

50376
1975
150

N° d'ordre : 519

50376
1975
150

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(CHIMIE STRUCTURALE)

par

Bernard ROUSSEL

DIFFUSION RAMAN DANS LES GAZ :
ETUDE DE L'ISOMERIE ROTATIONNELLE DE QUELQUES
ALDEHYDES ET CETONES ET DE L'INTERACTION
ROVIBRATIONNELLE DANS LES MOLECULES
DE TYPE TOUPIES SYMETRIQUES



Soutenue le 14 Mars 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :	M. M. DELHAYE	Président
	M. M. BRIDOUX	Examineur
	Melle A. BAUER	Examineur
	M. G. FLEURY	Membre invité
	M. V. TABACIK	Membre invité

DOYENS HONORAIRES de l'ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALZAC, HOCQUETTE,
KAMPE DE FERJET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBART, MARTINOT-
LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILIAUD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie

M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEUR SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAUT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MIGEON Michel	Chimie
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. RACZY Ladislav	Physique
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BROUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénonni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
M ^{le} DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M ^{me} EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M ^{le} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M ^{le} LEGRAND Denise	Mathématiques
M ^{le} LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées

M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'Guyen Van Chi Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Ce travail a été effectué à l'U.E.R. de Chimie de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, dans le Service de Spectrochimie Infrarouge et Raman, Laboratoire propre du C.N.R.S., dirigé par Monsieur le Professeur M. DELHAYE.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M. DELHAYE, qui a su par son enseignement, m'attirer vers la Spectroscopie Raman et susciter mon orientation définitive dans cette voie.

Il m'est agréable de remercier Mademoiselle A. BAUER, Chargé de Recherches au C.N.R.S., de m'avoir fait l'honneur et le plaisir de faire partie du jury appelé à juger des résultats de mon travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur M. BRIDOUX pour avoir bien voulu se joindre au jury.

Monsieur G. FLEURY, Professeur agrégé à l'Université du Droit et de la Santé de Lille et Maître de Conférences à l'Ecole Polytechnique a su par son enthousiasme me renforcer dans l'idée que je me fais de la recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Que Monsieur V. TABACIK, Maître de Recherches au C.N.R.S., veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail et d'y apporter la caution de sa haute autorité scientifique.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur A. CHAPPUT de m'avoir fait profiter de son expérience par ses conseils et ses encouragements.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe du laboratoire.

J'adresse enfin mes remerciements à Madame C. DESCAMPS qui s'est chargée de la tâche ingrate de la frappe du manuscrit.

INTRODUCTION.

1ère PARTIE

INTRODUCTION.

CHAPITRE I : THEORIE DE L'ISOMERIE ROTATIONNELLE.

I.1 - Modèle à un seul rotateur symétrique du type CH_3 .

I.2 - Modèle à deux rotateurs du type CH_3 .

I.3 - Modèle à rotateur asymétrique.

I.3.A - Différence d'enthalpie.

I.3.B - Forme de la fonction potentielle.

I.3.C - Calcul des coefficients de la fonction potentielle.

I.3.D - Remarque sur l'expression de la fonction potentielle.

CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ISOMERIE ROTATIONNELLE DANS QUELQUES MOLECULES A GROUPEMENT CO.

II.1 - Acétaldéhyde Zd_1 .

II.1.A - Rappels des résultats déjà obtenus.

II.1.B - Etude en phase liquide.

II.1.C - Etude en phase vapeur.

II.1.D - Conclusion.

II.2 - Propanal.

II.2.A - Rappels des résultats déjà obtenus.

II.2.B - Etude en phase liquide.

II.2.C - Etude en phase vapeur.

II.2.D - Tracé des courbes de potentiel.

II.2.E - Conclusion.

II.3 - Butanone.

II.3.A - Rappels des résultats déjà obtenus.

II.3.B - Etude en phase liquide.

II.3.C - Etude en phase vapeur.

II.3.D - Tracé de la courbe de potentiel.

II.4 - 2-Pentanone.

II.4.A - Rappels des résultats déjà obtenus.

II.4.B - Etude en phase liquide.

CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE.

-oo0oo-

2^{ème} PARTIE

INTRODUCTION.

CHAPITRE I : SPECTRE RAMAN DU BORAZENE ET DU BENZENE d_3

I.1 - Spectre du borazène.

I.1.A - Rappels bibliographiques.

I.1.B - Attribution du spectre.

I.1.C - Remarque à propos du spectre du borazène.

I.2 - Spectre du benzène d_3

I.2.A - Rappels bibliographiques.

I.2.B - Attribution du spectre.

CHAPITRE II : SPECTRE RAMAN DE ROTATION PURE DU BENZENE DEUTERE.

II.1 - Existence du spectre de rotation pure.

II.2 - Observation et utilisation du spectre.

CHAPITRE III : ETUDE THEORIQUE DE L'INTERACTION ROTATION-VIBRATION
DANS LE CAS DES TOUPIES SYMETRIQUES.

III.1 - Existence de bande de rotation-vibration.

III.2 - Intensité des raies individuelles de rotation-
vibration

III.2.A - Formulation de PLACZEK et TELLER

III.2.B - Poids statistique.

CHAPITRE IV : UTILISATION DU CONTOUR DE BANDE DE ROTATION-VIBRATION

Introduction.

IV.1 - Mode de calcul des contours de bandes.

IV.2 - Résultats expérimentaux : influence des différents paramètres.

IV.2.A - Le paramètre LL.

IV.2.B - Influence de la température.

IV.2.C - La fonction S.

IV.2.D - Les paramètres AA et AB.

IV.2.E - La constante Z.

IV.3 - Résultats expérimentaux : calcul des constantes de Coriolis du borazène.

IV.3.A - Bande ν_{20} .

IV.3.B - Bandes ν_{19} et ν_{18} .

CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE.

CONCLUSION GENERALE.

- . INTRODUCTION . -

La spectrométrie Raman d'une phase vapeur est de plus en plus souvent utilisée car elle présente un intérêt considérable : on peut y considérer la molécule isolée. Du point de vue de la chimie structurale, la comparaison des spectres Raman du même composé en phases liquide et vapeur permet d'observer des glissements en fréquences, des variations d'intensité qui facilitent l'attribution des différentes raies du spectre ; pour le physico-chimiste, la spectrométrie en phase vapeur donne des renseignements sur les mouvements de la molécule étudiée qui ne sont pas toujours les mêmes qu'en phase liquide. Le physicien tire du spectre de la phase vapeur de nombreuses constantes puisque c'est cette seule phase qui présente un spectre de rotation-vibration.

Ce travail est subdivisé en deux grandes parties. Tout d'abord, une comparaison est faite des spectres Raman en phases liquide et vapeur à propos de l'isométrie rotationnelle des petites molécules à groupement carbonyle. Dans un premier chapitre, nous rappelons la théorie de l'isométrie rotationnelle suivant les différents modèles de molécules utilisés ; ensuite, nous présentons nos résultats expérimentaux où il apparaît que certaines des molécules étudiées ont un comportement différent en phase vapeur et en phase liquide.

Dans une seconde partie, nous montrons un exemple d'utilisation du spectre de la phase vapeur des molécules du type toupie symétrique. Le premier chapitre de cette partie rend compte des compléments d'attribution du spectre de vibration qu'il est possible de réaliser à partir de la comparaison des spectres, des phases liquide et vapeur. Un deuxième chapitre est consacré à la rotation pure. Après un bref rappel théorique, nous prévoyons une utilisation possible de l'enveloppe d'un spectre Raman de rotation non résolu à la détermination de la constante rotationnelle B. Le troisième chapitre est consacré à l'interaction rotation-vibration sur le plan théorique (rappel de la théorie de TELLER). Au quatrième chapitre, se trouvent les résultats expérimentaux où nous calculons les constantes de CORIOLIS des espèces E" du borazène. Ce calcul a nécessité l'emploi d'un programme de simulation du contour des bandes E", il a donc fallu tester l'influence des différents paramètres sur l'allure du contour calculé. Ensuite, une comparaison des contours expérimentaux et calculés, permet d'en déduire la valeur de la constante de CORIOLIS. Ce calcul a été réalisé pour deux bandes sur les trois observées puisque la troisième se trouve être sur le pied d'une raie très intense, ce qui perturbe considérablement sa forme. Malgré tout, la troisième constante est déduite des deux précédentes par la relation $\sum_i \zeta_i^{E''} = -1 + \frac{B}{2C} = 0$ dans le cas du borazène (rotateur symétrique plan).

1^{ère} PARTIE

ETUDE CONFORMATIONNELLE DES MOLECULES A GROUPEMENT CO

INTRODUCTION :

Durant ces dernières années, l'analyse conformationnelle a attiré l'attention et les efforts de nombreux chercheurs. Différentes techniques expérimentales ont été employées pour un grand nombre d'espèces chimiques, afin de déterminer les orientations qui seront les plus stables par rapport à une simple liaison. Les différentes implications quant à la réactivité, etc, ont été largement discutées (1-5).

MIZUSHIMA (6) montra, vers 1930, que de petites molécules, telles que les éthanes 1,2-disubstitués tendaient à se disposer en formes "trans" et "gauche" (Fig. 1).

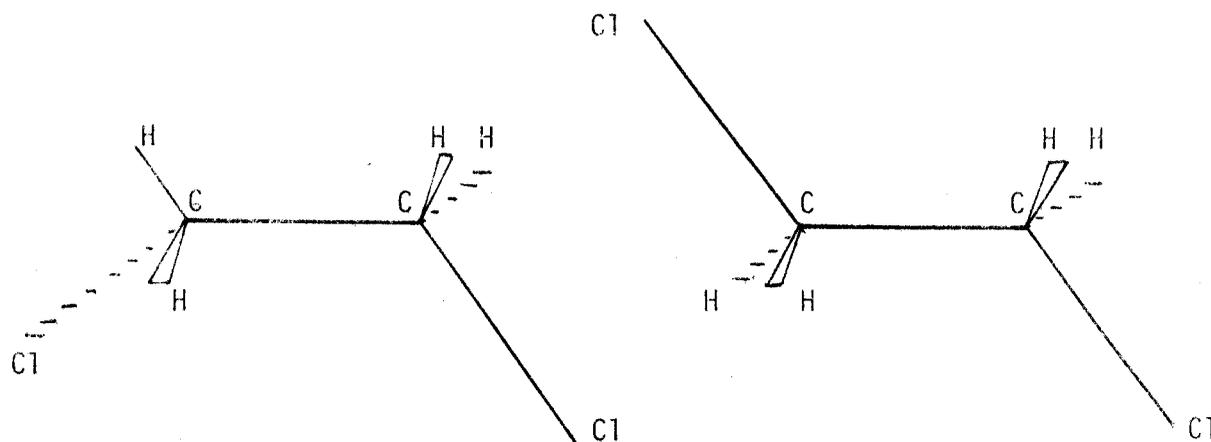


Figure 1

Rotamères "trans" et "gauche" du 1,2-dichloroéthane.

Puisqu'elles ne diffèrent simplement que d'une rotation de 120° autour de la simple liaison C-C et que pour de petits substituants tels que les chlorures, la hauteur de la barrière de potentiel, est faible, il n'est normalement pas possible de séparer ces isomères de rotation, rotamères ou conformères, dans les phases liquide ou gazeuse.

Outre l'intérêt intrinsèque que le chimiste porte à la structure, il se trouve nombre de bonnes raisons pour étudier les conformations des molécules. L'une d'elles est l'importance biologique de ce phénomène (7). Il est bien connu que la façon dont une chaîne protéidique va se placer dans une molécule biologiquement active, tel un enzyme, nécessite des choix conformationnels spécifiques. Si la chaîne est dépliée, l'activité biologique est moindre. Il a été montré dans de nombreux cas que de telles protéines déroulées retrouveront spontanément leurs formes actives dans un environnement donné, c'est-à-dire solvant, température, pH...

Naturellement, il serait intéressant de pouvoir prédire les conformations, les distorsions angulaires, les énergies relatives, les hauteurs de barrière, etc... à partir de bases empiriques et théoriques solides. C'est un problème très complexe mais de nombreux systèmes ont été établis à ce sujet. Une des raisons de recueillir encore plus de données expérimentales sur les petits rotamères est de permettre une extension à un ensemble plus vaste de molécules.

Un grand nombre de techniques expérimentales sont utilisées pour obtenir des informations sur les rotamères. Les études en R.M.N., en particulier dans un domaine de (basse) températures, ont donné d'intéressants résultats. Pour de nombreux composés,

en abaissant la température, le taux de conversion des rotamères peut être suffisamment réduit pour n'observer que deux ensembles de raies RMN : un ensemble pour chaque rotamère. A de plus hautes températures, ceux-ci s'élargissent, puis se fondent et finalement ne forment plus qu'un seul ensemble de raies représentant la molécule en libre rotation. Par de telles mesures, on peut obtenir des valeurs de l'enthalpie de passage entre les rotamères et quelques conclusions sur les rotamères présents. Cette technique est à la base de la plupart de nos connaissances actuelles sur la conformation, mais elle reste confinée aux seules phases liquides (solution et liquide pur).

La diffraction électronique a été aussi utilisée et a même été particulièrement importante aux débuts des travaux sur ce sujet.

La spectroscopie micro-onde peut donner plus de détails (et peut-être avec plus de précision) sur les rotamères. Mais elle a de sérieuses limites : elle ne peut s'appliquer qu'à de toutes petites molécules et exige des efforts considérables pour chacune d'entre elles.

En effet, outre le fait qu'elle ne permet l'étude qu'en phase vapeur seule, la spectroscopie micro-onde produit un spectre d'une attribution très difficile puisqu'il présente les raies de rotation des divers états vibrationnels, chacun avec ses raies satellites.

Enfin, la spectrométrie de vibration, Infrarouge et Raman, permet l'étude des différents rotamères dans les phases liquide, vapeur et même cristalline. Cette dernière a un spectre de vibration beaucoup plus simple, dont l'interprétation repose sur le fait que seul existe, dans une phase solide convenablement préparée, l'isomère de plus basse énergie (celui de plus haute symétrie).

La diffusion Raman ou l'absorption infrarouge d'une molécule donnée ne pouvant se produire que durant le temps compris entre deux collisions (puisque toutes les collisions provoquent des transitions entre les autres états rotationnels), le spectre enregistré est celui des différentes formes rotamères quelqu'en soit leur abondance, exactement comme dans le cas d'un mélange d'espèces non réactives et stables.

En conséquence, il est possible d'analyser le spectre de chaque rotamère et, en principe, d'obtenir pour chaque forme toutes les informations usuellement extraites d'un spectre Raman ou Infrarouge de l'espèce pure. Ceci inclue la structure du rotamère, en particulier la valeur de l'angle dièdre, les vibrations de basse fréquence, spécialement celles de torsion, les barrières de rotation interne. La forme de la variation de la fonction potentielle $V(\alpha)$ peut être calculée. Pourtant, cette fonction potentielle ne peut être complètement caractérisée que dans un nombre limité de cas. Fréquemment, ces mesures sont accompagnées de grandes incertitudes sur les paramètres calculés de la barrière. Ces erreurs ont lieu surtout lors des mesures par micro-onde, qui reposent sur le calcul de la fréquence de torsion à partir des intensités des raies de rotation, tandis qu'en spectrométrie de vibration l'observation des fréquences de transition permet une mesure directe et plus précise des niveaux d'énergie.

La fonction potentielle caractérisée par ses différents paramètres pourra servir au calcul de la constante de couplage R.M.N. \bar{J} , valeur moyenne pondérale de la constante de couplage de spin de protons vicinaux. L'expression de cette constante a été proposée par V. TABACIK (8).

$$\bar{J} = \int_0^{2\pi} n(\alpha) J(\alpha) d\alpha$$

en prenant :

$$n(\alpha) = n_0 \exp \left[- V(\alpha) / RT \right]$$

(n_0 est une fonction de normalisation) et pour $J(\alpha)$ l'expression donnée par KARPLUS (9).

- . CHAPITRE I . -

THEORIE DE L'ISOMERIE ROTATIONNELLE

I.1 - MODELE A UN SEUL ROTATEUR SYMETRIQUE DU TYPE CH₃ :

Bien que dès 1930, MIZUSHIMA (6) s'intéresse à l'isomérisation des éthanes 1,2-disubstitués, ce n'est qu'en 1959 que D.R. HERSCHBACH (10) publie le premier article théorique sur ce sujet. Le modèle utilisé est celui d'une toupie symétrique rigide (groupement CH₃), attachée à un squelette rigide qui peut être totalement asymétrique. Puisque la toupie a un axe de symétrie d'ordre 3, l'énergie potentielle empêchant la rotation peut être exprimée à l'aide d'une série de Fourier :

$$V_{(\alpha)} = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) + \frac{V_6}{2} (1 - \cos 6\alpha) + \dots \quad (1)$$

où V_3 est la hauteur de la barrière de potentiel d'ordre 3 et V_6 de celle d'ordre 6 et ainsi de suite.

Par la suite, il sera supposé que tous les termes d'ordre supérieur à 3, seront négligeables. Ceci a été justifié par LIN et SWALEN (11) qui ont montré sur de nombreux exemples que déjà V_6 était inférieur à 0,01 V_3 .

Cette énergie potentielle peut être introduite dans une équation d'onde pour le mouvement de torsion et l'on obtient l'équation de Mathieu. Les solutions énergétiques pour chaque nombre quantique de torsion donnent deux sous niveaux : l'un non dégénéré (A), l'autre doublement dégénéré (E). L'énergie de torsion est :

$$E_{v\sigma} = 2,25 \cdot F \cdot b_{v\sigma} \quad (2)$$

où v = nombre quantique principal de torsion.

σ = indice désignant les sous niveaux A ou E.

$b_{v\sigma}$ = fonction propre de l'équation de Mathieu

$$F = h^2/8\pi^2 r I_{\alpha} \quad (3)$$

$r I_{\alpha}$ = moment d'inertie résultant pour la rotation interne.

$$= I_{\alpha} \left[1 - I_{\alpha} \sum g (\lambda g^2 / I g) \right] \quad (4)$$

I_{α} = moment d'inertie de la toupie interne par rapport à son axe de symétrie.

λg = cosinus directeurs de l'axe de symétrie de la toupie interne.

$I g$ = gième moment d'inertie de la molécule entière.

Les fréquences Raman ou Infrarouge observées donnent la différence entre deux niveaux d'énergie, ce qui est, compte tenu de (2) :

$$\Delta E_{v\sigma} = 2,25 \cdot F \cdot (\Delta b_{v\sigma})$$

Si la fréquence de torsion est connue et s'il existe suffisamment de données structurales pour déterminer F , $\Delta b_{v\sigma}$ peut être calculé. A partir de ce $\Delta b_{v\sigma}$, un paramètre s , sans dimension, peut être obtenu grâce aux tables de solutions pour l'équation de Mathieu, et la hauteur de la barrière de poten-

tiel peut être calculée, connaissant s , en utilisant :

$$V_3 = 2,25 \cdot F \cdot s \quad (6)$$

Le problème est de savoir quels niveaux de torsion sont impliqués dans la transition observée. Ce problème est important en Infrarouge et peut être résolu à l'aide d'études par micro-onde ; mais en Raman, l'intensité de la transition est telle que seule est observable celle ayant lieu entre les niveaux 0 - 1.

HERSCHBACH donne des tables de b_v en fonction de s (10), mais il a présenté un autre ensemble de tables plus précises, contenant plus de valeurs de v (10 bis).

Par la suite, l'équipe de F.A. MILLER (12) commença une série de travaux sur les torsions des groupements Méthyl dans l'infrarouge lointain. Ils étudient l'acétaldéhyde par comparaison avec les résultats en micro-onde de KILB, LIN et WILSON (13), le chlorure d'éthyle, le 1,1-difluoroéthane, le Methyl formate, les methyl azide et methyl azide- d_3 , methyl isocyanate, methyl isothiocyanate et le methyl thiocyanate. Pour ces molécules, ils observent plusieurs raies de torsion correspondant aux transitions entre différents niveaux. De cette série d'observations, F. A. MILLER et son équipe tirent pour chaque exemple, une valeur du coefficient V_3 de la fonction potentielle.

I.2 - MODELE A DEUX ROTATEURS DU TYPE CH_3 :

Dans son deuxième article (14), MILLER étend la théorie de HERSCHBACH aux molécules contenant 2 ou 3 rotateurs methyl. Pour de telles molécules, quelques changements sont nécessaires. Le potentiel empêchant la rotation interne provient

de deux sources : interaction avec le squelette de la molécule et interaction avec les autres rotateurs. Mais cette dernière interaction est de bien plus faible importance (15). Si cette interaction est négligée, la méthode de calcul est semblable à celle appliquée aux molécules n'ayant qu'un seul rotateur methyl. La seule modification concerne le choix du moment d'inertie réduit. Par exemple, pour des molécules du type C_{2v} , selon la torsion appliquée (a_2 ou b_1), le moment angulaire résultant du groupe CH_3 se trouvera sur l'axe z ou l'axe y et le coefficient V_3 sera :

$$V_3 = \frac{9}{4} F_y s b_1 \quad \text{avec} \quad F_y = h^2/8\pi^2 [I_\alpha - 2 (\lambda^2_y/I_y)]$$

$$V_3 = \frac{9}{4} F_z s a_2 \quad \text{avec} \quad F_z = h^2/8\pi^2 [I_\alpha - 2 (\lambda^2_z/I_z)]$$

Dans le cas où les deux rotateurs sont indépendants, on retrouve la subdivision des niveaux en deux sous niveaux A et E mais si l'on tient compte de l'interaction entre rotateurs, cette subdivision se fait en un nombre de sous niveaux beaucoup plus important.

Pour des molécules de symétrie C_s , les équations sont semblables à celles citées plus haut. Dans le cas de molécules C_{3v} , l'expression du coefficient V_3 est légèrement différente :

$$V_3 = \frac{9}{4} \Gamma_A s A \quad \text{avec} \quad \Gamma_A = h^2/8\pi^2 I_\alpha [1 - (3 I_\alpha/I_z) \cos^2 \alpha]$$

$$V_3 = \frac{9}{4} \Gamma_E s E \quad \text{avec} \quad \Gamma_E = h^2/8\pi^2 I_\alpha [1 - (3 I_\alpha/2 I_x) \sin^2 \alpha]$$

I.3 - MODELE A ROTATEUR ASYMETRIQUE :

La fonction potentielle dans le cas des torsions autour de la simple liaison C-C dans des molécules conjuguées (16, 17, 18)

se généralise selon :

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^3 V_n (1 - \cos n\alpha)$$

Mais chaque coefficient ne peut être atteint séparément sauf pour quelques cas particuliers et c'est la quantité $V^* = (V_1 + 4 V_2 + 9 V_3)$ qui le plus souvent peut être calculé à partir de l'observation de la fréquence de torsion (MILLER donne aussi une méthode permettant d'obtenir les coefficients de $V(\alpha)$ quand les différentes harmoniques de la fréquence de torsion sont données).

Pourtant, il existe une façon simple de calculer chaque coefficient dans le cas où les interactions entre les différents rotateurs sont négligées (ce qui doit être souvent le cas si on se base sur les résultats de SWALEN et COSTAIN (15) et sur la différence de fréquence de deux torsions : plus de 70 cm^{-1} dans la plupart des cas). Cette méthode nécessite la connaissance du ΔH , différence d'enthalpie de la réaction de passage d'un isomère à l'autre.

I.3.A - Différence d'enthalpie :

Cette différence d'enthalpie est tirée de l'expression suivante :

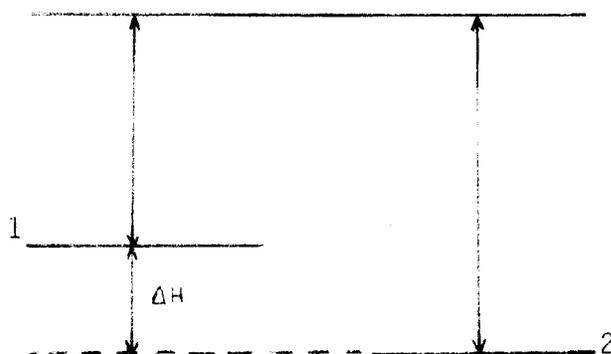
$$\frac{A_1}{A_2} = k \exp(-\Delta H/RT)$$

donnée par BERNSTEIN (17) où A_i est l'intensité intégrée d'une raie Raman du rotamère i et ΔH la différence d'enthalpie de la réaction $1 \rightleftharpoons 2$. Ceci provient du fait que lors de la réaction $1 \rightleftharpoons 2$, la constante d'équilibre est telle que :

$$\frac{(1)}{(2)} = k' \exp(-\Delta H/RT)$$

avec (i) = concentration en rotamère i . Puisque la concentration est proportionnelle au nombre de molécules de rotamère, lui même proportionnel à l'intensité de la raie Raman, il suffira de considérer la raie d'une vibration de l'un des rotamères et la raie de la même vibration de l'autre rotamère puis d'étudier l'évolution du rapport de leur intensité intégrée en fonction de la température. Ensuite, en portant le logarithme népérien du rapport en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient une droite dont la pente est $-\Delta H/R$, d'où le ΔH de la réaction de passage d'un rotamère à l'autre.

Puisqu'il s'agit de la réaction entre deux rotamères, le ΔH ainsi obtenu est aussi la différence d'énergie entre ces deux rotamères car, lors de la réaction, le rotamère 1 va passer dans un état "excité" puis retomber au niveau du rotamère 2.



I.3.B - Forme de la fonction potentielle :

Examinons maintenant l'expression de la fonction potentielle. Elle peut s'écrire sous la forme d'une série :

$$V(\alpha) = \frac{V_1}{2} (1 - \cos\alpha) + \frac{V_2}{2} (1 - \cos 2\alpha) + \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha) \quad (1)$$

en négligeant les termes d'ordres supérieurs à 3 (il est très probable que ces termes sont très petits et l'on ne dispose d'aucun exemple de traitement de ces données). La figure 2 montre la forme de chaque terme en fonction de l'angle interne α , ainsi que la somme $V(\alpha)$ pour le cas où chaque V_i est égal à l'unité. est supposé nul pour la forme "trans" (la plus symétrique).

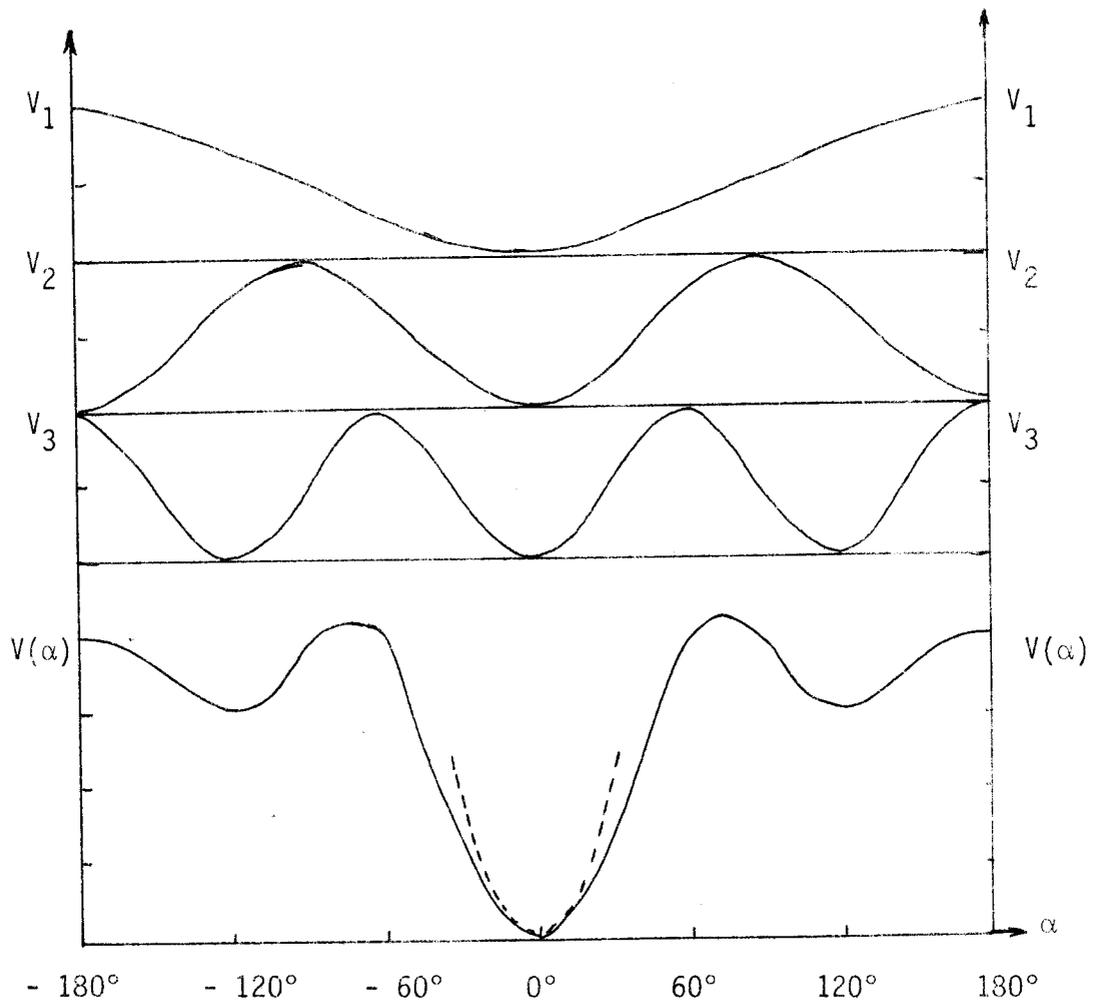


Fig. 2
Variation du potentiel en fonction de l'angle dièdre

Le problème réside ensuite dans l'évaluation de V_1 , V_2 et V_3 . Ceci nécessite trois équations. Malheureusement, dans la plupart des cas, nous n'avons qu'une seule donnée expérimentale - la fréquence de la transition $0 \rightarrow 1$ du puits de potentiel central. Il est alors nécessaire de faire des suppositions simplificatrices. Dans le cas où seule existe une symétrie d'ordre 2, les termes V_1 et V_3 disparaissent par exemple. Dans d'autres cas, des transitions supplémentaires pourront être observées et chaque V_i pourra être déterminé.

I.3.C - Calcul des coefficients de la fonction potentielle :

Mais que peut-on prédire qualitativement de l'importance relative de V_1 , V_2 et V_3 ? Pour le type de molécules que nous avons étudié, il n'a jamais été mis en évidence d'autres rotamères par rapport à la simple liaison C-C voisine du groupement C = O que les rotamères "trans" et "gauche". *

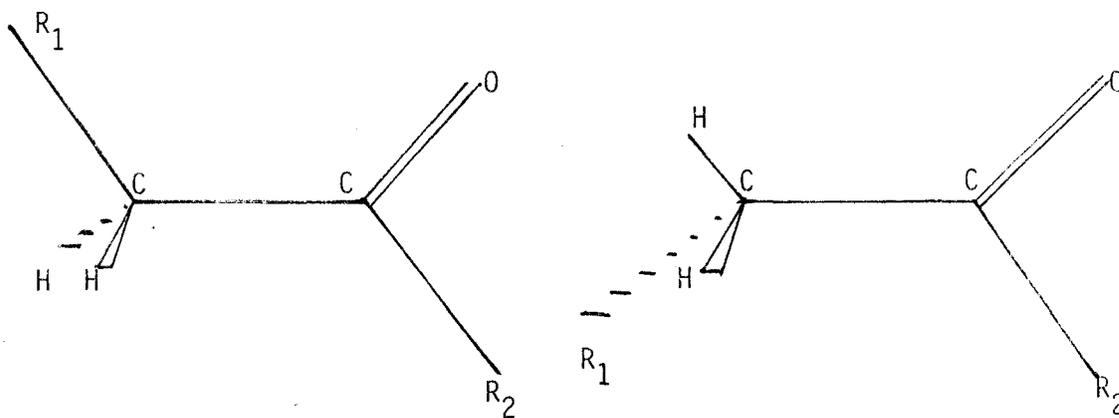


Fig. 3

Isomères "trans" et "gauche" des composés carbonylés linéaires

* nous reprenons ici la notation de SHIMANOUCI.

Voyons maintenant ce que devient la fonction $V(\alpha)$

Définissons tout d'abord les quantités suivantes :

$$V^* = V_1 + 4 V_2 + 9 V_3$$

$$F (\text{cm}^{-1}) = \frac{h}{8\pi^2 c I r} = \frac{16,85749}{I r (\text{u.m.a.}\text{\AA}^2)} \quad (i)$$

(F a la forme d'une constante rotationnelle)

$I r$ = moment d'inertie réduit pour la torsion autour de la liaison C-C. On peut le calculer par la méthode de PITZER (20) :

$$I r = I_\alpha \left[1 - I_\alpha \sum g (\lambda^2 g / I g) \right]$$

I_α = moment d'inertie de la toupie interne par rapport à l'axe de rotation.

λg = cosinus directeur de l'axe de rotation par rapport au trièdre principal d'inertie.

$I g$ = moment d'inertie principal de la molécule entière.

Une première simplification intervient à ce niveau : c'est l'approximation de l'oscillateur harmonique. Nous pouvons alors développer $\cos \alpha$ en série dans l'équation (1).

$$V(\alpha) = \frac{1}{4} (V_1 + 4 V_2 + 9 V_3) \alpha^2 - \frac{1}{48} (V_1 + 16 V_2 + 81 V_3) \alpha^4 + \dots$$

Quand α est petit, le dernier terme est négligeable et nous avons :

$$V(\alpha) = \frac{1}{4} V^* \alpha^2$$

(i) D'après les nouvelles valeurs des constantes parues au N.B.S. Tech. News. Bull. 47 (1963) 175-177.

Ceci est la définition d'un potentiel harmonique. En effet, nous n'avons fait qu'égaliser la concavité de la courbe de potentiel parabolique d'un véritable oscillateur harmonique à celle de la fonction en cosinus. C'est pourquoi il faut introduire une hauteur de barrière V^* dans un oscillateur harmonique.

Il reste maintenant à relier V^* à la transition de torsion $0 \rightarrow 1$. D'après les résultats de l'oscillateur harmonique de masse effective Ir et de constante de force $\frac{1}{2} V^*$, nous avons :

$$V^* \text{ (erg)} = 8 \pi^2 C^2 \bar{\nu}^2 Ir$$

d'où, après introduction de F et division par hc pour obtenir V^* en cm^{-1} :

$$V^* = \frac{\bar{\nu}^2}{F} = V_1 + 4 V_2 + 9 V_3 \quad (2)$$

Ainsi, à partir de la connaissance de la fréquence fondamentale de torsion et suffisamment de données sur la géométrie de la molécule pour obtenir F , nous pouvons calculer V^* .

Ensuite, le calcul des coefficients V_1 , V_2 et V_3 peut être mené de la façon suivante : la courbe $V(\alpha)$ présente un minimum pour $\alpha = 0$ et $\alpha = \alpha_0$ voisin de 120° , donc :

$$\left. \frac{d V(\alpha)}{d \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} = 0 \quad (3)$$

$$V(\alpha_0) = \Delta E \quad (4)$$

D'où un système de trois équations à trois inconnues V_1 , V_2 et V_3 à condition de connaître la valeur de l'angle dièdre du second rotamère, valeur qui est facilement déterminée par micro-onde. Il est possible de faire le calcul à l'envers et de remonter

à la fréquence du second rotamère. En effet, $V(\alpha) = \frac{1}{4} V^* \alpha^2$ au voisinage du minimum, donc pour une valeur de α variant très peu autour de α_0 , V^* , que l'on précisera $V^*(\alpha = \alpha_0)$ sera égal à :

$$2 \left. \frac{d^2 V(\alpha)}{d\alpha^2} \right|_{\alpha = \alpha_0}$$

soit $V^*(\alpha = \alpha_0) = V_1 \cos \alpha_0 + 4 V_2 \cos 2 \alpha_0 + 9 V_3 \cos 3 \alpha_0$

d'où la fréquence de torsion ν' du second rotamère.

$$\nu' = \sqrt{\frac{V^*_{\alpha = \alpha_0} \times 16,85749}{I r}}$$

Mais la valeur ΔE est la différence $V(\alpha = \alpha_0) - V(\alpha = 0)$ alors que nous mesurons le ΔH , différence d'énergie entre les niveaux $\nu = 0$ de chaque rotamère. Pour tourner cette difficulté, nous pouvons dans un premier stade supposer $\Delta H = \Delta E$ afin de déterminer une valeur approchée de ν' .

