

**Recherches spectroscopiques sur les esters  
de l'acide nitreux**

**Le spectre infra-rouge du nitrite de méthyle  
monodeutééré**

par

Pierre TARTE (Liège)

---

Extrait du « *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* » N° 62, 1953

---

LOUVAIN  
IMPRIMERIE CEUTERICK

1953

## Recherches spectroscopiques sur les esters de l'acide nitreux

### Le spectre infra-rouge du nitrite de méthyle monodéutéié

par

Pierre TARTE (Liège)

SUMMARY. — A study of the behaviour of the  $\nu_{C-D}$  bands in monodeuterated methyl nitrite  $CH_2DONO$  seems to show the existence of three rotational isomers; two of them possess a *cis* configuration, the third one, a *trans* or *gauche* configuration. The nature of the interaction existing in the *cis* form of methyl nitrite is briefly discussed.

#### INTRODUCTION

L'étude du spectre infra-rouge d'une série de nitrites organiques (1) a montré l'existence, chez toutes ces substances, de deux isomères de rotation. Toutefois, nous ne possédions pas d'indications précises sur les configurations géométriques de ces deux isomères.

On peut en effet envisager trois types d'isoméie :

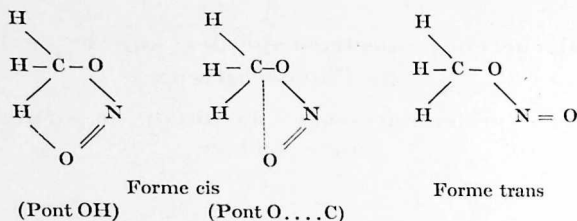
1° Les deux isomères correspondent à des formes *cis* et *trans* avec, dans la forme *cis*, une interaction entre l'oxygène terminal du groupe  $O-N=O$  et soit l'un des hydrogènes du groupe  $CH_3$ , soit le carbone lui-même. En effet, si l'on admet les données de Rogowski (2) sur la géométrie de la molécule (\*), on trouve immédiatement que, dans la forme *cis*, la distance internucléaire  $O...H$  est de l'ordre de 1,9 Å, la distance internucléaire  $O...C$  de l'ordre de 2,3 Å.

(1) P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **60**, 227-239, 1951; **60**, 240-250, 1951.

(2) ROGOWSKI, *Nature.*, **28**, 517, 1940; *Ber.*, **75**, 244-269, 1942.

(\*) Notons toutefois que cet auteur ne donne pas de précision au sujet de la forme moléculaire à laquelle ces données se rapportent; il importe également de remarquer que les valeurs des angles sont assez peu précises.

Ces deux formes s'écriraient donc :



De ces deux isomères, la forme cis est vraisemblablement la plus stable; par conséquent, son abondance doit croître quand la température décroît.

2° Les deux isomères correspondent à des formes trans (dans laquelle les quatre atomes du squelette C—O—N=O sont — approximativement du moins — dans un même plan) et gauche (dans laquelle l'oxygène terminal est en-dehors du plan formé par les trois atomes C—O—N). Il n'existerait pas ici de pont O...H ou O...C. Dans ce cas, il paraît difficile de formuler une hypothèse quant à la stabilité relative des deux formes.

3° Les deux isomères correspondent à des formes cis et gauche.

Une connaissance précise des fréquences de valence CH et de leur attribution aux deux formes isomères permettrait de faire un choix entre les deux hypothèses émises plus haut : les fréquences de valence CH de formes trans et gauche doivent posséder à peu près la même valeur, tandis que certaines des fréquences de valence CH d'une forme cis possédant un pont O...H ou un pont O...C doivent être nettement plus basses.

Malheureusement, la région spectrale correspondant aux vibrations de valence CH présente, dans le nitrite de méthyle ordinaire, une structure très complexe, et il n'est pas possible d'interpréter sans ambiguïté les résultats expérimentaux.

Cette difficulté n'existe plus chez le nitrite de méthyle monodéutéré  $\text{CH}_2\text{DONO}$ , et ceci nous a conduit à étudier, dans cette dernière substance, le comportement des bandes correspondant à la vibration de valence  $\nu_{\text{CD}}$ .

