

**N° 53. — Étude comparée des spectres de vibration du dioxanne 1,4,  
du chlorure mercurique, et du complexe dioxanne-HgCl<sub>2</sub>,**

par Pierre TARTE et Pierre A. LAURENT.

(*Université de Liège, Laboratoire de Chimie Générale,  
Laboratoire de Chimie Organique, Institut Supérieur Technique, Lisbonne.*)  
(Manuscrit reçu le 29.11.56.)

Dans un travail précédent (1), l'un de nous a étudié le système ternaire H<sub>2</sub>O — HgCl<sub>2</sub> — dioxanne-1,4, dans lequel 3 phases solides ont été mises en évidence: HgCl<sub>2</sub>; HgCl<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>; HgCl<sub>2</sub>, 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.

Nous présentons ici les résultats de l'étude spectroscopique (Raman et infrarouge) du composé d'addition HgCl<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.

**TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.**

**A. Infrarouge.** — Les spectres IR couvrent la région 270-4 000 cm<sup>-1</sup>. De 270 à 1 600 cm<sup>-1</sup>, nous avons utilisé un appareil Perkin-Elmer 12 C (prismes de CsBr, KBr et NaCl); de 1 300 à 4 000 cm<sup>-1</sup>, un appareil Perkin-

Elmer 112 (prismes de CaF<sub>2</sub> et LiF). Un étalonnage précis, couvrant toutes les régions spectrales intéressantes, a été obtenu au moyen des substances suivantes prises à l'état gazeux: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, NH<sub>3</sub>, HCl.

Le chlorure mercurique et le complexe ont été broyés en poudre fine, soit avec de la paraffine, soit avec de l'hexa-

chlorobutadiène (ce dernier pour l'étude des régions 1 300-1 500 et 2 700-3 000  $\text{cm}^{-1}$ ). La technique des pastilles de KBr ne nous a pas donné de bons résultats dans ce cas particulier.

Résultats :

A. Infrarouge. — Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Les différences de fréquences entre le complexe

TABLEAU I

(Spectre Infrarouge.)

Réf. (1)	Gaz Ce travail	Dioxane 1,4 Liquide		Ce travail	Complexe	HgCl <sub>2</sub>
		Réf. (1)	Réf. (2)			
			273	277	278	
			283	284	288	312
					351	378
	612		610		615	
880	883	874	874	875	858	
889	891	887	887	889	892	
1 054	1 054	1 050	1 046	1 050	1 040	
1 087	1 087	1 086	1 081	1 085	1 084	
	1 131					
1 135	1 135	1 124	1 120	1 124	1 116	
	1 141					
1 262	1 261	1 255	1 251	1 256	1 258	
1 292	1 291	1 290	1 286	1 290	1 291	
1 327		1 324	1 318	1 325	1 341	
1 370	1 368	1 367	1 368	1 367	1 377	
1 450	1 451	1 451	1 446	1 448	1 437	
1 461	1 461			1 457	1 445	
2 863	2 864	2 855	2 860	2 854	2 862	
2 898	2 898	2 891	2 899	2 891	2 889	
2 921	2 921	2 917	2 921	2 917	2 928	
2 970	2 970	2 961	2 967	2 962	2 970	

(1) D. A. RAMSAY, *Proc. Roy. Soc.*, A 1947, 490, 562.

(2) F. E. MALHERBE et H. J. BERNSTEIN, *J. am. chem. Soc.*, 1952, 74, 4408.

Le spectre du dioxanne lui-même a été repris, soit en phase liquide, soit en phase gazeuse.

d'une part, ses constituants d'autre part, sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

(Spectre Infrarouge.)

