

**145. Etude de composés d'addition des acides de LEWIS. VIII.¹⁾
Spectres d'absorption infrarouge de composés d'addition du
bromure d'aluminium avec le nitrométhane et des nitrodérivés
aromatiques para-substitués**

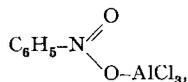
par **P. Gagnaux, D. Janjic et B. P. Susz**

(13 VI 58)

Dans une publication récente, nous avons montré¹⁾ que le moment de dipôle de divers composés d'addition de AlBr_3 avec des dérivés nitrés aromatiques est compatible avec l'hypothèse de la fixation de l'accepteur électronique au voisinage du groupe $-\text{NO}_2$. Or, l'on sait que l'addition d'un acide de LEWIS sur l'atome d'oxygène cétonique provoque un abaissement assez considérable de la fréquence de vibration de valence ω ($\text{C}=\text{O}$), aussi bien pour des cétones aliphatiques qu'aromatiques²⁾. Cet abaissement a été interprété comme l'indication d'une diminution du caractère de double liaison du groupe carbonyle lorsque la charge négative de l'atome d'oxygène tend à augmenter par déplacement électronique intramoléculaire.

Il est donc intéressant de comparer les spectres de vibration des complexes des dérivés nitrés avec ceux des cétones, bien que les propriétés fonctionnelles des groupes donneurs $-\text{CO}$ et $-\text{NO}_2$ soient quelque peu différentes. En effet, dans le cas des cétones, le donneur ne peut être que l'atome d'oxygène, tandis que pour les dérivés nitrés, on se trouve en présence de deux atomes d'oxygène considérés par la théorie de la résonance comme strictement équivalents. L'étude du moment de dipôle a prouvé que la fixation de AlBr_3 sur $-\text{NO}_2$ ne fait aucun doute, mais n'a pas permis de décider si l'accepteur est lié plus particulièrement à l'un des atomes d'oxygène ou fixé symétriquement sur le groupe nitro, par un type de liaison qui resterait encore à définir. C'est en vue de tenter d'éclaircir ce point que l'étude des spectres infrarouges de ces composés d'addition a été entreprise.

Le seul travail effectué à notre connaissance dans ce domaine est celui de GROSSMAN³⁾ sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ uni à AlCl_3 , TiCl_4 et SbCl_5 , qui conclut à la structure



mais à partir de valeurs expérimentales qui ne s'accordent pas, pour le nitrobenzène de départ, avec celles de la bibliographie.

¹⁾ VII^e communication: P. GAGNAUX, D. JANJIC & B. P. SUSZ, *Helv.* **41**, 1023 (1958).

²⁾ P. CHALANDON & B. P. SUSZ, *Helv.* **41**, 697 (1958); B. P. SUSZ & P. CHALANDON, *Helv.* **41**, 1332 (1958).

³⁾ R. F. GROSSMAN, *J. org. Chemistry* **22**, 581 (1957).

A part le nitrométhane, les dérivés aromatiques que nous avons choisis pour cette recherche sont le nitrobenzène et ses dérivés para-substitués par des groupes ou atomes possédant un caractère donneur ou accepteur certain, soit les composés:



que nous avons unis à AlBr_3 , et, pour certains, à AlCl_3 et TiCl_4 . On pouvait espérer que ce type de composés permettrait le mieux de mettre en évidence des variations de fréquences caractéristiques, par déplacement intramoléculaire des électrons, attirés ou repoussés par les divers substituants et par l'acide de LEWIS.

En effet, KROSS & FASSEL⁴⁾ et plus récemment FRANCK *et coll.*⁵⁾ ont montré que les fréquences d'absorption infrarouge caractéristiques du groupe nitro varient considérablement avec le caractère électrophile du para-substituant. Quant au nitrométhane, il est intéressant par la simplicité de son spectre infrarouge, et aussi à titre de comparaison, puisqu'il ne présente pas le phénomène de conjugaison du groupe -NO_2 avec un noyau benzénique.

A. Partie expérimentale

1. *Purification des composés utilisés.* – Bromure d'aluminium, nitrobenzène, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, $p\text{-C(CH}_3\text{)}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, CS_2 , selon¹⁾.

Nitrométhane: FLUKA *purum*, séché sur Sikkon, fractionné deux fois, $n_D^{20} = 1,3817$.

$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$: FLUKA *purum*, recristallisé 3 fois dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, F. 54° (corr.).

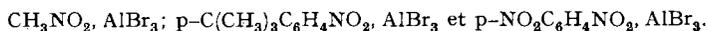
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$: préparé d'après Organic Synthesis II, p. 225, recristallisé 3 fois dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, F. 173° (corr.).

