

83. Etude de Composés d'Addition d'acides de Lewis-XXXII [1]. Composés d'addition d'aldéhydes aliphatiques et aromatiques et de diverses cétones

par **Franchino Filippini** et **Bernard-P. Susz**

Institut de Chimie Physique de l'Université de Genève

(3 II 71)

Résumé. Treize composés d'addition d'aldéhydes et de cétones ont été préparés avec divers acides de Lewis (HgCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , SbCl_5 et NbCl_5). A l'état solide, ils possèdent une stoechiométrie bien définie. Pour tous ces composés d'addition, la fréquence de vibration $\omega(\text{C}=\text{O})$ de la base de Lewis ($1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) subit un abaissement marqué $\Delta\omega$, allant de -15 cm^{-1} (HgCl_2) à -167 cm^{-1} (NbCl_5), ce qui prouve que leur formation est due à l'établissement d'une liaison de coordination entre l'atome d'oxygène donneur et l'acide de Lewis.

Il existe une bonne corrélation linéaire entre $\omega(\text{C}=\text{O})$ des aldéhydes aromatiques ou entre $\Delta\omega$ de leurs composés d'addition avec SbCl_5 et la constante σ_x du type de Hammett ou le potentiel de demi-vague de la réduction polarographique.

Les auteurs ont calculé les constantes de force de $\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{SbCl}_5$ en se référant aux valeurs expérimentales des fréquences de vibration, en appliquant la méthode FG à un modèle plan de 5 masses. L'abaissement de $F_{\text{C}=\text{O}}$ est d'environ 7%, alors que $\Delta\omega/\omega$ vaut environ -5% . La variation de longueur de la liaison carbonyle contribue pour 55,7% à l'énergie potentielle de $\omega(\text{C}=\text{O})$ de H_2CO et pour 56,4% à celle de $\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{SbCl}_5$.

1. Introduction. – Les résultats de l'étude de composés d'addition d'aldéhydes avec divers acides de Lewis ont été donnés par Weber & Susz [1] [2], mettant en évidence la nature dative de la liaison formée entre l'atome d'oxygène de la fonction aldéhyde et l'atome central de l'acide. Nous avons complété ces recherches en préparant et étudiant certains composés d'addition nouveaux du formaldéhyde, du chloral et de quelques aldéhydes et cétones aromatiques non-substitués.

A la documentation bibliographique donnée dans les deux publications mentionnées, il convient d'ajouter les travaux de Paoloni & Marini-Bettolo [3], de Myhre et coll. [4], de Duffin & Tucker [5], et enfin ceux très récents de Taillandier [6], de Taillandier et coll. (complexes aldéhydes-halogénures de bore) [7], et de Paul et coll. [7a].

2. Partie expérimentale. – 2.1. *Produits utilisés:* Paraformaldéhyde (CH_2O)_x: Merck.

Chloral: Fluka puriss., anhydre, stabilisé, Eb. 97°.

Benzaldéhyde: Givaudan, purum, purifié par formation du composé hydrogénosulfite, puis redistillé, Eb. 178°.

Naphtaldéhyde-1: Fluka, purum, Eb. 148–150°.

Naphtaldéhyde-2: Koch-Light, purum, F. 60,5°.

Anthraldéhyde-9: Koch-Light, purum, F. 104–105°.

Benzophénone: Fluka, purum, recristallisée dans l'éthanol, F. 47–48°.

α, α' -Dinaphtylcétone, F. 101–102°.

Pentachlorure d'antimoine: Siegfried, purum, Eb. 140°.

Tétrachlorure d'étain: Siegfried, purum, Eb. 114,1°.

Chlorure de zinc: Merck, pro analysi, anhydre.

Chlorure de cadmium: Fisher, anhydre.

Chlorure mercurique: *Merck, pro analysi.*

Pentachlorure de niobium: *Fluka, puriss.*

Tétrachlorure de carbone: *Merck, puriss.*, redistillé sur P_2O_5 , Eb. 77°.

Chlorure de méthylène: *Fluka, purum*, redistillé sur P_2O_5 , Eb. 38°.

Benzène: *Merck, pro analysi*, Eb. 80–81°.

Chlorure d' α -naphthoyle: *Schuchardt, puriss.*

α -bromonaphtalène: *Fluka, puriss.*, F. 4–5°.

2.2. *Préparation d' α, α' -dinaphtylcétone*: effectuée partir du composé organomagnésien d' α -bromonaphtalène. Comme il n'est pas recommandé de lui ajouter directement le chlorure d'acyle, nous avons transformé l'organomagnésien en organocadmien, selon [8], par l'action de $CdCl_2$. En ajoutant ensuite une quantité équimoléculaire de chlorure d' α -naphthoyle, on précipite le composé d'addition orangé de l' α, α' -dinaphtylcétone. La cétone est obtenue par hydrolyse de ce complexe et purifiée par cristallisation répétée dans l'alcool.

2.3. *Préparation des composés d'addition*: effectuée comme décrit dans les notes [1] et [2], sauf pour $H_2CO \cdot SbCl_5$, préparé d'après *Klages & Zange* [9]. Les composés d'addition obtenus à partir de $CdCl_2$ et $HgCl_2$ ont été en outre synthétisés aussi selon *Paoloni & Marini-Bettolo*, en solution aqueuse [3]. Pour H_2CO et Cl_3C-CHO , seul $SbCl_5$ s'est montré suffisamment électro-attracteur pour donner un composé d'addition.

