

259. Etude de composés d'addition d'acides de Lewis. XXXVI [1] Composés d'addition de l'antraquinone-9,10 et de l'anthrone avec divers acides de Lewis

par **R. Giallonardo** et **Bernard-P. Susz**

Institut de Chimie Physique de l'Université de Genève

(23 VIII 71)

Summary. Solid stoichiometric adducts of 9,10-antraquinone with SbCl_5 , ZrCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , have been prepared. The very important lowering $\Delta\omega$ of the IR. carbonyl frequency, ranging from -175 cm^{-1} for SbCl_5 to -117 cm^{-1} for SnCl_4 , shows that the acceptor is linked by a dative bond to the carbonyl oxygen atom acting as a donor; an assignment of most of the fundamental IR. frequencies is proposed for anthraquinone and the mentioned adducts.

Similar assignments and interpretation have been made for anthrone and its solid adduct with SbCl_5 , ZrCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 and ZnCl_2 , where the C=O lowerings range from -164 cm^{-1} for SbCl_5 to -97 cm^{-1} for ZnCl_2 .

1. Introduction. – Dans une publication précédente [2] nous avons exposé les résultats de l'étude, par spectrométrie infrarouge, de composés d'addition de la benzoquinone-1,4 avec un acide de Lewis, TiCl_4 . La présence d'une liaison covalente dative entre l'oxygène des groupes quinoniques et le titane a été prouvée par un abaissement important de la fréquence carbonyle. Nous avons étendu cette recherche aux composés d'addition, nouveaux pour la plupart, de l'antraquinone-9,10 et de l'anthrone avec divers acides de Lewis.

2. Partie expérimentale. – 2.1. *Produits utilisés:* Produits décrits dans [2], et, de plus:

Antraquinone-9,10, Fluka, purum, resublimée sous pression réduite, F. 204–205°. – *Anthrone, Fluka, puriss., pro analysi*, F. 157–159°.

Tétrachlorure de carbone, Merck, pro analysi. – *Pentachlorure d'antimoine, Merck*, pour chromatographie. – *Chlorure d'aluminium, Fluka*, exempt de fer, resublimé sous pression réduite. – *Tétrachlorure d'étain, Siegfried, purum*, anhydre. – *Tétrachlorure de zirconium, Siegfried, purum.* – *Chlorure de zinc, Merck, sec, pro analysi.*

2.2. *Préparation des composés d'addition.* Toutes les manipulations ont été effectuées dans une cage à gants (voir [2]). L'appareillage, en verrerie rodée, comprend un ballon tricol muni d'une ampoule à robinet avec régulateur de pression, d'un puits à thermomètre et d'un agitateur magnétique. Solvant: chlorure de méthylène (l'emploi de tétrachlorure de carbone ou de sulfure de carbone a conduit à des produits identiques). En règle générale, les composés d'addition ont été préparés à température ordinaire; en effet, des produits préparés à -70°C s'étaient révélés stables à température ordinaire, contrairement au composé benzoquinone-1,4· TiCl_4 .

2.2.1. *Acides de Lewis en solution* (SbCl_5 , TiCl_4 , SnCl_4). La solution de l'acide de Lewis, contenue dans l'ampoule à robinet, est ajoutée goutte à goutte, à la température ordinaire, à une solution de la quinone ou de l'anthrone. En général, un précipité apparaît immédiatement; de toute manière on agite le mélange pendant une heure environ.

2.2.2. *Acides de Lewis à l'état solide* (ZrCl_4 , AlCl_3 , ZnCl_2). L'acide de Lewis, finement pulvérisé dans un mortier d'agate, est mis en suspension dans CH_2Cl_2 . Une forte agitation, pendant une heure, entraîne la dissolution d'une faible quantité de l'acide de Lewis. A cette suspension on ajoute la solution de la quinone ou de l'anthrone en léger excès par rapport à l'acide de Lewis (on évite ainsi la présence de ce dernier dans le précipité du composé d'addition). Après environ 24 h

d'agitation, durée suffisante pour l'achèvement de la formation du composé d'addition, ce dernier est filtré sur verre fritté, lavé et séché sous pression réduite.

L'hydrolyse de nos composés d'addition par une solution aqueuse de soude caustique régénère dans chaque cas la cétone de départ (identifiée par spectrophotométrie).

2.3. *Spectres d'absorption IR.* - *Appareil utilisé:* spectrophotomètre *Perkin-Elmer*, type 521 à réseaux optiques. L'antraquinone et l'anthrone ont été examinées sous forme de dispersions dans KBr sous vide.

