



HAL
open science

Spectres d'absorption infrarouges d'éthers-sels organiques aliphatiques. Modes de vibration et structure du groupement carboxyle dans ces composés

Jean Lecomte

► **To cite this version:**

Jean Lecomte. Spectres d'absorption infrarouges d'éthers-sels organiques aliphatiques. Modes de vibration et structure du groupement carboxyle dans ces composés. *Journal de Physique et le Radium*, 1942, 3 (11), pp.193-200. 10.1051/jphysrad:01942003011019300 . jpa-00233818

HAL Id: jpa-00233818

<https://hal.science/jpa-00233818>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES D'ÉTHERS-SELS ORGANIQUES ALIPHATIQUES.
MODES DE VIBRATION ET STRUCTURE DU GROUPEMENT CARBOXYLE DANS CES COMPOSÉS

Par JEAN LECOMTE.

Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Les spectres d'absorption infrarouges d'une trentaine d'éthers-sels organiques aliphatiques indiquent que ceux-ci possèdent en commun un certain nombre de maxima qui leur sont propres. Pour les attribuer à des vibrations, soit de la chaîne carbonée, soit du groupement carboxyle, on part de l'analyse des vibrations du formiate de méthyle, qui peut être poussée assez loin. En admettant, pour ce composé, comme pour tous les autres éthers-sels, l'existence de deux formes moléculaires, on peut, d'après les fréquences observées dans l'infrarouge et dans le spectre de diffusion, obtenir des indications précises sur les fréquences propres et la structure du groupement carboxyle dans les éthers-sels; ces fréquences propres et cette structure s'avèrent fort différentes de ce qu'elles sont dans les sels métalliques des mêmes acides organiques.

I. Dans l'intervalle de fréquence 600-1700 cm^{-1} , dont nous nous occuperons ici, on connaît les spectres d'absorption infrarouges d'un assez grand nombre d'éthers-sels de la série aliphatique. Ils ont été déterminés, à l'état de vapeur, par Titeica [1] et, à l'état liquide, par Coblenz [2], Weniger [3] et par nous-même [4]. Nous avons examiné à nouveau les spectres de composés déjà étudiés par nous, et nous avons complété les séries par des déterminations nouvelles. Grâce à la mise en œuvre de spectromètres enregistreurs, qui ont été décrits précédemment [5], nous disposons actuellement d'un champ de recherches plus vaste et d'une précision plus grande qu'au cours de nos premières recherches. Notons seulement que, pour des fréquences supérieures à 1250 cm^{-1} environ, la faible dispersion de nos appareils nous oblige à ne donner que des indications provisoires sur les positions des bandes.

Pour tout ce qui concerne la technique, nous renverrons à nos articles antérieurs [5]. Il suffit d'indiquer que les éthers-sels aliphatiques se présentent comme des corps fort absorbants dans notre région, puisque leurs spectres s'obtiennent avec des épaisseurs comprises seulement entre 0,01 et 0,05 mm. Les résultats ont été groupés en tableaux, qui donnent, suivant l'usage, les positions des maxima d'absorption au moyen de traits, dont la hauteur est proportion-

nelle à l'intensité des bandes (*fig. 1 à 5*). Nous y avons joint les spectres Raman, déterminés par d'autres auteurs (Bibliographie dans *Kohlrausch, Smekal-Raman Effekt, Ergänzungsband, 1938*).

Un examen, même rapide de ces tableaux, indique que chacun des groupes d'éthers-sels, formiates, acétates... valériannes, possède des régularités spectrales remarquables, dont les fréquences moyennes sont réunies dans le tableau suivant :

Formiates...	750	830	920	1030	1150	1380 cm^{-1}
Acétates....	{ 610	630	725-780	840	920	»
	{ 950	1030	1240	1380		»
Propionates.	{ 585	615	730	800	840	»
	{ 950	1015	1060	1175	1380	»
Butyrates...	{ 590	630	750	790	850 (?)	»
	{ 920	1000 (?)	1085	1180		»
Valériannes.	{ 595	630	720	790 (?)	830	875 »
	{ 955	1000	1100	1170	1250	1430 »

Tous ces composés, sans exception, donnent lieu, en plus, à une très forte absorption vers 1820-1730 cm^{-1} .

A mesure que l'on s'élève dans la série, le nombre des termes étudiés diminue, ce qui a pour conséquence une fixation moins sûre de certaines régularités.

