

- [8] *I. Shiihara, W. F. Hoskyns & H. W. Post*, J. org. Chemistry 26, 4000 (1961).
[9] *J. W. Ryan & J. L. Speier*, J. org. Chemistry 24, 2052 (1959).
[10] *W. Fink*, wird demnächst veröffentlicht.
[11] *I. K. M. Sanders & D. H. Williams*, Chem. Commun. 1970, 422.
[12] *R. A. Benkeser & D. J. Foster*, J. Amer. chem. Soc. 74, 5314 (1952).
[13] *Inorganic Syntheses XI*, 105.
[14] *A. J. Barry, L. De Pree, J. W. Gilkey & D. E. Hook*, J. Amer. chem. Soc. 69, 2916 (1947).
[15] *V. M. Vdovin & A. D. Petrov*, Ž. obšč. Chim. 80, 838 (1960).

134. Harmoniques des vibrations de valence C–H dans les alcanes et les halogénures de *t*-butyle

par **M. Avanesoff** et **T. Gäumann**

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(10 V 71)

Summary. The first and second harmonic C–H and C–D valence vibrations of alkanes and *t*-butyl halides have been measured. A model is proposed for the methyl and methylene groups, which allows the calculation of the anharmonicity constants of every vibrational mode and of the couplings between the modes. The already known large values (-100 to -150 cm^{-1}) for the anharmonicity constants that couple the symmetrical with the asymmetrical modes are confirmed. As compared with lower harmonics combination bands become predominant for the higher ones; they allow the application of a diatomic model to estimate higher harmonics and the energy of dissociation.

1. Introduction. – L'étude des vibrations de valence C–H dans les alcanes et les halogénures de *t*-butyle dans une optique de groupe se poursuit par celle des harmoniques de ces vibrations¹⁾. La proposition de modèles de groupe pour les harmoniques de ces vibrations a nécessité l'étude préalable des groupes CH₂ et CH₃ dans les halogénométhanés [2].

Quelques interprétations succinctes du spectre des alcanes dans l'infrarouge proche ont été proposés [3] [4], qui se limitent le plus souvent à des applications analytiques qualitatives et quantitatives, [4] en particulier. Cependant aucune interprétation systématique n'a été proposée qui explicite les vibrations mises en jeu. La présente communication a pour objet d'adapter et d'étendre les modèles proposés pour les halogénométhanés, aux alcanes et aux halogénures de *t*-butyle. Plusieurs buts sont ainsi visés, dont l'explication des principales bandes du spectre des alcanes dans l'infrarouge proche, l'évaluation des constantes d'anharmonicité des vibrations de valence C–H, et la confirmation des attributions des vibrations fondamentales.

Nous nous proposons dans une première partie d'étudier les spectres dans l'infrarouge proche des groupes CH₂ et CH₃ dans différentes molécules deutériées ou halogénées qui, à la seule exception du diméthyl-2,3-butane, contiennent exclusivement l'un ou l'autre de ces groupes. Dans une deuxième partie nous proposerons une interpré-

¹⁾ Pour l'étude des vibrations fondamentales voir [1].

tation globale des spectres des alcanes, déduite de la superposition des modèles des groupes CH_2 et CH_3 .

Les modèles simplifiés utilisés pour les groupes CH_2 et CH_3 sont basés sur les hypothèses suivantes: a) Tous les groupes CH_2 et CH_3 , respectivement, d'une molécule sont équivalents et supposés isolés. b) La symétrie de la molécule n'intervient pas, seule compte la symétrie locale, C_{2v} pour CH_2 , C_s pour CH_3 (sauf dans le néopentane où l'on peut admettre une symétrie C_{3v}). c) Seules les harmoniques des vibrations de valence sont considérés. En effet, l'incidence des couplages entre groupes voisins sur les vibrations de valence est négligeable devant les effets de l'anharmonicité [1]. Quant à la symétrie de la molécule, les observations des harmoniques des vibrations de valence C–H des alcanes montrent qu'elle n'intervient pas à l'état liquide²⁾. C'est pourquoi nous pensons que ce simple modèle de groupe est mieux à même de rendre compte du spectre dans l'infrarouge proche que le modèle des coordonnées normales. Comme précédemment [2], les fréquences harmoniques seront décrites comme des niveaux d'énergie se rapportant au niveau zéro, G_0 , selon la notation de Herzberg [5].

2. Partie expérimentale. – Nous avons étudié quatre halogénures de *t*-butyle: chlorure, bromure, bromure- D_8 -1,3 et iodure, la série des *n*-alcanes du butane au dodécane, quelques alcanes ramifiés: néopentane, diméthyl-2,3-butane, méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane et diméthyl-2,4-pentane, et une série de *n*-alcanes deutériés: D_{12} -pentane, D_{14} -hexane, D_{16} -heptane, D_{18} -octane, D_{26} -dodécane, D_{19} -hexane (H_2 -2,5), D_{10} -1,3,4,6-hexane, D_4 -2,5-hexane, D_4 -3,4-hexane, D_4 -2,4-hexane, D_5 -1,3-hexane, D_7 -1,2,3-hexane, D_9 -1,2,3,4-pentane, et quelques *n*-alcanes D_8 -1, ω : pentane, hexane, heptane, décane et dodécane. Les spectres ont tous été relevés en phase liquide pure, sauf ceux du néopentane et du *n*-butane qui ont été relevés en solution dans CCl_4 . Les longueurs d'onde ont été mesurées par un spectromètre Beckman DK-2 A, à l'aide d'une courbe d'étalonnage [6]. Pour obtenir des résultats reproductibles, il a fallu thermostatiser le compartiment des sources. Les erreurs sur les longueurs d'onde sont estimées à ± 2 nm, ce qui correspond à environ ± 7 cm^{-1} et ± 15 cm^{-1} pour les régions des premier et deuxième harmoniques.

3. Etude des groupes CH_2 et CH_3

3.1. *Groupe méthylène.* – 3.1.1. *Le modèle utilisé* est celui-là même proposé pour les halogénures de méthylène [2]; et en particulier l'énergie et la symétrie des niveaux restent les mêmes dans la mesure où les vibrations sont supposées localisées dans le groupe. L'établissement des symétries des différentes transitions est dans ce cas immédiat [2]. L'énergie du groupe CH_2 est donc fonction de deux nombres quantiques³⁾: ν_1 pour la vibration de valence symétrique, ν_2 pour l'antisymétrique. Les niveaux d'énergie sont données par: $G_0(\nu_1, \nu_2) = \nu_1\nu_1 + \nu_2\nu_2 + (\nu_1^2 - \nu_1)x_{11} + (\nu_2^2 - \nu_2)x_{22} + \nu_1\nu_2x_{12}$, où ν_1 et ν_2 sont les fréquences fondamentales observées, x_{11} est la constante d'anharmonicité propre au mode 1, et x_{12} la constante d'anharmonicité de couplage entre les modes 1 et 2. Dans la région du premier harmonique les transitions observées sont données par:

$$G_0(0,2) = 2\nu_2 + 2x_{22},$$

$$G_0(1,1) = \nu_1 + \nu_2 + x_{12},$$

$$G_0(2,0) = 2\nu_1 + 2x_{11}.$$

²⁾ En particulier on devrait observer un comportement très différent pour les *n*-alcanes respectivement pairs et impairs, C_{2h} et C_{2v} .

³⁾ La notation diffère de celle de [2], où le nombre quantique correspondant à la vibration de déformation était introduit dans le modèle.

Dans la région du deuxième harmonique par :

$$G_0(0,3) = 3 \nu_2 + 6 x'_{22}{}^4)$$

$$G_0(1,2) = \nu_1 + 2 \nu_2 + 2 x'_{22} + 2 x'_{12},$$

$$G_0(2,1) = 2 \nu_1 + \nu_2 + 2 x'_{11} + 2 x'_{12},$$

$$G_0(3,0) = 3 \nu_1 + 6 x'_{11}.$$

Tableau 1. Fréquences du groupe CH_2

A. Fréquences dans la région du premier harmonique (cm^{-1})						
	(02) ^{a)} A_1		(11) B_1		(20) A_1	
	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.
D ₁₀ -1, 3, 4, 6-hexane	5852	5800 S ^{b)}	5789	5675 S	5726	5675 S
D ₆ -1, 5-pentane	5852	5811 S	5790	5692 S	5728	5692 S
D ₆ -1, 6-hexane	5852	5804 S	5788	5685 S	5724	5685 S
D ₆ -1, 7-heptane	5852	5797 S	5787	5679 S	5722	5679 S
D ₆ -1, 10-décane	5852	5790 S	5783	5675 S	5714	5675 S
D ₆ -1, 12-dodécane	5852	5787 S	5783	5673 S	5714	5673 S
B. Fréquences dans la région du deuxième harmonique (cm^{-1})						
		(03) B_1	(12) A_1	(21) B_1	(30) A_1	
		calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
D ₁₀ -1, 3, 4, 6-hexane	calc.	8778	8715	8652	8589	
	obs.	8576 sh	8389 mS	8285 S	8285 S	
D ₆ -1, 5-pentane	calc.	8778	8716	8654	8592	
	obs.	8628 sh	8403 i	8299 S	8299 S	
D ₆ -1, 6-hexane	calc.	8778	8714	8650	8586	
	obs.	8591 sh	8410 i	8278 S	8278 S	
D ₆ -1, 7-heptane	calc.	8778	8713	8648	8583	
	obs.	8576 sh	—	8264 S	8264 S	
D ₆ -1, 10-décane	calc.	8778	8709	8640	8571	
	obs.	8591 sh	~8418 i	8264 S	8264 S	
D ₆ -1, 12-dodécane	calc.	8778	8709	8640	8571	
	obs.	8569 sh	8403 i	8251 S	8251 S	
C. Constantes d'anharmonicité						
	x_{11} ^{c)}	x_{12}	x_{22}	x'_{11} ^{d)}	x'_{12}	x'_{22}
D ₁₀ -1, 3, 4, 6-hexane	-26	-108	-26	-51	-130 ^{e)}	-34
D ₆ -1, 5-pentane	-18	-98	-21	-49	-130 ^{e)}	-25
D ₆ -1, 6-hexane	-20	-103	-24	-51	-128 ^{e)}	-31
D ₆ -1, 7-heptane	-22	-108	-28	-53	-139	-34
D ₆ -1, 10-décane	-20	-108	-31	-51	-126 ^{e)}	-31
D ₆ -1, 12-dodécane	-21	-110	-33	-53	-130 ^{e)}	-35

a) $G_0(0,2)$ est noté en abrégé (02), les fréquences calculées sont des multiples des fréquences fondamentales observées.

b) S = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, i = inflexion, b = broad.

c) D'après les attributions dans la région du premier harmonique.

d) D'après les attributions dans la région du deuxième harmonique.

e) Valeur moyenne.

4) Nous notons x'_{ik} pour distinguer ces constantes des x_{ik} déduites des observations dans la région du premier harmonique; les différences entre x_{ik} et x'_{ik} correspondent marquent la limite de notre modèle.