De la connaissance de ν' et ν , nous tirons celle de l'énergie de chaque niveau $\nu = 0$ par rapport au minimum de la courbe de potentiel de chacun des isomères, d'où le ΔE ; ce dernier est replacé dans le système d'équations et ainsi de suite. Le raffinement réalisé est arrêté quand $\Delta \nu'$ observé entre l'avant dernière et la dernière valeur de ν' est inférieur à $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

En résumé, pour déterminer les trois coefficients V_1 , V_2 , V_3 et la fréquence de torsion de l'isomère "gauche", il est nécessaire de connaître expérimentalement la fréquence ν de torsion de l'isomère symétrique, d'avoir suffisamment de données sur la structure de la molécule pour calculer F et F' (en particulier, il faut connaître l'angle dièdre α_0 de l'isomère "gauche" en sachant que pour l'isomère "trans", cet angle est nul par convention) et d'être en possession de la valeur du ΔH .

Les quatre équations alors utilisées sont :

$$V^* = \frac{v^2}{F} = V_1 + 4 V_2 + 9 V_3$$

$$\left. \frac{dV}{d\alpha} \right|_{\alpha = \alpha_0} = 0 = \sum_{n=1}^3 n \cdot V_n \cdot (\sin n \alpha_0)$$

$$V(\alpha_0) = \Delta E = \sum_{n=1}^3 \frac{V_n}{2} (1 - \cos n \alpha_0)$$

avec par convention $V(0) = 0$

$$\left. \frac{d^2V}{d\alpha^2} \right|_{\alpha = \alpha_0} = 2 \cdot \frac{d^2V}{d\alpha^2} \Big|_{\alpha = \alpha_0} = 2 \left[V_1 \cos \alpha_0 + 4 V_2 \cos 2 \alpha_0 + 9 V_3 \cos 3 \alpha_0 \right]$$

et la fonction potentielle est tracée dans l'intervalle $(-\pi, +\pi)$

I.3.D - Remarque sur l'expression de la fonction potentielle :

TANG AU CHIN (21, 22) regroupe les molécules présentant une rotation interne autour d'une simple liaison C-C sous trois catégories :

- molécules du type CA_3 -CBDE où la fonction potentielle se développe en série de Fourier :

$$V(\alpha) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_n e^{in\alpha}$$

qui peut s'écrire :

$$V(\alpha) = V_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos n\alpha$$

pour tenir compte de la partie réelle du potentiel. Mais puisque le potentiel est périodique ($V(\alpha) = V(\alpha+120^\circ) = V(\alpha+240^\circ)$)

$$n = 3m \text{ et } V(\alpha) = V_0 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} V_{3m} \cos 3m\alpha$$

- molécules du type CDA_2 -CDB₂ où la fonction potentielle s'écrit :

$$V(\alpha) = V_0 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} V_m \cos m\alpha$$

- Molécules du type $ABDC^* - C^*DBA$, possédant des carbones asymétriques, où la fonction potentielle s'écrit :

$$V(\alpha) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (V_m \cos m\alpha + V'_m \sin m\alpha)$$

Nous utiliserons comme FATELEY et MILLER, une expression semblable à celle correspondant aux molécules du deuxième type, modifiée pour tenir compte de la moindre symétrie de la molécule.

-00000-

- , CHAPITRE II . -

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ISOMERIE ROTATIONNELLE DANS
QUELQUES MOLECULES A GROUPEMENT CARBONYL

Depuis les travaux théoriques de HERSCHBACH et de MILLER, la rotation autour d'une simple liaison C-C fut très largement étudiée en R.M.N. et en Infrarouge mais très peu par spectrométrie Raman.

En infrarouge, l'équipe de W.O. GEORGE a réalisé un nombre important de mesures tant sur des composés carbonyles insaturés α,β (23-25) que sur des composés carbonyles saturés (24-30). En France, au laboratoire de Thiais, B. PASQUIER et C. SOURISSEAU (31) ainsi que R.M. MORAVIE et J. CORSET (32) ont travaillé sur les chlorure et bromure d'allyle et sur le méthyl propionate.

Ce travail porte sur les petites molécules aldéhydes et cétones linéaires et saturés en phase liquide et vapeur. Nous avons montré, à chaque fois qu'une évolution en phase vapeur était possible, que l'approximation communément admise, qui consiste à identifier le ΔH liquide au ΔH vapeur, n'était pas fondée mais qu'il existait un rapport voisin de 2 entre ces deux ΔH pour certaines molécules.

II.1 - ACETALDEHYDE 2-d₁II.1.A - Rappels des résultats déjà obtenus :

L'acétaldéhyde CH₃CHO (d₀) fut le premier exemple expérimental qui permit de vérifier la théorie de HERSCHBACH; KILBLIN et WILSON (13) en mesurèrent le spectre par micro-onde. Dans le même temps, ils s'intéressèrent aux diverses formes isotopiques et eurent quelques résultats sur l'espèce CH₂DCHO (2 - d₁).

En spectroscopie de vibration, l'acétaldéhyde 2 - d₁ n'a fait l'objet, à notre connaissance, que des travaux de H. HOLLENSTEIN (34, 35) en Infrarouge. La présence de deutérium sur le groupement méthyl de l'acétaldéhyde entraîne l'existence de deux isomères de rotation : une forme symétrique, "trans", de symétrie C_s, où les liaisons CO et CD sont éclipsées, et deux formes asymétriques, "gauche", de symétrie C₁ (enantiomères).

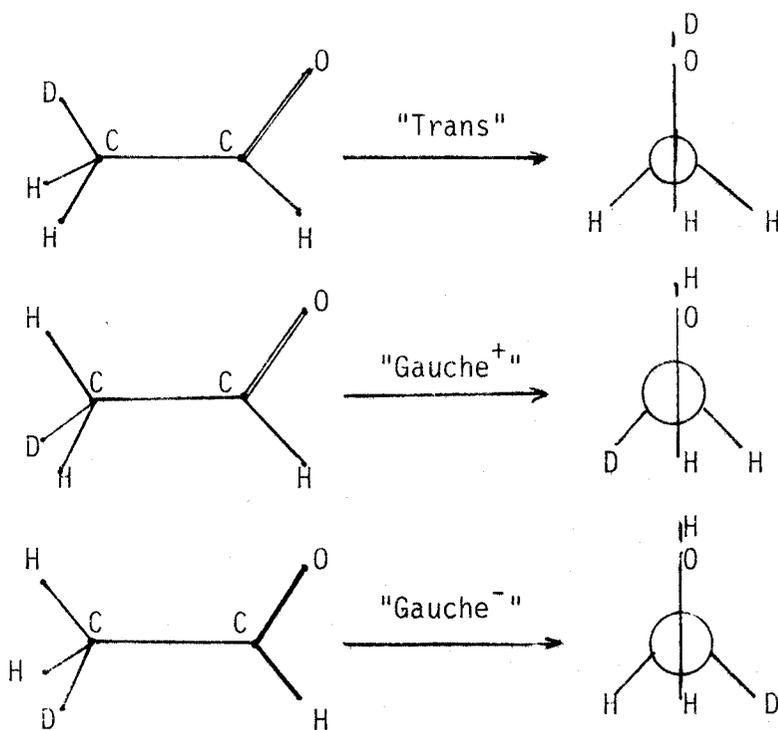


Fig. 4

Les différents rotamères de l'acétaldéhyde 2 d₁

Les spectres Raman que nous présentons en annexe, ont été réalisés par A. CHAPPUT à propos d'une étude sur les résonances de Fermi dans les spectres de vibration des différentes espèces isotopiques de l'acétaldéhyde (34).

Le spectre Raman de la phase cristallisée présente de nombreuses raies que nous attribuons à un effet de site et non à un mélange des spectres de vibration de tous les rotamères. Nous nous basons pour cela sur le fait que dans une phase solide n'apparaît que le spectre de l'espèce la plus symétrique. (6).

Dans les autres phases, le spectre est une superposition des spectres des différents rotamères. En particulier, dans la région $800-900\text{ cm}^{-1}$ en phases liquide et vapeur, nous observons deux raies vers 850 et 900 cm^{-1} alors qu'en phase solide, la raie à 900 cm^{-1} disparaît et celle à 850 se dédouble en deux raies 837 et $855,5\text{ cm}^{-1}$.

Pour ces raies, H. HOLLENSTEIN propose deux attributions différentes. Dans la référence 35, il suppose une résonance de Fermi entre ν_9 et $\nu_{14} + \nu_{15}$ par analogie avec les résonances de Fermi observées dans le spectre des espèces d_0 et d_1 . Cette résonance cesserait à l'état solide. La raie à 837 à l'état solide correspondrait à la ν_{12} de l'isomère gauche attendu entre 800 et 900 cm^{-1} . C'est cette hypothèse que confirmèrent CHAPPUT et FLEURY (34), toujours par comparaison avec les spectres des autres espèces isotopiques. Dans sa thèse, H. HOLLENSTEIN avait proposé une autre attribution basée sur l'étude du spectre du gaz. Le spectre infrarouge en phase gaz que nous présentons dans ce travail a été enregistré par le Professeur H. HOLLENSTEIN à Zurich, et l'explication de ce spectre, en ce qui concerne la région $800-900\text{ cm}^{-1}$ est tirée de sa thèse : "Pour l'isomère symétrique, les différents types de bandes attendus sont semblables à ceux des espèces isotopiques à groupe méthyl "symétrique", tandis que pour l'isomère antisymétrique nous avons affaire à un mélange de type A, B et C. Une comparaison des constantes rotationnelles des

deux isomères avec celles correspondantes de l'acétaldéhyde d_0 , laisse conclure que les enveloppes de type A, B et C calculées pour l'acétaldéhyde d_0 doivent être en accord avec les enveloppes observées...".

"Les modes de combinaison suivants donnent des indications pour l'attribution des deux bandes de type A vers 898 et 842 cm^{-1} :

- la bande vers 2095 cm^{-1} correspond à la somme 1252 + 842 cm^{-1} . Ceci conduit à dire que la bande vers 842 cm^{-1} appartient à l'isomère asymétrique ;

- la bande vers 1931 cm^{-1} correspond à la somme 1094 + 842 cm^{-1} ce qui signifie que la bande vers 842 cm^{-1} appartient à l'isomère asymétrique ;

- la bande vers 1881 cm^{-1} correspond à la somme 985 + 898 cm^{-1} d'où l'on déduit que la bande vers 898 cm^{-1} appartient à l'isomère symétrique!"

D'où l'attribution proposée par H. HOLLENSTEIN

842 cm^{-1} → ν_{12} isomère "gauche"

898 cm^{-1} → ν_9 isomère "trans"

Mais nous ne sommes d'accord ni avec cette attribution, ni avec celle revue en fonction des résonances de Fermi, et ceci pour deux raisons :

- la raie vers 898 cm^{-1} disparaît à l'état solide ;

- l'étude en température du couple 842-898 cm^{-1} conduit à une variation d'intensité relative et infirme la résonance de Fermi.

II.1.B - Etude en phase liquide :

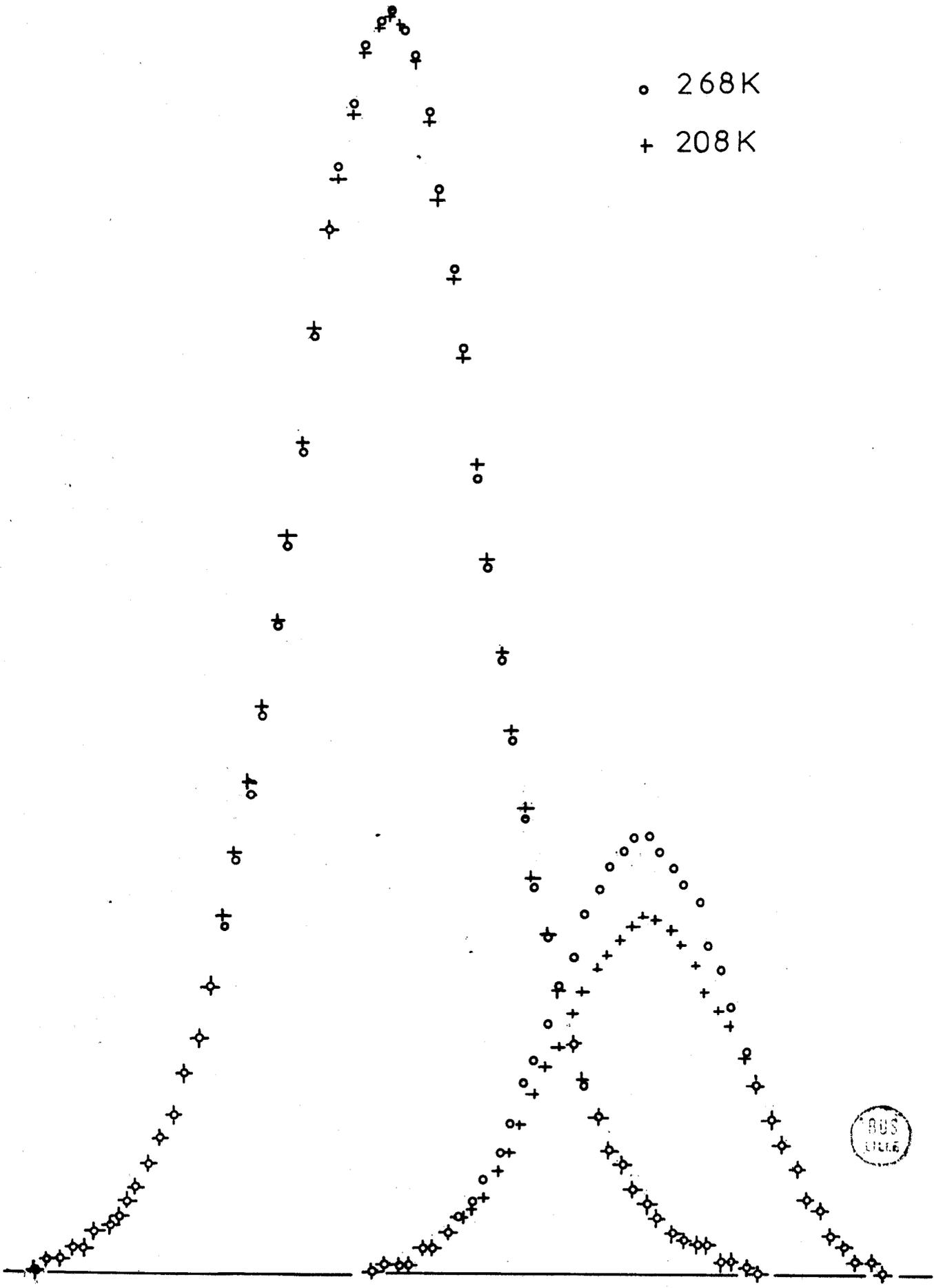
L'étude en température a été menée tout d'abord en phase liquide dans une gamme de température de 268 K à 208 K. Nous avons dû travailler sur une petite zone (60 K) à cause de la température de cristallisation du produit (190 K) et de la température à laquelle la régulation commence à être efficace (273 K). Le tableau suivant rend compte de cette variation que nous avons visualisée sur quelques exemples (Fig. 5). Les deux raies ont été traitées par un programme de résolution (RESOL 9).

T (K)	$R = \frac{I_{\text{trans}}}{I_{\text{gauche}}}$	Ln R	$1/T \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
268	3,76	1,325	3,731
253	3,92	1,366	3,952
238	4,07	1,405	4,201
223	4,31	1,462	4,484
208	4,55	1,515	4,807

Le graphe $\text{Ln } R = f(1/T)$ est une droite (Fig. 6) dont la pente donne la valeur du ΔH de passage de l'isomère "gauche" à l'isomère "trans" en phase liquide :

$$\Delta H_1 = 350 \text{ cal mole}^{-1}$$

Figure 5 : Acétaldéhyde-2d₁ liquide raies 842 et 898cm⁻¹ déconvoluées par le programme RESOL 9



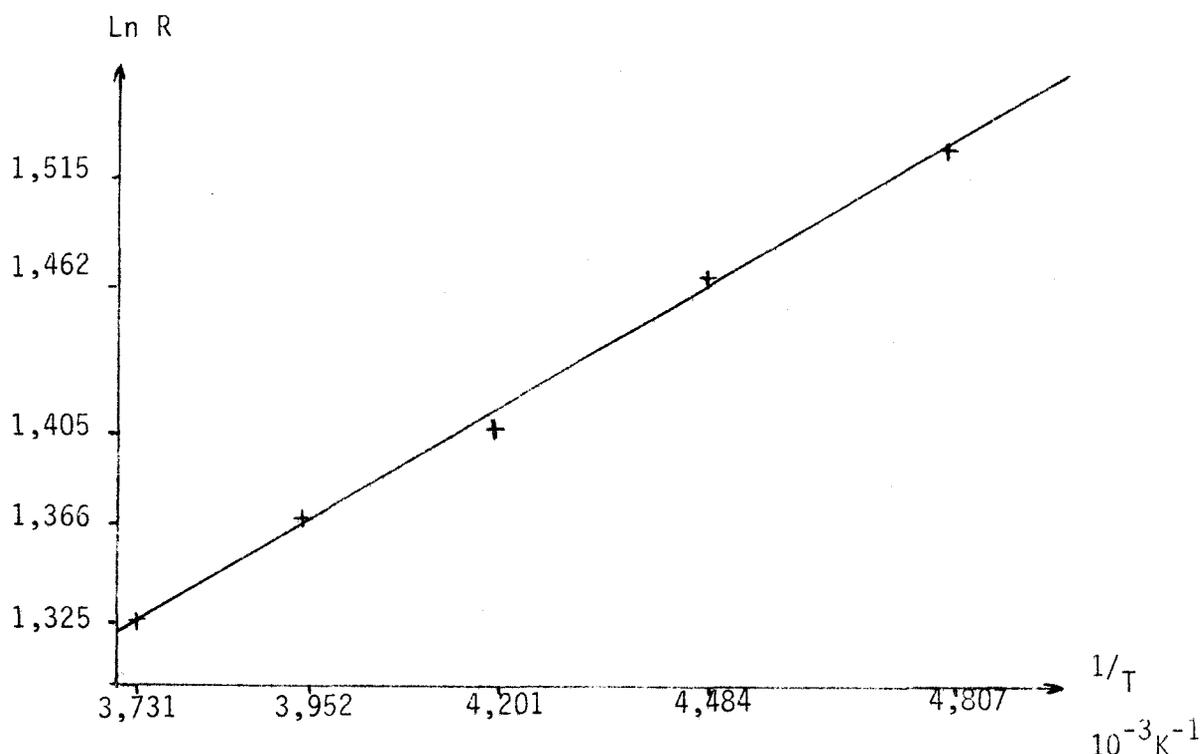


Fig. 6

$\ln R = f(1/T)$ pour l'acétaldéhyde $2d_1$ liquide.

Cette valeur ne peut être comparée à aucune autre valeur de la littérature puisqu'il s'agit de la seule étude conformationnelle de cette molécule. Néanmoins, nous pouvons penser que l'ordre de grandeur de cette différence d'énergie est valable car il ne doit pas y avoir beaucoup d'empêchement lors de la rotation interne autour de la liaison C-C.

Cette supposition peut être étayée par un rapprochement de notre valeur de ΔH avec celle du butane (37) : $770 \pm 90 \text{ cal mole}^{-1}$. Nous voyons que la molécule d'acétaldéhyde $2-d_1$ peut se déformer plus facilement, ce qui semble normal si on regarde les deux groupements qui entrent en jeu dans chaque molécule. Le ΔH trouvé permet de calculer l'abondance relative des deux isomères en présence : $\frac{N_t}{N_g} = \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$. La forme "trans" est présente pour 57,2 % alors que 42,8 % des molécules existent sous la forme "gauche".

II.1.C - Etude en phase vapeur :

L'acétaldéhyde 2 - d₁ est le premier exemple de comparaison des ΔH obtenus en phase gaz et liquide. La gamme de température, pour l'étude de la phase vapeur, est fixée par les conditions expérimentales : vers 320 K, le spectre n'est pas suffisamment exploitable et vers 413 K, la pression à l'intérieur du tube est telle que l'on se trouve en présence d'un équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur qui se recondense.

De la même manière que pour la phase liquide, nous relevons les différentes valeurs du rapport d'intensité R et portons Ln R en fonction de 1/T.

T (K)	Ln R	R	1/T 10 ⁻³ K ⁻¹
338	0,466	1,594	2,958
	0,471	1,602	
353	0,449	1,567	2,832
368	0,427	1,533	2,717
	0,422	1,525	
383	0,411	1,508	2,611
	0,412	1,510	
398	0,397	1,487	2,512
	0,390	1,477	

Le graphe comporte plusieurs pointés à certaines températures pour palier à la présence du bruit sur les spectres.

Nous trouvons un ΔH de 350 cal mole⁻¹. Cette valeur est très voisine de celle obtenue en phase liquide.

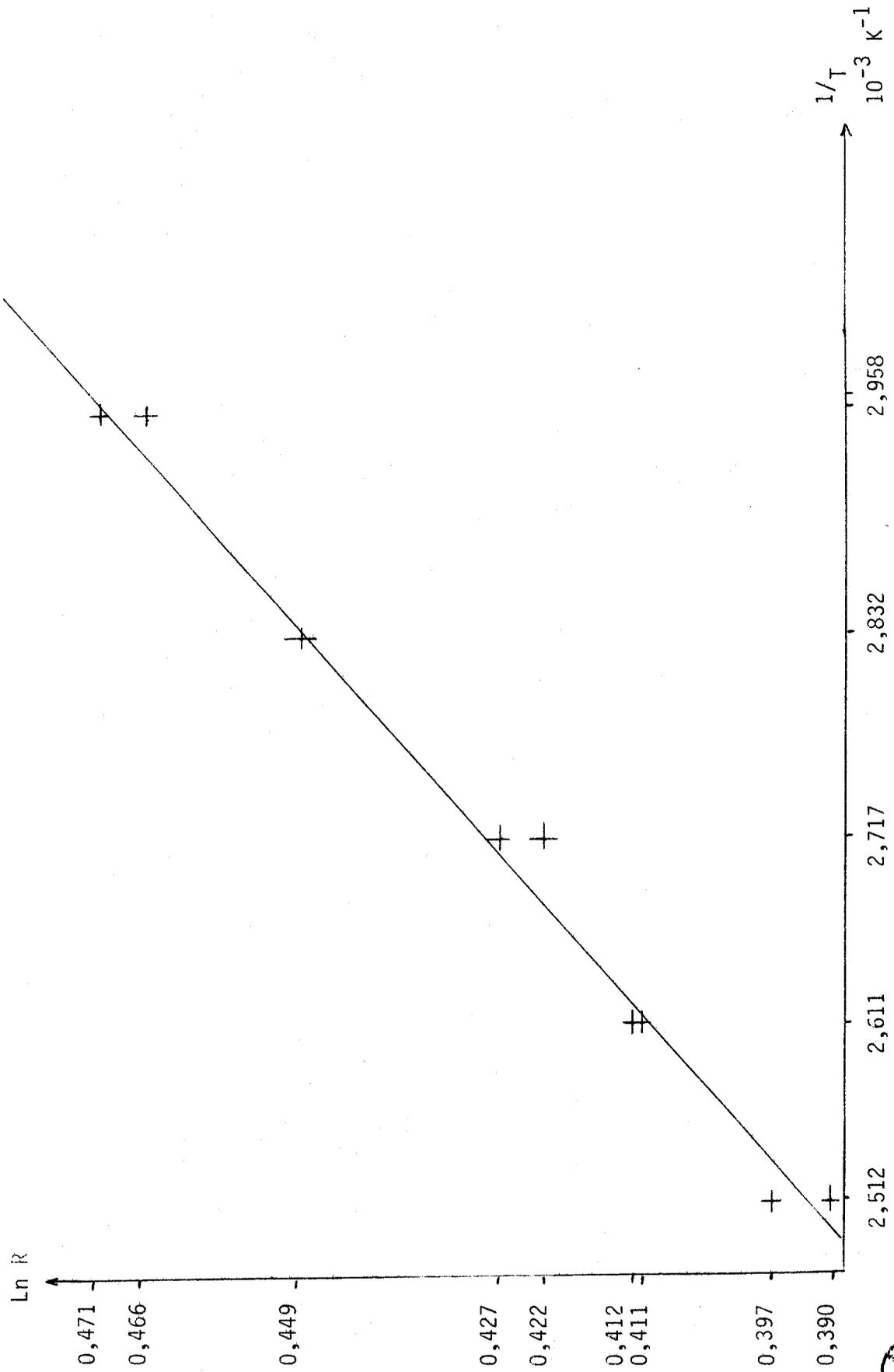
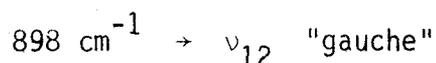
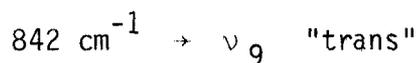


Figure 7

Courbe $\ln R = f(1/T)$ pour l'acétaldéhyde $2d_1$ vapeur.

II.1.D - Conclusion :

Nous venons donc de montrer que l'acétaldéhyde 2 - d₁ existait bien sous deux formes "trans" et "gauche". Notre attribution des deux raies vers 842 et 898 cm⁻¹ ne concorde pas avec celle de H. HOLLENSTEIN. L'intensité relative de ces deux raies évolue avec la température tant en phase liquide qu'en phase vapeur. La raie vers 898 cm⁻¹ disparaît en phase solide, ce qui interdit son attribution à l'isomère "trans". Nous proposons donc :



Il semble qu'une nouvelle étude plus approfondie de l'ensemble du spectre soit nécessaire.

Nous avons donc établi une première comparaison entre l'état liquide et l'état vapeur. Il en résulte que le ΔH calculé dans ces deux états est identique. Mais il faudrait compléter ce travail par une étude sur les autres espèces isotopiques de l'acétaldéhyde présentant des isomères de rotation CHD₂CHO, CH₂DCDO, CHD₂CDO.

Nous ne terminerons pas ce chapitre sans remercier le Professeur H. HOLLENSTEIN de nous avoir fourni l'échantillon d'acétaldéhyde 2 - d₁ et d'avoir enregistré le spectre I.R. en phase gaz.

II.2 - PROPANAL

II.2.A - Rappels des résultats déjà obtenus :

Le propanal a déjà fait l'objet de nombreuses études spectrométriques. L'étude par micro-ondes de BUTCHER et WILSON (39) a montré que le propanal existait sous deux formes : "trans" et "gauche" (en fait, l'isomère gauche se présente sous deux formes gauche⁺ et gauche⁻). Le rotamère "trans" a le squelette CCCO plan, tandis que pour le rotamère "gauche", ce squelette présente un angle dièdre de $131^\circ \pm 6^\circ$)

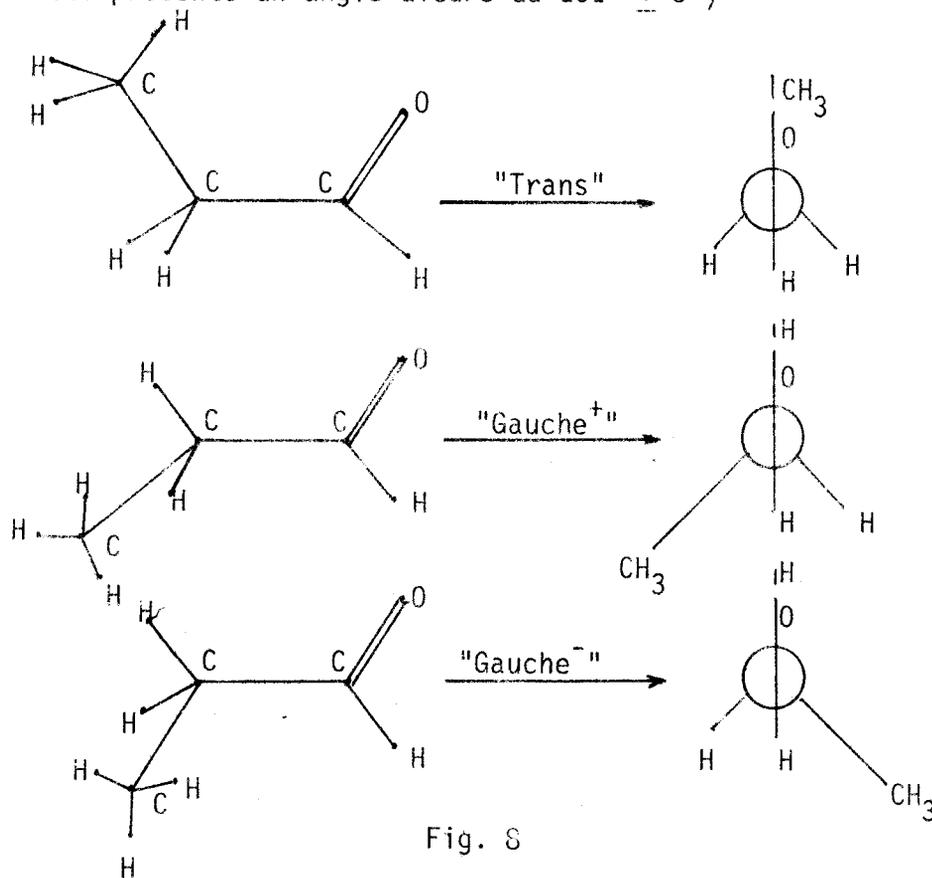


Fig. 8

Différents rotamères du propanal

Une étude en R.M.N. (40) a donné, en phase liquide, une valeur pour H gauche - H trans de $1000 \text{ cal mole}^{-1}$. Un travail récent (41) a permis de vérifier cette valeur avec $1020 \text{ cal mole}^{-1}$.

Enfin, dernièrement, une étude en infrarouge et Raman (42) a apporté une valeur légèrement supérieure : $1170 \text{ cal mole}^{-1}$.

Entre-temps, T. SHIMANOCHI avait publié un article traitant, entre-autre, du calcul des modes de vibrations du squelette du propanal (43).

Le spectre Raman du propanal que nous avons enregistré dans les trois phases liquide, solide et vapeur est présenté en annexe.

A l'examen de ces spectres, on se rend compte que des raies disparaissent à l'état solide, ce qui tend à prouver l'existence de plusieurs rotamères dont l'un est privilégié à l'état solide ; en particulier, dans le domaine $250-700 \text{ cm}^{-1}$, nous observons quatre modes de vibrations aux fréquences voisines de 270, 320, 510 et 665 cm^{-1} en phase liquide et vapeur, mais seulement deux modes dont l'un apparaît sous forme d'un doublet, à 295 cm^{-1} et $664-672 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux fréquences ν_{15} ($\delta\text{CCC A}'$) et ν_{14} ($\delta\text{CCO A}'$) d'après la référence 41.

FRANKISS et KINASTON attribuent la raie à 664 cm^{-1} au mouvement $\delta\text{CCO (A}'$) bien qu'elle ne soit plus observée ni en phase liquide, ni en phase vapeur alors que la raie à 672 cm^{-1} qu'ils attribuent au mouvement $\gamma (\text{CH}_2) (\text{A}''$) l'est dans toutes les phases. Or, par expérience, nous avons toujours constaté que les raies de type A'' étaient peu visibles en vapeur.

Dans le cas du propanal, il semble donc aussi qu'une nouvelle détermination du champ de force soit nécessaire.

Les travaux antérieurs ayant prouvés qu'il n'existait que deux formes rotamères du propanal, nous admettons ce résultat pour poursuivre l'étude de l'isométrie rotationnelle.

II.2.B - Etude en phase liquide :

En observant l'évolution du spectre entre 250 et 700 cm^{-1} pour une variation de température de 371 K à 295 K, nous trouvons un ΔH liquide de 1200 cal mole^{-1} . Quelques exemples de l'évolution sont présentés Figure 9 et résumés dans le tableau I et le graphe (Fig. 11).

T (K)	$R = \frac{I \text{ trans}}{I \text{ gauche}}$	Ln R	$1/T \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$
371	0,340	- 1,08	2,70
361	0,390	- 0,94	2,78
351	0,365	- 1	2,85
341	0,375	- 0,985	2,94
331	0,40	- 0,916	3,03
319	0,450	- 0,800	3,14
295	0,510	- 0,674	3,39

Tableau I

II.2.C - Etude en phase vapeur :

La mesure du ΔH vapeur s'est faite à partir de l'évolution des mêmes raies vers 665 et 510 cm^{-1} dans un domaine de température variant de 373 K à 448 K (Fig. 11).

Les résultats sont résumés dans le tableau II.

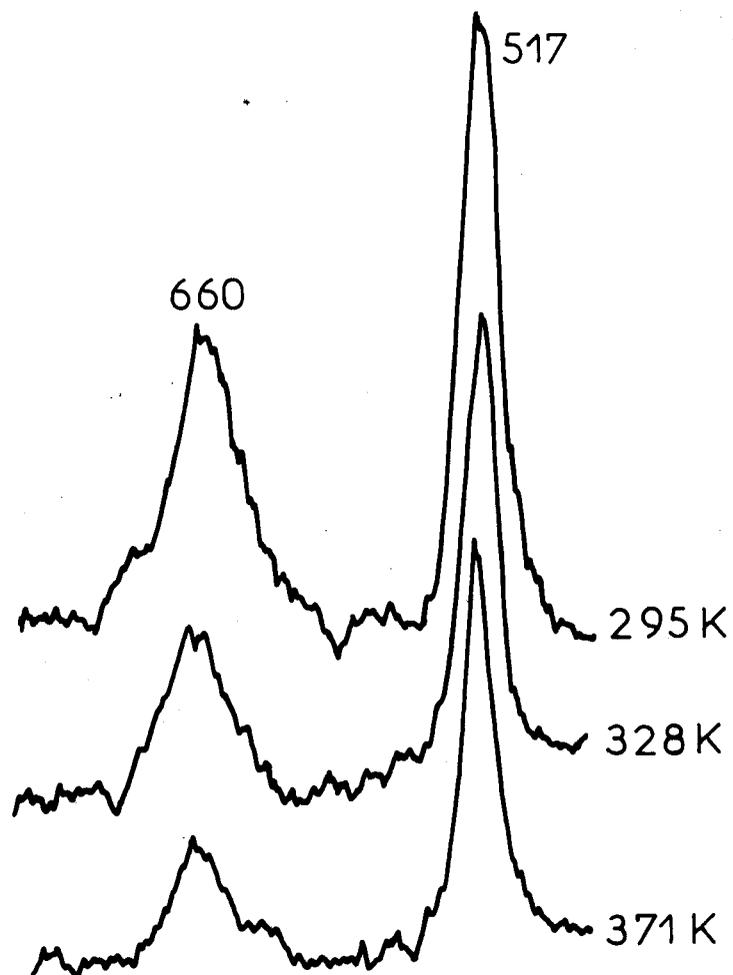


Figure 9 : Propanal liquide
Evolution des raies 517 et 660 cm^{-1}

T (K)	R	Ln R	$1/T \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$
373	0,144	- 1,940	2,68
388	0,131	- 2,032	2,57
403	0,119	- 2,128	2,48
418	0,106	- 2,244	2,39
433	0,0987	- 2,328	2,31
448	0,087	- 2,440	2,23

Tableau II

La variation $\text{Ln } R = f(1/T)$ est tracée sur le même graphe que pour la phase liquide. On voit cette fois apparaître le rapport 2 entre les ΔH liquide et ΔH vapeur: $\Delta H_v = 2350 \text{ cal.mole}^{-1}$

Pour des différents ΔH , nous nous sommes intéressés aux raies situées vers 665 et 510 cm^{-1} comme l'avaient fait SBRANA et SCETTINO et non aux bandes vers 270 et 320 cm^{-1} comme FRANKISS et KINASTON. Ceci pour deux raisons :

1) Les deux raies 660 et 515 cm^{-1} sont beaucoup plus intenses que les raies 270 et 328 cm^{-1} ce qui diminue les causes d'erreurs lors de la mesure de l'intensité intégrée.

2) Nos résultats en phase liquide sont en parfait accord avec ceux de FRANKISS et KINASTON, et la remarque que font ces auteurs sur la raie 660 cm^{-1} qui pourrait être attribuée en partie à l'isomère "gauche" n'est pas justifiée.

