\text{L}_{3+q})^{q+}$ (L = CH_3CN ou $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) afin de suivre les effets de la substitution. Le Tableau 16 présente les résultats relatifs aux dérivés chlorés.

(b) Etat dissous

Les mélanges les plus étudiés furent certainement les solutions de chlorure d'aluminium dans l'acétonitrile [69,73,74,107,130,188,189]. Cependant, ces résultats présentaient de nombreuses incohérences. Nos propres travaux nous ont permis de décrire complètement ce système [70-72,135,199] et d'effectuer l'analyse critique des données antérieures.

L'ensemble des données de la littérature concernant l'état dissous fait ressortir la puissance de la résonance magnétique nucléaire de l'aluminium comme technique de caractérisation des octaèdres ayant l'aluminium comme atome central. Lorsqu'une seule base de Lewis est contenue dans la solution, on rencontre des espèces présentant des modes de substitution identiques à ceux déjà mentionnés pour l'état solide. Lorsque deux bases sont mises en compétition, de nombreuses réactions d'échanges ont lieu et le nombre d'espèces formées augmente considérablement. Ces derniers systèmes sont assez complexes à analyser; cependant, les résultats se multiplient dans les publications récentes. Les Tableaux 17-20 regroupent les déplacements chimiques et les largeurs des signaux des espèces octaèdriques connues, classées selon le mode de substitution et les bases de Lewis. Notons que tous ces octaèdres sont observés à des positions proches de celle de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Nous avons vérifié que ces déplacements chimiques suivent le modèle d'interactions par paires de Vladimiroff et Malinowsky [110]. Les incrémentums d'interaction que nous avons calculés sont reportés dans le Tableau 21. Différents paramètres influent sur les processus de relaxation: concentration, température, échanges, symétrie moléculaire. Cependant, ce dernier facteur est très important [111], par suite, les signaux expérimentaux ont des largeurs réparties dans une gamme très large allant d'une dizaine de Hz pour les espèces possédant un axe de symétrie C_3 (O_h ou C_{3v}) à plus de 1000 Hz pour les espèces non symétriques.

Nous pouvons remarquer que ces propriétés ne semblent pas générales à toutes les solutions contenant le cation Al^{3+} et que la nature de l'anion semble être importante. En effet, une étude par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium de solutions mixtes de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ dans CH_3NO_2 en présence de diméthylformamide et de diméthylsulfoxyde met bien en évi-

TABLEAU 17

Déplacements chimiques des cations $(\text{AlL}_6)^{3+}$ et $(\text{AlL}_x\text{L}'_{6-x})^{3+}$

Cation	L	L'	x	δ_{obs} (ppm)	$\delta_{\text{calc}}^{\text{a}}$ (ppm)	$\Delta\nu^{1/2}$ (Hz)	Réf.
$(\text{AlL}_6)^{3+}$	H ₂ O			0	0	10–25	190, 191
	CH ₃ OH			3,3–3,4	3,4	106	191
	DMF			-1,7	—	39	192
	POCl ₃			-21,2	—	81	
	TMP			-20,5	-20,5	193	
	CH ₃ NO ₂			-13	-13	20	71, 108
	CH ₃ CN			-34	-34	15	70–73, 130
$(\text{AlL}_x\text{L}'_{6-x})^{3+}$	H ₂ O	TMP	5	-3,7	-3,7		
			4	-6,7	$\begin{cases} -7,4 \text{ trans} \\ -7,2 \text{ cis} \end{cases}$		194
			3	-10	$\begin{cases} -10,8 \text{ mer} \\ -10,6 \text{ fac} \end{cases}$		195
			2	-14	$\begin{cases} -14,1 \text{ cis} \\ -14,2 \text{ trans} \end{cases}$		
			1	-17,5	-17,4		
	H ₂ O	CH ₃ OH	3	$\begin{cases} - \\ 1,75 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,76 \text{ mer} \\ 1,75 \text{ fac} \end{cases}$	16–33	191
			2	$\begin{cases} - \\ -15,4 \end{cases}$	$\begin{cases} -14,9 \text{ mer} \\ -15,4 \text{ fac} \end{cases}$	23	
	CH ₃ NO ₂	CH ₃ CN	3	$\begin{cases} - \\ -22,5 \end{cases}$	$\begin{cases} -20,5 \text{ trans} \\ -21 \text{ cis} \end{cases}$	380	71, 73
			2	-27,4	-27,2	900	
			1	$\begin{cases} - \\ -28 \end{cases}$	$\begin{cases} -22,5 \text{ mer} \\ -22,5 \text{ fac} \end{cases}$	23	71

^a Calculs effectués par nous-mêmes à partir des données de la littérature.

dence la formation de tous les cations de formule $[\text{Al}(\text{DMSO})_{6-x}\text{DMF}_x]^{3+}$ mais toutes les raies observées sont fines (4–10 Hz) [196].

(c) Résultats de chimie théorique

L'octaèdre AlF₆³⁻ a fait l'objet de calculs en mécanique quantique par méthode SCF-X_α afin de déterminer l'énergie d'ionisation [197,198]. Ces résultats sont en accord avec le spectre ESCA de l'anion AlF₆³⁻ et le diagramme d'orbitales moléculaires classiques pour un complexe du type EX₆ [199].

TABLEAU 18

Déplacements chimiques des cations $(\text{AlXL}_5)^{2+}$ et $(\text{AlXL}_x\text{L}'_{5-x})^{2+}$

X	L	L'	x	δ_{obs} (ppm)	$\delta_{\text{calc}}^{\text{a}}$ (ppm)	IC ^b	$\Delta\nu^{1/2}$ (Hz)	Réf.
$(\text{AlXL}_5)^{2+}$								
Cl	CH ₃ CN			-24	-24		180	70, 71
	H ₂ O			+7,5	+8,2		-	73
	Monoglyme			+25,5	-			129
Br	CH ₃ CN			-31	-31		65	72
$(\text{AlXL}_x\text{L}'_{5-x})^{2+}$								
Cl	H ₂ O	CH ₃ CN	1	-16,5	{ -17,2 -16,5	23 33	130	
			2	-10,1	{ -9,6 -9,1 -10,3	33 32 23	200	71
			3	-4,7	{ -4 -3,4 -2,7	23 22 32	900	
			4	+2,8	{ 1,9 1,7	32 23		
Cl	CH ₃ NO ₂	CH ₃ CN	1	-19	-19,9 -18,9	23 33	-	71
Br	H ₂ O	CH ₃ CN	2	-16	{ -15,4 -15,9 17	33 32 23		
			3	-9	{ -9,7 -10,3 -8,7	23 22 32		71, 73

^a Calculs effectuées par nous-mêmes à partir des données de la littérature.^b IC = Indice de configuration (réf. 199).

Une étude ab initio de l'hydratation de l'ion Al³⁺ a été effectuée par Veillard [200] dans le but de déterminer théoriquement le nombre *n* de molécules d'eau dans la première couche de solvatation du cation [Al(H₂O)_{*n*}]³⁺. Dans ces calculs, les bases employées sont toutes du type double zéta pour la couche de valence, la géométrie de la molécule libre a été conservée, la distance Al-O est la valeur expérimentale de 1,9 Å.

