

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

par

P. TARTE (Liège)

Extrait du « Bulletin des Sociétés Chimiques Belges » N° 60, 1951.

LOUVAIN
IMPRIMERIE CEUTERICK

1951

Recherches spectroscopiques sur les esters de l'acide nitreux

par

P. TARTE (Liège)

I. — Le spectre infra-rouge du nitrite de méthyle

SUMMARY. — The infrared spectrum of gaseous methyl nitrite has been taken between 2 and 24 μ . Very intense absorption bands were observed and attributed to fundamental frequencies of the molecule. All the bands appear to be double, and this doubling is explained by the existence of two forms of the molecule (rotational isomerism). This hypothesis was checked by a study of the temperature dependence of the intensity of the bands.

On n'a guère étudié jusqu'à présent les spectres de vibration des nitrites organiques.

Les spectres Raman de quelques nitrites (pris à l'état liquide) ont été publiés par Kohlrausch et ses collaborateurs (1).

Les résultats et conclusions de cette étude ont été résumés par Kohlrausch dans son traité sur les spectres Raman (2) : le groupe O—N=O semble être caractérisé par les fréquences intenses ~ 600 et ~ 1640 cm^{-1} ; les mesures de dépolarisation des raies manquent totalement; les expériences sont d'ailleurs rendues difficiles par la coloration et la décomposition photochimique des nitrites. Kohlrausch signale que le nitrite de méthyle présente cette particularité, encore totalement inexpliquée, de posséder, non pas une, mais deux fréquences Raman d'intensité comparable dans chacune des régions de 600 et de 1640 cm^{-1} . D'autre part, Lenormant et Clément (3) ont pris les spectres infra-

(1) K. KOHLRAUSCH et AL. *Monatsh.* 58-428.455 (1931); 61-397.408 (1932).

(2) KOHLRAUSCH. *Ramanspektren*, p. 286 (1943).

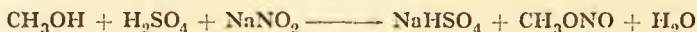
(3) LENORMANT et CLEMENT, *Bull. Soc. Chim. France*, 559-566 (1946).

rouges de quelques nitrites organiques, mais seulement dans la région de 5 à 8 μ ; ces auteurs n'ont pas précisé l'état physique (liquide, solution ou gaz) des nitrites étudiés. Ces spectres sont caractérisés par une bande très forte à 6 μ , attribuée à la liaison double N=O.

Nous avons repris l'étude du spectre infra-rouge (entre 2 et 23 μ) d'une série de nitrites organiques. Cette publication sera consacrée à l'étude du spectre infra-rouge du nitrite de méthyle gazeux.

A. — TECHNIQUE

Préparation du nitrite de méthyle. — Le nitrite de méthyle s'obtient très facilement en laissant couler lentement, dans une solution aqueuse diluée d'acide sulfurique et d'alcool méthylique, une solution également diluée de nitrite sodique :



Le nitrite de méthyle gazeux se dégage immédiatement; on le condense dans une ampoule refroidie par de la carboglace. Le rendement en produit brut est voisin de 100 %.

Trois impuretés sont à éliminer : du CO_2 dissous, un peu d'eau et d'alcool méthylique entraîné par le dégagement gazeux. La séparation de ces impuretés est d'ailleurs très facile, vu la grande différence des points d'ébullition :

nitrite de méthyle : -16° ; CO_2 : -78° ; CH_3OH : $+67^\circ$; H_2O : 100° .

Cinq distillations successives, où l'on élimine chaque fois les produits de tête et de queue, donnent un produit très pur, bouillant à -16° .

Appareils. — Nous avons utilisé, pour la prise des spectres infra-rouges, deux appareils différents.

1°) L'appareil Perkin-Elmer avec prisme de KBr pour la région 15-24 μ , prisme de NaCl pour la région 6-15 μ .

2°) L'appareil Beckman avec prisme de NaCl entre 15 et 6 μ , prisme de LiF entre 6 et 2 μ .

Le nitrite de méthyle gazeux est contenu dans une cellule étanche, soit de 90 mm de long (pour le Perkin-Elmer), soit de 1 mètre de long. La cellule d'une part, l'ampoule contenant la réserve de nitrite de méthyle d'autre part, sont raccordées à une installation à vide (évacuée par une pompe rotative et une pompe à diffusion) qui permet d'introduire dans la cellule le nitrite de méthyle à une pression connue.

B. — RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

1°) *Aspect général du spectre. Attribution des régions d'absorption.*

L'ensemble du spectre infra-rouge du nitrite de méthyle est donné par la fig. 1.

On y remarque immédiatement quatre régions d'absorption très intense : 600, 800, 1000 et 1650 cm^{-1} (l'absorption dépasse 50 %, avec seulement 10 mm de nitrite gazeux dans la cellule de 9 cm); trois régions d'absorption moyenne : 1150, 1440 et 2900 cm^{-1} ; enfin, entre 2 et 6 μ , de nombreuses bandes faibles.

La molécule CH_3ONO compte 7 atomes, donc 15 fréquences fondamentales. De ces 15 fréquences, 3 seulement sont caractéristiques du groupement fonctionnel —O—N=O , à savoir les fréquences de valence N=O et N—O , et la fréquence de déformation plane du groupe O—N=O . Notons toutefois que l'on ne peut parler d'« une » fréquence de valence N=O ou N—O et d'« une » fréquence de déformation O—N=O , car les valeurs mêmes de ces fréquences peuvent être assez fortement influencées par la masse et la forme du radical carboné fixé au groupe O—N=O .

On doit observer en outre la fréquence de valence C—O , et les nombreuses fréquences CH (de valence et de déformation) du groupe CH_3 .

Par contre, il est probable que l'on ne pourra pas observer les fréquences de déformation C—O—N , et de déformation hors plan de la molécule entière, qui tombent en dehors de notre domaine d'observation.

On ne trouve en effet, dans le spectre Raman du nitrite de méthyle (1), aucune raie de fréquence comprise entre 600 cm^{-1} (fréquence attribuable, comme nous le verrons plus loin, à la vibration de déformation plane du groupe O—N=O) et 400 cm^{-1} , fréquence la plus basse que l'on puisse atteindre dans l'infra-rouge avec un prisme de KBr .

Fréquences caractéristiques du groupe O—N=O . — Ces fréquences ont été déterminées par comparaison avec les

(1) K. KOHLRAUSCH et AL. *Monatsh.* 58-428-455 (1931); 61-397. 408 (1932).