Remarque :

Lors de l'étude en température de la phase vapeur, il est apparu une série de raies supplémentaires. Une tentative

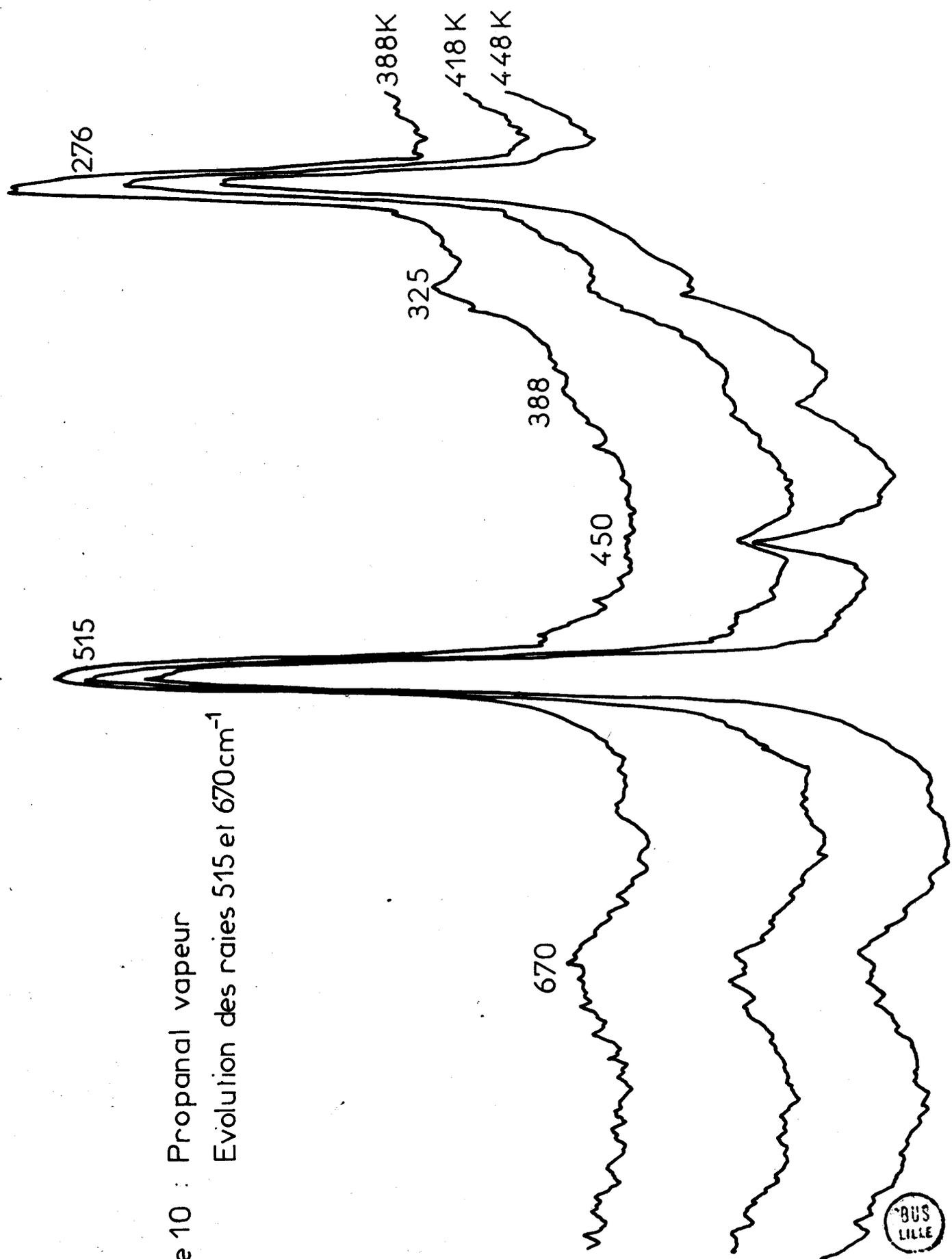


Figure 10 : Propanal vapeur
 Evolution des raies 515 et 670cm⁻¹

BUS
LILLE

d'attribution sommaire a été réalisée (42) et l'on peut raisonnablement penser que ces raies appartiennent à un composé de crotonisation ($C_2H_5 - CH = CCH_3 - CHO$).

Comme pour l'acétaldéhyde 2 - d₁, l'abondance relative des deux formes est calculée égale à 73,5 % de forme "trans" et 26,5 % de forme "gauche" en phase liquide et 88,4 % de forme "trans" et 11,6 % de forme "gauche" en phase vapeur.

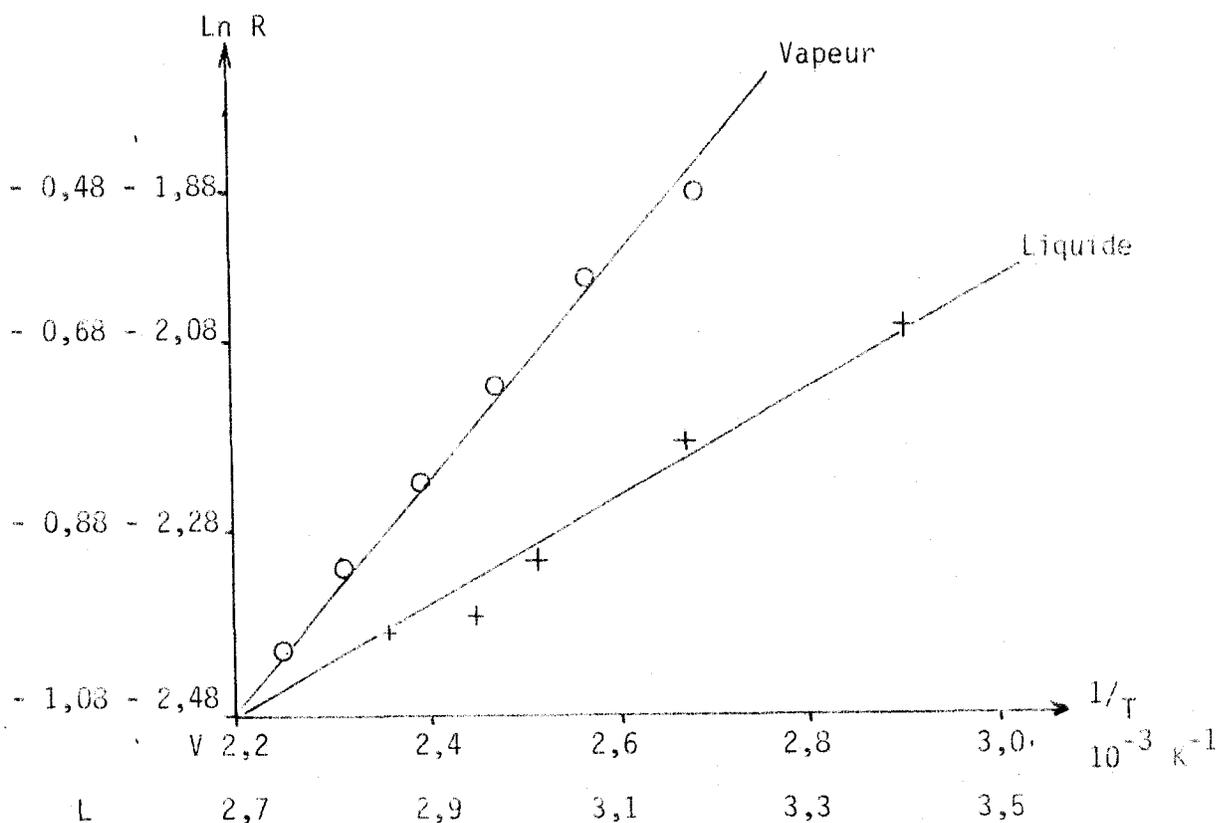


Figure 11

Courbes $\ln R = f(1/T)$: propanal liquide et vapeur.

II.2.D - Tracé des courbes de potentiel :

Ayant suffisamment d'informations structurales sur la molécule de propanal, il nous a semblé intéressant de tracer la courbe de potentiel pour la rotation interne du groupement CHO. Pour l'étude de la variation du potentiel, il faut connaître la fréquence de torsion du groupement à étudier.

Nous ne prenons pas la fréquence de torsion observée en phase solide à 173 cm^{-1} car nous pouvons nous attendre à un glissement important de la fréquence lors du passage d'une phase à l'autre. CROWDER et SCOTT (43) ont étudié les glissements en fréquence des modes de torsion lors du passage liquide-vapeur et ont trouvé sur une dizaine d'exemples, des variations de l'ordre de 10,15 et 20 cm^{-1} , en accord avec les prévisions calorimétriques. FRANKISS et KINASTON observent, pour la fréquence de torsion des propanals deutérés, un glissement de l'ordre de 20 cm^{-1} . Les fréquences des modes de torsion sont enregistrées par FRANKISS et KINASTON pour le propanal 1 - d_1 et 2 - d_1 à 147 et 148 cm^{-1} . La faible différence en fréquence entre les modes de torsion du propanal 1 - d_1 et 2 - d_1 nous permet de penser que nous pouvons retenir, pour le propanal d_0 , la valeur de 148 cm^{-1} du mode de torsion que nous n'avons pu observer. Il peut sembler que le glissement en fréquence entre les deux espèces isotopiques soit faible pour pouvoir justifier l'attribution de la raie au mode de torsion, mais dans le cristal, l'écart entre les fréquences de torsion des groupements CDO et CHO est plus important : 168 cm^{-1} à 172 cm^{-1} .

C'est donc la valeur de 148 cm^{-1} que nous attribuons au mode de torsion du groupement CHO du propanal d_0 .*

Comme nous l'avons rappelé au chapitre I.3.B, la fonction potentielle peut s'écrire :

$$V(\alpha) = 1/2 \sum_{n=1}^3 V_n (1 - \cos n\alpha)$$

La valeur de la barrière expérimentalement atteinte est :

$$V^* = v^2/F = v^2 I_r/16,857$$

avec I_r moment d'inertie réduit pour la torsion, en u.m.a. Å^2 ,

* BUTCHER et WILSON calculent 129 cm^{-1} par micro-onde (phase vapeur).

ν la fréquence de torsion en cm^{-1} . La détermination des différents coefficients se fait de la façon précisée plus avant en prenant pour valeur de l'angle dièdre de l'isomère gauche 131° (37).

Pour mener à bien ce travail, un calcul de moment d'inertie pour des valeurs de l'angle dièdre de 0° , 60° , 120° , 131° et 180° a été réalisé par G. VERGOTEN sur le programme INERTIE mis au point par G. FLEURY et V. TABACIK (46). La géométrie de la molécule est celle proposée par SHIMANOUCHI. Il est alors possible d'en déduire le moment d'inertie réduit pour la torsion du groupement formyl.

La méthode de PLTZER a été utilisée :

$$I_r = I_\alpha \left[1 - I_\alpha \sum g (\lambda^2 g / I_g) \right]$$

où I_α est le moment d'inertie de la toupie interne par rapport à son axe de rotation.

λg sont les cosinus directeurs de l'axe de rotation ;

I_g sont les moments d'inertie principaux.

Pour $\alpha = 0^\circ$, nous avons $I_r = 7,925 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^2$
 $\alpha = 131^\circ$, " $I_r = 6,075 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^2$

Nous pouvons donc calculer V^* avec $I_r = 7,925 \text{ u.m.a. } \text{\AA}^2$, puis introduire la valeur de $\alpha^\circ = 131^\circ$ dans les différentes équations pour déterminer chacun des coefficients de la fonction $V(\alpha)$. Dans un premier stade du calcul, ΔE est pris égal au ΔH calculé à partir de l'évolution du spectre observé en phase liquide ce qui conduit à des valeurs approchées des coefficients V_1 , V_2 et V_3 ainsi qu'à une évaluation de la fréquence de torsion du groupement CHO dans l'isomère gauche. Cette valeur de la fréquence reportée dans l'expression de ΔE , nous donne une meilleure approximation de cette différence d'énergie. Ce mode de calcul

répété plusieurs fois donne :

$$\begin{aligned} V_1 &= -164 \text{ cal mole}^{-1} \\ V_2 &= 1941 \text{ cal mole}^{-1} \\ V_3 &= 2429 \text{ cal mole}^{-1} \\ V' &= 217 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad V^* = 29460 \text{ cal mole}^{-1}$$

Il ne reste plus qu'à reporter ces valeurs de V_1 , V_2 et V_3 dans l'expression de $V(\alpha)$; on peut alors tracer la variation du potentiel en fonction de l'angle dièdre de -180° à $+180^\circ$, ce qui délimite les puits de potentiels où existent chacun des isomères (Fig. 12).

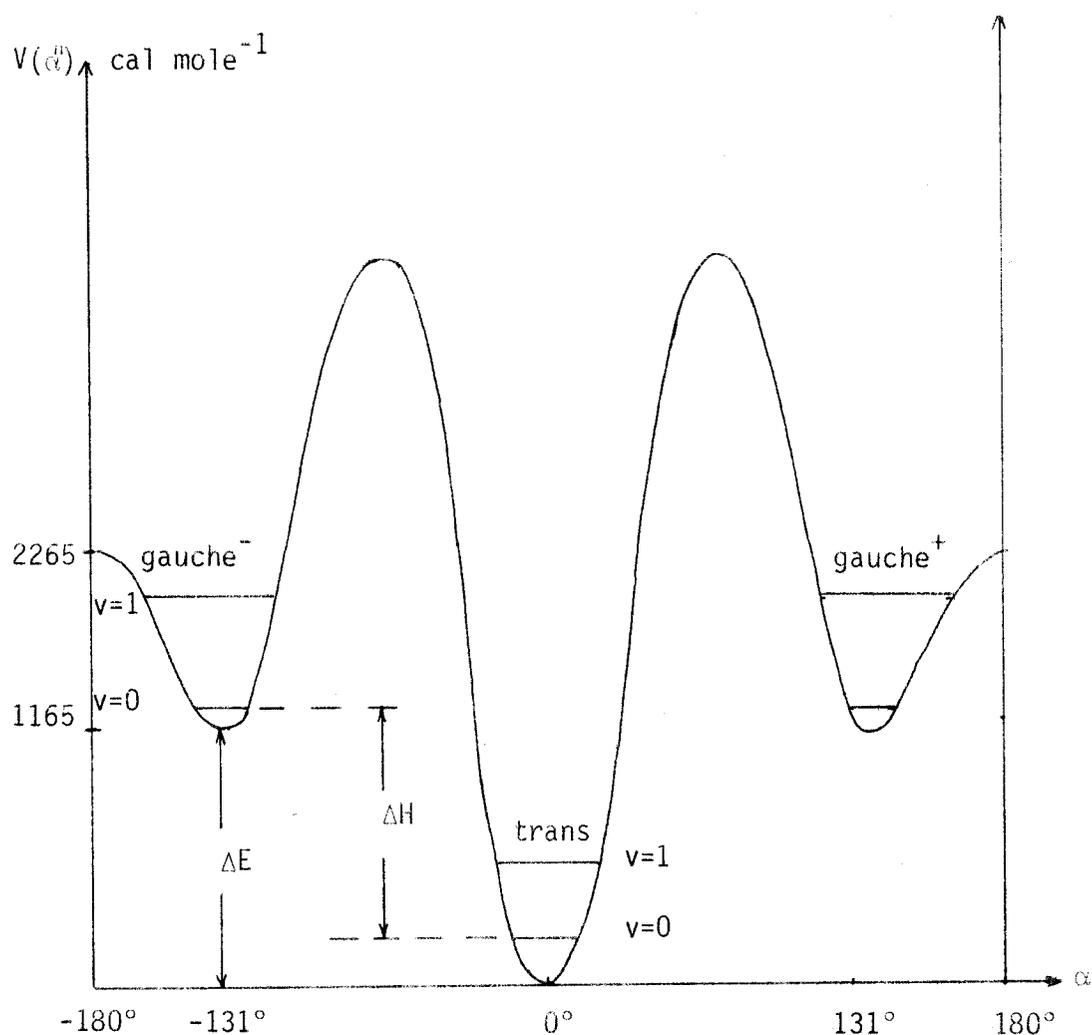


Figure 12

Variation de la fonction potentielle pour la torsion CHO

Remarques :

1°- Nous négligeons l'interaction entre les 2 rotateurs CH_3 et CHO d'après la référence 13 et aussi parce que ceux-ci ont des fréquences de torsions séparées de plus de 70 cm^{-1} .

2°- Il est à remarquer également que la méthode de calcul faisant appel à l'approximation de l'oscillation harmonique, la forme de la courbe pour des valeurs de α très éloignées de 0 et 131° n'a plus de signification physique bien déterminée. Une correction pourrait être apportée à cette courbe en tenant compte de l'anharmonicité de la vibration, à condition d'observer les harmoniques de la fréquence fondamentale.

D'une façon analogue, il est possible de tracer la variation du potentiel pour le rotateur CH_3 . La fréquence de torsion est celle observée par FRANKISS et KINASTON à 230 cm^{-1} et qui correspond à la transition $0 \rightarrow 1$. D'après l'équation de HERSCHBACH, $\Delta E_{v\sigma} = 2,25 \cdot F \cdot (\Delta b_{v\sigma})$, et connaissant F , nous pouvons déterminer $\Delta b_{v\sigma}$. D'après le programme INERTIE, nous trouvons $F = 5,72 \ 527 \text{ cm}^{-1}$, d'où $\Delta b_{v\sigma} = \Delta E_{v\sigma} / 2,25 \cdot F = 219 / 2,25 \cdot 5,72 \ 527 = 17,00065$.

Comme $\Delta b_{v\sigma}$ est relié au paramètre s déterminé à l'aide des tables de HERSCHBACH ($s = 81,63$), l'évaluation de $V_3 = 2,25 \cdot F \cdot s$ est immédiate et l'on a $V_3 = 3010 \text{ cal mole}^{-1}$. Nous pouvons alors tracer (Fig. 13) :

$$\hat{V}(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3 \alpha)$$

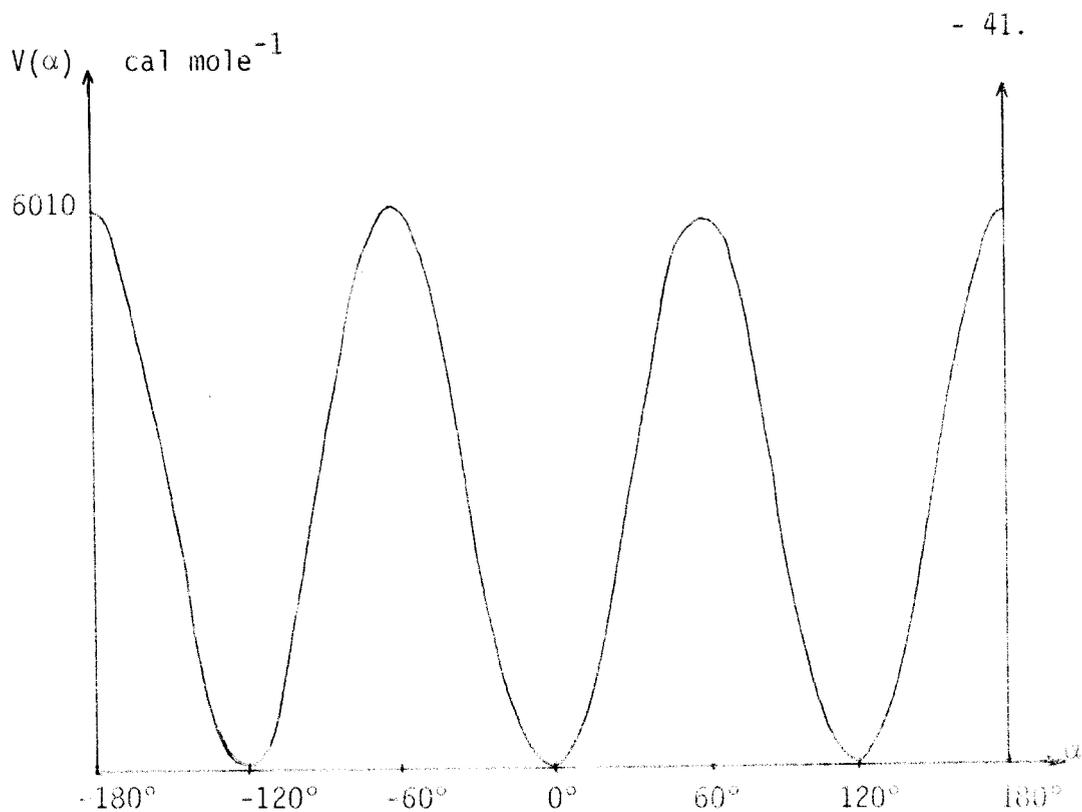


Figure 13
Variation de la fonction potentielle
pour la torsion CH_3

II.2.D - Conclusion :

Sur l'exemple du propanal, nous avons donc pu aller assez loin dans l'étude de l'isomérisation rotationnelle : la différence d'énergie en phase liquide, en phase vapeur, la variation du potentiel empêchant la rotation interne des différents groupements ont pu être calculées. Un facteur deux apparaît entre les différences d'énergie dans les phases liquide et vapeur. Une telle étude n'a été possible que parce que nous possédions suffisamment de données structurales et ce sera malheureusement le seul exemple aussi complet.



II.3 - BUTANONE.

II.3.A - Rappels des résultats déjà obtenus :

La butanone fut, à notre connaissance, le premier exemple où le ΔH de la phase vapeur a une valeur double de celui de la phase liquide. Le résultat, trouvé par SHIMANOUCI, ABE et MIKAMI (47), date de 1967 et c'est le seul travail sur l'isomérisation rotationnelle réalisé dans les deux phases liquide et vapeur, bien que dans un article sur les Bromure et Chlorure d'allyle où B. PASQUIER et CL. SOURISSEAU (31) supposent une grande différence entre les ΔH des deux phases.

J.E. KATON et F.F. BENTLEY (48) mesurèrent le spectre I.R. et Raman de différentes cétones et trouvèrent que les cétones méthyl aliphatiques possèdent une forte bande à $580-600\text{ cm}^{-1}$, une bande d'intensité moyenne à $510-530\text{ cm}^{-1}$ et une autre bande d'intensité variable à $385-420\text{ cm}^{-1}$. Cependant, ils attribuèrent ces bandes aux vibrations d'une seule forme.

Récemment, SHIMANOUCI, ABE et MIKAMI (47) ont mesuré le spectre I.R. de cétones et oléfines. Les spectres ont été étudiés en phase liquide, solide et vapeur dans la région $700-100\text{ cm}^{-1}$ où apparaissent les vibrations de déformation du squelette, dont les variations en intensité et fréquence permettent d'obtenir des informations sur l'isomérisation rotationnelle (49).

Ils en ont déduit que la butanone existait sous différentes formes rotamères.

Nous avons enregistré par spectrométrie Raman les spectres de la butanone sous les différentes formes solide, liquide et vapeur (les spectres complets sont présentés en annexe). De 200 à 700 cm^{-1} , le spectre de la butanone présente 4 bandes à l'état solide. Une bande supplémentaire apparaît à l'état liquide et à l'état vapeur vers 515 cm^{-1} . L'interprétation de ces spectres repose sur l'existence de 2 rotamères "trans" et "gauche" (Fig. 14)

à l'état liquide et vapeur, alors qu'une seule forme "trans" reste à l'état solide.

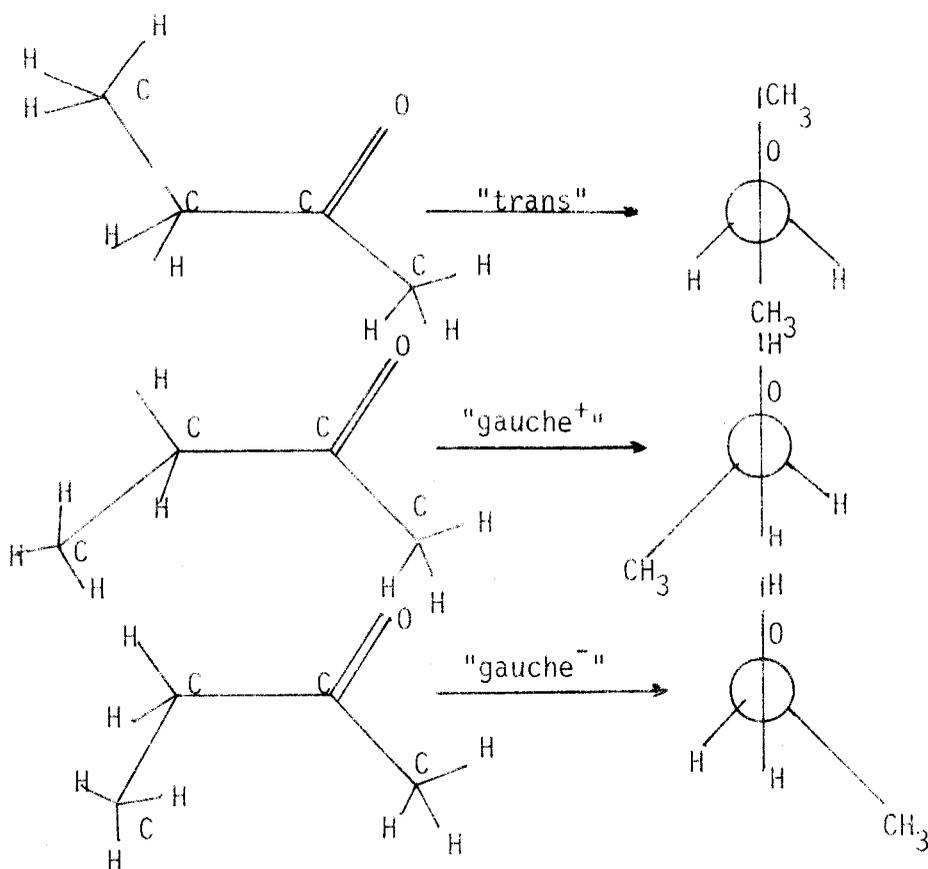


Fig. 14

Différents rotamères de la butanone.

II.3.B - *Etude en phase liquide :*

Nous avons entrepris le calcul du ΔH des phases liquide et vapeur par diffusion Raman. Pour cela, nous avons mesuré la variation du rapport d'intensité des 2 raies vers 590 cm^{-1} et 515 cm^{-1} attribuées au mouvement de balancement du groupement CO dans le plan. Les résultats résumés dans le tableau I confirment ceux de SHIMANOUCI et sont du même ordre de grandeur que ceux pour le propanal en phase liquide. La variation d'intensité (Fig. 15)

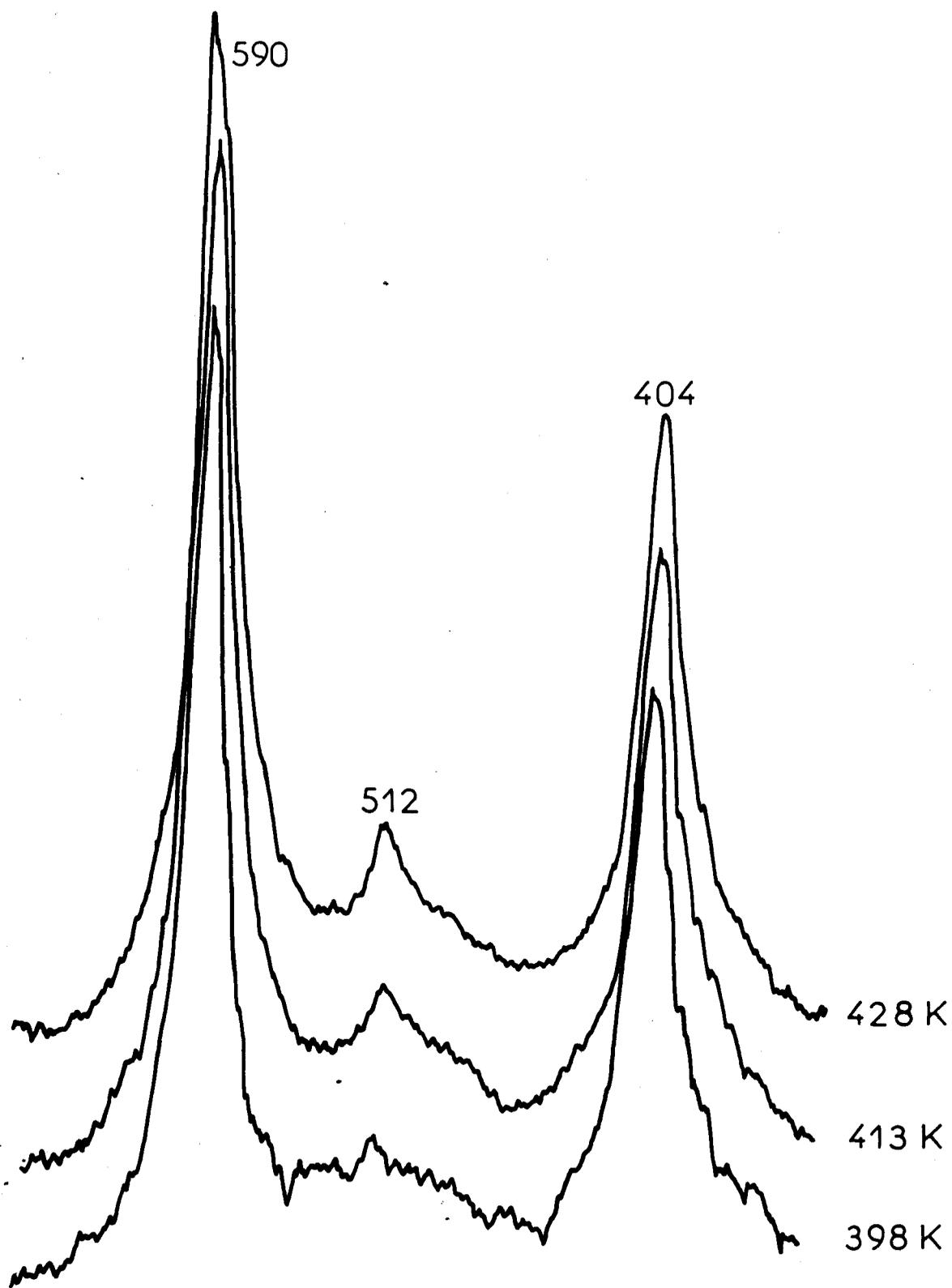


Figure 16 : Butanone vapeur
Evolution des raies 590 et 512 cm^{-1}



de ces raies dans une zone de température de 293 K à 333 K conduit à un $\Delta H = 1200 \text{ cal mole}^{-1}$.

T (K)	$R = \frac{I \text{ trans}}{I \text{ gauche}}$	Ln R	$1/T \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
333	3,45	1,238	3,00
323	3,65	1,295	3,09
314	4,00	1,386	3,19
293	4,35	1,470	3,41

Tableau I

II.3.C - Etude en phase vapeur :

Une étude similaire en phase vapeur (Fig. 16) a été entreprise dans une gamme de température de 383 K à 428 K. Les résultats résumés dans le tableau II conduisent à un ΔH de $2200 \text{ cal mole}^{-1}$

T (K)	$R = \frac{I \text{ trans}}{I \text{ gauche}}$	Ln R	$1/T \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
383	12,2	2,503	2,61
398	11	2,398	2,51
413	9,5	2,283	2,42
428	8,9	2,186	2,33

Tableau II

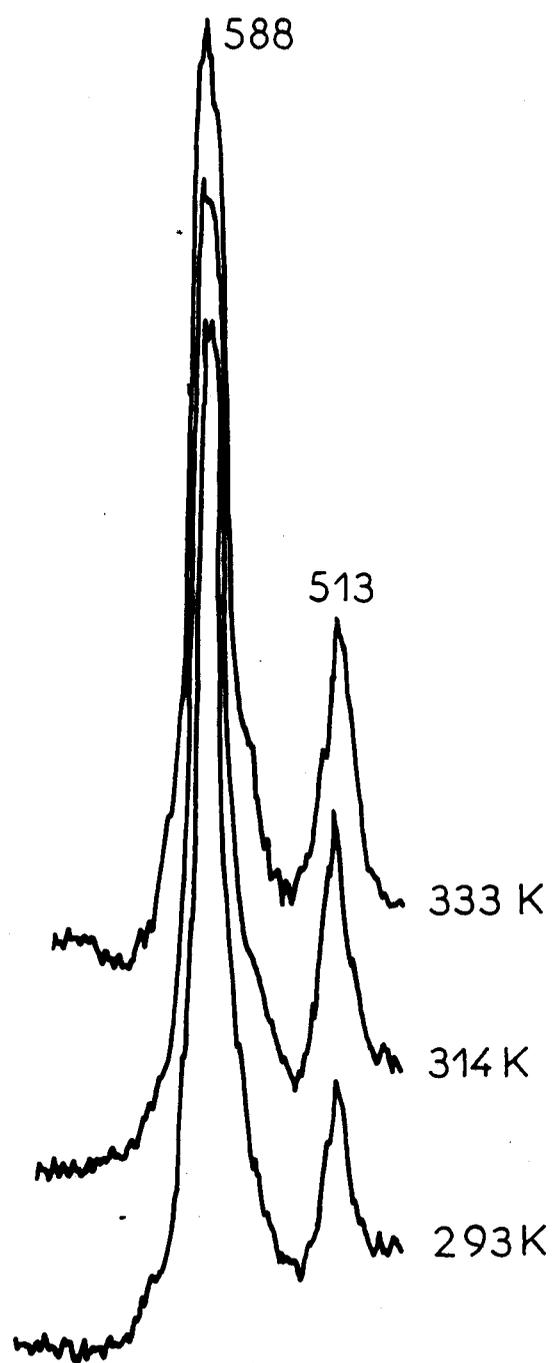


Figure 15 : Butanone liquide
Evolution des raies 513 et 588 cm^{-1}



La figure 17 donne $\ln R$ en fonction de $1/T$ en phase liquide et vapeur.

L'abondance relative en forme "gauche" par rapport à la forme "trans" est du même ordre de grandeur que pour le propanal. Avec la butanone, nous voici en possession d'un deuxième exemple de ΔH vapeur double du ΔH liquide. Plusieurs données de la littérature confirment nos résultats : l'expérimentation en infrarouge (47) et une autre par diffusion des électrons par KUCHITSU (50) qui conduit à un ΔH en phase gazeuse de $2100 \text{ cal mole}^{-1}$.

