

SPECTRES DE VIBRATION DE GROUPES POLAIRES DIATOMIQUES

Par ÉLIE GRAY,

Faculté des Sciences de Poitiers (France).

Les spectres de diffusion et d'absorption des cétones et des aldéhydes comportent vers 1700 cm^{-1} une bande caractéristique de leur groupe fonctionnel

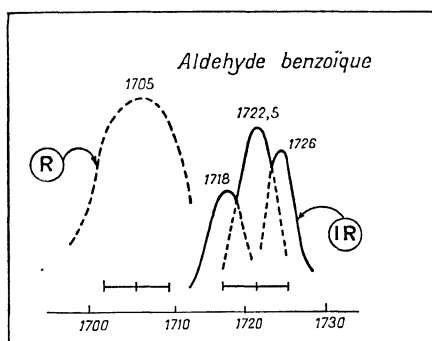


Fig. 1.

carbonyle. La largeur exceptionnelle de cette bande faisait supposer l'existence d'une structure avec plusieurs bandes composantes très rapprochées. Il a été possible de les mettre en évidence tant en absorption qu'en diffusion. Les deux propriétés fondamentales de cette bande complexe ont pu être provisoirement interprétées et généralisées aux groupements diatomiques externes, c'est-à-dire à des groupes diatomiques rattachés par l'un seul de leurs atomes à un édifice moléculaire plus complexe.

En absorption infrarouge les spectres ont été obtenus avec un prisme de fluorure de lithium qui fournit dans la région de 6μ une très bonne dispersion. Les enregistrements, dépouillés avec grand soin, ont permis de restituer point par point chaque bande d'absorption du carbonyle sur un intervalle de 40

à 50 cm^{-1} et d'en analyser la structure. De l'ensemble des résultats actuellement obtenus (F. J. Taboury, E. Gray, R. Thomassin, M^{lle} J. Lambert [1], [2]), il ressort que cette bande est toujours constituée par un système de trois bandes contiguës présentant l'aspect général de bandes P, Q, R de rotation vibration. Ces trois bandes définissent par leurs trois maxima régulièrement espacés un système de trois fréquences différant entre elles d'une même quantité, de l'ordre de 6 cm^{-1} en général. On peut observer des écarts plus faibles et des écarts notablement plus élevés. On peut donc dire que dans une certaine mesure, trois fréquences doivent être rattachées au groupe carbonyle au lieu d'une.

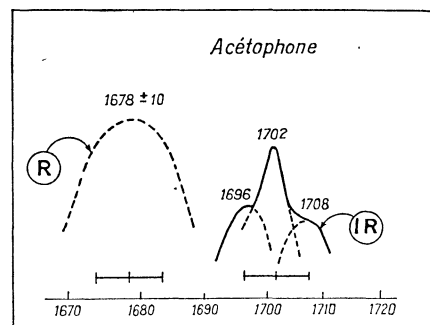


Fig. 2.

Si l'on observe les spectres de diffusion Raman des mêmes composés, il est remarquable de constater l'existence d'une réplique exacte de la bande infrarouge. Cette réplique n'est pas toujours clairement décomposable en ses bandes composantes si des précautions spéciales ne sont pas prises en ce qui concerne

la constance de la température, la largeur de la fente et la durée de la pose (F. J. Taboury, R. Le Corff [3]). Cette bande réplique est située en un autre point de

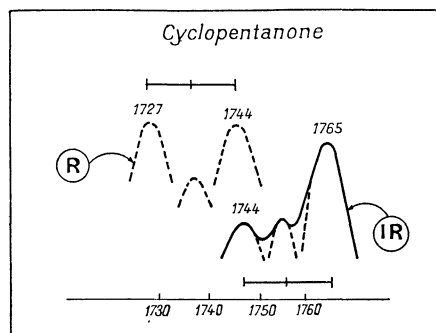


Fig. 3.

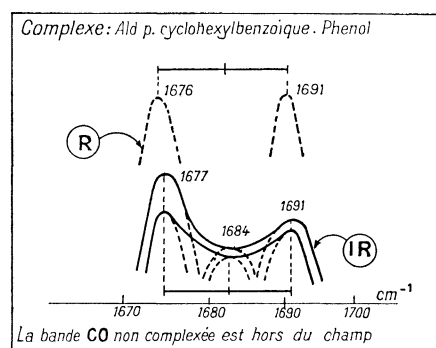


Fig. 4.

l'échelle des fréquences et pourrait être amenée en coïncidence avec la bande infrarouge par une translation. Quelques exemples fournissent cependant une réplique située très exactement au même endroit de l'échelle des fréquences. Lorsqu'il y a coïncidence, celle-ci a lieu à moins de 1 cm^{-1} en moyenne. Lorsqu'il y a discordance, l'écart peut atteindre 10, 20, 30 cm^{-1} et plus.