Les *composés d'addition* ont été spectrographiés en suspension dans le nujol et le polytri-fluorochloréthylène (hostafon), dont les bandes d'absorption propres ne se recouvrent pas, dans une cellule à fenêtres circulaires en KBr.

Les *dispersions* ont été effectuées directement sur les plaques de KBr, le malaxage du produit et du dispersant dans un mortier d'agate provoquant généralement une décomposition décelable par le spectre IR. Aucune attaque des fenêtres n'a été observée, sauf avec les composés d'addition de SbCl_5 .

Pour vérifier une éventuelle *décomposition* au cours de la dispersion sur les plaques de KBr, nous avons enregistré les spectres des produits d'addition également en suspension dans CH_2Cl_2 . A cet effet on prélève à l'aide d'une seringue une prise de la suspension, non filtrée, du composé d'addition dans CH_2Cl_2 , qu'on injecte rapidement dans une cellule pour liquides de 50μ d'épaisseur, une cellule de compensation permettant d'éliminer les bandes d'absorption propres du dissolvant. Nous avons ainsi pu constater que les composés d'addition contenant SbCl_5 se décomposent rapidement lors de leur dispersion sur les plaques de KBr, et nous en avons tenu compte lors de l'enregistrement du spectre en n'introduisant qu'une faible quantité de produit entre deux plaques préalablement mouillées par un des dispersants organiques.

2.4. *Analyse élémentaire des composés d'addition.* Le carbone et l'hydrogène ont été dosés selon *Pregl*¹⁾; le chlore, par potentiométrie argentométrique ou par activation neutronique de ^{37}Cl en ^{38}Cl radioactif; l'antimoine, par réduction iodométrique de Sb^{V} en Sb^{III} ; le titane, l'aluminium, le zirconium et le zinc, par gravimétrie de TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 et ZnO .

3. Etude du spectre infrarouge des composés d'addition de l'antraquinone-9,10 avec SbCl_5 , ZrCl_4 , TiCl_4 , AlCl_3 et SnCl_4

3.1. *Stœchiométrie et propriétés physiques de composés d'addition de l'antraquinone-9,10 (AQ-9,10) (tableau 1).* Le composé $\text{AQ-9,10} \cdot 2\text{SbCl}_5$ a été isolé par

Tableau 1. *Analyse élémentaire et propriétés physiques des composés d'addition de l'antraquinone-9,10*

Composés d'addition	Analyse élémentaire				Propriétés physiques	
	% C	% H	% Cl	% métal		
AQ-9,10·2TiCl ₄	Calc.	28,59	1,36	48,27	16,30	jaune foncé, noircit à 256°
	Tr.	30,55	1,70	46,9	16,32	
AQ-9,10·2SbCl ₅	Calc.	20,83	0,99	44,02	30,20	rouge brique, déc. dès 85°
	Tr.	21,3	1,21	44,2	31,3	
AQ-9,10·2ZrCl ₄	Calc.	24,91	1,18	42,06	27,05	jaune intense, déc. 160-165°
	Tr.	25,95	2,44	41,1	26,70	
AQ-9,10·2AlCl ₃	Calc.	35,38	1,68	44,86	11,37	jaune pâle, déc. dès 105°
	Tr.	35,31	1,99	44,2	11,79	
AQ-9,10·SnCl ₄	Calc.	35,92	1,70	30,3	25,38	jaune intense, déc. 108-110°
	Tr.	35,31	2,10	29,0	25,20	

¹⁾ Les dosages du carbone et de l'hydrogène ont été effectués au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Genève par le Dr *K. Eder*, que nous tenons à remercier ici.

Meyer [3]. Non seulement les dosages, mais encore la couleur indiquent que le complexe que nous avons préparé avec SnCl_4 diffère du composé $(\text{AQ-9,10})_2 \cdot \text{SnCl}_4$ obtenu par *Brass & Tengler* [4]. A température ordinaire et en solution dans CH_2Cl_2 , CCl_4 ou CS_2 nous n'avons pas obtenu de composés d'addition avec ZnCl_2 , FeCl_3 et PCl_5 .

