

147. Etude du spectre infrarouge de complexes formés par les halogénures d'aluminium. I. Complexes de l'acétophénone et de la benzophénone; comparaison avec les spectres de divers composés organiques présentant la liaison aluminium-oxygène

par Bernard P. Susz et Ivar Cooke.

(27 IV 54)

Dans les synthèses cétoniques de *Friedel & Crafts*, on utilise une quantité stoechiométrique de chlorure d'aluminium par rapport au chlorure d'acide, et la réactivité de AlCl_3 monomère envers les cétones et les chlorures d'acides peut s'expliquer par la théorie octaédrique. Les halogénures se comportent comme des acides de *Lewis*, ce qui les rend susceptibles de réagir avec des composés organiques carbonylés. Les diverses structures proposées sont résumées dans l'ouvrage classique de *Thomas*¹).

Quelques auteurs ont tenté d'expliquer la structure de ces complexes par une ionisation partielle. L'existence de l'ion AlCl_4^- est assez communément admise (*Hückel, Fairbrother*²), parfois en combinaison avec un complexe non-ionisé (*Dilthey*³); *Hesse*⁴) a présenté dans un article d'ensemble les hypothèses les plus probables. Une étude récente du spectre *Raman* du composé d'addition de NOCl et de AlCl_3 s'accorderait avec la constitution $\text{NO}^+ \cdot \text{AlCl}_4^-$ (*Gerding & Houtgraaf*⁵)).

*Kronberg*⁶) avait d'autre part proposé une formule de ces complexes dans laquelle un atome de chlore se fixerait directement sur le carbone du groupe carbonyle, p. ex. $\text{Ph}_2\text{CCl}-\text{O}-\text{AlCl}_2$. La présente étude contribue à réfuter cette hypothèse.

La liaison carbonyle est l'une de celles qui donnent les fréquences de vibration les plus caractéristiques et les plus sensibles aux influences constitutives. Or, à notre connaissance, aucune étude du spectre de vibration des complexes formés par les halogénures d'aluminium et les composés carbonylés n'avait été tentée. Nous donnons donc ici quelques résultats d'une recherche sur l'absorption infrarouge des composés de l'acétophénone et de la benzophénone avec les chlorure et bromure d'aluminium. Leur existence a été établie par *Menschutkin*⁷);

¹) C. A. Thomas, Anhydrous Aluminium Chloride in organic Chemistry, New York 1941, p. 58 à 62.

²) W. Hückel, Theor. Grundl. d. org. Chemie, 5e éd., Leipzig 1944, p. 601; F. Fairbrother, Soc. 1937, 503. ³) W. Dilthey, B. 71, 1350 (1938).

⁴) G. Hesse, Angew. Ch. 62, 273 (1950).

⁵) H. Gerding & H. Houtgraaf, R. 72, 21 (1953).

⁶) H. Kronberg, J. pr. [2] 61, 494 (1900).

⁷) B. N. Menschutkin, ж 42, 1298 (1910); J. Chim. phys. 9, 538 et 558 (1911).

nous laisserons de côté la question de leur dimérisation qui paraît avoir été prouvée par les mesures cryoscopiques et ébullioscopiques de *Kohler* et de *Ulich*¹⁾. A titre de comparaison, nous avons également étudié l'absorption infrarouge des acétylacétonate de Al, malonate d'éthyle aluminé, isopropylate de Al et benzhydrolate de Al. L'ensemble du travail expérimental ainsi que le tableau complet des fréquences sont publiés dans la thèse de *I. Cooke*²⁾.

Partie expérimentale.

Tous les produits utilisés ont été purifiés à nouveau au laboratoire; leurs constantes physiques sont données dans la thèse de *I. Cooke*¹⁾. Nous signalerons seulement ici que des spectres identiques ont été obtenus à partir de deux échantillons différents de Al_2Cl_6 : l'un provenant de *Merck*, resublimé, l'autre préparé à partir d'alumine anal. pure traitée par Cl_2 en présence de graphite. Pratiquement blanc, ce dernier a donné par la méthode d'analyse potentiométrique 99% de la teneur théorique en chlore.

