

Tableau III. *Analyse spectrométrique simultanée du tantale et du niobium*

Résultats obtenus pour des activités minima (^{182}Ta : $6 \cdot 10^{-3} \mu\text{C}$, ^{95}Nb : $8 \cdot 10^{-3} \mu\text{C}$) et le spectromètre travaillant à la plus grande sensibilité (déflexion totale: 10 c/s). Aux fortes activités, les courbes sont plus régulières et les erreurs diminuent.

Spectres d'étalonnage	Mode de comparaison	Erreur maximum constatée
A 1 spectre de chaque élément séparé	comparaison des hauteurs	$\pm 20\%$
B 1 spectre de chaque élément séparé	comparaison des surfaces	$\pm 11\%$
C 3 spectres dont 1 avec les 2 éléments	comparaison à la moyenne des hauteurs	$\pm 7\%$
D 3 spectres dont 1 avec les 2 éléments	comparaison à la moyenne des surfaces	$\pm 5\%$

Ce travail a été réalisé avec la collaboration de l'Institut de Radiophysique appliquée de l'Hôpital Cantonal Universitaire de Lausanne.

Nous remercions le FONDS NATIONAL grâce auquel nous avons pu effectuer ce travail.

SUMMARY

Two radiochemical methods for the quantitative determination of tantalum and niobium, with the aid of ^{182}Ta and ^{95}Nb , are described. If only one of these radioisotopes is present, it can be determined by counting the gamma radiation emitted in a well-crystal scintillator. The simultaneous determination of both Ta and Nb is possible by the interpretation of the entire spectrum obtained in the presence of both radioisotopes.

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Techniques
de l'Université de Genève

111. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS. XI.¹⁾

**Spectre d'absorption infrarouge
du composé d'addition $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$**

par **D. Cassimatis** et **B. P. Susz**

(7 III 60)

Introduction. – L'existence de composés d'addition définis formés par les cétones et divers accepteurs électroniques tels que HgCl_2 , ZnCl_2 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , FeCl_3 et AlBr_3 a permis l'étude de leurs spectres de vibration infrarouges²⁾³⁾. Tous ces composés présentent un abaissement caractéristique de la vibration de valence de la liaison $\omega(\text{C}=\text{O})$, généralement accompagné d'une élévation de la fréquence de vibration antisymétrique ω_a voisine de 1200 cm^{-1} . Ces modifications trouvent leur meilleure explication dans la formation d'une liaison carbonyle $\text{C}=\text{O} \rightarrow$

¹⁾ X^e communication: D. CASSIMATIS, P. GAGNAUX & B. P. SUSZ, *Helv.* **43**, 424 (1960).

²⁾ B. P. SUSZ, *C. r. hebd. séances Acad. Sci.* **248**, 2569 (1959).

³⁾ A. TERENIN, W. FILIMONOW & D. BYSTROW, *Z. Elektrochem.* **62**, 181 (1958).

perturbée par la formation d'une liaison de coordination entre l'oxygène et le métal, modifiant la répartition électronique autour de l'atome d'oxygène (CHALANDON & SUSZ⁴).

Nous nous proposons dans les présentes recherches d'étudier la perturbation de la vibration de valence $\omega(\text{C}=\text{O})$ pour une cétone simple (CH_3COCH_3) et d'estimer d'autre part la variation de la constante de force lorsqu'on passe du carbonyle cétonique normal au carbonyle perturbé. Dans ce but, nous avons préparé le composé d'addition, encore inconnu, acétone- TiCl_4 , qui est stable à température ordinaire, et nous en avons étudié le spectre de vibration. L'abaissement caractéristique de la fréquence $\omega(\text{C}=\text{O})$ est de 87 cm^{-1} pour le composé à l'état solide et de 42 cm^{-1} pour ses solutions dans divers dissolvants.

Un calcul numérique des fréquences de vibration sur un modèle approché montre que la constante de force de la liaison carbonyle du composé d'addition doit être abaissée par rapport à celle de l'acétone libre si l'on veut que les valeurs des fréquences calculées concordent avec les valeurs observées. En conséquence, le caractère de double liaison du carbonyle est fortement diminué. En effet, la constante de force de la liaison carbonyle passe de 10,35 pour le carbonyle de l'acétone à 8,66 pour le carbonyle perturbé du composé d'addition avec TiCl_4 . Donc, si l'on admet que la différence de ces deux valeurs est caractéristique de la perturbation subie par le groupe carbonyle, l'ordre de la liaison $\text{C}=\text{O}$ est abaissé d'environ 17%.

