

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

VI. Spectres de la $\Delta^{9,10}$ -octaline et de ses produits d'ozonation; chaleur d'ozonation de la $\Delta^{9,10}$ -octaline

par E. Dallwick et E. Briner.

(13 VI 53)

Continuant les recherches faites dans ce Laboratoire sur les spectres d'absorption infrarouge des ozonides, nous avons accordé une attention spéciale à l'ozonation de la $\Delta^{9,10}$ -octaline. Cet hydrocarbure, soumis à l'ozonation dans des conditions particulières¹⁾ fournit un ozonide bien cristallisé. Or, comme on le sait, les ozonides, quand on les isole, se présentent en général sous forme de produits huileux plus ou moins instables; de ce fait, ils n'offrent pas toujours des garanties de pureté suffisantes. Le produit cristallin comportant une stabilité beaucoup plus grande, associée à une pureté très satisfaisante, il y avait intérêt à étudier son spectre infrarouge, en vue d'examiner s'il possède bien les caractéristiques spectrales reconnues aux ozonides dans les précédents travaux.

Nous avons eu la satisfaction de constater qu'il en était bien ainsi pour plusieurs bandes et, tout spécialement, pour celle, très forte, répondant à la fréquence 1701 cm^{-1} , car cette fréquence appartient en effet au domaine spectral que l'on a été conduit à attribuer aux ozonides. Il convient de remarquer ici — ce qui sera utile pour les déductions ultérieures — que, sous forme solide, tel que nous l'avons soumis aux mesures des spectres d'absorption, l'ozonide, même en couches très minces, se trouve à un état beaucoup plus concentré que l'ozonide obtenu et examiné en solution.

Cependant, en dehors de ces similitudes, des différences se sont manifestées dans les spectres, et aussi dans d'autres propriétés, entre l'ozonide cristallisé et les produits préparés en solution par la méthode d'ozonation quantitative exposée à plusieurs reprises dans de nombreux mémoires précédents. Or, ces produits sont bien constitués également par de l'ozonide pur; car, pour les raisons précisées antérieurement, en opérant en solution et en arrêtant l'ozonation à des degrés peu élevés, on supprime totalement la formation de composés autres que l'ozonide.

Les différences relevées au point de vue spectral sont les suivantes: l'ozonide cristallisé, puis pulvérisé, a été étudié spectrophotométrique-

¹⁾ Hückel, Daneel, Schwarz & Gercke, A. **474**, 123 (1929); B. **66**, 564 (1933). Ces auteurs soumettent à l'ozonation une solution de la $\Delta^{9,10}$ -octaline dans l'éther de pétrole; dans nos opérations (voir partie expérimentale) nous nous sommes servis de l'hexane, comme dissolvant, pour obtenir l'ozonide cristallisé.

ment à l'état dispersé dans l'huile de paraffine; il donne lieu à des bandes nombreuses et très bien définies; la bande de fréquence 1701 cm^{-1} étant, comme il l'a été dit plus haut, de beaucoup la plus marquée, alors que par exemple la bande très marquée de l'octaline (fréquence 1160 cm^{-1}) a complètement disparu (voir fig. 1). Mais si, dans les spectres des solutions d'octaline dans le tétrachlorure, ozonées à des degrés croissants, la bande 1701 cm^{-1} s'accroît bien régulièrement avec le degré d'ozonation, les autres bandes beaucoup moins nombreuses, sont peu nettes, et l'on enregistre, avec l'accroissement de l'ozonation, une adsorption de plus en plus généralisée et prononcée dans le domaine des fréquences moyennes (fig. 2).