3.1.2. *Résultats et discussion.* Nous étudierons le groupe CH_2 dans le $\text{D}_{10-1,3,4,6}$ -hexane et dans les n -alcane D_6-1,ω . Dans le premier cas les deux groupes CH_2 sont effectivement équivalents, mais les fréquences fondamentales sont perturbées [1]. Pour le calcul des fréquences harmoniques, nous utiliserons donc les fréquences déduites du modèle proposé pour les fondamentales, et non les fréquences observées. Pour la série des n -alcane D_6-1,ω nous utiliserons les fréquences observées – qui ne sont pas perturbées –, les couplages entre les groupes CH_2 étant négligeables. Les tableaux 1, A et B rassemblent les fréquences calculées et observées et les attributions proposées des premier et deuxième harmoniques des vibrations de valence C–H du groupe CH_2 de ces molécules. Les évaluations des constantes d'anharmonicité de ces vibrations sont rassemblées dans le tableau 1, C.

a) $\text{D}_{10-1,3,4,6}$ -hexane. Deux bandes sont observées dans la région du premier harmonique, que nous attribuons à (02) pour la première et à (11) et (20) pour la seconde. La grande anharmonicité des bandes de combinaison explique que les transitions (11) et (20) constituent une seule bande [2]. Dans la région du deuxième harmonique nous observons deux bandes et un épaulement. Nous proposons donc que les transitions (21) et (30) ne constituent qu'une seule bande. Quoique la mesure des fréquences et les attributions soient moins sûres dans la région du deuxième harmonique que dans celle du premier, nous pouvons comparer les constantes d'anharmonicité obtenues dans les deux cas (cf. tableau 1, C). La présence de perturbations différentes dans les deux régions explique les divergences, qui sont du même ordre de grandeur que dans le cas des halogénures de méthylène.

b) n -alcane D_6-1,ω . Les spectres du premier harmonique sont très semblables à celui du $\text{D}_{10-1,3,4,6}$ -hexane. Nous proposons donc la même attribution que pour ce produit. Les spectres du deuxième harmonique diffèrent sensiblement de celui du $\text{D}_{10-1,3,4,6}$ -hexane dans la mesure où une seule très large bande est observée, avec un épaulement et une inflexion. L'augmentation du nombre de groupes CH_2 , dans le cas des n -alcane D_6-1,ω , élargit la bande principale du $\text{D}_{10-1,3,4,6}$ -hexane au point d'englober les deux autres. L'attribution se fait cependant de la même manière, en faisant correspondre la bande faible du $\text{D}_{10-1,3,4,6}$ -hexane à l'inflexion des n -alcane D_6-1,ω ; les épaulements observés dans les deux cas se correspondent (cf. tableau 1, B). Nous en déduisons à nouveau deux séries de constantes d'anharmonicité (cf. tableau 1, C) qui sont bien cohérentes à l'intérieur de chaque série⁵⁾.

3.2. *Groupe méthyle.* – 3.2.1. *Le modèle utilisé* n'est pas le même que pour les halogénures de méthyle [2], puisque l'étude des vibrations de valence C–H fondamentales a montré que le groupe CH_3 n'a plus la symétrie C_{3v} mais C_s [1]. Les symétries des différentes transitions (A' ou A'') sont données par produits directs des symétries des vibrations impliquées. L'énergie du groupe CH_3 est fonction de trois nombres quantiques: ν_1 pour la vibration de valence symétrique, $\nu_3(A')$, ν_2 pour l'antisymé-

⁵⁾ Le spectre du premier harmonique des vibrations de valence du groupe CD_2 ne peut être observé, dans le cas de molécules contenant des groupes CH_2 ou CH_3 , car il se superpose à des bandes de combinaison des vibrations de valence et de déformation de ces derniers groupes. Celui du deuxième harmonique est par contre observable, mais son intensité est très faible; il ne peut permettre à lui seul une attribution sûre. Pour compenser cette faible intensité, il faudrait disposer d'un volume prohibitif de produit deutérié.

Tableau 2. Fréquences du groupe CH_3

		A. Fréquences dans la région du premier harmonique (cm^{-1})					
		(002) ^a A'	(011) A''	(020) A'	(101) A'	(110) A''	(200) A'
(CH ₃) ₃ CCl	calc.	5974	5962	5950	5887	5875	5800
	obs.	~5952 <i>i</i> b)	5942 <i>m</i> S	5910 <i>S</i>	~5795 <i>m</i> S, <i>b</i>	~5682 <i>m</i>	~5651 <i>m</i>
(CH ₃) ₃ CBr	calc.	5976	5958	5940	5888	5870	5800
	obs.	5952 <i>m</i>	5924 <i>m</i> S	5889 <i>S</i>	~5790 <i>m</i> S, <i>b</i>	~5721 <i>m</i> , <i>b</i>	~5634 <i>m</i>
CH ₃ (CD ₃) ₂ CBr	calc.	5972	5952	5932	5886	5866	5800
	obs.	5949 <i>m</i>	5919 <i>m</i> S	5889 <i>S</i>	5790 <i>m</i> S	5721 <i>m</i>	5634 <i>m</i>
(CH ₃) ₃ CI	calc.	5970	5950	5928	5875	5854	5780
	obs.	5945 <i>m</i>	5900 <i>m</i> S	5869 <i>S</i>	5780 <i>m</i> S	5682 <i>m</i>	5612 <i>m</i>
néopentane	calc.	5914	5914	5914	5870	5870	5826
	obs.	5896 <i>S</i>	5862 <i>S</i>	5797 <i>sh</i>	5737 <i>m</i>	5698 <i>i</i>	5634 <i>m</i>
diméthyl-2, 3-butane	calc.	5920	5920	5920	5875	5875	5830
	obs.	5908 <i>S</i>	5875 <i>S</i>	~5838 <i>S</i> , <i>b</i>	5756 <i>m</i> S	5756 <i>m</i> S	5653 <i>m</i>
D ₉ -1, 2, 3, 4-pentane	calc.	5920	5920	5920	5875	5875	5830
	obs.	5910 <i>S</i>	5879 <i>S</i>	5814 <i>m</i>	5764 <i>m</i>	~5731 <i>sh</i>	5666 <i>m</i>
		B. Fréquences dans la région du deuxième harmonique (cm^{-1})					
		(003) A'	(012) A''	(021) A'	(030) A''	(102) A'	
(CH ₃) ₃ CCl	calc.	8961	8949	8937	8925	8874	
	obs.	8909 <i>wsh</i>	—	—	8753 <i>m</i>	8588 <i>i</i>	
(CH ₃) ₃ CBr	calc.	8964	8946	8928	8910	8876	
	obs.	8905 <i>wsh</i>	—	—	8734 <i>m</i>	8591 <i>sh</i>	
CH ₃ (CD ₃) ₂ CBr	calc.	8958	8938	8918	8898	8872	
	obs.	—	—	—	8741 <i>mw</i>	8576 <i>sh</i>	
(CH ₃) ₃ CI	calc.	8955	8934	8913	8892	8860	
	obs.	8881 <i>i</i>	~8818 <i>i</i>	8703 <i>sh</i>	8643 <i>i</i>	8580 <i>m</i>	
néopentane	calc.	8871	8871	8871	8871	8827	
	obs.	—	8681 <i>m</i>	8681 <i>m</i>	—	—	
diméthyl-2, 3-butane	calc.	8880	8880	8880	8880	8835	
	obs.	—	8696 <i>m</i>	8696 <i>m</i>	—	—	
D ₉ -1, 2, 3, 4-pentane	calc.	8880	8880	8880	8880	8835	
	obs.	—	8718 <i>mw</i>	8718 <i>mw</i>	8591 <i>sh</i>	8591 <i>sh</i>	
		(111) A''	(120) A'	(201) A'	(210) A''	(300) A'	
(CH ₃) ₃ CCl	calc.	8862	8850	8787	8775	8700	
	obs.	8496 <i>S</i>	8439 <i>sh</i>	8439 <i>sh</i>	8319 <i>sh</i>	8174 <i>w</i>	
(CH ₃) ₃ CBr	calc.	8858	8840	8788	8770	8700	
	obs.	8496 <i>S</i>	8375 <i>S</i>	8375 <i>S</i>	8299 <i>sh</i>	8163 <i>sh</i>	
CH ₃ (CD ₃) ₂ CBr	calc.	8852	8832	8786	8766	8700	
	obs.	8489 <i>m</i>	8375 <i>m</i>	8375 <i>m</i>	8278 <i>sh</i>	8210 <i>vw</i>	
(CH ₃) ₃ CI	calc.	8839	8818	8765	8744	8670	
	obs.	8478 <i>S</i>	8333 <i>S</i>	8333 <i>S</i>	8270 <i>sh</i>	8091 <i>sh</i>	
néopentane	calc.	8827	8827	8783	8783	8739	
	obs.	8475 <i>i</i>	8382 <i>m</i> S	8382 <i>m</i> S	8292 <i>i</i>	~8050 <i>w</i>	
diméthyl-2, 3-butane	calc.	8835	8835	8790	8790	8745	
	obs.	8496 <i>i</i>	8396 <i>S</i>	8396 <i>S</i>	8285 <i>i</i>	8170 <i>m</i> S	
D ₉ -1, 2, 3, 4-pentane	calc.	8835	8835	8790	8790	8745	
	obs.	8540 <i>m</i>	8425 <i>S</i>	8425 <i>S</i>	8326 <i>m</i>	8251 <i>sh</i>	

Tableau 2 (fin)

C. Constantes d'anharmonicité

	$x_{11}^e)$	x_{12}	x_{13}	x_{22}	x_{23}	x_{33}
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	-75	-193	-92	-20	-20	-11
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	-83	-149	-98	-26	-34	-12
$\text{CH}_3(\text{CD}_3)_2\text{CBr}$	-83	-145	-96	-22	-33	-12
$(\text{CH}_3)_3\text{CI}$	-84	-172	-95	-30	-49	-13
néopentane	-96	-172	-133	-59	-52	-9
diméthyl-2,3-butane	-89	-119	-119	-41	-45	-6
D_9 -1,2,3,4-pentane	-82	-144	-111	-53	-41	-5

	$x'_{11}^d)$	x'_{12}	x'_{13}	x'_{22}	x'_{23}	x'_{33}
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	-88	-159 ^{e)}	-110 ^{e)}	-29	-97 ^{e)}	-9
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	-90	-175 ^{e)}	-125 ^{e)}	-29	-62 ^{e)}	-10
$\text{CH}_3(\text{CD}_3)_2\text{CBr}$	-82	-154	-124	-26	-85	-24 ^{f)}
$(\text{CH}_3)_3\text{CI}$	-97	-174 ^{e)}	-124 ^{e)}	-42	-55 ^{e)}	-12
néopentane	-	-	-	-	-	-
diméthyl-2,3-butane	-	-	-	-	-	-
D_9 -1,2,3,4-pentane	-82	-150	-101	-48	-33	-21

a) b) c) d) et e) cf. tableau 1.

f) Constante calculée à partir de (102) au lieu de (003).

trique, $\nu_a(A'')$, et ν_3 pour la deuxième vibration symétrique par rapport au plan de symétrie, $\nu'_3(A')$. Les niveaux d'énergie sont donnés par:

$$G_0(\nu_1, \nu_2, \nu_3) = \nu_1\nu_1 + \nu_2\nu_2 + \nu_3\nu_3 + (\nu_1^2 - \nu_1) x_{11} + (\nu_2^2 - \nu_2) x_{22} + (\nu_3^2 - \nu_3) x_{33} \\ + \nu_1\nu_2 x_{12} + \nu_1\nu_3 x_{13} + \nu_2\nu_3 x_{23},$$

avec les mêmes notations que pour le groupe CH_2 .

