

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 :

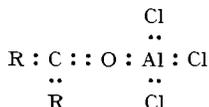


¹⁾ VIII^e communication: P. GAGNAUX, D. JANJIC & B. SUSZ, *Helv.* **41**, 1322 (1958). — Communications préliminaires partielles: B. SUSZ, Internationale Tagung der Europäischen Molekülspektroskopiker, Freiburg i. Br., le 11. 7. 1957, et P. CHALANDON & B. SUSZ, *Arch. Sci.* **9**, 461 (1956).

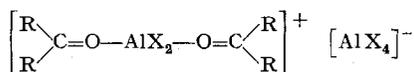
²⁾ M. NENCKI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **32**, 2415 (1899).

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

Par l'analyse thermique, MENSCHUTKIN⁴⁾ a prouvé le premier l'existence de tels composés, auxquels on attribue d'ordinaire une structure octétiiale⁵⁾ telle que



Par contre, LEBEDEV⁶⁾ a récemment suggéré la formation d'un dimère ionisé de formule:



La nature de la liaison oxygène-métal est donc encore contestée et l'on peut espérer que l'étude du spectre de vibration apporte quelque éclaircissement à ce sujet.

Or, des spectres de vibration de tels complexes n'ont été déterminés jusqu'à présent que par COOKE & SUSZ⁷⁾ (cétones aromatiques avec AlCl_3 et AlBr_3), VUAGNAT & SUSZ⁸⁾ (acétophénone et HgCl_2), LACHAVANNE & SUSZ⁹⁾ (cétones aromatiques et TiCl_4) et CHALANDON & SUSZ¹⁰⁾ (cétones aliphatiques et BF_3), dans notre laboratoire, et par TERENCEIN *et coll.*¹¹⁾ (acétone avec SnCl_4 et AlBr_3). L'objet de la présente recherche est l'étude d'autres composés d'addition cétones-acides de LEWIS, pour tenter de généraliser les modifications remarquables produites dans les spectres par la fixation de l'accepteur électronique, pour chercher également s'il existe une corrélation de ces modifications avec le pouvoir catalytique au cours de la synthèse de FRIEDEL & CRAFTS ou avec d'autres propriétés des acides de LEWIS.

Partie expérimentale

A. Préparation des composés. — 1. *Acétophénone-BF₃*. Obtenue par LOMBARD¹²⁾, puis citée par ELDERFIELD *et coll.*¹³⁾ ce composé d'addition ne semble pas avoir été isolé jusqu'à présent à l'état pur.

L'appareillage et la préparation sont identiques à ceux qui ont été décrits pour la synthèse de l'acétone-BF₃¹⁰⁾. L'acétophénone utilisée est un produit FLUKA *puriss.*, séché sur MgSO_4 anhydre, puis fractionné par distillation, Eb 201°. Le fluor n'a pas été dosé directement, mais par l'augmentation de poids due à l'absorption de BF_3 lors de la préparation du complexe.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{OBF}_3$ poids de la cétone: 5,0 g; poids du composé d'addition formé: 7,7 g; moles BF_3 absorbées par mole de cétone: 0,96.

⁴⁾ B. N. MENSCHUTKIN, *Ж* **42**, 1298 (1910); Chem. Abstr. **5**, 1434 (1911).

⁵⁾ C. A. THOMAS, *Anhydrous AlCl₃ in Organic Chemistry*, p. 511 (1941).

⁶⁾ N. N. LEBEDEV, *Z. obšč. Chim.* **21**, 1788 (1951); Chem. Abstr. **46**, 6586 (1952).

⁷⁾ B. P. SUSZ & I. COOKE, *Helv.* **37**, 1273 (1954).

⁸⁾ A.-M. VUAGNAT & B. SUSZ, *Arch. Sci.* **9**, 325 (1956).

⁹⁾ B. P. SUSZ & A. LACHAVANNE, *Helv.* **41**, 634 (1958).

¹⁰⁾ P. CHALANDON & B. SUSZ, *Helv.* **41**, 697 (1958).

¹¹⁾ A. TERENCEIN, W. FILIMONOW & D. BYSTROW, *Z. Elektrochem.* **62**, 181 (1958).

¹²⁾ R. LOMBARD & J. P. STEPHAN, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* **237**, 333 (1953).

