

137. Étude de composés d'addition des acides de LEWIS
XVI. Note sur le spectre d'absorption de $\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlCl}_3$ en
lumière polarisée infrarouge¹⁾

par Pierre Gagnaux et B.-P. Susz

(24 IV 61)

Introduction. – L'étude du spectre de vibration en lumière infrarouge polarisée linéairement se heurte à de nombreuses difficultés techniques. Il n'est, en effet, généralement pas possible d'obtenir des monocristaux d'épaisseur assez faible, mais de surface suffisante pour qu'on puisse utiliser convenablement les spectrographes conventionnels. On peut cependant étudier de petits cristaux à l'aide d'un microscope à miroirs²⁾, technique qui présente certaines difficultés pratiques. Une autre méthode, mise au point en particulier par MANN & THOMPSON³⁾ et par MECKE & GREINACHER⁴⁾, consiste à opérer la fusion du cristal étudié, dans une cellule d'absorption, entre les deux fenêtres de sel distantes de quelques μ , puis à amorcer la cristallisation à l'une des extrémités de la cellule et forcer la croissance des cristaux dans une direction déterminée par un gradient de température. L'échantillon obtenu est en général polycristallin; ce fut le cas dans les essais que nous avons tentés dans cette direction avec divers composés aromatiques. L'orientation n'est bien marquée que dans une seule direction, ce qui n'est pas favorable à l'application des règles de sélection, même si l'épaisseur est relativement constante. Il est en outre souvent difficile de relier la direction de croissance de ces échantillons à la direction des axes de la maille élémentaire cristalline. C'est cependant la méthode la plus utilisée, bien qu'elle ait été appliquée dans la plupart des cas à des composés de structure chimique déjà connue.

Dans ce travail, nous avons pu obtenir des monocristaux du composé d'addition $\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlCl}_3$ de surface assez grande pour pouvoir être étudiés directement. Sur ces mêmes cristaux, nous avons pu d'autre part déterminer, par l'étude rétigraphique à l'aide des rayons X, les directions des axes de la maille élémentaire. Les résultats obtenus, sans être tout à fait satisfaisants, nous ont cependant permis de préciser l'orientation du groupe CH_3NO_2 dans le cristal.

Partie expérimentale. – Le composé d'addition $\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlCl}_3$ est très sensible à l'humidité atmosphérique, aussi toutes les manipulations le concernant ont-elles été effectuées dans une cage à gants soigneusement desséchée (humidité relative inférieure à 5%).

Préparation des cristaux. Comme on l'a indiqué dans une note précédente¹⁾, on obtient le composé $\text{CH}_3\text{NO}_2, \text{AlCl}_3$ en prismes incolores orthorhombiques, par évaporation lente de solutions benzéniques contenant un mélange équimoléculaire de nitrométhane et AlCl_3 . Lorsqu'on évapore dans la cage sèche une couche mince de cette solution dans un cristalliseur recouvert de telle manière que l'opération demande une douzaine d'heures, il peut se produire des cristaux tabulaires très minces, toujours allongés selon l'axe *c*. La surface horizontale de ces cristaux atteint $0,4 \times 1 \text{ cm}^2$, ce qui suffit pour une étude en lumière polarisée.

1) XV^e communication: P. GAGNAUX & B.-P. SUSZ, *Helv. 44*, 1128 (1961).

2) J. P. MATHIEU, *J. Physique Radium 16*, 219 (1955).

3) J. MANN & H. W. THOMPSON, *Proc. Roy. Soc. (London) A 211*, 168 (1952).

4) R. MECKE & E. GREINACHER, *Z. Elektrochem. 67*, 530 (1957).

Préparation des échantillons et appareillage. Comme nous l'avions signalé précédemment⁵⁾ pour $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{AlBr}_3$ et d'autres composés d'addition du même type, $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ réagissait rapidement avec les halogénures alcalins, tels que NaCl et KBr, utilisés normalement comme fenêtres des cellules d'absorption dans l'infrarouge. Nous avons donc fixé, au moyen d'une trace de nujol, le monocristal sur une mince couche de paraffine préalablement étendue sur la fenêtre postérieure de la cellule, qui est séparée de la fenêtre antérieure par un diaphragme d'une épaisseur de 1 mm. Avec ce dispositif, on peut admettre que l'effet éventuel dépolarisant de la couche de paraffine n'aura que peu d'influence sur les intensités transmises au monochromateur; les fenêtres de sel, privées de contact avec le composé d'addition, ne sont plus attaquées, et l'intervalle de séparation des fenêtres est suffisant pour qu'il n'y ait pas de phénomène d'interférences gênant.

Pour les spectrogrammes de comparaison, enregistrés avec des échantillons broyés dans le nujol, nous avons muni les cellules de fenêtres de CaF_2 ou AgCl, inertes vis-à-vis de $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{AlCl}_3$. Les spectrophotomètres PERKIN-ELMER mod. 21 (prisme de NaCl) et 12 C (prisme de NaCl) ont été concurremment utilisés. La polarisation était obtenue par un dispositif PERKIN-ELMER, constitué de 6 plaques de AgCl inclinées de $26,5^\circ$ sur le faisceau, assurant une linéarité d'environ 94%; la déviation du faisceau IR. à la sortie du polariseur était corrigée par une fenêtre de NaCl taillée en biseau. Pour les études avec le modèle 21, à double faisceau, un second polariseur identique était placé sur le faisceau de référence.

