

**Recherches spectroscopiques
sur les composés nitrosés**

par

P. TARTE (Liège)

Extrait du « Bulletin des Sociétés Chimiques Belges » N° 63, 1954

LOUVAIN
IMPRIMERIE CEUTERICK

1954

Recherches spectroscopiques sur les composés nitrosés

par

P. TARTE (Liège)

Résumé. — On a étudié le spectre d'absorption visible et infra-rouge d'un certain nombre de composés nitrosés.

Les composés chloro-nitrosés du type

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{NO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{Cl} \end{array}$$

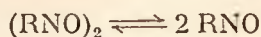
possèdent

deux bandes infra-rouges dans la région 1600 cm^{-1} . Ces deux bandes sont attribuées aux vibrations de valence $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ de deux isomères de rotation. Dans l'un des états électroniques excités (spectre visible), cette fréquence tombe à 1400 cm^{-1} . Les composés nitrosés dimères par contre possèdent une fréquence $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ anormalement basse ($1200\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$); cet abaissement de fréquence s'accorde bien avec le fait que, chez ces composés, l'association se réalise par le groupement $\text{N}=\text{O}$. Enfin, le spectre infra-rouge des dialkylnitrosamines montre d'importants changements quand on passe de la phase liquide à la phase vapeur. En phase liquide, on constate l'existence de deux bandes $\nu_{\text{N}=\text{O}}$: l'une (vers 1320 cm^{-1}) correspond aux molécules associées, l'autre (vers 1440 cm^{-1}), aux molécules non associées. En phase vapeur, il n'existe plus qu'une seule bande $\nu_{\text{N}=\text{O}}$, vers 1490 cm^{-1} ; bien qu'elle corresponde certainement à des molécules libres, cette fréquence est anormalement basse.

Faisant suite à une recherche sur les nitrites organiques ⁽¹⁾, nous avons entrepris l'étude d'une série de composés nitrosés, dans le but de mettre en évidence le comportement spectroscopique de la double liaison $\text{—N}=\text{O}$, et aussi avec l'espoir que cette étude apporterait des faits nouveaux sur la constitution des composés nitrosés dimères.

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

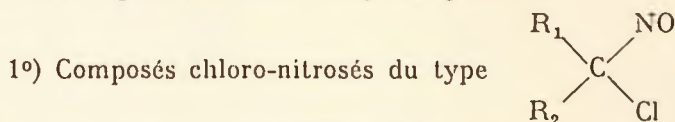
On sait que les composés C-nitrosés (du type $R-N=O$, où R est un radical alkyle ou aryle) existent, à la température ordinaire, sous forme de molécules doubles $(RNO)_2$. Par chauffage ou par dissolution, il s'établit un équilibre de dissociation



Bien que ce phénomène soit connu depuis plus d'un demi-siècle (1), les raisons de cette dimérisation et la structure de ces dimères ne semblent pas encore établies de façon certaine.

Nos expériences sont loin d'être terminées, mais la parution récente de deux articles de Haszeldine et Jander (2) sur les spectres de divers composés nitrosés rend nécessaire la publication d'un bref compte-rendu de nos résultats actuels.

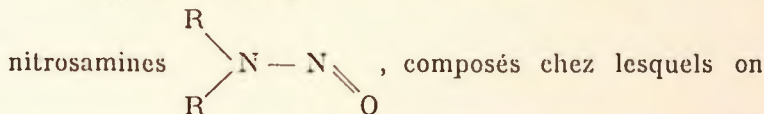
Les composés que nous avons étudiés jusqu'à présent peuvent se répartir en trois catégories générales :



(où R_1 et R_2 sont des radicaux alkyle), auxquels nous avons joint le trichloronitrosométhane CCl_3NO et le 1.1 dichlor-1 nitrosoéthane CH_3-CCl_2NO . Ces composés *ne se dimérisent pas*, même à basse température.

2°) La seconde catégorie comprend des composés nitrosés assez divers, mais qui tous sont dimérisés à la température ordinaire (du moins en phase condensée).

3°) Nous avons également étudié une série de dialkyl-



n'a jamais mis en évidence l'existence de molécules doubles, mais qui présentent néanmoins des phénomènes d'association très nets.

(1) O. PILOTY — *Ber.* 31, 456, 1898.

