Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 9 (1956)

Heft: 4

Artikel: Préparation et spectres infrarouges des complexes (composés d'addition) : formés par le trifluorure de bore avec la dipropylcétone, l'acétophénone et la benzophénone

Autor: Chalandon, P. / Susz, B.-P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738986

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: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

s'il s'avère que le spin du méson τ est différent de zéro, car alors on en tirerait des renseignements sur la production des mésons τ, en rapport avec l'interaction forte du type spin-orbite qui en est responsable.

Université de Berne.
Séminaire de Physique théorique.

P. Chalandon et **B.-P. Susz.** — *Préparation et spectres infrarouges des complexes (composés d'addition) formés par le trifluorure de bore avec la dipropylcétone, l'acétophénone et la benzophénone.*

Afin de préciser l'influence des acides de Lewis sur les groupements carbonyles, nous avons préparé les complexes (composés d'addition) de la dipropylcétone, de l'acétophénone et de la benzophénone avec le trifluorure de bore et nous les avons soumis à l'étude de l'absorption dans le domaine infrarouge.

Ce travail est la suite de recherches effectuées dans les laboratoires de chimie physique de l'Université de Genève sur les complexes de cétones et d'halogénures de benzoyle et de méthyle avec les halogénures d'aluminium [1, 2].

On savait que l'acétone (Landolph [3], Gasselin [4]), l'acétophénone (Lombard [5], Dovey [6], Elderfield et Te Piao King [7]) ainsi que des composés du type du camphre donnent des composés d'addition avec le trifluorure de bore. Mais les complexes décrits ici de la dipropylcétone et de la benzophénone nous paraissent nouveaux.

Tous ces complexes sont très sensibles à l'élévation de la température et à l'humidité et, pour ces raisons, difficilement isolables purs. Gasselin [4] avait préparé le complexe acétone-BF_3 en faisant barboter le gaz BF_3 dans l'acétone à basse température. Lombard [5] obtient l'acétophénone-BF_3 par absorption du gaz dans l'acétophénone dissoute dans l'éther à — 15°. Le composé ainsi préparé est blanc, cristallisé et fume en présence de l'air; aucune formule n'est proposée. A température plus élevée, cette réaction donne essentiellement le fluoborate de triphénylpyrylium $[(Ph)_3 C_5 H_2 O]^+ [BF_4]^-$.

Elderfield ne prépare pas à proprement parler le complexe mais condense l'acétophénone avec elle-même par action du BF_3, avec formation intermédiaire d'un complexe. Il obtient ainsi différents corps dont l'acide benzoïque, le fluoborate de 2-4-6-triphénylpyrylium et la dypnone. Nous nous sommes au contraire donné pour tâche d'isoler le composé intermédiaire.

Préparation des complexes étudiés.

Nous avons utilisé du BF_3 commercial que nous avons purifié par barbotage dans de l'acide sulfurique saturé de B_2O_3 pour éliminer l'humidité et HF. L'appareillage est préalablement séché au moyen de P_2O_5, puis on introduit la cétone dissoute dans du CCl_4 pur. Ce mélange est refroidi à 0°, puis le BF_3 est peu à peu absorbé, avec agitation, afin d'empêcher l'obstruction du tuyau d'arrivée du gaz par le complexe tout en évitant un échauffement local. La réaction s'effectue instantanément; elle est terminée lorsque BF_3 n'est plus absorbé.

Il se forme un précipité blanc qui est filtré sous dépression pour éliminer le dissolvant et éventuellement la cétone n'ayant pas réagi. Puis il est lavé plusieurs fois au moyen d'éther de pétrole sec (PE 50°). Les complexes obtenus sont blanc pur et fument en présence de l'air, prenant alors un aspect jaune, puis brun.

Même à l'abri de l'air (ampoule scellée), ces corps ne se conservent pas à température ordinaire.

Le complexe dipropylcétone-BF_3 est soluble dans le CS_2; le CCl_4 et le benzène, tandis que parmi les dissolvants usuels le benzène seul dissout les complexes de la benzophénone et de l'acétophénone.

