

Lorsqu'on s'approche du degré d'ozonation de 100% ou qu'on le dépasse quelque peu, une série de fréquences nouvelles montrent l'intervention de la scission spontanée, en particulier entre 1700 et 1800 cm^{-1} . Il peut se former ici l'aldéhyde et l'acide benzoïques, l'aldéhyde et l'acide formiques. En fait, plusieurs des fréquences doivent alors être attribuées à l'acide benzoïque.

Les solutions d'ozonides de styrène subissent aussi le phénomène de scission spontanée lorsqu'elles sont suffisamment concentrées. La figure 5 montre les spectres d'absorption de la solution de degré d'ozonation égal à 75%, immédiatement après l'ozonation (I) et trois semaines plus tard (II).

Conclusion.

Sans vouloir tenter d'accorder pour l'instant les fréquences nouvelles observées avec une constitution déterminée des ozonides, on constatera cependant que des bandes d'absorption caractérisent les ozonides de *trans*-stilbène et de styrène. Ces fréquences, voisines pour les deux ozonides, sont situées dans des domaines spectraux différents, les principales correspondant soit au domaine généralement attribué aux liaisons doubles soit à celui des liaisons simples du carbone avec l'oxygène. L'étude des nombreux ozonides faisant l'objet du mémoire suivant permettra une généralisation de ces remarques.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et
d'Electrochimie de l'Université de Genève.

**44. Recherches sur les spectres d'absorption infrarouges
des ozonides.**

III. Détermination des spectres d'absorption infrarouges des ozonides de l'anéthol, du méthylisoeugénol, du benzène, du naphtalène, du cyclohexène, du limonène, du caryophyllène, du nopinène et des maléate et fumarate d'éthyle

par E. Dallwigk, B. Susz, et E. Briner.

(14 XII 51)

Dans ce troisième mémoire, nous donnons les résultats d'une série de déterminations de spectres d'absorption infrarouges d'ozonides, obtenus pour divers corps appartenant à des groupes assez différents de composés organiques.

Il s'agissait principalement de nous rendre compte des régions du spectre dans lesquelles apparaissent des bandes nouvelles à la

suite d'ozonations modérées: 30 à 50%. Etant donné les conditions choisies pour l'ozonation, les bandes ainsi obtenues sont susceptibles d'être caractéristiques de ces corps. Comme on le verra par la suite, il est remarquable que ces bandes présentent des fréquences voisines pour les différents ozonides (voir tabl. 1).

Les techniques de l'ozonation et de l'enregistrement des spectres ont été décrites dans le mémoire précédent. Tous les liquides utilisés ont été fraîchement distillés, sous pression réduite, dans un appareil entièrement en verre rodé, et leurs indices de réfraction, contrôlés. Les solides ont été sublimés sous vide poussé.

Anéthol.

L'ozonation de l'anéthol a été faite sur une solution 1-m. dans CCl_4 . L'absorption de l'ozone est presque complète. Lors d'ozonations poussées, on obtient une précipitation d'acide anisique, avec formation d'acétaldéhyde, preuve évidente de scission spontanée (ce phénomène se produit ici rapidement puisque l'un des constituants du système, l'acide anisique, précipite). C'est pourquoi nous avons déterminé les spectres de solutions très peu ozonées (fig. 1).

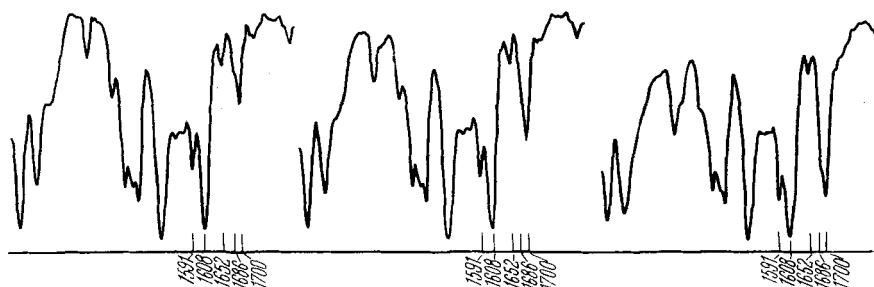


Fig. 1.

Solution d'anéthol. Solution ozonée à 7%. Solution ozonée à 25%.