(2) R. N. HASZELDINE et J. JANDER — *J. Chem. Soc.* 1954, 691-695, *J. Chem. Soc.*, 1954, 914.



Spectre infra-rouge. — Tous ces composés montrent une absorption intense dans les régions 1600 et 1100 cm^{-1} .

Région 1600 cm^{-1} . L'absorption dans cette région spectrale est toujours très intense; elle peut être attribuée en partie du moins à la vibration de valence $\nu_{\text{N}=\text{O}}$. Toutefois, la courbe d'absorption possède une allure complexe dont l'interprétation n'est pas évidente : en phase liquide et en solution, on observe généralement deux bandes (sauf dans le CCl_3NO , où il n'existe qu'une seule bande); en phase gazeuse par contre, on n'observe qu'une bande, mais dont le contour est fortement asymétrique (tableau 1, fig. 1).

La disparition apparente d'une des bandes en phase gazeuse conduirait à admettre que le dédoublement observé en phase liquide est dû à des phénomènes d'association; toutefois, cette hypothèse est en contradiction avec le fait que les deux bandes considérées conservent (dans certains cas tout au moins) la même intensité relative en phase liquide (liquide pur) et en solution diluée (solution à 1 % en poids environ) dans un solvant inerte (cyclohexane).

De plus, il semble bien que la disparition de l'une des bandes en phase gazeuse ne soit qu'apparente : le contour observé est, ou bien très compliqué (cas du 2 chloro-2 nitroso-propane — fig. 1), ou bien fortement asymétrique (cas le plus général), et il est très probable que ce contour correspond à la superposition de deux bandes. L'hypothèse de phénomènes d'association peut donc être rejetée. Il reste, pour expliquer la présence de deux bandes dans la région 1600 cm^{-1} , deux hypothèses plausibles : 1°) L'une des deux bandes est due à une impureté;

2°) Les composés chloronitrosés existent sous deux formes isomères (isomérisie de rotation).

A l'heure actuelle, nous ne pouvons rejeter avec certitude l'hypothèse de la présence d'une impureté. En effet, la plupart des composés considérés ici sont assez instables et leur purification est malaisée.

TABLEAU I
Fréquences $\nu_{N=O}$ et ν_{C-N} dans les composés chloronitrosés

	$\nu_{N=O}$		ν_{C-N}	
	Liquide	Solution ds le cyclo- hexane	Gaz	Liquide
CCl_2NO CH_3CCl_2NO	1616 1595 — ~1585 (***)	1614 1596 — 1582	1621 1605 — ~1582 (***)	932 1106 — 1088
$CH_3-C(CH_3)(NO)Cl$	1587 — 1570	1589 — 1571	1597(*) — 1579 (*)	1173 — 1132 (1118)
$CH_3-C(C_2H_5)(NO)Cl$	1585 — 1568	1587 — 1569	1595 (*)	1165 — 1145 (1116)
$C_2H_5-C(C_2H_5)(NO)Cl$	1586 — ~1572 (***)	1586 — 1565	1594 (**)	1140 (*)
$NOCH_3$ $CH_3-C(CH_3)(NO)Cl$	1584 — 1570 — 1558 (solide)	1584 — ~1567 (***)	1592 — ~1575 (***)	1110(*) — 1080 (solide)
$CH_2=CH-CH_2-NO$	1577 — ~ 1564	1578 — 1566	~ 1580 (*)	1147 (*)
$CH_2=CH-CH_2-NO$	1578 — ~ 1568 (***)	1580 — ~ 1568	1588 — ~ 1573 (***)	1191

(*) Bande à contour complexe.

(**) Bande anormalement large.

(***) Epaulement.

