

mente in dieser Richtung zeigten, dass Metalle wie Tantal von gasförmigem PuF_4 angegriffen werden.

Wir sind den Herren Prof. Dr. B. B. CUNNINGHAM und Dr. J. WALLMAN für die gewährte Gastfreundschaft und die mannigfachen Anregungen zu tiefem Danke verpflichtet. Der eine von uns (T. G.) verdankt dem CENTENARFONDS DER EIDGEN. TECHN. HOCHSCHULE ein Stipendium, das die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte. Wir anerkennen dankbar die Unterstützung dieser Arbeit durch die U. S. ATOMIC ENERGY COMMISSION.

SUMMARY

The vapour pressure of PuF_4 in the range of 1000–1300° K has been measured. Experiments indicate that PuF_4 is the sublimed species up to the higher temperature limit. The possible disproportionation of PuF_4 at temperatures above this or the secondary disproportionation in the gaseous phase cannot be ruled out.

Lawrence Radiation Laboratory
University of California
Berkeley, California

131. Spectres RAMAN et spectres d'absorption IR. de quelques oléfines; raies RAMAN et bandes d'absorption IR. caractéristiques de la liaison ozonique¹⁾

par E. Briner, Mme C. Christol, H. Christol et S. Fliszár

(20 IV 61)

§ 1

Dans une série de travaux déjà anciens²⁾ la spectrographie de diffusion RAMAN a été utilisée en vue de la détermination des raies RAMAN nouvelles apparaissant sur les spectres des produits d'ozonation de nombreuses oléfines. Il s'agissait plus spécialement de mettre en évidence les raies susceptibles de se rapporter au mode de fixation (liaison ozonique) des trois atomes O de la molécule O_3 sur la double liaison éthylénique. De telles raies caractéristiques devaient a priori se trouver dans le spectre RAMAN de tous les ozonides, ou de façon générale, dans le spectre de tous les produits des ozonations donnant lieu à la formation d'ozonides. Or, si les ozonations étudiées ont bien fait apparaître plusieurs raies RAMAN nouvelles, aucune de ces raies ne s'est manifestée à la fois dans tous les produits examinés. Il est vrai que, en raison de la faible intensité de l'effet RAMAN, et pour obtenir des raies suffisamment nettes sur les plaques photographiques, il avait fallu prolonger, d'une part les ozonations, et, d'autre part, les durées de pose, celles-ci allant souvent jusqu'à deux jours; or, ces conditions expérimentales occasionnent des erreurs, dues en partie à l'instabilité des ozonides³⁾. Néanmoins, certaines des raies trouvées alors ont été retrouvées dans les présentes recherches, en sorte qu'il a été possible d'attribuer ces raies avec certitude à un ozonide, ou à un composé (aldéhyde) associé à la formation de l'ozonide.

¹⁾ Ce travail a fait l'objet d'un court exposé: C. r. heb. Séances Acad. Sci. 252, 2166 (1961).

²⁾ Effectués dans le Laboratoire de Chimie physique, de Chimie technique et d'Electrochimie de l'Université de Genève. Premier mémoire, E. BRINER, E. PERROTTET, H. PAILLARD & B. SUSZ, Helv. 19, 558 (1936).

³⁾ Sur ce point, voir ²⁾.

L'application de la spectrographie IR. à l'étude de la production des ozonides nous a conduit à des résultats expérimentaux beaucoup plus nombreux et précis, et dont se dégagent les deux constatations essentielles suivantes:

1. Les spectres des ozonides, ou des produits d'ozonation aboutissant à des ozonides, accusent de fortes bandes dans la région spectrale comprise dans les limites approximatives $1000-1100\text{ cm}^{-1}$.

2) La production d'ozonides se manifeste aussi, directement ou indirectement, par des bandes dans le domaine des fréquences de la vibration de valence du groupe carbonyle; ce fait est très important pour notre étude, cette vibration étant active, aussi bien en diffusion RAMAN qu'en absorption IR. (Dans ce qui suit, les bandes IR. et les raies RAMAN, relatives à cette vibration sont désignées par bandes ou raies «carbonyles».)

Sur ces bases, et en nous en tenant aux deux régions spectrales mentionnées ci-dessus, nous avons confronté les spectres RAMAN et les spectres d'absorption IR. des produits d'ozonation de quatre oléfines: le *trans*-stilbène, le *trans*-O-méthylisoeugénol, et les fumarate et cinnamate d'éthyle. L'utilisation d'un appareil suffisamment sensible⁴⁾ pour permettre d'opérer sur des produits d'ozonation modérée exclut les causes d'erreur signalées plus haut.