3.2. *Spectre IR. de l'antraquinone-9,10*. La molécule de l'antraquinone-9,10 est plane et possède la symétrie D_{2h} [5]. Les axes ont été choisis suivant la notation recommandée par *Mulliken* [6], l'axe de symétrie passant par le plus grand nombre d'atomes étant l'axe z , et l'axe de symétrie perpendiculaire au plan de la molécule l'axe x . Citons parmi les études du spectre IR. de l'antraquinone-9,10 les travaux de *Strokach* et coll. [7], *Pecile & Lunelli* [8], *Singh & Singh* [9].

Vibrations de valence carbonyle. La vibration de valence ω_a (C=O), antisymétrique par rapport au centre de symétrie, est active en IR. tandis que la vibration symétrique ω_s (C=O) n'apparaît théoriquement qu'en effet *Raman*. Conformément aux travaux publiés [10] [11], nous assignerons ω_a (C=O) à la bande de très forte intensité 1681 cm^{-1} du spectre IR. (état solide). En *Raman*, ω_s (C=O) a été signalée à l'état solide à 1675 cm^{-1} [9] et à 1667 cm^{-1} [12].

Singh & Singh [9], observant un épaulement à 1660 cm^{-1} dans la bande 1670 cm^{-1} correspondant à la vibration carbonyle ω_a , admettent une résonance de *Fermi* entre cette vibration carbonyle fondamentale (B_{1u}) et la combinaison $492(A_g) + 1168(B_{1u}) = 1660(B_{1u})$. L'étude de nos spectrogrammes ainsi que de celui publié par *Pecile & Lunelli* [8] n'a pas permis de noter un épaulement important dans la bande carbonyle et de confirmer ainsi la présence d'une résonance de *Fermi*. D'autre part, le spectre *Raman* de l'antraquinone-9,10 obtenu par *Stenman* [12] ne présente dans la région $450\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ qu'une bande 476 cm^{-1} appartenant à la représentation A_g .

Dans la fig. 1, nous donnons le spectre IR. de AQ-9,10 (état solide, pastille de KBr) que nous avons enregistré, et dans le tableau 2, les fréquences fondamentales observées, avec leurs attributions (d'après [7]).

3.3. *Spectre IR. des composés d'addition de l'antraquinone-9,10 (fig. 1)*. Tous les composés d'addition préparés à partir de AQ-9,10 sont solides. Tous sont de stoechiométrie 1:2, sauf celui avec SnCl_4 (type 1:1). Cependant, dans ce dernier cas, on ne saurait envisager la présence de molécules isolées d'un complexe AQ-9,10 · SnCl_4 . En effet la symétrie la plus élevée que nous pourrions avoir dans ce cas est C_{2v} , et la vibration de valence du groupe C=O «non-complexé» devrait apparaître vers 1680 cm^{-1} , ce que nous n'avons pas constaté. Nous en concluons, comme dans le cas du composé d'addition benzoquinone-1,4 · TiCl_4 [2], que le complexe est sous une forme polymère, les groupes carbonyle de AQ-9,10 étant attaqués chacun par un SnCl_4 .

Le tableau 2 donne les attributions proposées pour les fréquences fondamentales de nos composés d'addition.

Vibrations de valence carbonyle. Dans les spectres IR. la bande correspondant à la vibration de valence ω_a (C=O) a disparu, et on trouve une bande nouvelle très intense située à une fréquence inférieure, ce qui confirme la formation d'une liaison dative entre l'atome central de l'accepteur électronique et un atome d'oxygène des fonctions carbonyle. Les bandes très intenses assignées à la vibration ω_a (C=O) présentent, dans les composés de type 1:2, des épaulements importants (1536 cm^{-1} pour AQ-9,10 · 2SbCl_5 , 1544 cm^{-1} pour AQ-9,10 · 2ZrCl_4 , 1548 cm^{-1} pour AQ-9,10 · 2TiCl_4 , 1548 cm^{-1} pour AQ-9,10 · 2AlCl_3).