2.4. *Composition et propriétés physiques de l'ensemble des composés étudiés* (tableau 1). Le carbone et l'hydrogène ont été dosés selon *Pregl*¹⁾: le chlore, par potentiométrie argentométrique; l'antimoine, par réduction iodométrique de Sb^V en Sb^{III} ; l'étain, par gravimétrie de SnO_2 ; le zinc,

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

Composés d'addition	Analyse élémentaire				Propriétés physiques	
	% C	% H	% Cl	% M		
$H_2CO \cdot SbCl_5$	Calc.	3,65	0,61	53,9	36,9	blanc-jaune
	Tr.	3,79	0,88	53,7	36,9	déc. dès 99°
$C_6H_5CHO \cdot SbCl_5$	Calc.	20,75	1,49	43,7	30,1	rose
	Tr.	20,87	1,55	42,9	29,9	déc. dès 160°
$(C_6H_5CHO)_2 \cdot SnCl_4$	Calc.	35,48	2,61	29,9	25,1	blanc-rose
	Tr.	35,57	2,56	29,3	24,8	déc. dès 131°
$C_6H_5CHO \cdot ZnCl_2$	Calc.	34,68	2,50	29,2	27,0	orange
	Tr.	34,39	2,66	28,7	25,5	déc. dès 109°
$C_6H_5CHO \cdot CdCl_2$	Calc.	29,05	2,09	24,5	38,8	blanc
	Tr.	28,87	2,13	23,8	39,4	déc. dès 115°
$C_6H_5CHO \cdot 2CdCl_2$	Calc.	17,78	1,27	30,0	47,6	blanc
	Tr.	17,22	1,42	29,1	48,4	déc. dès 132°
$C_6H_5CHO \cdot HgCl_2$	Calc.	22,26	1,60	18,8	53,1	blanc
	Tr.	21,76	1,57	18,3	51,6	déc. dès 64°
$1-C_{10}H_7CHO \cdot SbCl_5$	Calc.	29,02	1,77	38,9	26,8	jaune-vert
	Tr.	29,40	1,85	36,9	25,1	déc. dès 185°
$2-C_{10}H_7CHO \cdot SbCl_5$	Calc.	29,02	1,77	38,9	26,8	jaune-vert
	Tr.	28,81	1,93	37,9	25,3	déc. dès 165°
$9-C_{14}H_9CHO \cdot SbCl_5$	Calc.	35,66	2,00	35,1	24,1	bordeaux
	Tr.	35,16	2,20	35,1	23,7	déc. dès 172°
benzophénone $\cdot SbCl_5$	Calc.	32,44	2,09	36,8	25,3	jaune soufre
	Tr.	32,66	2,28	36,3	24,8	déc. dès 145°
benzophénone $\cdot NbCl_5$	Calc.	34,52	2,23	39,2	20,5	jaune or
	Tr.	35,00	2,10	40,6	–	déc. dès 122°
α, α' -dinapht. $\cdot SbCl_5$	Calc.	43,38	2,42	30,5	21,7	brun-violet
	Tr.	42,90	2,69	29,0	21,0	déc. dès 155°

¹⁾ Dosages exécutés par le Dr *K. Eder*, que nous tenons à remercier ici.

le cadmium et le mercure, par complexométrie (titrages au moyen de complexon, selon la méthode du prof. *Schwarzenbach* [10]).

2.5. *Spectrométrie infrarouge*. Le spectre de H_2CO a été enregistré dans une cellule pour gaz, maintenue à 100° ; le polymère, placé dans une nacelle interne, se dépolymérise partiellement sous une pression suffisante. Pour l'étude des vibrations $\omega(CH)$ aldéhydiques des composés d'addition de H_2CO et Cl_3C-CHO , nous avons utilisé comme solvant CCl_4 , qui ne présente pas d'absorption gênante. Les autres spectrogrammes ont été obtenus dans les conditions décrites dans [1] et [2].

3. Interprétation des spectres d'absorption IR. – 3.1. *Vibration de valence associée à la présence de la liaison carbonyle*. Tous les aldéhydes et cétones étudiés, à l'état liquide, dissous dans CH_2Cl_2 ou CCl_4 , dispersés dans le nujol ou l'hostafon, sont caractérisés par une intense bande d'absorption dite «bande carbonyle» $\omega(C=O)$ et située entre 1640 et 1770 cm^{-1} .

Pour tous les composés d'addition, cette bande disparaît, mais une bande nouvelle, intense, se manifeste entre 1479 et 1715 cm^{-1} (tableau 2). En accord avec les résultats obtenus antérieurement dans notre laboratoire, nous en concluons à la formation d'une liaison dative entre les atomes d'oxygène du groupe carbonyle et l'atome central de l'acide de *Lewis*. Cette bande nouvelle est notée $\omega(C=O\rightarrow)$. Le tableau 2 indique également la valeur de $\Delta\omega(C=O) = \omega(C=O\rightarrow) - \omega(C=O)$, qui est toujours négative. *Weber & Susz* [1] [2] et récemment *Tailladier* et coll. [6] [7] ainsi que *Paul* et coll. [7a] sont parvenus à la même interprétation. Il se produit donc au cours de la complexation une diminution du caractère de double liaison du groupe $C=O$ et de la constante de force de cette liaison, phénomène sur lequel nous reviendrons.