Le benzhydrolate d'aluminium paraît un composé nouveau. Il a été préparé par double décomposition:



en utilisant le triple de la masse théoriquement nécessaire de benzhydrol. Le mélange est porté au point de fusion de ce dernier dans un sublimateur. L'isopropylate de Al se dissout en une demi-heure et l'on évapore l'isopropanol. L'excès de benzhydrol est sublimé sous pression réduite. Le résidu est ensuite évaporé sous un vide poussé (env. 150° sous 0,01 mm Hg; F. des aiguilles cristallines prismatiques: 95°).

Les complexes ont été préparés de diverses manières: par fusion des constituants (benzophénone), éventuellement à basse température avec échauffement progressif (acétophénone), ou en solution dans CS_2 pour les complexes cristallisables (avec Al_2Cl_6). Le bromure de Al donne des complexes visqueux.

Le spectromètre utilisé (*Perkin-Elmer* 12 C), calibré au moyen de nombreux composés de spectre connu, permet l'utilisation successive des trois prismes de CaF_2 , NaCl, KBr et l'étude du domaine d'absorption de 2 à 25 μ . Les valeurs données sont les moyennes des fréquences lues sur les meilleurs spectrogrammes. L'appréciation de l'intensité est relative à chaque spectre, de f (faible), mf, m, mF à F (forte); sh (sidehill) désigne un épaulement d'intensité en général faible. L'étude a été faite tantôt sur le solide, tantôt en suspension ou encore en dispersion dans l'huile de paraffine (nujol) qui protège assez bien de l'humidité atmosphérique.

Nous ne donnons dans le tableau 1 que les fréquences présentant pour nous un intérêt particulier. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour les 8 complexes étudiés:

A	1 mole acétophénone	nc	n moles $AlCl_3$ monomère
B	1 mole benzophénone	nb	n moles $AlBr_3$ monomère

A2b désigne, p. ex. le complexe $PhCOMe, 2 AlBr_3$.

Il est intéressant de remarquer tout d'abord que les spectres obtenus par l'addition à la cétone de 1 ou de 2 moles de $AlCl_3$ ou $AlBr_3$ monomères sont pratiquement identiques, ce qui confirme l'existence d'un seul complexe défini.

¹⁾ *E. P. Kohler*, Am. **27**, 241 (1902); *I. H. Ulich*, Z. physikal. Ch., *Bodenstein* Festb. **423** (1931).

²⁾ *Ivar Cooke* (alias *Cucka*), Genève 1954. Communications préliminaires: Arch. Sci. **5**, 105 et 262 (1952).

Tableau 1.
Complexes de l'acétophénone et de la benzophénone.

PhCOPh	B1c + B2c	B1b + B2b	Interprétations	PhCOMe	Alc + A2c	Alb + A2b
1650 m 1594 mf 1578 mf —	— 1580 F 1520 F	— 1580 F 1515 F	$\nu(\text{C}=\text{O})$ cétones $\omega_{7,8} = \nu(\text{C}\cdots\text{C})$ $\nu(\text{C}=\text{O})$ perturbé	1675 F 1590 F 1580 F —	— 1590 sh 1585 F 1555 F	— 1590 sh 1580 F 1545 F
— 1377 f — 1308 sh 1280 m — 1175 f 1077 mf	— 1377 f 1338 F 1300 F — 1250 f 1178 mF 1076 f	— 1377 f 1340 F 1300 F — 1250 f 1178 mF 1076 f	$\delta(\text{CH}_3\text{CO}-)$ $\delta(\text{CH}_3\text{CO}) + \delta_1$ $\delta(\text{PhCO}-) = \omega_3$ $\delta(\text{CH}_3\text{CO}-) + \delta_3$ $\delta(\text{CH}_3\text{CO}-) + \emptyset$	1425 F 1360 F 1312 sh 1303 mF 1260 F — 1175 F 1077 mF	— 1362 mF 1325 F 1310 F — 1238 f 1185 m 1089 f	— 1360 F 1324 F 1310 F — 1240 f 1185 m 1086 f
			$\delta(\text{CH}_3\text{CO}-)$ $\nu(\text{C}-\text{C})?$	955 F 926 mf	943 f	940 f

Tableau 2.
Composés de comparaison.