Des solutions dans CCl_4 des oléfines ont été ozonées à un degré modéré⁵⁾ par un courant O_2-O_3 , à teneur relativement faible en O_3 (1,5% environ). On s'est assuré de la stabilité des solutions par un contrôle, après plusieurs jours, de la constance de leur spectre.

Les spectres RAMAN des solutions ont été obtenus avec un appareil HILGER dont la source est constituée par 4 lampes à vapeur de Hg produisant un éclairage intense. On a travaillé d'une part en enregistrement direct (HILGER E 616 et enregistreur CAMBRIDGE), d'autre part sur plaque photographique ILFORD ZÉNITH (temps de pose: $1/2$ h à 1 h). D'une manière générale, on a utilisé pour la fente d'entrée du spectrographe une largeur de $0,1\text{ mm}$ (4 cm^{-1} environ). La fréquence des raies RAMAN a été mesurée par comparaison avec les raies d'une lampe au fer à cathode creuse, préalablement étalonnée.

Après chaque prise de spectre RAMAN, on a vérifié par contrôle IR. la stabilité des composés étudiés. Enfin, dans plusieurs cas, l'intensité des raies RAMAN caractéristiques étant très faibles, il a fallu concentrer les solutions (sous vide et à froid). Là encore, l'absorption IR. a montré que la concentration d'une part, l'exposition aux lampes de Hg d'autre part, n'avaient pas modifié la structure des composés étudiés.

§ 2

Les produits d'ozonation de diverses oléfines ont fait l'objet d'une première série de déterminations de spectres IR.⁶⁾ Des constatations ultérieures ont conduit à de nouveaux résultats⁷⁾ qui ont servi de point de départ aux présentes recherches.

⁴⁾ Les spectres RAMAN ont été obtenus à l'aide d'un appareil HILGER enregistreur, dans les Laboratoires de M. le Professeur M. MOUSSERON, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, auquel nous exprimons notre vive reconnaissance. La préparation des produits ozonés et la prise de leurs spectres d'absorption IR. (Spectrophotomètre PERKIN-ELMER 21) ont été effectuées dans le Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève; nous tenons également à remercier son Directeur, le Professeur B. SUSZ.

⁵⁾ Le degré d'ozonation est le nombre de mmoles d'ozone consommé par 100 mmoles de l'oléfine soumise à l'ozonation; il représente ainsi le degré d'avancement de l'ozonation.

⁶⁾ E. BRINER, B. SUSZ & E. DALLWIGK, *Helv.* **35**, 340 (1952); B. SUSZ, E. DALLWIGK & E. BRINER, *ibid.*, 345; E. DALLWIGK, B. SUSZ & E. BRINER, *ibid.*, 353.

⁷⁾ E. BRINER & E. DALLWIGK, *Helv.* **39**, 1446 (1956); C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **243**, 630 (1956); E. DALLWIGK & E. BRINER, *Helv.* **39**, 1926 (1956).

A. *Ozonation du trans-stilbène*. Les données essentielles obtenues auparavant⁶⁾ sur cette ozonation sont les suivantes:

L'ozonation progressive d'une solution de *trans-stilbène* produit, dès le début, de l'aldéhyde benzoïque⁸⁾, décelé par sa bande «carbonyle», et un ozonide auquel répondent des bandes dans la région 1000–1100 cm^{-1} . Dans les ozonations modérées il n'y pas d'autres corps formés; mais si l'ozonation est plus poussée, l'autoxydation, catalysée par l'ozone, entre en jeu en donnant de l'acide perbenzoïque, puis de l'acide benzoïque par action du peracide sur l'aldéhyde. Les proportions d'aldéhyde engendré sont considérables et dans un rapport déterminé avec celles, cependant notablement supérieures, de l'ozonide. On peut donc considérer que la formation d'un aldéhyde, dès le début de l'ozonation, atteste indirectement la production d'un ozonide.

Ozonation au degré 57% d'une solution 0,2M de trans-stilbène (voir Fig. 1).