Vibrations du dioxanne 1,4		Vibrations du complexe	Différences de fréquences		Vibrations de HgCl <sub>2</sub>
Fréquence (gaz)	Type		Complexe-gaz	Complexe-liquide	
277 (liquide)	Déformation noyau	278			
284		288	+ 1		
			+ 4		
612 (gaz)		351			
883		615	+ 3	+ 5	
891	Elongation noyau	858	- 25	- 17	
1 054	Déformation CH	892	+ 1	+ 3	
1 087		1 040	- 14	- 10	
1 135	Elongation noyau	1 084	- 3	- 1	
1 261		1 116	- 19	- 8	
1 291	Déformation CH	1 258	- 3	+ 2	
1 327		1 291	0	+ 1	
1 368		1 341	+ 14	+ 16	
1 451		1 377	+ 9	+ 10	
1 461		1 437	- 14	- 11	
2 864		1 445	- 16	- 12	
2 898	Elongation CH	2 862	- 2	+ 8	
2 921		2 889	- 9	- 2	
2 970		2 928	+ 7	+ 11	
		2 970	0	+ 8	

B. Raman. — Les spectres Raman du complexe et du HgCl<sub>2</sub> solides ont été obtenus en utilisant comme source une lampe à vapeur de mercure à basse pression. Avec un spectrographe Huet ouvert à  $f/4,5$  (dispersion de l'ordre de 19 Å/mm à 4 358 Å) et une fente de 0,07 mm; les temps de pose ont varié de 1 à 10 jours.

L'erreur sur les mesures de fréquences est généralement comprise entre 1 et 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les différences de fréquences supérieures à 3  $\text{cm}^{-1}$  sont donc significatives (on peut d'ailleurs remarquer à ce propos l'excellente concordance qui existe entre nos valeurs et celles de RAMSAY (1)).

B. Raman. — Les résultats sont rassemblés dans le tableau III. Malheureusement, l'erreur sur les mesures de fréquences est nettement plus élevée qu'en infrarouge; elle est probablement de l'ordre de  $4 \text{ cm}^{-1}$  (et peut atteindre  $10 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas défavorable de raies faibles ou diffuses), de sorte que seules les différences supérieures à  $8 \text{ cm}^{-1}$  au moins peuvent être considérées comme réellement significatives. De plus, le spectre Raman du complexe est incomplet: les raies faibles sont noyées dans le fond continu et n'apparaissent pas.

TABLEAU III  
(Spectre Raman.)

HgCl <sub>2</sub>	Complexe	Différences de fréquences
18 f	—	—
29 f	—	—
45 f	41 f	—
	65	—
75 F		
	92 m, diff.	
122 $\sigma$ F, diff.		
	170	
314 FF	295 F	— 19
387 ff		
Dioxane liquide (*)	Complexe	
422 f		
433 f		
486 m		
835 F	824 m	— 11
852 f	847 ff	— 5
946 f		
1 014 m	1 014 f	0
1 109 f	1 088 f	— 21
1 125 f	1 125 ff	0
1 216 m	1 215 f t	— 1
1 304 F	1 306 m	+ 2
1 331 f		
1 396 f	1 397 ff	+ 1
1 443 F	1 438 m	— 5
1 457 f		
2 662 f		
2 720 f		
2 855 F	2 866 m	+ 11
2 889 f		
2 966 F	2 974 m	+ 8

(\*) D'après RAMSAY, *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A 190, 562 et MAHERBE et BERNSTEIN, *J. am. chem. Soc.*, 1952, 74, 4408.

Ces résultats peuvent paraître médiocres en regard de ceux obtenus en infrarouge; mais cette médiocrité (d'ailleurs toute relative), n'a rien d'étonnant si l'on tient compte des difficultés techniques notables auxquelles se heurte l'obtention du spectre Raman des substances pulvérulentes.

## DISCUSSION ET INTERPRÉTATION.

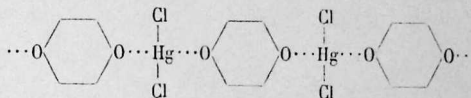
### I. — Généralités.