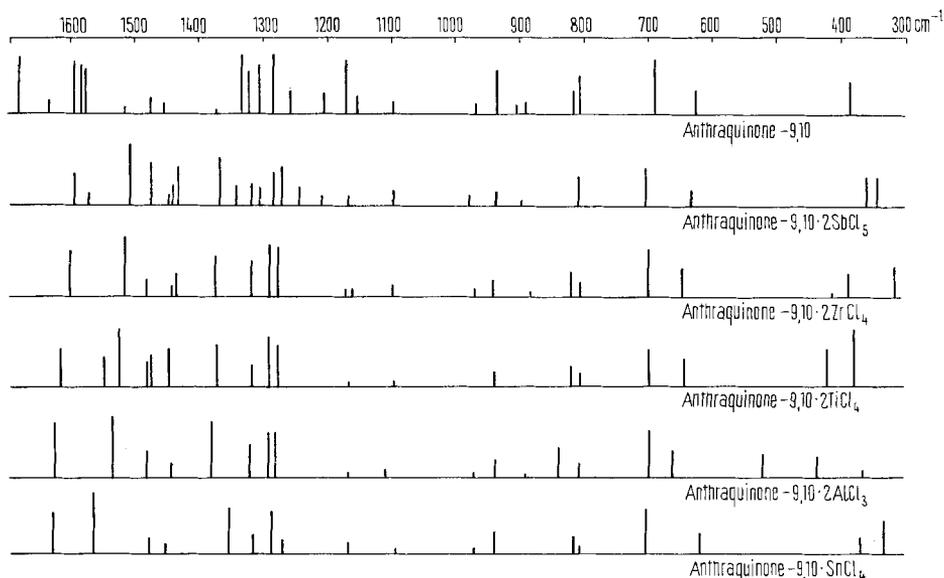


Fig. 1. Spectres IR. de l'anthraquinone-9,10 et de ses composés d'addition [état solide, dispersions dans le nujol ou l'hostafon, sauf pour l'anthraquinone-9,10 (pastille KBr)] (schémas de *Kohlrausch*)

Nous avons calculé, pour le modèle benzoquinone-1,4 · 2TiCl₄ [2], que la différence entre les valeurs des nombres d'ondes ω_a (C=O →) et ω_s (C=O →) est de 25 cm⁻¹, ce qui est de l'ordre de grandeur des différences constatées dans nos composés d'addition entre ω_a (C=O →) et les nombres d'ondes des épaulements correspondants. On pourrait donc attribuer ces épaulements à la vibration de valence carbonyle symétrique ω_s (C=O →), ce qui signifierait alors que la symétrie existant dans les complexes a été abaissée par rapport à celle, *D_{2h}*, de AQ-9,10.

Les abaissements $\Delta\omega$ de la fréquence carbonyle [$\Delta\omega$ (C=O) = ω_a (C=O →) – ω_s (C=O) cm⁻¹], provoqués par la formation de la liaison dative et classés par ordre décroissant, donnent pour les complexes anthraquinoniques examinés ici la série suivante des acides de *Lewis* utilisés:

Accepteur	Sb ^V Cl ₅	Zr ^{IV} Cl ₄	Ti ^{IV} Cl ₄	Al ^{III} Cl ₃	Sn ^{IV} Cl ₄
$\Delta\omega$ (C=O)	-175	-166	-156	-146	-117

Susz [13] a mis en évidence un certain ordre de la variation de fréquence carbonyle en fonction de la structure de l'ion central de l'accepteur (nombre d'oxydation *N* de l'atome central, rayons atomiques, ioniques et univalents selon *Pauling*) et obtenu la série suivante: Sb^V > Fe^{III} > Al^{III} > Ti^{IV} > Sn^{IV} > In^{III} > Zn^{II} > Cd^{II} > Hg^{II}.

Il a également constaté que les ions de structure *d¹⁰* se placent dans un ordre présentant un rapport certain avec le tableau périodique: les éléments spectroscopiquement les plus actifs (Sb^V, Sn^{IV}) sont situés vers le haut et à droite, les moins actifs (Hg^{II}, Cd^{II}, Zn^{II}) dans les positions inverses.

Tableau 2. *Attributions proposées et correspondance entre les fréquences fondamentales de l'anthraquinone-9,10 et de ses composés d'addition (en cm⁻¹)*

