

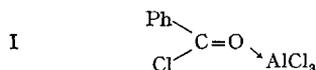
**14. Etude de composés d'addition des acides de LEWIS XXVIII [1].**  
**Constantes de HAMMETT et vibration**  
**carbonyle des composés formés par  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{SbCl}_5$  avec des chlorures**  
**de benzoyle parasubstitués**

par **J.-Cl. Jaccard** et **B. P. Susz**

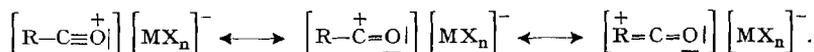
(22 XI 66)

**1. Introduction.** – D'après SUSZ et collaborateurs [2] [3], il existe deux types de composés d'addition d'acides de LEWIS avec des dérivés organiques carbonylés: a) composés formés par liaison dative  $\text{RR}'\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{A}$ , à partir de cétones, d'acides carboxyliques, de chlorures d'acides ou d'amides; b) composés de structure ionique formés à partir de certains acides carboxyliques ou de leurs chlorures.

Pour le type a), la formation du composé d'addition provoque des déplacements électroniques intramoléculaires du donneur vers l'accepteur qui ont une influence considérable sur le spectre de vibration et exercent un effet bathochrome très marqué sur la fréquence associée à la présence de la fonction carbonyle. ROSSETTI & SUSZ [4] ont indiqué par exemple pour des composés d'acétophénone parasubstituées et de  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{TiCl}_4$  des abaissements  $\Delta\omega$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) allant de 45 à 149  $\text{cm}^{-1}$ ; ils ont également constaté une bonne corrélation linéaire entre la constante de HAMMETT du substituant et cet abaissement. Ces constatations ont conduit ces auteurs à proposer pour ces composés une structure comprenant une liaison dative. Cette hypothèse s'est trouvée confirmée par la récente détermination de la structure I du composé  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$  par RASMUSSEN & BROCH [5] à l'aide des rayons X, où la longueur de la liaison carbonyle atteint 1,23 Å et où l'angle  $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Al}$  vaut 145° environ.



Lorsque l'acide de LEWIS possède un fort pouvoir accepteur et que le chlorure d'acide – ou l'acide carboxylique – est fortement donneur (en particulier grâce à la présence de substituants créant des centres nucléophiles) une bande de vibration nouvelle peut apparaître, située dans un domaine habituellement réservé aux liaisons covalentes triples (type b). SUSZ & WÜHRMANN [6] ont les premiers interprété cette nouvelle fréquence par la formation d'un ion acylium  $[\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}]^+$ , en se basant sur le spectre IR. du complexe  $[\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{O}]^+[\text{BF}_4]^-$  dans lequel les fréquences de l'ion  $[\text{BF}_4]^-$  sont présentes et où l'ion acétylium se manifeste par une bande très intense à 2300  $\text{cm}^{-1}$ . COOK [7] par l'étude du spectre IR. des mélanges de chlorures d'acétyle et d'aluminium a retrouvé de telles fréquences. Dans ces différents cas, on admet la structure:



La présence simultanée souvent observée des 2 fréquences, l'une abaissée, l'autre élevée, suggère à ce dernier auteur l'hypothèse d'un mélange des formes ionisée et

dative. OULEVEY & SUSZ [3], ayant plus particulièrement étudié le composé  $(\text{CH}_3)_3\text{-2,4,6-C}_6\text{H}_2\text{-COOH}\cdot\text{AlCl}_3$ , pensent qu'il existe, d'une manière générale, un équilibre entre les types a) et b).

Certains composés d'addition présentent même 2 bandes dans la région des triples liaisons. COOK [7] et BERTOLUZZA [8] attribuent la plus faible fréquence à l'ion simple  $[\text{R-C}\equiv\text{O}]^+$ , et la plus élevée à la structure en sel complexe  $[\text{R-CO}\cdots\text{MX}_{n-1}]^+\text{X}^-$ . SUSZ et coll. [3] [6] ont attribué la fréquence la plus élevée et de forte intensité à la forme simple  $[\text{R-C}\equiv\text{O}]^+$  sans donner de signification à la plus faible. Nous nous rallions à ce point de vue, car les travaux tout récents de BOER [9] confirment, grâce à l'analyse par rayons X, que la structure du composé  $[\text{CH}_3\text{CO}]^+[\text{SbF}_6]^-$  est bien celle qu'avait supposé OLAH [10] qui attribue à la forme simple la bande présente à  $2294\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR.

