

227. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS XXIII [1]¹). Composés d'addition entre acétophénone *mé*ta-substituées et TiCl_4

par G. P. Rossetti

(3 IX 64)

L'étude des composés d'addition des acétophénone *para*-substituées par $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$ et $-\text{OCH}_3$ avec ZnCl_2 et TiCl_4 nous a permis d'établir que seul le groupe carbonyle cétonique était responsable de la formation du composé d'addition [2].

Nous avons, en effet, mis en évidence un abaissement de la fréquence carbonyle des acétophénone provoqué par des déplacements intramoléculaires d'électrons vers l'atome d'oxygène de la fonction cétonique et montré que cet abaissement est d'autant plus important que l'on passe d'un substituant plus électron-accepteur à un plus électron-donneur.

D'autre part, les corrélations linéaires que nous avons obtenues entre la fréquence carbonyle des composés d'addition et les constantes σ de HAMMETT, nous ont permis de démontrer le rôle important exercé par les effets inductif et mésomérique du substituant sur l'ordre de la liaison carbonyle [3].

Afin de vérifier le caractère de généralité de ces constatations, nous avons étudié les composés d'addition formés entre acétophénone *mé*ta-substituées par $-\text{NO}_2$, $-\text{Br}$, $-\text{OCH}_3$ et $-\text{CH}_3$, et TiCl_4 .

A. Partie expérimentale

Produits utilisés. *m*-Nitroacétophénone: FLUKA, *purum*, recristallisée dans CCl_4 , F. 78°. – *m*-Bromacétophénone: obtenue par diazotation de la *m*-aminoacétophénone, suivie de la réaction de SANDMEYER; Eb. 135–136°/25 Torr. – *m*-Méthoxyacétophénone: ALDRICH, redistillée, Eb. 123–124°/17 Torr. – *m*-Méthylacétophénone: FLUKA, *purum*, Eb. 100–101°/17 Torr. – Tétrachlorure de titane: FLUKA, *purum*, Eb. 132–135°. – Tétrachlorure de carbone: MERCK, *puriss.*, redistillé sur P_2O_5 , Eb. 77°. – Benzène: MERCK, *puriss.*, redistillé sur P_2O_5 , Eb. 80°.

Préparation des composés d'addition. Les composés d'addition ne semblent pas avoir été décrits jusqu'à présent. Ils ont tous la composition stœchiométrique 1:1. Ils ont été obtenus à partir de solutions dans CCl_4 à la température de 0–25°, selon le procédé décrit dans un mémoire précédent [2]. Très sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique qui les décompose avec libération de la cétone et dégagement de HCl; les manipulations ont donc été effectuées dans une cage à gants dont l'air est desséché.

Le tableau 1 résume les caractéristiques des composés étudiés. Les points de décomposition (corr.) ont été déterminés à l'aide de l'appareil selon TOTTOLI.

Analyse élémentaire. Carbone et hydrogène par microanalyse selon PREGL²), titane par gravimétrie, chlore par argentométrie potentiométrique.

Appareillage optique. L'absorption IR. a été déterminée à l'aide du spectromètre PERKIN-ELMER 521, avec réseaux optiques. Les composés d'addition, placés entre fenêtres de NaCl, étaient dispersés dans le nujol.

Il n'a pas été observé de réaction entre NaCl ou le nujol et les composés d'addition.

¹) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2059.

²) Le dosage du carbone et de l'hydrogène a été effectué par le D^r K. EDER que nous tenons à remercier ici.