Dans la région du premier harmonique les transitions observées sont données par:

$$\begin{aligned} G_0(0, 0, 2) &= 2\nu_3 + 2x_{33}, & G_0(1, 0, 1) &= \nu_1 + \nu_3 + x_{13}, \\ G_0(0, 1, 1) &= \nu_2 + \nu_3 + x_{23}, & G_0(1, 1, 0) &= \nu_1 + \nu_2 + x_{12}, \\ G_0(0, 2, 0) &= 2\nu_2 + 2x_{22}, & G_0(2, 0, 0) &= 2\nu_1 + 2x_{11}. \end{aligned}$$

Dans la région du deuxième harmonique, elles le sont par:

$$\begin{aligned} G_0(0, 0, 3) &= 3\nu_3 + 6x'_{33}, & G_0(1, 1, 1) &= \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + x'_{12} + x'_{13} + x'_{23}, \\ G_0(0, 1, 2) &= \nu_2 + 2\nu_3 + 2x'_{23} + 2x'_{33}, & G_0(1, 2, 0) &= \nu_1 + 2\nu_2 + 2x'_{12} + 2x'_{22}, \\ G_0(0, 2, 1) &= 2\nu_2 + \nu_3 + 2x'_{22} + 2x'_{23}, & G_0(2, 0, 1) &= 2\nu_1 + \nu_3 + 2x'_{11} + 2x'_{13}, \\ G_0(0, 3, 0) &= 3\nu_2 + 6x'_{22}, & G_0(2, 1, 0) &= 2\nu_1 + \nu_2 + 2x'_{11} + 2x'_{12}, \\ G_0(1, 0, 2) &= \nu_1 + 2\nu_3 + 2x'_{13} + 2x'_{33}, & G_0(3, 0, 0) &= 3\nu_1 + 6x'_{11}. \end{aligned}$$

3.2.2. *Résultats et discussion.* Nous étudierons le groupe CH_3 dans les halogénures de *t*-butyle, le néopentane, le diméthyl-2,3-butane et le D_9 -1,2,3,4-pentane. L'étude des vibrations de valence C-H fondamentales de ces molécules a montré la présence d'une perturbation [1]. Pour calculer les fréquences harmoniques des vibrations de valence symétrique (ν_1), nous utiliserons les fréquences déduites du modèle proposé pour les fondamentales et non les fréquences observées.

Le tableau 2, A et B rassemble les fréquences calculées et observées et les attributions proposées pour les premier et deuxième harmoniques des vibrations de valence C–H. Les évaluations des constantes d'anharmonicité de ces vibrations sont rassemblées dans le tableau 2, C.

a) *Halogénures de t-butyle*. Nous avons déduit une fréquence symétrique ν_1 d'environ 2900 cm^{-1} [1] du modèle proposé pour le bromure de *t*-butyle- D_8 -1,3. Nous utiliserons cette fréquence pour calculer les harmoniques des chlorure et bromure. Pour l'iodure par contre, nous évaluons ν_1 à environ 2890 cm^{-1} , car ses bandes sont décalées vers les basses fréquences. Les attributions proposées résultent d'un double objectif, concordance entre elles et le modèle d'une part, entre les différents halogénures de la série d'autre part.

Dans la région du premier harmonique, les six bandes prévues par le modèle apparaissent nettement dans l'iodure de *t*-butyle, et les attributions proposées correspondent à l'ordre des fréquences calculées (cf. tableau 2, A). Une situation analogue se retrouve dans le bromure avec en plus un épaulement vers 5680 cm^{-1} , qui d'ailleurs n'est pas observé dans le bromure de *t*-butyle- D_8 -1,3. Le cas du chlorure est peu différent puisque la transition (002) ne correspond qu'à une inflexion, et le spectre est plus resserré (cf. fig. 1). Une bande de combinaison du type $\nu + 2\delta_{\text{as}}$ se trouve vers 5587 cm^{-1} pour le chlorure, et sous forme d'épaulement à 5580 et 5568 cm^{-1} environ pour les bromure et iodure.

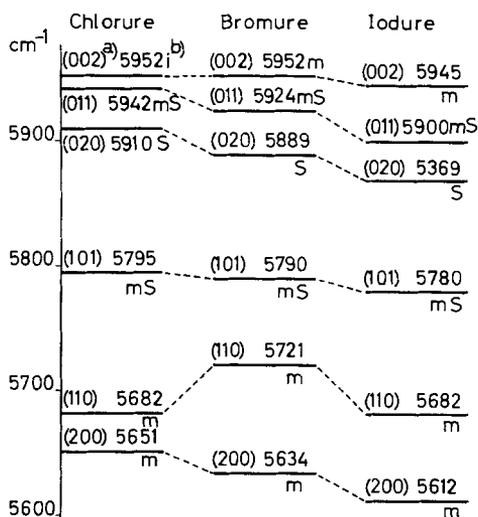


Fig. 1. Premier harmonique des vibrations de valence C–H des halogénures de *t*-butyle

^{a)} $G_0(0, 0, 2)$ est noté en abrégé (002);

^{b)} S = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder, i = inflexion, b = broad

Les attributions dans la région du deuxième harmonique sont moins sûres, car nous n'observons pas les dix bandes prévues par le modèle. Les bandes ont des largeurs telles qu'à cause des nombreuses superpositions elles ne sont plus résolues. Ainsi dans le cas le plus défavorable du chlorure, nous n'avons mesuré que sept fréquences dont quatre épaulements ou inflexions (cf. tableau 2, B). Les fréquences calculées dans

la région du deuxième harmonique, corrigées par l'anharmonicité évaluée par les observations dans la région du premier harmonique, ont permis de déduire des attributions en accord avec le modèle. Nous avons ensuite cherché une bonne concordance entre les attributions des différents halogénures. Il en résulte finalement les attributions du tableau 2, B, représentées dans la figure 2. Les séries de constantes d'anharmonicité déduites des premier et deuxième harmoniques sont données dans le tableau 2, C. A nouveau des divergences existent entre les deux séries, qui sont dues à des perturbations, en dehors du fait que les mesures dans la région du deuxième harmonique sont moins sûres.

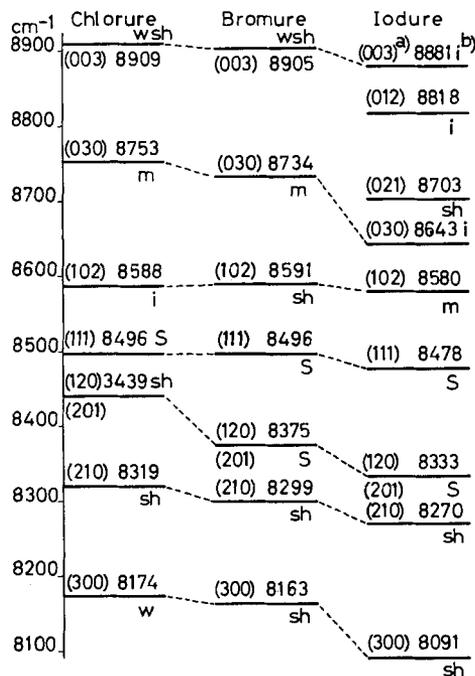


Fig. 2. Deuxième harmonique des vibrations de valence C—H des halogénures de *t*-butyle
a) et b) cf. figure 1

b) *Néopentane*. Ici nous avons utilisé la fréquence observée de ν_1 (2913 cm⁻¹) pour calculer les fréquences harmoniques, car nous ne disposons pas de la fréquence non perturbée [1]. D'autre part, le spectre des harmoniques permettra la mise en évidence de la perturbation qui affecte ν_1 . D'après l'allure du spectre des premier et deuxième harmoniques, le modèle du groupe CH₃(C_s) proposé dans ce travail semble bien convenir au néopentane, bien que le groupe CH₃ ait alors la symétrie C_{3v} (dans la mesure où la molécule dans son ensemble a la symétrie T_d). Nous observons en effet quatre bandes et deux épaulements dans la région du premier harmonique, qui correspondent aux six transitions du modèle. Dans la région du deuxième harmonique, nous observons trois bandes et deux inflexions au lieu des dix transitions prévues. Des superpositions sont donc présentes, et les transitions non observées, (003), (030) et (102), contribuent à l'intensité des bandes voisines.

Les fréquences calculées et observées et leurs attributions selon le modèle C_s sont rapportées dans le tableau 2. Quant aux valeurs des constantes d'anharmonicité (cf. tableau 2, C), elles sont très acceptables, compte tenu du fait que deux fréquences fondamentales seulement sont connues. C'est ce qui explique entre autre que x_{33} soit si faible par rapport à x_{22} (dans les deux cas en effet nous utilisons 5914 cm^{-1} comme fréquence calculée). Nous trouvons une valeur de x_{11} d'autant plus élevée que nous utilisons pour son calcul la fréquence de ν_1 perturbée. L'utilisation d'une fréquence non perturbée plus basse diminuerait d'autant la valeur de x_{11} . Le nombre de bandes observées dans la région du deuxième harmonique est trop faible pour permettre de calculer une deuxième série de constantes d'anharmonicité.

A partir du modèle C_{3v} du groupe CH_3 [2] nous obtenons les expressions suivantes des transitions observées dans la région du premier harmonique:

$$G_0(0, 2, 0) = 2 \nu_2 + 2 x_{22} - 2 g_{22} \text{ pour la composante } A_1.$$

$$G_0(0, 2, 2) = 2 \nu_2 + 2 x_{22} + 2 g_{22} \text{ pour la composante } E,$$

$$G_0(1, 1, 1) = \nu_1 + \nu_2 + x_{12} \text{ de symétrie } E,$$

$$G_0(2, 0, 0) = 2 \nu_1 + 2 x_{11} \text{ de symétrie } A_1.$$

Dans la région du deuxième harmonique:

$$G_0(0, 3, 1) = 3 \nu_2 + 6 x'_{22} - 2 g'_{22} \text{ pour la composante } E,$$

$$G_0(0, 3, 3) = 3 \nu_2 + 6 x'_{22} + 6 g'_{22} \text{ pour la composante } A_1 + A_2,$$

$$G_0(1, 2, 0) = \nu_1 + 2 \nu_2 + 2 x'_{22} + 2 x'_{12} - 2 g'_{22} \text{ pour la composante } A_1,$$

$$G_0(1, 2, 2) = \nu_1 + 2 \nu_2 + 2 x'_{22} + 2 x'_{12} + 2 g'_{22} \text{ pour la composante } E,$$

$$G_0(2, 1, 1) = 2 \nu_1 + \nu_2 + 2 x'_{11} + 2 x'_{12} \text{ de symétrie } E,$$

$$G_0(3, 0, 0) = 3 \nu_1 + 6 x'_{11} \text{ de symétrie } A_1.$$

En ne retenant que les quatre bandes de la région du premier harmonique (5896 , 5862 , 5737 et 5634 cm^{-1}), nous trouvons les constantes d'anharmonicité suivantes (en cm^{-1}): $x_{11} = -96$; $x_{22} = -18$; $x_{12} = -133$ et $g_{22} = +17$.

Dans la région du deuxième harmonique, les cinq fréquences observées (8681 , 8475 , 8382 , 8292 et 8050 cm^{-1}) sont attribuées aux six transitions prévues⁶⁾; elles permettent de calculer les constantes d'anharmonicité (en cm^{-1}): $x'_{11} = -115$; $x'_{22} = -32$; $x'_{12} = -167$ et -131 ; $g'_{22} = +23$. La différence entre les deux valeurs de x'_{12} démontre la présence de fortes perturbations qui expliquent la grande valeur de x'_{11} . En effet l'utilisation d'une fondamentale ν_1 non perturbée ne modifie pas dans une proportion suffisante la valeur de x'_{11} : la valeur de 2905 cm^{-1} pour ν_1 donne $x'_{11} = -111$ et $x'_{12} = -135$ au lieu de -115 et -131 . Par contre le calcul de x'_{11} à partir de $x'_{12} = -167$, dans $G_0(2, 1, 1)$, donne la valeur de -79 cm^{-1} .

