



HAL
open science

Sur les fréquences de valence -N=O dans les composés nitroso

W. Lüttke

► **To cite this version:**

W. Lüttke. Sur les fréquences de valence -N=O dans les composés nitroso. Journal de Physique et le Radium, 1954, 15 (7-9), pp.633-636. 10.1051/jphysrad:01954001507-9063300 . jpa-00235023

HAL Id: jpa-00235023

<https://hal.science/jpa-00235023>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR LES FRÉQUENCES DE VALENCE —N—O DANS LES COMPOSÉS NITROSO

Par W. LÜTTKE,

Physikalisch-Chemisches Institut,
Université de Fribourg-en-Brisgau (Allemagne).

Il est bien connu depuis longtemps que la plupart des composés nitroso, répondant à la formule générale R—N=O, se présentent sous forme de cristaux incolores, dans lesquels existent des molécules doubles. A l'état de vapeur, de liquide et de solution, ils sont, par contre, intensément colorés en bleu ou vert et contiennent principalement ou exclusivement des molécules monomères.

Dans l'étude de ce phénomène par spectroscopie infrarouge, que nous avons entreprise depuis quelque temps à Fribourg, il est d'abord indispensable de localiser avec certitude la fréquence de valence NO. Pour le groupe nitroso, comme pour bien d'autres groupements fonctionnels, on peut s'attendre à la présence d'une fréquence caractéristique. Tandis que la plupart des fréquences caractéristiques d'un groupement fonctionnel sont bien connues, ce n'est pas encore le cas pour la fréquence N—O des composés nitroso. On ne rencontre que peu de renseignements dans la littérature; c'est ainsi que Colthup [1] situe la fréquence de la double liaison N=O des composés nitroso dans le domaine 1320 à 1420 cm⁻¹, que Shepard [2] trouva une bande des composés azoxyaliphatiques vers 1495-1505 cm⁻¹. C'est par la spectrographie Raman, en particulier dans les travaux de Kohlrausch [3], Goubeau [4] et de leurs collaborateurs, que cette liaison a été étudiée de la façon la plus précise. Nous mentionnerons seulement, dans la longue liste de ces expériences, la fréquence NO des esters de l'acide nitrique, à 1650 cm⁻¹ environ et celle de la β-nitrosoisopropylacétone vers 1611 cm⁻¹. Ces quelques nombres montrent déjà que la fréquence N=O absorbe apparemment dans un large domaine de fréquences.

Une identification plus certaine de la fréquence NO pour les composés nitroso est possible de trois manières différentes, à savoir :

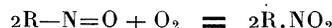
1° En suivant spectroscopiquement l'évolution de l'oxydation thermique du nitrosobenzène, qui peut être étudiée sur la vapeur ou sur le liquide;

2° En enregistrant les spectres des composés nitroso aliphatiques purs, qui ne contiennent pas de doubles liaisons autres que celle du groupe N=O;

3° En observant les changements du spectre du nitrosobenzène quand on passe du monomère dans la vapeur, le produit fondu ou la solution, au dimère dans le cristal.

On va rendre compte ici du résultat de ces expériences et, en premier lieu, de ceux de l'oxydation thermique du nitrosobenzène. Depuis le travail de E. Bamberger [5] au début de ce siècle, on sait que le nitrosobenzène est facile à oxyder et à décomposer, en donnant un grand nombre de composés, en particulier du nitrobenzène et de l'azoxybenzène. Il

semble logique d'envisager en premier lieu la réaction brute :



sans faire aucune hypothèse particulière sur son mécanisme,

L'oxygène doit agir directement sur le groupe nitroso pour l'oxyder et, par suite, la bande nitroso doit disparaître pour faire place aux deux bandes connues du groupe nitro à 1350 et 1525 cm⁻¹. Les bandes caractéristiques du reste de la molécule, ici celles du noyau benzénique, doivent être inchangées en première approximation.

