

ÉTUDE DES COURBES D'ABSORPTION INFRAROUGE DU GROUPEMENT CARBONYLE DES CÉTONES

Par MM. E. GRAY et C. MANGIN,

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Poitiers.

Sommaire. — L'étude détaillée de la bande d'absorption infrarouge caractéristique du groupe carbonyle cétonique, dans la région 1700 cm^{-1} montre qu'elle est constituée par un système de trois bandes que l'on peut assimiler à des bandes de vibration-rotation. Les valeurs des trois fréquences d'absorption correspondantes sont indépendantes de l'état physique de la cétone étudiée, par contre leurs intensités relatives d'absorption sont fonction de cet état : la plus basse de ces trois fréquences est relativement la plus absorbée dans le spectre de la cétone solide; dans celui de cette même cétone liquide, c'est la bande d'absorption de fréquence moyenne qui prédomine, tandis que pour la cétone diluée dans un solvant neutre l'absorption est relativement la plus intense pour la fréquence la plus haute.

1. Introduction. — La vibration fondamentale de valence du groupement carbonyle des cétones se traduit, comme on le sait, dans la région 1700 cm^{-1} par une bande Raman et une bande infrarouge de fréquences, en général, différentes [1]. Cet écart de fréquences a été interprété [2] comme une conséquence de l'état d'association de ces cétones par paires résultant du couplage entre deux groupements carbonyle.

La dissymétrie dans la forme de cette bande d'absorption infrarouge ayant conduit à penser [3] qu'elle pouvait être décomposée en plusieurs autres bandes dont elle serait l'enveloppe, nous en avons effectué une étude aussi détaillée que possible. Elle a été faite sur des spectres pris par l'un d'entre nous à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à prisme de fluorure de lithium, au Laboratoire de M. le Professeur d'Or, à Liège.

De plus, l'influence de l'état physique des cétones étudiées sur les valeurs de ces fréquences d'absorption et leurs intensités relatives a pu être ainsi nettement précisée.

2. Analyse détaillée des bandes d'absorption infrarouge du groupe carbonyle de quelques cétones. — Dans ces mesures, les épaisseurs des cétones étudiées à l'état de liquide pur, devant être très faibles, n'ont pas été déterminées. Des mesures comparatives d'intensité d'absorption ne peuvent donc pas être faites, dans ces conditions, sur des spectres différents et seules les valeurs relatives de ces intensités sur une même courbe et les valeurs des fréquences ont été retenues dans le présent travail.

D'une manière générale, la bande d'absorption infrarouge du groupe carbonyle dans la région 1700 cm^{-1} est décomposable en trois bandes correspondant à trois fréquences inégalement absorbées. Sur les graphiques, nous avons porté en

abscisse les nombres d'onde en cm^{-1} et des ordonnées proportionnelles au rapport $\frac{I_0}{I}$ de l'intensité lumineuse I_0 transmise à vide à l'intensité I transmise

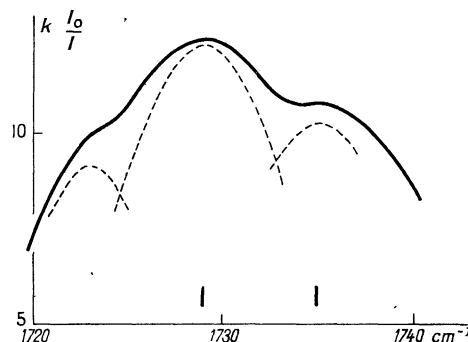


Fig. 1. — Courbe d'absorption de l'acétone, état liquide pur.

par la substance. C'est ainsi, par exemple, que pour les quatre cétones suivantes, prises à l'état liquide, les fréquences d'absorption correspondant aux trois bandes composantes sont :

	cm^{-1} .		
Acétone (<i>fig. 1</i>).....	1 723	1 729	1 735
Acétophénone (<i>fig. 2</i>).....	1 696	1 702	1 708
Propiophénone (<i>fig. 3</i>).....	1 697	1 704	1 711
Benzophénone (<i>fig. 4</i>).....	1 657	1 663	1 669

Il est à remarquer que les écarts de fréquence entre les trois maxima d'absorption pour chaque cétone sont du même ordre de grandeur et voisins de 6 cm^{-1} . Ces trois bandes d'absorption peuvent être considérées comme des bandes de vibration-rotation correspondant à des transitions entre les niveaux de rotation de l'état fondamental et ceux du niveau 1 de vibration conformément aux règles classiques d'interdiction. Des mesures ultérieures

sont nécessaires pour confirmer et préciser cette interprétation.

