

$\pm 1^\circ$  ( $c = 1,20$  in Chloroform). IR.-Spektrum (Methylenchlorid) u. a. Banden bei: 1725 (C=O, ges. Ester), 1230 (Acetat)  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum vgl. Fig. 6 und Tabelle.

3.6. *13'-Dehydro-hexahydro-2'-anhydrororidinsäure-dimethylester (11)*. Eine Lösung von 32 mg **9** in 12 ml Aceton wurde unter Rühren mit 0,06 ml  $\text{CrO}_3$ -Oxydationslösung<sup>11)</sup> versetzt. Nach 10 Min. wurde die nun grün-braune Lösung mit 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und vom Aceton im Vakuum befreit. Nach fünfmaligem Ausschütteln mit Methylenchlorid, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen resultierten 27,5 mg **11** als schwach gelbes, im DC. (Benzol-Tetrahydrofuran-(85:15)) nicht ganz einheitliches Öl, das durch Chromatographie auf einer Kieselgel-Dickschichtplatte 18,5 mg **11** als farbloses Öl lieferte. Im GC. (Ofentemp.:  $185^\circ$ , Injekttemp.:  $220^\circ$ , Trägergas: Helium) einheitlich.  $[\alpha]_D^{25} = +32,0^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 1,00$  in Chloroform). IR.-Spektrum (Methylenchlorid) u. a. Banden bei: 1725  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, ges. Ester), 1710  $\text{cm}^{-1}$  (Schulter, C=O). NMR.-Spektrum vgl. Tabelle.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 20. Mitt. P. Traxler & Ch. Tamm, Helv. 53, 1846 (1970).
- [2] B. Böhner, E. Fetz, E. Härvi, H. P. Sigg, Ch. Stoll & Ch. Tamm, Helv. 48, 1079 (1965).
- [3] J. Gutzwiller & Ch. Tamm, Helv. 48, 157 (1965).
- [4] B. Böhner & Ch. Tamm, Helv. 49, 2527 (1966).
- [5] B. Böhner & Ch. Tamm, Helv. 49, 2547 (1966).
- [6] E. Fetz, B. Böhner & Ch. Tamm, Helv. 48, 1669 (1965).
- [7] L. M. Jackman, «Applications of NMR.-Spectroscopy in Org. Chem.», 2nd Ed., p. 25, Pergamon Press, London 1967.
- [8] J. Gutzwiller, R. Mauli, H. P. Sigg & Ch. Tamm, Helv. 47, 2234 (1964).
- [9] Varian-Katalog, Vol. 1, Spektrum Nr. 114.
- [10] K. Bowden, J. M. Heilbron, E. R. H. Jones & B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. 1946, 39.
- [11] W. Zürcher, J. Gutzwiller & Ch. Tamm, Helv. 48, 840 (1965).
- [12] A. T. McPhail & G. A. Sim, Chem. Commun. 1965 (350), J. chem. Soc. 1966, 1934.
- [13] R. S. Achini & Ch. Tamm, Helv. 51, 1712 (1968).
- [14] Ch. Tamm et al., spätere Mitt.

<sup>11)</sup> 13,33 g  $\text{CrO}_3$  + 11,5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$  ad 50 ml.

## 248. Etude de composés d'addition des acides de Lewis - XXXI [1]

Composés d'addition de divers aldéhydes  
aliphatiques et aromatiques

par B.-P. Susz et Roberto Weber

Institut de Chimie Physique de l'Université de Genève

(3 X 70)

*Résumé.* Douze composés d'addition d'aldéhydes avec divers acides de Lewis, possédant une stoechiométrie bien définie, ont été préparés à l'état solide.

La fréquence de vibration  $\omega(\text{C}=\text{O}) \simeq 1700 \text{ cm}^{-1}$  de l'aldéhyde subit lors de la synthèse un très fort abaissement, de l'ordre de  $\Delta\omega \simeq -100 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui prouve que la formation de ces composés est due à une liaison de coordination entre l'oxygène carbonyle et le métal de l'accepteur. Alors qu'en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  les pics de RMN. des protons non aldéhydiques sont déplacés dans les composés d'addition vers les champs faibles, le pic du proton aldéhydique ( $\tau \sim 0$  ppm) ne change presque pas de position.  $\Delta\tau$  du proton aldéhydique peut même être très légèrement positif pour les composés d'aldéhydes benzoïques substitués en para par un groupe électro-attracteur.

Il existe une bonne corrélation linéaire entre  $\Delta\omega$  et les constantes  $\sigma_p$  de Hammett. En se basant sur les résultats expérimentaux les auteurs ont calculé pour un modèle de  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{A}$  à 8 points

que la constante de force  $f_{C=O} = 10,5 \text{ md/\AA}$  de l'aldéhyde est abaissée à  $f_{C=O \rightarrow A} = 8,50 \text{ md/\AA}$  pour le complexe. La contribution de la vibration de valence du carbonyle est d'environ 63% pour l'énergie potentielle de  $\omega(C=O) = 1747 \text{ cm}^{-1}$  de l'aldéhyde acétique et d'environ 41% pour  $\omega(C=O \rightarrow A) = 1657 \text{ cm}^{-1}$  du composé d'addition.

**1. Introduction.** – Dans une note préliminaire [1], nous avons donné les résultats de mesures d'absorption infrarouge de divers composés d'aldéhydes avec  $\text{TiCl}_4$ , mettant en évidence la nature dative de la liaison formée entre l'atome d'oxygène du groupe aldéhydique et l'acide de *Lewis*. Nous avons maintenant complété cette recherche en utilisant d'autres acides de *Lewis* et surtout en étudiant des solutions de tels composés par la RMN. du proton. A la bibliographie citée dans la note précédente, il convient d'ajouter une très intéressante contribution de *Greenvald & Rabinovitz* [2] sur les composés d'addition d'une série de benzaldéhydes avec  $\text{BF}_3$ , parue au cours de nos recherches.

**2. Partie expérimentale.** – 2.1. *Produits utilisés.* Produits énumérés dans la note [1], et, de plus: *chloral*: Fluka, puriss., anh., stabilisé, Eb.  $97^\circ$ , *p-méthylbenzaldéhyde*: Fluka, purum, Eb.  $82^\circ$ , *p-chlorobenzaldéhyde*: Fluka, puriss., F.  $46^\circ$ , *p-nitrobenzaldéhyde*: Fluka, puriss., F.  $106^\circ$ , *vanilline*: Fluka, puriss., F.  $81^\circ$ , *chlorure ferrique*: Merck, pour synthèse, anh. F.  $282^\circ$ , *chlorure de cobalt*: Alfa Inorganics Inc., anh., chloroforme: Fluka, puriss., redistillé sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Eb.  $61^\circ$ .

2.2. *Préparation des composés d'addition*: effectuée comme décrit dans la note précédente [1].

2.3. *Composition et propriétés physiques de l'ensemble des composés étudiés* (voir Tableau 1).