Tableau 1. *Caractéristiques des composés d'addition (1:1) formés entre acétophénonnes m-substituées et TiCl₄*

| Composé d'addition | Etat | Analyse élémentaire | | | | |
|--|------------------|---------------------|------|-----|------|------|
| | | | C % | H % | Cl % | Ti % |
| <i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -COCH ₃ , TiCl ₄ | cristaux jaunes | calc. | 27,1 | 2,0 | 40,0 | 13,5 |
| | décomp. dès 108° | tr. | 27,0 | 2,1 | 37,5 | 13,5 |
| <i>m</i> -Br-C ₆ H ₄ -COCH ₃ , TiCl ₄ | cristaux jaunes | calc. | 24,7 | 1,8 | 36,5 | 12,3 |
| | décomp. dès 107° | tr. | 25,0 | 2,0 | 33,8 | 12,1 |
| <i>m</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄ -COCH ₃ , TiCl ₄ | cristaux rouges | calc. | 31,8 | 3,0 | 41,7 | 14,1 |
| | décomp. dès 104° | tr. | 31,0 | 2,9 | 40,8 | 14,0 |
| <i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -COCH ₃ , TiCl ₄ | cristaux jaunes | calc. | 33,4 | 3,1 | 43,8 | 14,8 |
| | décomp. dès 102° | tr. | 33,1 | 3,2 | 42,0 | 14,6 |

B. Description et interprétation des spectres d'absorption IR. – La figure 1 reproduit l'ensemble des fréquences d'absorption IR. mesurées pour nos acétophénonnes et leurs composés d'addition dans l'intervalle 700–1700 cm⁻¹.

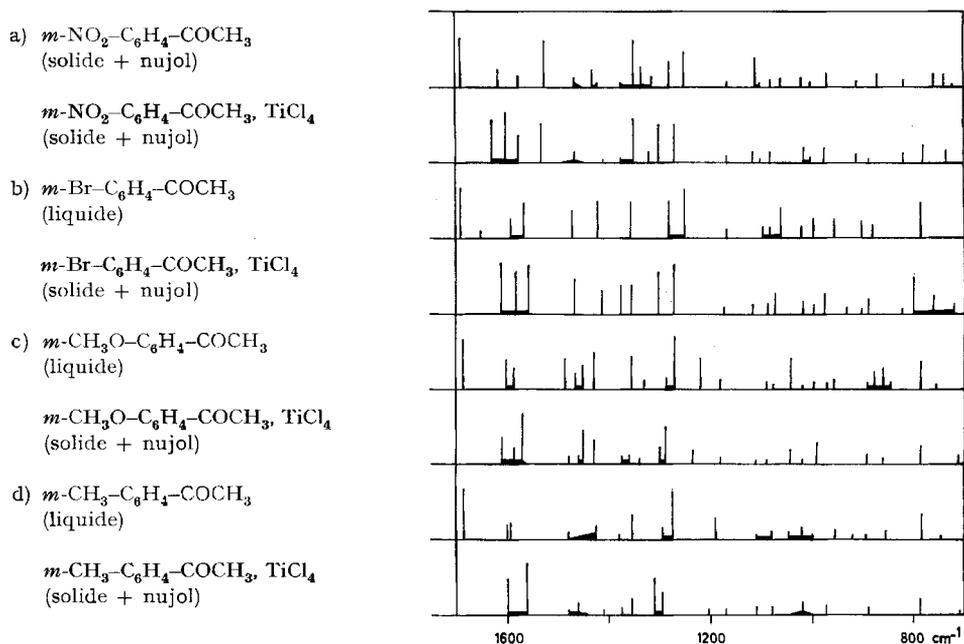


Fig. 1. *Fréquences d'absorption IR. d'acétophénonnes m-substituées et de leurs composés d'addition avec TiCl₄*

Fréquence carbonyle. Tous les composés d'addition étudiés présentent la disparition de la fréquence associée à la fonction carbonyle située à 1687–1698 cm⁻¹ (solution benzénique). La nouvelle fréquence, désignée comme vibration de valence du carbonyle perturbé ($\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$), se situe, pour les composés solides, entre 1560 et 1628 cm⁻¹ (tableau 2).