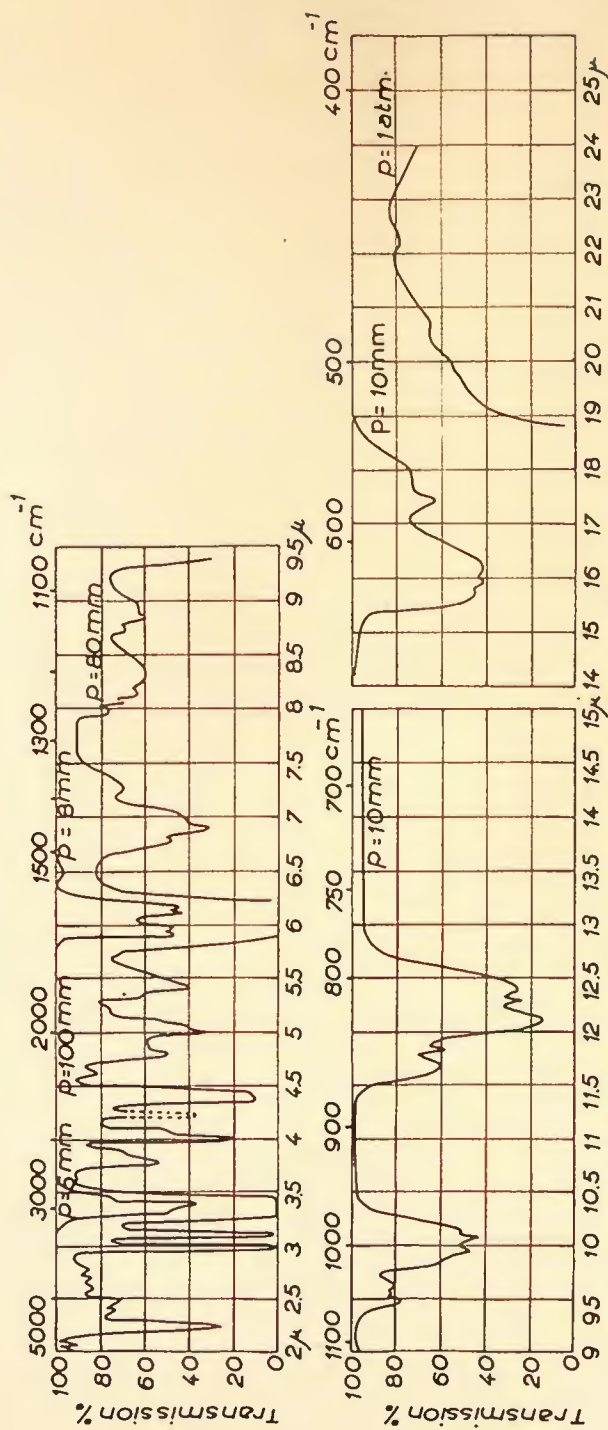


FIG. 1. — Spectre infra-rouge du nitrite de méthyle.

Région 2 — 6μ Beckman LiF

" 6 — 15μ Perkin-Elmer NaCl

" 14 — 25μ Perkin-Elmer KBr

$d = 1$ mètre.

$d = 9$ cm.

$d = 9$ cm.

spectres d'autres nitrites : tous les nitrites organiques absorbent très fortement dans les trois régions 600, 800 et 1650 cm^{-1} . On retrouve bien les deux fréquences caractéristiques données par Kohlrausch (600 et 1650 cm^{-1}); quant à la troisième fréquence, elle existe également dans tous les spectres Raman des nitrites pris par Kohlrausch, mais avec une intensité plus variable et surtout beaucoup plus faible que dans l'infra-rouge.

On peut donc conclure avec certitude que ces trois fréquences sont les fréquences fondamentales du groupement $\text{O}-\text{N}=\text{O}$ des nitrites organiques.

L'attribution de la fréquence la plus haute (1650 cm^{-1}) ne fait aucun doute : c'est la fréquence de valence de la double liaison $\text{N}=\text{O}$.

Des deux fréquences restantes (800 et 600 cm^{-1}), l'une correspond à la fréquence de valence de la liaison simple $\text{N}-\text{O}$, l'autre à la fréquence de déformation du groupe $\text{O}-\text{N}=\text{O}$. Il est probable que la fréquence 800 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de la liaison simple $\text{N}-\text{O}$, tandis que la fréquence la plus basse, 600 cm^{-1} , correspond à la vibration de déformation.

Attribution des autres fréquences observées. — L'absorption dans les régions 2900 et 1440 cm^{-1} correspond aux vibrations CH (de valence et de déformation respectivement) du groupe CH_3 .

Il ne nous reste plus que deux bandes importantes à attribuer. La région de 1150 cm^{-1} présente une structure très complexe, et nous la laisserons provisoirement de côté. Quant à la bande aux environs de 1000 cm^{-1} , elle correspond à la seule vibration de valence non encore attribuée : la vibration de valence $\text{C}-\text{O}$ (cette vibration se trouve à 1034 cm^{-1} dans l'alcool méthylique).

Les nombreuses bandes faibles entre 2 et $6\ \mu$ sont évidemment des harmoniques et des combinaisons.

Leur attribution ne sera tentée qu'après une étude plus détaillée des fréquences fondamentales.

2°) Dédoublément des fréquences fondamentales

L'examen du spectre (fig. 1) dans la région des fondamentales révèle immédiatement un fait très curieux : il

n'est pas possible de trouver entre 6 et 19 μ , une seule bande parfaitement isolée (c'est-à-dire qui ne soit pas accompagnée d'une bande très voisine).

Cela est particulièrement net dans la région de 6 μ , où il existe non pas une, mais deux bandes très intenses, et aussi dans la région de 9 à 19 μ , où chacune des bandes très intenses à 1000, 800 et 600 cm^{-1} est accompagnée d'une bande plus faible. Cela est vrai également, mais d'une façon moins évidente, pour la fondamentale à 1440 cm^{-1} .

Rappelons que Kohlrausch avait noté (sans d'ailleurs en proposer d'explication) le dédoublement des fréquences 1650 et 600 cm^{-1} dans le spectre Raman du nitrite de méthyle liquide. Le spectre infra-rouge montre d'une façon évidente qu'il y a en réalité dédoublement de toutes les fréquences fondamentales comprises entre 6 et 19 μ .

Pourquoi cela n'apparaît-il pas dans les résultats de Kohlrausch ? On peut, semble-t-il, proposer une explication simple et vraisemblable : les deux bandes constituant la paire possèdent des intensités comparables dans le cas des fréquences 1650 et 600 cm^{-1} ; par contre, l'une des bandes est beaucoup plus forte que l'autre dans le cas des fréquences 800, 1000 et 1440 cm^{-1} : la bande faible n'apparaît plus que comme un épaulement sur l'aile de la bande principale, et elle peut passer facilement inaperçue.

3°) *Interprétations possibles du dédoublement des bandes.*

Notons tout d'abord que la différence de fréquence entre les deux bandes d'une paire est faible, de l'ordre de 50 cm^{-1}

a) L'intensité des bandes secondaires est trop grande pour qu'on puisse les interpréter comme des harmoniques ou des combinaisons : cette intensité est comparable à celle des fondamentales. Il n'y a qu'un seul cas où une harmonique peut atteindre une très grande intensité : c'est lorsqu'il y a résonance de Fermi entre cette harmonique et une fondamentale voisine. Cette interprétation n'est applicable que dans certains cas, et elle ne peut rendre compte du caractère systématique des phénomènes observés ici.

b) Le dédoublement des fréquences ne peut être dû à des associations intermoléculaires. En effet :

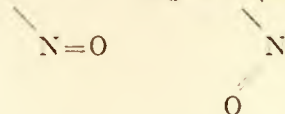
1°) Le point d'ébullition du nitrite de méthyle est rela-

tivement bas (-16° C, c'est-à-dire 83° plus bas que l'alcool correspondant). Ceci montre que les associations intermoléculaires doivent être relativement très faibles dans le nitrite de méthyle liquide.