Tableau 1. *Analyse élémentaire et propriétés des composés d'addition obtenus*

Composés d'addition	Analyse élémentaire	% C	% H	% Cl	Propriétés physiques	
					Ti % Fe Co	
$\text{CH}_3\text{CHO} \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	10,27	1,71	60,6	20,5	jaune-citron
	Trouv.	10,46	1,91	59,2	20,0	déc. dès $101^\circ$
$p\text{-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	29,48	2,45	43,5	14,70	orange
	Trouv.	29,34	2,57	42,1*)	14,72	déc. dès $140^\circ$
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2 \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	44,65	3,72	33,1	11,14	jaune clair
	Trouv.	44,63	3,93	32,7	11,16	déc. dès $165^\circ$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2 \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	41,80	3,01	35,4	11,9	beige
	Trouv.	41,91	2,93	34,9	12,1	déc. dès $80^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \cdot \text{FeCl}_3$	Calc.	31,32	2,24	39,64	20,81	jaune vert
	Trouv.	30,84	2,47	40,18	20,84	déc. dès $71^\circ$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2 \cdot \text{FeCl}_3$	Calc.	44,90	3,20	28,4	14,91	jaune or
	Trouv.	44,88	3,23	28,43	15,10	déc. dès $76^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \cdot \text{CoCl}_2$	Calc.	35,63	2,54	30,05	24,70	violet pâle
	Trouv.	35,70	2,65	28,0	23,0	déc. $270^\circ$
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHO})_2 \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	35,68	2,12	45,3	10,17	jaune
	Trouv.	35,72	2,14	48,1*)	10,18	déc. dès $67^\circ$
$(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})_3 \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	39,19	2,33	22,1	7,45	jaune
	Trouv.	39,45	2,60	22,6*)	7,98	déc. dès $86^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO} \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	33,57	2,49	44,0	14,9	orange
	Trouv.	33,76	2,64	44,2	15,3	déc. dès $103^\circ$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO})_2 \cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	47,44	3,52	31,24	10,55	jaune
	Trouv.	47,61	3,46	32,7*)	10,74	déc. dès $155^\circ$
Vanilline $\cdot \text{TiCl}_4$	Calc.	28,08	2,34	41,48	14,01	pourpre
	Trouv.	28,10	2,28	37,27	14,6	déc. dès $166^\circ$

\*) Dosage par radioactivation.

2.4. *Spectrométrie.* Les spectrogrammes d'absorption IR. ont été enregistrés dans les conditions décrites dans la note préliminaire [1].

Les RMN. ont été mesurées avec un appareil *Varian HA-60/DA-60* du *Cyanamid European Research Institute* à Coligny, Genève<sup>1)</sup>, dans les conditions suivantes: fréquence de résonance imposée 60 MHz, largeur du balayage 500 Hz, durée de la prise du spectre 250 s, température 23°. Les déplacements chimiques  $\tau$ , exprimés en ppm de la fréquence imposée, ont été calculés par rapport au tétraméthylsilane, aux protons duquel on attribue la valeur  $\tau = 10$ . Notons que le tétraméthylsilane n'a pas été introduit dans les solutions étudiées. Nous avons déterminé sur les spectres, les valeurs  $\tau'$  par rapport aux protons du chlorure de méthylène présent, puis nous avons ramené ces valeurs à celles du tétraméthylsilane, sachant que le déplacement chimique du signal des protons de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  par rapport à ce dernier est estimé à 4,70 ppm; donc  $\tau = 4,70 + \tau'$  (ppm). Le pouvoir de résolution de l'appareil est de  $\pm 1$  Hz, soit 1/60 ppm. L'appréciation des mesures de  $\Delta\tau$  entre composés d'addition et aldéhydes de départ est donc d'environ  $\pm 4$  Hz, soit 0,05 ppm.

**3. Interprétation des spectres d'absorption IR.** – 3.1. *Vibration associée à la présence de la liaison carbonyle.* Tous les aldéhydes, étudiés respectivement à l'état liquide, en solution dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  ou  $\text{CCl}_4$ , ou dispersés dans le nujol ou l'hostafon, présentent une forte bande d'absorption carbonyle, entre 1670 et 1750  $\text{cm}^{-1}$ , désignée par  $\omega$  (C=O).

Pour les composés d'addition, sauf celui du chloral, cette bande disparaît. En revanche, apparaît une fréquence nouvelle, située entre 1545 et 1680  $\text{cm}^{-1}$  et notée  $\omega$  (C=O $\rightarrow$ ) (Tableau 2).

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de *Schwartz & Bernd* [3]; l'abaissement de la fréquence carbonyle constatée par ces auteurs va de 0 à 20  $\text{cm}^{-1}$ . Ces auteurs avaient dispersé leurs complexes dans KBr. Notre expérience est que l'usage

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

Acide Aldéhyde de Lewis a)	$\omega(\text{C}=\text{O})$ Aldéhydes (liquides ou solides)	$\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ Composés d'addition (solides)	$\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$	Solution 0,1 M dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$		
				$\omega(\text{C}=\text{O})$ Aldéhydes	$\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ composés d'addition	$\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$
1 Acétaldéhyde (1:1)	1729	1659	- 70	1724	1677	- 57
1 Ald. anisique (1:1)	1682	1545	- 137	1678	1550	- 128
1 <i>p</i> - $\text{CH}_3$ -benzaldéhyde (2:1)	1702	1597	- 95	1698 <sup>b)</sup>	1596	- 102
1 Benzaldéhyde (2:1)	1705	1623	- 82	1695	1630	- 65
2 Benzaldéhyde (1:1)	1705	1561	- 144	-	-	-
2 Benzaldéhyde (2:1)	1705	1570	- 135	-	-	-
3 Benzaldéhyde (1:1)	1705	1651	- 54	-	-	-
1 <i>p</i> -Cl-benzaldéhyde (2:1)	1700	{ 1636 1621	- 71	1702	1632	- 70
1 <i>p</i> - $\text{NO}_2$ -benzaldéhyde (3:1)	1699	{ 1653 1636	- 55	1709	1658	- 51
1 Ald. cinnamique (1:1)	1676	1560	- 116	1672	1575	- 97
1 Ald. cinnamique (2:1)	1676	1564	- 112	-	-	-
1 Vanilline (1:1)	1664	1630	- 34	-	-	-

a) 1:  $\text{TiCl}_4$ , 2:  $\text{FeCl}_3$ , 3:  $\text{CoCl}_2$ ;      b) : dans  $\text{CHCl}_3$ .

<sup>1)</sup> Nous désirons remercier ici très vivement cet Institut, et en particulier M. le Professeur *E. A. C. Lucken*, des facilités qu'ils nous ont accordées.

de dispersion dans le nujol ou l'huile polyfluorée doit être préféré à celui des pastilles en matrice solide, à cause des risques de décomposition offerts par cette technique.