1 Ac-ac.	2 Ac-ac-Al	3 Mal	4 Mal-Al	5 i-Prop	6 i-prop-Al	7 Benz	8 Benz-Al
1723 F 1653 F 1590 F —	— — 1590 F 1530 F	1735 F — — —	— — 1619 F 1520 F	3180 F	—	3290 mF	—
1300 F — 1250 F	— 1288 F —	1335 F — 1272 F	1356 mF 1319 mF —	1341 mF 1307 F	1341 sh —	1317 f 1286 sh 1265 m 1248 sh 1195 sh 1178 m 1148 mf 1108 ff	1317 f 1290 mf 1268 f — 1203 f 1174 mf 1148 f 1110 f
— — — —	776 mF 772 mF 719 f 686 mf	— — — —	787 F — 727 m 712 mf	— 817 m —	835 F — 704 m	— 756 m 737 mF — 701 mF	770 m 756 m 739 mF 721 sh 701 mF

1 Acétylacétone liquide.

3 Malonate d'éthyle liquide.

5 Isopropanol liquide.

7 Benzhydrol fondu (70°).

2 Acétylacétonate de Al solide.

4 Malonate d'éthyle aluminé solide.

6 Isopropylate de Al liquide (visqueux).

8 Benzhydrolate de Al solide.

1) Fréquence absente dans le spectre *Raman* cité plus haut.

Le tableau 2 présente un extrait de nos mesures des spectres infrarouges de divers composés de comparaison comprenant une liaison aluminium-oxygène, ainsi que des composés organiques non-aluminés les plus voisins. Les valeurs données par *Duval, Freymann & Lecomte*¹⁾ pour le spectre infrarouge de l'acétylacétate de Al et par *Kahovec & Kohlrausch*²⁾ pour l'effet *Raman* du malonate d'éthyle aluminé³⁾ diffèrent peu des valeurs publiées ici.

Interprétation des résultats.

Autant qu'il est possible, des attributions sont données aux fréquences étudiées. Cependant, lorsqu'il existe dans une molécule des liaisons présentant des caractéristiques spectrales voisines, il n'est plus en général possible d'attribuer les valeurs observées à une liaison ou même à un groupe de liaisons parfaitement défini. Ce sera le cas, p. ex., pour les vibrations désignées par des termes tels que «déformation des groupes acétyle ou méthyle».

L'interprétation des spectres des cétones aromatiques n'est pas complète. La symétrie maximum de la molécule d'acétophénone est C_{1h} . Il en résulte que pour des molécules isolées toutes les fréquences, fondamentales, harmoniques et combinaisons, peuvent se manifester aussi bien en effet *Raman* qu'en absorption infrarouge. C'est encore le cas de la grande majorité des fréquences de la benzophénone, de symétrie maximum C_{2v} , et les règles strictes de sélection peuvent être atténuées en phase condensée. Nous nous sommes donc servis, pour l'interprétation des spectres infrarouges, des résultats obtenus pour les dérivés benzéniques monosubstitués par *Kohlrausch* et coll.⁴⁾ au moyen des spectres *Raman*, ainsi que des études infrarouges de *Lecomte, Francis, Thomson & Torkington, Gore & Colthup*⁵⁾. D'ailleurs, un bon accord a été observé pour les fréquences simultanément présentes dans les deux types de spectres de vibration. Nous avons adopté parfois une attribution provisoire.

Les complexes formés avec le chlorure et avec le bromure d'aluminium présentent sensiblement les mêmes spectres, sauf pour les fréquences basses pour lesquelles les atomes d'halogène prennent une part importante à la vibration. Nous discuterons donc principalement les complexes du chlorure d'aluminium.

Vibration de valence de la liaison carbonyle.

La différence la plus remarquable entre les spectres des cétones et de leurs complexes est la disparition de la fréquence du carbonyle libre $\nu(C=O)$ à 1650 et 1675 cm^{-1} . Elle prouve que l'attaque par

¹⁾ *Cl. Duval, R. Freymann & J. Lecomte*, *Bl.* **1952**, 106.

²⁾ *L. Kahovec & K. W. F. Kohlrausch*, *B.* **73**, 1308 (1940).

³⁾ Fréquence absente dans le spectre *Raman* cité plus haut.

⁴⁾ *K. W. F. Kohlrausch*, *Ramanspektren*, Leipzig 1943; *K. & H. Wittek*, *Sitzungsber. der Akad. der Wiss. in Wien* [IIb] **150**, 75 (1941), avec les notations de *ibid.*, **152**, 65 (1943).