Voici les fréquences principales que nous trouvons dans la solution ozonée à 10%: 942, 963, 1012, 1035, 1117 F, 1161, 1176 F, 1211, 1245, 1280, 1304, 1323, 1376, 1418, 1435, 1454, 1505, 1560, 1583, 1600, 1649, 1681, 1701 M, 1734, 1747, 1884 F, 2070, 2730, 2850, 2915¹).

La bande située à 1700 cm^{-1} , est beaucoup plus intense que dans la solution primitive d'anéthol. Le coefficient d'extinction moléculaire de cette bande, déterminé pour divers degrés d'ozonation, est 10 fois plus fort pour l'ozonide que pour l'anéthol; c'est la raison pour laquelle nous attribuons cette bande à l'ozonide.

Méthylisoengénol.

L'ozonation du méthylisoengénol a été faite à 50% sur une solution 1,5-m. dans CCl_4 au degré 50%. Dans la figure 2 sont comparés les spectrogrammes de la solution de

¹) La signification des lettres indiquant les intensités relatives a été donnée dans le mémoire II; pour abréger, nous ne mentionnons pas qu'il s'agit de cm^{-1} dans les listes de fréquences; sh: side-hill (épaulement).

méthylisooeugénol avant et après ozonation¹). Fréquences observées sur le spectrogramme du produit ozoné: 859 M, 963 F, 1028 FF, 1067 f, 1109 Msh, 1127 sh, 1140 FF, 1160 FF, 1197 m, 1235 FF, 1252 FF, 1297 fsh, 1336 m, 1380 M, 1418 M, 1461 M, 1512 F, 1585 F, 1602 F, 1687 F.

Parmi ces fréquences notons: 1067, 1109, 1380 et 1687 cm^{-1} qui sont absentes sur le spectrogramme du produit non ozoné, et la bande 1587 cm^{-1} qui apparaît déjà dans le méthylisooeugénol, mais qui est très fortement renforcée par l'ozonation. Notons aussi la diminution de la bande 963 cm^{-1} , double liaison éthylénique.

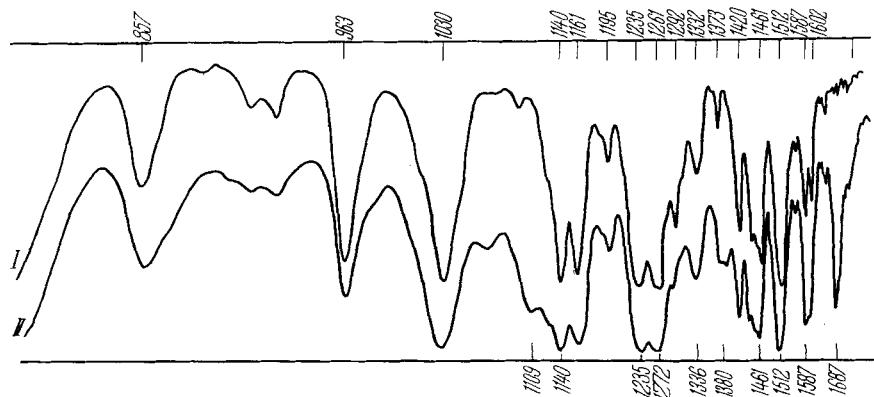


Fig. 2.
Ozonation du méthylisooeugénol.

La fréquence de la bande nouvelle 1687 cm^{-1} concorde exactement, ainsi qu'il l'a été signalé dans le mémoire I, avec celle d'une raie *Raman* assez intense; l'existence de cette bande, que nous devons attribuer à l'ozonide, confirme donc nos résultats antérieurs.

Benzène.

Nous avons ozoné du benzène seul et en solution 1-m. dans CCl_4 . Le degré d'ozonation est de 5% environ pour cette dernière solution; il est difficile à déterminer exactement, étant donné la résistance relative du benzène vis-à-vis de l'ozone peu concentré, qui se marque par une proportion très forte d'ozone non consommé. Dans la fig. 3, nous comparons la solution avant (trait double fin), et immédiatement après ozonation (trait fort).

Les fréquences nouvelles sont: 1078 cm^{-1} et 1752 cm^{-1} qui accusent une intensité relativement grande pour un si faible degré d'ozonation, alors que les bandes du benzène n'ont presque pas diminué. Il est cependant intéressant de noter que le noyau benzénique est bien attaqué, malgré la faible concentration de l'ozone utilisé, 3 à 4 %, et le faible degré d'ozonation. Dans des composés comme le stilbène et le styrène (mémoire II), la double liaison éthylénique, beaucoup plus réactive, protège les noyaux benzéniques.