Conformément à de nombreuses recherches de notre Institut sur les composés d'addition de composés organiques carbonylés, nous concluons de l'abaissement de fréquence observé,  $\Delta\omega = \omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow) - \omega(\text{C}=\text{O})$ , qu'il se forme une liaison dative entre l'atome central de l'accepteur électronique (Ti, Fe, Co) et l'oxygène carbonyle. Cette liaison dative détermine dans la molécule du donneur des déplacements intramoléculaires de charges négatives vers cet atome d'oxygène, qui diminuent le caractère de double liaison du groupe C=O et abaissent la fréquence de vibration, comme cela a été montré pour un grand nombre de composés d'addition donneur-accepteur électroniques.

3.2. Recherche d'une corrélation entre les fréquences  $\omega(\text{C}=\text{O})$ ,  $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ , les abaissements de fréquence  $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$  et la constante de Hammett  $\sigma_p$ . La fréquence  $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$  des divers composés d'addition d'aldéhydes benzoïques substitués se situe entre 1500 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette région, nous trouvons également les bandes benzéniques 8a et 8b qui peuvent présenter un effet de résonance avec  $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ . En effet, la symétrie de ces composés d'addition est très basse; le seul élément de symétrie présent est au maximum le plan des noyaux des atomes du cycle (groupe ponctuel  $C_s$ ). Rasmussen & Broch [4] ont déterminé à l'aide des rayons X la structure du composé  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$  que Susz et coll. [5] avaient étudié auparavant par spectrométrie IR. et pour lequel ils avaient donné  $\Delta\omega(\text{C}=\text{O}) \cong 120 \text{ cm}^{-1}$ . Cette structure comprend dans un même plan les atomes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-(Cl)-O-AlCl}_3$ , les deux autres atomes de chlore étant situés symétriquement de part et d'autre de ce plan.

Tableau 3. Fréquences carbonyle corrigées de composés d'addition d'aldéhydes aromatiques ( $\text{cm}^{-1}$ )

Aldéhydes			Composés d'addition				
	Etat	$\omega(\text{C}=\text{O})$	Acide de Lewis et type	Etat	8 a et 8 b et $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$	$\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corr.	$\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ corr.
anisique	liquide	1682	$\text{TiCl}_4$ 1:1	solide	—	1545	– 137
<i>p</i> - $\text{CH}_3$ -benzoïque	liquide	1702	$\text{TiCl}_4$ 2:1	solide	1561, 1591, 1632	1604	– 98
benzoïque	liquide	1705	$\text{TiCl}_4$ 2:1	solide	1576, 1595, 1623	1615	– 90
benzoïque	liquide	1705	$\text{FeCl}_3$ 1:1	solide	1561, 1586, 1604	1570	– 135
benzoïque	liquide	1705	$\text{FeCl}_3$ 2:1	solide	1570, 1596, 1620	1605	– 100
benzoïque	liquide	1705	$\text{CoCl}_2$ 1:1	solide	—	1651	– 54
<i>p</i> -Cl-benzoïque	solide	1700	$\text{TiCl}_4$ 2:1	solide	—	1628	– 72
<i>p</i> - $\text{NO}_2$ -benzoïque	solide	1699	$\text{TiCl}_4$ 3:1	solide	—	1645	– 54
cinnamique	liquide	1676	$\text{TiCl}_4$ 1:1	solide	1560, 1580, 1607	1566	– 110
cinnamique	liquide	1676	$\text{TiCl}_4$ 2:1	solide	1571, 1580, 1610	1580	– 96
vanilline	solide	1664	$\text{TiCl}_4$ 1:1	solide	—	1630	– 34
	Solution 0,1 M dans	$\omega(\text{C}=\text{O})$	Acide de Lewis	0,1 M dans	8 a et 8 b et $\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$	$\omega(\text{C}=\text{O} \rightarrow)$ corr.	$\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ corr.
anisique	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1678	$\text{TiCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	—	1550	– 128
<i>p</i> - $\text{CH}_3$ -benzoïque	$\text{CHCl}_3$	1698	$\text{TiCl}_4$	$\text{CHCl}_3$	1560, 1595, 1632	1609	– 89
benzoïque	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1695	$\text{TiCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1579, 1596, 1630	1622	– 73
<i>p</i> -Cl-benzoïque	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1702	$\text{TiCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	—	1632	– 70
<i>p</i> - $\text{NO}_2$ -benzoïque	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1709	$\text{TiCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	—	1658	– 51
cinnamique	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1672	$\text{TiCl}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1575, 1587, 1605	1584	– 88

Pour obtenir de bonnes corrélations entre constantes de *Hammett*  $\sigma$  et fréquences carbonyle, on a montré à plusieurs reprises (v. p. ex. [6]) que l'on doit préalablement priver ces dernières de l'influence de perturbation mécanique des fréquences benzéniques voisines dans les composés d'addition, car elles donnent lieu à une quasi-dégénérescence essentielle, due à leur appartenance commune à la représentation irréductible A' du groupe ponctuel  $C_s$ . Cette résonance modifie 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.

Le tableau 3 donne les fréquences ainsi corrigées (selon [6]); les énergies de couplage correspondantes sont de l'ordre de 0 à 26  $\text{cm}^{-1}$ . A notre avis, ce sont ces fréquences qui doivent être prises en considération pour des comparaisons valables.

Pour les aldéhydes benzoïques *para*-substitués dont nous avons étudié les composés d'addition, le tableau 4 donne les corrélations linéaires de  $\omega$  et de  $\Delta\omega$  en fonction des constantes de *Hammett*  $\sigma_p$  et  $\sigma_p^+$ .

Tous les coefficients  $a$  ( $\text{cm}^{-1}$ /unité *Hammett*) sont positifs, et beaucoup plus élevés pour les composés d'addition que pour les aldéhydes. Comme le montre le tableau 5,

Tableau 4. Régressions  $a\sigma_p + b$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour  $\omega(\text{CO})$ ,  $\omega(\text{CO} \rightarrow \text{A})$  et  $\Delta\omega(\text{CO})$

Séries	$a$	$b$	$r$	$t$	$P$	$s$	$N$
<i>p</i> -Y-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO (solides)	10,1	1697	0,636	1,43	20% <sub>0</sub>	± 8,00	5
<i>p</i> -Y-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO (solution)	19,4	1696	0,958	5,78	5% <sub>00</sub>	± 3,81	5
<i>p</i> -Y-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO · TiCl <sub>4</sub> (solides)	64,2	1607	0,960	5,94	5% <sub>00</sub>	± 12,28	5
<i>p</i> -Y-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO · TiCl <sub>4</sub> (solution)	68,7	1613	0,976	7,78	1% <sub>00</sub>	± 10,00	5
<i>p</i> -Y-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO (solides) $\Delta\omega(\text{C=O})$	54,1	-90	0,987	11,04	1% <sub>00</sub>	± 5,60	5
<i>p</i> -Y-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO (solution) $\Delta\omega(\text{C=O})$	49,3	-82	0,971	6,99	1% <sub>00</sub>	± 8,00	5

$a$  = pente de la droite de régression ( $\text{cm}^{-1}$ /unité de *Hammett*),  
 $b$  = ordonnée à l'origine de la droite de régression ( $\text{cm}^{-1}$ ),  
 $N$  = nombre de composés étudiés,  
 $r$  = coefficient de régression,  
 $t$  = coefficient de *Student*,  
 $P$  = limite de confiance,  
 $s$  = écart standard de  $\omega$  ou  $\Delta\omega$  autour de la droite de régression.