Tableau 2. *Fréquences carbonyle d'aldéhydes et de cétones et de leurs composés d'addition (cm⁻¹)*

Composés étudiés	Aldéhydes, Cétones (liquides ou solides)	Composés d'addition	$\Delta\omega(C=O)$	Solution dans CH_2Cl_2 (ou CCl_4 *)		
				Aldéhydes, Cétones	Composés d'addition	
Chloral· $SbCl_5$	1769	–	–	1771	1715	– 56
Formaldéhyde· $SbCl_5$	1744 (gaz)	1656	– 88	–	1675*	– 69
Benzaldéhyde· $SbCl_5$	1705	1552	– 153	1695	1560	– 135
Naphtaldéhyde-1· $SbCl_5$	1684	1547	– 137			
Naphtaldéhyde-2· $SbCl_5$	1697	1558	– 139			
Anthraldéhyde-9· $SbCl_5$	1663	1536	– 127			
(Benzaldéhyde) ₂ · $SnCl_4$	1705	1609	– 96			
Benzaldéhyde· $ZnCl_2$	1705	1628	– 77			
Benzaldéhyde· $CdCl_2$	1705	1690	– 15			
Benzaldéhyde· $2CdCl_2$	1705	1645	– 60			
Benzaldéhyde· $HgCl_2$	1705	1695	– 10			
		1684				
Benzophénone· $NbCl_5$	1646	1479	– 167			
Benzophénone· $SbCl_5$	1646	1496	– 155			
α, α' -dinaphtylcétone· $SbCl_5$	1639	1565	– 71			

La fréquence $\omega(C=O\rightarrow)$ de certains composés d'addition du benzaldéhyde est située dans la région des bandes benzéniques 8a et 8b. Avec les symétries C_1 ou, au maximum, C_s de ces composés d'addition, il peut se produire une interaction entre $\omega(C=O\rightarrow)$ et les bandes benzéniques, qui modifie à la fois les fréquences et les intensités des bandes. Pour obtenir de bonnes corrélations entre certaines caractéristiques

physico-chimiques (voir 3.2) des composés d'addition et leur fréquence carbonyle modifiée, il convient de tenter de corriger ces dernières de l'influence des fréquences benzéniques voisines dans le spectre de vibration. Le tableau 3 donne les valeurs $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ ainsi corrigées à l'aide de la méthode de la quasi-dégénérescence essentielle, selon [11]; les énergies de couplage ainsi calculées sont inférieures à 20 cm^{-1} .

Pour trois composés d'addition, la fréquence $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ est accompagnée d'une seconde fréquence proche, n'apparaissant pas chez l'aldéhyde de départ. Ce doublet pourrait être formé sous l'effet d'un harmonique ou d'une combinaison de fondamentales, de même symétrie que $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$, par résonance de *Fermi* qui modifie fréquences et intensités des bandes d'absorption. En utilisant la théorie de la perturbation, nous avons calculé la valeur de $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ et des bandes benzéniques corrigées de cette résonance selon [12] (Tableau 3).

Quant aux composés $\text{PhCHO} \cdot (\text{CdCl}_2)_2$, $\text{PhCHO} \cdot \text{CdCl}_2$ et $\text{Cl}_3\text{CHO} \cdot \text{SbCl}_5$, nous pensons que la fréquence $\omega_1^0(\text{CO}\rightarrow)$ se trouve en résonance de *Fermi* avec un harmonique ou une combinaison de fondamentales ω_2^0 : ces fréquences ont été calculées comme indiqué plus haut et sont données dans le tableau 4.

Tableau 3. Fréquences $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ corrigées de la résonance (cm^{-1})

Composés	ω benzéniques		ω observées			ω corrigées		énergies de couplage	
	$\omega(8a)$	$\omega(8b)$	ω_1	ω_2	ω_3	ω_3^0	$\Delta\omega$	W_{13}	W_{23}
$\text{PhCHO} \cdot \text{SbCl}_5^a$	1595	1583	1601	1587	1560	1570	-125	14	14
$\text{PhCHO} \cdot \text{SbCl}_5$	1595	1583	1599	1586	1552	1559	-146	14	14
$(\text{PhCHO})_2 \cdot \text{SnCl}_4$	1595	1583	1593	1571	1609	1595	-110	9	20
$\text{PhCHO} \cdot \text{ZnCl}_2$	1595	1583	1595	1579	1628	1624	-81	0	16

^{a)} Composé en solution.

Tableau 4. Fréquences $\omega(\text{C}=\text{O}\rightarrow)$ corrigées de la résonance de Fermi (cm^{-1})

Composés	ω observées		I_1/I_2	ω corrigées		
	ω_1	ω_2		ω_1^0	ω_2^0	$\Delta\omega$
$\text{PhCHO} \cdot (\text{CdCl}_2)_2$	1645	1680	1,95	1652	1674	-53
$\text{PhCHO} \cdot \text{CdCl}_2$	1690	1661	1,11	1677	1673	-28
$\text{Cl}_3\text{CHO} \cdot \text{SbCl}_5^a$	1715	1693	1,38	1708	1700	-63

^{a)} Composé en solution.

3.2. Recherche d'une corrélation entre fréquences $\omega(\text{C}=\text{O})$ ou abaissements $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$ d'aldéhydes et la constante du type de Hammett σ_r . Pour les aldéhydes aromatiques et leurs composés d'addition avec SbCl_5 , nous avons pu établir une corrélation linéaire entre les fréquences carbonyle des composés envisagés et des constantes σ_r du type de *Hammett*, calculées pour des réactions de substitution électrophile sur des hydrocarbures aromatiques [13]. On peut considérer cette constante comme une appréciation de la basicité relative de la position r dans chaque hydrocarbure ainsi substitué. La basicité croissante du centre r , sur lequel est fixé le groupe CHO, doit influencer aussi d'une façon régulière certaines propriétés de ce dernier, telles que $\omega(\text{C}=\text{O})$ et $\Delta\omega$. Dans le tableau 5 nous donnons nos corrélations de $\omega(\text{C}=\text{O})$ et $\Delta\omega$ en fonction des constantes σ_r , en ayant soin d'utiliser les fréquences corrigées de la résonance entre les fréquences benzéniques et carbonyle perturbée (tableau 3).

