

N° 224. — Spectre de vibration et structure du dioxanne-1,3  
et de son complexe avec le chlorure mercurique,

par Pierre A. LAURENT et Pierre TARTE.

(Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut Supérieur Technique de Lisbonne  
et Laboratoire de Chimie minérale de l'Université de Liège.)

(Manuscrit reçu le 29.4.58.)

On a étudié les spectres de vibration du dioxanne 1,3 et du complexe  $C_4H_8O_2$ ,  $HgCl_2$  et tenté d'en déduire la structure de ces composés. Le dioxanne 1,3 existe sous une seule forme, qui est vraisemblablement la forme « fauteuil ». Le complexe consiste en chaînes où alternent les molécules  $C_4H_8O_2$  et  $HgCl_2$ . La liaison entre ces molécules est assurée par des interactions  $Hg \dots O$  et peut être également des interactions  $H \dots Cl$ .

De même que le dioxanne-1,4, le dioxanne-1,3 donne avec les solutions aqueuses de chlorure mercurique un précipité blanc cristallin possédant la composition  $C_4H_8O_2$ ,  $HgCl_2$ . Nous avons entrepris l'étude spectroscopique de ces composés, étude similaire à celle déjà publiée sur le complexe dioxanne-1,4  $HgCl_2$  (1).

**Techniques expérimentales.**

*Spectre infrarouge.* — La technique de prise des spectres IR a été donnée dans notre première publication (1).

*Spectre Raman.* — Le spectre Raman du complexe (solide) a été pris en utilisant comme source une lampe à vapeur de mercure à basse pression. Le spectre Raman du dioxanne-1,3 liquide a été obtenu par deux techniques différentes: 1° la méthode photographique conventionnelle (lampe Gallois, spectrographe Huet ouvert à  $j/4,5$ , donnant une dispersion de l'ordre de 19 Å/mn à 4 358 Å).

2° Par la méthode d'enregistrement direct, en utilisant l'appareillage à grande dispersion monté et décrit par G. DUYCKAERTS et G. MICHEL (2) (\*).

(\*) Nous remercions M.G. MICHEL pour l'aide qu'il nous a apportée lors de l'enregistrement du spectre.

TABLEAU I

Spectre de vibration du dioxanne 1,3.

Spectre Raman (liquide)		Spectre IR		Fréquences adoptées (liquide)
1	2	liquide	gaz	
271	267 ff	275 m	—	275
436	440 ff	440 m	435	440
458	460 f	458 m	~ 455	458
488	488 f	492 m	487	492
646	649 ff	649 m	647	649
833	833 F	832 F	839	832
		881 F	—	881
903	905 f	901 F	907	901
987	986 m	987 FF	995	987
1 012	1 012 f	1 010 FF	1 018	1 010
1 051	1 046 f	1 047 F	1 059	1 047
1 092	1 089 f	1 090 F	1 097	1 090
	1 134 ff	1 137 m	—	1 137
1 154	1 153 f	1 152 FF	1 166	1 152
1 192	1 193 ff	1 192 F	1 196	1 192
1 208	1 209 ff	—	—	—
1 233	1 227 f	1 232 F	1 234	1 232
1 292	1 293 f	1 291 m	1 294 ?	1 291
1 304	1 302 f	1 308 f	—	1 308
		1 340 f	—	1 340
		1 355 m	—	1 355
		1 378 m	—	1 378
1 406	1 410 ff	1 406 m	1 406	1 406
1 434	1 432 f	1 431 m	1 436	1 431
1 463	1 462 m	1 461 m	1 464	1 461
		1 481 m	1 483	1 481
		2 705 f	2 703	2 705
		~ 2 755 m	2 756	~ 2 755
		~ 2 782 F	2 782	~ 2 782
		~ 2 852 FF	2 854	~ 2 852
		~ 2 929 F	—	~ 2 929
		~ 2 962 F	2 964	~ 2 962
		~ 2 980 m	2 982 ?	~ 2 980

(\*) Raies existant dans le spectre, mais trop faibles pour être mesurables.

### Résultats.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II. L'examen de ces tableaux appelle quelques commentaires d'ordre général.

a) Comme nous l'avions déjà fait remarquer (1), les valeurs des fréquences obtenues par infrarouge sont beaucoup plus précises que celles obtenues par Raman. D'autre part, le spectre Raman du complexe est très incomplet (cela tient à la faible intensité intrinsèque de la plupart des raies). Notre comparaison des spectres du dioxanne-1,3 d'une part, de son complexe d'autre part, reposera donc essentiellement sur la comparaison des spectres IR, sauf dans le domaine des basses fréquences, où seul le spectre Raman est accessible.

b) Le spectre IR du dioxanne-1,3 gazeux est incomplet. Pour des raisons techniques nous n'avons pas étudié le spectre du gaz dans la région 400-270  $\text{cm}^{-1}$ , et nous n'avons donc pu observer la bande de basse fréquence correspondant à celle trouvée à 275  $\text{cm}^{-1}$  dans le liquide.