L'objet du présent travail a été de tenter d'obtenir des composés d'addition entre les chlorures de benzoyle *para*-substitués par  $\text{CH}_3\text{O-}$ ,  $\text{CH}_3\text{-}$ ,  $\text{H-}$ ,  $\text{Cl-}$ ,  $\text{O}_2\text{N-}$ , et les acides de LEWIS  $\text{SbCl}_5$  et  $\text{TiCl}_4$ , puis d'en étudier les spectres IR. Nous pourrions ainsi vérifier si, pour un acide de LEWIS donné, ces substituants favorisent la formation des complexes de manière croissante dans le sens des composés  $p\text{-O}_2\text{N-} < p\text{-Cl} < p\text{-H} < p\text{-CH}_3\text{-} < p\text{-CH}_3\text{O-}$ , classement auquel on arrive en admettant grâce aux constantes de HAMMETT  $\sigma$  que le pouvoir donneur d'électrons des substituants croît dans cet ordre [11].

**2. Partie expérimentale.** — a) *Produits de départ.* Chlorure de méthoxy-4-benzoyle préparé d'après HERVEY [12] à partir de l'acide méthoxy-4-benzoïque. — Chlorure de méthyl-4-benzoyle préparé d'après MEYER [13] à partir de l'acide méthyl-4-benzoïque. — Chlorure de benzoyle SIEGFRIED pur, F.  $-1^\circ$ . — Chlorure de chloro-4-benzoyle FLUKA *puriss.*, F.  $12\text{-}14^\circ$ . — Chlorure de nitro-4-benzoyle FLUKA *puriss.*, F.  $71\text{-}73^\circ$ . — Tétrachlorure de titane FLUKA *purum*, Eb.  $32\text{-}35^\circ$ . — Pentachlorure d'antimoine SCHUCHARDT. — Tétrachlorure de carbone MERCK pour analyse, Eb.  $76\text{-}77^\circ$ .

b) *Préparation des composés d'addition:* A l'exception de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}\cdot\text{TiCl}_4$  déjà décrit par SUSZ & CASSIMATIS [14], les composés examinés ne semblent pas avoir été étudiés jusqu'à présent. Comme ils sont sensibles à l'action de l'humidité atmosphérique, presque toutes les manipulations ont été effectuées dans une cage à gants à l'air desséché par circulation forcée à travers une tour remplie de silicagel. L'appareillage en verrerie rodée est séché avant son emploi par séjour dans la cage; il comprend un ballon avec agitateur, thermomètre et ampoule à robinet. La solution de l'acide de LEWIS dans  $\text{CCl}_4$  (titre environ 10%) contenue dans l'ampoule à robinet est ajoutée goutte à goutte à la solution (même titre et même solvant) du chlorure d'acide se trouvant dans le ballon. Ce dernier plonge dans un bain de glace et d'eau pour éviter un échauffement de la solution de réaction. Après 1 heure d'agitation, le précipité cristallin est filtré, séché sous vide, puis analysé. C et H ont été dosés selon PREGI; Ti par gravimétrie de  $\text{TiO}_2$ ; Sb, par réduction de  $\text{Sb}^{+5}$  en  $\text{Sb}^{+3}$  au moyen de  $\text{I}^-$  et dosage de l'iode formé par  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; Cl, par activation neutronique de  $^{37}\text{Cl}$  en  $^{38}\text{Cl}$ .

