

N° 75. — Spectres de vibration du dioxépane-1.3 et du trioxocanne-1.3.6,

par Pierre TARTE (*), Pierre A. LAURENT et Claire ROGISTER-PARIS.

(Laboratoire de Chimie Générale, Université de Liège. Laboratoire de Chimie Organique,
Institut Supérieur Technique, Lisbonne.)

(Manuscrit reçu le 16.11.59.)

Les spectres de vibration du dioxépane-1.3 et du trioxocanne-1.3.6 ont été étudiés et comparés aux spectres d'autres éthers cycliques. Les spectres IR sont essentiellement caractérisés par : a) des bandes d'intensité moyenne vers $2\ 000$ - $1\ 900\text{ cm}^{-1}$; b) une ou plusieurs bandes très intenses vers $1\ 150$ - $1\ 100$ et vers $1\ 000\text{ cm}^{-1}$; c) une région de transparence s'étendant approximativement de 800 à 650 cm^{-1} . Les spectres Raman ne comportent qu'une seule raie intense, généralement située dans la région 800 - 900 cm^{-1} . Cette raie correspond à la fréquence de respiration du cycle.

Introduction.

Les spectres de vibration des éthers cycliques saturés ont été relativement bien étudiés dans le cas des cycles à 5 et 6 atomes : tétrahydrofurane (1) et dioxolanne-1.3 (2,

3) pour les cycles à 5 atomes; tétrahydropyrane (4, 5), dioxannes-1.3 (6) et -1.4 (5, 7, 8, 9), trioxanne-1.3.5 (10, 11) pour les cycles à 6 atomes. Par contre, les cycles correspondant à 7 ou 8 atomes n'ont pas encore fait l'objet de travaux systématiques sauf l'oxépane (14). Nous décrivons dans ce mémoire les spectres de vibration du dioxépane-1.3 (1.3-dioxacycloheptane) et du trioxocanne-1.3.6 (1.3.6-trioxacyclo octane).

(*) Associé du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

Techniques expérimentales.

Le dioxépane-1.3 et le trioxocane-1.3.6 ont été préparés par réaction du formaldéhyde avec le butanediol-1.4 et le diéthylèneglycol respectivement (12).

Les spectres infrarouges ont été obtenus avec des appareils Perkin-Elmer équipés de prismes de LiF, CaF₂, NaCl, KBr et CsBr. Nous nous sommes limités à l'étude des substances en phase liquide ou dissoute: les spectres sont trop complexes pour qu'une étude en phase vapeur donne des résultats intéressants.

Pour les spectres Raman, deux techniques ont été

trement direct: en effet, la possibilité d'observer les raies faibles par augmentation du temps de pose n'a pas d'équivalent dans l'enregistrement direct, où l'on est toujours limité par le compromis classique amplification — bruit de fond.

Résultats.

La figure 1 montre les spectres du dioxépane-1.3 et du trioxocane-1.3.6 dans le domaine 1 550-275 cm⁻¹. Les positions des bandes observées (IR et Raman) sont rassemblées dans le tableau I.