⁵⁾ *Loc. cit.* et *J. Lecomte*, *Le rayonnement infrarouge*, II, Paris 1949; *S. A. Francis*, *J. chem. Physics* **19**, 942 (1951); *H. N. Thomson & P. Torkington*, *Soc.* **1945**, 640; *R. C. Gore & N. B. Colthup*, *J. opt. Soc. Amer.*, juin 1950.

l'halogénure électrophile se produit directement sur l'atome d'oxygène. Il apparaît, d'autre part, une fréquence nouvelle, très intense, située à 1520 cm^{-1} pour les complexes de la benzophénone et à 1555 cm^{-1} pour ceux de l'acétophénone. Il est remarquable que les abaissements par rapport à la fréquence primitive des cétones soient les mêmes, soit

de 130 et de 125 cm^{-1} . La figure 1 donne l'aspect des spectrogrammes vers $6,5\ \mu$ pour le complexe Blc.

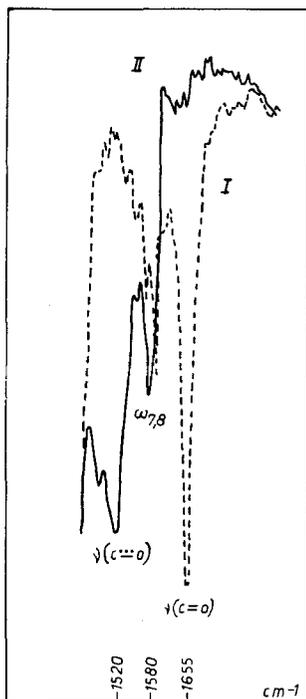


Fig. 1.

I. - Benzophénone.

II. - Complexe Benzophénone- AlCl_3 (Blc).

La molécule de l'oxyde de carbone donne une fréquence de vibration de 2155 cm^{-1} , les cétones non-conjuguées env. 1700 , les cétones aromatiques 1670 , les ions carboxyliques et nos complexes $1550-1520$. Si l'on admet l'idée d'une contribution théorique dans l'oxyde de carbone d'une structure $\text{C}^- \equiv \text{O}^{+2}$ et dans les ions et les amides substitués de formes $-\text{CO}-\text{O}^-$ ou $-\text{CN}^+\text{HR}-\text{O}^-$, on voit que l'abaissement progressif de la fréquence correspond au déplacement des électrons vers l'atome d'oxygène. L'abaissement trouvé ici pour nos complexes indiquerait donc bien un déplacement, vers la liaison $\text{O}-\text{Al}$, de la charge négative. Les considérations de *Seewann-Albert & Kahovec*³⁾ sur la valeur de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ des composés carbonylés nous semble aussi confirmer ce point de vue.

¹⁾ Duval, Freymann & Lecomte, l. c.

²⁾ L. Pauling, *The Nature of the chemical Bond*, Ithaca, 1945, p. 135.

³⁾ H. Seewann-Albert & L. Kahovec, *Acta physica austriaca* 1, 354 (1947).

Cette nouvelle fréquence se trouve proche de la limite inférieure du domaine attribué aux doubles liaisons carbonyle et correspond numériquement aux liaisons « carbonyle perturbé » étudiées en particulier par *Lecomte* et coll.¹⁾ chez les ions carboxyliques, les amides substitués et les sels métalliques de l'acétylacétone, par *Kohlbrausch* et coll. et par nous-mêmes pour le composé de l'aluminium et du malonate d'éthyle. Nous n'entendons pas prétendre que le phénomène est identique pour les acides vis-à-vis de leurs sels et les cétones de leurs complexes, mais il nous paraît que dans les deux cas, le caractère de « double liaison » du groupe $\text{C}=\text{O}$ est nettement diminué, ce qui sera désigné par $\text{C}\equiv\text{O}$.

Vibrations attribuées aux groupes acétyle et benzoyle.

Parmi les fréquences de l'acétophénone que nous attribuons au radical acétyle, $\delta_s = 1360$ demeure sans changement dans les complexes. Il s'agit d'une fréquence interne du groupe CH_3 , peu influencée par le reste de la molécule, ce qui peut se comprendre si son mode de vibration correspond à celui qui est admis, p. ex., pour 1346 cm^{-1} de l'acétone et pour 1350 de l'aldéhyde acétique¹).