Anthraquinone-9,10			AQ-9,10· 2SbCl ₅	AQ-9,10· 2ZrCl ₄	AQ-9,10· 2TiCl ₄	AQ-9,10· 2AlCl ₃	AQ-9,10· SnCl ₄
ω	I^{γ}	Attribution					
1681	B _{1u}	$\nu_{C=O}$	1506	1515	1525	1535	1564
1594	B _{1u}	ν_{CC} (cycles)	1597	1600	1616	1625	1628
1576	B _{2u}	ν_{CC} (cycles)	1572	–	–	–	–
1475	B _{2u}	ν_{CC} (cycles)	1475	1481	1483 1473	1483	1478
1454	B _{1u}	ν_{CC} (cycles)	1448	1444	1447	1444	1453
1373	B _{2u}	ν_{CC} (cycles)	1368	1374	1371	1381	1351
1322	B _{2u}	ν_{CC} (cycles)	1320	1317	1317	1321	1315
1286	B _{1u}	β_{C-H}	1284 1271	1290 1277	1291 1277	1292 1280	1286 1270
1206	B _{2u}	β_{C-H}	1209	–	–	–	–
1171	B _{1u}	ν_{CC} (cycles)	1168	1170	1168	1168	1168
1098	B _{1u}	β_{C-H}	1098	1098	1098	1098	1098
967	B _{3u}	γ_{C-H}	979	970	–	970	970
935	B _{2u}	déformat. du squelette	938	940	937	936	938
908	B _{1u}	déformat. du squelette	897	883	–	890	–
816 } 807 }	B _{3u}	déf. squelette hors du plan	809	819 805	818 805	837 806	815 806
689	B _{3u}	γ_{C-H}	703	697	698	696	703
626	B _{1u}	déformat. du squelette	632	646	642	662	619

Les deux séries ne diffèrent que par l'interversion de Al^{III} et Ti^{IV}. Pour les ions de structure d¹⁰, notre série confirme l'ordre prévu par *Susz*.

Jørgensen [14] a pu définir une «série spectrochimique» des ions centraux pour un même coordinat (qui serait ici AQ-9,10). Il a montré qu'il existe une série ordonnée selon l'augmentation du nombre quantique principal dans les groupes de transition: 3dⁿ < 4dⁿ < 5dⁿ, et du nombre d'oxydation pour chaque n.

Pour les ions de structure d¹⁰ nous avons Sb^V > Sn^{IV} > Zn^{II}, ce qui correspond également à cette «série spectrochimique».

4. Etude du spectre infrarouge des composés d'addition de l'anthrone avec SbCl₅, ZrCl₄, SnCl₄, TiCl₄, AlCl₃ et ZnCl₂

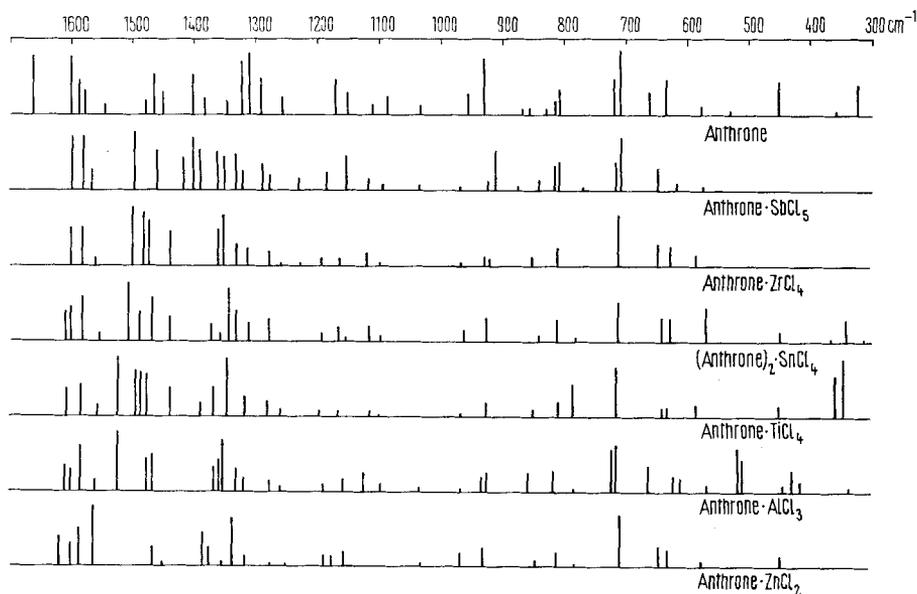
4.1. *Stœchiométrie et propriétés physiques de composés d'addition de l'anthrone (tableau 3).*

4.2. *Spectre IR. de l'anthrone (fig. 2).* D'après *Srivastava* [17], la molécule est plane et appartient au groupe C_{2v}. A notre connaissance les études du spectre IR. de l'anthrone n'ont porté que sur la vibration de valence carbonyle et sur les vibrations des cycles aromatiques [10] [18]. En accord avec ces travaux nous attribuons la fréquence carbonyle à la bande de très forte intensité 1662 cm⁻¹. Le tableau 5 indique les attri-

Tableau 3. *Analyse élémentaire et propriétés physiques des composés d'addition de l'anthrone*