A. Partie expérimentale. – 1. *Préparation du composé d'addition.* Nous n'avons trouvé aucune indication bibliographique concernant ce composé. La méthode de synthèse par mélange direct des quantités équimoléculaires de CH_3COCH_3 et TiCl_4 n'est pas applicable. En effet, des traces de HCl catalysent la condensation en oxyde de méesityle et phorone, avec décomposition éventuelle, par l'eau dégagée, du complexe formé⁵). Or, même en travaillant dans une cage desséchée, on ne peut éviter la formation de traces de HCl (décomposition de TiCl_4) provoquant ainsi une condensation relativement considérable. Pour diminuer au maximum l'effet de la présence de traces de HCl nous avons travaillé en solution relativement diluée dans CCl_4 rigoureusement anhydre, fractionné sur P_2O_5 . L'appareillage de verre rodé comprend un ballon à 4 cols avec agitateur magnétique, un thermomètre, deux ampoules à robinet munies chacune d'un tube à CaCl_2 , et enfin un filtre en verre fritté, maintenu (par un robinet) à l'abri de l'humidité atmosphérique. Avant son emploi cet appareillage est desséché par séjour prolongé dans une cage à gants dont l'air passe continuellement par circulation forcée à travers une tour remplie de silicagel.

Nous introduisons dans le ballon de réaction 50 ml CCl_4 , dans lequel nous faisons couler simultanément goutte à goutte, au moyen des ampoules à robinet, une solution de 0,1 mole TiCl_4 dans 5 ml CCl_4 et une solution de 0,1 mole CH_3COCH_3 dans 5 ml CCl_4 . La réaction étant très exothermique, il faut refroidir avec un bain de glace de manière que la température ne dépasse pas 25° , l'agitation devant être maintenue pendant toute la durée de la réaction (30–40 min). Le précipité jaune-pâle qui s'est formé est agité encore pendant une heure, en vue de parfaire la précipitation. Pour la filtration, nous inclinons le ballon de réaction tout en maintenant l'agitation pour que le composé formé ne se prenne pas en masse avant de parvenir sur la plaque frittée. La poudre cristalline est donc filtrée à l'abri de l'humidité et séchée ensuite sous pression réduite, toujours sur la plaque frittée.

2. *Propriétés.* Le composé d'addition acétone-tétrachlorure de titane (1:1) est une poudre cristalline jaune, hygroscopique, F. $94\text{--}95^\circ$. L'analyse élémentaire confirme la composition indiquée:

$\text{C}_3\text{H}_6\text{OCl}_4\text{Ti}$	Calc.	C 14,54	H 2,44	Cl 57,23	Ti 19,33%
	Tr.	„ 14,39	„ 2,52	„ 56,10	„ 19,34%

⁴) P. CHALANDON & B. P. SUSZ, *Helv.* 41, 697 et 1332 (1958).

⁵) L. F. FIESER & M. FIESER, *Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York 1956, p. 209.

Le composé d'addition se conserve bien à l'abri de l'humidité à température ordinaire. Par décomposition avec l'eau ou l'humidité atmosphérique il donne comme résidu TiO_2 . Pratiquement insoluble dans CCl_4 et l'isooctane, il se dissout sans décomposition dans certains dissolvants: CS_2 (solubilité très faible), CHCl_3 , C_6H_6 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. (Vérification par spectrophotométrie infrarouge.)

3. *Appareillage et préparation des échantillons pour l'étude infrarouge.* A l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, mod. 21, avec optique NaCl, le composé d'addition a été étudié à l'état solide, dispersé dans le nujol, et en solution saturée dans CS_2 , CHCl_3 , C_6H_6 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. La dispersion dans le nujol ainsi que le remplissage des cellules ont toujours été effectués «à l'abri de l'humidité» dans la cage à gants. L'air de cette cage est desséché par circulation forcée et continue à travers une tour remplie de silicagel frais. Afin de pouvoir comparer les spectres, nous avons étudié l'acétone pure, soit à l'état liquide, soit en solution (5% volumétriques) dans les dissolvants cités.

B. Spectrophotométrie. - 1. *Acétone.* Les valeurs que nous obtenons pour l'état liquide et en solution 5% volumétriques dans CS_2 , CHCl_3 , C_6H_6 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (Tabl. I, fig. 1) sont en bon accord avec celles observées par divers auteurs⁶⁾. La bande d'absorption liée à la présence de la liaison carbonyle paraît double, avec un maximum à 1712 cm^{-1} (FF) et un épaulement (1720 cm^{-1}), et se trouve voisine d'un fort épaulement à 1748 cm^{-1} , comme l'ont observé MANGIN & BOTTEREAU⁷⁾ et DEPIREUX⁸⁾.

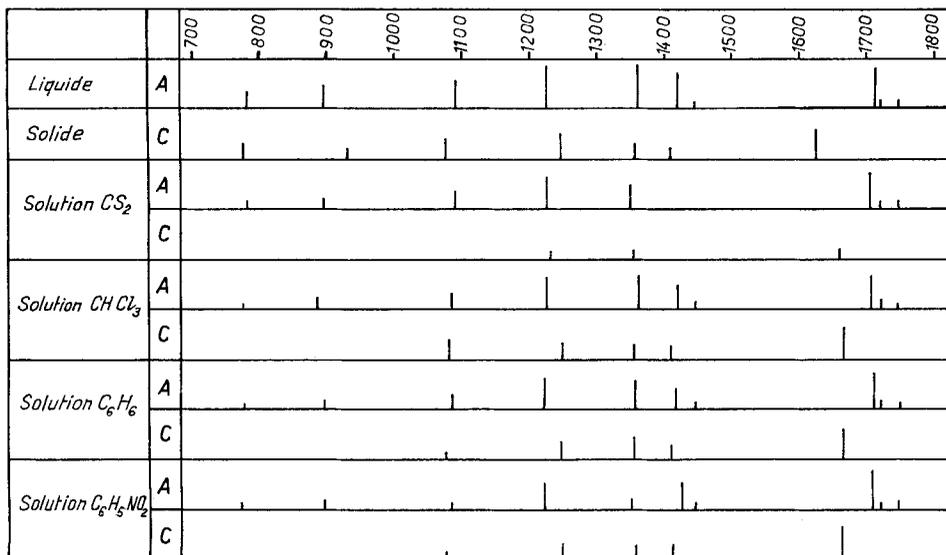


Fig. 1 - Fréquences d'absorption infrarouge de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (A) et de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, TiCl_4 (C).

