Préparation et spectres infrarouges de complexes formés par le bromure d'aluminium avec des nitrodérivés aromatiques

Autor(en): **Gagnaux, P. / Janic, D. / Susz, P.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **10 (1957)**

Heft 2

PDF erstellt am: **31.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738705

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

en nous informant de résultats préliminaires sur leur étude, ont rendu possible le bon aboutissement de nos expériences.

Elles seront poursuivies, sur la suggestion du professeur Gorter, par l'étude correspondante en champ parallèle.

RÉFÉRENCES

1. GARSTENS, *Physical Review*, *93*, 1238 (1954); GARSTENS, SINGER, RYAN, *P. R.*, *96*, 53 (1954); GARSTENS, KAPLAN, *P. R.*, *99*, 459 (1955); BECKER, *P. R.*, *99*, 1681 (1955).
2. BÉNÉ, EXTERMANN, *Archives des Sciences (Genève)*, *4*, 436 (1951); *P. R.*, *97*, 238 (1955).
3. FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics*, chap. 3, Clarendon Press, Oxford, 1949.
4. BEELER, ROUX, *Arch. des Sc. (Genève)*, *9*, fasc. spéc. p. 86 (1956); *Helvetica Physica Acta*, *30*, 216 (1957).
5. BEELER, ROUX, BÉNÉ, EXTERMANN, *C. R. Acad. Sc. (Paris)*, *241*, 472 (1955); *Phys. Rev.*, *102*, 295 (1955).

Université de Genève.
Institut de Physique expérimentale.

E. Geneux et **B. Vincenz.** — *Résonance dipolaire magnétique des atomes de cadmium excités optiquement.*

(A paraître ultérieurement.)

P. Gagnaux, D. Janjic et **B. P. Susz.** — *Préparation et spectres infrarouges de complexes formés par le bromure d'aluminium avec des nitrodérivés aromatiques.*

L'objet de la présente recherche est de préciser, au moyen de la spectrographie infrarouge, la nature de la liaison intervenant dans les composés d'addition formés par le bromure d'aluminium avec des composés organiques renfermant le groupe —NO_2, fortement électrophile, attirant les électrons π du noyau benzénique. Ce déplacement électronique peut être plus ou moins favorisé par la substitution sur le noyau, tout spécialement en position para, de groupes nucléophiles, tels que —CH_3, ou électrophiles, comme —Cl et —NO_2.

Nous avons donc préparé et étudié les composés d'addition des dérivés nitrés suivants:

$C_6H_5NO_2$ p–$ClC_6H_4NO_2$ p–$(CH_3)_3C$–$C_6H_4NO_2$.

p–$CH_3C_6H_4NO_2$ p–$NO_2C_6H_4NO_2$

Certains de ces complexes étaient déjà connus [1]; ceux du paradinitrobenzène et du paranitrobutylbenzène tertiaire nous paraissent nouveaux.

Préparation des composés d'addition étudiés.

L'obtention de ces complexes ne présente pas de difficulté particulière, si ce n'est que toutes les manipulations doivent être conduites rigoureusement à l'abri de l'humidité. Nous avons procédé de la manière suivante: dans un appareillage de verrerie rodée, préalablement desséché par P_2O_5, la quantité équimoléculaire de $AlBr_3$ sublimé est ajoutée peu à peu, au moyen d'un dispositif à genouillère, à une solution du nitro-dérivé dans le sulfure de carbone. L'opération terminée, on concentre au vide jusqu'à cristallisation et l'on filtre.

Les complexes ainsi préparés se présentent sous l'aspect de petits cristaux assez brillants, de teinte variant de jaune citron à jaune orangé. Ils sont stables à l'abri de l'humidité et facilement recristallisables dans le sulfure de carbone lorsque leur solubilité le permet. Cependant, p–$NO_2C_6H_4NO_2$, $AlBr_3$ reste pratiquement insoluble.

Formule globale des composés d'addition.

L'analyse du brome montre que ces composés d'addition contiennent une mole $AlBr_3$ monomère par mole de composé nitré de départ. Tous nos essais pour obtenir un complexe du type p–$NO_2C_6H_4NO_2$, 2 $AlBr_3$ ont échoué.

Lors de la cristallisation dans le sulfure de carbone de $C_6H_5NO_2$, $AlBr_3$ et de p–$CH_3C_6H_4NO_2$, $AlBr_3$, on observe toujours qu'une certaine quantité de complexe reste insoluble (moins de 1%). Ces résidus (complexe II), de couleur gris brun, présentent à l'analyse la même composition que le complexe de départ (I), mais ont des spectres infrarouges différents et

demeurent solides à des températures supérieures aux points de fusion des complexes I:

$C_6H_5NO_2$, $AlBr_3$: I P.F. 86°, II décomposition à 165° environ,

p-$CH_3C_6H_4NO_2$, $AlBr_3$: I P.F. 88°, II décomposition à 165° environ.