## TECHNIQUE

## Préparation du nitrite de méthyle monodéutééré

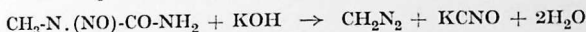
La préparation a été réalisée par la suite de réactions : Chlorhydrate de méthylamine  $\xrightarrow{\text{KCNO}}$  Méthylurée  $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$  Nitrosométhylurée  
 $\xrightarrow{\text{KOH}}$  Diazométhane  $\xrightarrow{\text{D}_2\text{O}}$  Alcool méthylique  $\xrightarrow{\text{CH}_2\text{DOD}}$  HNO<sub>2</sub> Nitrite  
 de méthyle monodéutééré  $\xrightarrow{\text{CH}_2\text{DONO}}$

## a) Passage du chlorhydrate de méthylamine à la nitrosométhylurée

Cette préparation est décrite en détails dans les *Organic Syntheses*, vol. XV, p. 48.

## b) Passage de la nitrosométhylurée au diazométhane

Le procédé classique, également décrit dans les *Organic Syntheses* vol. XV, p. 3, consiste à faire agir sur la nitrosométhylurée une solution concentrée de potasse, en présence d'éther qui sert de solvant :



Le chauffage de ce mélange permet de recueillir, par distillation, puis condensation dans un mélange réfrigérant, une solution étherée de diazométhane, dont la manipulation est moins dangereuse que celle du diazométhane pur.

Ce procédé ne peut être utilisé tel quel, car il s'agit ici d'obtenir le diazométhane pur, et le fractionnement du mélange éther-diazométhane paraît a priori assez malaisé.

Nous avons utilisé la variante décrite ci-dessous (voir aussi *Organic Syntheses*, vol. XV, p. 4) :

A 200 cc de toluène, on ajoute 30 cc d'une solution de KOH à 40 %, refroidit à 5°, puis ajoute par petites portions 10 g de nitrosométhylurée; l'addition est terminée en quelques minutes. On décante ensuite la couche de toluène (qui contient le diazométhane dissous), la refroidit vers -10° et distille sous vide en condensant la fraction volatile dans un piège refroidi par de l'air liquide. La fraction volatile est à nouveau distillée sous vide, à -78°. Quelques tours de distillation à basse température suffisent pour éliminer les impuretés notablement moins volatiles que le diazométhane (principalement le toluène utilisé comme solvant, et probablement un peu d'alcool méthylique résultant de la réaction du diazométhane avec l'humidité apportée par les réactifs).

c) Passage du diazométhane à l'alcool méthylique CH<sub>2</sub>DOD.

Cette réaction est favorisée par la présence d'un peu de D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 Réalisation : on distille sous vide, dans un même piège, un

peu de  $\text{SO}_3$  (préparé par action d'un excès de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sur  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ensuite de l'eau lourde (\*) en léger excès par rapport à la quantité exigée par la réaction d'hydrolyse.

A ce piège, qui contient l'eau lourde et la petite quantité de  $\text{D}_2\text{SO}_4$  destiné à favoriser la réaction, on raccorde le piège contenant le diazométhane. La température de ce dernier est maintenue vers  $-30^\circ$  (c'est-à-dire un peu en-dessous de la température d'ébullition du diazométhane) et l'on entraîne, au moyen d'un lent courant d'azote parfaitement sec (desséché par refroidissement dans l'air liquide), les vapeurs de diazométhane dans le piège contenant l'eau lourde (la température de ce dernier est maintenue vers  $0^\circ$ ). La réaction est pratiquement immédiate. Un troisième piège, refroidi par la carboglace, condense les vapeurs de  $\text{CH}_2\text{DOD}$  entraînées par le dégagement d'azote.

d) *Passage de l'alcool au nitrite*

La méthode est identique à celle utilisée pour le nitrite de méthyle ordinaire (1).

#### PRISE DES SPECTRES

La technique a été décrite dans l'article cité ci-dessus (1).

#### RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

##### 1° *Caractères généraux du spectre*

Comme il fallait s'y attendre, les fréquences du squelette moléculaire  $\text{C}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$  ne sont que faiblement modifiées quand on remplace l'un des H du groupe  $\text{CH}_3$  par du deutérium : les décalages de fréquence sont en général inférieurs à  $10 \text{ cm}^{-1}$  (tableau 1). Les fréquences CH au contraire sont profondément modifiées (tableau 2).

Bien entendu, on retrouve dans le composé monodeutééré le dédoublement des fréquences caractéristiques du nitrite de méthyle ordinaire.

Les caractères généraux du spectre sont donc bien ceux que l'on pouvait attendre. Par contre, plusieurs particularités restent encore à expliquer.