¹⁾ Dans les fig. suivantes, le spectrogramme supérieur se rapporte à la solution non ozonée, le spectre inférieur II à la solution ozonée.

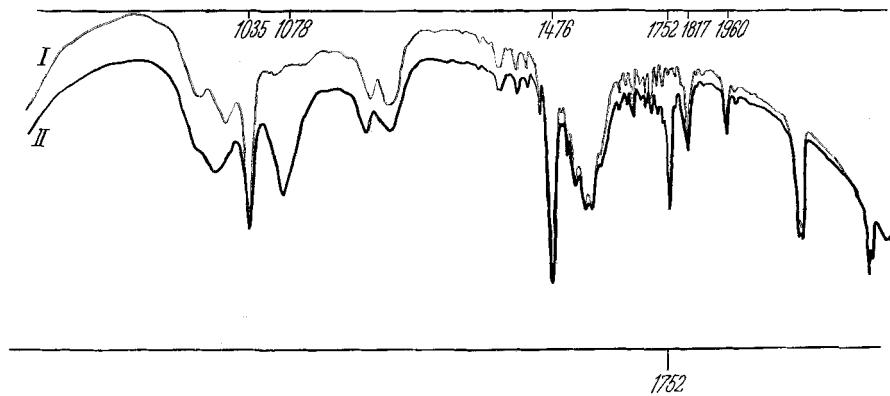


Fig. 3.
Ozonation du benzène.

La fig. 4 montre la variation qui survient dans le benzène seul fraîchement ozoné (trait fin), après un intervalle de 15 jours (trait fort); les fréquences 1065 et 1752, caractéristiques de l'ozonide, s'effacent en même temps qu'apparaissent un certain nombre de nouvelles bandes, notamment 1213 M, 1363 m, 1723 FF, 1745 sh.

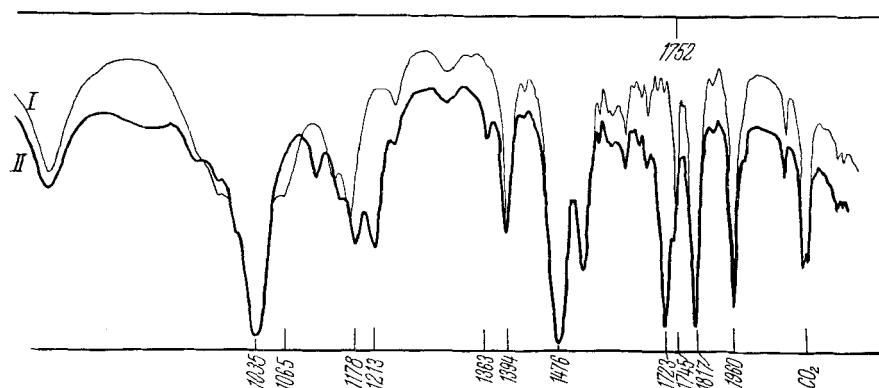


Fig. 4.
Evolution du benzène ozoné.

Naphtalène.

Solution 0,2-m. ozonée dans le CCl_4 ; l'absorption de l'ozone est incomplète; on obtient rapidement une précipitation de l'ozonide; sa faible solubilité nous a contraints à le séparer par filtration pour l'étudier à l'état solide en suspension dans le nujol (fig. 5 II).

A titre de comparaison, nous donnons (fig. 5, I) le spectre du naphtalène dans le nujol. On voit qu'en utilisant cette technique, l'ozonide donne des bandes très nettes, notamment 1735 M, 1693 M, 1648 sh, et une bande large, dont le maximum se situe entre 1030 et 1090 cm^{-1} .



Fig. 5.
Ozonation du naphtalène.

Cyclohexène.

Solution 1-m. dans CCl_4 , degré d'ozonation 16%. Nous avons obtenu un premier spectre, comportant les fréquences nouvelles 1212 F et 1732 M. Un trouble s'étant produit après un certain temps dans la solution ozonée, nous avons déterminé, après filtration, le spectre du précipité dans le nujol. La bande principale se situe alors à 1724 cm^{-1} (fig. 6).