1° Les différences de fréquences observées entre le complexe et ses constituants pris isolément peuvent atteindre des valeurs relativement élevées ( $27 \text{ cm}^{-1}$ , soit 7 %, dans le cas de la vibration antisymétrique de valence de HgCl<sub>2</sub>), ce qui montre qu'il existe dans le complexe des interactions qui ne sont nullement négligeables.

2° L'étude des spectres Raman et IR du dioxane 1,4 a montré que la règle d'exclusion mutuelle était applicable: toutes les fréquences actives en Raman sont inactives en IR et inversement; ceci prouve que la molécule possède un

centre de symétrie. Or, le spectre IR du complexe ne montre, par rapport à celui du dioxane, aucune bande nouvelle. Par conséquent, le centre de symétrie qui existe dans le dioxane libre se retrouve dans le complexe. Ceci permet de faire un premier choix parmi tous les agencements possibles du HgCl<sub>2</sub> et du dioxane dans le complexe.

3° Ce choix sera de nouveau fortement restreint si l'on admet l'hypothèse — d'ailleurs très vraisemblable — que la stabilité du complexe est assurée par une interaction entre l'oxygène du dioxane et le mercure de HgCl<sub>2</sub>. Cette hypothèse s'accorde d'ailleurs avec le fait que le spectre IR du complexe dioxane-HgBr<sub>2</sub> est pratiquement identique, dans la région 650-1 500  $\text{cm}^{-1}$ , au spectre du complexe dioxane-HgCl<sub>2</sub>. Une disposition possible des molécules dans le complexe serait la suivante:



4° Il est nécessaire de distinguer, dans le spectre Raman, deux régions bien différentes:

a) La région des fréquences moyennes ( $\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond aux vibrations intramoléculaires (c'est-à-dire les déplacements des atomes les uns par rapport aux autres au sein d'une molécule donnée). On y observe, entre le spectre du dioxane (ou du HgCl<sub>2</sub>) et celui du complexe, des écarts de fréquences relativement faibles, comparables à ceux observés en infrarouge.

b) La région des très basses fréquences ( $\nu \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond aux vibrations intermoléculaires (\*) (c'est-à-dire les déplacements des molécules tout entières, les unes par rapport aux autres, au sein du réseau cristallin). On n'observe pas, dans cette région, de concordance entre les fréquences du HgCl<sub>2</sub> et celles du complexe. Cela est normal si l'on considère que, dans le HgCl<sub>2</sub>, les fréquences observées correspondent aux vibrations des molécules de HgCl<sub>2</sub> les unes par rapport aux autres, tandis que dans le complexe, les fréquences correspondent (en partie du moins) à des vibrations des molécules HgCl<sub>2</sub>-dioxane.

5° Ni le spectre IR, ni le spectre Raman ne montrent la présence des bandes de l'eau. Le complexe ne contient donc pas d'eau (comme l'avait déjà montré l'analyse chimique), bien qu'il se forme essentiellement dans le système ternaire HgCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O-dioxane.

### II. — Examen de quelques points particuliers.

a) Les fréquences de déformation du noyau, ou bien ne subissent aucun changement, ou bien sont légèrement plus élevées dans le complexe que dans le dioxane libre. Ce résultat est normal, car les interactions dioxane-HgCl<sub>2</sub> introduisent des forces supplémentaires qui s'opposent à la déformation du noyau dioxane, d'où une fréquence de vibration légèrement plus élevée.

b) Les deux bandes IR 883 et 1 135  $\text{cm}^{-1}$  du dioxane sont nettement décalées vers les basses fréquences dans le complexe. Il est certain que la bande 1 135  $\text{cm}^{-1}$ , et il est probable que la bande 883  $\text{cm}^{-1}$ , correspondent à des types de vibration faisant intervenir les liaisons C—O. Un abaissement de fréquence des vibrations C—O est normal

(\*) On pourrait éventuellement y observer la raie correspondant à la vibration de déformation de HgCl<sub>2</sub>. Mais cette raie est interdite en Raman; tout au plus pourrait-on y apparaître avec une très faible intensité, comme c'est le cas pour la fréquence de valence antisymétrique.

chlorobutadiène (ce dernier pour l'étude des régions 1 300-1 500 et 2 700-3 000  $\text{cm}^{-1}$ ). La technique des pastilles de KBr ne nous a pas donné de bons résultats dans ce cas particulier.

