

N° d'ordre : 720

50376
1978
186

50376
1978
186

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

Spécialité : Spectrochimie et méthodes d'analyse

par

Jean-Marie AVEZ

CONTRIBUTION A L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE
DES NITRITES ORGANIQUES.

LARGEUR DES BANDES DU SYSTEME ELECTRONIQUE $n \rightarrow \pi^*$



Soutenu le 27 septembre 1978 devant MM :

Président	P. GOUDMAND	Professeur
Rapporteurs	B. VIDAL	Maitre Assistant
	P. GOUDMAND	Professeur
Membre du Jury	F. WALLART	Chargé d'enseignement
Membres-invités	P. TARTE	Professeur à l'université de Liège
	P. GODINEAU	Ingénieur de recherche, C.D.F. Chimie

DOYENS HONORAIRES De L'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARRÉAU.

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU; J.LOMBARD

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURÉ Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie

M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPRez Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mme MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. HOUDART René	Physique
M. JACOB Gérard	Informatique
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MALAUSSENA DE PERSO Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSENBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée

M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
Mme ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A MA FEMME

En témoignage d'affection

A MES PARENTS

En témoignage de reconnaissance

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille dans le laboratoire de Physicochimie dirigé par Monsieur le Professeur P. GOUDMAND.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur GOUDMAND pour avoir su, par son enseignement, susciter notre orientation vers la spectrochimie. Je le remercie aussi pour m'avoir accepté dans son laboratoire.

Monsieur le Professeur P. TARTE de l'Université de Liège m'a fait l'honneur de juger ce travail. J'en suis particulièrement touché et je tiens à l'assurer de ma respectueuse gratitude.

Je tiens aussi à remercier Monsieur F. WALLART, chargé d'enseignement à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui a bien voulu participer à ce jury.

Monsieur B. VIDAL, maître-assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a dirigé ce travail. Il a toujours su, malgré d'autres travaux très prenants, se rendre disponible pour me faire bénéficier de son expérience et me soutenir de ses encouragements. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Qu'il me soit aussi permis de remercier Monsieur P. GODINEAU, ingénieur de recherches à CdF Chimie qui nous avait accueilli dans son laboratoire lors d'un stage industriel. Je lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu s'intéresser à mes travaux ultérieurs.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire dont l'aide m'a été précieuse.

Je remercie, en particulier, Monsieur P. DECOCK et Madame B. DECOCK-LE REVEREND pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors de la synthèse de nitrites. Je suis aussi très reconnaissant à Monsieur De BETTIGNIES du laboratoire de Spectroscopie Raman pour m'avoir fourni un programme de déconvolution de spectre.

Madame T. DUPRET s'est chargée de la tâche ingrate de la frappe du manuscrit, qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : CARACTERES STRUCTURAUX ET SPECTROSCOPIQUES	
DES NITRITES	4
A-Données structurales	5
B-Données spectroscopiques	9
<u>CHAPITRE II</u> : RESULTATS SPECTROSCOPIQUES	11
<u>CHAPITRE III</u> : ETUDE DE L'ORIGINE DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$	
DES NITRITES	26
A-Configuration électronique de quelques chromophores simples : C=C, C=O, NO et ONO.	27
B-Evolution du niveau énergétique de π^* en fonction de la nature des atomes du chromophore.	29
C-Interaction des orbitales " non liantes" de l'azote et de l'oxygène.	31
D-Etude comparée semi-quantitative de l'influence d'un oxygène en α sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ des chromophores C=O et NO.	34
<u>CHAPITRE IV</u> : ETUDE DE QUELQUES CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$	
DES NITRITES	39
A-Evolution des spectres quand on passe des nitrites primaires aux tertiaires.	40
B-Répartition des intensités vibrationnelles.	43
<u>CHAPITRE V</u> : EVOLUTION DE L'ELARGISSEMENT DES BANDES DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$ DES NITRITES.	50
A-Mesure des largeurs des bandes.	51
B-Recherche d'un modèle pour rendre compte de l'évolution de la largeur des bandes.	54
<u>CHAPITRE VI</u> : SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES NITRITES	77
A- Réactifs utilisés.	78
B-Synthèse des nitrites	79
CONCLUSION	82
BIBLIOGRAPHIE	85

INTRODUCTION

La spectroscopie électronique de la plupart des chromophores simples, tel que le groupement $C=O$, la double liaison oléfinique ou le noyau benzénique, étudiés depuis longtemps et de façon intensive, a permis d'aborder avec succès un grand nombre de problèmes structuraux relatifs aux molécules dans lesquelles entrent de tels groupements. Elle a contribué aussi à définir les caractéristiques électroniques de ces chromophores et de mieux comprendre, d'une part les influences qu'ils sont susceptibles d'exercer sur leur environnement, et d'autre part la sensibilité qu'ils développent eux-mêmes aux perturbations externes. On est alors surpris que si peu d'intérêt ait été porté, dans le même cadre de la spectroscopie ultraviolet-visible, à des chromophores aussi simples que ceux mettant en jeu les dérivés aliphatiques de l'azote, ou à des composés faisant intervenir des liaisons $N-O$, simples ou multiples.

Les difficultés d'une spectroscopie des amines apparaissent vite, cependant, lorsqu'on considère que la seule transition accessible dans le proche U.V. est une transition $n \rightarrow \sigma^*$ (1a). Celle-ci met en jeu les électrons non liants de l'azote extrêmement sensibles à la nature du milieu. Ainsi, la reproductibilité des spectres n'est parfois que difficilement assurée. Un tel problème ne s'est pas posé de façon générale dans le cas des cétones, ou du moins avec peu d'acuité, bien que les composés carbonylés mettent aussi en jeu des électrons non liants (1b), car, du fait du caractère électronégatif de l'oxygène, le doublet libre qui fournit l'électron optique présente un caractère moins basique que dans les amines. La sensibilité des composés carbonylés aux effets de solvant peut ainsi être aisément maîtrisée et peut devenir l'objet d'études spectroscopiques, alors que c'est souvent un facteur contraignant en ce qui concerne les amines. De plus, la transition $n \rightarrow \sigma^*$ de ces dernières se produit vers 220 nm, région où elle se superpose en général à des transitions de type $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ayant leur maximum dans l'ultraviolet lointain.

Le problème est sensiblement différent dans le cas des composés nitrosés aliphatiques. Ceux-ci ne sont accessibles qu'avec difficulté puisqu'ils s'isomérisent en oximes et se dimérisent. Pour cette raison, ils n'ont retenu que peu l'attention (2a). Plus stables, les composés nitrés ont été étudiés de façon approfondie (2a). Encore que l'on ne possède surtout des données que sur la transition $n \rightarrow \pi^*$, qui apparaît faiblement vers 270 nm ($\epsilon \simeq 5$) alors que la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, vers 200nm, du fait de la région où elle s'observe, n'a fait l'objet que d'un nombre relativement restreint de travaux, malgré son intensité élevée. La bande aux grandes longueurs d'onde, comme pour les composés carbonylés, est peu affectée par la substitution. Tout au plus remarque-t-on une légère tendance bathochrome lorsqu'on va des nitroparaffines primaires aux tertiaires. L'intensité de l'absorption croît aussi lorsque le poids moléculaire augmente. L'analogie entre la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones et celle des composés nitrés s'étend même aux effets de solvants.

Lorsque le groupement nitro est lié à un oxygène pour donner les nitrates aliphatiques, ses propriétés spectroscopiques dans l'ultraviolet ne subissent guère de modifications. La bande $n \rightarrow \pi^*$ n'apparaît cependant plus comme un maximum bien défini, mais se trouve souvent réduite à l'état d'épaulement ou d'inflexion (2b).

Les nitramines contiennent aussi un groupe nitro, mais lié à un azote et leur étude a été peu poussée du point de vue de l'absorption U.V. D'autres chromophores, plus complexes, contenant de l'azote et de l'oxygène ont fait l'objet de quelque attention. Les composés azoxy aliphatiques ($\text{R}-\underset{\text{O}}{\text{N}}=\text{N}-\text{R}$) ne sont connus que depuis quelques décades (2b). De même, bien que de nombreuses mesures aient été faites sur les nitrones aromatiques, peu de spectres ont été publiés pour les nitrones aliphatiques. Elles sont en effet moins stables et ne présentent aussi qu'une absorption vers 220 - 230 nm, région qui ne facilite pas les études. En liaison avec les nitrones on peut citer les dimères des composés nitrosés $\text{R}-\underset{\text{O}^-}{\text{N}}^+ : \overset{+}{\text{N}}-\underset{\text{R}}{\text{O}^-}$ pour lesquels peu de données précises ont pu être obtenues car ils sont parfois instables en solution (2c).

Une raison analogue a limité l'étude spectroscopique des nitrites aliphatiques. Ces composés présentent cependant des spectres très caractéristiques et remarquables. Le peu de renseignements que l'on possède sur la structure des transitions électroniques des nitrites, et notamment sur la résolution des bandes du système situées aux grandes longueurs d'onde, donne à ces composés un intérêt spectroscopique majeur. Leur transition vers 380nm possède, en effet, une structure vibrationnelle bien résolue peu sensible aux changements de solvants ou de phase mais qui subit des modifications avec la température (3). Le présent travail a pour objet d'étudier la résolution apparente des spectres des nitrites aliphatiques, ainsi que son évolution en fonction des produits, à l'intérieur du système électronique. Nous nous attacherons cependant, auparavant, à préciser et interpréter les diverses caractéristiques spectrales du groupement nitrite afin d'identifier les facteurs susceptibles d'intervenir.

CHAPITRE I

CARACTERES

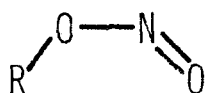
STRUCTURAUX ET SPECTROSCOPIQUES

DES NITRITES

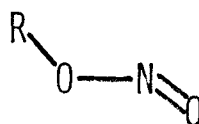
CARACTERES STRUCTURAUX ET SPECTROSCOPIQUES DES NITRITES

A - Données structurales

Le dédoublement observé dans les spectres en infrarouge des fréquences fondamentales du groupement nitrite a conduit TARTE (4) à émettre l'hypothèse que les nitrites peuvent exister dans deux configurations isomères :

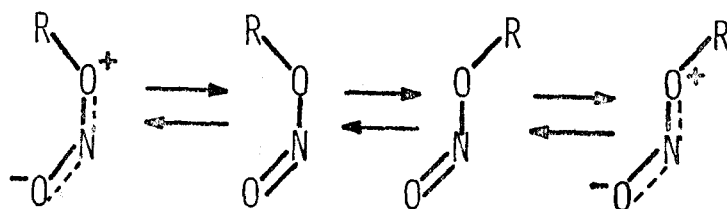


Cis (syn)



Trans (anti)

Cette interprétation qui était alors en accord avec des mesures antérieures de diffraction électronique (5) montrant qu'il n'y avait pas libre rotation autour de l'axe O-N, et qui se basait en partie sur l'influence de la température sur l'intensité des bandes, a été confirmée depuis par d'autres travaux (6) (7) (8) (9) (10). Le mécanisme le plus généralement accepté pour rendre compte de l'existence de deux isomères fait intervenir la délocalisation partielle des électrons π de la double liaison N=O sur la liaison N-OR. Ce caractère de double liaison limite les possibilités de libre rotation. La valeur élevée de la barrière énergétique (environ 10 Kcal/mole) correspond à l'énergie de résonance qu'il faut vaincre pour passer d'une forme où les électrons π sont partiellement délocalisés à une forme où la liaison N-OR est de type σ pur permettant la rotation (11) (12) (13) :

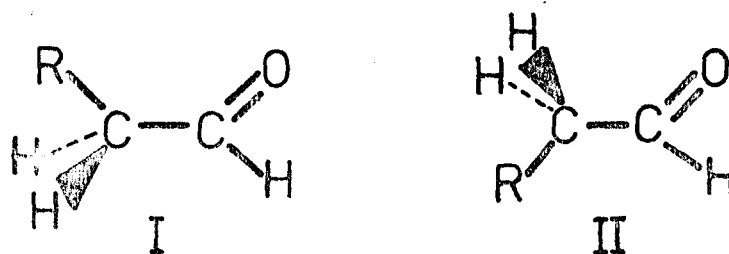


Un tel mécanisme indique que le système π de la double liaison $N=O$ n'est pas totalement indépendant des doublets libres portés par l'oxygène situé entre l'azote et le substituant aliphatique. Ce point doit être souligné car les spectres électroniques des nitrites peuvent dépendre dans une certaine mesure de cette interaction entre le chromophore $N=O$ et l'atome voisin. Ce mécanisme d'isomérisation ne nous donne pas d'indication en ce qui concerne la différence éventuelle d'énergie entre les deux isomères et leurs proportions respectives. On s'attendait, compte-tenu des répulsions stériques qui peuvent s'exercer entre le groupement R et l'oxygène de la double liaison, à ce que l'isomère cis ne contribue que de façon symbolique à la population totale des molécules de nitrites. Or, d'après les données spectroscopiques infra-rouge de TARTE (I4) relatives à la bande fondamentale de NO , il existe en proportions importantes. Dans le cas du méthyl nitrite, les deux isomères sont également représentés. Lorsque $R = C_2H_5$, il subsiste environ de 25 à 30% de cis. La proportion ne diminue que légèrement pour le n-propyl et le n-butyl nitrite. Pour les dérivés secondaires, il ne reste plus de 15 % de cis en ce qui concerne l'isopropyl nitrite, 12 % pour le 2-butyl nitrite et 9 % environ pour le cis 2-amyl nitrite. Cette proportion décroît encore dans le cas du tertio-butyl nitrite qui ne possède que quelques % (≈ 3) de forme cis.

C.N.R. RAO et K.R. BHASKAR (I5a) donnent des proportions différentes en ce qui concerne l'éthyl nitrite, les primaires supérieurs et les secondaires. La forme cis serait favorisée et il y en aurait respectivement 60 %, 55%, et 60 à 65 %, mais ces compilateurs ne citent pas leurs sources. De tels résultats paraissent peu cohérents car la répulsion stérique entre le substituant aliphatique et la liaison $N=O$ doit croître avec la taille du substituant et donc déstabiliser la forme cis.

L'importance que revêt la population de l'isomère cis a conduit TARTE (3) (I6) à émettre l'hypothèse qu'il existerait une interaction stabilisante par liaison hydrogène entre le doublet libre de l'oxygène terminal et les hydrogènes en α du groupement nitrite.

L'interaction ne pourrait évidemment pas se manifester lorsque la molécule prend la forme trans. Cette interprétation semble généralement admise (I7) (I8). On conçoit alors, effectivement, que la diminution du nombre des hydrogènes en α de la fonction fasse décroître les possibilités de liaison et que l'augmentation de la taille du groupement aliphatique dans la région d'interaction stérique provoque la diminution de la population de cis-nitrite lorsqu'on passe du méthyl aux autres composés primaires, aux secondaires ensuite, puis aux tertiaires. Une interaction analogue se produit certainement dans le cas de l'acide nitreux cis (I9) (20) (2I). La différence de stabilité entre les deux isomères est faible, soit 0,4 kcal (IO) en faveur de la forme trans. Compte-tenu des répulsions stériques dans l'acide cis où la séparation entre les atomes terminaux H et O n'est que de 2,1 Å (valeur déduite des données de (9)) on s'attendrait à une déstabilisation plus importante de cette forme. Notons cependant que la population élevée de l'isomère cis dans les nitrites pourrait être interprétée de façon sensiblement différente. En effet, dans les composés carbonylés, la forme I, semblable à l'isomère cis des nitrites est prépondérante :



Elle correspond à l'éclipse de la liaison $C=O$ par une liaison $C-H$ ou $C-C$. Malgré la répulsion stérique, la conformation I de l'aldéhyde propionique est stabilisée d'environ 0,9 Kcal par rapport à II (22) (23). L'acétaldéhyde possède une conformation éclipsée encore plus stable puisque la différence énergétique est de 1,1 Kcal en sa faveur (24). Dans les cétones aussi, la conformation privilégiée est celle où les hydrogènes tendent à éclipser la liaison $C=O$ (25) (26). L'introduction d'un hétéroatome sur le carbone sp_3 ne semble pas modifier l'aspect général du phénomène (27) (28).

De même les acides, et leurs dérivés, ont tendance à privilégier la conformation éclipsée lorsqu'ils ne sont soumis qu'à de faibles contraintes stériques, comme l'acide acétique (29), l'acétate de méthyle (30) ou même le cyanure d'acétyle (31). On rencontre aussi l'éclipse de la double liaison dans les oléfines (32 et réf. citées), le nitrosométhane (32) (33) et un grand nombre d'autres molécules.

GENESTE et LAMATY ont montré (35) (36), dans le cas des composés carbonylés, que l'éclipse du $C=O$ n'est pas stabilisante par elle-même. La stabilisation aurait pour origine les hydrogènes décalés situés en α . Ces hydrogènes occupent une position favorable pour un recouvrement des orbitales σ des liaisons $C-H$, agissant comme des orbitales de même symétrie que le système π et l'orbitale π (hyperconjugaison). HEHRE et SALEM (37) ont proposé une interprétation sur des bases analogues. Des travaux plus récents (32) ont montré que cette hypothèse pouvait rendre compte de façon partielle de la conformation éclipsée, des composés carbonylés, du nitrosométhane et des oléfines.

Les nitrites ne possèdent pas d'hydrogène en position α de la double liaison et l'on serait tenté de repousser la description hyperconjugative en faveur exclusivement de l'hypothèse de TARTE concernant la liaison hydrogène. Il existe en fait sur l'atome d'oxygène en α de $N=O$ et dont l'hybridation est proche de sp_3 , deux orbitales non liantes qui se trouvent occuper, vis à vis de la double liaison, des positions analogues à celles qu'occupent les hydrogènes α dans les composés carbonylés ou nitrosés par exemple :



Le système ne serait donc pas substantiellement différent et l'interprétation précédente pourrait être reprise dans le cas présent. Le système π d'ailleurs s'étend sur cet oxygène par délocalisation, ce qui implique la participation des orbitales non liantes. Cependant, le

phénomène hyperconjugatif de stabilisation doit être moins marqué que dans les cas précédents car l'absence d'hydrogènes α élimine les orbitales $1s$ de ces atomes qui dans la description hyperconjugative (32) étendent, par la symétrie du système qu'elles constituent, le système π . Il ne reste plus que les orbitales centrées sur l'oxygène qui perdent, si l'on considère leurs propriétés de symétrie d'orbitales atomiques, la possibilité d'induire une conformation préférentielle. La description hyperconjugative ne peut être maintenue que si l'on conserve l'hybridation sp_3 . Le grand nombre d'électrons que l'oxygène α introduit dans ce système π limite certainement l'efficacité de la stabilisation.

Notons aussi que la description hyperconjugative donne une image très simple de la réalité. Elle ne serait possible rigoureusement que si l'on pouvait séparer totalement un système pseudo- π du système σ , ce qui n'est pas assuré. Dans le cas des nitrites, des facteurs complexes doivent certainement intervenir mettant sans doute en jeu à la fois une interaction $H, O_{N=O}$ et la participation des orbitales non liantes de l'oxygène α au système électronique de la double liaison.

B - Données spectroscopiques

Contrairement à ce que l'on pouvait supposer, le spectre U.V. des nitrites ne ressemble pas à celui des dérivés nitroso correspondants. Ces derniers en effet présentent une couleur bleue et absorbent dans le visible vers 630-790 nm avec une intensité peu élevée. Une autre absorption apparaît faiblement vers 270 - 290 nm. Un système électronique plus intense se produit vers 220 nm ($\epsilon \simeq 5\ 000$) et serait dû à une absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ alors que les premières transitions sont de type $n \rightarrow \pi^*$ (38) (39) (40a) (15b) (2a). Les deux transitions $n \rightarrow \pi^*$ sont caractérisées par un déplacement vers le bleu, comme dans le cas des dérivés carbonylés, lorsqu'on passe d'un solvant non polaire à un solvant polaire.

Les nitrites par contre n'absorbent pas dans le visible. Un système électronique peu intense à structure vibrationnelle apparente peut s'étendre selon les produits de 320 à 420 nm ($\epsilon \simeq 60-100$) et son attribution à une transition $n_N \rightarrow \pi^*$ ou $n_O \rightarrow \pi^*$ ne semble pas parfaitement établie (2d) (19). La structure fine se conserve dans les solvants hydroxylés contrairement à ce que l'on peut observer dans le cas des composés nitrosés et dans le cas des cétones lorsque celles-ci présentent une structure apparente, comme dans le cas de la cyclopentanone par exemple. Le déplacement vers le bleu caractéristique en général des transitions $n \rightarrow \pi^*$ peut cependant s'observer dans le cas du tertio-butyl nitrite. Si l'on se base sur le pic situé aux plus grandes longueurs d'onde, celui-ci passe de 398 nm en phase vapeur (3) à 395 nm dans l'éthanol et à 383 nm dans l'eau (4).

TARTE (3) a montré que la transition située vers 380 nm est en fait la superposition de deux systèmes dont les intensités relatives varient avec la température ou la nature du substituant aliphatique. Ces deux progressions auraient les mêmes intervalles de fréquence, quoique des mesures précises n'aient pu être effectuées compte tenu du caractère diffus de chaque bande, même en phase gazeuse. L'auteur rattachait la présence de ces deux systèmes au même phénomène d'isomérisation qui provoque le dédoublement des bandes en infra-rouge. Les nitrites présentent aussi une bande très intense vers 210 - 230 nm ($\epsilon \simeq 1000 - 1500$) qui est l'analogue de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des nitroso alcanes et présente un caractère très élevé de transfert de charge (42).

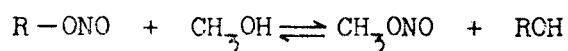
La transition $n \rightarrow \pi^*$ met en jeu une fréquence d'environ 1100 cm^{-1} (3) que l'on peut attribuer à la vibration d'élongation $N=O$ dans son état excité. La fréquence de la même liaison est d'environ $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ dans l'état fondamental (4). Cette diminution importante consécutive à l'excitation pourrait surprendre si l'on observait un phénomène analogue dans le cas de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des dérivés carbonylés. La fréquence de vibration du $C=O$ dans son état excité est de 1180 cm^{-1} environ alors qu'elle est de 1700 environ dans l'état fondamental (43) (44). Cette diminution provient de ce qu'un des électrons non liants se trouve promu sur l'orbitale π antiliante diminuant ainsi la force de la liaison, donc la constante de force k dont dépend la fréquence.

CHAPITRE II

RESULTATS SPECTROSCOPIQUES

RESULTATS SPECTROSCOPIQUES

Les spectres de tous les nitrites ont été obtenus en utilisant le cyclohexane comme solvant. Certains d'entre eux (propyl, pentyl et hexyl nitrite) ont aussi été étudiés en phase gazeuse, ou même en phase liquide pur (pentyl nitrite) afin de vérifier si l'état physique avait une incidence importante sur les spectres. Seul le spectre du méthyl nitrite, parmi les produits que nous avons testés, a pu être obtenu dans le méthanol, l'isopropyl et le butyl nitrite se transformant en méthyl nitrite. Le spectre observé est alors celui de ce dérivé. La réaction est du type suivant :



Elle est d'ailleurs parfois utilisée pour la préparation de méthyl nitrite à partir d'un nitrite supérieur (55).

Les spectres sont reproduits dans les figures I à 2I. Le tableau I permet de comparer les résultats obtenus pour les différents produits. Les valeurs expérimentales d'absorption correspondant à la transition intense centrée sur 220 nm sont peu précises, compte tenu des dégradations dues à l'irradiation à des fréquences très énergétiques, nécessaires pour l'enregistrement des spectres dans cette région. Cette transition n'a donc pu être étudiée de façon absolument quantitative.

Tous les produits ont été étudiés sur spectrophotomètre PERKIN-ELMER I37 UV pour la mise au point des techniques de synthèse, l'obtention des spectres dans diverses phases ou solvants, et une première mesure des ϵ . Les enregistrements définitifs des spectres de la plupart des produits en solution dans le cyclohexane ont été réalisés à l'aide, soit d'un spectrophotomètre JOBIN-YVON DUOSPAC 203, soit d'un spectrophotomètre BECKMAN ACTA 5070.

Les esters organiques de l'acide nitreux étant relativement peu stables dans le temps, les conditions, même draconiennes, de conservation ne nous ont pas permis d'obtenir au delà d'un délai de 24 à 48 heures des résultats spectroscopiques fiables. La dégradation des nitrites conduit à des dérivés carbonylés, Ainsi dans le cas du nitrite de benzyle, par exemple, l'impureté majeure est du benzaldéhyde, produit qui se forme principalement par dégradation photochimique. Le spectre ultraviolet de cet aldéhyde étant très connu, l'impureté se caractérise aisément. Nous avons résolu partiellement la difficulté en enregistrant très rapidement un spectre et un seul par échantillon de synthèse puisque l'irradiation augmente la dégradation. La teneur en impureté peut alors être évaluée à partir des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ du noyau aromatique conjugué.

TABLEAU N° I : Récapitulatif des spectres des nitrites dans le cyclohexane



	$\pi \rightarrow \pi$	$N \rightarrow \pi^*$ positions et ϵ des maxima apparents (λ en nm)														
		0-0		0-1		0-2		0-3		0-4		0-5		0-6		
λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	λ	ϵ_{\max}	
méthyl N.	(222,5)	(1050)	(385,0)	(15)	364,5	51	351,7	81	340,0	87	329,6	63	320,0	40	311,4	25
éthyl N.	(220)	(1300)	(385,0)	(34)	371,0	78	357,3	99	344,8	89	333,5	62	323,3	37	314,0	23,5
propyl N.	(223)	(1600)	(385,0)	(44)	369,6	91	356	112	343,7	99	333,2	70	323,0	45	314,5	32
butyl N.	(226)	(1400)	(389,8)	(39)	370,6	85	357,1	106	344,5	94	333,4	67	323,4	42	314,1	31
pentyl N.	(224)	(1250)	(384,0)	(38)	369,3	81	355,7	98	343,5	87	333,0	62	322,7	40	313,8	30
hexyl N.	(225)	(1350)	(385,5)	(33)	370,5	72	357,0	87	344,8	77	333,6	56	323,5	36	314,2	26
heptyl N.	(225)	(1450)	(385,2)	(34)	370,4	73	356,8	89	344,6	79	333,4	57	323,4	37	314,1	27
octyl N.	(223)	(1050)	(385,1)	(22)	370,2	47	356,7	63	344,6	52	333,3	37	323,2	25	314	20
nonyl N.	(224)	(1400)	(385,5)	(25)	370,6	53	357,0	64	344,6	56	333,4	40	323,5	26	314,1	20
decyl N.	(220)	(1500)	(385,5)	(34)	370,6	75	357,0	91	344,9	80	333,7	57	323,8	37	314,4	27
isopropyl N.	(223)	(1650)	(392,0)	(36)	374,1	64	360,1	67	347,8	53	336,5	35	326,8	22		
2-butyl N.	(223,5)	1650	385,5	43	371,1	68	358	67	346,2	51	335,8	34	326	22	316,2	18
2-pentyl N.	(225,0)	1700	385,5	42	371,5	67	358	66	346,6	50	336,0	33	326,3	22	316,5	18
ter-butyl N.	223	1750	399,5	41	382,5	64,5	367,1	57	353,6	37	340,7	19	329,5	9	319,0	6
ter-pentyl N.	226	1650	399,5	39	382,4	63,5	367,2	55	353,6	36	342,0	19	331,0	10		
benzyl N.			(387,5)	28	(371,0)	59	(358)	69	(346)	57	(336)	42	(325,0)	31	(315)	28