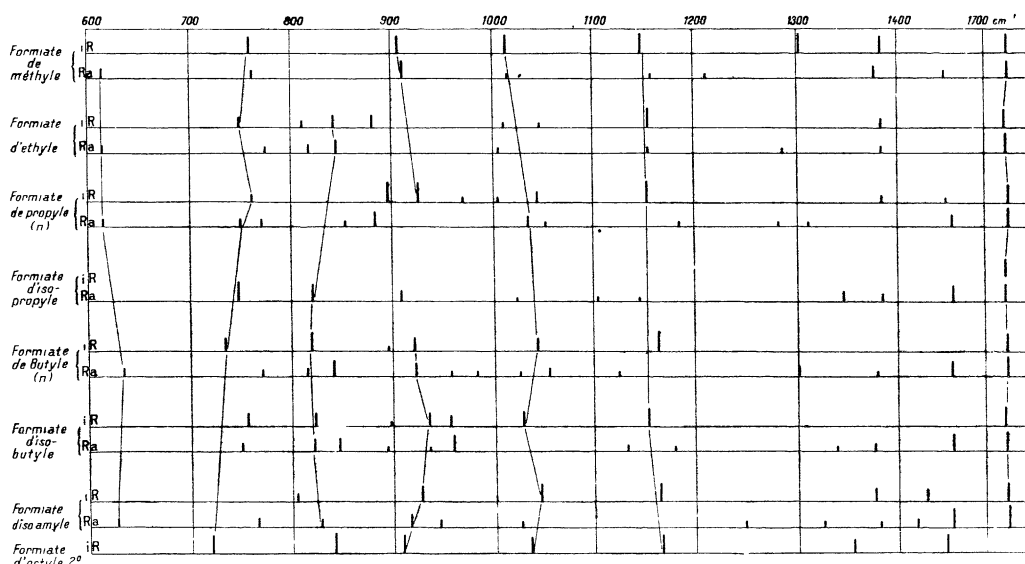


Fig. 1. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman pour les formiates.

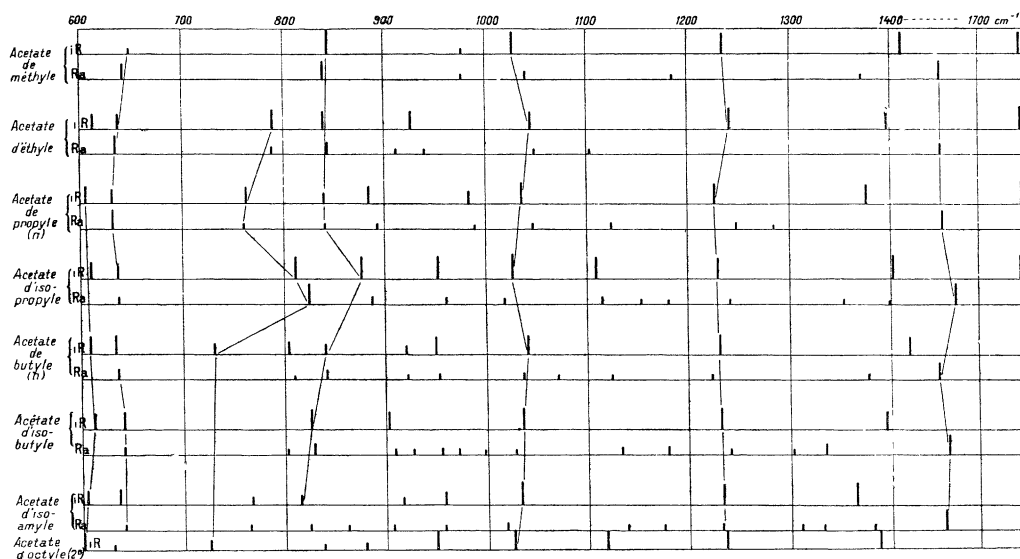


Fig. 2. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman pour les acétates.

D'ailleurs, le spectre se complique visiblement par la présence de bandes dues à l'allongement de la chaîne carbonée, quand on passe des formiates aux valériates, ou du formiate de méthyle par exemple, aux formiates d'éthyle... d'octyle.

II. Lorsque l'on compare les spectres d'absorption infrarouges des éthers-sels précédents avec ceux d'autres composés, possédant une chaîne carbonée analogue, on constate que les *régularités*, près de 600, 630, entre 1000 et 1100, entre 1100 et 1240,

et vers 1730 cm^{-1} , *appartiennent en propre aux éthers-sels : elles sont donc caractéristiques*, ainsi que d'autres auteurs et nous-même l'avons remarqué, au moins pour certaines d'entre-elles, de la présence du *groupement carboxyle*, COO , dans la molécule. Ce résultat est fort important, car il indique que nous pouvons, jusqu'à un certain point, faire abstraction du reste des atomes de la molécule et étudier à part le groupement carboxyle.

On a, depuis longtemps, noté que, toutes les fois que le carbone se trouve « doublement lié » à l'oxygène

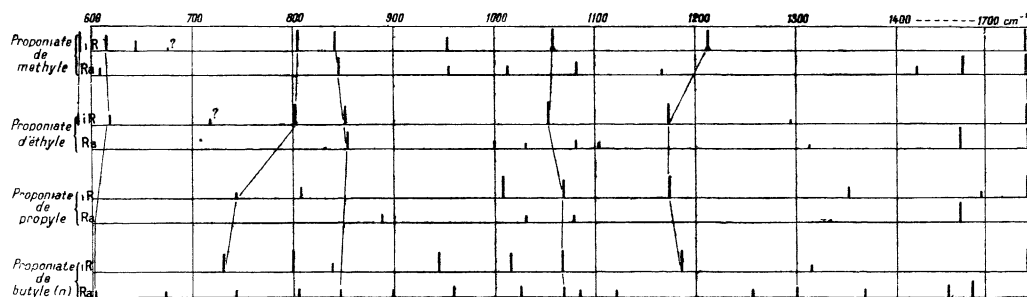


Fig. 3. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman pour les propionates.