Composés d'addition		Analyse élémentaire				Propriétés physiques
		% C	% H	% Cl	% métal	
Anthrone · TiCl ₄	Calc.	43,76	2,60	36,94	12,47	jaune-vert, déc. 114–116°
	Tr.	43,50	2,85	37,8 ^{a)}	12,62	
Anthrone · SbCl ₅	Calc.	34,06	2,02	35,94	24,68	vert-jaune, facilement décomposé
	Tr.	33,92	2,04	33,4	23,25	
Anthrone · ZrCl ₄	Calc.	39,32	2,34	33,19	21,35	vert, déc. dès 205°, noircisse- ment à 250°
	Tr.	39,18	2,43	33,5	21,5	
Anthrone · AlCl ₃	Calc.	51,29	3,05	32,47	8,23	jaune clair, déc. dès 170°
	Tr.	51,54	3,36	30,2	8,23	
(Anthrone) ₂ · SnCl ₄	Calc.	51,78	3,08	21,85	18,29	jaune-brun, déc. 244–245°
	Tr.	51,67	3,22	20,54	17,31	
Anthrone · ZnCl ₂	Calc.	50,83	3,02	21,45	19,78	blanc, F. 227–228°
	Tr.	50,78	3,21	21,7	19,42	

a) Dosage par activation neutronique de ³⁷Cl en ³⁸Cl radioactif.


 Fig. 2. *Spectres IR de l'anthrone et de ses composés d'addition*

[état solide, dispersion dans le nujol et dans l'hostafon, sauf pour l'anthrone (pastille KBr)]
(schémas de *Kohlrausch*)

butions que nous proposons pour certaines fréquences fondamentales, en nous basant sur les spectres IR. (tableau 2) et *Raman* [9] [12] de AQ-9,10, et sur le calcul des fréquences des vibrations fondamentales situées dans le plan de la molécule, effectué par *Strokach* et coll. [7].

4.3. *Spectre IR. des composés d'addition de l'anthrone* (fig. 2). Nous avons enregistré les spectres à l'état solide.

A titre de comparaison nous donnons dans le tableau 4 les résultats obtenus en IR. (région 1700–1500 cm^{-1} , dispersant: nujol) par *Paul* et coll. [15] [16], et *Chelepine & Zhdanov* [19] pour les composés d'addition de l'anthrone avec TiCl_4 , SbCl_5 , SnCl_4 , ZrCl_4 . Sauf pour anthrone $\cdot \text{SbCl}_5$, ces complexes sont de type 2:1, et diffèrent donc par leur stœchiométrie de ceux que nous avons obtenus (tableau 3).

Tableau 4. *Spectres IR. (1700–1500 cm^{-1}) décrits dans la littérature pour les composés d'addition de l'anthrone avec TiCl_4 , SbCl_5 , SnCl_4 et ZrCl_4*

Composés d'addition (état solide)	ω (C=O)	$\Delta\omega$ (C=O)	ω (cycles)	Références
Anthrone	1655	–	1602, 1580	[19]
$(\text{Anthrone})_2 \cdot \text{TiCl}_4$	1524 1492	– 131 – 163	1603 1582	[19]
Anthrone	1663	–	1605	[15]
$(\text{Anthrone})_2 \cdot \text{TiCl}_4$	1663	0	–	[15]
Anthrone $\cdot \text{SbCl}_5$	1640	– 23	1583	[16]
$(\text{Anthrone})_2 \cdot \text{SnCl}_4$	1620	– 43	1595	[15]
$(\text{Anthrone})_2 \cdot \text{ZrCl}_4$	1640	– 23	1595	[15]

Anthrone $\cdot \text{TiCl}_4$. Le spectre IR. que nous avons enregistré correspond à celui décrit par *Chelepine & Zhdanov* [19] (tableau 4). Il est à noter que *Paul* et coll. [15] n'ont observé de variation de la fréquence carbonyle ni pour $(\text{anthrone})_2 \cdot \text{TiCl}_4$, ni pour $(\text{anthrone})_2 \cdot \text{TiI}_4$ ou $(\text{anthrone})_2 \cdot \text{TiBr}_4$. Nous assignons aux vibrations de valence des cycles aromatiques les bandes 1606 cm^{-1} et 1585 cm^{-1} du complexe, de fréquences légèrement plus élevées que celles de l'anthrone.

