

This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]

On: 18 February 2013, At: 13:46

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954

Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl19>

### Étude de la Conformation des Chaines Hydrocarbonées des Acides Z-9 Octadécénoïque,† E-9 Octadécénoïque† et n-Nonanoïque dans L'état Liquide par Spectrométries Raman et Infrarouge

Alain Gruger<sup>a</sup> & Claudine Vogel-weill<sup>a</sup>

<sup>a</sup> LASIR-CRNS-2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

Version of record first published: 04 Oct 2006.

To cite this article: Alain Gruger & Claudine Vogel-weill (1994): Étude de la Conformation des Chaines Hydrocarbonées des Acides Z-9 Octadécénoïque,† E-9 Octadécénoïque† et n-Nonanoïque dans L'état Liquide par Spectrométries Raman et Infrarouge, Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 238:1, 215-225

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10587259408046929>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions,

claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Étude de la Conformation des Chaines Hydrocarbonées des Acides Z-9 Octadécénoïque,<sup>†</sup> E-9 Octadécénoïque<sup>†</sup> et *n*-Nonanoïque dans L'État Liquide par Spectrométries Raman et Infrarouge

ALAIN GRUGER et CLAUDINE VOGEL-WEILL

LASIR-CRNS-2, rue Henri Dunant-94320 Thiais, France

(Received January 18, 1993; in final form March 25, 1993)

A vibrational and attendant conformational analysis from Raman and infrared spectra measured respectively in the range 100–3200 cm<sup>-1</sup> and 400–3700 cm<sup>-1</sup> of molten oleic and elaidic acids, i.e. Z and E configurations of Δ-9 octadecenoic acid, and of *n*-nonanoic acid is presented. A comparative study of the most sensitive vibrations to alkyl chains conformational changes: C—C stretching modes (950–1150 cm<sup>-1</sup>), δCCC deformation (particularly D-LAM) (150–350 cm<sup>-1</sup>) and rocking methyl deformation, *r*<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>, (800–980 cm<sup>-1</sup>) lead us to the following results. In the three pure liquid compounds, the dimeric carboxylic group conserves a C<sub>i</sub> local symmetry and couples, as in the solid state, the vibrational modes of the two nine carbon polymethylene chains located at both sides; the degree of coupling depends on the type of vibration. For the skeleton stretching vibrations the overall C<sub>18</sub> central pseudo-paraffinic segment is involved; the frequencies measured, close to those of the solid state lend support to a central C<sub>18</sub> nearly fully extended rotamer. On the contrary, for the longitudinal acoustic mode (LAM1), more sensitive to the C<sub>18</sub> planarity distortions, a D-LAM (D for disorder) appears: its frequency shows that the most frequent nonlocalizable all-trans segment consists of 10–11 carbon atoms with a C<sub>18</sub> pseudo-paraffinic average statistical disorder decreasing from nonanoic acid to the oleic and elaidic acids. Consequently, the 1090 cm<sup>-1</sup> Raman and infrared signal, characteristic of a chain with “left-handed” defects, only intense in the olefinic acids spectra, appears to be due to their C<sub>9</sub> strongly disordered methylated segments. The *r*<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> attributions agree with this result: in the olefinic acids, the end chain defects GT<sub>*n*-4</sub>, TGT<sub>*n*-5</sub>, G<sup>±</sup>TG<sup>±</sup>T<sub>*n*-6</sub> are observed whereas in the nonanoic acid the only one significantly present is the GT<sub>*n*-4</sub> defect. Finally, in the amorphous state, oleic and elaidic acids are constituted by a relatively ordered upper half, i.e. the half nearest the head group, and a more disordered lower half; this conformational behaviour partly explains why in a suited aqueous environment, amphiphilic oleic or elaidic acid molecules join together in ordered packing with a sufficient degree of fluidity, to form bilayer structures as myelin tubes, i.e. simple models of biological membranes.

**Keywords:** oleic and elaidic acids, liquid state, IR and Raman spectroscopy, conformational analysis

<sup>†</sup>Pour nommer les acides Z et E-9 octadécénoïques, nous utiliserons, respectivement, les noms triviaux d'acide oléique et d'acide élaïdique.

## INTRODUCTION

L'importance des systèmes lipidiques dans la constitution des membranes biologiques<sup>1-3</sup> rend essentiel la connaissance de l'état conformationnel des chaînes polyméthyléniques de ces systèmes dans l'état mésomorphique lyotropique; le désordre présent et sa nature dans les chaînes déterminent en effet, en partie, la structure et les propriétés des membranes concernées. Dans le cadre plus général d'un travail entrepris à l'aide des microspectrométries Raman et infrarouge sur deux modèles de membranes à structure myélinique dont la partie hydrophobe est constituée en partie ou en tout par le groupement *Z*-9 octadécénoyle,<sup>4,5</sup> nous avons effectué l'étude, par spectrométrie de vibration classique, des acides *Z* et *E*-9 octadécénoïque ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ) (acide oléique, acide élaïdique) et de l'acide *n*-nonanoïque ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ) dans les états solide et liquide. Dans cet article, nous présentons les résultats relatifs à l'état liquide; ceux concernant l'état solide<sup>6</sup> seront dans un but de comparaison rappelés tout au long de la discussion. Les écarts à l'enchaînement tout *s*-trans relevés dans les restes oleyle et élaïdyle pourront expliquer, en partie, l'aptitude des acides oléfiniques, surtout de l'acide oléique, à former, seuls ou en association avec le cholestérol, des structures mésomorphiques lyotropiques, ce qui n'est pas le cas pour l'acide nonanoïque.