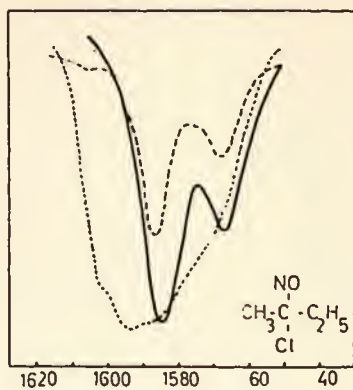
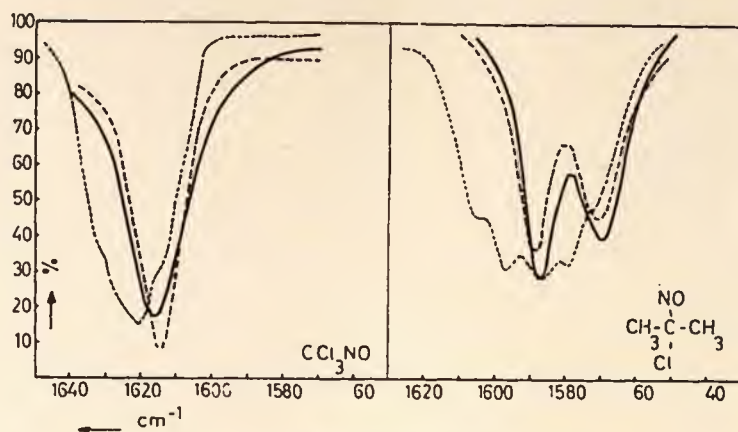


Fig 1

Courbe — : Liquide. — Courbe ---- : Solution. — Courbe : Gaz

Toutefois, l'interprétation du dédoublement observé par la présence d'une impureté nous paraît peu probable. En effet, l'intensité relative des deux bandes considérées ne varie pas quand on fait subir à la substance (déjà purifiée par distillation fractionnée) une série de fractionnements supplémentaires. De plus, dans le cas particulier du 2 chloro-2 nitroso 3.3 diméthylbutane, qui est solide à température ordinaire et dont la stabilité est relativement grande, des recristallisations successives n'entraînent pas non plus de variation d'intensité relative des bandes.

Il reste donc l'hypothèse de l'isomérisation de rotation. La meilleure vérification de cette hypothèse consiste à étudier

l'influence de la température sur l'intensité relative des bandes, mais ces expériences n'ont pas encore été faites. Il est donc impossible, à l'heure actuelle, de trancher définitivement la question. On peut toutefois avancer, en faveur de l'isomérisation de rotation, les deux faits suivants : a) De tous les composés étudiés, seul le CCl_3NO ne possède qu'une bande $\nu_{\text{N}=\text{O}}$; or, c'est précisément le seul de ces composés chez lequel il ne peut pas exister d'isomères de rotation;

b) S'il existe réellement deux isomères de rotation, le dédoublement des fréquences doit se retrouver dans d'autres régions spectrales, en particulier dans les bandes correspondant aux fréquences δ_{CNO} et $\nu_{\text{C}-\text{N}}$. Nous n'avons pas encore étudié la bande δ_{CNO} ; mais la bande que nous attribuons (voir ci-dessous) à la vibration $\nu_{\text{C}-\text{N}}$ est toujours très large; elle possède fréquemment un contour d'allure complexe, indiquant la superposition d'au moins deux bandes.

Région 1100 cm^{-1} : Il existe dans ce domaine spectral une région d'absorption intense, et toujours assez large. Nous l'attribuons à la vibration de valence $\nu_{\text{C}-\text{N}}$: le fait que cette bande existe dans tous les spectres avec une fréquence, une intensité et un contour comparables semble en effet indiquer qu'elle correspond à un mode de vibration commun à toutes ces molécules.

Spectre visible. — Tous ces composés sont d'un bleu intense (tirant sur le violacé dans le cas de CCl_3NO), coloration à laquelle correspond une région d'absorption située dans le rouge.

Dans tous les spectres pris en solution, cette région d'absorption montre une allure très caractéristique, commune à tous les composés chloro-nitrosés que nous avons étudiés : lorsque l'on va du rouge vers le violet, on observe une augmentation rapide de l'absorption, conduisant à un maximum d'absorption très accusé (généralement vers 6500 Å), ensuite une décroissance plus lente, présentant deux (parfois trois) paliers ou inflexions. Le maximum principal et les inflexions sont relativement larges et, dans la plupart des cas, présentent une structure double nettement accusée.

On observe en outre, dans un certain nombre de composés, une ou deux bandes très faibles et diffuses, apparaissant

comme des inflexions sur le côté des basses fréquences de la bande principale.

Toutes ces particularités apparaissent nettement dans le spectre du 1 chloro-1 nitroso cyclohexane (fig. 2).