¹³⁾ R. C. ELDERFIELD & TE PIAO KING, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5437 (1954).

Le composé d'addition, qui paraît bien du type 1:1, est cristallin, blanc, et jaunit légèrement au cours du temps, ce qui est probablement dû à la formation de fluoborate de triphénylpyrylium. Se conservant à l'abri de l'humidité et à température inférieure à 0°, très hygroscopique, fumant à l'air humide, il se décompose rapidement en tube scellé à partir de 84°. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et dans l'éther de pétrole, soluble sans décomposition dans C₆H₆ (vérification par l'absorption infrarouge).

2. *Benzophénone-BF₃*. Isolé ici vraisemblablement pour la première fois, ce composé d'addition est préparé comme le précédent, à partir de benzophénone puriss. repurifiée (F. 48°).

C₁₃H₁₀OBF₃ poids de la cétone: 5,0 g; poids du composé d'addition formé: 6,7 g; moles BF₃ absorbées par mole de cétone: 0,92.

Cristallin, blanc, le composé d'addition est hygroscopique, se décomposant à l'air humide en régénérant la benzophénone, comme nous l'avons vérifié au moyen du spectre infrarouge. Il se conserve cependant relativement bien à l'abri de l'humidité et à température inférieure à 0° et ne se décompose en tube scellé qu'à partir de 93°. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et dans l'éther de pétrole, soluble dans C₆H₆ sans décomposition (vérification par l'absorption infrarouge).

3. *Acétophénone-ZnCl₂*. Aucune mention de ce composé ne nous a paru exister dans la littérature.

L'acétophénone étant soluble dans CCl₄, nous avons choisi ce dissolvant comme milieu réactionnel. Un mélange de 0,0416 mole (5 g) acétophénone, de 0,0406 mole (5,53 g) ZnCl₂ et 50 ml CCl₄ est introduit dans un ballon à trois cols, muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à reflux, préalablement séché par rayonnement infrarouge. Ce mélange est maintenu à 40° pendant 8 heures. Après refroidissement, le précipité blanc cristallin est filtré «à l'abri de l'humidité»¹⁰, lavé deux fois par 50 ml de CCl₄, puis séché sous pression réduite.

C₈H₈OCl₂Zn Calculé Cl 27,65% Trouvé Cl 27,60% (potentiométrie)

Le composé d'addition est hygroscopique, mais se conserve bien à l'abri de l'humidité et à température ordinaire. En tube scellé, il se décompose à 135°. Insoluble dans CCl₄, CS₂, C₆H₆ et dans l'éther de pétrole.

4. *Acétophénone-FeCl₃*, isolé ici pour la première fois. FeCl₃ FLUKA, resublimé sous vide. Préparation identique à la précédente mais qui doit être effectuée à température ordinaire (environ 20°) pour donner un composé d'addition stœchiométrique.

C₈H₈OCl₃Fe Calculé Cl 37,68% Fe 19,78%
 Trouvé „ 38,0 % (potentiométrie) „ 20,2 % (gravimétrie)

Solide brun cristallisé, hygroscopique, ce complexe se décompose en présence d'humidité. En tube scellé, F avec déc. à partir de 42°. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et l'éther de pétrole, soluble dans le benzène sans décomposition (spectre infrarouge du complexe en solution semblable à celui du solide dispersé dans le nujol).

5. *Benzophénone-FeCl₃*, isolé pour la première fois par NENKI²⁾ puis par BOESEKEN³⁾. Nous ne l'avons cependant pas préparé selon la méthode indiquée par ces auteurs, mais par une synthèse identique à celle de l'acétophénone-FeCl₃.

C₁₃H₁₀OCl₃Fe Calculé Cl 30,89% Fe 16,21%
 Trouvé „ 31,0 % (potentiométrie) „ 16,48% (gravimétrie)

Solide jaune-brun, cristallisé, se conservant bien à l'abri de l'humidité et à la température ordinaire, mais se décomposant en présence d'humidité en redonnant la benzophénone (vérification par spectrométrie infrarouge). En tube scellé, il se décompose dès 104°. Insoluble dans CCl₄, CS₂ et dans l'éther de pétrole, soluble sans décomposition dans le benzène (spectres infrarouges de la solution et du solide semblables).