AlCl_3 : SIEGFRIED, resublimé sous pression réduite.

TiCl_4 : MERCK, en ampoules scellées.

2. *Composés d'addition étudiés.* Les composés étudiés étant tous sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique, la plupart des manipulations décrites ci-dessous, ainsi que la préparation des échantillons pour l'enregistrement des spectres, ont été effectuées dans une cage sèche (humidité relative inférieure à 5%).

Parmi les composés d'addition que nous avons étudiés, il en est qui ne semblent pas encore avoir été décrits. Ce sont



3. *Complexes II.* Avant de donner la préparation des composés d'addition, nous devons indiquer que pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ et pour $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ nous avons trouvé que la cristallisation peut livrer deux formes différentes: complexes I, déjà décrits par MENSCHUTKIN⁶⁾ et complexes II, forme nouvelle.

Par recristallisation dans le sulfure de carbone des composés d'addition $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$, nous avons en effet toujours observé une partie insoluble (moins de 0,5%), qui, analysée, s'est révélée être aussi un complexe (complexe II), de composition identique au produit de départ (complexe I), mais de F. et de spectre IR. différents. L'existence de ces deux formes distinctes et bien définies a été confirmée par les diagrammes de poudre DEBYE-SCHERRER que nous avons obtenus pour les deux composés d'addition de $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ I et II. Ces diffractogrammes étaient entièrement différents l'un de l'autre et de celui du p -nitrotoluène. De plus nous avons pu indiquer toutes les réflexions selon la méthode de LIPSON pour le système orthorhombique. Les indices ainsi déterminés fournissent les dimensions des mailles élémentaires:

⁴⁾ R. KROSS & V. FASSEL, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4226 (1956).

⁵⁾ B. FRANCK, H. HÖRMANN & S. SCHEIBE, Chem. Ber. **90**, 330 (1957).

⁶⁾ B. MENSCHUTKIN, Ж **41**, 1053 (1909).

	a	b	c
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ I	11,4 Å	13,4 Å	16,1 Å
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ II	10,9 Å	13,4 Å	16,1 Å

Pour le complexe I, le nombre de molécules par maille, déterminé à partir d'une mesure de la densité, a été trouvé égal à 8. Nous pensons qu'il en est de même pour le complexe II, vu la grande similitude des dimensions de la maille élémentaire.

Ces complexes II sont pulvérulents et de couleur variant du gris au brun.

4. *Préparations des complexes I.* — $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ et $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ ont été préparés par la méthode générale indiquée au paragraphe suivant. Tous nos essais en vue d'obtenir le composé d'addition $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, (\text{AlBr}_3)_2$ ont échoué. En présence de CS_2 ou de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$, insoluble même à chaud, précipite seul, malgré la présence d'un excès de bromure d'aluminium. Par fusion de quantités équimoléculaires de *p*-dinitrobenzène et de $(\text{AlBr}_3)_2$, il se produit une réaction explosive avec carbonisation complète du dérivé nitré.

Dérivés nitrés aromatiques et AlBr₃. Dans un appareil en verrerie rodée, desséché auparavant par P_2O_5 , on ajoute lentement et en agitant, au moyen d'un dispositif à genouillère, la quantité équimoléculaire de AlBr_3 monomère, à une solution du nitrodérivé dans le sulfure de carbone; on concentre ensuite sous pression réduite jusqu'à cristallisation, puis on filtre, toujours sous dépression. Ces composés sont généralement bien cristallisés, de couleur jaune pâle à jaune orangé, à l'exception de $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$, qui est brun.

Nitrobenzène et AlCl₃ ou TiCl₄. Une quantité équimoléculaire de AlCl_3 monomère (ou de TiCl_4) est ajoutée lentement au nitrobenzène, avec agitation comme indiqué ci-dessus. L'addition terminée, on chauffe jusqu'à liquéfaction totale du mélange. Après refroidissement, le complexe solide est recristallisé d'une solution dans CS_2 bouillant.

Nitrométhane et AlBr₃. A une solution de AlBr_3 dans CS_2 est ajoutée, à l'abri de l'humidité, une quantité équimoléculaire de CH_3NO_2 , puis on agite fortement, le nitrométhane n'étant pas miscible au sulfure de carbone. Il se forme un gel blanc déjà obtenu par MEZHENNII⁷⁾. Nous avons observé que ce gel, filtré immédiatement, n'est pas stable, même à température ordinaire. Mais en abandonnant le mélange réactionnel 3 jours à l'abri de l'humidité et de la lumière, des cristaux blancs se déposent qui, filtrés, se conservent indéfiniment à l'abri de l'humidité, donnant à l'analyse les valeurs correctes signalées ci-dessous.