A fortiori peut-on les considérer comme nulles dans le nitrite gazeux sous faible pression.

2^o) Nous avons vérifié, dans le cas des paires 814-844 cm^{-1} ($\nu_{\text{N}-\text{O}}$), 993-1045 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$) et 1625-1680 cm^{-1} ($\nu_{\text{N}-\text{O}}$), que le rapport d'intensité des 2 bandes est indépendant de la pression (s'il y avait association intermoléculaire, une augmentation de pression provoquerait une augmentation de la proportion de molécules associées, donc une augmentation de l'intensité relative de la bande correspondante).

c) Il ne reste plus guère qu'une hypothèse vraisemblable : l'existence de deux formes de la molécule de nitrite, telles que CH_3-O et CH_3-O (isomérisie de rotation).



Cette hypothèse est en bon accord avec les mesures de diffraction des électrons (1), qui montrent qu'il n'y a pas rotation libre autour de l'axe O—N.

Une preuve décisive sera apportée par l'étude de l'influence de la température sur l'intensité des bandes.

4^o) Influence de la température sur l'intensité des bandes. Preuve de l'existence d'isomères de rotation.

Choix des conditions expérimentales.

Il n'est pas possible de modifier la température en chauffant le tube, parce qu'il y aurait décomposition progressive du nitrite (2).

L'idéal semble de refroidir le tube par la carboglace : on obtient ainsi une variation notable de la température ; d'autre part, le nitrite de méthyle possède encore, à cette température, une tension de vapeur très suffisante. On prendra d'ailleurs une cellule d'absorption longue de 1 mètre, de façon à obtenir une bonne intensité des bandes avec de faibles pressions de nitrite.

Il n'est pas possible, à moins de mettre en œuvre des raffinements techniques passablement compliqués, de refroidir tout le tube : la cire

(1) ROGOWSKI, *Naturw.*, 28-517 (1940), Ber. 75-244.269 (1942).

(2) STEACIE, *Atomic and free radical reactions*, pp. 141-143 (1946).

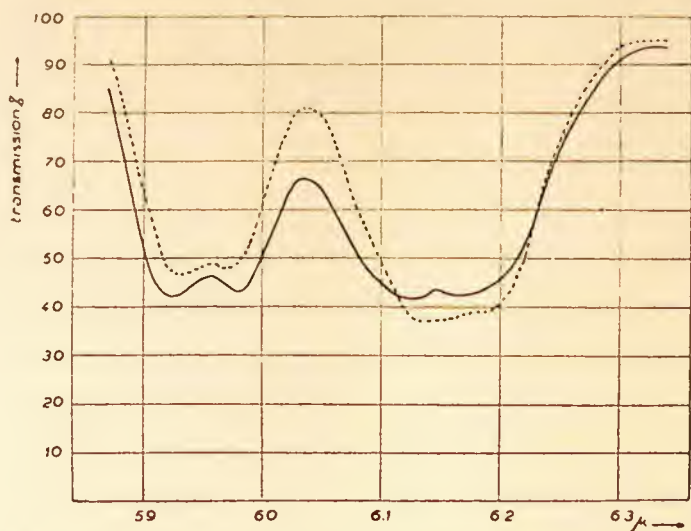


FIG. 2a. — Influence de la température sur la paire de bandes ν_{N-O}
 Beckman LiF $d = 1$ mètre $p = 0,7$ mm Hg.
 Courbe ——— : température ordinaire.
 Courbe - - - - - : carbo-glace.

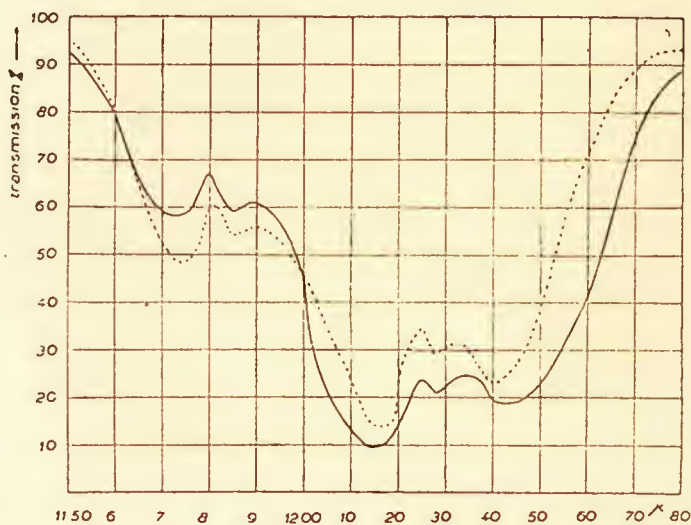


FIG. 2b. — Influence de la température sur la paire de bandes ν_{N-O}
 Beckman NaCl $d = 1$ mètre $p = 1$ mm Hg.
 Courbe ——— : température ordinaire.
 Courbe - - - - - : carbo-glace.

utilisée pour coller les fenêtres de sel gemme devient cassante à basse température, d'où mauvaise adhérence des fenêtres; surtout, il est difficile d'éviter totalement le givrage des fenêtres; or un givrage, même très faible, modifierait la transmission propre du tube et enlèverait toute signification aux résultats.

Nous nous sommes donc bornés à utiliser le procédé suivant, qui est extrêmement simple et nous a donné toute satisfaction.

Le tube d'absorption (1 mètre) est entouré sur une longueur de 90 cm, d'un manchon en zinc grossièrement calorifugé.

On prend d'abord le spectre à température ordinaire; puis, sans déplacer le tube, on place des morceaux de carboglace dans le manchon sur une longueur de 70 cm environ (pour éviter un refroidissement trop énergique des extrémités du tube); on attend environ 20 minutes (établissement de l'équilibre de température) puis on reprend le spectre. Ni la quantité de nitrite, ni le réglage du tube par rapport à l'optique du spectromètre n'ont été modifiés: la température est réellement la seule variable de l'expérience.

La pression du nitrite dans le tube d'absorption était de l'ordre de 1 mm de Hg pour l'étude des fondamentales, de 5 à 15 mm de Hg pour l'étude de certaines harmoniques ou combinaisons, alors que la tension de vapeur du nitrite à la température de la carboglace est d'environ 25 mm de Hg.

Les résultats de ces expériences sont très nets: chacune des paires de bandes comprises entre 6 et 15 μ (limite d'utilisation du Beckman à prisme de NaCl) montre une influence indiscutable de la température: l'intensité de l'une des bandes croît, celle de la bande voisine décroît. La fig. 2 montre les variations observées dans le cas des paires correspondant aux fondamentales $\nu_{N=O}$ et ν_{N-O} .

Quelques remarques compléteront ces résultats:

1°) L'influence de la température sur les bandes est en réalité relativement complexe. Outre la variation d'intensité due à l'existence d'isomères de rotation, il y a aussi une influence sur le contour de la bande, due à la diminution, à température plus basse, du nombre d'états rotationnels fortement excités (qui correspondent à un nombre quantique J relativement élevé), d'où une nette diminution d'intensité sur les ailes de la bande.

Ce phénomène, connu d'ailleurs depuis longtemps, est bien visible sur les courbes de transmission, mais il n'affecte que peu ou pas les mesures d'intensité au centre de la bande.