6. *Benzophénone-AlCl₃*. Préparé par SUSZ & COOKE⁷⁾ dans CS₂, nous l'avons obtenu ici dans CCl₄ selon la méthode utilisée lors de la synthèse de benzophénone-FeCl₃.

C₁₃H₁₀OCl₃Al Calculé Cl 33,71% Al 8,55%
 Trouvé „ 33,7 % (potentiométrie) „ 8,43% (gravimétrie)

Solide blanc cristallin, hygroscopique, régénérant en présence d'humidité la benzophénone (vérification par spectre infrarouge). Se conserve bien à température ordinaire et à l'abri de l'humidité. En tube scellé, décomposition à partir de 128°. Insoluble dans CCl_4 , CS_2 et l'éther de pétrole, soluble dans le benzène sans décomposition (vérification par spectrométrie infrarouge).

B. Appareillage optique. Les spectres d'absorption ont été enregistrés au moyen des spectrophotomètres PERKIN-ELMER 21 (NaCl) et 12 C (CaF_2 et KBr), dans des conditions identiques à celles qui ont été utilisées pour l'étude des composés d'addition de cétones aliphatiques ayant fait l'objet d'une note antérieure¹⁰⁾.

Interprétation des spectres

1. *Remarques préliminaires sur l'existence des composés étudiés en solution benzénique.* Comme on l'a indiqué dans la partie expérimentale, un certain nombre de composés d'addition sont relativement solubles dans le benzène. Nous avons donc étudié leurs spectres à l'état solide (dispersion dans le nujol) et en solution à 10% (poids) dans C_6H_6 , et nous avons constaté que leurs fréquences de vibration sont presque identiques. La comparaison des figures 1 (solides) et 2 (solutions) des complexes de la benzophénone avec divers acides de LEWIS montre qu'à l'exception des vibrations situées vers 1200 cm^{-1} et attribuables à BF_3 , les valeurs diffèrent fort peu. En particulier, les fréquences relatives à ω ($\text{C}=\text{O}$) discutées ci-dessous ont subi exactement les mêmes déplacements dans le solide et en solution, ce qui permet d'affirmer l'existence de ces composés dissous dans le benzène.

On remarquera aussi que les complexes étant mieux protégés dans les cellules scellées (remplies à l'abri de l'humidité) qu'en dispersions dans le nujol, aucune fréquence relative à ω ($\text{C}=\text{O}$) non-perturbé ne s'y montre, ce qui est précieux pour les interprétations données ci-dessous.

2. *Etude de la fonction carbonyle.* La modification la plus remarquable des spectres des composés d'addition étudiés vis-à-vis de ceux des cétones primitives concerne la fréquence associée à la vibration de valence de la fonction carbonyle, située vers 1700 cm^{-1} (fig. 1, 2 et 3): elle est toujours abaissée sans perdre de son intensité, bien au contraire.

Si l'on compare ces abaissements avec ceux qui avaient été obtenus précédemment, dans le même laboratoire⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ et par TERENIN *et coll.*¹¹⁾, sur un total de 16 composés d'addition de cétones aliphatiques et aromatiques qui sont les seuls, à notre connaissance, à avoir fait l'objet d'une semblable recherche, on constate (tableau I) une variation intéressante en fonction de la nature de la cétone et de l'accepteur électronique.

La série la plus complète, celle des composés de l'acétophénone, permet une comparaison étendue de l'influence de divers acides de LEWIS sur le déplacement de la fréquence ω ($\text{C}=\text{O}$). Une première constatation qualitative est que les sels métalliques capables de catalyser fortement la synthèse cétonique de FRIEDEL & CRAFTS présentent un abaissement supérieur à celui produit par HgCl_2 ou ZnCl_2 . DERMER *et coll.*¹⁴⁾ indiquent par exemple la série d'activité catalytique croissante ZnCl_2 , BiCl_3 , TeCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , TeCl_2 , FeCl_3 , SbCl_5 et

¹⁴⁾ O. C. DERMER, D. M. WILSON & V. H. DERMER, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2881 (1941).