5. *Analyses et F.* Le brome et le chlore ont seuls été dosés, par la méthode potentiométrique, la composition 1:1 de ce type de complexes ayant été suffisamment établie par des travaux antérieurs. Les F. ont été déterminés avec un appareil étalonné. Certains de ces complexes se décomposent à partir d'une certaine température, ce qui est indiqué dans le tableau suivant par (déc).

Complexe	Hal. calculé	Hal. trouvé	F. (°C)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ I	Br 61,5%	61,5%	86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ II	Br 61,5%	61,2%	165 (déc)
$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	Br 53,6%	53,8%	129
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ I	Br 59,4%	59,5%	88
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ II	Br 59,4%	58,5%	165 (déc)
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	Br 56,5%	56,1%	116
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	Br 55,1%	55,6%	125 (déc)
$\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	Br 73,1%	72,9%	85 (déc)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlCl}_3$	Cl 41,5%	41,7%	91
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{TiCl}_4$	Cl 45,3%	45,2%	81

⁷⁾ YA. P. MEZHENNII, Mem. Inst. Chem. Ukrain. Acad. Sci. **3**, 85 (1937); Chem. Abstr. **21**, 4564 (1937).

6. *Appareillage optique.* Les spectrophotomètres PERKIN-ELMER mod. 21 (optique de NaCl) et mod. 12 C (optique de KBr) ont été utilisés. Les composés d'addition solides, placés pour l'enregistrement des spectrogrammes entre fenêtres de NaCl ou KBr, entourées d'une bande adhésive, étaient dispersés dans le nujol ou simplement pulvérisés finement. Les solutions ont été étudiées en cellule scellée, avec compensation du dissolvant.

Mais nous avons observé que certains des composés d'addition étudiés réagissent, à température ordinaire, solides ou dissous, avec les halogénures alcalins. En effet, triturés dans un mortier avec NaCl, les complexes solides se liquéfient avec décomposition rapide; cette réaction a été constatée avec CH_3NO_2 , AlBr_3 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, AlCl_3 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, AlBr_3 I et $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, AlBr_3 I. Nous avons donc dû utiliser pour l'étude de ces corps des fenêtres de CaF_2 et de AgCl .

B. Etude des spectres d'absorption infrarouge

Dans notre étude des spectres des dérivés nitrés et de leurs complexes, nous nous sommes limités principalement à l'interprétation des fréquences caractéristiques du groupe NO_2 et aussi des autres fréquences modifiées par l'addition de l'acide de LEWIS, dans la région spectrale s'étendant de 1600 cm^{-1} à 430 cm^{-1} .

1. a) *Nitrométhane* (liquide, ép. $25\ \mu$ ou solution benzénique). Le groupe $\text{C}-\text{NO}_2$ aliphatique présente dans l'infrarouge trois vibrations de valence: $\omega_a(\text{NO}_2)$ antisymétrique, $\omega_s(\text{NO}_2)$ symétrique et $\omega(\text{C}-\text{N})$. Toutes les fréquences fondamentales du nitrométhane à l'état gazeux ont été interprétées par WELLS & WILSON⁸⁾, à l'exception du doublet situé à 1384 et 1413 cm^{-1} , qui fut élucidé par WILSON⁹⁾ par comparaison avec le spectre du tridéutéro-nitrométhane. Les valeurs que nous avons obtenues coïncident bien avec celles de SMITH *et coll.*¹⁰⁾ (infrarouge) et de WITTEK¹¹⁾ (effet RAMAN). Signalons l'absence dans nos spectres de la fréquence 1205 cm^{-1} attribuée par WELLS & WILSON à $\delta(\text{CH}_3)$, rocking perpendiculaire au plan de NO_2 .

b) *Composé d'addition du nitrométhane et du bromure d'aluminium.* Voici les principaux déplacements de fréquence vis-à-vis de CH_3NO_2 . La fréquence $\omega_a(\text{NO}_2)$ a pratiquement disparu. Il n'en reste qu'un épaulement à peine marqué, dû probablement à une légère décomposition du complexe. Par contre il apparaît une fréquence intense à 1610 cm^{-1} que nous attribuons à $\omega_a(\text{NO}_2)$ perturbée. Nous n'avons pas observé les épaulements de faible intensité 1515 et 1479 cm^{-1} du spectre du nitrométhane dans celui du complexe, ce qui ne signifie pas qu'ils soient réellement absents, car la masse relativement faible du nitrométhane dans le complexe peut être responsable de l'affaiblissement des bandes peu intenses. A noter que ces deux fréquences, observées par WELLS & WILSON pour CH_3NO_2 gazeux, n'avaient pas été retrouvées par SMITH *et coll.*