Tableau 5. Comparaison des valeurs calculées des pentes pour les corrélations établies dans notre Institut

Composés	Etat	$a$ ( $\text{cm}^{-1}$ /unité de <i>Hammett</i> )	Référence
<i>p</i> -Y-AcPh	solution dans C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	13	Rossetti [6]
<i>p</i> -Y-AcPh	solution dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	13	Rossetti [6]
<i>p</i> -Y-AcPh	solides	15	Rossetti [6]
<i>p</i> -Y-AcPh · ZnCl <sub>2</sub>	solides	37	Rossetti [6]
<i>p</i> -Y-AcPh · TiCl <sub>4</sub>	solution dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	Rossetti [6]
<i>p</i> -Y-AcPh · TiCl <sub>4</sub>	solides	61	Rossetti [6]
<i>p</i> -Y-PhCHO	solution dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	19	ce travail
<i>p</i> -Y-PhCHO	solides	10	ce travail
<i>p</i> -Y-PhCHO · TiCl <sub>4</sub>	solution dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	69	ce travail
<i>p</i> -Y-PhCHO · TiCl <sub>4</sub>	solides	64	ce travail
Y-PhCOCl	solides	3	Jaccard [7]
Y-PhCOCl · TiCl <sub>4</sub>	solides	35	Jaccard [7]
Y-PhCOCl · SbCl <sub>5</sub>	solides	15	Jaccard [7]

ce fait est général pour les composés formés par liaison dative entre un oxygène carbonyle et un acide de *Lewis* – et cela bien que la fréquence  $\omega$  (C=O  $\rightarrow$  A) soit moins purement caractéristique de la liaison carbonyle que  $\omega$  (C=O), comme il est montré en particulier dans ce travail (paragraphe 4.2).

L'action de l'accepteur est plus faible pour un composé de départ portant un substituant Y fortement électron-accepteur ( $-\text{NO}_2$ ) et devient forte pour un composé de départ portant un substituant électron-donneur ( $-\text{OCH}_3$ ), comme le fait prévoir l'hypothèse d'une liaison de l'accepteur par fixation d'électrons libres de l'atome d'oxygène. Ce mode de liaison produit donc un déplacement de charges de même sens – mais plus marqué – que celui provoqué par le substituant Y en para sur le composé non-complexé.

3.3. *Comparaison des abaissements de la fréquence carbonyle entre cétones, aldéhydes, esters, acides et chlorures d'acide.* Pour l'ordre des effets inducteurs – *I* des substituants X de molécules *p*-Y-C(O)X, on obtient



En fonction de l'abaissement  $\Delta\omega$  (C=O) des composés d'addition de  $\text{TiCl}_4$ , le tableau 6 montre que l'ordre est le même, sauf pour X = H, A ce sujet, on remarquera que la stoechiométrie est en général 2:1 et que l'atome d'hydrogène léger peut produire des effets de résonance particuliers dans le groupe  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

Tableau 6. *Abaissements  $\Delta\omega$ (CO) de composés d'addition solides d'aldéhydes, cétones, acides, esters et chlorures d'acide (cm<sup>-1</sup>)*

Composés d'addition du type 1:1 sauf indication spéciale						
R = Y-C=O	Acide de <i>Lewis</i>	R-H	R-CH <sub>3</sub>	R-OCH <sub>3</sub>	R-OH	R-Cl
CH <sub>3</sub> CO-	TiCl <sub>4</sub>	- 70	- 87 [5]	- -	-	- 180 [5]
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> PhCO-	TiCl <sub>4</sub>	- 137	- 149 [6]	- -	- -	- 182 [7]
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> PhCO-	TiCl <sub>4</sub>	- 98 <sup>a)</sup>	- 115 [6]	- -	- 105 [10] - 178	- 164 [7]
PhCO-	TiCl <sub>4</sub>	- 90 <sup>a)</sup>	- 107 [6]	- 155 [9]	- 183 [10] - 135	- 159 [7]
PhCO-	FeCl <sub>3</sub>	- 135	- 130 [8]	- -	- -	- -
<i>p</i> -ClPhCO-	TiCl <sub>4</sub>	- 72 <sup>a)</sup>	- 98 [6]	- -	- -	- -
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> PhCO-	TiCl <sub>4</sub>	- 54 <sup>b)</sup>	- 78 [6]	- -	- -	- -
PhCH=CHCO-	TiCl <sub>4</sub>	- 110	- -	- -	- 130 [10]	- -

a) composé d'addition de type 2:1;

b) composé d'addition de type 3:1.

Il serait évidemment intéressant de pouvoir étudier avec plus de détail l'influence des effets  $I_\sigma$ ,  $I_\pi$  et  $M$  des substituants X et Y sur  $\Delta\omega$  (C=O). L'essai d'utilisation d'autres paramètres électroniques, tels que certains de ceux qui ont été récemment étudiés d'une manière approfondie par *Wojtkowiak & Laurence* [11], n'a pas donné ici d'indications plus précises.

3.4. *Remarque sur l'intensité des bandes carbonyle et carbonyle perturbée de l'acétaldéhyde.* Lorsque l'oxygène agit comme donneur d'électrons, l'abaissement de la fréquence de vibration C=O est accompagnée d'une augmentation de l'intensité et de

la largeur de cette bande d'absorption. Nous avons pu mesurer l'intensité intégrée  $B$  pour l'acétaldéhyde et pour son complexe avec  $\text{TiCl}_4$ , en solution dans le chlorure de méthylène.

$$B = \frac{1}{c \cdot l} \int_{\text{bande}} \log \left( \frac{I_0}{I} \right) d\omega$$

Tableau 7. Intensité intégrée  $B$ 

Solution 0,1 M dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$B \left( \frac{1}{\text{mole} \cdot \text{cm}^2} \right)$	largeur de bande à $1/2$ absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{CHO}$	$1,65 \cdot 10^4$	14
$\text{CH}_3\text{CHO} \cdot \text{TiCl}_4$	$3,49 \cdot 10^4$	29

Pour les autres aldéhydes, nous constatons qualitativement une augmentation tout-à-fait comparable, mais la superposition partielle d'autres bandes du spectre ne permet pas une mesure exacte.