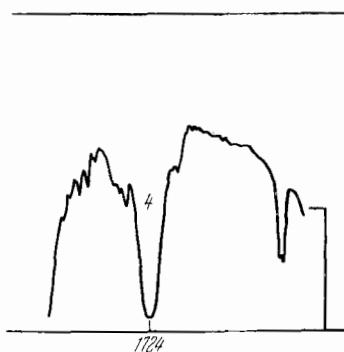


Fig. 6.
Ozonation du cyclohexène.

Limonène.

Solution 0,5-m. La fig. 7 montre le spectre d'une solution après ozonation de 50%. Le limonène comportant deux doubles liaisons, chacune des doubles liaisons serait ozonée jusqu'à 25% si l'ozone se répartissait également sur les deux, ce qui est peu probable. L'ozone est absorbé presque complètement; on observe, peu après le début, un dégagement de vapeurs blanches de trioxyméthylène, formé par polymérisation d'aldéhyde formique, issu d'une scission spontanée de l'ozonide.

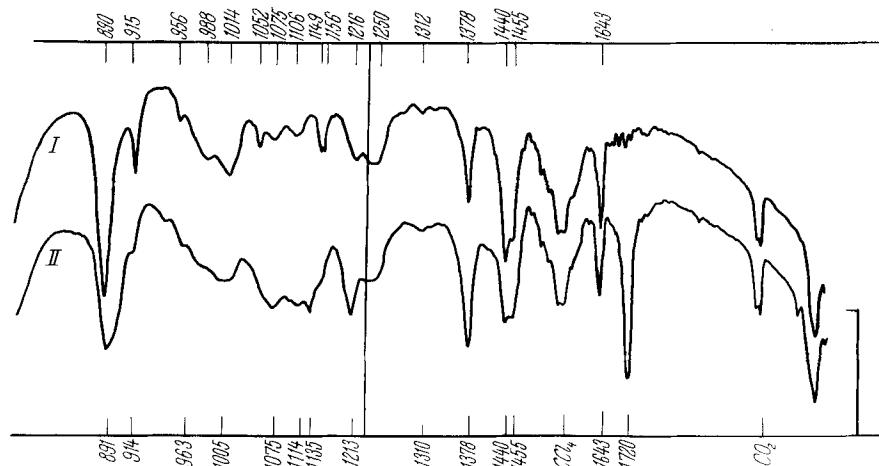


Fig. 7.
Ozonation du limonène.

Fréquences trouvées: 891 M, 915 m, 963 ff, 1005 ff, 1075 m, 1114 m, 1135 m, 1213 M, 1310 ff, 1379 F, 1444 M, 1455 sh, 1719 FF. Fréquences nouvelles: 1075 m, 1114 m, 1135 m, 1213 M, 1379 F et 1719 FF. Notons aussi les bandes du limonène d'intensités décroissantes: 891 M, 915 m, 1140 M, et 1455 sh¹.

Caryophyllène.

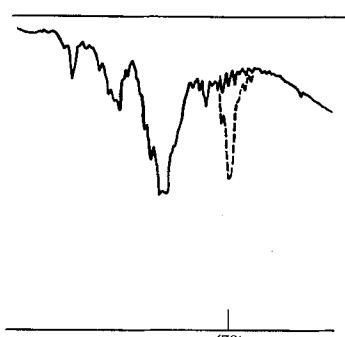
Solution 0,5-m. dans CCl_4 , degré d'ozonation 50%. Il se forme aussi du trioxy-méthylène par polymérisation de l'aldéhyde formique, issu d'une scission spontanée de l'ozonide.

Dans la fig. 9, on trouve pour la solution ozonée les fréquences: 863 ff, 878 sh, 890 M, 977 ff, 1011 ff, 1072 M, 1116 FF, 1161 m, 1253 M, 1368 F, 1450 F, 1640 m, 1718 FF, parmi lesquelles nous notons 1072 M, 1116 m, 1161 m, 1253 M, 1368 F, 1718 FF, nouvelles, alors que 863, 878 diminuent; les 2 fréquences 1182 et 1276 ont même disparu.

Nopinène.

Solution 0,5-m. dans CCl_4 . L'absorption de l'ozone est complète. La fig. 10 montre le spectre des solutions ozonées à 10% (II) et à 50% (III).