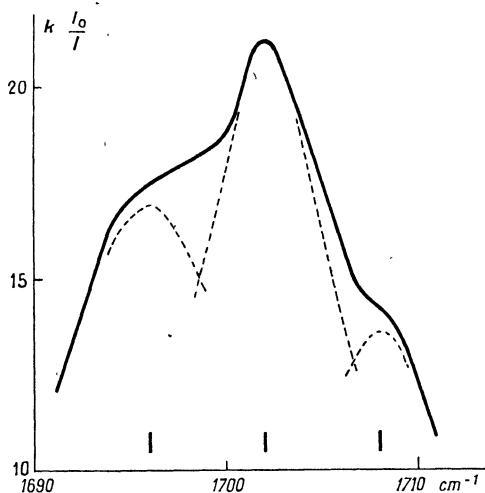


Fig. 2. — Courbe d'absorption de l'acétophénone, état liquide pur.

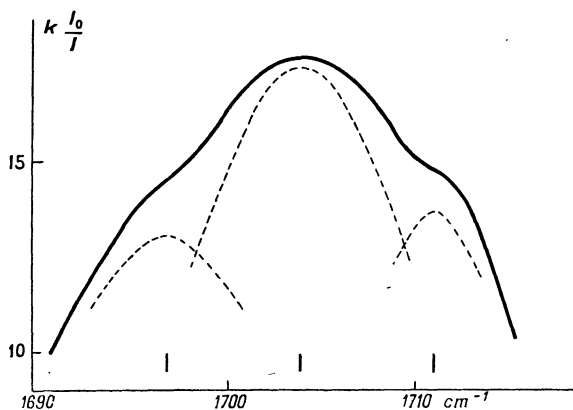


Fig. 3. — Courbe d'absorption de la propiophénone, état liquide pur.

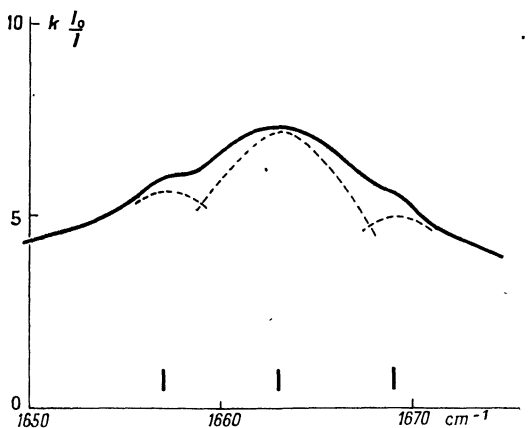


Fig. 4. — Courbe d'absorption de la benzophénone, état liquide pur.

3. Influence de l'état physique sur les fréquences et les intensités relatives de ces maxima d'absorption. — L'étude de l'influence de l'état physique des cétones considérées sur ces trois bandes d'absorption du groupement carbonyle conduit au résultat suivant : *quel que soit l'état physique de la cétone, les maxima de ces bandes correspondent à trois fréquences indépendantes de cet état, seules les intensités relatives d'absorption de ces trois fréquences entre elles dépendent de ce facteur.*

C'est ainsi, par exemple, que pour la benzophénone à l'état solide (fig. 5) on retrouve les trois fréquences d'absorption déjà mentionnées pour cette cétone liquide : 1657, 1663 et 1669 cm^{-1} ; mais alors que dans le spectre de cette dernière l'intensité relative maximum d'absorption correspond à 1663 cm^{-1} , dans le spectre de cette cétone à l'état solide c'est, par contre, l'absorption de la fréquence 1657 cm^{-1} qui est la plus forte.

De plus, la comparaison des spectres de cétones très diluées dans le tétrachlorure de carbone (5 mols de cétone pour 100 mols de tétrachlorure de carbone) avec ceux de ces mêmes cétones pures à l'état liquide montre que pour l'état dilué c'est la fréquence d'absorption la plus élevée qui est relativement la plus absorbée; les figures 6 et 7 traduisent ces résultats respectivement pour l'acétone et l'acétophénone.