Nous admettons donc, conformément à l'hypothèse déjà émise [2], qu'il se forme une liaison dative entre l'accepteur électronique TiCl₄ et l'atome d'oxygène de la

Tableau 2. Fréquence carbonyle (en cm^{-1}) d'acétophénones méta-substituées et de leurs composés d'addition avec TiCl_4

| Substituant | $\omega(\text{C}=\text{O})^{\text{a}}$ | $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)^{\text{b}}$ | $\Delta\omega$ |
|-----------------|--|--|----------------|
| $-\text{NO}_2$ | 1698 | 1628 | – 70 |
| $-\text{Br}$ | 1691 | 1609 | – 82 |
| $-\text{OCH}_3$ | 1688 | 1570 | – 118 |
| $-\text{CH}_3$ | 1687 | 1560 | – 127 |

a) solution benzénique b) état solide

fonction carbonyle, ce qui détermine des déplacements intramoléculaires de charges négatives vers cet atome.

Fréquences benzéniques 8a et 8b. Les composés d'addition de la méta-nitro- et méta-bromo-acétophénone présentent des déplacements assez grands des fréquences benzéniques 8a et 8b situées vers 1600 cm^{-1} , ainsi qu'une variation importante de leurs intensités.

Comme pour les composés d'addition d'acétophénones para-substituées, il existe entre les fréquences carbonyle perturbé et benzéniques un phénomène de résonance résultant de la symétrie très basse de ces composés (groupe ponctuel C_s au maximum).

Par contre, les bandes d'absorption des composés d'addition des méta-méthoxy- et méta-méthyl-acétophénones montrent, par leur intensité, qu'elles n'ont pas la même caractéristique que celles observées pour les autres composés d'addition étudiés, bien que leurs fréquences soient quelque peu modifiées vis-à-vis de celles des acétophénones primitives (fig. 2).

Nous pensons que pour ces deux composés d'addition, les fréquences carbonyle perturbé et benzéniques ne résonnent pas entre elles, ce qui pourrait s'expliquer par une molécule où le groupe carbonyle et le noyau benzénique ne se situent pas sur le même plan. Cette hypothèse semble être confirmée par le fait que la fréquence carbonyle perturbé de ces deux composés d'addition obéit à la même relation en fonction des coefficients σ de HAMMETT que la fréquence carbonyle perturbé corrigée d'autres composés d'addition d'acétophénones méta- et para-substituées, présentant le phénomène de résonance.

Fréquence e. La fréquence *e*, située entre 1249 et 1274 cm^{-1} dans les spectres d'absorption des acétophénones étudiées, est relevée d'environ 20 cm^{-1} dans ceux de leurs composés d'addition (tableau 3).

Ainsi que d'autres auteurs, nous avons déjà observé que cette fréquence (représentant une vibration de valence $\text{Ph}-\text{C}-\text{CH}_3$ [4]) augmente lorsqu'un accepteur est fixé sur l'oxygène du groupe carbonyle.

A la suite des calculs de fréquences de vibration faites dans notre laboratoire et conformément à l'hypothèse déjà émise [2], nous pensons que le déplacement de la fréquence *e* est essentiellement de nature mécanique.

Vibration de valence du groupe NO_2 . Les deux bandes très intenses à 1349 et 1525 cm^{-1} correspondant aux vibrations symétrique et antisymétrique du groupe NO_2 de la *m*-nitroacétophénone ne sont pas modifiées par l'addition de TiCl_4 , ce qui confirme, comme pour la *p*-nitroacétophénone, que l'addition de l'accepteur électronique se fait sur la fonction carbonyle et non sur le groupe nitro comme c'est le