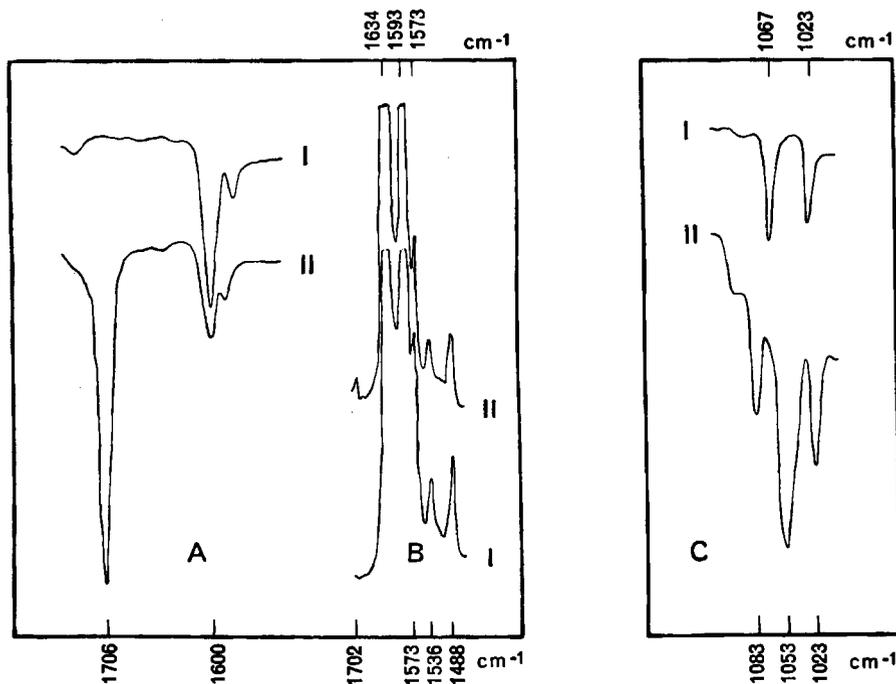


Fig. 1. *Ozonation de trans-stilbène 0,2M*
I: spectres avant l'ozonation; II: après l'ozonation

En infrarouge. On observe, à 1706 cm^{-1} la bande «carbonyle», très forte, de l'aldéhyde benzoïque et, à 1023, 1053 et 1083 cm^{-1} , respectivement, trois bandes de l'ozonide. La plus marquée, à 1053 cm^{-1} , est un peu moins intense que celle de l'aldéhyde benzoïque. Cependant les concentrations de l'aldéhyde et de l'ozonide, calculées à partir des densités optiques et des coefficients d'extinction se rapportant respectivement aux bandes 1706 et 1053 cm^{-1} , ont les valeurs approximatives 0,04₈ M et 0,07₄ M, donc relativement faibles.

⁸⁾ Concernant les vues théoriques de R. CRIEGEE sur le mécanisme de l'ozonation comportant la formation d'aldéhyde, voir notamment: R. CRIEGEE et coll., *Liebigs Ann. Chemie* 583, 1 (1953).

En RAMAN. La raie nouvelle, faible mais très nette, enregistrée à la fréquence 1702 cm^{-1} , est celle de l'aldéhyde benzoïque. Ainsi la formation d'un aldéhyde par l'ozonation du *trans*-stilbène est également établie en spectrographie RAMAN. L'intensité des raies 1634 cm^{-1} et 1597 cm^{-1} se rapportant respectivement aux doubles liaisons éthylénique et aromatiques, a fortement diminué. Dans la région $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ on relève bien quelques raies très faibles; mais celles du produit ozoné concordant à quelques cm^{-1} près avec les raies du produit non ozoné, il n'est pas possible d'attribuer l'une ou l'autre d'entr'elles à un ozonide.

Les constatations faites sur les plaques photographiques confirment les résultats obtenus dans l'enregistrement, soit, sur le spectre du produit ozoné, présence d'une raie de fréquence 1702 cm^{-1} et, dans la région $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, absence de raie.

B. Ozonation du *trans*-O-méthylisoeugénol

La spectrographie d'absorption IR. a montré⁹⁾ que pour ce composé, comme dans le cas du *trans*-stilbène, il y a, dès le début de l'ozonation, formation d'un aldéhyde, l'O-méthylvanilline, décelé par sa bande «carbonyle», et d'un ozonide, caractérisé par une bande dans la région 1100 cm^{-1} . Mais ici, il y a aussi production d'un second aldéhyde: l'acétaldéhyde¹⁰⁾ qui ne se trouve qu'en très faible proportion dans la solution; car, volatil, il est entraîné par le mélange $\text{O}_2\text{--O}_3$ d'où on l'extrait pour le doser¹⁰⁾.

Ozonation au degré 57% d'une solution 0,3M d'O-méthylisoeugénol. Les constatations sont à peu près les mêmes que dans l'ozonation du *trans*-stilbène. Cependant, en élevant la concentration de la solution de départ de 0,2 à 0,3M on augmente la concentration des produits d'ozonation: aldéhydes et ozonide, sans accroître pour cela le degré d'ozonation. Cela permet d'améliorer la qualité des spectres (surtout des spectres RAMAN) sans diminuer la stabilité des solutions ozonées.