Deux bandes nouvelles apparaissent dans le spectre IR. du complexe, l'une très intense 1525 cm^{-1} , et l'autre intense 1496 cm^{-1} . Pour $(\text{anthrone})_2 \cdot \text{TiCl}_4$, *Chelepine & Zhdanov* [19] trouvent aussi deux fréquences nouvelles, 1525 cm^{-1} et 1492 cm^{-1} , qu'ils attribuent à la fréquence carbonyle perturbée, sans expliquer leur choix. La présence de 2 fréquences carbonyle perturbées dans un composé ne comportant qu'une vibration de valence C=O paraît cependant peu plausible. Nous préférons considérer la bande 1525 cm^{-1} très intense et apparaissant dans une région où l'anthrone ne présente aucune vibration fondamentale, comme la fréquence carbonyle perturbée. En effet le choix de 1496 cm^{-1} comme ω_a (C=O \rightarrow) conduirait à admettre que Ti^{IV} provoque un abaissement $\Delta\omega$ (C=O) plus important que Sb^{V} , ce qui n'a jamais été constaté lors des nombreuses recherches effectuées dans notre Institut sur les composés d'addition de substances carbonylées. Cette bande 1496 cm^{-1} , dont l'intensité, plus faible, est comparable à celles des autres bandes de cette région,

pourrait correspondre soit à une vibration de valence C–C que nous n'avons pas observée dans l'anthrone mais qui a été calculée par *Strokach* et coll. [7] vers 1500 cm^{-1} (B_{3g}) pour AQ-9, 10, soit à une bande de combinaison qu'il ne nous est pas possible de préciser, le spectre *Raman* de ce complexe n'ayant pas été enregistré.

Autres composés d'addition. Les spectres IR. que nous avons obtenus pour les composés d'addition avec SbCl_5 , ZrCl_4 , SnCl_4 sont en contradiction avec ceux de *Paul* et coll. [15] [16] (tableau 4). Ces auteurs ont préparé leurs complexes, respectivement dans le benzène, susceptible d'être associé aux complexes comme nous l'avons

Tableau 5. *Attributions proposées et correspondance entre les fréquences fondamentales de l'anthrone et de ses composés d'addition (cm^{-1})*

Anthrone		A · SbCl ₅	A · ZrCl ₄	(A) ₂ · SnCl ₄	A · TiCl ₄	A · AlCl ₃	A · ZnCl ₂
ω	Attribution						
1662	$\nu_{\text{C-O}}$	1498	1501	1508	1525	1525	1565
1602	ν_{CC} (cycles)	1600	1600	1609	1606	1610	1619
				1602		1602	1601
1580	ν_{CC} (cycles)	1581	1582	1583	1585	1583	1585
1481	ν_{CC} (cycles)	—	1485	1487	1486	1478	—
1467	ν_{CC} (cycles)	1461	1473	1470	1472	1470	1469
1452	ν_{CC} (cycles)	—	—	1441	1440	—	1453 _{sh}
1402	ν_{CC} (cycles)	1404	1405	—	—	—	—
1382	ν_{CC} (cycles)	1390	1375 _{sh}	1374	1374 _{sh}	1377 _{sh}	1377
1347	ν_{CC} (cycles)	1350	1353	1346	1346	1353	1358
1324	ν_{CC} (cycles)	1336	1335	1332	1333	1333	1340
1294	β_{CH}	1291	1283	1283	1281	1280	1279
1200	β_{CH}	1192	1194	1193	1193	1191	1192
1171	ν_{CC} (cycles)	1175	1165	1165	1165	—	1178
1152	β_{CH}	1154	1158 _{sh}	1157	—	1158	1155
1088	β_{CH}	1095	1100	1100	1100	1095	1088
1034	β_{CH}	1032	—	1032	1036	1030	1035
956	γ_{CH}	968	970	963	964	968	968
932	déformation du squelette	925	929	926	928	931	931
915	déformation du squelette	911	921	920	920	925	—
815 } 809 }	déformation du squelette	814 807	813	811	810	815	813
785	déformation du squelette hors du plan	—	—	783	780	783	785
710	γ_{CH}	702	709	711	711	715	709
635	déformation du squelette	638	646	642	647	—	642
576	déformation du squelette	573	586	569	580	569	577
452	déformation du squelette	450	—	446	449	445	450
360	déformation du squelette	—	—	364	360	—	—
323	déformation du squelette	318	—	—	—	—	—

montré pour benzoquinone-1,4 · TiCl₄ [2], et dans le chlorure d'acétyle, qui est un très fort donneur et peut former des complexes perturbateurs [20]. Nous ne tiendrons donc pas compte de leurs résultats, qui nous paraissent pour le moins surprenants.