Les doubles fréquences du carbonyle, observées

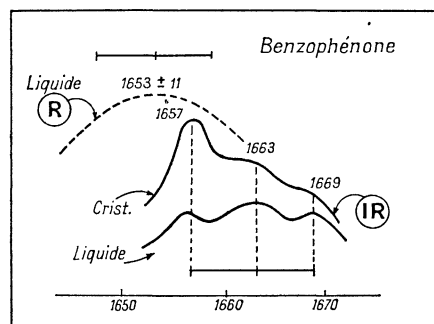


Fig. 5.

depuis longtemps en Raman chez quelques cétones, se trouvent intégrées dans ce cadre général. Les deux raies Raman de certaines cyclanones ne sont que les

bandes latérales *P* et *R* citées plus haut (ou plutôt les bandes *O* et *S* correspondantes), la bande centrale *Q* trop faible étant inobservable en effet Raman, mais décelable en infrarouge. Dans la même série certaines bandes non dédoublées jusqu'ici ont pu être dédoublées moyennant la mise en œuvre des précautions citées (cyclohexanone) [3].

Les essais d'interprétation doivent rendre compte

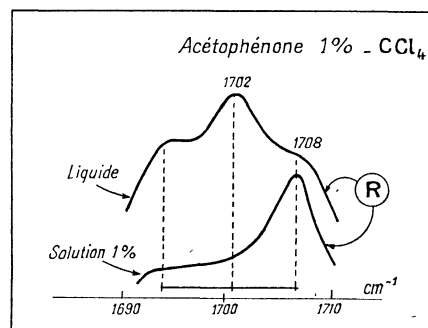


Fig. 6.

des deux caractères principaux de la bande du carbonyle à savoir : d'une part la non coïncidence de la bande Raman et de la bande infrarouge et, d'autre part, la présence de trois bandes composantes dans chacune d'entre elles.

La non coïncidence des deux bandes dans l'échelle

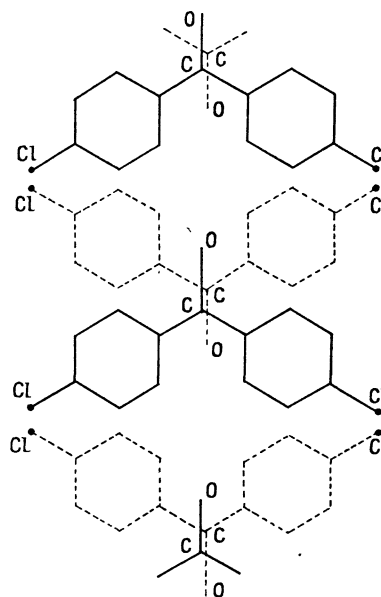


Fig. 7. — Diparachlorobenzophénone cristallisée (d'après J. Toussaint).

des fréquences fournit en définitive six fréquences distinctes. Le premier groupe de trois est actif en diffusion et le second en absorption. On est donc en présence du jeu des règles de sélection, c'est-à-dire de la présence de certains éléments de symétrie et

l'on est obligé de considérer un groupe de deux carbonyles avec un centre de symétrie. La bande infrarouge étant toujours située au-dessus de la bande Raman dans l'échelle des fréquences, le centre de symétrie doit être situé entre deux carbonyles et en dehors de leurs axes respectifs. Ces deux groupes polaires

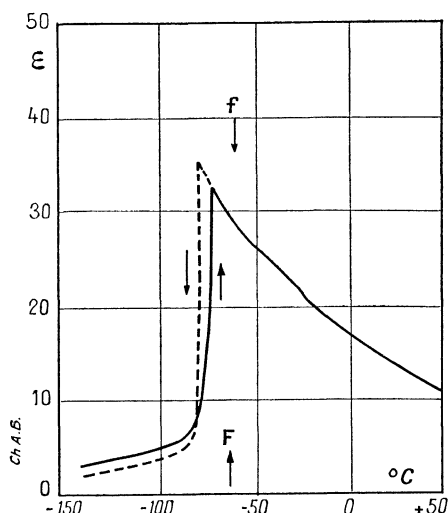


Fig. 8. — Constante diélectrique de la di-isopropylcétone (d'après A. Schallanach).

sont donc, au plus près, en disposition antiparallèle (J. Lecomte, E. Gray [4]). Cette disposition est celle qui correspond d'ailleurs, à une énergie mutuelle minimum. Dans cet état de couplage électrostatique, les deux carbonyles sont susceptibles de deux modes de vibration : l'un symétrique, l'autre antisymétrique. Il est donc possible de mettre en évidence, par voie purement spectroscopique, un état de couplage de dipôles locaux envisagés par ailleurs comme nécessaires par la considération des constantes diélectriques et de leurs variations avec la température (Schallanach, Vera Daniel [5]), la concentration (Wolf [6]), ou encore par des analyses de cristaux de certaines cétones par rayons X (J. Toussaint [7]).