**4. Calcul de la constante de force  $f_{\text{C-O}}$  du composé d'addition de l'acétaldéhyde avec  $\text{TiCl}_4$ .** – 4.1. *Acétaldéhyde*. Par la méthode FG de Wilson [12], nous avons repris tout d'abord le calcul des fréquences de vibration de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , en utilisant les dimensions, les angles de liaison et les constantes de force données par Cossee & Schachtscheider [13]<sup>2)</sup>. Dans ce modèle, l'atome H' du groupe méthyle est placé dans le plan des atomes C-CHO, en *cis* par rapport à l'atome d'oxygène; on introduit une cordonnée interne de torsion autour de la liaison C-C. La matrice d'énergie potentielle  $F$  renferme quelques termes d'interaction  $F_{k,l \pm k}$  entre les coordonnées internes  $R_k, R_l$  de valence ou de déformation. Les constantes de force  $f_{\text{CHald}} = F_{1,1}$  et  $f_{\text{C-O}} = F_{2,2}$  sont égales à 4,25 et 10,53 mdynes/Å. Le tableau 8 montre la correspondance entre nombres d'ondes calculés et observés.

Pour que l'on puisse mieux se rendre compte de la signification des fréquences, nous donnons dans le tableau 9 les contributions à l'énergie potentielle de chaque  $\omega_n$  des différentes coordonnées internes  $R_{kn}$  de valence ou de déformation calculées selon

Tableau 8. Nombres d'ondes de vibration observés et calculés pour l'acétaldéhyde

Observées par <i>Evans et al.</i> [15] Etat gazeux	Calculées		Observées par <i>Evans et al.</i> [15] Etat gazeux	Calculées	
	par <i>Cossee et al.</i> [13]	ce travail		par <i>Cossee et al.</i> [13]	ce travail
3011 <i>f</i>	3007	3004	1352 <i>F</i>	1329	1272
3010 <i>f</i>	3003	3002	1113 <i>mF</i>	1089	1062
2967 <i>f</i>	2961	2958	919 <i>mF</i>	917	896
2822 <i>F</i>	2801	2798	867 <i>mF</i>	863	826
1743 <i>FF</i>	1762	1747	763 <i>f</i>	761	717
1441 <i>F</i>	1455	1425	509 <i>f</i>	510	494
1420 <i>F</i>	1426	1420	150 [16]	148	78
1400 <i>FF</i>	1402	1401			

<sup>2)</sup> Selon un programme établi pour la calculatrice CDC3800 de l'Etat de Genève par MM. G. Oulevey et J. Weber, de notre Institut, que nous remercions vivement ici.

$$V_{kn} = \frac{\sum_l F_{kl} R_{kn} R_{ln}}{\sum_k \sum_l F_{kl} R_{kn} R_{ln}}$$

où la somme  $V_n = \sum_k V_{kn}$  se trouve normée à l'unité<sup>3)</sup>. Les fréquences  $\omega_{16}$  et  $\omega_{17}$  correspondent à l'introduction de deux coordonnées internes redondantes de déformation d'angle de liaison autour des atomes de carbone et sont donc égales à zéro.

Le tableau 9 montre que la fréquence  $\omega(C-H_{ald}) = 2798 \text{ cm}^{-1}$  correspond pour les 98% à la variation de la distance  $C-CH_{ald}$ , tandis que  $\omega(C=O) = 1747 \text{ cm}^{-1}$  n'est dû que pour environ 63% à l'effet de variation de la distance  $C=O$ .

4.2. *Composé*  $CH_3CHO \cdot TiCl_4$ . Le modèle du composé d'addition a été choisi comme l'indique la figure, où  $TiCl_4$  est figuré par une masse  $m_8$  égale à 47,9 unités atomiques. La distance  $O-Ti$  adoptée vaut  $1,90 \text{ \AA}$ , et l'angle  $C-O-Ti$ ,  $123^\circ 55'$ . Les nouvelles constantes de force introduites sont  $f_{O \rightarrow Ti} = F_{18,18} = 2,75 \text{ mdyne/\AA}$ ,  $f_{CO \rightarrow Ti} = F_{19,19} = 0,60 \text{ mdyne} \cdot \text{\AA}/\text{rad}^2$  et  $f_{CO \rightarrow Ti}^\perp = F_{20,20} = 0,40 \text{ mdyne} \cdot \text{\AA}/\text{rad}^2$ . Trois nouvelles fréquences sont ainsi introduites, deux redondances subsistant comme précédemment.

Tableau 9. Contribution  $V_{kn}$  de l'énergie potentielle, normée à l'unité, pour chaque fréquence  $\omega_n$  de  $CH_3CHO$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

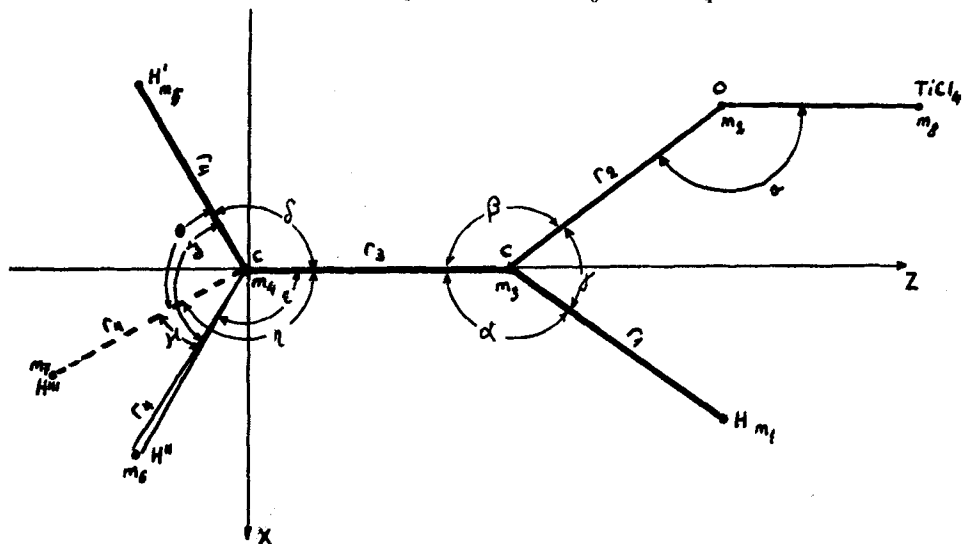
Dans la 1ère colonne, la liaison ou l'angle dont la variation constitue  $R_k$