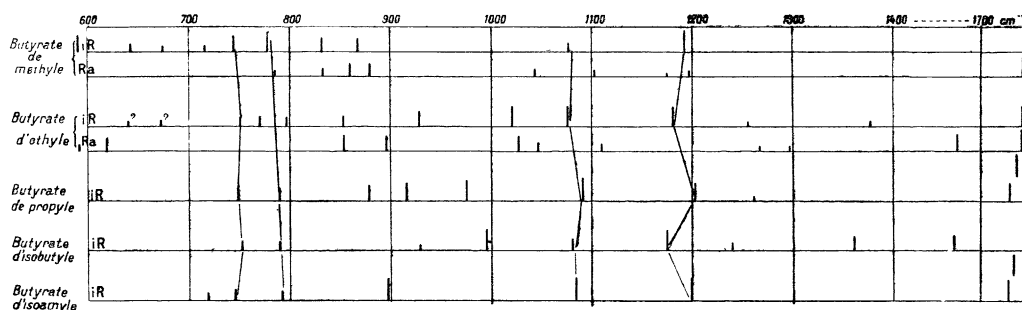


Fig. 4. — Positions et intensités des bandes infrarouges et des raies Raman pour les butyrates.

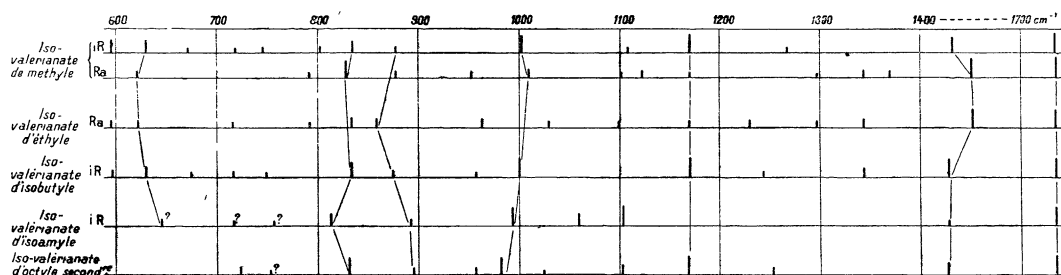


Fig. 5. — Positions et intensité, des bandes infrarouges et des raies Raman pour les iso-valériantes.

(C=O), il apparaît, aussi bien dans les spectres infrarouges que dans les spectres de diffusion, une forte raie vers $1700-1730\text{ cm}^{-1}$. Il n'est pas douteux que la très forte absorption que nous trouvons dans cette région pour tous les éthers-sels se rapporte à une vibration de cette nature. Sa fréquence apparaît pratiquement indépendante du reste de la molécule. On observe d'ailleurs, dans le proche infrarouge, les harmoniques successifs de cette vibration.

Pour les autres suites, les interprétations restent, jusqu'ici, beaucoup plus vagues et incertaines. Ainsi, on a parfois recherché si, à côté de la liaison C=O, il ne pouvait pas exister des fréquences dues à des

vibrations C—O du carbone « simplement lié » à l'oxygène. De leur côté, relativement aux autres régularités, les unes (bande vers 620 cm^{-1} par exemple) ont été attribuées au groupement carboxyle, sans préciser la nature de la vibration correspondante, pour les autres, les auteurs ont indiqué qu'il s'agissait de vibrations de valence de la chaîne carbonée (entre 800 et 1110 cm^{-1}), ou de vibrations de déformation des groupements CH^2 ou CH^3 (entre 1300 et 1450 cm^{-1}). Ces conclusions, à l'établissement desquelles nous avons d'ailleurs contribué antérieurement, ne sont pas inexactes, mais elles ne permettent pas une interprétation précise du spectre.

III. Afin d'essayer de débrouiller la question, nous partons du premier terme, le formiate de méthyle (1). Si on laisse de côté les fréquences qui caractérisent les liaisons C—H (de valence et de déformation), on trouve les valeurs suivantes : 334 (Ra, m), 610 (Ra, m), 760 (I. R., F; Ra, m), 836 (I. R., F), 904-910 (I. R., F; Ra, F), 1012 (I. R., F;

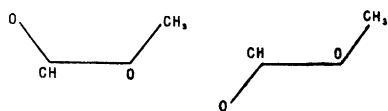


Fig. 6. — Formes de la molécule de formiate de méthyle.

Ra, f), 1145-1157 (I. R., F; Ra, f), 1717-1730 (I. R., F; Ra, F). En considérant, en première approximation, les atomes d'hydrogène comme formant une masse unique avec les atomes de carbone auxquels ils sont reliés, nous arrivons à un modèle moléculaire à quatre masses vibrantes : O=(CH)—O—(CH³). Laissant de côté, dans les fréquences observées, les trois plus basses, qui proviennent vraisemblablement de déformations de la molécule, nous sommes encore en présence de cinq fréquences que leur intensité permet de considérer comme fondamentales et qui d'après leurs fréquences, sont à considérer comme

provenant d'oscillations de valence. Or, le modèle moléculaire à quatre masses ne comporte que trois vibrations fondamentales de valence. Si l'on veut expliquer toutes les bandes mesurées, il faut admettre que le formiate de méthyle existe sous deux formes moléculaires, l'une dite en cuvette et l'autre en chaise (fig. 6). On prévoit alors six fréquences fondamentales de valence (fig. 7), dont l'une possède très vraisemblablement la même fréquence dans les deux modèles (fréquence C=O voisine de 1730 cm⁻¹). Il reste alors cinq fréquences distinctes, ce qui est bien le nombre observé.