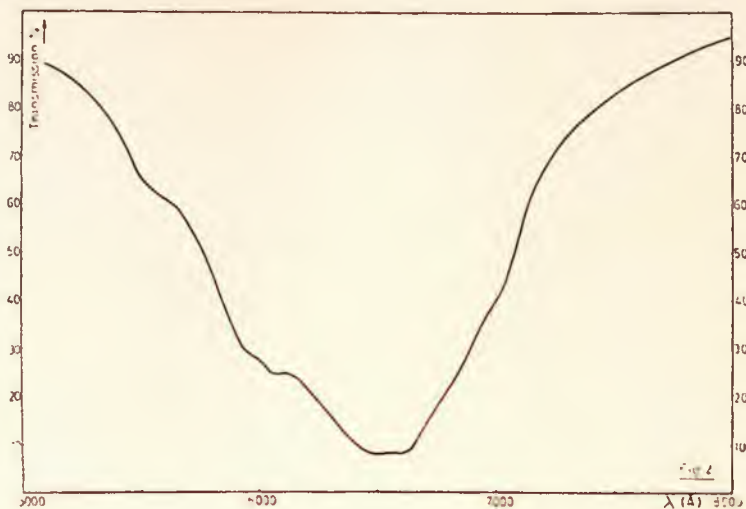


Fig. 2.

Les positions des maxima d'absorption et des inflexions d'un certain nombre de ces dérivés sont rassemblées dans le tableau 2. Ces valeurs ne sont pas très précises par suite du caractère diffus (et parfois de la faible intensité) des bandes. On peut toutefois noter les points suivants :

1^o) Le système de bandes se déplace régulièrement vers les basses fréquences quand on passe de CCl_2NO (maximum d'absorption à 5945 Å) à $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{NO}$ (maximum à 6305 Å) puis aux autres composés chloro-nitrosés (maxima compris entre 6550 et 6650 Å).

2^o) Les bandes principales (le maximum d'absorption principal et les deux ou trois inflexions situées vers les hautes fréquences) peuvent être classées en un système présentant un intervalle de fréquence de l'ordre de 1400 cm^{-1} . Comme d'autre part ce système de bandes est caractéristique des composés nitrosés, il est pratiquement certain qu'il a son origine dans le groupement fonctionnel $-\text{N}=\text{O}$, et que

TABLEAU 2

Spectre visible de composés chloronitrosés

Substance	Système principal ν (cm^{-1}) $\Delta \nu$		Autres bandes
CCl_3NO	<u>16810</u> 18200 19600 21050	1390 1400 1450	14800
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{NO}$	(a) $\left[\begin{array}{l} 15500 \\ \underline{15860} \\ 16800 \\ 17240 \\ 18690 \end{array} \right.$	1380 1450	14300
$\begin{array}{c} \text{NO} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\left[\begin{array}{l} \underline{15210} \\ 15550 \\ 16620 \\ 16970 \\ 18010 \\ 18380 \\ \sim 19340 \end{array} \right.$	1380 1390 ~ 1330	13300 14330 14650
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{NO} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\left[\begin{array}{l} \underline{15110} \\ 15400 \\ 16510 \\ 16800 \\ 17850 \\ 18180 \end{array} \right.$	1370 1340	14200

(a) les crochets [unissent les constituants d'un doublet.
les valeurs soulignées correspondent au maximum d'absorption
de chaque substance.

l'intervalle de fréquence de l'ordre de 1400 cm^{-1} correspond à la fréquence de vibration $\nu_{\text{N}=\text{O}}$ dans l'état excité (fréquence dans l'état fondamental : 1600 cm^{-1}).

3°) Les bandes faibles que l'on observe parfois sur l'aile de basse fréquence de la bande la plus intense ne paraissent pas pouvoir être classées dans le système principal mentionné ci-dessus. Il est possible (mais non certain) qu'elles correspondent à une autre transition électronique.

Le spectre visible des composés chloro-nitrosés les plus volatils a également été étudié en phase gazeuse. On y retrouve le système de bandes principal déjà observé en solution, avec en outre quelques bandes faibles, diffuses, dont la classification n'a pas encore été tentée.

Spectre ultra-violet. — Tous ces composés possèdent dans l'ultra-violet une bande d'absorption intense, débutant en-dessous de 3000 \AA , et dont le maximum, situé en-dessous de 2050 \AA , n'a pu être observé. Aucune structure n'a été observée dans la partie actuellement accessible de ces bandes ($\lambda > 2050\text{ \AA}$).