	$R_k$	$\omega_1$ 3004	$\omega_2$ 3003	$\omega_3$ 2958	$\omega_4$ 2798	$\omega_5$ 1747	$\omega_6$ 1625	$\omega_7$ 1420	$\omega_8$ 1101	$\omega_9$ 1173	$\omega_{10}$ 1063	$\omega_{11}$ 856	$\omega_{12}$ 826	$\omega_{13}$ 717	$\omega_{14}$ 434	$\omega_{15}$ 78	$\omega_{16}$ 0	$\omega_{17}$ 0	Total
$C-H_{ald}$	$R_1$	0,0001	0,0000	0,0002	0,3141	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0006	0,0055	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,9999
$C=O$	$R_2$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0077	0,6157	0,0000	0,0001	0,2127	0,0005	0,0067	0,0000	0,0000	0,0000	0,0231	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$C-C$	$R_3$	0,0000	0,0000	0,0002	0,0015	0,1114	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$C-H'$	$R_4$	0,4583	0,0000	0,3160	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9996
$C-H''$	$R_5$	0,1536	0,5110	0,2147	0,0000	0,0005	0,0010	0,0003	0,0000	0,0006	0,0000	0,0007	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,9994
$C-H'''$	$R_6$	0,1758	0,4897	0,3351	0,0000	0,0000	0,0010	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0011	0,0002	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,9992
$C-C-H_{ald}$	$R_7$	0,0007	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0004	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001
$C-C=O$	$R_8$	0,0001	0,0000	0,0000	0,0032	0,0014	0,0000	0,0004	0,0003	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$H_a-C=O$	$R_9$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,0044	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$C-C-H'$	$R_{10}$	0,0010	0,0000	0,0000	0,0006	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$C-C-H''$	$R_{11}$	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$C-C-H'''$	$R_{12}$	0,0001	0,0007	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$H'-C-H''$	$R_{13}$	0,0005	0,0014	0,0003	0,0000	0,0011	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$H'-C-H'''$	$R_{14}$	0,0000	0,0003	0,0003	0,0000	0,0011	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$H''-C-H'''$	$R_{15}$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\tau$	$R_{16}$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$\delta_L$	$R_{17}$	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	Total	0,8553	0,9996	0,9996	0,9996	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	0,9992	1,0000

La constante de force  $f_{C=O} = F_{2,2}$  a été ajustée jusqu'à obtenir pour  $\omega(C=O) = \omega_5 = 1657 \text{ cm}^{-1}$  une valeur correspondant au résultat expérimental. Cette valeur est de  $8,50 \text{ mdyne/\AA}$ . Le tableau 10 compare les nombres d'ondes observés et calculés par nous; il permet également de se rendre compte des nombres d'ondes qui ont sensiblement varié en passant de l'aldéhyde au composé d'addition, soit en particulier

<sup>3)</sup> Le détail des calculs est donné dans la thèse de *R. Weber* [14], No 1508, Genève, 1970.



Modèle du composé d'addition  $\text{CH}_3\text{CHO} \cdot \text{TiCl}_4$ 


$\omega_9 = 1344 \text{ cm}^{-1}$ , qui dépend essentiellement, d'après le tableau 11, de déformations dans le groupe méthyle.

Le tableau 11 donne, en comparaison avec le tableau 10, les contributions des coordonnées internes  $R_k$  à l'énergie potentielle normée à l'unité de chaque fréquence  $\omega_n$ .

On remarquera que pour la fréquence  $\omega_4 = \omega(\text{C-H}_{\text{ald}})$  la contribution de la variation de distance  $R_1 = \Delta r(\text{CH}_{\text{ald}})$  entre carbone et hydrogène aldéhydique demeure 98,6%, tandis que pour la fréquence dite «carbonyle»,  $\omega(\text{C=O}) = \omega_5$ , la contribution de  $R_2 = \Delta r(\text{C=O})$  n'est plus que de 41,4%. Les corrélations trouvées au paragraphe 3.2

Tableau 10. Comparaison entre les fréquences observées (dispersion dans le nujol ou l'hostaflon) et calculées pour  $\text{CH}_3\text{CHO} \cdot \text{TiCl}_4$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Observées	Calculées	Observées	Calculées
non observable	3004	1110 <i>f</i>	1075
non observable	3002	non observable	909
non observable	2958	non observable	809
non observable	2797	765 <i>mF</i>	735
1659 <i>FF sh</i>	1657	494 <i>f</i>	474
1420 <i>ff</i>	1425	non observable	81
1402 <i>F</i>	1420	1130 <i>mF</i>	1144 nouvelle
1385 <i>ff sh</i>	1370	559 <i>FF</i>	542 nouvelle
1344 <i>F</i>	1274	282 <i>mF</i>	289 nouvelle

en sont d'autant plus remarquables. En fait, la fréquence  $\omega(\text{C=O} \rightarrow \text{A}) = \omega_5$  dépend encore fortement des variations de distance C-C (14,9%) et de déformation d'angles C-C-H<sub>ald</sub> (16,1%) et H<sub>ald</sub>-C=O (21,7%). Cette dernière fréquence répond à une vibration complexe de l'ensemble du groupe aldéhydique.

4.3. Comparaison de constantes de force  $f_{\text{C=O}}$  de divers composés d'addition. En tenant compte de publications antérieures de notre laboratoire [5b], [7], [9], [10],

Tableau 11. Contributions  $V_{kn}$  de l'énergie potentielle, normée à l'unité, pour chaque fréquence  $\omega_n$  de  $\text{CH}_3\text{CHO} \cdot \text{TiCl}_4$

	$\text{cm}^{-1}$	$\omega_1$ 3004	$\omega_2$ 3005	$\omega_3$ 2955	$\omega_4$ 2197	$\omega_5$ 1657	$\omega_6$ 1625	$\omega_7$ 1440	$\omega_8$ 1370	$\omega_9$ 1374	$\omega_{10}$ 1144	$\omega_{11}$ 1075	$\omega_{12}$ 309	$\omega_{13}$ 267	$\omega_{14}$ 225	$\omega_{15}$ 522	$\omega_{16}$ 476	$\omega_{17}$ 207	$\omega_{18}$ 87	$\omega_{19}$ 0	$\omega_{20}$ 0	Totale	
C-H <sub>al</sub>	R <sub>1</sub>	0,0003	0,0000	0,0001	0,0002	0,0007	0,0000	0,0000	0,0010	0,0010	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3337
C=O	R <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3336
C-C	R <sub>3</sub>	0,0000	0,0000	0,0002	0,0017	0,1432	0,0000	0,0000	0,0010	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3335
C-H'	R <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3335
C-H''	R <sub>5</sub>	0,1631	0,0014	0,2250	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
C-H'''	R <sub>6</sub>	0,1657	0,0000	0,2362	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
C-C-H <sub>al</sub>	R <sub>7</sub>	0,0007	0,0000	0,0000	0,0003	0,1612	0,0000	0,0003	0,1040	0,0017	0,0104	0,1014	0,0005	0,0013	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
C-C=O	R <sub>8</sub>	0,0007	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000	0,0012	0,0015	0,0017	0,0010	0,0010	0,0001	0,0005	0,0005	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
H <sub>al</sub> -C=O	R <sub>9</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	0,2167	0,0000	0,0001	0,2200	0,0177	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
C-C-H'	R <sub>10</sub>	0,0010	0,0000	0,0000	0,0006	0,0015	0,0000	0,0109	0,0016	0,0016	0,0015	0,0015	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
C-C-H''	R <sub>11</sub>	0,0002	0,0000	0,0000	0,0002	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
C-C-H'''	R <sub>12</sub>	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
H'-C-H''	R <sub>13</sub>	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
H-C-H'''	R <sub>14</sub>	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
H''-C-H'''	R <sub>15</sub>	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
$\tau$	R <sub>16</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
$\delta_{\perp}$	R <sub>17</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
O-Ti	R <sub>18</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
C-O-Ti	R <sub>19</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
$\delta_{\parallel}$	R <sub>20</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3333
Totale		0,3337	0,3333	0,3333	1,0001	1,0002	1,0000	0,3333	0,3337	0,3337	0,3333	0,3337	0,3333	0,3333	0,3333	1,0000	1,0000	1,0000	0,3333	1,0000	1,0000		

