

Bull. Soc. Chim. Belg., 69, pp. 109-122, 4 fig. (1960)

SPECTRE DE VIBRATION,
STRUCTURE ET STABILITÉ DU DIOXOLANE 1.3

Pierre TARTE (*) et Pierre A. LAURENT

SUMMARY

The I.R. and Raman spectra of pure 1.3 dioxolan have been investigated, and the results compared with recent published work. Some slight discrepancies are explained by a fairly rapid decomposition of dioxolan in the presence of air. The bands assigned to the skeletal vibrations are broad in the liquid, and diffuse in the gas. Bands due to CH₂ vibrations however preserve their rotational structure. This is tentatively explained by a flattened shape of the curve of potential energy in relation with the geometry of the molecule.

The behaviour of some characteristic frequencies of dioxolan and related molecules is briefly discussed.

Le spectre de vibration du dioxolane 1.3 et d'une série de dioxolanes substitués a été récemment publié par Barker et al. (1).

Nous exposerons ici nos propres résultats sur le dioxolane 1.3, et nous discuterons l'origine des divergences qui existent entre ces résultats et ceux publiés par les auteurs précités.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

L'appareillage et la technique de prise des spectres ont été donnés dans une publication précédente (2). Tous les spectres ont été pris en double, avec deux échantillons provenant de préparations différentes. Le dioxolane a été préparé par réaction du formaldéhyde avec l'éthylène-glycol (3). Il a été purifié par distillation fractionnée. La distillation finale a été effectuée à la colonne Todd, avec un rapport de reflux de 1 à 20 environ; seule la fraction de cœur passant à 76°1 - 76°2 a été retenue pour la prise des spectres.

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

(1) S. A. BARKER et al., *J. Chem. Soc.*, 1959, 802, 807.

(2) P. TARTE et P. A. LAURENT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1957, 403.

(3) P. A. LAURENT, P. TARTE et B. RODRIGUES, *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, 946.

TABLEAU I

Spectre de vibration du dioxolane 1.3 (a)

Raman		Infra-rouge (liquide)		Infra-rouge (gaz)
Barker (1)	Nos mesures	Barker(1)	Nos mesures	Nos mesures
	~ 308ff	(b)	~ 310	(b)
658ff				
671ff	~ 666ff	680	666	~ 665
725m	723m	723	723	Série de pics très faibles entre 700 et 800 cm ⁻¹ .
	~ 838ff	(c)		[852
	~ 884ff	(c)	~ 880	[856
				[870
				[878
939FF	941FF	921	924	~ 940
962m	963m	939	~ 942	[975
		961	~ 962	[981
1009f	~ 997ff			1010
1038ff	1039ff	1030	1034	[1051
				[1064
1088m	1088m	1087	~1090	~1114
		1158	1160	
1210m		1208	1215	1216
	~1230m (très large)			
1246m		1251	~1250	1245
		1286		
1329f	1327f	1327	1328	
1352f		1361		
1397m	1397m	1397	1394	[1380
				[1390
				[1402
1481F	1478F	1480	1477	[1466
				[1476
1509F	1511F	1509	1508	[1492
				[1513
2852m	2844m	2857	2850	
2894FF	2893FF	2889	2874	(d)
2972F	~2968F	2964	2956	(e)
		2998	~2985	

(a) Ne contient que les fréquences considérées comme fondamentales

(b) Région non étudiée.

(c) Spectre contenant une série de bandes faibles entre 750 et 900 cm⁻¹.(d) Solution dans CCl₄

(e) Structure très complexe (voir figure 1b).

RÉSULTATS

Le spectre infra-rouge du dioxolane est donné par les figures 1a et 1b (phase liquide et phase vapeur respectivement). Les positions des bandes sont rassemblées dans le tableau I. Pour les bandes observées simultanément par Barker et par nous-mêmes, la concordance doit être considérée comme bonne (les faibles différences observées ont vraisemblablement pour origine la largeur propre des bandes, qui s'oppose à un pointé précis de leur position).