Les ordres de grandeur des constantes d'anharmonicité sont les mêmes dans les deux modèles, en particulier les constantes de couplage sont toujours très grandes par rapport aux autres, et celles du mode symétrique (x_{11}) sont plus grandes que celles des modes asymétriques. Si le modèle C_{3v} est effectivement possible pour le néopentane, il faut cependant remarquer que le spectre de ce dernier, dans les régions des premier et deuxième harmoniques, comparé à celui de l'iodure de méthyle [2], plaide

⁶⁾ La transition (033), qui n'est pas observée, contribue à l'intensité de la bande à 8681 cm^{-1} .

en faveur du modèle C_s , comme nous l'avons signalé plus haut. Il est en effet beaucoup plus semblable à celui du chlorure de *t*-butyle, par exemple, qu'à celui de l'iodure de méthyle.

c) *Diméthyl-2,3-butane*. Nous utilisons ici les fréquences déduites du modèle proposé pour les vibrations de valences fondamentales (ν_1 à 2915 cm^{-1} , ν_2 et ν_3 à 2960 cm^{-1}) [1]. Cinq bandes sont observées dans la région du premier harmonique, dont les fréquences et les attributions sont données dans le tableau 2, A. Trois bandes et deux inflexions sont mesurées dans la région du deuxième harmonique, ce qui implique de nombreuses superpositions (cf. tableau 2, B). En particulier (003), (030) et (102) ne sont pas observées et contribuent donc à l'intensité des bandes voisines. La bande attribuée à (300) a une intensité importante par rapport à celle des bandes correspondantes du néopentane et des halogénures de *t*-butyle. La perturbation, qui semblait forte dans le cas du néopentane, pourrait l'être moins dans ce cas. Cette bande est peut-être renforcée par l'harmonique des oscillateurs C–H de la molécule. Cependant le spectre du premier harmonique ne présente aucune particularité de ce genre et d'autre part l'harmonique de ces oscillateurs est attendu à une fréquence plus élevée avec une intensité plus faible⁷⁾. Les constantes d'anharmonicité déduites de la région du premier harmonique (cf. tableau 2, C) concordent bien avec les résultats précédents.

d) *D_g-1,2,3,4-pentane*. De même que pour l'étude des vibrations de valence fondamentales [1], il s'avère nécessaire pour contrôler la validité du modèle du groupe méthyle de confronter les spectres du néopentane et du diméthyl-2,3-butane à celui d'une molécule avec un seul groupe CH_3 . Ceci a pu être réalisé grâce au *D_g-1,2,3,4-pentane*. Comme précédemment, nous utilisons ici les fréquences déduites du modèle pour les vibrations de valence fondamentales (ν_1 à 2915 cm^{-1} , ν_2 et ν_3 à 2960 cm^{-1}) [1]. Cinq bandes et un épaulement sont observés dans la région du premier harmonique, auxquelles correspondent les six transitions prévues par le modèle (cf. tableau 1, A). Les constantes d'anharmonicité déduites sont rassemblées dans le tableau 2, C.

Dans la région du deuxième harmonique, six fréquences sont mesurées qui correspondent aux dix transitions prévues. Là encore certaines bandes recouvrent plusieurs transitions et les attributions proposées sont déduites des fréquences calculées avec correction de l'anharmonicité, évaluée par les observations faites dans la région du premier harmonique. Des constantes d'anharmonicité peuvent être évaluées à partir de ces attributions. Nous en rapportons une série dans le tableau 2, C, mais d'autres peuvent être proposées, qui ne changent en général pas les ordres de grandeur. Nous disposons en effet des équations de neuf transitions pour calculer six constantes, aucune fréquence mesurée ne pouvant correspondre à (003)⁸⁾.

3.3. Conclusion. – Groupe CH_2 . Des résultats précédents il ressort que le modèle proposé explique bien le spectre infrarouge proche du groupe CH_2 . Le concept de groupe se prête donc bien à l'étude de ces spectres ainsi que les résultats concernant les halogénures de méthylène le laissent prévoir [2]. Le problème de l'anharmonicité

⁷⁾ Nous observons en effet pour l'oscillateur C–H du D_{12} hexane (H_2 -2,5) une fréquence fondamentale de 2899 cm^{-1} [1] et une constante d'anharmonicité de -64 cm^{-1} .

⁸⁾ En ce qui concerne le spectre du premier harmonique des vibrations de valence du groupe CD_3 , la même remarque que pour le groupe CD_2 reste valable, cf. note 5. Par contre, comme précédemment, celui du deuxième harmonique est observé avec une très faible intensité.

reçoit une solution globale plus qualitative que quantitative, car seules les observations effectuées dans la région du premier harmonique sont assez précises. En effet, dans celle du deuxième harmonique les mesures et les attributions sont moins sûres. Cependant une caractéristique commune aux séries de constantes d'anharmonicité proposées se dégage nettement, qui concerne la constante de couplage x_{12} . Comme dans le cas des halogénures de méthylène [2], nous observons toujours une très forte constante d'anharmonicité de couplage. Des perturbations sont mises en évidence dans les spectres des harmoniques des vibrations de valence, qui produisent des séries de valeurs différentes des constantes d'anharmonicité sans que l'on puisse préciser leur importance (cf. tableau 1, C). A ces perturbations s'ajoute l'effet des termes d'anharmonicité d'ordre supérieur à deux, qui correspondent à $\omega_e y_e$, $\omega_e z_e$ dans la notation habituelle pour les molécules diatomiques [7]. Ces termes, très faibles dans le cas de molécules diatomiques, semblent prendre une importance notable dans le cas de molécules complexes, en particulier lorsque plusieurs groupes sont présents, qu'ils soient identiques ou différents (CH_2 et CH_3). Ils produisent une diminution des fréquences observées dans la région du deuxième harmonique par rapport aux fréquences calculées à l'aide des seuls termes quadratiques, dans le cadre du modèle proposé. Ceci explique les constantes d'anharmonicité systématiquement plus élevées déduites des observations dans la région du deuxième harmonique.

Groupe CH_3 . Les mêmes remarques s'appliquent au groupe CH_3 , aussi bien en ce qui concerne le modèle de groupe que le problème de l'anharmonicité. En particulier les constantes d'anharmonicité de couplage x_{12} et x_{13} sont toujours beaucoup plus grandes que les autres, en valeur absolue. Quant à la constante d'anharmonicité x_{23} , qui rend compte du couplage existant entre les deux modes $\nu_3(A')$ et $\nu_2(A'')$ – provenant de la levée de la dégénérescence, sa faible valeur est liée à la faible séparation de ces transitions: elle augmente du chlorure à l'iodure dans les halogénures de *t*-butyle. Il lui correspond g_{22} dans le modèle C_{3v} du néopentane.

L'utilisation d'une seule fréquence fondamentale, ν_{as} , pour le néopentane, le diméthyl-2,3-butane et le D_9 -1,2,3,4-pentane, tend à augmenter l'écart entre x_{22} et x_{33} et entre x_{12} et x_{13} . En effet une séparation de 10 cm^{-1} entre les deux composantes de $\nu_{as} - \nu'_3(\nu_3)$ et $\nu_a(\nu_2)$ – produit une augmentation de 5 cm^{-1} de x_{33} et de x_{13} et une diminution d'autant de x_{22} et x_{12} , d'après les attributions dans la région du premier harmonique.

Rappelons enfin que les groupes CD_2 et CD_3 ne peuvent pas être étudiés dans des molécules contenant des groupes CH_2 ou CH_3 , à cause de la superposition des bandes dues aux harmoniques des vibrations de valence C–D et aux combinaisons des vibrations de valence C–H avec les déformations des groupes CH_2 et CH_3 (cf. notes 5 et 8).

4. Application aux alcanes

4.1. *n-Alcanes et alcanes ramifiés.* – 4.1.1. *Modèle.* Il consiste en la superposition des modèles des groupes CH_2 et CH_3 et vise à l'interprétation du spectre dans l'infrarouge proche de n'importe quel alcane. Outre les hypothèses déjà faites dans les modèles des groupes CH_2 et CH_3 (cf. §1), il est supposé que la présence simultanée des deux groupes dans une molécule ne modifie pas essentiellement les spectres de ces groupes. D'autre part le modèle se base sur une série unique de fréquences fondamentales pour tous les alcanes, malgré des écarts notables entre les fréquences obser-

vées de certains alcanes. En effet l'incidence de tels écarts sur les fréquences harmoniques est faible par comparaison avec l'anharmonicité.

Choix des fondamentales. Pour le groupe méthyle nous admettons les fréquences proposées par le modèle des fondamentales, ν_1 à 2915 cm^{-1} et ν_2, ν_3 à 2960 cm^{-1} [1]. Comme pour le diméthyl-2,3-butane et le D_6 -1,2,3,4-pentane, les fréquences calculées des harmoniques et combinaisons ne mettant en jeu que ν_2 et ν_3 auront toutes les mêmes valeurs dans la région du premier ou du deuxième harmonique. Ceci ne modifie en rien le modèle et n'a d'incidences que sur les calculs des constantes d'anharmonicité (cf. §3.3). Pour le groupe méthylène différentes possibilités peuvent être envisagées puisque les fréquences varient avec la longueur de la chaîne et le type de groupe CH_2 [1]. Nous adoptons la fréquence de 2926 cm^{-1} pour ν_5 ⁹⁾ puisqu'elle est observée dans la série des n -alcanes D_6 -1, ω . Pour ν_4 nous retenons la fréquence de 2860 cm^{-1} , car c'est la moyenne des fréquences observées dans la série de n -alcanes étudiée. Cette

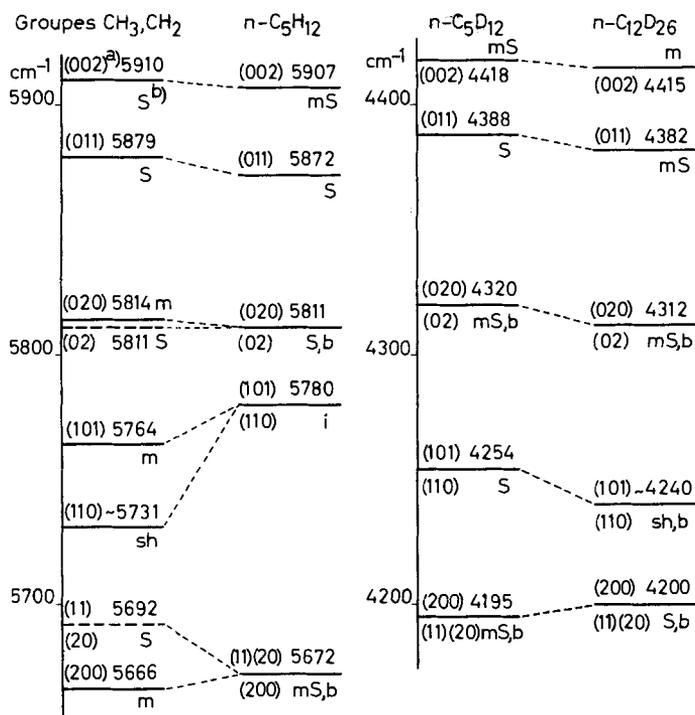


Fig. 3. Modèles des groupes méthyle et méthylène dans la région du premier harmonique

Le spectre du groupe CH_3 est celui du D_6 -1,2,3,4-pentane (trait plein) le groupe CH_2 est représenté par celui du D_6 -1,5-pentane (pointillé). Le spectre du pentane illustre l'application du modèle aux alcanes. Les spectres des $n\text{-C}_5\text{D}_{12}$ et $n\text{-C}_{12}\text{D}_{26}$ permettent d'extrapoler le modèle aux groupes CD_2 et CD_3

a) et b) cf. figure 1

⁹⁾ Dans l'étude du groupe CH_2 , en l'absence de toute équivoque, les modes des vibrations de valence étaient notés 1 et 2. Nous les notons 4 et 5 dans les modèles des alcanes pour éviter toute confusion.