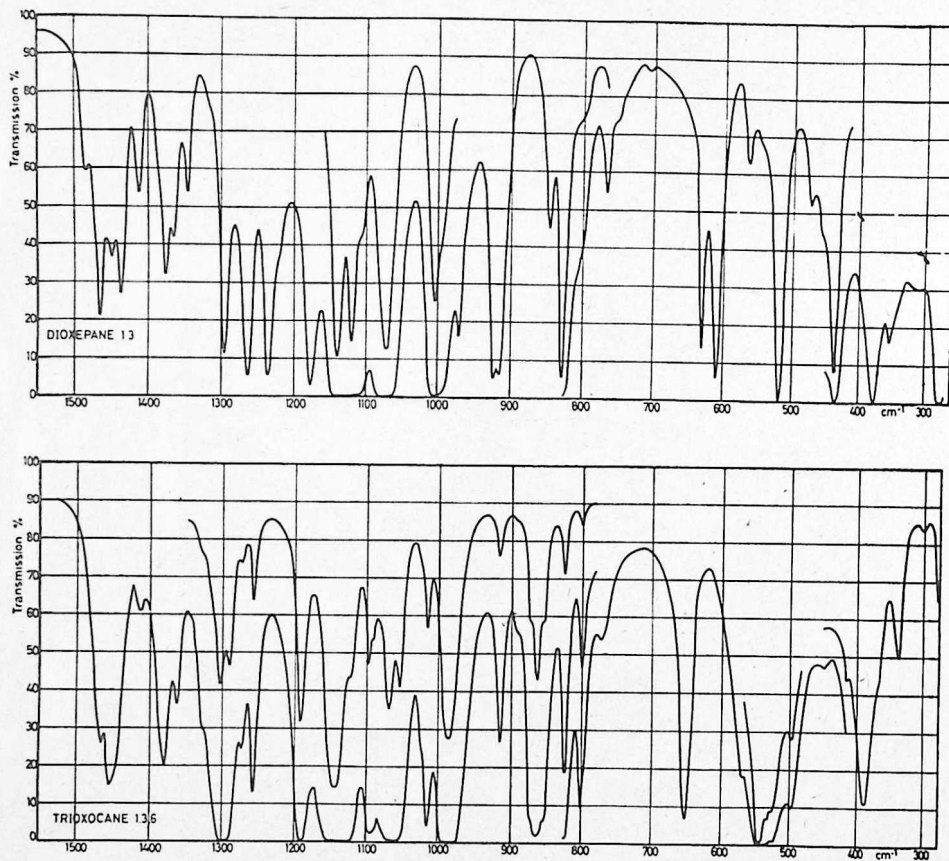


Fig. 1.

Spectres IR dans le domaine des fréquences fondamentales.

Épaisseurs utilisées:

Région 1 500-800 cm⁻¹: $d = 0,03$ mm;

$d = 0,01$ mm.

Région 800-300 cm⁻¹: $d = 0,1$ mm.

utilisées et comparées au point de vue de leurs possibilités: la technique photographique conventionnelle d'une part, et l'enregistrement direct d'autre part. Les molécules considérées ici ont une symétrie peu élevée, et donnent des raies Raman de faible intensité intrinsèque. Nos résultats montrent que, pour ce type de molécules, l'ancienne technique photographique reste supérieure à l'enregis-

Remarquons tout d'abord que, dans ces molécules, plusieurs modes de vibrations doivent posséder des fréquences voisines: on doit donc s'attendre à des interactions importantes et l'hypothèse des vibrations dites séparées n'est certainement pas applicable sans restriction. Cette particularité, jointe à la complexité des spectres, rend vaine toute tentative d'attributions détaillées.

TABLEAU I

Fréquences du dioxépane-1.3 et du trioxocanne-1.3.6. liquides.

Dioxépane-1.3		Trioxocanne-1.3.6	
IR	Raman	IR	Raman
	~ 191 ff		
	228 ff		236 ff
276 m	277 ff		265 ff
352 f	349 f, l	295 ff	297 ff
376 m	379 f, l	335 f	336 ff
437 m	437 m	388 m	~ 387 ff, diff.
478 ff		~ 415 ff	~ 420 f
518 m	522 ff	450 ff, l	~ 460 ff, diff.
565 f		498 ff	
609 m	610 ff	~ 525 ff	523 f
630 m	632 f	~ 532 ff	
	698 ff	545 F	544 f
767 f	767 m	~ 568 ff	
~ 800 ff	797 FF	652 m	655 m
828 F			740 ff
846 m	850 m, diff.		745 ff
915 F	910 F	775 f	770 F, l
923 F		801 m	804 FF
969 m	969 F	824 m	826 f
~ 995 ff		~ 854 ff	
1 002 FF	1 004 m, diff.	864 F	864 m
1 070 FF	1 069 F, l	~ 872 ff	873 m
~ 1 105 ff		~ 890 ff	
1 119 FF	1 121 ff	913 m	916 m]
1 138 FF	1 138 m	983 FF, l	~ 990 F, l
1 174 F	1 175 ff	1 013 m	~ 1 020 F, l
~ 1 220 ff		1 052 F	1 053 f
1 232 F	1 233 m	1 067 F	
1 260 F	1 260 m	~ 1 090 ff	
1 293 F	1 295 F	1 095 m	1 098 m
1 344 f		~ 1 122 ff	1 123 f
1 363 m			
1 363 m		1 142 FF, l	1 145 F, l
1 373 m	1 371 f, diff.	1 188 F	1 189 m
1 409 f	1 441 f	1 253 m	1 245 m
1 433 m	1 434 F	1 270 f	1 270 m
1 445 f		1 286 F	1 292 m
1 462 m	1 460 F	1 300 F	~ 1 310 F, l
1 481 f	1 487 m	~ 1 325 ff	
		1 361 f	
		1 377 m	
		~ 1 382 ff	~ 1 386 m, l
		1 411 f, l	1 416 f
		~ 1 442 ff	1 455 FF,
		1 450 m	
		1 462 m	
		~ 1 468 ff	
			1 477 m, l

Région 2 800-3 000 cm⁻¹ (solution à 20 % dans CCl₄).