On doit s'attendre à des résultats particulièrement clairs en phase gazeuse, car l'action des forces intermoléculaires ne se fait pratiquement plus sentir,

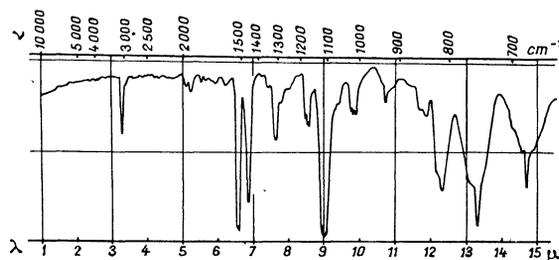


Fig. 1. — Spectre infrarouge de la vapeur de nitrosobenzène (saturée, $t = 85^\circ \text{C}$; épaisseur, 9 cm).

non plus qu'un reste possible de dimérisation. C'est donc, en premier lieu, sur la vapeur de nitrosobenzène qu'on a fait des expériences en utilisant la cuve chauffante réalisée à l'Institut de Fribourg par M. E. Funck.

Si l'on rince soigneusement cette cuve avec un courant d'azote, avant le début de la mesure, mais après remplissage avec le nitrosobenzène, on chauffe la cuve à 85°, on obtient le spectre de la vapeur de nitrosobenzène, représenté sur la figure 1. Si on laisse, au bout d'un certain temps, rentrer un peu d'air dans la cuve, on observe un changement progressif du spectre. Après passage par un état intermédiaire (fig. 2), on obtient un état final (fig. 3), atteint au bout de 7 h. Si l'on compare le dernier spectre et celui du nitrobenzène pur (fig. 4), on reconnaît une nette ressemblance prouvant, qu'en effet, c'est principalement du nitrobenzène qui s'est formé. Si l'on examine ces spectres, du point de vue des bandes qui sont présentes dans le nitrosobenzène, mais ont disparu dans le produit final, on en déduit

que ces bandes (*fig. 1*) sont principalement situées vers 1517, 1108 et 810 cm^{-1} .

Un résultat tout à fait analogue est fourni par

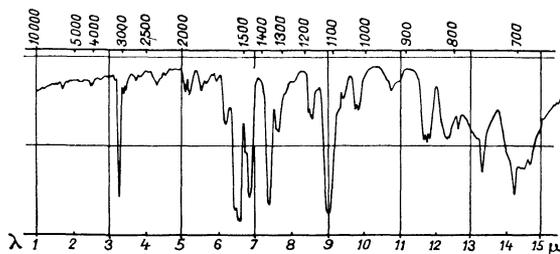


Fig. 2. — Oxydation thermique de la vapeur de nitrosobenzène (état intermédiaire au bout de 3 h).

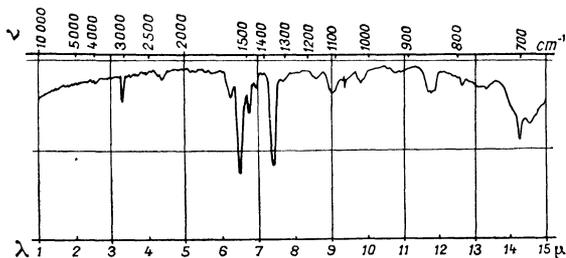


Fig. 3. — Oxydation thermique de la vapeur de nitrosobenzène (état final au bout de 6 h).

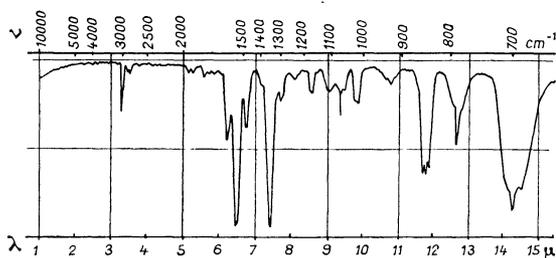


Fig. 4. — Spectre infrarouge de la vapeur de nitrosobenzène.