(\*) A 99,3 % de  $\text{D}_2\text{O}$ , fournie par la Norsk Hydro.

(1) P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 60, 227-239, 1951.

TABLEAU 1

Fréquences comparées de CH<sub>3</sub>ONO et CH<sub>2</sub>DONO (fondamentales du squelette CONO)

Vibration	CH <sub>3</sub> ONO		CH <sub>2</sub> DONO			
	λ(μ)	ν (cm <sup>-1</sup> )	λ(μ)	ν (cm <sup>-1</sup> )		
δ <sub>ONO</sub> trans	17,70	565	17,86	560		
δ <sub>ONO</sub> cis	Pics	16,14	619	Pics	16,25	615
		à	15,92		628	à
	Milieu	15,70	637	Milieu	15,76	634
		vers	16,20		~ 617	vers
ν <sub>N-O</sub> trans	12,28	814	~12,45	~ 803		
ν <sub>N-O</sub> cis	11,84	844	~11,87	~ 842		
ν <sub>C-O</sub> trans	~ 9,57	~1045	~ 9,57	~1045		
ν <sub>C-O</sub> cis	10,07	993	10,04	996		
?	Manque		10,87	920		
ν <sub>N=O</sub> trans	5,95	1680	5,95	1680		
ν <sub>N=O</sub> cis	Pics	6,195	1614	~ 6,15	~1625	
		à	6,157			1624
	Milieu	6,12	1634			
		vers	6,085			1643
	6,13	~1630				

TABLEAU 2

Fréquences comparées de CH<sub>3</sub>ONO et CH<sub>2</sub>DONO (fondamentales CH)

Vibration	CH <sub>3</sub> ONO		CH <sub>2</sub> DONO		
	λ(μ)	ν (cm <sup>-1</sup> )	λ(μ)	ν (cm <sup>-1</sup> )	
δ <sub>CH</sub> trans	7,30	1370	7,52	1329	
δ <sub>CH</sub> cis	{	6,92	1445(*)	7,70	1299
				~6,90	~1450(*)
ν <sub>C-D</sub> trans			4,57	2188	
ν <sub>C-D</sub> cis	{		~4,61	~2170	
			4,69	2132	
ν <sub>CH</sub>	Plusieurs bandes superposées				

(\*) Présence probable de plusieurs bandes superposées.



## 2° Examen plus détaillé du spectre

Fondamentales  $\nu_{C-D}$  (Fig. 1). Le  $CH_2DONO$  possède dans cette région spectrale trois bandes intenses. L'une de ces bandes, celle située du côté des hautes fréquences, existait déjà dans  $CH_3ONO$  et doit être attribuée à la fréquence de combinaison  $\delta_{ONO} + \nu_{N-O}$  cis. Les deux autres bandes sont totalement absentes dans le spectre de  $CH_3ONO$ , et les valeurs mêmes de leurs fréquences montrent que l'on doit les attribuer toutes les deux à la vibration  $\nu_{C-D}$ .

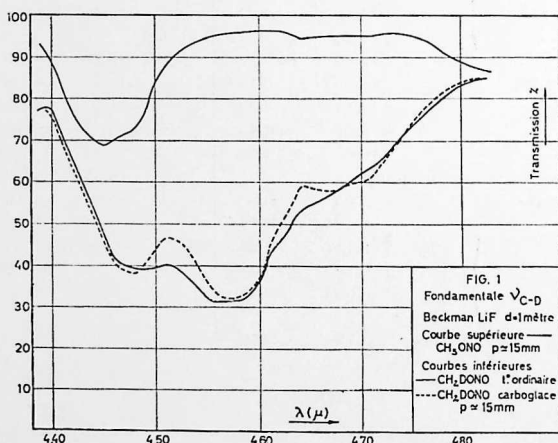


FIG. 1

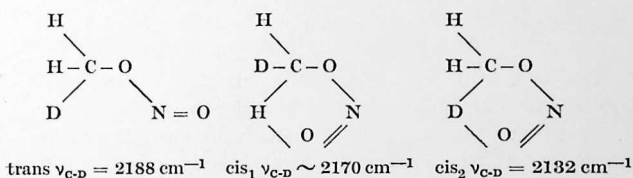
De plus, l'intensité de la bande de basse fréquence croît quand la température décroît. Il existe donc, dans les spectres I.R. de  $CH_2DONO$ , deux bandes  $\nu_{C-D}$  de fréquences nettement différentes ( $2188$  et  $2132\text{ cm}^{-1}$ ), la bande de basse fréquence appartenant à l'isomère le plus stable : ces résultats semblent indiquer que l'un des isomères possède une configuration cis, l'autre possédant une configuration trans ou gauche.