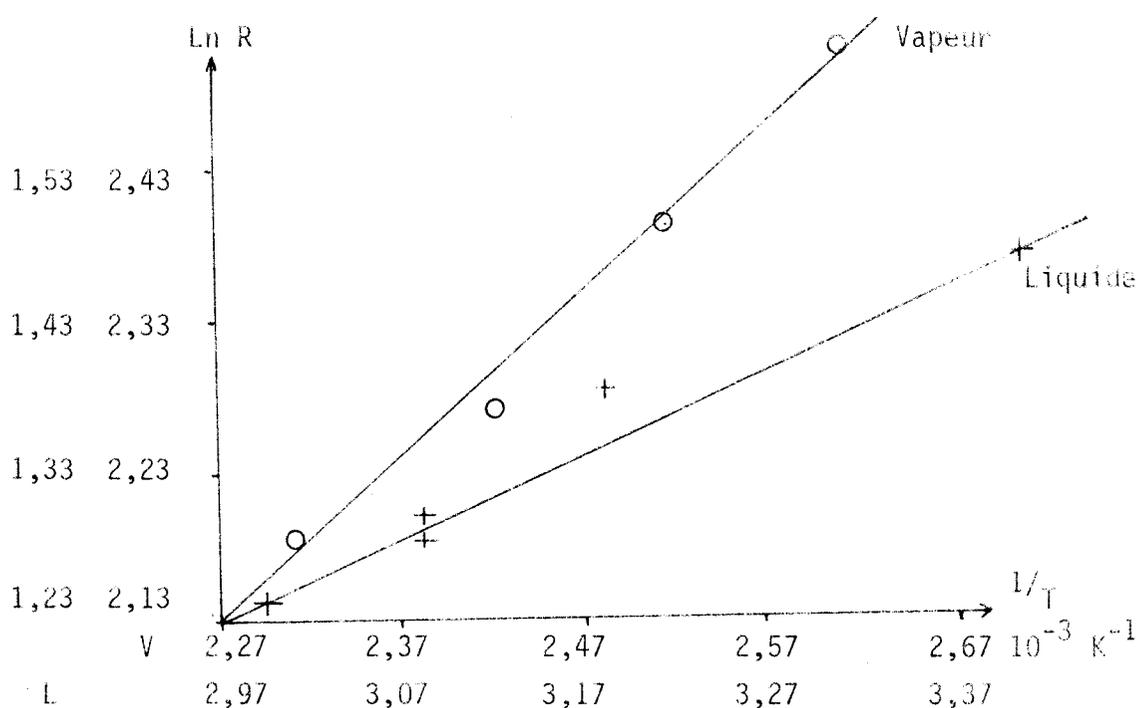


Figure 17

Courbes $\ln R = f(1/T)$: butanone liquide et vapeur

II.3.D - Tracé de la courbe de potentiel :

Grâce à l'étude de KUCHITSU, nous allons pouvoir tracer la courbe de potentiel pour la rotation autour de la liaison C-C portant le groupement carbonyle. En effet, il trouve une valeur de 110° pour l'angle dièdre pour la butanone et comme MIKAMI (51, 52) a calculé la fréquence de torsion du groupement COCH_3 à 87 cm^{-1} , la résolution du système d'équations à 3 inconnues V_1, V_2, V_3 peut

être entreprise. De la même façon que pour le propanal, nous trouvons $V^* = \frac{V^2}{F} = 17\,900 \text{ cal mole}^{-1}$ ($F = 1,2084\,79 \text{ cm}^{-1}$) d'où les valeurs de V_1, V_2, V_3 :

$$V_1 = 2362 \text{ cal mole}^{-1}$$

$$V_2 = -598 \text{ cal mole}^{-1}$$

$$V_3 = 1192 \text{ cal mole}^{-1}$$

$$V' = 107,7 \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs reportées dans l'équation de $V(\alpha) = \sum_{n=1}^3 \frac{V_n}{2} (1 - \cos n\alpha)$ permettent de tracer la variation du potentiel empêchant la libre rotation autour de la liaison simple C-C pour des valeurs de l'angle variant de -180° à $+180^\circ$ (Fig.18)

(Nous négligeons ici encore l'interaction entre les différents rotateurs).

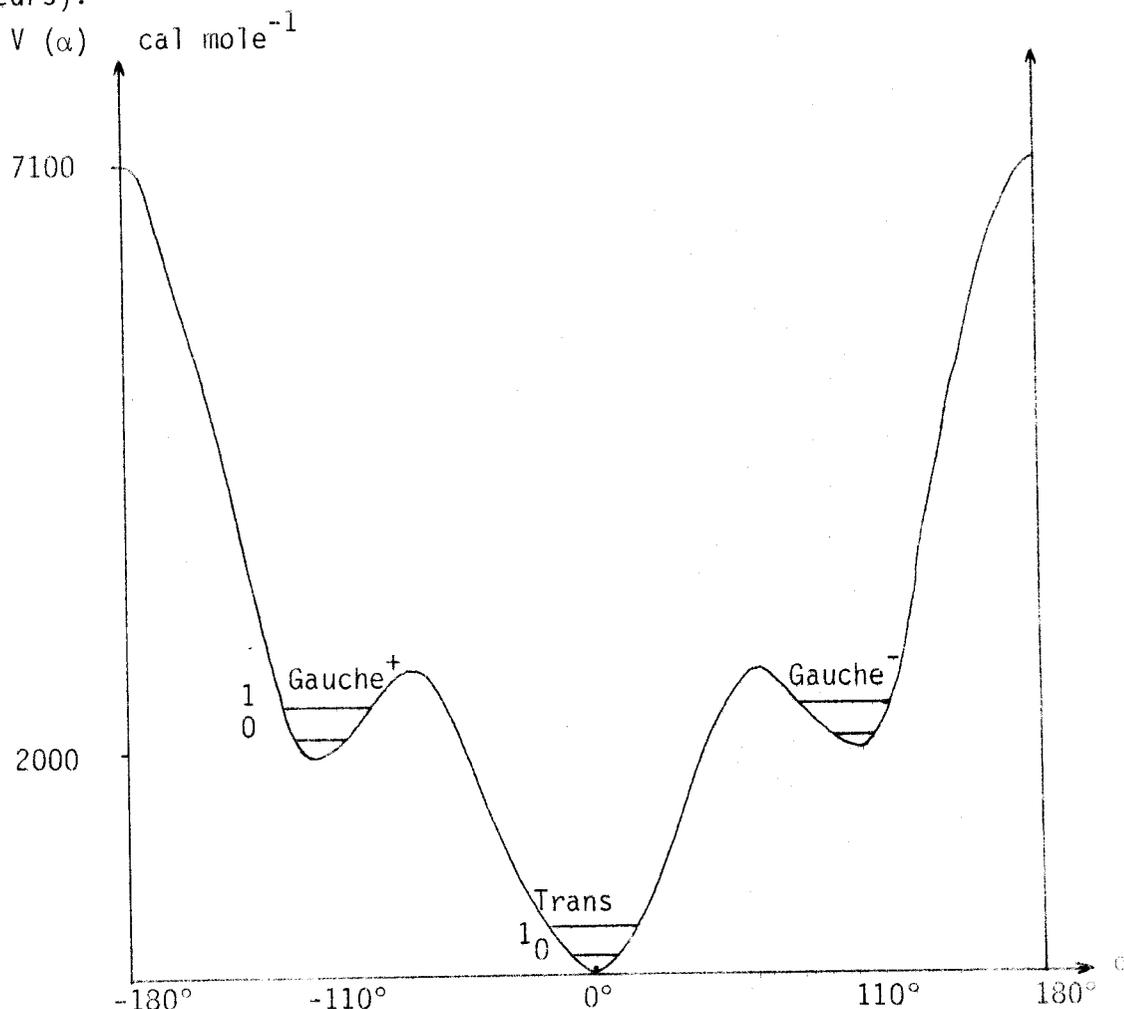


Figure 18

Variation de la fonction potentielle pour la torsion COCH_3

II.4 - PENTANONE.

II.4.A - Rappels des résultats déjà obtenus :

Les trois molécules acétaldéhyde 2 - d₁, propanal et butanone avaient l'avantage de ne présenter que 2 isomères, ce qui simplifie beaucoup le spectre Raman.

Nous avons entrepris d'étendre l'étude de l'isomérisie à des cétones et des aldéhydes du même type, mais de squelette carbone de plus en plus long. Malheureusement, le spectre se complique très vite avec le nombre de carbone de la chaîne et les difficultés pour résoudre les raies correspondant aux différents rotamères ne sont pas facilement surmontables aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur. Néanmoins, nous présentons les études réalisées jusqu'ici en phase liquide.

La 2-pentanone ou méthyl n-propyl cétone fut l'objet d'une étude parallèle à la méthyl éthyl cétone de la part de SHIMANOUCI, ABE et MIKAMI (47) et SHIMANOUCI (53). D'après SHIMANOUCI (47) la méthyl n-propyl cétone se présente sous quatre formes isomères dénommées "Trans-trans" ou TT, "Trans-gauche" ou TG, "gauche-trans" ou GT et "gauche-gauche" ou GG.

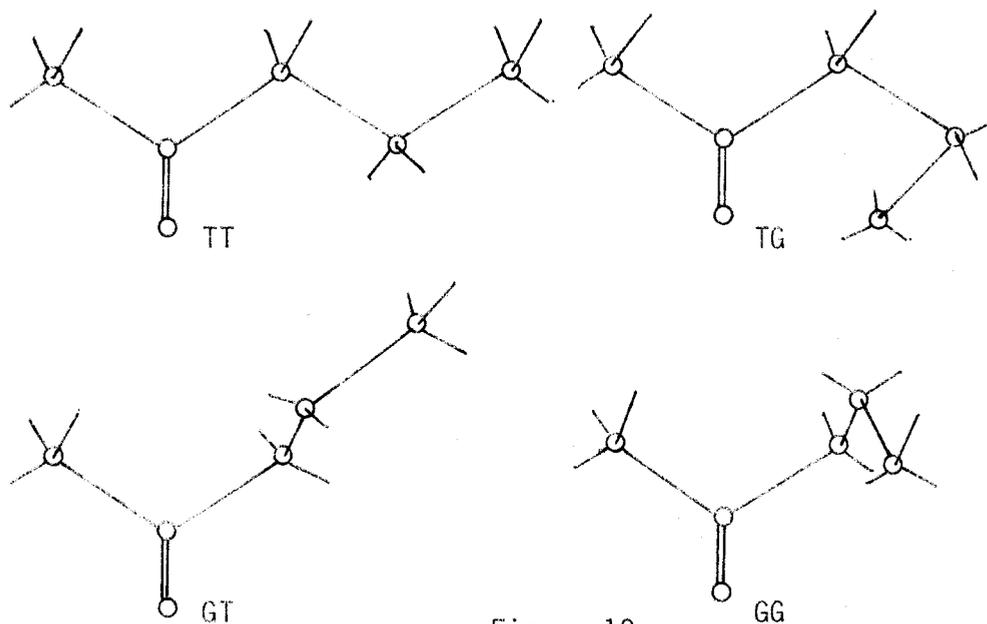


Figure 19

Différents rotamères de la 2-pentanone.

Les spectres complets de cette cétone en phase solide, liquide et vapeur sont présentés en annexe. Dans la région 200-700 cm^{-1} , le spectre de la phase solide comprend 5 bandes dues aux vibrations de déformation du squelette, ayant toutes des fréquences proches de celles calculées par MIKAMI pour l'isomère TT. Il est donc possible d'en conclure à l'existence de la forme TT seule à l'état solide. A l'état liquide, 5 bandes à 527, 517, 490, 429 et 274 cm^{-1} apparaissent en plus de celles de la forme TT. Ici, nous devons signaler que la raie à 490 cm^{-1} n'a pas été observée par SHIMANOUCI en I.R. alors que le calcul de M. MIKAMI prévoyait l'existence de cette bande dont nous proposerons l'attribution. Le calcul de fréquences de M. MIKAMI permet une attribution aisée du spectre (Tableau I).

	fréquences observées		Fréquences calculées				Type de mouvement
	phase		Forme				
	Liquide	Solide	TT	TG	GT	GG	
TT, TG, GT, GG:	590	593	599	594	575	563	balancement du CO dans le plan
GG	527					548	balancement du CO
GT	517				542		hors du plan
TG	490			460			
TT	475	485	458				
TG	429			425			déformation CCC dans le plan
TT, GT, GG	403	403	405		392	377	
TT, GT, TG, GG	343	341	359	321	316	349	déformation CCC dans le plan
TG	274			268			déformation CCC dans le plan
GT, TT, GG	200	190	213		212	233	

Tableau I

II.4.B - Etude en phase liquide :

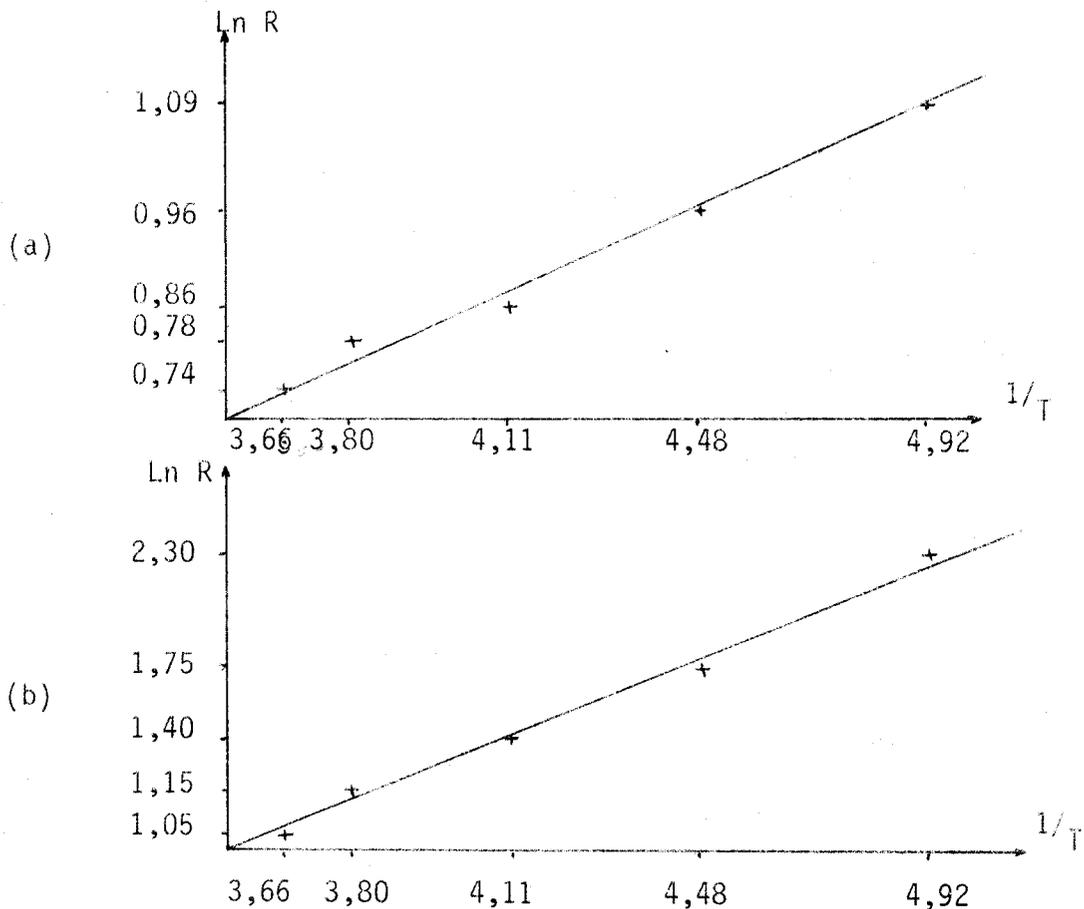
Nous avons ensuite observé l'évolution du spectre en phase liquide afin de déterminer les différents ΔH . Nous nous sommes intéressés à la région 450-550 cm^{-1} où les quatre rotamères donnent

naissance à quatre raies assez bien séparées à 475, 490, 517 et 527 cm^{-1} . L'étude de l'évolution du spectre en phase liquide (Fig. 20) dans une gamme de température de 273 K à 203 K conduit aux résultats suivants (Tableau II).

$R_1 = \frac{I_{TT}}{I_{TG}}$	$R_2 = \frac{I_{TT}}{I_{GT}}$	$R_3 = \frac{I_{TT}}{I_{GG}}$	$\text{Ln } R_1$	$\text{Ln } R_2$	$\text{Ln } R_3$	$1/T \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$
0,74	1,05	1,35	-0,301	0,049	0,301	3,66
0,78	1,15	1,57	-0,248	0,140	0,452	3,80
0,86	1,40	1,80	-0,151	0,336	0,588	4,11
0,96	1,75	2,48	-0,040	0,560	0,909	4,48
1,09	2,30	3,5	+0,090	0,833	1,250	4,92

Tableau II

Les figures 21 a, b, c, illustrent la variation de $\text{Ln } R$ en fonction de $1/T$ pour les différents isomères :



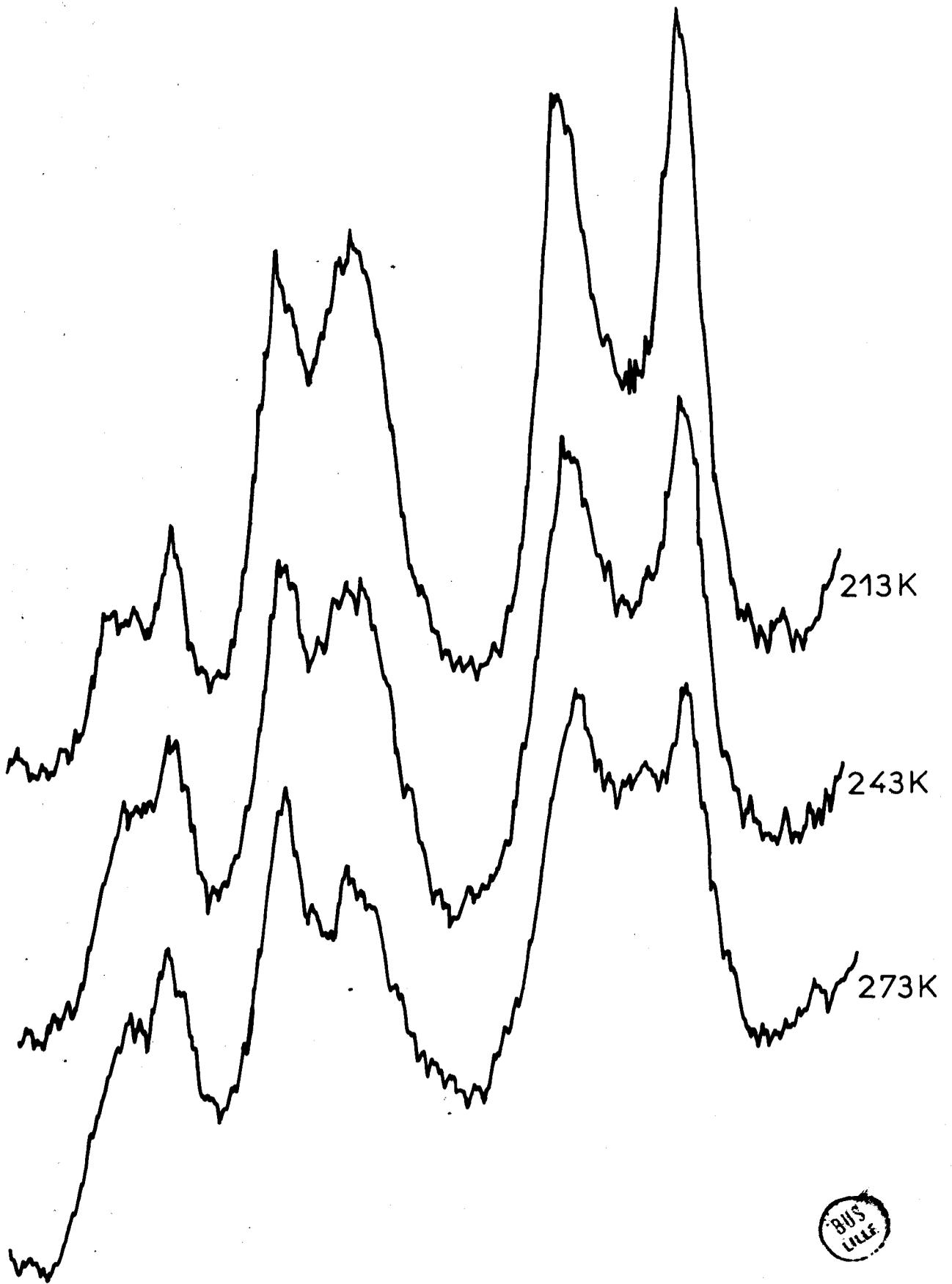
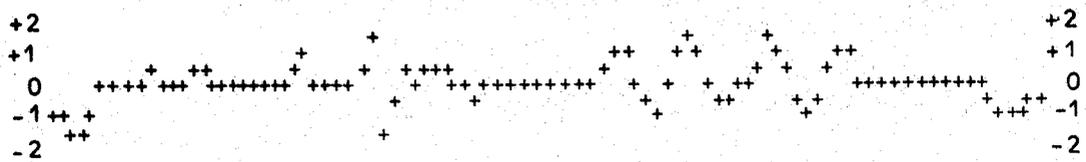
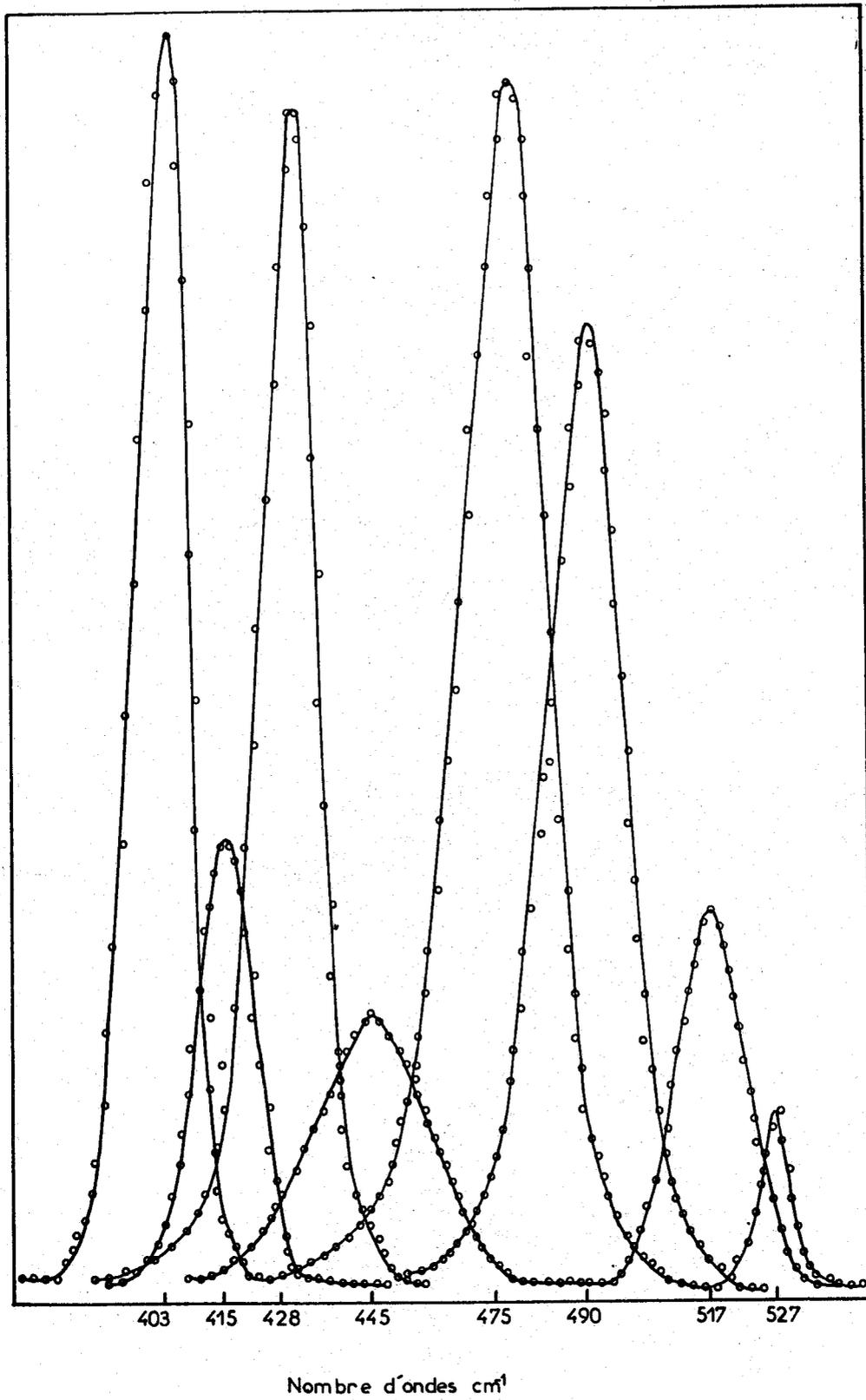


Figure 20 : Méthyl propyl cétone
Evolution de la phase liquide

Figure: 22

Résolution calculée du massif 400-550 cm^{-1}
en ses huit composantes.



Intensité observée moins intensité calculée (‰) en fonction du nombre d'onde

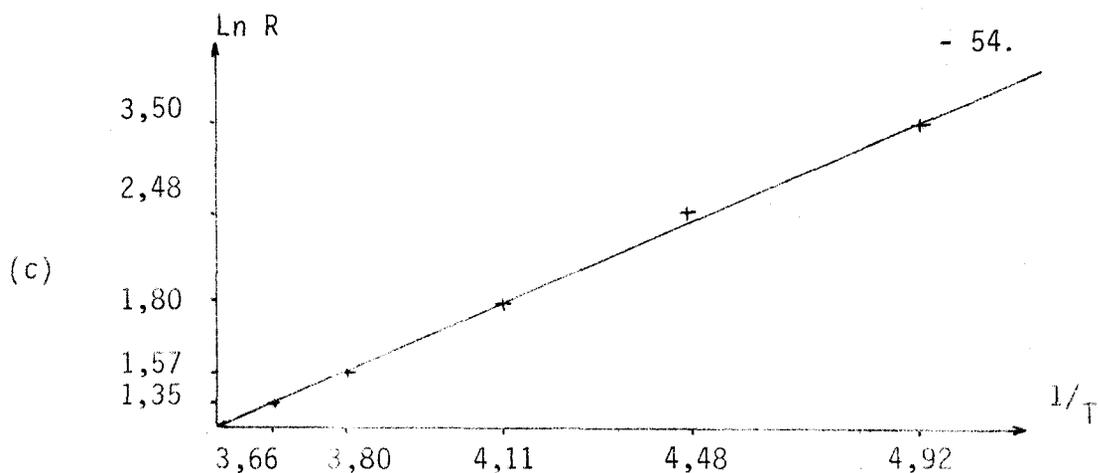


Figure 21

Courbes $\text{Ln } R = f(1/T)$ pour les différents isomères :

- (a) : trans-gauche
- (b) : gauche-trans
- (c) : gauche-gauche

ΔH	: calculés par SHIMANOUCI	: calculés dans ce travail
TG \rightleftharpoons TT	: 300 cal mole ⁻¹	: 620 cal mole ⁻¹
GT \rightleftharpoons TT	: 1300 cal mole ⁻¹	: 1250 cal mole ⁻¹
GG \rightleftharpoons TT	: :	: 1450 cal mole ⁻¹

Les abondances relatives sont calculées par la méthode habituelle : à 300 K, on a respectivement : 44,6 % de TT, 26,3 % de TG, 15,6 % de GT et 13,5 % de GG. SHIMANOUCI ne peut distinguer les ΔH GG \rightleftharpoons TT et ΔH GT \rightleftharpoons TT car les 2 raies correspondant aux deux isomères ne sont pas résolues en I.R., de plus, la valeur annoncée pour l'isomère TG ne nous paraît pas pouvoir être retenue car la mesure a été réalisée à partir de l'évolution des raies 429 et 403 cm⁻¹ qui correspondent aussi aux deux autres isomères GG et GT (ce que nous avons vérifié par traitement de ce massif de raies par un programme de résolution de bandes RESOL 9 de P. RUSH (54) : il apparaît alors nettement que ce massif est en fait composé de 4 raies différentes à 403, 416, 428 et 445 cm⁻¹) (Fig. 22)

La valeur de 620 cal mole⁻¹ correspond à peu de chose près à celle observée par SZAZS (37) pour le n-butane ce qui paraît justifié puisqu'il s'agit du même type de mouvement (rotation autour de la liaison CC entre deux CH₂).

La valeur du $\Delta H_{GT} = TT$ est très légèrement supérieure à celle observée tant pour le propanal que pour la butanone. Cette fois encore, nous estimons être en droit de penser que ΔH est correct car le groupement en rotation autour de la simple liaison CC entre le CH_2 et le CO est plus important que pour le propanal et la butanone.

Malheureusement, nous n'avons pu calculer aucun ΔH en phase vapeur, car dans cette phase les différentes raies sont plus larges. La faible concentration en molécules de la phase vapeur nous oblige à travailler avec des fentes spectrales très larges (8 cm^{-1}). Le spectre se présente alors sous forme de bandes larges qui contiennent les différentes composantes et que l'on ne peut pas exploiter par le programme RESOL 9.

CONCLUSION :

Cette première partie consistait en une comparaison des évolutions des spectres Raman de cétones et aldéhydes dans deux phases différentes du point de vue de l'isomérisation rotationnelle. Pour l'acétaldéhyde 2- d_1 les deux ΔH calculés sont identiques tandis qu'un rapport deux au profit de la phase vapeur est observé pour le propanal et la butanone. Il faut donc remettre en question l'approximation communément admise qui consiste à considérer les ΔH égaux en vapeur et en liquide. Avant de trouver une explication à ce phénomène, il faudrait poursuivre l'étude sur de nombreux exemples afin de savoir si ce rapport deux est un "accident" survenu au propanal et à la butanone à cause de leur structure particulière ou au contraire s'il s'agit d'une relation plus générale. Nous pouvons faire une remarque à ce sujet : ce rapport deux a été nécessaire à l'explication du spectre du chlorure d'oxalyle en phase vapeur (55). Pour le propanal et la butanone, la courbe de variation du potentiel en

fonction de l'angle dièdre empêchant la libre rotation autour de la simple liaison (C) a été tracée. Elle a permis de calculer la fréquence de torsion de l'isomère de basse symétrie et pourra servir à calculer les coefficients de couplage RMN en vue d'une vérification de nos résultats par cette méthode.

-oo0oo-

- . BIBLIOGRAPHIE . -

- 1) voir par exemple la Revue des Travaux de BARTON et HASSEL
(Prix Nobel 1969) par E.L. ELIED
Science 1969, 166, 718
- 2) O. HASSEL et B. OTTAR
Acta Chem. Scand., 1947, 1, 929
- 3) D.H. R. BARTON
"Les Principes de l'analyse conformationnelle" dans
"Les prix Nobel en 1969" NORSTEDT et SONER,
Stockholm, 1970, p. 119
- 4) E.L. ELIED, N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL et G.A. MORRISON
"Conformational Analysis" Interscience, N.Y., 1965
- 5) M. HANACK
"Conformational Theory" Academic Press, N.Y. 1965
- 6) S. MIZUSHIMA
"Structure of Molecule and Internal Rotation", Academic
Press, N.Y., 1954, p. 24
- 7) J.T. EDSALL
"Structural chemistry of molecular biology", A. RICH et
N. DAVIDSON Editeurs. W.H. FREEMAN et Compagnie,
San Francisco, 1968, p. 89

- 8) V. TABACIK
Tetrahedron Letters, 1968, 5, 555
- 9) M. KARPLUS
J. Chem. Phys., 1959, 30, 11
- 10) D.R. HERSCHBACH
J. Chem. Phys., 1959, 31 (1), 91
- 10 bis) D.R. HERSCHBACH
"Tables for the Internal Rotation Problem" Department
of Chemistry Harvard University.
Ces tables sont décrites dans *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, 975
- 11) C.C. LIN et J.D. SWALEN
Rev. Mod. Phys., 1959, 31, 841
- 12) F.A. MILLER et W.G. FATELEY
Spectrochimica Acta, 1961, 17, 857
- 13) R.W. KILB, C.C. LIN et E.B. WILSON Jr.
J. Chem. Phys., 1957, 26, 1695
- 14) F.A. MILLER et W.G. FATELEY
Spectrochimica Acta, 1962, 18, 977
- 15) J.D. SWALEN et C.C. COSTAIN
J. Chem. Phys., 1959, 31, 1562
- 16) W.G. FATELEY et F.A. MILLER
Spectrochimica Acta, 1963, 19, 611
- 17) W.G. FATELEY, F.A. MILLER, R.K. HARRIS et R.E. WITKOWSKI
Spectrochimica Acta, 1965, 21, 231
- 18) W.G. FATELEY, F.A. MILLER, R.K. HARRIS et R.E. WITKOWSKI
Spectrochimica Acta, 1967, 23, 891

- 19) H.J. BERNSTEIN
J. Chem. Phys., 1949, 17, 258
- 20) K.S. PITZER
J. Chem. Phys., 1946, 14, 239
- 21) TANG AU CHIN
Scientia Sinica, 1954, 3 (3), 279
- 22) TANG AU CHIN
Scientia Sinica, 1962, 11 (11), 1491
- 23) W.O. GEORGE, A.J. BOWLES, W.F. MADDAMS
J. Chem. Soc. (B), 1969, 810
- 24) W.O. GEORGE, A.J. BOWLES, D.B. CUNLIFFE-JONES
J. Chem. Soc. (B), 1970, 1070
- 25) W.O. GEORGE, D.V. HASSID, W.F. MADDAMS
J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 400
- 26) W.O. GEORGE, D.V. HASSID, W.F. MADDAMS
J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 1029
- 27) W.O. GEORGE, D.V. HASSID, W.F. MADDAMS
J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 1798
- 28) W.O. GEORGE, D.V. HASSID, W.F. MADDAMS
J. Chem. Soc., Perkin II, 1973, 353
- 29) W.O. GEORGE, A.J. PORTER
J. Chem. Soc., Perkin II, 1973, 954
- 30) W.O. GEORGE, T.E. HOUSTON, W.C. HARRIS
Spectrochimica Acta, 1974, 30 A, 1035

- 31) B. PASQUIER, CL. SOURISSEAU
J. Mol. Struct., 1972, 1, 12
- 32) R.M. MORAVIE, et J. CORSET
Chem. Phys. Letter, 1974, 26, (2), 210
- 33) R.W. KILB, C.C. LIN, E.B. WILSON Jr.
J. Chem. Phys., 1957, 26 (6), 1695
- 34) H. HOLLENSTEIN
Ph. D., Zurich, 1970
- 35) H. HOLLENSTEIN et H.H. GÜNTARD
Spectrochimica Acta
- 36) A. CHAPPUT et G. FLEURY
Congrès de Spectroscopie Raman, Reims, 1972
- 37) G.J. SZAZS, N. SHEPPARD, D.H. RANK
J. Chem. Phys., 1948, 16, 704
- 38) A. CHAPPUT, B. ROUSSEL, G. FLEURY
J. Raman Spectry, 1974, 2, 117
- 39) S.S. BUTCHER et E.B. WILSON Jr.
J. Chem. Phys., 1964, 40, 1671
- 40) R.J. ABRAHAM et J.A. POPLE
Mol. Phys. 1960, 3, 609
- 41) G. SBRANA et V. SCETTINO
J. Mol Spectry, 1970, 33, 100
- 42) S.G. FRANKISS et W. KINASTON
Spectrochimica Acta, 1972, 28 A, 2149

- 43) T. SHIMANOUCI
Kagaku no Ryoiki, 1971, 25 (5), 122
- 44) B. ROUSSEL
D.E.A. Lille 1973
- 45) G.A. CROWDER et D.W. SCOTT
J. Mol. Spectry., 1965, 16, 122
- 46) V. TABACIK et G. FLEURY
"Vibrational spectra analysis", Computer program n° 1
Computer program exchange library, Perkin Elmer
Norwalks, 1969
- 47) T. SHIMANOUCI, Y. ABE, M. MIKAMI
Spectrochimica Acta, 1968, 24 A, 1037
- 48) J.E. KATON, et F.F. BENTLEY
Spectrochimica Acta, 1963, 19, 639
- 49) T. SHIMANOUCI, S. MIZUSHIMA, I. NAKAGAWA, A. MIYAKE
J. Chem. Phys., 1953, 21, 215
- 50) M. ABE, K. KUCHITSU, T. SHIMANOUCI
J. Mol. Struct., 1969, 4, 245
- 51) M. MIKAMI, T. SHIMANOUCI
19th Ann. Meeting Chem. Soc. Japan, Avril 1966
- 52) T. SHIMANOUCI
National Bureau of Standards, Washington, 1968
NSRDS, NBS 11

53) T. SHIMANOCHI

Kagaru no Ryoiki, 1971, 25 (6), 99

54) P. RUSH

Ph. D. Austin, 1971

55) A. CHAPPUT, G. FLEURY

J. Mol. Spectry. 1973, 46 (3), 513

-00000-

2^{ème} PARTIE

SPECTRES RAMAN DE MOLECULES DE TYPE
TOUPIE SYMETRIQUE EN PHASE GAZ

INTRODUCTION :

L'effet des interactions de vibration-rotation, dites de Coriolis, dans les spectres Raman des molécules a été étudié d'un point de vue théorique par TELLER (1). PLACZEK et TELLER (2) ont donné très tôt les expressions analytiques des contours de bandes totalement symétriques et calculé les séparations des sommets des branches OP et RS pour différents types de molécules toupies symétriques. Depuis, RICHARDSON (3) et BRODERSEN (4) ont publié une étude quantique de calcul des enveloppes de bandes, mais à ce jour, nous ne connaissons que deux études de contours de bandes dégénérées : l'une par MARSINI (5), l'autre par SPORTOUCH (6). MATHAI (7) s'est attaché également à calculer en particulier les enveloppes des branches Q des vibrations dégénérées E' et E'' du cyclopropane dans le but de vérifier leur attribution. *

* Nous venons de prendre connaissance d'un travail de S.J. DAUNT sur les contours de bandes dégénérées des cyclopropanes deutérés : J. Raman Spectry, 1974, 2, 463.