2. *Composé d'addition de l'acétone avec TiCl_4* (état solide en dispersion dans le nujol et solutions saturées dans CS_2 , CHCl_3 , C_6H_6 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Le tableau II et la fig. 1 donnent l'ensemble des fréquences d'absorption infrarouges (en cm^{-1}) mesurées pour le composé d'addition. La fréquence $\nu(\text{C}=\text{O}) = \omega_1$ associée à la vibration de la va-

⁶⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH & F. KÖPPL, Z. physikal. Chem. B 24, 370 (1934); C. CORIN, J. Chim. phys. 32, 241 (1935).

⁷⁾ L. MANGIN & M. M. BOTTEREAU, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 242, 2637 (1956).

⁸⁾ J. DEPIREUX, Bull. Soc. chim. Belgique 66, 218 (1957).

lence de la liaison carbonyle de CH_3COCH_3 , située à 1712 cm^{-1} , ainsi que son harmonique 3422 cm^{-1} disparaissent complètement dans le spectre du composé d'addition. Par contre nous observons une nouvelle fréquence de forte intensité, située à 1625 cm^{-1} pour l'état solide et vers 1660 cm^{-1} pour les solutions mentionnées ci-

Tableau I. *Spectre infrarouge de l'acétone*
(Valeurs observées en cm^{-1} ; épaisseur $50\ \mu$)

CH_3COCH_3	Solutions d'acétone 5% volumétriques				Interprétation
	Liquide	CS_2	CHCl_3	C_6H_6	
3422 f	3422 f	3400 f	3400 f	3400 f	$2\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu_{\alpha}\text{CH}$ $\nu_{\beta}\text{CH}$
3000 mF	3000 f	3000 m		3000 f	
2930 sh					
2220 ff					
2130 ff		2130 f			
1748 sh	1748 sh	1748 sh	1748 sh	1748 sh	$(\text{C}=\text{O}) = \omega_1$
1720 hs	1720 sh	1720 sh	1720 sh	1720 sh	
1712 FF	1707 FF	1705 FF	1707 FF	1710 FF	
1445 sh		1445 sh	1445 sh	1445 sh	
1420 F		1420 mF	1415 mF	1425 mF	
1362 FF	1350 FF	1360 FF	1355 FF	1355 mF	$\delta(\text{CH}_3)$
1222 FF	1222 FF	1222 F	1222 F	1220 F	
1090 mF	1090 mf	1085 m	1085 m	1082 sh	$\nu_{\alpha}(\text{C}-\text{C}) = \omega_4$
895 m	895 f	885 f	885 sh	895 f	
780 mf	780 sh	775 sh		775 sh	$\nu_{\beta}(\text{C}-\text{C}) = \omega_3$

Tableau II. *Spectre infrarouge du composé d'addition $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$*
(Valeurs observées en cm^{-1})

Solide	Solutions saturées (épaisseur $50\ \mu$)				Interprétation
	Dispersion dans le nujol	CS_2	CHCl_3	C_6H_6	
2915 f					νCH
1625 F	1660 fL	1665 F	1663 F	1665 F	$\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$
1410 sh		1410 f	1410 f	1410 f	$\delta(\text{CH}_3)$
1355 f	1355 sh	1355 f	1355 f	1355 f	
1245 mF	1230 sh	1245 f	1245 f	1245 f	$\nu_{\alpha}(\text{C}-\text{C})$
1075 mF		1080 f	1075 sh	1075 sh	
930 f					$\nu_{\beta}(\text{C}-\text{C})$
775 m					

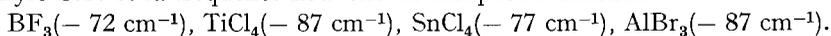
dessus. Nous l'attribuons à la vibration de valence du carbonyle $\nu(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ perturbée par l'addition de TiCl_4 , comme il a été indiqué dans la partie introductive. Une autre modification importante du spectre d'absorption de $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$ vis-à-vis de celui de l'acétone est le déplacement et l'affaiblissement d'intensité de la bande 1222 cm^{-1} (FF) à 1245 cm^{-1} (mF) que nous identifions avec $\nu_{\alpha}(\text{C}-\text{C})$, toujours très sensible à toute perturbation du groupe carbonyle par la présence soit d'un acide de LEWIS, soit d'un substituant, comme l'ont observé CHALANDON & SUSZ⁴⁾ pour l'acétophénone substituée sur le noyau benzénique ou complexée avec un accepteur.