Tableau 3. Modèles des groupes CH_2 et CH_3 des alcanesA. Fréquences observées dans la région du premier harmonique (cm^{-1})

Groupes CH_3	(002) A'	(011) A''	(020) A'	(101) A'	(110) A''	(200) A'
fréquences calculées	5920	5920	5920	5875	5875	5830
Groupes CH_2			(02) A_1		(11) B_1	(20)
fréquences calculées			5852		5786	5720
<i>n</i> -butane	5903 <i>Ssh</i> ^{b)}	5872 <i>S</i>	5809 <i>S</i>	5774 <i>sh</i>		5675 <i>mS</i>
<i>n</i> -pentane	5907 <i>mS</i>	5872 <i>S</i>	5811 <i>S, b</i>	5780 <i>i</i>		5672 <i>ms, b</i>
<i>n</i> -hexane	5907 <i>mS</i>	5869 <i>S</i>	5804 <i>S, b</i>	—		5675 <i>S</i>
<i>n</i> -heptane	5907 <i>m</i>	5865 <i>mS</i>	5797 <i>S, b</i>	—		5672 <i>S</i>
<i>n</i> -octane	5907 <i>m</i>	5869 <i>mS</i>	5800 <i>S, b</i>	—		5675 <i>S</i>
<i>n</i> -nonane	5910 <i>m</i>	~5855 <i>sh</i>	5792 <i>S, b</i>	—		5672 <i>S</i>
<i>n</i> -décane	5914 <i>m</i>	5865 <i>sh</i>	5794 <i>S, b</i>	—		5675 <i>S</i>
<i>n</i> -undécane	~5907 <i>m</i>	~5855 <i>i</i>	5787 <i>S, b</i>	—		5672 <i>S</i>
<i>n</i> -dodécane	5910 <i>sh</i>	5858 <i>i</i>	~5790 <i>S, b</i>	—		~5675 <i>S</i>
méthyl-2-pentane	5903 <i>mS</i>	5867 <i>mS</i>	5809 <i>mS</i>		5750 <i>mS</i>	5650 <i>m</i>
méthyl-3-pentane	5907 <i>sh</i>	5876 <i>mS</i>	5814 <i>mS</i>		~5770 <i>mS</i>	5663 <i>m</i>
diméthyl-2,4-pentane	5903 <i>S</i>	5869 <i>S, b</i>	5811 <i>S</i>	5757 <i>S</i>	~5724 <i>sh</i>	5653 <i>mS</i>
D_4 -2,5-hexane	5908 <i>mS</i>	5876 <i>mS</i>	5811 <i>mS</i>		5772 <i>mS, b</i>	5666 <i>m</i>
D_4 -3,4-hexane	5907 <i>mS</i>	5872 <i>S</i>	5807 <i>S</i>	5760 <i>m</i>	5727 <i>sh</i>	5666 <i>m</i>
D_4 -2,4-hexane	5907 <i>mS</i>	5872 <i>mS</i>	5804 <i>mS</i>	~5770 <i>i</i>		5659 <i>mS</i>
D_5 -1,3-hexane	5910 <i>m</i>	5869 <i>mS</i>	5802 <i>S</i>		—	5675 <i>S</i>
D_7 -1,2,3-hexane	5912 <i>m</i>	5872 <i>mS</i>	5800 <i>S</i>		—	5672 <i>mS</i>

B. Fréquences observées dans la région du deuxième harmonique (cm^{-1})

Groupe CH_3	(003) A'	(012) A''	(021) A'	(030) A''	(102) A'	(111) A''	(120) A'	(201) A'	(210) A''	(300) A'
fréquences calculées	8880	8880	8880	8880	8835	8835	8835	8790	8790	8745
Groupe CH_2		(03) B_1					(12) A_1	(21) B_1	(30) A_1	
fréquences calculées		8778					8712	8641	8580	
<i>n</i> -butane		8666 <i>m</i>			~8496 <i>i</i>		8389 <i>S</i>		8271 <i>S</i>	
<i>n</i> -pentane		8673 <i>m</i>			8503 <i>sh</i>		8396 <i>S</i>		8285 <i>S</i>	
<i>n</i> -hexane		8673 <i>m</i>			—		8389 <i>S, b</i>		8264 <i>S, b</i>	
<i>n</i> -heptane		8666 <i>m</i>			—		8382 <i>S</i>		8264 <i>S, b</i>	
<i>n</i> -octane		~8651 <i>sh</i>			8547 <i>i</i>		~8389 <i>S</i>		~8271 <i>S, b</i>	
<i>n</i> -nonane		8688 <i>sh</i>			—		8396 <i>S</i>		8271 <i>S, b</i>	
<i>n</i> -décane		8688 <i>sh</i>			—		8382 <i>mS</i>		8271 <i>S, b</i>	
<i>n</i> -undécane		8696 <i>i</i>			—		8368 <i>sh</i>		8251 <i>S, b</i>	
<i>n</i> -dodécane		8688 <i>i</i>			—		8368 <i>sh</i>		8258 <i>S, b</i>	
méthyl-2-pentane		8670 <i>m</i>					8489 <i>i</i>		8386 <i>S</i>	8271 <i>i</i>
méthyl-3-pentane		8688 <i>m</i>					8489 <i>i</i>		8410 <i>S</i>	8285 <i>Ssh</i>
diméthyl-2,4-pentane		8673 <i>m</i>					8489 <i>sh</i>		8389 <i>S</i>	~8292 <i>i</i> 8224 <i>m</i>
D_4 -2,5-hexane		8688 <i>m</i>					8511 <i>sh</i>		8392 <i>S</i>	8264 <i>mS, b</i>
D_4 -3,4-hexane		8688 <i>m</i>					8518 <i>sh</i>		8403 <i>S</i>	8306 <i>mS</i>
D_5 -1,3-hexane		8666 <i>sh</i>					—		8393 <i>S</i>	8285 <i>S</i>
D_7 -1,2,3-hexane		8673 <i>w</i>					~8503 <i>sh</i>		8396 <i>S</i>	8275 <i>S</i>

Tableau 3 (fin)

Constantes d'anharmonicité brutes

	x_{11}^c	x_{12}	x_{13}	x_{22}	x_{23}	x_{33}	x_{44}^d	x_{45}	x_{55}
butane	-78	-101	-101	-56	-48	-9	-23	-111	-22
pentane	-79	-95	-95	-55	-48	-7	-24	-114	-21
hexane	-78	-	-	-58	-51	-7	-23	-111	-24
heptane	-79	-	-	-62	-55	-7	-24	-114	-28
octane	-78	-	-	-60	-51	-7	-23	-111	-26
nonane	-79	-	-	-64	~ -65	-5	-24	-114	-30
décane	-78	-	-	-63	-55	-3	-23	-111	-29
undécane	-79	-	-	-67	~ -65	~ -7	-24	-114	-33
dodécane	-78	-	-	~ -65	~ -62	-5	-23	-111	-31
éthyl-2-pentane	-90	-125	-125	-56	-53	-9	-35	-136	-22
éthyl-3-pentane	-84	-105	-105	-53	-44	-7	-29	-123	-19
iméthyl-2,4-pentane	-89	-118	-118	-55	-51	-9	-34	-133	-21
ν_4 -2,5-hexane	-82	-103	-103	-55	-44	-6	-27	-120	-17
ν_4 -3,4-hexane	-82	-148	-115	-57	-48	-7	-27	-120	-23
ν_4 -2,4-hexane	-86	-105	-105	-58	-48	-7	-31	-127	-21
ν_5 -1,3-hexane	-78	-	-	-59	-51	-5	-23	-111	-25
ν_7 -1,2,3-hexane	-79	-	-	-60	-48	-4	-24	-114	-26

b) c) cf. tableau 1.

Les trois dernières constantes d'anharmonicité concernent les groupes CH_2 (cf. note 9).

fréquence sera donc trop faible pour les *n*-alcane à chaîne très courte et trop élevée pour les alcane à partir de l'heptane.

Le modèle des groupes CH_2 et CH_3 des alcane est présenté dans le tableau 3, A pour la région du premier harmonique. La corrélation entre les groupes CH_3 et CH_2 est proposée d'après les fréquences observées dans le cas des groupes isolés. Ainsi (020) de CH_3 est observé à une fréquence voisine de (02) de CH_2 puisque l'on observe 5814 et 5811 cm^{-1} pour le D_9 -1,2,3,4-pentane et le D_6 -1,5-pentane respectivement (cf. tableaux 1, A et 2, A). Il en est de même avec (200) de CH_3 et (11) et (20) de CH_2 , ces deux dernières transitions ne donnant lieu qu'à une seule bande. Pour la région du deuxième harmonique la situation est plus compliquée, car seul un petit nombre des bandes prévues est observé pour le groupe méthyle. C'est à partir de ces quelques bandes (quatre dans le cas du D_9 -1,2,3,4-pentane) que la corrélation est établie (tableau 3, B). Ainsi (03) de CH_2 est reliée à (012) et (021) de CH_3 , quoique sa fréquence soit plus proche de (030) et (102), car la seule bande observée dans cette région du spectre des alcane correspond à (012) et (021). La bande du groupe méthyle attribuée à (120) et (201) est associée à (12) du groupe méthylène; (21) et (30) qui ne donnent lieu qu'à une bande sont reliées à (210).

4.1.2. Série du *n*-butane au *n*-dodécane. Les résultats dans la région du premier harmonique sont rapportés dans le tableau 3, A. Nous constatons d'abord que dans les spectres des alcane à chaîne très courte, nous observons bien la superposition des modèles des groupes CH_2 et CH_3 (cf. fig. 3). Dans le pentane par exemple, les bandes (002) et (011), qui ont la même intensité dans le D_9 -1,2,3,4-pentane, sont d'importance inégale, car (011) est maintenant renforcée par (02) des groupes CH_2 . Les bandes (101) et (110) de CH_3 disparaissent dans le flanc de la très forte et large bande (020)

et (02) vers 5800 cm^{-1} . La bande (200) de CH_3 se superpose à celle de (11) et (20) de CH_2 pour donner une bande dont la fréquence est sensiblement la moyenne des fréquences observées dans le D_6 -1,5-pentane, (11) et (20), et dans le D_9 -1,2,3,4-pentane, (200). D'une façon plus générale, le spectre des *n*-alcane dans cette région est construit autour de deux bandes, (02) et (220) d'une part qui constituent la bande la plus intense et la plus large, et (11), (20) et (200) d'autre part.