Les travaux sur les contours de bandes E des toupies symétriques sont très peu nombreux car les molécules de ce type qui permettent de vérifier les prévisions théoriques, doivent appartenir à certains groupes de symétrie. L'existence même du nombre quantique K allonge considérablement les calculs et des différentes règles de sélection sur ce nombre les compliquent. Enfin, deux paramètres sont à prendre en considération : $\beta = \frac{A}{B} - 1$ ou $\frac{C}{B} - 1$ et ζ , ces deux paramètres interdisant pratiquement toute étude exhaustive des contours de bandes.

MASRI a calculé les séparations des maximums des contours pour $\Delta K = \pm 1, \pm 2$ et pour quelques valeurs de ζ et β . SPORTOUCH a calculé les contours pour $\Delta K = \pm 1$ et pour trois valeurs de β avec ζ variant de -1 à +1.

Nous nous sommes intéressés aux contours de bandes Raman de type E" dans des molécules du type D_{3h} (borazène et benzène-sym- d_3) et nous avons cherché à retrouver le contour de ces bandes par le calcul. Certains paramètres étaient connus (constantes rotationnelles...), d'autres, et en particulier la valeur de l'interaction vibration-rotation, restaient à déterminer.

Nous avons donc étudié l'influence de ces facteurs sur la forme du contour calculé pour le comparer avec celui observé afin de déterminer les paramètres inconnus.

- . CHAPITRE I . -

SPECTRE RAMAN DU BORAZENE ET DU BENZENE-d₃

I.1 - SPECTRE DU BORAZENE :

I.1.A - Rappels bibliographiques :

Le borazène (-BH-NH-)₃, le "benzène minéral", est connu depuis plus de trente cinq ans et les spectres Raman et Infrarouge ont été étudiés dès 1939 (8). L'attribution de base des vibrations fondamentales, déterminée par CRAWFORD (8) fut raffinée par PRICE (9) et acceptée communément. Certains écarts entre les valeurs observées et calculées pour les vibrations hors du plan des hydrogènes furent corrigés par SPURR et CHANY (10) et l'attribution des modes de déformation BH et NH étaient encore controversée (11) au moment où parut "Le spectre de vibration du borazène" (12) et le calcul à priori (13) de NIEDENZU. Mais il semblerait, à la suite des travaux de G. VERGOTEN (14) sur le benzène C₆H₆ que le champ de force utilisé pour le calcul à priori ne soit pas satisfaisant. C'est dans le but d'une détermination plus rigoureuse du champ de force que nous avons mesuré le spectre du borazène.

La structure de la molécule de borazène a été étudiée par diffraction des électrons et la symétrie D_{3h} attribuée par S.H. BAUER (15). Tous les angles de liaison ont été calculés égaux à 120° , les longueurs de liaison BN valent $1,44 \text{ \AA}$, celles des liaisons BH et NH valent respectivement $1,2 \text{ \AA}$ et $1,02 \text{ \AA}$. Sur cette base, la représentation irréductible de la fonction d'onde de vibration est $\Gamma_v = 4 A'_1 + 3 A'_2 + 7 E' + 3 E'' + 3 A''_2$. Ainsi, le spectre Infra-rouge présentera $3 A''_2$ et $7 E'$ alors que le spectre Raman permettra d'atteindre les fréquences des modes d'espèces A'_1 (4), E' (7) et E'' (3). La structure de rotation-vibration de ces trois derniers modes d'espèce E'' , actifs uniquement en Raman fera l'objet d'un prochain chapitre afin de déterminer les constantes du couplage rotation-vibration.

Le spectre observé est présenté en annexe.

I.1.B - Attribution du spectre :

Nous résumons ci-après les fréquences observées et calculées par NIEDENZU (12, 13) et observées par nous même :

	Fréquences de la réf. 13	Fréquences de la réf. 12	Fréquences observées	Attribution de NIEDENZU
A'_1	3486	3453	3472	ν_1 ν_s NH
	2520	2535	2535	ν_2 ν_s BH
	946	940	938	ν_3 ν_s BN
	844	852	849	ν_4 δ_s BN
E'	3484	3486	3482	ν_{11} ν_{as} NH
	2519	2520	2512	ν_{12} ν_{as} BH
	1463	1464	1465	ν_{13} ν_{as} BN
	1399	1406	?	ν_{14} ν_{as} BN
	1105	1096	1065	ν_{15} δ BH
	987	990	985	ν_{16} δ NH
	518	518	515	ν_{17} δ BN
E''	942	968	960	ν_{18} γ BH
	770	798	792 *	ν_{19} γ NH
	285	288	275 *	ν_{20} γ BN

* milieu de la bande dont le contour de l'enveloppe de rotation-vi-

bration est étudié par la suite.

Espèces A' :

Aucune difficulté ne réside dans l'attribution des 4 raies totalement symétriques, puisque le spectre ne présente que quatre raies intenses et polarisées à 849 cm^{-1} , 938 cm^{-1} , 2535 cm^{-1} et 3472 cm^{-1} qui se situent dans les régions où l'on attend habituellement les modes d'élongation symétrique ; l'attribution de la fréquence 3472 cm^{-1} à l'élongation symétrique NH se fait par comparaison avec le spectre de l'ammoniac, pour la fréquence 2535 cm^{-1} , on pratique de la même façon, par comparaison avec le diborane. L'attribution du mode d'élongation de la liaison BN est réalisée grâce à l'observation aux fréquences 952 cm^{-1} et 938 cm^{-1} d'un effet isotopique sur le Bore ; on retrouve le rapport 1 : 4 du B^{10} au B^{11} . La raie à 849 cm^{-1} est le mouvement de déformation symétrique du cycle.

Espèces E' :

D'une façon générale, les bandes E' sont très faibles. Sur les 7 espèces E' attendues, une n'a pas pu être observée. Deux d'entre elles sont facilement attribuables : ce sont les raies observées à 3482 cm^{-1} et 2512 cm^{-1} , qui sont les mouvements d'élongation antisymétriques NH et BH correspondant aux mouvements symétriques observés à 3472 cm^{-1} et 2535 cm^{-1} .

D'après NIEDENZU (12), on doit observer pour le mode d'élongation antisymétrique du cycle de haute fréquence une intensité beaucoup plus grande que pour son correspondant de plus basse fréquence. Comme la raie vers 1400 cm^{-1} n'est pas visible sur notre spectre, celle à 1465 correspond à ce mode d'élongation antisymétrique du cycle. Les trois autres bandes à 1065 , 985 et 518 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux déformations BH, NH et BN.

Espèces E'' :

Il ne reste que trois bandes, deux d'entre elles présentant une structure double caractéristique des enveloppes de vibration-

rotation des bandes E", la troisième étant un épaulement du massif de raies vers 960 cm^{-1} . Ce sont surtout ces 3 dernières bandes qui présentent le plus d'intérêt dans le cadre de ce travail puisqu'elles vont permettre d'atteindre les constantes du couplage rotation-vibration. Les fréquences de ces trois modes d'espèce E" se situent à 275 cm^{-1} , 792 cm^{-1} et 960 cm^{-1} et sont attribuées respectivement aux mouvements de déformation hors du plan de BN, NH et BH.

I.1.C - Remarques à propos du spectre du borazène :

1° - Certains auteurs (16) ont cru nécessaire de re-déterminer la structure de cette molécule. Les changements apportés seraient mineurs s'ils n'entraînaient la possibilité pour la molécule d'appartenir au groupe de symétrie C_2 . Cette hypothèse est en conflit avec les données spectroscopiques reportées ci-dessus. L'hypothèse d'une symétrie C_2 pour cette molécule impliquerait l'observation de 16 raies Raman supplémentaires, ayant toutes alors leur correspondant en I.R. De plus, si la symétrie est abaissée de D_{3h} à C_2 , tous les modes actifs en I.R. doivent l'être en Raman. La qualité des spectres obtenus rend improbable le fait qu'un tel nombre de raies supplémentaires puisse échapper à la détection. En fait, HARSCHBARGER et al. (16) suggèrent que l'effet de contraction observé pour le modèle C_2 peut être dû à de larges déformations hors du plan. De ces déformations hors du plan, seules celles d'espèce E" sont actives en Raman ; c'est pour cette raison supplémentaire que nous nous sommes particulièrement intéressés à la structure de ces bandes.

2° - En voulant enregistrer le spectre de rotation pure du borazène, nous nous sommes aperçus que ce produit se décomposait en libérant de l'azote puisque les raies de rotation observées en plus du contour des ailes de rotation du borazène présentaient l'alternance d'intensité 1 : 2 et permettaient de déterminer une valeur de B égale à celle de l'azote. De plus, vers 2320 cm^{-1} apparaît la raie de vibration de l'azote. L'hypothèse selon laquelle le borazène se décomposerait en hydrogène et "graphite minéral" $(BN)_n$ est donc fautive puisque en prenant le spectre du composé solide blanc formé au fond de l'ampoule, les raies à 1372 cm^{-1} et 50 cm^{-1} mesurées par R. NEMANICH, S.A. SOLIN et G. VERGOTEN (17) n'apparaissent pas.

I.2 - SPECTRES DU BENZENE d_3 :I.2.A - Rappels bibliographiques :

La molécule de benzène- d_3 , symétriquement deutérée, appartient au groupe D_{3h} et se rapproche très fort de celle du borazène. Nous en avons donc entrepris la préparation (annexe) et l'étude du spectre Raman.

Le benzène- d_3 fit l'objet d'une étude théorique et spectroscopique de la part de BRODERSEN (18). Le premier à en avoir obtenu le spectre est INGOLD (19), mais il ne mesura que la phase vapeur ; G. VERGOTEN (14) reprit le calcul à priori des fréquences des différents benzènes.

I.2.B - Attribution du spectre :

Nous présentons ici l'étude spectrale se rapportant au calcul à priori ainsi que quelques précisions quant à l'attribution de certaines raies. Les spectres observés sont présentés en annexe. Nous résumons ci-après les fréquences observées par nous-même et calculées par G. VERGOTEN (14).

	Fréquences calculées (14)	Fréquences observées liquide	Fréquences observées vapeur	Attribution Réf. 14
A' ₁	3064	3050	3056	ν_s CH ν_1
	2291	2279	2282	ν_s CD ν_{13}
	1004	1000	1007	ν_s CC ν_{12}
	957	952	958	δ CC ν_{20}
E'	3061	3050	3056	ν_{as} CH ν_{19}
	2283	2262	2263	ν_{as} CD ν_7
	1580	1571	1578	ν_{as} CC ν_8
	1425	1414	1410	ν_{as} CC ν_9
	1098	1098	1095	δ CD ν_9
	824	826	829	δ CH ν_{20}
	592	590	594	δ CC ν_6

	Fréquences calculées	Fréquences observées		Attribution
	(14)	liquide	vapeur	Réf. 14
	924	918	920	γ CC ν_{18}
E''	808	708	708	γ CH ν_{17}
	370	371	370	γ CC ν_{16}

Espèces A'₁ :

De même que pour le borazène, les 4 raies intenses et polarisées du spectre sont attribuées aux modes d'espèce A'₁. Les 2 raies de haute fréquence à 3064 et 2291 sont les modes d'élongation de CH et de CD, à 1004 cm⁻¹, se situe le mode d'élongation symétrique des liaisons CC, il reste vers 960 cm⁻¹ le mode de déformation symétrique du cycle.

Espèces E' :

D'une façon générale, les modes E' sont repérés par leur faible intensité dans la phase vapeur par rapport à leur forte intensité en phase liquide. L'attribution des raies aux différents modes d'espèces E' est identique à celle du borazène.

Espèces E'' :

Ici encore, sur 3 modes d'espèces E'', seuls les modes à 370 cm⁻¹ et 708 cm⁻¹ sont bien observés et même le contour de bande peut être étudié ; le troisième mode à 920 cm⁻¹ est apparent sur le pied de la raie A'₁ à 946 cm⁻¹.

En plus de ces modes fondamentaux, nous avons enregistré quatre raies supplémentaires en phases liquide et vapeur, à 2240 cm⁻¹, 2325 cm⁻¹, 2977 cm⁻¹ et 3150 cm⁻¹.

-- 2240 cm⁻¹ correspond à la somme des modes ν_{19} et ν_{20}
($\nu_{19} + \nu_{20} = 2239$ cm⁻¹)

-- 2325 cm⁻¹ correspond soit à la somme de ν_{15} et ν_{19} (2318 cm⁻¹)
soit à la somme de ν_{17} et ν_{19} (2332 cm⁻¹)

Mais la combinaison $\nu_{15} + \nu_{19}$ se trouve être d'espèce E' alors que $\nu_{17} + \nu_{19}$ est d'espèce E". Or, cette raie est faible en liquide et bien visible en vapeur ; compte-tenu de la remarque faite sur les intensités des modes E', on en déduit que la raie 2325 cm^{-1} est la combinaison $\nu_{17} + \nu_{19}$.

-- 2977 cm^{-1} : le même problème se pose pour cette raie puisque :

$$\begin{aligned} \nu_7 + \nu_{10} &= 2970 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_4 + \nu_{13} &= 2979 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_8 + \nu_{19} &= 2985 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Or, $\nu_7 + \nu_{10}$ est d'espèce $A''_1 + A''_2 + E''$

$$\nu_4 + \nu_{13}$$

$$A''_2$$

$$\nu_8 + \nu_{19}$$

$$A'_1 + A'_2 + E'$$

donc, 2977 cm^{-1} est la combinaison $\nu_8 + \nu_{19}$.

-- 3150 cm^{-1} est l'harmonique 2 ν_8 ($2 \times \nu_8 = 3142 \text{ cm}^{-1}$).

- . CHAPITRE II . -

SPECTRE RAMAN DE ROTATION PURE DU BENZENE DEUTERE

II.1 - EXISTENCE DU SPECTRE DE ROTATION PURE DES TOUPIES SYMETRIQUES.

Dans le cas des molécules toupies symétriques, deux moments d'inertie sont égaux et le troisième non nul, donc deux cas sont possibles si l'on respecte la convention :

$$I_A < I_B < I_C$$

$$\begin{array}{l} \text{i)} \quad I_A \neq 0 \\ \quad \quad I_B = I_C \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{i)} \\ \quad \quad I_B = I_C \end{array}} \right\} \text{toupie allongée}$$

$$\begin{array}{l} \text{ii)} \quad I_A = I_B \\ \quad \quad I_C \neq 0 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{ii)} \\ \quad \quad I_C \neq 0 \end{array}} \right\} \text{toupie aplatie}$$

La projection du moment cinétique \vec{J} sur l'axe de symétrie de l'ellipsoïde d'inertie est quantifiée et ses seules valeurs possibles sont $K\hbar$. La projection de \vec{J} sur un axe lié à l'observateur est également quantifiée et peut prendre les valeurs $M\hbar$ ($-J \leq M \leq J$)

Les niveaux d'énergie s'écrivent :

$$E(J, K) = \frac{\hbar^2}{2 I_B} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_B} - \frac{1}{I_C} \right) K^2$$

soit
$$F(J, K) = \frac{E(J, K)}{hc} = B J(J+1) + (B - C) K^2$$

Les règles de sélection entre deux niveaux $F(J', K')$ et $F(J'', K'')$ imposent :

- en absorption (ou émission)

$$K = 0 : \Delta K = 0 \quad \Delta J = \pm 1$$

$$K \neq 0 : \Delta K = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

- en Raman

$$K = 0 : \Delta K = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 2$$

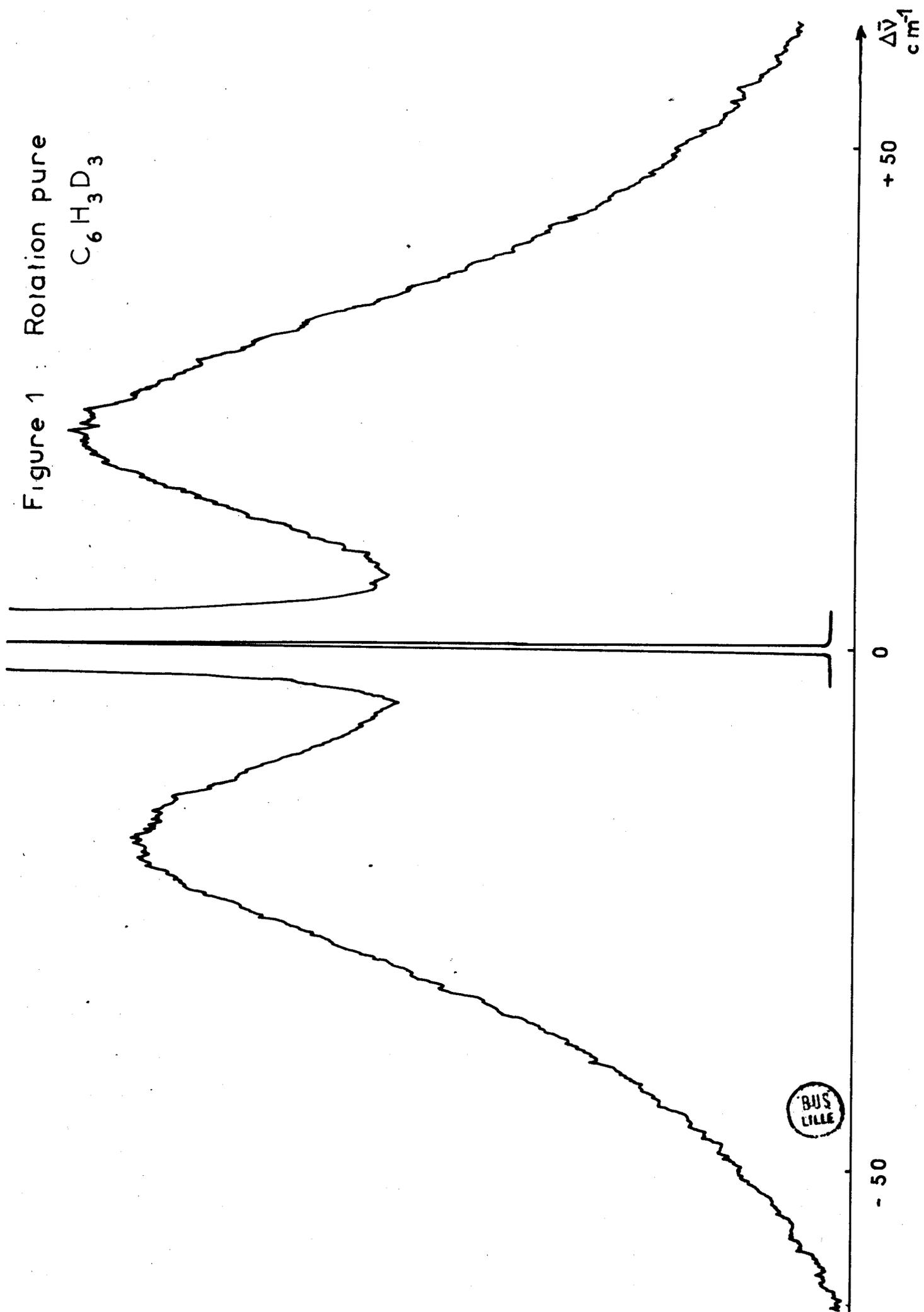
$$K \neq 0 : \Delta K = 0 \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$$

Les branches correspondantes sont repérées suivant les valeurs croissantes de ΔJ par les lettres O ($\Delta J = -2$), P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$), R ($\Delta J = +1$) et S ($\Delta J = +2$). La règle $\Delta J = 0$ n'ayant d'intérêt que lors de l'étude de la structure rotationnelle des bandes de vibration.

II.2 - OBSERVATION ET UTILISATION DU SPECTRE.

Le spectre est donc constitué d'un ensemble de raies régulièrement espacées. Pour le sym-benzène- d_3 , la constante rotationnelle B calculée par le programme INERTIE vaut $0,174 \text{ cm}^{-1}$ ce qui donne une séparation entre chaque raie de rotation de $0,348 \text{ cm}^{-1}$. Il est donc impossible de résoudre le spectre avec l'équipement utilisé, d'autant plus que si l'on diminue la largeur des fentes spectrales, on diminue l'intensité du signal et que si l'on essaie de compenser cette perte par une augmentation de la pression, celle-ci se traduit par un élargissement des raies, nuisible à la résolution. On ne peut donc observer que l'enveloppe du spectre de rotation.

Figure 1 : Rotation pure
 $C_6H_3D_3$



Nous présentons dans la figure 1, le spectre excité par un laser à Argon ionisé, dispersé par un spectromètre triple monochromateur très performant réalisé au laboratoire (20). Ne pouvant résoudre ce spectre, nous avons étudié son évolution avec la température. L'influence d'une élévation de température se traduit par un accroissement de l'écart $\Delta\nu$ entre les maxima des branches Stokes et Antistokes correspondant aux règles de sélection de ΔJ opposés. Les études de GERHARD et DENNISON (21) et de BADGER et ZUMWALT (22) ont montré qu'en Infrarouge, les spectres de rotation-vibration présentaient une évolution en $T^{1/2}$. Nous avons donc tracé $\Delta\nu = f(\sqrt{T})$ (Fig. 2) pour les spectres de rotation du benzène $-d_3$ obtenus à différentes températures : la variation est parfaitement linéaire.

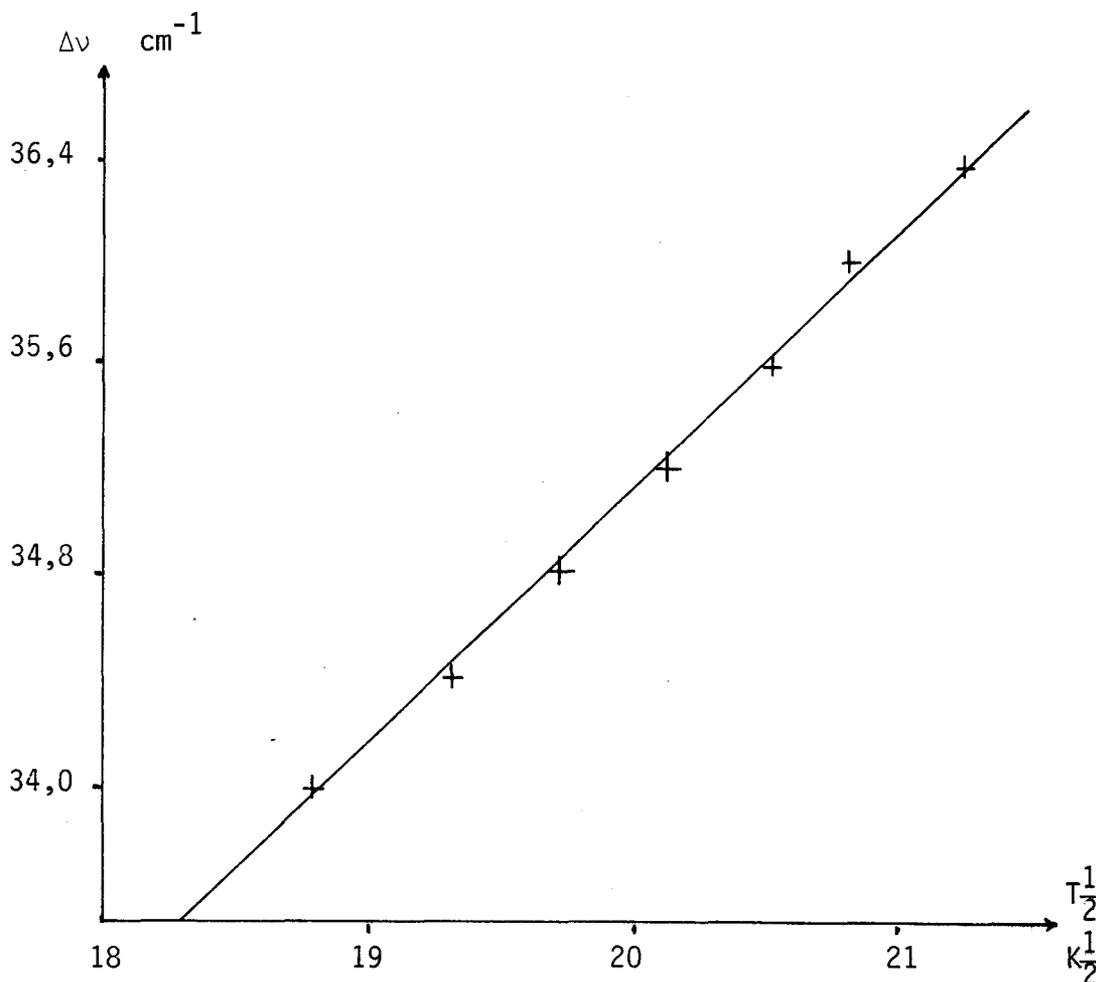


Figure 2

Courbe $\Delta\nu = f(\sqrt{T})$ pour le benzène 1,3,5 d_3

TABACIK et FLEURY (23) ont proposé une description nouvelle d'un rotateur général et une séparation des enveloppes des bandes infrarouge de rotation-vibration où ils relient, pour les toupies symétriques, $\Delta\nu$ et la température par l'intermédiaire des moments d'inertie :

$$\Delta\nu = S(\beta) \cdot \sqrt{k/\pi C} \cdot (T/I_B)^{1/2}$$

où $\lg S(\beta) = 0,721/(\beta + 4)^{1,13}$

et
$$\beta = \frac{I_A(I_B + I_C) + I_C(I_B - I_A)}{I_C I_A}$$

Cette relation donne un $\Delta\nu$ de 30 cm^{-1} pour la température de 403K alors que nous observons 35 cm^{-1} .

La même manipulation répétée sur le benzène- d_6 permet de vérifier une nouvelle fois la variation linéaire de l'écart $\Delta\nu$ en fonction de $T^{1/2}$ (Fig. 3).

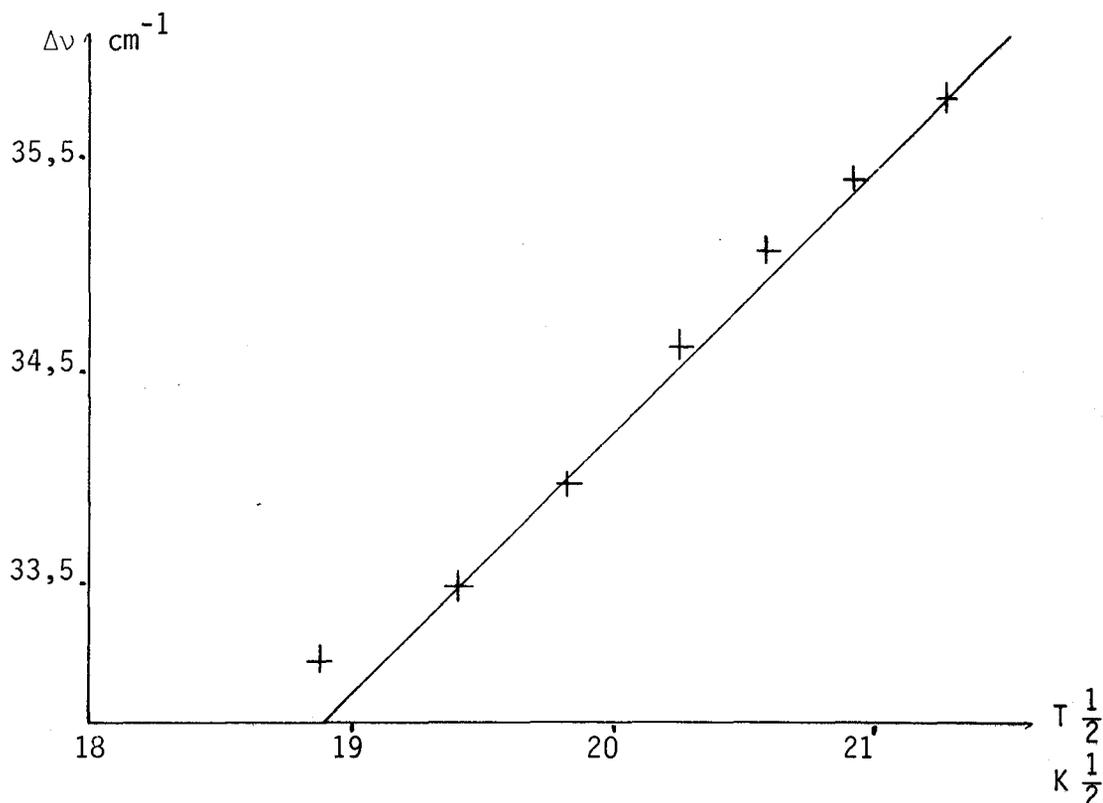


Figure 3

Courbe $\Delta\nu = f(\sqrt{T})$ pour le benzène d_6

Une fois encore, le calcul de $\Delta\nu$ par la formule de TABACIK et FLEURY donne un résultat sensiblement différent pour $T = 373 \text{ K}$ $\Delta\nu_{\text{obs}} = 34,5 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu_{\text{cal}} = 26 \text{ cm}^{-1}$.

Nous montrons ici que la formulation de l'écart entre les branches Stokes et Antistokes des bandes de rotation pure est du type défini par TABACIK et FLEURY mais qu'il faudrait maintenant redéfinir la fonction $S(\beta)$.

C'est ce que nous pensons faire par la suite en étudiant le spectre de rotation pure de plusieurs toupies symétriques. Cette fonction $S(\beta)$ ainsi redéfinie permettrait d'obtenir une première approximation de la valeur de la constante de rotation B à partir de l'enveloppe du spectre Raman de rotation pure.

- . CHAPITRE III . -

ETUDE THEORIQUE DE L'INTERACTION ROTATION-VIBRATION
DANS LE CAS DES TOUPIES SYMETRIQUES

III.1 - EXISTENCE DE BANDE DE ROTATION-VIBRATION.

Les moments d'inertie d'une molécule de type toupie symétrique I_A , I_B et I_C suivant les trois directions des axes principaux, sont reliés par la relation $I_A = I_B < I_C$ pour les toupies aplaties et $I_A < I_B = I_C$ pour les toupies allongées. Les énergies de rotation sont habituellement exprimées en fonction des constantes rotationnelles A, B et C :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_C}$$

exprimées en cm^{-1} .

Les niveaux d'énergie d'une molécule, dont la rotation et la vibration sont excitées simultanément, sont égaux à :

$$T = G(v_1, v_2, \dots) + F(J, K)$$

$G(v_1, v_2, \dots)$ étant le terme d'énergie de vibration et les v_i les nombres quantiques de vibration. Pour un niveau d'énergie non dégénéré (si les effets de la distorsion centrifuge sont

négligés) :

$$F(J, K) = B J (J + 1) + [A \text{ (ou } C) - B] K^2$$

et pour un niveau dégénéré :

$$F(J, K) = B_V J (J + 1) + [A_V \text{ (ou } C_V) - B_V] K^2 + 2 A_V \text{ (ou } C_V) \zeta_i K + A_V \text{ (ou } C_V) \zeta_i^2$$

avec $B_V = B_e - \sum_i \alpha_i (v_i + \frac{d_i}{2})$

de même pour A_V et C_V

α_i est un coefficient très petit devant B_e (B d'équilibre)

$$\alpha_i = \alpha_i^{\text{harm}} + \alpha_i^{\text{anharm}} + \alpha_i^{\text{Coriolis}} \quad *$$

d_i est le degré de dégénérescence de la vibration considérée

ζ_i est la constante de Coriolis.

Voyons d'où provient cette constante :

Ce fut TELLER (1) qui introduisit cette constante en notant que les vibrations sont toutes dégénérées et peuvent avoir un moment angulaire résultant du mouvement de vibration lui-même. La rotation d'une molécule introduit une "force de Coriolis" dans le mouvement de vibration qui, inversement, apporte une contribution partielle à l'énergie de rotation. La valeur de cette force est $|\vec{F}| = 2 m v_a \omega$ sur ϕ ($\vec{F} = 2 \vec{p} \wedge \vec{\omega}$) où v_a est la vitesse de vibration, ω la vitesse de rotation et ϕ l'angle entre les deux vecteurs \vec{v}_a et $\vec{\omega}$. L'interaction du moment de rotation sur une vibration donnée tend à exciter une autre vibration. Ceci se voit aisément quand on regarde l'exemple de la molécule X_3 (Fig. 4).

* α_i^{harm} reflète l'écart moyen d'inertie lors de la $i^{\text{ème}}$ vibration

α_i^{anharm} est un terme supplémentaire dû à l'anharmonicité de la vibration

$\alpha_i^{\text{Coriolis}}$ sera vu par la suite.

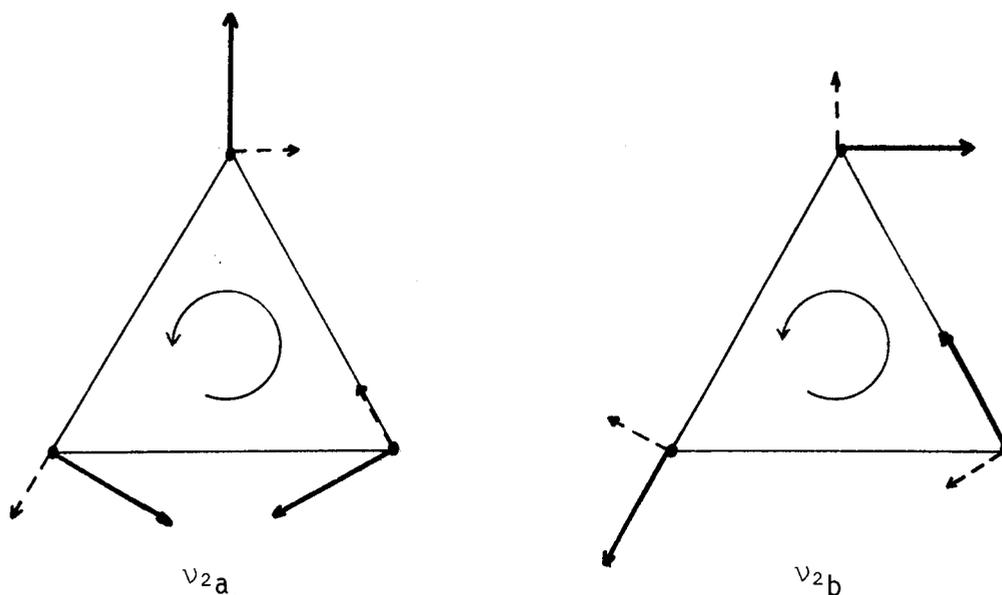
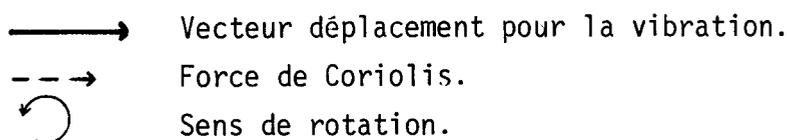


Figure 4

Force de Coriolis dans les molécules X_3
pour la vibration dégénérée ν_2



La constante de rotation varie alors d'un terme α^{coriolis} , fonction directe de la différence des fréquences de vibration considérée (10). Le couplage de Coriolis sera donc d'autant plus important que les fréquences considérées seront plus proches et l'on en déduit que deux mouvements de vibration dégénérés à la même fréquence présenteront une interaction de vibration-rotation importante.

Le hamiltonien de rotation d'une molécule toupie symétrique s'écrit d'après JOHNSTON et DENNISON (24) :

$$H_{\text{rot}} = (P_x - p_x)^2 / 2 I_x + (P_y - p_y)^2 / 2 I_y + (P_z - p_z)^2 / 2 I_z$$

avec P_x , P_y et P_z composantes du moment angulaire total de la molécule, p_x , p_y et p_z celle du moment angulaire de vibration, soit pour une toupie symétrique aplatie par exemple.

$$H_{\text{rot}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2 I_B} + \frac{p_z^2}{2 I_C} - \frac{p_z^2}{2 I_B} \mp \frac{p_z p}{I_C} + \frac{p^2}{2 I_C}$$

avec $p_z = \pm p$ car $p_x = p_y = 0$ (le moment angulaire de vibration se trouve le long de l'axe de symétrie) : le double signe signifie que \vec{p} est parallèle ou antiparallèle à l'axe z.