COMPOSÉS NITROSÉS DIMÈRES

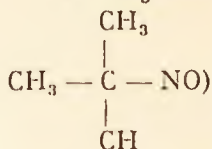
Nous ne possédons pas encore, pour les composés de ce type, un ensemble de résultats homogènes. En effet, deux d'entre eux seulement (le nitrosobenzène et le 2-méthyl-2-nitrosopropane) ont pu être étudiés en phase gazeuse (où il n'existe pratiquement plus que des molécules simples); cela n'était plus possible dans le cas du nitrosométhane, du 2-chlorométhyl-2-nitrosopropane et du 2-chloro-3-méthyl-3-nitrosobutane, dont la tension de vapeur est très faible à la température ordinaire; d'autre part, chez ces trois composés, le dimère est relativement très stable, il n'existe qu'une très faible proportion de molécules simples en solution (à température ordinaire) et, de ce fait, nous n'avons pas encore observé le spectre infrarouge du monomère : il sera nécessaire, pour cela, d'utiliser des cellules chauffées à une température comprise entre 50 et 100°C .

Spectres infra-rouges. — *Nitrosobenzène.* — Le nitroso-

benzène solide (dimère) possède une bande d'absorption très intense à 1396 cm^{-1} ; cette bande disparaît totalement dans le spectre de la solution ou du gaz (monomère), où elle est remplacée par une bande, également très intense, située à 1509 cm^{-1} dans la solution, 1523 cm^{-1} environ dans le gaz.

Ces faits s'interprètent bien si l'on attribue ces bandes à la vibration de valence $\nu_{\text{N=O}}$, dans le dimère et le monomère respectivement. En effet, le passage du monomère au dimère (dans lequel l'association se réalise certainement par les groupes $\text{N}=\text{O}$) doit être accompagné d'un abaissement très notable de la fréquence de vibration $\nu_{\text{N=O}}$. Cette interprétation concorde avec celle de Jander et Haszeldine (1).

2-méthyl-2 nitrosopropane (ou nitrosobutane tertiaire



On observe un phénomène du même type chez le nitrosobutane tertiaire : la substance gazeuse (monomère) possède une bande très intense à 1574 cm^{-1} , bande que l'on peut attribuer avec certitude à la vibration $\nu_{\text{N=O}}$; par contre dans le solide (dimère), cette bande disparaît totalement, et il apparaît de nouvelles bandes dans la région $1150\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

Jander et Haszeldine (1) attribuent à la vibration $\nu_{\text{N=O}}$ du dimère la bande observée par eux à $7,34\ \mu$ (1362 cm^{-1}) dans le solide. Cette attribution nous paraît erronée; en effet :

a) cette bande se retrouve en phase gazeuse, à 1370 cm^{-1} , donc avec un faible décalage, et son attribution à l'un des modes de vibration δ_{CH} nous paraît la plus vraisemblable.

b) Les bandes $\nu_{\text{N=O}}$ sont généralement très intenses; or, la bande en litige ne possède qu'une intensité fort modeste, si on la compare à la bande située à 1268 cm^{-1} .

c) Les quatre composés nitrosés aliphatiques (nitrosobutane tertiaire, et les trois composés repris au paragraphe suivant) que nous avons étudiés jusqu'à présent, possèdent

(1) JANDER et HASZELDINE — *J. Chem. Soc.* 1954, 914.

tous, en phase solide (dimère), une bande très intense dans la région $1200-1300\text{ cm}^{-1}$: c'est cette bande que nous attribuons à la vibration $\nu_{\text{N=O}}$ du dimère. Dans le cas particulier du nitrosobutane tertiaire, cette bande est située à 1268 cm^{-1} .

Nitrosométhane, 2-chlorométhyl-2 nitrosopropane, 2-chloro-3-méthyl-3 nitroso butane.