Les résultats dans la région du deuxième harmonique sont rapportés dans le tableau 3, B. La superposition des modèles des groupes CH_2 et CH_3 est dans ce cas moins évidente, en raison du grand nombre de transitions impliquées (cf. fig. 4). Cependant la bande à 8673 cm^{-1} du pentane a une fréquence égale à la moyenne des

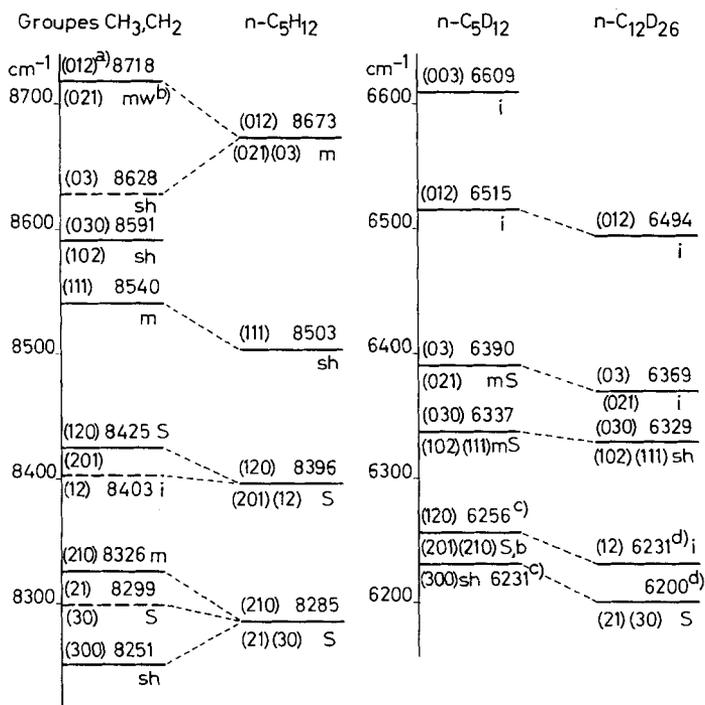


Fig. 4. Modèles des groupes méthyle et méthylène dans la région du deuxième harmonique

Mêmes remarques que pour la figure 3

a) et b) cf. figure 1

c) Pour simplifier, seules les attributions du groupe méthyle sont indiquées

d) De même, seules les attributions du groupe méthylène sont indiquées

fréquences de (03) du D_6 -1,5-pentane et de (012) et (021) du D_9 -1,2,3,4-pentane. Plus généralement, le spectre des *n*-alcane dans cette région est essentiellement constitué par une bande large et complexe qui comprend les transitions (210) des groupes méthyle, (21) et (30) des groupes méthylène, la transition (300) disparaissant dans son flanc. Cette large bande, dont l'intensité croît fortement avec la longueur de la chaîne de *n*-alcane, finit par masquer la bande constituée par (120), (201) et (12) dans les

spectres des *n*-alcane à partir du dodécane, alors que dans ceux des *n*-alcane légers, butane, pentane, hexane, cette dernière était la plus intense.

Les constantes d'anharmonicité que nous déduisons des observations dans la région du premier harmonique ne sont que des estimations (cf. tableau 3, C). En effet, les constantes d'anharmonicité des groupes CH_2 et CH_3 sont calculées à partir des fréquences de bandes qui ne correspondent que partiellement à des harmoniques ou combinaisons de l'un ou l'autre groupe. Cependant les ordres de grandeur de ces constantes concordent bien avec les constantes des groupes CH_2 et CH_3 calculées précédemment (cf. tableau 1, C et 2, C). L'accord est particulièrement bon dans le cas des groupes CH_2 . Les constantes d'anharmonicité de couplage x_{13} et x_{12} des groupes méthyles des *n*-alcane n'ont été calculées que pour le butane et le pentane, car les transitions (101) et (110) ne sont pas observées dans les autres cas.

4.1.3. *Alcane ramifiés*. Dans la région du premier harmonique (cf. tableau 3, A) nous observons, comme le modèle le prévoit, des spectres plus semblables à ceux du D_9 -1,2,3,4-pentane que ne l'étaient ceux des *n*-alcane non deutériés. En particulier la bande vers 5760 cm^{-1} , constituée par (101) et (110), apparaît très nettement dans les alcane ramifiés. On peut faire la même remarque en ce qui concerne la région du deuxième harmonique (cf. tableau 3, B). La bande constituée par les transitions (210), (21) et (30), et qui apparaissent fortement dans les spectres des *n*-alcane, est beaucoup plus faible dans ceux des alcane ramifiés. Ainsi, elle ne donne lieu qu'à une inflexion dans le spectre du diméthyl-2,4-pentane. Celui-ci présente par contre une bande assez forte correspondant à la transition (300), qui n'est jamais observé dans les spectres des *n*-alcane. Les mêmes remarques que dans le cas des *n*-alcane peuvent être faites pour les constantes d'anharmonicité. Avec les alcane ramifiés l'accord est moins bon pour les constantes des groupes CH_2 et meilleur pour celles des groupes CH_3 , ce qui correspond à la prépondérance déjà signalée des groupes méthyle dans les spectres des alcane ramifiés.

4.1.4. *Hexane deutériés*. Ces produits nous offrent une possibilité supplémentaire de mettre à l'épreuve la valeur du modèle. Dans le cas des D_4 -2,5-, D_4 -3,4- et D_4 -2,4-hexane, nous prévoyons une augmentation de l'influence des groupes méthyle par rapport au cas du *n*-hexane, comparable aux cas des alcane ramifiés ou du *n*-butane. C'est bien ce que nous observons, aussi bien dans la région du premier harmonique où les transitions (101) et (110) sont observées (cf. tableau 3, A), que dans celle du deuxième harmonique où la transition (111) est observée comme dans les alcane ramifiés, mais à une fréquence un peu plus élevée (cf. tableau 3, B). Dans le cas des D_5 -1,3- et D_7 -1,2,3-hexane nous retrouvons la même proportion de groupes CH_2 et CH_3 que dans l'octane et l'hexane. Leurs spectres dans les régions des premier et deuxième harmoniques correspondent effectivement bien à ceux de ces deux *n*-alcane (cf. tableau 3, A et B).

La différence entre les spectres des D_4 -2,5- et D_4 -3,4-hexane permet de vérifier l'hypothèse de l'équivalence des groupes CH_2 . En ce qui concerne les fréquences observées dans la région du premier harmonique, la seule différence notable se rapporte aux transitions (101) et (110) qui constituent une bande large dans le spectre du D_4 -2,5-hexane et une bande suivie d'un épaulement dans le spectre du D_4 -3,4-hexane, comme c'est le cas dans celui du D_9 -1,2,3,4-pentane. Ceci montre que les groupes CH_2 du D_4 -3,4- et du D_4 -2,5-hexane ne sont pas vraiment équivalents,

Tableau 4. Modèles des groupes CD_2 et CD_3 des alcanes

A. Fréquences observées dans la région du premier harmonique (cm^{-1})										
Groupes CD_3	(002) A'	(011) A''	(020) A'	(101) A'	(110) A''	(200) A'				
fréquences calculées	4440	4430	4420	4330	4320	4220				
Groupes CD_2	(02) A_1			(11) B_1		(20) A'				
fréquences calculées	4360			4280		4200				
$n-C_5D_{12}$	4418 $mS^b)$	4388 S	4320 mS, b	4254 S		4195 mS, b				
$n-C_6D_{14}$	4422 mS	4392 S	4318 mS, b	4254 S		4193 mS, b				
$n-C_7D_{16}$	4418 mS	4386 S	4317 mS, b	4250 S, b		4189 S, b				
$n-C_8D_{18}$	4417 m	4386 mS	4318 mS, b	4250 S, b		4205 S, b				
$n-C_{12}D_{26}$	4415 m	4382 mS	4312 mS, b	~ 4240 sh, b		4200 S, b				
B. Fréquences observées dans la région du deuxième harmonique (cm^{-1})										
Groupe CD_3	(003) A'	(012) A''	(021) A'	(030) A''	(102) A'	(111) A''	(120) A'	(201) A'	(210) A''	(300) A'
fréquences calculées	6660	6650	6640	6630	6550	6540	6530	6440	6430	6330
Groupe CD_2	(03) B_1			(12) A_1		(21) B_1		(30) A_1		
fréquences calculées	6540			6460		6380		6300		
$n-C_5D_{12}$	~ 6609 i	~ 6515 i	6390 mS		6337 mS		6256 S, b		~ 6231 sh	
$n-C_6D_{14}$	~ 6618 i	~ 6515 i	~ 6398 mS		~ 6345 mS		6260 S		6225 S	
$n-C_7D_{16}$	~ 6601 i	~ 6510 i	~ 6390 mS		~ 6337 mS		~ 6250 S		6211 S	
$n-C_8D_{18}$	~ 6601 i	~ 6515 i	~ 6369 i		~ 6329 sh		~ 6238 sh		6211 S	
$n-C_{12}D_{26}$	–	~ 6494 i	~ 6369 i		~ 6329 sh		~ 6231 i		6200 S	
C. Constantes d'anharmonicité brutes										
	$x_{11}^c)$	x_{12}	x_{13}	x_{22}	x_{23}	x_{33}	$x_{44}^A)$	x_{45}	x_i	
$n-C_5D_{12}$	– 13	– 66	– 76	– 50	– 42	– 11	– 3	– 85	– 2	
$n-C_6D_{14}$	– 14	– 66	– 76	– 51	– 38	– 9	– 4	– 87	– 2	
$n-C_7D_{16}$	– 16	– 70	– 80	– 52	– 44	– 11	– 6	– 91	– 2	
$n-C_8D_{18}$	– 8	– 70	– 80	– 51	– 44	– 12	+ 3	– 75	– 2	
$n-C_{12}D_{26}$	– 10	– 80	– 90	– 54	– 48	– 13	0	– 80	– 2	
a) b) et c) cf. tableau 1.										
d) Les trois dernières constantes d'anharmonicité concernent les groupes CD_2 (cf. note 9).										

l'influence des groupes méthyle étant légèrement plus grande dans le cas du D_4 -3,4-hexane. Dans la région du deuxième harmonique, la seule différence notable entre les deux spectres est une différence d'environ 40 cm^{-1} des fréquences de la bande attribuée aux transitions (210), (21) et (30). Les constantes d'anharmonicité proposées sont à tout point de vue comparables à celles calculées pour les alcanes normaux et ramifiés, et les mêmes remarques sont donc valables.

4.2. *n*-Alcanes deutériés. – 4.2.1. *Le modèle* est extrapolé de celui des *n*-alcanes puisque dans ce cas nous ne disposons pas des modèles des groupes CD_2 et CD_3 isolés. Nous formulons donc ici les mêmes hypothèses que précédemment et nous supposons que l'ordre des transitions est le même que pour les *n*-alcanes, c'est-à-dire celui des fréquences calculées sans correction d'anharmonicité. L'analogie avec les *n*-alcanes ne suffit pas pour proposer un modèle, c'est pourquoi nous avons étudié une série de cinq *n*-alcanes deutériés, du pentane au dodécane. En effet l'allongement de la chaîne de CD_2 est la seule méthode qui nous permette de situer les bandes correspon-

dant, au moins partiellement, aux groupes CD_2 . De leur localisation et de l'analogie avec le modèle des n -alcanes nous déduisons celui des n -alcanes deutériés. Comme précédemment, il se base sur une série unique de fréquences fondamentales pour tous les n -alcanes deutériés [1].