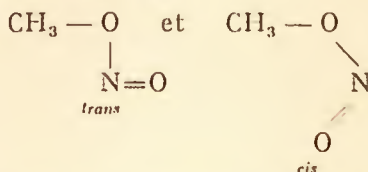
2°) L'influence de la température est également très nette dans la région de 2900 cm^{-1} , correspondant aux diverses

vibrations de valence du groupe CH_3 , mais dans ce cas, la résolution du spectromètre est insuffisante pour séparer nettement les nombreuses bandes (au moins 6) qui s'y trouvent

3°) On retrouve enfin l'influence de la température sur certaines des bandes relativement faibles de la région de 3-6 μ , et qui correspondent à des harmoniques et à des combinaisons.

Ces résultats établissent d'une façon solide l'existence d'isomères de rotation dans le nitrile de méthyle.

Quelles sont les configurations géométriques de ces deux isomères ? Ici, on ne possède pas d'indications sûres, mais il semble raisonnable de supposer que l'on a affaire à deux isomères *cis* et *trans*, tels que :



avec, dans la forme *cis*, une possibilité d'interaction entre l'oxygène terminal du groupe $\text{O}-\text{N}=\text{O}$ et l'un des hydrogènes du groupe CH_3 . En effet, si l'on admet les données de Rogowski (1) sur la géométrie de la molécule, on trouve immédiatement que, dans la forme *cis*, la distance internucléaire $\text{O}-\text{H}$ est inférieure à 2 Å. Notons toutefois que cet auteur ne précise pas si ces données se rapportent à la forme *cis* ou à la forme *trans*; il importe également de remarquer que les valeurs des angles sont assez peu précises.

C'est vraisemblablement la forme *cis* qui est la plus stable à basse température; on doit donc lui attribuer les bandes dont l'intensité croît quand la température décroît. En accord avec les conclusions ci-dessus, on trouve que, pour la vibration de valence $\text{N}=\text{O}$, c'est bien la fréquence la plus basse qui correspond à la forme *cis* (une interaction $\text{O}\dots\text{H}$ doit en effet être accompagnée d'un affaiblissement de la liaison $\text{N}=\text{O}$, donc d'une diminution de la fréquence correspondante).

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

Ceci établi, nous allons pouvoir attribuer les fréquences observées aux formes *cis* et *trans* de la molécule.

Auparavant, nous discuterons le cas de la paire 565-617 cm^{-1} . Ces deux bandes se trouvent au-delà de 15 μ , région dans laquelle nos appareils ne nous permettent pas d'étudier l'influence de la température sur l'intensité des bandes.

Toutefois, les résultats suivants permettent de faire la distinction entre les fréquences *cis* et *trans*.

1°) La première harmonique de ces bandes, qui correspond à 1130 cm^{-1} (8,85 μ) pour l'une d'elles et à 1234 cm^{-1} (8,10 μ) pour l'autre, a été observée. Les expériences à basse température montrent que la bande à 8,10 μ doit être attribuée à la forme *cis*, la bande à 8,85 μ à la forme *trans*. D'où l'attribution des fondamentales correspondantes.

2°) Les fréquences 565-617 cm^{-1} de CH_3ONO sont déplacées, dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$, à 581-691 cm^{-1} et il devient possible d'étudier l'influence de la température sur cette dernière bande : son intensité croît quand la température décroît : la fréquence la plus élevée doit donc être attribuée à la forme *cis*, ce qui concorde avec le résultat obtenu par l'étude de la première harmonique.

5°) *Attribution définitive des fréquences aux formes cis et trans.*

Nous pouvons maintenant dresser le tableau (tableau 1) des fréquences fondamentales avec leur attribution aux formes *cis* et *trans* :

TABLEAU 1

Vibration	Fréquence	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
δ ONO	617	565
δ CH_3	1445	1375
ν N—O	844	814
ν C—O	998	1045
ν N=O	1625	1681

On remarque de suite que les deux fréquences de déformation observables (δ_{ONO} et δ_{CH_3}) possèdent une fréquence plus élevée dans la forme *cis* que dans la forme *trans*.

Par contre, les fréquences de valence montrent un curieux phénomène d'alternance : si l'on considère comme « normales » les fréquences de la forme trans (où la possibilité d'interactions est faible), on observe dans la forme cis : un abaissement de la fréquence ν_{N-O} , une augmentation de la fréquence ν_{C-O} , et de nouveau un abaissement de la fréquence ν_{C-O} .

L'attribution des harmoniques et combinaisons est chose quelque peu délicate. L'asymétrie de la molécule entraîne l'absence totale de règles de sélection : toutes les combinaisons et harmoniques sont permises.

Nous avons basé nos attributions sur les considérations générales suivantes :

1°) A égalité d'intensité des fondamentales, les harmoniques sont généralement plus intenses que les combinaisons.

2°) Les harmoniques et les combinaisons dérivant des fréquences du groupe $O-N=O$ doivent se retrouver dans tous les nitrites.

3°) Dans le cas des bandes suffisamment intenses, l'influence de la température a pu être observée, d'où l'attribution aux formes cis ou trans.

4°) Les fréquences observées seront généralement un peu plus faibles que les fréquences calculées (anharmonicité).

Il serait fastidieux et sans grand intérêt de donner pour chaque bande la discussion complète de l'attribution. Nous avons rassemblé, dans le tableau 2, les harmoniques et combinaisons de fréquence inférieure à 3500 cm^{-1} , leur attribution avec la fréquence calculée, un bref aperçu des arguments plaidant en faveur de cette attribution et la probabilité estimée de l'exactitude de cette attribution.

Nous n'avons pas étudié les bandes de fréquence supérieure à 3500 cm^{-1} : il s'agit en général de combinaisons ternaires et il y a presque toujours plusieurs attributions possibles.

* * *

Nous remercions Monsieur le Professeur D'OR pour ses suggestions et ses critiques bienveillantes.

Nous tenons à remercier également le Fonds National de la Recherche Scientifique et le Centre National Belge de

Chimie Physique moléculaire pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée.

TABLEAU 2

ν Observé	Attribution	Arguments	Probabilité
1841 cm^{-1}	$3\delta_{\text{ONO}} = 1851$ cis	Influence t° Présence dans d'autres nitrites avec intensité comparable.	Forte
1980	$2\nu_{\text{C-O}} = 1986$ cis		
2083	$2\nu_{\text{C-O}} = 2090$ trans	Influence t° Rapport d'intensité de ces 2 bandes.	Forte
2100	$2\nu_{\text{N-O}} + \delta_{\text{ONO}} = 2103$ trans		
2252	$\delta_{\text{ONO}} + \nu_{\text{N=O}} = 2245$	Présence dans d'autres nitrites	Forte
2451	$\nu_{\text{N-O}} + \nu_{\text{N=O}} = 2460$ cis	Influence t° présence dans d'autres nitrites	Très forte
2494	$\nu_{\text{N-O}} + \nu_{\text{N=O}} = 2494$ trans		
2570	$\nu_{\text{C-O}} + \nu_{\text{N=O}} = 2618$ cis	Influence t° Bande intense caractéristique de tous les nitrites	Certitude
2619	"		
2725	$\nu_{\text{C-O}} + \nu_{\text{N=O}} = 2725$ trans		
3225	$2\nu_{\text{N-O}} = 3250$ cis	Influence t° Rapport d'intensité Bandes intenses, caractéristiques de tous les nitrites	certitude
3333	$2\nu_{\text{N-O}} = 3360$ trans		

UNIVERSITÉ DE LIÈGE
LABORATOIRES DU CENTRE D'ANALYSE
SPECTRALE MOLÉCULAIRE.