1) Mentionnons à titre de simple indication que nous avons déterminé le spectrogramme d'absorption infrarouge d'une solution, ozonée à 15%, de *caoutchouc naturel* (crêpe) dans CCl_4 ; il comporte une bande nouvelle de fréquence 1724 cm^{-1} , soit dans le domaine de fréquences où nous avons constaté une bande dans les spectrogrammes des ozonides étudiés.



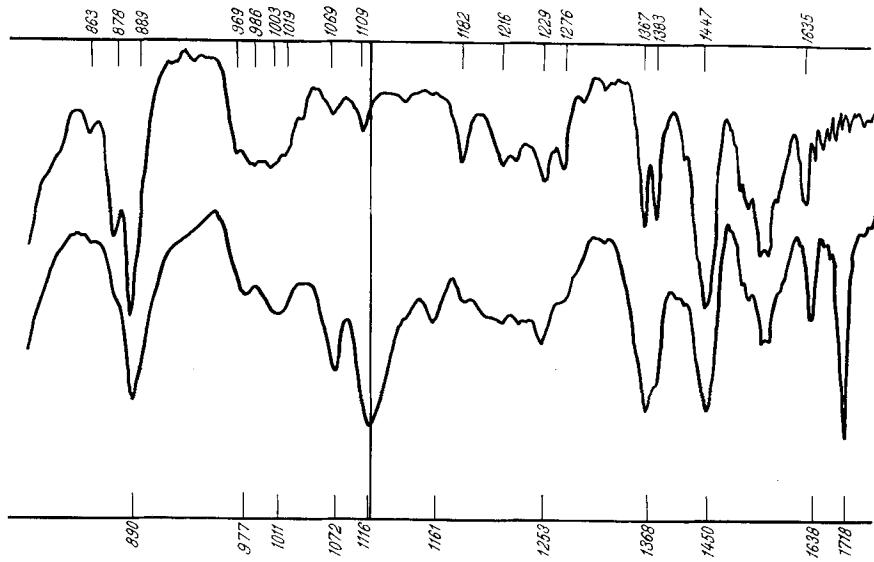


Fig. 9.
Ozonation du caryophyllène.

Fréquences trouvées pour la solution ozonée: 690 f, 715 M, 903 ff, 926 ff, 944 ff, 971 m, 977 sh, 1011 m, 1020 ff, 1066 FF, 1100 FF, 1117 ff, 1163 f, 1216 M, 1230 M, 1250 M, 1317 ff, 1348 f, 1366 m, 1384 f, 1445 F, 1471 msh, 1525 m, 1718 M.

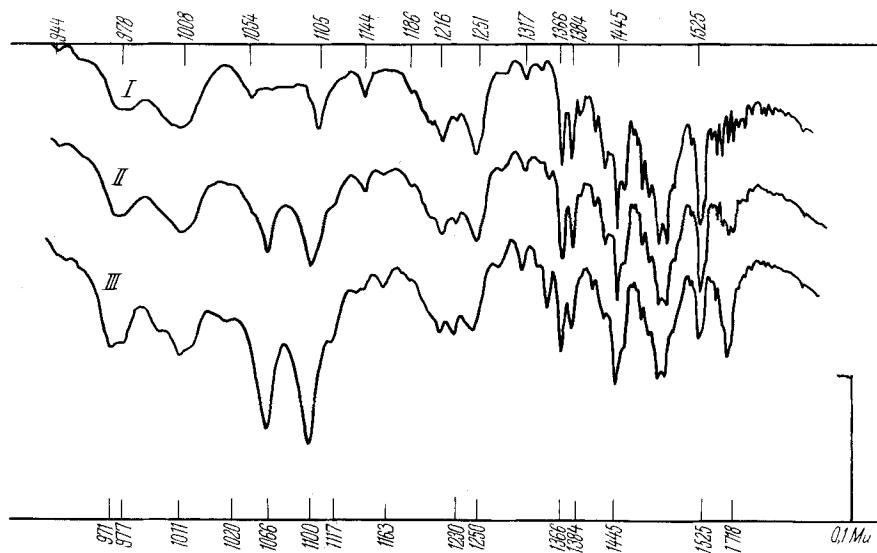


Fig. 10.
Ozonation du nopolène.

Les fréquences 690, 715, 1384, 1525 du nopolène décroissent, alors que les fréquences 971 m, 977 sh, 1011 m, 1066 FF, 1100 FF, 1216 M, 1230 M, 1250 M et 1718 M sont nouvelles.

