

précédents — les ozonides sont le siège de diverses transformations chimiques, notamment d'une scission d'autant plus marquée que l'ozonation a été plus poussée. Ce sont alors les résultats se rapportant à des ozonations modérées — telles qu'on peut les réaliser par la méthode d'ozonation quantitative établie dans ce Laboratoire — qui seront à prendre en considération comme caractéristiques des ozonides. La spectrographie d'absorption infrarouge, à cause de la commodité et de la rapidité des mesures, se prête particulièrement bien à ce genre d'études.

On a relié pour certains ozonides les résultats obtenus antérieurement à l'aide de la spectrographie *Raman*, à ceux enregistrés dans les déterminations actuelles des spectres d'absorption infrarouges. La concordance obtenue par les deux méthodes autorise à attribuer aux ozonides les fréquences observées.

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

43. Recherches sur les spectres d'absorption infrarouges des ozonides.

II. Détermination des spectres d'absorption infrarouges des ozonides de *trans*-stilbène et de styrène

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

(14 XII 51)

L'article précédent rappelle les conditions expérimentales particulières qu'il convient d'adopter lorsqu'on soumet les ozonides à des mesures physico-chimiques. Nous exposons ici les résultats obtenus, lors de l'ozonation du *trans*-stilbène et du styrène, par l'étude de l'absorption dans le domaine infrarouge du spectre lumineux.

Nous avons désiré étudier à la fois la variation de l'intensité d'absorption des fréquences caractéristiques du composé examiné au cours de l'addition de l'ozone et l'apparition de bandes d'absorption nouvelles. Nous avons donc procédé à des séries de déterminations, en faisant varier systématiquement le *degré d'ozonation*, défini comme le rapport du nombre des molécules-grammes d'ozone réellement absorbées au nombre des molécules-grammes du composé étudié.

La scission spontanée de ces ozonides posant un problème expérimental délicat en raison de l'évolution possible de ces corps instables en fonction du temps, on trouvera aussi dans ce mémoire des déterminations de spectres d'absorption sur des solutions d'âges différents.

Dans la bibliographie, nous n'avons découvert aucune publication antérieure de spectres d'absorption infrarouge d'ozonides. Les résultats obtenus à ce jour¹⁾ ne permettent pas encore une interprétation précise des fréquences nouvelles, souvent intenses, qui ont été observées. Nous reviendrons sur ce sujet à propos de recherches en cours ou entreprises ultérieurement, sur l'isostilbène en particulier.

Partie expérimentale.

Ozonation. — L'ozonation a été effectuée selon la méthode quantitative signalée dans le mémoire précédent, la concentration de l'ozone variant entre 3 et 4%. La détermination du degré d'ozonation comporte une précision de quelques % sur la valeur même de cette grandeur.

Les substances en expérience ont été dissoutes dans le tétrachlorure de carbone, préalablement purifié par traitement à l'ozone et desséché. La concentration des solutions étudiées dans ce mémoire a été de 0,25 millimole/cm³.

Trans-stilbène (diphényl-1,2-éthène, $(C_6H_5)CH=CH(C_6H_5)$). Les échantillons utilisés étaient de provenances diverses, certains ont été préparés dans ce laboratoire (voir thèse de *L. Aguadisch*, Genève 1949). Tous ces produits ont été soigneusement purifiés par sublimation dans le vide; leurs F. concordaient avec celui qui est généralement admis (123—124°).

Styrène (Phényléthène, $(C_6H_5)CH=CH_2$). Ce produit a été redistillé au vide et les spectres ont été déterminés aussi rapidement que possible après cette purification.

Enregistrement des spectres. Le spectromètre enregistreur utilisé a été le modèle 12—C de la *Perkin-Elmer Corporation*, monté avec un prisme de chlorure de sodium et le système automatique d'ouverture des fentes du monochromateur, cette ouverture variant régulièrement d'environ 0,02 mm pour la longueur d'onde de 4 μ , à 0,38 mm pour 15 μ . Cet appareil a été calibré au moyen des spectres d'absorption des gaz CO_2 , H_2O et NH_3 et des deux liquides benzène et thiophène.