Communiqué à la Société Chimique
de Belgique le 18 juin 1951.

Recherches spectroscopiques sur les esters de l'acide nitreux

par

P. TARTE (Liège)

II. — Le spectre infra-rouge des nitrites d'alkyles

SUMMARY. — 15 alkyl nitrites were studied in the gaseous state in the infrared between 2 and 24 μ . The O—N=O group is characterized by a very strong absorption in the 3 regions 1660, 800 and 600 cm^{-1} , corresponding to the N=O stretching, N—O stretching and O—N=O bending frequencies respectively. Rotational isomerism, already observed in methyl nitrite, appears to be a general property of organic nitrites.

The influence of length, shape and kind of the carbon chain on the frequencies and intensities of the characteristic bands has been studied. Application to the diagnosis of primary, secondary or tertiary alcohols is suggested.

1^o) PRÉPARATION ET PURIFICATION DES NITRITES

Nous avons choisi la méthode déjà utilisée pour le nitrite de méthyle : action d'une solution aqueuse, diluée et froide de nitrite sodique sur une solution aqueuse diluée, maintenue aux environs de 0°, d'alcool et de H_2SO_4 :



Cette méthode est absolument générale et s'applique à tous les monoalcools, qu'ils soient primaires, secondaires ou tertiaires; elle s'applique également aux monoalcools non saturés, tels que l'alcool allylique : on pouvait craindre, dans ce cas, une saturation de la double liaison par le N_2O_3 qui se forme en même temps que HNO_2 . L'expérience montre qu'il n'en est rien, pour autant que l'on ne mélange pas trop rapidement les réactifs : la réaction de l'acide nitreux avec la fonction alcool est de loin la plus rapide des réactions qui se passent dans le système.

Les précautions suivantes ont été prises pour obtenir des nitrites aussi purs que possible.

a) L'alcool de départ est soumis à un fractionnement très sévère (une seule exception : nous ne possédions que quelques grammes de

cyclopentanol, et cet alcool a été utilisé tel quel pour la préparation du nitrite correspondant).

b) Le nitrite brut est soumis à un grand nombre de lavages à l'eau glacée, pour éliminer autant que possible l'alcool non transformé.

c) L'eau accompagnant le nitrite est totalement éliminée, par des agents desséchants d'abord, par distillation à basse température ensuite, ceci pour assurer une conservation parfaite du nitrite après purification.

d) La purification finale est réalisée par une série d'évaporations à basse température, au cours desquelles on rejette systématiquement les fractions de tête et de queue.

e) Le produit pur est conservé dans des ampoules scellées, maintenues à l'obscurité et dans la carboglace.

Nous avons préparé de cette manière les nitrites des alcools suivants : alcools primaires : méthylique, éthylique, propylique, butylique normal, isobutylique, isonamylique, allylique, benzylique ;

alcools secondaires : propylique, butylique, amylique (diéthylcarbinol), cyclopentanol, cyclohexanol ;

alcools tertiaires : butylique et amylique.

On trouvera dans le tableau 1, les températures d'ébullition observées.

Les fig. 1, 2 et 3 donnent, à titre d'exemples, les spectres I. R. des nitrites de butyle normal, butyle secondaire et butyle tertiaire.

2°) PROPRIÉTÉS SPECTROSCOPIQUES DE LA FONCTION NITRITE D'ALKYLE

a) Généralités

Les spectres des nitrites montrent, dans la région des fondamentales ($\nu < 1700 \text{ cm}^{-1}$), un nombre de bandes qui va croissant avec la complexité de la chaîne carbonée; mais il existe trois régions d'absorption qui se retrouvent avec une constance et une intensité remarquables : ce sont les régions 1650, 800 et 600 cm^{-1} ; en particulier, les bandes vers 1650 et 800 cm^{-1} sont d'une intensité exceptionnelle, rarement observée dans l'infra-rouge. Nous avons attribué ces trois fréquences (article précédent) aux vibrations propres du groupe $\text{O}-\text{N}=\text{O}$, c'est-à-dire, dans l'ordre, les vibrations de valence $\text{N}=\text{O}$ et $\text{N}-\text{O}$ et la vibration de déformation $\text{O}-\text{N}=\text{O}$.

D'autre part, il devient évident que l'existence d'isomères de rotation est une propriété générale des nitrites d'alkyles : tous les nitrites étudiés montrent, en effet, deux bandes dans la région 1650 cm^{-1} , et deux bandes dans la

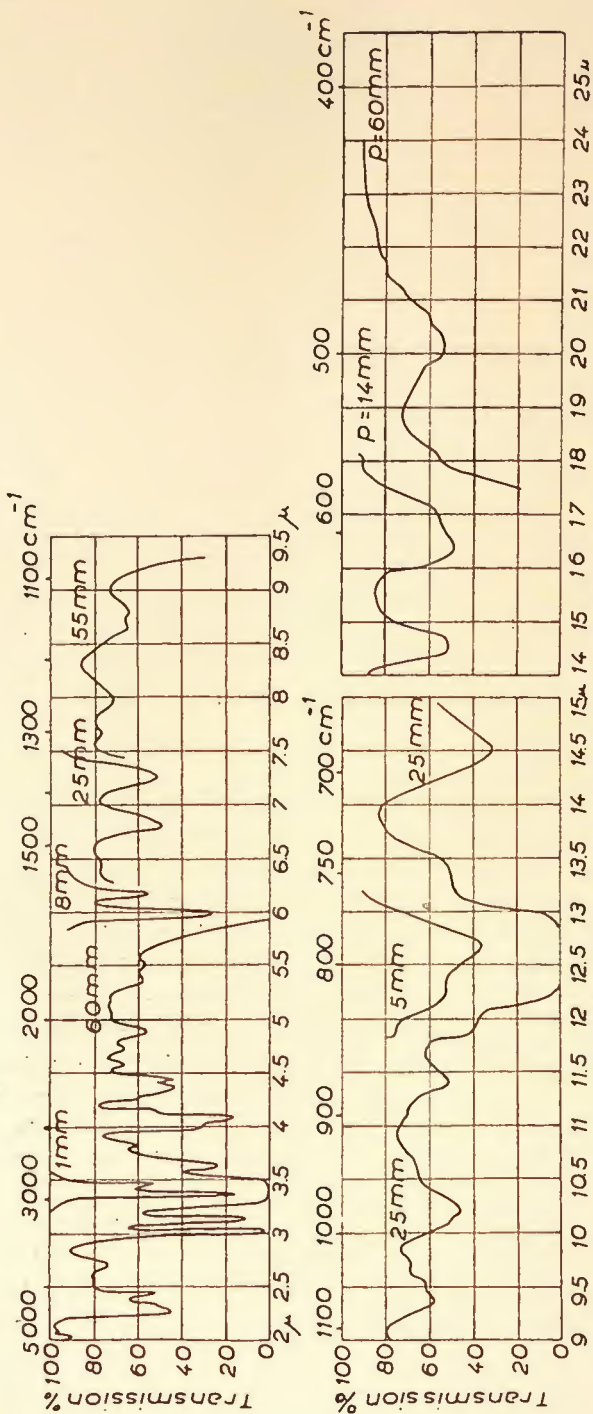


Fig. 1. — Spectre I. R. du nitrite de butyle normal.
 Région 2 — 6 μ Beckman LiF $d = 1$ mètre.
 " 6 — 15 μ Perkin-Elmer NaCl $d = 8$ cm.
 " 14 — 25 μ Perkin-Elmer KBr $d = 9$ cm.