Maléate d'éthyle.

Une solution 1,5-m. dans CCl_4 a été ozonée à 40%. Nous avons opéré sur des solutions un peu plus concentrées que dans les mesures précédentes, afin de déterminer les spectres *Raman* et infrarouges sur le même produit ozoné modérément, ainsi que cela a été fait pour le méthylisoeugénol (voir mémoire I). Dans les travaux antérieurs, en effet, les déterminations *Raman* avaient été faites sur des produits fortement ozonés et concentrés, conditions favorisant la réaction de scission et les oxydations parasites. Les absorptions obtenues en infrarouge à des épaisseurs de 100μ (comme cela a été le cas pour les autres spectres) étant trop fortes, nous avons fait des déterminations à une épaisseur de 25μ . La figure 11 montre les fréquences de la solution ozonée 886 m, 920 ff, 970 m, 996 Msh, 1028 FF, 1103 FF, 1150—1295 FF, 1377 sh, 1382 F, 1402 F, 1444 M, 1462 M, 1642 M, 1728—1765 FF.

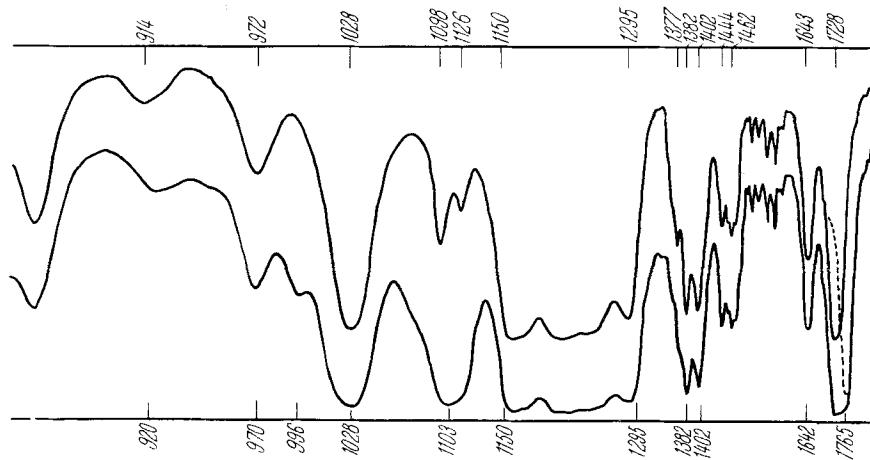


Fig. 11.
Ozonation du maléate d'éthyle.

Cette dernière bande est beaucoup plus large que la bande 1728 cm^{-1} de la solution non ozonée. De la densité optique présentée par cette large bande, nous avons soustrait la densité optique de la fraction du maléate non ozoné, ce qui a fait apparaître une bande nette et intense de l'ozonide à 1765 cm^{-1} . Elle est indiquée par un trait pointillé sur le dessin.

Cette fréquence est l'une de celles qui avaient été considérées comme caractérisant l'ozonide dans les spectrogrammes *Raman* établis dans des recherches antérieures¹⁾.

Fumarate d'éthyle.

Une solution 1,5-m. dans CCl_4 a été ozonée à 40%. Le spectre de la fig. 12 est pris à une épaisseur de 25μ .

Fréquences trouvées: 860 m, 983 F, 1033 FF, 1097—1118 FF, 1150—1312 FF, 1366 F, 1393 m, 1446 M, 1464 M, 1644 M, 1710—1770 FF. Un calcul analogue à celui indiqué pour le maléate donne également une fréquence 1754 cm^{-1} FF, attribuée à l'ozonide. On avait trouvé antérieurement la fréquence *Raman* 1762 cm^{-1} pour cet ozonide. L'écart n'est pas négligeable mais, peut s'expliquer par l'approximation du calcul effectué sur la large bande infrarouge.

¹⁾ Elles ont été citées dans le mémoire I.

