

234. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS XXX [1] Note préliminaire sur les composés d'addition entre aldéhydes et TiCl_4

par R. Weber et B. P. Susz

(12 IX 67)

1. Introduction. – Les recherches sur les composés d'addition entreprises dans notre laboratoire ont porté jusqu'à présent sur une série d'acides de LEWIS et des donneurs électroniques porteurs de groupe carbonyle: cétones, esters, acides et chlorures d'acides [1] [2].

La présence d'une liaison covalente dative entre l'oxygène du groupe carbonyle et le métal de l'acide de LEWIS a été confirmée dans chaque cas par un abaissement de la fréquence carbonyle en spectrographie IR. Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du groupe aldéhydique avec le tétrachlorure de titane, qui est un accepteur électronique «spectroscopiquement énergique» c'est-à-dire provoquant des modifications importantes de la densité électronique de la liaison carbonyle et un abaissement très marqué du nombre d'onde $\omega(\text{C}=\text{O})$ associé à la présence du groupe carbonyle. D'autre part, TiCl_4 est très employé pour lier d'autres bases organiques.

L'objet de la présente recherche est la préparation et l'étude des composés d'addition de quelques aldéhydes aliphatiques et aromatiques: acétaldéhyde, benzaldéhyde, aldéhydes cinnamique et anisique (composés obtenus: v. Tabl. 1). Les spectres d'absorption IR. des composés d'addition, soit à l'état solide dispersés dans le nujol ou l'hostafon, soit à l'état dissous dans le chlorure de méthylène, nous ont permis d'observer, en particulier, les variations des vibrations propres au groupe carbonyle et à la liaison C-H aldéhydique.

Tableau 1. *Propriétés physiques des composés d'addition obtenus*

| Composé d'addition | Etat, aspect | Analyse élémentaire | | | |
|--|-----------------------|---------------------|------|-------------------|-------|
| | | C % | H % | Cl % | Ti % |
| CH_3CHO , TiCl_4 | Cristaux jaune-citron | Calc. 10,27 | 1,71 | 60,6 | 20,5 |
| | F. (décomp.) 101–103° | Tr. 10,46 | 1,91 | 59,2 | 20,0 |
| $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, TiCl_4^{a} | Cristaux beiges | Calc. 41,8 | 3,0 | 35,4 | 11,9 |
| | F. (décomp.) 80–83° | Tr. 41,9 | 2,9 | 34,9 | 12,1 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$, TiCl_4 | Cristaux orange | Calc. 33,57 | 2,49 | 44,0 | 14,9 |
| | F. (décomp.) 103–104° | Tr. 33,76 | 2,64 | 41,2 | 15,3 |
| $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$, TiCl_4 | Cristaux jaunes | Calc. 47,44 | 3,52 | 31,24 | 10,55 |
| | F. (décomp.) 155–160° | Tr. 47,61 | 3,46 | 32,7 ^b | 10,74 |
| $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, TiCl_4 | Cristaux orange | Calc. 29,48 | 2,45 | 43,5 | 14,70 |
| | F. (décomp.) 140–142° | Tr. 29,34 | 2,57 | 42,1 | 14,72 |

^a) En utilisant des quantités équimoléculaires de benzaldéhyde et TiCl_4 , nous avons obtenu à l'état solide un composé 2:1, contrairement au cas de l'aldéhyde cinnamique qui permet d'obtenir les composés 1:1 et 2:1.