Quant à la région 400-3 500  $\text{cm}^{-1}$  (où le spectre du gaz a été étudié), l'absence d'une bande dans le tableau I ne signifie pas l'absence de cette bande dans le spectre, mais correspond à l'impossibilité de mesurer avec quelque précision la position du centre de la bande. En effet, en phase gazeuse, les bandes possèdent ou bien un contour complexe, ou bien subissent un élargissement notable (ces deux aspects correspondent d'ailleurs à l'enveloppe de la structure de rotation), et le recouvrement partiel des bandes qui en résulte lorsque ces bandes sont proches l'une de l'autre peut rendre le spectre indéchiffrable. Notons en passant que cette difficulté n'a pratiquement pas été

TABLEAU II

Spectre de vibration du complexe dioxanne 1,3-HgCl<sub>2</sub> (solide).

Spectre Raman	Spectre IR	Fréquences adoptées ( $\text{cm}^{-1}$ )
—	—	—
37 m	—	37
93 F	—	93
303 F	284 m	284
	359 F	303
	436 m	359
	466 m	436
	486 m	466
	486 m	486
	651 m	651
822 m	824 FF	824
862 ff	864 FF	864
	897 F	897
905 f	905 F	905
970 f	973 F	973
	997 FF	997
1 043 f	1 044 m	1 044
1 083 f	1 085 F	1 085
	1 135 F	1 135
	1 147 FF	1 147
	1 191 F	1 191
	1 230 FF	1 230
1 290 f	1 296 m	1 296
	1 308 f	1 308
	1 340 f	1 340
	1 363 m	1 363
	1 372 m	1 372
	1 406 m	1 406
	1 432 m	1 432
	1 454 m	1 454
	1 476 m	1 476
	2 713 f	2 713
	2 792 f	2 792
	2 844 f	2 844
	2 860 f	2 860
	2 885 F	2 885
	2 928 m	2 928
	2 938 m	2 938
	2 967 F	2 967
	2 984 F	2 984
	2 998 f	2 998

rencontrée dans le cas du dioxanne-1,4, où l'intervention des règles de sélection conduit à une simplification notable du spectre (la moitié des vibrations sont inactives en infrarouge).

c) Nous n'avons pas fait mention, dans le tableau I, de nombreuses bandes très faibles situées dans la région 1 500-4 000  $\text{cm}^{-1}$ . L'attribution de ces bandes (qui correspondent certainement à des harmoniques et à des combinaisons) est impossible, et leur intérêt est négligeable pour le présent travail.

### Discussion et interprétation.

#### A. Spectre de vibration et configuration spatiale du dioxanne 1,3.

On peut attribuer au dioxanne 1,3 l'un des 4 types de structure donnés dans le tableau III, auxquels nous avons ajouté l'éventualité d'une structure plane, à priori très improbable. Le tableau montre en outre, pour ces différents types, les éléments de symétrie et leurs conséquences au point de vue spectroscopique.

*Structure plane.* — Des considérations stéréochimiques rendent cette structure tout à fait improbable; cette conclusion est d'ailleurs confirmée par nos résultats spectroscopiques: dans la région 270-1 600  $\text{cm}^{-1}$ , nous observons 26 fréquences fondamentales sur un total théorique de 28: le spectre infrarouge est donc pratiquement complet, et les règles de sélection n'interviennent pas; ceci exclut la structure plane.

TABLEAU III

Type de structure	Éléments de symétrie	—	Groupe	Conséquences spectroscopiques
	Fauteuil	1 $\sigma$	$C_2$	Toutes les vibrations actives en IR et en Raman.
	Bateau	1 $\sigma$	$C_2$	
	Fauteuil asymétrique	—	$C_1$	
	Bateau asymétrique	—	$C_1$	
	Plane	2 $\sigma$ , 1 $C_2$	$C_{2v}$	Vibrations $A_2$ inactives en IR.

*Structures non planes.* — Il ne paraît pas possible de faire, entre les différentes structures non planes, un choix basé sur des considérations rigoureuses.

On peut toutefois raisonner par analogie et se demander si la structure du dioxanne 1,3 n'est pas comparable à celle du dioxanne 1,4. On sait que les fréquences de déformation d'une molécule dépendent d'une manière assez étroite de la géométrie de cette molécule (il est probable, par exemple, que les fréquences de déformation d'un cycle «fauteuil» seraient nettement différentes de celles d'un cycle «bateau»). Or, l'examen des fréquences de déformation du dioxanne 1,3 montre une analogie évidente avec celle du dioxanne 1,4 (fig. 1).