Le seul élément de symétrie peut être, pour le formiate de méthyle, le plan de la molécule (si toutefois elle est plane, ce qui paraît vraisemblable). Dès lors, les six modes de vibration de chacune des deux formes doivent donner à la fois des raies Raman et des bandes infrarouges. Lorsque l'on cherche à calculer les six fréquences fondamentales de chacun des modèles moléculaires — représentées dans la figure 7 — on est conduit à un déterminant du cinquième ordre, tant pour les modes de vibration ω_i de la forme « en cuvette », que pour ceux ω'_i , de la forme « en chaise » (i variant de 1 à 5). Pour éviter cette résolution très pénible, qui n'a d'ailleurs été, à notre connaissance, tentée que par Mizushima et Morino dans le cas du chloro-bromo-éthane-1,2, nous partons de modèles moléculaires simplifiés.

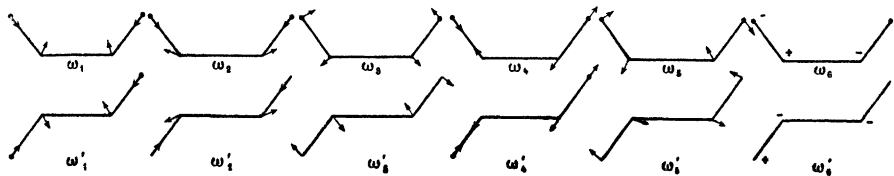


Fig. 7. — Modes de vibration d'un modèle angulaire à quatre masses.

a. Nous considérerons d'abord le modèle moléculaire angulaire à trois masses (O=CH)—O—(CH³), qui possède, on le sait, trois modes fondamentaux

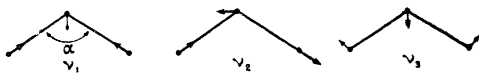


Fig. 8. — Modes de vibration d'un modèle triatomique angulaire.

de vibration (fig. 8). En adoptant des forces de valence et de déformation, respectivement de $4,14 \cdot 10^5$ et $1,7 \cdot 10^4$ dynes/cm, et un angle voisin de 95° , on calcule les fréquences propres de 597, 920 et 1150 cm^{-1} .

(1) Titeica avait déjà tenté une interprétation de ce spectre, mais son modèle linéaire paraît un peu trop simplifié pour conduire à des conclusions probantes.

D'autre part, avec le même modèle, mais avec des forces de $4,36 \cdot 10^5$ et de $2,87 \cdot 10^4$ dynes/cm, et un angle voisin de 120° , on trouve des nombres de 331, 836 et 1020 cm^{-1} . Avec l'ensemble des deux formes, on aboutit donc ainsi à des fréquences voisines de celles qui ont été mesurées.

b. Pour arriver à une image plus exacte de la réalité, nous nous adresserons ensuite à un modèle angulaire à quatre masses symétriques X—Y—Y—X, avec lequel, pour obtenir un ordre de grandeur des fréquences des différentes vibrations, nous avons adopté comme masses vibrantes

$$X = 16, \quad Y = 14,$$

et comme forces de liaison de valence

$$f_{X-Y} = f_{Y-Y} = 4,2 \cdot 10^5 \text{ dynes/cm.}$$

La constante de déformation et l'angle \widehat{XYX} ont

été pris, dans un cas, égaux à $8 \cdot 10^4$ dynes/cm et 1200 , et, dans l'autre cas, égaux à 10^5 dynes/cm et 90° .

$\omega_1 = 1182$, $\omega_2 = 874$, $\omega_3 = 298$, $\omega_4 = 1133$, $\omega_5 = 688$ cm^{-1}
 $\omega'_1 = 1250$, $\omega'_2 = 948$, $\omega'_3 = 482$, $\omega'_4 = 979$, $\omega'_5 = 478$ cm^{-1}

Lorsque l'on considère ensuite un modèle symétrique, dans lequel les forces de liaison X—Y sont augmentées, ce que nous représentons schématiquement par X=Y—Y=X, on sait, d'après les calculs de Trenkler [9], que toutes les vibrations, mais surtout ω_1 et ω'_1 , ω_3 et ω'_3 , éprouvent une élévation notable de fréquence. Si l'on considère le modèle dissymétrique X=Y—Y—X, comparable au formiate de méthyle, on peut adopter, d'après les calculs approximatifs précédents, les identifications suivantes :

$\omega_1 \omega'_1 : 1717-1730$ cm^{-1} , $\omega_2 \omega'_2 : 836$ et $904-910$ cm^{-1} ,
 $\omega'_4 \omega_4 : 1012$ et $1145-1157$ cm^{-1} ,
 $\omega_3 \omega'_3 : 334$ et 610 cm^{-1} , $\omega_5 : 760$ cm^{-1} .