Les composés d'addition obtenus sont tous du type 1:1 (voir tableau 1).

c) *Spectres d'absorption IR.* L'absorption IR. a été déterminée au moyen du spectromètre PERKIN-ELMER 521 avec réseaux optiques, dans une cellule à fenêtres de  $\text{CINa}$ . Les chlorures d'acides étaient à l'état solide; les dérivés  $p\text{-CH}_3\text{O-}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{-}$ ,  $p\text{-H-}$ ,  $p\text{-Cl-}$ , liquides à température ordinaire, ont été solidifiés entre les 2 fenêtres par refroidissement, le dérivé  $p\text{-O}_2\text{N-}$  solide à température ordinaire a été dispersé dans le nujol, comme les composés d'addition.

Malgré plusieurs essais dans les conditions décrites, nous n'avons pu obtenir les composés d'addition avec les chlorures de  $p\text{-Cl}$  et  $p\text{-O}_2\text{N-}$ benzoyle ni pour  $\text{SbCl}_5$ , ni pour  $\text{TiCl}_4$ . Ce résultat s'explique par le pouvoir attracteur d'électrons de ces substituants défavorisant la fixation de

Tableau 1. *Analyse et constantes physiques des composés obtenus*

Composés		Analyses élémentaires				Propriétés physiques
		% C	% H	% Cl	% Sb ou Ti	
$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	26,66	1,96	49,20	13,30	rouge foncé déc. dès 35°
	Trouv.	26,9	1,9	50,3	13,5	
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	27,90	2,05	51,49	13,91	jaune déc. dès 94°
	Trouv.	27,9	1,9	50,0	14,1	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	25,45	1,53	53,68	14,50	jaune déc. dès 62°
	Trouv.	25,7	1,5	52,9	14,7	
$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$	Calc.	20,46	1,50	45,29	25,93	gris-jaune noircit. déc. dès 30°
	Trouv.	20,5	1,6	45,7	25,7	
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$	Calc.	21,18	1,56	46,89	26,84	jaune-clair déc. dès 65°
	Trouv.	22,0	1,8	45,3	27,7	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$	Calc.	19,12	1,15	48,39	27,70	jaune-clair déc. dès 35°
	Trouv.	19,2	1,3	48,8	27,0	

l'accepteur électronique sur l'oxygène de la fonction carbonyle, et contribue à prouver qu'un déplacement intramoléculaire d'une certaine importance doit accompagner la fixation de l'accepteur.

**3. Variations de la fréquence carbonyle.** – A l'état solide, la fréquence (ou le doublet de fréquences) attribuée à la liaison C=O dans le chlorure d'acide libre et située entre 1700 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  disparaît complètement (voir dans fig. 1 l'ensemble des fréquences d'absorption IR. mesurées pour les chlorures de benzoyle et leurs composés d'addition étudiés ici). Cette constatation correspond aux résultats des travaux des auteurs cités, particulièrement SUSZ & CASSIMATIS [15] qui ont spécialement étudié des composés entre chlorures d'acyle aliphatiques et aromatiques et les acides de LEWIS  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{AlCl}_3$ .

Dans le tableau 2 sont reproduites les valeurs des fréquences carbonyle des chlorures de benzoyle parasubstitués et celles des composés d'addition correspondants.

Tableau 2. *Fréquences carbonyle de chlorures de benzoyle parasubstitués et de leurs composés d'addition avec  $\text{TiCl}_4$ - et  $\text{SbCl}_5$  ( $\text{cm}^{-1}$ )*

Subst. en <i>para</i>	R-COCl		RCOCl · $\text{TiCl}_4$	RCOCl · $\text{SbCl}_5$	
	$\omega(\text{C=O})^a$		$\omega(\text{C=O}) \rightarrow^b$	$\omega(\text{C=O}) \rightarrow^b$	$\omega(\text{C}\equiv\text{O})^+{}^b$
$\text{CH}_3\text{O-}$	1766 <i>F</i>	1735 <i>mF</i>	1626 <i>mF</i>	1546 <i>la f</i>	2190 <i>F</i> 2140 <i>ff</i>
$\text{CH}_3\text{-}$	1768 <i>mF</i>	1736 <i>mF</i>	1630 <i>F</i>	1550 <i>F</i>	—    —
H-	1773 <i>F</i>	1732 <i>F</i>	1620 <i>F</i>	1565 <i>F</i>	—    —

<sup>a</sup>) Etat solide (cristallisé entre les 2 fenêtres de la cellule).