Dans la recherche de l'origine de ces différences, il y a lieu d'observer tout d'abord que la solubilité dans CCl_4 , de l'ozonide cristallisé, est minime; au point que la solution saturée en cet ozonide n'accuse, vers 1701 cm^{-1} , qu'une bande très faible. Au contraire, en ozonant l'octaline en solution dans CCl_4 et en accroissant suffisamment le degré d'ozonation, on enregistre une forte bande, toujours à la fréquence de 1701 cm^{-1} ; ce qui atteste, par conséquent, une concentration en ozonide de beaucoup plus forte que celle correspondant à la solubilité de l'ozonide cristallisé.

La déduction logique, que l'on est en droit de tirer de ces constatations, est que l'ozonide existe sous deux formes; comme celles-ci présentent, toutes deux, certains des caractères spectraux spéciaux aux ozonides, on peut conclure à des constitutions assez semblables de leurs molécules.

Mais quelles sont ces deux formes et pour quelles raisons l'ozonide cristallisé et l'ozonide obtenu à l'état dissous présentent-ils des différences aussi notables dans une même région de leurs spectres d'absorption IR. et dans leur solubilité dans CCl_4 ? Nous pensons que des réponses à ces questions peuvent être suggérées par les résultats des études chimiques faites sur l'ozonide d'octaline.

Tout d'abord, il y a lieu de rappeler que l'analyse¹⁾ de l'ozonide cristallisé répond bien à la formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (une molécule O_3 fixée sur une molécule d'octaline).

D'autre part, dans les recherches particulièrement intéressantes qu'ils ont consacrées à l'ozonide d'octaline, *Criegee & Wenner*²⁾ ont trouvé, par des mesures ébullioscopiques sur des solutions de l'ozonide dans le chloroforme et dans le tétrachlorure de carbone, des valeurs du poids moléculaire de l'ozonide indiquant que l'on est en présence d'un dimère³⁾.

¹⁾ *Hückel* et collaborateurs, loc. cit.

²⁾ *Criegee & Wenner*, A. **564**, 9 (1949), et aussi *Criegee*, Forts. der chem. Forschung: Organische Peroxyde, **1**, 527 (1950).

³⁾ Une mesure approximative (faite en 1939), par la méthode de *Rast*, sur la solution dans le camphène, de l'ozonide cristallisé obtenu selon *Hückel*, a montré aussi que l'ozonide devait être un dimère (*Ryffel & Briner*: Recherches sur les ozonides (inédites)).

De l'étude approfondie faite par ces auteurs, nous retenons encore ici qu'ils ont été conduits à attribuer à l'ozonide la constitution d'un peroxyde dimère d'une dicétone, la cyclodécane-dione-1,6 (composé sur lequel nous reviendrons plus loin). Pour la formation de l'ozonide dimère, à partir d'un ozonide primaire monomère – dont ils ne précisent pas la constitution – ces mêmes auteurs envisagent une série de processus de caractère encore hypothétique.

En se fondant sur la valeur trouvée pour le poids moléculaire de l'ozonide obtenu sous forme cristallisée, il y aurait donc lieu d'admettre que l'ozonation de l'octaline en solution dans CCl_4 , ainsi que nous l'avons pratiquée, est l'ozonide monomère primaire; celui-ci, comme c'est généralement le cas pour les monomères par rapport aux polymères, doit avoir une solubilité plus élevée.

Dans cette idée, et selon les constatations spectrographiques mentionnées plus haut, l'ozonide primaire possède une certaine stabilité, et sa constitution ainsi que celle de l'ozonide dimère, devrait s'apparenter, tout au moins pour la partie de la molécule où s'est fixé l'ozone, à celle des ozonides en général.

En ce qui concerne la diminution de netteté des bandes et l'absorption généralisée s'accroissant avec le degré d'ozonation, observées sur les spectres des solutions d'octaline ozonées dans le CCl_4 , nous les attribuons à la présence de plusieurs corps absorbants accompagnant l'ozonide.