Le moment angulaire de rotation n'est pas quantifié, de même les valeurs propres du moment \vec{p} de vibration ne sont pas multiples entiers de \hbar ; par contre, p_z est quantifié et $p_z = K \hbar$, de même que le carré du moment angulaire total :

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = J(J+1) \hbar^2$$

TELLER (1) a montré que la grandeur du moment angulaire vibrationnel d'une vibration dégénérée ν_i est ζ_i en unités h avec ζ_i constante de Coriolis, $-1 < \zeta_i < 1$.

TELLER a aussi démontré que ces coefficients sont soumis à une "règle des sommes" dans le cas de molécules ayant plusieurs (ou même une seule) vibrations dégénérées de même symétrie. Cette relation très simple est exprimée en fonction des moments d'inertie. Ainsi, pour des vibrations de type E" :

$$\sum_i \zeta_i = -1 + \frac{B}{2C}$$

Les règles de sélection sur J sont $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ qui donnent les branches O, P, Q, R, S pour des valeurs croissantes de ΔJ ; celles sur K sont $\Delta K = \pm 1, \pm 2$. Seule la règle de sélection $\Delta K = \pm 1$ régit les transitions des vibrations de type E" ; ceci est dû au groupe de symétrie considéré selon que les paires dégénérées d'éléments du tenseur de polarisabilité $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$ et $(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$ ont la même symétrie ou non.

Les fréquences des transitions individuelles sont données par les relations suivantes, pour les origines des sous-bandes P et R :

$$\nu_0^{R,P} = \nu_0 + \left[A_V \text{ (ou } C_V) (1 - \zeta)^2 - B_V \right] \pm 2 \left[A_V \text{ (ou } C_V) (1 - \zeta) - B_V \right] K + \left[A_V \text{ (ou } C_V) - A \text{ (ou } C) - (B_V - B) \right] K^2$$

Les signes + et - s'appliquent respectivement aux branches P et R.

Nous devons ajouter les termes suivants pour tenir compte des transitions $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$:

$$\begin{aligned} & (B_V - B) J (J + 1) && \text{pour } \Delta J = 0 \\ & (B_V + B) (J + 1) + (B_V - B) (J + 1)^2 && \text{pour } \Delta J = + 1 \\ & - (B_V + B) J + (B_V - B) J^2 && \text{pour } \Delta J = - 1 \\ & 2 (B_V + B) \left(J + \frac{3}{2} \right) + (B_V - B) \left(J + \frac{3}{2} \right)^2 && \text{pour } \Delta J = + 2 \\ & - 2 (B_V + B) \left(J - \frac{1}{2} \right) + (B_V - B) \left(J - \frac{1}{2} \right)^2 && \text{pour } \Delta J = - 2 \end{aligned}$$

Ceci uniquement dans le cas qui nous intéresse des bandes E".

III.2 - INTENSITE DES RAIES INDIVIDUELLES DE ROTATION-VIBRATION.

III.2.A - Formulation de PLACZEK et TELLER :

La théorie des intensités des raies Raman fut faite par PLACZEK et TELLER (2). La formule générale donnant l'intensité dépolarisée d'une raie de rotation est :

$$I = A \nu^4 g_{J,K} (2 J + 1) b_{J',K'}^{J,K} \exp - \left[F (J,K) hc/kT \right]$$

A : est une constante dépendant de l'état vibrationnel donc, constante pour une bande donnée ;

ν : est la fréquence absolue de la raie

$g_{J,K}$: est le poids statistique du niveau impliqué dans la transition ;

$(2 J + 1)$: est le degré de dégénérescence en M (M est la projection de J sur un axe lié à l'observateur).

$b_{J',K'}^{J,K}$: est le facteur d'intensité de rotation.

Ce facteur $b_{J',K'}^{J,K}$ est fonction de J et K et est donné par des expressions différentes selon la valeur de ΔJ et ΔK . Ces valeurs se trouvent dans la référence 2 pour des valeurs positives de ΔJ ; R. GAUFRES et S. SPORTOUCH (25) ont effectué le calcul des $b_{J',K'}^{J,K}$ pour des valeurs négatives de ΔJ .

III.2.B - Poids statistique :

Les poids statistiques $g_{J,K}$ furent souvent simplifiés à l'extrême en négligeant l'influence des spins nucléaires si bien que ces facteurs se réduisent à 1 pour des niveaux de $K = 0$, et 2 pour ceux de $K \neq 0$.

Or, en appliquant la méthode de calcul de E.B. WILSON (28), nous nous sommes aperçus que cette approximation ne pouvait pas être retenue. Pour cela, nous devons expliciter la méthode de WILSON. Elle nécessite la connaissance de la représentation irréductible (RI) de la fonction d'onde de vibration, de spin et de rotation.

Mais tout d'abord, il est nécessaire de déterminer le sous-groupe des rotations. Dans le cas du borazène de groupe ponctuel D_{3h} , ce sous-groupe de rotation sera le groupe D_3 contenant comme seules opérations, les opérations de rotation du groupe D_{3h} (ainsi que l'identité).

La détermination de la RI de la fonction d'onde de vibration se fait de la façon habituelle, puis il suffit de corrélérer le groupe de symétrie et le sous-groupe de rotation pour obtenir la RI de la fonction d'onde de vibration selon le sous-groupe des rotations.

Pour la détermination de la RI de la fonction d'onde de spin, E.B. WILSON utilisait une méthode empirique, valable pour les seuls atomes d'hydrogène dont le spin est $+ 1/2$ ou $- 1/2$. Nous l'avons généralisée quelque soit l'atome considéré. Le noyau i possède le spin I : seuls interviennent les noyaux permutés lors des différentes opérations considérées. Les noyaux se trouvant sur l'axe de rotation apportent

une contribution : il faut multiplier le caractère autant de fois par $(2 I_j + 1)$ qu'il y a de noyaux j de spin I_j sur l'axe.

On a alors, compte-tenu de ces réserves, les différents caractères :

$$\begin{aligned} \chi_E &= \prod_i (2 I_i + 1)^{n_i} & n_i &= \text{nombre de noyau de spin } I_i \\ \chi_{C_2}^1 &= \prod_i (2 I_i + 1) \\ \chi_{C_3}^1 &= \prod_i (2 I_i + 1) \\ \chi_{C_3}^2 &= \prod_i (2 I_i + 1) &= \chi_{C_3}^1 \\ \chi_{C_4}^1 &= \prod_i (2 I_i + 1) &= \chi_{C_4}^3 \\ \chi_{C_4}^2 &= \prod_i (2 I_i + 1)^2 \\ \chi_{C_6}^1 &= \prod_i (2 I_i + 1) &= \chi_{C_6}^5 = \chi_{C_6}^2 = \chi_{C_6}^4 \\ \chi_{C_6}^3 &= \prod_i (2 I_i + 1)^2 \end{aligned}$$

En appliquant la relation de la théorie des groupes :

$$n^\gamma = \frac{1}{g} \sum_{i=1}^k g_i \chi_i^\gamma \chi_i^\Gamma$$

où n : est le nombre de composantes de la fonction de spin pour l'espèce ;

g : est l'ordre du groupe ;

g_i : est le nombre d'opérations de symétrie dans la classe i ;

χ_i^γ : est le caractère de l'espèce de symétrie tiré de la table de caractères ;

χ_i^Γ : est le caractère de l'espèce de symétrie calculé ci-dessus.

On a la RI de la fonction de spin pour le sous-groupe de rotation du groupe de symétrie de la molécule.

Cette même relation permet la détermination de la RI de la fonction d'onde de rotation en utilisant les caractères donnés par WILSON :

$$\begin{aligned} \chi_{C_n}^j \quad (n \neq 2) &= 2 \cos (2 j K/n) \text{ pour } K \neq 0 \\ &= 1 \text{ pour } K = 0 \\ \chi_{C_2} &= 0 \text{ pour } K \neq 0 \\ &= (-1)^J \text{ pour } K = 0 \end{aligned} \quad \text{à } (2J + 1) \text{ près}$$

On a donc à ce stade, une distinction entre les niveaux de K différents, suivant que K sera ou non multiple de l'ordre du groupe de symétrie ; par exemple, si le groupe est D_{3h} , le sous-groupe de rotation sera D_3 qui contient des opérations d'ordre 3 et les diverses valeurs de K seront : $K = 0$, $K = 3p$ et $K = 3p \pm 1$.

La fonction d'onde totale qui est le produit de toutes ces fonctions d'onde aura pour RI le produit des différentes RI. Mais elle devra, pour exister, être totalement symétrique ou totalement antisymétrique suivant les cas considérés (Fermions ou bosons).

$$\text{Ainsi : } \psi_T = \psi_t \cdot \psi_e \cdot \psi_v \cdot \psi_s \cdot \psi_r$$

avec	ψ_t = fonction d'onde de translation : symétrique	on en
	ψ_e = fonction d'onde électronique : symétrique	tiendra
	ψ_v = fonction d'onde de vibration	donc pas
	ψ_s = fonction d'onde de spin	compte.
	ψ_r = fonction d'onde de rotation	

Il ne reste plus alors pratiquement qu'à faire le produit des RI des 3 fonctions de vibration, de spin et de rotation suivant les différentes valeurs de K afin de trouver le nombre de fois où le résultat sera de classe A (symétrique) ou B_1 (antisymétrique).

Nous voici donc en possession du poids statistique des niveaux de K et J différents qui nous permettent de calculer plus précisément l'intensité de chaque raie de rotation-vibration.

Remarque : Un exemple de calcul détaillé portant sur le benzène-1,3- d_3 est traité en annexe II-3.

- . CHAPITRE IV . -

UTILISATION DES CONTOURS DE BANDES DE
ROTATION-VIBRATION

INTRODUCTION :

La plupart des spectres de rotation-vibration des molécules du type toupie symétrique ne peuvent être résolus et seule une enveloppe des raies correspondant aux différentes transitions est observée. MASRI (5) et SPORTOUCH (6) ont cherché à tirer le maximum de renseignements du contour des bandes de rotation-vibration.

MASRI (5) a calculé les maximums des contours de bandes dégénérées en fonction de la constante de Coriolis, variant de -1 à +1, pour des valeurs de β de -0,5 à 3. Mais les variations qu'il trace sont celles des écarts (en unités réduites) en fonction de ζ si bien que son étude est insuffisante pour le cas qui nous préoccupe.

Devant cette situation, il nous a semblé qu'il était plus pratique de calculer le contour et de le comparer avec le contour observé. Pour les toupies symétriques, il existe deux possibilités $\Delta K = \pm 1$ et $\Delta K = \pm 2$; la première correspondant à la non nullité

de la paire $(\alpha_{yz}, \alpha_{zx})$ d'éléments α_{jk} du tenseur de polarisabilité et la seconde à la non nullité de la paire $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$. Pour le groupe D_{3h} , groupe de symétrie du borazène et du benzène- d_3 , la règle de sélection $\Delta K = \pm 1$ régit les transitions des bandes E".

-00000-

IV.1 - MODE DE CALCUL DES CONTOURS DE BANDES.

Les contours théoriques de bandes Raman de vibration-rotation peuvent être tracés en utilisant deux méthodes différentes pour calculer l'intensité diffusée à la fréquence ν :

- l'approximation du cas classique où l'on exprime algébriquement le contour d'une bande par $I = f(x)$, x étant la fréquence "réduite" (voir PLACZEK et TELLER (2)).

- le calcul direct, dans le cas quantique, que nous avons préféré. Cette méthode utilise les expressions des intensités et des fréquences de transition, telles qu'elles apparaissent dans le chapitre précédent, pour toutes les valeurs de J et de K . Les intensités de toutes les branches sont calculées puis classées selon les fréquences auxquelles elles apparaissent, enfin sommées par intervalles égaux en fréquence en tenant compte de l'élargissement provoqué par l'appareil dispersif utilisé. Cette méthode ne comporte aucune approximation ; elle tient compte de la quantification des niveaux d'énergie et de la discontinuité des transitions.

Bien que plus complète, la méthode quantique ne nécessite pas un programme complexe. Le programme ROTVIB 1 utilisé est dérivé de celui dont se sert F.N. MASRI (27). Il contient une partie interne dans laquelle les différentes intensités sont calculées et hors de laquelle les fonctions de lecture et d'impression des données ainsi que la sortie du spectre calculé sont réalisées. Cette partie interne contient le paramètre II dont les deux valeurs 1 et 2 correspondent aux deux possibilités du signe de ΔK . Chaque déclaration est suivie d'une procédure de convolution et de mise en mémoire des intensités calculées. Des contrôles y sont effectués afin de savoir si la fréquence de la raie est bien dans le domaine de fréquences fixé et si son intensité est supérieure à la limite prévue. Plusieurs boucles de calcul permettent d'incrémenter les valeurs de J et K.

Pour chaque valeur particulière de J et de K du niveau considéré, les différents facteurs de PLACZEK et TELLER sont calculés et les poids statistiques sont lus par un branchement conditionnel sur l'ordre du groupe ponctuel de la molécule. Le calcul se déroule pour toutes les valeurs de ζ que l'on désire, ceci grâce à une boucle sur l'ensemble du programme, contrôlée par deux données. Les règles de sélection correspondant au type de bande dont on veut calculer le contour sont régies par une donnée, LL, qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2, 3 et 4 suivant que la règle de sélection est :

$$\Delta K = \pm 1, \pm 2$$

$$\Delta K = \pm 1 \text{ (sous bande complète)}$$

$$\Delta K = \pm 2 \text{ (sous bande complète)}$$

$$\Delta K = \pm 1 \text{ (branche Q)}$$

$$\Delta K = \pm 2 \text{ (branche Q)}$$

L'élargissement dû à la fonction d'appareil est simulé de la façon suivante : pour une certaine valeur de J et de K, la fréquence de la transition est calculée ainsi que son intensité. Cette intensité est assimilée à la hauteur d'un triangle dont la largeur à 1/2 hauteur est celle de la raie Laser excitatrice enregistrée avec les mêmes fentes que le spectre de rotation-vibration. La base de ce triangle est ensuite divisée suivant le pas de fréquence que l'on a imposé et les intensités correspondantes à ces fréquences sont ensuite calculées et rangées dans un tableau I. L'organigramme du

programme, dont le "listing" est reproduit en annexe, est donné ci-après.

Deux sous programmes sont nécessaires ; ADD pour la convolution et la mise en mémoire d'intensité ; PLOT 2 pour le tracé du contour de bande. Les données nécessaires au calcul sont : $C \emptyset NT$ = valeur du compteur correspondant au nombre de valeur de que l'on désire essayer ; PAZ = pas de variation de Z ; LL ; les différentes constantes rotationnelles et poids statistiques ; R et G, domaine de reproduction de la bande et intervalle entre chaque point reproduit ; S, fonction d'appareil ; T, température absolue de l'expérience ; D_6 , une option pour le calcul des poids statistiques suivant la parité du groupe ; J MAX et K MAX, valeurs maximales de J et K ; INT MN, intensité minimale ; P, facteur de cadrage.

IV.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX : INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES.

Avant de présenter les résultats expérimentaux, il a paru intéressant de faire un bilan des influences des différents paramètres utilisés dans le programme.

IV.2.A - Le paramètre LL :

Le paramètre LL est relatif aux règles de sélection. Les valeurs $LL = 1$ et $LL = 3$ pour les bandes de type E" permettent le calcul avec la règle de sélection $\Delta K = \pm 1$. La seule différence provient de ce que pour $LL = 3$, seules les branches P_Q et R_Q sont calculées. L'influence de $LL = 1$ se manifeste par l'apparition d'"ailes" aux deux branches P_Q et R_Q (Fig. 5). Les valeurs paires (2 et 4) de LL, relatives à la règle de sélection $\Delta K = \pm 2$, n'ont pas été utilisées dans le cadre de ce travail.

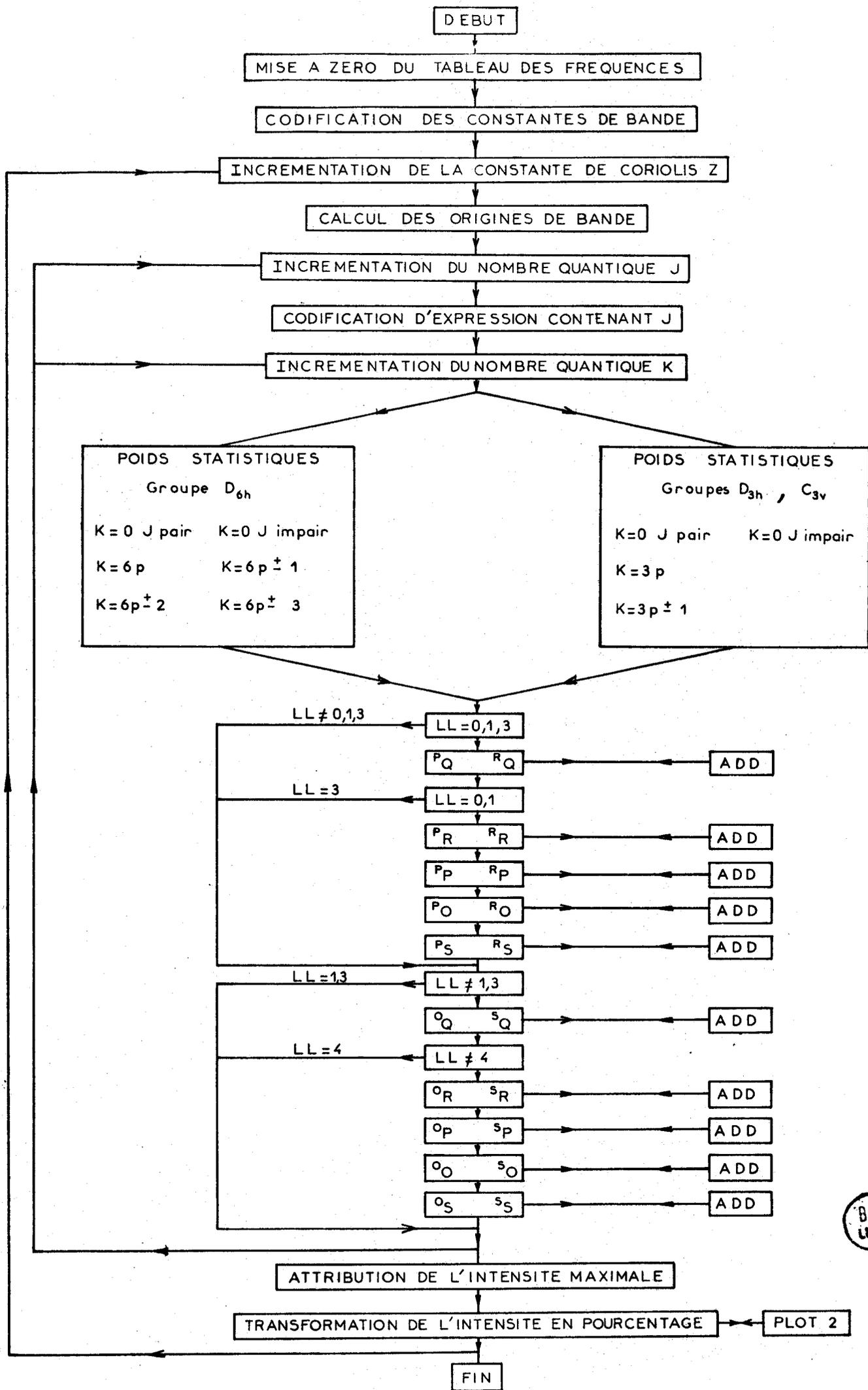
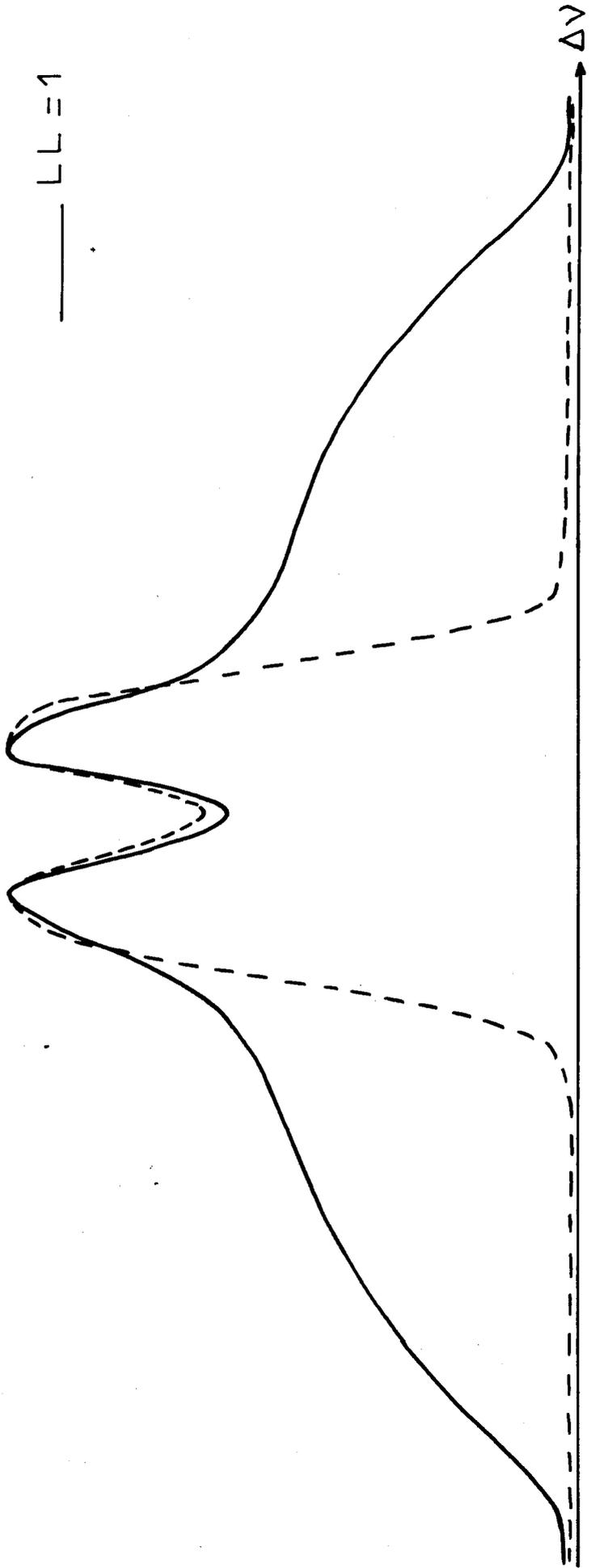


Figure 5 : Influence du paramètre LL

--- LL=3

— LL=1



IV.2.B - Influence de la température :

Le programme est prévu pour calculer le contour à la température de l'expérience. Nous montrons que l'influence de la température sur le spectre observé est la même que celle de T sur le contour calculé (Fig. 6) tout au moins en ce qui concerne l'écartement des deux maxima.

IV.2.C - La fonction S :

Les deux paramètres S et G sont reliés entre eux par la relation $G < \frac{S}{2}$. En effet, S est la largeur de la fonction de triangulation et G l'intervalle entre les points calculés du contour. Il faut donc que cette relation soit satisfaite et plus l'écart entre G et S/2 sera grand, meilleure sera la précision du calcul. Nous avons vérifié que pour une fonction de triangulation inférieure à la séparation entre chaque raie ($S = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ et $G = 0,01 \text{ cm}^{-1}$), la bande calculée était bien résolue (Fig. 7). Ici, nous devons faire une remarque, il faut distinguer le cas de la simulation d'un contour de bande de celui de la simulation d'une bande résolue. Pour une séparation de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ entre la raie de rotation-vibration, nous avons essayé une fonction S de 5 cm^{-1} et G variant de $2,5 \text{ cm}^{-1}$ à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (ce qui correspond à un rapport de 1/2 à 1/50). Il s'est avéré que le profil obtenu pour le rapport 1/5 ($G = 1 \text{ cm}^{-1}$) était suffisamment précis en vue d'une comparaison avec une enveloppe expérimentale où un bruit important se superpose. Les résultats obtenus avec un tel rapport S/G, pour le calcul d'une bande étalée sur 60 cm^{-1} ne nécessitait pas un temps de calcul important. La précision obtenue avec un rapport S/G supérieur n'est pas indispensable lors de la simulation d'un contour de bande d'autant plus que le temps de calcul est augmenté. Le problème est différent lors du calcul d'une structure résolue. Nous avons procédé au même type de vérification pour une séparation entre raies de $3,6 \text{ cm}^{-1}$ et une fonction d'appareil de 2 cm^{-1} , le pas variant de 1 cm^{-1} à $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

Figure 6 : Influence de la température

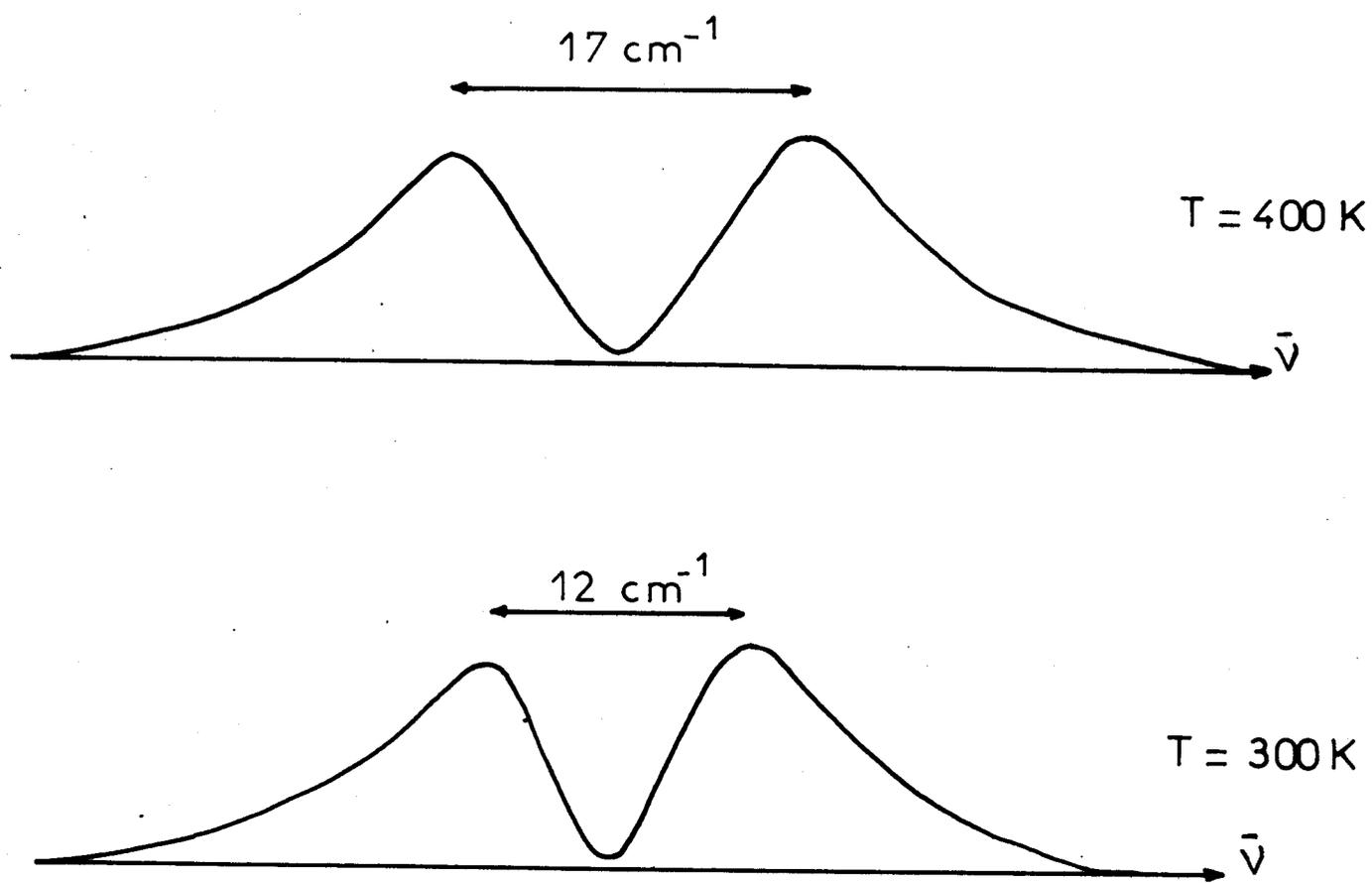
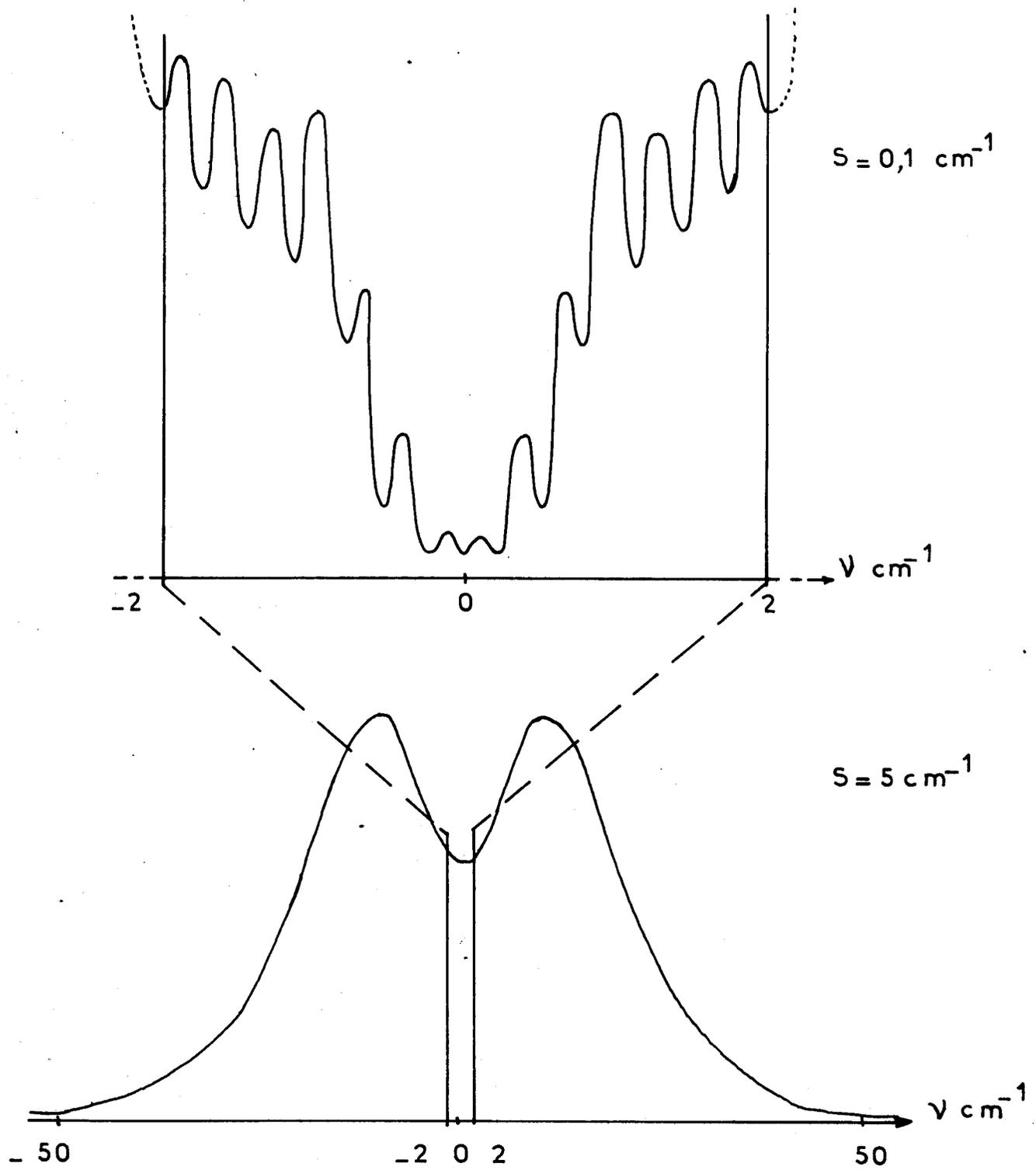


Figure 7 : Influence de la fonction S''
largeur de fentes



Pour des valeurs de S/G inférieures à $1/10$, il est apparu que le gain en précision n'augmentait pratiquement plus alors que le temps de calcul s'allongeait considérablement. Mais avec ce rapport S/G de $1/10$, on arrive à des valeurs de G très petites quand on a besoin d'une grande résolution (par exemple $S = 1 \text{ cm}^{-1}$, il faut $G = 0,1 \text{ cm}^{-1}$), il semblerait que pour de telles résolutions, le programme ne soit plus satisfaisant, il faudrait alors faire une convolution supplémentaire entre la raie "linéaire" correspondant à la transition $(J'', K'') \rightarrow (J', K')$ et une fonction de Lorentz dont la largeur à mi-hauteur est la largeur naturelle de raie ($0,2 \text{ cm}^{-1}$). Cette condition n'est d'aucune utilité pour le calcul d'enveloppe de bandes dont les raies sont très peu espacées, puisque le pas G est très supérieur à la largeur naturelle de raie.

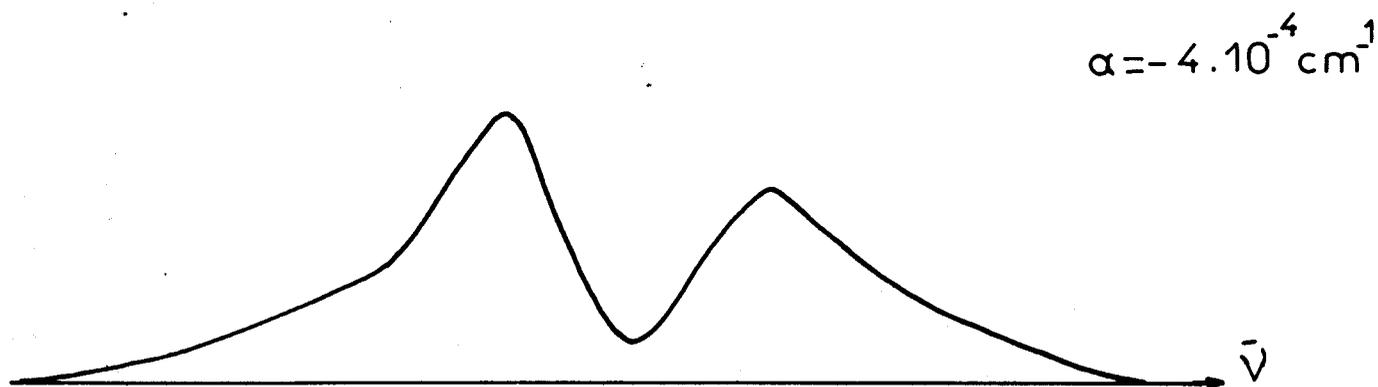
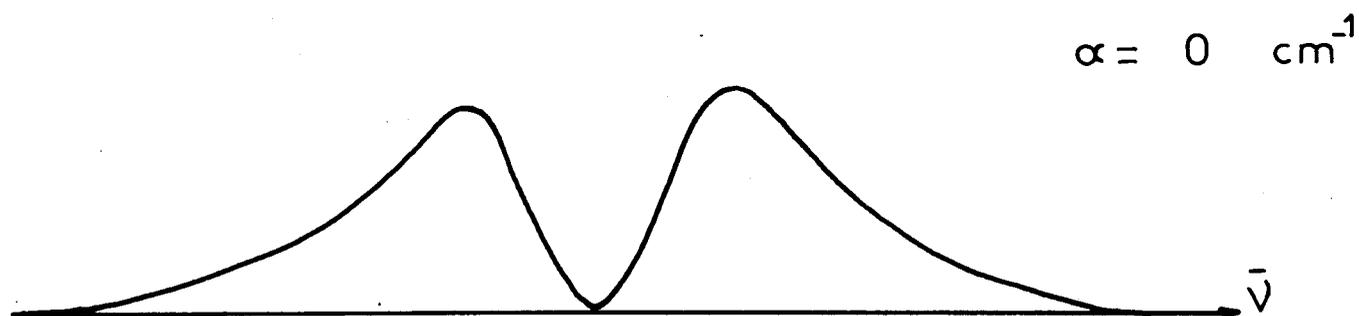
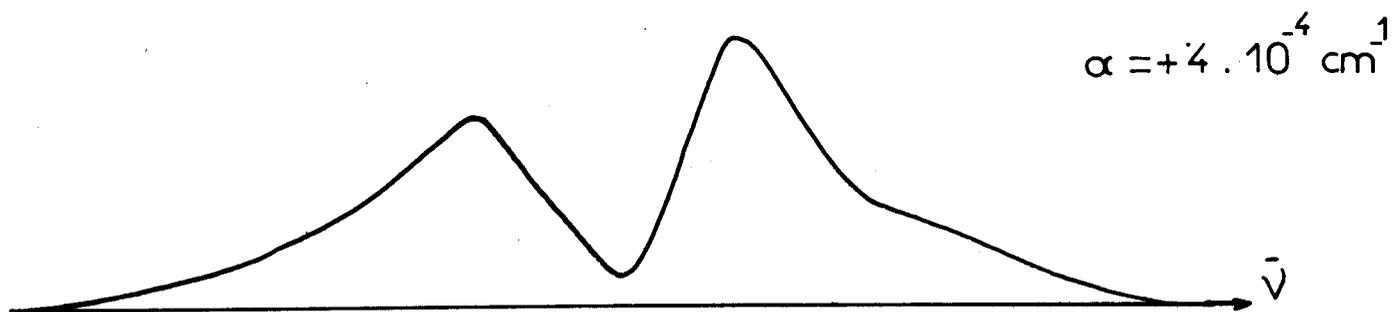
IV.2.D - Les paramètres AA et AB :

Les paramètres AA et AB respectivement égaux à $A'' - A'$ et $B'' - B'$ ont une très grande influence sur la symétrie du contour calculé. Comme l'a montré S. SPORTOUCH (6), pour les toupies sphériques, nous observons une parfaite symétrie du contour pour AA et AB nuls, symétrie qui se détruit au profit de la branche de haute fréquence pour des AA et AB positifs et au profit de la branche de basse fréquence quand AA et AB sont négatifs (Fig. 8). Mais ceci n'est valable que pour AA et AB voisins ; pour AA et AB très différents (par exemple $AA = -AB$) on observe un élargissement de chacune des branches qui sont presque symétriques - ayant le même effet qu'une résolution inférieure.