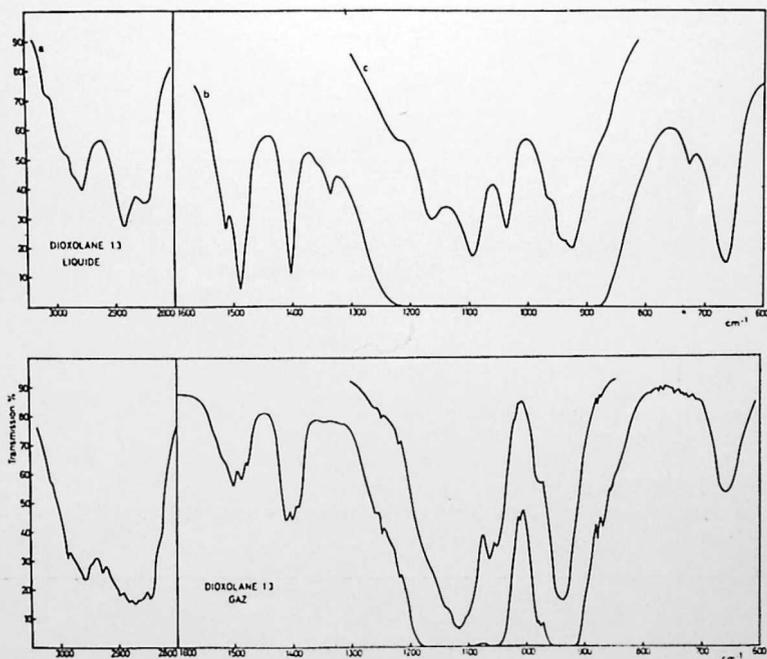


Fig. 1 — Spectre IR du dioxolane 1.3, liquide et gaz
 a : solution dans CCl_4
 b : liquide pur, épaisseur 0.1 mm
 c : liquide pur, film

Par contre, l'examen des spectres révèle certaines divergences, qui sont schématisées par la figure 2; un aperçu synthétique en est donné par le tableau II. La discussion qui va suivre est essentiellement basée sur l'examen des spectres infra-rouges, ces derniers ayant été pris dans des conditions directement comparables; par contre, une comparaison détaillée des spectres Raman est presque

impossible (différences dans les temps de pose, la méthode de développement et le contraste des plaques, l'intensité du fond continu, etc...).

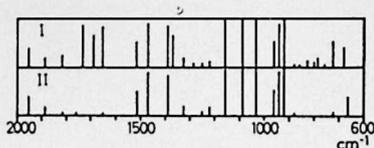


Fig. 2 — Schéma du spectre IR du dioxolane 1.3 — I. D'après Barker
II. D'après nos résultats.

TABLEAU II

I. Résultats de Barker	II. Nos résultats
Bande IR moyenne à 680 cm^{-1}	Semble absente dans nos spectres. On observe une bande moyenne à 666 cm^{-1} , correspondant à la raie Raman 671 (Selon I) ou 668 cm^{-1} (Selon II).
Bande IR moyenne (comparable à 680 cm^{-1}) à 723 cm^{-1} .	Bande IR <i>très faible</i> (cfr. fig. 2) à la même position.
Série de bandes faibles entre 750 et 900 cm^{-1}	Manquent
Bande IR faible à 1286 cm^{-1}	Manque
Bande IR intense à 1361 cm^{-1}	Manque
3 bandes IR intenses entre 1600 et 1800 cm^{-1}	Manquent ou très faibles.

DISCUSSION DES DIVERGENCES OBSERVÉES

A. Spectres en phase liquide

Ces divergences peuvent essentiellement se résumer comme suit : le spectre de Barker (1) contient une série de bandes qui n'existent pas dans nos propres spectres, ce qui semble indiquer la présence d'une impureté dans leur échantillon; cette hypothèse est appuyée par le fait que trois des bandes supplémentaires les plus intenses (leur intensité est comparable aux bandes de déformation CH_2 1480 et 1397 cm^{-1}) sont situées dans la région 1600 - 1800 cm^{-1} , domaine spectral où l'on ne doit pas s'attendre à des

bandes intenses du dioxolane lui-même; au contraire, cette région est assez caractéristique des doubles liaisons, C=C et C=O entre autres, et l'on peut se demander si certaines au moins des bandes étrangères ne sont pas dues à une impureté cétonique ou aldéhydique, en faible quantité d'ailleurs (la bande C=O des aldéhydes et des cétones est extrêmement intense).