Choix des fondamentales. Pour le groupe CD_3 , nous utilisons les fréquences déduites du modèle des fondamentales, ν_1 à 2110 cm^{-1} , ν_2 à 2210 cm^{-1} et ν_3 à 2220 cm^{-1} ¹⁰⁾. Pour les groupes CD_2 , comme pour les groupes CH_2 , les fréquences fondamentales observées varient avec la longueur de la chaîne. Ici encore nous retenons des valeurs moyennes et non les fréquences limites observées dans les spectres de molécules à longue chaîne. La fréquence de la vibration symétrique du groupe méthylène, ν_4 ¹¹⁾, est choisie à 2100 cm^{-1} , celle de la vibration antisymétrique, ν_5 , à 2180 cm^{-1} . Le choix de la fréquence correspondant au mode limite de ν_5 , environ 2200 cm^{-1} , augmenterait les constantes d'anharmonicité x_{65} et x_{45} de 20 cm^{-1} , selon le modèle dans la région du premier harmonique. Nous discuterons plus loin de cette possibilité qui, en fait, ne modifiera pas fondamentalement les résultats.

Le modèle des groupes CD_2 et CD_3 des n -alcanes pour la région du premier harmonique est rapporté dans le tableau 4, A. Les cinq bandes observées sont d'abord attribuées aux six transitions prévues pour le groupe CD_3 , par analogie avec le spectre du groupe CH_3 . Ainsi les transitions (101) et (110) donnent lieu à une seule bande, comme dans le spectre du diméthyl-2,3-butane, alors qu'elles disparaissent dans la large bande attribuée aux transitions (020) et (02) des n -alcanes non deutériés. Les autres bandes sont attribuées chacune à une transition. Toujours par analogie avec le cas des n -alcanes non-deutériés, nous proposons de regrouper les transitions (11) et (20) des groupes CD_2 en une seule bande. Les intensités de deux des cinq bandes observées montrent une forte augmentation avec l'allongement de la chaîne de CD_2 . Ces deux bandes sont donc attribuées à (02) d'une part, à (11) et (20) d'autre part, en plus de la contribution des groupes CD_3 , (020) et (200) respectivement. Pour l'attribution des bandes dans la région du deuxième harmonique, en plus de la comparaison avec les n -alcanes non-deutériés, nous avons calculé les fréquences des transitions avec la correction apportée par les constantes d'anharmonicité. Il en ressort des regroupements de transitions dans certaines bandes, dont nous discuterons dans le paragraphe suivant (cf. tableau 4, B).

4.2.2. Résultats et discussion pour les groupes CD_2 et CD_3 . Le modèle dans la région du premier harmonique nous permet de proposer les attributions du tableau 4, A pour les n -alcanes deutériés. Les bandes attribuées aux seules transitions localisées dans les groupes CD_3 sont caractérisées par des fréquences pratiquement constantes ($4418 \pm 4\text{ cm}^{-1}$, $4387 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $4252 \pm 2\text{ cm}^{-1}$), mise à part celle attribuée à (101) et (110) dans le spectre du dodécane, dont la fréquence n'est qu'approximative (cf. tableau 4, A). La bande constituée par (020) et (02) montre une légère diminution de fréquence avec l'allongement de la chaîne de CD_2 . Ceci permet de situer (02) à une fréquence inférieure à celle de (020). De la même façon, avec la bande attribuée à (200), (11) et (20), nous pouvons situer (11) et (20) à une fréquence supérieure à celle de (200) (cf. fig. 3).

¹⁰⁾ Seule la moyenne des fréquences ν_2 et ν_3 figure dans le modèle, mais les fréquences utilisées ici sont bien observées dans le 1, 6-D₆ hexane [1].

¹¹⁾ Cf. note 9.

Dans la région du deuxième harmonique, les calculs des fréquences avec la correction apportée par les constantes d'anharmonicité produisent deux bouleversements de l'ordre des fréquences des transitions calculées sans cette correction. Ainsi, la transition (030) a une fréquence inférieure à celle de (111), (30) a une fréquence supérieure à celle de (12). Ces bouleversements proviennent, pour (030) de la trop forte valeur de x_{22} , pour (30) de la trop faible valeur de x_{44} (cf. tableau 4, C). Cependant rien ne nous permet d'affirmer que ces prévisions, déduites des observations dans la région du premier harmonique, sont effectivement vérifiées. En effet, les constantes d'anharmonicité que l'on peut déduire des observations dans les régions des premier et deuxième harmoniques diffèrent quelquefois sensiblement entre elles, comme nous l'avons noté précédemment. Nous conservons donc l'ordre des transitions du modèle des *n*-alcane non-deutériés. Ces calculs des fréquences, corrigées par les constantes d'anharmonicité, impliquent le regroupement de plusieurs transitions dans certaines bandes observées. Nous proposons donc d'associer les transitions (030), (102) et (111) à la bande observée vers 6330 cm^{-1} , et (120), (201), (210) et (12) à celle vers 6250 cm^{-1} . Les transitions (021) et (03) d'une part, (300), (21) et (30) d'autre part, donnent lieu aux bandes vers 6390 et 6220 cm^{-1} . Les deux fréquences observées restantes sont attribuées aux autres transitions du groupe CD_3 , (003) et (012) (cf. tableau 4, B). Comme les spectres des *n*-alcane, celui des *n*-alcane deutériés dans cette région est dominé par une bande large qui comprend les transitions (300), (12) et (30). L'intensité relative de cette bande, qui augmente fortement avec l'allongement de la chaîne de CD_2 , est telle qu'à partir de l'octane toutes les autres fréquences mesurées dans cette région correspondent à des épaulements.

La comparaison avec les spectres des *n*-alcane $\text{D}_6\text{-}1, \omega$ dans la région du deuxième harmonique peut apporter certaines améliorations au modèle. Dans le spectre du $\text{D}_6\text{-}1, 6$ -hexane, par exemple, deux épaulements sont observés vers 6620 et 6520 cm^{-1} , qui concordent bien avec celles observées dans celui du *n*- C_6D_{14} (cf. tableau 4, B). L'influence des groupes CD_3 est mise en évidence dans la bande vers 6390 cm^{-1} , puisqu'elle est observée à 6418 cm^{-1} (*mw*) dans le spectre du $\text{D}_6\text{-}1, 12$ -dodécane au lieu de 6369 cm^{-1} (*i*) dans celui du *n*- $\text{C}_{12}\text{D}_{26}$ (cf. tableau 4, B). De même nous observons pour le $\text{D}_6\text{-}1, 6$ -hexane 6430 cm^{-1} (*m*) et pour le *n*- C_6D_{14} 6398 cm^{-1} (*mS*). Elle est à nouveau sensible dans la bande observée vers 6250 cm^{-1} puisque nous observons dans le spectre du $\text{D}_6\text{-}1, 6$ -hexane 6283 cm^{-1} (*m*) au lieu de 6260 cm^{-1} (*S*) dans celui du *n*- C_6D_{14} , et 6270 cm^{-1} (*mw*) dans le spectre du $\text{D}_6\text{-}1, 12$ -dodécane au lieu de 6231 cm^{-1} (*i*) dans celui du *n*- $\text{C}_{12}\text{D}_{26}$. Dans l'ensemble nous trouvons dans les spectres des *n*-alcane $\text{D}_6\text{-}1, \omega$ une confirmation de notre modèle, sauf peut-être en ce qui concerne la bande observée vers 6330 cm^{-1} dans ceux des *n*-alcane deutériés. Cette bande n'est en effet jamais observée dans les spectres des *n*-alcane $\text{D}_6\text{-}1, \omega$ à cause de la bande large qu'ils présentent tous vers 6280 cm^{-1} . Si elle apparaît dans ceux des *n*-alcane deutériés, c'est que l'influence des groupes CD_2 d'une part déplace le maximum de cette bande vers 6250 cm^{-1} et d'autre part augmente fortement son intensité, faisant ainsi apparaître la bande vers 6330 cm^{-1} . Par exemple, la bande observée à 6285 cm^{-1} (*m*) dans le spectre du $\text{D}_6\text{-}1, 5$ -pentane est déplacée à 6256 cm^{-1} (*S, b*) dans celui du *n*- C_5D_{12} , découvrant et renforçant la bande à 6337 cm^{-1} (*mS*).

Les constantes d'anharmonicité rapportées dans le tableau 4, C souffrent pour les mêmes raisons des mêmes imperfections que celles des *n*-alcane non deutériés (cf. §4.1.2.). Cependant, les ordres de grandeur sont certainement corrects. Nous les admettrons, bien que nous ne disposions pas des constantes d'anharmonicité des groupes CD_2 et CD_3 isolés pour les vérifier. Comme dans les groupes CH_2 et CH_3 , nous trouvons des valeurs toujours beaucoup plus grandes pour les constantes d'anharmonicité de couplage. Pour le reste, les valeurs relatives des constantes d'anharmonicité

différent dans les groupes respectivement hydrogénés et deutériés. La constante de couplage x_{23} , relativement faible dans le groupe CH_3 (cf. §3.3.), est plus importante dans le groupe CD_3 comparativement aux autres constantes de couplage du groupe. Alors que x_{11} était très forte comparé à x_{22} et x_{33} dans le groupe CH_3 , elle est du même ordre de grandeur que x_{33} dans le groupe CD_3 , x_{22} devenant la plus forte des trois. Cette dernière conserve d'ailleurs à peu près la même valeur absolue dans les groupes respectivement hydrogénés et deutériés. Dans les groupes CH_2 , x_{44} était légèrement inférieure en valeur absolue à x_{55} . Cette différence est beaucoup plus marquée dans les groupes CD_2 puisque x_{44} y est voisine de zéro. Le choix possible d'une fréquence plus élevée pour ν_5 , 2200 cm^{-1} par exemple (cf. §4.2.1.), augmente d'autant x_{55} et x_{45} (20 cm^{-1}) et donc marque encore plus la différence entre x_{44} et x_{55} . Celle-ci est dans ce cas plus grande en valeur absolue que dans le groupe CH_2 , et x_{45} est inférieure de 10% seulement, en valeur absolue, dans le groupe deutérié.