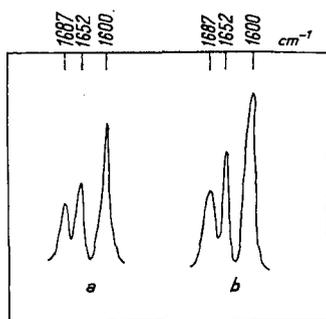


Fig. 2. Ozonation d'O-méthylisoeugénol 0,3M

Le spectre *a* a été pris dans les mêmes conditions que celui du produit d'ozonation du *trans*-stilbène. Le spectre *b* a été pris avec une amplification plus forte du système d'enregistrement direct

⁹⁾ E. BRINER & E. DALLWIGK, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 244, 1695 (1957); E. BRINER & S. FLISZÁR, Helv. 42, 1310 (1959).

¹⁰⁾ Le dégagement d'acétaldéhyde se produit aussi dans l'ozonation d'autres oléfines, l'anéthole par exemple; E. BRINER & M. RICCA, Helv. 41, 2178 (1958). Pour les oléfines possédant une double liaison terminale, l'ozonation donne naissance à du formaldéhyde qui se dégage; c'est le cas du styrène par exemple; E. BRINER & E. DALLWIGK⁹⁾; E. BRINER, S. FLISZÁR & M. RICCA, Helv. 42, 749 (1959).

En infrarouge. La forte bande qui apparaît à 1685 cm^{-1} est la bande «carbonyle» de l'O-méthylvanilline (aldéhyde vératrique) correspondant à l'aldéhyde benzoïque dans l'ozonation du *trans*-stilbène; elle atteste donc également la production d'un ozonide. La bande de l'ozonide se manifeste à 1100 cm^{-1} environ; mais elle n'est pas aussi bien dégagée que dans le cas de l'ozonation du *trans*-stilbène, car il y a des chevauchements avec des bandes du *trans*-O-méthylisoeugénol et de l'aldéhyde vératrique¹¹⁾.

En RAMAN. Dans l'enregistrement la raie, correspondant en IR. à la bande «carbonyle» de l'aldéhyde vératrique, est bien marquée à 1687 cm^{-1} ; la formation de cet aldéhyde est donc confirmée également par la spectrographie RAMAN. L'accroissement de concentration de l'aldéhyde, mentionné plus haut, s'est fait particulièrement sentir en RAMAN, où les raies des produits d'ozonation sont relativement faibles. La Fig. 2 met en évidence l'intensité relative de cette raie.

Les raies 1652 et 1600 cm^{-1} se rapportent respectivement à la double liaison éthylénique et à la double liaison aromatique.

Dans la région 1000 – 1100 cm^{-1} , aucune raie nouvelle ne s'est révélée nettement, bien que la concentration de l'ozonide soit accrue du fait de la concentration plus élevée de la solution de départ.

Sur la plaque photographique, après pose de deux heures, la raie 1687 cm^{-1} se rapportant à l'O-méthylvanilline est apparue également bien marquée¹²⁾.

C. Ozonation du fumarate d'éthyle

Dans les spectres IR. des solutions d'ozonides d'une série d'esters oléfiniques, dont le fumarate et le maléate d'éthyle, on a constaté¹³⁾ que, par la suppression (due à la saturation par l'ozone de la double liaison éthylénique) d'un effet de conjugaison, la bande «carbonyle» de l'ester était déplacée de 40 cm^{-1} environ vers les fréquences croissantes. Plus tard on a reconnu¹⁴⁾ qu'en ozonant progressivement les solutions de fumarate, de maléate et de cinnamate d'éthyle, on voit la bande «carbonyle» de l'ester s'élargir fortement en se divisant dans sa partie inférieure en deux bandes, l'une relative aux molécules non ozonées, et l'autre, aux molécules ozonées, la bande de celles-ci subissant le déplacement indiqué ci-dessus. Ce dédoublement de la bande de l'ester nous a été très utile dans notre étude; il nous met en présence d'une manifestation directe de l'ozonation, la bande nouvelle, qui résulte de la suppression de la conjugaison, étant celle des molécules de l'ozonide de l'ester.

De plus, on a relevé qu'avec l'ozonation croissante la bande des molécules non ozonées se raccourcit (par suite de la diminution du nombre de ces molécules) et celle des molécules ozonées s'allonge (accroissement de leur nombre); ainsi à l'ozonation complète, le spectre de la solution ozonée doit se confondre avec celui de la solution de l'ozonide. C'est ce que l'on a constaté dans l'ozonation du maléate d'éthyle, dont l'ozonide avait été préparé et obtenu à l'état cristallisé¹⁴⁾.

Ozonation au degré 48% d'une solution 0,2M de fumarate d'éthyle (voir Fig. 3).