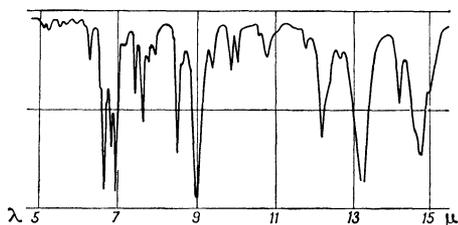


Fig. 5. — Spectre infrarouge du nitrosobenzène à l'état fondu.

l'expérience de l'oxydation du nitrosobenzène à l'état fondu (*fig. 5*). Déjà, par fusion du produit pur, intervient une légère oxydation de sorte qu'on reconnaît, dès le spectre de départ, les bandes du groupe nitro, quoique avec une faible intensité. Si l'on maintient la cuve assez longtemps dans un petit

four vers 70-80° C, on observe de nouveaux changements caractéristiques dans le spectre (voir *fig. 6, a et b*); en particulier disparaissent les deux fortes bandes du nitrosobenzène à 1506 et 1108 cm^{-1} , tandis que la bande du groupe nitro augmente progressivement d'intensité. Ainsi qu'on le voit en étudiant de près le spectre final (*fig. 6 b*), c'est en fin de compte le nitrobenzène qui domine, accompagné d'ailleurs par l'azoxybenzène.

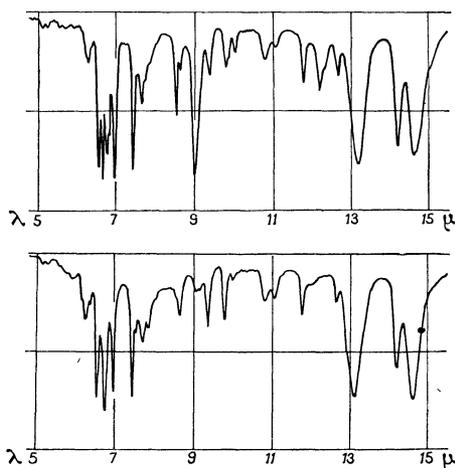
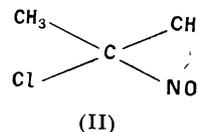
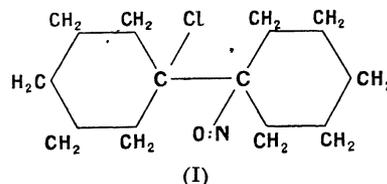


Fig. 6 a et b. — Décomposition thermique du nitrosobenzène à l'état fondu.

Ces expériences permettent donc d'attribuer à la vibration de valence de la liaison N=O, celle qui est modifiée par oxydation, la bande de plus haute fréquence intense, qui se trouve à 1517 cm^{-1} dans la vapeur et à 1506 cm^{-1} dans le liquide.

Très intéressante également se révèle la bande la plus forte à 1108 cm^{-1} , qui disparaît également par oxydation; elle devrait être attribuée à une fréquence du noyau benzénique, qui serait fortement couplée avec les oscillations du groupe nitroso. Des bandes analogues existent dans les molécules du benzaldéhyde, isoélectronique avec le nitrosobenzène (vers 1196 cm^{-1}) et du styrolène (vers 1155 cm^{-1}).

Comme exemple de composés nitroso uniquement aliphatiques, on a étudié le nitrosochlorure de bicyclohexylidène (I) (que je dois à l'amabilité de M. Laber de Karlsruhe) et le chloro-2 nitroso-2 propane (II).



Dans ces deux composés, on peut identifier la bande

nitroso, sans difficulté, car il n'y a pas d'autres doubles liaisons dans la molécule. Il ne peut s'agir que de la fréquence la plus élevée de ce domaine moyen; elle est située à 1555 cm^{-1} pour le composé (I) et à 1585 cm^{-1} pour (II). On doit mentionner que le corps (I) est un composé nitroso dans lequel le dimère ne peut se former, par empêchement stérique. Il se présente exclusivement déjà à l'état solide, sous forme monomère et a été étudié au moyen de la méthode de formation de plaques de BrK développée par U. Schiedt [5] et M. M. Stimson [6]. Le chloro-2 nitroso-2 propane donne, on le sait, un liquide d'un bleu intense et se présente également à l'état de monomère, il a été étudié, tant à l'état de vapeur qu'à l'état liquide. Dans le spectre du liquide, mais non dans celui de la vapeur, on a observé un dédoublement de la bande NO en deux composantes d'intensités à peu près égales, qui ne peuvent provenir d'une résonance de Fermi, mais bien plutôt d'une isomérisation de rotation du groupe nitroso. On se propose d'étudier cet effet de plus près par la suite.