^b) Dosage effectué par radioactivation

La littérature, à notre connaissance, est très pauvre en ce qui concerne la spectrographie de vibration de composés d'addition d'aldéhydes. Certains ont déjà été étudiés: RASKIN [3] a préparé et étudié par spectrographie RAMAN le composé benzaldéhyde – SbCl_3 . Il admet, sans donner de valeurs numériques, que la liaison carbonyle participe à la formation du complexe. SCHWARTZ & BERND [4] ont obtenu à l'état cristallisé, analysé et étudié les spectres IR. de composés décrits comme $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2\text{TiCl}_4$, $(m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2\text{TiCl}_4$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO})_2\text{TiCl}_4$, $\text{TiCl}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3\text{O}-2)$ (CHO-4); ils n'ont observé qu'un faible abaissement de la fréquence carbonyle (env. 20 cm^{-1}). KAWAGUCHI & OGURA [5] ont synthétisé et analysé un complexe cristallin obtenu à partir d'acroléine et de chlorure cuivreux. Ils ont constaté que la fréquence carbonyle s'était abaissée d'environ 30 cm^{-1} , tandis que la fréquence de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ subissait un déplacement de 90 cm^{-1} . Ils ont conclu que la coordination de l'acroléine avec le cuivre était principalement due à la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Notons aussi que YAMADA [6] et YAMAMOTO [7] ont étudié des complexes de l'aldéhyde salicylique et du salicylate de méthyle avec des métaux tels que le sodium, le titane et le cuivre. Ils ont remarqué que la fréquence carbonyle du complexe sodé est élevée de 17 cm^{-1} , tandis que celle du composé du Ti est abaissée de 20 cm^{-1} , par rapport à la valeur mesurée pour l'aldéhyde salicylique. Cette augmentation de fréquence est attribuée à un transfert électronique moins intense par Na^+ que par H^+ pour la paire libre de l'oxygène. D'autre part, le caractère de double liaison de la liaison carbonyle diminue avec la chélation par migration $\text{C}-\text{O}$, la migration $\text{O} \rightarrow$ cycle benzénique augmente et la liaison $\text{C}-\text{O}$ tend à prendre, à son tour, un caractère de double liaison. BERTOLUZZA [8] et collaborateurs ont mesuré un abaissement notable de la fréquence carbonyle de l'acétaldéhyde et de l'acroléine absorbés sur un catalyseur silice-alumine. En particulier, pour CH_3CHO , l'abaissement vaut environ 100 cm^{-1} , et les auteurs l'attribuent à l'adsorption sur un site de LEWIS.

2. Partie expérimentale. – 2.1. *Produits utilisés.* Benzaldéhyde: GIVAUDAN, *purum*, Eb. 178° . – Aldéhyde cinnamique *trans*: FLUKA, *purum*, Eb. 125° . – Aldéhyde anisique: FLUKA, *purum*, Eb. 118° . – Acétaldéhyde: FLUKA, *puriss.*, stabilisé avec $0,05\%$ d'hydroquinone, Eb. 21° . – Tétrachlorure de titane: FLUKA, *purum*, Eb. $32-35^\circ$. – Tétrachlorure de carbone: MERCK *puriss.*, redistillé sur P_2O_5 , Eb. $76-77^\circ$. – Chlorure de méthylène: FLUKA, *purum*, redistillé sur P_2O_5 , Eb. 38° .

2.2. *Préparation des composés d'addition.* – 2.2.1. *A l'état solide:* Comme ces composés sont très sensibles à l'humidité, toutes les manipulations ont été effectuées dans une cage à gants, dont l'air est desséché par circulation forcée à travers une tour remplie de silicagel, et par KOH contenu dans une capsule. L'appareillage, en verrerie rodée, est séché avant son emploi par séjour prolongé dans la cage à gants; il comprend un ballon 4 cols de 500 ml , muni d'un puits à thermomètre, d'un agitateur (Vibromischer), d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant à reflux relié à un tube contenant CaCl_2 . La solution de l'acide de LEWIS ($0,05\text{ mole}$ dans 30 ml CCl_4) contenue dans l'ampoule à robinet est ajoutée goutte à goutte à la solution d'aldéhyde ($0,05\text{ mole}$ dans 100 ml CCl_4) se trouvant dans le ballon¹⁾. On plonge ce dernier dans un bain de glace et d'eau pour éviter un échauffement de la solution de réaction. Maintenu ainsi au voisinage de 0° , la suspension du complexe, qui se forme immédiatement, est agitée encore 2 h , puis le précipité est filtré sur verre fritté à l'abri de l'humidité, lavé 2 fois avec 30 ml de CCl_4 , puis séché sous pression réduite.

C et H sont dosés selon PREGL; Ti, par gravimétrie de TiO_2 ; Cl, par potentiométrie argentométrique ou par activation neutronique de ^{37}Cl en ^{38}Cl radioactif.

2.2.2. *En solution:* Pour chaque aldéhyde et pour TiCl_4 , on prépare des solutions 200 mm dans le chlorure de méthylène, bon dissolvant qui ne présente pas de bande d'absorption dans la région

¹⁾ Dans le cas de la préparation d'un composé 2:1, on double la quantité d'aldéhyde.

située entre 1550 et 2000 cm^{-1} . On mélange un volume égal des solutions d'aldéhyde et de TiCl_4 . Le complexe est donc formé en solution à une concentration 100 mM. L'apparition d'une coloration assez intense au sein de la solution confirme déjà la bonne formation du complexe, mais seule l'étude spectrométrique peut nous assurer de la présence d'un composé d'addition de même nature que le composé solide préalablement préparé.

