

# Sur le spectre infrarouge du complexe de l'acétophénone avec le chlorure de mercure (II)

Autor(en): **Vuagnat, A.-M. / Susz, B.P.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **9 (1956)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738979>

## **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.

métastable. Non seulement les conditions du métamorphisme (température, pression hydrostatique, stress, solutions) ont été particulières, mais elles ont encore varié rapidement, trop rapidement pour qu'un état d'équilibre puisse s'établir.

3. En l'absence d'observations sur les roches en place et, de ce fait, sur les relations qui existent entre les divers types, il est impossible de connaître les facteurs qui sont à l'origine de ce métamorphisme. On peut cependant penser que l'hypothèse associant la formation des roches à glaucophane à la circulation de solutions à caractère hydrothermal est assez plausible. Il faut remarquer que l'on note dans certaines coupes d'assez nombreuses sections de tourmaline bleue fortement pœcilo-blastique, de formation assez tardive. On peut se demander si ce minéral est en relation lointaine avec une intrusion d'âge alpin et si l'origine de ce métamorphisme particulier ne serait pas à rechercher dans cette direction.

1. R. N. BROTHERS, « Glaucofane schists from the North Berkeley Hills, California ». *Am. J. Sc.*, 252, 1954, pp. 614-626.
2. R. HELBLING, « Die Erzlagerstätten des Mont Chemin bei Martigny im Wallis ». Dissertation, Basel, 1902.
3. H. SCHOELLER, « La nappe de l'Embrunais au Nord de l'Isère ». *Bull. Carte géol. France*, n° 175, 1929.
4. R. TRÜMPY, « La zone de Sion-Courmayeur dans le haut val Ferret valaisan ». *Ecl. Geol. Helv.*, 47, 1954, pp. 315-359.

**A.-M. Vuagnat et B. P. Susz.** — *Sur le spectre infrarouge du complexe de l'acétophénone avec le chlorure de mercure (II).*

Dans le cadre des recherches du Laboratoire de chimie physique sur les complexes des acides de Lewis avec les cétones [1] et les chlorures d'acides [2], nous avons préparé le composé acétophénone-HgCl<sub>2</sub> et en avons examiné le spectre d'absorption infrarouge.

*Préparation.*

a) Selon J. Volhard [3].

1 g d'acétophénone est dissous dans 0,7 g d'alcool absolu. On ajoute une quantité équimoléculaire (2,25 g) de HgCl<sub>2</sub>. On

chauffe le mélange à ébullition pendant une minute, on filtre et verse dans un cristalliseur que l'on place dans un dessiccateur. Par évaporation lente de l'alcool, il se forme une masse blanche que l'on sèche plusieurs jours sur silicagel.

Point de fusion en tube ouvert: 57° C. (corrigé) avec décomposition.

b) Selon G. B. Marini-Bettolo et L. Paoloni [4].

5,5 g de  $\text{HgCl}_2$  (en excès) sont dissous dans un minimum d'eau bouillante. La solution ainsi préparée est versée sur 2 g d'acétophénone. En refroidissant il se forme un abondant précipité blanc que l'on filtre sous le vide et met sécher sur silicagel.

Point de fusion en tube ouvert: 56° C. (corrigé) avec décomposition.

Point de fusion en tube scellé: 56° C. (corrigé) avec décomposition.

Aucune de ces deux méthodes n'a permis d'obtenir les grosses aiguilles blanches décrites par les auteurs. Des essais effectués avec six dissolvants (eau, alcool éthylique, benzène, éther de pétrole, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone) confirment la remarque des auteurs italiens que l'on provoque la décomposition lorsqu'on cherche à le purifier par lavage ou par recristallisation. Le complexe est légèrement sensible à la chaleur et à l'humidité, mais il se conserve bien dans un dessiccateur à température ordinaire et n'exige pas de précautions spéciales lors de la manipulation et de la prise des spectres infrarouges.

Volhard a analysé le corps et propose la formule:



*Spectres d'absorption infrarouge.*

Appareil: Perkin-Elmer 21, prisme NaCl.

$\text{HgCl}_2$  n'absorbe pas dans la région étudiée (4.000-650  $\text{cm}^{-1}$ ).