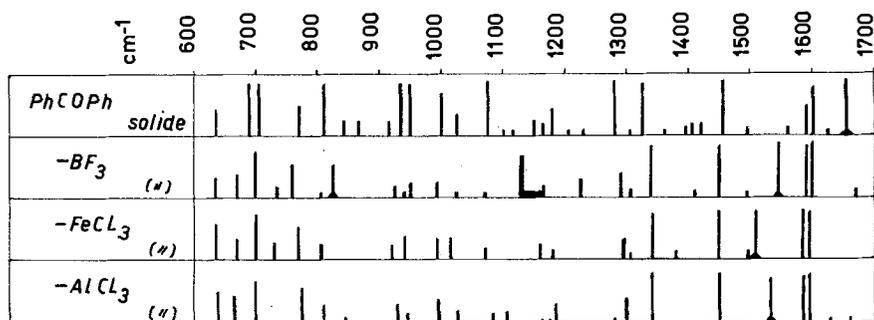


Fig. 1

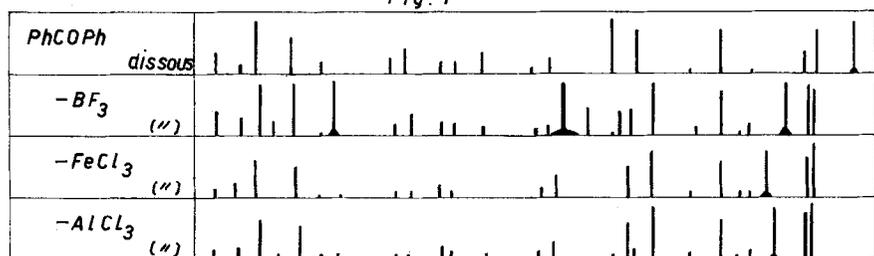


Fig. 2

Fréquences d'absorption infrarouge de composés d'addition 1:1 de la benzophénone avec divers acides de LEWIS, à l'état solide (fig. 1) et en solution dans C₆H₆ (fig. 2).

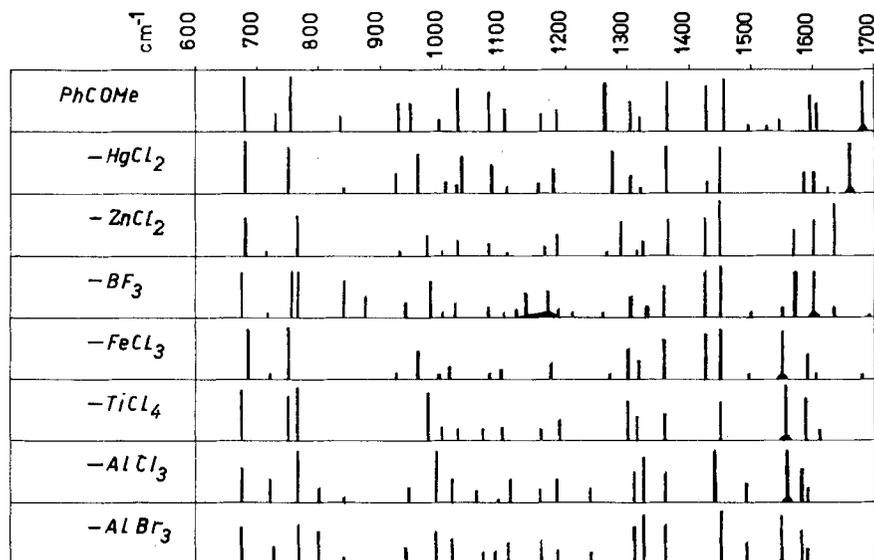


Fig. 3

Fréquences d'absorption infrarouge de composés d'addition 1:1 de l'acétophénone avec divers acides de LEWIS.

AlCl_3 . La perturbation subie par la liaison carbonyle est donc, telle que la révèle le spectre de vibration, plus forte pour les acides de LEWIS plus actifs.

Tableau I. *Abaissement de la fréquence de vibration de valence $\omega(\text{C}=\text{O})$ des composés d'addition 1:1 cétones - acides de LEWIS vis-à-vis de $\omega(\text{C}=\text{O})$ de la cétone correspondante ($-\Delta\omega$ cm^{-1} de la bande d'absorption la plus intense)*

Accepteur	Benzophénone (1657, crist.)	Acétophénone (1675, crist.)	Acétone (1710, liq.)	Dipropylcétone (1705, liq.)
HgCl_2		18		
ZnCl_2		47		
BF_3	112	107	70	70
TiCl_4	144	118		
SnCl_4			75 ¹⁵⁾	
AlCl_3	122	120		
FeCl_3	145	130		
AlBr_3	142	130	85 ¹⁵⁾	

Ce fait semble d'ailleurs normal, puisque la perturbation spectrale constatée répond à la formation d'un composé d'addition bien défini, dont nos spectres prouvent l'existence en solution benzénique et dont l'apparition au cours de la synthèse de la benzophénone avait été suivie par absorption infrarouge par COOKE, SUSZ & HERSCHMANN¹⁶⁾.