La flexibilité conformationnelle des chaînes hydrocarbonées a fait l'objet, à partir des molécules modèles que sont les *n*-alcane à longue chaîne, de nombreuses études à l'aide de techniques diverses: diffraction des RX,<sup>7-9</sup> spectrographie RMN,<sup>2,10</sup> spectrographies Raman et infrarouge<sup>8,11-19</sup>; notons qu'en règle générale ces travaux privilégient les transitions solide-solide plutôt que solide-liquide, en raison de la plus grande facilité de description de l'état solide. Parmi les résultats rapportés en Raman et en infrarouge,<sup>8,11-19</sup> les plus complets sont, en infrarouge, ceux de Snyder et coll. qui étudient un grand nombre d'alcane à longue chaîne et le polyéthylène<sup>11,15,17,19</sup> et en Raman celui de Zerbi et coll. relatif au *n*-nonadécane.<sup>14</sup> Ces deux auteurs ont montré l'efficacité de ces deux techniques, dont les temps d'observation sont très courts, dans la détermination de la structure conformationnelle des chaînes polyméthyléniques longues. En ce qui concerne plus spécifiquement les acides gras dans l'état liquide, aucun travail d'ensemble associant les techniques infrarouge et Raman n'a été relevé; toutefois Lippert et Petitcolas<sup>12</sup> ont publié les spectres Raman d'un grand nombre d'acides gras liquides parmi lesquels ceux des acides oléique et élaïdique, sans que les fréquences soient relevées ni qu'une attribution soit proposée. Enfin, à notre connaissance, aucun travail Raman et infrarouge relatif à l'acide *n*-nonanoïque, dans les états solide ou liquide, n'a paru dans la littérature.

## CONDITIONS ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

### Origine et Pureté des Produits

Les trois acides sont d'origine commerciale (SIGMA-ALDRICH). Leur pureté, ~99%, a permis qu'ils soient utilisés directement.

### Enregistrement des Spectres

a) *Spectres Raman.* Les enregistrements ont été effectués sur un appareil Corderg T800, équipé d'un triple monochromateur et d'un tube photomultiplicateur RCA refroidi. La raie excitatrice ( $\lambda = 514,5$  nm) provient d'un laser Ar<sup>+</sup> Spectra-Physics. La résolution moyenne est de l'ordre de  $2\text{ cm}^{-1}$ . La puissance du laser sur l'échantillon était de 50 mW. Les échantillons sont placés dans des tubes en pyrex. Le spectre Raman de l'acide oléique ( $F = 286$  K) a été enregistré à la température ambiante; ceux des acides élaïdique et nonanoïque ont été obtenus à des températures juste supérieures à leur point de fusion, respectivement à 318 et 304 K.

b) *Spectres infrarouge.* Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 225. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de  $\pm 1\text{ cm}^{-1}$  pour les bandes fines. Pour les acides élaïdique et nonanoïque, une cellule chauffante Perkin-Elmer 124 a été utilisée; dans tous les cas, l'échantillon est déposé directement sur des faces d'ICs.

### Figures

Les spectres Raman des trois acides ayant des allures spectrales très proches, en dehors des régions  $1000\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ ,  $150\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ , seul le spectre d'ensemble de l'acide oléique a été représenté (Figure 1); les spectres des trois acides dans les régions  $1000\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  et  $150\text{--}350\text{ cm}^{-1}$  ont été rapportés dans les Figures 2, 3 et 4.

Les spectres infrarouge entre  $400$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  des acides oléique et élaïdique et celui de l'acide nonanoïque sont représentés sur les Figures 5(a) et 5(b), respectivement.

### Tableau

L'ensemble des attributions proposées est rapporté dans le Tableau I.

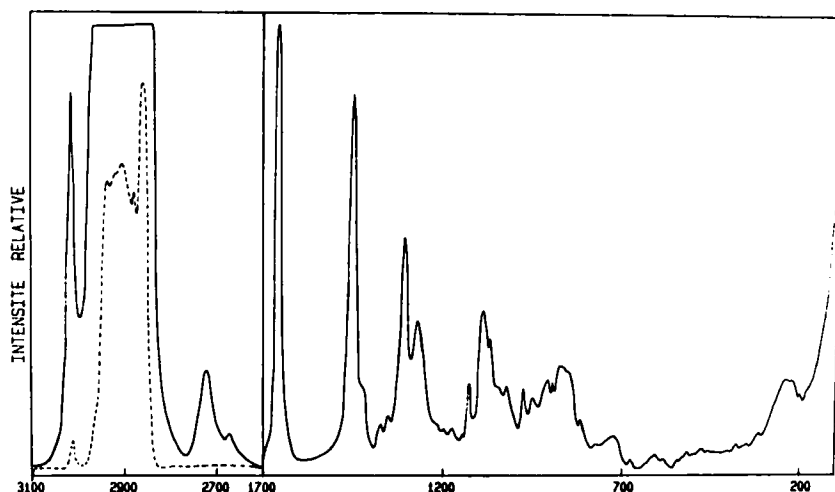


FIGURE 1 Spectres Raman de l'acide oléique fondu entre  $100$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  (---intensité divisé par 10).