C. Interprétation des spectres. – 1. *Etude de la fonction carbonyle.* La différence la plus remarquable entre les spectres de l'acétone et de son composé d'addition

avec TiCl_4 consiste en la disparition de la fréquence du carbonyle libre, vers 1712 cm^{-1} , et l'apparition d'une nouvelle fréquence à 1625 cm^{-1} . Le même phénomène fut observé pour un nombre total de 17 composés d'addition de cétones aliphatiques et aromatiques avec des acides de LEWIS³⁾⁴⁾.

En accord avec l'hypothèse émise par Susz et collab., nous admettons que l'addition de l'accepteur électronique TiCl_4 à l'atome d'oxygène du carbonyle provoque des déplacements intramoléculaires de charges négatives du donneur, qui, dans le cas des cétones, diminuent le caractère de double liaison du groupe carbonyle. Cette conclusion nous paraît également valable pour un composé d'addition monomère ou dimère.

En groupant nos résultats et ceux des auteurs précédemment cités³⁾⁴⁾, nous obtenons pour les composés d'addition de l'acétone la série suivante de déplacements $\Delta\omega$ du nombre d'ondes entre la fréquence de la valence cétonique (1712 cm^{-1}) du carbonyle libre et la fréquence nouvelle du composé d'addition:



Cette série d'abaissements $\Delta\omega$ est comparable à celles présentées par la benzophénone et l'acétophénone. Pour ces dernières, étudiées par CHALANDON & SUSZ⁴⁾, la perturbation subie par la liaison carbonyle est d'autant plus forte pour les composés d'addition formés avec des acides de LEWIS, que ces derniers sont plus actifs dans la catalyse de la synthèse cétonique de FRIEDEL & CRAFTS.

Nous avons ici, pour la première fois, fait l'observation suivante: l'abaissement $\Delta\omega$ du nombre d'onde de la fréquence carbonyle perturbée, diminue lorsque l'on passe du composé solide au composé dissous. En effet, l'abaissement passe de 87 cm^{-1} (solide) à 47 cm^{-1} lorsque le composé d'addition se trouve en solution dans divers dissolvants, tels que CS_2 , CHCl_3 , C_6H_6 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Cette diminution de l'abaissement permet de supposer que la liaison carbonyle présente, dans le cas du composé en solution, un caractère plus proche de la double liaison que dans le cas du composé solide, ou, en d'autres termes, que dans le composé solide, la liaison carbonyle est beaucoup plus perturbée (liaison d'ordre moins élevé).

En examinant à nouveau les spectrogrammes de l'ensemble des composés d'addition cétones – acides de LEWIS étudiés par CHALANDON & SUSZ⁴⁾, nous avons constaté que la diminution de l'abaissement $\Delta\omega$ par dissolution est un phénomène caractéristique du spectre de ces composés d'addition. Tout semble se passer comme si l'ordre de la liaison du carbonyle perturbé augmentait lorsqu'on passe, pour le composé d'addition cétone-accepteur, de l'état solide à l'état dissous. Cette constatation semble pouvoir s'étendre aussi aux composés d'addition des chlorures d'acide avec effet bathochrome des acides de LEWIS¹⁾. En effet, l'augmentation de l'ordre de la liaison carbonyle perturbée s'est avéré maximum pour $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}, \text{TiCl}_4$. Ce composé n'existe pas en solution, et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ se sépare de TiCl_4 lors de la mise en solution; le caractère de la liaison reprend celui de carbonyle libre (non perturbé).

Comment expliquer cette variation de l'abaissement de la fréquence de la liaison carbonyle (ou encore la variation de la perturbation de cette dernière) lorsque l'on passe du composé solide au composé en solution? Doit-on attribuer celle-ci à la dilution (concentration) ou à la nature du dissolvant?

En ce qui concerne la nature du dissolvant, elle n'exerce ici aucune influence sur la perturbation. En effet, cette perturbation s'est montrée constante, quel que soit

le dissolvant employé, polaire ou non polaire. D'autre part, aucune perturbation de la liaison carbonyle n'est enregistrée pour les solutions d'acétone dans les mêmes dissolvants. Quant à la dilution, nous pensons qu'elle intervient dans la phénomène de la manière suivante: étant donné la très faible concentration du composé d'addition en solution, de l'ordre de 0,3%, et l'absence d'influence du dissolvant, les molécules du dissous sont très libres, pratiquement sans interactions les unes vis-à-vis des autres. En d'autres termes, on pourrait assimiler cet état dissous à un état gazeux, dans lequel les molécules du composé d'addition auraient une liberté accrue, permettant à la liaison donneur-accepteur de se relâcher, ce qui correspondrait alors à une augmentation de l'ordre de la liaison carbonyle (ou mieux, à une diminution de la perturbation, et une tendance à acquérir à nouveau le caractère de carbonyle libre).

Dans le cas du chlorure de benzoyle, où comme nous l'avons vu la perturbation de la liaison carbonyle disparaît totalement à l'état dissous, il se pourrait que le caractère électro-négatif du chlore ne fût pas étranger à ce phénomène.