Cet abaissement constant de la fréquence carbonyle des composés d'addition étudiés peut être comparé à des variations de même nature observées par divers auteurs pour $\omega(\text{C}=\text{O})$ de séries de molécules organiques. SEEWANN-ALBERT & KAHOVEC¹⁷⁾, p. ex., ont étudié à l'aide de l'effet RAMAN un ensemble de composés MeCOX , en fonction de l'électronégativité de l'atome ou du groupe X, montrant une variation assez régulière de $\omega(\text{C}=\text{O})$, de 1640 cm^{-1} ($\text{X} = \text{NMe}_2$) à 1842 ($\text{X} = \text{F}$). Ces auteurs, ainsi que d'autres parmi lesquels nous citerons LIPPERT¹⁸⁾, pensent que plus l'ordre de la liaison carbonyle est abaissé par déplacement d'une charge partielle négative vers l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, plus la fréquence elle-même voit diminuer sa valeur numérique. L'étude, par WUHRMANN & SUSZ¹⁹⁾, des fluoborate et chloraluminat d'acétylium ainsi que du chloraluminat de mésitoilylium a montré que dans ces composés ionisés la fréquence carbonyle est, au contraire, fortement élevée, comme c'est aussi le cas pour la fréquence $\omega(\text{NO})$ observée par GERDING & HOUTGRAAF²⁰⁾ pour le complexe NOCl,AlCl_3 . Ici, en effet, l'ion positif formé par le radical organique ou par NO présente un ordre des liaisons CO ou NO supérieur à 2.

¹⁵⁾ Valeurs de A. TERENIN et coll.¹¹⁾.

¹⁶⁾ I. COOKE, B. SUSZ & CH. HERSCHMANN, *Helv.* **37**, 1280 (1954), fig. 1 et 2.

¹⁷⁾ H. SEEWANN-ALBERT & L. KAHOVEC, *Acta Phys. Austriaca* **1**, 356 (1953).

¹⁸⁾ E. LIPPERT, *Z. Elektrochem.* **59**, 534 (1955).

¹⁹⁾ J.-J. WUHRMANN & B. P. SUSZ, *Helv.* **40**, 722 et 971 (1957).

²⁰⁾ H. GERDING & V. HOUTGRAAF, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **72**, 21 (1953).

L'abaissement observé pour les cétones aromatiques est plus fort que celui qui est présenté, pour un même acide de LEWIS, par les cétones aliphatiques. C'est bien ce que l'on doit attendre de l'effet de la conjugaison du noyau aromatique et de la liaison carbonyle, qui ne peut que faciliter les déplacements électroniques dans la direction de l'accepteur. C'est ainsi que pour l'addition de BF_3 , les abaissements constatés passent de 70 cm^{-1} (cétones aliphatiques) à 112 (benzophénone). Ici encore, un parallélisme remarquable existe avec une comparaison, due également à SEEWANN-ALBERT *et coll.*¹⁷, des spectres RAMAN de composés MeCOX et PhCOX , entre lesquels on observe une variation $-\Delta\omega (\text{C}=\text{O})$ allant de 12 à 41 cm^{-1} . Nos abaissements sont beaucoup plus marqués et nous désignons la fréquence perturbée par $\omega (\text{C}=\text{O})$.