Les spectrogrammes comportent les bandes atmosphériques (CO_2 et vapeur d'eau), mais leur intensité a été fortement atténuée par circulation (dans les deux logements des pièces optiques et entre ces deux parties) d'air complètement desséché et prive d'anhydride carbonique. Ces spectrogrammes comprennent aussi les bandes d'absorption du dissolvant (CCl_4); elles ont été naturellement laissées de côté dans les mesures, mais elles obscurcissent la région spectrale comprise entre 12 μ et 14 μ .

La cuve d'absorption comportait des fenêtres de chlorure de sodium, scellées à un diaphragme assurant une épaisseur constante de 0,01 cm.

Résultats des mesures.

Trans-stilbène.

Nous présentons dans les figures 1 à 3 les spectrogrammes les plus caractéristiques, réduits à l'échelle 1/6. En abscisses sont indiquées les valeurs exprimées en cm^{-1} des fréquences (nombre d'ondes par cm) répondant aux minima d'intensité des principales bandes d'absorption. Le spectrogramme I, fig. 1, se rapporte à la solution de stilbène. On remarque l'absence dans la région de 1630 à 1640 cm^{-1} de la bande attribuée à la liaison éthylénique (effet *Raman*; 1632 cm^{-1}) conjuguée; cette absence, d'ailleurs prévue en solution dans un dissolvant non-polaire tel que CCl_4 , est due à la symétrie de cette molécule.

¹⁾ Voir aussi les mémoires I et III, *Helv.* **35**, p. 340 et 353 (1952).

Les autres spectrogrammes de la figure 1 se rapportent aux degrés d'ozonation suivants: 10,7 % (II), 29,5 % (III), 68 % (IV) et 86 % (V).

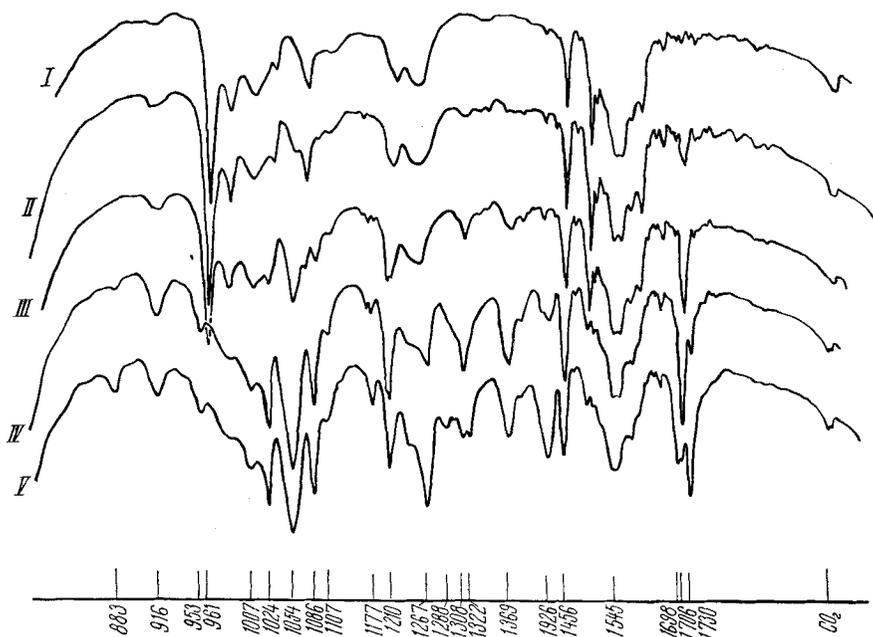


Fig. 1.

Ozonation du *trans*-stilbène.