2.3. *Décomposition des composés d'addition.* Dans un dessiccateur sont placés un becher rempli d'eau et un cristalliseur contenant environ 0,5 g de complexe. On chasse l'air du dessiccateur et maintient une pression de vapeur d'eau pendant 2–3 h. Les produits de décomposition du complexe sont ensuite abandonnés une nuit dans un dessiccateur contenant P_2O_5 . Le résidu, liquide, est soumis à la spectrographie IR.

2.4. *Spectres d'absorption IR.* L'absorption IR. a été déterminée à l'aide du spectromètre PERKIN-ELMER 521 avec réseaux optiques.²⁾ Les composés d'addition solides, placés entre des fenêtres de NaCl, étaient dispersés dans le nujol ou l'hostafon (polychlorotrifluoroéthylène visqueux ne présentant pas d'absorption dans la région 4000–2000 cm^{-1}); les solutions dans CH_2Cl_2 étaient introduites dans une cellule pour liquides dont la distance entre les plaques de NaCl était de 50 μ .

3. Interprétation des spectres d'absorption IR. – 3.1. *Vibration de valence C=O* (v. *Tableau 2 et figures 1, 2, 3 et 4*). Tous les composés d'addition étudiés présentent la disparition de la fréquence associée à la fonction carbonyle, située à 1680–1730 cm^{-1} (à l'état liquide pur) et à 1680–1725 cm^{-1} (en solution 100 mM dans CH_2Cl_2). Une fréquence nouvelle désignée comme vibration de valence du carbonyle perturbé ($\text{C}=\text{O} \rightarrow$) apparaît entre 1545 et 1650 cm^{-1} (dispersion dans le nujol) et entre 1550 et 1680 cm^{-1} (solution 100 mM dans CH_2Cl_2).

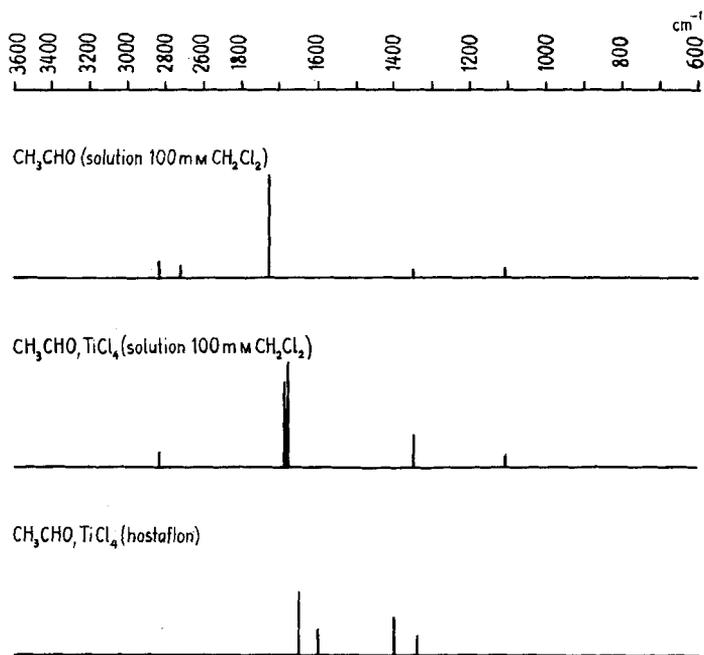


Fig. 1. Fréquences d'absorption IR. du composé d'addition de l'acétaldéhyde

²⁾ Appareil acquis grâce à un subside du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

Tableau 2. Fréquence «carbonyle» (cm^{-1}) d'aldéhydes et de leurs composés d'addition avec TiCl_4

| | Aldéhyde | Complexe | $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ | Solution 100 mm dans CH_2Cl_2 | | |
|-----------------------|-----------|----------|-----------------------------------|---|----------|-----------------------------------|
| | (liquide) | (solide) | | Aldéhyde | Complexe | $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ |
| Acétaldéhyde (1:1) | 1729 | 1650 | - 79 | 1724 | 1677 | - 57 |
| Benzaldéhyde (2:1) | 1705 | 1618 | - 87 | 1695 | 1630 | - 65 |
| Ald. cinnamique (1:1) | 1668 | 1570 | - 98 | 1672 | 1575 | - 97 |
| Ald. cinnamique (2:1) | 1668 | 1562 | - 106 | - | - | - |
| Ald. anisique (1:1) | 1682 | 1545 | - 137 | 1678 | 1550 | - 128 |