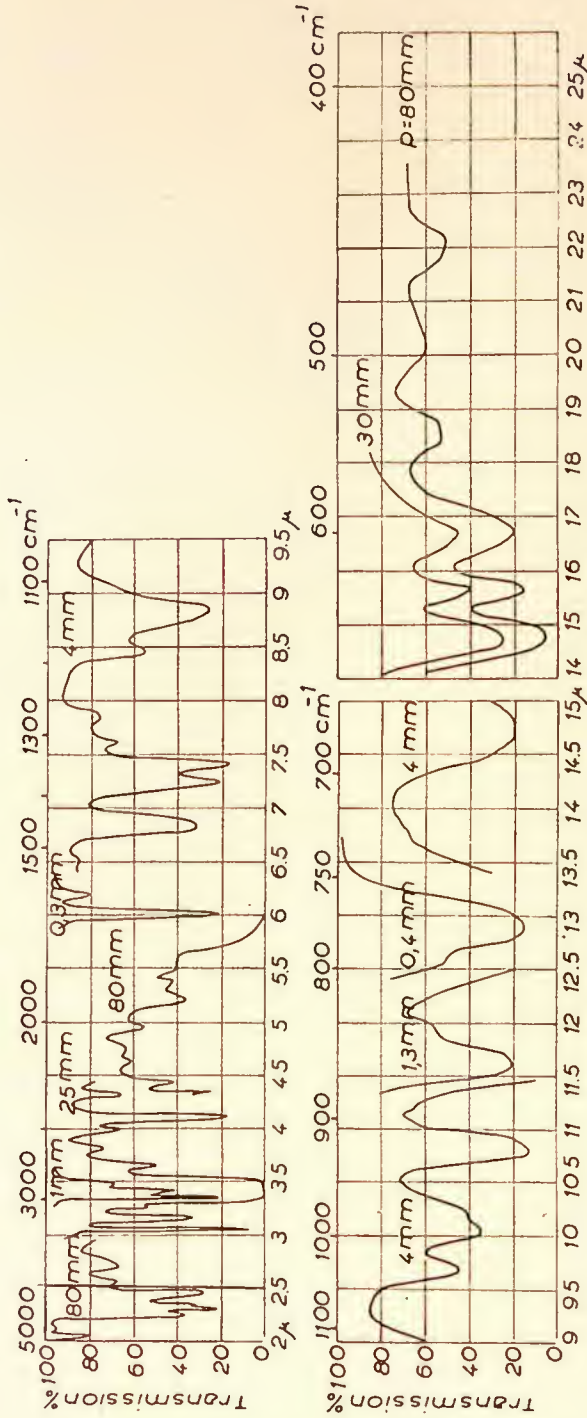


FIG. 2. — Spectre I. R. du nitrite de butyle secondaire.
 Région 2 — 6 μ Beckman LiF $d = 1$ mètre.
 " 6 — 15 μ Beckman NaCl $d = 1$ mètre.
 " 14 — 25 μ Perkin-Elmer KBr $d = 9$ cm.

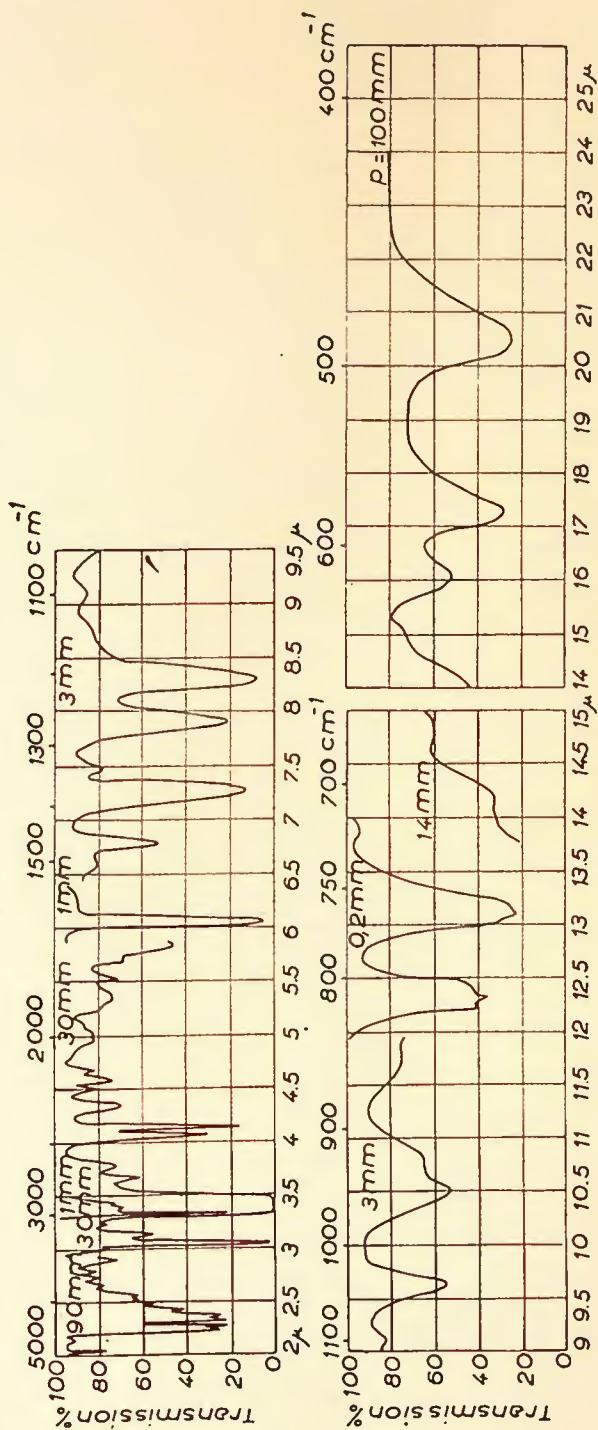


Fig. 3. — Spectre I. R. du nitrite de butyle tertiaire.

Région 2 — 6 μ Beckman LiF $d = 1$ mètre.

" 6 — 15 μ Beckman NaCl $d = 1$ mètre.

" 14 — 25 μ Perkin-Elmer KBr $d = 9$ cm.