L'énergie de formation du cation hydraté à *n* molécules d'eau (Tableau 22) est donnée par la relation

$$\Delta E_{f(n)} = -E_{\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}}^{\text{SCF}} + nE_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{SCF}} + E_{\text{Al}^{3+}}^{\text{SCF}}$$

on constate que la variation de $\Delta E_{f(n)}$ est monotone, que la stabilisation

TABLEAU 19

Déplacements chimiques des cations $(\text{AlX}_2\text{L}_4)^+$ et $(\text{AlX}_2\text{L}_x\text{L}'_{4-x})^+$

X	L	L'	x	δ_{obs} (ppm)	$\delta_{\text{calc}}^{\text{a}}$ (ppm)	IC ^b	$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	Réf.
$(\text{AlX}_2\text{L}_4)^+$								
Cl	CH ₃ OH			9,62		31		191
	C ₄ H ₈ O			9-19		250		67, 129
	Diglyme			25				129
	CH ₃ CN			-14	-14	200		137
Br	CH ₃ CN			-23	-23	60		72
$(\text{AlX}_2\text{L}_x\text{L}'_{4-x})^+$								
Cl	H ₂ O	CH ₃ CN	1	-6,2	-5,8	13	-	
			2	{ -1,2 +2,8	{ -2,3 +1,8	12 13	-	73
	H ₂ O	CH ₃ OH	1	8,4	8,4	13	166	191
			2	7	{ 6,4 7,8	12 13	107	

^a Calculs effectués par nous-mêmes à partir des données de la littérature.^b IC = Indice de configuration (réf. 199).

TABLEAU 20

Déplacements chimiques des complexes AlX₃L₃

X	L	δ_{obs}	$\delta_{\text{calc}}^{\text{a}}$	$\Delta\nu^{1/2}$ (Hz)	Réf.
Cl	MeOH	13	{ fac 9,2 mer 11,2	50	191
	CH ₃ CN	-7,5 -7,8	{ mer -8,3 fac -10,5	1500	71 73

^a Calculs effectués par nous-mêmes à partir des données de la littérature.

TABLEAU 21

Incréments de déplacements chimiques des complexes octaédriques de l'aluminium selon le modèle de Vladimiroff et Malinowski [110]

X	L	L'	δ_{XX}	δ_{LL}	$\delta_{L'L'}$	δ_{XL}	$\delta_{XL'}$	$\delta_{LL'}$
Cl	H ₂ O	CH ₃ CN	0,16	0	-2,83	2,06	-0,33	-1,15
Cl	CH ₃ NO ₂	CH ₃ CN	0,16	-1,08	-2,83	1,63	-0,33	-1,80
Cl	H ₂ O	CH ₃ OH	0,16	-0,06	0,28	2,06	1,36	0,18
Br	H ₂ O	CH ₃ CN	+3,69	0	-2,83	+0,67	-2,09	-1,15
-	H ₂ O	TMP	-	0	-3,42	-	-	-0,92

TABLEAU 22

Energie des systèmes $[Al(H_2O)_n^{3+}]$ selon Veillard [200]

Système	Structure	Paramètres géométriques ^a		E_{SCF} ^b	$\Delta E_f(n)$ ^c
		d	θ		
$(Al(OH_2)_4)^{3+}$	Tétrahédrique (Td)	1,90		- 544,2745	626
	Plan carré (D_{4h})	1,90		- 544,2341	601
$Al(OH_2)_5^{3+}$	Bipyramide pentagonale (D_{3h})	1,90	97°	- 620,2919	698
	Pyramide à base carrée (C_{4v})	1,90	101°	- 620,2900	
			105°	- 620,2948	
			102° 5' (opt)	- 620,2937	
$(Al(OH_2)_6)^{3+}$	1,90 (basal)		102°	- 620,2945	700
			101°	- 620,2900	
		2,00 (apical)		- 620,2900	
$(Al(OH_2)_7)^{3+}$	Octaèdre (Oh)	1,90		- 696,3005	
		1,935		- 696,3020	
		1,97		- 696,2974	
		1,927 (opt)		- 696,3025	765
$(Al(OH_2)_8)^{3+}$	Bipyramide pentagonale (D_{5h})	2,10 (équatorial)			
		1,0 (axial)		- 772,2038	765
	Prisme chapeauté à base triangulaire (C_{2v})	2,12		- 772,1593	737
	Antiprisme à base carrée (D_{4d})	2,20		- 848,1302	781

^a d : Distance Al-O (Å); θ : angle O_a-Al-O_b(°); opt: valeur optimisée. ^b Energie du complexe, en unités atomiques. ^c Energie de formation du complexe, en kcal mol⁻¹ (voir texte).

apportée par la *n*ème molécule d'eau diminue avec *n*; mais la valeur calculée pour $\Delta E_{f(6)} = 765 \text{ kcal mol}^{-1}$ est très inférieure à la valeur expérimentale ($1116 \text{ kcal mol}^{-1}$), cet écart étant trop important pour être attribué à la méthode théorique employée. Selon Veillard [200], cet écart est dû à l'existence d'une deuxième couche de solvatation contenant douze molécules d'eau, liées aux six précédentes par liaisons hydrogène; l'énergie calculée est alors de $1041 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Ce calcul montre d'une part que l'on peut retrouver le nombre de coordination de l'hydrate $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en tenant compte de la deuxième couche de solvatation, et, d'autre part, que les coordinences IV, V ou VI sont énergétiquement très proches les unes des autres.

C. METHODE SYSTEMATIQUE D'INVESTIGATION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DES COMPOSÉS DE COORDINATION DES HALOGENURES D'ALUMINIUM PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

Parmi les structures moléculaires décrites dans la partie précédente quelques-unes seulement ont été déterminées par diffraction des rayons X, sans doute en raison des difficultés expérimentales rencontrées dans ce type d'études (difficultés pour obtenir des monocristaux, sensibilité à l'eau atmosphérique, etc.).

En revanche, de nombreux résultats ont été obtenus par spectroscopie de vibration; celle-ci apparaît donc comme une technique efficace dans ce domaine. Cependant, ces études relèvent de méthodes d'analyse assez disparates. Dans un travail antérieur, les auteurs de cette revue ont proposé une méthode d'analyse plus systématique [187]. Nous la reportons ci-dessous en la généralisant de façon à englober toutes les structures chimiques envisageables, y compris des anions complexes tels que $(\text{AlCl}_5\text{CH}_3\text{CN})^{2-}$ mentionnés par certains auteurs [73,130].