En effet, en éliminant par évaporation le dissolvant d'une solution d'octaline, soumise à une ozonation prolongée, nous avons obtenu une masse visqueuse dont on a pu retirer une faible quantité d'un produit cristallisé; celui-ci, observé spectrographiquement à l'état de petits cristaux dispersés dans l'huile de paraffine, a donné un spectre entièrement identique à celui des cristaux d'ozonide d'octaline (fig. 1) obtenus par la méthode de *Hückel*.

Sur les autres corps accompagnant l'ozonide dans l'opération d'ozonation dont il vient d'être question, le spectre d'absorption ne peut nous apporter des renseignements précis; car, comme il a été dit, les bandes d'absorption se détachent d'une façon peu nette sur un fond d'absorption, situé en-dessous du domaine de fréquence où apparaît la forte bande d'ozonide.

Il y a lieu cependant d'admettre, à la suite des constatations faites dans ce laboratoire, l'intervention de réactions simultanées pouvant accompagner l'ozonation proprement dite: transformation, ou attaque par l'ozone, des ozonides, action oxydante de l'ozone s'exerçant en d'autres points de la molécule que la double liaison¹⁾,

¹⁾ Il a été montré notamment qu'en soumettant des hydrocarbures: propane, butane, hexane, à un courant d'oxygène ozoné, ces corps relativement stables donnent lieu à la formation de toute une série de produits d'oxydation. *Briner & Carceller*, *Helv.* **18**, 973 (1935); *E. Briner, El Djabri & Paillard*, *ibid.* **21**, 95 (1938).

etc.; tous ces processus ne se manifestent pas, ou très peu, au début de l'ozonation, alors que, par suite de la concentration plus élevée du corps à ozoner, l'ozone est totalement accaparé pour la production d'ozonide.

En revanche, nous sommes beaucoup mieux documentés sur les corps formés par l'ozonation de l'octaline dans un dissolvant comme l'acide acétique, pouvant intervenir sur les processus d'ozonation. En opérant ainsi, *Hückel* et coll.¹⁾ ont obtenu de fortes proportions de cyclodécane-dione-1,6. *Criegee & Wenner*²⁾ ont même pu atteindre, dans les conditions de leurs opérations un rendement de 75 % en cette dicéto-*ne*, produite selon eux à partir des termes de passage de l'ozonide primaire à l'ozonide dimère.

De notre côté, en soumettant à une ozonation prolongée une solution d'octaline dans l'acide acétique, nous avons obtenu une forte production de cristaux de cyclodécane-dione-1,6. Ceux-ci, examinés spectrophotométriquement, à l'état dispersé dans l'huile de paraffine, ont donné un spectre d'absorption (fig. 3) présentant une série de fortes bandes, très nettes, qui se distinguent, par leur position et leur forme, de celles de l'ozonide cristallisé (fig. 1). En particulier, la bande caractérisant la liaison cétonique C=O se trouve à une fréquence (1685 cm^{-1}), inférieure à celle de la bande de l'ozonide (1701 cm^{-1}).

D'autre part, nous avons obtenu une donnée intéressante, caractérisant l'ozonide du point de vue énergétique, en déterminant la chaleur d'ozonation de l'octaline.

Opérant, selon la méthode directe, élaborée dans ce laboratoire³⁾: mesure, dans un calorimètre approprié, de la chaleur dégagée lors du passage dans l'octaline, d'un courant d'oxygène ozoné, nous avons trouvé pour cette chaleur d'ozonation la valeur moyenne de 143,5 kcal.

Il convient de remarquer que, dans cette méthode, l'ozonation ne porte que sur une fraction très faible du produit à ozoner (dans notre mesure moins de 1/100). Ainsi l'ozonation n'en est qu'à son début, ce qui évite l'intervention de toute réaction autre que l'ozonation proprement dite.