TABLEAU I

Nitrite	T _E observée	Littérature
CH ₃	— 16°	—17 (1) —13 (2) —12 (5)
C ₂ H ₅	17°	17 (1) 18 (2) 17 (5)
C ₃ H ₇	46°	49 (1) 57 (2) 47 (5)
<i>n</i> — C ₄ H ₉	75°	76 (2) 75 (3) 76 (5)
iso — C ₄ H ₉	67°	67 (2) 30/60 mm (5)
iso — C ₅ H ₁₁	18°/30 mm	92 (2)
Allyle	44°	43.5 — 44,5 (4)
2 — C ₃ H ₇	40°	40 (1) 44 (2)
2 — C ₄ H ₉	69°	73 ± 3 (1)
2 — C ₅ H ₁₁	16°/31 mm	
(Cyclo — C ₅ H ₉)	17°/13 mm)	
Cyclo — C ₆ H ₁₁	18°/4 mm	
3 — C ₄ H ₉	63°	63 (1) (4)
3 — C ₅ H ₁₁	16°/36 mm	92 - 93 (3)

région 600 cm⁻¹; cela est moins net dans la région 800 cm⁻¹, parce que l'une des bandes est beaucoup plus faible que l'autre, et surtout parce qu'il existe en outre, dans cette région, des fréquences fondamentales de la chaîne carbonée.

L'influence de la température sur l'intensité des bandes a de nouveau été étudiée pour les trois fréquences caractéristiques dans le cas du nitrite d'éthyle : on a bien retrouvé l'effet déjà observé avec le nitrite de méthyle. Cette étude n'a pas été faite avec les autres nitrites, dont la tension de vapeur devient trop faible à — 78° C, mais il nous paraît évident que le dédoublement des fréquences est dû, dans chaque cas, à la même cause : l'isomérisie de rotation.

Le groupe O—N=O donne naissance à un assez grand nombre d'harmoniques et de combinaisons qui lui sont propres.

(1) THOMPSON et DAINTON - *Trans. Far. Soc.*, 33₁₁ - 1546-1555, 1937.

(2) BERTONI et TRUFFI - *Gazz. Chim. Ital.* 14-23. 29, 1884.

(3) BERTONI, *Arch. Sc. Phys. Nat. Genève* [3] - 21 - 309. 317, 1889.

(4) BERTONI, *Gazz. Chim. Ital.* 15 - 361-370. 1885.

15 - 351-360, 1885.

(5) KOHLRAUSCH et al. *Monatsh.* 58 - 428-455, 1931.

TABLEAU 2.
Fondamentale $\nu_{N=O}$

Nitrite	Forme cis $\lambda(\mu) \nu(\text{cm}^{-1})$		Forme trans $\lambda(\mu) \nu(\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{trans-cis}}$ (cm^{-1})	$\frac{D \text{ trans}}{D \text{ cis}}$
CH_3ONO	6,15	1625	5,95	1681	56	$0,95 \pm 0,05$
C_2H_5	6,17	1621	5,97	1675	54	$2,3 \pm 0,1$
C_3H_7	6,17	1621	5,98	1672	51	$3,0 \pm 0,2$
$n - \text{C}_4\text{H}_9$	6,18	1618	5,99	1669	51	$3,3 \pm 0,2$
iso - C_4H_9	6,18	1618	5,99	1669	51	$3,5 \pm 0,2$
iso - C_5H_{11}	6,18	1618	5,99	1669	51	$3,5 \pm 0,2$
Allyle	6,16	1623	5,95	1681	58	$2,8 \pm 0,2$
Benzyle	6,17	1621	5,96	1678	57	$3,1 \pm 0,2$
2 - C_3H_7	6,19	1615	6,00	1667	52	$6,0 \pm 0,4$
2 - C_4H_9	6,19	1615	6,005	1665	50	$7,2 \pm 0,4$
2 - C_5H_{11}	6,18	1618	6,01	1664	46	$10 \pm 0,7$
(Cyclo - C_5H_9)	6,20	1613	6,01	1664	51	$4,7 \pm 0,3$
Cyclo - C_6H_{11}	6,19	1615	6,01	1664	49	$9,3 \pm 0,6$
3 - C_4H_9	6,21	1610	6,045	1655	45	~ 35
3 - C_5H_{11}	$\sim 6,20$	~ 1613	6,05	1653	40	~ 50

Toutefois, certaines de ces bandes, celles dont la fréquence est plus petite que 1700 cm^{-1} (par exemple : $2 \delta_{\text{ONO}}$, $2 \nu_{N=O}$, $\delta_{\text{ONO}} + \nu_{N=O}$) tombent dans la région des fondamentales et sont noyées dans des bandes beaucoup plus intenses.

D'autres possèdent une fréquence plus favorable au point de vue de leur recherche dans le spectre, mais leur intensité est insuffisante.

Finalement, nous avons retenu, parmi les harmoniques et combinaisons, cinq fréquences réellement caractéristiques des nitrites par leur position et leur intensité : les deux fréquences de combinaison $\delta_{\text{ONO}} + \nu_{N=O}$ (cis et trans, vers $2250\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$), la fréquence de combinaison $\nu_{N=O} + \nu_{N=O}$ trans (2500 cm^{-1}), et la première harmonique de la fondamentale $\nu_{N=O}$, cis et trans ($3200\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$).

Une sixième fréquence (de l'ordre de 2500 cm^{-1}), également caractéristique et très voisine de la bande $\nu_{N=O} + \nu_{N=O}$, n'a pu être attribuée.

TABLEAU 3
 Harmonique $2\nu_{N=O}$

Nitrite	Forme cis		Forme trans		Forme cis		Forme trans		D trans
	$\lambda(\mu)\nu$ (cm ⁻¹)	$\lambda(\mu)\nu$ (cm ⁻¹)	$\lambda(\mu)\nu$ (cm ⁻¹)	$\lambda(\mu)\nu$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{cal.}}, \nu_{\text{cal.}} - \nu_{\text{obs}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{cal.}}, \nu_{\text{cal.}} - \nu_{\text{obs}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{cal.}}, \nu_{\text{cal.}} - \nu_{\text{obs}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{cal.}}, \nu_{\text{cal.}} - \nu_{\text{obs}}$ (cm ⁻¹)	D cis (23° C)
CH ₃	3,10	3225	3,00	3333	3250	25	3362	29	0,91 ± 0,05
C ₂ H ₅	3,12	3205	3,01	3322	3241	36	3350	28	2,7 ± 0,2
C ₃ H ₇	3,12	3205	3,02	3311	3241	36	3344	33	2,8 ± 0,2
n - C ₄ H ₉	3,13	3195	3,03	3300	3236	41	3338	38	2,8 ± 0,2
iso - C ₄ H ₉	3,13	3195	3,03	3300	3236	41	3338	38	2,8 ± 0,2
iso - C ₅ H ₁₁	3,13	3195	3,04	3289	3236	41	3338	40	2,3 ± 0,2
Allyle	3,12	3205	3,00	3333	3246	41	3362	29	3,0 ± 0,2
2 - C ₃ H ₇	3,13	3195	3,04	3289	3230	35	3334	45	3,5 ± 0,2
2 - C ₄ H ₉	3,14	3185	3,045	3284	3230	45	3330	46	5,2 ± 0,3
2 - C ₅ H ₁₁	3,13	3195	3,04	3289	3236	41	3328	39	5,2 ± 0,3
(Cyclo - C ₅ H ₉)	3,14	3185	3,04	3289	3226	41	3328	39	4,1 ± 0,3
Cyclo - C ₆ H ₁₁	3,13	3195	3,04	3289	3230	35	3328	39	6,0 ± 0,4
3 - C ₄ H ₉	3,14	3185	3,06	3270	3220	35	3310	40	10 ± ?
3 - C ₅ H ₁₁	3,14	3185	3,06	3270	3226	41	3306	36	9 ± ?

b) Influence de la nature du nitrite sur la position et l'intensité des bandes caractéristiques

Les données numériques sont rassemblées dans les tableaux 2 à 5.