Tableau 3. Comparaison des effets de l'addition de TiCl_4 sur aldéhydes RCHO et cétones analogues RCOCH_3 (composés d'addition solides) [9] [10]

| R | R-CHO $\Delta\omega(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ | R-COCH ₃ $\Delta\omega(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ |
|------------------------------------|--|--|
| CH_3 | - 79 | - 87 |
| Ph | - 87 | - 120 |
| <i>p</i> - CH_3OPh | - 137 | - 149 |

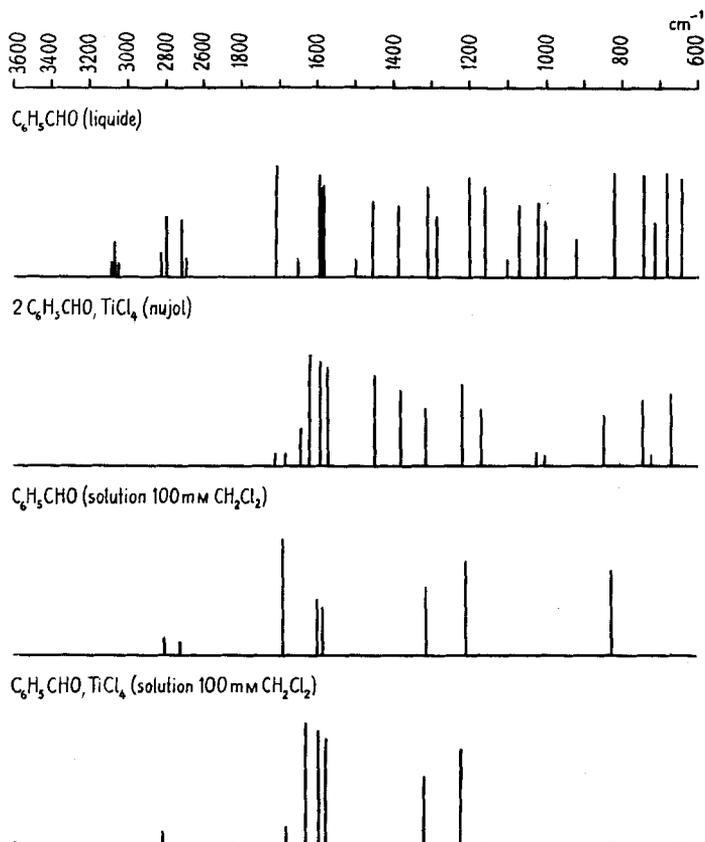


Fig. 2. Fréquences d'absorption IR des composés d'addition du benzaldéhyde

Ces résultats sont en contradiction avec les valeurs trouvées par SCHWARTZ & BERND [4], l'abaissement de la fréquence carbonyle constatée par ces auteurs allant de 0 à 20 cm^{-1} . Pour l'étude en spectrométrie IR., ils ont dispersé leurs complexes dans KBr. Notre expérience est que l'usage de dispersion dans le nujol et l'hostaflon doit être préféré à celui des pastilles en matrice solide, à cause des risques de décomposition offerts par cette dernière technique.