Mais les fréquences 1425 , 1175 et 955 , attribuées au radical acétyle (la première étant de nouveau une fréquence «interne» δ_a de CH_3 , mais comprenant une déformation de la liaison C—C), disparaissent ou s'affaiblissent dans les complexes de l'acétophénone. Les fréquences 1178 et 1075 comprennent aussi deux vibrations benzéniques qui persistent naturellement dans les divers complexes. La complexité des spectres, due principalement aux liaisons Al—halogène, ne nous permet pas d'étudier la fréquence proche de 585 cm^{-1} , attribuée, elle aussi, par *Thomson & Torkington* au radical acétyle.

*Kohlrausch*²) considère 1260 cm^{-1} de l'acétophénone comme ω_3 des dérivés benzéniques monosubstitués. Nous admettrons qu'il en est de même pour 1280 cm^{-1} de la benzophénone. Or, ces fréquences n'existent plus dans nos complexes. Les travaux de *Kohlrausch* sur les dérivés du benzène ont montré que cette fréquence ω_3 est sensible non seulement au substituant X de $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, mais aussi à la fraction Y de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COY}$. Il est donc probable que ces fréquences sont simplement modifiées par l'addition des halogénures d'aluminium, et l'on voit en effet apparaître pour les complexes des fréquences nouvelles entre 1200 et 1350 cm^{-1} , ce qui est en accord à la fois avec la perturbation de la liaison carbonyle et avec la sensibilité de cette vibration aux influences constitutives.

Vibrations du radical phényle.

Environ 16 fréquences dues au radical phényle sont présentes dans le domaine spectral étudié ici. A l'exception de ω_3 et du doublet $\omega_{7,8}$ vers 1600 cm^{-1} , elles ne subissent pas de modifications significatives de valeur (mais parfois d'intensité) ce qui est conforme à l'expérience chimique de la permanence du noyau benzénique dans la synthèse cétonique de *Friedel* et *Crafts*.

Dans l'ouvrage connu de *Randall* et al.³) on attribue en absorption infrarouge la présence d'un doublet vers 1600 cm^{-1} à la conjugaison du noyau benzénique à une double liaison, tandis qu'en l'ab-

¹) *H. Seewann-Albert*, loc. cit. (vibration δ_7 , notre δ_a correspondant à $\delta_{8,9}$); voir aussi *Kohlrausch*, Ramanspektren, p. 160.

²) Ramanspektren, p. 371; *E. Herz, L. Kahovec & K. W. F. Kohlrausch*, Sitzungsber. der Akad. der Wiss. in Wien [IIb] **152**, 68 (1943).

³) *H. M. Randall, N. Fuson, R. G. Fowler & J. R. Dangle*, Infrared Determination of organic structures, New York 1944, p. 16.

sence de conjugaison, une seule fréquence est observable. Le tableau 1 montre que le doublet est fortement modifié dans les complexes et la figure 1 permet la comparaison entre $\omega_{7,8}$ de la benzophénone et du complexe Blc. La diminution du caractère de double liaison semble de nouveau jouer son rôle.

Vibrations dues aux atomes d'halogène.

Les bandes d'absorption du chlorure ou du bromure d'aluminium se retrouvent en grande partie dans les complexes correspondants, provoquant l'apparition de fréquences au contour souvent élargi, comme il l'a été remarqué pour divers dérivés halogénés. La complication de cette région des spectrogrammes ne permet pas une interprétation meilleure.

Vibrations du carbonyle de l'acétylacétionate de Al et du malonate d'éthyle aluminé.

Le tableau 2 montre que ces composés ne possèdent plus les fréquences 1730 cm^{-1} de la forme cétonique et 1653 de la forme énolique du dérivé dicarboxylé correspondant. Ils présentent en revanche deux vibrations, interprétées par *Duval, Freymann & Lecomte*, la première, vers 1520 , comme $\nu(\text{C}=\text{C})$ perturbé et la seconde, vers 1600 , comme $\nu(\text{C}=\text{O})$ perturbé, toutes deux dans un cycle chélaté. On voit l'analogie avec nos complexes: l'abaissement serait de l'ordre de 120 cm^{-1} . Cette analogie est renforcée par des modifications de fréquences dans le domaine s'étendant de 1200 à 1350 cm^{-1} .