Les deux fréquences 1430 f et 1403 F du nitrométhane disparaissent, alors que la fréquence intense $\omega_s(\text{NO}_2)$ est remplacée par une bande d'absorption faible dans le complexe. Par contre, on note deux bandes nouvelles: 1350 f et 1310 F . Nous attribuons cette dernière à la vibration $\omega_s(\text{NO}_2)$ et les fréquences

⁸⁾ A. J. WELLS & E. WILSON JR., *J. chem. Physics* **9**, 314 (1941).

⁹⁾ TH. P. WILSON, *J. chem. Physics* **11**, 316 (1943).

¹⁰⁾ DON. C. SMITH, CHI-YUAN PAN & J. R. NIELSEN, *J. chem. Physics* **18**, 706 (1950).

¹¹⁾ H. WITTEK, *Z. physikal. Chem. B* **51**, 187 (1942).

1378 et 1350 cm^{-1} aux déformations asymétrique et symétrique du groupe CH_3 , parallèle et perpendiculaire au plan du groupe NO_2 . Les autres fréquences fondamentales du nitrométhane ne sont que peu déplacées dans le complexe. Signalons seulement l'abaissement de 20 cm^{-1} de la fréquence C—N et la légère élévation de la fréquence de déformation symétrique du groupe NO_2 . Enfin apparaissent deux bandes d'absorption nouvelles à 546 cm^{-1} et à 464 cm^{-1} , cette dernière très large (Tableau I).

Tableau I. Fréquences du nitrométhane et de son composé d'addition avec AlBr_3

CH_3NO_2 liquide			Interprétation	$\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ solide
WITTEK ¹¹⁾ (RAMAN)	SMITH <i>et coll.</i> ¹⁰⁾ (Infrarouge)	Présent travail		
1562(5)	1570 FF	1563 FF 1515 sh 1479 sh	$\omega_a(\text{NO}_2)$ $(\text{CH}_3)_a$ bending	1610 FF 1565 sh
1433(00)	1429 F	1430 f	$(\text{CH}_3)_a$ bending	1378 f
1402(8)	1404 F	1403 F	$(\text{CH}_3)_s$ bending	1350 f
1375(7)	1379 F	1377 F	$\omega_s(\text{NO}_2)$	1310 F
1312(1/2)	1312 ff	1307 sh		1283 sh
1210(00)	1209 f	1206 sh	2×609	1200 sh
1104(3b)	1100 F 960 f	1097 mF	(CH_3) rocking	1095 mF
917(12b)	917 m	910 m	$\omega(\text{C—N})$	890 mF
656(10b)	656 F	655 FF	$(\text{NO}_2)_s$ bending	666 FF
609(3b)	608 m	609 m	(NO_2) rocking	598 m
			$\omega(\text{O} \rightarrow \text{Al})$	546 FF
482(8b)	482 m	481 mf	(NO_2) rocking	476 sh 464 FF large

2. a) *Nitrobenzène et dérivés nitroaromatiques para-substitués.* Le nitrobenzène et ses dérivés para-substitués ont été étudiés systématiquement par WITTEK¹²⁾ en effet RAMAN, tandis que plus récemment BROWN¹³⁾, KROSS & FASSEL⁴⁾ et FRANK *et coll.*⁵⁾ ont mis en évidence l'influence de substituants placés en para, sur la position des vibrations $\omega_a(\text{NO}_2)$ et $\omega_s(\text{NO}_2)$. Ils ont montré que ces deux fréquences s'élèvent avec le caractère électrophile du substituant, cet effet étant le plus marqué pour $\omega_a(\text{NO}_2)$. Quant à la fréquence $\omega(\text{C—N})$, RANDLE & WHIFFEN¹⁴⁾ la situent autour de 850 cm^{-1} , alors que KROSS & FASSEL la placeraient vers 1300 cm^{-1} , vu son caractère partiel de double liaison, tel qu'il apparaît dans les formes de résonance des dérivés nitrés aromatiques. La vibration de déformation du groupe $-\text{NO}_2$ n'a pas encore été

¹²⁾ H. WITTEK, Z. physikal. Chem. B 52, 315 (1943).