En Infrarouge. Avant l'ozonation la bande «carbonyle» de l'ester se présente très forte, à 1720 – 1725 cm^{-1} (A I). Après l'ozonation les deux bandes résultant du dédoublement se trouvent, l'une, celle des molécules non ozonées, à 1720 – 1725 cm^{-1} (A II), et l'autre, celle des molécules ozonées, à 1765 – 1770 cm^{-1} (A II); la différence

¹¹⁾ E. BRINER & S. FLISZÁR, *Helv.* 42, 2063 (1959).

¹²⁾ Cette raie est l'une de celles qui ont été constatées auparavant dans le spectre des produits d'ozonation de l'O-méthylisoeugénol²⁾. Elle s'était manifestée avec une intensité moyenne, mais après une durée de pose de 48 h.

¹³⁾ S. M. GOODWIN, N. M. JOHNSON & B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 4273 (1953).

¹⁴⁾ E. DALLWIGK & E. BRINER, *Helv.* 41, 1030 (1958).

$\Delta\nu$ est bien 40 cm^{-1} environ. En outre les deux bandes ont à peu près la même hauteur; cependant la bande des molécules ozonées est plus large, ce qui implique une intensité sensiblement plus forte.

Dans la région $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ l'ozonide formé est représenté par la forte bande située à 1100 cm^{-1} (C II).

En RAMAN. Dans l'enregistrement la raie «carbonyle» des molécules ozonées apparaît très nette¹⁵⁾, à 1765 cm^{-1} (B II), et celle, beaucoup plus intense, des molécules non ozonées, à 1731 cm^{-1} (B I). Nous reviendrons plus loin sur l'interprétation de cette différence avec les résultats obtenus en IR.

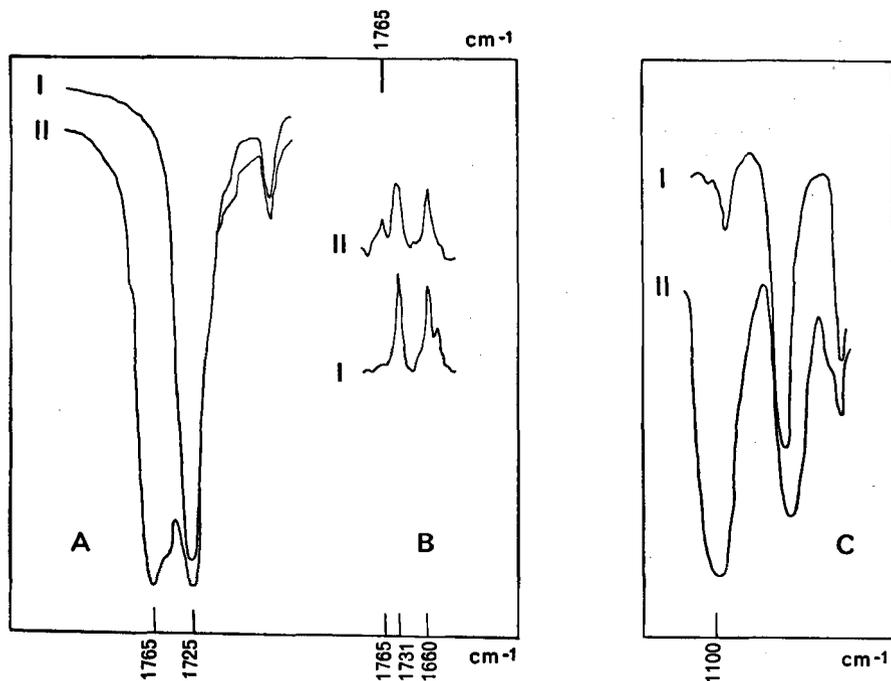


Fig. 3. Ozonation de fumarate d'éthyle 0,2M
I: spectres avant l'ozonation; II: après l'ozonation

Dans la région $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ le spectre du produit d'ozonation n'accuse aucune raie pouvant être attribuée à un ozonide. Sur la plaque photographique le résultat trouvé confirme celui de l'enregistrement.

D. Ozonation du cinnamate d'éthyle. Nous avons déjà signalé que l'ozonation d'une solution de cinnamate d'éthyle étudiée au moyen de la spectrographie d'absorption IR. présente les mêmes caractéristiques que celle du fumarate d'éthyle. Nous nous limiterons donc à commenter brièvement les figures sur lesquelles sont portées les fréquences des bandes IR. et des raies RAMAN.

Ozonation au degré 34% d'une solution 0,2M de cinnamate d'éthyle.

¹⁵⁾ Il est à remarquer que cette raie est l'une de celles trouvées dans les anciens travaux³⁾; elle était très faible malgré une pose de 48 h.