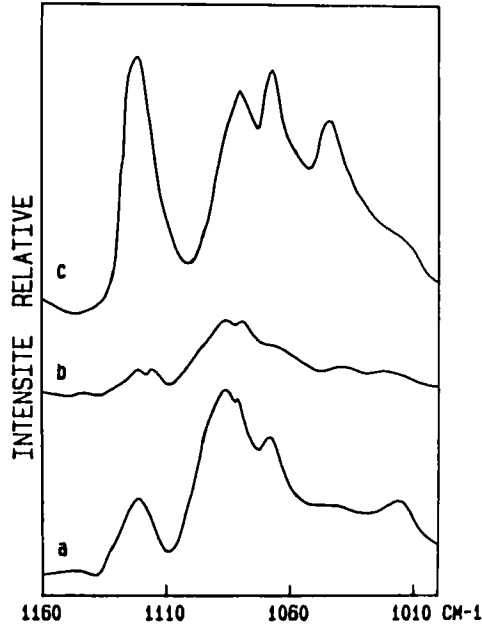


FIGURE 2 Spectres Raman des acides oléique (a), élaidique (b) et nonanoïque (c) fondus entre 990 et 1160  $\text{cm}^{-1}$ .

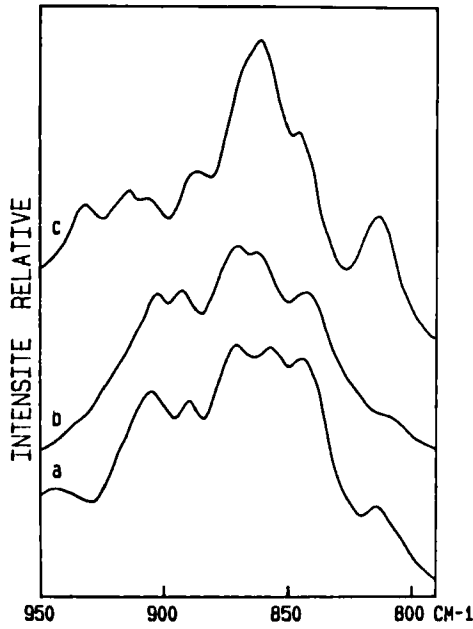


FIGURE 3 Spectres Raman des acides oléique (a), élaidique (b) et nonanoïque (c) fondus entre 790 et 950  $\text{cm}^{-1}$ .

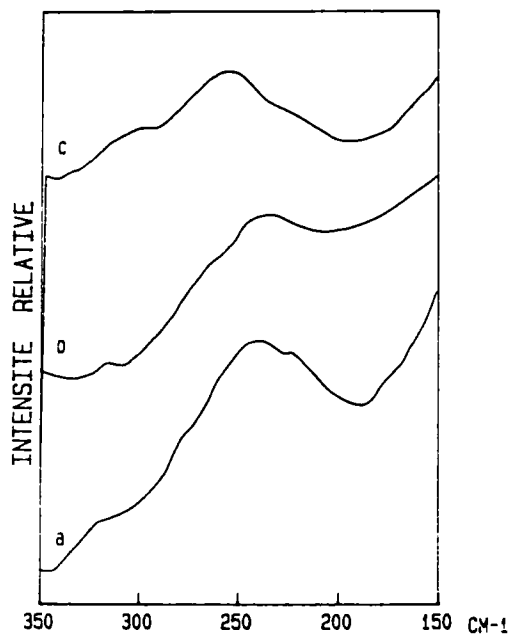


FIGURE 4 Spectres Raman des acides oléique (a), élaïdique (b) et nonanoïque (c) fondus entre 150 et 350  $\text{cm}^{-1}$ .

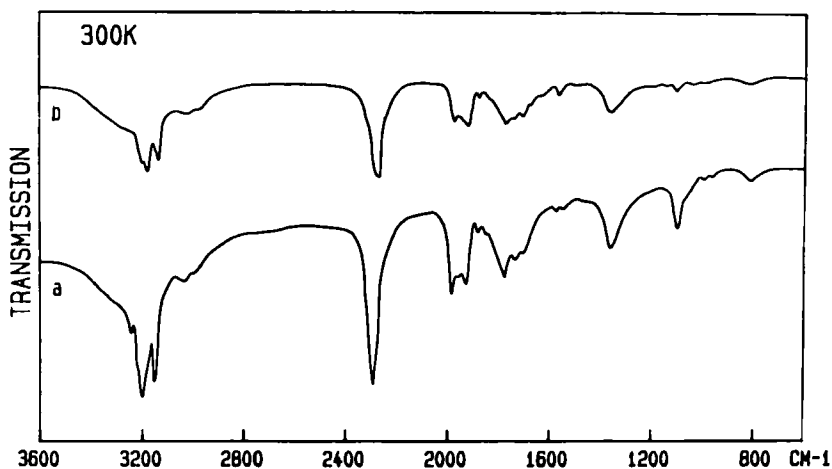


FIGURE 5 Spectres infrarouge des acides oléique, élaïdique et nonanoïque fondus entre 400 et 3700  $\text{cm}^{-1}$ ; a) acides oléique et élaïdique; b) acide nonanoïque.