nous donnons, à titre indicatif, les constantes  $f_{C=O}$  obtenues avec divers composés d'addition de stoechiométrie (1:1), formés par  $\text{TiCl}_4$  avec liaison dative sur l'atome d'oxygène d'un groupe carbonyle, tout en notant que les modèles utilisés antérieurement ont été le plus souvent approximatifs. Les abaissements relatifs calculés sont donc de l'ordre  $\Delta f_{C=O}/f_{C=O} = -20\%$  (tableau 12).

Tableau 12. Caractéristiques de composés d'addition avec  $\text{TiCl}_4$ , de stoechiométrie 1:1

Donneur	$\omega(\text{C=O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\omega(\text{C=O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$f(\text{C=O})$ ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ )	$f(\text{C=O} \rightarrow)$ ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ )	$\Delta f/f(\text{C=O})$ %
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	1713	- 88	10,35	8,66	- 16
$\text{CH}_3\text{CHO}$	1747	- 70	10,53	8,50	- 19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	1720	- 155	10,20	7,68	- 25
$\text{CH}_3\text{COCl}$	1801	- 181	11,75	9,05	- 23
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	1739	- 184	10,05	6,79	- 32

On constate aussi que pour ces composés d'addition de formule  $\text{X-CO-Y} \cdot \text{TiCl}_4$  l'abaissement relatif  $\Delta f/f_{\text{CO}}$  de la constante de force du groupe carbonyle suit l'ordre suivant en fonction de Y :

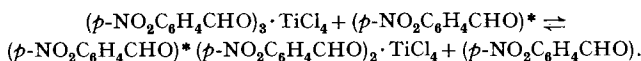


qui rappelle celui de l'effet inducteur de ces substituants.

**5. Etude, en RMN, du proton, des aldéhydes et de leurs composés d'addition avec  $\text{TiCl}_4$ .** - 5.1. *Résultats expérimentaux.* On sait que l'atome d'hydrogène du groupe -CHO donne lieu en RMN, à un pic dont la valeur  $\tau$  est proche de zéro, due à la fois à un fort déblindage électronique et à l'action de la double liaison très voisine du groupe

carbonyle. Il était donc intéressant d'étudier la variation  $\Delta\tau$  provoquée par l'addition d'un accepteur électronique sur l'atome d'oxygène de l'aldéhyde.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil HA-60/DA-60, en solution 0,1M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (exceptionnellement dans  $\text{CCl}_4$  pour le *p*-nitrobenzaldéhyde). Pour les composés d'addition, nous avons, dans tous les cas, enregistré *simultanément* le spectre IR.; nous avons ainsi vérifié que la dissociation: aldéhyde  $\cdot \text{TiCl}_4 \rightleftharpoons$  aldéhyde +  $\text{TiCl}_4$  était pratiquement nulle, sauf pour *p*- $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO} \cdot \text{TiCl}_4$ . Pour ce dernier, l'étude de l'intensité de  $\omega$  (CO) dans les spectrogrammes IR. nous a permis de déterminer la présence de 19,5% moléculaires d'aldéhyde libre ( $K_D = 0,0047$  mole/l). Le pic de RMN. dû au proton aldéhydique est cependant unique. Il y a donc échange rapide entre  $\text{TiCl}_4$  et le *para*-nitrobenzaldéhyde selon



En admettant pour cet échange

$$\delta_{\text{obs}} = x_A \delta_A + x_B \delta_B \quad (x_A + x_B = 1) \quad (\delta = 10 - \tau)$$

où  $x_A$  et  $\delta_A$  sont la fraction molaire et le déplacement chimique de l'aldéhyde et  $x_B$  et  $\delta_B$  ceux du composé d'addition, on peut calculer le déplacement chimique  $\tau$  du composé d'addition pur.

Le tableau 13 donne l'ensemble des résultats obtenus ainsi que la variation  $\Delta\tau = -\tau$  (aldéhyde) +  $\tau$  (composé d'addition) due à la formation de la liaison dative. L'appréciation sur  $\Delta\tau$  est de l'ordre de  $\pm 0,05$  ppm.

Tableau 13. Valeurs  $\tau$  d'aldéhydes et de leurs composés d'addition avec  $\text{TiCl}_4$

Aldéhydes	$H_{\text{ald}}$	$H_{\text{ortho}}$	$H_{\text{méta}}$	$H_{\text{méthyle}}$	$\Delta\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{CHO}$	0,28	—	—	7,89	
Complexe	0,07	—	—	7,35	— 57
$\Delta\tau$	— 0,21	—	—	— 0,54	
<i>p</i> - $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	0,16	2,20	3,00	6,10	
Complexe	0,23	1,88	2,90	6,02	— 128
$\Delta\tau$	+ 0,07	— 0,32	— 0,10	— 0,08	
<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	0,09	2,24	2,67	7,58	
Complexe	0,09	1,94	2,51	7,47	— 89
$\Delta\tau$	0,00	— 0,30	— 0,16	— 0,11	
<i>p</i> - $\text{HC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	— 0,09	—	—	—	
Complexe	— 0,06	—	—	—	— 73
$\Delta\tau$	+ 0,03	—	—	—	
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	0,03	2,18	2,50	—	
Complexe	0,00	1,87	2,34	—	— 70
$\Delta\tau$	— 0,03	— 0,31	— 0,16	—	
<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	— 0,13	1,98	1,63	—	
Complexe	— 0,33	1,63	1,48	—	— 51
$\Delta\tau$	— 0,13	— 0,35	— 0,15	—	

Les couplages spin-spin produisent divers multiplets, dont le tableau 13 donne les centres et qui ne nous paraissent pas présenter ici d'intérêt, parce que les valeurs des constantes de couplages  $J$  ne varient guère par la formation du composé d'addition. Pour le benzaldéhyde, les multiplets complexes n'ont pas permis d'obtenir les valeurs relatives à chaque proton benzénique.