La comparaison de ces spectres est très instructive. Dès le degré d'ozonation de 10 % apparaît (sp. II) une bande nouvelle très nette, de fréquence 1709 cm^{-1} , ainsi que des bandes moins marquées 1201 , 1056 et 909 cm^{-1} . Le degré d'ozonation étant faible, nous considérons ces fréquences, la première en particulier, pour les raisons évoquées dans le mémoire précédent, comme appartenant à l'ozonide de *trans*-stilbène. La fréquence citée au début se confondant avec celle de la liaison carbonyle de l'aldéhyde benzoïque (1706 cm^{-1}), qui est l'un des produits de scission spontanée de cet ozonide et que nous avons contrôlée sur une solution d'aldéhyde benzoïque dans CCl_4 , on aurait pu penser qu'une décomposition de l'ozonide était déjà intervenue. Cependant, la stabilité de l'ozonide, établie par l'étude en fonction du temps (voir plus loin), exclut cette interprétation.

Avec l'accroissement du degré d'ozonation, l'intensité des bandes citées s'accroît tout d'abord (sp. III), mais à partir d'un degré d'ozonation d'environ 68 % (sp. IV) apparaissent de nouvelles bandes ;

en particulier, dans le domaine généralement attribué aux doubles liaisons, la fréquence 1730 cm^{-1} . Enfin, toujours dans cette région spectrale, une troisième bande se manifeste au degré d'ozonation 86 %; sa fréquence, 1698 cm^{-1} , coïncide avec celle de la liaison carboxylique de l'acide benzoïque (1695 cm^{-1} , contrôlée sur une solution d'acide benzoïque dans CCl_4). Il s'agit maintenant d'une scission de l'ozonide, car à ce degré élevé d'ozonation cette décomposition intervient, comme il l'a été montré par des dosages acidimétriques¹). D'autre part, les autres bandes 1201 , 1056 et 909 cm^{-1} disparaissent aussi ou s'affaiblissent dès le degré d'ozonation de 86 %.

Quant aux bandes du stilbène, ainsi que l'on pouvait s'y attendre, elles accusent souvent une forte diminution d'intensité à mesure que croît le degré d'ozonation. En particulier, la fréquence intense 961 cm^{-1} (dans la région des vibrations de déformation comprenant la double liaison éthylénique) disparaît dès le degré d'ozonation de 86 %.

Les bandes dues à la présence de l'ozonide ne pourront être étudiées avec profit que lorsque un matériel expérimental plus important aura été rassemblé. Le mémoire suivant montrera que l'apparition d'une fréquence intense dans la région comprise entre 1680 et 1780 cm^{-1} est un résultat habituel de l'ozonation, précédant la scission; cette conclusion pourra conduire à éclaircir la question mal résolue de la constitution des ozonides.

Dans le tableau 1 sont rassemblées les fréquences apparaissant au cours de l'ozonation du *trans*-stilbène. Ce tableau complète la figure 1 par les résultats des degrés d'ozonation de 25 %, 50 % et 104 % ainsi que par une estimation des intensités (désignées dans l'ordre croissant par ff, f, m, M, F, FF, des très faibles aux très fortes, en passant par les moyennes). Ce tableau fera ressortir en particulier les erreurs qui pourraient résulter d'une ozonation trop poussée.

Au point de vue quantitatif, une estimation du coefficient d'extinction moléculaire pour la bande de fréquence 1709 cm^{-1} a montré que la concentration en ozonide du stilbène est proportionnelle au degré d'ozonation lorsque ce dernier est inférieur à 50 %. Ce coefficient peut être élevé, comme on le verra dans le mémoire suivant au sujet de l'ozonide de l'anéthol.

Il a été rappelé que les ozonides, souvent instables, peuvent présenter spontanément des transformations irréversibles, la scission en particulier, qui s'accroît avec la durée. L'étude de l'absorption infrarouge se prête particulièrement bien à suivre l'évolution de ces produits d'ozonation, comme on l'a relevé dans le mémoire précédent.

Nous avons tout d'abord voulu éclaircir un point important. Ces transformations ne se produiraient-elles pas déjà lors de l'exposition des couches minces de solution au rayonnement visible et infrarouge

¹) E. Briner & L. Agudisch, Helv. **32**, 1505 (1949).

du spectromètre au cours de la mesure, demandant pour l'enregistrement complet environ 20 minutes ? Nous avons vérifié que les spectres d'absorption des solutions d'ozonide du *trans*-stilbène modérément ozonées (degré d'ozonation inférieur à 50%) ne se modifient pas pour des temps d'exposition compris entre 20 secondes et 30 minutes. Ainsi, les bandes mesurées dans ces conditions ne se rapportent pas aux produits de la scission, mais bien à l'ozonide.