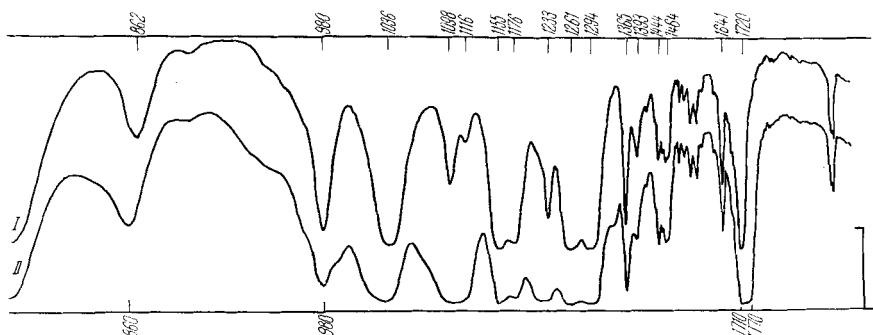


Fig. 12.
Ozonation du fumarate d'éthyle.

La fig. 13 montre la diminution de la bande répondant à la fréquence de la double liaison éthylénique (1641 cm^{-1}); cette diminution ne se manifeste d'une manière nette et de plus en plus marquée qu'aux degrés d'ozonations élevés.

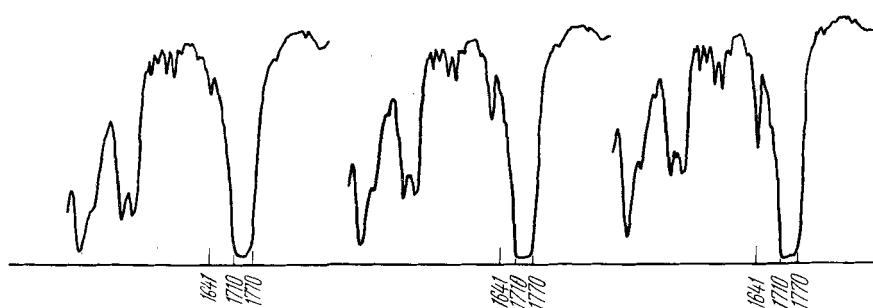


Fig. 13.
Ozonation à 100%, ozonation à 90%, ozonation à 70%.

Nous rassemblons dans les tableaux ci-dessous les fréquences principales (en cm^{-1}) trouvées pour les ozonides, aux degrés d'ozonation inférieurs à 50%.

Stilbène (trans)	Styrène	Anéthol	Méthyl- isoéugénol	Benzène	Naphta- lène
1054 F	1065 F		1067 f 1109 M	1078 M	1028 FF 1086 FF
1203 M	1213 M		1380 M		1302 M 1648 sh
1709 F	1708 M	1700 FF	1687 F	1752 F	1693 F 1735 sh

Cyclo-hexène	Limonène	Caryo-phyllène	Nopinène	Maléate d'éthyle	Fumarate d'éthyle
1212 F	1075 m	1072 M	1066 F	996 M	1118 F
	1114 m	1116 FF	1118 F	1150 FF	1097 F
	1135 m	1161 m	1216 M		1155 FF
	1213 M	1253 M	1230 M	1295 FF	
	1379 F	1368 F	1250 M		1312 F
	1732 M	1719 FF	1718 F	1765 F	1765 F

RÉSUMÉ.

On a établi l'existence de plusieurs bandes d'absorption caractérisant le spectre infrarouge des ozonides. En particulier la bande qui se place entre 1680 et 1780 cm^{-1} est toujours présente et très intense.

Cette bande se retrouve dans le spectre *Raman* des ozonides, tel qu'il a été déterminé dans les travaux antérieurs et dans les présentes recherches. La forte intensité de cette bande et sa concordance avec la raie *Raman* nous autorisent à la considérer comme une vibration fondamentale, bien caractéristique de la structure de l'ozonide. Cette fréquence se place dans le domaine généralement attribué aux fréquences se rapportant aux doubles liaisons. Il y a lieu également de remarquer, dans le tableau, la présence de plusieurs fréquences appartenant au domaine spectral, 1050—1175 cm^{-1} , du groupement $-\text{C}=\text{O}-$.

Dans les composés à double liaison éthylénique, qui ont été étudiés, l'intensité des bandes de la double liaison diminue avec le degré d'ozonation croissant.

L'interprétation des fréquences attribuées aux ozonides fera l'objet d'études ultérieures.

Nous tenons à remercier très vivement la *Fondation pour bourses dans le domaine de la Chimie*, dont l'appui a permis à l'un de nous (*E. Dallwigk*) de se consacrer à ces recherches.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie de l'Université de Genève.