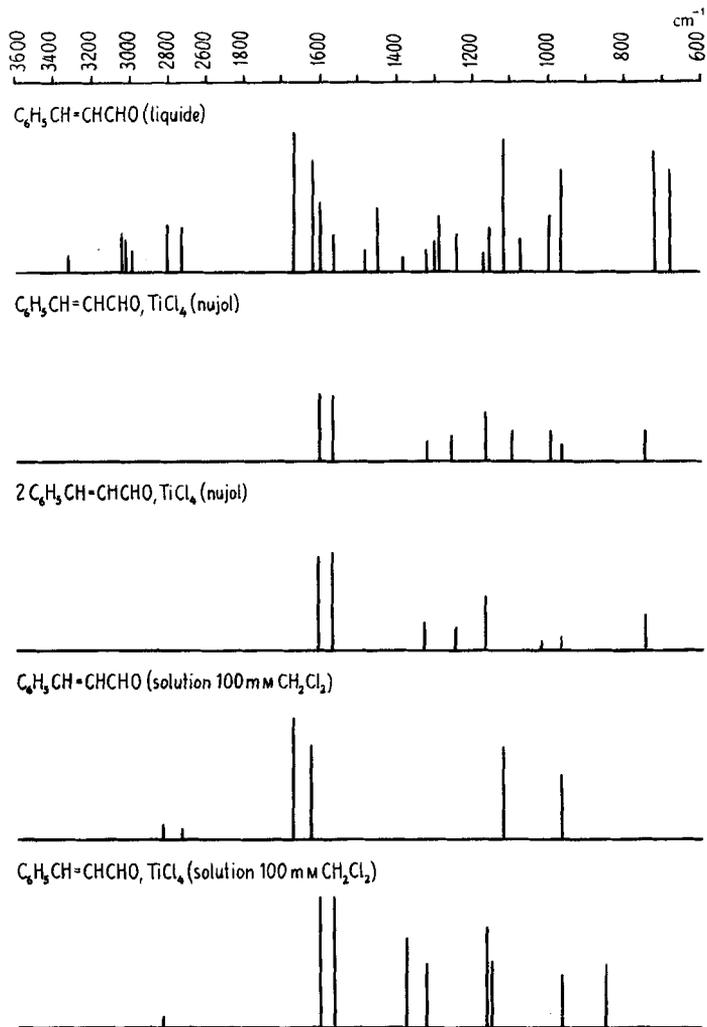


Fig. 3. Fréquences d'absorption IR. des composés d'addition de l'aldéhyde cinnamique

Nous pouvons conclure, conformément aux résultats obtenus lors de précédents travaux [1] [2], qu'il se forme une liaison dative entre l'atome central de l'acide de LEWIS (le titane) et l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle de l'aldéhyde. La présence de ce dernier dans le composé d'addition est d'ailleurs confirmée par l'analyse élémentaire et par l'étude spectrométrique du résidu d'hydrolyse.

Pour définir plus exactement la signification des fréquences carbonyle, PETIT-PIERRE & SUSZ [1] ont calculé les constantes de force d'un modèle simplifié de PhCOOH et de PhCOOH, TiCl₄. A partir des fréquences observées, ils ont déterminé les constantes de force ainsi que les coordonnées de déplacement des atomes et la part des constantes de force dans l'énergie potentielle de vibration. L'addition d'un accepteur électronique tel que TiCl₄ affaiblit la constante de force, l'ordre de la liaison diminue,

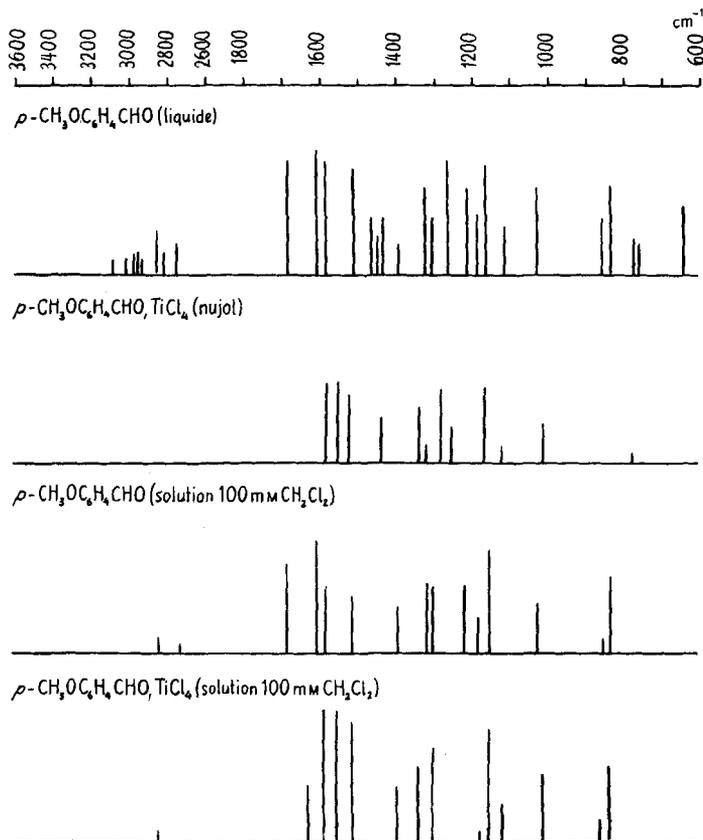


Fig. 4. Fréquences d'absorption IR. du composé d'addition de l'aldéhyde anisique

ce qui se traduit par un abaissement de la fréquence due à la vibration du groupe carbonyle. Ainsi, dans une certaine mesure, la liaison C=O tend vers une simple liaison ce qui a pour effet, dans le groupe carbonyle, un déplacement électronique intramoléculaire du côté de l'atome d'oxygène, surtout en ce qui concerne les électrons π .