Tableau 1.
Ozonation du *trans*-stilbène.
(Z: degré d'ozonation)

Z=10,7%	25%	29,5%	50%	68,5%	86%	104%
909 f	913 f 1026 f	915 f 1024 m	914 m 1025 m	883 ff 916 m 954 ff 1017 M	883 ff 916 m 953 ff 1024 m	883 m 916 f 953 f 1024 m
1056 ff	1056 m 1087 ff 1170 ff	1054 m 1086 f 1165 f	1056 M 1087 f 1166 f	1054 F 1087 M 1167 ff 1177 ff	1054 F 1086 M 1177 f	1054 M 1086 M 1177 m
1201 ff	1203 m	1203 m 1210 m	1203 M	1202 M 1210 M 1267 f	1210 M 1268 M	1210 M 1268 F
	1309 f 1369 m 1388 ff	1308 f 1369 m 1386 ff	1309 m 1369 M 1388 ff	1308 M 1369 m 1386 ff 1426 f	1308 f 1369 m 1426 M 1698 F	1309 ff 1369 m 1428 F 1693 F
1709 M	1708 F	1709 F	1706 F	1708 F 1730 M	1706 ? 1730 FF	1728 FF

Nous avons constaté d'autre part que des solutions de *trans*-stilbène de degré d'ozonation inférieur à 50%, conservées pendant 3 semaines à la température du laboratoire, sans précautions spéciales, présentent un spectre d'absorption infrarouge identique à celui de la solution fraîche.

Mais il n'en est plus de même pour des solutions de degré d'ozonation supérieur à 50%, ainsi qu'on peut l'observer sur les spectrogrammes des figures 2 et 3, qui présentent les spectres des solutions de degré d'ozonation de 68% et 86% pris, l'un, immédiatement après l'ozonation (I) et le second 3 semaines plus tard (II). On remarquera tout particulièrement dans la figure 3 le renforcement de la fréquence 1698 cm^{-1} appartenant à l'acide benzoïque, ce qui atteste une forte augmentation de la scission.

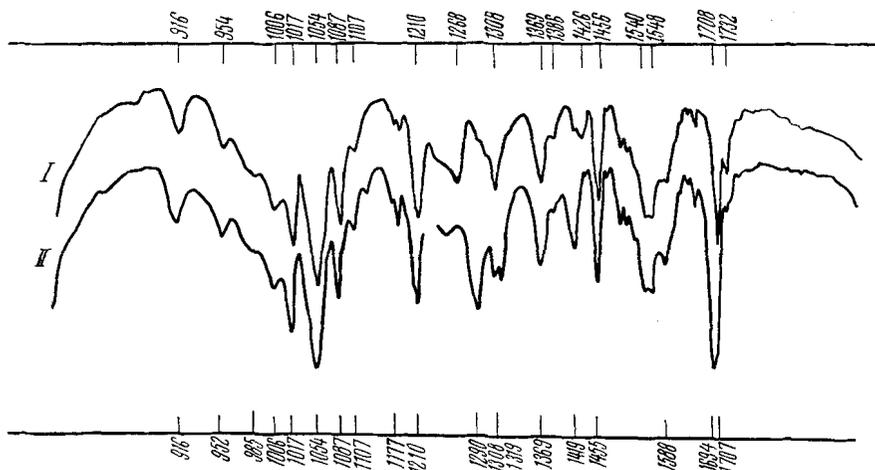


Fig. 2.

Evolution de l'ozonide de *trans*-stilbène au degré d'ozonation de 68%.