~ 2 847 m	~ 2 857 F, l
~ 2 858 f, l	~ 2 882 F, l
~ 2 878 FF	~ 2 900 m, l
~ 2 925 FF, l	~ 2 937 FF, très large
~ 2 940 FF, l	~ 2 970 ff

Nous nous bornerons donc à dégager les aspects caractéristiques de ces spectres, tels qu'ils apparaissent par comparaison avec les éthers cycliques de taille plus faible.

Aspect général et intensité des spectres infrarouges.

Le spectre infrarouge de ces substances est extrêmement intense: sous des épaisseurs de 0,1 et même 0,03 mm, l'absorption est totale dans de nombreuses régions du domaine 1 300-850 cm⁻¹. Ce caractère avait déjà été observé chez le dioxolanne et le dioxanne-1.3.

Les bandes les plus intenses sont toujours observées dans la région 1 150-1 100 cm⁻¹; ce caractère se retrouve dans tous les autres éthers cycliques comportant au moins deux atomes d'oxygène et confirme que les bandes en

question sont liées à la présence de groupes $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$

ou $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array}$ dans la molécule. Par contre, le nombre de bandes intenses observées ne paraît pas dépendre d'une manière simple du moins du nombre d'atomes d'oxygène présents dans le cycle: le dioxanne-1.3 ne possède qu'une seule bande intense dans cette région (1 152 cm⁻¹); le dioxépane-1.3 (qui ne diffère du précédent que par l'addition d'un groupe CH₂ dans le cycle), en possède trois (1 138, 1 119 et 1 070 cm⁻¹); avec le trioxocanne-1.3.6, on n'observe de nouveau qu'une seule bande intense dans cette région, bien que le cycle contienne cette fois 3 atomes d'oxygène, et 8 atomes en tout.

D'autres bandes intenses sont également observées, au voisinage immédiat de 1 000 cm⁻¹ d'une part, et dans la région 900-800 cm⁻¹ d'autre part, mais l'origine de ces bandes n'est pas claire.

La région 800-650 cm⁻¹ est par contre caractérisée par sa transparence: elle contient tout au plus une ou deux bandes extrêmement faibles. Cette « fenêtre » (qui est nettement visible dans les spectres de la figure 1) existe dans tous les composés auxquels nous avons fait allusion dans l'introduction, et l'absence de bandes d'absorption dans cette région correspond à la réalité physique suivante: les vibrations de déformation du cycle ont généralement des fréquences inférieures à 650 cm⁻¹, tandis que les vibrations de valence du cycle possèdent des fréquences généralement supérieures à 800 cm⁻¹.

La région des basses fréquences (650-300 cm⁻¹) est surtout caractéristique, non par la position, mais par le nombre de bandes qu'elle contient: ce nombre est en effet lié au nombre d'atomes présents dans le cycle: une seule bande dans le dioxolanne-1.3, trois bandes dans le dioxanne-1.3, huit pour le dioxépane et dix pour le trioxocanne. Cette augmentation traduit évidemment la complexité croissante des vibrations de déformation du cycle lorsque la taille de ce dernier augmente.

Un dernier domaine spectral est caractéristique de ces éthers cycliques saturés: c'est la région 1 850-2 200 cm⁻¹, où l'on observe toujours une série de bandes d'intensité non négligeable. Les plus intenses de ces bandes sont situées dans la région 1 900-2 000 cm⁻¹; leur présence constante dans toutes ces substances (alors qu'elles font défaut dans le cyclopentane ou le cyclohexane par exemple) indique qu'elles sont liées à la fonction éther cyclique. Mais leur origine précise reste à établir: il ne s'agit évidemment pas d'une fréquence fondamentale, et l'on songe tout d'abord à une fréquence de combinaison faisant intervenir la bande intense caractéristique des éthers cycliques (située vers 1 100-1 150 cm⁻¹) et une autre fréquence du noyau. Toutefois, cette hypothèse ne résiste pas à l'examen des chiffres, car la soustraction fréquence de combinaison (1 900-2 000 cm⁻¹) — fréquence 1 100-1 150 cm⁻¹ donne presque toujours des valeurs qui ne correspondent à aucune bande observable. Par contre, ces bandes s'interprètent raisonnablement, les unes (vers 2 000 cm⁻¹) comme représentant la première harmonique de la fondamentale intense située vers 1 000 cm⁻¹, les autres (1 900-1 950 cm⁻¹) comme correspondant à des combinaisons de cette même fondamentale avec une autre bande de la région 900-950 cm⁻¹.