En infrarouge. Les deux bandes «carbonyle» du produit d'ozonation se trouvent à 1715 cm^{-1} (molécules non ozonées A I) et à 1765 cm^{-1} (molécules ozonées, A II); donc $\Delta\nu = 50\text{ cm}^{-1}$. En raison du degré d'ozonation, plus faible que dans le cas du fumarate, la deuxième de ces bandes est moins intense que la première.

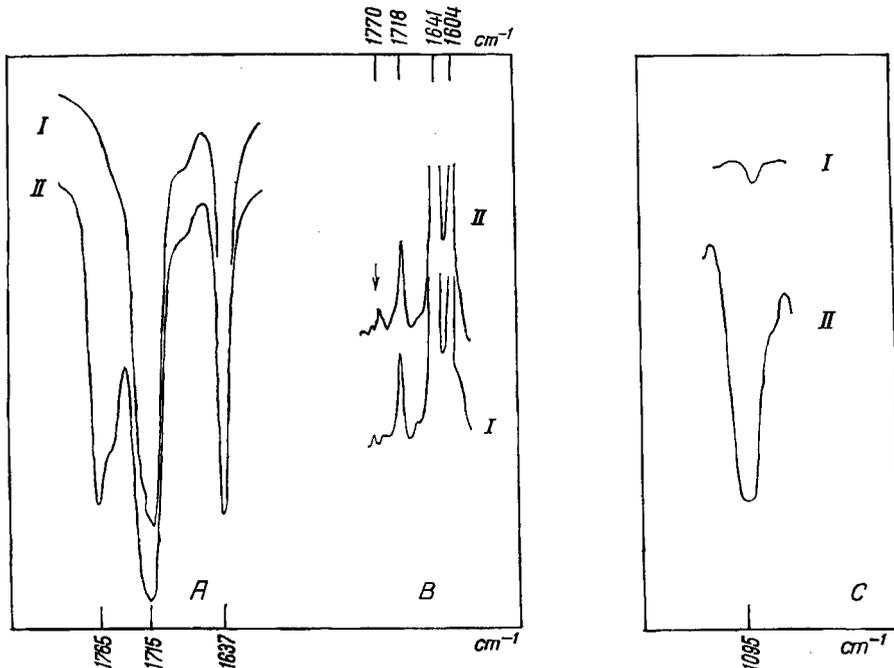


Fig. 4. Ozonation du cinnamate d'éthyle 0,2M
I: spectres avant l'ozonation; II: après l'ozonation

D'autre part à 1095 cm^{-1} environ (C II) se manifeste la forte bande caractéristique de l'ozonide.

En RAMAN. La concentration des molécules ozonées étant relativement faible, il a été nécessaire de concentrer la solution ozonée par évaporation du solvant (réduction du volume au $1/4$).

En enregistrement, la raie «carbonyle» des molécules ozonées se manifeste alors nettement à 1770 cm^{-1} (B II) à côté de la raie «carbonyle» très marquée des molécules non ozonées à 1718 cm^{-1} ; $\Delta\nu = 52\text{ cm}^{-1}$. Cependant le rapport des intensités, l'une à l'autre, des raies 1770 et 1718 cm^{-1} est beaucoup plus faible que celui des bandes IR. correspondantes. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Par ailleurs, on ne trouve aucune raie assez nette dans la région $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$.

Sur la plaque photographique, après une pose de $1/2$ heure, le spectre de la solution ozonée concentrée accuse une raie faible à 1770 cm^{-1} .

Ozonation au degré 90% environ d'une solution 0,2M de cinnamate d'éthyle.

En infrarouge. A ce degré, l'ozonation est pratiquement complète. Dans le spectre il n'y a plus que la bande «carbonyle» des molécules ozonées, comme l'avaient d'ail-

leurs montré des déterminations antérieures¹⁴). Cette bande se trouve à 1765 cm^{-1} (A II), alors que la bande «carbonyle» du cinnamate d'éthyle est à 1715 cm^{-1} (A I); $\Delta\nu = 50\text{ cm}^{-1}$. D'autre part, on relève, à 1095 cm^{-1} (C II), la forte bande caractéristique de l'ozonide.

En RAMAN. En enregistrement, les spectres sont peu nets. Toutefois, la raie «carbonyle» des molécules ozonées se présente courte, mais assez large, à 1765 cm^{-1} (B II) et l'on ne retrouve plus la raie correspondante au cinnamate d'éthyle initial, dont la fréquence est à 1715 cm^{-1} environ.