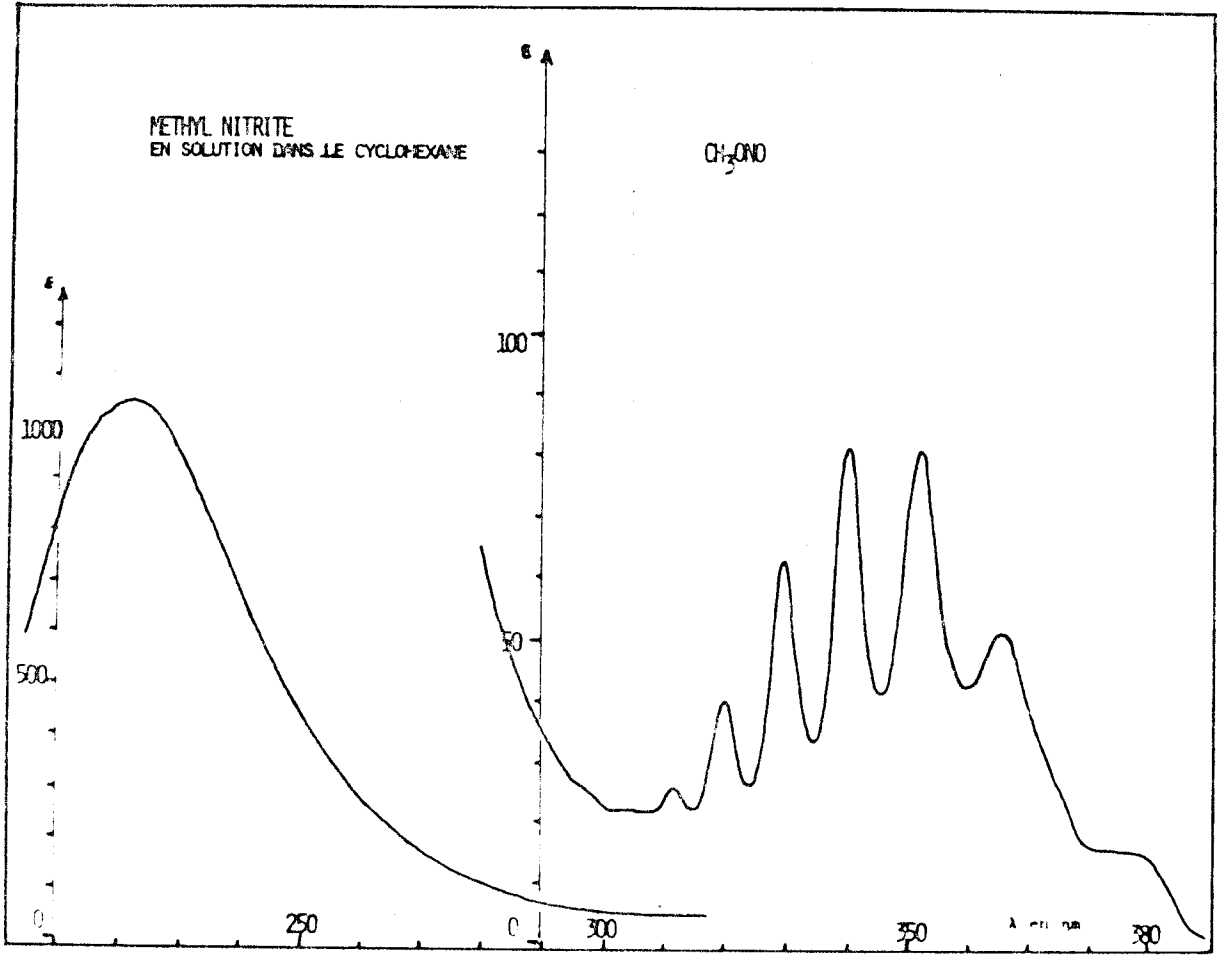


Fig. 1 - METHYL NITRITE en solution dans le cyclohexane

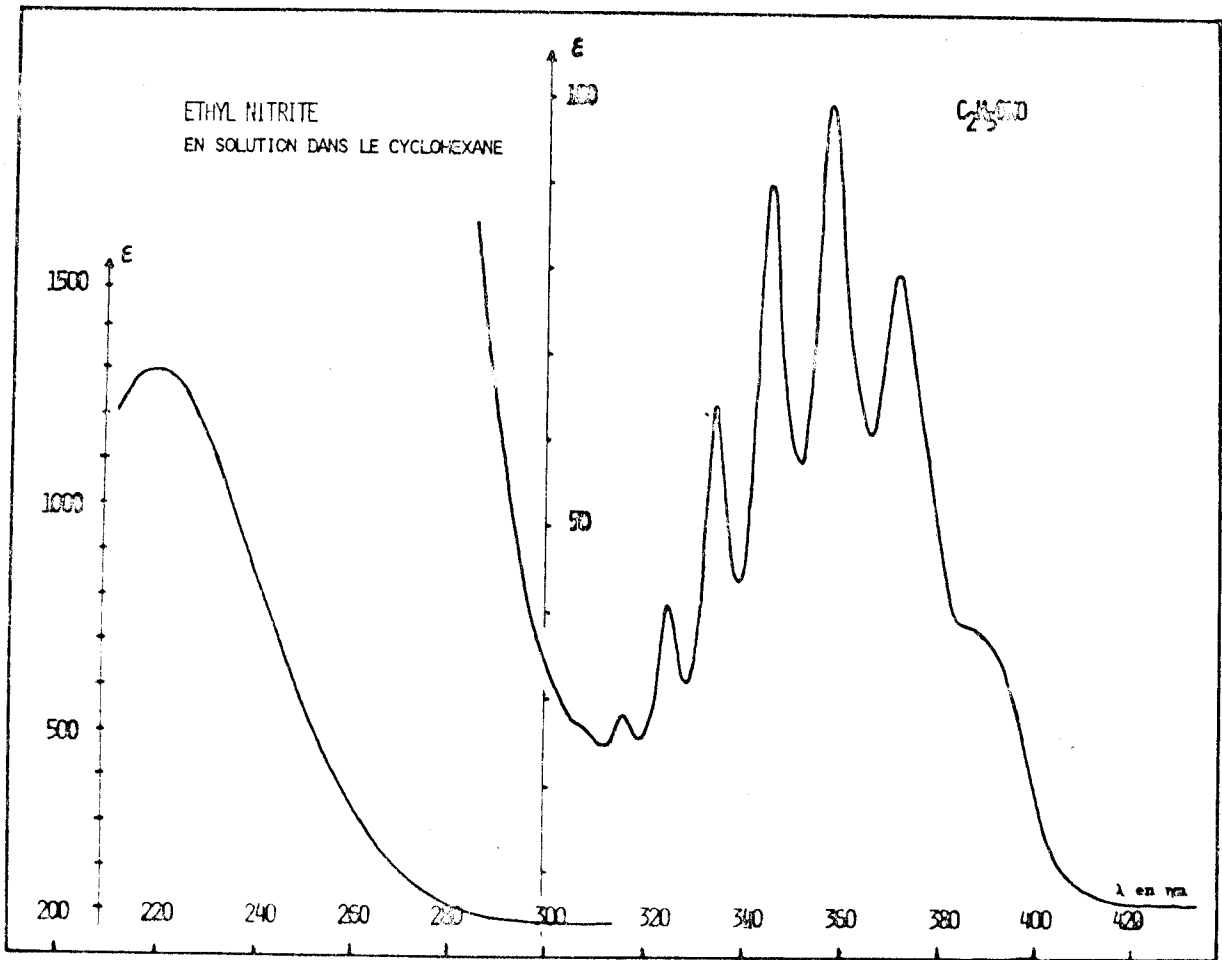


Fig. 2 - ETHYL NITRITE en solution dans le cyclohexane

BUS
LILLE

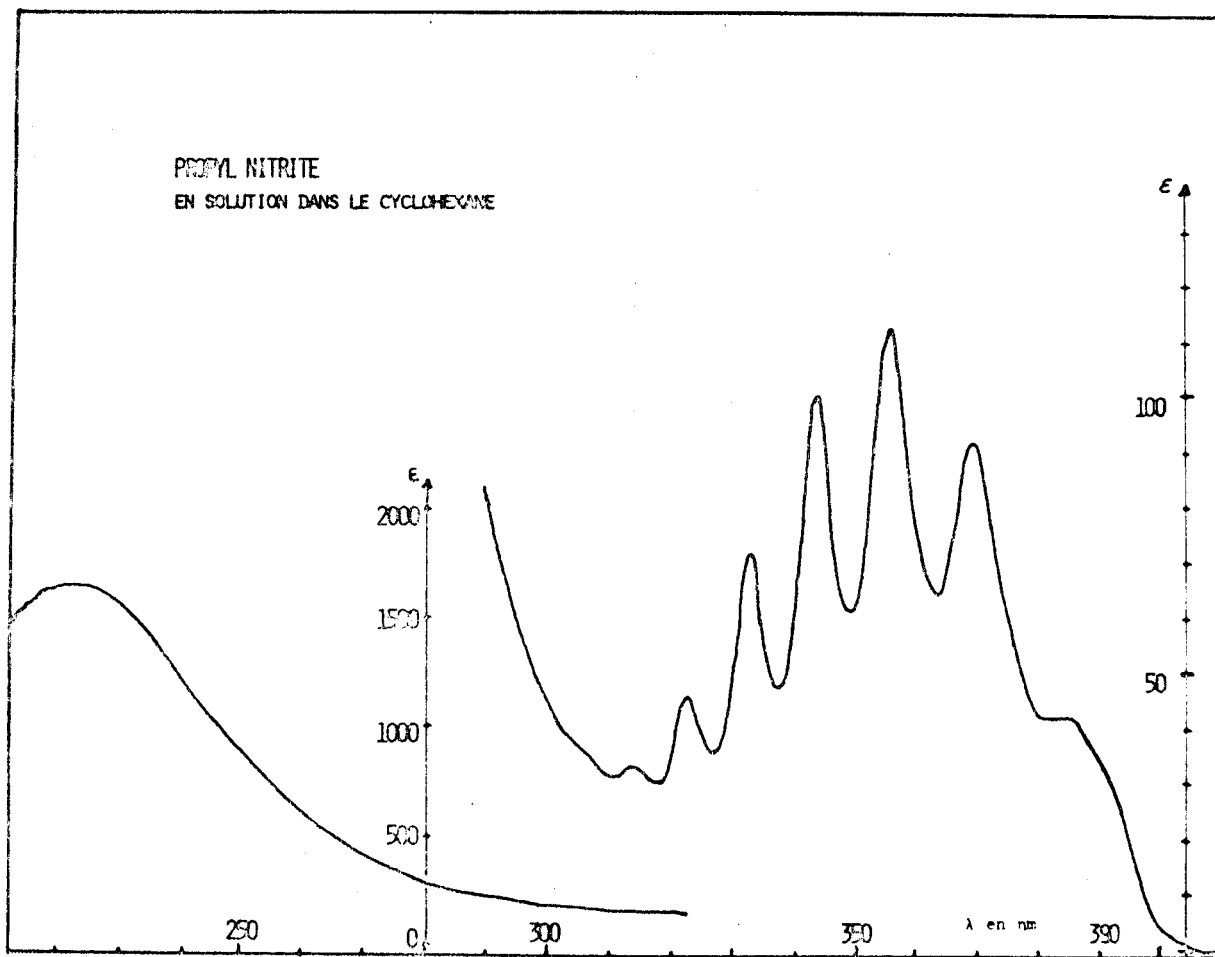


Fig. 3 - PROPYL NITRITE en solution dans le cyclohexane

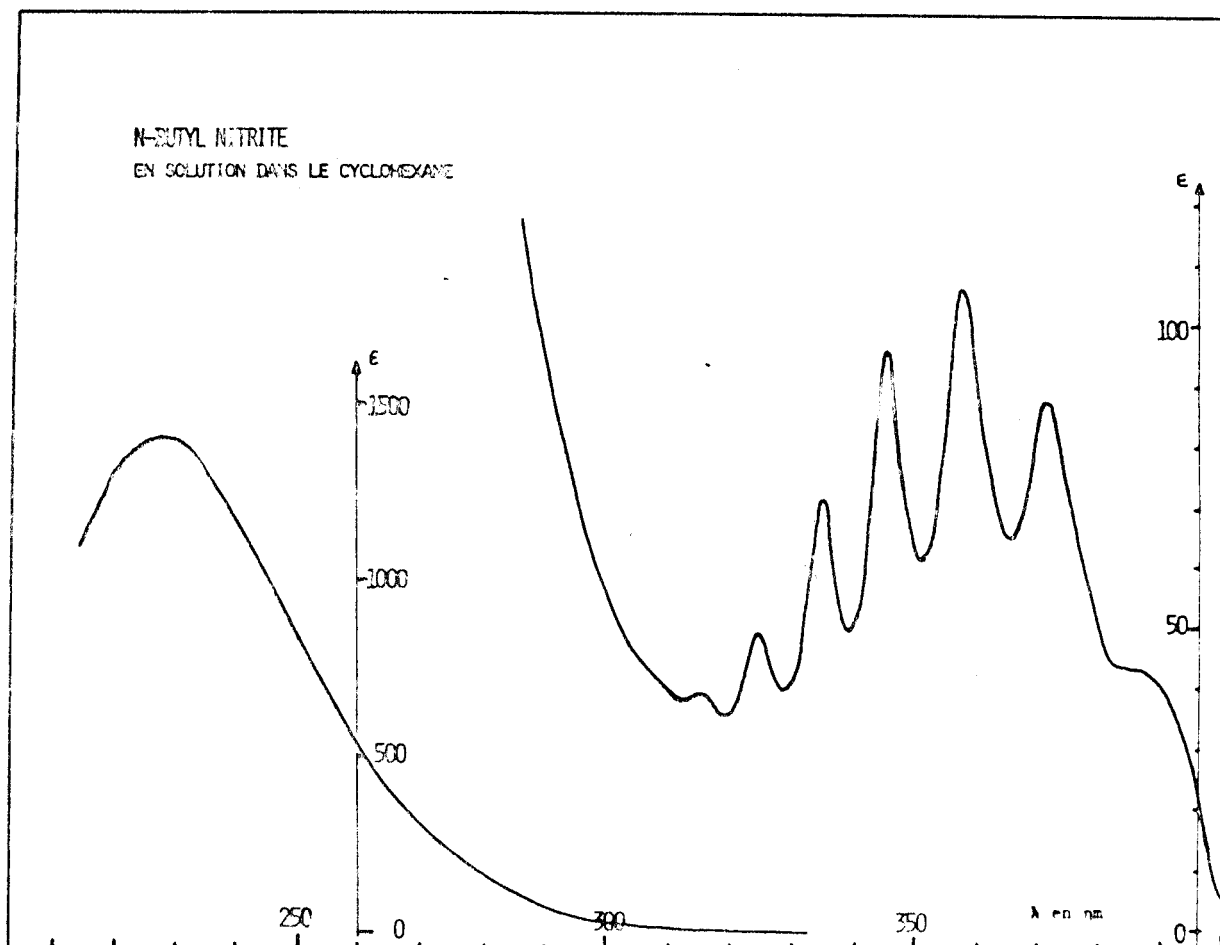


Fig. 4 - N-BUTYL NITRITE en solution dans le cyclohexane



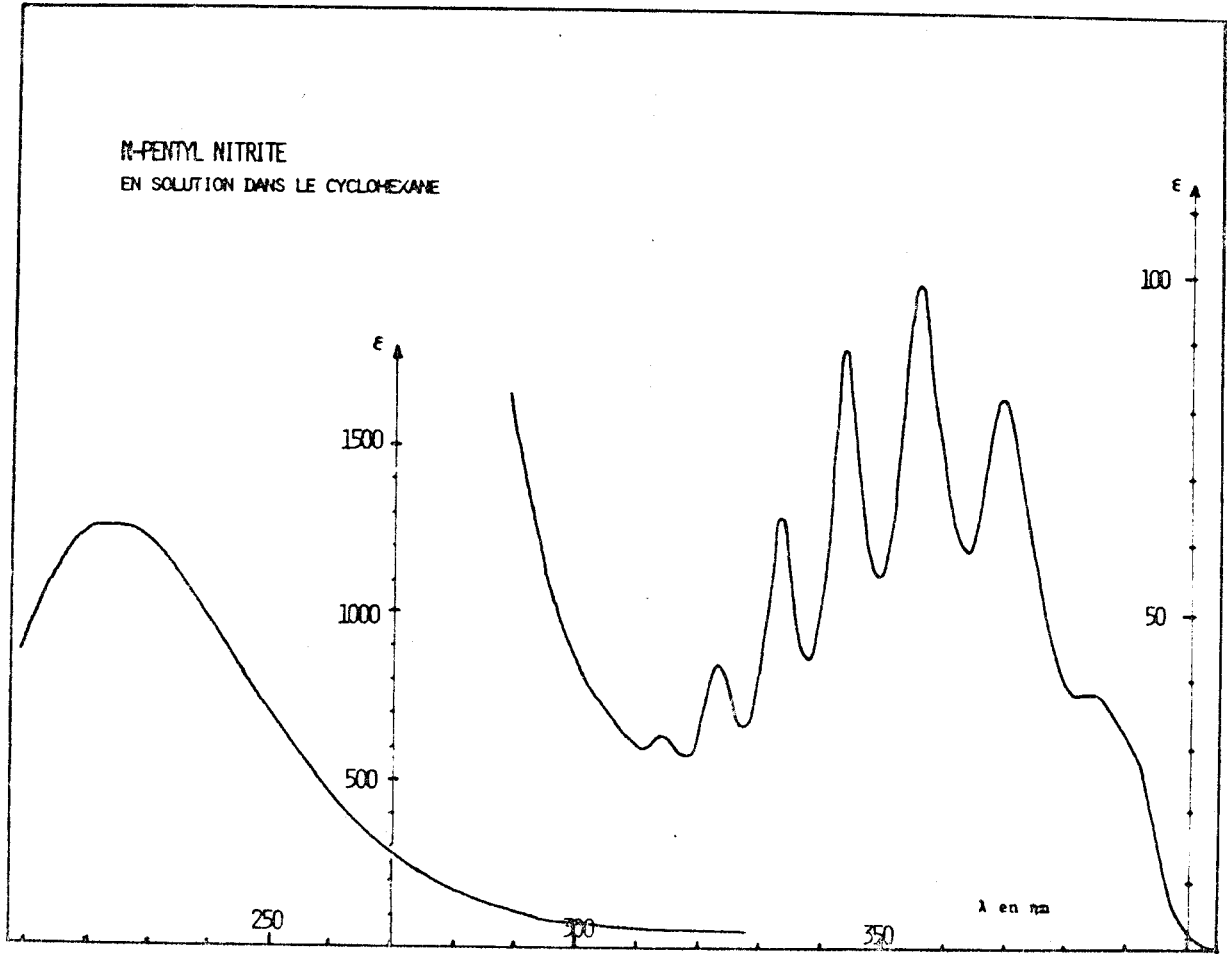
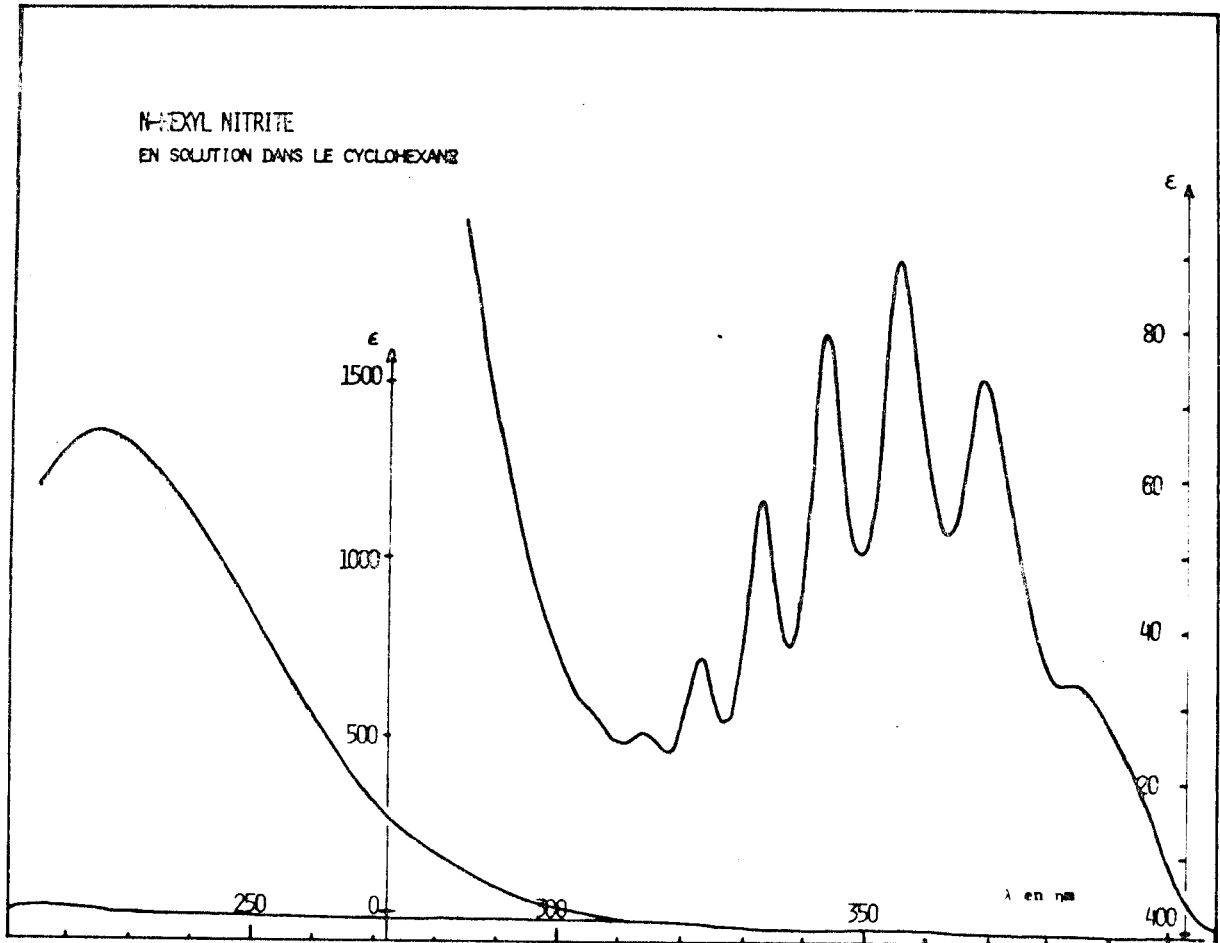