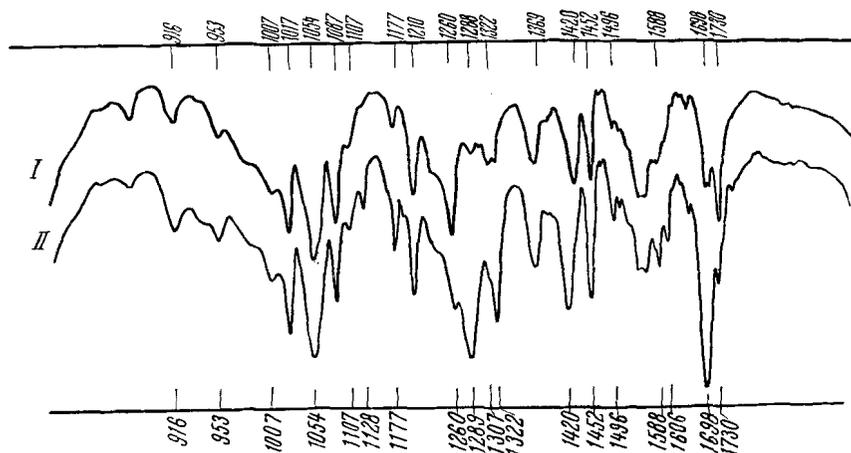


Fig. 3.

Evolution de l'ozonide de *trans*-stilbène au degré d'ozonation de 86%.

Quant à l'aldéhyde produit par la scission en même temps que l'acide benzoïque, sa présence est difficilement décelable puisque sa bande d'absorption la plus caractéristique (1706 cm⁻¹) se confond avec celle de l'ozonide. Cet aldéhyde, d'ailleurs, n'est pas lui-même stable, étant spontanément oxydable. Comme on l'a reconnu par les analyses chimiques faites au cours d'une étude antérieure d'ozonide¹⁾, l'aldéhyde de scission n'atteint pas la concentration moléculaire de

¹⁾ Voir à ce sujet l'étude de la scission spontanée de l'ozonide d'anéthol (E. Briner & S. de Némitz, *Helv.* **21**, 748 (1938)) et de l'ozonide de stilbène (E. Briner & L. Agudisch, *Helv.* **32**, 1505 (1949)).

l'acide de scission et tend à disparaître en même temps que l'ozonide: la fréquence 1706 cm^{-1} a disparu au degré d'ozonation de 104% (tableau 1).

Styrène.

Les observations faites au cours de l'ozonation du styrène sont très semblables à celles que l'on a rapportées plus haut à propos du *trans*-stilbène. Cependant, pour ce composé, la fréquence de la double liaison éthylénique en solution dans CCl_4 apparaît à 1629 cm^{-1} , avec une intensité moyenne.

La figure 4 reproduit, à l'échelle $\frac{1}{6}$, les spectrogrammes enregistrés en fonction du degré d'ozonation pour la solution de styrène (I), et pour des solutions de degré d'ozonation de 26% (II), 60% (III) et supérieur à 100% (IV). Cette dernière solution n'est plus homogène, mais présente un léger trouble.

Sans entrer dans les détails, on fera les remarques suivantes qui seront confirmées par l'examen du tableau 2 présentant, pour 6 degrés d'ozonation, les fréquences nouvelles et l'indication approximative de leur intensité relative.