L'analyse spectroscopique d'un complexe solide de composition $\text{AlX}_3, s\text{L}$ permet de distinguer aisément les bases de Lewis qui sont liées à un atome d'aluminium de celles qui sont situées dans la deuxième sphère de coordination. En effet, les vibrations caractéristiques des secondes sont très proches de la molécule libre [66]. En revanche, les vibrations d'un ligand fortement lié sont très perturbées, en particulier les vibrations mettant en jeu les liaisons proches de l'atome donneur sont très modifiées en fréquence et en intensité [42,60,66,76,77,102,135–139,141,187]. Bien que les perturbations soient très dépendantes du mode de complexation, l'analyse structurale ne peut en général aboutir si l'étude est limitée aux vibrations de la base complexée. Les vibrations associées au squelette inorganique du complexe sont beaucoup plus significatives; précisons que l'on appelle "squelette" un modèle dans lequel les bases de Lewis sont réduites à leurs atomes donneurs.

Etant donné les masses des atomes constituant les complexes des halogénures d'aluminium, les vibrations caractéristiques du squelette inorganique sont localisées entre 600 et 40 cm⁻¹. Cependant, dans cette gamme spectrale, on rencontre également quelques vibrations appartenant à la base de Lewis elle-même. La méthode la plus sûre pour les identifier consiste à analyser les spectres de complexes préparés avec la base de Lewis deutériée. Les vibrations appartenant à cette dernière sont les plus affectées, tandis que les vibrations du squelette le sont moins [42,60,102,103,187]. Remarquons que ces effets isotopiques du deuxième ordre sont malgré tout très utiles pour analyser les couplages entre le squelette et la base de Lewis et parfois même les couplages internes du squelette [42,60,102].

Si l'on cherche une formule unique permettant de représenter tous les complexes des halogénures d'aluminium de structure connue, on doit tenir compte des différences entre ligands. Par la suite, nous noterons:

L = Les centres donneurs σ . Dans le cas d'une base monodentate, L pourra donc être assimilé à la base elle-même; dans le cas d'une base polydentate, L ne correspondra qu'à une fraction de la base, ce qui permet de prendre en compte la formation éventuelle de ponts Al-[L-L]-Al.

L' = Les bases de Lewis présentes dans la maille cristalline mais qui ne sont pas directement liées à l'aluminium. De telles molécules ont été observées dans quelques cas [64,186] et leur dosage direct est nécessaire à la poursuite de l'analyse.

De plus différents paramètres doivent être pris en considération:

m : Le nombre d'atomes d'aluminium dans une entité moléculaire ou ionique.

C : La coordinence des atomes d'aluminium de cette entité ($C = 4,5$ ou 6).

Q : La charge ionique de cette entité ($-3 \leq Q/m \leq 3$).

P : Le nombre de ponts AlXAl dans cette entité (P sera au plus égal au nombre d'halogènes: $P \leq 3m - Q$).

N : Le nombre de liaison AlL par atome d'aluminium dans une même entité.

Ce paramètre N est relié aux précédents par la relation

$$N = C - 3 + \frac{Q}{m} - \frac{P}{m} \quad (1)$$

Ces paramètres seront affectés de l'indice a ou c selon que l'entité considérée sera un anion ou un cation.

La formule générale représentative de l'ensemble des complexes possibles s'écrit alors

$$Q_a \left[\text{Al}_{m_a} X_{(3m_a - Q_a)} L_{m_a \cdot N_a} \right]^{(Q_a)^+}, Q_c \left[\text{Al}_{m_c} X_{(3m_c - Q_c)} L_{m_c \cdot N_c} \right]^{(-Q_c)^-}, n L' \quad (2)$$

La stoechiométrie s d'un complexe isolé ($\text{AlX}_3, s\text{L}$) s'exprime à partir de la relation précédente

$$s = \frac{-Q_a m_c N_c + Q_c m_a N_a + n}{Q_c m_a - Q_a m_c} \quad (3)$$

Dans le cas d'un complexe moléculaire neutre, ces relations se simplifient

$$N = C - 3 - \frac{P}{m} \quad (4)$$



$$s = \frac{mN + n}{m} \quad (6)$$

en remplaçant formellement Q_c par zéro et Q_a par -1 .

Ces formules, bien que d'un maniement assez lourd, permettent de répertorier toutes les possibilités structurales correspondant à la stoechiométrie s d'un complexe, stoechiométrie facile à connaître d'après la composition pondérale. Cependant, cette tâche peut être allégée grâce à un premier examen des spectres infrarouges et Raman, au-dessous de 600 cm^{-1} , afin de savoir si les anions AlX_4^- ou Al_2X_7^- , dont les spectres sont très caractéristiques (Tableaux 4, 13), sont présents ou absents. La réponse sera encore plus aisée si l'on dispose des spectres de dérivés deutériés: les bandes dues à ces anions seront alors strictement insensibles à la substitution isotopique. Par ailleurs, les anions d'ordre supérieur ($m_a > 2$), s'ils existent, ne peuvent se former qu'en présence de réactifs donneurs d'halogène [90,106]. Si l'on identifie un anion AlX_4^- ou Al_2X_7^- , les relations 1 à 3 se simplifient et le problème se réduit à identifier et décrire le cation. Dans le cas contraire, trois hypothèses doivent être envisagées: soit le complexe est moléculaire, soit il est ionique avec des ions halogénures, soit il est ionique avec des anions complexes comportant une ou plusieurs molécules de ligand.

Les deux premières éventualités se traduisent par des spectres présentant peu de bandes car le complexe est alors constitué d'une seule espèce neutre ou comporte des anions n'ayant pas de spectre de vibration. La troisième, au contraire, entraînerait une profusion de bandes.

Pour poursuivre l'analyse vibrationnelle, la théorie des groupes est appliquée à chacune des formulations retenue après ces premières observations, en tenant compte des différents modes de substitution géométrique possibles. On obtient ainsi, pour chaque hypothèse structurale, le dénombrement des vibrations actives en infrarouge et en Raman, ce qui fait apparaître en particulier les exclusions et les coïncidences entre fréquences actives pour les deux techniques. Précisons que ce dénombrement est effectué sur un seul motif chimique, ce qui implique une hypothèse préliminaire: les effets de

corrélation entre motifs dans la maille primitive sont supposés négligeables vis-à-vis des effets de sites, c'est-à-dire que des motifs chimiques identiques contenus dans une même maille cristalline se comporteront comme des motifs isolés, ou tout au moins que les éclatements de niveau résultant de leurs interactions resteront négligeables. Cette propriété a effectivement été observée pour le composé $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ dont la structure cristallographique est connue.

La dernière étape consiste à confronter ces dénombrements aux données spectroscopiques, ce qui permet, en général, de sélectionner l'une des structures et d'achever l'analyse spectroscopique en terme de vibrations de groupes [187] et de la compléter éventuellement par un calcul de vibrations normales [42,60,102]. S'il subsiste quelque ambiguïté au sujet de la structure, celle-ci peut être levée en effectuant le dosage des différents types d'halogène par résonance quadripolaire nucléaire [112].

D. METHODE D'INVESTIGATION PAR RMN DU NOYAU AI DE LA PREMIERE SPHERE DE COORDINATION DU CATION Al^{3+} A L'ETAT DISSOUS

L'analyse par spectroscopie de vibration de solutions d'halogénures d'aluminium est la plupart du temps rendue difficile par la présence de nombreux complexes en équilibre.