En conséquence, si l'état physique de la cétone n'a pas d'influence sur les valeurs des trois fréquences de vibration-rotation, il est au contraire responsable de leurs intensités relatives d'absorption : c'est la plus basse d'entre elles qui est relativement le plus absorbée dans le spectre de la cétone *solide*; pour la cétone *liquide* l'absorption est prédominante pour la fréquence *moyenne*, tandis que pour l'état *dilué* la plus forte absorption a lieu pour la *plus élevée* de ces trois fréquences.

4. Influence de la dilution progressive dans un solvant neutre. — L'étude des spectres de cétones de plus en plus diluées dans du tétrachlorure de carbone a permis de mettre en évidence l'influence de cette dilution progressive sur les intensités relatives d'absorption de ces trois fréquences. C'est ainsi, par exemple, que pour la propiophénone les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8.

Les nombres portés en regard des courbes sont ceux de molécules de propiophénone et de tétrachlorure de carbone mises en solution.

Si l'on compare les intensités relatives d'absorption des fréquences 1704 et 1711 cm^{-1} , on voit que cette dernière est progressivement plus absorbée au fur et à mesure que la dilution augmente. Par suite, le maximum de la courbe enveloppe, qui correspond à la fréquence habituellement indiquée comme fréquence d'absorption du groupe carbonyle, semble se déplacer d'une façon continue vers les

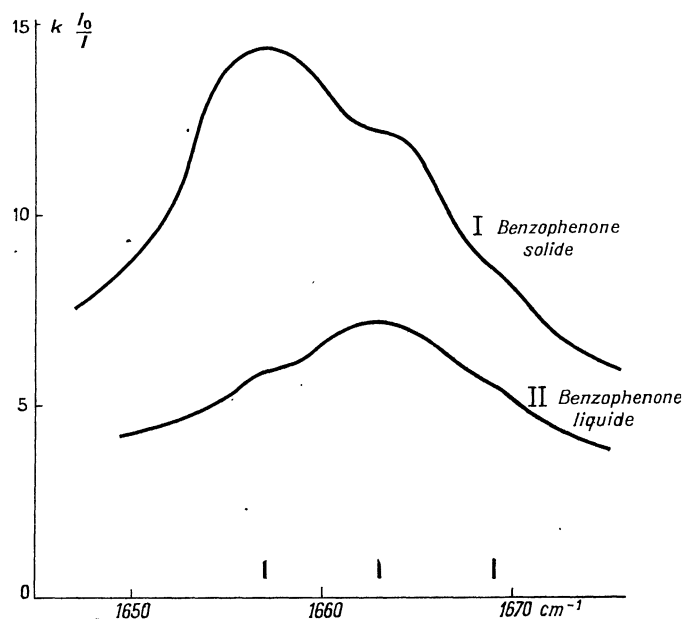


Fig. 5. — Courbes d'absorption de la benzophénone : états solide et liquide.

hautes fréquences quand la dilution augmente; ce fait a été récemment signalé par l'un de nous [4].

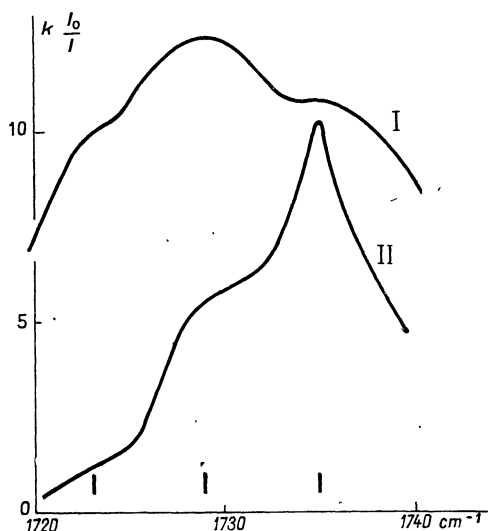


Fig. 6. — Courbes d'absorption de l'acétone : I, liquide pur et II, très diluée dans CCl_4 .

5. Conclusion. — La présente étude conduit aux résultats suivants :

Le groupement carbonyle des cétones est caractérisé, dans la région 1700 cm^{-1} , par une courbe d'absorption décomposable en trois bandes distinctes, que l'on peut considérer comme des bandes de vibration-rotation.