Fig. 5 - N-PENTYL NITRITE en solution dans le cyclohexane



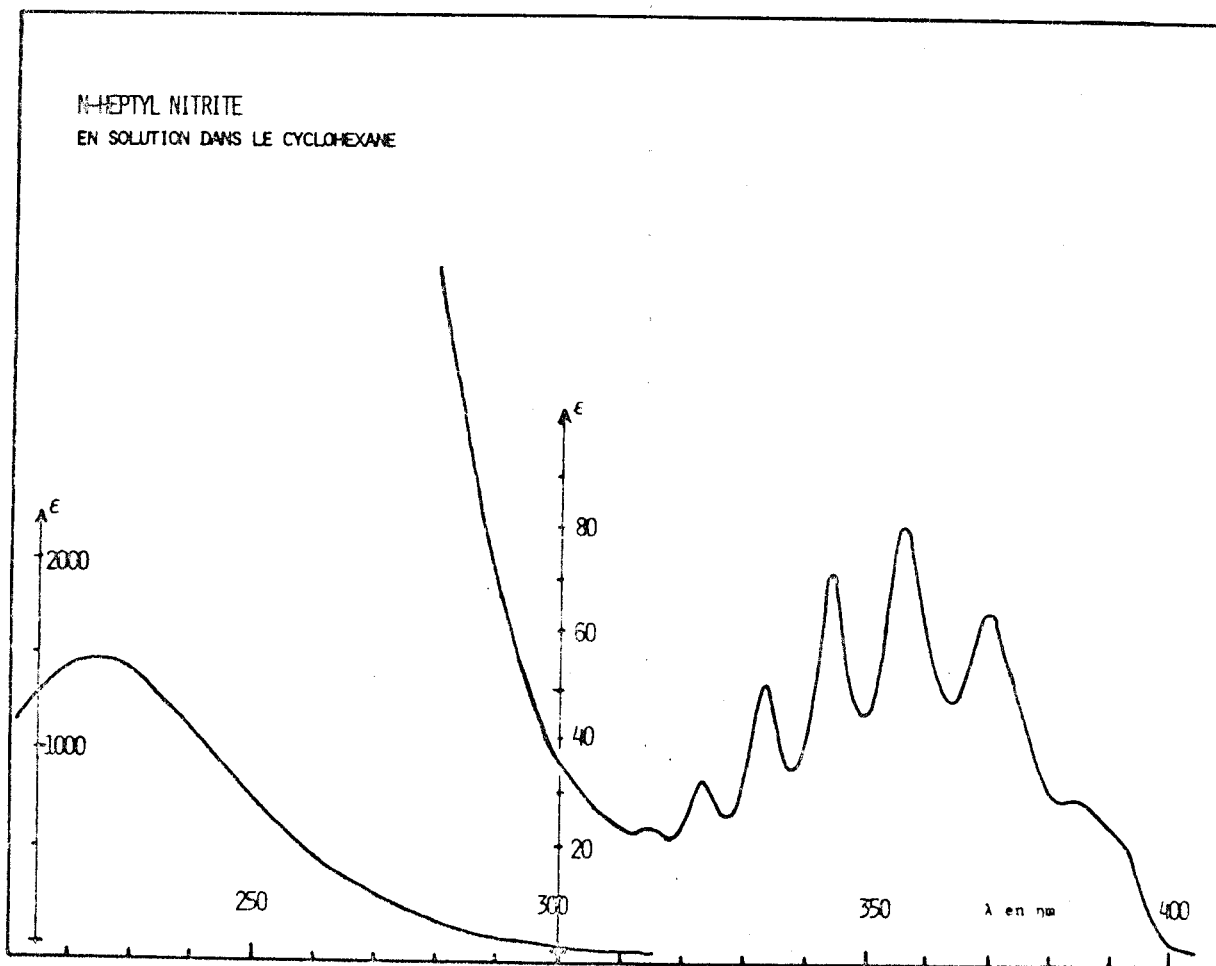


Fig. 7 - N-HEPTYL NITRITE en solution dans le cyclohexane



Fig. 8 - N-OCTYL NITRITE en solution dans le cyclohexane



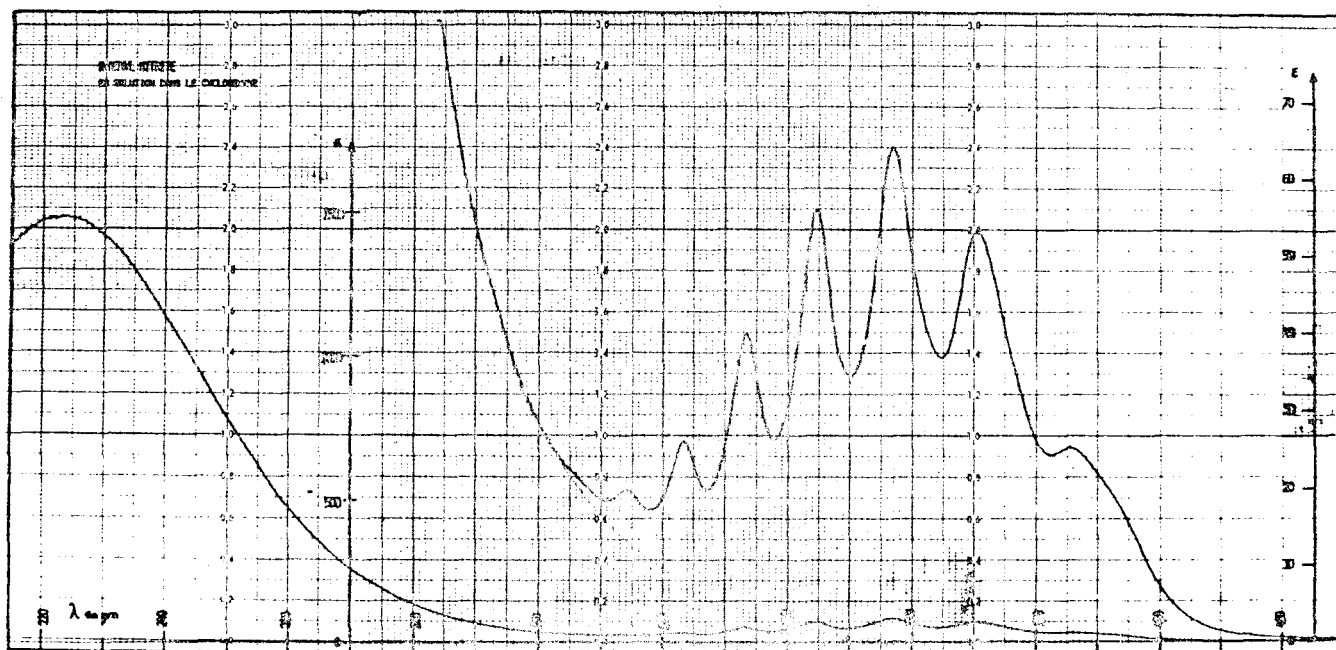


Fig. 9 - N-NONYL NITRITE en solution dans le cyclohexane



Fig. 10 - N-DECYL NITRITE en solution dans le cyclohexane

BUS
LILLE

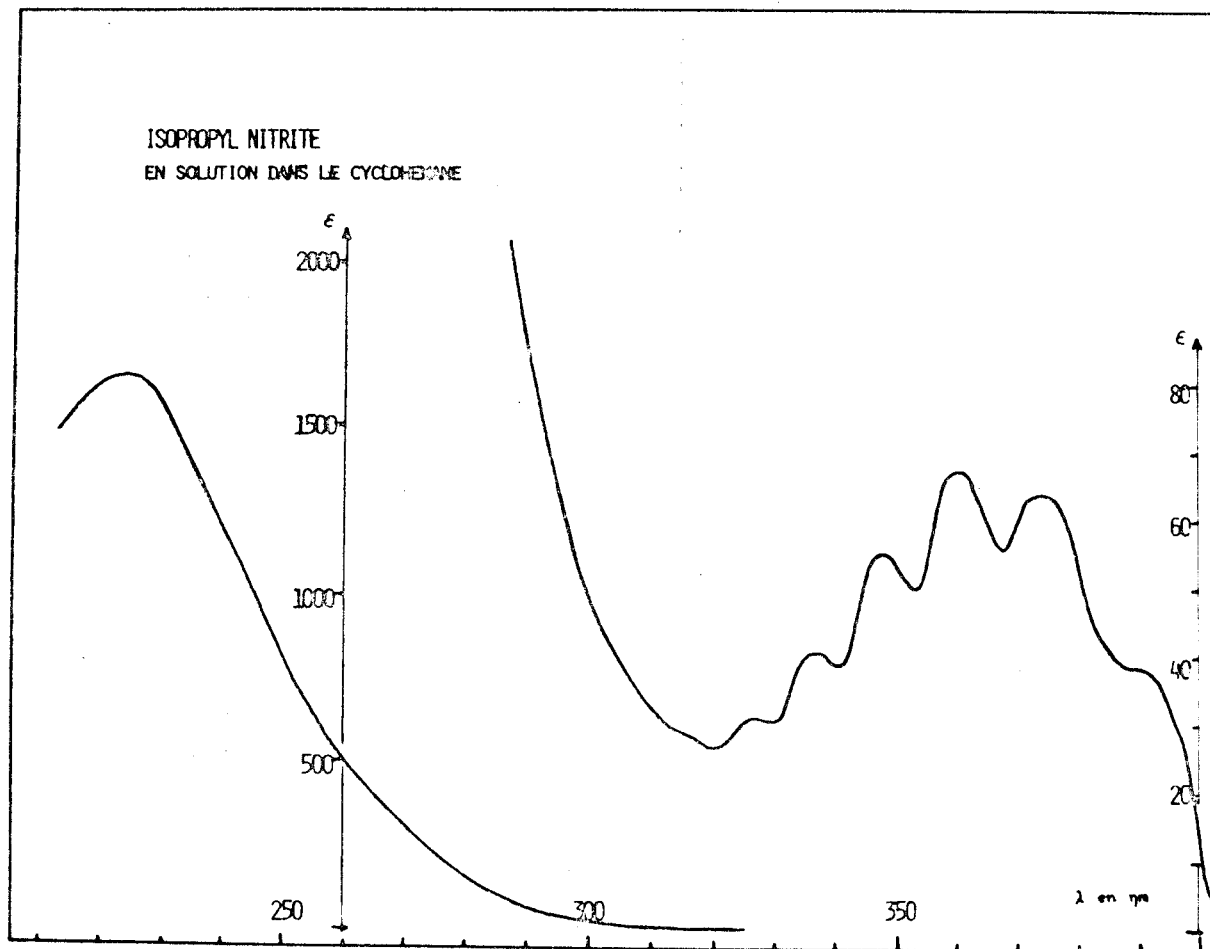


Fig. II - ISOPROPYL NITRITE en solution dans le cyclohexane

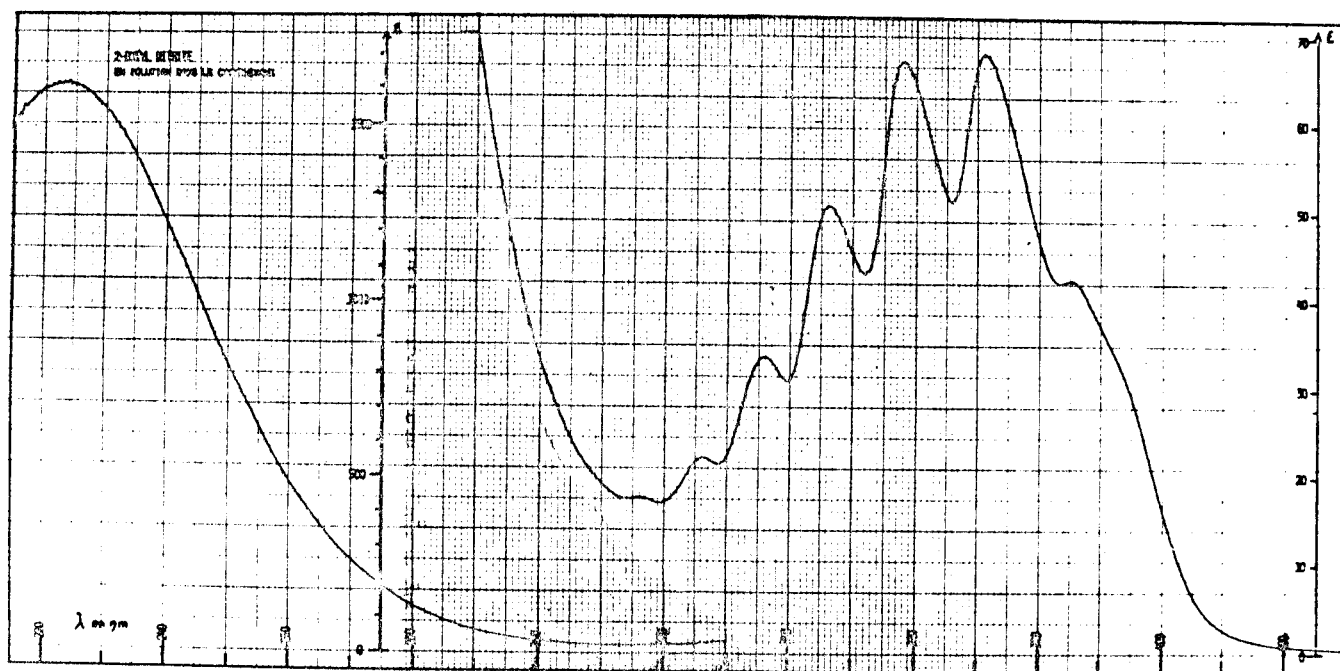


Fig. I2 - 2-BUTYL NITRITE en solution dans le cyclohexane



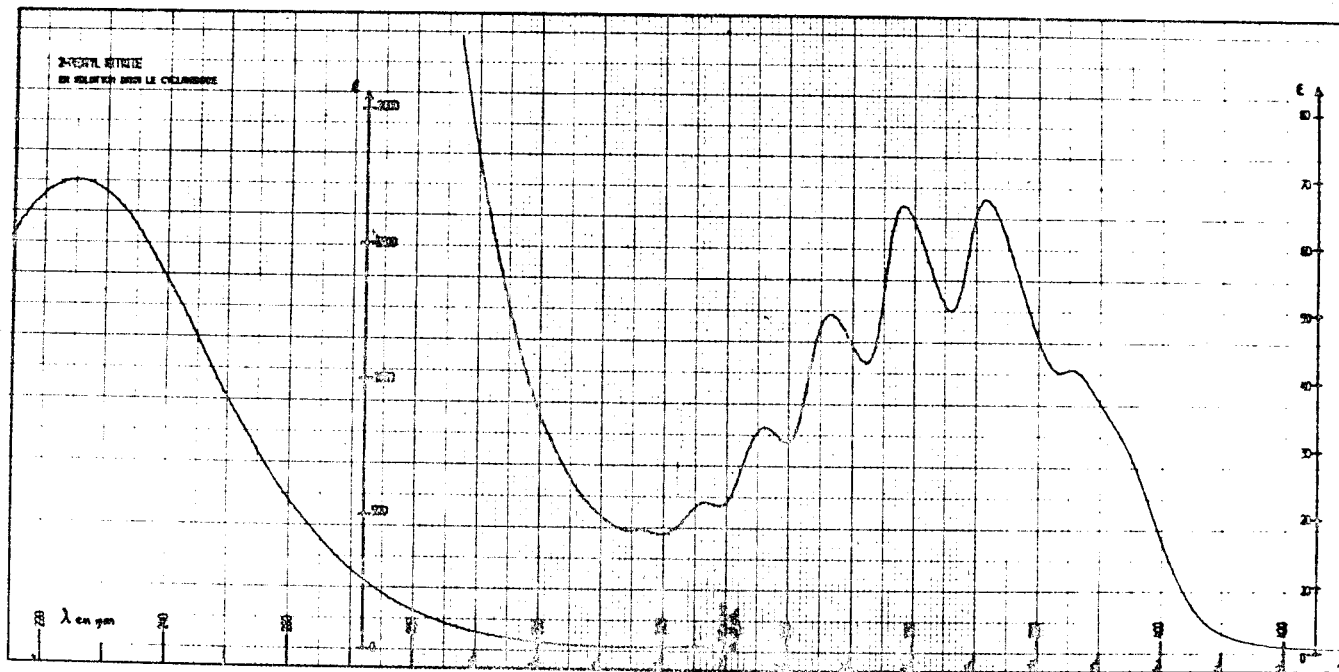


Fig. I3 - 2-PENTYL NITRITE en solution dans le cyclohexane

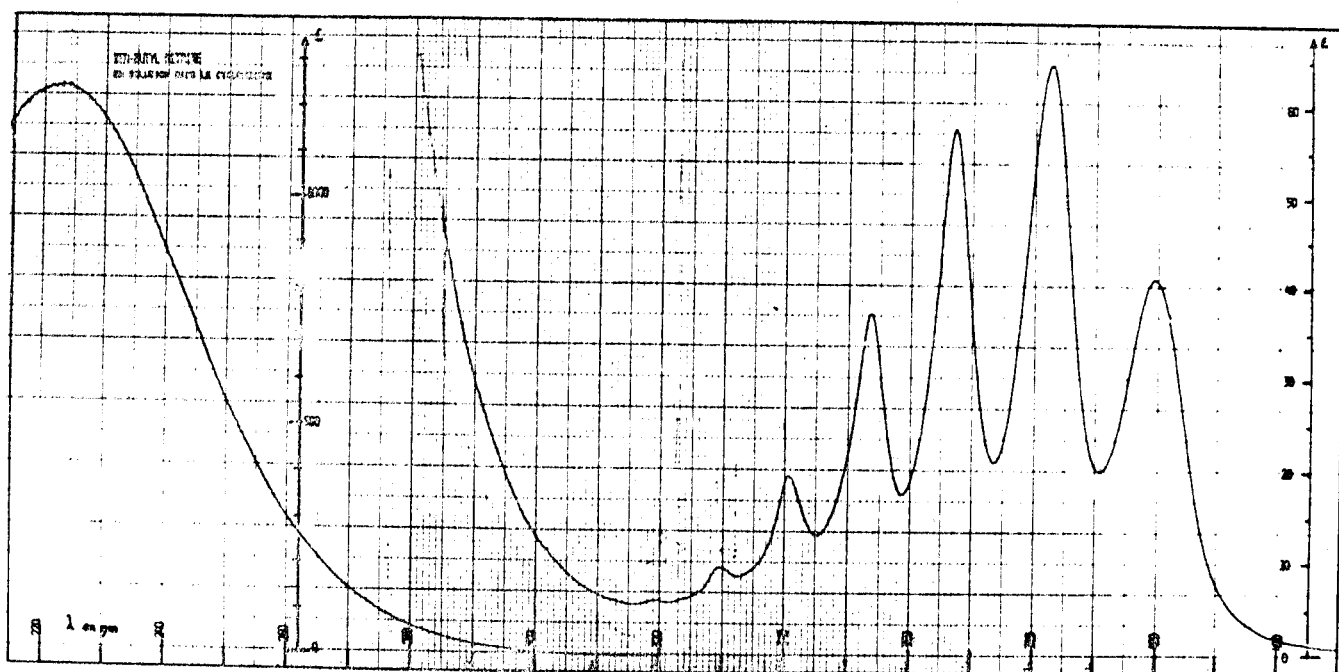


Fig. I4 - TER-BUTYL NITRITE en solution dans le cyclohexane

BUS
LILLE

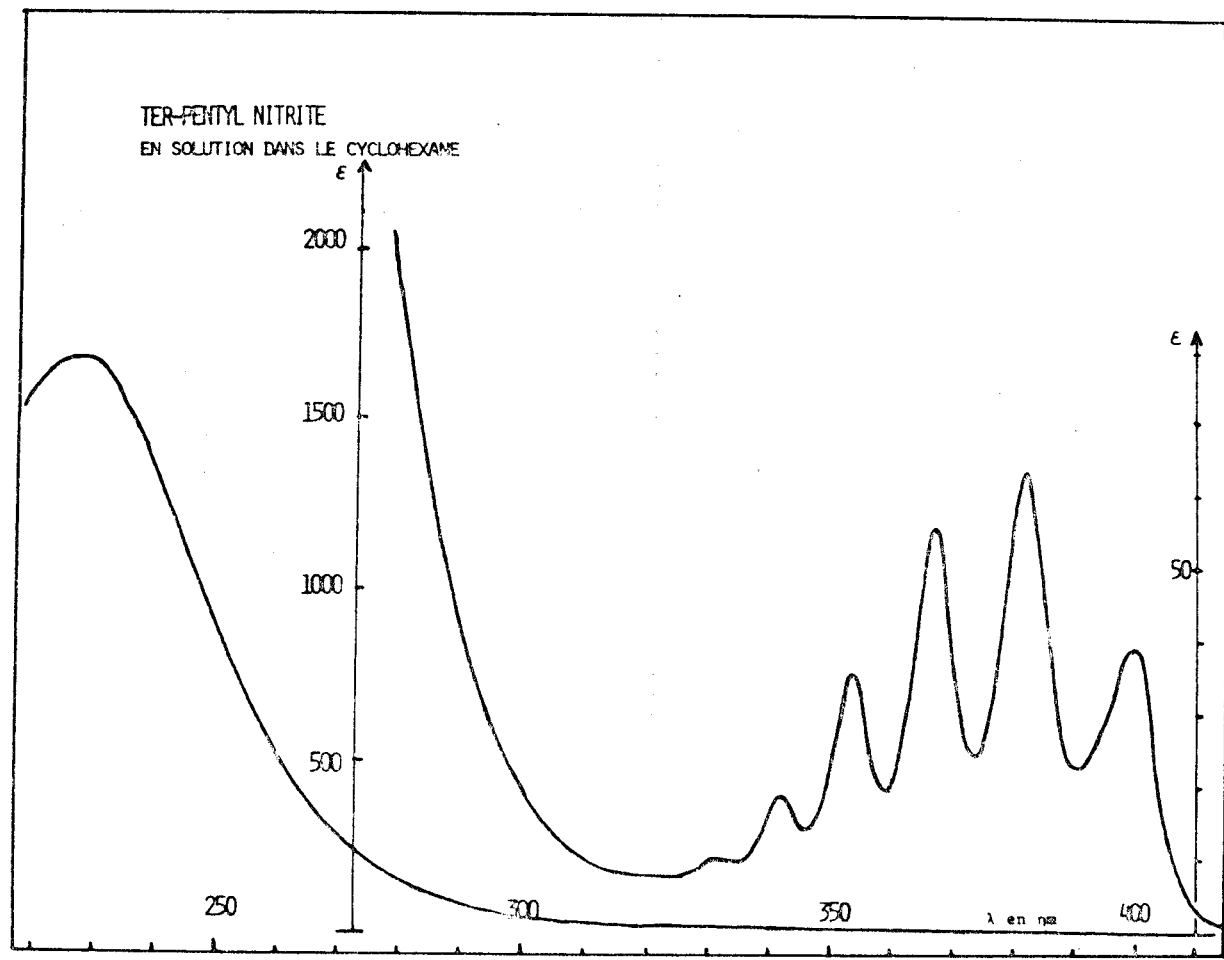


Fig. I5 - TER-PENTYL NITRITE en solution dans le cyclohexane

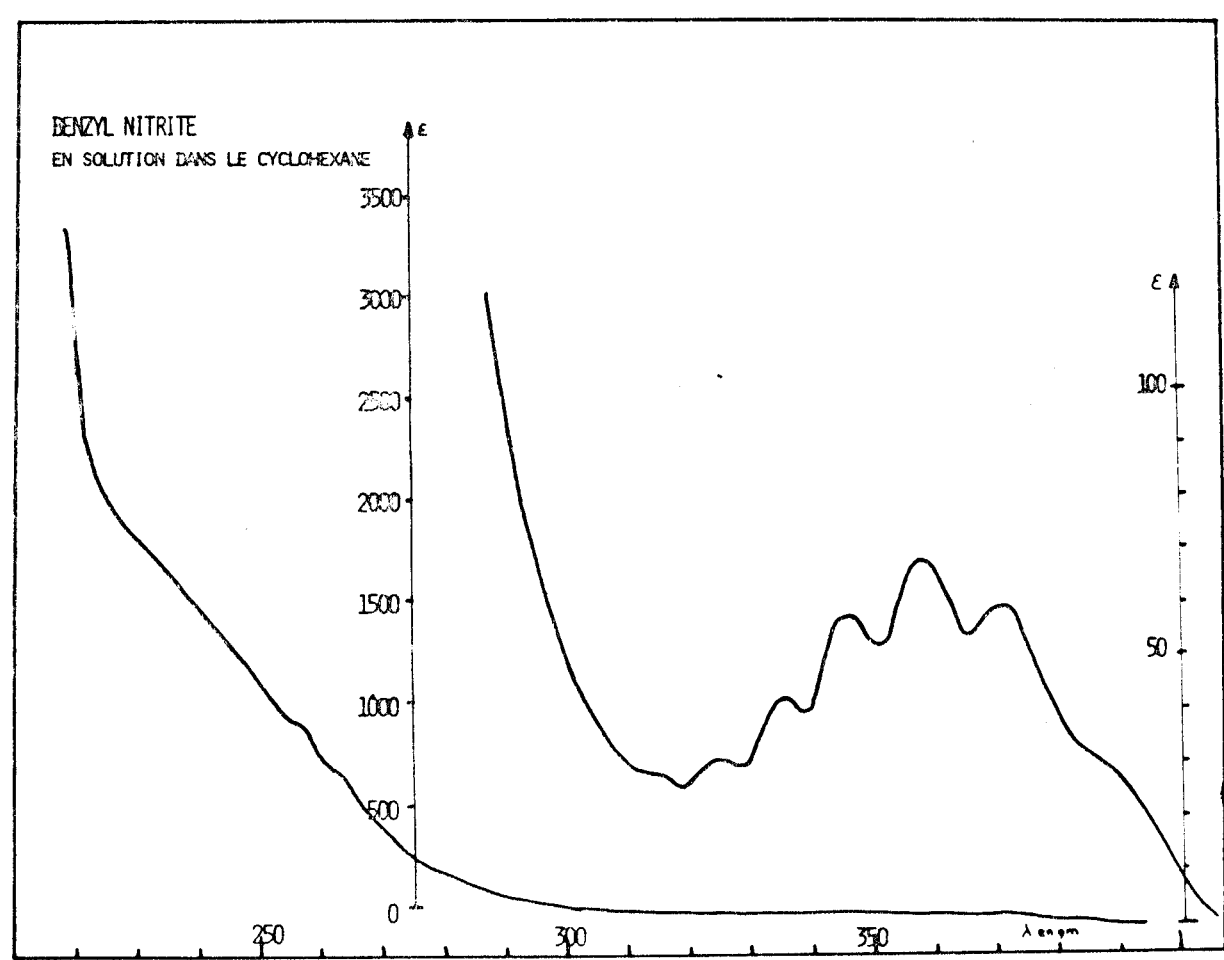


Fig. I6 - BENZYL NITRITE en solution dans le cyclohexane

BIS
LILLE

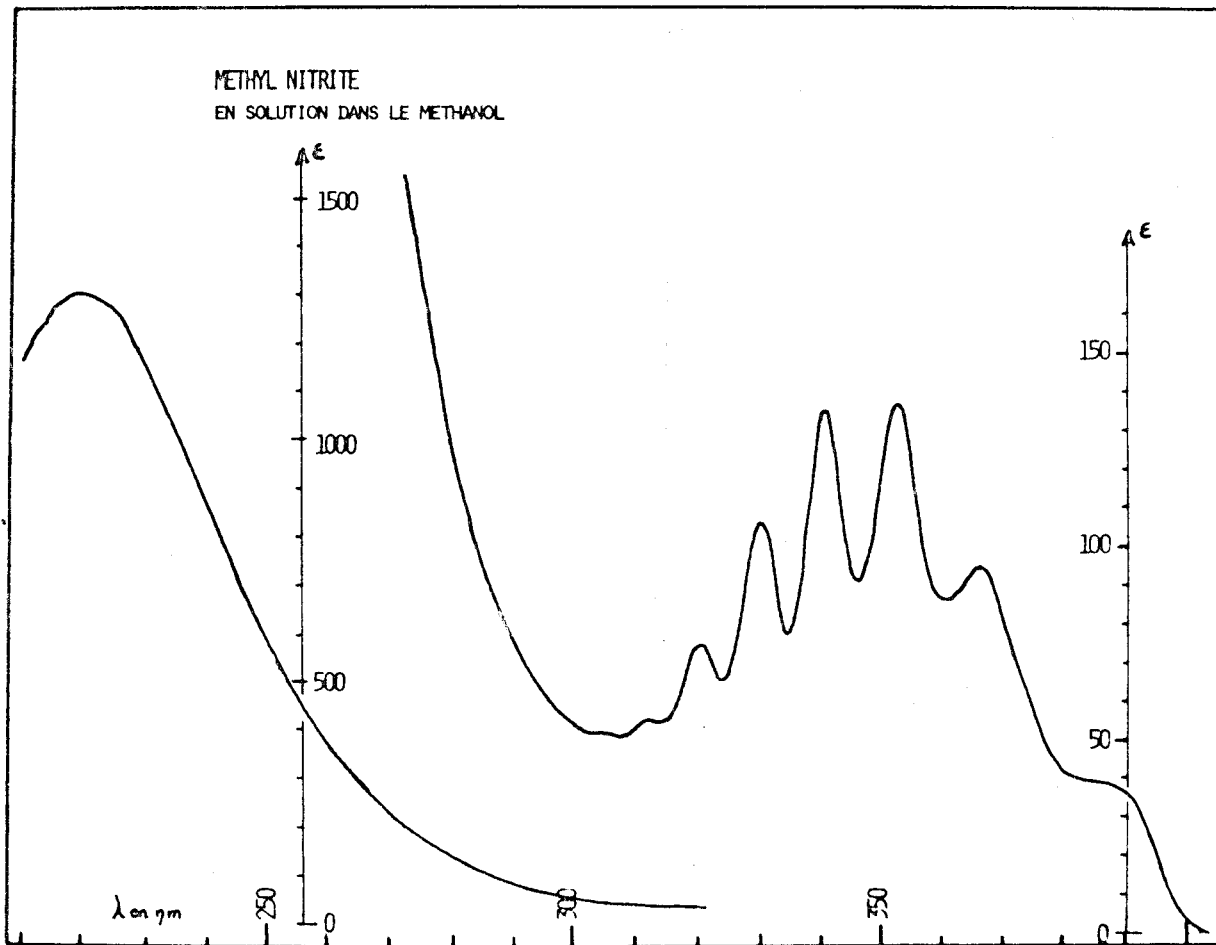


Fig. I7 - METHYL NITRITE en solution dans le méthanol

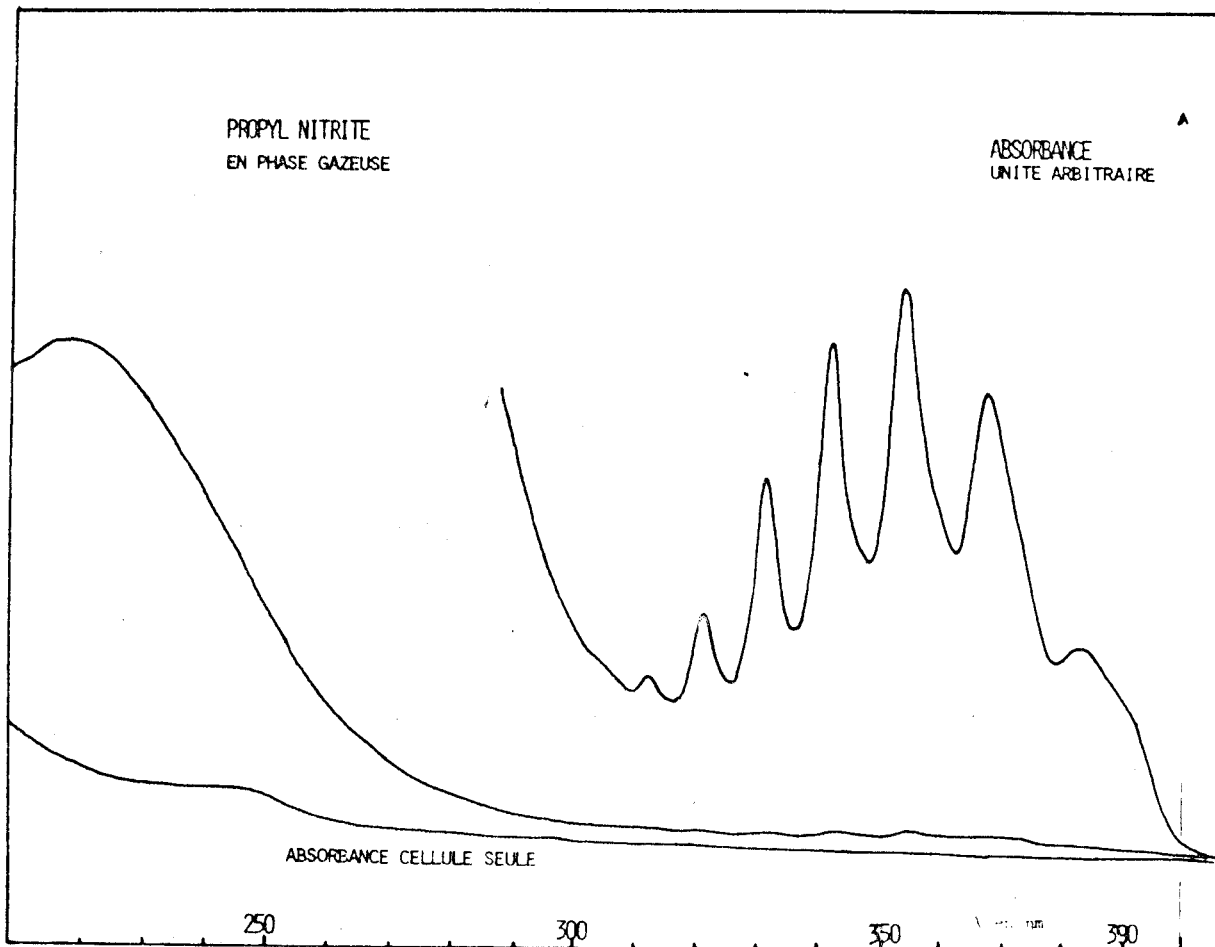


Fig. I8 - PROPYL NITRITE en phase gazeuse

BNS
LILLE

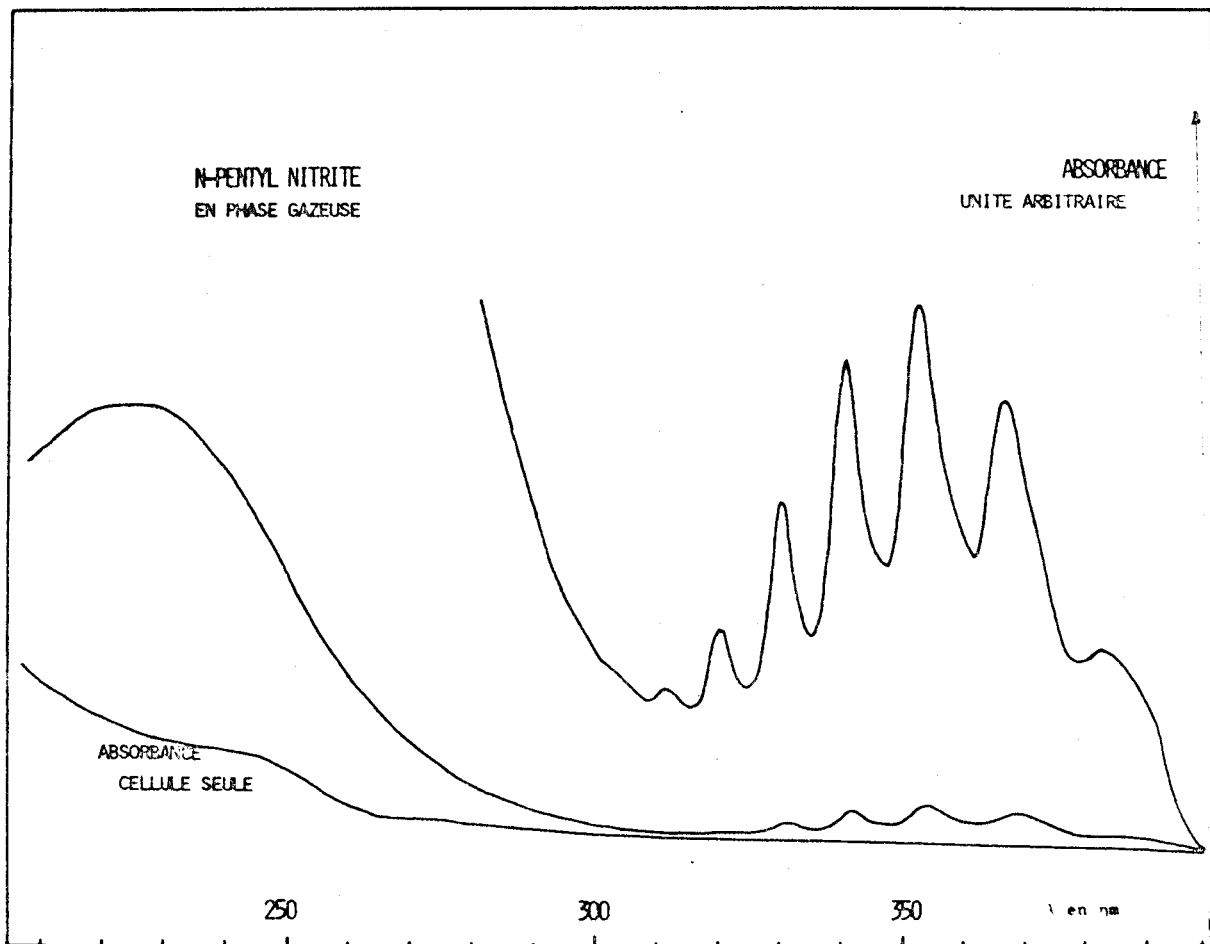


Fig. 19 - N-PENTYL NITRITE en phase gazeuse

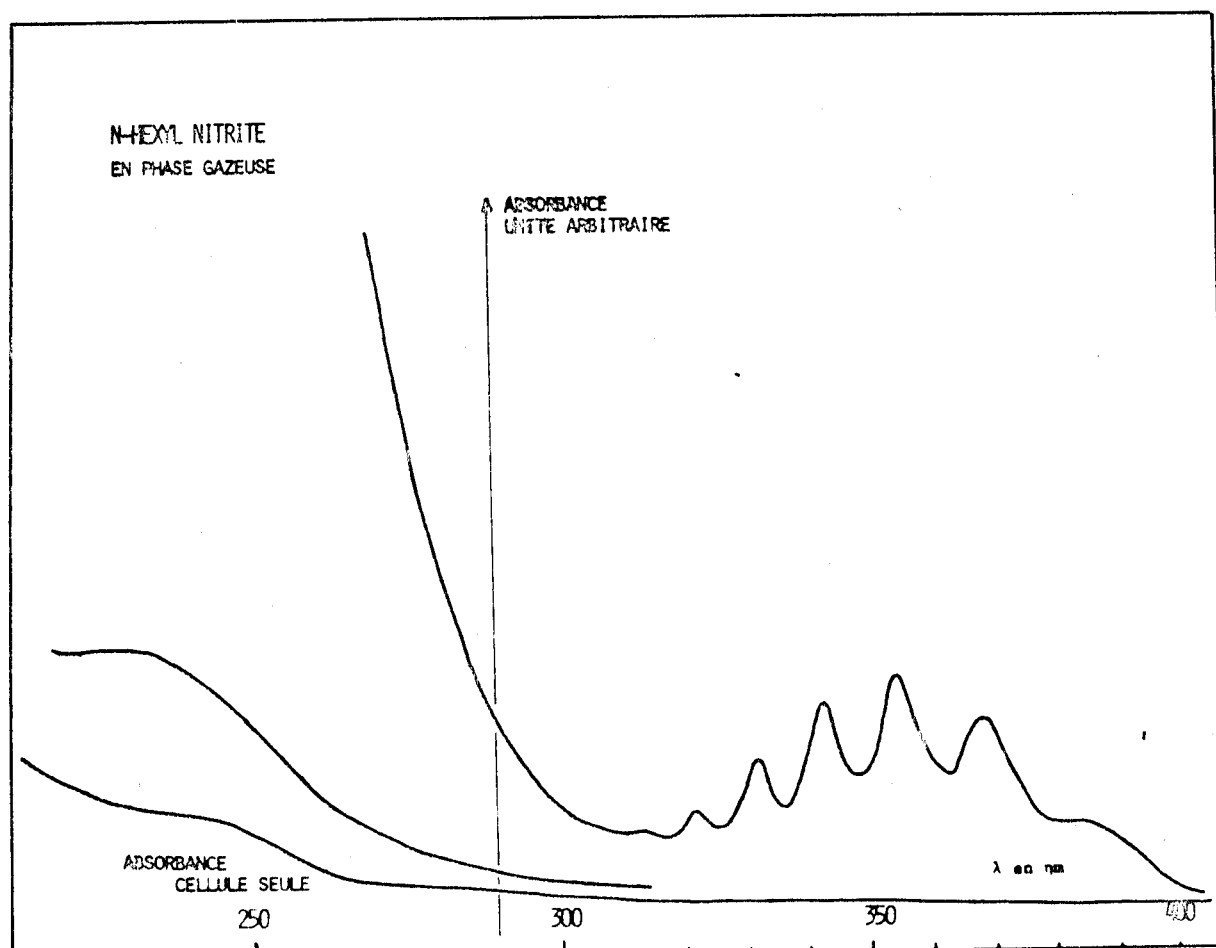


Fig. 20 - N-HEXYL NITRITE en phase gazeuse



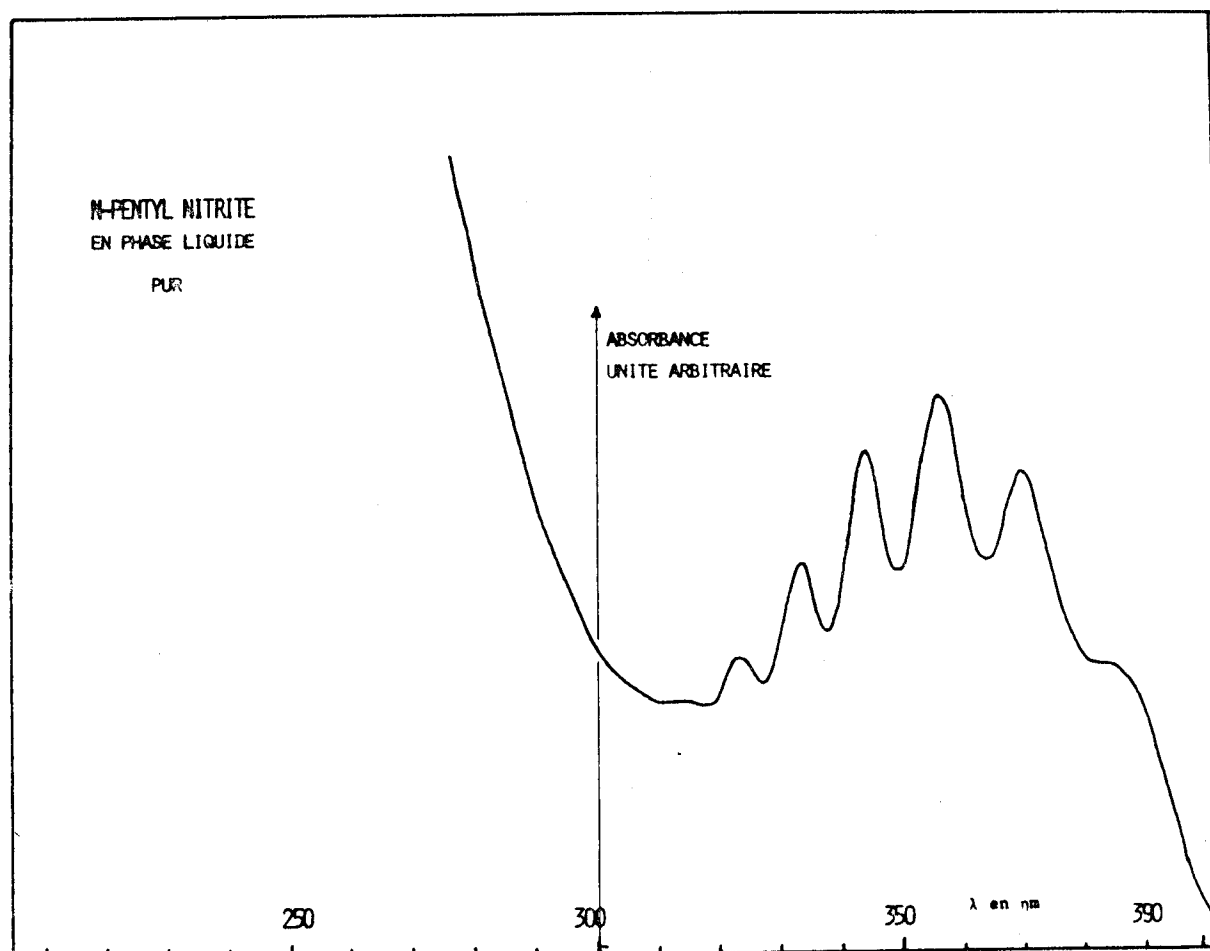


Fig. 2I - N-PENTYL NITRITE en phase liquide pur



CHAPITRE III

ETUDE DE L'ORIGINE

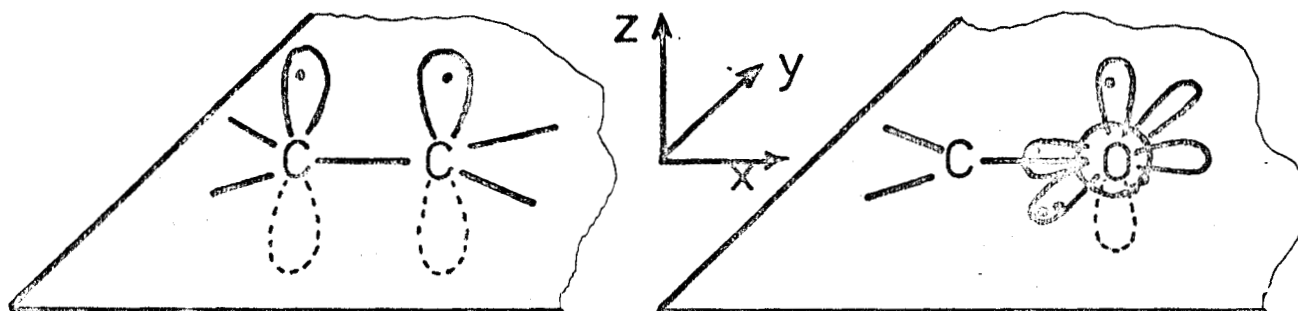
DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$ DES NITRITES

ETUDE DE L'ORIGINE DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$ DES NITRITES

La nature de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des nitrites est entachée d'une certaine ambiguïté. L'origine de l'électron qui subit la transition n'est pas certaine. Il peut en effet provenir de l'orbitale non-liante de l'oxygène ou de celle de l'azote. Cependant, une comparaison avec les spectres des dérivés nitrosés et des composés carbonylés nous permettra de lever cette indétermination.

A - Configuration électronique de quelques chromophores simples $C=C$, $C=O$, NO , ONO

Dans le cas d'une double liaison oléfinique, la transition mettant en jeu les fréquences les plus faibles est de nature $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda \simeq 170\text{nm}$). Les électrons σ en effet, plus fermement retenus, peuplent des orbitales liantes d'énergie inférieure et nécessitent l'absorption de quanta plus énergétiques. Le remplacement d'un carbone par un oxygène modifie le caractère spectroscopique du chromophore puisque l'hétéroatome possède deux électrons supplémentaires qui conduisent à la formation de doublets libres non liants.

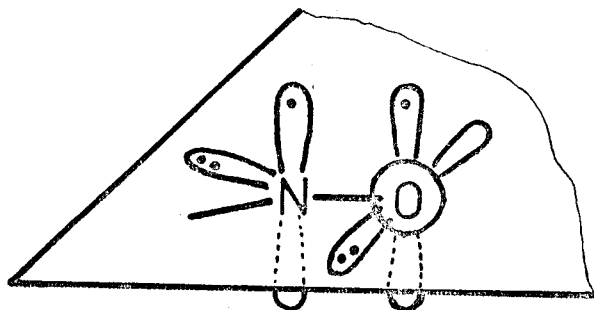


Contrairement au carbone, l'oxygène d'un dérivé carbonylé n'est presque pas hybridé sp_2 (40b). Aussi les électrons non liants se trouvent-ils dans des orbitales atomiques : $2s$ et $2p_y$.

L'orbitale $2p_y$ a une énergie plus élevée que $2s$ et que l'orbitale π résultant de l'interaction entre p_{z_c} et p_{z_o} .

Un électron de cette orbitale peut être promu sur π^* donnant ainsi lieu à une absorption $n \rightarrow \pi^*$. L'énergie de l'orbitale p_y , étant élevée, (elle n'entre pas en première approximation dans le système de liaison) cette transition apparaît à des énergies plus faibles que la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, c'est-à-dire vers 280 nm.

Ces considérations générales se retrouvent lorsque le deuxième carbone de la double liaison est remplacé par un azote :



L'azote est hybridé sp_2 comme le carbone, mais comme il possède un électron supplémentaire, il se forme dans le plan du squelette σ un doublet libre dans une orbitale en première approximation sp_2 . Ce doublet libre pourrait, à priori, lui aussi donner lieu à une transition $n \rightarrow \pi^*$. Nous verrons, cependant, plus loin que la proximité des deux ensembles non liants (O,N) peut conduire à des interactions complexes.

Ces caractères électroniques ne sont pas fondamentalement modifiés par l'introduction d'un oxygène en α de l'azote pour former un nitrite. Le système est néanmoins perturbé du fait de l'existence de doublets libres sur le nouvel oxygène et du caractère électro-négatif de celui-ci.

La longueur d'onde où la transition $n \rightarrow \pi^*$ absorbe, dépend de la différence énergétique entre l'orbitale p_y contenant les électrons non liants de l'oxygène et l'orbitale π^* .

p_y étant non liante, on peut considérer, en première approximation que son niveau d'énergie varie peu d'un composé à l'autre. A priori, il n'en n'est pas de même pour π^* . Nous examinons dans le paragraphe suivant l'évolution du niveau de cette orbitale dans les divers composés afin de déterminer qualitativement la position de l'absorption $n \rightarrow \pi^*$.

B - Evolution du niveau énergétique de π^* en fonction de la nature des atomes du chromophore

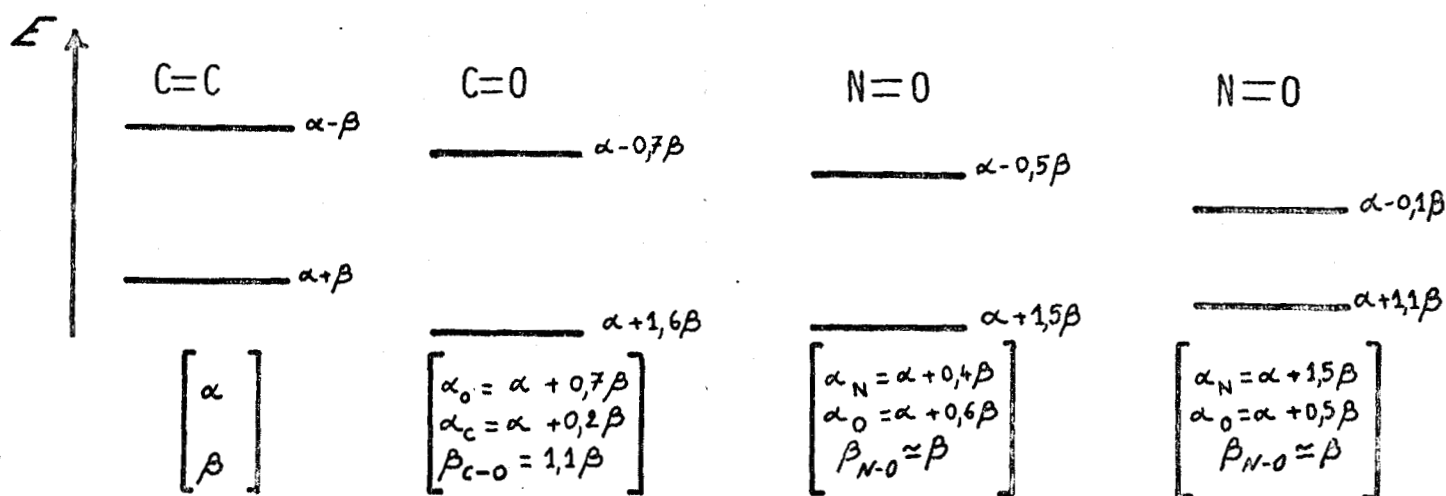
Si l'on se place dans le cadre simple de l'approximation LCAO de HÜCKEL, on constate que l'orbitale π^* doit s'abaisser lorsque l'on considère les chromophores dans l'ordre $C=C$, $C=O$, $N=O$. Ceci est dû à l'évolution des électronégativités différentes des atomes impliqués. En effet, les intégrales de Coulomb α_X correspondent à l'énergie d'un électron dans l'orbitale considérée de l'atome X. Donc, plus l'électronégativité de l'atome diminue plus α_X augmente en valeur absolue (Le potentiel d'ionisation croît). Etant affectées d'un signe négatif, on obtient comme valeurs relatives pour ces intégrales :

$$\alpha_O < \alpha_N < \alpha_C \quad (\alpha \equiv \alpha_C) \text{ dans les cas des atomes isolés.}$$

Cependant, lorsque ces atomes sont introduits dans des liaisons, il faut tenir compte de l'électronégativité des atomes voisins qui modifie les valeurs. Les intégrales de liaison $\beta_{X_1 X_2}$ sont elles aussi affectées par l'environnement et dépendent entre autre de la longueur de la liaison. Dans les calculs que nous avons faits, nous avons utilisé les paramètres indiqués en dessous des schémas énergétiques, pour la résolution du déterminant de HÜCKEL :

$$\begin{vmatrix} \alpha_{x_1} - E & \beta_{x_1 x_2} \\ \beta_{x_1 x_2} & \alpha_{x_2} - E \end{vmatrix} = 0$$

En ce qui concerne le carbonyle, les valeurs sont classiques (70). Pour la liaison N=O, les calculs ont été faits pour deux cas de figure. L'intégrale de liaison a été considérée comme constante. Les intégrales α_x ont été évaluées empiriquement en comparant ce que l'on obtient dans le cas de NO₂, des vinylamines et du carbonyle (70). L'approximation la plus proche est certainement le premier cas de figure car les électronégativités entre les deux atomes de la liaison N=O sont plus proches l'une de l'autre que dans le cas du carbonyle :



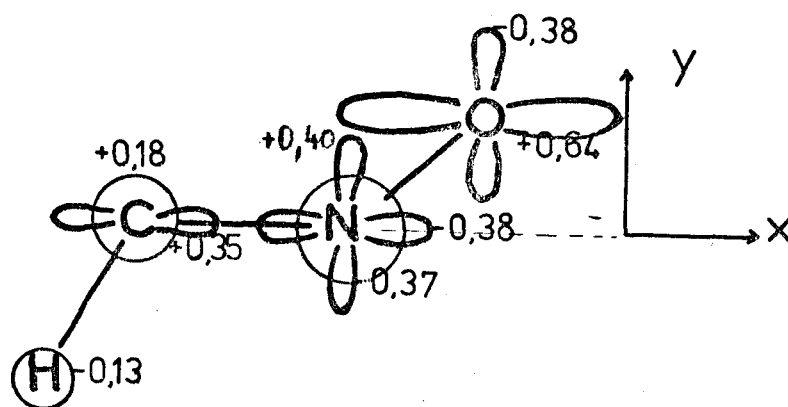
L'abaissement de π^* doit provoquer, lorsqu'on passe du carbonyle à N=O, un déplacement bathochrome de la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui a pour origine les électrons non liants de l'oxygène. Or, on observe dans les dérivés nitrosés une transition à 650nm alors que la transition $n \rightarrow \pi^*$ apparaît à 280 nm dans les cétones. Dans les dérivés nitrosés, cependant, des électrons non liants existent aussi sur l'azote et leur influence sur $n \rightarrow \pi^*$ doit être examinée.

C - Interaction des orbitales "non liantes" de l'azote et de l'oxygène

Il peut y avoir, comme dans le cas de certains dérivés azo (52), recouvrement de l'orbitale sp_2 de N non utilisée dans le spectre $\bar{\nu}$, avec l'orbitale p_y de l'oxygène qui recèle le doublet libre. Cette interaction n'apporte aucune stabilisation puisqu'elle se produit entre orbitales pleinement occupées. On s'aperçoit même qu'elle est déstabilisante lorsqu'on tient compte des intégrales de recouvrement dans les calculs. Cette déstabilisation, cependant, est trop faible pour s'opposer à la formation de la double liaison $N=O$. On obtient en définitive une orbitale, combinaison linéaire de sp_{2N} et p_{yO} , affectée d'une énergie plus élevée que l'orbitale p_{yO} dans les composés carbonylés. Une autre combinaison d'énergie plus basse se produit aussi. La transition faussement $n \rightarrow \pi^*$ qui résulte de la combinaison d'énergie élevée doit donc subir un déplacement bathochrome par rapport à la position qu'elle occuperait dans le spectre si elle était issue, soit de p_{yO} , soit de sp_{2N} . Or, des calculs SCF de POPLE (53) montrent que l'orbitale occupée de plus haute énergie, c'est-à-dire celle impliquant l'énergie de transition la plus basse, est essentiellement centrée sur l'oxygène. Ces travaux confirment d'ailleurs sur ce point les résultats de Mc EWEN (54).

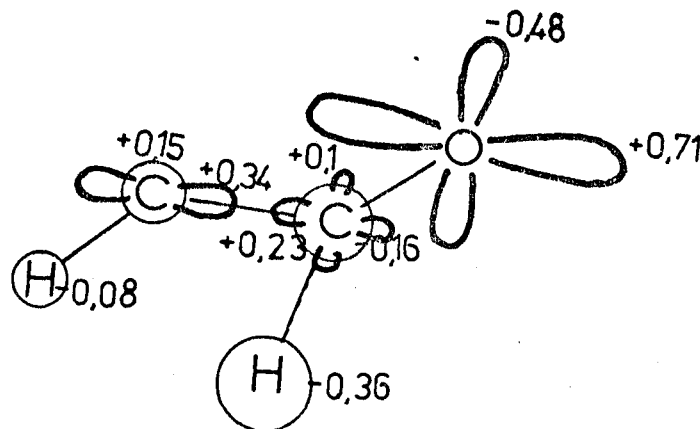
Des calculs plus récents, à partir d'une méthode SCF-*ab-initio* (64) vont dans le même sens. Ils montrent que la participation de l'oxygène au système dit non liant, dans le nitrosométhane, est prépondérante. Mais la participation de l'azote ne doit certainement pas être négligée.