<sup>b</sup>) Etat solide (dispersé dans le nujol).

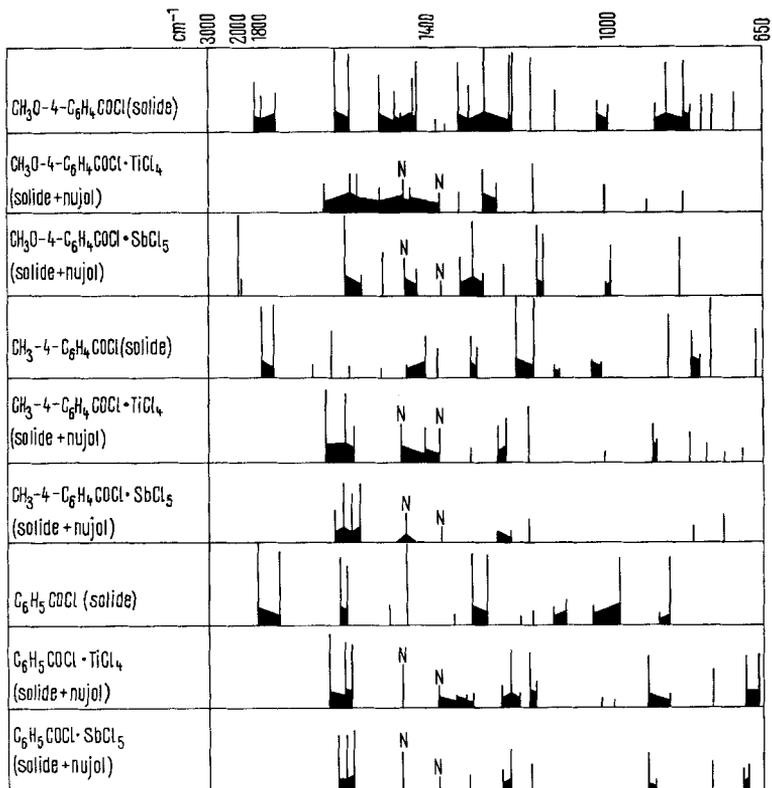


Fig. 1

Fréquences d'absorption IR. de composés d'addition 1:1 de chlorures de benzoyle p-substitués [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Tous les composés d'addition présentent une bande dative; seul  $\text{CH}_3\text{O}-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$  possède une bande dans la région des liaisons triples (ion méthoxy-4-benzoylium).

**4. Fréquences benzéniques et carbonyle dative.** – Dans la région  $1500\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ , outre la fréquence carbonyle, nous trouvons les 2 bandes benzéniques qui peuvent présenter un effet de résonance avec la première. En effet, la symétrie de ces composés est très basse, le seul élément de symétrie présent est le plan du noyau aromatique (groupe ponctuel  $C_s$ ), structure mise en évidence par RASMUSSEN & BROCH [5]. La vibration de valence carbonyle et les vibrations benzéniques  $8a$  et  $8b$  (notation de WILSON) s'effectuent dans ce plan et appartiennent à la même représentation  $A'$ . La résonance modifie alors les fréquences et les intensités des bandes d'absorption qui ne correspondent plus d'une manière simple aux constantes de force et aux variations de moment de dipôle des liaisons individuelles. ROSSETTI & SUSZ [16] ont tenté dans certains cas de corriger les fréquences  $\text{C}=\text{O}$  observées, en utilisant la théorie de la perturbation des niveaux quasi-dégénérés [17]. Ils admettent l'hypothèse, évidemment approchée, d'une énergie de couplage additionnelle  $W_{1,2} = W_{2,1}$  nulle entre les fréquences  $8a$  et  $8b$  qui se trouvaient déjà en résonance dans le composé de départ. En posant l'équation:

$$\begin{vmatrix} (E_1^0 - E_i) & 0 & W_{1,3} \\ 0 & (E_2^0 - E_i) & W_{2,3} \\ W_{1,3} & W_{2,3} & (E_3^0 - E_i) \end{vmatrix} = 0$$

où  $E_i = h \cdot c \cdot \omega_i$  = énergies correspondant aux fréquences mesurées sur les spectres ( $E_i$  empruntant successivement les valeurs  $E_1, E_2$  et  $E_3$  des nombres d'onde  $\omega_i$  en résonance); mesures et calculs effectués en  $\text{cm}^{-1}$ ,