Auparavant, afin de profiter du fait que l'ozonide d'octaline est obtenu sous forme de cristaux, c'est-à-dire à un bon état de pureté, on a déterminé la chaleur d'ozonation de l'octaline par une méthode indirecte⁴⁾. Celle-ci, qui est classique pour la mesure des chaleurs de combustion en général, consiste à brûler dans la bombe calorimétrique l'ozonide cristallisé, la chaleur de combustion étant reliée à la chaleur d'ozonation et à la chaleur de formation de l'ozone par la relation établie précédemment⁴⁾.

¹⁾ *Hückel* et collaborateurs, loc. cit.

²⁾ *Criegee & Wenner*, loc. cit.

³⁾ *Briner, Ryffel & de Nemitz*, *Helv.* **21**, 357 (1938); *E. Briner*, *Bl.* **15**, 65 (1948).

⁴⁾ *Ryffel & Briner* (1939), Recherches inédites.

La valeur (141,2 kcal) trouvée par cette méthode, concorde bien avec celle fournie par la méthode directe¹⁾. Il y a lieu de remarquer la valeur élevée de cette chaleur, comme de toutes celles déterminées antérieurement²⁾. Cette constatation atteste que l'oxygène, fixé par l'ozonation, est solidement incorporé à la molécule de l'ozonide³⁾.

Partie expérimentale.

Octaline. La $\Delta^{9,10}$ -octaline a été préparée suivant la méthode décrite par Hückel et collaborateurs⁴⁾, à partir du trans- β -décàl⁵⁾. Eb.₁₂₋₁₃ mm 77°; $n_D^{20} = 1,4993$.

Préparation de l'ozonide cristallisé. Nous avons opéré par la méthode de Hückel, en remplaçant l'éther de pétrole par l'hexane, purifié pour études spectrographiques. L'ozonide précipite sous forme cristallisée, car le produit ainsi obtenu est très peu soluble. Le produit ozoné a été recristallisé dans le dioxane et l'alcool; on l'obtient sous forme de paillettes blanches, F. 166°. Il s'agit de l'ozonide dimère⁶⁾ $C_{20}H_{32}O_6$.

Spectres infrarouges de l'ozonide cristallisé. Les spectres ont été obtenus avec le spectrophotomètre enregistreur *Perkin Elmer*, modèle 12 C, muni du prisme de NaCl. La fig. 1 montre le spectre de l'octaline pure, épaisseur du film 50 μ (I), et le spectre de l'ozonide d'octaline à l'état cristallisé, observé dans l'huile de paraffine (II).

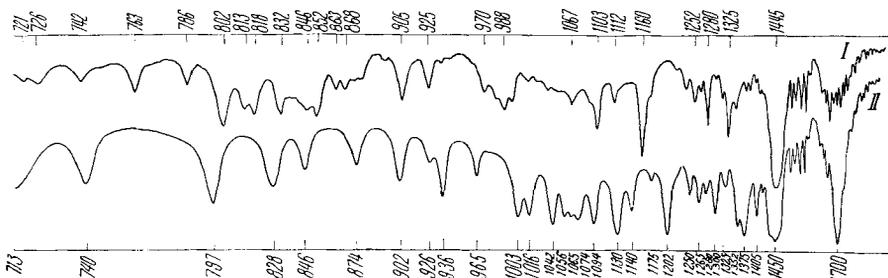


Fig. 1.

Le spectre de cet ozonide est particulièrement net, les bandes d'absorption sont nombreuses et bien définies. La bande à 1701 cm^{-1} est spécialement remarquable; c'est la plus forte du spectre; elle n'existe pas du tout dans le spectre de l'octaline. Cette bande appartient au domaine de fréquences caractéristique des doubles liaisons $C=O$; elle correspond à celle que nous avons signalée comme caractéristique de tous les ozonides de corps à doubles liaisons que nous avons étudiés jusqu'à présent.