¹³⁾ J. F. BROWN JR., J. Amer. chem. Soc. 77, 6341 (1955).

¹⁴⁾ R. R. RANDLE & D. H. WHIFFEN, J. chem. Soc. 1952, 4153.

attribuée avec certitude pour le nitrobenzène. WITTEK la situerait à 535 cm^{-1} , fréquence que nous n'avons pas retrouvée dans nos spectres. A part cela, nos valeurs sont en accord avec celles, fragmentaires, de la bibliographie. Cependant le spectre de $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ne semble pas avoir été décrit (Tableaux II et III).

Tableau II. Principales fréquences des spectres infrarouges des composés d'addition du nitrobenzène avec AlCl_3 , AlBr_3 et TiCl_4

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Interprétation	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, AlCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, AlBr_3 I	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, AlBr_3 II	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, TiCl_4
1530 FF	$\omega_a(\text{NO}_2)$	1535 FF	1523 F	1527 FF	1526 F
1350 FF	$\omega_s(\text{NO}_2)$	1352 f	1352 mf	1351 mf	1354 ff
(1247 ff)	$\omega_s(\text{NO}_2)$ perturbé	1250 FF	1253 FF	1260 FF	1305 FF
1172 mf	$\delta_3(\text{C}-\text{H})$	1175 F	1179 F	1179 F	1180 mf
845 FF	$\omega(\text{C}-\text{N})?$	855 sh 838 F	838 F	840 f 794 F	850 ff 837 ff
	$\omega(\text{O} \rightarrow \text{Me})$	657 F	655 F	650 F	665 F
612 ff		615 FF 540 FF large	610 FF	611 F 492 mF 475 m	613 sh 559 F 496 m 469 F large
		465 mF 440 f	464 FF large	462 m	

b) *Composés d'addition du nitrobenzène avec AlCl_3 , AlBr_3 et TiCl_4 .* La fréquence antisymétrique $\omega_a(\text{NO}_2)$ est pratiquement *inchangée* dans ces complexes par rapport au nitrobenzène, tandis que $\omega_s(\text{NO}_2)$ *symétrique* est profondément *perturbée*. En effet, à la place de la fréquence la plus intense, on ne retrouve qu'une faible bande d'absorption, alors qu'apparaît vers 1260 cm^{-1} pour les complexes de AlCl_3 et AlBr_3 I et II et 1305 cm^{-1} pour celui du TiCl_4 , une fréquence nouvelle qui est toujours *la plus intense* du spectre. Nous attribuons de nouveau cette fréquence nouvelle à $\omega_s(\text{NO}_2)$ perturbée. Autre modification remarquable: l'intensité renforcée (sauf dans le cas de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{TiCl}_4$) de la fréquence 1175 cm^{-1} , attribuée par WITTEK à la déformation $\delta_3(\text{C}-\text{H})$ benzénique. Quant à $\omega(\text{C}-\text{N})$, elle est déplacée de quelques cm^{-1} seulement, et d'intensité toujours amoindrie. Une autre fréquence nouvelle et intense apparaît à environ 655 cm^{-1} , et sa constance, aussi bien en position qu'en intensité pour les quatre complexes, est remarquable. Ceux-ci se différencient par contre dans la région comprise entre 600 et 430 cm^{-1} , où ils présentent tous une bande d'absorption nouvelle, très large et très intense, de position variable, sauf pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ II, chez lequel la bande large à 464 cm^{-1} semble être dédoublée en deux fréquences d'intensité moyenne.

Tableau III. Principales fréquences des spectres infrarouges des composés d'addition de dérivés nitroaromatiques parasubstitués, avec le bromure d'aluminium

p-bnBt	p-bnBt, AlBr ₃	p-nT	p-nT, AlBr ₃ I	p-nT, AlBr ₃ II	p-ClnB	p-ClnB, AlBr ₃	p-dnB	p-dnB, AlBr ₃	Interprétation
1512 FF	1517 F	1505 FF	1505 F	1500 F	1520 FF	1528 F	1563 F	1573 F	$\omega_a(\text{NO}_2)$
1342 FF	1350 f	1345 FF	1348 sh	1340 mf	1346 FF	1348 sh	1343 FF	1332 m	$\omega_s(\text{NO}_2)$
	1251 FF		1242 FF	1263 FF		1261 FF		1263 FF	$\omega_s(\text{NO}_2)$ perturbé
1191 mf	1191 F	1180 mf	1170 F	1179 F	1175 mf	1175 m	1156 sh	1156 sh	$\delta_3(\text{C}-\text{H})$
850 FF	850 mF	838 F 835 mF	847 ff 832 m	848 ff 830 mf 800 FF	855 sh 845 FF	848 mF 829 sh	870 mF 838 F	870 sh 860 mf	$\omega(\text{C}-\text{N})$
	618 FF		652 FF	663 FF		613 F		604 FF	$\omega(\text{O} \rightarrow \text{Al})$
539 m	537 mF 481 FF	521 mF 472 F	473 m	499 F 475 mf 468 f	471 m	451 F large 428 F large	450 f 430 m	457 F large 431 ff	