IV.2.E - La constante Z :

Enfin, le paramètre le plus important, puisque c'est celui que l'on cherche à déterminer, est Z ou ζ constante de Coriolis. Si l'influence des paramètres précédents n'était pas particulièrement grande, celle de Z est déterminante pour la forme générale de la courbe.

Figure 8 : Influence de la constante α



Pour Z très négatif ($\neq -1$) une seule branche Q apparaît ; quand Z augmente, elle s'élargit puis vers $Z = -0,2$ elle commence à se dédoubler. Cette séparation va en augmentant avec Z . Nous résumons ceci dans le tableau suivant :

$Z (\zeta)$	Forme du contour
- 1	une seule branche Q de plus en plus large.
- 0,4	apparition d'un dédoublement
- 0,2	branche Q double de plus en plus séparée.
0,0	
+ 1	

IV.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX : CALCUL DES CONSTANTES DE CORIOLIS DU BORAZENE.

Nous avons choisi d'étudier la molécule du borazène car une nouvelle détermination du champ de force peut être effectuée à partir des travaux de VERGOTEN sur le benzène. Les constantes rotationnelles ont été calculées par le programme INERTIE à partir de la géométrie établie par S.H. BAUER (15) et nous trouvons $B = 0,174 \text{ cm}^{-1}$, A et $C = 0,087 \text{ cm}^{-1}$. Sur les trois modes d'espèce E'' observés en phase vapeur, deux ont été enregistrés très lentement afin d'obtenir la forme de l'enveloppe de rotation-vibration. Aucune résolution n'est possible par un enregistrement classique car la molécule possède une grande inertie. Le troisième mode E'' est masqué par la raie à 938 cm^{-1} d'espèce A'_1 et nous n'avons pu observer aucune structure particulière susceptible d'être exploitée. Les enregistrements sont présentés aux figures 9, 11 et 13. L'observation de ces enregistrements et les conclusions de l'étude de l'influence des différents paramètres sur la forme des contours calculés nous amène à faire une constatation :

- la bande ν_{20} est pratiquement symétrique : la constante α à utiliser sera très petite et positive puisque la branche de haute fréquence est plus intense. Ceci est justifié car le mouvement correspondant à ce mode est le balancement hors du plan des liaisons BN qui va déformer la molécule tout en lui laissant une grande symétrie

et une grande inertie.

- Au contraire, la bande ν_{19} est fortement asymétrique au profit de la branche de basse fréquence. La constante ζ à utiliser sera donc très grande et négative. En effet, ce mode est dû à la déformation des liaisons BH hors du plan et ce mouvement va influencer sur les constantes de rotation.

Bande ν_{20} :

Le spectre ayant été enregistré à 400 K et avec des fentes de 5 cm^{-1} , nous avons donné ces valeurs à la fonction d'appareil S et à la température T. Pour mener à son terme le calcul du contour de la bande, nous avons tout d'abord fixé $LL = 3$ puisqu'elle apparaît pratiquement sans "ailes" ; puis nous avons cherché à obtenir la faible dissymétrie. La valeur de α acquise ($\alpha = 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), nous avons vérifié que le paramètre LL était bien choisi : $LL = 1$ entraîne effectivement une structure à deux types de maxima, structure que nous n'observons pas en réalité. Il reste à faire varier Z jusqu'à ce que le contour calculé coïncide le mieux possible avec le contour observé (Fig. 9 et 10) : ceci se réalise pour $Z = 0,60 \pm 0,05 = \zeta^{E''}_{20}$, bien que du côté des hautes fréquences l'accord ne soit pas parfait, mais d'autres valeurs ne rendaient pas aussi bien compte de la séparation des deux maxima.

La différence entre le contour calculé et le contour observé vient de ce que du côté haute fréquence apparaît une raie (repérée par une * sur la figure 9). Cette raie, située à 299 cm^{-1} , est attribuée à un produit de décomposition du borazène ; du côté des basses fréquences, l'absence de coïncidences est due à la superposition des dernières raies de rotation de l'azote et du début de la bande ν_{20} .

Bande ν_{19} :

Par la même méthode pour la bande 790 cm^{-1} , nous obtenons $Z = 0,55 \pm 0,05 = \zeta^{E''}_{19}$ avec $\alpha_A = 2,5 \cdot 10^{-3}$ et $\alpha_B = 1,2 \cdot 10^{-3}$ (Fig. 11 et 12). Ici encore, une raie de faible intensité à 768 cm^{-1} interdit

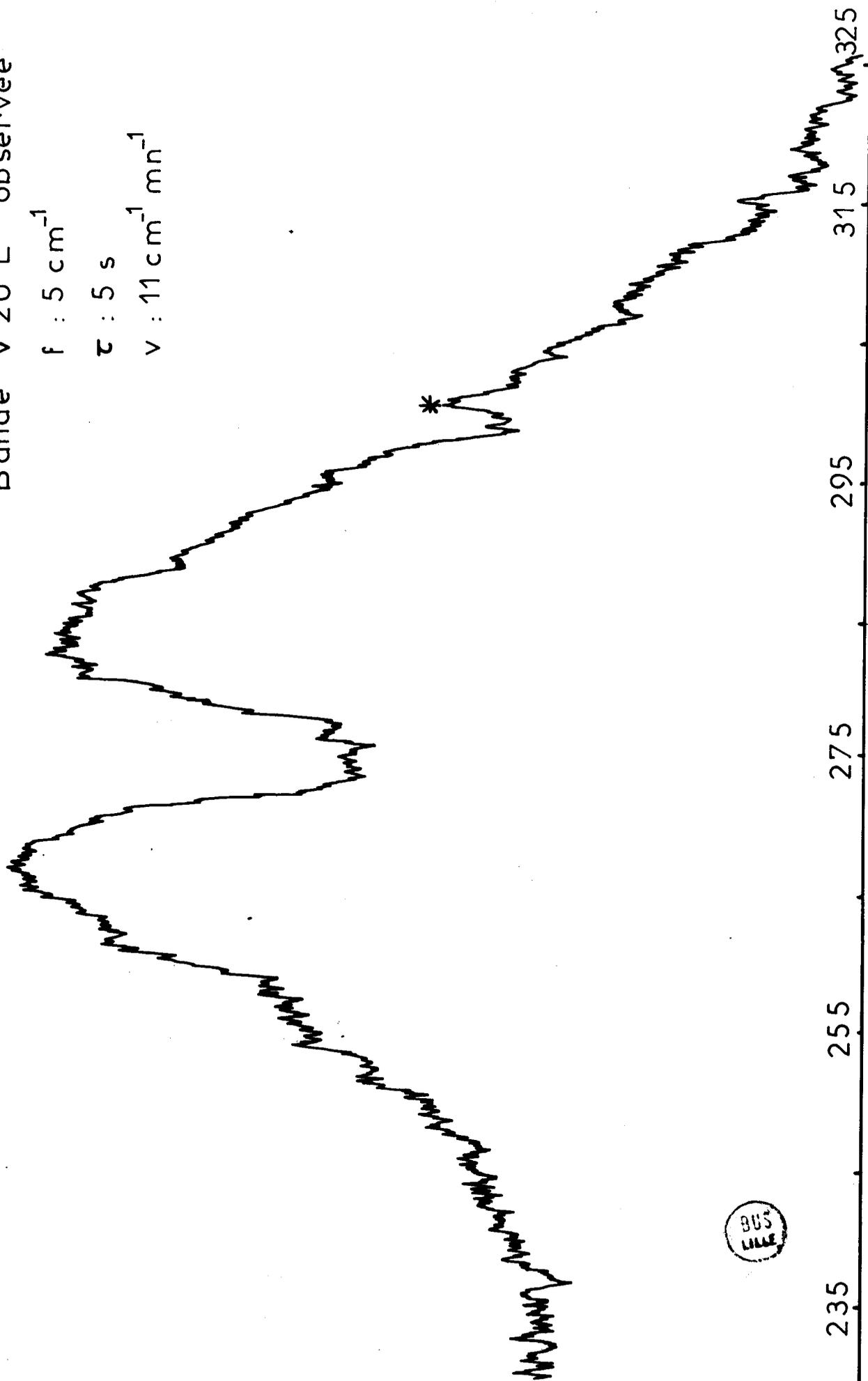
Figure 9

Bande V 20 E'' observée

$f : 5 \text{ cm}^{-1}$

$\tau : 5 \text{ s}$

$v : 11 \text{ cm}^{-1} \text{ mn}^{-1}$



BUS
LILLE

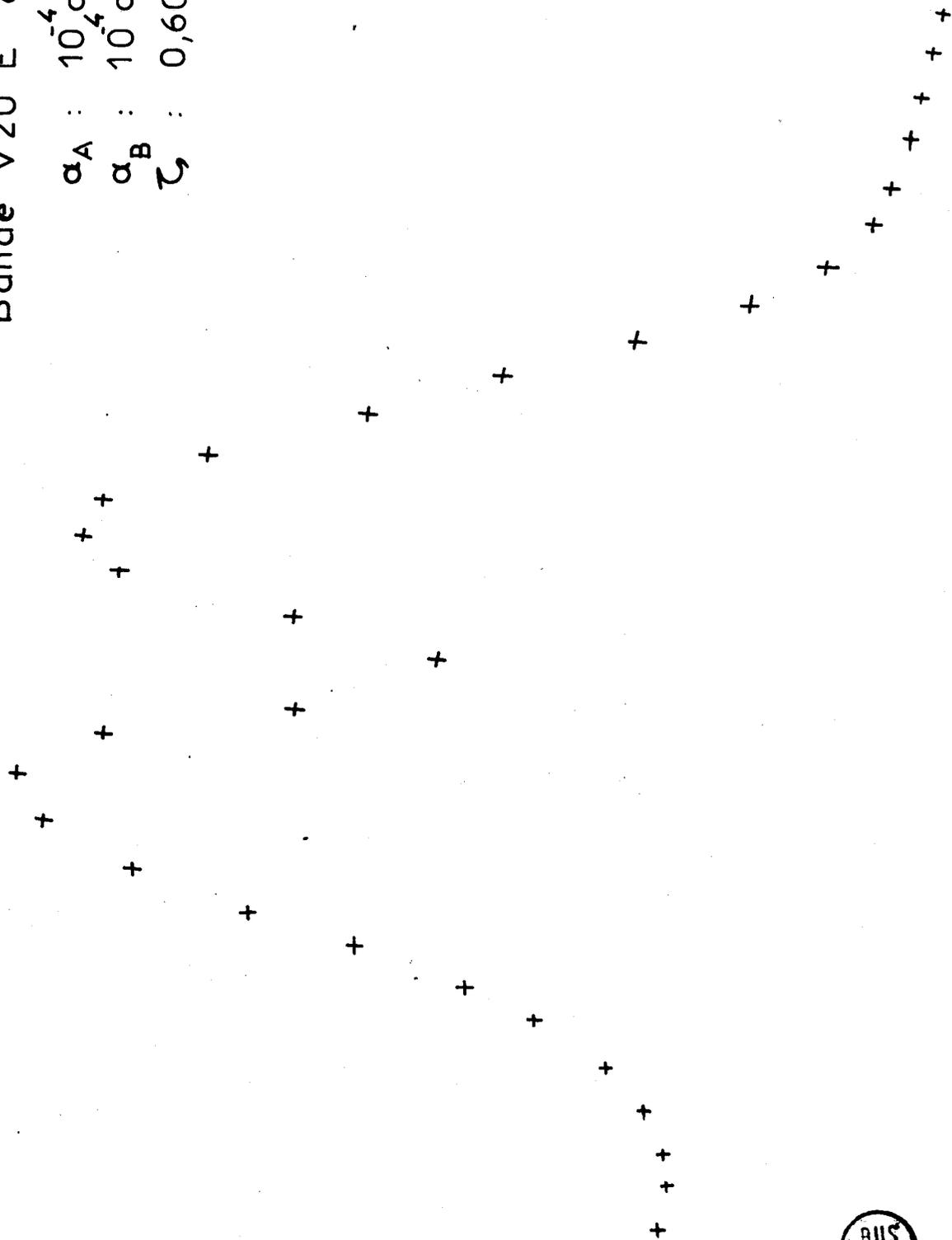
Figure 10

Bande V20 E'' calculée

$$\alpha_A : 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\alpha_B : 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$\zeta : 0,60$$



$\Delta\nu$

Figure 11

Bande V19 E'' observée

$f : 3 \text{ cm}^{-1}$

$\tau : 5 \text{ s}$

$\nu : 11 \text{ cm}^{-1} \text{ mn}^{-1}$

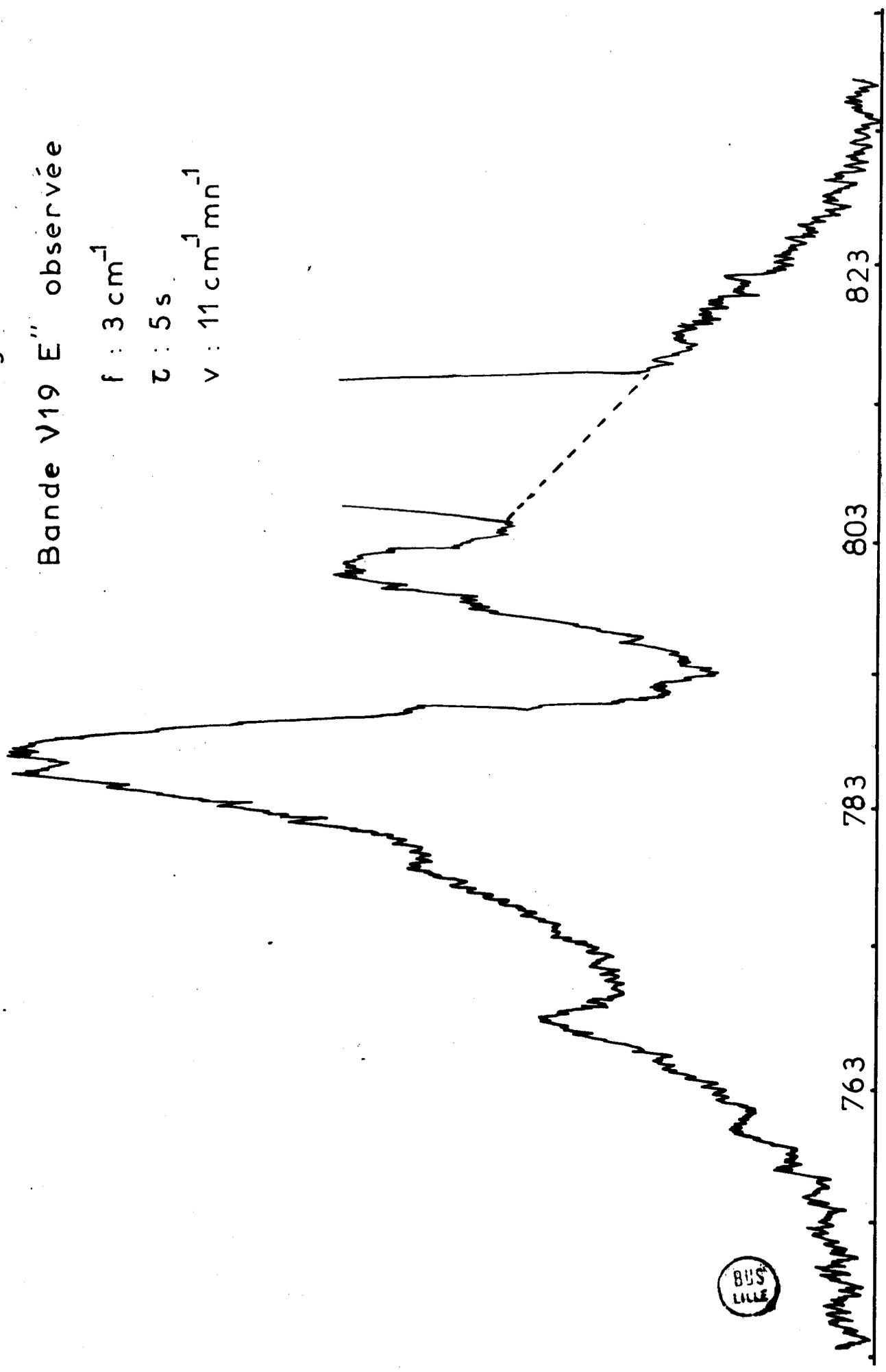
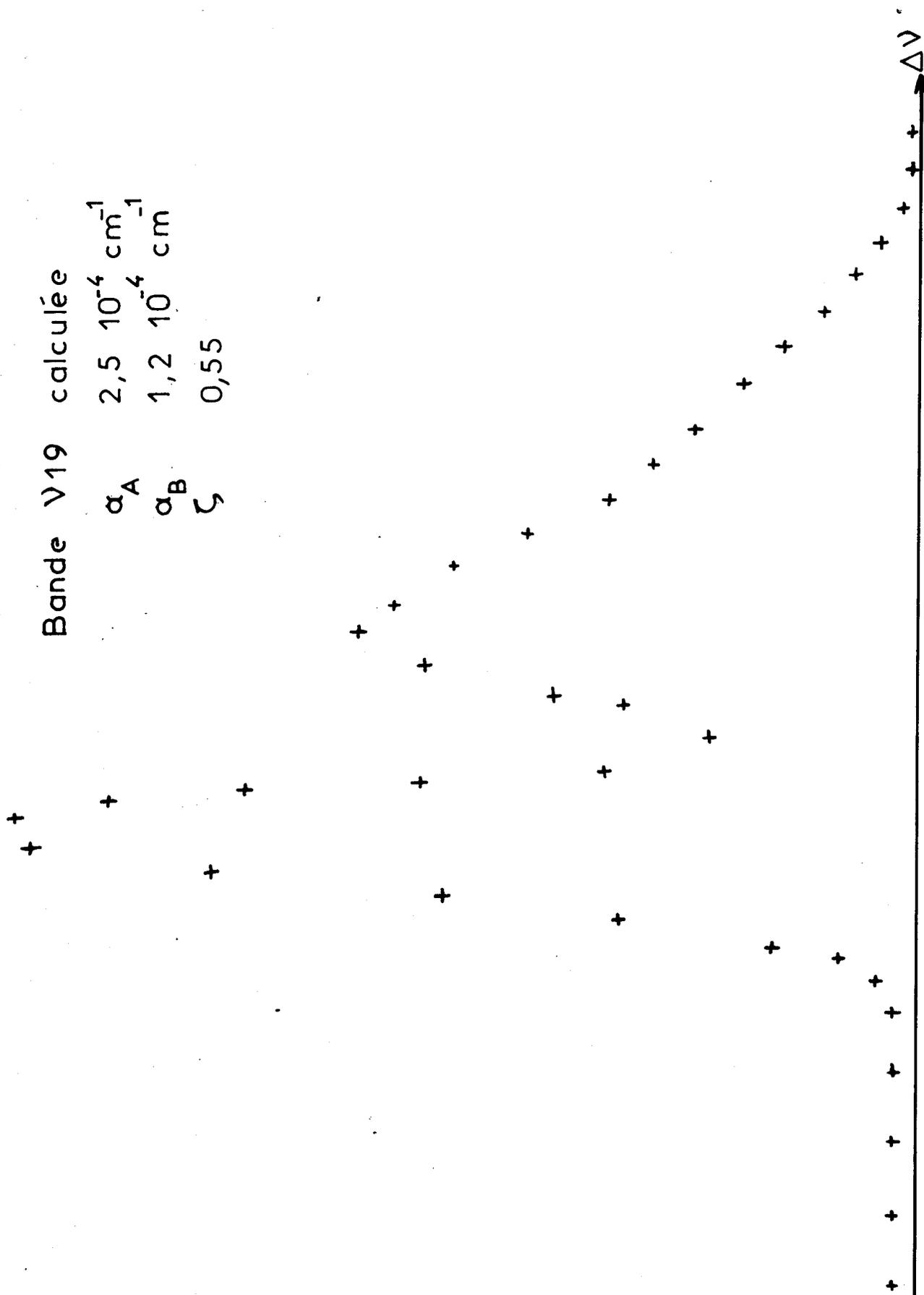


Figure 12

Bande ν_{19} calculée
 α_A $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
 α_B $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
 ζ 0,55



la coïncidence entre le spectre calculé et le spectre observé.

Bande ν_{18} :

La figure 13 représente la région 950 cm^{-1} où apparaît la ν_{18} . Cette raie apparaît comme une branche Q très fine, il ne nous a pas été possible de faire une simulation de ce contour mais compte-tenu de l'étude de l'influence de Z faite plus avant, on doit s'attendre à une valeur très négative de Z et nous donnerons $\zeta_{18}^{E''} = -1,0 \pm 0,1$. La règle des sommes $\sum \zeta_i^{E''} = -1 + \frac{B}{2C} = 0$ est vérifiée aux incertitudes près puisque $\zeta_{20}^{E''} + \zeta_{19}^{E''} + \zeta_{18}^{E''} = 0,15$

d'où les trois $\zeta_i^{E''}$ du borazène :

$$\zeta_{20}^{E''} = 0,60 \pm 0,05$$

$$\zeta_{19}^{E''} = 0,55 \pm 0,05$$

$$\zeta_{18}^{E''} = -1,0 \pm 0,1$$

CONCLUSION :

En phase vapeur, l'interaction entre la rotation et la vibration donne naissance à des structures particulières. Nous avons montré que l'enveloppe du spectre de rotation des toupies symétriques assez lourdes permettra d'avoir une première approximation de la constante de rotation B qu'il sera possible de déterminer par interférométrie. Le calcul des poids statistiques des niveaux ^{de} différents J et K a été décrit et une généralisation à des molécules comportant de nombreux atomes (quelqu'en soit leur nombre) a été proposée. Le contour des bandes de rotation-vibration des modes d'espèce E'' est simulé par un programme de calcul numérique afin de déterminer les constantes d'interaction rotation-vibration, les ζ de Coriolis du borazène. Ces différents exemples prouvent que les contours de bandes de rotation et de rotation-vibration peuvent apporter autant de renseignements que les mêmes structures résolues mais peut être avec moins de précision.

Figure 13

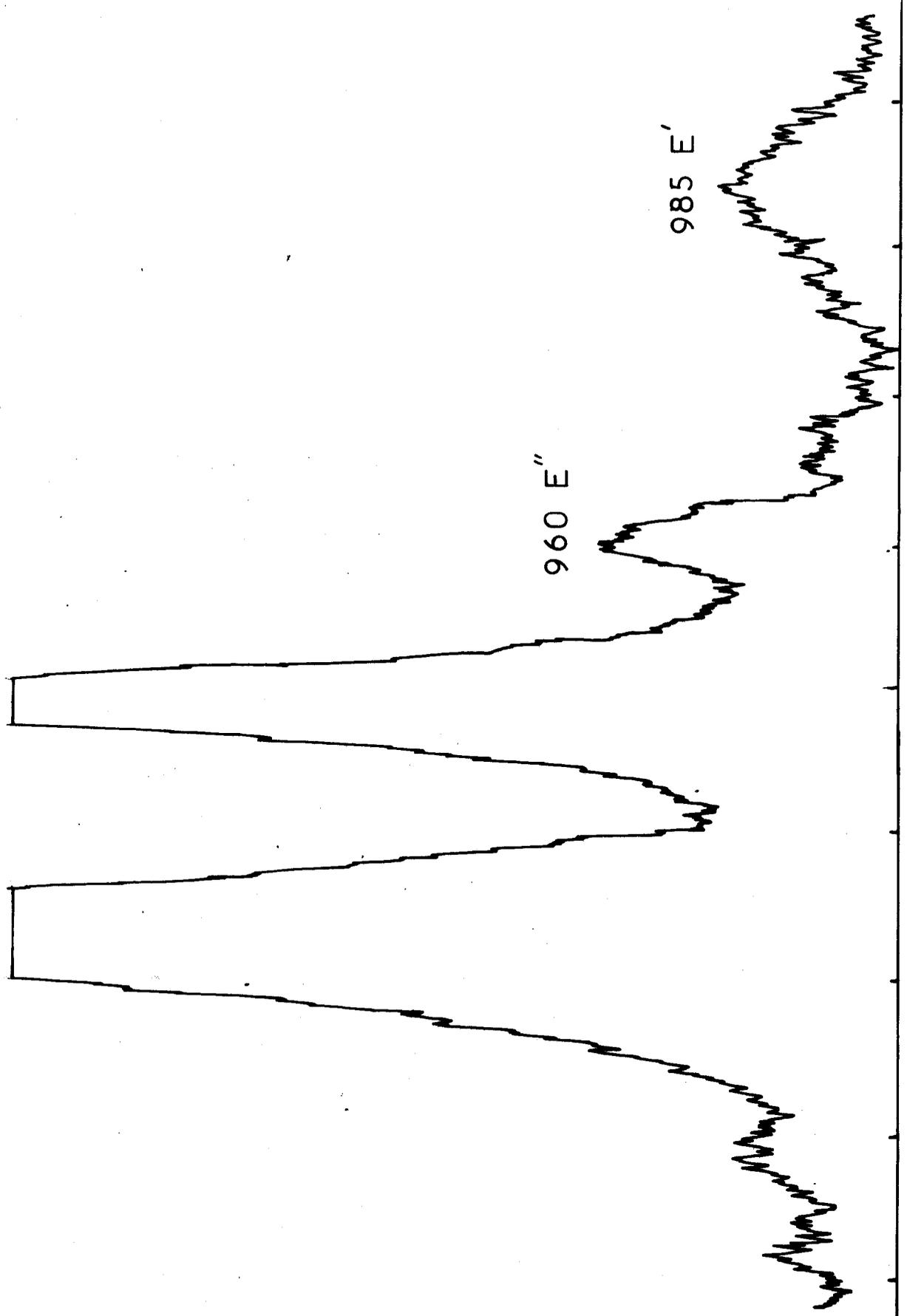
Région 950 cm^{-1}

$952 \text{ A}'_1$

$938 \text{ A}'_1$

$960 \text{ E}''$

$985 \text{ E}'$



- . BIBLIOGRAPHIE . -

- 1) E. TELLER
Hand und Jahrb. Chem. Phys., 1934, 43 (9), 11
- 2) E. TELLER et G. PLACZEK
Z. für Physik, 1933, 81, 209
- 3) E.H. RICHARDSON
Thèse Toronto, 1959
- 4) S. BRODERSEN
J. Mol. Spectry, 1961, 6, 511
- 5) F.N. MASRI
J. Raman Spectry, 1973, 1, 221
- 5) S. SPORTOUCH
Thèse Montpellier, 1972
- 7) P.M. MATHAI, G.G. SHEPHERD, H.L. WELSH
Can. J. Phys., 1956, 34, 1448
- 8) B.L. CRAWFORD, J.I. EDSALL
J. Chem. Phys., 1939, 7, 223
- 9) W.C. PRICE, R.D.B. FRASER, T.S. ROBINSON, H.C. LONGUET-HIGGINS
Discussion Faraday Soc., 1950, 9, 131
- 10) R.A. SPURR et S. CHANY
J. Chem. Phys., 1951, 19, 528

- 11) H. WATANABE, T. TOTANI, N. NAKAGAWA, M. KUBO
Spectrochimica Acta, 1960, 16, 1070
- 12) K. NIEDENZU, W. SAWOCHNY, H. WATANABE, J.W. DAVIDSON
T. TOTANI et W. WEBER
Inorg. Chem. 1967, 6 (8), 1453
- 13) K.E. BLICK, J.W. DAWSON, K. NIEDENZU
Inorg. Chem., 1970, 9 (6), 1416
- 14) G. VERGOTEN
Thèse 3ème Cycle, Lille 1973
- 15) S.H. BAUER
J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 524
- 16) W. HARSCHBARGER, G. LEE, R.F. PORTO, S.H. BAUER
Inorg. Chem., 1969, 8, 1683
- 17) R. NEMANICH, S.A. SOLIN, G. VERGOTEN
Communication privée
- 18) S. BRODERSEN, A. LANGSETH
Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Schk., 1956, 1, 1
- 19) C.R. BAILEY, J.B. HALE, N. HERZFELD, C.K. INGOLD, A.D. LECKIE
H.G. POOLE
J. Chem. Soc., 1946, p. 225
- 20) R. DEMOL
D.E.S., Lille 1974
- 21) S.L. GERHARD et D.M. DENNISON
Phys. Rev., 1933, 43, 197
- 22) R.M. BADGER et L.R. ZUMWALT
J. Chem. Phys., 1938, 6, 711

- 23) V. TABACIK et G. FLEURY
J. Mol. Struct., 1969, 4, 117
- 24) J. JOHNSTON et G. DENNISON
Phys. Rev., 1935, 48 (1), 868
- 25) R. GAUFRES et S. SPORTOUCH
J. Mol. Spectry, 1971, 39, 527
- 26) E.B. WILSON Jr.
J. Chem. Phys., 1935, 3, 276
- 27) F.N. MASRI
Comp. Phys. Com., 1970, 1, 349

-oo0oo-

- . CONCLUSION . -

L'étude d'une phase gazeuse permet d'obtenir des résultats sur la molécule libre. Ces résultats peuvent être très différents de ceux tirés d'une étude des phases liquide et solide. En particulier dans le cas de l'isomérisation rotationnelle, nous avons montré qu'il pouvait exister, pour certaines molécules, un rapport deux entre les ΔH mesurés en phase liquide et en phase vapeur. Le ΔH est obtenu à partir de l'évolution en fonction de la température des deux raies attribuées à chacun des isomères présents dans la phase étudiée. Cette attribution est facilitée par l'étude du spectre de la phase solide où il n'existe que l'isomère le plus stable. Les deux molécules présentant une différence d'enthalpie en phase vapeur double de celle en phase liquide ne sont pas les seuls exemples de la littérature ; il serait intéressant de poursuivre cette étude afin de trouver d'autres rotamères ayant cette particularité. Nous avons également tracé les courbes de variation de potentiel lors de la rotation interne de la molécule. La détermination de la forme de la courbe n'est possible que si l'on est en possession de suffisamment de données structurales sur la molécule. Mais on peut ainsi calculer la fréquence de torsion des autres isomères et les coefficients de couplage de spins qui pourront être utilisés pour une explication très précise des spectres RMN.

Lorsque l'on recherche les fréquences fondamentales d'une molécule à l'état libre, il faut l'étudier à l'état gazeux. Dans la mesure du possible, il est souhaitable de comparer le spectre Raman



et Infrarouge du corps pris dans le même état physique et de préférence gazeux. L'intérêt des spectres Raman des gaz réside dans le fait que des vibrations symétriques donnent lieu à des branches Q très fines, ce qui permet de les identifier et les résoudre plus facilement qu'en Infrarouge. Les vibrations dégénérées présentent une très forte interaction rovibrationnelle qui se traduit par des structures particulières des bandes. Dans ce travail, le spectre Raman du borazène vapeur a été étudié pour la première fois et une attribution des fondamentales est proposée ainsi que celle du Benzène-1, 3, 5 d_3 . Une analyse du contour des fondamentales dégénérées de type E" du Borazène a conduit à des valeurs de constantes de Coriolis qui serviront à un traitement par coordonnées normales. Ce travail représente une application du calcul des contours de bandes aux spectres Raman des molécules toupies symétriques. Cette technique a été utilisée depuis plusieurs années pour les études Infrarouge et, est connue sous le nom de "méthode des séparations P-R" pour l'évaluation des constantes de couplage de Coriolis. Il semblerait que cette méthode puisse être appliquée à l'analyse des bandes Raman avec quelques difficultés mineures, à condition que soit obtenu un contour expérimental convenable.

- . ANNEXE I . -

I.A - Spectres de vibration des cétones et aldehydes :

I.A.1 - Acetaldehyde 2-d₁

I.A.2 - Propanal

I.A.3 - Butanone

I.A.4 - Methyl-Propyl-Cetone

I.B - Spectres de vibration des toupies symétriques :

I.B.1 - Benzène-1, 3, 5 d₃

I.B.2 - Borazène

Légendes des figures de l'annexe A

ACETALDEHYDE 2d₁.

Spectre Infrarouge

réalisé par le Professeur H. HOLLENSTEIN.

Epaisseur de cuve : 10 cm

Fenêtres : CsBr

Pression : 100 torr

Résolution moyenne

Vitesse de balayage rapide

Spectre Raman

Fentes.....	8 cm ⁻¹	
Constante de temps.....	1,6 s	Vapeur
Vitesse de balayage.....	100 cm ⁻¹	
Température.....	350 K	
Fentes.....	1 cm ⁻¹	
Constante de temps.....	0,16 s	Liquide
Vitesse de balayage.....	100 cm ⁻¹ mn ⁻¹	
Température.....	300 K	
Fentes.....	1 cm ⁻¹	
Constante de temps.....	0,16 s	Solide
Vitesse de balayage.....	100 cm ⁻¹ mn ⁻¹	
Température.....	180 K	

enregistré par un double monochromateur

Excitatrice : 5145 Å

PROPANAL

Fentes..... 8 cm^{-1}
Constante de temps..... 1,6 s
Vitesse de balayage..... $70 \text{ cm}^{-1} \text{mn}^{-1}$
Température..... 400 K

Vapeur

Fentes..... 1 cm^{-1}
Constante de temps..... 0,16 s
Vitesse de balayage..... $70 \text{ cm}^{-1} \text{mn}^{-1}$
Température..... 300 K

Liquide

Fentes..... 1 cm^{-1}
Constante de temps..... $0,16 \text{ cm}^{-1}$
Vitesse de balayage..... $70 \text{ cm}^{-1} \text{mn}^{-1}$
Température..... 180 K

Solide

Tous ces spectres ont été enregistrés sur un double monochromateur.
Excitatrice 5145 \AA .

BUTANONE

Fentes..... 4 cm^{-1}
Constante de temps..... 1 s
Vitesse de balayage..... $50 \text{ cm}^{-1} \text{mn}^{-1}$
Température..... 370 K

Vapeur

Fentes..... $2,5 \text{ cm}^{-1}$
Constante de temps..... 1 s
Vitesse de balayage..... $50 \text{ cm}^{-1} \text{mn}^{-1}$
Température..... 300 K

Liquide

Fentes..... 2,5 cm⁻¹
Constante de temps..... 1 s
Vitesse de balayage..... 50 cm⁻¹mn⁻¹ *Solide*
Température..... 170 K

Spectres enregistrés sur un triple monochromateur.
Excitatrice 6471 Å.

METHYL - PROPYL - CETONE

Les spectres ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux du propanal excepté la température qui est de 390 K, 300 K, 190 K pour les phases vapeur, liquide et solide.