5.2. *Discussion.* Le tableau 13 montre que les valeurs des pics des protons aldéhydiques sont toujours moins négatives que celles des autres protons (méthyliques et aromatiques). Ces protons aldéhydiques subissent donc un effet de déblindage plus faible, c'est-à-dire que leur constante d'écran  $\sigma$  diminue dans une moindre mesure. Il arrive même que  $\Delta\tau$  soit positif, ce qu'ont également observé *Greenvald & Rabinovitz* [2] pour des composés d'aldéhydes avec  $\text{BF}_3$ . Et cependant, ces protons sont bien plus proches que les autres du centre attracteur  $\text{O} \rightarrow \text{TiCl}_4$ . On mesure, par exemple, les valeurs  $\Delta\tau$  suivantes (ppm):

protons	méthyliques	<i>ortho</i> -benzéniques	aldéhydiques
$\text{CH}_3\text{CHO}$	-0,54	—	-0,21
<i>p</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	—	-0,31	-0,03
<i>p</i> - $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	-0,08	-0,32	+0,07

On se trouve donc ici en présence de déplacements  $\Delta\tau$  d'une interprétation difficile et résultant probablement de plusieurs effets, de signes éventuellement opposés.

La formation des composés d'addition provoque un déblindage additionnel des protons aromatiques et méthyliques, en fonction de leur éloignement de l'atome d'oxygène, ce qui est bien naturel. Mais, pour les protons aldéhydiques ce déblindage additionnel ne se produit que dans une mesure limitée; la constante d'écran diminue donc relativement peu, les électrons déplacés provenant principalement des autres protons. D'autre part, la constante de force, donc l'ordre de la liaison carbonyle, diminue, ce qui correspond à un affaiblissement de la valeur  $2 \sum_i c_{iC} \cdot c_{iO}$  des produits des coefficients des orbitales atomiques du carbone C et de l'oxygène O, soit à un déplacement électronique  $\text{C} \rightarrow \text{O}$  dans notre cas; on peut alors se demander si l'effet d'anisotropie cité plus haut n'est pas assez fortement modifié.

5.3. *Essais d'interprétation.* On constate que  $\Delta\tau$  est toujours plus positif pour le proton aldéhydique que pour les autres protons de la molécule. Ce fait est-il dû seulement à des déplacements électroniques dans la liaison C-H (aldéhyde) ou encore éventuellement à des effets stériques ou d'anisotropie du groupe carbonyle lors de la complexation?

Utilisant la méthode de *Pople* [17]<sup>4)</sup> et admettant pour le groupe carbonyle des orbitales de liaison comprenant des coefficients variables pour les hybrides de C et de O qui interviennent, nous avons calculé la valeur  $\Delta\sigma_{\text{H}}$  (aldéhyde) =  $\Delta\tau$  des protons aldéhydiques de  $\text{H}_2\text{CO}$  lors de l'addition sur l'atome d'oxygène d'un accepteur de paire électronique. Lorsque l'on augmente la participation (les coefficients) des orbitales hybrides de l'oxygène (tout en diminuant celle du carbone),  $\Delta\sigma_{\text{H}}$  augmente pour la liaison  $\pi$  et diminue pour la liaison  $\sigma$ ; l'effet est relativement plus marqué en valeur absolue pour  $\pi$  que pour  $\sigma$ . Ces déplacements sont de l'ordre de quelques centièmes de ppm.

<sup>4)</sup> Il faut remarquer que cette méthode a été appliquée à l'aldéhyde formique et qu'elle néglige le recouvrement des orbitales atomiques.

Un calcul effectué par la même méthode<sup>5)</sup> montre que l'augmentation de l'angle H(aldéhyde)–C=O provoque une variation d'environ  $\Delta\sigma = -0,05$  ppm/degé autour de 120° et que l'allongement des liaisons C–H(ald) et C=O diminue également  $\Delta\sigma$ . Il faudrait encore tenir compte d'une éventuelle polarisation du dissolvant par le moment de dipôle très élevé de tels composés d'addition.

Il semble difficile d'en dire davantage, trop d'effets différents pouvant entrer en jeu. Cependant, puisque l'on constate que pour nos dérivés aromatiques  $\Delta\tau$  demeure presque nul, tout se passe comme si pour eux – et spécialement en présence de substituants en position *para* d'effet +M – le noyau aromatique restituait au proton aldéhydique une certaine densité électronique lors de la formation de la liaison dative oxygène-accepteur.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]XXX: R. Weber & B.-P. Susz, Helv. 50, 2226 (1967).  
 [2] A. Greenvald & M. Rabinovitz, Chem. Commun. 1969, 642.  
 [3] D. Schwartz & P. Bernd, J. less-common Metals 7, 108 (1964).  
 [4] S. E. Rasmussen & N. C. Broch, Chem. Commun. 1965, 279.  
 [5] a) I. Cook, B. P. Susz & Ch. Herschmann, Helv. 37, 1280 (1954).  
 b) D. Cassimatis & B. P. Susz, Helv. 43, 852 (1960).  
 [6] G. P. Rossetti & B. P. Susz, Helv. 47, 289, 299, 2053 (1964).  
 [7] J. Cl. Jaccard & B. P. Susz, Helv. 50, 97 (1967).  
 [8] B. P. Susz & P. Chalandon, Helv. 41, 697, 1332 (1958).  
 [9] B. Mori, J. Göring, D. Cassimatis & B. P. Susz, Helv. 45, 17 (1962).  
 [10] B. Petitpierre & B. P. Susz, Helv. 50, 392 (1967).  
 [11] C. Laurence & B. Wojtkowiak, Annales Chim. 5 (1970), à paraître; C. Laurence, Thèse N° AO 4352, Nantes, 1970.  
 [12] 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.  
 [13] P. Cossee & J. H. Schachtschneider, J. chem. Physics 44, 97 (1966).  
 [14] R. Weber, Thèse N° 1508, Faculté des Sciences, Université de Genève, 1970.  
 [15] J. C. Evans & H. J. Bernstein, Canad. J. Chemistry, 34, 1083 (1956).  
 [16] W. G. Fateley & F. A. Miller, Spectrochim. Acta 19, 389 (1963).  
 [17] J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. A 289, 541, 550 (1957); J. chem. Physics 37, 53 (1962).

<sup>5)</sup> Mais sans modification de l'hybridation.

## 249. Synthèse électrochimique du cycle époxydique

Communication préliminaire<sup>1)</sup>

par **Raymond Gerdil**

Ecole de Chimie, 30 quai de l'Ecole de Médecine, 1211 Genève 5

(6 X 70)

*Summary.* The polarographic behaviour of ditosyloxy alkanes  $\text{TsO}(\text{CH}_2)_n\text{OTs}$  in aprotic medium suggests that intramolecular cyclisation takes place after reductive cleavage of a single  $\text{SO}_2\text{-O}$  bond at the dropping electrode. This hypothesis was verified by controlled potential electro-

<sup>1)</sup> Les résultats présents sont extraits d'une étude polarographique et électrochimique des *p*-toluènesulfonates d'alkyles à paraître ultérieurement. La partie expérimentale a été exécutée au *Cyanamid European Research Institute* (Cologne, Genève) avant sa fermeture le 31-12-1968.