$E_1^0$  et  $E_2^0$  = énergies des vibrations benzéniques des chlorures d'acides de départ [ $\text{cm}^{-1}$ ],

$E_3^0$  = énergie de la fréquence  $\omega$  (C=O)  $\rightarrow$  corrigée [ $\text{cm}^{-1}$ ],

$W_{1,3}$  et  $W_{2,3}$  = énergies de couplage avec les fréquences benzéniques [ $\text{cm}^{-1}$ ],

On obtient:

$$E_3^0 = E_1 + E_2 + E_3 - E_1^0 - E_2^0,$$

$$W_{1,3} = \sqrt{\frac{(E_1^0 - E_1)(E_1^0 - E_2)(E_1^0 - E_3)}{E_2^0 - E_1^0}},$$

$$W_{2,3} = \sqrt{\frac{(E_1 - E_2^0)(E_2 - E_2^0)(E_3 - E_2^0)}{E_2^0 - E_1^0}}.$$

Si nous admettons dans notre cas la résonance, nous obtenons les valeurs corrigées suivantes (tableau 3):

Tableau 3. Fréquences carbonyle des composés d'addition entre chlorures de benzoyle *p*-substitués,  $\text{TiCl}_4$  et  $\text{SbCl}_5$  (valeurs corrigées)

Subst. en <i>para</i>	R-COCl		R-COCl · $\text{TiCl}_4$					R-COCl · $\text{SbCl}_5$				
	$E_1^0$	$E_2^0$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_3^0$	$\Delta\omega$ (C=O)	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_3^0$	$\Delta\omega$ (C=O)
$\text{CH}_3\text{O}-$	1603 F	1573 F	1626 mF	1573 F	1555 F	1578	-188	1603 $\left\{ \begin{smallmatrix} f \\ sh \end{smallmatrix} \right.$	1585 F	1546 $\left\{ \begin{smallmatrix} la \\ f \end{smallmatrix} \right.$	1558	-208
$\text{CH}_3-$	1606 mF	1574 f	1630 F	1588 F	1563 $\left\{ \begin{smallmatrix} mF \\ sh \end{smallmatrix} \right.$	1601	-167	1606 $\left\{ \begin{smallmatrix} mF \\ sh \end{smallmatrix} \right.$	1591 F	1550 F	1567	-201
H-	1595 F	1581 mF	1620 F	1587 F	1573 F	1604	-169	1600 F	1583 F	1565 F	1572	-201

Nous constatons immédiatement que les  $\Delta\omega$  (C=O) sont plus grands pour la série  $\text{SbCl}_5$  que pour la série  $\text{TiCl}_4$ . Comme ces différences dépendent des déplacements électroniques de l'oxygène vers le métal, nous pensons que la force d'attraction de  $\text{SbCl}_5$  est plus élevée que celle de  $\text{TiCl}_4$  dans le cas particulier. Ces déplacements, dans la série  $\text{TiCl}_4$ , sont plus grands que ceux de la série des acétophénone (AcPh) correspondantes [16]:

Substance	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{O}-\text{AcPh}$	<i>p</i> - $\text{CH}_3-\text{AcPh}$	AcPh
$\Delta\omega$ (C=O) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	-149	-115	-107

Le Cl, qui possède un effet  $-I$ , provoque lors de l'addition une diminution de l'ordre de la liaison C=O plus grande que le groupe  $\text{CH}_3$  muni d'un effet  $+I$ .