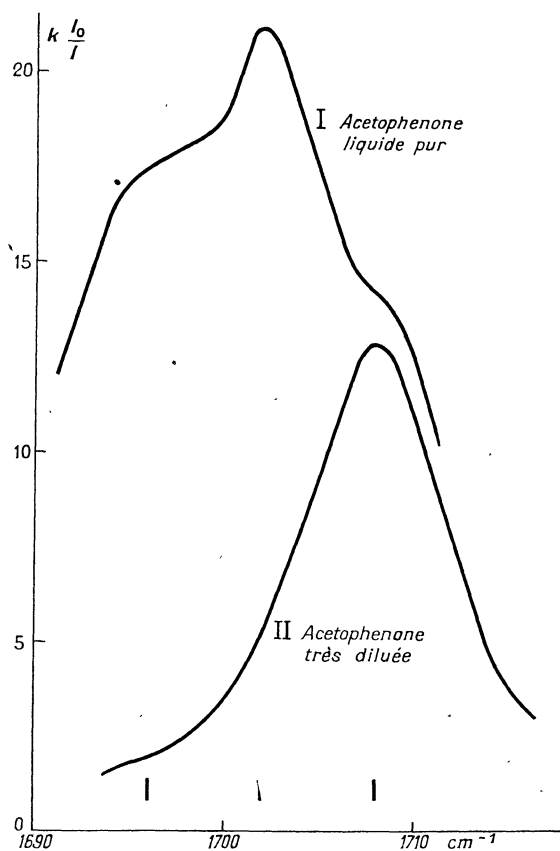


Fig. 7. — Courbes d'absorption de l'acétophénone : liquide pur et très diluée dans CCl_4 .

Pour une même cétone, les trois fréquences d'absorption ainsi définies sont *indépendantes de l'état physique* de la cétone étudiée, par contre les intensités relatives d'absorption de ces fréquences dépendent de cet état : la *plus basse* des trois est relativement le plus absorbée pour la cétone à l'état *solide*, c'est la bande d'absorption de *moyenne fréquence* qui est prépondérante dans le spectre du

liquide, alors que pour la cétone fortement diluée dans le tétrachlorure de carbone, la bande de *plus haute fréquence* étouffe les deux autres.

Enfin l'intensité relative d'absorption de la plus élevée de ces trois fréquences croît progressivement avec la dilution dans un solvant neutre, ce qui explique la montée progressive apparente avec la dilution, signalée par certains auteurs, pour la

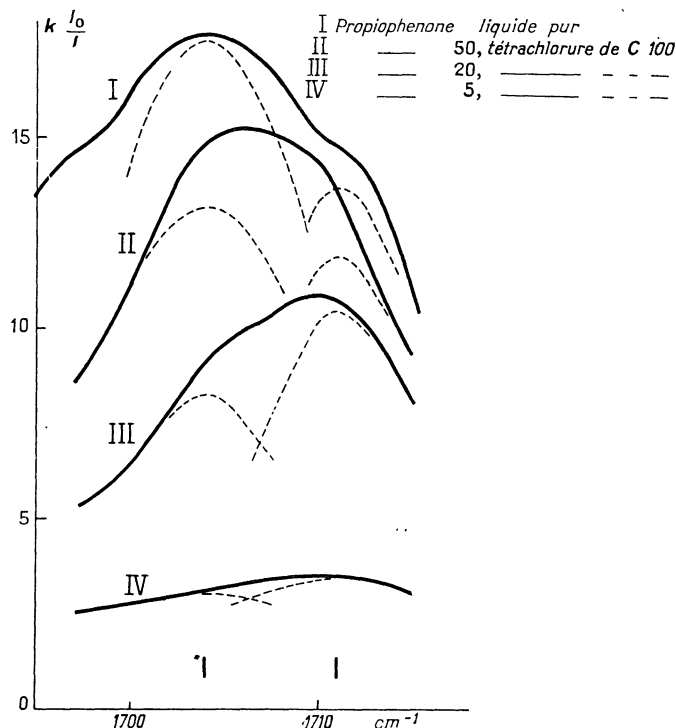


Fig. 8. — Courbes d'absorption de la propiophénone : liquide pur et dilutions progressives dans CCl_4 .

fréquence d'absorption du groupe carbonyle déterminée, d'habitude, par le maximum de la courbe

enveloppe des trois bandes dont nous venons d'indiquer l'existence.

Manuscrit reçu le 9 juillet 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] GRAY E. — *Thèse*, Paris, 1948.

[3] LAMBERT J. — *Diplôme d'Études Supérieures*, Poitiers, 1953.

[2] LECOMTE J., TABOURY F. J. et GRAY E. — *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, 907.

[4] GRAY E. et HIDALGO A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1952, **235**, 152.