Résultats :

A. Infrarouge. — Les résultats sont rassemblés dans le tableau I. Les différences de fréquences entre le complexe

TABLEAU I

(Spectre Infrarouge.)

Réf. (1)	Gaz Ce travail	Dioxane 1,4 Liquide		Ce travail	Complexe	HgCl <sub>2</sub>
		Réf. (1)	Réf. (2)			
			273	277	278	
			283	284	288	312
					351	378
	612		610		615	
	880	883	874	875	858	
	889	891	887	887	892	
1 054	1 054	1 050	1 046	1 050	1 040	
1 087	1 087	1 086	1 081	1 085	1 084	
	1 131					
1 136	1 135	1 124	1 120	1 124	1 116	
	1 141					
1 262	1 261	1 255	1 251	1 256	1 258	
1 292	1 291	1 290	1 286	1 290	1 291	
1 327		1 324	1 318	1 325	1 341	
1 370	1 368	1 367	1 368	1 367	1 377	
1 450	1 451	1 451	1 446	1 448	1 437	
1 461	1 461			1 457	1 445	
2 863	2 864	2 855	2 860	2 854	2 862	
2 898	2 898	2 891	2 899	2 891	2 889	
2 921	2 921	2 917	2 921	2 917	2 928	
2 970	2 970	2 961	2 967	2 962	2 970	

(1) D. A. RAMSAY, *Proc. Roy. Soc. A* 1947, **190**, 562.

(2) F. E. MALHERBE et H. J. BERNSTEIN, *J. am. chem. Soc.*, 1952, **74**, 4408.

Le spectre du dioxanne lui-même a été repris, soit en phase liquide, soit en phase gazeuse. d'une part, ses constituants d'autre part, sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

(Spectre Infrarouge.)

Vibrations du dioxanne 1,4		Vibrations du complexe	Différences de fréquences		Vibrations de HgCl <sub>2</sub>
Fréquence (gaz)	Type		Complexe-dioxanne gaz	Complexe liquide	
277 (liquide)	Déformation noyau	278			
284		288		+ 1	
				+ 4	
		351			
612 (gaz)		615	+ 3	+ 5	
883	Elongation noyau	858	- 25	- 17	
891	Déformation CH	892	+ 1	+ 3	
1 054		1 040	- 14	- 10	
1 087	Elongation noyau	1 084	- 3	- 1	
1 135		1 116	- 19	- 8	
1 261	Déformation CH	1 258	- 3	+ 2	
1 291		1 291	0	+ 1	
1 327		1 341	+ 14	+ 16	
1 368		1 377	+ 9	+ 10	
1 451		1 437	- 14	- 11	
1 461		1 445	- 16	- 12	
2 864	Elongation CH	2 862	- 2	+ 8	
2 898		2 889	- 9	- 2	
2 921		2 928	+ 7	+ 11	
2 970		2 970	0	+ 8	

B. Raman. — Les spectres Raman du complexe et du HgCl<sub>2</sub> solides ont été obtenus en utilisant comme source une lampe à vapeur de mercure à basse pression. Avec un spectrographe Huet ouvert à  $f/4.5$  (dispersion de l'ordre de 19 Å/mm à 4 358 Å) et une fente de 0,07 mm; les temps de pose ont varié de 1 à 10 jours.