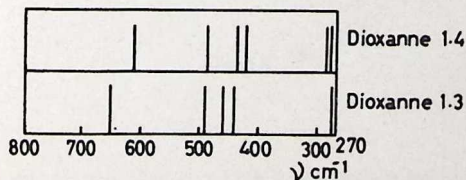


Fig. 1. — Spectres comparés du dioxanne-1,4 et du dioxanne 1,3 dans le domaine des basses fréquences.

Ceci nous conduirait à admettre que le dioxanne-1,3 possède, comme le dioxanne-1,4, une structure du type «fauteuil».

Ceci nous amène enfin à discuter brièvement la possibilité d'existence d'un équilibre entre plusieurs formes. Nos résultats permettent d'écarter cette hypothèse car dans ce cas, chaque forme donnerait son spectre particulier et l'on devrait observer un nombre de bandes supérieur au nombre théorique. Or, rappelons-le, nous avons observé, pour la région 270-1 600  $\text{cm}^{-1}$  en tout 26 bandes sur un total théorique de 28.

Tout au plus pourrait-on admettre un équilibre entre une forme largement prépondérante, et une autre forme dont la contribution ne représenterait que quelques %.

Nous pouvons donc résumer comme suit cette discussion :

1° Le dioxanne-1,3 gazeux ou liquide, existe sous une seule forme moléculaire;

2° Cette forme moléculaire n'est pas plane;

3° Le cycle possède vraisemblablement une géométrie du type «fauteuil», mais cette conclusion ne repose que sur des analogies, et non sur des déductions rigoureuses.

Quant à l'attribution détaillée des fréquences observées aux divers modes de vibration de la molécule, elle nous paraît impossible actuellement, surtout dans la région 800-1 300  $\text{cm}^{-1}$ , où se trouvent à la fois des bandes correspondant aux vibrations de valence du cycle, et des bandes correspondant aux vibrations de déformation  $\text{CH}_2$ . Seule la bande 832  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée avec certitude à la vibration dite de «respiration» du cycle, cette attribution reposant sur le fait que cette fréquence correspond à la raie de loin la plus intense du spectre Raman.

#### B. Spectre et structure du complexe.

Les différences de fréquences dioxanne-complexe sont rassemblées dans le tableau IV (\*).

En règle générale, ces différences sont du même ordre de grandeur que celles enregistrées dans le cas du complexe dioxanne-1,4- $\text{HgCl}_2$ , et nous pouvons en conclure que, dans les deux cas, l'importance des interactions assurant la stabilité du complexe est du même ordre de grandeur (en première approximation du moins).

(\*) Dans le cas où nous possédions à la fois les fréquences Raman et IR, nous avons choisi les fréquences IR, beaucoup plus précises.



TABLEAU IV

Fréquences comparées du dioxanne 1,3 du  $HgCl_2$  et du complexe.

Dioxanne 1,3 (liquide)	Complexe (solide)	Différences de fréquences	$HgCl_2$ (solide)
			18
			29
	37		
	93		45
			75
275	284	+ 9	122
	303	- 11	314
	359	- 19	378
440	436	- 4	
458	466	+ 8	
492	486	- 6	
649	651	+ 2	
832	824	- 8	
881	864	- 17	
901	897	- 4	
	905	+ 4	
	987	- 14	
1 010	997	- 13	
1 047	1 044	- 3	
1 090	1 085	- 5	
1 137	1 135	- 2	
1 152	1 147	- 5	
1 192	1 191	- 1	
1 232	1 230	- 2	
1 291	1 296	+ 5	
1 308	1 308	0	
1 340	1 340	0	
1 355	1 363	+ 8	
1 378	1 372	- 6	
1 406	1 406	0	
1 431	1 432	+ 1	
1 461	1 454	- 7	
1 481	1 476	- 5	
2 705	2 713	+ 8	
2 755			
2 782	2 792		
2 852	2 844		
	2 860		
	2 885		
2 929	2 928		
	2 938		
2 962	2 967		
2 980	2 984		
	2 998		

En ce qui concerne la structure proprement dite du complexe, nous ne disposons plus, comme dans le cas du dioxanne-1,4, du critère fourni par les règles de sélection, puisque ces dernières n'interviennent pas déjà dans le cas du dioxanne-1,3 libre.

Nous pouvons toutefois tirer parti du fait que les règles de sélection restent applicables à  $HgCl_2$  engagé dans le complexe: la fréquence  $\nu_1$  (303  $cm^{-1}$  en Raman) n'est pas observée en IR, tandis que la fréquence  $\nu_2$  (350  $cm^{-1}$  en IR) n'est pas observée en Raman.