Lorsque les bandes Raman et infrarouges coïncident rigoureusement, il semble que l'on puisse

conclure à l'absence de tout couplage électrostatique par paires définies. C'est ce qui semble se produire avec la benzophénone, l'aldéhyde *p*-cyclohexylbenzoïque et son complexe d'addition avec le phénol.

Les fréquences définies par les maxima secondaires ne sont pas sous la dépendance de l'état physique : solide, liquide ou solution. On doit noter d'ailleurs que l'on ne peut appliquer ici directement la loi d'action de masse pour l'étude de la dilution, car les paires de molécules ont un sens particulier et non pas un « sens osmotique ». Ces paires ne peuvent être décelées par cryométrie, ou par des mesures de densité de vapeur comme cela serait possible pour des acides organiques (E. Gray, C. Mangin [8]). Seules les intensités relatives des trois bandes secondaires sont influencées par la nature de l'état physique condensé choisi. Les intensités des deux bandes P et R, formant les ailes de la bande infrarouge par exemple, ne sont pas toujours égales comme l'exigerait un effet de rotation-vibration. Les rotations sont vraisemblablement remplacées ici par des pivotements, et l'élargissement observé pour la bande du groupe carbonyle semble avoir pour origine un effet analogue à l'effet Cabannes-Daure pour la raie centrale. Des mesures de dépolarisation sont nécessaires pour trancher.

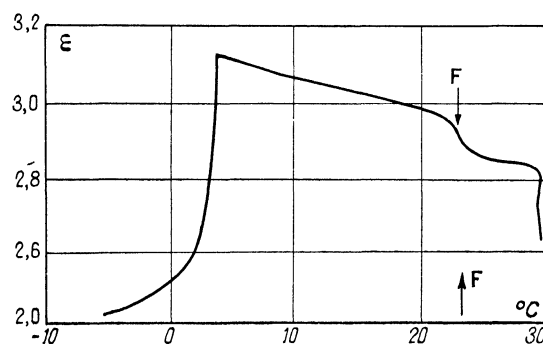


Fig. 9. — Solution $C_6H_5-CO-C_{11}H_{23}$ (25 pour 100), Paraffine $C_{17}H_{36}$ (75 pour 100) (d'après Vera Daniel).

Les données publiées tant en absorption infrarouge qu'en diffusion Raman, permettent de généraliser déjà ces résultats à des groupes dipolaires externes tels que le thiocarbonyle, le nitrile.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] TABOURY F. J., GRAY E., THOMASSIN R. et LAMBERT M^{11e} — Structure de la bande d'absorption du carbonyle des aldéhydes et des cétones. En publication au *J. Chim. Phys.*, 1953.
- [2] LAMBERT M^{11e}. — Contribution à l'étude des spectres infrarouge des aldéhydes et des cétones. *Diplôme d'Études de Sciences Physiques*, Poitiers, 1953.
- [3] TABOURY F. J. et LE COREFF R. — Structure de la bande du carbonyle dans les spectres Raman des aldéhydes et des cétones. En publication au *J. Chim. Phys.*, 1953.
- [4] LECOMTE J., TABOURY F. J. et GRAY E. — Remarques sur le spectre de vibration des cétones. *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 907-908.
- [5] SCHALLANACH A. — Dielectric dispersion in crystalline di-isopropylketone. *Nature*, 1946, **158**, 619.
DANIEL Vera. — A cooperative transition in mixed Ketone shown by a change of dielectric constant. *Nature*, 1949, **163**, 725.
- [6] WOLFF K. L. et coll. — Études sur les constantes diélectriques de substances pures et de mélanges binaires. *Z. Phys. Chem.*, depuis 1934.
- [7] TOUSSAINT J. — Recherches radiocristallographiques sur les cétones aromatiques. *Bull. Soc. roy. Sc.*, Liège, n° 1, 1948, p. 10.
- [8] GRAY E. et MANGIN C. — Étude des courbes d'absorption I. R. du groupement carbonyle des cétones, *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, n° 1.