Tableau 5. Régressions linéaires $\omega(\text{C}=\text{O}) = a\sigma_r + b$, $-\Delta\omega(\text{C}=\text{O}) = a\sigma_r + b$, $\omega(\text{C}=\text{O}) = a\varepsilon_{1/2} + b$
 et $-\Delta\omega(\text{C}=\text{O}) = a\varepsilon_{1/2} + b$ (cm^{-1})

Régressions	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>t</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>n</i>
$\omega(\text{C}=\text{O}) = a\sigma_r + b$	-2,714	1685	0,995	14,07	1 ⁰ / ₀₀	± 2,25	4
$-\Delta\omega(\text{C}=\text{O}) = a\sigma_r + b$	-1,159	136	0,993	11,87	5 ⁰ / ₀₀	± 1,14	4
$\omega(\text{C}=\text{O}) = a\varepsilon_{1/2} + b$	107,0	1533	0,970	5,64	5 ⁰ / ₀	± 5,46	4
$-\Delta\omega(\text{C}=\text{O}) = a\varepsilon_{1/2} + b$	46,2	71	0,977	5,48	2 ⁰ / ₀	± 2,07	4

a = pente de la droite de régression (cm^{-1} /unités de *Hammelt* ou cm^{-1}/V),

b = ordonnée à l'origine de la droite de régression (cm^{-1}),

r = coefficient de régression,

t = coefficient de *Student*,

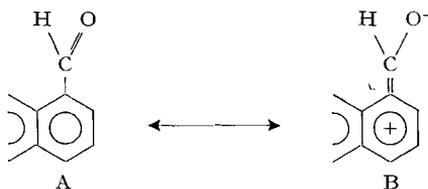
P = limite de confiance,

S = écart standard des valeurs mesurées ω et $\Delta\omega$ de la régression,

n = nombre de composés étudiés.

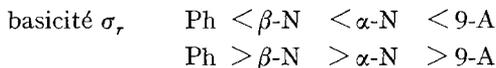
On voit donc que pour les aldéhydes aromatiques la nature du noyau et la position *r* du groupe -CHO agissent assez régulièrement sur $\omega(\text{C}=\text{O})$ et sur $\Delta\omega$, et, par là, sur la constante de force et sur l'ordre de la liaison carbonyle.

La fonction C=O du groupement aldéhydique exerce un effet -*M* sur les noyaux aromatiques. Le nuage électronique de la double liaison est attiré par l'atome d'oxygène du fait de la forte électronégativité de ce dernier, l'atome de carbone devenant alors partiellement positif. Cette charge positive pourra être stabilisée sur le noyau aromatique, et cela d'autant plus facilement que le noyau sera plus basique. L'aldéhyde tendra vers la forme mésomère B avec simple liaison carbone-oxygène; $\omega(\text{CO})$ s'abaissera donc.



Dans le cas d'un carbonyle fixé sur un noyau très basique, nous avons vu plus haut que dans l'aldéhyde de départ les électrons de la double liaison sont déplacés vers l'atome d'oxygène. La complexation sur O ne pourra de ce fait provoquer qu'un déplacement additionnel moins fort, la densité électronique entre les atomes de carbone et d'oxygène étant déjà relativement bien modifiée. Plus cette densité sera élevée, plus l'effet de la complexation sera marqué et se traduira par un plus fort abaissement $\Delta\omega(\text{C}=\text{O})$.

En classant les différents radicaux aromatiques étudiés en fonction de leur basicité et des conséquences qui en résultent pour l'arrangement électronique, nous observons l'ordre inverse de celui de $\omega(\text{C}=\text{O})$ des aldéhydes et de $-\Delta\omega$, qui est la valeur absolue de l'abaissement de fréquence lors de la formation du composé d'addition:



3.3. *Corrélation des fréquences $\omega(C=O)$ et des abaissements $\Delta\omega(C=O)$ avec le potentiel de demi-vague de réduction polarographique, $\epsilon_{1/2}$.* Les aldéhydes aromatiques, réduits sur goutte de mercure, donnent des potentiels de demi-vague $\epsilon_{1/2}$ reproductibles [14]. Pour les aldéhydes aromatiques que nous avons étudiés ainsi que pour leurs composés d'addition avec $SbCl_5$, nous avons pu établir des corrélations entre $\epsilon_{1/2}$, qui est en quelque sorte une mesure de l'affinité électronique de la molécule, et les fréquences $\omega(C=O)$ des aldéhydes aromatiques ou les abaissements $\Delta\omega(C=O)$ de leurs composés d'addition avec $SbCl_5$ (régressions linéaires, v. tableau 5).

L'affinité électronique des différentes molécules augmente en passant du benzaldéhyde à l'anthraldéhyde-9 dans le même sens que pour la constante de *Hammitt* σ_r , (voir 3.2).

La charge électronique de réduction polarographique est d'autant mieux stabilisée par le cycle aromatique que ce dernier est plus basique. Il est dès lors normal d'avoir obtenu les mêmes séries qu'au paragraphe 3.2. Le tableau 5 montre que les corrélations linéaires sont un peu moins bonnes que pour σ_r , tout en restant très acceptables.