Les énergies de couplage  $W_{1,3}$  et  $W_{2,3}$  (v. tableau 4) sont positives ou nulles, le calcul ne conduisant pour aucune d'entre elles à des valeurs imaginaires. Ces valeurs confirment que l'hypothèse de la résonance entre fréquences benzéniques et carbonyle perturbée n'est pas absurde.

Tableau 4. *Energies de couplage*  $W_{1,3}$  et  $W_{2,3}$  *pour des composés d'addition entre chlorures de benzoyle p-substitués avec les acides de LEWIS*  $TiCl_4$  et  $SbCl_5$  ( $cm^{-1}$ )

Substit. en <i>para</i>	R-COCl · $TiCl_4$		R-COCl · $SbCl_5$	
	$W_{1,3}$	$W_{2,3}$	$W_{1,3}$	$W_{2,3}$
$CH_3O-$	+33	0	0	+18
$CH_3-$	+24	+16	0	+20
H-	+18	+43	+11	+7

**5. Corrélations entre les fréquences  $\omega$  (C=O) et la constante de HAMMETT  $\sigma$ .** – HAMMETT [11] a constaté qu'il existait pour les composés benzoïques *méta*- et *para*-substitués la relation:

$$\log K/K_0 = \rho \cdot \sigma$$

- $K = c^{te}$  d'équilibre de la réaction considérée pour un dérivé benzoïque *méta*- ou *para*-substitué,
- $K_0 = c^{te}$  d'équilibre de la réaction considérée pour le dérivé benzoïque correspondant non substitué,
- $\rho$  = coefficient dépendant de la réaction,
- $\sigma$  = coefficient dépendant du substituant et de sa position, dit « constante de HAMMETT ».

On sait qu'il existe diverses corrélations entre les fréquences de vibration de composés benzoïques *méta*- ou *para*-substitués comme l'a observé entre autres THOMPSON [18]. Lorsqu'il existe une interaction de résonance très marquée entre le groupe substituant donneur d'électrons et le centre de réaction accepteur qui comprend ici le groupe C=O, les constantes  $\sigma$  sont remplacées avec avantage par de nouvelles valeurs  $\sigma^-$  et  $\sigma^+$  (pour les substituants très accepteurs d'électrons et très donneurs d'électrons respectivement) [19]. Récemment, ROSETTI & SUSZ [16] [20] ont montré qu'on obtenait une corrélation linéaire  $\omega$  (C=O) =  $a\sigma + b$  pour des acétophénones *para*- et *méta*-substituées et pour les composés d'addition correspondants avec  $ZnCl_2$  et  $TiCl_4$ , à la condition d'utiliser les valeurs  $\sigma^+$  pour les substituants *p*- $H_2N-$ , *p*- $HO-$  et *p*- $CH_3O-$ .

Nous avons voulu vérifier si cette corrélation s'applique aux composés que nous avons cités dans l'introduction.

Choissant pour les 5 chlorures d'acides les valeurs des fréquences  $\omega$  (C=O) à l'état solide, nous constatons, entre 1700 et 1800  $cm^{-1}$ , région des fréquences carbonyle des chlorures de benzoyle, la présence de deux bandes non complètement séparées. SUSZ & CASSIMATIS [21] reprenant les idées de ALLEN [22] pensent que cette bande dédoublée pourrait être composée d'une fréquence  $\omega$  (C=O) (la fréquence la plus élevée du doublet) accompagnée soit d'un harmonique, soit d'une combinaison d'autres fondamentales (la fréquence la plus basse du doublet).

Nous basant sur ces hypothèses, nous traçons le diagramme  $\omega$  (C=O) =  $a\sigma + b$  en prenant les fréquences supérieures. Pour les substituants *p*- $CH_3O-$  et *p*- $CH_3-$ , nous envisageons simultanément les  $\sigma$  et les  $\sigma^+$ . Nous constatons qu'avec les 2 possibilités (fig. 2) les 5 dérivés entrent dans une bonne corrélation linéaire de pente positive, ce qui est logique. En effet, si les fréquences considérées sont les véritables fréquences carbonyle, il est normal qu'elles augmentent avec le pouvoir accepteur d'électrons du

substituant qui va renforcer l'ordre de la liaison carbonyle, donc la fréquence de vibration. Le même diagramme  $\omega(\text{C}=\text{O}) = a\sigma + b$ , établi en tenant compte des fréquences inférieures, conduit à une régression linéaire moins bonne et de pente négative.