## ATTRIBUTIONS ET DISCUSSION

Les modes carboxyliques, oléfiniques et méthyliques dont les fréquences ne dépendent que de la configuration locale (modes localisés) sont d'abord considérées. L'attribution des modes carboxyliques renseigne sur la structure du cycle central des dimères dont dépend le couplage entre les vibrations des chaînes hydrocar-

TABLEAU I  
Fréquences Raman et infrarouge et attributions des modes internes des acides oléique,  
élaïdique et nonanoïque fondus

Acide oléique		Acide élaïdique		Acide nonanoïque		Attributions
IR	R	IR	R	IR	R	
3008f	3008F	3000ép	2998F			$\nu$ CH oléfinique
2980large		2980large		2980large		$\nu$ OH
2955ép	2957ép	2955ép	2957ép	2955ép	2957ép	$\nu_s$ CH <sub>3</sub> , $\nu_s$ CH <sub>3</sub>
	2929ép		2936ép		2935ép	2 $\delta$ CH <sub>2</sub>
2925TF		2922TF		2922TF		$\nu_s$ CH <sub>2</sub> ( $\pi$ )
	2904TF		2918TF		2907TF	$\nu$ OH
	2892ép		2900ép		2893ép	$\nu_s$ CH <sub>2</sub> (O)
2870ép	2875ép	2865ép	2877ép	2868ép	2875ép	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>
2855m	2853TTF	2852m	2857TTF	2855mm	2854TTF	$\nu_s$ CH <sub>2</sub>
1705TF		1709TF		1705TF		$\nu_s$ C=O
	1656TF		1668TF			$\nu_s$ C=O, $\nu$ C=C
					1662F	$\nu_s$ C=O
1462TF		1460F		1462F		$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
1455ép	1453ép	1450ép	1450ép	1455ép	1456ép	$\delta_s$ CH <sub>3</sub> , 2rCH <sub>2</sub> ( $\pi$ )
	1439F		1438F		1441F	( $\delta$ OH, $\nu$ C—O)
	1416ép		1417ép		1416ép	$\delta$ CH <sub>2</sub>
1410F		1410F		1410F		( $\delta$ OH, $\nu$ C—O)
1375f	1370tf	1375f	1370tf	1375f	1370tf	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>
1365ép		1365ép		1368ép	1365tf	w18 (10)
1345ép	1345ép		1342ép	1348ép		w18 (8)
1335ép			1330tf	1330ép	1335tf	wgtn-4
1315ép	1320ép		1318ép	1315ép	1319ép	w18 (7)
1305ép	1302F		1305F		1303F	tr( $\pi$ )
1295ép		1297ép		1300ép		tr18 (6)
1283F		1280F		1286F		} $(\nu$ C—O, $\delta$ OH)
	1270m				1277ép	
	1263m					$\delta$ CH oléfinique
				1260tf		w18 (4)
1244f			1243tf		1241tf	tr18 (4)
				1233m		w18 (3)
1220tf		1220m	1220tf	1223m	1220tf	tr18 (3)
1213tf	1215ttf	1210f			1212ttf	tr18 (2)
	1198f		1200ttf	1198f	1198f	w18 (1)
1170f	1173f	1165f	1170f	1170f	1173f	tr18 (1)
1145ttf	1145ttf	1145ttf	1145ttf			$\nu$ CC9 (1)
1117m	1119f	1117m	1121f		1119F	$\nu$ CC18 (1)
1114tf	1114ép	1112ép	1114f	1110m	1110ép	$\nu$ CC18 (2)
1093m	1094ép	1093ép	1094ép			$\nu$ CC9 (2)
1085m	1085m	1085m	1085m		1085ép	$\nu$ CC—TGT
1080ép	1079m	1080ép	1079m		1079F	$\nu$ CC18 (3)
1065ttf	1067ép		1064ép		1065F	$\nu$ CC9,18 ( $\pi$ )
1035tf	1036ttf	1040ttf	1038ttf		1042mF	$\nu$ CC18 (11)
	1017ép		1019ép		1019ép	$\nu$ CC18 (5)
1008tf	1002ttf	1008ttf	1002ttf		1002ép	$\nu$ CC18
	973m					} $\gamma$ CH oléfinique
		965m	963ttf			
	943tf		946ép		950ép	$r_s$ CH <sub>3</sub> GT <sub>n-4</sub> ( $n > 9$ )
935m		935m		939m		} $\gamma$ OH
	905m		905m		906ép	
	891m		891m		890m	$r_s$ CH <sub>3</sub> T <sub>n-3</sub>
	870F		871F		865F	$r_s$ CH <sub>3</sub> GT <sub>n-4</sub> ( $n = 9$ )
	858F		861ép			$r_s$ CH <sub>3</sub> G <sup>+</sup> TG <sup>+</sup> T <sub>n-6</sub>
	844F		843m		847ép	$r_s$ CH <sub>3</sub> TGT <sub>n-5</sub>