3.4. *Remarque concernant $\omega(C=O)$ et $\Delta\omega$ de deux cétones aromatiques.* Pour les deux cétones étudiées dans ce travail, les fréquences $\omega(C=O)$ observées sont en accord avec les résultats et les conclusions exposées aux paragraphes 3.2 et 3.3 pour les aldéhydes. En effet, la fréquence $\omega(C=O)$ de la benzophénone est 1646 cm^{-1} alors qu'au groupe carbonyle de l' α, α' -dinaphtylcétone est associée une vibration de valence 1639 cm^{-1} , ce qui s'accorde avec le degré de basicité des cycles, les groupes α -naphtyle de la seconde cétone étant plus basiques que les noyaux benzéniques de la première et ayant pour effet, comme on l'a vu, d'abaisser la fréquence $\omega(C=O)$.

La formation d'une liaison dative lors de la complexation avec $SbCl_5$ se traduit par un abaissement $\Delta\omega(C=O) = -150\text{ cm}^{-1}$ pour la benzophénone et -64 cm^{-1} pour la dinaphtylcétone, ce qui est également en accord avec les résultats de l'étude des aldéhydes.

3.5. *Vibrations de valence $\omega(C-H)$ et de déformation $\delta(H-C=O)$ du groupe aldéhyde $-CHO$.* – 3.5.1. *Généralités.* Le spectre IR. de tous les aldéhydes étudiés présente deux bandes caractéristiques situées à $2720\text{--}2745\text{ cm}^{-1}$ et à 2810 cm^{-1} . Plusieurs travaux ont été effectués en vue d'interpréter ce doublet [15]. Il peut résulter d'une résonance de *Fermi* entre $\omega(CH)$ aldéhydique et le premier harmonique de la déformation $\delta(C-C=O)$, qui apparaît dans la région $1380\text{--}1425\text{ cm}^{-1}$. On ne saurait donc attribuer rigoureusement aucun signal à l'une ou à l'autre des fréquences.

Weber [16] s'était proposé d'étudier le comportement de ce doublet lors de la formation des composés d'addition. Dans le spectre de ces derniers, il a observé que $\delta(HCO)$ demeurerait au voisinage de 1400 cm^{-1} . En revanche, il n'a pu retrouver les bandes CH , qui, d'ailleurs, sont déjà peu intenses chez les aldéhydes, et cela aussi bien à l'état solide qu'en solution dans CH_2Cl_2 . Deux de nos composés d'addition, formaldéhyde $\cdot SbCl_5$ et chloral $\cdot SbCl_5$, sont solubles dans CCl_4 et CH_2Cl_2 , ce qui n'est pas le cas des autres complexes étudiés des aldéhydes: cette circonstance nous a conduit à examiner ces complexes à ce sujet. Entre temps, *Taillandier* [6], dans son étude du composé $(CH_3)_3C-CHO \cdot BF_3$, mentionne également l'absence du doublet d'intensité moyenne 2785 et 2808 de l'aldéhyde de départ.

3.5.2. $CH_2O \cdot SbCl_5$. Le méthanal présente également deux bandes d'absorption $\omega(CH)$, mais dues toutes deux aux vibrations de valence des liaisons $C-H$ et non,

comme on l'a vu au paragraphe 3.4.1, à une résonance de *Fermi*. Ces deux bandes apparaissent à 2780 et 2874 cm^{-1} , elles sont dues à la résonance mécanique des deux liaisons carbone-hydrogène symétriquement équivalentes et appartiennent aux représentations irréductibles A_1 et B_1 (voir paragraphe 4). Pour les mêmes raisons, la déformation des angles hydrogène-carbone-oxygène donne naissance à deux bandes $\delta(\text{HC}=\text{O})$ situées à 1280 et 1504 cm^{-1} .

Lors de la formation du composé d'addition avec SbCl_5 , deux bandes apparaissent : 2797 et 2880 cm^{-1} . Ces fréquences de vibration $\omega(\text{CH})$ sont donc légèrement plus élevées que celles de l'aldéhyde libre. Nous observons d'autre part les vibrations de déformation 1185 et 1475 cm^{-1} , dont les harmoniques sont éloignés des fréquences précédentes. Nous avons d'ailleurs dans le spectre du composé d'addition une bande d'intensité modérée 2936 cm^{-1} , que nous pouvons interpréter comme l'harmonique de la seconde fréquence $\delta(\text{HC}=\text{O})$ citée.

3.5.3. $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}\cdot\text{SbCl}_5$. Le complexe $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHO}\cdot\text{SbCl}_5$ que nous avons isolé se décomposant extrêmement rapidement à l'état solide, nous avons enregistré le spectre IR. d'une solution 0.2M en chloral et 1M en SbCl_5 dans le tétrachlorure de carbone. Nous avons travaillé avec un excès de SbCl_5 pour déplacer suffisamment l'équilibre de la réaction dans le sens de la formation du complexe, ce dernier ayant une forte tendance à se dissocier. Dans les conditions d'expérience environ 50% du chloral se trouvaient sous forme de composé d'addition et 50% sous forme d'aldéhyde libre, d'après l'analyse du spectrogramme.

Les trois atomes de chlore fixés sur l'atome de carbone augmentent considérablement l'ordre de la liaison carbonyle par leur effet inducteur négatif; l'oxygène tend ainsi à perdre une paire électronique libre et à former une triple liaison avec le carbone. La formation du composé d'addition devient alors difficile et nous n'avons pu former un tel composé qu'avec l'acide de *Lewis* très actif SbCl_5 .

