

EXTRAIT DU BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ ROYALE DES SCIENCES
DE LIÈGE

N^{os} 6-7 — 1953

Sur le spectre infra-rouge
et la structure de l'anhydride nitreux

par

L. D'OR et P. TARTE

LOUVAIN
ÉTABLISSEMENTS CEUTERICK
66 RUE VITAL DECOSTER

1953

Sur le spectre infra-rouge et la structure de l'anhydride nitreux

par L. D'OR

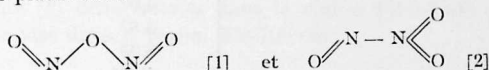
Membre de la Société

et

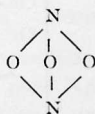
P. TARTE

Chef de travaux à l'Université de Liège

Bien que l'on ait démontré depuis longtemps l'existence de molécules N_2O_3 dans les mélanges gazeux $NO + NO_2$, on ne connaît pas encore avec certitude la structure de la molécule de l'anhydride nitreux, et deux formules apparaissent a priori également plausibles :



On a même proposé une structure cyclique :



Actuellement, la seconde formule est généralement acceptée, mais son exactitude n'a jamais été établie d'une façon directe.

Nous montrerons ici que l'analyse du spectre infrarouge de la molécule confirme ce choix et permet de rejeter les formules [1] et [3].

Technique. — Nous ne reviendrons pas sur la technique, qui a été décrite en détail dans une publication antérieure (1).

(1) L. D'OR et P. TARTE, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, 479-480, 1951.

Notons simplement qu'il est assez difficile d'obtenir un spectre I. R. du N_2O_3 rigoureusement exempt des bandes de l'acide nitreux, car ces dernières apparaissent en présence de la moindre trace de vapeur d'eau.

TABLEAU I

Bandes I.R. du système $NO_2-N_2O_4$		Bandes nouvelles apparaissant par addition de NO	
microns	cm^{-1}	microns	cm^{-1}
2,90	3448	2,93	3413
		3,07	3257
		3,20	3125
3,21	3115		
3,36	2976		
3,43	2915	3,43	2915
		3,73	2681
3,80	2631		
		3,85	2597
		4,62	2164
		4,87	2053
		(5,33	1876) NO
		5,465	1830
5,71	1751	~5,88	~1700
6,19	1615	~6,19	~1615
		7,64	1309
7,90	1266		
		~10,10	990
		13,00	770
13,3	752		
	648		
		~23,25	430

Résultats et interprétations. — Le tableau I donne la position des bandes du mélange $NO_2-N_2O_4$, et des nouvelles bandes qui apparaissent lors de l'addition de NO : deux de ces nouvelles bandes sont dues au NO (la fondamentale à 1876 cm^{-1} et sa première harmonique); toutes les autres doivent être attribuées à N_2O_3 .

Cinq de ces bandes sont beaucoup plus intenses que les autres et correspondent certainement à des fréquences fondamentales : ce sont les bandes à 430, 770, 1309, 1615 et 1830 cm^{-1} . Nous possédons par conséquent 5 des 9 fréquences fondamentales de la molécule.

Il n'est évidemment pas possible de calculer a priori les fréquences fondamentales des molécules [1], [2] et [3]. Mais comme il s'agit de structures moléculaires très différentes, des considérations qualitatives doivent permettre de dégager les caractères principaux du spectre I. R., du moins si l'on se limite aux vibrations de valence et à certaines vibrations de déformation.

a) Structure [1]. — On peut considérer, en manière d'approximation, que les quatre vibrations de valence se répartissent essentiellement en 2 vibrations $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ et 2 vibrations $\nu_{\text{N}-\text{O}}$. Rappelons que les fréquences de valence du groupe $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ des nitrites organiques possèdent des valeurs voisines de 1650 ($\nu_{\text{N}=\text{O}}$) et 800 cm^{-1} ($\nu_{\text{N}-\text{O}}$). En prenant une marge d'incertitude suffisamment grande, cela nous conduit à prévoir, pour la structure [1] deux bandes dans la région 1750-1500 cm^{-1} , et deux bandes dans la région 900-700 cm^{-1} .

b) Structure [2]. — On sait que le N_2O_4 possède une structure du type $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{N} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$, consistant en l'association de deux molécules de ON_2 par une liaison centrale $\text{N}-\text{N}$ très faible. La structure [2] proposée pour N_2O_3 est semblable à celle du N_2O_4 : elle consiste en l'union d'une molécule de NO et d'une molécule de NO_2 par une liaison $\text{N}-\text{N}$, qui, ici également, doit être très faible (ce qui rendrait compte de l'instabilité thermique de l'anhydride nitreux.)

On peut donc supposer que les fréquences des molécules NO et NO_2 ne subissent qu'une variation relativement faible quand on passe à N_2O_3 .

Ceci conduit aux prévisions suivantes pour les vibrations de valence :

$\nu_{N=O}$ du groupe $O=N-N$: la fréquence $\nu_{N=O}$ vaut 1876 cm^{-1} dans le NO libre, 1600 à 1700 cm^{-1} dans les nitrites organiques. On peut donc prévoir ici une fréquence de l'ordre de 1800 cm^{-1} .