Ces complexes sont bien cristallisés. La dipropylcétone-BF_3 a un point de fusion bien déterminé, 44°, l'acétophénone-BF_3 se décompose à 84°.

Analyse.

Nous avons vérifié tout d'abord qu'une moléculegramme de cétone réagit avec une moléculegramme de BF_3. Ceci a été déterminé soit par le poids de BF_3 absorbé, soit par l'analyse

du fluor contenu dans le complexe afin de connaître sa composition.

La méthode mesurant le poids de BF_3 absorbé par la cétone nous donne les résultats suivants:

	Poids de la cétone	Poids du complexe formé	Molécule-gramme BF_3 absorbée par une molé-culegramme de cétone
Dipropylcétone . . .	5,0 g	7,9 g	0,98
Acétophénone . . .	5,0 g	7,7 g	0,96
Benzophénone . . .	5,0 g	6,7 g	0,92

Examen préliminaire des spectres étudiés.

La différence principale observée entre la dipropylcétone, l'acétophénone, la benzophénone et leurs complexes est *la disparition ou la très forte atténuation de la vibration de valence du groupement carbonyle libre*, qui se trouve respectivement à 1710 cm^{-1}, 1683 cm^{-1}, 1665 cm^{-1}, de même que celle du premier harmonique de la fréquence $C = 0$ de la dipropylcétone (3600 cm^{-1}) et de l'acétophénone (3360 cm^{-1}).

En corrélation, il apparaît une nouvelle fréquence intense pour chacun des complexes: dipropylcétone-BF_3: 1635 cm^{-1}. acétophénone BF_3: 1568 cm^{-1} et benzophénone-BF_3: 1525 cm^{-1}. Cette nouvelle fréquence est approximativement de même intensité que celle de ν ($C = 0$) non complexé.

Ces faits nous prouveraient que le BF_3 (électrophile) se fixe directement sur l'atome d'oxygène.

L'abaissement est de 75 cm^{-1} pour la dipropylcétone, de 115 cm^{-1} pour l'acétophénone et de 144 cm^{-1} pour la benzophénone, donc plus grande pour les composés aromatiques que pour la dipropylcétone.

Les halogénures d'aluminium [1] produisent un abaissement de 125 cm^{-1} (BF_3: 115 cm^{-1}) pour l'acétophénone et 130 cm^{-1} (BF_3: 140 cm^{-1}) pour la benzophénone.

Dans la dipropylcétone, les fréquences 1415 F et 1130 f disparaissent avec apparition de nouvelles fréquences 1325 ff, 1170-1205 FF, 925 ff, 835 FF et 742 f.

Les fréquences généralement attribuées au radical méthyle de l'acétophénone disparaissent, 1430 δ ($COCH_3$), 1359 δ (CH_3), 1178 δ ($CH_3CO + \delta_3$), 950 δ (CH_3CO) ou sont fortement affaiblies. Il semble que le noyau benzénique est beaucoup moins perturbé par la présence de BF_3 que le groupement $COCH_3$. Seul 1587 F ($\omega_7 \nu_8$) et 728 (ω_1) disparaissent. Comme dans la dipropylcétone, il apparaît de nouvelles fréquences auxquelles il est très difficile de donner une attribution: 1403 ff, 1213 F, 1123-1132 FF, 1091 sh, 982 ff, 938 sh, 876 f, 767 F, 700 sh, 675 F et 635 f.

Dans la benzophénone, nous avons déjà indiqué la principale perturbation du groupement carbonyle. Plusieurs fréquences disparaissent: 3050 F, 1574 f, 1316 F, 1148 ff, 935 f, 915 f, 867 ff, 838 sh, 814 f, d'autres sont nouvelles: 1586 f, 1343 F, 1302 ff, 1224 ff, 1125 f, 955 f, 927 ff, 830 f, 805 sh, 667 f.