Spectre infrarouge des produits d'ozonation de l'octaline dissoute dans CCl_4 . En vue de l'étude spectrographique nous avons ozoné l'octaline en solution molaire dans le CCl_4 , solvant qui réunit la propriété de résister à l'action de l'ozone et d'être transparent dans les régions du spectre infrarouge qui nous intéressent plus spécialement. Les solutions pas trop concentrées d'octaline dans le CCl_4 restent claires lors de l'ozonation; l'ozonide ne précipite pas. Pour la détermination du degré d'ozonation de l'octaline nous avons appliqué la méthode d'ozonation quantitative décrite précédemment. La fig. 2 montre

¹⁾ Voir cependant à ce sujet la remarque indiquée dans la partie expérimentale.

²⁾ Briner, Riffel & de Nementz, loc. cit.

³⁾ E. Briner, Helv. **22**, 531 (1939), et Bl., loc. cit.

⁴⁾ L. c.

⁵⁾ M. A. Bopp a bien voulu nous préparer l'octaline à partir du décàl; nous lui en exprimons notre reconnaissance. Le décàl nous a été fourni par la maison L. Givaudan & Cie.

⁶⁾ Voir plus haut.

les spectrogrammes obtenus avec la solution 1-m. d'octaline dans le CCl_4 (I), la même solution ozonée à 30% (II); la même solution ozonée à 60% (III). Epaisseur de cuve 100 μ . Prisme NaCl. Une autre détermination a été faite à un degré d'ozonation inférieur à 30%

Comme on le voit, on peut suivre le degré d'ozonation croissant par l'apparition et l'intensité croissante de la bande à 1701 cm^{-1} , caractéristique de l'ozonide, et par la diminution régulière de la bande à 1160 cm^{-1} de l'octaline qui finit par disparaître complètement. On note, aux fréquences plus basses, une absorption généralisée d'autant plus accentuée que l'ozonation a été plus poussée.

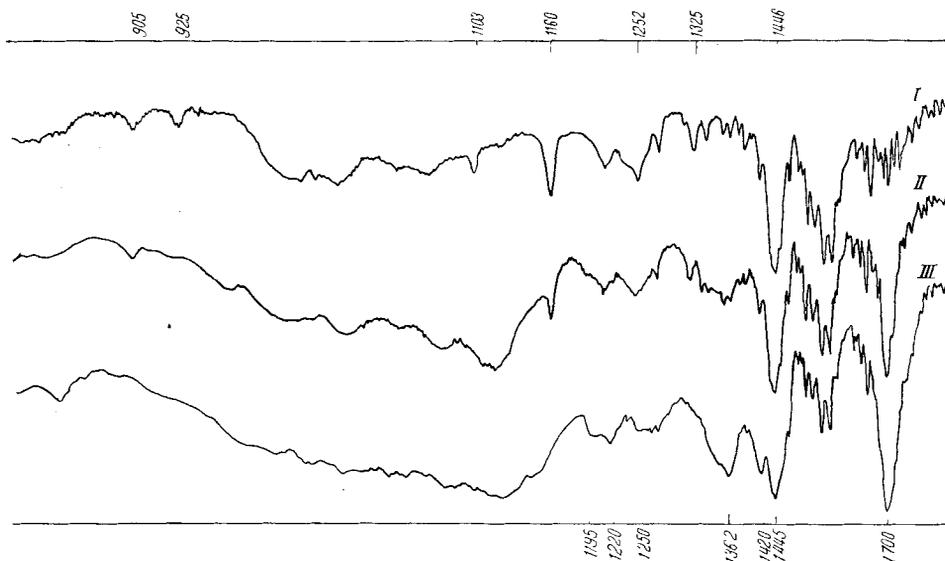


Fig. 2.