Le chloral ne présente qu'une d'absorption $\omega(\text{CH})$, située à 2857 cm^{-1} . L'absence d'une seconde bande – donc d'une résonance de *Fermi* – provient de la valeur basse de $\delta(\text{HC}=\text{O})$: 1355 cm^{-1} . Lors de la formation du composé d'addition, $\omega(\text{CH})$ se déplace à 2917 cm^{-1} , ce qui paraît également exclure une résonance de *Fermi*. Comme on le voit d'après ces valeurs, la complexation doit peu modifier les constantes de force de déformation de l'angle $\text{H}-\text{C}=\text{O}$, mais augmenter quelque peu celle de la liaison $\text{C}-\text{H}$ aldéhydique.

En conclusion, il apparaît probable que pour les autres composés d'addition la fréquence $\omega(\text{CH})$ aldéhydique subit également, lors de la formation de la liaison dative, une élévation de fréquence qui la renvoie dans le massif d'absorption formé par les autres liaisons CH présentes dans l'aldéhyde, où elle devient difficilement observable.

4. Calcul des fréquences, des constantes de force et de la contribution à l'énergie potentielle de vibration des constantes de force du formaldéhyde et son composé d'addition avec SbCl_5 . – 4.1. *Formaldéhyde*. Par la méthode FG de *Wilson* [17], nous avons repris tout d'abord le calcul des fréquences de vibration de H_2CO , en utilisant les distances r_k , les angles des liaisons et les constantes de force f_{kl} données par *Cossee & Schachtschneider* [18], avec la symétrie ponctuelle $C_{2v}^{(2)}$. La

²⁾ Selon un programme établi pour la calculatrice CDC 3800 de l'Etat de Genève par MM. G. Oulevey et J. Weber, de notre Institut, que nous remercions vivement ici.

matrice d'énergie potentielle F renferme quelques termes d'interaction f_{kl} ($k \neq l$) entre les coordonnées R_k , R_l de valence ou de déformation (tableau 6).

Le tableau 7 montre la correspondance entre les nombres d'onde calculés et observés. Pour que l'on puisse mieux se rendre compte de la signification des fréquences, nous donnons dans le tableau 8 les contributions à l'énergie potentielle de chaque ω_n des différentes coordonnées internes R_k de valence ou de déformation, calculées selon:

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

où la somme $V_n = \sum_k V_{kn}$ se trouve normée à l'unité³⁾.

Tableau 6. Matrice F du formaldéhyde: constantes de force f_{kl} (voir figure)

$R_1 = \Delta r_1$	variation de la distance C=O
$R_2 = \Delta r_2$	variation de la distance C-H'
$R_3 = \Delta r_3$	variation de la distance C-H''
$R_4 = \Delta \alpha$	variation de l'angle H'-C=O
$R_5 = \Delta \beta$	variation de l'angle H''-C=O
$R_6 = \Delta \varphi$	variation de l'angle (plan H'CH'')-CO
$R_7 = \Delta \epsilon$	variation de l'angle H'-C-H''
$f_{1,1} = F_{C=O}$	$= 11,608$ mdyne/Å
$f_{2,2} = f_{3,3} = F_{C-H}$	$= 4,333$ mdyne/Å
$f_{4,4} = f_{5,5} = F_{H-C=O}$	$= 0,847$ mdyne·Å/(radian) ²
$f_{6,6} = F_{H_2C-CO}$	(hors du plan) $= 0,317$ mdyne·Å/(radian) ²
$f_{7,7} = F_{H-C-H}$	$= 0,414$ mdyne·Å/(radian) ²
$f_{1,4} = f_{1,5}$	$= 0,325$ mdyne/radian

Tableau 7. Valeurs des fréquences fondamentales observées et calculées du formaldéhyde (cm^{-1})

Observées		2874	2780	1744	1504	1280	1167
Calculées	<i>Cossee et al.</i> , champ VF 4 [18]	2882	2772	1744	1504	1284	1167
	ce travail	2879	2769	1742	1503	1282	1167

Tableau 8. Contributions V_{kn} de l'énergie potentielle, normée à l'unité, pour chaque fréquence ω_n de H_2CO

V_k	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4	ω_5	ω_6	ω_7	Total
	2879	2769	1742	1503	1282	1167	0	
V_1	0,0000	0,0191	0,5575	0,4234	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
V_2	0,4959	0,4886	0,0105	0,0010	0,0041	0,0000	0,0000	1,0001
V_3	0,4959	0,4886	0,0105	0,0010	0,0041	0,0000	0,0000	1,0001
V_4	0,0041	0,0007	0,0926	0,1568	0,4959	0,0000	0,2499	1,0000
V_5	0,0041	0,0007	0,0926	0,1568	0,4959	0,0000	0,2499	1,0000
V_6	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	1,0000
V_7	0,0000	0,0023	0,2364	0,2611	0,0000	0,0000	0,5003	1,0000
Total	1,0000	1,0000	1,0001	1,0001	1,0000	1,0000	1,0001	7,0002

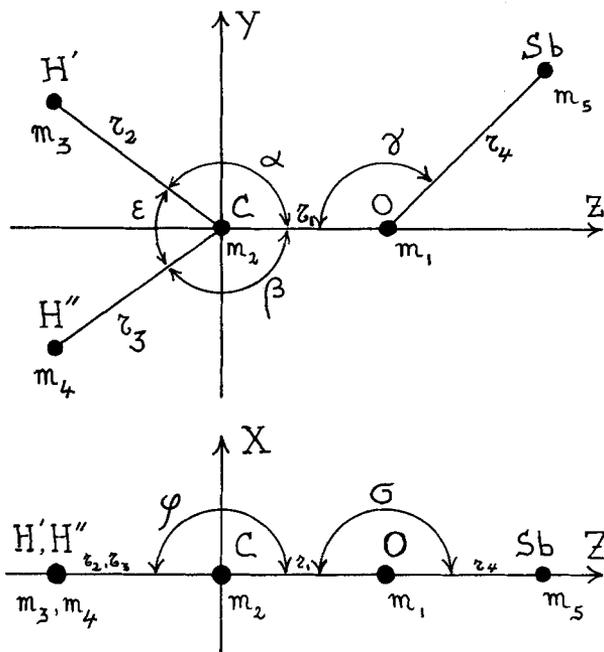
³⁾ Le détail des calculs est donné dans la thèse de *F. Fillippini*, No 1545, Université de Genève, 1970.