L'erreur sur les mesures de fréquences est généralement comprise entre 1 et 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les différences de fréquences supérieures à 3  $\text{cm}^{-1}$  sont donc significatives (on peut d'ailleurs remarquer à ce propos l'excellente concordance qui existe entre nos valeurs et celles de RAMSAY (1).

B. Raman. — Les résultats sont rassemblés dans le tableau III. Malheureusement, l'erreur sur les mesures de fréquences est nettement plus élevée qu'en infrarouge; elle est probablement de l'ordre de  $4 \text{ cm}^{-1}$  (et peut atteindre  $10 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas défavorable de raies faibles ou diffuses), de sorte que seules les différences supérieures à  $8 \text{ cm}^{-1}$  au moins peuvent être considérées comme réellement significatives. De plus, le spectre Raman du complexe est incomplet: les raies faibles sont noyées dans le fond continu et n'apparaissent pas.

TABLEAU III  
(Spectre Raman.)

HgCl <sub>2</sub>	Complexe	Différences de fréquences
18 f	—	—
29 f	—	—
45 f	41 f	—
	65	—
75 F	—	—
	92 m, diff.	—
122 a F, diff.	—	—
	170	—
314 FF	295 F	— 19
387 ff	—	—
Dioxane liquide (*)	Complexe	
422 f	—	—
433 f	—	—
486 m	—	—
835 F	824 m	— 11
852 f	847 ff	— 5
946 f	—	—
1 014 m	1 014 f	0
1 109 f	1 088 f	— 21
1 125 f	1 125 ff	0
1 216 m	1 215 f t	— 1
1 304 F	1 306 m	+ 2
1 331 f	—	—
1 396 f	1 397 ff	+ 1
1 443 F	1 438 m	— 5
1 457 f	—	—
2 662 f	—	—
2 720 f	—	—
2 855 F	2 866 m	+ 11
2 889 f	—	—
2 966 F	2 974 m	+ 8

(\*) D'après RAMSAY, *Proc. Roy. Soc.*, 1947, A 190, 562 et MAHERBE et BERNSTEIN, *J. am. chem. Soc.*, 1952, 74, 4408.

Ces résultats peuvent paraître médiocres en regard de ceux obtenus en infrarouge; mais cette médiocrité (d'ailleurs toute relative), n'a rien d'étonnant si l'on tient compte des difficultés techniques notables auxquelles se heurte l'obtention du spectre Raman des substances pulvérulentes.

## DISCUSSION ET INTERPRÉTATION.

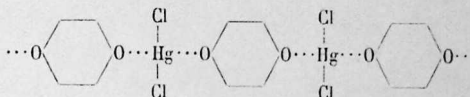
### I. — Généralités.

1° Les différences de fréquences observées entre le complexe et ses constituants pris isolément peuvent atteindre des valeurs relativement élevées ( $27 \text{ cm}^{-1}$ , soit 7 %, dans le cas de la vibration antisymétrique de valence de HgCl<sub>2</sub>), ce qui montre qu'il existe dans le complexe des interactions qui ne sont nullement négligeables.

2° L'étude des spectres Raman et IR du dioxane 1,4 a montré que la règle d'exclusion mutuelle était applicable: toutes les fréquences actives en Raman sont inactives en IR et inversement; ceci prouve que la molécule possède un

centre de symétrie. Or, le spectre IR du complexe ne montre, par rapport à celui du dioxane, aucune bande nouvelle. Par conséquent, le centre de symétrie qui existe dans le dioxane libre se retrouve dans le complexe. Ceci permet de faire un premier choix parmi tous les agencements possibles du HgCl<sub>2</sub> et du dioxane dans le complexe.