2. *Etude de la vibration $\omega_a(C-C)$.* Une modification importante du spectre d'absorption infrarouge du composé d'addition acétone-TiCl₄, vis-à-vis de celui de l'acétone, est le déplacement de la bande 1225 cm⁻¹ à 1245 cm⁻¹, soit une élévation de 20 cm⁻¹. Cette élévation est une caractéristique observée dans tous les composés d'addition avec effet bathochrome des acides de LEWIS. La bande d'absorption infrarouge vers 1225 cm⁻¹ est généralement attribuée pour l'acétone à la vibration antisymétrique de la chaîne des atomes de carbone⁹⁾. L'explication de son élévation nous paraît être un effet indirect de l'addition d'une masse liée à l'atome d'oxygène qui, dans cette vibration, se déplace perpendiculairement à la direction de la liaison carbonyle (voir § D.).

D. Calculs des fréquences et des constantes de forces (acétone et composé d'addition). – L'objet des présents calculs est de déterminer dans quelle mesure la constante de force de la liaison carbonyle du composé d'addition se différencie de celle de la liaison carbonyle de l'acétone libre. En effet, ces deux constantes présentent des valeurs différentes, comme le montre le fait suivant: si l'on admet pour le composé d'addition la même constante f_{C-O} que pour l'acétone, on obtient par le calcul une fréquence qui est voisine, mais augmentée vis-à-vis de celle du carbonyle de l'acétone non complexée. Or l'expérience a montré que le composé d'addition présente une fréquence différente, mais abaissée, donc la constante nettement plus faible.

1. *Acétone.* La molécule de l'acétone possède la symétrie maximum $C_{2v} = E + C_2 + \sigma_v^x + \sigma_v^y$. En assimilant la molécule à son squelette, c'est-à-dire à une molécule du type X_2CO ($X = CH_3$), nous avons $3n - 6 = 6$ vibrations fondamentales actives en absorption infrarouge et en diffusion RAMAN. Parmi ces vibrations, on distingue $n - 1 = 3$ vibrations de valence (fréquences ν) et $2n - 5 = 3$ vibrations de déformation (fréquences δ et γ). Ces vibrations se partagent en quatre types de mouvements (*species*) (Tabl. III).

Afin de calculer les fréquences fondamentales de ce modèle de l'acétone, nous avons établi l'équation séculaire $|GF - E\lambda| = 0$ selon la méthode de WILSON¹⁰⁾, en utilisant l'approximation des forces de valences et de déformation, c'est-à-dire une énergie potentielle V donné par $2V = \sum f_i R_i^2$, où f_i sont les constantes des forces

⁹⁾ K. W. KOHLRAUSCH, Ramanspektren, Leipzig 1943, p. 103.

et R_i les variations, soit des distances interatomiques, soit des angles des liaisons. La factorisation maximum conduit alors aux équations déjà données par LECHNER¹¹⁾.

Pour les calculs numériques, nous avons adopté le modèle de la fig. 2, dans lequel les distances et les angles de valence ont été donnés par WHELAND¹²⁾ et ALLEN¹³⁾,

Tableau III. Répartition des fréquences fondamentales

Species	Eléments de symétrie		CH ₃ COCH ₃		(CH ₃) ₂ CO, A	
	C ₂ ^z	σ _v ^y				
A ₁	s	s	3	ν(C=O) = ω ₁ ν _s (C-C) = ω ₂ δ _s (CCC) = ω ₃	4	ν(C=O) ν _s (C-C) ν(O-A) δ _s (CCC)
A ₂	s	a	0		0	
B ₁	a	s	2	ν _a (C-C) = ω ₄ δ _a (OCC) = ω ₅	3	ν _a (C-C) δ _a '(OCC) δ _a ''(COA)
B ₂	a	a	1	γ _a (OCC) = ω ₆	2	γ ₁ γ ₂
s = symétrique a = antisymétrique ν = fréquence de valence			δ = fréquence de déformation dans le plan moléculaire γ = fréquence de déformation perpendiculaire au plan			

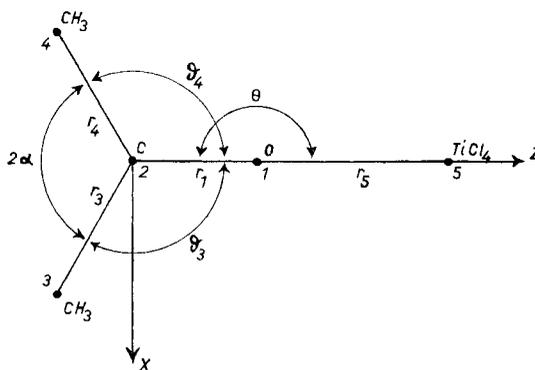


Fig. 2 Modèle simplifié de la molécule du composé acétone-TiCl₄.

et où la masse TiCl₄ (masse 5, fig. 2) est absente. Quant aux constantes de force, dont nous ne possédons pas les valeurs exactes pour l'acétone, nous les avons estimées en prenant comme point de départ les valeurs données dans la bibliographie pour des molécules de constitution voisine. Puis, nous avons fait varier ces données dans les limites admissibles pour l'obtention d'une concordance suffisante entre

¹⁰⁾ E. B. WILSON JR., J. C. DECIUS & P. C. CROSS, *Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1955.