4.3. *Conclusion.* Il apparaît tout d'abord que les modèles proposés donnent une interprétation du spectre infrarouge proche de n'importe quel alcane et de l'évolution des spectres dans une série d'alcanes. Ceci résulte à la fois du caractère local des modèles de groupe que nous proposons et de la proportionnalité des intensités des bandes au nombre de groupes identiques présents, et confirme donc la validité d'une telle approche. Les valeurs des constantes d'anharmonicité, qui sont dans l'ensemble très cohérentes, aussi bien pour les groupes CH_2 , CH_3 que pour les groupes CD_2 , CD_3 , ne doivent pas cependant faire illusion. Les fréquences sont en effet mesurées à environ $\pm 7\text{ cm}^{-1}$ dans la région du premier harmonique, lorsque la largeur de la bande ne limite pas la précision de la mesure. D'autre part, le choix d'un ensemble de fréquences fondamentales peut dans certains cas introduire une incertitude plus grande que la marge d'erreur. C'est en particulier le cas de ν_5 pour les n -alcanes deutériés (cf. §4.2.2.). A cela s'ajoute le fait que la plupart des fréquences mesurées correspondent à des superpositions de transitions du groupe méthyle et du groupe méthylène. Les valeurs des constantes d'anharmonicité ne sont donc qu'approximatives et ne permettent de déduire que des ordres de grandeur, même si par ailleurs elles démontrent la cohérence des modèles. Il reste que les constantes de couplage entre les vibrations symétriques et asymétriques sont toujours très grandes comparées aux autres. C'est une caractéristique de tous les groupes étudiés, qui confirme les observations effectuées dans les spectres des halogénométhanés [2]. A ceci s'ajoute le fait, mis en évidence par l'étude des groupes CH_2 et CH_3 , que l'intensité dominante, dans la région du deuxième harmonique, est celle de bandes de combinaison liant les modes 1 et 2, 1 et 3 du groupe méthyle, 4 et 5 du groupe méthylène. Il en est ainsi pour les bandes observées à 8299 cm^{-1} dans le spectre du D_6 -1,5-pentane et à 8425 cm^{-1} dans celui du D_6 -1,2,3,4-pentane. Ce rôle particulier que jouent ces bandes de combinaison de fortes intensités et anharmonicités explique les faits suivants:

1. La similitude des spectres des n -alcanes et des n -alcanes deutériés dans la région du deuxième harmonique;
2. la limite du modèle de groupe qui impose pour les harmoniques supérieurs le concept de mode local.

ad 1. En effet, dans les deux cas le spectre est constitué principalement par une très large bande qui a la plus basse fréquence observé. Ainsi dans le dodécane et le

dodécane- D_{26} , deux bandes larges sont observées à 8258 et 6200 cm^{-1} , accompagnées respectivement de deux inflexions et de trois inflexions et d'un épaulement disposées du côté des hautes fréquences. Cette situation correspond évidemment à une prépondérance des groupes méthylène. Nous aurions cependant une situation du même genre dans le cas où le groupe méthyle aurait les bandes les plus intenses, comme le montrent les spectres des pentane et pentane- D_{12} . De fortes bandes supplémentaires apparaissent à 8389 et à 6256 cm^{-1} (des inflexions à 8368 et à 6231 cm^{-1} leur correspondent dans les dodécanes).

ad 2. Cette bande intense de combinaison semble constituer à elle seule le spectre. Ce sera le cas pour la région du deuxième harmonique du dodécane par exemple, si l'on néglige quelques inflexions; ce sera de toute façon sûrement le cas pour les régions des harmoniques supérieurs¹²⁾. Dans la mesure où seule cette bande est considérée, la combinaison est assimilable à l'harmonique d'un mode local, diatomique. Ce mode local représente la limite de notre modèle de groupe et rend compte des harmoniques supérieurs jusqu'à la dissociation. Celle-ci a en effet pour cadre un mode local et non un mode de vibration de groupe ou un mode normal de vibration. C'est pourquoi les spectres des alcanes dans l'infrarouge proche, à partir de la région du deuxième harmonique, semblent ne plus présenter qu'une bande qui correspond à l'harmonique du mode local du groupe méthylène. Lorsque la proportion de groupes méthyle est sensible, comme dans l'hexane, nous observons un doublet correspondant à l'harmonique du mode local du groupe méthyle et à celle du groupe méthylène (cf. fig. 5).

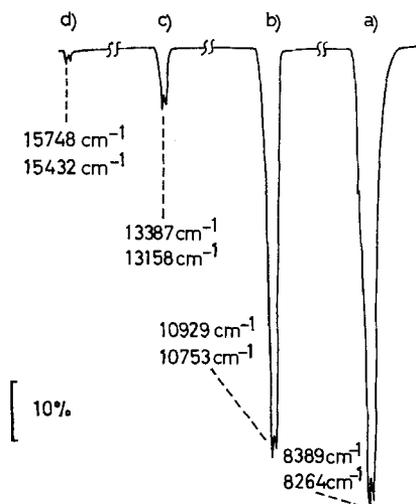


Fig. 5. Spectres des harmoniques 2, 3, 4 et 5 des groupes CH_2 et CH_3 de l'hexane

En ordonnée la transmission, en abscisse la longueur d'onde d'absorption. Les fréquences correspondant aux maxima sont indiquées pour chaque harmonique

a) Cellule de 1 cm; b) c) et d): Cellule de 10 cm

¹²⁾ Le pentane ou l'hexane présentent une situation analogue bien que plus compliquée, puisque nous trouvons deux bandes intenses de combinaison, dues aux groupes CH_2 et CH_3 .

Modèles diatomiques. Comme illustration de ce qui précède, nous avons étudié des modèles diatomiques à partir des harmoniques 2, 3, 4 et 5 des groupes CH_2 et CH_3 de l'hexane (cf. fig. 5 et tableau 5). Ces modèles diatomiques succèdent aux modèles de groupe sans pour autant les remettre en cause et rendent compte des harmoniques supérieurs. Dans la mesure où un maximum seulement est retenu pour les harmoniques d'un groupe, c'est-à-dire si l'on admet un modèle diatomique pour les harmoniques des vibrations d'un groupe, on doit en tirer certaines conclusions :

1. «découplage apparent» des vibrations de valence C–H des groupes méthyle et méthylène;
2. anharmonicité très forte de la bande attribuée à l'harmonique diatomique (confirmée par les calculs rapportés dans le tableau 5, qui impliquent l'existence de constantes d'anharmonicité d'ordre supérieur à deux).

Tableau 5. *Modèles diatomiques*

$G_0(v)$ ^{a)}	$G_0(6)$		$G_0(5)$		$G_0(4)$		$G_0(3)$	
	CH_3	CH_2	CH_3	CH_2	CH_3	CH_2	CH_3	CH_2
obs	15 748	15 432	13 387	13 158	10 929	10 753	8389	8264
calc. 1. ^{b)}	15 736	15 428	13 397	13 158	10 946	10 768	8383	8258
calc. 2. ^{c)}	15 750	15 434	13 381	13 150	10 933	10 762	8390	8261
calc. 3. ^{d)}	15 749	15 433	13 385	13 153	10 933	10 761	8386	8258
	ω_e		$\omega_e x_e$		$\omega_e y_e$		$\omega_e z_e$	
	CH_3	CH_2	CH_3	CH_2	CH_3	CH_2	CH_3	CH_2
calc. 1.	3013	2990	56	60				
calc. 2.	3109	3034	89	75	3	1		
calc. 3.	3141	3059	108	90	6	5	–0,3	–0,2

a) Fréquences $G_0(v)$ et constantes d'anharmonicité en cm^{-1} ; pour les notations cf. [1316].

b) Calculs ajustés par moindres carrés des polynômes $G_0(v)$ aux données expérimentales rapportées ici et concernant l'hexane, auxquelles nous avons ajouté $G_0(0) = 0$ et $G_0(1)$, la fréquence de l'oscillateur diatomique: 2945 cm^{-1} pour CH_3 et 2890 cm^{-1} pour CH_2 [1].

Nous utilisons dans ce cas le polynôme: $G_0(v) = (\omega_e - \omega_e x_e) v - \omega_e x_e v^2$.

c) $G_0(v) = (\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{2} \omega_e y_e) v + (-\omega_e x_e + \frac{3}{2} \omega_e y_e) v^2 + \omega_e y_e v^3$.

d) $G_0(v) = (\omega_e - \omega_e x_e + \frac{3}{2} \omega_e y_e + \frac{1}{2} \omega_e z_e) v + (-\omega_e x_e + \frac{3}{2} \omega_e y_e + \frac{3}{2} \omega_e z_e) v^2 + (\omega_e y_e + 2\omega_e z_e) v^3 + \omega_e z_e v^4$.

Justification des modèles diatomiques. Pratiquement, le passage du modèle de groupe au modèle diatomique est justifié par le rôle que jouent les bandes de combinaison du modèle de groupe et par les spectres observées, qui ne permettent pas d'appliquer le modèle de groupe aux harmoniques supérieurs. Physiquement, il peut trouver une justification dans le fait que les modes de vibration de groupe comme les modes normaux de vibration ne représentent plus valablement les mouvements atomiques [5], les amplitudes des harmoniques supérieurs étant très grandes et les termes d'ordre supérieur à deux devenant très importants. Ces derniers tendent vers une uniformisation correspondant au mode local: on ne distingue plus alors qu'un oscillateur C–H par groupe. Cela explique le «découplage» apparent des vibrations de valence C–H quand on passe d'un modèle à l'autre.

Quant à la très forte anharmonicité produite par le modèle diatomique (liée à la forte anharmonicité des bandes de combinaison du modèle de groupe), elle met en

évidence une limitation du modèle diatomique: l'anharmonicité d'un système polyatomique assimilé à un système diatomique est augmentée, par rapport à celle d'une molécule diatomique, à cause de la présence d'un grand nombre d'oscillateurs et des couplages qu'ils favorisent et qui existent indépendamment de tout modèle. L'image donnée par de tels modèles diatomiques ne rend donc pas compte d'une situation moyenne – quant à l'anharmonicité – mais au contraire extrême, puisqu'elle est basée sur une bande de très forte anharmonicité.

L'inaptitude des modes de vibration de groupe à décrire les harmoniques supérieurs n'a d'égale que celle des modes normaux de vibration à décrire les premiers harmoniques.

Ainsi donc, l'étude des vibrations de valence C–H des alcanes a démontré leur caractère fortement localisé, au point que les modèles de groupe sont déjà préférables à celui des coordonnées normales dans la région des fondamentales [1], que les vibrations normales sont mises en défaut par les règles de symétrie dans la région du premier harmonique (cf. note 2), et que les modèles de groupe, eux-mêmes, sont inefficaces dans celles des harmoniques supérieurs et peuvent être remplacés par un modèle diatomique.

Nous remercions sincèrement le *Fonds National* de l'aide accordée pour ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *M. Avanesoff & T. Gäumann*, *Helv.* 54, 995 (1971).
- [2] *M. Avanesoff, Ho Duc Thang & T. Gäumann*, *Helv.* 54, 1013 (1971).
- [3] *U. Liddel & C. Kasper*, *J. Res. nat. Bur. Standards* 11, 599 (1933); *M. Tuot & P. Barchewitz*, *Bull. Soc. chim. France* 1950, 851; *G. Gauthier*, *J. Physique et le Radium* 14, 19 (1953).
- [4] *F. J. Rose Jr.*, *J. Res. nat. Bur. Standards* 20, 129 (1938); *R. R. Hibbard & A. P. Cleaves*, *Analyt. Chemistry* 21, 486 (1949).
- [5] *G. Herzberg*, «*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*», p.204 et suiv., D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1945.
- [6] *Beckman Instructions* 1220 A, 128 (1963).
- [7] *G. Herzberg*, «*Spectra of Diatomic Molecules*», p.92 et suiv. D. Van Nostrand Reinhold Company, New-York 1950.

135. Nachweis von (+)-*epi*-Muscarin in *Inocybe geophylla*

36. Mitteilung über Muscarin und verwandte Stoffe¹⁾

von **H. Bollinger** und **C. H. Eugster**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(12. V. 71)

Zusammenfassung. Die enantiomeren *epi*-Normuscarine lassen sich in Form der diastereomeren α -Methoxypropionsäureester gas-chromatographisch trennen. Bei Verwendung von (S)- α -Methoxypropionsäure als Veresterungskomponente konnte gezeigt werden, dass das in *Inocybe geophylla* (*Sow. ex Fr.*) *Quél.* (*Basidiomycetes*) vorkommende *epi*-Muscarin das (+)-Enantiomere darstellt.

¹⁾ 35. Mitteilung siehe [1]; 34. Mitteilung siehe [2].