Le tableau 5 donne les attributions que nous proposons pour diverses fréquences fondamentales du spectre IR. de nos composés d'addition de l'anthrone (A).

Voici les abaissements (cm⁻¹) de la fréquence carbonyle que nous avons constatés, classés par ordre décroissant de Δω (C=O):

Accepteurs:	Sb ^V Cl ₅	Zr ^{IV} Cl ₄	Sn ^{IV} Cl ₄	Ti ^{IV} Cl ₄	Al ^{III} Cl ₃	Zn ^{II} Cl ₂
Δω (C=O)	-164	-161	-154	-137	-137	-97

Cette série est à rapprocher de celle obtenue par *Filippini* [21] avec le benzaldéhyde: Sb^V > Fe^{III} > Sn^{IV} > Ti^{III} > Zn^{II} > Co^{II} > Cd^{II} > Hg^{II}.

Dans ces deux séries nous notons que les abaissements de la fréquence carbonyle constatés pour les composés d'addition préparés avec SnCl₄ sont plus importants que ceux obtenus avec TiCl₄, contrairement aux résultats de la «série *Susz*» et de notre série avec l'antraquinone-9,10.

Pour les ions de structure d¹⁰ nous avons Sb^V > Sn^{IV} > Zn^{II}; la «série spectrochimique» définie par *Jørgensen* [14] vaut donc aussi pour les composés de l'anthrone.

Nous attribuons donc l'existence des divers composés d'addition de l'anthrone à la formation d'une liaison de coordination entre l'atome d'oxygène du carbonyle et l'atome central de l'acide de *Lewis*,

BIBLIOGRAPHIE

- [1] XXXV: *J. M. Gioria & B. P. Susz*, *Helv. 54*, 2251 (1971).
- [2] XXXIV: *R. Giallonardo & B. P. Susz*, *Helv. 54*, 1400 (1971).
- [3] *K. H. Meyer*, *Ber. deutsch. chem. Ges. 41*, 2568 (1908).
- [4] *K. Brass & E. Tengler*, *Ber. deutsch. chem. Ges. 64*, 1654 (1931).
- [5] *A. Murty*, *Z. Kristallogr. 113*, 445 (1960).
- [6] *R. Mulliken*, *J. chem. Physics 23*, 1997 (1955).
- [7] *N. S. Strokach, E. A. Gastilovich & D. N. Shigorin*, *Optics and Spectroscopy 30*, (1), 22 (1971).
- [8] *C. Pecile & B. Lunelli*, *J. chem. Physics 46*, 2109 (1967).
- [9] *S. N. Singh & R. S. Singh*, *Spectrochim. Acta 24A*, 1591 (1968).
- [10] *M. L. Josien, N. Fuson, J. M. Lebas & T. M. Gregory*, *J. chem. Physics 21*, 331 (1953).
- [11] *M. L. Josien & J. Deschamps*, *J. Chim. physique 52*, 213 (1955); *T. L. Brown*, *Spectrochim. Acta 18*, 1065 (1962); *H. Lee & J. K. Wilmshurst*, *Austral. J. Chemistry 19*, 1529 (1966); *H. Bloom, L. H. Briggs & B. Clerverley*, *J. chem. Soc. 1959*, 178.
- [12] *F. Stenman*, *J. chem. Physics 51*, 3413 (1969).
- [13] *B. P. Susz*, *Bull. Soc. chim. France 1965*, 2671.
- [14] *C. K. Jørgensen*, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», pp. 107–133, Pergamon Press, Oxford 1962.
- [15] *R. C. Paul, Ram Parkash & S. S. Sandhu*, *Indian J. Chemistry 4*, no 10, 426 (1966).
- [16] *R. C. Paul, Ram Parkash & S. S. Sandhu*, *Z. anorg. allg. Chem. 352*, 322 (1967).
- [17] *S. N. Srivastava*, *Acta crystallogr. 17*, 851 (1964).
- [18] *M. S. C. Flett*, *J. chem. Soc. 1948*, 1441; *M. L. Josien & N. Fuson*, *Bull. Soc. chim. France 5* 19, 389 (1952).
- [19] *O. E. Chelepine & Yu. A. Zhdanov*, *Zh. strukt. Khim. 7*, no 2, 210 (1966).
- [20] *D. Cassimatis*, thèse No 1331, Faculté des Sciences, Université de Genève, 1961.
- [21] *F. Filippini & B. P. Susz*, *Helv. 54*, 1156 (1971).