¹¹⁾ F. LECHNER, *S-B. Akad. Wiss. Wien, IIa*, 141, 633 (1932).

¹²⁾ G. W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, Wiley & Sons, New York 1944, p. 165.

¹³⁾ P. ALLEN, H. BROWN, L. SUTTON & O. BASTIAENSEN, *Trans. Farad. Soc.* 48, 991 (1952).

les valeurs des fréquences calculées et observées. Le tableau IV groupe les résultats de ces calculs.

2. *Composé d'addition* $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$. Pour le composé d'addition, nous avons adopté un modèle du type $\text{X}_2\text{CO}-\text{A}$ monomère (fig. 2) en conservant la symétrie C_{2v} , tout en nous rendant compte du fait que cela n'est probablement pas conforme à la structure réelle, encore inconnue et peut-être dimère. Nous supposons donc l'atome

Tableau IV. *Caractéristiques des modèles adoptés pour* CH_3COCH_3 *et* $\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$

Distances interatomiques (Å)	Constantes de forces ($\times 10^5$ dynes/cm)	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$
r_1 (C-O) = 1,22	Φ (C-O)	10,35	8,66
r_3 (C-C) = 1,54	φ (C-C)	4,4	4,4
r_4 (C-C) = 1,54	f (C-C)	4,4	4,4
r_5 (O-Ti) = 1,90	F (O-Ti)	–	2,75
Angles des liaisons	($\times 10^{-11}$ dyne·cm/radian)		
$\vartheta_3 = 120^\circ$	δ (CCO)	0,4	0,4
$\vartheta_4 = 120^\circ$	d (CCO)	0,4	0,4
$2\alpha = 120^\circ$	K (CCC)	1,1	1,1
$\theta = 180^\circ$	D (COTi)	–	0,6

métallique de l'accepteur $\text{A} = \text{TiCl}_4$ placé dans le prolongement direct de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Une telle molécule présente $3n - 6 = 9$ vibrations fondamentales, comprenant $n - 1 = 4$ vibrations de valence et $2n - 5 = 5$ vibrations de déformation. Ces fréquences se partagent en quatre types (*species*) selon les données du tableau III.

Ce modèle adopté, il faut choisir une distance $\text{Ti}-\text{O}$ raisonnable. D'après HUGGINS¹⁴⁾ cette distance est égale à 1,94 Å dans TiO_2 cristallisé. D'autre part, on donne pour $\text{Ti}-\text{Cl}$ dans TiCl_4 les valeurs 2,21 et 2,18 Å¹⁴⁾. En remplaçant dans ces dernières valeurs le rayon covalent de Cl , soit 0,99 Å, par celui de l'atome d'oxygène, soit 0,66 Å, on obtient pour $\text{Ti}-\text{O}$ 1,88 Å et 1,85 Å. Nous adoptons une valeur moyenne de 1,90 Å.

Quant à la masse m_5 de l'accepteur A , nous avons adopté celle de l'atome du titane seul. En effet, des calculs de fréquences de vibration effectués sur le donneur CH_3COCl et l'accepteur TiCl_4 nous ont prouvé que pour la valeur de $\nu(\text{C}=\text{O})$ l'introduction de la masse de Ti ou celle du groupe TiCl_4 n'apporte que de faibles variations, sans signification dans l'emploi de cette méthode.

Afin de calculer les fréquences fondamentales, nous avons établi l'équation séculaire $|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0$ selon la méthode de WILSON¹⁰⁾, en utilisant l'approximation des forces de valence, c'est-à-dire, une énergie potentielle $2V = \sum_i f_i R_i^2$.

Les constantes de force choisies sont celles du calcul précédent de l'acétone, auxquelles s'ajoutent $f_{\text{O-Ti}}$ et f_{COTi} . Pour déterminer la valeur de la constante de force

¹⁴⁾ M. L. HUGGINS, voir Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chemical Society, London 1958, p. M 37.

de la valence O-Ti, nous avons appliqué la règle empirique citée par GERDING¹⁵⁾, de la manière suivante:

$$F = f_{\text{Ti-O}} = \sqrt{f_{\text{Ti-Cl}} \cdot f_{\text{Cl-O}}}$$

en prenant la valeur moyenne 2,75 mdyne/Å, donnée par l'emploi de plusieurs paires de valeurs $f_{\text{Ti-Cl}}$ et $f_{\text{Cl-O}}$. Dans l'absence de données pour la force de déformation de l'angle COTi, nous avons adopté une valeur moyenne $D = 0,60$ mdyne · Å/radian.