Nous avons reporté ci-dessous les valeurs les plus élevées des coefficients SCF des orbitales atomiques relatifs à l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (OA : 1s pour H, les autres OA sont relatives à la deuxième couche.)



On voit que le caractère le plus élevé appartient à une orbitale p de l'oxygène dans le plan de la molécule.

A titre de comparaison, nous avons reporté ci-dessous le calcul relatif à l'acétaldéhyde.



Ces divers calculs nous permettent d'affirmer que la contribution de l'oxygène au système dit non-liant est majoritaire dans les deux molécules, mais plus faible dans le dérivé nitrosé que dans l'acétaldéhyde. En contrepartie, la contribution de l'azote est plus élevée que celle du carbone correspondant du carbonyle. Les mêmes calculs SCF ab-initio cités ci-dessus confirment que l'orbitale "non-liante" possède dans le nitrosométhane, une énergie plus élevée que dans l'acétaldéhyde. Les énergies sont respectivement de $-0,30$ et $-0,33$ eV.

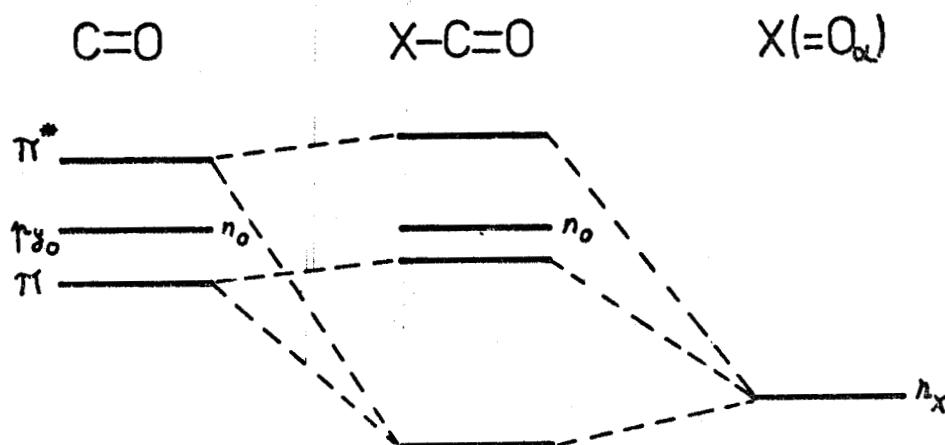
En résumé, l'orbitale π^* de NO est abaissée par rapport à C=O. L'énergie de l'orbitale porteuse des électrons dits "non-liants" est accrue. Cette orbitale est essentiellement p_{yO} (si l'on prend l'axe y dans le plan de la molécule et perpendiculairement à la liaison N=O). Tout concourt donc à provoquer un déplacement bathochrome important. C'est bien ce que l'on observe. Notons cependant, que, la contribution de sp_{2N} à l'orbitale d'où provient l'électron qui subit la transition étant loin d'être nulle, la transition $n \rightarrow \pi^*$ des composés nitrosés située vers 650 nm ne peut en toute rigueur être assimilée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des composés carbonylés.

L'interaction des électrons non-liants n'est certainement pas fondamentalement modifiée dans le cas des nitrites. Cependant, la présence d'un oxygène en α de N=O perturbe la structure électronique de la double liaison. Un traitement plus quantitatif que ci-dessus des données spectroscopiques doit être envisagé pour voir l'influence de cet oxygène sur la longueur d'onde d'absorption de la transition $n \rightarrow \pi^*$.

D - Etude Comparée semi-quantitative de l'influence d'un oxygène en α
sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ des chromophores $C=O$ et $N=O$

Il est possible de comparer la perturbation qu'introduit un oxygène au niveau de la liaison $N=O$ lorsqu'on considère le passage des dérivés nitrosés aux nitrites, à celle qui se produit lorsqu'on passe d'une cétone à un acide aliphatique. Ce traitement simple et empirique n'a, nous semble-t-il, jamais été envisagé.

La transition $n \rightarrow \pi^*$ se trouve déplacée de 280 nm environ dans les cétones, à 205 nm dans les acides. L'effet hypsochrome est donc très marqué. Ainsi en est-il pour l'acide formique par exemple (56) (57) et l'acide acétique (58). En effet, l'oxygène α est π donneur, c'est-à-dire que les orbitales porteuses des électrons non-liants peuvent interagir avec le système π et déplacer les orbitales π et π^* vers de plus grandes énergies. Inversement, les électrons non-liants de O_α voient leur énergie abaissée.



L'oxygène en α est trop loin de l'oxygène de la double liaison pour qu'il puisse modifier de façon notable, par recouvrement d'une de ses orbitales sp_3 avec p_{yO} , l'énergie des électrons non-liants de celle-ci. L'écart énergétique s'accroît donc entre π^* et p_{yO} même si l'on ne tient pas compte du caractère σ^- - attracteur de l'oxygène α qui peut induire éventuellement une légère stabilisation des électrons de p_{yO} . Le résultat de cet accroissement est un déplacement de $n \rightarrow \pi^*$ vers les courtes longueurs d'onde. Ce schéma s'applique tout aussi bien aux nitrites qu'aux composés carbonylés. La transition située vers 380 nm dans les nitrites serait donc celle que l'on observe à 650 nm pour les dérivés nitrosés aliphatiques. Cela implique un déplacement hypsochrome de 270 nm alors qu'il n'est que de 75 nm pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la double liaison $C=O$. En fait, il faut se référer aux énergies, c'est-à-dire aux fréquences, pour comparer ces déplacements. On obtient alors $10\ 000\text{ cm}^{-1}$ pour $C=O$ et $13\ 000\text{ cm}^{-1}$ pour $N=O$, ce qui est analogue.

Les intensités des transitions $n \rightarrow \pi^*$ peuvent aussi apporter une confirmation. L'intensité absorbée pour une probabilité de transition donnée est proportionnelle à la fréquence à laquelle se produit l'absorption. (59).

Le déplacement de $n \rightarrow \pi^*$ lorsqu'on passe d'une cétone à un acide provoque une exaltation d'intensité puisque ν croît. On devrait avoir égalité entre :

$$\frac{\epsilon_{\text{cétone}}}{\nu_{\text{cétone}}} \quad \text{et} \quad \frac{\epsilon_{\text{acide}}}{\nu_{\text{acide}}}$$

En fait, les deux rapports sont différents et cela peut être attribué aux changements subis par le système π lorsqu'on passe d'un corps à un autre, ce qui peut provoquer une modification de la probabilité de transition.

Nous calculons un facteur correctif k à partir des valeurs suivantes :

$$\epsilon_{\text{cétone}} = 20, \quad \lambda_{\text{cétone}} = 280, \quad \epsilon_{\text{acide}} = 40, \quad \lambda_{\text{acide}} = 205.$$

$$\frac{\epsilon_{\text{cétone}}}{\nu_{\text{cétone}}} = k \cdot \frac{\epsilon_{\text{acide}}}{\nu_{\text{acide}}} \quad \Rightarrow \quad k = 0,68.$$

et nous supposons que l'introduction d'un oxygène en α d'une double liaison $N=O$ provoque des perturbations analogues à celles observées pour le carbonyle. On obtient alors, en se basant sur une absorption de $\epsilon = 20$ à 650 nm pour les dérivés nitrosés, un ϵ de 50 pour les nitrites en supposant ces transitions non résolues en structure fine. Or, la transition $n \rightarrow \pi^*$ des nitrites est effectivement plus intense que celle des dérivés nitrosés, ϵ max varie de 60 à 110 selon les produits. Les valeurs sont supérieures à celles calculées. Il faut cependant tenir compte du fait que la structure vibrationnelle est beaucoup plus marquée dans les nitrites que dans les dérivés nitrosés ce qui, à intensité totale identique, provoque des ϵ plus élevés pour les maxima des pics. Les rapports seraient meilleurs si l'on utilisait les intensités intégrées.

Par ailleurs, la transition $n \rightarrow \pi^*$ des nitrites n'est qu'en première approximation semblable à celle que l'on observe pour le chromophore $C=O$, puisqu'elle prend son origine dans une combinaison linéaire à partir de p_{yO} et sp_{2N} . Ceci donne à la symétrie locale de la double liaison NO un caractère C_s plus marqué que si les deux doublets étaient totalement indépendants. Il est vrai que cela se produit aussi dans les dérivés nitrosés et que les rapports d'intensités ne devraient pas en être très affectés. Mais, la perturbation de l'oxygène de la double liaison par un hydrogène modifie dans les nitrites la symétrie locale C_{2v} du $N=O$.

Remarquons que la contribution de l'oxygène α à la diminution de la symétrie C_{2v} du chromophore est relativement faible. Dans les acides, en effet, la participation de cet oxygène est analogue or, le ϵ n'est que de 45. Si l'on considère un $C=O$, non perturbé,

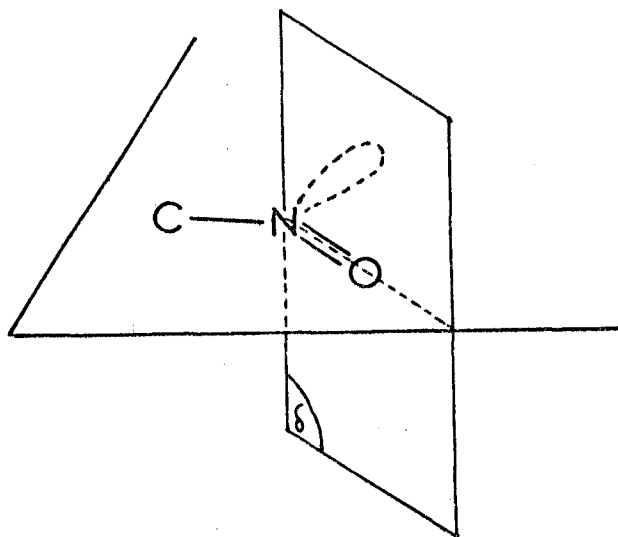
comme dans les cétones, l'intensité de l'absorption de la transition $n \rightarrow \pi^*$ devrait être de 25 à 30, valeur calculée à partir de $\epsilon = 20$ environ à 280 nm. L'intensité supplémentaire provient donc de ce que le nuage électronique du carbonyle ne conserve pas parfaitement sa symétrie C_{2v} . L'extension de la conjugaison vers O_α n'est pourtant pas négligeable puisque l'indice de liaison π du $C=O$ est de 0,88 et celui de $C-O_\alpha$ de 0,34 dans les acides. Ces valeurs ont été calculées par HAFELINGER (60) au moyen d'une méthode HMO améliorée. Les résultats évoluent peu lorsque l'auteur utilise une méthode HMO sensiblement plus élaborée : 0,39 - 0,85 pour l'acide formique, 0,26 - 0,89 pour les autres acides aliphatiques. La perturbation de la symétrie C_{2v} locale du $C=O$ existe donc et l'on tend vers C_s lorsque l'indice de liaison π augmente sur $C-O_\alpha$. Cependant, si l'indice π augmente trop, et c'est peut-être le cas ici, on va tendre à restaurer une symétrie C_{2v} pour le système π avec un axe principal bissectant l'angle OCO . Ceci expliquerait que l'exaltation de $n \rightarrow \pi^*$ n'est pas très grande par rapport à sa valeur évaluée 25-30.

Le comportement des nitrites est semblable à celui des acides. La seule translation de la transition par rapport aux dérivés nitrosés devrait conduire à un ϵ de l'ordre de 35 ; ($20 \times 650 = \epsilon \times 280$). Or, ce n'est pas le cas, comme pour les acides, il est plus élevé. Les indices de liaison π , d'ailleurs, sont semblables à ceux relevés précédemment : HAFELINGER (61) obtient 0,90 et 0,38 pour $N=O$ et $N-O_\alpha$ des nitrites par sa première méthode, 0,93 et 0,33 par la deuxième.