Légendes des figures de l'annexe B

BENZENE 1, 3, 5 d₃

Fentes..... 1 cm⁻¹
Constante de temps..... 0,16 s
Vitesse de balayage..... 70 cm⁻¹mn⁻¹ *Liquide*
Température..... 300 K

Fentes..... 6 cm⁻¹
Constante de temps..... 1,6 s
Vitesse de balayage..... 70 cm⁻¹mn⁻¹ *Vapeur*
Température..... 380 K

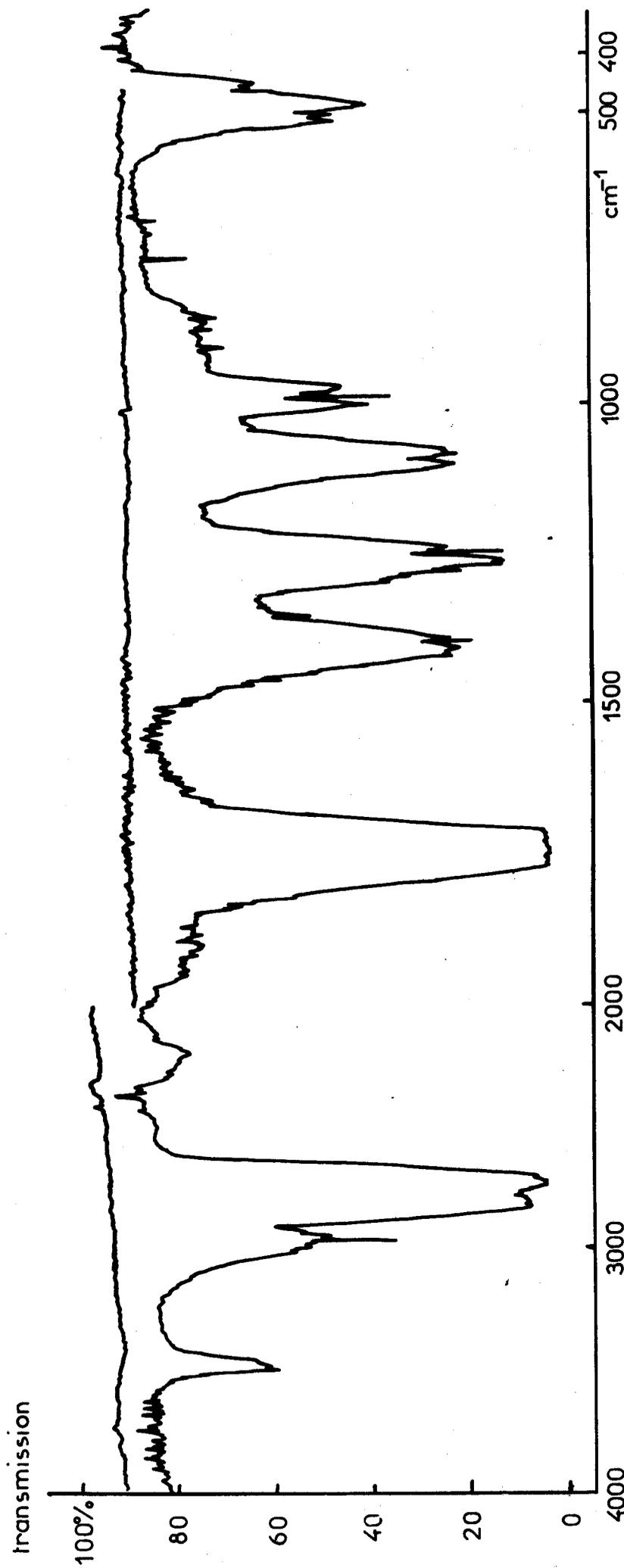
Spectres enregistrés sur un double monochromateur.
Excitatrice 5145 Å.

BORAZENE

Fentes..... 6 cm⁻¹ *Vapeur*
Constante de temps..... 1,6 s
Vitesse de balayage..... 70 cm⁻¹mn⁻¹

Spectre enregistré par un double monochromateur.
Excitatrice 5145 Å.

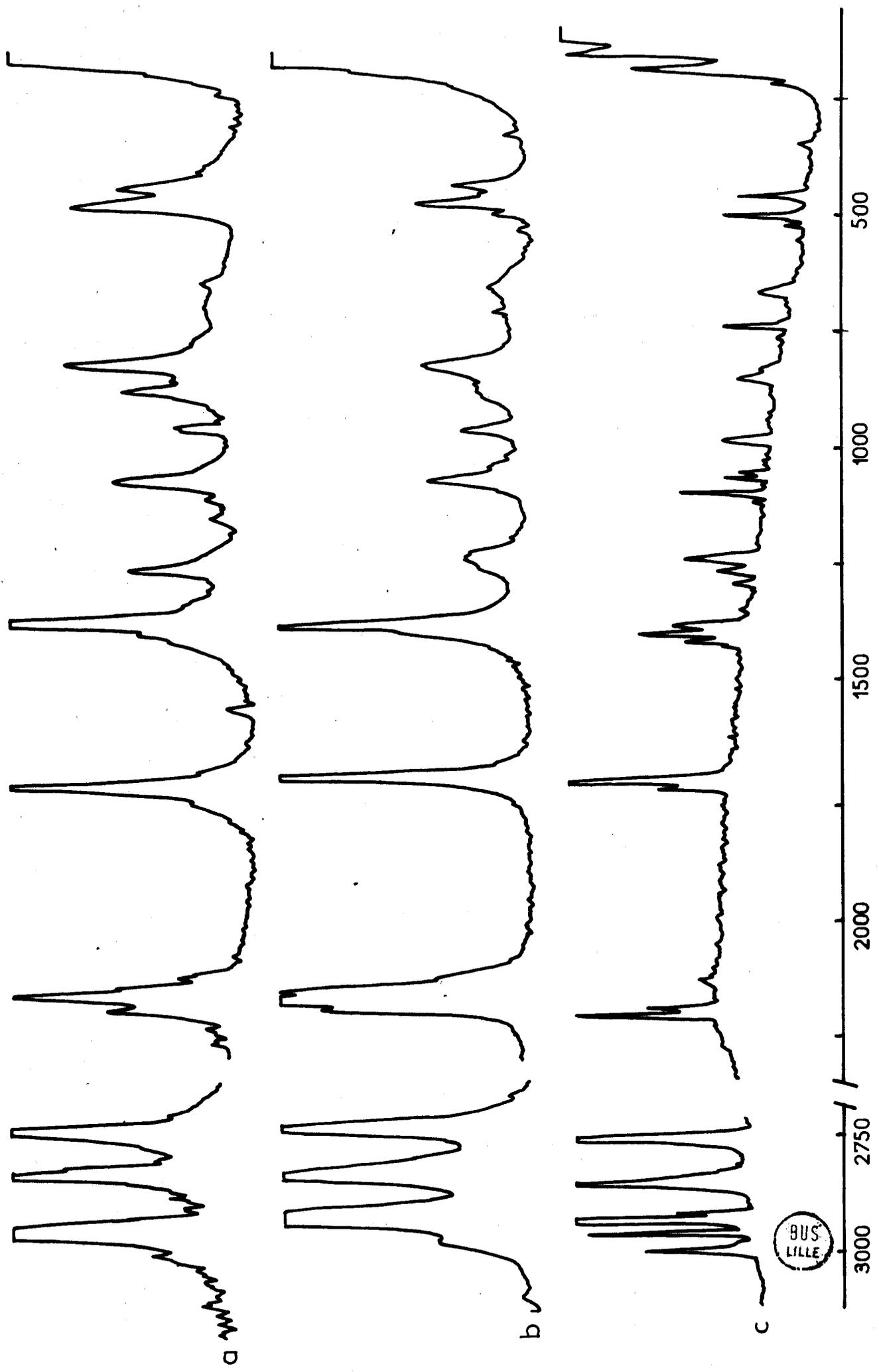
-oo0oo-



Specire Infrarouge gaz

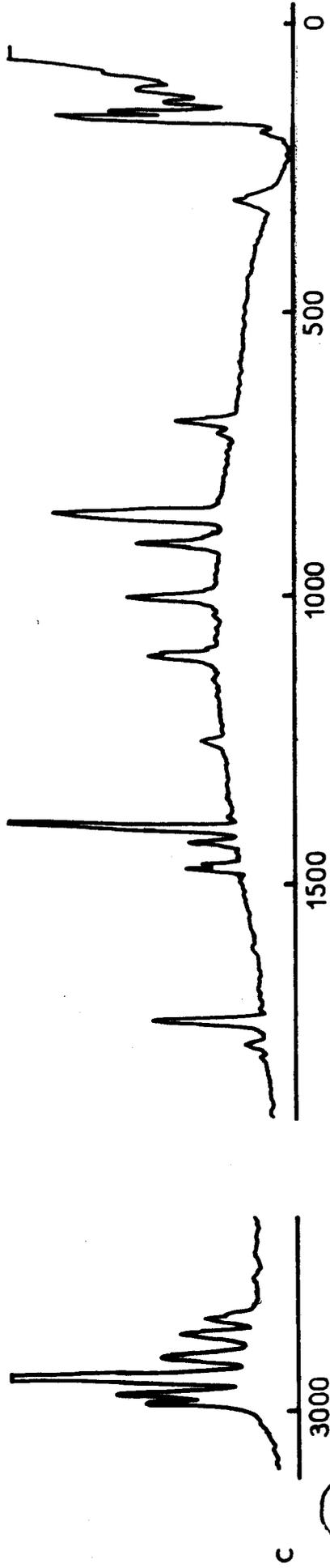
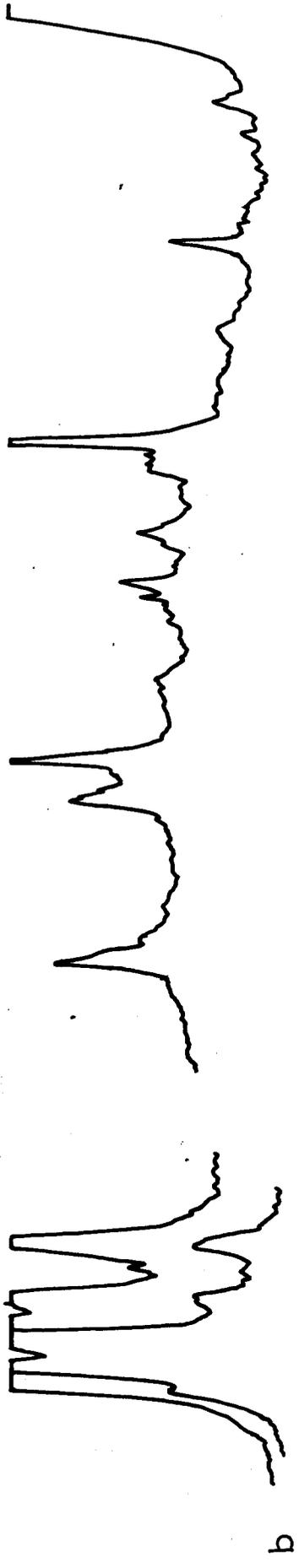
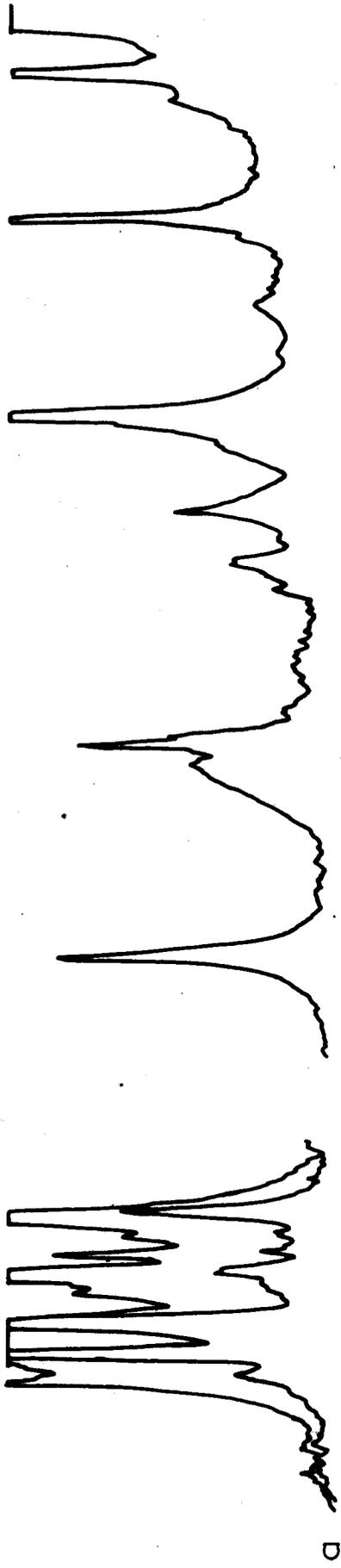
Acétaldéhyde - 2 d₁



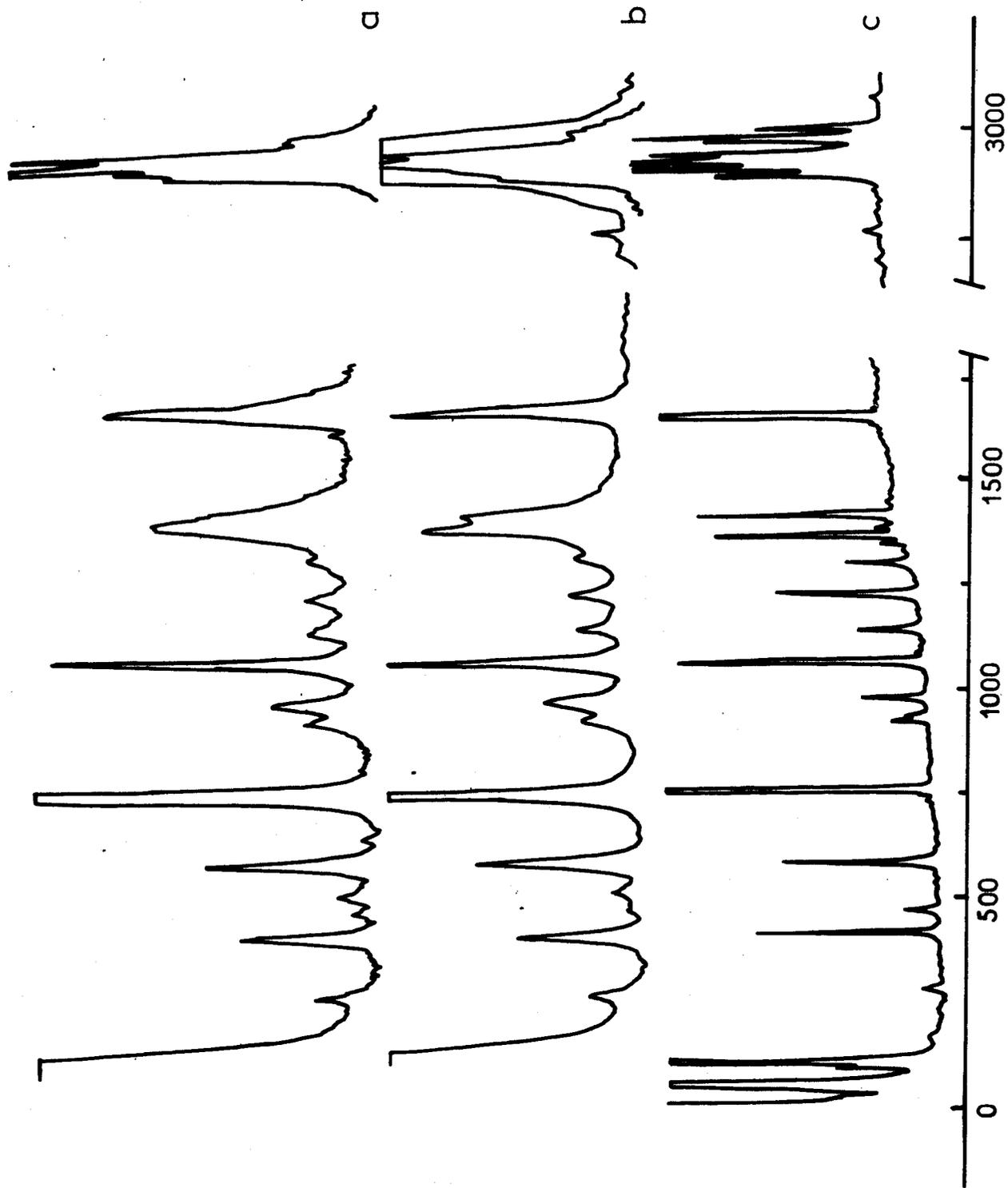


BUS
LILLE

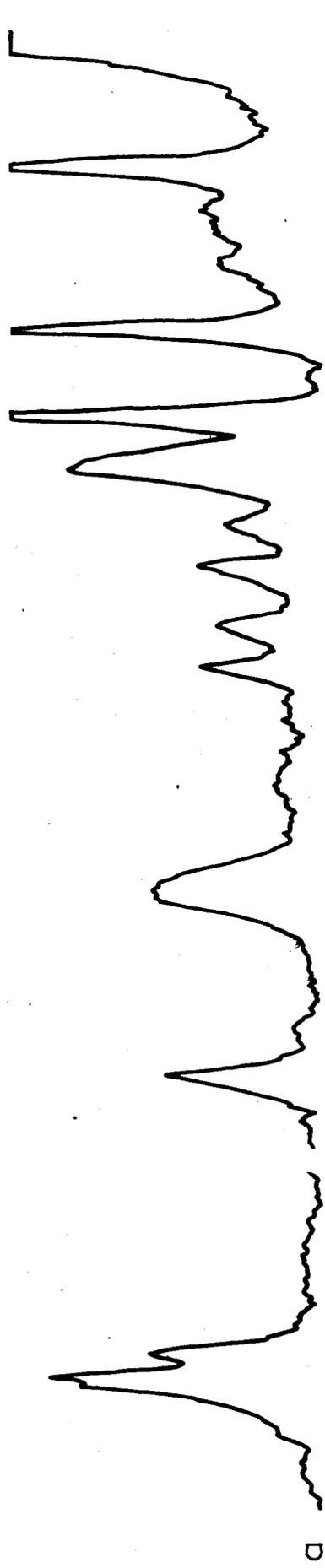
Acétaldéhyde - 2 d1 a) vapeur - b) liquide - c) solide



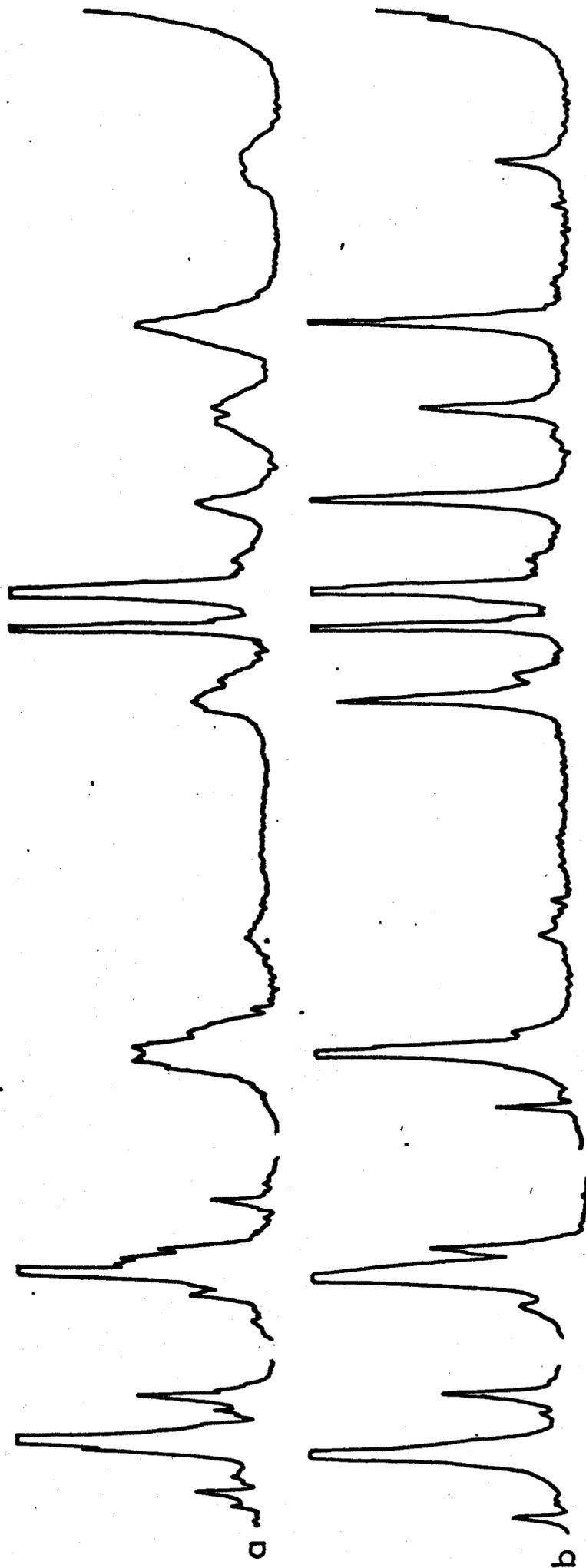
Propanal a) vapeur - b) liquide - c) solide



Butanone a) vapeur - b) liquide - c) solide

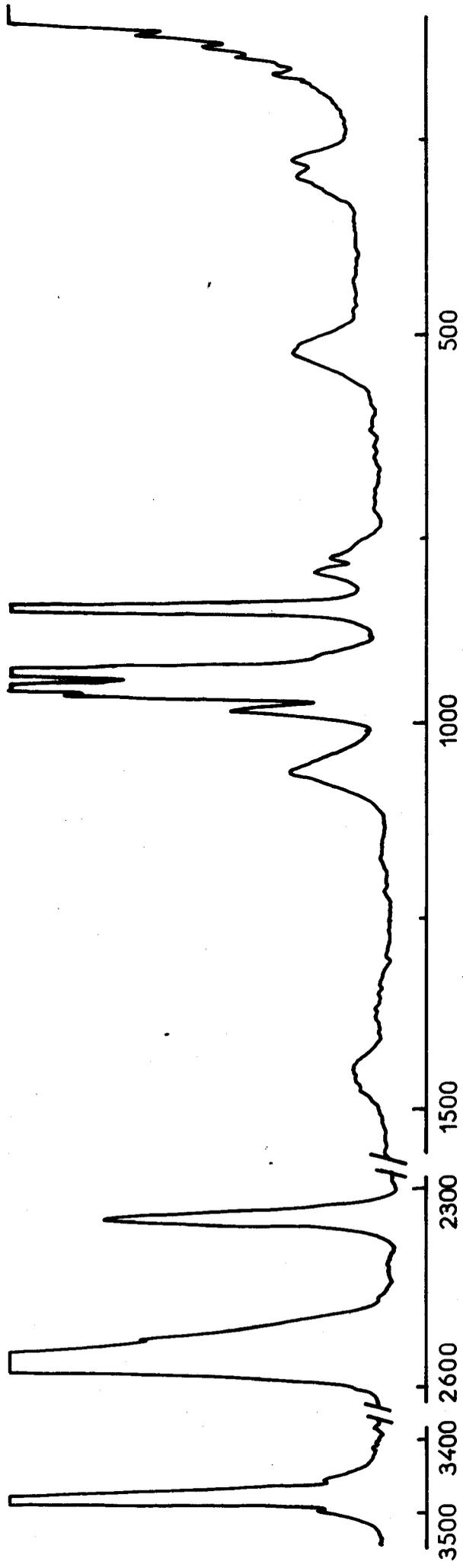


Méthyl propyl cénone a) vapeur - b) liquide - c) solide



Benzène-1,3,5 d₃ a) vapeur - b) liquide





Specire Raman en phase gaz
 $B_3 N_3 H_6$



- . ANNEXE II . -

II.A - PARTIE EXPERIMENTALE.

II.B - PREPARATION DU BENZENE-1, 3, 5 d_3 .

II.C - EXEMPLE DU CALCUL DES POIDS STATISTIQUES.

-00000-

II.A - PARTIE EXPERIMENTALE.

Parmi tous les composés utilisés pour ce travail, l'acétaldéhyde 2-d₁ et le sym-benzène-d₃ furent synthétisés spécialement. L'acétaldéhyde 2-d₁ nous a été fourni par le Professeur HOLLENSTEIN que nous remercions vivement ici ; le sym-benzène-d₃ synthétisé au laboratoire par la méthode de WILSON, décrite plus avant, présentait une pureté suffisante puisque aucune raie n'a pu être attribuée à un sous produit de deutération. Les différents aldéhydes et cétones proviennent des laboratoires Merck et ont fait l'objet d'une distillation avant la prise du spectre. Le borazène est le produit commercialisé par les laboratoires K et K.

Le spectre Raman est excité par la raie 5145 Å d'un laser à Argon ionisé pouvant délivrer une puissance de 1,5 watt sur cette raie ; il est dispersé par un double monochromateur équipé de réseaux de 1800 traits par millimètre utilisés dans le premier ordre, suivant un montage CZERNY-TURNER. Ce spectromètre est équipé d'un système de balayage rapide conçu et réalisé au laboratoire par WALLART (1). Il permet l'utilisation d'un mini ordinateur Spectrozoom 82 S.E.I. prévu pour l'accumulation des spectres dans le but d'éliminer une grande partie du bruit. Les spectres Raman en phase liquide de certains composés (acétaldéhyde 2-d₁ et 2-pentanone) furent enregistrés par cette méthode puis traités par un programme de décomposition de raies.

Les spectres des échantillons liquides à basse température et solides furent obtenus en utilisant une platine réfrigérante à circulation d'azote liquide. Le solide qui se forme au moment où la platine atteint une température voisine de celle de cristallisation est réchauffé puis refroidi lentement, de telle sorte qu'il ne reste plus dans la phase solide que l'isomère de plus haute symétrie.

Cette méthode de préparation de la phase cristallisée a été préconisée par de nombreux auteurs, car certains produits présentent une phase solide amorphe dont le spectre est semblable à celui de la phase liquide à une température juste supérieure.

L'étude des différents dispositifs permettant l'obtention d'une phase vapeur a été menée par A. CHAPPUT (2). Il s'est avéré qu'un tube de pyrex de 24 mm de diamètre, scellé monté dans une platine chauffante était la méthode la plus simple et la plus économique puisqu'elle autorise la récupération du produit, ce qui est intéressant lorsque celui-ci est deutéré.

La température des platines réfrigérante et chauffante est connue et maintenue dans un intervalle de 2 degrés environ. La précision de la mesure de température est satisfaisante et l'erreur n'est jamais supérieure à celle commise lors de l'exploitation du spectre.

II.B - PREPARATION DU BENZENE-1, 3, 5 d_3

Mis à part quelques légères modifications, nous suivons la méthode décrite par BEST et WILSON (3). Elle est basée sur la réaction d'échange entre le chlorhydrate d'aniline et l'eau lourde ; les atomes d'hydrogène en ortho et para sont les seuls à participer à la réaction. On obtient ainsi la 2, 4, 6 - aniline d_3 qui est ensuite désaminée en 1, 3, 5 benzène- d_3 .

L'aniline est dissoute dans l'éther et transformée en hydrochlorure par passage d'HCl dans la solution ; le précipité est alors recueilli et séché puis introduit dans un petit ballon où aura lieu la réaction d'échange. Pour des raisons que nous expliquons par la suite, il fut nécessaire de placer un verre fritté dans le montage (Fig. 1).

Avant d'introduire l'eau lourde, le vide est fait dans tout l'appareil. L'eau lourde est ensuite introduite par aspiration, l'hydrochlorure d'aniline contenue dans le ballon, puis une circulation d'azote est mise en place afin d'éviter le contact du mélange avec l'air atmosphérique. Le tout est chauffé à reflux pendant 20 heures.

L'eau lourde ainsi échangée est distillée sous vide. A la fin de cette distillation, des petits cristaux d'hydrochlorure d'aniline sont entraînés par le courant de vapeur d'eau ; le rôle du verre fritté est de retenir ces cristaux. Une nouvelle ampoule d'eau lourde est placée et l'on recommence la série de manipulations. De cette façon, 7 échanges sont réalisés. Compte-tenu d'un calcul approximatif, le pourcentage de deutérium en position 2, 4, 6 est de 99,5 %. Afin de minimiser les risques de deutérotation en position 3 et 5, la réaction d'échange est arrêtée à ce stade.

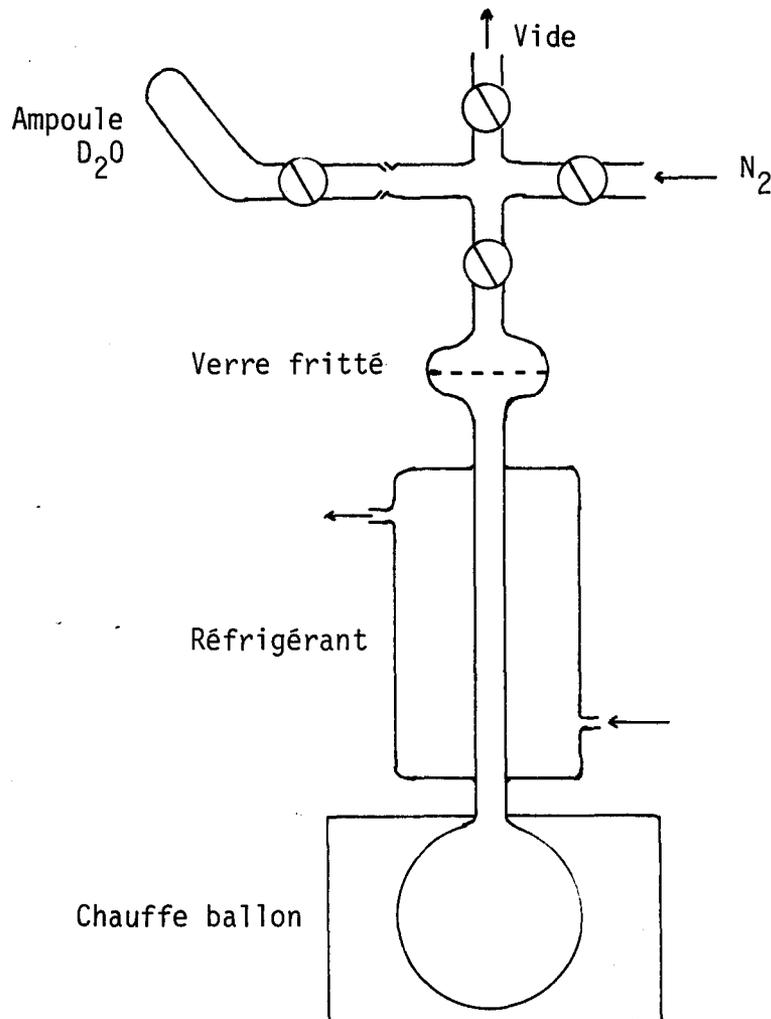


Figure 1 : Montage

Par dissolution de l'hydrochlorure d'aniline deutéré ainsi préparé dans l'eau puis évaporation sous vide, il est possible de retirer les deutérium qui auraient pu être fixés sur le groupement amine. La déamination de l'hydrochlorure se fait exactement comme le décrivent BEST et WILSON par action de l'acide nitreux préparé directement en faisant réagir le stannite de sodium sur le nitrite de sodium en milieu très basique et à froid. Le benzène- d_3 formé est lavé et distillé. Le spectre Raman du benzène- d_3 obtenu, est en tous points comparable à celui d'un échantillon commercial acheté afin de palier à une éventuelle destruction du produit préparé, lors de la prise du spectre en phase vapeur.

II.C - EXEMPLE DE CALCUL DES POIDS STATISTIQUES : BENZENE- d_3

Nous présentons ici un exemple du calcul des poids statistiques du benzène- d_3 . Nous utilisons la méthode de WILSON généralisée. Nous avons choisi le benzène- d_3 pour les spins simples de ses différents noyaux qui rendent aisée la vérification de la généralisation que nous avons proposée.

Le spin du deutérium est égal à 1, celui de l'hydrogène vaut 1/2 et le carbone a un spin nul.

Le sous-groupe de rotation du groupe D_{3h} est le groupe D_3 qui contient les opérations identité, rotation d'ordre 3 et rotation d'ordre 2.

- La représentation irréductible de la fonction d'onde de vibration dans le groupe D_{3h} est :

$$\psi_V = 4 A'_1 + 3 A'_2 + 7 E' + 3 A''_2 + 3 E''$$

ce qui donne par corrélation avec le groupe D_3 :

$$\psi_V = 4 A_1 + 6 A_2 + 10 E$$

- Pour la représentation irréductible de la fonction d'onde de rotation, les caractères sont donnés par WILSON :

$$\begin{aligned} \chi_{C3} &= 2 \cos \left(\frac{2\pi}{3} K \right) = 2 \text{ pour } K = 3p \\ &= -1 \text{ pour } K = 3p + 1 \\ &= 1 \text{ pour } K = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_E &= 2 \cos (2\pi K) = 2 \text{ pour } K = 3p \\ &= 2 \text{ pour } K = 3p + 1 \\ &= 1 \text{ pour } K = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_{C2} &= &= 0 \text{ pour } K = 0 \\ &= (-1)^J &= 1 \text{ pour } K = 0 \text{ } J \text{ pair} \\ & &= -1 \text{ pour } K = 0 \text{ } J \text{ impair} \end{aligned}$$

d'où

$$\begin{array}{ll} \psi_R & (2J+1) A_1 \quad \text{pour } K = 0 \text{ } J \text{ pair} \\ & (2J+1) A_2 \quad \text{pour } K = 0 \text{ } J \text{ impair} \\ & (2J+1) (A_1 + A_2) \quad \text{pour } K = 3p \\ & (2J+1) E \quad \text{pour } K = 3p + 1 \end{array}$$

- Le calcul des caractères (dont nous proposons une généralisation au Chapitre III) permet d'obtenir la représentation irréductible de la fonction de spin :

$$\chi_E = (2 \times 1 + 1)^3 \cdot (2 \times 1/2 + 1) = 216$$

$$\chi_{C3} = (2 \times 1 + 1) \cdot (2 \times 1/2 + 1) = 6$$

$$\chi_{C2} = (2 \times 1 + 1)^2 \cdot (2 \times 1/2 + 1)^2 = 36$$

$$\text{d'où } \psi_S = 56 A_1 + 20 A_2 + 70 E.$$

- La table de multiplication du groupe D_3 est la suivante :

D_3	A_1	A_2	E
A_1	A_1	A_2	E
A_2	A_2	A_1	E
E	E	E	$A_1 + A_2 + E$

Pour que la fonction d'onde totale existe, elle doit être d'espèce A_1 . Il est préférable de disposer les différents résultats sous forme d'un tableau pour faciliter le calcul.

ψ_V	4 A_1			6 A_2			10 E			Total	Poids statistique
ψ_V	56 A_1	20 A_1	70 2	56 A_1	20 A_2	70 E	56 A_1	20 A_2	70 E		
K=0 J pair	224	0	0	0	120	0	0	0	700	1044	15
K=0 J impair	0	80	0	336	0	0	0	0	700	1116	16
K=3p	224	80	0	336	120	0	0	0	1400	2160	31
K=3p 1	0	0	280	0	0	420	560	200	700	2160	31

La réalisation et l'utilisation du tableau est très simple : on fait le produit $\psi_V \cdot \psi_S$ pour chaque espèce que l'on multiplie ensuite à ψ_K suivant les résultats de K et l'on ne prend que le résultat d'espèce A_1 . La somme de tous ces résultats figure à droite, et les poids statistiques en découlent simplement.

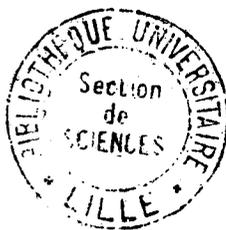
D'où les poids statistiques des niveaux de différents K pour le benzène d_3 :

Niveau $K = 0$ J pair	Poids statistique	15
Niveau $K = 0$ J impair	Poids statistique	16
Niveau $K = 3p$	Poids statistique	31
Niveau $K = 3p + 1$	Poids statistique	31

* (1) F. WALLART *Thèse, Lille 1970*

* (2) A. CHAPPUT *Thèse, Lille 1975*

* (3) A.P. BEST et C.L. WILSON *J. Chem. Soc., 1946, p. 239.*



-00000-