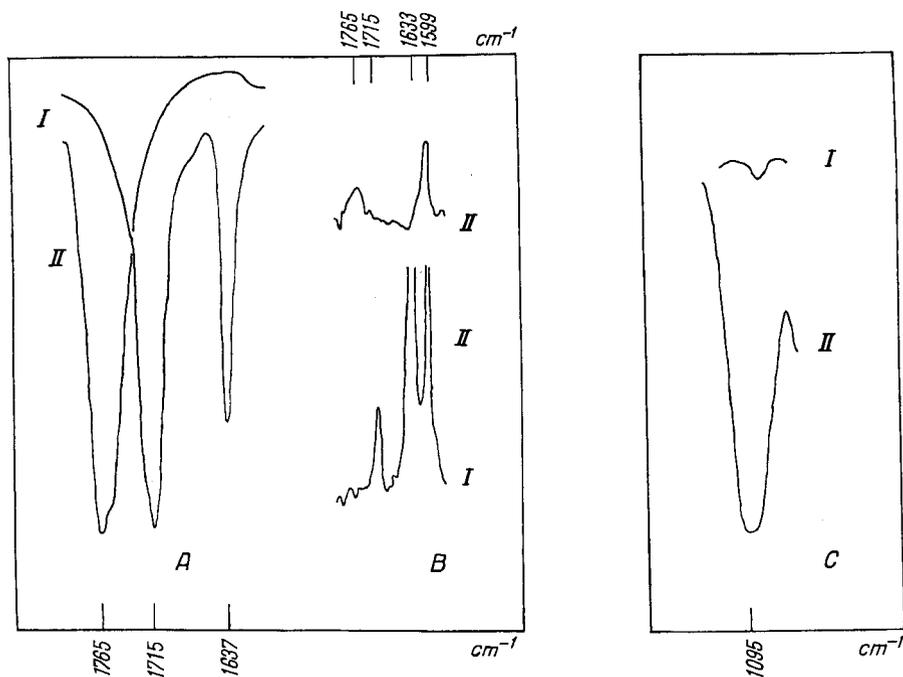


Fig. 5. Ozonation de cinnamate d'éthyle 0,2M
I: spectres avant l'ozonation; II: après l'ozonation

Sur la plaque photographique, le résultat n'est pas satisfaisant: après une pose de deux heures, le spectre présente un léger fond continu duquel ne se détache aucune raie. Rappelons que ces défauts résultent de l'instabilité des produits d'ozonation, et en particulier de celle de l'ozonide lui-même.

§ 3

Remarques et conclusions. La confrontation des spectres RAMAN et d'absorption IR. des produits d'ozonation des différentes oléfines étudiées montre que, dans la région de fréquences $1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, où se manifestent les fortes bandes IR. caractéristiques des ozonides, aucune nouvelle raie RAMAN suffisamment nette n'apparaît. On peut en conclure que l'activité RAMAN de la vibration, se rapportant à la liaison ozonique, est très faible sinon nulle; ce qui implique que cette vibration comporte

une dissymétrie¹⁶). En revanche, dans la région des fréquences de la vibration de valence «carbonyle» (vibration active en RAMAN et en IR.) la formation d'un ozonide s'est manifestée à la fois en RAMAN et en IR.

Cette formation est mise en évidence, soit indirectement par la production d'un aldéhyde, associée à celle de l'ozonide (cas de l'ozonide du *trans*-stilbène et du *trans*-O-méthylisoeugénol), soit directement, l'ozonide étant décelé par un effet de suppression de conjugaison (cas de l'ozonation des fumarate et cinnamate d'éthyle).

Il convient de revenir ici sur les comparaisons, signalées plus haut, entre les intensités des raies RAMAN et des bandes IR., relatives aux molécules ozonées et non ozonées du fumarate et du cinnamate d'éthyle.

Dans le cas de l'ozonation, au degré 48%, du fumarate, la concentration des deux espèces de molécules est à peu près la même; or l'intensité de la raie RAMAN, à 1765 cm⁻¹, des molécules ozonées est de beaucoup inférieure à celle, à 1731 cm⁻¹, de la bande des molécules non ozonées, Fig. 3, B II. Une constatation semblable a été faite dans le cas de l'ozonation, au degré plus faible (34%), du cinnamate, Fig. 4, A II et B II.

L'ozonation des molécules de l'ester a donc diminué fortement l'intensité de la raie RAMAN «carbonyle» qui les caractérise. Ainsi, compte tenu également de ce qui a été appelé ci-dessus concernant la région 1000–1100 cm⁻¹, on peut conclure d'une façon générale que l'ozonation des oléfines engendre une dissymétrie du système vibratoire d'ensemble de la molécule.