On arrive ainsi à attribuer à tous les modes de vibration, prévus par la théorie, des fréquences observées, sauf pour ω_6 et ω'_6 , et ω'_5 . En ce qui concerne ce dernier, le calcul approximatif que nous avons donné laisse prévoir un ordre de grandeur de 475 à 500 cm^{-1} , c'est-à-dire en dehors de notre région d'étude. Les spectres de diffusion de beaucoup d'éthers-sels homologues présentent d'ailleurs une raie dans cette région, qui pourrait par suite correspondre à ω'_5 .

Les modes de vibration ω_1 et ω'_1 représentent ainsi presque uniquement une vibration C=O; pour ω_2 et ω'_2 , on peut les considérer, en première approximation, comme provenant des mouvements des deux parties de la molécule l'une par rapport à l'autre (O=CH)—(O—CH³). L'ordre de grandeur de la fréquence correspondante confirme ce résultat, que nous avons déjà indiqué à propos d'autres composés (nitrates d'alcoyles [8]) que l'oxygène peut remplacer un maillon de la chaîne carbonée sans changer notablement les fréquences, ce qui indique l'existence de forces de liaison et d'angles de valence assez voisins de ceux d'une chaîne carbonée.

c. Nous avons essayé de voir, en séparant, d'une manière d'ailleurs incorrecte, le groupement triatomique angulaire O=C—O du reste de la molécule, s'il était possible de calculer des forces de liaison et des angles de valence acceptables, en utilisant les fréquences observées.

Avec les fréquences 1730 et 1020 cm^{-1} , représentant les vibrations ν_1 et ν_2 (fig. 8), on calcule pour la vibration de déformation ν_3 les nombres suivants :

$f_2 = 4 \cdot 10^5$, $4,1 \cdot 10^5$, $4,5 \cdot 10^5$ dynes/cm;
 $f_1 = 11,81 \cdot 10^5$, $11,81 \cdot 10^5$, $11,81 \cdot 10^6$ »
 $\nu_3 = 388$, 339 cm^{-1} , imaginaire;
 $d = 1,38 \cdot 10^4$, $1,124 \cdot 10^4$ dynes/cm.

f_1 , force de liaison C=O f_2 , force de liaison C—O.

d , force de liaison tendant à conserver l'angle α . L'angle α est voisin de 112° pour $f_2 = 4,1 \cdot 10^5$ dynes/cm. Nous rappelons que la fréquence observée pour ν_3 est 334 cm^{-1} .

Avec les fréquences 1730 et 1160 pour ν_1 et ν_2 , on calcule de même la fréquence ν_3 de la vibration de déformation correspondante

$f_2 = 4 \cdot 10^5$, $4,5 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$ dynes/cm;
 $f_1 = 11,81 \cdot 10^5$, $11,81 \cdot 10^5$, $11,81 \cdot 10^5$ »
 $\nu_3 = 623$, 591 , 485 ;
 $\alpha = 123^\circ$, 120° , 115° environ;
 $d = 1,78 \cdot 10^4$, $1,38 \cdot 10^4$, $1,08 \cdot 10^4$ dynes/cm.

La première ou la deuxième série de valeurs conduisent ainsi à une fréquence voisine de celle qui a été observée (610 cm^{-1}).

Quoiqu'il ne faille pas prendre ce calcul comme rigoureux, à beaucoup près, il indique néanmoins que le groupement O=C—O conserve, dans les éthers-sels aliphatiques, une certaine individualité qui se traduit, dans les déterminations, par la constance de régularités que nous avons observées (1).

IV. Nous allons maintenant passer en revue rapidement les différents éthers-sels aliphatiques, en utilisant l'analyse précédente du spectre du formiate de méthyle, pour obtenir une interprétation des fréquences observées. Nous admettrons qu'il existe, ici encore, deux formes moléculaires.

Une autre preuve de la présence simultanée de deux formes moléculaires pourrait être obtenue, comme nous l'avons fait antérieurement à propos des dérivés dihalogénés 1-2 de l'éthane, en recherchant si toutes les fréquences observées se retrouvent à la fois dans le spectre d'absorption et dans celui de diffusion. En effet, s'il existe un centre de symétrie, les six modes de vibration de la forme « en cuvette » doivent apparaître dans les deux phénomènes, alors que, pour la forme « en chaise », ω'_1 , ω'_2 , ω'_3 sont actifs seulement dans la diffusion, et ω'_4 , ω'_5 , ω'_6 seulement dans l'absorption. Malheureusement, avec les esters, que nous avons étudiés ici, tous les modes de vibration sont permis dans l'absorption et dans la diffusion. Nous rappelons cependant que, dans un travail antérieur [11], nous avons signalé, pour les oxalates de méthyle et d'éthyle, l'alternance de certaines

(1) En appliquant une méthode d'analyse analogue, on peut obtenir l'interprétation du spectre de molécules ramenées à un type à quatre masses vibrantes. Par exemple, le spectre du butène 1-2, donné dans l'effet Raman d'abord par Bourguel, puis complété par Kohlrausch et Stockmair, s'interprète d'une façon très voisine de celui du formiate de méthyle (la vibration propre correspondante se plaçant vers 1640 au lieu de 1730 cm^{-1} environ), avec une liaison C=C, à la place de la liaison C=O. Nous avons déjà montré antérieurement, avec R. Delaby [10], que les dérivés du type allyle $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$ donnent lieu à un spectre qui ne s'explique qu'en admettant l'existence de deux formes moléculaires, avec cinq vibrations de valence distinctes au total. Les fréquences du butène 1-2 rappellent d'une façon assez nette celles du formiate de méthyle.

fréquences, qui indique, d'une manière nette, la présence d'un centre de symétrie, pour l'une des formes et la concordance d'autres fréquences, qui résulte de ce que l'autre forme possède une symétrie moindre — ces résultats étant entièrement d'accord avec la théorie que nous développons ici.