La fréquence ω_8 est due à la redondance des angles autour de l'atome de carbone: son nombre d'onde est nul et correspond à une énergie potentielle totale nulle.

Le tableau 8 montre que les fréquences $\omega(\text{C-H})$ 2780 et 2874 cm^{-1} correspondent pour 99% et 98% aux variations de distance carbone-hydrogène, tandis que $\omega(\text{C=O}) = 1742 \text{ cm}^{-1}$ (la «fréquence carbonyle») n'est due qu'à raison d'environ 56% à la variation de la distance carbone-oxygène et pour 42% aux variations des angles dans le plan de la molécule.

4.2. *Composé d'addition $\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{SbCl}_5$.* Le modèle du composé d'addition a été choisi comme l'indique la figure, où SbCl_5 est figuré par une masse m_5 égale à 121,75 unités. La distance O-Sb est celle que *Lindqvist* [19] a évaluée pour la liaison O-Sb dans le composé $\text{POCl}_3\cdot\text{SbCl}_5$, soit $r_4 = 2,14 \text{ \AA}$. L'angle C-O-Sb a été admis égal à 120° , dans le plan de la molécule H_2CO . Les nouvelles coordonnées R_k sont:

$$\begin{aligned} R_8 &= \Delta r_4 \text{ variation de la distance O-Sb,} \\ R_9 &= \Delta \gamma \text{ variation de l'angle C=O-Sb dans le plan,} \\ R_{10} &= \Delta \sigma \text{ variation de l'angle C=O-Sb hors du plan,} \end{aligned}$$



Modèle de composé d'addition $\text{H}_2\text{CO}\cdot\text{SbCl}_5$

et les constantes de force correspondantes:

$$f_{8,8} = 2,62; f_{9,9} = 0,60; f_{10,10} = 0,40.$$

Trois nouvelles fréquences sont ainsi introduites.

Pour obtenir une concordance suffisante avec les fréquences observées du composé d'addition, les constantes de force suivantes ont dû être modifiées:

$$\begin{aligned}
 f_{1,1} &= F_{C=O} = 10,710; & f_{6,6} &= F_{H_2C-CO} = 0,302; \\
 f_{2,2} &= f_{3,3} = F_{C-H} = 4,335; & f_{7,7} &= F_{H-C-H} = 0,394. \\
 f_{4,4} &= f_{5,5} = F_{H-C=O} = 0,777;
 \end{aligned}$$

Les tableaux 9 et 10 donnent les contributions $V_{k,n}$ à l'énergie potentielle normée à l'unité pour chaque fréquence ω_n . On voit que les fréquences ω_1 et ω_2 dépendent essentiellement des déplacements des atomes C et H dans la direction de la valence, puisque l'énergie de ces deux vibrations est due pour les 99% à l'action des constantes de force $f_{2,2}$ et $f_{3,3}$. Quant à la fréquence carbonyle perturbée ω_3 , la contribution $V_{1,3}$ (due à $f_{1,1}$, $f_{1,4}$ et $f_{1,5}$) n'est que de 56%; cette fréquence dépend encore fortement de la déformation des angles H-C=O (17%) et H-C-H (24%) et répond, comme dans l'aldéhyde non-complexé, à une vibration complexe de l'ensemble. Un résultat semblable a été obtenu par *Weber* [1] pour $CH_3CHO \cdot TiCl_4$. C'est donc à la vibration de l'ensemble du groupe aldéhydique qu'il faut attribuer les corrélations linéaires des paragraphes 3.2 et 3.3.

Tableau 9. Comparaison entre les fréquences ω_n observées et calculées pour $H_2CO \cdot SbCl_5$ (cm^{-1})

ω_n observées: complexe en solution dans CCl_4	ω_n calculées	Contributions $V_{k,n}$ (%)
2880	2880	$V_2 + V_3 = 99$
2797	2768	$V_2 + V_3 = 98$
1676	1677	$V_1 = 56$ $V_4 + V_5 = 17$ $V_7 = 24$
1475	1462	$V_1 = 40$ $V_4 + V_5 = 32$ $V_7 = 27$
1185	1249	$V_4 + V_5 = 95$
1143	1151	$V_6 = 98$
538	540 nouvelle	$V_8 = 82$ $V_9 = 14$
394	389 nouvelle	$V_{10} = 98$
non observée	248 nouvelle	$V_8 = 15$ $V_9 = 84$

(Les fréquences correspondant à Sb-Cl ne sont pas considérées dans ce tableau.)