Plusieurs auteurs ont préféré faire appel à une autre technique spectroscopique pour laquelle chaque signal obtenu caractérise une espèce chimique et réciproquement. La résonance magnétique nucléaire de l'aluminium satisfait cette exigence. Rappelons quelques généralités concernant les propriétés magnétiques de l'atome d'aluminium. Le noyau ^{27}Al présente une bonne sensibilité en RMN (12 fois celle du ^{13}C); son abondance isotopique étant de 100%, l'enregistrement de spectres RMN de composés aluminiques en solutions, même de concentration faible, est possible. Cependant, en raison de l'existence d'un moment quadripolaire, les raies seront en général larges. La gamme des déplacements chimiques de ce noyau est assez étendue (450 ppm). La référence utilisée est le cation $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; la convention de signe utilisée a été définie par l'IUPAC [109]: un blindage de l'aluminium, correspondant à un déplacement chimique vers les champs forts, sera mesuré par un déplacement chimique négatif. Des modèles semi-empiriques [110,111] permettent en outre d'estimer le déplacement chimique ou la largeur de la raie de résonance d'une espèce donnée. Les premiers résultats, obtenus en mode dispersion [69,188], datent des années 1968–1969. Ces travaux se sont développés ces dernières années [10,70–73,129,130,137,191,194,195] grâce à l'amélioration des performances des appareils. Cependant, les interprétations ne sont pas toujours cohérentes.

Dans le but d'étudier des solutions de chlorure et de bromure d'aluminium dans des mélanges contenant de l'acétonitrile [70,72,133], les auteurs de cette revue ont développé une méthodologie applicable à l'analyse de solutions de AlX_3 dans une base de Lewis L quelconque et dont la concentration est définie par le rapport

$$R = [\text{L}] / [\text{Al}]$$

La formule permettant de représenter toutes les entités possibles comportant de l'aluminium est

$$\{\text{Al}_m \text{X}_{(3m-Q)} \text{L}_N\}^Q \quad (7)$$

dans laquelle les paramètres m , Q , N conservent la même signification que dans les relations (1) et (2).

La première étape de l'analyse consiste à déterminer la grandeur: $q = Q/m$ charge ionique par atome d'aluminium de l'entité considérée, en effectuant un bilan des charges ioniques. Celui-ci peut s'écrire

$$\sum c_i q_i m_i - [\text{X}^-] + [\text{M}^+] = 0 \quad (8)$$

avec $[\text{M}^+]$: nombre de charges positives apportées par le cation, généralement alcalin, associé aux ions halogénures en surnombre, introduits parfois pour étudier les compétitions halogénures-ligand [71,130,188]; et $[\text{X}^-]$: concentration en ions halogénures libres.

La relation (8) conduit à la valeur moyenne du rapport Q/m

$$\bar{q} = \frac{[\text{X}^-] - [\text{M}^+]}{[\text{Al}]} \quad (9)$$

Cette charge moyenne peut également s'exprimer à partir de la population de chaque type d'atome d'aluminium, c'est-à-dire des aires S_i des signaux RMN correspondants

$$\bar{q} = \frac{\sum S_i q_i}{\sum S_i} \quad (10)$$

La résolution du problème consiste à trouver un jeu unique de valeurs pour q_i permettant d'identifier les relations (9) et (10) dans tout le domaine de concentration étudié.

La relation (9) peut être évaluée expérimentalement: en effet les valeurs de $[\text{M}^+]$ et $[\text{Al}]$ sont connues d'après la composition analytique des solutions, les ions halogénures libres doivent être dosés séparément par résonance magnétique nucléaire du chlore ou du brome par exemple.

Pour évaluer la relation (10), les aires S_i sont déterminées à l'aide d'une simulation des spectres à l'ordinateur; en effet les signaux observés se recouvrent trop pour permettre une estimation directe, au moins dans le cas

des appareils à champ moyen (90 MHz par exemple). Ces résultats conduisent à un système d'équations linéaires comportant autant de relations que de mélanges analysés. Sa solution peut être trouvée par le calcul ou graphiquement.

Les anions AlX_4^- sont faciles à identifier et à doser par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium et/ou par diffusion Raman car ils donnent lieu à des raies fines caractéristiques dans les deux cas, ce qui, en résonance magnétique nucléaire, permet un dosage par intégration *. Si l'on a identifié AlCl_4^- ou AlBr_4^- dans une solution, son dosage direct permet donc de simplifier le problème.

A ce stade de l'analyse, on connaît le nombre d'espèces comportant de l'aluminium, leurs charges ioniques et leurs concentrations.

Il reste donc à décrire l'environnement des atomes d'aluminium, c'est-à-dire déterminer les paramètres C et N de chaque entité, chaque ion étant nécessairement associé à un contre-ion, le nombre s de solvatation du complexe neutre $\text{AlX}_3,s\text{L}$ qui pourrait résulter de leur association s'exprime

$$s = \frac{m_a N_a q_c - m_c N_c q_a}{m_a q_c - m_c q_a} \quad (12)$$

Notons que: m_a est égal à zéro pour les entités X^- , et m_c est égal à zéro pour les entités M^+ . Dans les cas des complexes moléculaires, cette relation se simplifie pour donner

$$s = N$$

Expérimentalement, l'évolution en fonction de R des rapports S_i/S_j des concentrations de deux espèces i et j permet de classer les différentes

* L'intégration du spectre RMN-Al d'une solution met en évidence une suite de paliers parmi lesquels seul celui de l'anion AlX_4^- est mesurable directement. Si toutes les espèces aluminiums sont détectées, la somme des hauteurs de ces paliers est proportionnelle à la concentration totale en aluminium [Al]. Signalons que les mesures quantitatives sur les bandes larges nécessitent une correction [72]. En effet, le domaine d'intégration des raies étant nécessairement limité, la valeur mesurée est sous-estimée pour les bandes larges. Les bandes RMN correspondent en général à des fonctions Lorentziennes. La surface à prendre en compte, (S_∞) est donc liée à la surface mesurée par intégration (S_{2I}) par la relation

$$S_\infty = S_{2I} \times \frac{\Pi}{2 \operatorname{Arctan}\left(\frac{2I}{\Delta\nu_{1/2}}\right)} \quad (11)$$

dans laquelle $2I$ désigne le domaine d'intégration et $\Delta\nu_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur de la bande considérée. A titre d'exemple, l'erreur commise atteint 20% si $\Delta\nu_{1/2} = 2I/3$ et décroît à 1% si $\Delta\nu_{1/2} = 2I/64$. La validité de cette méthode de dosage a été établie à partir des courbes d'intégration des spectres RMN²⁷Al de solutions étalonnées de chlorure d'aluminium dans D₂O et dans CH₃CN placées dans des tubes concentriques.

espèces i selon les valeurs de s des complexes correspondants, car les complexes les plus solvatés seront nécessairement favorisés lorsque R augmente. La relation (12) est résolue de façon empirique pour chaque espèce présente dans le milieu, ce qui permet de décrire complètement le système. Ce travail est facilité par l'utilisation des modèles semi empiriques permettant d'évaluer le déplacement chimique et la largeur de la raie de résonance d'une espèce.

