

271. Recherches sur le spectre d'absorption infrarouge des ozonides.

V. Caractéristiques des spectres des ozonides du *trans*- et du *cis*-stilbène; comparaison avec le spectre *Raman* de l'ozonide du *trans*-stilbène

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

(13 IX 52)

Dans l'une de nos précédentes publications¹⁾, nous avons étudié l'absorption infrarouge des produits de l'ozonation, à différents degrés, du *trans*-stilbène.

Dans la présente note, nous relatons les résultats d'une étude semblable faite sur les produits d'ozonation du *cis*-stilbène. Il y avait lieu en effet de voir si des différences sensibles se manifestent dans les spectres d'absorption infrarouge des produits d'ozonation des deux isomères.

Disposant d'un spectre *Raman*²⁾, assez complet, d'une solution du *trans*-stilbène dans le CCl₄, ozonée à 50 %, nous avons pu faire quelques comparaisons utiles avec les données fournies par la spectrographie infrarouge.

D'autre part, ayant eu à déterminer des spectres d'absorption infrarouge du *trans*- et du *cis*-stilbène, en vue de l'étude des effets produits par l'ozonation, nous mentionnerons diverses constatations qui nous semblent apporter quelques compléments à celles signalées à propos des déterminations faites antérieurement par d'autres auteurs³⁾. Nous avons été amenés à relever également quelques comparaisons avec les résultats obtenus pour ces deux corps par la spectrographie *Raman*⁴⁾.

Partie expérimentale.

Pour les conditions de l'ozonation et de la détermination des spectres, nous renvoyons au mémoire cité plus haut, car nous avons opéré de la même manière pour le *cis*-stilbène⁵⁾.

¹⁾ B. Susz, E. Dallwigk & E. Briner, Helv. **35**, 345 (1952).

²⁾ Ce spectre a été établi par l'un de nous (E. D.) au cours d'un travail accompli dans le laboratoire de chimie de l'Ecole Normale Supérieure à Paris. Nous tenons à remercier le Professeur G. Dupont, Directeur de l'Ecole Normale Supérieure, ainsi que M. Dulou, Maître de Recherches, d'avoir bien voulu faciliter ce travail. Nous exprimons aussi notre reconnaissance à Mlle G. Clément pour son utile concours.

³⁾ Lambert & Lecomte, Ann. phys. [2] **10**, 503 (1938); Tuot, Bl. **1950**, 852; Thompson, Soc. **1950**, 214.

⁴⁾ Spectres *Raman* déterminés par Dadieu, Pongratz & Kohlrausch, M. **60**, 221 (1932).

⁵⁾ M. J. P. Waller a bien voulu nous préparer ce corps, par décarboxylation de l'acide α -phényl-cinnamique, en présence d'un catalyseur (Cr₂O₃, 2CuO), Soc. **1934**, II, 1130; nous lui en exprimons notre reconnaissance.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II; I se rapporte aux spectres relatifs aux systèmes non-ozonés, II aux systèmes ozonés. Les spectres infrarouges¹⁾ du *cis*- et du *trans*-stilbène ont été obtenus avec des solutions 1/4 molaires dans le CCl₄ ou le cyclohexane (ce dernier dissolvant est transparent dans les régions spectrales masquées par l'absorption propre au CCl₄).

Tableau I.

<i>Trans</i> -stilbène <i>Raman</i> ²⁾	<i>Trans</i> -stilbène infrarouge ³⁾	<i>Cis</i> -stilbène <i>Raman</i> ²⁾	<i>Cis</i> -stilbène infrarouge ³⁾
226 (101)		166 (101)	
		257 (3)	
482 (14)		399 (8)	
		558 (7)	
620 (3)	690 FF*	615 (2)	
		727 (1)	700 F
	760 M*	743 (2)	
		777 (1)	
847 (21)		841 (1)	864 m
	908 ff	965 (8)	924 F
1004 (10)	961 FF	1000 (10)	982 m
	1031 f	1027 (2)	1004 f
1188 (15)		1150 (4)	1030 m
	1073 m	1190 (4sh)	1073 m
1321 (51)		1235 (4)	1180 ff
			1185 ff
1441 (3)	1419 ff	1321 (41)	1405 m
	1455 M	1406 (1)	1445 F
1486 (3)		1491 (2)	
			1495 M
1590 (15)		1572 (3)	1575 m
	1601 M	1596 (10)	
1632 (15)			1600 m
		1630 (8)	

En ce qui concerne les fréquences dues à la vibration de la double liaison éthylénique, on constate l'absence de bande d'intensité appréciable dans la région de 1630 cm⁻¹ du spectre infrarouge, aussi bien du *cis*- que du *trans*-stilbène. Ainsi cette vibration de valence se produirait sans modification du moment dipolaire de la molécule⁴⁾. Par contre, dans le spectre *Raman*, cette fréquence apparaît intense à 1630 cm⁻¹ pour l'isomère *cis*- et à 1632 cm⁻¹ pour l'isomère *trans*. La vibration a donc provoqué une variation de la polarisabilité de la molécule.

¹⁾ Les lettres conventionnelles indiquant les intensités des absorptions sont les mêmes que dans les mémoires précédents. Les astérisques indiquent qu'il s'agit de fréquences observées pour les corps en solution dans le cyclohexane.

²⁾ D'après *Dadieu, Pongratz & Kohlrausch*, loc. cit.

³⁾ Selon nos propres déterminations.

⁴⁾ *J. Lecomte*, dans son ouvrage sur le rayonnement infrarouge (*Gauthier-Villars* 1949) dit, tome II p. 432, «la double liaison C=C se traduit par une vibration de fréquence qui n'apparaît pas toujours dans les spectres infrarouges».