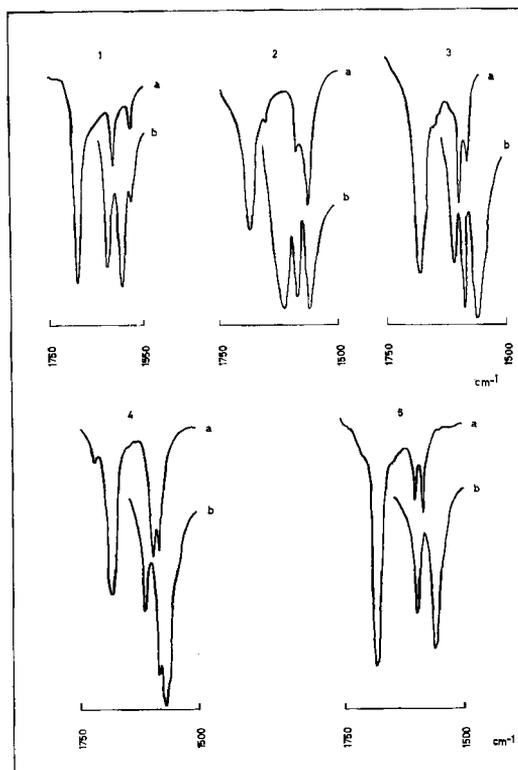


Fig. 2. Spectres d'absorption IR d'acétophénonnes *m*-substituées et de leurs composés d'addition avec TiCl_4

- 1 a: $m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$; 1 b: $m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3, \text{TiCl}_4$
 2 a: $m\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$; 2 b: $m\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3, \text{TiCl}_4$
 3 a: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCH}_3$; 3 b: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COCH}_3, \text{TiCl}_4$
 4 a: $m\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$; 4 b: $m\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3, \text{TiCl}_4$
 5 a: $m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$; 5 b: $m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3, \text{TiCl}_4$

Tableau 3. Fréquence ν (en cm^{-1}) d'acétophénonnes méta-substituées et de leurs composés d'addition avec TiCl_4

| Substituant | Cétone | Composé d'addition | |
|-----------------|--------|--------------------|-------------|
| | ν | ν | $\Delta\nu$ |
| $-\text{NO}_2$ | 1249 | 1268 | +19 |
| $-\text{Br}$ | 1248 | 1268 | +20 |
| $-\text{OCH}_3$ | 1271 | 1289 | +18 |
| $-\text{CH}_3$ | 1274 | 1295 | +21 |

cas pour les composés aromatiques $\text{R-NO}_2 \rightarrow \text{A}$, où $\omega_s(\text{NO}_2)$ est abaissée d'environ 80 cm^{-1} [5].

C. Correction de la fréquence $\omega(\text{C=O})$ en résonance avec les fréquences benzéniques 8a et 8b. – Pour les deux composés d'addition présentant un phénomène de résonance entre les fréquences carbonyle perturbé et benzéniques 8a et 8b, nous

avons corrigé les valeurs expérimentales en utilisant la théorie de la perturbation des niveaux quasi-dégénérés [6], comme nous l'avions fait pour les composés d'addition d'acétophénonnes *para*-substituées [3].

Voici les valeurs expérimentales et corrigées de ces fréquences (en cm^{-1}):

| Substituant | Cétone 8a, 8b | Composé d'addition 8a, 8b, $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ | $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)_{\text{corr.}}$ |
|------------------|------------------|--|---|
| -NO ₂ | 1578, 1614 | 1577, 1599, 1628 | 1612 |
| -Br | 1565, 1589 | 1556, 1581, 1609 | 1592 |

D. Corrélation entre fréquence carbonyle et constantes de HAMMETT. –

Les facteurs qui influencent principalement la distribution électronique à l'intérieur de la liaison carbonyle des acétophénonnes substituées sont les effets inductif et mésomérique.

Tandis que les effets inductifs sont transmis au centre de réaction (groupe acétyle) de façon presque identique par les positions *para* et *mé*ta, les effets mésomériques (ou de résonance) sont plus forts pour la première position que pour la seconde [7]. C'est pourquoi le substituant méthoxy, par exemple, est électron-donneur lorsqu'il est fixé en position *para*, tandis qu'il devient électron-accepteur lorsqu'il est fixé en position *mé*ta.