Choix de coordonnées, factorisation maximum et établissement de l'équation $|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\lambda| = 0$. Les variations R_i des distances interatomiques et des angles de liaison forment un ensemble de $3n - 6 = 9$ coordonnées internes, qui présentent sur le plan de la physique un grand intérêt, car elles permettent de décrire de la manière la plus significative l'énergie potentielle de la molécule. En laissant de côté les vibrations perpendiculaires au plan de la molécule (*species* B_2), qui ne présentent pas de valeurs nous intéressant ici, il demeure les coordonnées internes

$$\begin{aligned} R_1 = \Delta r_1 \quad R_4 = \Delta r_4 \quad R_2 = \Delta \vartheta_3 \quad R_7 = \Delta \theta \\ R_3 = \Delta r_3 \quad R_5 = \Delta r_5 \quad R_6 = \Delta \vartheta_4 \quad R_8 = 2\Delta\alpha = -(R_2 \div R_6) \end{aligned}$$

La fonction d'énergie potentielle est alors:

$$\begin{aligned} 2V = \Phi R_1^2 + f R_3^2 + \varphi R_4^2 + FR_5^2 + d R_2^2 + \delta R_6^2 + DR_7^2 + KR_8^2 \\ 2V = \Phi R_1^2 + f(R_3^2 + R_4^2) + FR_5^2 + (d+k)(R_2^2 + R_6^2) + 2KR_2 R_6 + DR_7^2 \end{aligned}$$

Pour obtenir la factorisation maximum nous utilisons les coordonnées de symétrie S_i ,

$$\begin{aligned} S_1 = R_1 \quad S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_3 + R_4) \quad S_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_3 - R_4) \quad S_7 = R_7 \\ S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_2 + R_6) \quad S_5 = R_5 \quad S_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(R_2 - R_6) \end{aligned}$$

L'énergie potentielle prend la forme

$$2V = \Phi S_1^2 + (d + 2K) S_2^2 + f S_3^2 + FS_5^2 + fS_4^2 + dS_6^2 + DS_7^2$$

et la matrice \mathbf{F} est diagonale.

La matrice \mathbf{B} qui transforme les coordonnées cartésiennes en coordonnées de symétrie $S_i = \sum_j B_{ij} x_j$ est alors, avec $q_i = 1/r_i$:

	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
S_1	1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
S_2	0	$\frac{2q_3 \sin \alpha}{\sqrt{2}}$	$-\frac{q_3 \sin \alpha}{\sqrt{2}}$	$-\frac{q_3 \sin \alpha}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$-\frac{q_3 \cos \alpha}{\sqrt{2}}$	$\frac{q_3 \cos \alpha}{\sqrt{2}}$	0
S_3	0	$\frac{2 \cos \alpha}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\cos \alpha}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\cos \alpha}{\sqrt{2}}$	0	0	0	$\frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}}$	0
S_5	-1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
S_4	0	0	$-\frac{\cos \alpha}{\sqrt{2}}$	$\frac{\cos \alpha}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{2 \sin \alpha}{\sqrt{2}}$	$\frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}}$	$\frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}}$	0
S_6	0	0	$-\frac{q_3 \sin \alpha}{\sqrt{2}}$	$\frac{q_3 \sin \alpha}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{2q_1}{\sqrt{2}}$	$\frac{2(q_1 + q_3 \cos \alpha)}{\sqrt{2}}$	$-\frac{q_3 \cos \alpha}{\sqrt{2}}$	$\frac{q_3 \cos \alpha}{\sqrt{2}}$	0
S_7	0	0	0	0	0	$-(q_1 + q_5)$	q_1	0	0	q_5

¹⁵⁾ H. GERDING & H. HOUTGRAAF, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 74, 15 (1955).

Les éléments $G_{k1} = \sum_j \mu_j B_{kj} B_{1j}$ de la matrice \mathbf{G} deviennent, avec $\mu_j = 1/m_j$:

A_1	B_1
$G_{11} = \mu_1 + \mu_2$	$G_{55} = \frac{3}{2} \mu_2 + \mu_3$
$G_{12} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \mu_2 \varrho_3$	$G_{56} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \mu_2 (2 \varrho_1 + \varrho_3)$
$G_{13} = -\frac{\mu_2}{\sqrt{2}}$	$G_{57} = -\sqrt{\frac{3}{2}} \mu_2 \varrho_1$
$G_{14} = -\mu_1$	$G_{66} = \frac{\mu_2}{2} (2 \varrho_1 + \varrho_3)^2 + \mu_3 \varrho_3^2 + 2 \mu_1 \varrho_1^2$
$G_{22} = \left(\frac{3}{2} \mu_2 + \mu_3\right) \varrho_3^2$	$G_{67} = \sqrt{2} \mu_1 \varrho_1 (\varrho_1 + \varrho_5) + \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_2 \varrho_1 (2 \varrho_1 + \varrho_3)$
$G_{23} = \frac{\sqrt{3}}{2} \mu_2 \varrho_3$	$G_{77} = \mu_1 (\varrho_1 + \varrho_5)^2 + \mu_2 \varrho_1^2 + \mu_5 \varrho_5^2$
$G_{24} = 0$	
$G_{33} = \frac{\mu_2}{2} + \mu_3$	
$G_{34} = 0$	
$G_{44} = \mu_1 + \mu_5$	

L'équation séculaire $|\mathbf{GF} - \mathbf{E} \lambda| = 0$ se scinde en deux équations relatives aux fréquences fondamentales du type A_1 et B_1 respectivement.