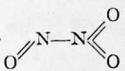
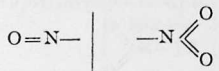

$\nu_{N=O}$ du groupe $-N\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$: les deux fréquences $\nu_{N=O}$ du NO_2 libre valent 1621 cm^{-1} (vibration antisymétrique) et environ 1320 cm^{-1} (vibration symétrique). Dans le N_2O_4 , on obtient les valeurs 1724 et 1749 cm^{-1} (antisymétriques par rapport à N); 1360 et 1265 cm^{-1} (symétriques par rapport à N). Ceci nous fournit l'ordre de grandeur des deux vibrations $\nu_{N=O}$ du groupe $-N\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$: 1600 à 1700 cm^{-1} pour la vibration antisymétrique, 1250 à 1350 cm^{-1} pour la vibration symétrique.

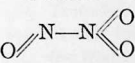
La dernière vibration de valence de la molécule [2], c'est-à-dire la vibration ν_{N-N} , correspondant à une liaison très faible doit posséder une fréquence très basse, (dans N_2O_4 , cette fréquence vaut 283 cm^{-1}), actuellement inaccessible avec nos appareils (ν limite $\simeq 420\text{ cm}^{-1}$).

Une seule fréquence de déformation peut être prévue avec quelque vraisemblance : c'est la fréquence de déformation du groupe $-N\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$. Cette fréquence vaut 648 cm^{-1} dans NO_2 , 752 et 813 cm^{-1} dans N_2O_4 , d'où une valeur probable comprise entre 650 et 800 cm^{-1} pour le N_2O_3 .

De la structure [3], il y a peu de chose à dire, sinon que par suite de l'absence de liaisons multiples, elle ne peut posséder aucune fréquence élevée telle que celles observées (1615 et 1830 cm^{-1}). Elle peut donc être éliminée de suite.

Nous pouvons à présent comparer les fréquences estimées des molécules [1] et [2], et les fréquences observées :

Structure  Fréquences estimées :	2 bandes $\nu_{N=O}$ entre 1750 et 1500 cm^{-1}		2 bandes ν_{N-O} entre 900 et 700 cm^{-1}	
Structure  Fréquences estimées :	3 bandes $\nu^{N=O}$ 		1 bande δN  entre 650 et 800 cm^{-1}	
Fréquences observées (cm^{-1})	1830	1615	1309	770 430

L'accord entre les fréquences estimées de la molécule  et les fréquences effectivement observées est évident, ce qui établit d'une façon définitive la structure de la molécule de l'anhydride nitreux.

Toutes les attributions actuellement possibles sont indiquées dans le tableau II. L'attribution des harmoniques et combinaisons est forcément incomplète, car nous ne possédons que 5 des 9 fréquences fondamentales. Seul, un bon spectre Raman permettrait d'obtenir les fréquences les plus basses de cette molécule. Malheureusement, si le N_2O_3 est bleu (indication apparemment favorable) en couche très mince, il est complètement opaque déjà sous une épaisseur de quelques millimètres. Ceci pose un problème technique très sérieux, dont la difficulté est encore aggravée par la nécessité de travailler à une température suffisamment basse (-80 à -100°C) pour éviter une dissociation non négligeable du N_2O_3 en NO et NO_2 .

TABLEAU II

ATTRIBUTION DES FRÉQUENCES DE N₂O₃

A. — *Fondamentales*

F ₁	1830 cm ⁻¹	ν (N = O) du groupe O=N—
F ₂	1615 cm ⁻¹	ν (N = O) antisymétrique du groupe —N $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$
F ₃	1309 cm ⁻¹	ν (N = O) symétrique du groupe
F ₄	770 cm ⁻¹	δ (—N $\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$)
F ₅	430 cm ⁻¹	δ (ON — NO ₂)? (Dans N ₂ O ₄ , on a les fréquences de déformation 500 et 380 cm ⁻¹).

B. — *Combinaisons et Harmoniques*

3413 cm ⁻¹	?
3257 cm ⁻¹	2 F ₂ = 3230 ?
3125 cm ⁻¹	?
2915	F ₂ + F ₃ + = 2924 cm ⁻¹
2681	?
2597	2 F ₃ = 2618
2164	?
2053	{ F ₂ + F ₅ = 2045
	{ F ₃ + F ₄ = 2079
1700	?
990	?

Malgré le caractère incomplet de ces résultats, il est intéressant de les comparer à quelques propriétés actuellement connues des autres oxydes de l'azote, qui, comme le N₂O₃, proviennent de l'association des molécules non saturées NO et NO₂. Cette association conduit à 3 possibilités :

1^o) Association de molécules NO₂ entre elles, donnant la molécule $\begin{matrix} O & & O \\ \diagdown & N & - & N & \diagup \\ \diagup & & & & \diagdown \\ O & & & & O \end{matrix}$, moyennement stable, dont les propriétés physiques et chimiques sont assez bien connues.