TABLEAU I (Continued)

Acide oléique		Acide élaïdique		Acide nonanoïque		Attributions
IR	R	IR	R	IR	R	
805ttf	815m	805ttf	810ép	816ttf	815m	} rCH <sub>2</sub> défaut conformationnel
	772tf		777ttf	770tf	770tf	
765tf	762ép	763tf	763ttf			} rCH <sub>2</sub> (π)
	738ép		736ép	738ép	738ép	
723m	725f	723m		723m	725f	} γCH oléfinique
700ép						
675ép	676tf	672tf	683tf	675tf	675tf	} δCOO
632tf	630ép	631tf	627ttf	630ttf	629ép	
603tf	602tf	605tf	605tf	605tf	603tf	} γCCO
	577ttf					
			557ttf			} δC=C—C
	544ép					
	512ttf		517ttf		512ttf	} γCCO
478m	472tf	484m	485ép	480m	478ép	
	455ttf		461ttf		460ttf	} δCCC
430ttf			426ttf		426ttf	
	403ttf		402ttf		404tf	} δCCO
	375f				371tf	
	350tf		350tf		350tf	} δCCC
	309ép		305ép		310ép	
	271ép		270ép		270ép	} τCH
	235m		227		252m	
	220ép		215ép		228ép	} D.LAM
						} νO—O

IR: infrarouge, R: Raman, TF: très fort, F: fort, m: moyen, f: faible, tf: très faible, ép: épaulement  
Les vibrations polyméthyléniques sont généralement accompagnées de deux chiffres: le premier indique le nombre d'atomes de carbone participant à la vibration, le second placé entre parenthèses le rang de la vibration dans la progression correspondante

bonées contigües. Celle du mode r<sub>l</sub>CH<sub>3</sub> rend compte du type d'enchaînement dans lequel est engagé le groupe méthyle.<sup>11,15-19</sup> L'attribution des vibrations des chaînes hydrocarbonées, liée au desordre conformationnel présent dans les chaînes sera ensuite discutée; en effet, pour un même mode méthylénique de squelette, le nombre et la position des vibrations observées va dépendre du nombre d'unités dynamiques mises en jeu, i.e. de la longueur due segment linéaire participant à la vibration.<sup>20</sup>

Rappelons que dans l'état solide, l'étude spectroscopique que nous avons déjà effectuée sur ces acides montre des chaînes polyméthyléniques tout s-trans couplées par l'intermédiaire du pont carboxylique central plan et centrosymétrique jouant le rôle d'une liaison C—C. Les entités vibrationnelles sont constituées de 18 atomes de carbone dans les acides nonanoïque et oléique, avec en plus pour ce dernier les chaînes à 9 atomes de carbone correspondant aux fragments méthylés, et de 36 atomes de carbone dans l'acide élaïdique.<sup>6</sup>

Vibrations Carboxyliques et Oléfiniques

Les vibrations des modes carboxyliques et oléfiniques ont été attribuées en accord avec les travaux antérieurs<sup>20-28</sup> (Tableau I). L'attribution des modes carboxyliques montre la présence à les fréquences peu éloignées de celles relevées dans l'état

solide<sup>6</sup> de composantes symétrique et antisymétrique pour les modes  $\nu\text{CO}$ ,  $\nu\text{OH}$ , ( $\delta\text{OH}$ ,  $\nu\text{CO}$ ) et  $\gamma\text{OH}$  fortement éclatées (Tableau I); le cycle central des dimères fermés que forment les acides reste donc plan et centrosymétrique dans l'état liquide, malgré la désorganisation apportée lors de la fusion; on peut donc s'attendre, comme dans l'état solide, à des couplages vibrationnels de part et d'autre de ce cycle.

### Vibrations Méthylliques

Les vibrations de valence, de déformation d'angle, de torsion qui ont des fréquences peu sensibles à l'état conformationnel des chaînes proches du groupement méthyle ont été attribuées en accord avec les travaux antérieurs<sup>24</sup> (Tableau I).