<i>Species A₁</i>				<i>Species B₁</i>			
$G_{11} \Phi - \lambda$	$G_{12} (d + 2 K)$	$G_{13} f$	$G_{14} F$	$G_{55} f - \lambda$	$G_{56} d$	$G_{57} D$	= 0
$G_{21} \Phi$	$G_{22} (d + 2 K) - \lambda$	$G_{23} f$	$G_{24} F$	$G_{65} f$	$G_{66} d - \lambda$	$G_{67} D$	
$G_{31} \Phi$	$G_{32} (d + 2 K)$	$G_{33} f - \lambda$	$G_{34} F$	$G_{75} f$	$G_{76} d$	$G_{77} D - \lambda$	
$G_{41} \Phi$	$G_{42} (d + 2 K)$	$G_{43} f$	$G_{44} F - \lambda$				

Tableau V. Valeurs des fréquences observées et calculées

	Constantes de force		CH_3COCH_3						
	$\frac{10^5 \text{ dyne}}{\text{cm}}$	$\frac{10^{-11} \text{ dyne} \cdot \text{cm}}{\text{radian}}$	<i>Species A₁</i>				<i>Species B₁</i>		
			$\omega_1 = \nu(\text{C-O})$	$\omega_2 = \nu_s(\text{C-C})$	$\omega_3 = \delta_s(\text{CCC})$	$\omega = \nu_s(\text{O-A})$	$\omega_4 = \nu_s(\text{C-C})$	$\omega_5 = \delta_\alpha(\text{OCC})$	$\omega = \delta(\text{COA})$
Observées			1712	788	490		1225	390	
Calculées	$\Phi = 10,02$ $f = 4,625$	$d = 0,60$ $K = 1,394$	} 1710	787	489		1225	390	
	$\Phi = 10,35$ $f = 4,40$	$d = 0,528$ $d = 0,40$ $K = 1,10$				} 1713			770
			$\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$						
Observées			1625	775			1245		
Calculées	$\Phi = 8,66$ $f = 4,40$ $F = 2,75$	$d = 0,40$ $K = 1,1$ $D = 0,60$	} 1625	827	521	313	1260	473	145

Nous constatons donc que si l'on fait varier uniquement la constante de force $\Phi = f_{\text{CO}}$ de la liaison carbonyle, il faut l'abaisser d'environ 17% pour obtenir la fré-

quence observée du composé d'addition, soit 1625 cm^{-1} . En faisant usage de la relation de GORDY¹⁶⁾:

$$\varphi = 1,67 \text{ N} \left(\frac{X_C X_O}{r_{CO}^2} \right)^{3/4} + 0,30 \text{ millidynes/\AA},$$

on trouve que l'ordre N de cette liaison s'abaisse d'environ 0,25 (Tabl. VI). La coordination a donc bien pour effet de modifier d'une manière significative la répartition électronique dans la liaison carbonyle, par suite de l'effet donneur de l'atome d'oxygène. Cela confirme l'hypothèse faite sur l'origine de l'abaissement de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ des composés d'addition étudiés.

Tableau VI. Ordre de la liaison C=O

Composé	$f_{\text{C-O}}$	Ordre de la liaison C=O Electronégativités X d'après:	
		PAULING	GORDY
CH_3COCH_3	10,35	1,58	1,47
$\text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{TiCl}_4$	8,66	1,32	1,22

Quant à la variation de $\omega_a = 1220 \text{ cm}^{-1}$ de l'acétone, elle peut s'expliquer simplement par l'effet de l'addition d'une masse liée à l'atome d'oxygène, car la valeur calculée pour le composé d'addition correspond bien à la valeur observée, bien que f_{CO} , seule constante de force modifiée vis-à-vis de l'acétone, n'intervienne pas dans le calcul de sa valeur numérique. Cette vibration de valence antisymétrique des groupes méthyle présente, comme le montre le calcul numérique des amplitudes de vibration du modèle X_2CO , un déplacement des atomes C et O du carbonyle perpendiculaire à l'axe de cette liaison, ce qui entraîne une déformation de l'angle XCO. Il est dès lors naturel que l'addition d'un accepteur lié chimiquement au carbonyle modifie quelque peu cette fréquence.

Ces résultats seront comparés dans un prochain travail à ceux que l'addition de TiCl_4 apporte aux vibrations du chlorure d'acétyle.

SUMMARY

The solid addition compound $(\text{CH}_3)_2\text{CO}, \text{TiCl}_4$ has been synthesized. The study of its vibrational infrared spectrum shows a characteristic lowering of the frequency $\omega = \nu(\text{C}=\text{O})$ in regard to that of acetone, *viz.* 87 cm^{-1} . There exists, therefore, a dative bond between the oxygen and titanium atoms.

The force constant of the carbonyl bond must be smaller in the addition compound, a fact confirmed by the calculation of the vibrational frequencies on a simplified model X_2COA . The authors consider that the C=O bond order is lowered by 0,25 with the formation of the donor-acceptor compound.

Though sparingly soluble, the addition compound exist as such in solution in various solvents; the disturbance of the carbonyl bond is however less marked in solution, a phenomenon which appears to be general for this type of compound.

Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

¹⁶⁾ W. GORDY, J. chem. Physics 14, 305 (1946).