TABLÉAU III

CARACTÈRE DE LA LIAISON CENTRALE N—N DANS LES OXYDES N_2O_4 ,
 N_2O_3 et N_2O_2

Molécule	N_2O_4	N_2O_3	N_2O_2
Fréquence de valence (cm^{-1})	283 (1)	?	262 (*) ou 167 (2)
Energie de dissociation (kcal/mole)	12,9 à 14,5 (3)	9,5 à 10,0	3 à 4
% de molécules non dissociées dans le gaz à 1^o ordinaire et à p. atmosphérique	~67	~10	0

(*) On ne possède encore aucune attribution des basses fréquences du N_2O_2 . Toutefois, comme la vibration N—N possède un caractère symétrique, il doit lui correspondre une raie Raman intense. Ceci conduit au choix des fréquences 262 ou 167 cm^{-1} (qui sont, parmi les basses fréquences, les seules donnant une raie Raman intense).

D'autres critères montrent d'ailleurs que ces deux raies doivent correspondre à des fréquences symétriques :

1^o) la raie 262 cm^{-1} est polarisée;

2^o) le spectre U. V. de N_2O_2 gazeux montre un système de bandes faibles possédant un intervalle de fréquence d'environ 140 cm^{-1} (4), qui correspond très probablement à la fréquence 167 cm^{-1} de l'état de base. L'excitation de cette fréquence dans l'U.V. montre qu'elle appartient très probablement à un mode de vibration symétrique.

(1) TA-YOU, *Vibrational spectra and structure of polyatomic molecules* p. 273.

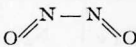
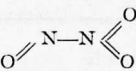
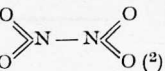

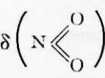
(2) SMITH, KELLER and JOHNSTON, *J. Chem. Phys.* **19**-189, 192, 1951.

(3) SZWARC, *Chem. Rev.* **47**-88, 89, 1950.

(4) D'OR, DE LATTRE et TARTE, *J. Chem. Phys.*, **19**-1064, 1951.

TABLEAU IV

VALEURS COMPARÉES DES FRÉQUENCES DE VIBRATION N=O

Fréquences cm ⁻¹	Molécules				
	NO		NO ₂		
ν (N=O) du groupe —N=O		1861 (sym.) 1770 (antisym) (¹)	—	1830	—
ν (N=O) du groupe	—	—	~1320 (*) (ν_1)	1309	1360 sym. par rapport au centre 1265 antisym. »
	—	—	1621 (ν_3)	1615	1724 sym. » 1749 antisym. »
δ ()	—	—	648 (ν_2)	770	813 sym. » 752 antisym. »

(*) Fait exceptionnel parmi les molécules triatomiques bien étudiées, la bande correspondant à cette fréquence fondamentale n'a jamais été observée, ni en infra-rouge, ni en Raman, par suite de difficultés expérimentales très grandes. La valeur donnée ici est déduite de la fréquence de combinaison $\nu_1 + \nu_3$, et d'un intervalle de fréquence observée dans l'U.V. (³) (²).

(¹) SMITH, KELLER and JOHNSTON, *J. Chem. Phys.* 19-189, 192, 1951.

(²) TA-YOU, *Vibrational Spectra and structure of polyatomic Molecules*, p. 273.

(³) HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, p. 284.

2°) Association de molécules NO entre elles, donnant la molécule $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$, extrêmement instable, dont on ne connaît que depuis peu les spectres I. R., Raman (1) (2) et U. V. (3) (4) (5).

3°) Association d'une molécule de NO avec une molécule de NO₂, donnant la molécule $\text{O}=\text{N}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$.

Chacune de ces molécules N₂O₂, N₂O₃, et N₂O₄ est essentiellement caractérisée par l'existence d'une liaison centrale N—N toujours faible, d'où une dissociation très facile restituant les molécules parentes. Le tableau III montre clairement que la fragilité de la liaison N—N augmente considérablement dans la série N₂O₄—N₂O₃—N₂O₂. Alors que le NO₂ ou le mélange NO—NO₂ sous la pression atmosphérique contiennent encore à température ordinaire une proportion relativement élevée de molécules N₂O₄ ou N₂O₃, la dimérisation du NO est, dans les mêmes conditions, pratiquement nulle; même au voisinage de la température d'ébullition (—153°C), le NO gazeux contient probablement moins de 1 % de molécules doubles N₂O₂.

Quant aux fréquences de vibration des liaisons N=O, elles possèdent dans ces diverses molécules des valeurs directement comparables (tableau IV).

Nous remercions le Fonds National de la Recherche Scientifique et le Centre National Belge de Chimie Physique Moléculaire pour l'aide qu'ils nous ont procurée.

Université de Liège,
Centre d'Analyse Spectrale Moléculaire.

(1) SMITH, KELLER and JOHNSTON, *Journ. Chem. Phys.*, **19**-189, 192, 1951.

(2) VODAR, JARDILLIER et MAYENCE, *C. R.* **222**-1343, 1946.

(3) VODAR, *C. R.* **204**-1467, 1937.

(4) BERNSTEIN and HERZBERG, *Journ. Chem. Phys.* **15**-77, 1947.

(5) D'OR, DE LATTRE et TARTE, *Journ. Chem. Phys.* **19**-1064, 1951.