Le mode  $r_{\text{CH}_3}$  est situé à  $890\text{ cm}^{-1}$  dans des chaînes tout *s-trans*,  $T_{n-3}$ , vers  $870$  ou  $933\text{ cm}^{-1}$  pour un enchaînement de type  $\text{GT}_{n-4}$  (selon la valeur de  $n$ ), à  $845$  et  $860\text{ cm}^{-1}$  pour des séquences, respectivement,  $\text{TGT}_{n-5}$  et  $\text{G}^\pm\text{TG}^\mp\text{T}_{n-6}$ .<sup>11,15,19</sup> Dans les spectres Raman des trois acides fondus, ces fréquences sont relevées (Tableau I); l'intensité relative des raies correspondantes très variables d'un composé à l'autre (Figure 3) permet de connaître les populations respectives des différentes séquences d'enchaînement dans un même composé et dans les trois composés. Dans l'acide nonaoïque, c'est la structure  $\text{GT}_{n-4}$  qui prédomine, les deux autres  $\text{TGT}_{n-5}$  et  $\text{G}^\pm\text{TG}^\mp\text{T}_{n-6}$  n'étant présentes qu'en faible quantité. Dans les acides oléfiniques, les chaînes méthylées ne faisant plus partie du "cœur du dimère," le désordre des chaînes méthylées augmente; dans l'acide élaïdique coexiste avec le rotamère  $\text{GT}_{n-4}$  prédominant, le rotamère  $\text{TGT}_{n-5}$  en quantité non négligeable, tandis que dans l'acide oléique apparaît en plus des deux défauts précédents la séquence  $\text{G}^\pm\text{TG}^\mp\text{T}_{n-6}$ , les trois rotamères étant alors en quantité équivalente. En accord avec ce résultat, on note à partir de l'intensité de la raie à  $890\text{ cm}^{-1}$  (Figure 3) une augmentation sensible de la population proche de la structure  $T_{n-3}$  lorsque l'on passe de l'acide oléique à l'acide élaïdique puis nonaoïque.

### Vibrations des Chaînes Hydrocarbonées

*Vibrations méthyléniques de valence et de déformation.* Les attributions des vibrations méthyléniques de valence,  $\nu_{\text{CH}_2}$ , et de déformation,  $\delta_{\text{CH}_2}$  (scissoring), faites à partir de la littérature,<sup>14,30-33</sup> n'apportent pas de renseignements structuraux fondamentaux. Pour les trois acides, l'allure des spectres dans les régions de ces vibrations  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  est celui de chaînes polyméthyléniques désordonnées (Figure 1); cependant, la présence d'épaulements vers  $2930$  et  $1460\text{ cm}^{-1}$  indique que ce désordre est limité.<sup>14,30-33</sup>

Dans la région des modes de déformation "wagging" (w) et "twisting-rocking" (tr),  $1410\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>24</sup> le nombre de raies et bandes observées exclut un désordre conformationnel important. En effet, deux suites de fréquences peuvent être constituées, proches des progressions obtenues à partir des courbes de dispersion pour des chaînes polyméthyléniques comportant quatorze groupements méthylène. Nous attribuons donc ces deux suites de fréquences aux modes wagging et twisting-rocking des chaînes en  $\text{C}_9$  situées de part et d'autre du cycle carboxylique, couplés par l'intermédiaire de ce cycle assimilé à une liaison  $\text{C}\text{--}\text{C}$ .

Les modes "rocking-twisting," attendus entre 720 et 1060  $\text{cm}^{-1}$ , sont plus sensibles aux écarts à la linéarité des chaînes apparaissant lors de la fusion; parmi les fréquences relevées, celles proches de 726 et 738  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à des modes  $\text{rt}(\pi)$  de fragments de chaînes droites ( $n^* \geq 4$ )<sup>11</sup>; les autres, 762, 772, 805 et 815  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux modes de déformation rocking de méthylènes présents sur des chaînons comportant des défauts conformationnels: seule celle à 772  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée précisément au défaut en bout de chaîne  $\text{GT}_{n-4}$ <sup>11</sup> (Tableau I).

*Vibrations d'élongation  $\nu\text{CC}$ .* Entre 950 et 1150  $\text{cm}^{-1}$ , dans les spectres infrarouge et Raman des trois acides (Figures 2 et 5), il est possible, comme nous l'avons fait pour les modes  $\text{w}(\text{CH}_2)$  et  $\text{tr}(\text{CH}_2)$  (v.s), de constituer une suite dont les fréquences sont proches de celles de la progression des modes  $\nu\text{CC}$  d'une chaîne à 18 atomes de carbone.<sup>25</sup> L'absorption et la raie présente dans les trois acides à 1085  $\text{cm}^{-1}$  (Figures 2 et 5) correspondent aux modes  $\nu\text{CC}$  des défauts "gauche" présents dans les chaînes sans que puissent être précisé ni leurs natures ni leurs localisations.<sup>11,14-16,34</sup> L'intensité de cette absorption et raie est plus importante dans les acides oléfiniques que dans l'acide nonanoïque (Figures 2 et 5) en accord avec le désordre déjà mis en évidence lors de l'attribution du mode  $\text{r}_\parallel\text{CH}_3$  dans les chaînes méthylées des extrémités des dimères des acides oléique et élaïdique; par ailleurs l'importance de ce désordre est confirmée par l'absence dans les spectres des acides oléfiniques de progression  $\nu\text{CC}$  attribuables à des chaînes en  $\text{C}_9$ : seul est observé de cette progression le mode  $\nu\text{CC}$  à 1145  $\text{cm}^{-1}$  peu sensible au désordre de la chaîne (Tableau I).<sup>11</sup>