En toute rigueur, cela signifierait que le centre de symétrie existant dans  $HgCl_2$  libre se retrouve dans le complexe; si d'autre part nous admettons que la formation du complexe repose essentiellement sur une interaction O... Hg, cette discussion nous conduit à une structure du type I

Une structure du type II, si elle repose également sur une interaction O... Hg, ne respecte plus le centre de symétrie qui doit être centré sur  $HgCl_2$ .

L'étude par rayons X permettrait probablement de choisir d'une façon définitive entre les structures I et II; en effet, si nous désignons par  $d$  la distance Hg... Hg, on doit trouver une périodicité  $d$  si l'on a affaire au type II, et une périodicité  $2d$  pour le type I; mais à notre connaissance, une pareille étude n'a pas encore été tentée.

Signalons ici l'existence d'un travail qui nous avait échappé lors de la rédaction de notre article sur le complexe  $HgCl_2$ -dioxanne-1,4: la structure de ce complexe a été étudiée aux rayons X par HASSEL (2) et concorde avec celle que nous avons déduite des spectres de vibration.

Nous terminerons par deux remarques:

1° Les structures proposées (aussi bien I que II) s'accordent avec la forme macroscopique des cristaux: nous avons toujours obtenu le complexe sous forme d'aiguilles.

2° Ces structures permettent d'envisager la possibilité d'une interaction  $CH_2 \dots Cl$  plus importante que dans le cas du complexe du dioxanne-1,4. En effet, dans la mesure où la molécule  $HgCl_2$  sera parallèle au plan moyen du cycle  $C_4H_8O_2$  (ce qui n'est évidemment pas démontré), la distance H... Cl pourra être notablement plus courte que dans le cas du complexe  $HgCl_2$ -dioxanne-1,4, d'où la possibilité d'interactions plus importantes.

Or, nos résultats semblent bien indiquer l'existence de pareilles interactions:

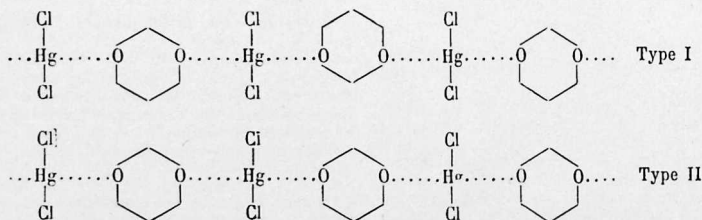
a) Dans la région 2 700-3 000  $cm^{-1}$ , caractéristique des vibrations de valence  $CH_2$ , les spectres du dioxanne-1,3 et de son complexe sont nettement différents, aussi bien au point de vue de la position que de l'intensité relative des bandes. Ces différences sont suffisantes pour qu'il soit impossible d'établir une correspondance complète entre le spectre du dioxanne-1,3 et celui de son complexe.

b) Dans la région 1300-1500  $cm^{-1}$ , caractéristique des vibrations de déformation  $CH_2$ , les positions des bandes sont peu affectées, mais les intensités relatives peuvent subir des changements considérables quand on passe du dioxanne-1,3 à son complexe. Le cas le plus typique est celui de la raie 1 463  $cm^{-1}$ : elle est relativement intense dans le spectre Raman du dioxanne (c'est la raie la plus intense après la fréquence de respiration à 832  $cm^{-1}$ ) tandis que dans le spectre du complexe, cette raie est tellement affaiblie qu'elle n'apparaît même plus.

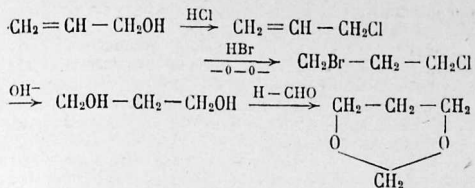
## Annexe.

### Préparation du dioxanne-1,3.

Nous schématisons ci-dessous la suite des réactions, dont quelques particularités feront l'objet d'une publi-



cation ultérieure.



Deux échantillons ont été préparés par cette méthode et purifiés par distillation à la colonne Todd. Les points d'ébullition (106,5°) et les spectres IR de ces deux échantillons se sont révélés identiques.

\*\*\*

Le laboratoire de chimie organique de l'Institut Supérieur Technique a bénéficié pour une partie de ce travail d'un subside de la Fondation CALOUSTE GOULBEKIAN.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. TARTE et P. LAURENT *Bull. Soc. chim. France*, 1957, 403-406.
- (2) G. DUYCKAERTS et G. MICHEL, *Spectrochim. Acta*, 1957, 8, 356.
- (3) HASSEL, *Acta Chem. Scand*, 1953, 1954, 8.