Formiates. — Pour tous les formiates, nous n'avons pu observer la fréquence de déformation qui tombe près de 620 cm^{-1} , alors que les spectres de diffusion ne donnent aucun doute sur son existence. Les régularités près de 750 , 1030 , 1160 et 1730 cm^{-1} s'expliquent par des vibrations analogues à celles du formiate de méthyle. Pour celles de 830 et 920 cm^{-1} environ, on constate que le nombre des fréquences observées, par absorption ou par diffusion, augmente généralement avec l'allongement de la chaîne carbonée. Cette remarque constitue une justification de notre interprétation des modes de vibration ω_2 et ω'_2 et de notre remarque que l'oxygène « simplement lié » se comportait comme un atome de carbone, du point de vue des vibrations de chaîne. On peut indiquer que, pour le formiate de méthyle, la bande infrarouge de 836 cm^{-1} est faible, et qu'elle ne semble pas se retrouver dans le spectre Raman : l'explication serait, à notre sens, que la forme moléculaire correspondante existerait en proportion moindre que l'autre. Au contraire, en s'élevant dans la série, on retrouve, dans la même région, des raies Raman ou des bandes infrarouges fortes.

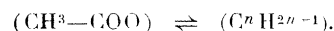
Acétates. — La fréquence de déformation vers 610 cm^{-1} apparaît ici dans tous les spectres d'absorption. Elle est accompagnée, dans la même région, par une autre bande forte que nous devons considérer comme l'analogue de la vibration antisymétrique de déformation ω_3 . Il apparaît donc, relativement aux formiates, une diminution notable de fréquence. Lorsque nous avons étudié les formiates et les acétates métalliques, nous avons observé également le même résultat.

Le spectre de diffusion indique souvent la présence de raies faibles entre 490 et 510 cm^{-1} : nous pensons, d'après les calculs donnés plus haut, qu'il peut s'agir d'une vibration analogue à ω'_3 . Dans tous les spectres de diffusion, on retrouve également une raie voisine de $300\text{--}325\text{ cm}^{-1}$ qui correspond probablement à la vibration de déformation analogue à ω_3 .

Pour les régularités dans la région de 840 et de 950 cm^{-1} , on peut transposer ici ce que nous avons dit à propos des formiates. Mais nous voulons attirer l'attention sur une forte bande d'absorption, qui se trouve dans les spectres de tous les acétates, possédant une chaîne assez longue sans ramifications, et qui se déplace régulièrement vers de plus basses fréquences de 790 à 725 cm^{-1} environ (pour les formiates, l'identification n'était pas aussi nette, car la vibration ω_3 venait se superposer dans cette région). S'il s'agit de termes ramifiés (isobutyle, isoamyle), il n'existe, entre 700 et 800 cm^{-1} , que de

très faibles maxima d'absorption. Nous avons eu déjà souvent l'occasion d'attirer l'attention sur les services que peut donner cette région pour déterminer, au moins approximativement, le degré de ramification de la chaîne carbonée (carbures, alcools, aldéhydes, etc.).

Paranjpe et Savanur [6] ont étudié le déplacement, pour les acétates, d'une suite vers 840 cm^{-1} avec l'allongement de la chaîne (les variations de fréquence sont beaucoup plus faibles que dans la suite précédemment considérée). Ces auteurs ont montré que l'explication s'obtenait en considérant la variation de la masse réduite de la chaîne. On pouvait alors, en première approximation, considérer cette suite comme représentant une vibration



Nos mesures indiquent que cette explication semble également valable pour d'autres séries d'éthers-sels, mais en tenant compte qu'il peut y avoir, avec l'allongement de la chaîne, non pas une, mais plusieurs suites de fréquences provenant d'une vibration schématique de cette nature.

Propionates, butyrates, valériantes. — Il n'est pas possible d'entrer ici dans l'examen détaillé des spectres, qui se compliquent singulièrement, à mesure que l'on s'élève dans la série. Les régularités, que nous avons signalées en débutant, s'interprètent d'une manière analogue à ce que nous venons de voir pour les formiates et les acétates. On remarquera cependant que les fréquences, qui caractérisent le groupement $\text{O}=\text{C}—\text{O}$ considéré, en première approximation comme séparé du reste de la molécule, ne subissent, relativement aux valeurs données pour les acétates, que des changements peu importants (sauf la suite attribuée à ω_4 , qui revient à des valeurs voisines de celles qu'elle possédait pour les formiates).