D'une manière générale, les spectres infrarouges des éthers cycliques étudiés présentent les caractères suivants, qui leurs sont communs et peuvent être utilisés dans des buts d'identification:

a) Une ou plusieurs bandes d'intensité moyenne (absorption de 40 à 60 % sous une épaisseur de 0,1 mm) dans la région 2 000-1 900 cm⁻¹.

b) Une région d'absorption extrêmement intense s'étendant de 1 200 à 1 000 cm⁻¹. Les bandes les plus remarquables par leur intensité sont observées vers 1 150-1 100 et vers 1 000 cm⁻¹.

c) Une « fenêtre » de transparence s'étendant de 800 à 650 cm⁻¹.

d) Le domaine des basses fréquences (650-300 cm^{-1}) paraît assez caractéristique de la taille du cycle: on n'y observe pas plus de trois bandes pour les cycles de petite taille (6 atomes ou moins). Le nombre de bandes s'élève à 8 ou plus pour des cycles de taille moyenne (7 ou 8 atomes).

Spectres Raman.

Comme nous l'avons déjà signalé, les spectres Raman de ces composés sont peu intenses, et exigent des temps de pose assez longs si l'on désire un spectre aisément mesurable (50 à 70 h avec un montage conventionnel: lampe Gallois, spectrographe Huet à deux prismes ouvert à $f/4,5$, plaques Ilford Zénith).

Toutefois, on retrouve dans les spectres suffisamment exposés la même allure générale: de 1 500 à 750 cm^{-1} , une série de raies d'intensité moyenne, série qui ne comporte qu'une seule raie vraiment intense, généralement située dans la région de 900-800 cm^{-1} ; de 700 à 200 cm^{-1} , une série de raies faibles ou très faibles.

Remarquons en passant que seul le spectre Raman permet d'identifier avec certitude cette fréquence de respiration. Elle peut apparaître en infrarouge, mais avec une intensité extrêmement variable: relativement intense dans les spectres IR du dioxolanne et du dioxanne-1,3, elle est extrêmement faible chez le dioxépane-1,3, et absente chez le dioxanne-1,4 (où elle est d'ailleurs interdite par les règles de sélection).

Comportement des fréquences de vibration CH_2 .

On sait que, chez les hydrocarbures et même de nombreux dérivés oxygénés ou sulfurés, les vibrations des groupes CH , CH_2 et CH_3 possèdent des fréquences caractéristiques qui permettent généralement de les identifier, parce que variant fort peu dans une série de composés du même type (13).

L'expérience montre que ce n'est pas du tout le cas chez les éthers cycliques étudiés ici. La figure 2 montre

TABLEAU II

Influence de la taille du cycle et du nombre d'atomes d'oxygène sur la fréquence de respiration.

Taille du cycle. (Nombre total d'atomes.)	Nombre d'atomes d'oxygène			
	0	1	2	3
5	Cyclopentane 886	Tétrahydrofurane 913	Dioxolanne-1,3 943	
6	Cyclohexane 802	Tétrahydropyrane 813	Dioxanne-1,3 833	Trioxanne-1,3,5 962
7	Cycloheptane 733		Dioxépane-1,3 797	
8				Trioxocanne-1,3,6. 804

La seule raie très intense du spectre Raman correspond à la vibration de respiration du cycle; sa fréquence est essentiellement déterminée par deux facteurs: une augmentation de la taille du cycle abaisse la fréquence; une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène (pour un cycle de taille fixée) relève cette fréquence. Les effets opposés de ces deux facteurs sont montrés par le tableau II.