p-bnBt: p-C(CH₃)₃C₆H₄NO₂; p-nT: p-CH₃C₆H₄NO₂; p-ClnB: p-ClC₆H₄NO₂; p-dnB: p-NO₂C₆H₄NO₂

c) *Composés d'addition des dérivés nitroaromatiques para-substitués avec le bromure d'aluminium.* Nous retrouvons ici pratiquement les mêmes déplacements que pour les spectres des complexes du nitrobenzène. Peu ou pas de modification de ω_a (NO_2), disparition quasi complète de la fréquence ω_s (NO_2), et apparition d'une nouvelle bande d'absorption à environ 1260 cm^{-1} . On note aussi un renforcement presque général de la fréquence 1175 cm^{-1} , exception faite pour $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$. On retrouve également la fréquence nouvelle qui était présente à 657 cm^{-1} pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ I, mais, semble-t-il, sa position varie assez régulièrement avec le pouvoir donneur du para-substituant, à l'exception cependant de $\text{p-C(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$. Enfin, entre 430 et 550 cm^{-1} se situent des fréquences nouvelles, larges et assez intenses, tout comme pour les complexes du nitrobenzène, et le complexe II de $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ fait de nouveau exception.

Le tableau IV résume, pour tous les composés d'addition étudiés, l'abaissement $-\Delta\omega_s$ de la fréquence symétrique de $-\text{NO}_2$ par rapport à celle du nitro-dérivé correspondant et indique la fréquence que nous attribuons à la liaison $\text{O} \rightarrow \text{Al}$. On remarquera que les valeurs $\Delta\omega_s$ semblent également en rapport avec le pouvoir donneur du para-substituant et que le nitrométhane donne les valeurs les plus faibles, ce que nous mettons en parallèle avec l'absence de conjugaison et la mobilité moindre du système électronique.

Tableau IV

Composés d'addition	$-\Delta\omega_s$	$\omega(\text{O} \rightarrow \text{Al})$
$\text{p-C(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	91 cm^{-1}	618 cm^{-1}
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ I	103	652
$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ II	82	663
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ I	97	655
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ II	90	650
$\text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	85	613
$\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	80	604
$\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	67	546

C. Interprétation des résultats

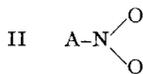
Liaisons benzéniques. Les fréquences du noyau benzénique sont peu perturbées dans les spectres des complexes par rapport à celles des dérivés nitrés correspondants, ce qui n'aurait pas été le cas si le bromure d'aluminium avait été fixé sur le noyau. D'autre part, le renforcement de l'intensité de la fréquence de déformation $\delta_3 = 1175 \text{ cm}^{-1}$, qui est observé dans tous les composés d'addition, montre que dans le plan même du noyau benzénique, la fixation de l'accepteur a modifié les variations de charge électrique au cours de la vibration.

Liaisons du groupe $-\text{NO}_2$. Comme on l'a déjà relevé lors de la description des spectres des complexes aromatiques, des deux fréquences de vibration de valence de $-\text{NO}_2$, seule la vibration symétrique ω_s est abaissée de 80 cm^{-1} environ, la fréquence asymétrique ω_a demeurant pratiquement inchangée.

Cependant, pour le nitrométhane, cette dernière fréquence est, elle aussi, modifiée, accusant une élévation du nombre d'ondes d'environ 50 cm^{-1} . Ces variations de fréquence suffisent à confirmer que c'est bien le groupe NO_2 qui se trouve voisin de AlBr_3 des complexes, comme l'avait déjà fait admettre l'étude du moment de dipôle en solution dans CS_2 . Mais elles montrent aussi que l'interprétation des spectres de ces composés d'addition n'est pas aussi évidente que pour le cas des complexes cétones aromatiques - acides de LEWIS, qui ont fait l'objet de recherches récentes²⁾¹⁵⁾ et pour lesquels l'addition de AlBr_3 produit un abaissement de la vibration de valence $\omega (\text{C}=\text{O})$ de 130 cm^{-1} environ. On aurait pu s'attendre à des déplacements de même sens et du même ordre de grandeur.