On peut indiquer, en passant, que les fréquences de déformation, aux environs de 600 et de 630 cm^{-1} , sont généralement bien marquées dans le premier terme de chaque série (propionate, butyrate ou valériante de méthyle), et que, pour les termes plus élevés, les bandes infrarouges s'estompent au point que nous avons dû les omettre dans les tableaux. En ce qui concerne la fréquence due à un mode analogue à ω_3 , l'allongement de la chaîne peut, en effet, empêcher le mouvement d'antirotation des deux parties de la molécule. Pour l'autre fréquence (ω'_3), elle continue à apparaître dans les spectres de diffusion : ce qui est normal, car les fréquences symétriques donnent généralement lieu à des raies Raman fortes et à des bandes infrarouges plus faibles.

VI. a. Nous comparerons maintenant la structure et les vibrations propres, que nous trouvons ainsi pour le groupement carboxyle dans les éthers-sels aliphatiques, avec les conclusions que nous avons

déterminées avec Cl. Duval et M^{me} F. Douvillé [7], pour des sels métalliques. Nous avons montré que, dans ce dernier cas, il y a équivalence entre les liaisons de l'atome de carbone et les atomes d'oxygène qui lui sont reliés. La force qui s'exerce entre l'atome de carbone et chacun des atomes d'oxygène, se place ainsi, dans les sels métalliques, entre celle d'une liaison « simple » et celle d'une liaison « double ». Il en résulte que, si l'on recherche les vibrations d'un modèle angulaire O—C—O (fig. 8), on trouve deux vibrations de valence ν_1 et ν_2 , symétrique et antisymétrique, comprises entre 1350 et 1550 cm^{-1} environ, avec un angle entre 110 et 130°, qui est donc généralement supérieur à l'angle du tétraèdre régulier. La principale nouveauté de notre travail antérieur avait été également la fixation, vers 850 cm^{-1} , de la vibration de déformation ν_3 du groupement carboxyle (dans les sels métalliques), alors que l'on pensait qu'elle se plaçait beaucoup plus bas dans l'échelle des fréquences, (comme on le croyait aussi pour le groupement NO², qui est exactement comparable au groupement carboxyle symétrique).

Si l'on vient maintenant, en passant aux éthers-sels, à créer une dissymétrie entre les liaisons des atomes d'oxygène, reliés à l'atome de carbone, ce que l'on représente schématiquement par les notations habituelles C=O, C—O, l'analyse précédente montre que l'une des fréquences de valence s'élève jusque 1730 cm^{-1} environ, alors que l'autre fréquence de valence s'abaisse soit vers 1150-1250, soit vers 1020 cm^{-1} , suivant la forme moléculaire considérée. Ce résultat était à prévoir intuitivement, mais les calculs précédents ont, au moins, le bon effet de montrer l'existence d'une concordance non pas qualitative, mais quantitative.

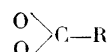
Quant à la fréquence de déformation symétrique du groupement carboxyle, elle éprouve aussi des changements de fréquence, en considérant successivement le modèle COO, symétrique dans les sels métalliques et dissymétrique dans les éthers-sels. De 850 cm^{-1} environ, elle passe à 600 cm^{-1} environ dans l'une des formes moléculaires et, dans l'autre forme, elle s'abaisse jusqu'à 330 cm^{-1} . Il était naturellement impossible de prévoir ce résultat, sans effectuer la discussion précédente.

b. Relativement aux « vibrations de groupe », c'est-à-dire à celles qui dépendent non plus seulement du groupement carboxyle, mais encore de tout ce qu'il y a dans la molécule, nous examinerons rapidement les modifications qui se présentent dans les spectres, quand on passe des sels métalliques aux éthers-sels aliphatiques.

Pour la vibration antisymétrique de déformation ω_1 , qu'il s'agisse de l'une ou de l'autre catégorie de substances, on retrouve, dans le cas des formiates et des acétates, des fréquences du même ordre vers 750 et 630 cm^{-1} respectivement. Ce résultat

indique que les constantes de déformation et les angles de valence sont du même ordre dans les sels métalliques et, pour l'une des formes moléculaires des éthers-sels. Pour l'autre forme, les valeurs doivent être un peu différentes. Dans tous les cas, il faut noter, comme l'on pouvait s'y attendre d'ailleurs, que les forces de liaison de valence du groupement carboxyle ne jouent qu'un rôle secondaire pour cette vibration.

Un autre mode de vibration particulièrement intéressant est celui qui se représente schématiquement par ω_2 et ω'_2 . Nous avons montré, dans notre précédent travail, que l'on pouvait comparer les spectres des sels métalliques, de formule générale