La fréquence due à la déformation en rapport avec la double liaison se marque en infrarouge par une bande forte à 961 cm^{-1} pour le *trans*-stilbène¹⁾; la bande, forte aussi, constatée à 924 cm^{-1} pour le *cis*-stilbène, nous paraît avoir la même attribution. Mais dans le spectre *Raman* on ne trouve pas de raie correspondant à ces fréquences. Ainsi cette vibration produit une variation du moment dipolaire, mais non de la polarisabilité.

Tableau II.

<i>Trans</i> -stilbène ozoné à 50% <i>Raman</i>	<i>Trans</i> -stilbène ozoné à 50% infrarouge	<i>Cis</i> -stilbène ozoné à 50% infrarouge
400 (1)		
459 (10)		
	695 M*	
616 (1)	708 m*	700 F
	743 M*	
757 (31)	748 M*	
	748 M*	
792 (31)	828 m	835 f
		864 m
848 (1)		
867 (1)	914 m	914 msh
957 (2)	966 f	
		924 M
999 (5)		954 m
		982 ff
1026 (1)	1025 m	1004 f
	1056 M	1025 F
1136 (1)	1087 f	1056 FF
1155 (1)	1166 f	1086 F
		1110 f
1180 (2)		1165 f
		1175 f
1195 (4)	1203 M	1208 F
		1215 F
1319 (1)	1309 m	1267 f
1334 (2)	1369 M	1310 M
		1369 M
1445 (2)	1388 ff	1386 m
1535 (2)		
1575 (2)		
1597 (10)		
1638 (10)		
1705 (1)	1706 F	1710 FF

Nous voyons apparaître, dans les spectres infrarouges des solutions ozonées des deux isomères, plusieurs fréquences nouvelles, la plus caractéristique étant située à 1710 cm^{-1} pour les deux isomères. C'est la bande la plus forte du spectre infrarouge de ces produits; aussi dans le travail précédent l'avions-nous considérée comme spécialement caractéristique de l'ozonide. Par contre, elle est très faible dans le spectre *Raman* du *trans*-stilbène

¹⁾ Voir au sujet de la fréquence 961 cm^{-1} , Lambert & Lecomte, loc. cit. p. 555.

ozoné. Cette différence entre les spectres *Raman* et infrarouges des ozonides a été relevée comme étant assez générale dans les produits d'ozonation étudiés antérieurement¹⁾.

Plusieurs bandes du spectre infrarouge sont atténuées ou disparaissent lors de l'ozonation progressive; ce sont, pour le *trans*-stilbène 690 m, 790 M, 961 M, 1073 m, 1497 M, 1600 m et pour le *cis*-stilbène 864 m, 924 F, 1073 M, 1405 m. Parmi elles relevons spécialement la fréquence de déformation en rapport avec la double liaison 924 cm^{-1} pour le *cis*- et 961 cm^{-1} pour le *trans*-, dont il a été question plus haut.

En spectrographie *Raman*, la forte intensité (la bande correspondante est très faible en infrarouge) de la fréquence 1638 cm^{-1} , attribuée à la double liaison éthylénique dans le *trans*-stilbène, n'est pas atténuée par l'ozonation à 50%; elle reste égale à celle de la double liaison aromatique²⁾.

En comparant encore les spectres infrarouges du *cis*- et du *trans*-stilbène ozonés, on constate que les fréquences 1025, 1056, 1087, 1166, 1309, 1369, 1388, se retrouvent pour les deux isomères, mais avec des intensités différentes, alors que d'autres fréquences ne se trouvent que pour l'un d'eux: 1208 F, 1215 F présentes dans le *cis*-, absentes dans le *trans*-³⁾. Ainsi ces deux ozonides nous paraissent différer dans leur structure.

RÉSUMÉ.

La forte bande considérée comme caractéristique de l'ozonide dans le spectre d'absorption infrarouge des produits d'ozonation du *trans*-stilbène, est apparue avec la même intensité et à la même fréquence (1710 cm^{-1}) dans les produits d'ozonation du *cis*-stilbène. Les deux isomères présentent cependant des différences dans d'autres régions spectrales de leur absorption infrarouge.

Dans le spectre *Raman* du *trans*-stilbène ozoné à 50%, la bande, attribuée à l'ozonide dans la région 1710 cm^{-1} , apparaît très faible; mais l'ozonation à ce degré n'a pas diminué sensiblement la forte intensité de la raie correspondant à la fréquence 1638 cm^{-1} , attribuée à la double liaison éthylénique dans le *trans*-stilbène.

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'électrochimie de l'Université de Genève.

¹⁾ *E. Briner, B. Susz & E. Dallwigk, C. r.* **234**, 1932 (1952).

²⁾ Nous aurons à revenir dans un prochain mémoire sur des constatations semblables faites pour plusieurs des ozonides que nous avons étudiés au point de vue spectral.

³⁾ Dans un travail précédent (*E. Dallwigk, B. Susz & E. Briner, Helv.* **35**, 1377 (1952)) sont apparues aussi des différences dans l'effet produit par l'ozonation sur les maléates et fumarates d'éthyle. Nous comptons revenir sur ce point dans un prochain mémoire.

Errata.

Helv. **35**, 262 (1952), mémoire No. 33 de *R. W. Jeanloz*, 4me, 5me et 6me lignes du premier alinéa, lire: glucosaminique, au lieu de: glucuronique, et: glucuronique au lieu de: glucosaminique. *Ibid.* p. 265, tableau I, mettre un astérisque après: groupes aldéhydiques %.

Helv. **35**, 1542 (1952), Abhandlung Nr. 195 von *E. Tagmann, E. Sury und K. Hoffmann*, in der Legende zu den Formeln lies: $R_3 = H$, Alkyl... anstatt: $R_3 = \text{Alkyl}$...