Selon le modèle de Vladimiroff ou modèle d'interaction par paires, le déplacement chimique de la raie RMN, donnée par l'atome central d'une entité complexe dépend de la nature et du mode de substitution des ligands fixés sur cet atome, chacun d'eux modifiant les fonctions d'ondes des ligands voisins. La validité de ce modèle a été établie pour les déplacements chimiques de nombreux noyaux ^{13}C [201,202], ^{11}B [110,203], ^{29}Si [204], ^{71}Ga [205], ^{73}Ge [206], ^{115}In [207], ^{93}Nb [208]. Les résultats actuels montrent que ce modèle est également applicable à l'aluminium dans un environnement tétraédrique [78–80] ou octaédrique [70–72].

D'autre part, la largeur d'une raie est gouvernée par les phénomènes de relaxation quadripolaire qui eux-mêmes dépendent essentiellement des paramètres géométriques de l'espèce supposée isolée. Valiyev et Zripov [111] ont développé une théorie selon laquelle l'invariant g_ϕ^2 du tenseur gradiant du champ électrique agissant sur un noyau central (les ligands étant considérés comme des charges ponctuelles e_i aux distances r_i du noyau) n'est qu'une fonction de e_i et de r_i . Ce modèle a été appliqué avec succès aux noyaux ^{71}Ga [209] ou ^{27}Al [74] tétracoordinés et ^{93}Nb [210] ou ^{59}Co [211] hexacoordinés. Pour l'aluminium hexacoordiné, le modèle est vérifié dans la mesure où les espèces symétriques, pour lesquelles l'élargissement prévu est nul, donnent effectivement lieu à des raies très fines (2 à 23 Hz). Cependant, la séquence des largeurs prévues pour les autres entités octaédriques n'est pas strictement respectée. Ceci peut provenir de trois facteurs: la concentration relativement élevée des solutions étudiées, l'existence éventuelle de paires d'ions, et enfin les variations prévisibles des termes en e/r^3 avec le mode de substitution [70–72].

E. CONCLUSION

Cette revue bibliographique fait apparaître la grande diversité des complexes dérivant des halogénures d'aluminium. Cependant, quelques points communs structuraux ou spectroscopiques peuvent être dégagés.

Ainsi, dans une série de composés de géométrie ou coordinence semblable, on peut constater que les distances AlCl (ou AlY) augmentent avec le nombre de liaisons AlCl (ou AlY) (Tableau 23).

TABLEAU 23

Influence du type de complexation sur les longueurs de liaisons, les constantes de forces, et les déplacements chimiques

Paramètre ^a	AlCl_3	AlCl_4^-	$\text{AlCl}_3\text{-L}$	Al_2Cl_7^b	Al_2Cl_6^b	$\text{AlCl}_3\text{-2L}$	AlCl_5^{2+}	$\text{AlCl}_2\text{L}_4^+$	AlL_6^{3+}
d (AlCl)	2,06	2,13	2,10	$t = 2,10$	$t = 2,04$	2,17	2,20	2,26	-
d (AlO)	-	-	1,83	$p = 2,25$	$p = 2,24$	-	1,99	-	1,89
d (AlN)	-	-	2,06	-	-	-	2,06	1,98	2,03
f (AlCl)	280	200	230	$t = 244$	$t = 226$	167	-	-	162
				$p = 120$	$p = 130$	-	-	-	-
f (AlO)	-	-	200	-	-	-	-	-	-
f (AlN)	-	-	150	-	-	-	120	-	320
δ_{RMN}	-	+102	100 ± 10	~ 100	98	60 ± 5	2 ± 30	0 ± 25	-15 ± 20

^a d : Distance (\AA); f : constante de force (N m^{-1}). ^b t = terminal; p = pont.

De plus, cet effet s'accompagne d'une diminution de la constante de force de liaison.

Au point de vue résonance magnétique nucléaire du noyau d'aluminium, trois domaines de déplacements chimiques se définissent avec une bonne approximation en fonction de la coordinence de l'aluminium, si l'on exclut les dérivés de l'iode et des pseudohalogènes: les tétraèdres sont observés vers + 100 ppm, les bipyramides trigonales vers + 50 ppm et les octaèdres vers 0 ppm (Tableaux 6, 8, 17-20). La plupart de ces résultats sont corrélables à l'aide des modèles semi empiriques de Vladimiroff et Malinowski [110] et Valyev et Zripov [111].

Les approches méthodologiques présentées dans les parties C et D présentent un intérêt plus large que l'étude des systèmes contenant des halogénures d'aluminium. En effet, la technique d'étude des solutions pourrait être appliquée à chaque fois que le métal dissous se prête à une mesure par résonance magnétique nucléaire. De même, la méthode d'analyse des composés définis est directement applicable à tous les halogénures des éléments de valence III et ne nécessiterait que des changements mineurs pour les autres.

REFERENCES

- 1 G.A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Interscience, New York, 1963.
- 2 I.R. Beattie et J.R. Horder, J. Chem. Soc. A, (1969) 2655.
- 3 G. Shanmugasundaran et G. Nagarajan, Z. Phys. Chem., 240 (1969) 363.
- 4 P.A. Akiskin, N.G. Rambidi et E.Z. Zasorin, Soviet Phys. Crystallogr., 4 (1959) 167.
- 5 Q. Shen, Dissertation, Oregon State University, Corvallis, Oregon, 1973.
- 6 E.Z. Zasorin et N.G. Rambidi, Zh. Strukt. Khim., 8 (1967) 391, 591.
- 7 S.J. Cyvin, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Elsevier, Amsterdam, 1968, Chap. 14.
- 8 T. Tomita et E. Rytter, Fused Salts, Jpn., 24 (1981) 32.
- 9 W. Klemperer, J. Chem. Phys., 24 (1956) 353.
- 10 V.G. Solomonik et K.S. Krasnov, Zh. Prikl. Spektrosk., 21 (1974) 360.
- 11 A. Buchler, E.P. Mairam et J.L. Stauffer, J. Phys. Chem., 71 (1967) 4139.
- 12 M.L. Lesiecki et J.S. Shirk, J. Chem. Phys., 56 (1972) 4171.
- 13 P.A. Perov, S.V. Nedyak et A.A. Mal'tsev, Moscow Univ. Chem. Bull., Ser. 2, 15 (1974) 65.
- 14 I.R. Beattie, H.E. Blayden, S.M. Hall, S.N. Jenny et J.S. Ogden, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1976) 666.
- 15 R.G.S. Pong, A.E. Shirk et J.S. Shirk, J. Chem. Phys., 70 (1979) 529.
- 16 Y.S. Yang et J.S. Shirk, J. Mol. Spectrosc., 54 (1975) 39.
- 17 V.P. Spiridonov, A.G. Gershikov, E.Z. Zasorin, N.I. Popenko, A.A. Ivanov et L.I. Ermolayeva, High Temp. Sci., 14 (1981) 285.
- 18 A. Plongsatha et S.J. Cyvin, Spectrosc. Lett., 7 (1974) 365.
- 19 A. Natarasan et S. Somasundaram, Indian J. Pure Appl. Phys., 20 (1982) 498.
- 20 Von H. Schnokel, Z. Anorg. Allg. Chem., 424 (1976) 203.
- 21 J.S. Shirk et A.E.S. Shirk, J. Chem. Phys., 64 (1976) 210.