Nous avons tout d'abord enregistré les spectres de l'acétophénone liquide dans des cellules de 25  $\mu$  et de 13  $\mu$  d'épaisseur, à température ordinaire et de l'acétophénone cristallisée

sur des plaques de NaCl, dans une cellule pour basse température (à environ 0° C.). Quant au complexe acétophénone-HgCl<sub>2</sub>, il a été broyé et mis en suspension successivement dans les agents suivants: nujol, perfluorocarbone, hexachlorobutadiène. Les spectres les meilleurs sont ceux des suspensions dans le nujol, tant au point de vue résolution qu'intensité minimum du fond continu.

La comparaison détaillée entre les spectres du complexe et de la cétone est rendue délicate par la différence d'état physique entre les deux corps. Il est cependant facile d'établir le tableau I donnant: A) les valeurs des fréquences altérées dans le complexe et leur intensité, B) celles des fréquences correspondantes de l'acétophénone, C) les attributions de ces dernières, déterminées d'après les données de K. W. H. Kohlrausch [5] et d'après divers auteurs [6] pour le groupe méthyle.

Ces résultats concordent avec ceux obtenus précédemment dans ce laboratoire, mais il convient de noter que HgCl<sub>2</sub> ne provoque ni sur le groupe carbonyle, ni sur le reste de la molécule un effet aussi considérable que les acides de Lewis déjà étudiés (AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>).

TABLEAU I.

A	B	C
1691 cm <sup>-1</sup> f	1687 cm <sup>-1</sup> F	} $\nu$ (C = O)
1657 F	1676 F	
1416 f	1430 F	$\delta_a$ (CH <sub>3</sub> )
1275 F	1260 F	} $\omega_3$
1262 f		
1175 f	1178 mF	} $\delta_{3,4}$
	1157 mf	
1072 f	1075 mF	$\delta_{\text{wag}}$ (CH <sub>3</sub> )
1024 f	1022 mF	} $\delta_5$
1015 f		

Nous avons voulu déterminer si le complexe existe à l'état dissous, comme le prétend Volhard. A cet effet, nous avons préparé les solutions suivantes:

- a) Complexe dissous dans l'alcool absolu;
- b) Complexe dissous dans un excès d'acétophénone;
- c)  $\text{HgCl}_2$  dissous directement dans de l'acétophénone (30% en poids).

Dans les trois cas on n'observe que le spectre caractéristique de l'acétophénone, il semble donc bien que le complexe n'existe pas en solution et qu'il se forme uniquement par précipitation.

Enfin le complexe décomposé par l'humidité ou par la chaleur redonne également le spectre de l'acétophénone.

#### *Interprétation des résultats.*

Les vibrations modifiées par l'addition de  $\text{HgCl}_2$  sur la molécule d'acétophénone appartiennent aux trois catégories suivantes:

- a) Valence du groupe carbonyle;
- b) Déformation du groupe méthyle;
- c) Déformation du groupe phényle.

a) La fréquence de vibration de valence du groupe carbonyle  $\nu$  (CO) est abaissée de 20-30  $\text{cm}^{-1}$ . La liaison  $\text{C} = \text{O}$  est perturbée, comme dans le cas des autres complexes déjà étudiés [1, 10, 11], et l'on en déduit que  $\text{HgCl}_2$  se fixe sur l'oxygène.  $\text{HgCl}_2$  est en effet classé par Coulson [7] comme « electron deficient molecule », et exerce donc une attraction sur une des paires d'électrons libres de l'oxygène. Par déplacement intramoléculaire dans l'acétophénone, les électrons auront tendance à affluer vers l'oxygène dont la charge négative augmente, et en accord avec les idées de Seewan-Albert [8], nous voyons la fréquence  $\nu$  (CO) diminuer avec la croissance de la polarisation du groupe carbonyle. Cet effet est probablement encore plus marqué qu'on ne l'observe car il est combiné à un effet inverse: on sait que la fréquence  $\nu$  (CO), dont la

valeur normale est située à environ  $1710\text{ cm}^{-1}$  dans les cétones, est abaissée à  $1685\text{ cm}^{-1}$  dans l'acétophénone à cause de la conjugaison de la double liaison avec le cycle benzénique [9]. Mais dans le complexe, le volumineux groupe  $\text{HgCl}_2$  empêche la liaison  $\text{C} = \text{O}$  de se trouver dans le même plan que le cycle benzénique et par conséquent supprime la conjugaison et devrait faire remonter la fréquence à  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

b) Les fréquences de déformation du groupe méthyle ne sont pas toutes affectées:

$\delta_a(\text{CH}_3)$  est abaissée de  $14\text{ cm}^{-1}$  et son intensité diminue,

$\delta_s(\text{CH}_3)$  ( $1359\text{ cm}^{-1}$ ) ne varie pas,

$\delta_{\text{wag}}(\text{CH}_3)$  diminue en intensité.