Nous ne possédons pas encore le spectre infra-rouge de ces substances sous forme monomère. Le spectre du dimère (solide ou en solution) est surtout caractérisé par l'absence de bandes importantes dans le domaine de fréquences des doubles liaisons ($1500-1700\text{ cm}^{-1}$); par contre, on y observe toujours plusieurs bandes intenses dans la région $1100-1300\text{ cm}^{-1}$. On trouvera dans le tableau 3 la fréquence de la bande

TABLEAU 3

Substance	Fréquence $\nu_{\text{N=O}}$ du dimère		Fréquence $\nu_{\text{N=O}}$ du monomère	
	Solide	Solution	Solution	Gaz
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{NO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1268			1574
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	1396		1509(CCl_4)	~ 1523
CH_3NO	1204	1298(CCl_4)		
$\begin{array}{c} \text{NO} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1236	Ds CCl_4 : 1255 Ds CS_2 : 1252		
$\begin{array}{c} \text{NO} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1204	1211(CCl_4)		

attribuée à la vibration $\nu_{\text{N-O}}$ du dimère. Cette attribution ne peut être considérée comme définitivement établie, mais elle nous paraît très probable.

Spectre visible. — Le spectre visible de ces substances sous forme monomère ressemble fortement à celui des dérivés chloro-nitrosés étudiés plus haut (*). On notera toutefois le décalage du maximum d'absorption vers les basses fréquences dans le cas des composés aliphatiques; ce décalage est encore plus accentué chez le nitrosobenzène (tableau 4).

TABLEAU 4

Substance	Position du maximum d'absorption dans le visible	
	λ (Å)	ν (cm ⁻¹)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{NO} \\ \\ \text{NO} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6805	14691
$\begin{array}{c} \text{NO} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~7050	~14180
$\begin{array}{c} \text{NO} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~7000	~14280
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	7650	13070

Les molécules dimères n'absorbent pas dans cette région spectrale; elles possèdent par contre une bande d'absorption en-dessous de 4000 Å, bande qui n'existe pas dans la forme monomère, mais que nous n'avons pas encore étudiée.

(*) sauf dans le cas du nitrosobenzène, où la structure — très estompée d'ailleurs — semble différente.

DIALKYLNITROSAMINES

Le spectre infra-rouge de ces substances en phase condensée (liquide ou solide) est essentiellement caractérisé par l'absence de bandes d'absorption dans la région habituelle des doubles liaisons ($1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$).

Ce fait, déjà observé par Goubeau ⁽¹⁾ et par Wittek ⁽²⁾ dans les spectres Raman d'une série de dialkylnitrosamines, a été confirmé par une brève étude du spectre infra-rouge de ces mêmes substances, publiée récemment par Haszeldine et Jander ⁽³⁾. Toutefois, aucun de ces auteurs n'a tenu compte, dans l'interprétation des résultats et l'attribution des fréquences observées, des phénomènes d'association très prononcés dont les dialkylnitrosamines sont le siège (rappelons à ce propos les points d'ébullition de quelques substances comparables : CH_3ONO (non associé) : -16° ; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (non associé) : $+7^\circ$; $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$ (associé) : $+151^\circ$).

Nous avons repris l'étude de ces composés en phase liquide, en solution et en phase gazeuse, dans l'intention de mettre en évidence les variations spectrales qui caractérisent le passage de l'état condensé à l'état gazeux.

Nos résultats expérimentaux sont encore fort incomplets (en particulier les résultats concernant les solutions); d'autre part, c'est seulement dans le cas de la diméthylnitrosamine que les variations spectrales observées sont suffisamment simples pour pouvoir être interprétées sans ambiguïté. Chez tous les autres termes de la série, le spectre (en phase liquide ou solide) est tellement compliqué dans la région $1100-1500 \text{ cm}^{-1}$ qu'il est actuellement impossible d'expliquer en détail les variations spectrales qui se produisent quand on passe de la phase condensée à la phase gazeuse.

Nous nous bornerons donc à exposer dans cet article les grandes lignes des phénomènes observés, en nous réservant de revenir plus tard sur cette question.

⁽¹⁾ BARREDO et GOUBEAU — *Z. Anorg. Chem.* **251**, 213, 1943.

GOUBEAU et FROMME — *Z. Anorg. Chem.* **263**, 213-228, 1950.

⁽²⁾ KOHLRAUSCH et WITTEK — *Acta Phys. Austr.* **1**, 292-302, 1948.

⁽³⁾ HASZELDINE et JANDER — *J. Chem. Soc.* **1954**, 691-695.