Un autre problème se pose cependant : celui de l'origine de l'intensité de la transition dans les nitrosoalcanes. La quasi identité entre les valeurs des ϵ pour les dérivés nitrosés et pour les cétones correspondants pourrait laisser croire qu'il s'agit d'un simple déplacement bathochrome de la transition $n \rightarrow \pi^*$ du $C=O$. Or, par simple déplacement bathochrome, on devrait observer, en fait, un ϵ beaucoup faible de l'ordre de :

$$\epsilon_{NO} = \frac{20 \cdot 280}{650} \neq 9$$

Cette valeur est un maximum puisque le choix d'un ξ de 20 pour $n_{C=O} \rightarrow \pi^*$ est généreux. Or, la valeur expérimentale est aussi de 20 pour les dérivés nitrosés aliphatiques et il n'y a pas d'oxygène en α pour perturber le système π . Il faut alors considérer que la symétrie locale C_{2v} de la double liaison ne peut être maintenue. D'un côté de celle-ci en effet se trouve une liaison σ et de l'autre, en première approximation, le doublet libre sp_2 de l'azote. Le système π n'est certainement plus symétrique par rapport au plan δ :



Par ailleurs, la transition $n \rightarrow \pi^*$ prend son origine dans une orbitale combinaison de sp_{2N} et p_{yO} . Cette orbitale impose une densité électronique supérieure dans la partie extérieure de la molécule à ce qu'elle est à l'intérieur de l'angle CNO. Ceci fait encore décroître la symétrie locale de la double liaison. Tous ces effets conjugués rendent donc très légèrement permise la transition $n \rightarrow \pi^*$, ou plutôt légèrement moins interdite que dans le $C=O$ des cétones. Toutes ces transitions étudiées ici restent en effet, en valeur absolue, encore fortement interdites. A titre de comparaison, on peut faire remarquer que la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène est électriquement interdite et apparaît avec un ϵ de 220 environ. La transition ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, elle aussi interdite, a un ϵ de 9 000, alors que, permise, la transition ${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ atteint un ϵ de 60 000. On peut donc dire, qu'en première approximation, la symétrie strictement locale de ces doubles liaisons reste globalement et grossièrement C_{2v} .

CHAPITRE IV

ETUDE DE QUELQUES CARACTERISTIQUES
EXPERIMENTALES DE
LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$ DES NITRITES

Etude de quelques caractéristiques expérimentales de
la transition $n \rightarrow \pi^*$ des nitrites

A) Evolution des spectres lorsqu'on passe des nitrites primaires aux tertiaires

L'examen des figures 4, 12, 14 montre que les spectres des nitrites sont très sensibles aux substituants et caractéristiques de l'état de ramification. On constate un déplacement marqué lorsqu'on passe des dérivés primaires aux tertiaires. Si l'on mesure ce déplacement au moyen de la deuxième bande en partant des grandes longueurs d'ondes, mieux définie que la première pour tous les composés, on s'aperçoit qu'elle passe de 365 à 383 nm. Cette évolution est comparable à celle que l'on observe pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones aliphatiques qui passe de 275 nm pour l'acétone à 285 pour la tertiobutyl-méthylcétone (solvant CHCl_3) (62). Cet effet bathochrome est associé aux effets inducteurs du tertiobutyl (63a). Il est vrai que, dans les nitrites, le groupement aliphatique est plus éloigné de la double liaison, et donc de l'oxygène qu'elle comporte, et l'on pourrait penser que son influence est, de ce fait, très fortement atténuée. Il est cependant très difficile de dissocier totalement la liaison $\text{N}=\text{O}$ de sa voisine $\text{N}-\text{O}_\alpha$ surtout en ce qui concerne la transmission des effets électroniques, comme le montrent les indices de liaison dont nous avons discuté précédemment.

On constate que l'intensité de l'absorption des nitrites décroît lorsqu'on passe du méthyl au tertiobutyl bien que la transition soit plus structurée dans ce dernier cas, ce qui a pour effet d'exalter les hauteurs des pics pour des intensités intégrées identiques. Dans le méthyl nitrite ϵ_{max} est de 87 ($\epsilon_{\text{max}} = 100$ pour $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$) et il n'est plus que de 65 pour le tertiobutyl-nitrite. Dans les cétones, au contraire, $\epsilon = 17$ pour l'acétone et 21 pour la tertiobutylcétone (63a). L'évolution se fait donc en sens inverse. Nous pensons pouvoir relier cette décroissance au phénomène très particulier d'isomérisation de rotation que l'on rencontre dans les nitrites. Notre interprétation est la suivante :

L'examen des spectres montre que deux systèmes de bandes se superposent. Les intensités relatives de ces systèmes varient pour des conditions expérimentales données en fonction de la ramification du substituant. Dans le cas du méthylnitrite la région de la bande 0-0 est formée par un plateau marqué. Des épaulements apparaissent aussi du côté des grandes longueurs d'onde sur les autres bandes. Le plateau est dû, comme l'avait constaté Tarte (3) au moyen d'études en fonction de la température, à la présence de deux bandes 0-0 très proches, chacune d'elles correspondant à la bande 0-0 de la transition électronique $n \rightarrow \pi^*$ d'un isomère de rotation. Ces deux progressions semblent avoir les mêmes espacements de bandes avec simplement un décalage de 500 à 600 cm^{-1} entre les origines. On retrouve un tel phénomène pour l'éthyl-nitrite et les autres dérivés primaires, mais une des bandes 0-0 est plus faible puisqu'elle n'apparaît que comme un épaulement aux grandes longueurs d'onde. Dans les secondaires, si cet épaulement n'est pas plus intense, on constate néanmoins que le reste du système auquel il appartient présente une intensité proche de celle du deuxième système et que l'intensité totale a baissé. Dans le cas du tertibutyl, il ne reste plus qu'un seul système comme le prouve l'absence de tout épaulement.

Tarte (3) pensait que la progression située du côté des grandes longueurs d'onde était due à l'isomère trans et l'autre, beaucoup plus intense, à l'isomère cis. Cette interprétation se heurte au fait que le dérivé trans est plus abondant que le cis. Il faudrait donc supposer que l'isomère cis a une plus grande probabilité électronique de transition. Cependant si on l'admet, et nous verrons que cette hypothèse est cohérente, on peut alors rendre compte des intensités observées lorsqu'on passe des nitrites primaires aux tertiaires et de l'évolution de la forme des spectres. Ainsi lorsqu'on passe des primaires aux secondaires, l'isomère cis voit sa population décroître très nettement, comme le montrent les chiffres cités au chapitre I. La progression située du côté des courtes longueurs d'onde doit donc décroître aussi, puisqu'elle serait due à l'isomère cis, et la progression située aux grandes longueurs d'onde croître proportionnellement. C'est bien ce que l'on observe.

Le tertibutylnitrite ne présente qu'un seul système puisque n'existe que l'isomère trans. L'absorption doit être faible si on considère que le trans absorbe moins que le cis; Ainsi s'expliquerait la différence entre les cétones et les nitrites dans l'évolution des intensités lorsqu'on remplace un méthyle par un tertibutyle : dans le méthylnitrite il y a deux espèces dont l'une absorbe plus, dans le tertibutyle il ne reste plus que celle dont la probabilité de transition est plus faible, pour les cétones c'est toujours la même espèce qui absorbe. L'effet inductif σ du substituant accroît légèrement la population électronique au niveau de l'oxygène donc facilite la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Il reste cependant à expliquer pourquoi l'isomère cis absorberait plus que l'isomère trans. Dans ce cas aussi, Tarte n'a pas proposé d'interprétation. Nous pouvons émettre cependant l'hypothèse suivante :

La symétrie C_{2v} , strictement locale, de la double liaison $N=O$ est perturbée par l'interaction de sp_{2N} et de p_{yO} . Cette perturbation, nous l'avons vu, fait décroître la symétrie qui tend ainsi vers C_s . La transition $n \rightarrow \pi^*$ se trouve alors moins interdite. Cela explique que la transition soit plus élevée que dans les cétones. Mais dans le cis nitrite l'environnement de l'oxygène est différent de ce qu'il est dans le trans où aucune interaction lointaine entre le substituant aliphatique et l'oxygène de $N=O$ ne peut exister. L'interaction de nature stabilisante entre un hydrogène et le "doublet libre" de $N=O$, si elle est assez forte pour participer à la stabilisation de l'isomère cis, perturbe aussi la forme du nuage électronique qui recèle les électrons "non liants". La symétrie de ce dernier par rapport à l'axe de $N=O$ est donc modifiée et elle décroît de C_{2v} vers C_s permettant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ d'être plus intense que dans le dérivé trans, c'est-à-dire d'avoir une probabilité de transition plus élevée. L'existence de l'interaction $H \cdots O$ dans l'état fondamental expliquerait d'ailleurs le fait que le cis nitrite absorbe à des longueurs d'onde plus courtes que le trans nitrite car cette interaction n'existe plus dans l'état excité.

Le fait que dans l'acide nitreux le système le plus intense ait été attribué par King et Moule (19) à l'isomère trans, ne va pas à l'encontre de notre interprétation. En effet l'interaction entre le seul hydrogène de la molécule et l'oxygène de $N=O$ est certainement plus faible que celle qui peut exister dans le méthylnitrite où la probabilité pour qu'elle s'établisse est trois fois plus grande. La symétrie du nuage de l'oxygène est donc moins perturbée. L'isomère trans est ainsi moins défavorisé sur le plan de la probabilité de transition et, comme il est plus abondant, son absorption est plus intense.

B) Répartition des intensités vibrationnelles

L'évolution de la répartition vibrationnelle des intensités dans le système $n \rightarrow \pi^*$ en fonction du substituant pourrait s'interpréter sur la base d'une modification des facteurs de Franck-Condon pour les divers produits. Cette modification serait due à un changement relatif de longueur de la liaison entre l'état fondamental et l'état excité. Pour que le maximum évolue de la bande 0-3 à 0-1 lorsque l'on considère les substituants dans l'ordre CH_3 , C_2H_5 , primaires, supérieurs, secondaires, tertiaires il faut, d'après le principe de Franck-Condon que les minima des courbes de potentiel des deux états impliqués dans la transition se rapprochent d'une même verticale. La distance Δr entre les minima serait donc plus faible dans les dérivés tertiaires que dans les primaires. La promotion d'un électron sur une orbitale antiliante modifierait donc peu la longueur de la liaison pour les tertiaires alors que le changement serait plus grand dans les secondaires et les primaires. Or la force de la liaison $N=O$ est surtout due à la liaison σ . Dans le tertibutylnitrite, du fait du caractère σ -donneur marqué du substituant, la liaison, ou si l'on préfère l'espace entre N et O, est plus riche en électrons σ , donc la promotion d'un électron non liant sur π^* affaiblit proportionnellement moins la liaison que dans les autres nitrites. Elle ne s'allonge donc que peu avec l'excitation. Cependant, par son effet hyperconjugatif, le méthyle a un effet π -donneur marqué. Il faudrait donc admettre que

L'influence de cet effet est moins importante que celle de l'effet σ donneur du tertio-butyl. Par ailleurs, cette hypothèse impliquerait des modifications dans les fréquences de vibration pour les états excités et dans les anharmonicités. Or, celles-ci varient peu (tableau II, figure 22). En l'absence de donnée précise, elle ne peut donc être que conjecturale et nous devons examiner une autre interprétation possible.

On pourrait admettre aussi une répartition vibrationnelle différente dans les deux isomères. Le trans aurait son maximum pour la bande 0-1 et le cis en 0-3. Au fur et à mesure que la proportion de cis augmenterait, le maximum aurait effectivement tendance à se déplacer vers 0-3 comme on l'observe en passant du tertio-butyl au méthyl. Ceci confirmerait d'ailleurs le fait que le spectre de l'acide nitreux (19) est principalement dû à la forme trans car, comme dans le tertio-butyl-nitrite, la deuxième bande (0-1) est la plus intense.

La raison cependant pour laquelle les deux isomères auraient des maxima d'absorption situés à des bandes différentes reste obscure. En effet, pour que le maximum apparaisse en 0-3 dans l'isomère cis, il faut que la distance Δr entre les minima des courbes de potentiel des deux états de la transition, soit plus grande que dans le trans. Plusieurs arguments s'opposent à cette hypothèse:

a) les droites de Birge-Sponer pour les états excités de HONO cis et trans tracées à partir des valeurs numériques de King et Moule -(19)- montrent que la fréquence de vibration pour les états excités des deux isomères est de 1160cm^{-1} et que l'anharmonicité est, elle aussi, identique ($\omega_e x_e = 21,5$). La coïncidence de ces deux paramètres montre que les états excités sont les mêmes et que leurs minima sont donc très certainement confondus : la liaison $\text{N}=\text{O}$ a la même longueur dans l'état excité quelque soit l'isomère.

b) nous avons établi une formule empirique pour déterminer la longueur d'une liaison dans un état excité au moyen de données relatives à l'état fondamental. Ces données ont été relevées dans le cadre de molécules diatomiques. Nous avons ensuite vérifié la formule sur

TABLEAU II : Fréquences et anharmonicités de l'état excité de quelques nitrites organiques.

	ν en cm^{-1}	$\omega_e x_e$ en cm^{-1}
Acide nitreux*	cis	1160
	trans	1160
Méthyl nitrite	1120	21,5
éthyl nitrite	1100	21,5
n-Propyl nitrite	1126	21
n-Butyl nitrite	1115	15
n-Pentyl nitrite	1112	15
n-Hexyl nitrite	1112	16
n-Heptyl nitrite	1100	17
n-Octyl nitrite	1110	18
n-Nonyl nitrite	1095	15,5
n-Décyl nitrite	1080	16,5
n-Décyl nitrite	1080	17
2-Propyl nitrite	(1075)	(17)
2-Butyl nitrite	(1030)	(16)
2-Pentyl nitrite	(1030)	(17)
ter-Butyl nitrite	1130	11,5
ter-Pentyl nitrite	1140	12
Benzyl nitrite	1010	9,8

*Calculées d'après KING et MOULE (19)

() : spectres peu résolus



Figure 22a : droites de Birge-Sponer de HONO, DONO et HON¹⁵O cis et trans calculées d'après les spectres de KING et MOULE (19).

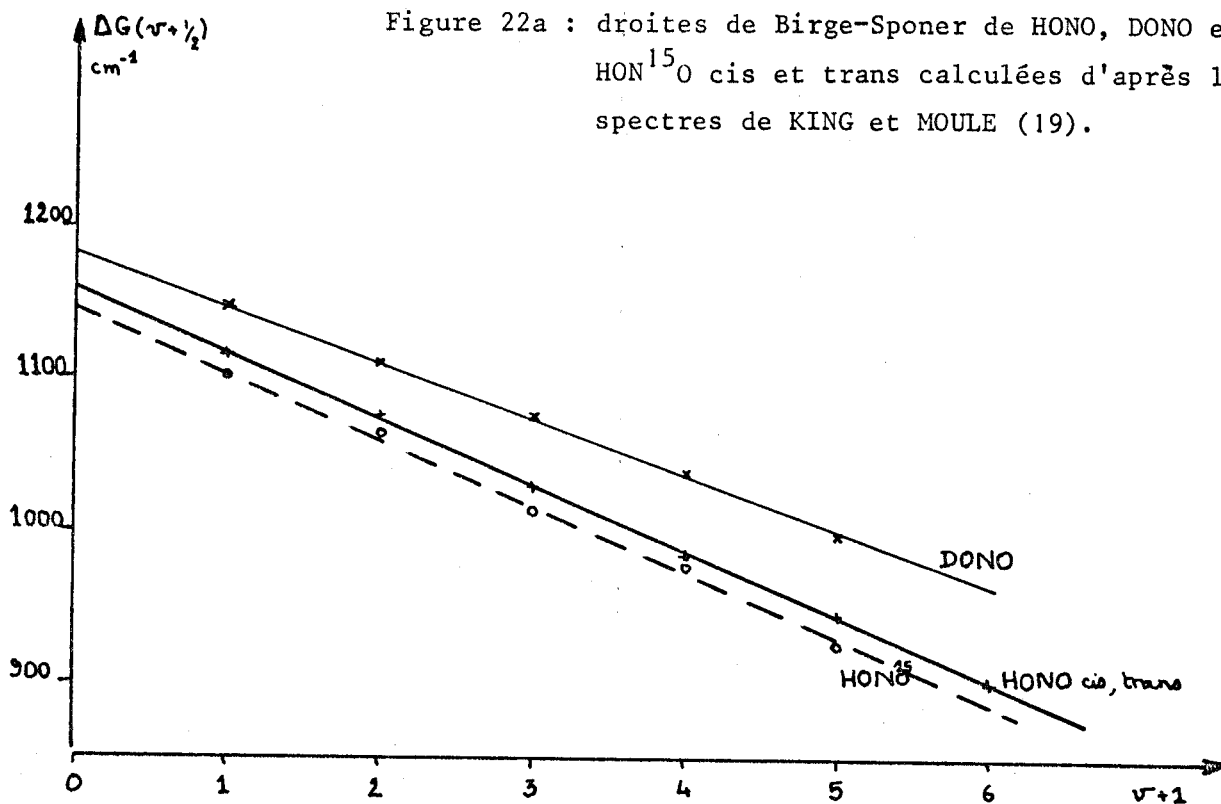
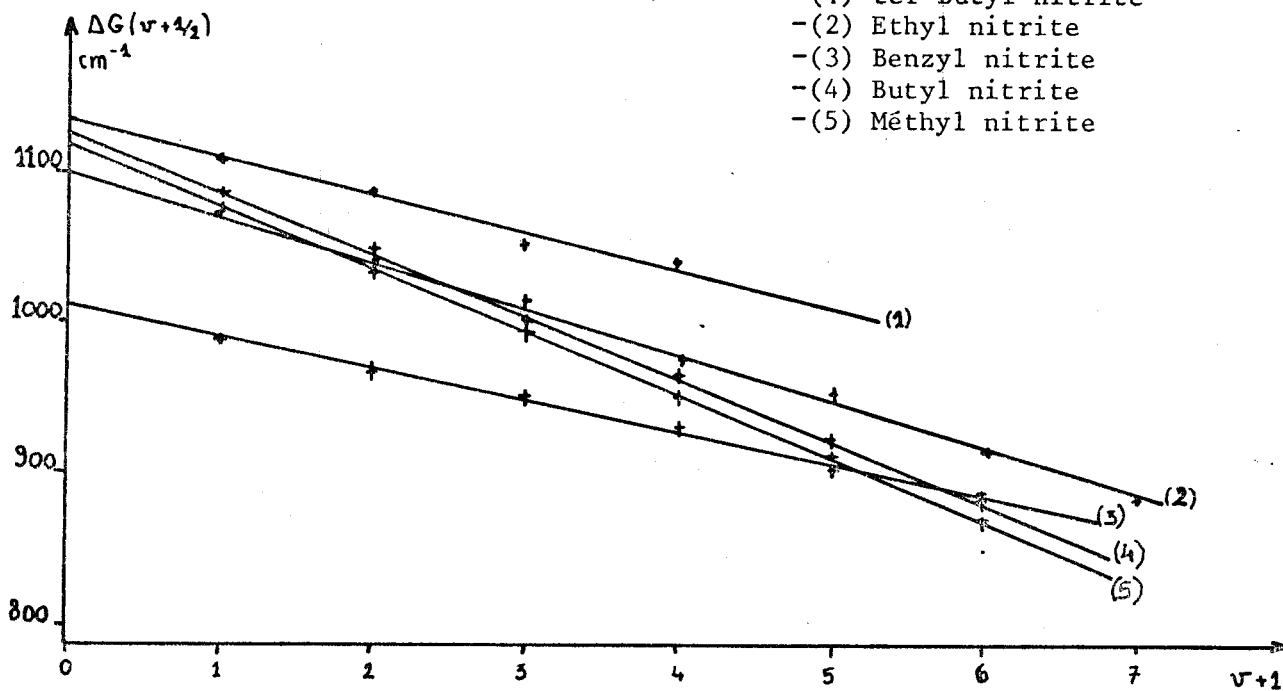


Figure 22b : droites de Birge-Sponer de quelques nitrites organiques.

- (1) ter-Butyl nitrite
- (2) Ethyl nitrite
- (3) Benzyl nitrite
- (4) Butyl nitrite
- (5) Méthyl nitrite



quelques molécules polyatomiques (tableau III) d'un type comparable aux nitrites :

$$r'_e = 0,98 r''_e \left[0,65 \sqrt{\frac{\omega''}{\omega'}} + 0,35 \right]$$

Elle conduit à des concordances meilleures que celles signalées par Herzberg (59b): Les résultats confirment le point a) précédent puisque on aurait :

$$r'_e \text{ trans} = 1,310 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad r'_e \text{ cis} = 1,305 \text{ environ.}$$

Des longueurs de 1,17 Å et 1,185 Å ont été utilisées pour la liaison N=O dans l'état fondamental (65) et des fréquences de 1698 et 1639 cm⁻¹.

Les valeurs obtenues par la formule peuvent être considérées comme identiques eu égard à la marge d'erreur.

La similitude des états excités des deux isomères ressortirait aussi d'un raisonnement portant sur l'interaction oxygène - hydrogène. Si l'on admet en effet la présence d'une liaison hydrogène dans l'état fondamental de l'isomère cis on doit considérer que celle-ci est affaiblie dans l'état excité. Il ne subsiste plus en effet qu'un seul électron dans l'orbitale p_{yO} puisque l'autre a été promu sur π^* . Le seul électron restant ne peut à lui seul assurer une liaison aussi efficace que lorsqu'il y a un doublet. Si l'on se base sur les effets des solvants qui se produisent dans les composés carbonylés et qui mettent éventuellement en jeu de telles liaisons, cette interaction devrait même disparaître (63b). L'état excité du cis serait donc le même que celui du trans. L'existence de l'interaction H.....O dans l'état fondamental explique d'ailleurs le fait que l'isomère cis absorbe à de plus courtes longueurs d'onde que le trans, car le niveau énergétique des électrons "non liant" de l'oxygène se trouve abaissé par l'interaction alors que celle-ci n'existe plus dans l'état excité.

Si l'on veut, toujours dans le cadre de l'hypothèse d'une répartition vibrationnelle différente cis-trans, utiliser ces réparti-

Tableau III : Etablissement d'une formule empirique pour lier ω et r d'état à état d'une molécule.

	r Fond.	r d'un état excité	r ' formule *
N ₂	1,094	1,213	1,20
	-----	1,45	1,60
NO	1,151	1,064	-----
	-----	1,448	1,39
	-----	1,385	1,39
CO	1,128	1,235	1,25
	-----	1,396	1,38
F ₂	1,435	1,282	1,26
O ₂	1,207	1,604	1,57
HFCO	1,181	1,36	1,375
HNO	1,212	1,241	1,225

* : r ' formule = $0,98 r'' e \left[0,65 \sqrt{\frac{\omega''}{\omega}} + 0,35 \right]$



tions pour déterminer la longueur de liaison dans l'état excité, on remarque que la verticale du point r_e'' recoupe, dans le cas de l'isomère cis, la courbe de l'état excité entre $v' = 2$ et $v' = 3$ pour CH_3 , C_2H_5 etc.... et entre $v' = 1$ et $v' = 2$ pour le tertio-butyl. L'absorption étant surtout due à l'isomère cis pour les premiers dérivés, on obtient pour cet isomère une élongation d'environ $0,03 \text{ \AA}$ au maximum dans l'état excité de plus que dans le cas de l'isomère trans. On devrait donc avoir une longueur de liaison de $1,31 + 0,03 = 1,34 \text{ \AA}$ alors que notre évaluation précédente donnait $1,30$. La différence n'est pas très élevée, mais elle est notable et elle est en contradiction avec les arguments développés ci-dessus.

En d'autres termes, il ne nous est pas possible de trancher entre les deux hypothèses que nous avons émises pour interpréter la répartition vibrationnelle. Celle-ci pourrait être due soit à une modification de la longueur de la liaison $\text{N}=\text{O}$ lorsqu'on change le substituant, soit à une modification de cette liaison d'un isomère à l'autre, pour un même substituant. Peu d'arguments ne viennent à l'appui de la première hypothèse ni ne s'y opposent, alors que la seconde qui, de prime abord paraîtrait plus plausible se trouve confrontée à de profondes difficultés.



CHAPITRE V

EVOLUTION DE L'ELARGISSEMENT DES

BANDES DE LA

TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$ DES NITRITES

- Evolution de l'élargissement des bandes de la transition
 $n \rightarrow \pi^*$ des nitrites.

Le fait le plus marquant dans les spectres des nitrites est l'évolution de la largeur des bandes à l'intérieur de la transition $n \rightarrow \pi^*$. Un premier examen superficiel montre que cette largeur décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la bande 0-0 dans la progression. Ce phénomène a déjà été noté dans le cas de l'acide nitreux (19), mais n'a fait l'objet d'aucune étude. Nous envisageons ici un développement systématique de ce point.

A) Mesure des largeurs des bandes

Bien que le phénomène soit qualitativement net nous avons voulu disposer pour notre interprétation de mesures quantitatives. Or, la détermination précise de la largeur des bandes présente quelques difficultés. Nous avons essayé de résoudre le problème à l'aide d'un programme de déconvolution RESOL, utilisant la méthode classique de calcul par les moindres carrés pour fonctions non linéaires. Dans le cadre de ce calcul, la forme analytique des bandes est nécessairement pré-supposée (Gaussienne, Lorentzienne ou mélange des deux). Compte-tenu, cependant, du nombre de bandes à traiter, du fait que deux systèmes se superposent avec des intensités très différentes, qu'il n'y a que de faibles décalages entre les bandes des deux systèmes, le programme a rarement pu conduire à des résultats cohérents. Celui-ci produisait des résultats extrêmement sensibles à de faibles variations des paramètres de travail que l'on imposait au départ. Son utilisation a donc été limitée à la déconvolution des bandes 0-0 pour déterminer les composantes cis et trans dans le cas de certains spectres. Pour les autres bandes, nous avons en général préféré, comme plus fiable, une mesure manuelle des largeurs.

Le tableau IV relatif au tertiobutylnitrite donne, à titre d'exemple, les largeurs des bandes mesurées à 80% de hauteur, 90 et 95%. Il nous a semblé en effet que si l'on voulait s'affranchir au



Tableau IV : Largeurs des bandes du système $n \rightarrow \pi^*$ du ter-Butyl nitrite mesurées à 80, 90 et 95% de hauteur.

	80%		90%		95%	
	cm ⁻¹	*	cm ⁻¹	*	cm ⁻¹	*
0-0	418	1,15	288	1,19	198	1,22
0-1	362	1	242	1	162	1
0-2	288	0,80	185	0,76	139	0,86
0-3	270	0,74	185	0,76	124	0,77
0-4	344	0,95	212	0,86	140	0,86

* : Largeurs normalisées par rapport à la bande 0-1

Tableau V : Largeurs à mi-hauteur des bandes de la transition $n \rightarrow \pi^*$

(pour des gaussiennes)

	Méthyl	Ethyl	Propyl	Butyl	Pentyl	Hexyl	Heptyl	Octyl	Nonyl	Décyl	t.But.	t.Pent.
0-0	780	1100	1000	975	1050	955	1017	941	915	991	739	780
0-1	931	936	846	877	898	952	916	872	867	895	621	669
0-2	654	767	731	716	752	739	716	669	685	684	475	649
0-3	554	610	600	603	585	626	626	557	603	582	475	592
0-4	483	559	574	559	557	582	610	533	541	572	544	-
0-5	481	686	577	631	577	592	685	503	569	571	-	-
0-6	502	-	572	-	-	585	834	-	-	-	-	-

maximum de la déformation apportée par le recouvrement avec les bandes voisines, il fallait effectuer les mesures aussi loin que possible des minima d'absorption situés entre les bandes. Si l'on prend comme référence la largeur relative à la bande 0-2, car dans tous les corps cette bande apparaît de façon nette et intense, on s'aperçoit que les variations entre deux types de mesures sont aléatoires, donc attribuables à l'erreur expérimentale. Ces variations ne sont pas la marque d'une évolution régulière due aux recouvrements entre les bandes dont on s'affranchirait peu à peu en se rapprochant du sommet. Cette perturbation est donc à 80% de hauteur déjà devenue négligeable. Nos mesures seront ainsi pour plus de précaution à 90% de hauteur.

Nous avons aussi procédé à une approximation en sens inverse, supposant que tout ce qui est situé en dessous d'un segment joignant deux minima d'absorption est totalement dû au recouvrement des pics voisins. Les 90% sont alors comptés à partir de ce segment. Le graphique 25^l montre l'évolution des largeurs relatives dans le cas des deux hypothèses. On constate que l'évolution est qualitativement comparable : il y a décroissance de la largeur quand on s'éloigne vers les courtes longueurs d'onde ; on observe ensuite une remontée au niveau de la 4^{ème} ou 5^{ème} bande.

Les largeurs réelles, c'est-à-dire non modifiées par les recouvrements, sont donc situées entre ces deux courbes extrêmes. Certainement d'ailleurs, plus près de celle obtenue à partir des mesures où les recouvrements sont négligés car ceux-ci ne doivent pas représenter plus de 10% de la hauteur totale. Dans ce qui suit, nous n'utiliserons que la première méthode tout en gardant à l'esprit qu'elle ne donne pas réellement accès aux largeurs, mais qu'elle en respecte l'évolution générale. Cette méthode nous permettra aussi d'éviter, dans le cas surtout des nitrites primaires, les perturbations apportées par le système trans d'intensité plus faible et qui provoque des épaulements à la base des pics. La mesure des largeurs n'a pu être effectuée pour les nitrites secondaires car les deux systèmes présentent des intensités comparables. On ne peut plus négliger l'un par rapport à l'autre.

Pour tenir compte du recouvrement de la transition $n \rightarrow \pi^*$ avec celle, plus intense, qui apparaît vers 220 nm, nous avons procédé à une correction gaussienne de fond continu.

Sauf dans le cas du tertiobutylnitrite, la bande 0-0 n'a pu être obtenue par une mesure directe. Nous avons donc utilisé le programme RESOL pour procéder à une déconvolution de cette région spectrale, en vérifiant que la différence de méthode utilisée pour le calcul de la première bande n'affectait pas sensiblement le rapport de largeur avec la suivante. Les résultats des différentes mesures sont portés dans le tableau V. Notons que ces chiffres correspondent à des largeurs à mi-hauteur pour des gaussiennes de même hauteur que les pics étudiés et ayant même largeur à 90% de hauteur. Ceci afin d'avoir une normalisation au cas où une mesure ne pourrait pas être effectuée à 90%.