3° Ce choix sera de nouveau fortement restreint si l'on admet l'hypothèse — d'ailleurs très vraisemblable — que la stabilité du complexe est assurée par une interaction entre l'oxygène du dioxane et le mercure de HgCl<sub>2</sub>. Cette hypothèse s'accorde d'ailleurs avec le fait que le spectre IR du complexe dioxane-HgBr<sub>2</sub> est pratiquement identique, dans la région  $650\text{-}1\,500 \text{ cm}^{-1}$ , au spectre du complexe dioxane-HgCl<sub>2</sub>. Une disposition possible des molécules dans le complexe serait la suivante:



4° Il est nécessaire de distinguer, dans le spectre Raman, deux régions bien différentes:

a) La région des fréquences moyennes ( $\nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond aux vibrations intramoléculaires (c'est-à-dire les déplacements des atomes les uns par rapport aux autres au sein d'une molécule donnée). On y observe, entre le spectre du dioxane (ou du HgCl<sub>2</sub>) et celui du complexe, des écarts de fréquences relativement faibles, comparables à ceux observés en infrarouge.

b) La région des très basses fréquences ( $\nu \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond aux vibrations intermoléculaires (\*) (c'est-à-dire les déplacements des molécules tout entières, les unes par rapport aux autres, au sein du réseau cristallin). On n'observe pas, dans cette région, de concordance entre les fréquences du HgCl<sub>2</sub> et celles du complexe. Cela est normal si l'on considère que, dans le HgCl<sub>2</sub>, les fréquences observées correspondent aux vibrations des molécules de HgCl<sub>2</sub>, les unes par rapport aux autres, tandis que dans le complexe, les fréquences correspondent (en partie du moins) à des vibrations des molécules HgCl<sub>2</sub>-dioxane.

5° Ni le spectre IR, ni le spectre Raman ne montrent la présence des bandes de l'eau. Le complexe ne contient donc pas d'eau (comme l'avait déjà montré l'analyse chimique), bien qu'il se forme essentiellement dans le système ternaire HgCl<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O-dioxane.

### II. — Examen de quelques points particuliers.

a) Les fréquences de déformation du noyau, ou bien ne subissent aucun changement, ou bien sont légèrement plus élevées dans le complexe que dans le dioxane libre. Ce résultat est normal, car les interactions dioxane-HgCl<sub>2</sub> introduisent des forces supplémentaires qui s'opposent à la déformation du noyau dioxane, d'où une fréquence de vibration légèrement plus élevée.

b) Les deux bandes IR 883 et  $1\,135 \text{ cm}^{-1}$  du-dioxane sont nettement décalées vers les basses fréquences dans le complexe. Il est certain que la bande  $1\,135 \text{ cm}^{-1}$ , et il est probable que la bande  $883 \text{ cm}^{-1}$ , correspondent à des types de vibration faisant intervenir les liaisons C — O. Un abaissement de fréquence des vibrations C — O est normal

(\*) On pourrait éventuellement y observer la raie correspondant à la vibration de déformation de HgCl<sub>2</sub>. Mais cette raie est interdite en Raman; tout au plus pourrait-on y apparaître avec une très faible intensité, comme c'est le cas pour la fréquence de valence antisymétrique.



dans l'hypothèse reprise plus haut, car à l'existence d'une interaction O...Hg doit correspondre une diminution des forces de valence O—C.

c) Les mêmes considérations s'appliquent aux raies 835 et  $1\,109\text{ cm}^{-1}$  du spectre Raman : la raie  $835\text{ cm}^{-1}$  (824 dans le complexe) correspond à la vibration dite de « respiration » du cycle, tandis que la raie  $1\,109\text{ cm}^{-1}$  (1 088 dans le complexe) correspond en gros à un mouvement d'élongation du noyau suivant l'axe défini par les atomes d'oxygène (attributions d'après RAMSAY).

d) La plupart des bandes restantes correspondent à des vibrations CH. Il ne semble exister aucune régularité dans les écarts observés.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. LAURENT, P. HAGENMULLER et DANG-QUOC-QUAN, *C. R.*, 1955, 241, 1044.  
(1) D. A. RAMSAY, *Proc. Roy. Soc.*, A 490, 562, 1947.