*Vibrations de déformation  $\delta\text{CCC}$ .* Dans la région 0–530  $\text{cm}^{-1}$ , propre aux modes de déformation  $\delta_{\text{CCC}}$ ,<sup>24</sup> apparaît dans le spectre Raman de chacun des trois acides un massif large ( $\Delta\nu_{1/2} \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 4). Celui-ci correspond au mode *D*-LAM (*D* pour disorder) observé pour les chaînes hydrocarbonées désordonnées ( $n > 9$ )<sup>29,37-40</sup>; il est l'enveloppe des raies des modes "accordéon,"  $\delta_{\text{CCC}(0)}$  ou LAM1, des segments tout *s*-trans des nombreux rotamères présents ( $8 \leq n \leq 11$ ). Sa fréquence, respectivement 252, 235 et 227  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 4), dans les acides nonanoïque, oléique et élaïdique indique que le segment proche d'une conformation tout *s*-trans, statistiquement le plus répandu de ces composés fondus, comporte au moins dix atomes de carbone<sup>39,40</sup>; ceci implique, comme pour les modes  $\text{w}(\text{CH}_2)$ ,  $\text{tr}(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_{\text{CC}}$  (v.s), la participation du cycle carboxylique fortement polarisable à la propagation du mode  $\delta_{\text{CCC}(0)}$ . La comparaison des fréquences des massifs *D*-LAM des trois acides, inversement proportionnelles à la longueur du segment proche de la conformation tout *s*-trans le plus répandu, indique des populations de rotamères peu désorganisés, de longueur significativement croissante de l'acide nonanoïque à l'acide élaïdique. Dans les acides oléfiniques, les chaînes méthylées en  $\text{C}_9$  qui jouxtent la liaison  $\pi$  absente dans l'acide nonanoïque, en augmentant la longueur totale du dimère, stabilisent le coeur de ce dimère, constitué par la pseudo-paraffine en  $\text{C}_{18}$ , vis-à-vis du désordre conformationnel. Cette résistance à une trop grande désorganisation, plus importante pour l'acide élaïdique que pour l'acide oléique, en raison de leurs configurations *E* et *Z* respectives explique en partie

\* $n$  représente le nombre d'atome de carbone de la chaîne polyméthylénique.

pourquoi ces deux acides, contrairement à l'acide nonanoïque, donnent naissance en solution aqueuse basique à des structures pseudo-cristallines lyotropiques.<sup>5</sup>

Dans les acides oléique et élaïdique, un épaulement aux massifs *D*-LAM apparaît vers  $170\text{ cm}^{-1}$  (Figure). Il pourrait correspondre aux modes  $\delta\text{CCC}$  en phase des rotamères nés de la désorganisation des chaînes en  $\text{C}_9$  méthylées<sup>40</sup>; il s'y superposerait au mode de torsion du groupement méthyle situé à une fréquence proche à l'état solide.<sup>6</sup>

## CONCLUSION

Dans l'état liquide le cycle carboxylique des dimères des trois acides possède comme dans l'état solide une structure plane centrosymétrique. Cette structure est favorable à la propagation des mouvements polyméthyléniques dans les deux chaînes hydrocarbonées auxquelles il est relié; l'importance du couplage, i.e. la longueur de l'unité vibrationnelle mise en jeu, dépend du mode polyméthylénique considéré. Pour les modes d'élongation  $\nu\text{CC}$ , les modes de déformation  $w(\text{CH}_2)$  et  $\text{tr}(\text{CH}_2)$ , l'ensemble de la pseudo-paraffine en  $\text{C}_{18}$  participe aux vibrations, les fréquences relevées proches de celles mesurées pour l'état solide indiquent un désordre limité. L'étude des modes de déformation  $\delta\text{CCC}$ , particulièrement des modes  $\delta\text{CCC}(\text{o})$  ou LAM1 qui apparaissent sous forme d'un massif *D*-LAM permet de préciser ce désordre; la fréquence du massif *D*-LAM peut, en effet, être reliée à la longueur du segment tout *s*-trans statistiquement le plus répandu dans une chaîne désordonnée. Dans les trois acides, la fréquence du massif *D*-LAM indique une population majoritaire de rotamère linéaire possédant au moins dix atomes de carbone; la comparaison des fréquences *D*-LAM dans les trois acides indique des écarts, dans la pseudo-paraffine en  $\text{C}_{18}$ , plus importants dans l'acide nonanoïque que dans les acides oléfiniques. Ce résultat est confirmé par l'étude du mode localisé  $r_{//}\text{CH}_3$ : alors que dans les acides oléfiniques sont observées les fréquences caractéristiques des défauts en bout de chaîne  $\text{GT}_{n-4}$ ,  $\text{TGT}_{n-5}$ ,  $\text{G}^\pm\text{TG}^\mp\text{T}_{n-6}$ , dans l'acide nonanoïque où le groupement méthyle appartient à la pseudo-paraffine en  $\text{C}_{18}$ , seul le défaut  $\text{GT}_{n-4}$  est significativement présent. En conclusion, dans l'état liquide, les acides oléique et élaïdique apparaissent d'un point de vue conformationnel avec la moitié polyméthylénique proche de la tête carboxylique relativement ordonnée, tandis que l'autre moitié, méthylée, est fortement désordonnée. Ce comportement conformationnel particulier explique, en partie, pourquoi dans un milieu aqueux favorable, les molécules amphiphiles d'acide oléique ou d'acide élaïdique s'empilent en formant des couches bimoléculaires suffisamment compactes, près des têtes hydrophiles (effet hydrophobe) et suffisamment fluides à leurs extrémités pour assurer à la fois la cohésion et la croissance des bicouches.