Toutefois, la présence d'une impureté étant difficilement conciliable avec l'existence d'un seul pic à la chromatographie en phase gazeuse, il fallait admettre que la contamination s'était produite entre la prise du chromatogramme et l'enregistrement des spectres.

Nous avons donc recherché si le dioxolane était susceptible de s'altérer spontanément : l'expérience montre que c'est effectivement le cas, dans certaines conditions du moins.

Deux échantillons provenant de la même fraction pure ont été conservés un mois à l'abri de la lumière, l'un en ampoule scellée sous vide, l'autre dans un flacon rempli seulement au 1/5^e de sa capacité, et bouché d'une manière non hermétique. Le premier échantillon n'a subi aucune altération décelable. Des spectres

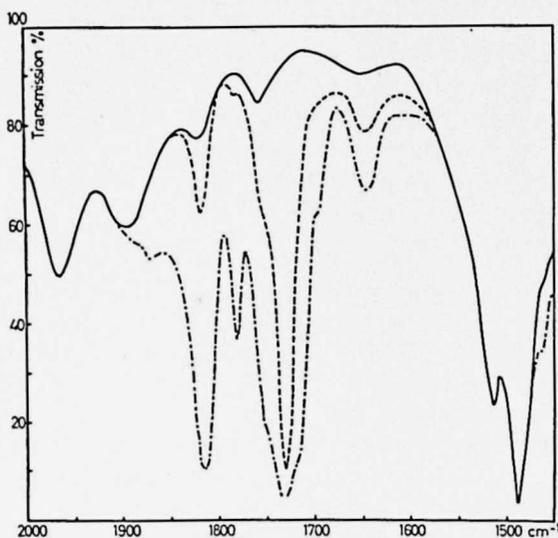


Fig. 3 — Evolution du spectre du dioxolane liquide (épaisseur 0.1 mm) dans le domaine 1500-2000 cm^{-1}

Courbe ——— dioxolane pur
 - - - - - Après 6 jours
 .-.-.-.- Après 15 jours

successifs du second échantillon, pris à intervalles de quelques jours ont montré des changements de plus en plus importants, traduisant une altération progressive de la substance. C'est dans la région $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ que ces changements apparaissent d'abord: la figure 3 montre quelques étapes des modifications observées dans ce domaine spectral. Les bandes parasites observées vers 1650 , 1735 et 1815 cm^{-1} semblent bien correspondre à celles du spectre de Barker. L'augmentation de la teneur en produits d'altération se traduit également par l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine spectral $700-1500\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres ainsi obtenus ne montrent pas *toutes* les bandes supplémentaires observées par Barker, mais il est probable que notre interprétation est fondamentalement correcte : ces bandes sont dues à des impuretés provenant d'une altération spontanée de la substance. Nous reviendrons brièvement, à la fin de cet article, sur la nature possible de ces produits d'altération.

B. Spectres en phase vapeur

Selon Barker, les bandes du dioxolane — à l'exception d'une seule — ne montrent aucune structure. Nos spectres indiquent au contraire l'existence d'une structure dans un certain nombre de bandes. Cette structure est d'ailleurs peu accentuée, correspondant à des variations de transmission de quelques pourcents seulement, mais elle est parfaitement reproductible. L'absence de ces fins détails dans les spectres de Barker provient probablement d'une résolution un peu inférieure à la nôtre.