Liaisons C–O et O–Al d'alcoolates d'aluminium.

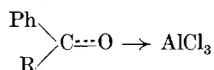
Pour la critique de la formule de structure des complexes proposée par *Kronberg*, rappelée dans l'introduction, nous avons étudié l'absorption infrarouge de l'isopropylate et du benzhydrolate de Al, ce dernier nous ayant paru se rapprocher le plus possible de la formule $\text{Ph}_2\text{CCl}-\text{O}-\text{AlCl}_2$ de cet auteur. Le tableau 2 donne une partie de nos mesures et, comme on pouvait s'y attendre, il n'apparaît pour ces alcoolates aucune fréquence dans le domaine des doubles liaisons. La structure de *Kronberg* ne peut donc être retenue et les complexes possèdent bien une liaison carbone-oxygène différente de celle des alcoolates.

La synthèse du benzhydrolate de Al a été décrite plus haut. Nous avons vérifié sa pureté par l'analyse de son contenu en aluminium. Son spectre, d'autre part, ne présente plus la fréquence 3290 cm^{-1} de la vibration de valence O–H du benzhydrol, ni les fréquences 1133 F et 1115 F de l'isopropylate d'aluminium, composés à partir desquels le benzhydrolate a été formé. Les fréquences benzéniques du benzhydrol se retrouvent bien dans son dérivé et la région où se place probablement $\nu(\text{C}-\text{O})$, de 1000 à 1300 , varie très peu.

Quant à la fréquence de la vibration oxygène-aluminium, elle n'est pas exactement connue; on la place généralement dans le domaine de 600 à 700 cm^{-1} ¹⁾. Le tableau 2 montre des fréquences nouvelles des quatre dérivés de l'aluminium pour des valeurs un peu supérieures. Il en est de même pour les complexes des cétones que nous avons étudiés, mais le grand nombre de fréquences d'absorption des halogénures d'aluminium eux-mêmes empêche toute attribution précise.

RÉSUMÉ.

Notre étude des complexes entre halogénures d'aluminium et acétophénone et benzophénone au moyen du spectre infrarouge montre que c'est essentiellement la liaison carbonyle qui est modifiée, dans le sens d'un affaiblissement du caractère de double liaison. Leur structure pourrait donc bien être formulée symboliquement²⁾ par un schéma tel que



Nous exprimons notre reconnaissance à M. le Professeur *E. Briner*, qui nous a aidé de ses conseils et qui a mis à notre disposition l'appareillage nécessaire aux recherches.

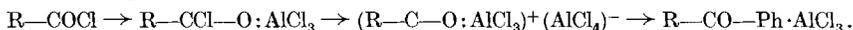
Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève.

148. Etude du spectre infrarouge de complexes formés par les halogénures d'aluminium. II. Complexes des chlorure et bromure de benzoyle et des anhydrides maléique et phtalique; variation du spectre au cours de la synthèse cétonique de *Friedel et Crafts*

par Ivar Cooke, Bernard P. Susz, et Charles Herschmann.

(27 IV 54)

On admet souvent que lors de la synthèse cétonique de *Friedel & Crafts* il se produit successivement les transformations suivantes³⁾:



Dans de récents travaux, on tend à supposer que l'ion carbonium n'est pas séparé de l'anion par une grande distance et qu'il n'existe que

¹⁾ La liaison Al—N des complexes de AlCl_3 et des amines donne, en effet *Raman*, une fréquence située vers 652—699 cm^{-1} d'après *J. Goubeau & H. Siebert*, *Z. anorg. Ch.* **261**, 63 (1950).

²⁾ Ce qui s'accorde avec les forts moments dipolaires de liaison calculés par *H. Ulich & W. Nespital* (*Z. El. Ch.* **37**, 559 (1931)) et les chaleurs de liaison mesurées par *M. Dilke, D. Eley & M. Sheppard* (*Trans. Faraday Soc.* **46**, 261 (1950)).

³⁾ *W. Dilthey*, *B.* **71**, 1350 (1938); *G. Hesse*, *Angew. Ch.* **62**, 273 (1950).