On peut s'attendre ici à une perturbation particulièrement importante de la fréquence $\text{N}=\text{O}$, en passant du monomère (gaz, produit fondu ou solution) au dimère (cristal). En se basant sur d'autres faits expérimentaux (par exemple l'association des composés hydroxylés par des liaisons hydrogène), on peut prévoir par association dans le nitrosobenzène, un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes de la fréquence de valence $\text{N}=\text{O}$. La comparaison des spectres du nitrosobenzène cristallisé (fig. 7) et fondu (fig. 5) montre, qu'effectivement, la fréquence $\text{N}=\text{O}$

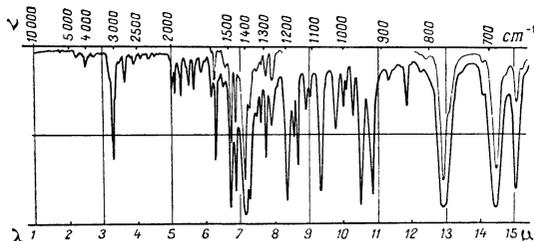


Fig. 7. — Spectre infrarouge du nitrosobenzène cristallisé.

« monomère » disparaît totalement, mais qu'une nouvelle bande intense, située à 1390 cm^{-1} , apparaît, fréquence que nous attribuons à la vibration $\text{N}=\text{O}$ du dimère. Cette forte diminution de fréquence d'environ 120 cm^{-1} , c'est-à-dire d'environ 8 pour 100 (qui a été observée d'une manière tout à fait analogue pour l' α -nitrosonaphtalène), montre un relâchement important de la liaison $\text{—N}=\text{O}$.

En comparant les figures 5 et 7, on s'aperçoit que le spectre du dimère est nettement plus riche en bandes que celui du monomère; cela prouve qu'on a affaire à une molécule plus grosse plus compliquée, de symétrie pas très élevée. Darwin et Crowfoot Hodgkin [8] et Fenimore [9] l'ont établi plus sûrement en étudiant la structure du dimère du *p*-bromo, et du tribromo-2-4-6 nitrobenzène. Il résulte de leur travail que les deux monomères sont liés par leurs atomes d'azote. Comment cette liaison agit sur la fréquence $\text{—N}=\text{O}$? On s'en rendra compte en cherchant

comment elle se classe par rapport à toutes les autres liaisons NO possibles. Pour cela, nous traçons un diagramme (fig. 8) dans lequel la fréquence de valence NO, correspondant aux différents composés contenant un groupe NO, est portée en fonction de la distance des noyaux. (On n'utilise ici que les distances des noyaux données par la diffraction des rayons X, ou électroniques; les valeurs des fréquences sont prises dans les manuels ou les publications se rapportant à ce sujet). On s'aperçoit immédiatement qu'on peut, en effet, établir un lien entre la fréquence NO et la distance des noyaux N et O, et que

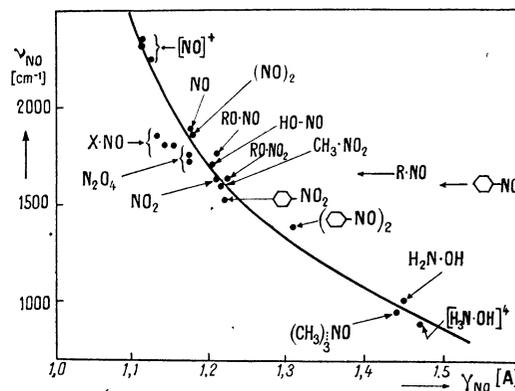


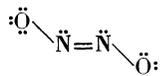
Fig. 8. — Relation entre la fréquence NO et la distance des NO au noyau.

ces fréquences peuvent se diviser approximativement en trois groupes : On a d'abord le domaine de la triple liaison $\text{N}\equiv\text{O}$ qu'on trouve dans l'ion nitrosyle (isoélectronique avec CO), puis le très vaste domaine de la double liaison, comprenant des modes très variés, enfin la simple liaison, comme dans l'hydroxylamine et l'ion hydroxyl-ammonium. Les fréquences nitroso s'y placent comme suit :