LARGEUR DES BANDES

La largeur de certaines bandes est l'un des caractères les plus évidents du spectre de vibration du dioxolane 1.3. On peut à ce sujet faire les remarques suivantes :

a) cet élargissement affecte presque toutes les bandes intenses de la région $1200-300\text{ cm}^{-1}$, qui correspondent pour la plupart à des vibrations du cycle.

b) L'élargissement n'est pas dû à des phénomènes d'association : en effet, la dissolution dans un solvant inerte (CCl_4) n'entraîne pas de modifications notables de la largeur des bandes. De plus, ces mêmes bandes, étudiées en phase vapeur restent diffuses, sans structure décelable.

c) On notera par contre que les bandes des régions 1400-1500 et 2800-3000 cm^{-1} (qui correspondent à des vibrations CH_2) sont relativement fines en phase liquide, et possèdent une certaine structure en phase vapeur.

Nous discuterons d'abord l'origine possible de l'élargissement des fréquences du cycle, et nous reviendrons ensuite sur le comportement des fréquences CH_2 .

L'élargissement des bandes est probablement dû au fait que, à chaque mode de vibration correspond, non pas une fréquence bien déterminée, mais une série de fréquences très voisines les unes des autres; cette multiplicité des fréquences implique à son tour que à la température ordinaire du moins, la molécule de dioxolane 1.3 ne possède pas une géométrie parfaitement déterminée, mais existe au contraire sous toute une série de formes dont les configurations seraient d'ailleurs extrêmement voisines.

D'un point de vue énergétique, ce phénomène peut se concevoir de la manière suivante. Lorsque l'on trace la courbe d'énergie potentielle d'une molécule en fonction de sa géométrie, on obtient généralement l'une des trois courbes suivantes, qui sont classiques :

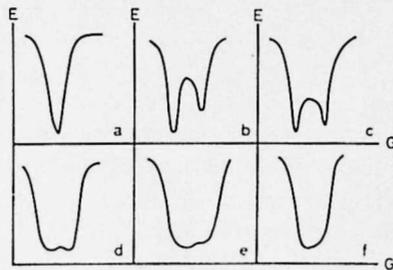


Fig. 4 = Formes possibles de la courbe d'énergie potentielle E en fonction de la géométrie G.

a) la courbe présente un seul minimum bien accusé, qui détermine de manière unique la géométrie de la molécule dans son état normal (figure 4a);

b) la courbe présente deux minima, énergétiquement peu différents (quelques Kcal par exemple), mais séparés par une barrière de potentiel élevée (figure 4b) : la molécule existe sous deux formes, que l'on peut séparer et isoler à température ordinaire. C'est le cas des isomères éthyléniques cis et trans.

c) ce cas ne diffère du précédent que par la faible valeur de la barrière de potentiel (figure 4c), avec comme conséquence l'impossibilité d'isoler l'une quelconque des deux formes à la température ordinaire : la molécule possède une énergie suffisante pour franchir cette barrière de potentiel et passer constamment d'une forme à l'autre. C'est le cas des isomères de rotation.

Ces trois possibilités (avec d'éventuelles variantes : il peut exister par exemple trois minima d'énergie potentielle) représentent la presque totalité des cas effectivement rencontrés en pratique. Un caractère leur est commun : le ou les minima d'énergie potentielle sont nets et bien accusés, avec une augmentation rapide de l'énergie de part et d'autre des minima. Mais à côté de ces cas classiques, il en existe d'autres que nous allons envisager rapidement :

d) Si la barrière de potentiel entre deux minima est extrêmement faible (beaucoup plus faible encore que dans le cas c)), on obtient une courbe du type figure 4d, avec des minima très aplatis. A côté des deux formes moléculaires correspondant aux deux minima d'énergie potentielle, il existe toute une série de configurations dont les énergies potentielles ne sont pas très différentes de celles des deux formes privilégiées ; ces configurations doivent donc posséder une durée de vie non négligeable, c'est-à-dire représenter une fraction notable des configurations effectivement présentes à un instant donné.

e) Comme variantes du cas précédent, le second minimum peut être très faible ou absent ; on obtient des courbes figures 4e ou 4f. Ici encore, le minimum très aplati permet l'existence, à température ordinaire, d'une proportion non négligeable de configurations voisines de la configuration d'équilibre.