B) Recherche d'un modèle pour rendre compte de l'évolution de la largeur des bandes.

La progression conserve pour tous les produits que nous avons étudiés un caractère diffus qui ne s'améliore pas de façon notable en phase gazeuse, comme le montre la comparaison des spectres pris dans le cyclohexane et en phase vapeur pour le propyl, le pentyl et l'hexylnitrite (fig. 3,5,6,18,19,20). On peut alors émettre l'hypothèse que ce caractère diffus pourrait être provoqué par une perturbation de l'état électronique excité du fait du voisinage d'un autre état électronique. Il pourrait ainsi s'agir d'une prédissociation comme l'ont suggéré très succinctement H.W. Thompson et C.H. Purkis (66).

Cependant, la variation des largeurs des bandes de vibration lorsque v' croît ne semble pas évoluer comme on pourrait s'y attendre de la part de molécules polyatomiques, ni même d'ailleurs de simples chromophores diatomiques.

Afin d'établir les bases de notre discussion, nous rappelons ci-dessous rapidement les principales caractéristiques d'un phénomène

de prédissociation dans le cas d'une espèce diatomique d'abord, d'une molécule polyatomique ensuite. Dans une étape ultérieure, nous proposerons un modèle auquel comparer nos résultats expérimentaux.

a) Caractéristiques d'une prédissociation

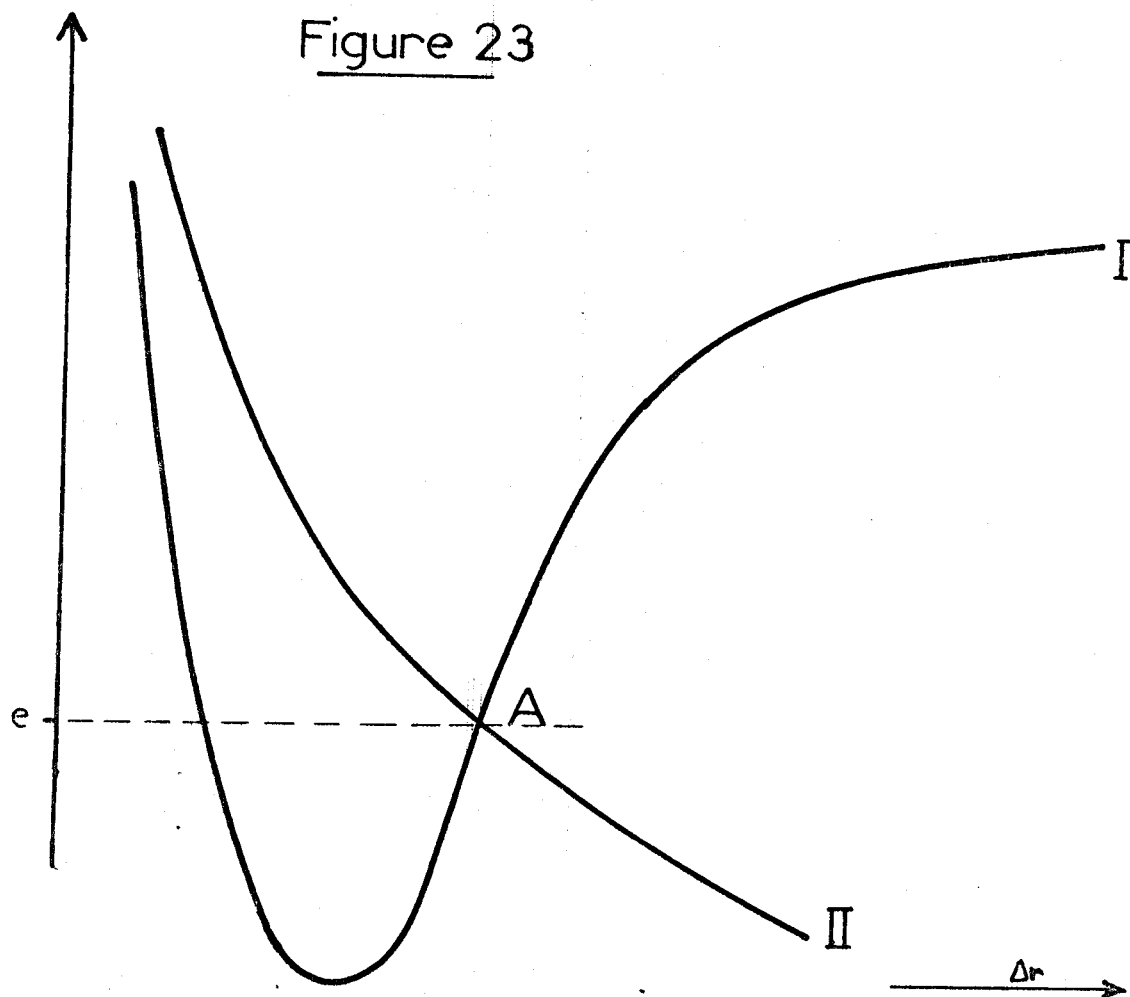
- dans le cas d'une molécule diatomique.

Si deux courbes de potentiel d'une molécule diatomique se recoupent comme dans la figure 23, ou tout au moins, si elles sont proches l'une de l'autre, une transition non radiative est possible entre les deux états. Quand la molécule est dans l'état I, elle peut, lorsqu'elle a l'énergie e , et qu'elle se trouve au voisinage du point d'intersection A, passer de I en II. Il n'y a aucune modification de la position ni de la vitesse des noyaux. Si la courbe II possède un niveau énergétique de dissociation inférieur à celui de l'état I, la molécule subit alors une dissociation pour une excitation inférieure à celle qui lui serait nécessaire dans l'état I. On dit qu'il y a prédissociation. Lorsque la courbe II est instable ou ne possède qu'un minimum peu marqué, la molécule se dissocie dès qu'elle a franchi la barrière A. La transition de I vers II ne se produit pas à l'instant même où la molécule se trouve au voisinage du point d'intersection. Le passage s'effectue seulement avec une certaine probabilité qui dépend des types d'états électroniques mis en jeu. Cette probabilité dépend aussi de la valeur du recouvrement entre les fonctions vibrationnelles des deux états, c'est-à-dire de la valeur des facteurs de Franck-Condon. La transition pourra ainsi se faire, même si le niveau vibrationnel sur lequel se trouve la molécule ne coïncide pas avec le point d'intersection. La probabilité de passage toutefois en sera affectée du fait d'une valeur plus faible des recouvrements. On observe donc en général que les transitions non radiatives sont maxima pour un niveau donné et vont ensuite en décroissant lorsqu'on considère des niveaux vibrationnels de plus en plus élevés.

Un oscillateur classique peut permettre de donner une image simple de ce phénomène. Le point représentatif du mouvement des

Energie

Figure 23



noyaux va passer au niveau du point A, comme le ferait une bille lâchée sur une pente, avec une vitesse d'autant plus grande que son point de départ est situé à des énergies plus élevées, c'est-à-dire que la valeur du nombre quantique du niveau vibrationnel considéré pour l'oscillateur quantifié est grande. Plus la vitesse en A s'accroît, plus la probabilité de subir une transition non radiative est faible car le temps que le point représentatif passe dans la région de A diminue. Donc plus on considère des points d'élongation extrême éloignés du point d'intersection, plus la probabilité de transition s'amenuise.

D'après le principe d'incertitude de Heisenberg la demi largeur d'un état, dont la durée de vie est τ , est donnée par $\Delta V = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{\tau}$. C'est-à-dire plus grande est la durée de vie d'un état, plus faible est sa largeur. Les états vibrationnels qui subissent un phénomène de prédissociation, c'est-à-dire qui voient leur durée de vie raccourcie par passage sur un autre état, seront donc plus larges que ceux ne subissant pas la transition. Plus la probabilité de transition sera grande, plus l'état vibrationnel sera élargi et plus les bandes où cet état est mis en jeu seront, elles aussi, larges. Si on se limite au cas de l'absorption qui seul nous intéresse ici, on doit observer dans une progression une bande de largeur maxima et observer une décroissance de cette largeur vers les grandes énergies, c'est-à-dire les courtes longueurs d'onde, si aucun autre phénomène ne vient interférer.

- dans le cas d'une molécule polyatomique

Les molécules polyatomiques présentent un problème plus complexe que les espèces diatomiques. Il est difficile de proposer une représentation imagée du processus car ce sont désormais non des courbes, mais des surfaces ou des hypersurfaces de potentiel qui interviennent.

Considérons cependant un cas simple : celui des surfaces. Cela correspond à une molécule triatomique linéaire mettant en jeu

deux distances interatomiques d_1 et d_2 . Supposons que le point représentatif du mouvement des noyaux parcourt les surfaces comme dans les oscillateurs classiques. Une surface possède un domaine de stabilité. Une autre recoupe la précédente, et ne possède pas de domaine de stabilité. L'intersection entre les deux états est constituée par une courbe et non par un point comme précédemment. Pour qu'une prédissociation ait lieu le point représentatif doit atteindre cette courbe. La courbe ne peut être atteinte, en général, que par l'excitation des deux fréquences normales. Par suite du caractère anharmonique des forces, et du couplage des vibrations qui en résulte, cette condition est presque toujours réalisée. Le point représentatif du mouvement décrit alors sur sa surface de potentiel une figure de Lissajou. S'il a l'énergie nécessaire, son mouvement l'amènera en contact avec la courbe d'intersection en un point ou en un autre de celle-ci. La transition non radiative peut alors se produire.

Contrairement au cas des molécules diatomiques, la largeur des bandes ne devrait pas diminuer lorsqu'on s'éloigne vers les courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire lorsque le point représentatif atteint des énergies potentielles de plus en plus grandes. En effet, dans le cas des molécules diatomiques, cela correspondait à une vitesse accrue de passage au point d'intersection, donc à une diminution de la probabilité de transition. Pour les systèmes polyatomiques, le point représentatif parcourant une surface de potentiel, en décrivant une courbe de Lissajou, voit sa vitesse varier sur cette courbe, et, malgré une valeur élevée de l'énergie de départ peut arriver avec une vitesse faible dans la région de la courbe d'intersection. La probabilité de transition non radiative peut alors être élevée et l'élargissement des bandes aussi.

Si l'énergie de la molécule est juste suffisante pour atteindre le point le plus bas de la courbe d'intersection, la prédissociation n'est possible que pour une déformation donnée de la molécule, celle dont les paramètres géométriques correspondent à ce point minimum. Le point représentatif, dans son mouvement de Lissajou qui remplit toute la surface de potentiel située en dessous de l'énergie maxima qu'il peut prendre, mettra éventuellement longtemps pour atteindre la configuration de prédissociation. Au fur et à mesure que l'énergie du point représentatif

croît, une plus grande partie de la courbe d'intersection peut être atteinte, et la prédissociation peut se produire plus vite. Le caractère diffus des bandes d'absorption doit donc croître quand l'énergie augmente. Ainsi dans beaucoup de spectres diffus de molécules polyatomiques ce caractère n'apparaît que très lentement et augmente vers les courtes longueurs d'onde pour produire un continuum (HCN (67)) par exemple.

- cas des nitrites

Dans les nitrites nous devrions observer un phénomène analogue à celui décrit ci-dessus, puisque ce sont des molécules polyatomiques. Or en premier examen le caractère diffus semble obéir à la loi qui régit les espèces diatomiques, puisque la largeur semble décroître quand on va vers les courtes longueurs d'onde. Ceci n'a été observé que très rarement. HENNING (68) l'a relevé dans le spectre d'absorption de l'eau pris en U.V. lointain.

Si les nitrites présentent ainsi, en première approximation, une évolution des largeurs de bandes, propre aux molécules diatomiques subissant une prédissociation, c'est certainement parce que le chromophore a un caractère diatomique marqué. Le couplage de sa vibration d'élongation avec les vibrations de déformation des différents angles entre les liaisons adjacentes est faible, ainsi que l'interaction avec la vibration d'élongation voisine. Ceci est confirmé par le fait que pour chaque isomère une progression apparaît, du moins pour les nitrites aliphatiques, car pour HONO en phase vapeur, où le spectre est mieux résolu, d'autres vibrations sont impliquées mais ne donnent lieu qu'à des transitions faibles.

Ne connaissant ni la nature, ni la forme, de la courbe de potentiel qui provoque la perturbation, il ne nous est pas possible de calculer des facteurs de Franck-Condon pour avoir accès, dans le cas de chacun des niveaux vibrationnels, aux probabilités de transition. Nous ne pouvons ainsi vérifier si l'évolution des largeurs obéit quantitativement à une évolution de type diatomique. Nous ne pouvons non plus par ce biais identifier la position de l'intersection. Aussi il a paru

nécessaire d'élaborer un modèle simple, ne faisant pas appel aux facteurs de Franck-Condon, auquel nous pourrions comparer nos résultats pour les discuter.

b) Modèle simple proposé pour l'étude d'un élargissement dû à une prédissociation

Le modèle envisagé consiste à utiliser l'approximation que constitue l'oscillateur non quantifié. On suppose ensuite que la perturbation se produit au minimum de potentiel de la courbe stable. Le fait que dans les nitrites toutes les bandes soient affectées montre que cette hypothèse est réaliste.

Lorsque le point représentatif du mouvement de vibration se déplace sur une courbe de potentiel harmonique, il atteint sa vitesse maxima au point minimum, c'est-à-dire lorsqu'il passe par la distance d'équilibre : E_c maxima, $E_p = 0$. Toute l'énergie potentielle a été transformée en énergie cinétique. Si V est la vitesse en ce point et m la masse réduite on peut écrire :

$$\frac{1}{2}m V^2 = h\nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

où le deuxième membre représente l'énergie potentielle maxima, transformable en énergie cinétique. La vitesse sera d'autant plus grande que le point possède une énergie potentielle de départ élevée, c'est-à-dire qu'il est issu de niveaux vibrationnels élevés :

$$V = \sqrt{\frac{2h}{m} \nu_{osc} \left(v + \frac{1}{2} \right)}$$

plus v est grand moins le point représentatif passe de temps au point d'intersection, donc plus la durée de vie τ de l'état correspondant croît, puisque la probabilité de transition diminue. La durée de vie τ croît donc proportionnellement à V . Or d'après le principe d'incertitude de Heisenberg la valeur de l'état est $\Delta V = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{\tau}$. En d'autres termes : $\Delta V = \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\tau}$. Toutes les bandes ont pour origine le niveau $v = 0$ de l'état fondamental. Leur largeur l sera donc proportionnelle

à ΔV : $l = K \cdot \Delta V$ c'est-à-dire : $= \frac{K'}{v}$, où K et K' sont des facteurs de proportionnalité. Si on remplace V par la valeur calculée plus haut on obtient :

$$l = \frac{k}{\sqrt{v + \frac{1}{2}}}$$

k étant un nouveau facteur de proportionnalité, dans lequel entre la fréquence ν_{osc} qui ne varie pas pour un état électronique donné.

Si l'on tient compte de l'anharmonicité l'expression se modifie en :

$$l = \frac{k'}{\sqrt{\omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2}}$$

Pour $v = 0$ cependant l'oscillateur est loin de pouvoir être comparé à un oscillateur non quantifié classique. En effet ce dernier suppose que la probabilité de présence est minima au minimum de la courbe, alors qu'elle est en fait maxima en ce point pour $v = 0$.

Si la perturbation se produit au minimum de la courbe de potentiel, les bandes devront donc avoir des largeurs bien plus élevées que celles prévues par la théorie simple ci-dessus.

Les valeurs de $\omega_e, \omega_e x_e$ ne varient pas sensiblement d'un corps à un autre. Nous avons utilisé $\omega_e = 1100 \text{ cm}^{-1}$ et 15 pour $\omega_e x_e$. Ceci donne les valeurs suivantes en prenant comme référence la troisième bande :

bande	00	01	02	03	04	05
valeurs	2,20	1,29	1	0,84	0,76	0,64

On vérifierait d'ailleurs que l'anharmonicité a peu d'influence puisque, si l'on considérait en oscillateur harmonique, les valeurs deviendraient :

	2,24	1,29	1	0,85	0,75	0,67.
--	------	------	---	------	------	-------

Nous avons voulu voir ce que ce type de traitement pouvait donner dans le cas d'un modèle encore plus simple : celui d'une particule dans une boîte. L'énergie cinétique du point représentatif serait

$$E_c = \frac{n^2 h^2}{8m a^2} = K \frac{n^2}{a^2} \quad \text{où } a \text{ est la largeur de la boîte à une dimension, c'est-à-dire la distance séparant les points d'élongation extrême, } n \text{ est le nombre quantique et } m \text{ la masse réduite. On peut donc écrire : } \frac{1}{2} m V^2 = K \frac{n^2}{a^2} \text{ et } V = K' \frac{n}{a} \text{ et } \mathcal{E} = K'' \frac{a}{n} .$$

A ce niveau d'approximation la position de l'intersection n'intervient pas.

Nous prendrons comme largeur a du segment correspondant à un niveau vibrationnel donné de l'oscillateur harmonique la largeur de la courbe de potentiel pour le niveau considéré, c'est-à-dire que nous faisons varier la largeur de la "boîte" pour chaque niveau. On obtient :

$$h \nu_{\text{osc}} \left(v + \frac{1}{2} \right) = 2\pi^2 m \nu_{\text{osc}}^2 x^2$$

où x est la demi largeur de la courbe de potentiel pour un niveau donné et correspond au point d'élongation extrême. Il ressort de cette équation :

$$x = \alpha \sqrt{v + \frac{1}{2}} \quad \text{où } \alpha \text{ est une constante,}$$

et :

$$\mathcal{E} = K''' \frac{\sqrt{v + \frac{1}{2}}}{n} .$$

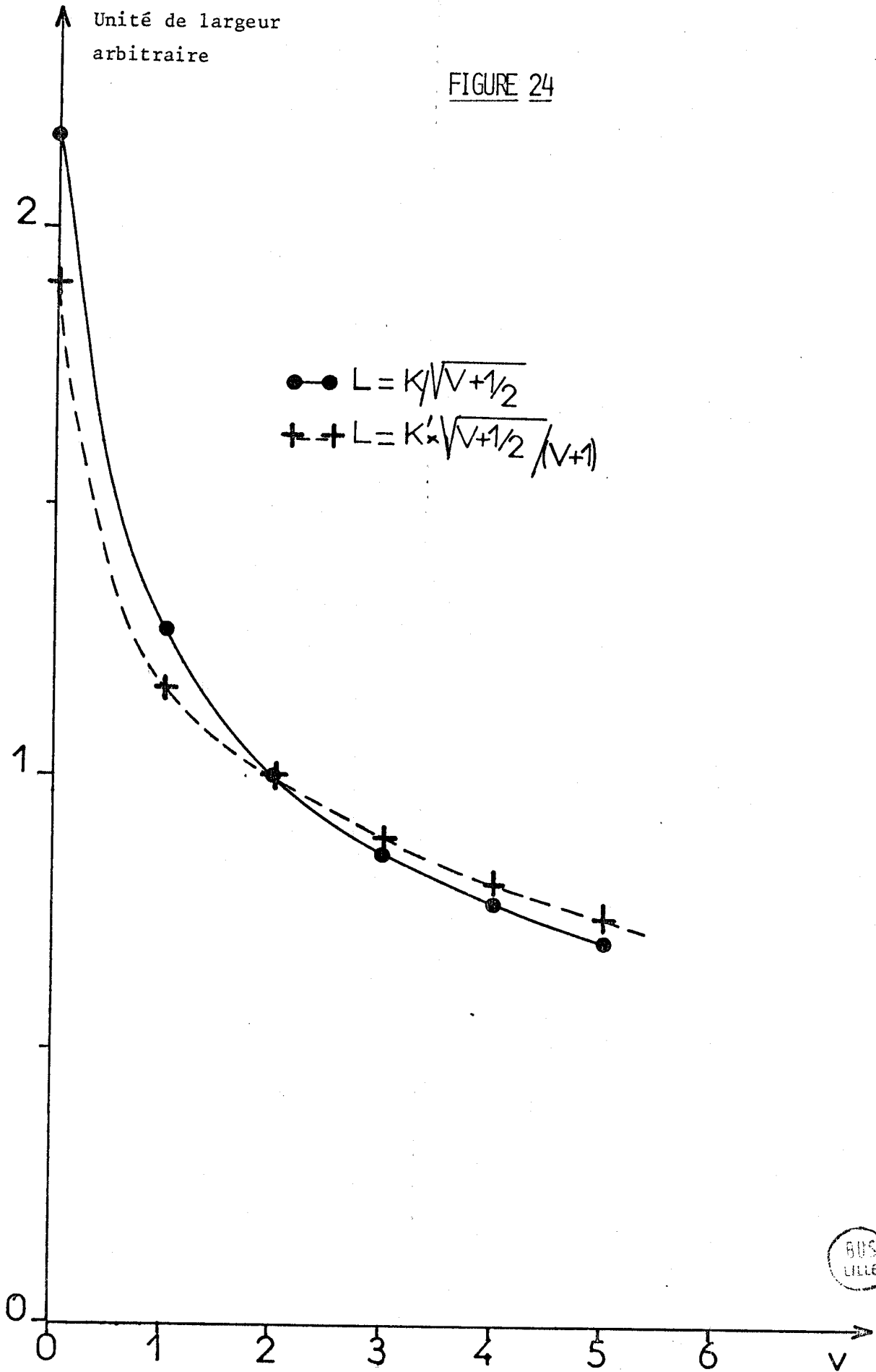
Or, $n = 1$ est la valeur du nombre quantique qui correspond au premier niveau de la particule dans une boîte. Ce formalisme correspond à $v = 0$ pour l'oscillateur quantifié, donc si l'on identifie :

$$n \equiv v + 1$$

d'où

$$\mathcal{E} = K'''' \frac{\sqrt{v + \frac{1}{2}}}{v + 1}$$

Comme le montre la figure²⁴, les valeurs obtenues dans cette approximation diffèrent peu de la précédente. En effet $\sqrt{v + \frac{1}{2}} / v + 1$ est sensiblement



égal à $1/\sqrt{v + \frac{1}{2}}$. Nous utiliserons néanmoins les premières valeurs.

c) Comparaison de l'expérience et du modèle

Pour chacun des produits étudiés, nous avons reporté sur un même graphique la courbe correspondant aux valeurs calculées au moyen du modèle ci-dessus, et les points expérimentaux. Pour le tertiobutylnitrite on trouvera sur le même graphique, outre la courbe calculée, les valeurs obtenues (figure 25) :

a) en utilisant la ligne de base (corrigée comme pour tous les autres corps du recouvrement avec la transition voisine) pour déterminer la position de mesure à 90% de la hauteur, c'est-à-dire en supposant qu'il n'y a pas de recouvrement d'une bande à une autre

b) les valeurs obtenues en supposant que tout ce qui est en dessous d'un segment joignant deux minima d'absorption consécutifs est dû au recouvrement des pics voisins.

Nous avons dit précédemment que chaque couple de points constitue un ensemble de deux valeurs extrêmes qui encadrent la valeur réelle dont on peut cependant assurer qu'elle est plus proche de la valeur non corrigée que de la seconde. Par comparaison avec la courbe calculée on constatera, mieux que précédemment, que l'évolution est analogue dans les deux approximations.

Le point relatif à la bande 0-0 est situé très en dessous de sa valeur théorique. Deux points seulement pour le tertiobutylnitrite sont situés sur la courbe calculée. Après ces points, la courbe expérimentale présente une tendance à remonter. Ce phénomène est général dans tous les produits étudiés. Il apparaît cependant avec des forces diverses selon les cas. Ainsi pour les nitrites primaires, la remontée de la courbe expérimentale, pour les nombres quantiques élevés, semble beaucoup moins rapide.

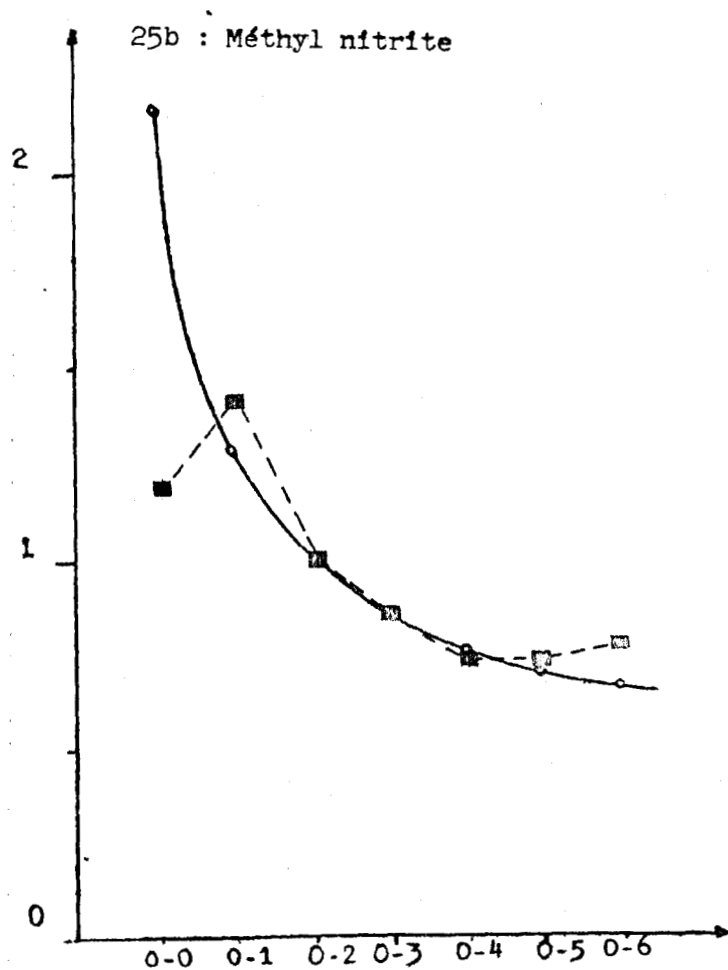
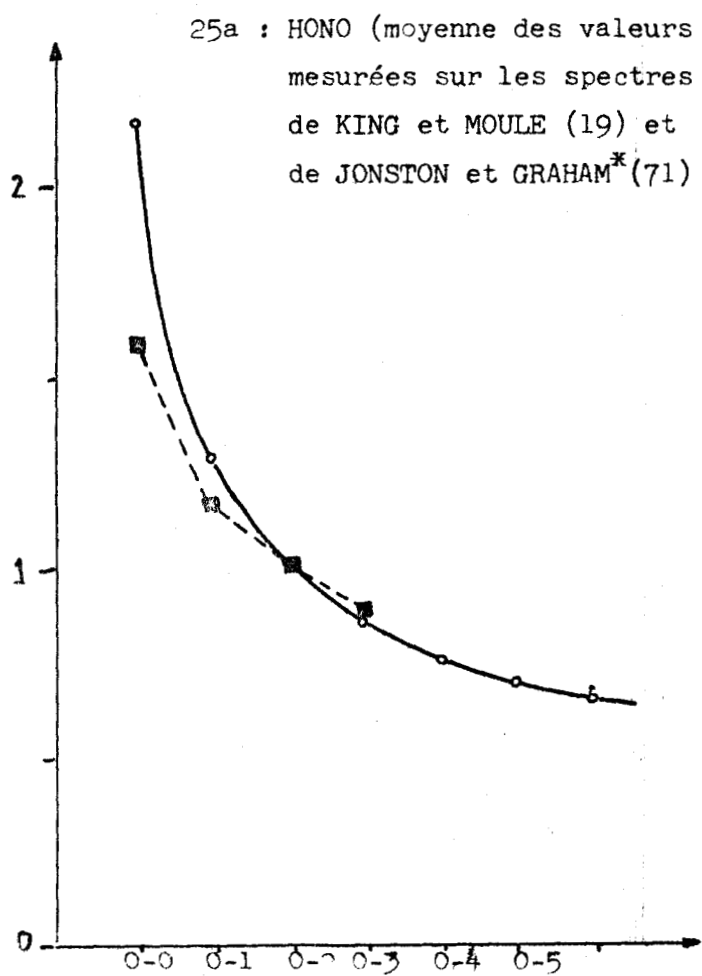
Le fait que pour tous les cas le point relatif à la bande 0-0 soit situé en dessous du point calculé dans l'hypothèse d'une inter-