Une bonne appréciation de la grandeur de ces effets électroniques est obtenue par les constantes de HAMMETT. Plusieurs auteurs se sont intéressés à ce problème, et nos études sur les spectres d'absorption des composés d'addition d'acétophénonnes *para*-substituées [3] et sur les potentiels d'ionisation de ces cétones [8] ont montré la grande valeur de ces constantes dans l'étude des déplacements électroniques sous l'influence des effets inductif et mésomérique.

Dans le tableau 4 nous comparons la fréquence carbonyle de nos acétophénonnes et de leurs composés d'addition, avec la constante σ_m de HAMMETT.

Tableau 4. Fréquence carbonyle (en cm^{-1}) et constantes σ_m de HAMMETT d'acétophénonnes *m*-substituées et de leurs composés d'addition avec TiCl_4

| Substituant | Cétone ^{a)} $\omega(\text{C}=\text{O})$ | Composé d'addition ^{b)} $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ | σ_m |
|-------------------|---|--|------------|
| -NO ₂ | 1698 | 1612 ^{c)} | 0,71 |
| -Br | 1691 | 1592 ^{c)} | 0,39 |
| -OCH ₃ | 1688 | 1570 | 0,115 |
| -H | 1690 | 1568 ^{c)} | 0 |
| -CH ₃ | 1687 | 1560 | -0,07 |

a) solution benzénique

b) état solide

c) valeurs corrigées

Les droites de régression calculées au moyen de ces valeurs et portées dans la fig. 3 sont les suivantes:

$$\text{pour } m\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3 \text{ dans C}_6\text{H}_6: \quad \omega = 12,5 \sigma + 1688 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$(P = 2,5\%, s_r = \pm 1,9 \text{ cm}^{-1})^3$$

$$\text{pour } m\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3, \text{ TiCl}_4 \text{ solides: } \omega = 64,7 \sigma + 1565 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$(P < 1\%, s_r = \pm 2,4 \text{ cm}^{-1}).$$

Il est intéressant de constater que les deux constantes de l'équation $\omega = a \sigma + b$ sont sensiblement les mêmes pour les *méto*- et *para*-substituants. Les droites de régression se rapportant à ces derniers sont en effet les suivantes:

$$\text{pour } p\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3 \text{ dans C}_6\text{H}_6: \quad \omega = 13,0 \sigma + 1690 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$(P < 1^0/_{00}, s_r = \pm 1,2 \text{ cm}^{-1})$$

$$\text{pour } p\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3, \text{ TiCl}_4 \text{ solides: } \omega = 61,4 \sigma + 1565 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$(P < 1^0/_{00}, s_r = \pm 2,6 \text{ cm}^{-1}),$$

les faibles variations entre les deux séries de corrélations étant comprises dans la limite d'erreur.

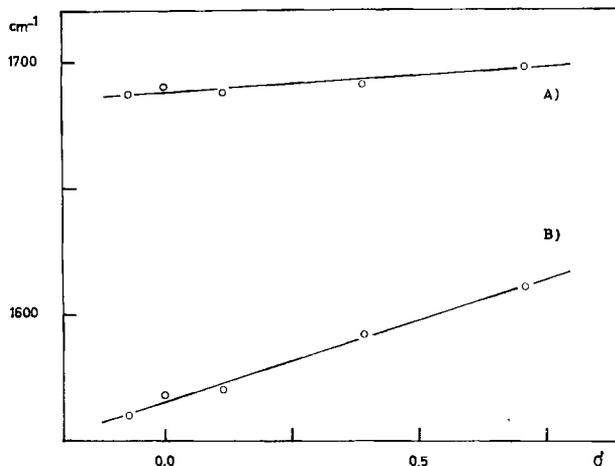


Fig. 3. Variation des fréquences carbonyle d'acétophénonnes *m*-substituées et de leurs composés d'addition 1:1 avec TiCl_4 , en fonction des constantes σ_m de HAMMETT.