D'une manière générale, l'existence de minima peu accusés entraîne la coexistence d'une série de formes moléculaires voisines de la configuration d'équilibre, avec pour conséquence un élargissement notable des bandes du spectre de vibration, puisque toutes ces formes moléculaires possèdent des fréquences de vibration légèrement différentes. D'autre part, l'élargissement des bandes semble lié à l'existence d'un cycle sous tension, non plan ; la réunion de ces deux conditions paraît indispensable, car on n'observe pas d'élargissement notable, ni dans les cycles non plans mais sans tensions, ni dans les cycles sous tension mais plans⁽¹⁾.

Il y aurait donc, pour les molécules cycliques pentagonales, une relation éventuelle entre la forme de la courbe d'énergie poten-

tielle en fonction de la géométrie d'une part, et l'existence d'un cycle sous tension, non plan, d'autre part : l'aplatissement du minimum d'énergie potentielle traduirait l'instabilité relative de la configuration d'équilibre, enserrée entre deux possibilités opposées : celle d'un cycle non plan, sans tensions (cycle à 6 chaînons), où la molécule prend sans contrainte sa configuration d'équilibre; et celle d'un cycle plan, sous tension (cycles à 3 ou 4 chaînons), où les contraintes sont telles qu'elles imposent à la molécule une configuration plane. D'autres recherches seront nécessaires pour vérifier la validité de cette hypothèse.

Nous avons signalé au début de ce paragraphe que les fréquences CH_2 observées vers 1400-1500 et 2800-3000 cm^{-1} ne montraient pas l'élargissement observé chez les fréquences du noyau. La chose se comprend aisément si l'on se rappelle que les fréquences CH_2 sont presque indépendantes de petites variations dans la géométrie de la molécule, et ne sont donc guère affectées par les phénomènes discutés précédemment. Il en résulte également la conservation d'une certaine structure en phase vapeur; cette particularité peut d'ailleurs être mise à profit pour identifier les bandes dues aux divers modes de déformation des groupes CH_2 (rocking, twisting et wagging), et qui sont situées dans la région 1300-700 cm^{-1} . En phase liquide, ces bandes très faibles ne peuvent être observées et mesurées avec certitude, d'autant plus qu'elles peuvent être masquées par les bandes très intenses du cycle; sauf cas particuliers, leur identification reste aléatoire. En phase vapeur au contraire, la conservation de leur structure permet de les mesurer et de les identifier sur le fond diffus donné par les fréquences du cycle.

Ces bandes sont reprises dans le tableau III; il est d'ailleurs assez remarquable de constater que Bai ker ⁽¹⁾ a également attribué ces bandes à des fréquences CH_2 , en se basant sur des critères complètement différents.

Quant à l'attribution détaillée de ces bandes aux différents modes de déformation CH_2 (rocking, wagging, twisting), nous considérons qu'elle n'est pas possible actuellement : on manque en effet de données systématiques, et sur les valeurs des fréquences correspondant à ces différents modes, et sur l'importance des perturbations qui peuvent affecter ces fréquences dans le cycle dioxolane. Nous allons revenir d'une manière plus générale sur ce problème des attributions.

TABLEAU III

Bandes possédant une structure en phase gazeuse et attribuées à des vibrations CH₂

<i>Liquide</i>	<i>Gaz</i>	
723?	Série de pics entre 700 et 800 cm ⁻¹	
~ 838		
~ 880		
~ 962		
~ 997		
1215		
~1250		
		[852
		[856
	[870	
	[878	
	[975	
	[981	
	1010	
	1216	
	1245	
Toutes les bandes observées entre [1390 et 1510 cm ⁻¹		
[2850 et 3000 cm ⁻¹		