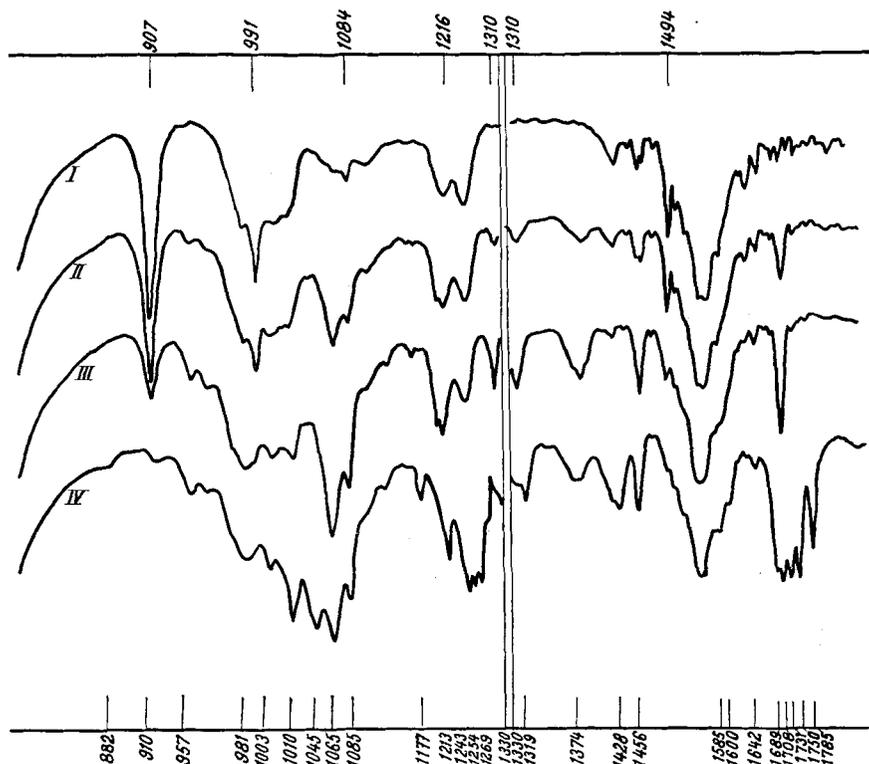


Fig. 4.

Ozonation du styrène.

Tableau 2.Ozonation du styrène.
(Z: degré d'ozonation.)

Z = 20%	40%	75%	100%	>100%
936 ff	936 f	936 f	937 f	937 ff
1065 M	1065 F	1065 FF	1065 F	1045 F 1065 F
1085 ff ? 1203 f 1213 m	1085 f ? 1203 M 1213 M	1085 F 1203 f 1214 M	1085 m 1213 m 1689 M	1085 m 1213 m 1689 F
1708 M	1708 M	1708 M	1708 M 1731 M 1750 f 1785 f	1708 F 1731 F 1750 F 1785 M

Les fréquences 1629, 991 et 907 cm^{-1} du styrène (vibrations de valence et de déformation dues à la double liaison en chaîne latérale) diminuent fortement au cours de l'ozonation, attestant l'attaque de la liaison éthylénique.

Les fréquences nouvelles, apparaissant par suite de l'ozonation, sont assez nombreuses. Nous ne signalerons ici que 1708, 1213, 1065 et 936 cm^{-1} , qui augmentent d'intensité avec l'accroissement du degré d'ozonation, jusqu'à devenir, pour 1065 cm^{-1} , la plus intense du spectre, à l'exception des bandes du dissolvant. Ces quatre fréquences peuvent être attribuées à la formation de l'ozonide. Leurs valeurs sont presque identiques à celles que nous avons citées plus haut pour l'ozonide de *trans*-stilbène.

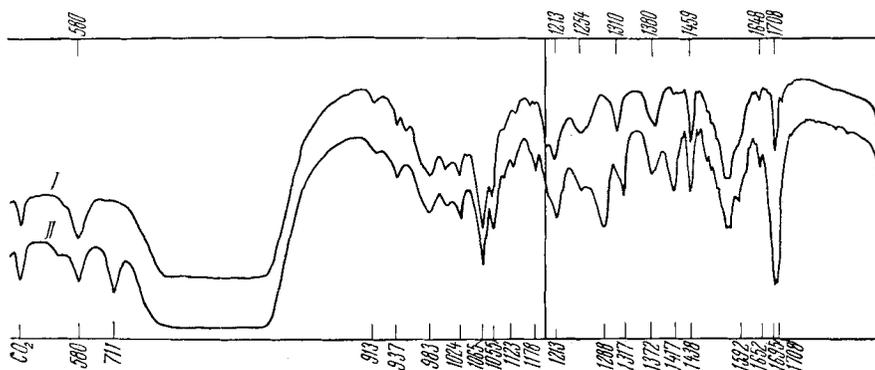


Fig. 5.

Evolution de l'ozonide de styrène au degré d'ozonation de 75%.

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'elle 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 naphthalène, 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