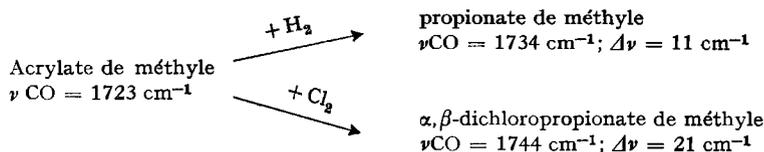
Nous nous sommes intéressés ensuite au déplacement $\Delta\nu$ de la bande «carbonyle» IR. (ou de la raie «carbonyle» RAMAN), dû à la saturation par l'ozone de la double liaison éthylénique des esters oléfiniques; on pouvait en effet rechercher en quoi cette saturation se différencie de celle que produisent d'autres molécules.

La valeur de $\Delta\nu$ varie, d'une part, pour la même molécule saturante, d'un ester à l'autre, et d'autre part, pour un même ester, d'une molécule saturante à l'autre.

Dans le cas de la saturation par l'ozone, nous avons trouvé pour le fumarate $\Delta\nu = 40$ cm⁻¹ environ (spectres IR.) et $\Delta\nu = 34$ cm⁻¹ (spectres RAMAN); alors que pour le cinnamate les valeurs sont plus élevées: $\Delta\nu = 50$ cm⁻¹ (spectres IR. et RAMAN).

Nous avons mesuré également des valeurs plus élevées de $\Delta\nu$ pour le cinnamate que pour le fumarate, lors de la saturation de la double liaison par la molécule H₂: pour le passage du fumarate d'éthyle au succinate d'éthyle, $\Delta\nu = 9$ cm⁻¹, et pour le passage du cinnamate au dihydrocinnamate (phénylpropionate), $\Delta\nu = 17$ cm⁻¹.

Nous devons à M. CH. HERSCHMANN¹⁷) les valeurs de $\Delta\nu$ relatifs à la chloration des esters acryliques:



¹⁶) D'après les auteurs américains déjà cités¹³) les bandes d'absorption IR. dans la région de fréquences 1000–1100 cm⁻¹ environ se rapportent aux vibrations du groupement C–O–C et répondent [voir GORDON M. BARROW & SCOTT SEARLES, J. Amer. chem. Soc. 75, 4273 (1953)] à un type de vibrations antisymétriques.

¹⁷) Voir: M. SIMIC, Thèse N° 1253, Genève 1956.

La saturation de la double liaison par l'ozone se distingue donc par une valeur particulièrement élevée du déplacement $\Delta\nu$, bien que l'action de l'ozone ne soit pas absolument comparable à celle d'une molécule biatomique comme H_2 ou Cl_2 .

Le fait que, lorsqu'on sature une double liaison par le chlore, la valeur du déplacement $\Delta\nu$ est plus élevée que lors de la saturation par la molécule H_2 , suggère l'intervention d'une propriété qui est commune à l'ozone et au chlore. Comme nous l'a fait remarquer M. HERSCHMANN, les valeurs supérieures obtenues pour la molécule de chlore sont en effet attribuables à une réactivité électrophile plus marquée. Or précisément l'ozone est doué d'une forte affinité électronique¹⁸⁾. Ainsi on peut admettre que la forte réactivité électrophile¹⁹⁾ de l'ozone entre pour une part importante en ligne de compte dans le phénomène étudié.

RÉSUMÉ

La confrontation des spectres RAMAN et d'absorption IR. des produits d'ozonation des oléfines étudiées montre que dans la région de fréquence 1000–1100 cm^{-1} , où se manifestent les fortes bandes caractéristiques des ozonides, aucune raie RAMAN nouvelle n'apparaît nettement.

Le fait que la vibration de valence «carbonyle» est active à la fois en RAMAN et en IR. permet de mettre en évidence la formation d'un ozonide par des constatations spectrales dans la région des fréquences se rapportant à cette vibration.

On peut interpréter les résultats obtenus en admettant que l'ozonation des oléfines, aboutissant à un ozonide, contribue à augmenter la dissymétrie du système vibratoire d'ensemble de la molécule.

Nous désirons exprimer notre vive reconnaissance à M. Y. R. NAVES, Directeur Scientifique de la Maison L. GIVAUDAN & CIE, pour le concours qu'il nous a prêté dans les arrangements pris pour ces recherches. Nous remercions aussi M. CH. HERSCHMANN, D^r ès sc., ancien Chef de Travaux, des nombreux services qu'il nous a rendus.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

¹⁸⁾ Elle intervient de façon importante dans la production de l'ozone par l'effluve électrique; V. SPRETER & E. BRINER, *Helv.* 32, 2524 (1949); E. BRINER, V. SPRETER & B. KOVALIV, *Bull. Soc. chim. belges* 62, 55 (1953).

¹⁹⁾ J. P. WIBAUT a mis en évidence dans les processus d'ozonation la réactivité électrophile de l'ozone; J. P. WIBAUT et coll., *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 69, 1355 (1950).