Toutefois, cette interprétation apparaît trop simpliste, comme le montre l'examen de la courbe d'absorption à basse température : vers  $4,60\ \mu$ , l'absorption à basse température est à peine inférieure à l'absorption à température ordinaire,

alors qu'elle devrait être nettement plus faible (on se trouve en effet sur l'aile d'une bande trans). Il semble donc qu'il y ait, vers  $4,60 \mu$ , une bande masquée par le voisinage de la bande intense  $\nu_{C-D}$  trans, et dont l'intensité croît quand la température décroît : cette bande doit donc être attribuée à la forme cis.

Ceci s'interprète immédiatement si l'on considère qu'il doit exister dans  $CH_2DONO$  deux formes cis : l'une résultant de la formation d'un pont  $O \dots CD$  (dans laquelle par conséquent la fréquence  $\nu_{C-D}$  doit être nettement plus basse que dans la forme trans), l'autre résultant de la formation d'un pont  $O \dots CH$  (dans laquelle la fréquence  $\nu_{C-D}$  doit être assez voisine de la fréquence  $\nu_{C-D}$  trans).

En conclusion, il y aurait donc trois bandes  $\nu_{C-D}$ , attribuées comme suit :



Fondamentale  $\delta_{ONO}$ . Il n'y a aucune particularité à signaler : la structure des bandes est sensiblement la même dans les composés ordinaire et monodéutéié; les deux bandes de ce dernier sont légèrement décalées vers les basses fréquences.

Fondamentale  $\nu_{N-O}$  (fig. 2). La structure de la bande trans est fortement modifiée quand on passe du nitrite ordinaire au nitrite monodéutéié. Cette modification paraît difficilement explicable.

Les deux bandes, cis et trans, sont légèrement décalées vers les basses fréquences.

Bande à  $10,87 \mu$  ( $920 \text{ cm}^{-1}$ ) (fig. 2). La région spectrale correspondante est parfaitement transparente dans  $CH_3ONO$ , et nous ne possédons jusqu'à présent aucune interprétation satisfaisante de cette bande. Il est peu probable qu'elle soit due à une impureté, car son intensité relative reste la même dans les diverses fractions étudiées.



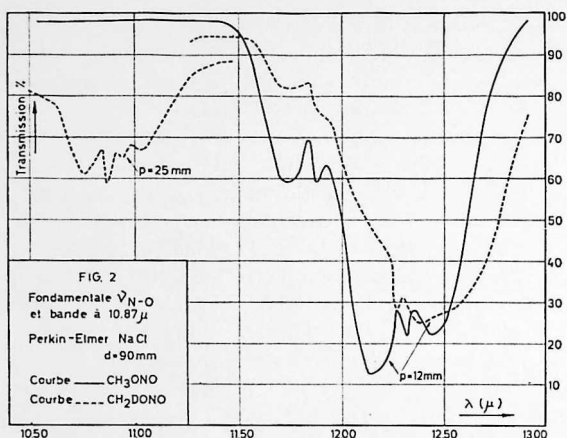


FIG. 2

Fondamentale  $\nu_{C-O}$ . La bande cis du composé mono-dutéié est légèrement décalée vers les hautes fréquences.

Fondamentale  $\nu_{N=O}$ . La bande trans possède pratiquement la même fréquence et la même structure dans les deux nitrites. La bande cis par contre est légèrement décalée vers les basses fréquences dans le nitrite monodutéié; sa structure est également modifiée; toutefois, cette modification n'est peut-être qu'apparente la structure observée pouvant être en fait la résultante de deux structures très semblables: celles de la bande cis avec pont O...CH, et de la bande cis avec pont O...CD.

Fondamentale  $\delta$  CH<sub>2</sub>D (fig. 3). Ces bandes sont réparties en deux régions d'absorption nettement séparées: l'une s'étend de 1250 à 1380 cm<sup>-1</sup>, l'autre de 1380 à 1550 cm<sup>-1</sup>.