Tableau 10. Contributions $V_{k,n}$ de l'énergie potentielle, normée à l'unité, pour chaque fréquence ω_n de $H_2CO \cdot SbCl_5$

V_k	ω_1 2880	ω_2 2768	ω_3 1677	ω_4 1462	ω_5 1249	ω_6 1151	ω_7 540	ω_8 247	ω_9 389	ω_{10} 0	Total
V_1	0,0000	0,0161	0,5643	0,4017	0,0006	0,0000	0,0100	0,0074	0,0000	0,0000	1,0001
V_2	0,4963	0,4899	0,0088	0,0007	0,0042	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	1,0000
V_3	0,4954	0,4910	0,0087	0,0008	0,0038	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	1,0000
V_4	0,0037	0,0005	0,0890	0,1490	0,4845	0,0000	0,0123	0,0060	0,0000	0,2550	1,0000
V_5	0,0037	0,0005	0,0845	0,1662	0,4678	0,0000	0,0193	0,0030	0,0000	0,2550	1,0000
V_6	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,9795	0,0000	0,0000	0,0205	0,0000	1,0000
V_7	0,0000	0,0020	0,2378	0,2699	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,4901	1,0000
V_8	0,0000	0,0000	0,0063	0,0108	0,0157	0,0000	0,8213	0,1459	0,0000	0,0000	1,0000
V_9	0,0010	0,0000	0,0006	0,0009	0,0234	0,0000	0,1369	0,8372	0,0000	0,0000	1,0000
V_{10}	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0205	0,0000	0,0000	0,9795	0,0000	1,0000
Total	1,0001	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	1,0000	1,0000	1,0001	10,0001

L'abaissement de $f_{1,1} = F_{C=O}$ est d'environ 7%, valeur plus faible que celles qui ont été calculées pour d'autres donneurs aliphatiques carbonylés: acétone et aldéhyde acétique [1]; en revanche, la valeur $\Delta\omega/\omega$ est du même ordre de grandeur, -5%.

La présence de deux atomes d'hydrogène symétriques sur l'atome de carbone aldéhydique ne permet pas un déplacement électronique aussi facile du carbone vers l'oxygène que lorsque ces atomes H sont remplacés par des groupes méthyle.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXXI: *B.-P. Susz & R. Weber*, *Helv.* 53, 2085 (1970).
 [2] *R. Weber & B.-P. Susz*, *Helv.* 50, 2226 (1967).
 [3] *L. Paoloni & G. B. Marini-Bettolo*, *Gazz. chim. ital.* 89, 1972 (1959).
 [4] *P. C. Myhre* et coll., *J. Amer. chem. Soc.* 87, 29 (1965).
 [5] *H. C. Duffin & R. B. Tucker*, *Tetrahedron* 24, 6999 (1968).
 [6] *E. Taillandier*, Thèse, Paris, juillet 1970.
 [7] *M. Taillandier, J. Liquier & E. Taillandier*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 271, 693 (1970).
 [7a] *R. Ch. Paul, H. R. Singai & S. L. Chadha*, *J. inorg. nucl. Chemistry* 32, 3205 (1970).
 [8] *L. Fieser & M. Fieser*, «*Advanced Organic Chemistry*», p. 385, Reinhold Publ. Corp., New York 1961.
 [9] *F. Klages & E. Zange*, *Chem. Ber.* 92, 1828 (1959).
 [10] «*Titrages au moyen de Complexon selon la méthode du prof. G. Schwarzenbach*,» Siegfried S.A., Zofingen 1961.
 [11] *G. P. Rossetti & B.-P. Susz*, *Helv.* 47, 289, 2053 (1964).
 [12] *G. Herzberg*, «*Molecular Spectra and Molecular Structure*» II, p. 215, Van Nostrand, New York 1946; *R. N. Dixon*, *J. chem. Physics* 31, 258 (1959).
 [13] *A. Streitwieser, Jr.*, «*Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*», p. 326, J. Wiley & Sons Inc., New York 1961.
 [14] *R. W. Schmid & E. Heilbronner*, *Helv.* 37, 1453 (1954).
 [15] *Sh. Pinchas*, *Analyt. Chemistry* 27, 2 (1955); *E. L. Sailer* et coll., *ibid.* 34, 824 (1962); *J. physic. Chemistry* 66, 232 (1962); *A. Pozeński & N. D. Cogeshall*, *Analyt. Chemistry* 23, 1611 (1951); *J. C. Evans & H. J. Bernstein*, *Canad. J. Chemistry* 34, 1083 (1956); *D. F. Eggers & W. E. Lingren*, *Analyt. Chemistry* 28, 1328 (1956); *C. Garrigou-Lagrange* et coll., *J. Chim. physique* 58, 559 (1961).
 [16] *R. Weber*, Thèse No 1508, Université de Genève 1970.
 [17] *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.
 [18] *P. Cossee & J. H. Schachtschneider*, *J. chem. Physics* 44, 97 (1966).
 [19] *I. Lindqvist* et coll., *Acta chem. scand.* 12, 134 (1958); 17, 353 (1963).

84. Wirkstoffe und Antibiotika

39. Mitteilung [1]

Fusarinolsäure

von **K. Steiner, U. Graf** und **E. Hardegger**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eid. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

Herrn Professor Dr. *Hans-Herloff Inhoffen* zu seinem 65. Geburtstag gewidmet

(10. II. 71)

Zusammenfassung. Das als Substanz H bezeichnete biologische Umwandlungsprodukt der Fusarinsäure (I) wurde als *S*(+)-Fusarinolsäure (VIII) erkannt. Beweisend für die Konstitution VIII war die Umwandlung der Dehydrofusarinsäure (V) über die *rac.*-Fusarinolsäure (Ia) in das (+)-Fusarinolsäure-(+)-camphersulfonat (VIIa), welches mit einem aus natürlicher (+)-Fusarinolsäure (VIII) hergestellten Präparat identisch war. Die *S*-Konfiguration der natürlichen