A) $m\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$ dans C_6H_6 ; B) $m\text{-Y-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3, \text{TiCl}_4$ solides

La qualité des corrélations linéaires obtenues ici, en particulier les faibles valeurs de l'écart standard s_r , confirment la grande valeur des constantes de HAMMETT dans l'étude de la variation de la fréquence carbonyle sous l'influence des effets inductif et mésomérique.

Comme dans l'étude des composés d'addition d'acétophénonnes *p*-substituées, nous arrivons à la conclusion que pour les dérivés *m*-substitués la coordination de l'accepteur électronique se produit toujours sur le groupe carbonyle et que l'action de l'accepteur sur la liaison carbonyle est faible pour une acétophénone substituée par un groupement électron-accepteur ($-\text{NO}_2$) et devient forte pour une acétophénone substituée par une fonction électron-donneur ($-\text{CH}_3$).

Les variations numériques de la fréquence carbonyle des acétophénonnes et de leurs composés d'addition sont pratiquement les mêmes pour les *para*- et *méto*-dérivés étudiés.

⁸⁾ P = probabilité de signification du coefficient de corrélation linéaire, s_r = écart standard autour de la droite de régression.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur B. P. Susz qui m'a aimablement aidé durant mes recherches et dont les conseils m'ont été très profitables.

Je remercie également le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE qui a mis à disposition du laboratoire le spectromètre PERKIN-ELMER 521 et qui m'a accordé une subvention de recherche.

SUMMARY

The adducts of the electronic acceptor TiCl_4 with *m*- NO_2 -, *m*-Br-, *m*- CH_3O -, and *m*- CH_3 -acetophenones have been prepared.

The IR. absorption spectra of the solid products show all a characteristic lowering of the $\omega(\text{C}=\text{O})$ frequency and a less marked elevation of the ν frequency representing the $\omega(\text{Ph-COMe})$ vibration. These frequency variations show that the acceptor is added by a dative bond of the carbonyl oxygen donor.

The perturbed carbonyl frequencies of the solid adducts of *m*-nitro- and *m*-bromoacetophenone with TiCl_4 resonating with the 8a and 8b benzene frequencies have been corrected by means of the theory of perturbation of nearly degenerated levels.

These corrected frequencies and the perturbed carbonyl frequencies of the adducts of *m*-methyl- and *m*-methoxyacetophenone form an excellent linear regression with the HAMMETT σ constants, which is about the same as the linear regression found for the corresponding adducts of *p*-acetophenones.

Laboratoire de Chimie Physique,
Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXII^e communication: G. OULEVEY & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 1828 (1964).
 [2] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 289 (1964).
 [3] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 299 (1964); *Chimia* 18, 178 (1964).
 [4] E. HERZ, K. W. F. KOHLRAUSCH & R. VOGEL, *S.-B. Akad. Wiss. Wien* 155, 200 (1946).
 [5] P. GAGNAUX & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 1322 (1958).
 [6] H. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I, p. 282, van Nostrand Cy, 1950.
 [7] J. HINE, *Physical Organic Chemistry*, Mac Graw-Hill Book Cy 1962, p. 85.
 [8] A. BUCHS, G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 1563 (1964).

228. Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse auf die Theorie von Dampfmembranen-Osmometern

von B. Miličević

(27. VIII. 64)

1. *Einleitung.* In der Literatur sind mehrere Vorrichtungen zur Bestimmung der Dampfdrücke von Lösungen bzw. zur Bestimmung der Molekulargewichte oder Aktivitätskoeffizienten von in diesen Lösungen gelösten Substanzen beschrieben worden, welche alle gemeinsam mit dem Ausdruck «Dampfmembranen-Osmometer» [1]¹⁾ zusammengefasst werden können. Es handelt sich dabei um die erstmals von

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2067.