La première région comprend deux bandes, que l'on sépare très nettement avec un spectromètre Perkin-Elmer équipé d'un prisme de fluorine. Une étude de l'influence de la température montre que la bande de basse fréquence doit être attribuée à la forme cis, la bande de haute fréquence à la forme trans. L'interprétation de ce résultat paraît malaisée, car en général les fréquences de déformation de la forme cis sont supérieures aux fréquences correspondantes

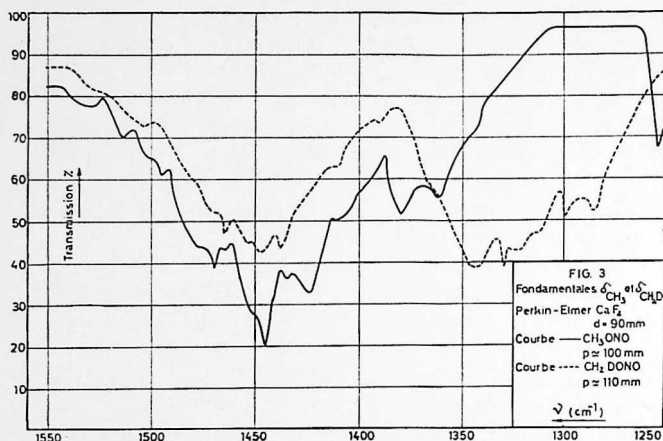


FIG. 3

de la forme trans (en effet, l'interaction O...CH augmente la force s'opposant au mouvement de déformation, d'où une élévation de la fréquence de la vibration correspondante).

La seconde région d'absorption (de 1380 à 1550  $\text{cm}^{-1}$ ) montre une structure complexe, qui est peut-être due à la superposition de plusieurs bandes. Cette région d'absorption doit être attribuée aux formes cis, comme le montre l'influence de la température sur l'intensité des bandes.

Fondamentales  $\nu_{\text{CH}}$ . La courbe d'absorption dans cette région spectrale possède une allure complexe (moins complexe toutefois que dans le cas du  $\text{CH}_3\text{ONO}$ ) révélant la superposition de plusieurs bandes.

#### NATURE DE L'INTERACTION EXISTANT DANS LA FORME CIS DU NITRITE DE MÉTHYLE (ordinaire ou monodéutéié)

L'hypothèse d'un pont O...H permet bien d'expliquer l'abaissement de l'une des fréquences  $\nu_{\text{CH}}$  (ou  $\nu_{\text{CD}}$ ) dans la forme cis. Mais d'autre part, Coulson (1) a montré que,

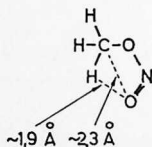
(1) COULSON, *Trans. Far. Soc.*, **38**, 433-444, 1942.

contrairement aux idées admises jusqu'alors, la polarité de la liaison CH est telle que le carbone est positif, l'hydrogène négatif. Dès lors, on conçoit difficilement l'existence d'une interaction à caractère attractif entre l'hydrogène (électro-négatif) et l'oxygène terminal du groupe  $-O-N=O$ , cet oxygène possédant, lui aussi, un caractère électro-négatif.

A ce point de vue, l'hypothèse d'une interaction  $O\dots C$  apparaît beaucoup plus vraisemblable, l'oxygène étant électro-négatif, le carbone électropositif.

Cette interaction doit conduire à un abaissement de la fréquence  $\nu_{C-O}$ , prévision qui se trouve être en accord avec les faits expérimentaux :  $\nu_{C-O} = 1045 \text{ cm}^{-1}$  dans la forme trans,  $993 \text{ cm}^{-1}$  dans la forme cis du nitrite de méthyle ordinaire.

Les résultats expérimentaux ne s'opposent donc pas à l'hypothèse d'une interaction  $O\dots C$ . Toutefois, si l'on considère la géométrie de la variété cis



où les distances internucléaires  $O\dots C$  et  $O\dots H$  sont du même ordre de grandeur, l'hypothèse d'une interaction  $O\dots C$  pure apparaît comme une approximation un peu simpliste. Il est donc probable que la réalité est plus complexe et correspond à une interaction entre l'oxygène et, non pas le carbone uniquement, mais l'atmosphère électronique de l'ensemble CH.

Nous remercions sincèrement le F.N.R.S. ainsi que le Centre National Belge de Chimie physique moléculaire pour l'aide qu'ils nous ont procurée.

UNIVERSITÉ DE LIÈGE,  
Centre d'Analyse spectrale moléculaire.

*Communiqué à la Société Chimique  
de Belgique le 7 juillet 1953.*