La valeur numérique des moments de dipôle permet deux hypothèses pour expliquer les déplacements observés dans les spectres: AlBr_3 fixé symétriquement sur l'ensemble des deux atomes d'oxygène de $-\text{NO}_2$ ou asymétriquement à l'un seulement de ces atomes par une covalence de coordination.

Si l'acide de LEWIS était placé symétriquement, un calcul de ω_a sur un modèle très simplifié de 4 masses et de symétrie C_{2v} (schéma I) prouve que la fixation d'un groupe AlBr_3 sur l'ensemble des deux atomes d'oxygène tendrait à en relever la valeur, comme cela a été observé pour $\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$. Mais dans le cas des composés d'addition cétones - acide de LEWIS, cet effet mécanique se trouve surcompensé par la diminution simultanée de la constante de force f_{CO} : on devrait donc s'attendre aussi pour les dérivés nitrés à un abaissement des deux vibrations ω_s et ω_a . D'autre part, un calcul effectué sur le modèle simplifié du nitrométhane (schéma II) (avec symétrie C_{2v} , $\alpha = 120^\circ$)



montre qu'une augmentation de 10° de l'angle α que forment les deux liaisons N—O produit les mêmes variations de fréquence que celles que nous avons observées dans le spectre de $\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ vis-à-vis de celui du nitrodérivé primitif. Il serait cependant bien difficile d'admettre, ici encore, que la fixation de l'acide de LEWIS ne provoquât qu'une variation d'angle sans diminution simultanée de la constante de force f_{NO} , donc d'un abaissement général des deux valeurs ω_s et ω_a des complexes. La structure symétrique est donc peu vraisemblable.

Si l'on examine l'hypothèse de l'atome d'aluminium lié par une liaison dative à l'un des atomes d'oxygène, on peut tout d'abord chercher à comparer les spectres avec ceux d'autres types de composés où le groupe $[\text{NO}_2]$ a subi une modification de même nature. Nous relevons le cas voisin de l'o-nitro-phénol, où l'on croit qu'une liaison hydrogène intramoléculaire attaque asymétriquement $-\text{NO}_2$, comme le montre la position de la bande d'absorption hydroxyle de ce dérivé, que nous avons observée à 3280 cm^{-1} . La comparaison des spectres de vibration des nitro-phénols ortho et para ne montre que des différences très faibles des vibrations de valence de $-\text{NO}_2$ (la présence de la

¹⁵⁾ B. P. Susz & COOKE, Helv. **37**, 1273 (1954).

liaison hydrogène provoque un abaissement $\Delta\omega_s = -15 \text{ cm}^{-1}$, mais une élévation $\Delta\omega_a = 30 \text{ cm}^{-1}$. Il n'y a pas contradiction avec notre présente hypothèse, mais les déplacements présentés par nos composés d'addition sont beaucoup plus marqués, ce qui est en faveur de la formation d'une véritable liaison dative.

Une certaine ressemblance avec les complexes des cétones pourrait résulter du caractère électrophile commun aux groupes NO_2 et $\text{C}=\text{O}$ et faire prévoir que l'ordre de la liaison NO à laquelle serait attaché l'atome d'aluminium devrait avoir diminué, ainsi que la constante de force de cette liaison. Par compensation, la seconde liaison NO doit tendre à ressembler davantage à une liaison double, comme dans le cas du passage d'un ion carboxylique à un ester. On s'expliquerait ainsi fort bien, sans autre hypothèse, le résultat obtenu pour $\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$: deux fréquences ω (NO) correspondant à deux liaisons NO de nature différente. Mais le cas des complexes aromatiques est plus délicat: il faudrait encore supposer que la mobilité des électrons π du noyau benzénique apportât une compensation, pour la liaison NO libre, aux effets combinés de l'augmentation de l'ordre et de la diminution de la résonance NO_2 . Il faut aussi remarquer que dans la région des fréquences faibles, nous trouvons régulièrement une bande d'absorption assez intense, variant pour les différents composés d'addition de 540 à 655 cm^{-1} , que nous pouvons attribuer à la fréquence de vibration $\text{O} \rightarrow \text{Al}$.