L'existence de deux formes différentes, distinctes et bien définies, est encore confirmée par l'analyse aux rayons X (méthode Debye-Scherrer) des complexes I et II de p-CH_3-$C_6H_4NO_2$, $AlBr_3$, qui livrent des diffractogrammes entièrement différents.

Examen des spectres infrarouges.

Le groupe —NO_2 aromatique présente dans l'infrarouge trois vibrations de valence de forte absorption: ω_a (NO_2) antisymétrique, ω_s (NO_2) symétrique et ω (C–N), qui se situe entre 830 et 890 cm^{-1}. Kross et Fassel [2] et plus récemment Franck et coll. [3] ont montré que ω_a varie de 1500 à 1570 cm^{-1} lorsque l'on augmente le caractère électrophile du para-substituant tandis que ω_s, comprise entre 1340 et 1350 cm^{-1}, n'est que peu affectée.

Nous nous bornerons à un examen préliminaire de ces trois bandes d'absorption dans les complexes, étudiés à l'état solide, en dispersion dans le nujol (tableau I).

Les sept composés d'addition cités plus haut ne présentent que de faibles modifications de valeur ou d'intensité de la fréquence asymétrique ω_a par rapport à celles du nitrodérivé de départ. En revanche, si l'on excepte $C_6H_5NO_2$, $AlBr_3$ I, la fréquence symétrique ω_s est fortement affaiblie et semble même disparaître entièrement pour $C_6H_5NO_2$, $AlBr_3$ II, p-$ClC_6H_4NO_2$, $AlBr_3$ et p-$(CH_3)_3C$-$C_6H_4NO_2$, $AlBr_3$. Mais il apparaît, dans tous les composés d'addition étudiés, une bande d'absorption nouvelle, intense, de fréquence ω_c comprise entre 1245 et 1265 cm^{-1}, présentant donc un abaissement d'environ 100 cm^{-1} avec la bande caractéristique modifiée ω_s. Signalons que cette bande nouvelle est absente du spectre infrarouge du complexe CH_3NO_2, $AlBr_3$, composé d'addition que nous avions préparé

TABLEAU I.

Composés	ω_a (NO_2)	ω_s (NO_2)	ω_c	ω (C–N)
p–CH_3 C_6 H_4 NO_2	1505 FF	1345 FF	—	858 F
p–CH_3 C_6 H_4 NO_2, $AlBr_3$ I .	1510 FF	1348 m	1243 FF	847 ff
p–CH_3 C_6 H_4 NO_2, $AlBr_3$ II .	1500 F	1340 m	1262 FF	848 ff
p–$(CH_3)_3$ C–C_6 H_4 NO_2 (liquide !)	1512 FF	1342 FF	—	850 FF
p–$(CH_3)_3$ C–C_6 H_4 NO_2, $AlBr_3$	1516 FF	1335 ff	1245 FF	850 mF
C_6 H_5 NO_2 (liquide !) . . .	1530 FF	1350 FF	(1247 ff)	845 FF
C_6 H_5 NO_2, $AlBr_3$ I	1515 FF	1348 FF	1252 FF	857 mF
C_6 H_5 NO_2, $AlBr_3$ II	1529 F	1348 f	1250 FF	840 ff
p–ClC_6 H_4 NO_2	1520 FF	1346 FF	—	845 FF
p–ClC_6 H_4 NO_2, $AlBr_3$ . . .	1525 FF	1345 ff	1265 FF	834 F
p–NO_2 C_6 H_4 NO_2	1563 F	1345 FF	—	871 mF
p–NO_2 C_6 H_4 NO_2, $AlBr_3$ . .	1570 F	1345 mf	1260 FF	860 m

à titre comparatif et qui, à notre connaissance, n'avait encore jamais été isolé à l'état pur (point de fusion: 85° avec décomposition).

Nous avons donc trouvé une caractéristique intéressante de ces complexes par l'analyse de leur spectre d'absorption infrarouge, qui se montre une fois de plus sensible à l'addition d'un acide de Lewis. Mais, contrairement au cas des cétones et des chlorures d'acide traité précédemment dans le même laboratoire [4], une interprétation immédiate des spectres ne semble pas possible sans l'étude parallèle — qui est en cours — d'autres propriétés physiques de ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

1. MENSCHUTKIN, B., *Journal de la Société physico-chimique russe*, *41*, 1053 (1909).
2. KROSS, R. et V. FASSEL, *J. Amer. chem. Soc.*, *78*, 4226 (1956).
3. FRANCK, B., H. HÖRMANN et S. SCHEIBE, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, *90*, 90 (1957).
4. Voir, par exemple, *Archives des Sciences*, *5*, 105 et 262 (1952); *9*, 325, 340 et 461 (1956).

Université de Genève.
Laboratoire de Chimie physique.