Chez certains des composés que nous avons étudiés, une difficulté se présente cependant pour donner la valeur exacte de $\omega (\text{C}=\text{O})$. Pour acétophénone- BF_3 , p. ex. (figure 3), cette fréquence est parvenue dans le voisinage des bandes benzéniques ω_7 et ω_8 , et l'interprétation du spectre se complique du fait qu'il existe deux fréquences intenses situées à 1600 ($\Delta\omega = -75$) et 1568 cm^{-1} ($\Delta\omega = -107$), accompagnées de bandes plus faibles. La symétrie de la molécule du complexe ne peut être que C_{1h} (un plan de symétrie) ou C_1 (aucun élément de symétrie); une résonance éventuelle entre la nouvelle fréquence et les bandes benzéniques peut se produire. Nous avons donc un peu arbitrairement choisi pour établir le tableau I, comme fréquence ($\text{C}=\text{O}$) de acétophénone- BF_3 et acétophénone- ZnCl_2 , les bandes dont l'intensité et le contour élargi se rapprochaient le plus de l'allure des bandes caractéristiques nouvelles des autres composés d'addition.

Un autre argument permettant d'envisager dans de telles molécules des déplacements électroniques étendus est fourni par une comparaison avec l'effet sur la fréquence carbonyle de la substitution, en position para de l'acétophénone, de groupes ou d'atomes nucléophiles et électrophiles, tel que l'indique le tableau II.

Tableau II. Influence de la substitution en position para sur la fréquence de la vibration de valence $\omega (\text{C}=\text{O})$ de l'acétophénone et sur ω_3
(C: cristallisé, L: liquide)

substituant	état	$\omega (\text{C}=\text{O})$	$\Delta\omega (\text{cm}^{-1})$	ω_3
para- NH_2	C	1638	37	1281
OH	C	1650	25	1284
OCH_3	L	1665	10	1258
CH_3	C	1670	5	1265
H	C	1675	0	1260
Cl	L	1683	- 8	1259
NO_2	C	1687	-12	1238

Un déplacement électronique en direction de la liaison $\text{C}=\text{O}$ produit ici aussi un abaissement du nombre d'ondes caractéristique; l'addition de l'acide de LEWIS agit comme une para-substitution nucléophile. Conformément à

l'hypothèse déjà émise dans une recherche précédente, la conclusion est donc qu'il se forme une liaison dative entre l'atome d'oxygène cétonique et l'accepteur électronique, du type $C=O \rightarrow$, marquée par l'abaissement de ω ($C=O$).

Si l'on tente maintenant de calculer²¹⁾, pour un modèle extrêmement simplifié (trois masses) $C=O-B$ ou $C=O-BF_3$, avec un angle de 120° entre les directions des liaisons $C=O$ et $O-B$, l'influence de l'addition de B ou de BF_3 sur la fréquence $C=O$ supposée préalablement diatomique, on constate qu'en ne modifiant pas la valeur numérique de la constante de force f_{CO} la fréquence ω ($C=O$) est relevée. Dans le composé d'addition, la constante f_{CO} doit donc être plus faible que pour la cétone, ce qui correspond bien à une diminution de l'ordre de la liaison CO. Enfin, l'étude du moment de dipôle du composé dipropylcétone- BF_3 , effectuée récemment¹⁰⁾, s'est trouvée en accord avec cette interprétation.

3. *Liaisons du groupe O-BF₃*. Le trifluorure de bore est le seul des acides de LEWIS étudiés ici, dont les fréquences sont commodément accessibles par spectroscopie infrarouge: en effet, les bandes données éventuellement par $AlCl_3$ ou $AlBr_3$ ne possèdent pas une netteté suffisante pour être discutées en détail.

La présence du groupe OBF_3 provoque l'apparition de deux domaines d'absorption nouveaux, intenses, étendus et probablement complexes, soit 825-850 et 1150-1200 cm^{-1} . Le groupe OBF_3 doit posséder une structure approximativement tétraédrique, admise également par RICE & USHIDA²²⁾ (composés du type XBH_3) par PHILIPS *et coll.*²³⁾ (composés d'addition d'éthers et d'amines avec BF_3) et par BAUER *et coll.*²⁴⁾ (éthers avec BF_3). Il y a alors possibilité de séparation des vibrations dégénérées observées pour l'ion BF_4^- , et l'on peut s'attendre à des valeurs intermédiaires entre celles de BF_3 et de BF_4^- , qui sont absentes de nos spectres. C'est bien le cas pour 1150-1200 cm^{-1} , car dans des solutions étherées anhydres des composés Me_2O, BF_3 et Et_2O, BF_3 , nous avons également observé une forte et large absorption autour de 1210 et 1215 cm^{-1} , valeurs très proches des fréquences citées ci-dessus.