Pour la détermination du dichroïsme des bandes d'absorption, les enregistrements spectrographiques du cristal et du faisceau de référence sont répétés de 30° en 30° , entre 0° et 90° .

Détermination de la direction des axes cristallographiques des cristaux étudiés en lumière polarisée. Une petite plaquette d'environ $0,5 \times 1 \text{ mm}^2$, détachée d'un cristal étudié en lumière polarisée IR., placée dans un tube de LINDEMANN scellé dans la cage, a été orientée par des clichés de cristal tournant effectués par l'appareil de diffraction X de RIMSKY. Les constantes cristallographiques de $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ ayant été déterminées précédemment¹⁾, ces clichés ont donné la direction d'allongement c de la plaquette. La strate $h\bar{k}0$ a été ensuite enregistrée au moyen du rétigraphe de RIMSKY, et le film développé, replacé dans son châssis dans la position exacte qu'il occupait pendant l'exposition, vérifiable par les repères marqués directement au cours de l'exposition. Il a donc été possible de déterminer aisément dans le cristal étudié la direction des autres axes, soit « b » parallèle au plan de la plaquette et « a » perpendiculairement à ce dernier.

Etude des spectres d'absorption infrarouge. – a) *Dispersion dans le nujol.* Ces spectres confirment les observations que nous avons faites précédemment au sujet de $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{AlBr}_3$ ⁵⁾, soit l'apparition de deux fréquences nouvelles très intenses à 1610 cm^{-1} et 1310 cm^{-1} , que nous attribuons aux fréquences de vibration perturbée $\omega_a(\text{NO}_2)$ et $\omega_b(\text{NO}_2)$. Il reste toujours cependant une petite bande d'absorption à 1575 cm^{-1} , qui peut être due à une légère décomposition du complexe ou éventuellement à une harmonique ou une fréquence de combinaison masquée par $\omega_a(\text{NO}_2)$ dans CH_3NO_2 pur.

b) *Monocristaux en lumière polarisée et naturelle.* Le tableau I compare les spectrogrammes enregistrés avec différentes orientations vis-à-vis du vecteur électrique E de la lumière excitatrice IR. Bien que minces, les cristaux étudiés présentaient tout de même une épaisseur de 50 à 100 μ , relativement considérable par rapport aux préparations dans le nujol (pour les raisons de réactivité indiquées ci-dessus, la technique des pastilles d'halogénure n'entre pas ici en ligne de compte). Les fréquences particulièrement intenses dues à la présence du groupe NO_2 sont donc trop marquées dans les spectres des cristaux et l'étude de leur dichroïsme est rendue difficile. Cependant, la fréquence $\omega_b(\text{NO}_2) = 1610 \text{ cm}^{-1}$ est considérablement élargie lorsque ΔE se trouve parallèle à l'axe c . La symétrie propre du groupe C– NO_2 non-déformé est celle

⁵⁾ P. GAGNAUX, D. JANJIC & B.-P. SUSZ, *Helv. 41*, 1322 (1958).

du groupe ponctuel C_{2v} ; en prenant la direction C-N pour axe cartésien Z et le plan formé par les atomes du groupe comme perpendiculaire à l'axe Y (soit plan σ_y), cette vibration appartient au type B_1 selon la notation de PLACZEK⁶⁾ et doit avoir une forte composante dans la direction de l'axe X , qui doit donc être voisin de l'axe c du cristal.

Mais l'observation la plus intéressante de ces spectrogrammes nous paraît le dichroïsme très marqué de la fréquence située à 904 cm^{-1} et attribuée en particulier par WELLS & WILSON⁷⁾ à la vibration de valence due à la présence de la liaison C-N. L'intensité de cette fréquence est maximum lorsque ΔE est parallèle à l'axe cristallographique b . Son harmonique, présente à 1800 cm^{-1} , présente la même caractéristique. Cette fréquence et son harmonique appartiennent, dans l'hypothèse faite, au type de vibration A_1 , présentant des déplacements des atomes de carbone et d'azote parallèles à l'axe Z . On voit donc que la liaison C-N est dans le plan cristallographique ab et que la direction de vibration de $\omega_a(\text{NO}_2)$ doit bien être voisine, comme on l'a vu plus haut, de celle de l'axe c . L'intensité de la fréquence C-N des monocristaux en lumière naturelle est considérablement plus faible que dans le cas des dispersions dans le nujol, ce qui indique que si la projection de la liaison C-N dans le plan bc est dirigée selon b , cette liaison possède aussi une composante sur l'axe a parallèle à la direction du faisceau IR.