- 22 M.D. Newton, W.A. Lathan, W.J. Hehre et J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 4064.
 23 N.C. Baenziger, *Acta Crystallogr.*, 4 (1951) 216.
 24 W. Scheinert et A. Weiss, *Z. Naturforsch., Teil A*, 31 (1976) 1354.
 25 K. Balasubrahmayan et L. Nanis, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 676.
 26 G.L. Carlson, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1291.
 27 A. Manteghetti, *Thèse*, Montpellier, 1973.
 28 C.G. Vong et E.H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 859.
 29 T.W. Couch, D.A. Lokken et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 357.
 30 J.C. Evans et G.Y.S. Lo, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 836.
 31 S.L. Seyel et R.G. Barnes, U.S.A. Rep. 15-512, Ames Laboratory, Iowa State Univ., 1962.
 32 H.E. Doorenbos, J.C. Evans et R.O. Kagel, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 3385.
 33 Don J. Merryman, P.A. Edwards, J.C. Corbett et R.E. McCorly, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1471.
 34 J.V. Dilorenzo et R.F. Schneider, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 766.
 35 D.E. Scaife, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 2205.
 36 D.J. Prince, J.D. Corbett et B. Gurbisch, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2731.
 37 R.J. Gillepsie et J. Passmore, *Chem. Br.*, 8 (1972) 475.
 38 J.I. Bullock, N.J. Taylor et F.W. Parrett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 163.
 39 H. Walloner et M. Becke-Goehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 382 (1972) 281.
 40 V.A. Sipachev, A.I. Grigorev et A.V. Novoselova, *Zh. Strukt. Khim.*, 10 (1969) 1031.
 41 J. Meunier et M.T. Forel, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 1157.
 42 J. Derouault et M.T. Forel, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3207.
 43 N.C. Baengiger et A.D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6602.
 44 R.W. Turner et E.L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1877; 3243.
 45 M.S. Weininger, P.F. Rodesiler, A.G. Gash et E.L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2135.
 46 D.E.H. Jones et J.L. Wood, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 2695.
 47 C. Sourisseau et B. Pasquier, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 1279.
 48 R.K. McMullan, D.J. Prince et J.D. Corbett, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1749.
 49 D.H. Brown et D.T. Steward, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 1344.
 50 G. Mamantov, R. Marasi, F.W. Poulsen, S.E. Pringer, J.P. Wiaux, R. Huglen et N.R. Smyrl, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41 (1979) 260.
 51 J. Shamir, B. van der Veken, M.A. Herman et R. Rafaeloff, *J. Raman Spectrosc.*, 11 (1981) 215.
 52 F. Wallart, A. Loriaux-Rubens, G. Mairesse, P. Barbier et J.P. Wignacourt, *J. Raman Spectrosc.*, 9 (1980) 55.
 53 G. Mairesse, P. Barbier et J.P. Wignacourt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34 (1978) 1328.
 54 A. Weiss, R. Plass et A. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 283 (1956) 390.
 55 A. Rubens, P. Barbier, G. Mairesse, F. Wallart et J.P. Wignacourt, *Can. J. Spectrosc.*, 22 (1977) 39.
 56 G. Mairesse, P. Barbier, J.P. Wignacourt et F. Baert, *Cryst. Struct. Commun.*, 6 (1977) 15.
 57 R.H. Bradley, P.N. Brier et D.E.H. Jones, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1397.
 58 R.D. Ellison, H.A. Levry et K.W. Fung, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 833.
 59 J.A. Ibers, *Acta Crystallogr.*, 15 (1962) 967.
 60 J. Derouault et M.T. Forel, *Ann. Chim.*, 6 (1971) 131.
 61 G. Mairesse, P. Barbier et J.P. Wignacourt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 35 (1979) 1573.
 62 A. Rubens, F. Wallart, P. Barbier, G. Mairesse et J.P. Wignacourt, *J. Raman Spectrosc.*, 7 (1978) 249.