Quant à la bande élargie 825-850 cm^{-1} , elle doit être formée par la superposition de plusieurs fréquences dont éventuellement ω ($O-B$).

Il est assez intéressant de noter l'aspect différent des bandes acétophénone- BF_3 solide (max. 1165) et dissous dans C_6H_6 (max. 1200, large), cette dernière valeur se rapprochant quelque peu de celle de BF_3 gazeux; voir fig. 1 de la référence¹⁰⁾.

Les fréquences d'absorption de l'ion BF_4^- ont été étudiées expérimentalement par COTÉ & THOMPSON²⁵⁾ pour les fluoborates alcalins, calculées par GOUBEAU & BUSS²⁶⁾ et retrouvées dans l'étude faite par WUHRMANN & SUSZ¹⁹⁾ du spectre infrarouge du complexe ionisé CH_3COF, BF_3 . Nous avons

²¹⁾ Equations données, p. ex., par E. B. WILSON JR., J. chem. Physics **7**, 1047 (1939).

²²⁾ B. RICE & S. H. USHIDA, J. physical Chemistry **59**, 650 (1955).

²³⁾ G. M. PHILIPS, J. S. HUNTER & L. E. SUTTON, J. chem. Soc. **146**, (1957).

²⁴⁾ S. M. BAUER, G. R. FINLAY & A. W. LAUBENGAYER, J. Amer. chem. Soc. **65**, 889 (1943).

²⁵⁾ G. L. COTÉ & W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc. (London), A, **210**, 217 (1951).

²⁶⁾ J. GOUBEAU & W. BUSS, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 221 (1952).

préparé le fluoborate de 2,4,6-triphényl-pyrylium et enregistré son spectre infrarouge, encore inédit; il présente également aux nombres d'ondes 1025 et 1065 des bandes intenses dues à l'ion BF_4^- . Or, dans les composés cétones- BF_3 , ces bandes n'apparaissent faiblement que lorsque des traces d'humidité ont pu provoquer une décomposition partielle des complexes. *Nous en concluons que la formule dimère donnée par LEBEDEV et citée dans l'introduction n'est pas confirmée.*

4. *Variation de la fréquence ω_3 .* La plupart des fréquences benzéniques persistent sans modification notable dans les spectres infrarouges des composés d'addition. Les figures 1 à 3 montrent qu'il en est ainsi, p. ex., pour les fréquences de l'acétophénone solide $685 \text{ cm}^{-1} = \gamma_{4,5}$, $755 = \gamma_1$, $1025 = \delta_5$, $1178 = \delta_3$ et $1452 = \omega_5$ (notations de KOHLRAUSCH²⁷).

En revanche, l'une des bandes d'absorption les plus intenses du spectre des cétones aromatiques, ω_3 , varie également en fonction de la nature du para-substituant de l'acétophénone, comme le montre le tableau II. Sans vouloir attacher trop d'importance à la signification de ces déplacements (élévations pour la substitution par un groupe nucléophile), nous constatons par l'inspection de la figure 3 que l'addition de l'accepteur électronique agit de nouveau dans le même sens, provoquant des déplacements allant de 5 cm^{-1} (HgCl_2) à 65 cm^{-1} (AlCl_3). Il semble donc bien que l'hypothèse de la migration électronique soit de nouveau la bonne explication, migration dont TANAKA *et coll.*²⁸) ont donné récemment une application théorique à l'étude du spectre ultraviolet des acétophénonés substitués.

Des constatations analogues avaient été faites pour le composé d'addition acétone- BF_3 étudié dans une publication antérieure¹⁰): la fréquence attribuée à la vibration antisymétrique des liaisons C—C de l'acétone, $\omega_a = 1225 \text{ cm}^{-1}$, se retrouve dans le complexe, avec la même intensité très forte, à 1277 cm^{-1} , subissant une élévation de 52 cm^{-1} . De leur côté, TERENIN *et coll.*¹¹) ont indiqué récemment pour acétone- AlBr_3 une élévation de la même fréquence de 40 cm^{-1} . Un calcul numérique de la forme des déplacements atomiques de ω_a , effectué sur un modèle simplifié de 4 masses Me_2CO , nous a bien montré qu'au cours de cette vibration la liaison C=O est assez fortement déformée, ce qui est d'ailleurs naturel puisque la fréquence appartient au type B_1 du groupe ponctuel C_{2v} .