Nous avons procédé en outre à une ozonation plus prolongée en vue d'étudier les produits formés. En évaporant le CCl_4 , on obtient un résidu visqueux constitué par différents corps; de ce produit nous n'avons pu isoler qu'une faible quantité d'ozonide cristallisé, cela en laissant reposer plusieurs heures. Après avoir purifié les cristaux par plusieurs recristallisations dans l'alcool, nous avons déterminé le spectre IR. de ces cristaux à l'état dispersé dans l'huile de paraffine. Le spectre s'est révélé entièrement

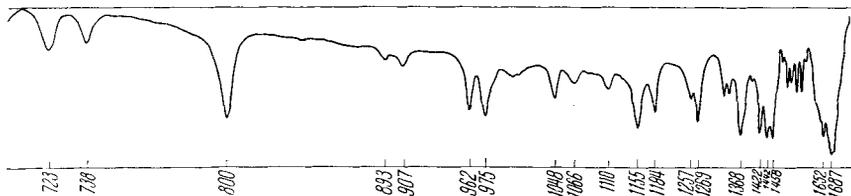


Fig. 3.

identique à celui de l'ozonide cristallisé obtenu dans l'hexane. Quant aux autres corps, d'après les recherches qui ont été faites ailleurs (voir 1ère partie) et d'après quelques essais effectués dans ce laboratoire¹⁾, il s'agit d'un mélange complexe, formé de cétones et d'autres produits d'oxydation.

¹⁾ G. Papazian & E. Briner, recherches inédites.

Ozonation de l'octaline dans l'acide acétique. Nous avons ozoné à 100% une solution de 5 g d'octaline dans 20 cm³ d'acide acétique à 60%. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans l'alcool. Il s'agit de la cyclodécanedione-5,6 dont nous présentons le spectre infrarouge fig. 3, tel qu'il a été observé sur les cristaux dispersés dans l'huile de paraffine.

Les bandes 1155, 1184 et 1269 cm⁻¹, relativement fortes de la cyclodécanedione, n'apparaissent pas dans les spectres des solutions de l'octaline ozonée dans le CCl₄, ce qui confirme que la bande intense à 1701⁻¹ reste bien attribuable à l'ozonide primaire.

Ci-après nous donnons les listes des fréquences (exprimées en cm⁻¹) trouvées pour l'octaline, pour l'ozonide cristallisé et pour la cyclodécanedione¹⁾.

Octaline. 721f, 726f, 742f, 763m, 786m, 802M, 813m, 818m, 832m, 846sh, 852m, 863m, 868m, 905M, 925m, 933ff, 970m, 980msh, 988M, 994m, 999ff, 1040f, 1067m, 1103m, 1112m, 1160F, 1238m, 1252m, 1265f, 1280M, 1295ff, 1312f, 1325M, 1342m, 1365ff, 1380M, 1403ff, 1440FF, 1450FF, 2660M, 2712f, 2830FF, 2930FF, 3300f.

Ozonide cristallisé. 431f, 463f, 475f, 546f, 606M, 665m, 713M, 740M, 797M, 828M, 834m, 846m, 874m, 902m, 926f, 936M, 965m, 1003M, 1016M, 1042F, 1056F, 1065F, 1074F, 1094F, 1130F, 1140M, 1175f, 1202F, 1250m, 1265m, 1280m, 1300M, 1325m, 1352M, 1363ff, 1381F, 1403ff, 1413ff, 1437sh, 1455FF, 1463sh, 1701FF, 2963sh, 2934FF, 3387ff.

Cyclodécane-dione-1,6. 723m, 738m, 800F, 893f, 907m, 962M, 1048m, 1066m, 1110m, 1155F, 1184M, 1257m, 1269F, 1368F, 1422M, 1442F, 1458F, 1652M, 1687FF.

Chaleur d'ozonation de l'octaline. Nous avons déterminé la chaleur d'ozonation par deux méthodes, soit 1) par la mesure de l'élévation de température de l'octaline pendant l'ozonation (méthode directe); 2) par mesure de la chaleur de combustion de l'ozonide dans la bombe calorimétrique (méthode indirecte).