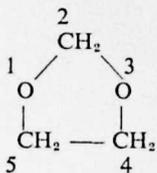
ATTRIBUTION DES BANDES OBSERVÉES

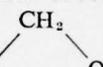
L'attribution des fréquences observées aux modes de vibration de la molécule a été tentée par les auteurs précités (1). Dans l'ensemble, ces attributions peuvent être considérées comme raisonnables; toutefois, certaines d'entre elles se rapportent à des bandes que nous considérons comme dues à des impuretés : elles devraient donc être modifiées. Par ailleurs, le manque de données précises sur la polarisation des raies Raman et sur l'enveloppe des bandes infra-rouges en phase gazeuse s'oppose à des attributions complètes. Une difficulté supplémentaire dans ce domaine est constituée par la largeur propre des bandes avec les recouvrements parfois très importants qui en résultent. Une partie des attributions proposées par Barker a été basée sur la comparaison avec des dioxolanes substitués; le procédé, bien que classique, est sujet à caution et doit être utilisé avec circonspection, la substitution de l'hydrogène par un radical alkyle pouvant modifier d'une manière non négligeable la position et surtout l'intensité de certaines bandes (un cas au moins de modification très importante de l'intensité est d'ailleurs signalé dans le mémoire (1)). Nous estimons que seule l'étude de dioxolanes partiellement ou totalement deutérés permettrait de discuter le problème sur des bases à peu près irréfutables.

Certaines bandes sont toutefois caractéristiques du dioxolane, et nous en discuterons l'origine.

Bande 1508 cm⁻¹

D'après les résultats et les interprétations de Barker, cette bande n'existe pas chez les dioxolanes substitués en position 2; elle correspond au mouvement de déformation de l'angle H C H («scissoring» dans la littérature anglaise) du carbone 2 (voir ci-contre la numérotation des atomes du cycle); la fréquence supérieure à la normale serait due à l'influence des atomes d'oxygène adjacents (cyclopentane : 1455 cm⁻¹; tétrahydrofurane : 1489 cm⁻¹). Nos propres résultats sur d'autres substances hétérocycliques contenant également le



groupe  indiquent cependant des fréquences nettement inférieures à celle du dioxolane : dioxane 1.3 : 1481 cm⁻¹ (4), dioxépane 1.3 : 1481 cm⁻¹, trioxocane : 1.3.6 : ~1468 cm⁻¹ (5) (nous avons pris chaque fois la fréquence de déformation CH₂ la plus élevée); il semble donc que l'influence des atomes d'oxygène adjacents ne soit pas le seul facteur responsable : il est probable que les tensions présentes dans le cycle pentagonal du dioxolane (mais absentes dans les cycles à 6, 7 ou 8 chaînons) jouent également un rôle non négligeable : c'est la superposition des deux effets qui conduirait à cette valeur anormalement élevée de 1508 cm⁻¹.

Région 1050-1150 cm⁻¹

Tous les éthers cycliques que nous avons étudiés possèdent dans cette région une ou plusieurs bandes intenses (ce sont les plus intenses du spectre). Cette absorption est liée à la fonction éther et correspond aux vibrations de valence antisymétriques C-O-C (ou éventuellement O-C-O) (6).

(4) P.A. LAURENT et P. TARTE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, 1374.

(5) P. TARTE et P.A. LAURENT, *Bull. Soc. Chim. France*, sous presse.

(6) H. TSCHAMLER et R. LEUTNER, *Monatsh.*, 83, 1502, 1952.

Fréquence 941 cm⁻¹

C'est la raie Raman la plus intense du spectre, et son attribution à la vibration de respiration du cycle est immédiate. La valeur élevée de la fréquence est certainement liée à la présence de deux atomes d'oxygène, comme l'a montré Barker (1) par comparaison avec le tétrahydrofurane (913 cm⁻¹) et le cyclopentane (886 cm⁻¹); on constate d'ailleurs une progression parallèle dans la série cyclohexane (802) (7), tétrahydropyrane (813) (7), dioxane 1.4 (835) (2) ou 1.3 (833) (4), trioxane 1.3.5 (959 cm⁻¹) (8, 9).

Cependant, les tensions qui existent dans un cycle pentagonal jouent également un rôle dans l'élévation de fréquence constatée : en effet, le passage du dioxolane au dioxane 1.3 s'accompagne d'une diminution de fréquence beaucoup plus importante (109 cm⁻¹) que le passage du dioxane 1.3 au dioxépane 1.3 (36 cm⁻¹).

Vibrations de déformation du cycle

La théorie prévoit quatre modes de déformation du cycle : deux vibrations de déformation plane et deux vibrations de déformation gauche (1).