FIGURE 25

Abscisses : en $v+1$

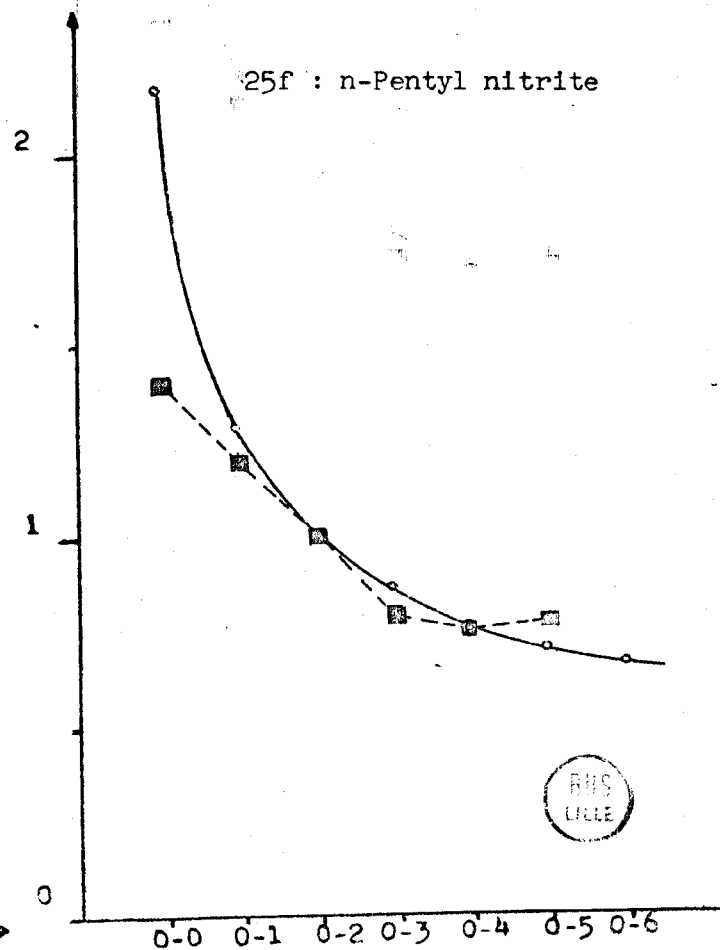
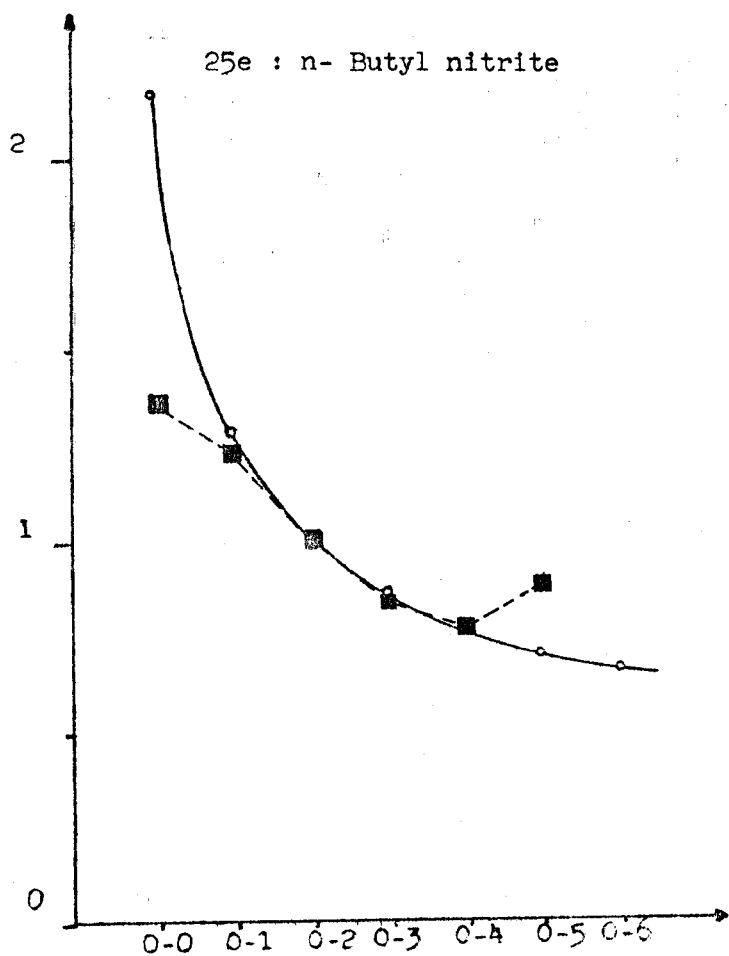
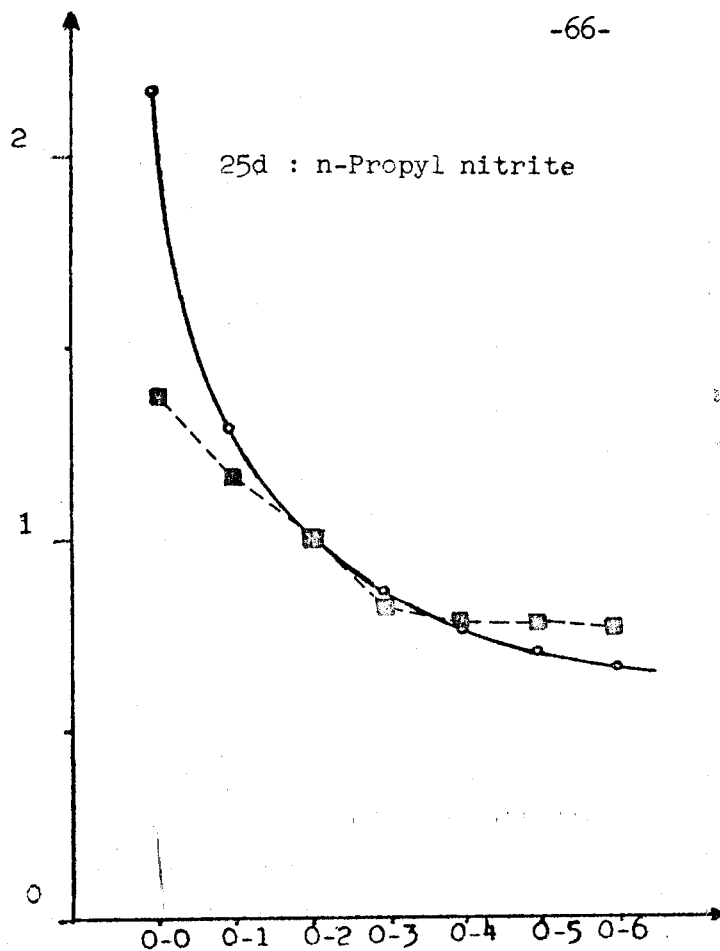
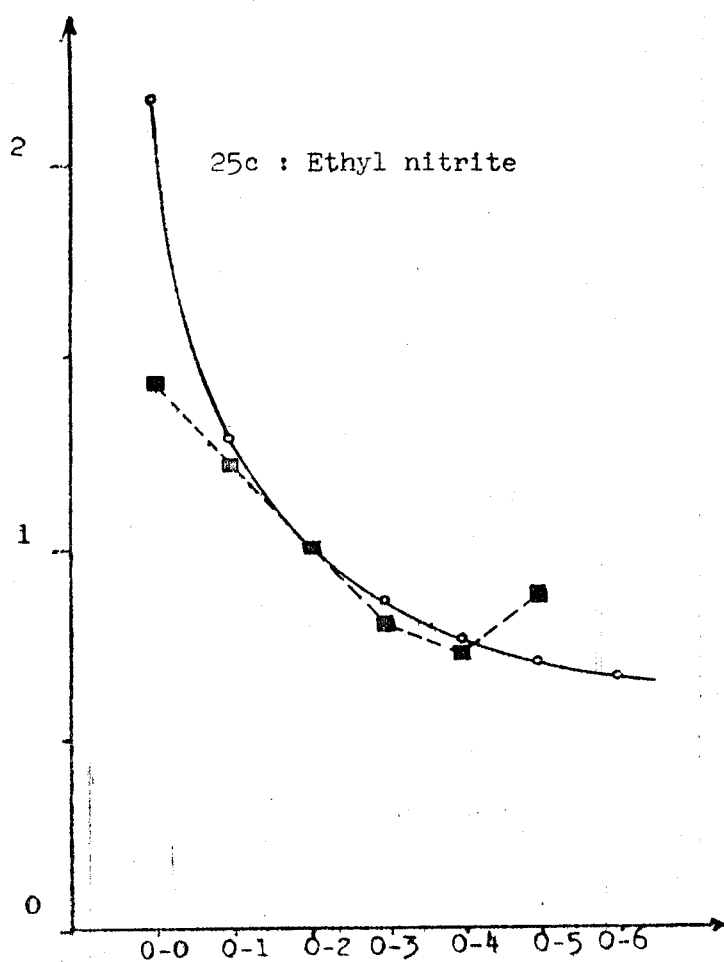
Ordonnées : Largeurs normalisées pour la 0-2

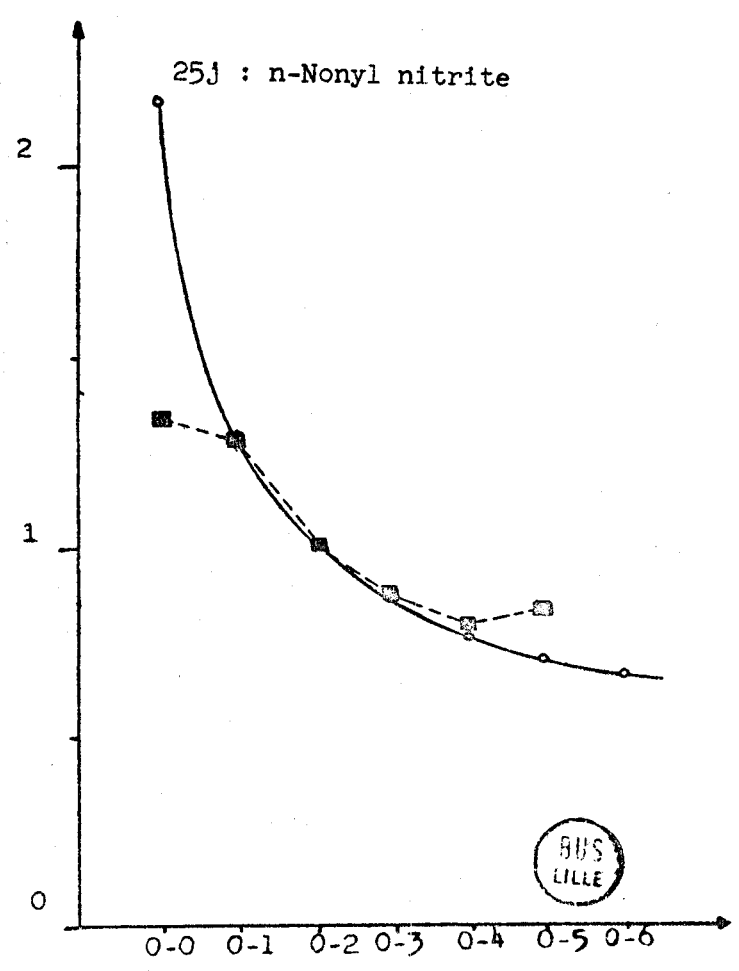
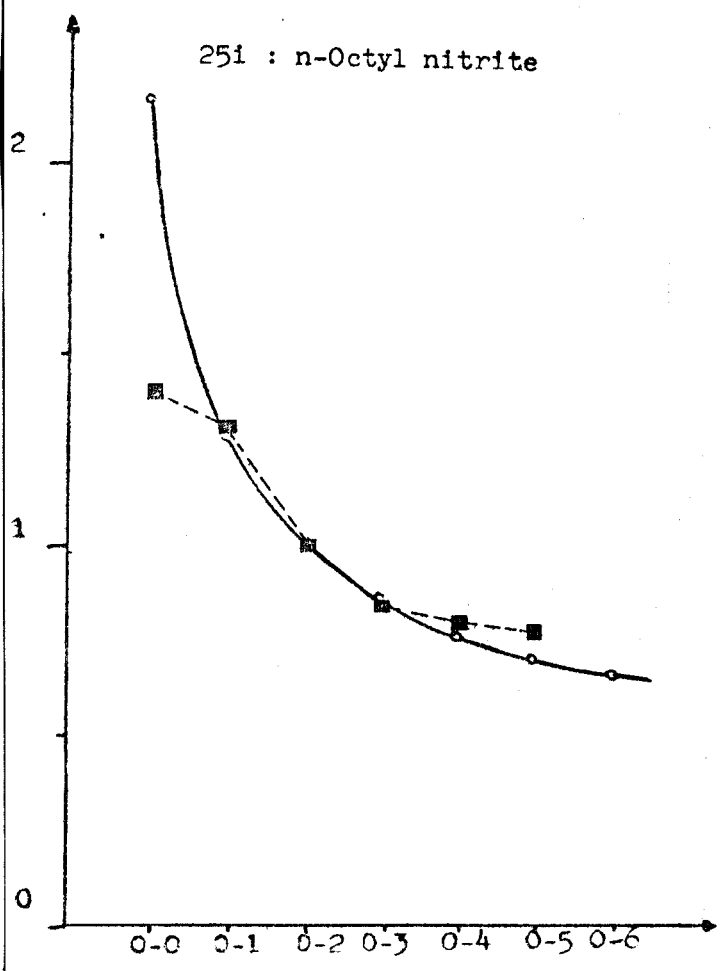
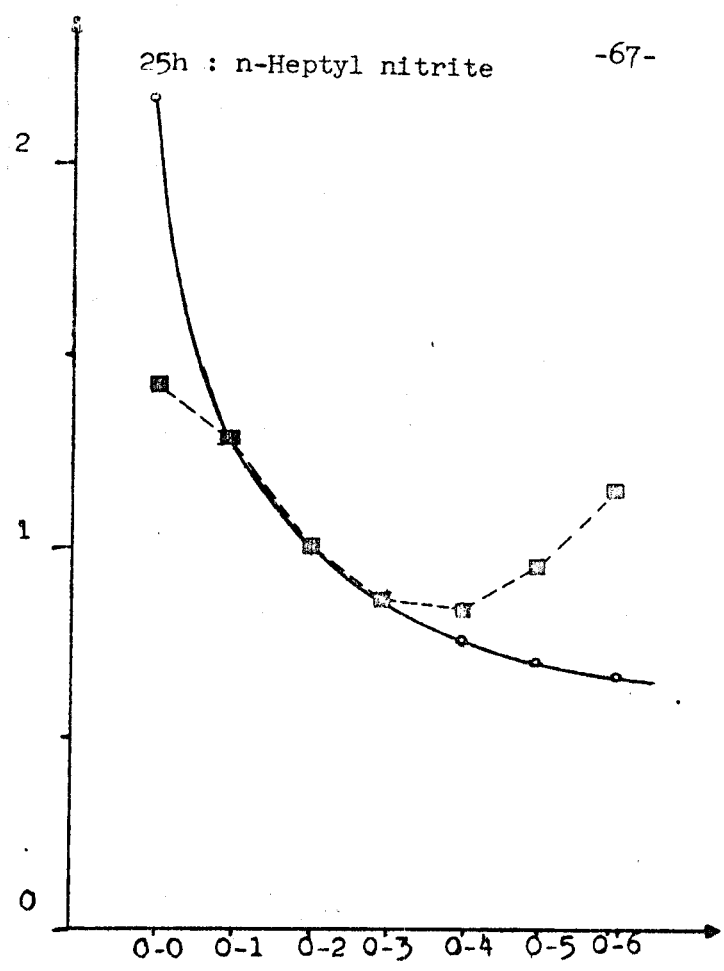
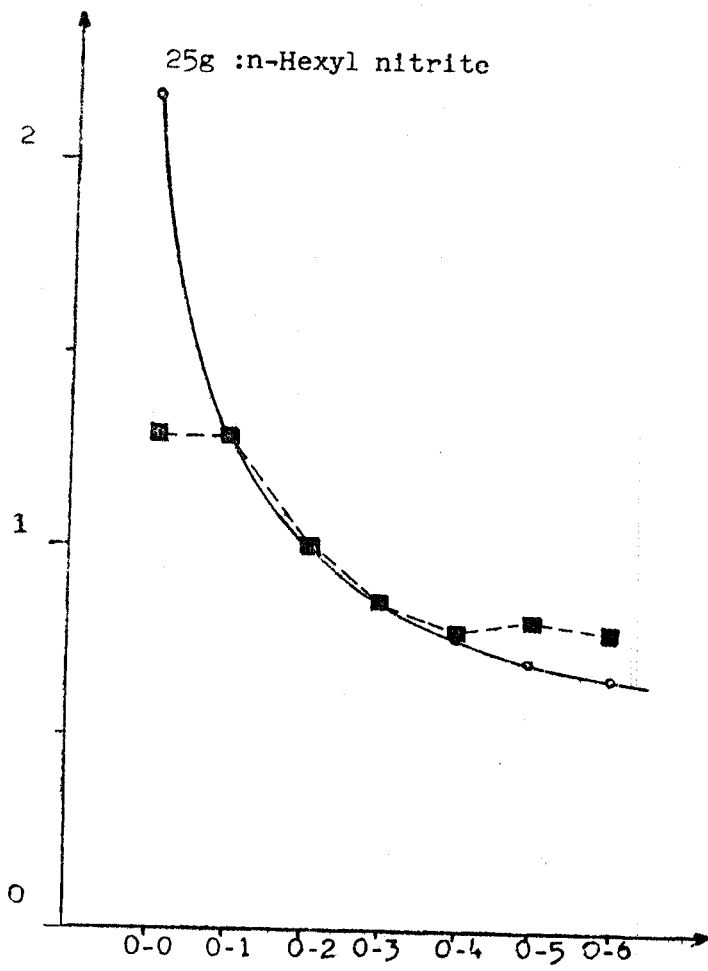
o--o Courbe théorique
■--■ Courbe expérimentale



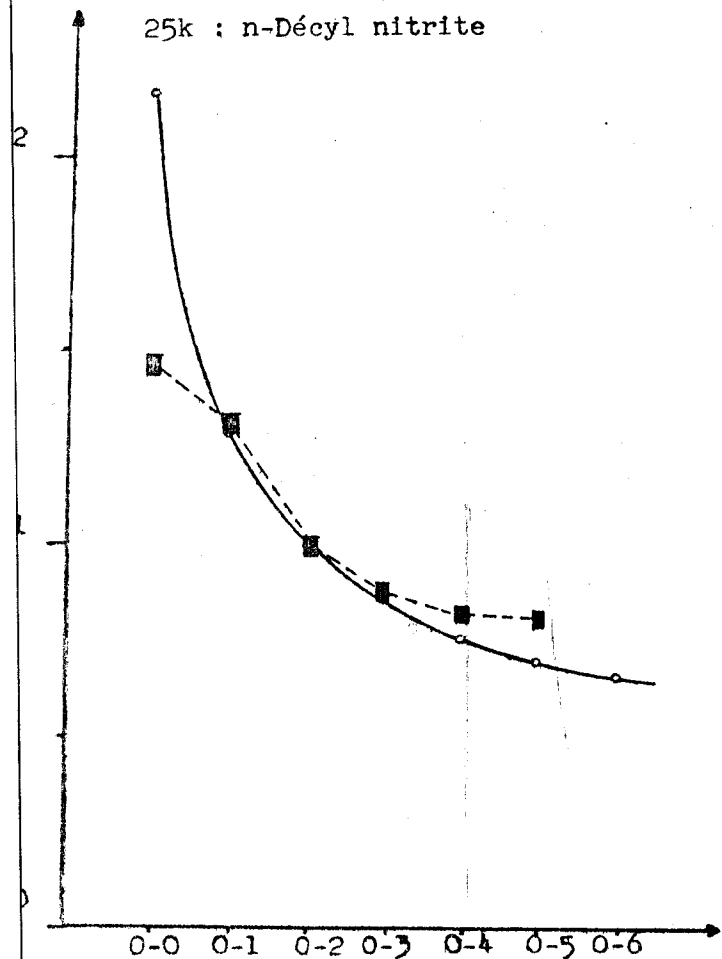
* pour des gaussiennes passant par les points donnés par ces auteurs.



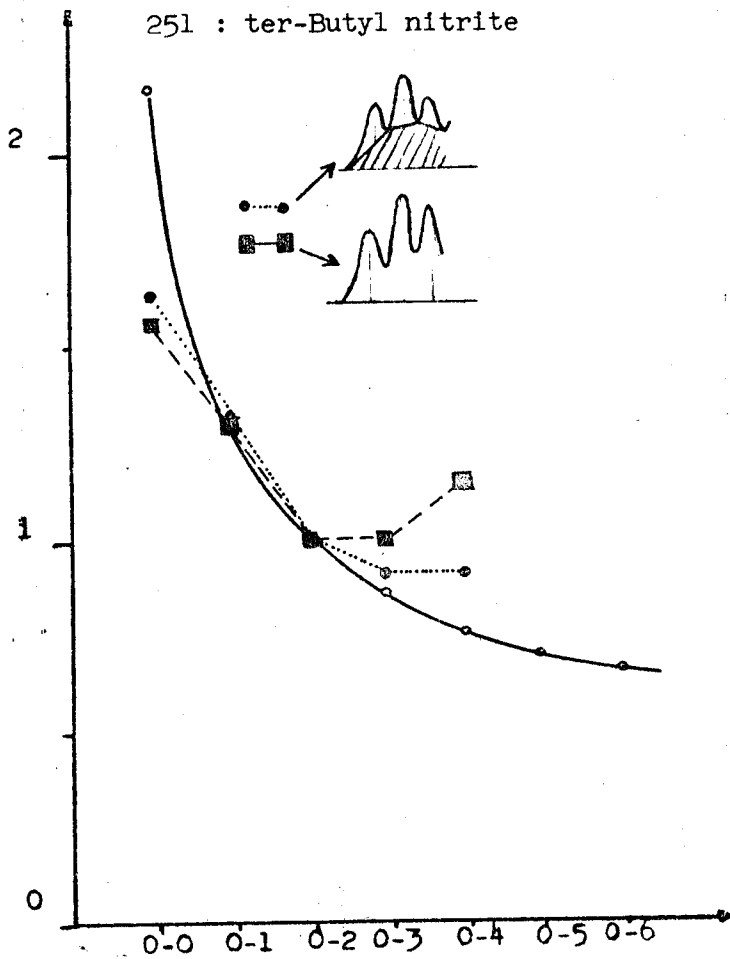




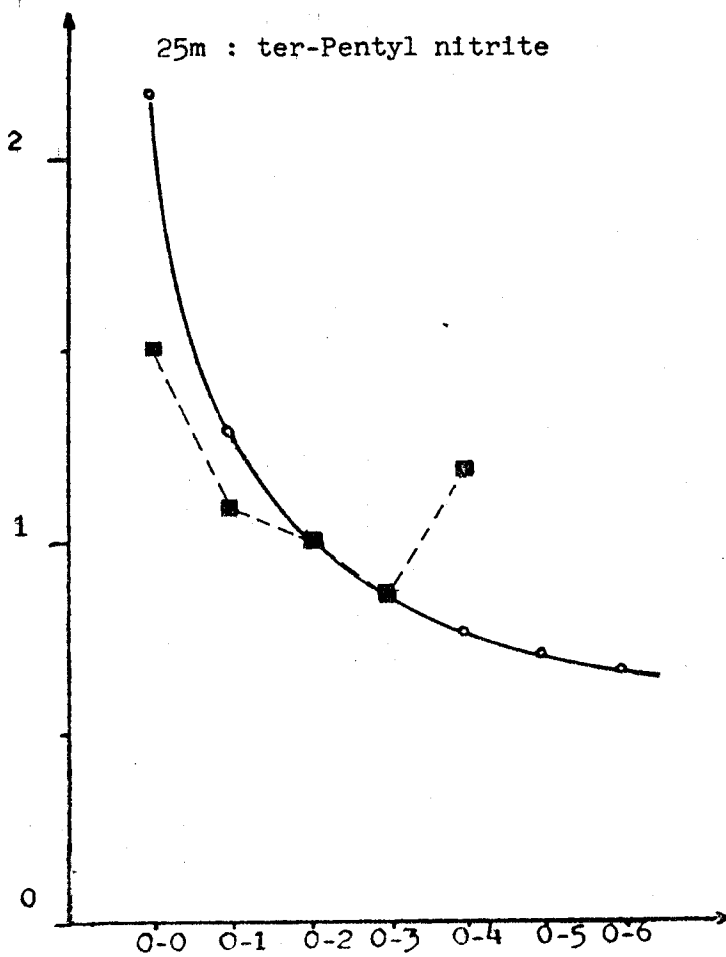
25k : n-Décyyl nitrite



25l : ter-Butyl nitrite



25m : ter-Pentyl nitrite



section minimum de la courbe de potentiel, est d'autant plus significatif que la valeur de C_e premier point théorique est très fortement sous évaluée. En effet, l'oscillateur quantifié a une probabilité de présence maxima en $r = r_e$ (r_e : distance des noyaux à l'équilibre) pour $v = 0$, contrairement à C_e qui se passe dans le modèle simple. Il s'en suit que pour une intersection au minimum de potentiel de l'état excité la perturbation se produit en un point de probabilité de présence maxima. La transition non radiative serait donc très facile à partir de $v = 0$, et la bande 0-0 très large en comparaison de la valeur calculée. La valeur relative étant inférieure à celle déterminée à partir de l'oscillateur classique on peut en conclure que la perturbation ne se produit pas au minimum de potentiel; elle se produit néanmoins certainement entre ce minimum et le niveau $v = 0$ puisque la bande 0-0 est perturbée.

Nous avons reporté dans la figure 26, les différentes courbes obtenues dans le cadre de l'oscillateur classique pour une intersection se produisant à diverses hauteurs de potentiel. La valeur correspondant à la bande 0-0 croît quand le point d'intersection s'élève, puisque pour cet oscillateur la vitesse du point représentatif du système diminue quand on s'approche du niveau $v = 0$. Cette variation est inverse de celle que doit présenter l'oscillateur quantifié, donc la largeur de la bande doit décroître. Le modèle par contre est meilleur pour les autres points puisque les niveaux correspondants possèdent, à proximité, des points de rebroussement, des maxima de probabilité de présence. On constate d'après ces courbes que, plus la perturbation s'approche des niveaux élevés (donc est plus efficace sur ceux-ci) plus la chute de son influence est, toutes proportions gardées, rapide.

Une autre raison permet de penser que la coupure de la courbe s'effectue en dessous de $v = 0$. Le maximum de présence en $v = 1$ ne se situe pas exactement au point de rebroussement classique mais à l'intérieur de la courbe de potentiel. Il se situe en fait, comme le montre la figure 27, près de la verticale du point de rebroussement classique de $v = 0$. En d'autres termes, si la courbe de poten-

FIGURE 26

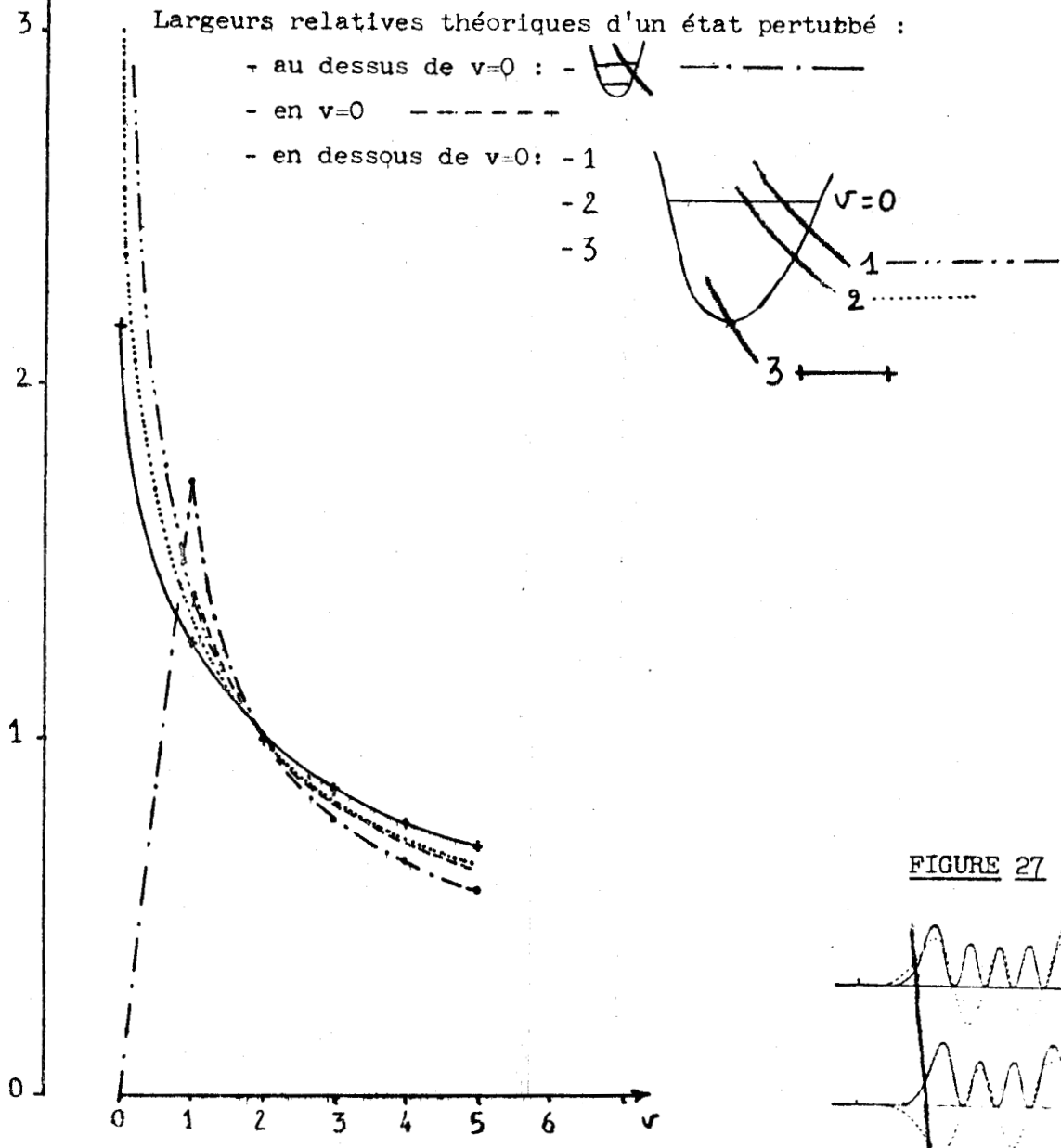
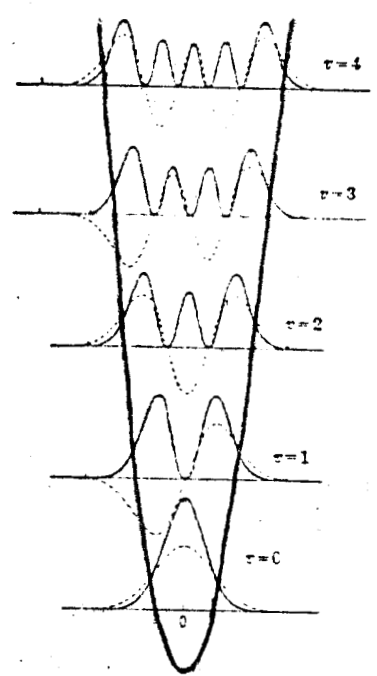


FIGURE 27



tiel perturbatrice coupait au point de rebroussement de $v = 0$, elle perturberait très fortement le niveau $v = 1$ et peu $v = 0$ puisqu'il n'y a qu'une probabilité très faible de présence en ce point pour le premier niveau. La bande 0-1 devrait être très large et la 0-0 très peu large. Or, expérimentalement, la largeur relative de 0-1 est située à proximité du point théorique correspondant à une intersection au minimum de potentiel. Il en est de même en général pour les quelques points suivants .

donc a) le fait que la bande 0-0 soit perturbée impose que l'intersection ne se produise pas très loin du minimum de potentiel, mais pas à ce minimum car dans cette hypothèse, la bande serait très large.

b) le fait que le point correspondant à 01 soit proche, pour tous les produits, de celui calculé pour une intersection à proximité du minimum impose que cette intersection se trouve certainement située en dessous de $v = 0$.