Il nous a été, d'autre part, impossible de mettre en évidence dans ces complexes les fréquences caractéristiques de l'ion fluoborate $[BF_4]^-$ vers 1020-1060 cm^{-1} et vers 515-530 cm^{-1}, données par Coté et Thompson [9] pour les fluoborates minéraux, retrouvées par Wuhrmann et Susz [10] pour le fluoborate d'acétylium et par nous-même pour le fluoborate de triphénylpyrylium. Nous pensons donc que l'on peut exclure pour les complexes étudiés ici une constitution dimère $[\text{cétone}_2\text{-}BF_2]^+$ $[BF_4]^-$ telle qu'elle a été récemment proposée par Lébédev [11]. Pour l'instant, nous attribuons donc à ces complexes la liaison C$\cdots$0 perturbée telle qu'elle a été proposée par Cooke et Susz.

On peut aussi rappeler que Vuagnat et Susz avaient trouvé pour le complexe acétophénone-$HgCl_2$ une variation des fréquences et une constitution semblables, mais avec un abaissement de la fréquence ν (C = 0) de 20 à 30 cm^{-1} seulement [12]. Le pouvoir électrophile de l'acide de Lewis utilisé semble donc bien jouer un rôle dans le déplacement de la fréquence.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ivar Cucka et B. P. Susz, *Arch. Sciences*, *5*, 127 (1952); *Helv. Chim. Acta*, *37*, 1273 (1954).
2. Ivar Cucka, Ch. Herschmann et B. P. Susz, *Arch. Sciences*, *5*, 263 (1952); *Helv. Chim. Acta*, *37*, 1280 (1954).

3. F. LANDOLPH, *Ber.*, *12*, 1578 (1879).
4. M. V. GASSELIN, *Ann. Chim. Phys.* (7), 3, 5 (1894).
5. R. LOMBARD et J. P. STEPHAN, *C. R.*, 237 (4), 333 (1953).
6. W. C. DOVEY et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1389 (1935).
7. R. C. ELDERFIELD et Te Piao KING, *J. Am. Chem. Soc.*, *76*, 5437 (1954).
8. J. FISHER et H. PEISKER, *Zeitsch. Anal. Chem.*, *95*, 225 (1933).
9. G. L. COTÉ et W. THOMPSON, *Proc. of the Royal Soc.*, A *210*, 206 (1951).
10. J. J. WUHRMANN et B. P. SUSZ, *Arch. Sciences*, *9*, 82 (1956).
11. N. M. LÉBÉDEV, *J. Gen. Chem.* (U.R.S.S.), *21*, 1788 (1951).
12. A.-M. VUAGNAT et B. P. SUSZ, *Arch. Sciences*, *9*, 325 (1956).

Université de Genève.
Laboratoire de Chimie physique.

Séance du 6 décembre 1956

G. Turian. — *Sur la tumeur ustilaginienne du maïs et son activité phosphatasique.*

Ustilago zeae (Beckm.) Unger provoque la formation de volumineuses tumeurs sur les tiges et les inflorescences du maïs (voir Viennot-Bourgin, 1949).

Ces tumeurs résultent d'une intense prolifération des tissus parenchymateux dont les cellules hypertrophiées contiennent de gros noyaux fréquemment multilobés dans les zones envahies par le mycélium du parasite (fig. 1). Ces noyaux contiennent un, parfois plusieurs, gros nucléoles basophiles. La raréfaction souvent marquée de la chromatine nucléaire, déjà observée par von Guttenberg (1905), et bien mise en évidence par une coloration au vert de méthyle acétique, relève sans doute de l'activité phosphatasique accrue régnant dans les tissus tumoraux (voir plus bas). Quelques petits chloroplastes dégénérés subsistent dans un cytoplasme hyperhydrique peu colorable (bleu de toluidine acétique). Enfin, les parois cellulaires présentent souvent sur leur trajet des épaississements cellulosiques opaques.

Parallèlement à ces critères d'ordre cyto-pathologique, nous avons cherché à déceler une déviation métabolique caractéristique du processus de tumorisation. Pour faire suite à nos