- 63 P. Barbier, G. Mairesse, J.P. Wignacourt et F. Baert, Cryst. Struct. Commun., 5 (1976) 633.
- 64 J.A.K. Howard, L.E. Smart et C.J. Gilmore, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1976) 477.
- 65 P. Barbier, G. Mairesse, F. Wallart et J.P. Wignacourt, C.R. Acad. Sci. Ser. C, 275 (1972) 475.
- 66 M. Dalibart, J. Derouault, M.T. Forel et P. Caillet, J. Mol. Struct., 63 (1980) 233.
- 67 J. Derouault, P. Granger et M.T. Forel, Inorg. Chem., 16 (1977) 3214.
- 68 D.E.H. Jones, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1972) 567.
- 69 H. Haraguchi et S. Fujiwara, J. Phys. Chem., 73 (1969) 3467.
- 70 M. Dalibart, J. Derouault, P. Granger et S. Chapelle, Inorg. Chem., 21 (1982) 1040.
- 71 M. Dalibart, J. Derouault et P. Granger, Inorg. Chem., 21 (1982) 2241.
- 72 M. Dalibart, J. Derouault et P. Granger, Inorg. Chem., 20 (1981) 3975.
- 73 F.W. Wehrli et S. Wehrli, J. Magn. Reson., 44 (1981) 197.
- 74 V.P. Tarasov, V.I. Privalov et Yu.A. Buslaev, J. Struct. Chem., 19 (1978) 866.
- 75 E. Shippert, Adv. Mol. Relaxation Processes, 9 (1976) 167.
- 76 D.E.H. Jones et J.L. Wood, J. Chem. Soc. A, (1966) 1448.
- 77 D.A. Long et R.T. Bailey, Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 594.
- 78 E.R. Malinowski, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 4701.
- 79 V.P. Tarasov, S.P. Petrosyants, G.A. Kirakosyan et Yu.A. Buslaev, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 242 (1978) 156.
- 80 R.G. Kidd et D.R. Truax, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 6867.
- 81 R.G. Kidd et D.R. Truax, Chem. Commun., (1969) 160.
- 82 R.G. Kidd et D.R. Truax, Can. J. Spectrosc., 14 (1969) 4.
- 83 J.W. Akitt, R.H. Duncan, I.R. Beattie et P.J. Jones, J. Magn. Reson., 34 (1978) 435.
- 84 R. Huglen, G. Mamantov, G. Begun et G.P. Smith, J. Raman Spectrosc., 9 (1980) 188.
- 85 R.J. Gale, B. Gilbert et R.A. Osteryoung, Inorg. Chem., 17 (1978) 2728.
- 86 U. Anders et J.A. Plambeck, J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 387.
- 87 G.M. Begun, C.R. Boston, G. Torsi et G. Mamantov, Inorg. Chem., 10 (1971) 886.
- 88 N.R. Smyrl, G. Mamantov et L.E. McCurry, J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 1489.
- 89 E. Rytter, H.A. Oye, S.J. Cyvin, B.N. Cyvin et P. Klaeboe, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 1185.
- 90 F.W. Poulsen, J. Raman Spectrosc., 11 (1981) 302.
- 91 H.A. Andreasen et N.J. Bjerrum, Inorg. Chem., 17 (1978) 3605.
- 92 T. Kirkerud et P. Klaeboe, J. Inorg. Nucl. Chem., 41 (1979) 189.
- 93 T. Tomita et E. Rytter, Fused Salts Jpn., 24 (1981) 32.
- 94 S.J. Cyvin, P. Klaeboe, E. Rytter et H.A. Oye, J. Chem. Phys., 70 (1979) 529.
- 95 H.A. Oye, E. Rytter, P. Klaeboe et S.J. Cyvin, Acta Chem. Scand., 25 (1971) 559.
- 96 S.J. Cyvin, B.N. Cyvin et P. Klaeboe, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 1195.
- 97 E. Rytter, H.A. Oye et P. Klaeboe, Adv. Raman Spectrosc., 1 (1972) 550.
- 98 G. Torsi, G. Mamantov et G.M. Begun, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6 (1970) 553.
- 99 S.J. Cyvin, B.N. Cyvin et A. Snelson, J. Phys. Chem., 75 (1971) 2609.
- 100 V.P. Spiridonov et E.V. Erokhim, Russ. J. Inorg. Chem., 14 (1969) 332.
- 101 E. Rytter et H.A. Oye, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 4311.
- 102 M. Dalibart, M. Fouassier et M.T. Forel, J. Mol. Struct., 36 (1977) 7.
- 103 M. Dalibart, J. Derouault et M.T. Forel, J. Mol. Struct., 70 (1981) 199.
- 104 H. Gerding et G. Houtgraef, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 72 (1953) 21.
- 105 B. Krebs, A. Muller et A. Fadini, J. Mol. Spectrosc., 24 (1967) 198.
- 106 A. Manteghetti et A. Potier, Spectrochim. Acta, Part A, 38 (1982) 141.
- 107 J. Derouault, M. Dalibart, M.T. Forel et P. Granger, Proc. 12th European Congr. Molecular Spectroscopy, Strasbourg, France, 1975, Elsevier, 1976, p. 645.

- 108 V.P. Tarasov, G.A. Kirakosyan, S.B. Randarevich et Yu.A. Buslaev, Koord. Khim., 10 (1984) 487.
- 109 IUPAC Convention, Pure Appl. Chem., 45 (1976) 217; Org. Magn. Reson., 11 (1978) 267.
- 110 T. Vladimiroff et E. Malinowski, J. Chem. Phys., 46 (1967) 1830.
- 111 K.A. Valiyev et M.M. Zripov, J. Struct. Chem., 7 (1966) 470.
- 112 M. Dalibart, Thèse, Bordeaux, 1982.
- 113 G. Mairesse, P. Barbier, J.P. Wignacourt, A. Rubens et F. Wallart, Can. J. Chem., 56 (1978) 764.
- 114 B. Rice et K.C. Bald, Spectrochim. Acta, 20 (1964) 721.
- 115 J.M. Le Carpentier et R. Weiss, Acta Crystallogr., Sect. B, 28 (1972) 1437.
- 116 B. Chevrier, J.M. Le Carpentier et R. Weiss, Acta Crystallogr., Sect. B, 28 (1972) 2659.
- 117 S.E. Rasmussen et N.C. Broch, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 1351.
- 118 D.F. Grant et R.C.G. Killean, Acta Crystallogr., Sect. B, 25 (1969) 377.
- 119 M. Hargittai, I. Hargittai et V. Spiridonov, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1973) 750.
- 120 M. Hargittai, J. Tamas, M. Bihari et I. Hargittai, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 99 (1979) 127.
- 121 A. Almenningen, A. Haaland, T. Haugen et D.P. Novak, Acta Chem. Scand., 27 (1973) 1821.
- 122 K.N. Semenko, E.B. Lobkorskii et V.N. Fokin, Russ. J. Inorg. Chem., 18 (1973) 1443.
- 123 J.P. Romm, E.N. Gur'yanova et K.A. Kocheshkov, Tetrahedron, 25 (1969) 2455.
- 124 S. Sorriso, Chem. Rev., 80 (1980) 313.
- 125 I.P. Romm et E.N. Gur'yanova, Zh. Obshch. Khim., 38 (1968) 1927.
- 126 I.P. Romm, T.G. Savast'yanova, E.N. Gur'yanova, I.D. Kolli et R.A. Rodionov, J. Gen. Chem. USSR, 38 (1968) 1881.
- 127 J.W. Akitt, NMR Spectroscopy in liquids containing compounds of aluminum and gallium, Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 5A, Academic Press (1972).
- 128 J.F. Hinton et R.W. Biggs, NMR and the Periodic Table, Academic Press, London, 1978, p. 279.
- 129 H. Noch, R. Rurlander et P. Wolfgardt, Z. Naturforsch., Teil B, 37 (1982) 29.
- 130 F.W. Wehrli et R. Hoerdt, J. Magn. Reson., 42 (1981) 334.
- 131 N.H.N. Vriezen et F. Jellinek, Chem. Phys. Lett., 1 (1967) 284.
- 132 S. Akyuz, A.B. Dempster, J.E.D. Davies et K.T. Holmes, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1746.
- 133 Yu K. Maksyutin, E.V. Bryukhova, G.K. Semin et E.N. Gur'yanova, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 11 (1968) 2528.
- 134 T. Deeg et A. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 80 (1976) 2.
- 135 J. Derouault, M. Fouassier et M.T. Forel, J. Mol. Struct., 11 (1972) 423.
- 136 H. Luther, D. Mootz et F. Radwitz, Z. Prakt. Chem., 4 (1958) 242.
- 137 J. Lewis, J.R. Miller, R.L. Richards et A. Thompson, J. Chem. Soc., (1965) 5850.
- 138 J. Le Calve, J. Derouault, M.T. Forel et J. Lascombe, C.R. Acad. Sci., 264 (1967) 448.
- 139 I.R. Beattie et G.A. Ozin, J. Chem. Soc. A, (1968) 2373.
- 140 D.H. Brown, D.T. Stewart et D.E.H. Jones, Spectrochim. Acta, Part A, 29 (1973) 213.
- 141 E.B. Wilson, J.C. Decius et P.C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York, 1955.
- 142 E.R. Lippincott et R. Schroeder, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 5171.
- 143 M. Tranquille et M. Fouassier, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 76 (1980) 26.
- 144 H. Siebert, Schwingungsspektroskopie in der anorganische Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1966.
- 145 R.L. Richards et A. Thompson, J. Chem. Soc. A, (1967) 1244.