Ces résultats sont semblables à ceux obtenus pour le complexe avec  $\text{AlCl}_3$  [10], mais dans le cas du composé avec  $\text{BF}_3$  [11],  $\delta_s(\text{CH}_3)$  varie aussi.

Les considérations sur l'induction due à l'électronégativité des substituants Y dans les molécules du type  $\text{Y} - \text{CH}_3$  [12] ne permettent pas à première vue d'expliquer le comportement différent des deux fréquences de déformation symétrique et antisymétrique. L'empêchement stérique provoqué par l'addition de  $\text{HgCl}_2$  doit jouer un rôle important dans ces phénomènes.

c) On peut affirmer, après avoir étudié les schémas de vibration adoptés par Kohlrausch [5] et Herzberg [13] pour le benzène, ainsi que les transformations subies par ces vibrations lors du passage aux dérivés monosubstitués, que toutes les vibrations du radical phényle qui sont modifiées par l'introduction de  $\text{HgCl}_2$ , sont des vibrations de déformation ( $\text{C} - \text{H}$ ) se faisant dans le plan du cycle benzénique. L'inverse n'est pas forcément vrai: on n'a pas pu déterminer que les vibrations de ce type soient toutes modifiées dans le complexe. De nouveau l'effet stérique joue son rôle, mais il n'est pas impossible que l'augmentation de la polarisation de la liaison  $\text{C} = \text{O}$  ait aussi une influence sur la densité électronique et sa répartition dans le cycle benzénique et ne modifie de ce fait le spectre infrarouge. C'est ce qu'il nous faudra maintenant chercher à déterminer.

## BIBLIOGRAPHIE

1. I. CUCKA, B. P. SUSZ, *Arch. Sc.*, 5, 105 (1952); 5, 127 (1952).
2. J. J. WUHRMANN, B. P. SUSZ, *Arch. Sc.*, 9, 82 (1956).
3. J. VOLHARD, *Annalen*, 267, 185 (1892).
4. G. B. MARINI-BETTOLO, L. PAOLONI, *Gazz. Chim. Ital.*, 75, 78 (1945).
5. K. W. H. KOHLRAUSH, H. WITTEK, *Sitzbe. Akad. Wiss. Wien*, 150 IIb, 75 (1941).
6. N. SHEPPARD, *Trans. Far. Soc.*, 45, 693 (1949); C. CORIN, *J. chim. phys.*, 32, 241 (1935); H. W. THOMPSON, P. TORKINGTON, *J. Chem. Soc.*, 640 (1945); M. DAVIS, J. C. EVANS, R. L. JONES, *Trans. Far. Soc.*, 51, 773 (1955).
7. C. A. COULSON, *Valence*, p. 317.
8. H. SEEWAN-ALBERT, L. KAHOVEC, *Acta Phys. Austriaca*, 1, 352 (1948).
9. R. H. SAUNDERS, M. J. MURRAY, F. F. CLEVELAND, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3121 (1941); 64, 1181 (1942).
10. I. COOKE, Thèse, Genève (1954).
11. P. L. CHALANDON, B. P. SUSZ. A paraître.
12. N. SHEPPARD, *Trans. Far. Soc.*, 51, 1465 (1955).
13. G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, p. 118.

**Marc-R. Sauter.** — *Le squelette préhistorique de la grotte du Bichon (Côtes-du-Doubs, La Chaux-de-Fonds, Neuchâtel). Caractères cranio-faciaux.*

La presse a annoncé récemment avec quelque emphase la découverte d'un squelette paléolithique d'homme de Cro-Magnon, qui représenterait le plus ancien habitant connu de la Suisse. Laisant aux auteurs de cette découverte le soin de décrire en détail les circonstances et les conditions de celle-ci, nous nous limiterons aux faits essentiels, avant de décrire les caractères du crâne de ce squelette.

En mars 1956 MM. Raymond Gigon, instituteur, et François Gallay, de La Chaux-de-Fonds, élargissant une étroiture qui reliait l'arrière de la grotte à une sorte de fond de cheminée, ont rencontré dans le remplissage peu épais, en tuf pulvérulent, de ce fond un squelette d'*Ursus arctos* L. et des éléments d'un squelette humain. Le crâne de ce dernier révélant au premier coup d'œil des traits attribuables au type de Cro-Magnon, il