Tableau 2 : fondamentale $\nu_{N=O}$. La position de cette fondamentale est remarquablement stable dans tous les nitrites étudiés. Il existe toutefois, dans le cas de la forme trans, un décalage faible, mais systématique vers les basses fréquences quand on passe du nitrite de méthyle aux autres nitrites d'alcools primaires, puis aux nitrites d'alcools secondaires, enfin aux nitrites d'alcools tertiaires. La forme cis montre un décalage du même genre, mais moins systématique.

Par contre, le rapport d'intensité des bandes subit des variations importantes et systématiques; la colonne 5 du tableau 2 donne le rapport des extinctions $D = \log \frac{I_o}{I}$ forme trans / forme cis. Ce rapport, voisin de 1 dans CH₃ONO

TABLEAU 4
Fondamentale $\nu_{N=O}$

Nitrite	Forme cis		Forme trans		
	$\lambda(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	
CH_3	11,85	844	12,28	814	
C_2H_5	~12,20	820	~12,5	800	
C_3H_7	11,93	? 838	12,47	802	
<i>n</i> — C_4H_9	12,27	? 815	12,66	790	Nitrites
iso — C_4H_9	12,04	? 830	12,59	794	d'alc. primaires
iso — C_5H_{11}	12,00	? 833	12,50	800	790 — 802 cm^{-1}
Allyle	12,06	? 829	12,56	796	
Benzyle			12,61	793	
2 — C_3H_7			12,77	783	
2 — C_4H_9			12,88	776	Secondaires
2 — C_5H_{11}			12,91	775	
(Cyclo- C_5H_9)			12,81	780	775 - 783 cm^{-1})
Cyclo — C_6H_{11}			12,90	775	
3 — C_4H_9			13,08	764	Tertiaires
3 — C_5H_{11}			13,32	751	760

(les deux bandes sont à peu près d'égale intensité), passe à 2,3 dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ et se stabilise entre 3 et 3,5 pour les autres nitrites d'alcools primaires; il augmente de nouveau (6 à 10), dans les nitrites d'alcools secondaires (une seule valeur plus ou moins aberrante : le nitrite du cyclopentanol; mais comme nous l'avons vu plus haut, la pureté de l'alcool de départ n'était pas certaine), et de nouveau encore (~40) dans les nitrites d'alcools tertiaires; il existe en outre, dans chaque catégorie, une petite variation qui semble liée au poids ou à la longueur de la chaîne carbonée.

Ce n'est d'ailleurs pas seulement le rapport d'intensité des deux bandes qui varie d'une classe (primaire, secondaire ou tertiaire) de nitrite à l'autre : c'est aussi l'intensité de chacune des deux bandes : la bande $\text{N}=\text{O}$ trans devient de plus en plus intense, et la bande $\text{N}=\text{O}$ cis de plus en plus faible (pour une même quantité de nitrite dans la cellule) quand on passe de CH_3ONO aux autres nitrites primaires, aux nitrites secondaires, puis tertiaires.

TABLEAU 5
Fondamentale δ_{ONO}

Nitrite	Forme cis		Forme trans	
	$\lambda(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\lambda(\mu)$	$\nu(\text{cm}^{-1})$
CH_3	15,2	617	17,7	565
C_2H_5	14,46	691	17,1	581
C_3H_7	14,56	687	16,60	602
<i>n</i> — C_4H_9	14,52	689	16,38	610
iso — C_4H_9	14,71	680	16,00	625
iso — C_5H_{11}	14,56	687	16,2	617
Allyle	14,71	? 680	16,7	598
2 — C_3H_7	14,54	688	16,53	605
2 — C_4H_9	14,75	678	16,67	? 600
2 — C_5H_{11}	14,74	678	16,82	? 594
(Cyclo — C_5H_9)	14,66	682	16,56	604
3 — C_4H_9	non observée		16,10	? 621
3 — C_5H_{11}	14,7	680	16,3	? 613

Cela s'explique très simplement si l'on admet que les proportions de forme cis et trans sont différentes dans les différentes classes de nitrites, la proportion de forme cis diminuant fortement quand on va du nitrite de méthyle aux nitrites d'alcools tertiaires (dans ces derniers, la forme cis a presque complètement disparu). Les proportions de forme cis et trans seraient donc déterminées essentiellement par la nature du carbone (primaire, secondaire, tertiaire) portant la fonction nitrite, et d'une façon très secondaire seulement par la longueur ou la forme du radical carboné.

Tableau 3 : première harmonique $2\nu_{\text{N-O}}$. On retrouve pour la première harmonique les variations, en fréquence et en intensité, de la fondamentale. La fréquence observée est en général de 40 cm^{-1} inférieure à la fréquence calculée. Cette différence est attribuable à l'anharmonicité de la vibration.

Tableau 4 : Fondamentale $\nu_{\text{N-O}}$. La bande $\nu_{\text{N-O}}$ de la forme trans est presque toujours la plus intense de tout le spectre; il y a, comme pour la fréquence $\nu_{\text{N-O}}$, un abaissement de fréquence et une augmentation de l'intensité quand

on passe des nitrites primaires aux secondaires et aux tertiaires.

La bande de la forme *cis* est toujours beaucoup plus faible que la bande *trans*. En fait, elle n'a été mise en évidence avec certitude que pour les deux premiers termes (CH_3ONO et $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$); dans les nitrites plus compliqués, il existe dans cette région spectrale d'autres bandes qui rendent l'attribution incertaine.

Tableau 5. Fondamentale δ_{ONO} : on observe généralement les fréquences des deux formes, *cis* vers $680\text{-}690\text{ cm}^{-1}$, *trans* vers $600\text{-}610\text{ cm}^{-1}$, mais on ne trouve plus de régularité, ni dans les fréquences, ni dans les intensités. Cela n'est pas surprenant, car il s'agit ici d'une vibration de déformation qui est, beaucoup plus que les vibrations de valence, influencée par la géométrie de toute la molécule et les masses des différentes parties de celle-ci.

Il se dégage clairement de cette étude que le spectre infra-rouge permet de faire très facilement la distinction entre nitrites d'alcools primaires, secondaires ou tertiaires : cette distinction peut reposer, soit sur la mesure de la fréquence de la fondamentale $\nu_{\text{N-O}}$, soit (et cette seconde méthode est préférable) sur la mesure du rapport d'intensité des 2 bandes $\nu_{\text{N-O}}$.

Si l'étude d'autres nitrites confirme ces premiers résultats, nous estimons que cette technique peut fournir une méthode intéressante (parce que rapide et exigeant peu de substance) de détermination de la nature primaire, secondaire ou tertiaire d'un alcool.

Nous remercions Monsieur le Professeur D'OR pour ses suggestions et ses critiques bienveillantes.

Nous tenons à remercier également le Fonds National de la Recherche Scientifique et le Centre National Belge de Chimie Physique moléculaire pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée.

UNIVERSITÉ DE LIÈGE
LABORATOIRES DU CENTRE D'ANALYSE
SPECTRALE MOLÉCULAIRE.

*Communiqué à la Société Chimique
de Belgique le 18 juin 1951.*