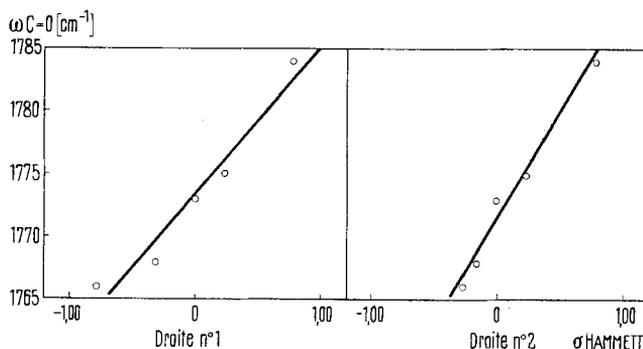


Fig. 2. Variation des fréquences carbonyle de chlorures de benzoyle p-substitués

Dans la figure 2, nous avons calculé la droite de régression 1 en tenant compte des valeurs  $\sigma^+$  pour les substituants  $p\text{-CH}_3\text{O-}$  et  $p\text{-CH}_3\text{-}$  ( $a = 11,8$ ;  $b = 1773 \text{ cm}^{-1}$ ;  $s = \pm 2,3 \text{ cm}^{-1}$ ;  $r = 0,960^2$ ); alors que pour la droite 2, nous avons pris les valeurs  $\sigma$  uniquement ( $a = 16,7$ ;  $b = 1772 \text{ cm}^{-1}$ ;  $s = \pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$ ;  $r = 0,984^2$ ). Il est intéressant de constater que les pentes  $a$  sont du même ordre de grandeur que celle des acétophénonnes correspondantes dans les mêmes conditions physiques ( $a_{p\text{-X-AcPh}} = 15$  à l'état solide) [16], ainsi que les coefficients de corrélation  $r$  ( $r_{p\text{-X-AcPh}} = 0,963$ ).

Pour établir les corrélations concernant les composés d'addition (une série avec  $\text{TiCl}_4$  et une série avec  $\text{SbCl}_5$ ), nous prenons les valeurs corrigées des fréquences carbonyle et les valeurs  $\sigma^+$  pour les substituants  $p\text{-CH}_3\text{O-}$  et  $p\text{-CH}_3\text{-}$ . Sur la figure 3, la droite de régression 1 concerne la série  $\text{TiCl}_4$  ( $a = 34,6$ ;  $b = 1607 \text{ cm}^{-1}$ ;  $s = \pm 6,1 \text{ cm}^{-1}$ ;  $r = 0,953^2$ ), et la droite 2, la série  $\text{SbCl}_5$  ( $a = 18,0$ ;  $b = 1572 \text{ cm}^{-1}$ ;  $s = \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ;  $r = 0,999^2$ ).

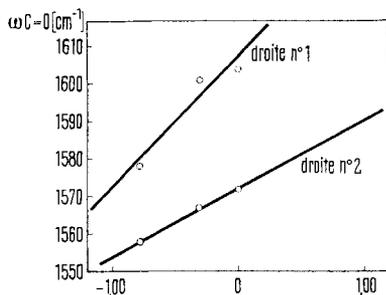


Fig. 3. Variation des fréquences carbonyle de composés d'addition de chlorures de benzoyle p-substitués avec  $\text{TiCl}_4$  (droite n° 1) et  $\text{SbCl}_5$  (droite n° 2) en fonction des constantes  $\sigma$  et  $\sigma^+$  de HAMMETT

<sup>1)</sup> Ecart standard.

<sup>2)</sup> Coefficient de corrélation  $r = \frac{\sum (x_i - \bar{x}_i)(y_i - \bar{y}_i)}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x}_i)^2 \sum (y_i - \bar{y}_i)^2}}$ .