La courbe expérimentale des largeurs se relève lorsque v augmente. Ce comportement est général pour tous les produits, bien qu'il soit beaucoup plus marqué dans le cas du tertiobutylnitrite. Ceci ne correspond pas à ce que l'on peut attendre d'une perturbation s'exerçant dans le cadre d'un système diatomique. Les largeurs des bandes devraient décroître lorsqu'on s'éloigne vers les courtes longueurs d'onde, c'est-à-dire lorsque les niveaux vibrationnels impliqués sont plus éloignés du point où s'exerce la perturbation. Nous avons vu qu'au contraire, dans le cas des espèces polyatomiques, les largeurs ne doivent pas diminuer lorsqu'on atteint des énergies de plus en plus grandes, car le point représentatif du mouvement des noyaux parcourt la surface de potentiel en décrivant une courbe de Lissajou. Au fur et à mesure que l'énergie dont il dispose augmente il peut atteindre une plus grande partie de la courbe d'intersection: La prédissociation s'effectue plus rapidement. Les bandes deviennent donc plus diffuses. Ce caractère diffus croît d'autant plus que le point représentatif se trouve avoir des énergies élevées.

Il semblerait donc que le système de potentiel soit, pour le chromophore NO des nitrites, quasi-diatomiques en ce qui concerne les niveaux vibrationnels peu élevés. Ceci impose que la vibration d'élongation de NO ne se couple que très faiblement avec d'autres vibrations. Le point représentatif est tenu de se déplacer sur un chemin de potentiel qui, comme le montre la figure 28 pour une molécule triatomique linéaire, doit avoir une projection linéaire sur le plan des r_1, r_2 . Pour cela il faut que ce parcours constitue un creux de potentiel dans la surface du système de potentiel de toute la molécule. Cependant, à mesure que l'on s'élève en énergie, ce creux dans la surface de potentiel devient de moins en moins marqué. A la limite pour l'énergie de dissociation il n'existe plus : la surface à l'infini est plate. Le point représentatif est donc de moins en moins tenu à suivre son parcours linéaire, ou si l'on préfère "diatomique". Il pourra s'en éloigner sous l'influence d'un couplage avec une vibration. Il s'en éloignera d'autant plus vite que ce couplage sera fort et le creux de potentiel peu marqué. Il perdra, à ce moment-là, son énergie en parcourant une courbe de Lissajou, et aura alors la possibilité d'atteindre la courbe d'intersection entre les surfaces, en d'autant plus de points que son énergie de départ sera élevée. Le comportement du point représentatif se rapproche alors de ce que l'on peut observer pour les systèmes polyatomiques.

En résumé ; pour les faibles niveaux vibrationnels, l'approximation diatomique est respectée, car le couplage est trop faible pour faire sortir le point représentatif de son creux linéaire de potentiel. Ce même couplage est suffisant pour faire sortir le point de son chemin, lorsque le creux de potentiel s'aplatit. Les bandes doivent donc voir leur largeur croître pour les niveaux vibrationnels élevés, alors qu'elle avait commencé par décroître.

L'observation d'un tel phénomène est, à notre connaissance unique en spectroscopie. On observe en effet d'abord une perturbation à caractère diatomique dans un système polyatomique ce qui est peu courant. Ensuite le caractère polyatomique prend le pas pour des énergies

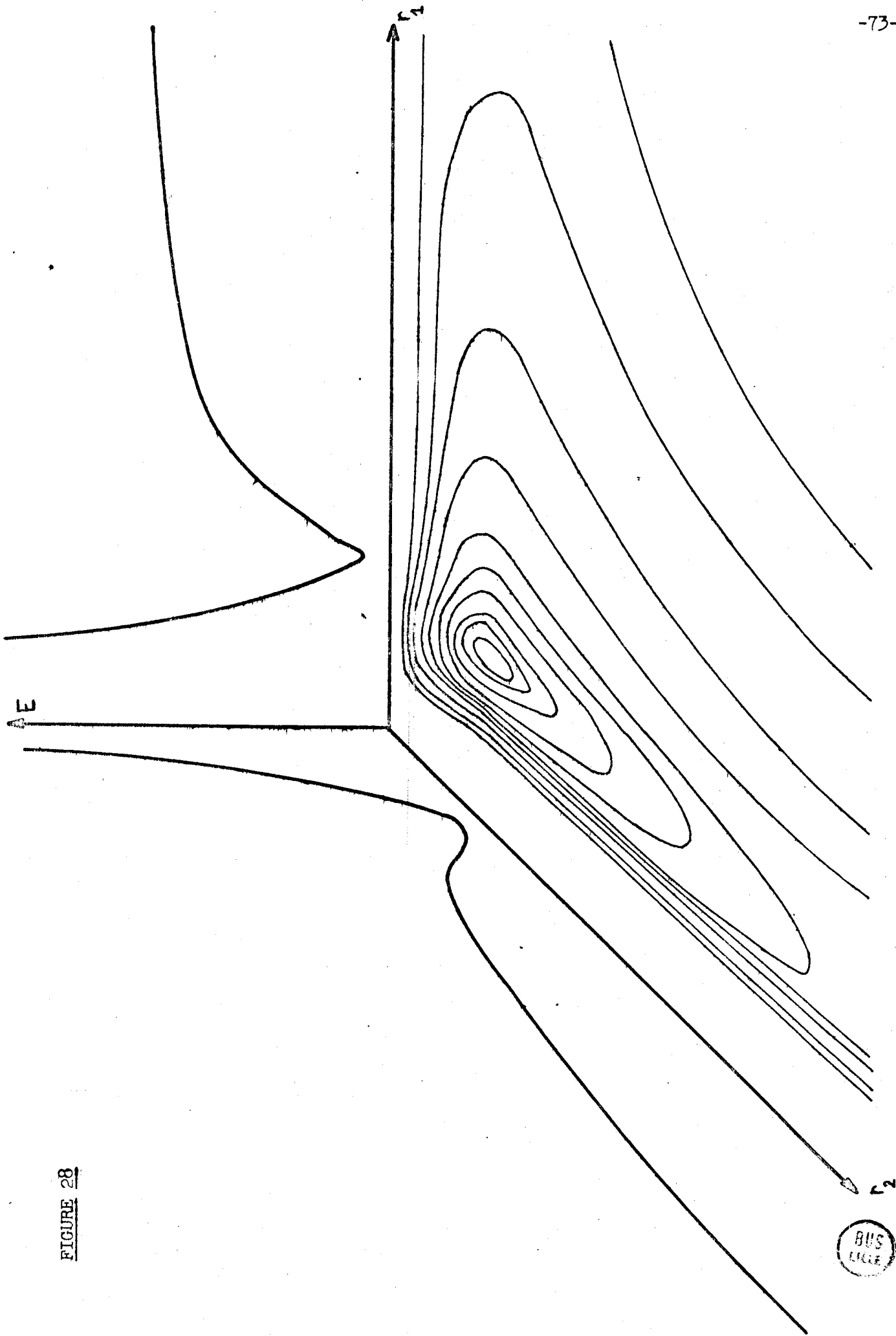


FIGURE 28

BUS
FILE

élevées sur l'approximation diatomique. Cette observation n'est possible, notons-le, que parce que la surface de potentiel à l'origine de la perturbation exerce son influence très bas sur la surface de potentiel stable. Si elle recoupait celle-ci plus haut, on n'observerait qu'une évolution classique des largeurs comme dans tout le système polyatomique perturbé.

Compte-tenu de l'éloignement du substituant aliphatique, il est peu probable que la vibration, ou les vibrations, qui se couple avec l'élongation de $N = O$, provienne de ce substituant. Il reste la déformation de l'angle ONO ou $N-O-R$ et l'élongation de $N-O_\alpha$. Le système π de $N = O$, s'étendant partiellement sur $N-O_\alpha$, le caractère polyatomique du chromophore devrait pouvoir, en première approximation, se ramener à $O-N = O$. Ceci privilégierait la vibration de déformation de ONO , et la vibration d'élongation de $N-O_\alpha$, comme responsables du couplage.

Néanmoins, il paraît difficile de dire si ces deux vibrations interviennent, ou seulement l'une d'entre elles. En effet les spectres des nitrites ne sont pas suffisamment résolus en phase gazeuse pour que l'on puisse déceler des progressions faibles. Dans le spectre de l'acide nitreux lui-même, la déformation de ONO ne semble être mise en évidence que pour l'état fondamental (19) (69).

Compte-tenu des données spectroscopiques, on peut déterminer que le minimum de la surface de potentiel de l'état excité se trouve à environ $26\ 000\text{ cm}^{-1}$ du minimum de l'état fondamental. La surface de potentiel exerçant la perturbation a donc, lorsqu'elle recoupe la courbe de l'oscillateur diatomique $N = O$, une énergie d'environ $26\ 000\text{ cm}^{-1}$. Or la dissociation de la liaison $N - O_\alpha$, dans l'état fondamental, ne nécessite que $12\ 500\text{ cm}^{-1}$ pour $CH_3O - NO$, $13\ 000$ pour C_2H_5ONO , $14\ 000$ pour C_3H_7ONO (39b). La liaison de la molécule NO nécessite $53\ 000\text{ cm}^{-1}$, celle de NO dans NO_2 : $25\ 500\text{ cm}^{-1}$ (39c). On peut déduire que la dissociation de $N = O$ dans les nitrites

doit se produire pour des énergies intermédiaires entre ces deux valeurs et certainement pas inférieures à $26\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Le minimum de potentiel de l'état excité, des nitrites, dans son approximation diatomique, est donc sans doute situé soit au niveau de la dissociation de la partie $N = 0$, soit en dessous. Mais fait important, il est situé au dessus de la partie de la surface qui conduit à la dissociation de $N - O_{\alpha}$.

Du fait des positions dans le diagramme énergétique la surface perturbatrice appartient donc très certainement à l'ensemble des surfaces qui ont, pour l'une ou l'autre des liaisons, le même produit de dissociation que la surface de potentiel stable de l'état fondamental. Cette surface aura certainement aussi un minimum, dans la section que constitue l'approximation diatomique $N = 0$, situé en dessous de la dissociation de $N = 0$ dans l'état fondamental. Lorsque le point représentatif subira la transition non radiative, il ne pourra se diriger vers la partie de la surface de l'état fondamental, relative à la dissociation de $N = 0$, que s'il vient de niveaux vibrationnels élevés, supérieurs à cette énergie de dissociation. Ce point représentatif, par contre, a plus d'énergie qu'il en faut pour aller à l'infini dans la section de la surface correspondant à l'approximation diatomique $N - O_{\alpha}$. Même si cette section possède un minimum de potentiel, la liaison $N - O_{\alpha}$ devrait se rompre en une seule oscillation.

En admettant même que le minimum de l'état excité soit au-dessus de l'énergie de dissociation de $N = 0$, dans son mouvement de Lissajou le point représentatif, après transition non-radiative, a plus de chances d'atteindre la dissociation de $N - O_{\alpha}$ que celle de $N = 0$.

D'après nos considérations spectroscopiques, il ressort que la transition non radiative doit conduire à une rupture de la liaison $N - O_{\alpha}$. Or ce point est confirmé par les données expérimentales de la photochimie, et la grande facilité de dissociation des nitrites, Ils conduisent à des cétones ou des aldéhydes, et ce processus met bien en jeu une rupture de $N - O_{\alpha}$ (39d). Nous avons

déjà signalé, d'ailleurs, les inconvénients que présente cette aptitude, et qui paraissent culminer pour le benzylnitrite. Dans le cas de ce produit, on recueille rapidement du benzaldéhyde à l'état pur. Sa grande sensibilité photolytique explique le fait qu'il présente une structure vibrationnelle beaucoup moins marquée que celle de ses homologues. Ses bandes sont très larges. Leur recouvrement est même tel que nous n'avons pu procéder à la mesure de leurs largeurs. Ce comportement est dû à une probabilité de transition non radiative accrue entre l'état excité stable et celui qui exerce la perturbation. Outre que cela favorise la dissociation, cela provoque l'élargissement des bandes puisque la durée de vie de l'état décroît. Il n'est cependant pas possible de préciser le facteur qui provoque l'accroissement de la probabilité de transition.

C H A P I T R E VI

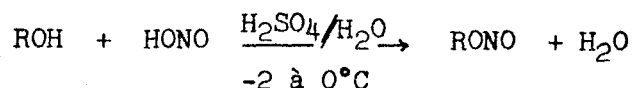
S Y N T H E S E E T P U R I F I C A T I O N D E S

N I T R I T E S

PREPARATION ET PURIFICATION DES NITRITES

Préparation et purification des produits

Les nitrites ont été préparés par la méthode classique généralement décrite (45) (4) (14) (46) à partir des alcools correspondants et de l'acide nitreux à froid, en milieu aqueux sulfurique, l'acide nitreux étant obtenu in situ par action de l'acide sulfurique sur du nitrite de sodium. Le bilan réactionnel peut s'écrire ainsi :



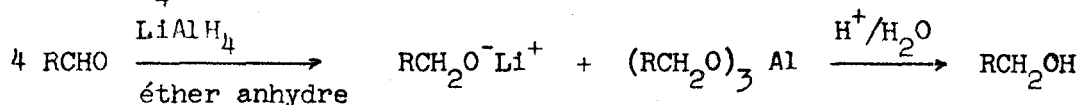
On peut noter que cette réaction ne se comporte pas comme un équilibre d'estérification : la présence d'eau en excès n'est pas un facteur gênant pour l'obtention de RONO et la réaction peut être considérée comme totale.

Nous avons été amenés à considérer trois classes de nitrites du fait de modes opératoires de synthèse légèrement différents : le nitrite de méthyle, tout d'abord, qui est le seul nitrite gazeux à la température de réaction, les autres nitrites primaires étudiés, ensuite, qui sont tous liquides à cette même température et qui ont été synthétisés suivant le schéma proposé par NOYES (47), et enfin, les nitrites plus ramifiés pour lesquels la technique de Noyes ne nous a pas paru pleinement satisfaisante bien que LEVIN et ALL (48) l'aient utilisée avec succès pour l'obtention de l'isopropyl nitrite.

A - Réactifs utilisés

La plupart des réactifs utilisés ont une provenance commerciale et sont de pureté élevée (Prolabo RP, Fluka puriss, ou purum) afin de ne pas introduire, à l'origine, des substances qui pourraient éventuellement poser des problèmes ultérieurs de purification.

Nous avons préféré le n-octanol et le n-nonanol par réduction des aldéhydes correspondants qui étaient disponibles au laboratoire. La technique utilisée est le processus classique de réduction par LiAlH_4 (49) (50) :



Les alcools ainsi obtenus ont ensuite été distillés.

B - Synthèse des nitrites

- Méthyl nitrite

W.H. HARTUNG et CROSSLEY (51) préconisent le mode opératoire suivant pour obtenir un dégagement gazeux de méthyl nitrite : Dans un erlenmeyer, surmonté d'une ampoule à brome, on introduit un mélange de nitrite de sodium, d'eau et de méthanol, le tout étant refroidi à 0°C . Dans l'ampoule à brome on place une solution froide d'acide sulfurique (1 volume pour 2 volumes d'eau) qui est ensuite ajoutée goutte à goutte au mélange précédent. Le nitrite de méthyle gazeux se dégage immédiatement et nous l'avons piégé comme TARTE (4) dans une ampoule refroidie par de la carboglace. Il a paru préférable, dans ce cas, de travailler avec un excès d'alcool pour éviter au maximum la présence des produits d'oxydation de l'acide nitreux dans le méthyl nitrite condensé. Celui-ci ayant une température d'ébullition de -16°C nous avons éliminé les principales impuretés (H_2O et CH_3OH) en procédant à une série de distillations à basse température, le déroulement des opérations étant maîtrisé au moyen de dewars contenant de la carboglace et de l'acétone.

- Nitrites primaires supérieurs

Les nitrites primaires étant liquides de l'éthyle au décyle à la température de la réaction nous avons adopté le mode opératoire proposé par NOYES (47) pour la synthèse du n-butyl nitrite en adaptant l'appareillage à la quantité de produits purs dont nous voulions

disposer. L'addition des réactifs ne pouvant se faire que très lentement, nous avons préféré préparer une plus faible quantité de produit (10 à 15 cc) afin de réduire la durée de l'opération. Du fait de l'instabilité des nitrites dans le temps, il est impossible de se constituer une réserve de produits et les nitrites doivent être synthétisés au fur et à mesure des besoins. Le mode opératoire est comparable à celui utilisé pour la préparation du nitrite de méthyle **mais** dans ce cas, les nitrites liquides décantent au dessus de la phase aqueuse. NOYES préfère mélanger d'abord l'alcool et l'acide sulfurique dilué et les ajouter ensemble à une solution aqueuse de nitrite de sodium. Contrairement au cas précédent, où, l'alcool méthylique étant liquide et le nitrite correspondant gazeux, il était souhaitable de travailler avec un excès de méthanol pour éviter au maximum le dégagement de HNO_2 , nous avons travaillé pour les nitrites supérieurs avec un défaut d'alcool, l'acide nitreux étant plus facile à éliminer du nitrite en phase liquide.

La séparation des impuretés minérales acides et des résidus alcooliques du produit brut de synthèse s'effectue par deux séries de lavages: La première avec une solution aqueuse de bicarbonate de sodium additionnée de chlorure de sodium, la seconde avec de l'eau distillée (toujours à une température voisine de 0°C). L'eau est ensuite éliminée par séchage sur sulfate de sodium anhydre. Le nitrite d'éthyle ayant une température d'ébullition de $+17^\circ\text{C}$, le même procédé de distillation que pour son homologue inférieur a été utilisé en remplaçant le mélange acétone-carboglace par un mélange eau-glace-sel. Le nitrite de propyle a pu être distillé de façon classique sous vide partiel, le produit obtenu bout à 57°C à pression atmosphérique.

Nous n'avons pu procéder de même pour les nitrites supérieurs. Toute distillation, même sous pression réduite, conduit à un accroissement des impuretés décelables sur les spectres U.V. Les techniques chromatographiques ne permettent pas d'améliorer ces résultats, qu'il s'agisse de chromatographie sur papier, sur couche mince (Silicagel MERCK, Art. 5717 PSC - Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄), sur colonnes d'alumine (Touzart et Matignon, Alumine française pour chromatographie)

ou de silicagel (MERK, oxyde d'aluminium activé neutre pour chromatographie sur colonne Kieselgel 0,05 - 0,2 mm) même dans ces deux derniers cas en procédant à la réfrigération des colonnes. Seul l'aldéhyde de dégradation était parfois récupéré. Il nous a donc paru préférable pour ces nitrites de remplacer ces méthodes générales par un processus en rapport avec les impuretés spécifiques que les produits peuvent receler.

La réaction d'estérification est en pratique totale. Or, nous travaillons avec un défaut d'alcool. Cette impureté ne peut donc pas exister dans les produits de la réaction. Le lavage à l'eau, systématiquement pratiqué l'éliminerait dans la plupart des cas. L'acide sulfurique est lui aussi éliminé par lavage. Nous avons constaté en spectroscopie U.V. la présence de gaz dissous du type NO_2 , HONO Un barbotage à l'azote d'une demi-heure élimine totalement les bandes parasites de ces produits dans nos spectres.

- Nitrites secondaires, tertiaires et benzyl nitrite

Nous avons aussi, pour ces composés, utilisé le mode opératoire de NOYES. Les rendements en produit brut sont cependant mauvais. Nous avons préféré ne pas mélanger l'acide sulfurique et l'alcool utilisé. L'acide dilué est ajouté séparément par la suite au mélange réactionnel. Ce procédé évite une légère déshydratation des alcools en alcènes gênants pour le travail spectroscopique.

Seul l'isopropyl nitrite a pu être distillé d'une manière satisfaisante ($E_{740}^b = 40^\circ$). Le problème des purifications, en ce qui concerne les autres nitrites ramifiés se pose avec encore plus d'acuité que dans le cas des nitrites primaires supérieurs. Seul le processus de barbotage s'est là aussi révélé efficace.

C O N C L U S I O N

CONCLUSION

L'étude du système électronique situé vers 380 nm dans le spectre des nitrites a permis d'apporter des arguments nouveaux pour l'attribution de cette absorption à une transition ayant principalement pour origine les électrons non liants de l'oxygène. Cependant, la participation des électrons non liants de l'orbitale s_{p_2} de l'azote est loin d'être négligeable. Cette interprétation se justifie, entre autre, par une étude comparée des déplacements spectroscopiques, ainsi que des intensités, dans les composés carbonylés, les acides, les dérivés nitrosés et les nitrites.

L'évolution de l'intensité des spectres lorsqu'on passe des nitrites primaires aux tertiaires est discutée. Elle est principalement due à l'existence des deux isomères cis et trans présents dans des proportions variables, dont les intensités ne sont pas identiques. Le trans a un coefficient d'extinction molaire inférieur à celui du cis ; la symétrie locale C_{2v} de la liaison $N=O$ de ce dernier est en effet partiellement détruite par les interactions dues à sa géométrie.

Le fait majeur dans la spectroscopie des nitrites est cependant l'évolution de la largeur des bandes de la transition $n \rightarrow \pi^*$ avec les nombres quantiques de l'état supérieur.

Des modèles simples, basés sur l'oscillateur diatomique non quantifié, permettent de rendre compte de cette évolution. La localisation entre le minimum de potentiel de l'état excité et le niveau $v'' = 0$ du phénomène de prédissociation responsable de l'élargissement des bandes a été mise en évidence et discutée. Les expériences montrent que les bandes diminuent d'abord de largeur, pour les premiers nombres quantiques, puis s'élargissent lorsque les énergies augmentent au-delà des premiers niveaux. L'étude des comportements très différents des prédissociations dans les systèmes

diatomiques et polyatomiques montre que, compte-tenu de la forme des surfaces de potentiel, les niveaux vibrationnels peu élevés se trouvent élargis comme dans des systèmes diatomiques (La liaison $N \equiv O$ peut, en première approximation, être considérée comme le chromophore). Au contraire, l'élargissement suit un modèle polyatomique pour les niveaux situés à de plus hautes énergies. Ce phénomène est du au couplage de la vibration d'élongation de $N \equiv O$ avec d'autres modes de vibration de la molécule.

L'état électronique responsable de la prédissociation est un état dont la surface de potentiel représentative devient tangente, pour de grandes distorsions géométriques, à celle de l'état fondamental et conduit à la dissociation en fragments $RO + NO$.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1) H. SUZUKI "Electronic absorption spectra and Geometry of Organic Molecules" Academic press, New York, 1967 a) p 517 b) p 429
- 2) E.S. STERN, C.J. TIMMONS "Electronic absorption spectroscopy in organic chemistry", E. Arnold ltd, London, 1970, 3ème ed.
a) p 60 b) p 63 c) p 64 d) p 65
- 3) P. TARTE - J. Chem; Phys. 1952, 20, 1570
- 4) P. TARTE - Bull. Soc. Chim. Belg. 1951, 60, 227
- 5) K. KOHLRAUSH et al. Monatsh. - 1931, 58, 428 et 1932, 61, 397
- 6) R.N. HASZELDINE et J. JANDER - J. Chem. Soc. 1954, p 691
- 7) R.N. HASZELDINE and J.H. MATTINSON - J. Chem. Soc. 1955, p 4172
- 8) W.A. GUILLORY and C.E. HUNTER - J. Chem. Phys. 1971, 54, p 598
- 9) A.P. COX, A.H. BRITAIN, D.J. FINNIGAN - Trans. Farad. Soc. 1971, 67, (8), 2179
- 10) I.C. HISATSUNE - J. Phys. Chem. 1968, 72, 269
- 11) L.H. PIETTE et W.A. ANDERSON - J. Chem. Phys. 1959, 30, 899
- 12) B. BAK, P.O. JENSEN, K. SCHAUNBURG - J. Mol. Spectrosc. 1966, 20, 1
- 13) P.A. TEMUSSI, T. TANCREDI - J. Phys. Chem. 1968, 72, 3581
- 14) P. TARTE - Bull. Soc. Chim. Belg. 1951, 60, 240
- 15) C.N.R. RAO, K.R. BHASKAR dans "The chemistry of the nitro and nitro-
ogroups" publié sous la direction de H. FEUER, Interscrina publishers, 1969,
part 1 a) p 139 b) p 147
- 16) P. TARTE - Bull. Soc. Chim. Belg. 1953, 62, p 401
- 17) J. WAGNER - Acta phys. Austriaca, 1953, 8, 175
- 18) R.N. HASZELDINE, J.B. MATTINSON - J. Chem. Soc. 1955, p 4172
- 19) G.W. KING et D. MOULE, Can. J. Chem. 1962, 40, 2057

- 20) L.H. JONES, R.M. BADGER, G.E. MOORE - J. Chem. Phys. 1951, 19, 1599
- 21) L. D'OR, P. TARTE - Bull. Soc. Roy. Scie. Liège - 1959, p 478
- 22) S.S. BUTCHER, E.B. WILSON - J. Chem. Phys. 1964, 40, 1671
- 23) R.J. ABRAHAM, J.A. POPLÉ - Mol. Phys. 1960, 3, 609
- 24) P.H. VERDIER, E.B. WILSON - J. Chem. Phys. 1958, 29, 340
- 25) B. VIDAL - Thèse de spécialité - Montpellier 1967
- 26) P. GENESTE, G. LAMATY, B. VIDAL - Bull. Soc. Chim. 1969, p 2027
- 27) G.J. KARABATSOS, D.J. FENOGLIO - J. Amer. Chem. Soc. 1969, 91, 1124
- 28) I. NAKAGANA, I. ICHISMA, K. KURATANI, T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCI, S. MIZUSHIMA - J. Chem. Phys. 1952, 20, 1720
- 29) W.J. TABOR - J. Chem. Phys. 1957, 27, 974
- 30) a) E.B. WILSON Jr. - "The problems of barriers to internal rotation in molecules" dans Advances in Chemical Physics 2 I. Preg. Inter-science, N. Y., 1959 p 367 - 396
b) R.F. CURL - J. Chem. Phys. 1959, 30, 1529
- 31) L.C. KRISHER, E.B. WILSON jr. - J. Chem. Phys. 1959, 31, 882
- 32) P. DECOCK, B. VIDAL, G. LAMATY - C.R. Acad. Sci. 1977, 284 c, 693
- 33) D. DOFFEY Jr., C.O. BRITT, J.E. BOGGS - J. Chem. Phys. 1968, 49, 591
- 34) P. DECOCK - Thèse d'Etat - Lille - 1977
- 35) P. GENESTE, G. LAMATY - Bull. Soc. Chim. 1968, p 669
- 36) P. GENESTE - Thèse d'Etat - Montpellier 1967 -
- 37) W.J. HEHRE, L. SALEM - Chem. Comm. 1973, p 754
- 38) J. MASON - J. Chem. Soc. 1957, p 3904
- 39) J.G. CALVERT, J.N. PITTS - "Photo chemistry"
J. WILEY and sons, New York, 1966 - a) p 454 - b) p 825 - c) p 826 - d) p 481
- 40) J.N. MURRELL - "The theory of Electronic Spectra of Organic molecules"
Methuen and Co. Ltd, London 1963, a) p 184 - b) p 159
- 41) H.E. UNGNADE, R.A. SMILEY - J. Org. Chem. 1956, 21, 993

- 42) M. TANAKA, J. TANAKA, S. NAGAKURA, - Bull. Chem. Soc. Jap. 1966, 39, 766
- 43) J.P. DOUCET - Thèse d'Etat - Poitiers 1964 -
- 44) B. VIDAL, P. DECOCK, P. GOUDMAND - Spectrochimica Acta 1974, 30A, 317
- 45) L. HUNTER, J.A. MARRIOT - J. Chem. Soc. 1936, 285
- 46) B.G. GOWENLOK and J. TROTMAN - J. Chem. Soc. 1956, p 1670
- 47) W.A. NOYES - Organic Synthese Collective Volume II (1943) 108
- 48) N. LEVIN et Al. - Organic Synthese Collective Volume III -(1955) 192 -
- 49) D.J. CRAM, G.S. HAMMOND - Chimie organique, Gauthier-Villars, Paris 1968, 2ème édition page 145.
- 50) B. DECOCK - Thèse d'Etat - (357) 1976, p 48
- 51) W.H. HARTUNG et F. GROSSLEY - Organic Synthese, Collective Volume II (1943) 363
- 52) J. GRIFFITHS "Colour and constitution of organic molecules" Academic press, Londres 1976, p 133
- 53) R. DITCHFIELD, J.E. DELBENE, J.A. POPLÉ, J. Amer. Chem. Soc. 1972, 94, 703
- 54) K.L. MCEWEN - J. Chem. Phys. 1961, 34, 547
- 55) H. W. THOMPSON et C.H. PURKIS - Trans. Farad. Soc. 1936, 32, 674
- 56) K. BOWDEN, E.A. BRAUDE, E.R.H. JONES - J. Chem. Soc. 1946, 948
- 57) A.D. COHEN, C. REID - J. Chem. Phys. 1956, 24, 85
- 58) U.V. Atlas of Organic Compounds, Butterworths, 1, 1971, B 10/6
- 59) G. HERZBERG - "Molecular Spectra and Molecular structure I. Spectra of Diatomic Molecules", D. Van Nostrand, London, 2ème édition, 1950 (1967) a) p 20 b) p 456
- 60) G. HAFELINGER - Chem. Ber. 1970, 103, 2922
- 61) G. HAFELINGER - Chem. Ber. 1970, 103, 3370
- 62) F.O. RICE, J. Chem. Soc. 1920, 42, 727
- 63) H.H. JAFFE, M. ORCHIN - Theory and Applications of Ultra-violet spectroscopy, John WILEY and Sons 1964 - a) p 179 b) p 187

- 64) B. VIDAL - Communication personnelle, voir aussi réf. 34
- 65) A.P. COX, A.H. BRITAIN, D.J. FINNIGAN - Trans. Farad. Soc. 1971, 67, 2179
- 66) H. W. THOMPSON, C.H. PURKIS - Trans. Farad. Soc. 1936, 32, 674
- 67) G. HERZBERG, K.K. INNES - Can. J. Phys. 1957, 35, 842
- 68) J.H. HENNING - Ann. Phys. 1932, 13, 599
- 69) G. PORTER - J. Chem. Phys. 1951, 19, 1278
- 70) A. JULG, O. JULG. Exercices de chimie quantique, Maîtrise de chimie physique,
Dunod Université - Paris 1967, P 46.
- 71) H.S. JONSTON, R. GRAHAM - Can. J. Chem. 1974, 59, 1415