Il existe cependant d'autres cas où l'une seulement des fréquences ω_a ou ω_s est déplacée par une modification de la molécule d'un nitrodérivé. KROSS & FASSEL¹⁶) ont montré que la substitution en para d'un groupe nucléophile modifie surtout la fréquence asymétrique du groupe $-\text{NO}_2$ (solides ou solution). D'autre part VAN VEEN *et coll.*¹⁶) étudiant l'effet de la substitution en ortho, indiquent que l'effet stérique du substituant affecte presque uniquement la fréquence ω_s . Tous ces faits paraissent peu conciliables avec la symétrie attribuée à la molécule des nitrodérivés par la théorie de la résonance, car il semble que les effets observés présupposent une différence entre les deux liaisons du groupe $-\text{NO}_2$. En tout cas, la valeur 1260 cm^{-1} de ω_s dans les complexes de nitrodérivés étudiés ici est déjà plus basse que celle qui est attribuée par CALIFANO *et coll.*¹⁷) à la liaison dative $\equiv \text{N} \rightarrow \text{O}$ des nitriloxydes. Il ne semble pas que la structure cristalline soit responsable des déplacements observés, car le composé $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$ présente en solution benzénique les mêmes fréquences que le solide dispersé dans le nujol. Malgré la réactivité signalée plus haut des solutions des autres composés d'addition vis-à-vis des halogénures alcalins, nous avons pu faire à leur sujet la même observation.

En conclusion, l'hypothèse de la fixation de l'acide de LEWIS sur *l'un seulement* des atomes d'oxygène de $-\text{NO}_2$, sans être pleinement satisfaisante, semble actuellement celle qui s'accorde le mieux avec l'étude des spectres de vibration et des moments de dipôle.

¹⁶) A. VAN VEEN, P. E. VERKADE & B. M. WEPSTER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **76**, 801 (1957).

¹⁷) S. CALIFANO, R. MOCCIA, R. SCARFATI & G. SPERONI, J. chem. Physics **26**, 1777 (1957).

L'un de nous (P. G.) a bénéficié au cours de ce travail d'une subvention du *Fonds Marc Birkgigt*, géré par la *Société Académique de Genève*, à laquelle nous exprimons toute notre reconnaissance de l'aide qu'elle nous a apportée.

Nous tenons à remercier également MM. H. WAKKER et B. SIEGRIST (ANALIX S.A., Genève), qui nous ont obligeamment établi les diagrammes DEBYE-SCHERRER.

RÉSUMÉ

Les composés d'addition 1 : 1 du bromure d'aluminium avec le nitrométhane, le nitrobenzène et divers nitrobenzènes para-substitués ont été préparés, ainsi que ceux du nitrobenzène avec AlCl_3 et TiCl_4 . Certains de ces composés présentent deux formes cristallines, se distinguant par leur couleur, leur spectre infrarouge et leur diagramme de rayons X.

Les spectres infrarouges de ces composés d'addition ont été étudiés. Ils prouvent que plusieurs d'entre eux, solubles dans C_6H_6 , ont la même structure à l'état solide et dissous. La forte réactivité de quelques-uns de ces complexes avec NaCl , à la température ordinaire, exige quelques précautions lors de l'établissement des spectrogrammes.

Des fréquences de vibration se rapportant directement au groupe $-\text{NO}_2$, seule ω_s symétrique est fortement modifiée, subissant un abaissement d'environ 90 cm^{-1} . Une fréquence nouvelle (650 cm^{-1} environ) est attribuée à la liaison $\text{O}\rightarrow\text{Al}$. Les auteurs estiment que l'hypothèse la plus vraisemblable, supportée également par l'étude du moment de dipôle, est la fixation de l'atome métallique de l'acide de LEWIS sur l'un seulement des atomes d'oxygène du groupe $-\text{NO}_2$.

Laboratoire de chimie physique, Université de Genève

146. Etude de composés d'addition des acides de LEWIS. IX.¹⁾ — Spectres d'absorption infrarouge des composés formés par la benzophénone et l'acétophénone avec BF_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 et AlCl_3 et nature de la liaison oxygène-métal

par Bernard P. Susz et Pierre Chalandon

(13 VI 58)

NENCKI²⁾, puis BOESEKEN³⁾ ont admis que lors de la synthèse cétonique de FRIEDEL & CRAFTS il se forme des complexes monomères (1:1) non-ionisés des cétones aromatiques, selon :



¹⁾ VIII^e communication: P. GAGNAUX, D. JANJIC & B. SUSZ, *Helv.* **41**, 1322 (1958). — Communications préliminaires partielles: B. SUSZ, Internationale Tagung der Europäischen Molekülspektroskopiker, Freiburg i. Br., le 11. 7. 1957, et P. CHALANDON & B. SUSZ, *Arch. Sci.* **9**, 461 (1956).

²⁾ M. NENCKI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2415 (1899).

³⁾ M. J. BOESEKEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **22**, 315 (1903).