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

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

**Band:** 10 (1957)

Heft: 2

**Artikel:** Préparation et spectres infrarouges de complexes formés par le

bromure d'aluminium avec des nitrodérivés aromatiques

**Autor:** Gagnaux, P. / Janic, D. / Susz, P.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-738705

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

## Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF: 27.11.2025** 

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://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

- 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  $\pi$  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:

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  $P_2$   $O_5$ , la quantité équimoléculaire de AlBr<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> NO<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub> reste pratiquement insoluble.

Formule globale des composés d'addition.

L'analyse du brome montre que ces composés d'addition contiennent une mole AlBr<sub>3</sub> monomère par mole de composé nitré de départ. Tous nos essais pour obtenir un complexe du type p-NO<sub>2</sub> C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> NO<sub>2</sub>, 2 AlBr<sub>3</sub> ont échoué.

Lors de la cristallisation dans le sulfure de carbone de  $C_6 H_5 NO_2$ ,  $AlBr_3$  et de  $p-CH_3 C_6 H_4 NO_2$ ,  $AlBr_3$ , 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<sub>6</sub> H<sub>5</sub> NO<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub>: I P.F. 86°, II décomposition à 165° environ, p-CH<sub>3</sub> C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> NO<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub>: 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<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> NO<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub>, 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:  $\omega_a$  ( $NO_2$ ) antisymétrique,  $\omega_s$  ( $NO_2$ ) symétrique et  $\omega$  (C–N), qui se situe entre 830 et 890 cm<sup>-1</sup>. Kross et Fassel [2] et plus récemment Franck et coll. [3] ont montré que  $\omega_a$  varie de 1500 à 1570 cm<sup>-1</sup> lorsque l'on augmente le caractère électrophile du parasubstituant tandis que  $\omega_s$ , comprise entre 1340 et 1350 cm<sup>-1</sup>, 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<sub>a</sub> par rapport à celles du nitrodérivé de départ. En revanche, si l'on excepte C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> NO<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub> I, la fréquence symétrique ω<sub>s</sub> est fortement affaiblie et semble même disparaître entièrement pour C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> NO<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub> II, p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub> et p-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> NO<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub>. Mais il apparaît, dans tous les composés d'addition étudiés, une bande d'absorption nouvelle, intense, de fréquence ω<sub>c</sub> comprise entre 1245 et 1265 cm<sup>-1</sup>, présentant donc un abaissement d'environ 100 cm<sup>-1</sup> avec la bande caractéristique modifiée ω<sub>s</sub>. Signalons que cette bande nouvelle est absente du spectre infrarouge du complexe CH<sub>3</sub> NO<sub>2</sub>, AlBr<sub>3</sub>, composé d'addition que nous avions préparé

Composés	ω <sub>a</sub> (NO <sub>2</sub> )	ω <sub>8</sub> (ΝΟ <sub>2</sub> )	$\omega_{\mathbf{c}}$	ω (C-N)
$\begin{array}{ c c c c c c c c c } \hline p-CH_3 C_6 H_4 NO_2 & . & . & . & . \\ p-CH_3 C_6 H_4 NO_2, AlBr_3 I & . & . \\ p-CH_3 C_6 H_4 NO_2, AlBr_3 II & . \\ p-(CH_3)_3 C-C_6 H_4 NO_2 & . & . & . & . \\ (liquide!) & . & . & . & . & . \\ p-(CH_3)_3 C-C_6 H_4 NO_2, AlBr_3 & . & . & . \\ C_6 H_5 NO_2 & (liquide!) & . & . & . \\ C_6 H_5 NO_2, AlBr_3 I & . & . & . \\ C_6 H_5 NO_2, AlBr_3 II & . & . & . \\ p-ClC_6 H_4 NO_2 & . & . & . & . \\ p-ClC_6 H_4 NO_2, AlBr_3 & . & . & . \\ p-NO_2 C_6 H_4 NO_2, AlBr_3 & . & . \\ p-NO_2 C_6 H_4 NO_2, AlBr_3 & . & . \\ \hline \end{array}$	1505 FF 1510 FF 1500 F 1512 FF 1516 FF 1530 FF 1515 FF 1529 F 1520 FF 1525 FF 1563 F 1570 F	1345 FF 1348 m 1340 m 1342 FF 1335 ff 1350 FF 1348 FF 1348 f 1346 FF 1345 ff 1345 FF	1243 FF 1262 FF 1262 FF 1245 FF (1247 ff) 1252 FF 1250 FF ———————————————————————————————————	858 F 847 ff 848 ff 850 FF 850 mF 845 FF 857 mF 840 ff 845 FF 834 F 871 mF 860 m

TABLEAU I.

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.