A ces vibrations de déformation gauche, correspondent certainement des fréquences relativement basses, domaine qui n'a pas été exploré en infra-rouge par les auteurs précités (1); d'autre part, leur spectre Raman ne contient aucune raie de basse fréquence. Dans nos propres spectres infra-rouges, qui s'étendent jusque 280 cm⁻¹, on trouve vers 310 cm⁻¹ une bande extrêmement large, d'intensité moyenne, et qui doit certainement être attribuée à l'une des vibrations de déformation gauche. Nous avons observé la raie Raman correspondante vers 308 cm⁻¹. Par contre il n'existe pas dans le spectre d'autre fréquence que l'on puisse attribuer au second mode de déformation gauche. Il n'est d'ailleurs pas exclu que les deux modes ne possèdent approximativement la même fréquence, leur superposition donnant alors une bande unique et très large.

En ce qui concerne les vibrations de déformation plane, Barker leur a attribué les fréquences 658 et 680 cm⁻¹; comme nous l'avons signalé plus haut, nos spectres aussi bien infra-rouges que Raman

(7) H. VOETTER et H. TSCHAMLER, *Monatsh.*, **84**, 134, 1953.

(8) D.A. RAMSAY, *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 289, 1948.

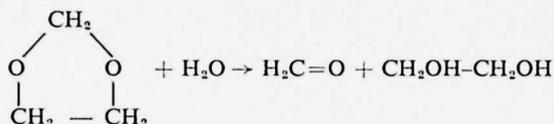
(9) A. T. STAIR et J. R. NIELSEN, *J. Chem. Phys.* **27**, 402, 1957.

ne montrent dans cette région qu'une seule bande assez large, centrée vers 666 cm^{-1} . Ou bien les deux modes de déformation possèdent pratiquement la même fréquence et sont confondus en une seule bande; ou bien le second mode doit être attribué à la bande faible 723 cm^{-1} .

STABILITÉ DU DIOXOLANE 1.3

Nous avons signalé au début de cet article que le dioxolane était susceptible de se décomposer assez rapidement en présence d'air. Deux types de réaction paraissent possibles a priori :

a) Une hydrolyse, qui est l'inverse de la réaction de préparation :



cette réaction est favorisée par les ions H^+ .

b) Une oxydation (passant peut-être par un stade intermédiaire peroxyde) susceptible de conduire à la formation d'une aldéhyde ou d'un acide avec rupture éventuelle du cycle.

Nous ne possédons encore, dans ce domaine, que les indications préliminaires données par l'évolution des spectres infra-rouges, principalement dans le domaine $1600\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ (figure 3).

La bande très faible et large observée vers 1650 cm^{-1} peut être éliminée en traitant le dioxolane par des agents desséchants : elle est due à l'eau dissoute dans le dioxolane. Son intensité augmente légèrement quand on abandonne le dioxolane en présence d'air, indiquant ainsi l'absorption de la vapeur d'eau atmosphérique.

En même temps apparaît vers 1735 cm^{-1} une bande dont l'intensité augmente rapidement; sa position et son intensité semblent indiquer qu'elle est due à la vibration $\text{C}=\text{O}$ d'une aldéhyde ou d'une cétone.

Cette bande s'élargit ensuite et devient complexe, évolution qui indique la formation d'autres substances absorbant dans le même domaine spectral.

Par contre, il n'existe pas encore d'interprétation raisonnable de la troisième bande parasite observée vers 1815 cm^{-1} .

Enfin, on observe une bande OH très large dans la région $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$; cette bande n'apparaît pas immédiatement.

Ces résultats ne permettent pas de faire un choix entre les deux types de réactions proposés plus haut; seules, des expériences systématiques permettront d'aborder le problème.

REMERCIEMENTS

Nous remercions sincèrement le Fonds National de la Recherche Scientifique pour l'octroi d'un mandat d'Associé à l'un de nous (P. T).

Laboratoire de chimie générale,
UNIVERSITÉ DE LIÈGE

Laboratoire de chimie organique,
INSTITUT SUPÉRIEUR TECHNIQUE,
LISBONNE