Dans le tableau 2, nous remarquons que les valeurs des abaissements de la fréquence carbonyle augmentent de l'acétaldéhyde à l'aldéhyde anisique. L'abaissement de fréquence observé pour l'aldéhyde anisique est plus élevé que pour le benzaldéhyde. Cela provient du fait que l'aldéhyde anisique porte un groupe méthoxy en *para*, fortement électron-donneur [10], ce qui provoque également une diminution de l'ordre de la liaison et un plus fort abaissement de la fréquence carbonyle.

Le tableau 3 compare les abaissements de la fréquence carbonyle entre aldéhydes et cétones correspondants. Les valeurs croissent dans le même ordre, c'est-à-dire du composé aliphatique au composé aromatique substitué. Les cétones présentent cependant des abaissements plus élevés que les aldéhydes correspondants. Nous pensons que le groupe méthyle, plus électron-donneur que le proton H, favorise là aussi une diminution de l'ordre de la liaison et par conséquent un plus fort abaissement de la fréquence carbonyle.

3.2. *Vibration du groupe CH aldéhydique.* Pour tous les aldéhydes étudiés, soit à l'état pur, soit en solution, nous observons deux bandes caractéristiques à 2720–2745 cm^{-1} et à 2810–2830 cm^{-1} . Plusieurs auteurs assignent la plus basse fréquence à la vibration de valence ν_{CH} . On pense cependant que ce doublet caractéristique résulte d'une résonance de FERMI entre la vibration de valence et l'harmonique de $\delta(\text{CHO})$ [11].

Pour les complexes à l'état solide dispersés dans l'hostafilon, le doublet caractéristique n'est plus visible. En solution dans CH_2Cl_2 , la bande 2810–2830 cm^{-1} subsiste, tandis que la bande 2720–2745 cm^{-1} disparaît totalement (v. fig. 1–4).

Après décomposition des composés d'addition, nous voyons par spectrographie IR. que nous retrouvons l'aldéhyde à l'état libre. Nous avons observé le doublet caractéristique du proton aldéhydique exactement aux mêmes longueurs d'onde, ce qui montre bien que la décomposition libère de nouveau l'aldéhyde et non l'acide.

Pour confirmer les résultats que nous venons de citer, nous avons entrepris sur les mêmes solutions dans CH_2Cl_2 une étude en résonance magnétique nucléaire, dont les résultats seront publiés prochainement.

SUMMARY

The adducts of acetic, benzoic, cinnamic, and anisic aldehydes with TiCl_4 have been prepared, and the IR. spectra of the compounds, in the solid state or in solution in CH_2Cl_2 , studied. The lowering of the carbonyl frequency shows that the acceptor is linked by a dative bond to the carbonyl oxygen atom acting as donor.

The IR. spectra of the aldehydes show 2 characteristic frequencies $\omega(\text{C-H})$ on 2810–2830 cm^{-1} and on 2720–2745 cm^{-1} ; the latter disappears with the formation of their adducts with TiCl_4 .

Laboratoire de Chimie Physique,
Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXIX: B. PETITPIERRE & B. P. SUSZ, *Helv.* 50, 392 (1967).
- [2] B. P. SUSZ, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 2671; J.-C. JACCARD & B. P. SUSZ, *Helv.* 50, 97 (1967).
- [3] CH. CH. RASKIN, *Fizicheskoï Sbornik Lvov Univ.* 3, 203 (1957).
- [4] D. SCHWARTZ & P. BERND, *J. less-common Metals* 7, 108 (1964).
- [5] SH. KAWAGUCHI & T. OGURA, *Inorg. Chemistry* 5, 844 (1966).
- [6] H. YAMADA, *Bull. chem. Soc. Japan* 32, 1051 (1959).
- [7] A. YAMAMOTO & S. KAMBARA, *J. inorg. nucl. Chemistry* 27, 58 (1961).
- [8] A. BERTOLUZZA & coll., *Ann. Chimica* 55, 46 (1965).
- [9] D. CASSIMATIS & B. P. SUSZ, *Helv.* 43, 852 (1960).
- [10] G. P. ROSSETTI & B. P. SUSZ, *Helv.* 47, 290 (1964).
- [11] C. GARRIGOU-LAGRANGE & coll., *J. Chim. physique* 58, 559 (1961); E. L. SAIER & coll., *Analyt. Chemistry* 34, 824 (1962); *J. physic. Chemistry* 66, 232 (1962).