1. *Méthode directe*²⁾. L'ozonation est effectuée sur 30 cm³ d'octaline avec de l'oxygène ozoné à environ 3% d'ozone, débit 5 l/h. Durée de l'ozonation 5 min. La proportion d'octaline ozonée, mesurée par le degré d'ozonation, reste inférieure à 1%.

	Essai 1	Essai 2
Température initiale en °C	28,90	25,00
Température finale	32,10	29,00
Élévation de température en 5 min	3,20	3,40
Ozone consommé, en millimole	0,57	0,585
Ozone non-consommé	0,0	0,0
Intensité, en ampère	0,56	0,57
Tension, en volt	2,62	2,73
Élévation de température en 5 min	4,10	4,60
Energie en watt. sec. correspondant à l'élévation de température de 4°, 10	342	346
Energie correspondant à l'élévation de température resp. de 3°, 20 et 3°, 40, soit chaleur d'ozonation en kcal./molg.	144	143

2. *Méthode indirecte*³⁾. La chaleur de combustion de l'octaline d'une part et de son ozonide d'autre part, sont déterminées à l'aide de la bombe calorimétrique; puis la chaleur d'ozonation est calculée en appliquant la règle de Hess, qui conduit à:

¹⁾ Les lettres conventionnelles indiquant les intensités des absorptions sont les mêmes que dans les mémoires précédents.

²⁾ La description de la méthode a été donnée par Briner, Ryffel & de Nemitz, loc. cit.

³⁾ Résultat obtenu dans ce laboratoire; Ryffel & E. Briner, recherches inédites (1939).

$Q = C_M - C_{MO_3} - F_{O_3}$		où
C_M est la chaleur de combustion de l'octaline		1452,4 kcal.
C_{MO_3} est la chaleur de combustion de l'ozonide		- 1345,2 kcal.
		107,2 kcal.
F_{O_3} est la chaleur de formation de $O_3 = -34$		+ 34,0 kcal.
		141,2 kcal.

La concordance entre les valeurs déterminées par les deux méthodes est assez bonne. Cependant il y a lieu de remarquer que, dans la méthode indirecte, on a déterminé la chaleur d'ozonation du produit cristallisé, alors que dans la méthode directe la chaleur mesurée se rapporte à l'ozonation de l'octaline dissoute, l'ozonide formé étant aussi à l'état dissous. Si l'on compare les chaleurs d'ozonation ainsi obtenues à celles d'autres corps déjà étudiés, on constate qu'elle est un peu plus élevée, mais du même ordre de grandeur.

RÉSUMÉ.

L'ozonide de la $\Delta^{9,10}$ -octaline, pouvant être obtenu à l'état cristallisé, c'est-à-dire très pur, — ce qui est exceptionnel pour les ozonides — nous avons déterminé son spectre d'absorption IR. dans cet état même. Ce spectre présente les caractères spectraux principaux reconnus aux ozonides dans les travaux précédents, notamment une forte bande à la fréquence 1701 cm^{-1} , soit dans le domaine des fréquences des doubles liaisons.

En ozonant quantitativement l'octaline en solution dans CCl_4 , selon la méthode pratiquée dans ce laboratoire, nous avons constaté, sur les spectres des solutions, cette bande à la même place et croissant régulièrement avec le degré d'ozonation, alors que la bande de fréquence 1685 cm^{-1} , qui appartient à l'octaline, décroît régulièrement, comme on pouvait s'y attendre; dans le spectre de l'ozonide cristallisé, la bande 1685 cm^{-1} est totalement absente.

Des différences se sont manifestées dans d'autres régions des spectres d'absorption — et dans les solubilités dans CCl_4 — de l'ozonide cristallisé et de l'ozonide obtenu à l'état dissous. Elles sont interprétées par l'admission que le premier est un dimère, et que le second est un ozonide primaire et monomère qui est accompagné dans la solution, de divers produits résultant des transformations de l'ozonide et de réactions d'oxydation.

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