- 146 V. Gutman et E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 2 (1966) 257.
- 147 G. Allegra, G.T. Casagrandi, A. Immirzi, L. Porri et G. Vittuli, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 289.
- 148 E. Rytter, B.E.D. Rytter, H.A. Oye et J. Krogh-Moe, Acta Crystallogr., Sect. B, 29 (1973) 1541.
- 149 E. Rytter, B.E.D. Rytter, H.A. Oye et J. Krogh-Moe, Acta Crystallogr., Sect. B, 31 (1975) 2177.
- 150 P.A. Renes et C.M. McGillavry, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 64 (1945) 275.
- 151 N. Weiden et A. Weiss, J. Magn. Reson., 30 (1978) 403.
- 152 J.L. Gray et G.E. Maciel, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 7147.
- 153 K. Sasvari, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 9 (1958) 195.
- 154 K.J. Palmer et N. Elliott, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 1852.
- 155 D.M. Adams et R.G. Churchill, J. Chem. Soc. A, (1970) 697.
- 156 T. Deeg et A. Weiss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 79 (1975) 497.
- 157 T. Okuda, H. Terao, O. Ege et H. Negita, J. Chem. Phys., 52 (1970) 5489.
- 158 D.D. Eley, J.H. Taylor et S.C. Wallwork, J. Chem. Soc., (1961) 3867.
- 159 A.F. Volkov, I.P. Roman, E.N. Gur'yanova et K.A. Kocheskov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 25 (1976) 1365.
- 160 K.L. Schumann et H.H. Perkampus, Spectrochim. Acta, 32 (1976) 1651.
- 161 K.N. Semenenko, T.N. Naumova, L.N. Gorochov, G.A. Semenova et A.W. Novoselova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 154 (1964) 169.
- 162 G.N. Papatheodorou, J. Phys. Chem., 77 (1973) 472.
- 163 G.N. Papatheodorou, Inorg. Chem., 12 (1973) 1902.
- 164 M.A. Capote et G.N. Papatheodorou, Inorg. Chem., 17 (1978) 12.
- 165 C.W. Schlafper et C. Rohrbasser, Inorg. Chem., 17 (1978) 1623.
- 166 H. Rabeneck et H. Schafer, Z. Anorg. Allg. Chem., 395 (1973) 69.
- 167 V.H. Schafer, Z. Anorg. Allg. Chem., 414 (1975) 151.
- 168 H.A. Oye et D.M. Gruen, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 2229.
- 169 D.M. Gruen et R.L. McBeth, Inorg. Chem., 8 (1969) 2625.
- 170 J. Brynestad, D. von Winfush, H.L. Yakel et G.P. Smith, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6 (1970) 889.
- 171 G.N. Papatheodorou, Z. Anorg. Allg. Chem., 411 (1975) 153.
- 172 M. Aits et H. Shafer, Z. Anorg. Allg. Chem., 408 (1974) 37.
- 173 C.W. Heitsch, C.E. Nordman et R.W. Parry, Inorg. Chem., 2 (1968) 508.
- 174 I.R. Beattie, G.A. Ozin et H.E. Blayden, J. Chem. Soc. A, (1969) 2535.
- 175 I.R. Beattie, T.R. Gilson et G.A. Ozin, J. Chem. Soc. A, (1968) 1082.
- 176 Y. Kuski et Q. Fernando, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 91.
- 177 Van F.J. Kruger et A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem., 434 (1977) 217.
- 178 A.H. Cowley, M.C. Cushner, R.E. Davies et P.E. Riley, Inorg. Chem., 20 (1980) 1179.
- 179 D.E.H. Jones et J.L. Wood, J. Chem. Soc. A, (1971) 3135.
- 180 D.R. Buchanan et P.H. Harris, Acta Crystallogr., Sect. B, 24 (1968) 954.
- 181 M.L. Morris et R.L. Hildebrandt, J. Mol. Struct., 53 (1979) 69.
- 182 P.K. Hon et C.E. Pelugier, J. Coord. Chem., 3 (1973) 67.
- 183 P. Brand, K. Pollmer et K. Kohnze, Z. Chem., 24 (1984) 227.
- 184 V.A. Sipachev et A.I. Grigorev, Russ. J. Inorg. Chem., 15 (1970) 905.
- 185 I.R. Beattie, P.J. Jones, J.A.K. Howard, L.E. Smart, C.J. Gilmore et J.W. Akitt, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 528.
- 186 P.L. Bellavance, E.R. Corey, J.V. Corey et G.W. Hey, Inorg. Chem., 16 (1977) 462.
- 187 M. Dalibart et J. Derouault, Nouv. J. Chim., 8 (1984) 551.
- 188 J.F. Hon, Mol. Phys., 15 (1968) 57.

- 189 J.W. Akitt et R.H. Duncan, *J. Magn. Reson.*, 25 (1977) 391.
190 E.W. Epperlein et O. Lutz, *Z. Naturforsch.*, Teil A, 23 (1968) 1413.
191 J.W. Akitt, R.H. Duncan et C. Setchell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2639.
192 W.G. Movius et N.A. Matwiyoff, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 847.
193 J.J. Delpuech, M.R. Khaddar, A. Peguy et P. Rubini, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3373.
194 D. Canet, J.J. Delpuech, M.R. Khaddar et P. Rubini, *J. Magn. Reson.*, 9 (1973) 329.
195 J.J. Delpuech, M.R. Khaddar, A. Peguy et P. Rubini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 154.
196 D. Gudlin et H. Schneider, *J. Magn. Reson.*, 16 (1974) 362.
197 E.L. Rozenberg et M.E. Dyatkina, *J. Struct. Chem.*, 12 (1971) 503.
198 M. Bailer, J.D. Clark et H. Hinchliffe, *Mol. Phys.*, 35 (1978) 1745.
199 K.F. Purcell et J.C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Saunders Company, Philadelphia, 1977.
200 H. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7194; *Thèse*, Strasbourg, 1976.
201 W.H. Litchman et D.M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1400.
202 E.R. Malinowski, T. Vladimiroff et R.F. Tavares, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2046.
203 J.S. Hartman et J.M. Miller, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1467.
204 B.K. Hunter et L.W. Reeves, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1399.
205 J.W. Akitt, N.N. Greenwood et A. Storr, *J. Chem. Soc.*, (1965) 4410.
206 R.G. Kidd et H.G. Spiney, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 88.
207 T.H. Cannon et R.E. Richards, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 1378.
208 R.G. Kidd et H.G. Spiney, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1967.
209 V.P. Tarasov, V.I. Privalov, Yu.A. Buslaev et I.A. Kuz'min, *Dokl. Phys. Chem.*, 234 (1977) 538.
210 V.P. Tarasov, V.I. Privalov et Yu.A. Buslaev, *Mol. Phys.*, 35 (1978) 1047.
211 F. Yajima, Y. Koike, A. Yamasaki et S. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47 (1974) 1442.