ROSSETTI & SUSZ [16] avaient déterminé une pente  $a$  de 61 pour les acétophénones complexées avec  $\text{TiCl}_4$ , valeur qui n'est que de 34,6 pour les chlorures de benzoyle correspondants. Avec la série  $\text{SbCl}_5$ , cette pente est encore plus faible, mais la régression linéaire est meilleure. Toutefois, dans les 2 cas, il s'agit d'une droite de pente positive, ce qui tend à montrer que la correction effectuée pour tenir compte de la résonance est justifiée, venant ainsi renforcer l'argument des énergies de couplage que nous avons calculées plus haut.

Cependant, ne disposant que de 3 points nous ne pouvons pas être aussi affirmatifs que ROSSETTI & SUSZ qui dans le cas des acétophénones disposaient de 7 points pour la série des composés *para* et de 5 points pour les composés *mé*ta.

## SUMMARY

The adducts of benzoyl chlorides *p*-substituted by  $\text{CH}_3\text{O}$ -,  $\text{CH}_3$ -, and  $\text{H}$ - with the electronic acceptors  $\text{SbCl}_5$  and  $\text{TiCl}_4$  have been prepared, and the IR. absorption spectra of the solid products studied.

The characteristic lowering of the  $\omega$  (C=O) frequency shows that the acceptor is added by a dative bond on the carbonyl oxygen donor. The adduct *p*- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}\cdot\text{SbCl}_5$  also presents a new frequency on  $2190\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of the existence of the methoxy-4-benzoylium ion.

The perturbed carbonyl frequencies resonating with the  $8a$  and  $8b$  benzene frequencies have been corrected by means of the theory of perturbation of nearly-degenerated levels. The corrected frequencies of the *p*-substituted adducts form a linear relation with the HAMMETT constant  $\sigma$ .

Laboratoire de Chimie Physique  
Université de Genève

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **49**, 1899 (1966).
- [2] B. P. SUSZ, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **248**, 2956 (1959).
- [3] G. OULEVEY & B. P. SUSZ, *Helv.* **48**, 630 (1965); **48**, 1965 (1965); B. PETITPIERRE & B. P. SUSZ, à paraître.
- [4] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **47**, 289 (1963).
- [5] S. E. RASMUSSEN & N. C. BROCH, *Chem. Comm.* **31**, 279 (1965).
- [6] B. P. SUSZ & J. J. WÜHRMANN, *Helv.* **40**, 722 (1957).
- [7] D. COOK, *Canad. J. Chemistry* **37**, 48 (1959); **40**, 480 (1962).
- [8] A. BERTOLUZZA, G. FABBRI & G. FARNÉ, *Acad. Lincei, Rend. Sc. fis. mat. nat.* **36** (avril 1964).
- [9] F. P. BOER, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1572 (1966).
- [10] G. A. OLAH, *Revue roum. Chimie* **7**, 1139 (1957).
- [11] J. MATHIEU & A. ALLAIS, «Principes de synthèse organique», p. 507–521, Masson & Cie, Paris 1957.
- [12] J. HERVEY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **62**, 916 (1929).
- [13] H. MEYER, *Mh. Chem.* **22**, 425.
- [14] D. CASSIMATIS, P. GAGNAUX & B. P. SUSZ, *Helv.* **43**, 424 (1960).
- [15] B. P. SUSZ & D. CASSIMATIS, *Helv.* **43**, 852 (1960); **44**, 395 (1961).
- [16] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **47**, 299 (1963).
- [17] H. HERZBERG, «Molecular Spectra and Molecular Structure» I, p. 282, Van Nostrand Cy, New York 1950.
- [18] H. W. THOMPSON, *Chim. pure appl.* **7**, 13 (1963).
- [19] R. W. TAFT, JR, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1045 (1957).
- [20] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* **47**, 2053 (1964).
- [21] D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* **44**, 943 (1961).
- [22] G. ALLEN, P. S. ELLINGTON & G. D. MEAKINS, *J. chem. Soc.* **1960**, 1909.