## Bibliographie

1. I. M. Levin, in "Advances in IR and Raman Spectroscopies," vol. 11, R. J. Clark et R. E. Hester, Eds., Wiley-Heyden: New York, 1985, p. 1.
2. D. Chapman, "The Structures of Lipids," M. Ethven, London, 1965.

3. H. Vogel et F. Jahnig, *Chem. Phys. Lipids*, **29**, 83 (1981).
4. D. Dervichian et C. Magnant, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **28**, 419 (1946).
5. J. Fourche, Thèse doctorat d'Etat ès-Sciences pharmaceutiques (1985), Université de Bordeaux I.
6. A. Gruger et C. Vogel-Weill, (à paraître).
7. M. Goto et E. Asada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 70 (1978); **51**, 2456 (1980); **53**, 2111 (1980).
8. G. R. Strobl, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **59**, 121 (1977).
9. B. Ewen, G. R. Strobl et D. Richter, *Faraday Spec. Discuss. Chem. Soc.*, **69**, 19 (1980).
10. M. R. Barr, B. A. Dunnell et R. F. Grant, *Can. J. Chem.*, **41**, 1188 (1963).
11. R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1316 (1967).
12. J. L. Lippert et W. L. Petitcolas, *Biochem. Biophys. Acta*, **283**, 8 91972).
13. G. Vergoten, G. Fluery et I. Moschetto, in "Advances in Infrared and Raman Spectroscopies," vol. 4, R. J. Clark et R. E. Hester, Eds., Heyden, London, 1978.
14. G. Zerbi, R. Magni, M. Gussoni, K. H. Moritz, A. Bigotto et S. Dirlikov, *J. Chem. Phys.*, **75**, 3175 (1981).
15. R. G. Snyder, M. Maroncelli, Q. I. Songping et H. L. Strauss, *Science*, **214**, 199 (1981); *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6237 (1982).
16. G. Zerbi, G. Minoni et A. P. Tulloch, *J. Chem. Phys.*, **78**, 5853 (1983).
17. H. L. Casal, H. Mantsch, D. G. Cameron et R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2825 (1982).
18. M. Maissara, Thèse doctorat d'Etat ès-Sciences (1984), Université de Bordeaux I.
19. R. G. Snyder et M. W. Poore, *Macromolecules*, **6**, 708 (1973).
20. C. Vogel-Weill, Thèse doctorat d'Etat ès-Sciences (1978), Université P. et M. Curie.
21. M. Haurie et A. Novak, *J. Chem. Phys.*, 146 (19650).
22. F. F. Bentley, M. T. Ryan et J. E. Katon, *Spectrochim. Acta*, **20**, 685 (1963).
23. M. Suzuki et T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectrosc.*, **29**, 415 (1969).
24. J. L. Delarbre, E. Fabregue, L. Maury et L. Bardet, *J. Raman Spectrosc.*, **20**, 41 (1989).
25. A. M. Noskov, A. M. Konlev et E. A. Vershinin, *J. Appl. Spectrosc.*, USSR 1531 (1980).
26. A. Novak, Structure and Bonding, vol. 18, Springer-Verlag, Eds., Berlin-Heidelberg, New York (1974).
27. Y. Koyama et K. I. Ikeda, *Chem. and Phys. of Lipids*, **26**, 149 (1980).
28. J. C. McKean, A. Janin, V. Fancett et H. G. M. Edwards, *Spectrochim. Acta*, **41A**, 435 (1985).
29. W. L. Petitcolas, G. Hibler et J. L. Lippert, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 87 (1971).
30. R. G. Snyder, S. L. Hsu et S. Krimm, *Spectrochim. Acta*, **34A**, 395 (1978).
31. G. Zerbi et S. Abbate, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 455 (1981).
32. S. Abbate, G. Zerbi et S. L. Wunder, *J. Phys. Chem.*, **86**, 3140 (1982).
33. G. Zerbi, G. Conti, G. Minoni, S. Pisow et A. Bigotto, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2386 (1987).
34. G. Zerbi et M. Guisconi, 28th Pittsburg Conf. on Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Cleveland (1977).
35. Y. Koyama et K. I. Ikeda, *Chem. and Phys. of Liquids*, **26**, 149 (1980).
36. T. Shimanouchi, Y. Abe et Y. Alaki, *Polymer Journal*, **2**, 199 (171).
37. R. F. Schaufele, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4168 (1968).
38. R. F. Schaufele et T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3605 (1967).
39. H. Nomura, S. Koda, F. Kawaluzumi et Y. Miyahara, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2261 (1977).
40. J. Sherer et R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5798 (1980).
41. G. Minoni et G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4791 (1982).
42. C. Vogel-Weill, F. Romain, G. Sagon et J. Corset, *J. Mol. Struct.*, **143**, 407 (1986).