5. *Considérations générales.* La grande sensibilité de la fréquence de vibration de valence constamment associée à la présence dans une molécule organique d'un groupe carbonyle se manifeste dans diverses circonstances d'une manière comparable au cas étudié ici de l'addition des acides de LEWIS.

C'est ainsi que KAINER & OTTING²⁹) ont montré que dans les complexes formés par les p-benzoquinones tétrahalogénées avec la tétraméthyl-phénylène-diamine, ω (C=O) est abaissée d'environ 160 cm^{-1} , ce qu'ils interprètent

²⁷) K. W. F. KOHLRAUSCH, Sitz. Akad. der Wiss. in Wien, IIb **155**, 231 (1946); pour ω_3 des para-substitués, E. HERZ, K. W. F. KOHLRAUSCH & R. VOGEL, *ibid.* p. 208.

²⁸) J. TANAKA & S. NAGAKURA, J. chem. Physics **24**, 311 (1956).

²⁹) H. KAINER & W. OTTING, Chem. Ber. **88**, 1921 (1955).

par la formation d'un anion. De leur côté, CRAMER & ELSCHNIG³⁰⁾ ont publié un spectrogramme infrarouge de la combinaison moléculaire de l'iode avec la méthoxy-6-flavone: la bande ω (C=O) disparaît, comme ces auteurs le font remarquer, mais de nouvelles fréquences plus basses sont présentes: l'hypothèse est la fixation d'un ion I^+ sur l'oxygène donneur. Enfin, PENLAND, MIZUSHIMA *et coll.*³¹⁾ ont très récemment examiné les spectres de complexes de l'urée avec les chlorures de divers métaux de transition. Lorsque la coordination se produit sur l'atome d'oxygène (Pt^{II} et Pd^{II}), l'ordre de la liaison carbonyle diminue et des fréquences inférieures apparaissent de nouveau. Mais lorsque la coordination se fait sur l'azote (Fe^{III} et Cr^{III}), cette fréquence est au contraire élevée jusqu'à 1725 cm^{-1} par le déplacement électronique en sens inverse, vers l'azote. Les valeurs les plus élevées observées sur des corps organiques sont enfin celles de ω (C \equiv O)⁺ des ions carboxonium, acétylium et mésitoylium, étudiés par WUHRMANN & SUSZ¹⁹⁾. La série ainsi formée en fonction de l'ordre de la liaison carbonyle montre que le spectre de vibration traduit fidèlement les déplacements électroniques intramoléculaires.

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

RÉSUMÉ

Les composés d'addition de l'acétophénone et de la benzophénone avec divers accepteurs électroniques, tels que $ZnCl_2$, $FeCl_3$, BF_3 et $AlCl_3$, ont été préparés, et leurs spectres infrarouges, étudiés à l'état solide et, pour certains, en solution dans C_6H_6 .

Tous ces composés présentent un abaissement caractéristique de la vibration de valence ω (C=O), ainsi qu'une élévation moins marquée de la fréquence ω_3 . Ces fréquences sont sensibles à la nature des groupes voisins dans la molécule et leurs variations, comparées à celles des complexes des mêmes cétones avec $HgCl_2$, $TiCl_4$ et $AlBr_3$, ainsi que des complexes analogues de l'acétone et de la dipropylcétone, montrent que l'addition se fait avec une diminution de l'ordre de la liaison CO, ce qui s'accorde avec l'étude préalable du moment de dipôle du composé dipropylcétone- BF_3 et la formation d'une liaison de coordination oxygène-métal.

Ces variations de ω (C=O) sont comparées à celles que produit sur l'acétophénone la substitution en position para d'un groupe nucléophile, à l'activité de l'acide de LEWIS dans la synthèse cétonique de FRIEDEL & CRAFTS et aux observations de divers auteurs dans des cas voisins.

Laboratoire de chimie physique, Université de Genève

³⁰⁾ F. CRAMER & G. ELSCHNIG, *Chem. Ber.* **89**, 354 (1956).

³¹⁾ R. B. PENLAND, S. MIZUSHIMA, C. CURRAN & J. V. QUAGLIANO, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1575 (1957).