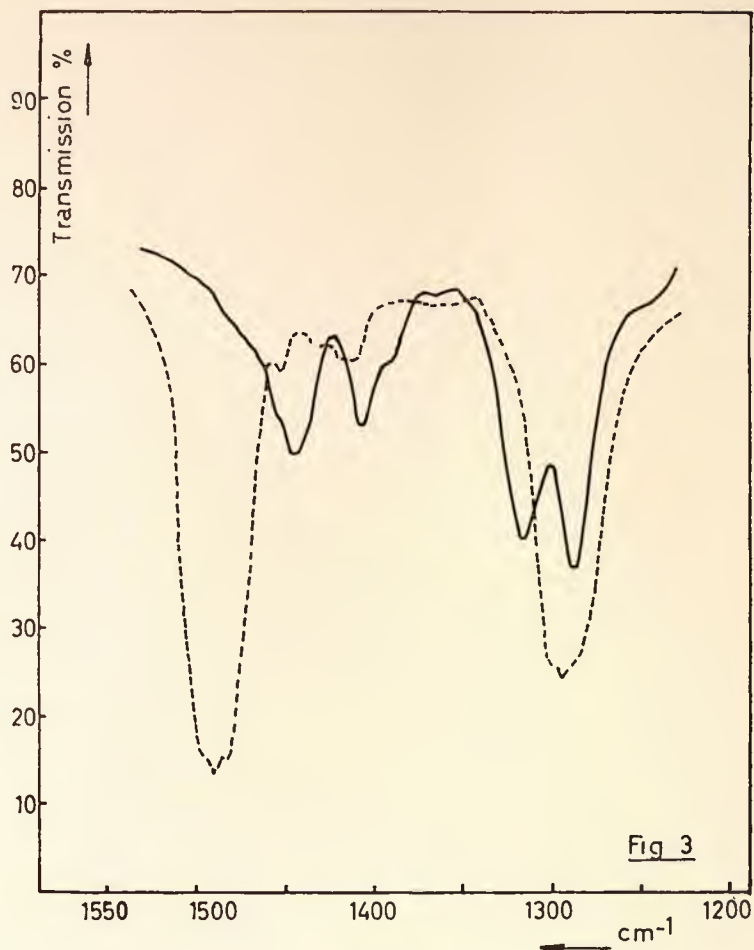


Fig. 3.
 Courbe — : Liquide. — Courbe - - - : Gaz

Fréquence de valence de la liaison N = O

La fig. 3 donne le spectre infra-rouge de la diméthyl-nitrosamine dans la région 1250-1550 cm^{-1} et montre clairement les variations spectrales qui accompagnent le passage de la phase liquide à la phase vapeur : la bande intense située à 1317 cm^{-1} dans le liquide disparaît complètement dans le gaz, tandis que la bande située à 1448 cm^{-1} dans le liquide

subit, lorsque l'on passe en phase gazeuse, des changements importants en fréquence (qui passe de 1448 à 1490 cm^{-1}) et en intensité (cette dernière augmente notablement).

De pareilles variations sont caractéristiques des phénomènes d'association et s'interprètent immédiatement si l'on admet que la diméthylnitrosamine liquide contient deux espèces moléculaires : des molécules « libres » (cette liberté est d'ailleurs toute relative, car il est certain que ces molécules sont soumises à des interactions qui sont loin d'être négligeables) et des molécules associées (peut-être des molécules doubles, comme chez les composés C-nitrosés;) en phase gazeuse par contre, il n'existe plus que des molécules libres, entre lesquelles les forces d'interaction ne doivent plus jouer qu'un rôle restreint.

Nous attribuons à la vibration $\nu_{\text{N=O}}$ de la molécule libre, la bande intense située à 1490 cm^{-1} dans le spectre du gaz. Cette attribution repose sur le fait que les cinq dialkyl-nitrosamines étudiées possèdent toutes une bande intense dans ce domaine spectral; d'autre part, il n'existe que des bandes faibles dans la région de 1500-1800 cm^{-1} .

En phase liquide par contre, la fréquence $\nu_{\text{N=O}}$ se dédouble par suite des phénomènes d'association, ce qui donne les deux bandes 1448 et 1317 cm^{-1} : la première de ces bandes est due aux molécules « libres » (mais soumises toutefois à des actions intermoléculaires, ce qui conduit à une fréquence nettement plus basse que celle observée en phase gazeuse), la seconde correspond aux molécules associées.