Il faut encore noter que la fréquence C-N est accompagnée, dans les monocristaux seulement où l'épaisseur et la transparence sont plus fortes, de deux bandes d'absorption nouvelles, assez élargies, 871 et 953 cm^{-1} . Pour ΔE parallèle à l'axe cristallographique c , la bande 871 se dédouble en fréquences faibles 870 et 887 cm^{-1} , tandis

Tableau I. Fréquences d'absorption IR. de $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ (cm^{-1}) en lumières naturelle (LN) et linéairement polarisée (LP)

Dispersion dans nujol LN	Monocristal LN $\Delta E // \text{plan } bc$	Monocristal LP $\Delta E // \text{axe } c$	Monocristal LP $\Delta E // \text{axe } b$	Interprétation et type de vibration (hypothèse C_{2v} selon ?)
2225 ff	2485 ff 2290 ff 2220 m 2060 mf 2005 ff 1870 ff	2485 ff	2290 ff 2220 m 2060 mf 2005 ff 1870 ff	$1397 + 1087; A_1 \times B_1 = B_1$ $1397 + 918; A_1 \times A_1 = A_1$ $2 \times 1100; B_2 \times B_2 = A_1$
1800 ff 1610 FF 1310 FF	1800 ff 1610 FF —	1600–1680 FF —	1800 ff 1610 FF — 1195 ff 1110 mF	$2 \times 904; A_1 \times A_1 = A_1$ $\omega_a(\text{NO}_2); B_1$ $\omega_s(\text{NO}_2); A_1$
1102 m	1110 mF 1092 mF 953 f	1110 mF 1081 ff 968 f	1086 mF 952 m	
904 m	905 f 871 f	905 ff 875–887 ff	905 m 869 m	$\omega(\text{CN}); A_1$

⁶⁾ G. PLACZEK, RAYLEIGH-Streuung und RAMAN-Effekt, Hdb. der Radiologie, VI/3, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936, p. 293.

⁷⁾ A. J. WELLS & E. BRIGHT WILSON JR., J. chem. Physics 9, 314 (1941).

que 953 cm^{-1} disparaît au profit d'une bande d'absorption d'intensité moyenne 968 cm^{-1} . Mais pour ΔE parallèle à l'axe b , les deux fréquences 871 cm^{-1} et 952 cm^{-1} ont leur intensité maximum. Elles présentent donc le même dichroïsme que la fréquence C–N. Une autre fréquence nouvelle apparaît dans le spectre des monocristaux à 1092 cm^{-1} à côté de la fréquence 1110 cm^{-1} assignée par WELLS & WILSON⁷⁾ à $\omega(\text{CH}_3)$ rocking. Cette fréquence nouvelle est aussi d'intensité maximum pour $\Delta E//b$.

Les harmoniques et fréquences de combinaison comprises entre 2000 et 2500 cm^{-1} présentent aussi un très fort dichroïsme: les bandes situées à 2005 , 2060 , 2220 et 2290 cm^{-1} ne sont présentes que lorsque $\Delta E//b$, mais 2485 que si $\Delta E//c$.

Il est vraisemblable que l'approximation C_{2v} admise par WELLS & WILSON⁷⁾ et par SMITH & coll.⁸⁾ pour la symétrie de CH_3NO_2 n'est pas conservée dans le cristal pour la molécule $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{AlCl}_3$. Cependant, en admettant que pour CH_3NO_2 seul cette symétrie soit maintenue, même approximativement, la fréquence C–N appartenant alors à la classe A_1 , le dichroïsme de la fréquence 1610 cm^{-1} est bien compatible avec une vibration de la classe B_1 , de même que celui de la bande 2485 cm^{-1} , interprétée par WELLS & WILSON⁷⁾ comme combinaison des fréquences fondamentales 1397 cm^{-1} (CH_3NO_2 vapeur, $\delta_s = \text{bending}$ symétrique CH_3 , type A_1) et 1087 cm^{-1} ($\delta_s = \text{rocking}$ CH_3 , type B_1), et qui doit appartenir aussi, par conséquent, au type B_1 . Les fréquences 2290 et 2220 cm^{-1} peuvent s'interpréter d'une manière identique, en accord avec les données de WELLS & WILSON (type A_1).

En résumé, le principal intérêt de ce travail réside, en vue d'une étude ultérieure de la structure du cristal de $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{AlCl}_3$, dans la détermination approximative de l'orientation de la liaison C–N.

Nous exprimons notre vive reconnaissance au FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE qui a mis à la disposition du Laboratoire l'appareillage rétrographique et un subside de recherche.

SUMMARY

A monocrystal of the molecular addition compound $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ has been prepared in good condition for a simultaneous study by X-ray diffraction and by absorption of linear polarized infrared light.

The dichroism of some IR-frequencies is determined and interpreted with the aid of the previous interpretation of the CH_3NO_2 spectrum by WELLS & WILSON. A first indication about the direction of the C–N bond in the crystal has been obtained from a comparison of crystallographic axes and dichroism.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève

⁸⁾ DON C. SMITH, CHI-YUAN PAN & J. R. NIELSEN, J. chem. Physics 18, 706 (1950).