(R représentant une chaîne carbonée) avec ceux de composés X—R (X correspondant à des substituants variés CH³, NH², . . ., Cl, Br, I), et que les fréquences des sels métalliques se plaçaient sensiblement entre celles des dérivés chlorés et bromés. Ici, avec les éthers-sels, les conditions se trouvent entièrement modifiées. Il est facile de s'en rendre compte avec les acétates, par exemple. *Le groupement carboxyle, dans les éthers-sels, est, spectroscopiquement parlant, équivalent à un substituant léger* (OH, NH², CH³). C'est pourquoi, avec les acétates (esters) par exemple, nous trouvons, avec l'allongement de la chaîne, une multiplication des fréquences dans la région entre 800 et 960 cm^{-1} , suivant la forme moléculaire considérée. Au contraire, avec les acétates métalliques, c'était vers 640-650 cm^{-1} qu'il fallait chercher la vibration correspondante. La justification de ces vues se fait entre autres, d'une manière fort probante avec l'acétate d'isopropyle, en raison de la simplicité du spectre de comparaison donné par les termes C³H⁷—X (iso). Pour des substituants légers, en effet, les trois vibrations de valence de la chaîne se placent vers 820, 950 et 1120 cm^{-1} . Avec l'acétate d'isopropyle, la première donne lieu à deux vibrations distinctes à 813 et 881 cm^{-1} , à cause des deux formes moléculaires possibles. La dernière bande vers 1110 cm^{-1} est seule, dans la série des acétates, à posséder une grande intensité dans cette région spectrale, ce qui indique bien que les vibrations du groupement isopropyle se conservent approximativement dans l'éther-sel.

On pourrait objecter à l'interprétation précédente que, dans la région de 600 à 640 cm^{-1} , les acétates aliphatiques possèdent, comme nous l'avons dit, deux bandes fortes, et que l'une au moins d'entre elles pourrait rappeler la vibration ω_2 , que les acétates métalliques possèdent en cet endroit. S'il en était ainsi, c'est-à-dire si le groupement carboxyle, dans les éthers-sels, devait être l'équivalent, au point de vue des vibrations, d'un atome lourd, on ne devrait pas trouver, pour l'acétate d'isopropyle, de bandes dans cette région, ou au moins une seule

bande (ω_3), car, d'après la comparaison avec les termes analogues C^3H^7-X (iso), il n'y a pas de vibration ω_2 correspondante dans cette région pour des substituants lourds.

Nous admettrons donc que, spectroscopiquement parlant, nous pouvons, en première approximation, comparer les spectres des éthers-sels aliphatiques avec ceux des composés possédant des chaînes carbonées analogues, et des substituants X légers. Il est impossible d'entrer ici dans des détails, en raison en particulier de la complexité des spectres, dès que le nombre des atomes de carbone croît, mais on obtient des résultats fort intéressants en utilisant, par exemple, les tableaux que nous avons donnés dans d'autres publications pour les vibrations de valence des composés du type $C^nH^{2n-1}-X$.

VI. *En résumé*, cette rapide analyse montre que les éthers-sels aliphatiques existent très probablement sous deux formes moléculaires. Pour le formiate de méthyle, on peut arriver à attribuer les fréquences observées à des modes de vibration déterminés. Par analogie, dans les spectres des autres éthers-sels,

on peut distinguer, parmi les fréquences mesurées, celles qui se rapportent à la chaîne carbonée et celles qui caractérisent le groupement carboxyle. Celui-ci, comme on l'a vu, possède une structure et, par suite, des fréquences propres très différentes dans les éthers-sels et dans les sels métalliques des mêmes acides. Dans le premier cas, on doit admettre l'existence d'une formule $C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$, analogue à celle que l'on indique généralement, alors que, dans le deuxième, il y a équivalence entre les liaisons des deux atomes d'oxygène rattachés à l'atome de carbone.

Nous remercions M. le Professeur J. Cabannes pour l'important matériel qu'il a bien voulu mettre à notre disposition, ainsi que pour tout l'intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner et les suggestions relatives à l'interprétation des résultats, qu'il nous a indiquées. Nous ne saurions aussi oublier le concours de M^{lle} Delay pour l'obtention d'un certain nombre de spectres.

Manuscrit reçu le 16 juillet 1942.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] R. TITEICA, *Thèse*, Paris, 1933.
- [2] W. W. COBLENTZ, *Carnegie Inst. Publ.*, n° 35, Washington, D. C., 1905.
- [3] W. WENIGER, *Phys. Rev.*, 1910, **31**, p. 388.
- [4] J. LECOMTE, *Thèse*, Paris, 1924; *Traité de Chimie organique* (Grignard et Baud), 1936, **2**, p. 143.
- [5] J. LECOMTE, *C. R. Acad. Sc.*, 1933, **196**, p. 1011. — P. LAMBERT et J. LECOMTE, *C. R. Acad. Sc.*, 1929, **189**, p. 155; *Ann. Comb. liquides*, 1931, n° 6, p. 1001; *Ann. de Phys.*, 1932, **18**, p. 331; 1938, **10**, p. 503; *Publ. sci. et techn. Ministère de l'Air* (Paris, Gauthier-Villars), 1933, n° 34; 1939, n° 142.
- [6] G. R. PARANJPE et K. S. SAVANUR, *Indian J. Phys.*, 1934, **8**, p. 503.
- [7] Cl. DUVAL, J. LECOMTE et M^{me} F. DOUVILLÉ, *Ann. de Phys.*, 1942, **17**, p. 5.
- [8] J. LECOMTE et J.-P. MATHIEU, *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, p. 721; *J. Chim. Phys.*, 1942, **39**, p. 57.
- [9] F. TRENKLER, *Phys. Z.*, 1935, **36**, p. 423.
- [10] R. DELABY et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim. France*, 1937, **4**, p. 738 et 1007.
- [11] M^{me} F. DOUVILLÉ, Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim. France*, 1942, **8**, p. 548.