Ce qui vient d'être dit de la diméthylnitrosamine semble bien pouvoir s'appliquer aux dialkylnitrosamines en général : en effet, les cinq dialkylnitrosamines étudiées jusqu'à présent possèdent toutes, en phase gazeuse, une bande intense vers 1490 cm^{-1} (tableau 5), bande qui est notablement déplacée vers les basses fréquences en phase liquide.

Sauf pour la diméthylnitrosamine, il n'est pas possible, sur la base des résultats expérimentaux actuels, d'attribuer avec certitude les fréquences $\nu_{\text{N=O}}$ libre et associée existant en phase liquide à l'une ou l'autre des nombreuses bandes qui encombrant la région 1200-1500 cm^{-1} ; les attributions reprises dans les colonnes 2 et 3 du tableau 5 sont donc plus ou moins arbitraires; elles sont basées sur le fait que, dans

TABLEAU 5

Fréquences caractéristiques des dialkylnitrosamines

Substance	$\nu_{N=O}$		ν_{N-N}		$\delta_{N-N=O}$	
	Gaz	Liquide *		Gaz	Liquide *	
		Libre	Associé		Liquide *	
Diméthyl-nitrosamine	1490	1448	1317	1018	1052	682
Diéthyl	1489	1441	1316	1052	1075	654
Di-n propyl	1487	1436	1310	1051	1073	653
Di-isopropyl	1485	1430	1338	~1030 ou 1053	**	649
Di-n butyl	1486	1437	1320	~1053	1083	655

* Solide dans le cas de la di-isopropylnitrosamine.

** Plusieurs bandes intenses superposées dans cette région spectrale.

une série de molécules portant une fonction chimique caractéristique, les fréquences de vibration de cette fonction ne se modifient guère quand on fait varier le radical hydrocarboné portant la fonction considérée.

Remarquons pour terminer que, même en phase gazeuse, la fréquence $\nu_{N=O}$ ($\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$) est anormalement basse et de beaucoup inférieure à la fréquence normale d'une double liaison (rappelons que la fréquence $\nu_{N=O}$ de la forme *trans* des nitrites organiques est comprise entre 1650 et 1700 cm^{-1} ; dans les dérivés chloro-nitrosés, elle est de l'ordre de 1600 cm^{-1}).

Fréquences ν_{N-N} et $\delta_{N-N=O}$. — Outre les fréquences $\nu_{N=O}$, le spectre infra-rouge des dialkylnitrosamines est également caractérisé par deux bandes, l'une dans la région 1050-1100 cm^{-1} , l'autre vers 650 cm^{-1} (tableau 5).

La première de ces deux bandes est essentiellement caractérisée par sa forte intensité, son contour relativement large, et par le fait que, contrairement à la règle générale, elle subit un *abaissement* de fréquence quand on passe de la

phase liquide à la phase gazeuse. L'identité de comportement de cette bande dans les dialkylnitrosamines étudiées montre qu'elle correspond à une vibration caractéristique de la fonction nitrosamine, d'où son attribution à la vibration de valence ν_{N-N} .

La seconde bande, située dans la région 650 cm^{-1} , est surtout caractérisée par la fixité de sa fréquence. Il nous paraît raisonnable de l'attribuer à la vibration de déformation $\delta_{N-N=O}$. Cette attribution se heurte toutefois à un problème qui n'est pas encore résolu : s'il existe réellement en phase liquide des molécules « libres » et des molécules associées — et ceci semble bien établi par l'étude du spectre dans la région $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ —, on devrait observer deux bandes $\delta_{N-N=O}$; or, jusqu'à présent, l'existence systématique d'une seconde bande dans cette région spectrale n'est pas encore prouvée; de nouvelles expériences seront nécessaires pour trancher la question.

Remarquons pour terminer qu'il existe une bonne concordance entre les valeurs des fréquences publiées par les auteurs cités ci-dessus (Goubeau, Wittek, Haszeldine) et nos propres mesures. Par contre notre interprétation est différente de celles proposées par ces auteurs (rappelons que ces derniers ont complètement négligé les effets d'association).

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur D'Or pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Centre d'analyse spectrale Moléculaire
DE L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE
Institut de chimie.