Les longueurs des liaisons de composés nitroso monomères n'ont, à la vérité, pas été déterminées directement, mais on peut les calculer, sans trop d'erreur, en appliquant la règle de Schomaker-Stevenson [10] sur l'électronégativité. On en tire la valeur de $1,27\text{ Å}$. En prenant ce nombre et les valeurs précédemment indiquées pour les fréquences, la liaison nitroso se place dans le domaine « normal » de la double liaison $\text{N}=\text{O}$, ainsi que le montrent les flèches sur la figure 8. La liaison NO du dimère se place, par contre, un peu en dehors de ce domaine, déplacée vers la région de la simple liaison. On a utilisé ici la valeur de $1,35\text{ Å}$, déterminée par Darwin et Crowfoot Hodgkin, sur le dimère du *p*-bromonitrosobenzène.

Une augmentation de la distance des noyaux de $0,08\text{ Å}$, c'est-à-dire d'environ 6 pour 100, apparaît donc par dimérisation, ainsi qu'un déplacement de 8 pour 100 vers les faibles fréquences de la bande correspondant à la fréquence de valence NO. Ces deux faits militent, comme il a été dit, en faveur d'un relâchement de la liaison NO par dimérisation dans les composés. Elle s'explique aisément, si l'on admet que l'atome d'azote ne possède qu'une « capa-

« cité de liaison » limitée : il est « tétravalent ». L'existence d'une liaison entre les deux monomères ne peut intervenir qu'aux dépens de la « stabilité » de la liaison NO, ainsi que le montre le spectre. Cet effet est plus marqué encore dans le spectre de l'ion hyponitrite



que l'on peut obtenir théoriquement en faisant abstraction dans le dimère du composé nitroso du reste organique de la molécule. Nous trouvons, pour la fréquence de valence antisymétrique, active dans l'infrarouge, une valeur de 1269 cm^{-1} dans l'hyponitrite

d'argent, ce qui permet de conclure à la « stabilité » particulièrement élevée de la liaison entre les deux atomes d'azote. Les mesures précédentes indiquent, par conséquent, que, dans le groupe O—N—N—O, la liaison NO est d'autant plus relâchée que la liaison entre les deux atomes d'azote est plus forte.

Je tiens à remercier MM. les Professeurs R. Mecke et J. Lecomte pour leurs encouragements et leurs discussions explicatives, et j'exprime ma gratitude au Professeur R. Mecke et au « Fonds der Chemie » pour l'aide matérielle qu'ils m'ont accordée.

Une rédaction plus complète de ce travail, complétée par de nouvelles mesures paraîtra dans un périodique allemand.

BIBLIOGRAPHIE.

- | | |
|--|---|
| [1] COLTHUP N. B. — <i>J. Opt. Soc. Amer.</i> , 1950, 40 , 397. | [6] SCHIEDT U., REINWEIN H. — <i>Z. Naturf.</i> , 1952, 7 b , 270. |
| [2] SHEPPARD N. in : LANGLEY. — <i>J. Chem. Soc.</i> , 1952, 2309. | SCHIEDT U. — <i>Ibid.</i> , 1953, 8 b , 66. |
| [3] KOHLRAUSCH K. W. F. — <i>Hand. Jahrb. Chem. Physik</i> , 1943, 9 , VI, p. 285 (Ramanspektren), Leipzig. | [7] STIMSON M. M., O'DONELL M. J. — <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1952, 74 , 1805. |
| [4] Dissertation I. FROMME, Göttingen, 1948. | [8] DARWIN C. et CROWFOOT HODGKIN D. — <i>Nature</i> , 1950, 166 , 827. |
| Dissertation H. DUYSER, Göttingen, 1953. | [9] FENIMORE C. P. — <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1950, 72 , 3126. |
| GOUBEAU J. et FROMME I. — <i>Z. anorg. Chem.</i> , 1948, 258 , 18; 1951, 263 , 213. | [10] SCHOMAKER V. et STEVENSON D. P. — <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1941, 63 , 37. |
| [5] BAMBERGER E. — <i>Ber. Chem. Ges.</i> , 1903, 35 , 1606. | |