quelques spectres typiques dans la région 2 800-3 000 cm^{-1} . Dans le cas du dioxanne-1,3, les bandes sont encore assez nettement séparées en deux régions d'absorption distinctes correspondant aux vibrations symétriques ($\sim 2 850 \text{ cm}^{-1}$) et antisymétriques (2 920-3 000 cm^{-1}) de valence. Mais cette séparation s'atténue notablement chez le dioxépane 1,3, et disparaît totalement chez le trioxocanne-1,3,6, où

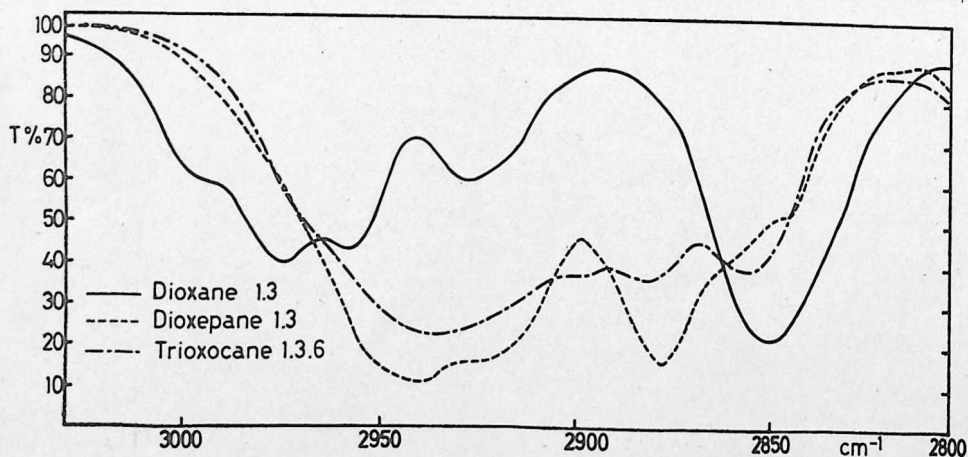


Fig. 2.

Spectres IR dans la région des fréquences de valence CH_2 .
Prisme LiF, solution à 20 % dans CCl_4 ; $d = 0,03 \text{ mm}$.

les bandes d'absorption s'étendent sans solution de continuité dans tout le domaine 2 830-2 980 cm^{-1} .

Le même phénomène se retrouve dans la région 1 300-1 500 cm^{-1} , où les vibrations de déformation CH_2 sont réparties dans un large domaine spectral, au lieu d'être confinées dans d'étroites régions caractéristiques (fig. 1).

Les trois facteurs suivants sont susceptibles de modifier les fréquences CH_2 et sont probablement à l'origine des perturbations observées :

a) La taille du cycle: l'influence de ce facteur est vraisemblablement faible dans les cas envisagés ici.

b) La nature des voisins immédiats d'un groupement CH_2 donné: les fréquences de ce groupement seront différentes suivant que ses voisins seront des atomes d'oxygène ou d'autres groupements CH_2 . Ces influences ont été brièvement discutées dans une publication précédente (3).

c) Les interactions entre groupements voisins possédant des fréquences comparables. Ces interactions provoquent généralement une séparation plus ou moins importante des niveaux vibratoires en cause.

L'action simultanée de ces différents facteurs est certainement suffisante pour rendre compte des effets observés.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. TSCHAMLER et H. VOETTER, *Monaths.*, 1952, **83**, 302.
- (2) S. A. BARKER et coll., *J. Chem. Soc. London*, 1959, 602.
- (3) P. TARTE et P. LAURENT, Sous presse.
- (4) H. VOETTER et H. TSCHAMLER, *Monaths.*, 1953, **84**, 134.
- (5) S. BURKET et R. BADGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4397.
- (6) P. LAURENT et P. TARTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 1374.
- (7) D. A. RAMSAY, *Proc. Roy. Soc.*, 1947, **A 490**, 562.
- (8) F. MALHERBE et J. BERNSTEIN, *JACS*, 1952, **74**, 4408.
- (9) P. TARTE et P. LAURENT, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 403.
- (10) D. A. RAMSAY, *Trans. Far. Soc.*, 1948, **44**, 289.
- (11) A. STAIR et J. NIELSEN, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 402.
- (12) P. A. LAURENT et P. TARTE, Sous presse.
- (13) L. J. BELLAMY, *The I.R. Spectra of complex molecules*, Methuen, Londres 1958.
- (14) A. KIRRMANN et N. HAMAÏDE, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 789