



**HAL**  
open science

## Propriétés optiques de quelques dérivés halogénés du camphre

Jean-Paul Mathieu, Jacques Perrichet

► **To cite this version:**

Jean-Paul Mathieu, Jacques Perrichet. Propriétés optiques de quelques dérivés halogénés du camphre. Journal de Physique et le Radium, 1936, 7 (3), pp.138-140. 10.1051/jphysrad:0193600703013800 . jpa-00233401

**HAL Id: jpa-00233401**

**<https://hal.science/jpa-00233401>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE QUELQUES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DU CAMPBRE

Par JEAN-PAUL MATHIEU et JACQUES PERRICHET.

Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

**Sommaire.** — Etude de l'absorption, de la rotation et du dichroïsme circulaire, entre 650 m $\mu$  et 250 m $\mu$ , pour les composés :  $\alpha$ -chlorocamphre,  $\alpha$ -bromocamphre,  $\alpha\alpha$ -dichlorocamphre,  $\alpha\alpha$ -dibromocamphre. Il existe, vers 0  $\mu$  3, une bande d'absorption qui possède un fort effet Cotton ; mais le dichroïsme circulaire ne passe pas par un maximum en même temps que l'absorption.

**1. Introduction.** — Les solutions des dérivés du camphre mono et dihalogénés en  $\alpha$  montrent dans le spectre visible de fortes valeurs de la dispersion rotatoire. Ce fait a été signalé par Tchougaeff (1). Il en a conclu que l'on doit trouver l'effet Cotton dans une bande d'absorption de ces corps située dans le proche ultra-violet.

Nous avons étudié, entre 650 m $\mu$  et 250 m $\mu$ , l'absorption lumineuse, le pouvoir rotatoire et le dichroïsme circulaire des composés suivants :  $\alpha$  chlorocamphre,  $\alpha$  bromocamphre,  $\alpha\alpha$  dichlorocamphre,  $\alpha\alpha$  dibromocamphre.

**2. Préparation des composés (2).** — Les dérivés mono et dichlorés ont été préparés selon les méthodes données par Cazeneuve (3).

Le bromocamphre utilisé était un produit commercial, purifié par plusieurs cristallisations dans les alcools méthylique et éthylique.

Le dibromocamphre a été préparé par action du brome sur le bromocamphre en solution chloroformique, selon la méthode de Lowry (4).

Tous ces composés ont été étudiés en solution dans l'alcool éthylique, à des concentrations comprises entre 1 g et 3 g par litre.

**3. Méthodes de mesure.** — Nous avons indiqué précédemment (5) la méthode de mesure des rotations.

Le dichroïsme circulaire a été mesuré par la méthode indiquée par l'un de nous (6).

(1) *Bull. Soc. Chimique*, 1912, 41, p. 718.

(2) Ces préparations ont été faites grâce aux moyens matériels mis à la disposition de l'un de nous par M. le professeur Delépine, que nous remercions vivement.

(3) *Bull. Soc. chimique*, 1882, 37, p. 454; 1882, 38, p. 8

(4) *J. Chem. Soc.*, 1898, 73, p. 587.

(5) *Comptes rendus*, 1933, 200, p. 1583.

(6) *Ann. Physique*, 1933, 11<sup>e</sup> série, 3, p. 371.

Les mesures d'absorption ont été faites par la méthode du secteur tournant (1).

**4. Résultats expérimentaux.** — Le tableau donne les valeurs de la rotation moléculaire [M] des composés étudiés, en même temps que les valeurs obtenues par Servant (2), avec le même appareil, pour le camphre en solution dans l'alcool éthylique. Les figures 1 à 4 montrent, dans l'ultra-violet seulement, les valeurs de [M], celles du dichroïsme circulaire moléculaire [ $\Delta$ ], celles du coefficient d'absorption moléculaire  $k$ , et celles du facteur de dissymétrie  $g$ .

TABLEAU.

$\lambda$ Å	Chloro.	Bromo.	Dichloro.	Dibromo.	Camphre.
6 438	+ 440°	+ 263°	+ 95°	»	»
5 893	180	325	124,5	+ 126°	»
5 780	188	337	133,5	133	»
5 464	220	390	162	161	»
5 086	269	462	206	208	»
4 946	299	522	233	237	»
4 673	342	596	287	307	»
4 358	444	786	441	456	+ 385°
4 047	700	1 200	650	822	460
3 908	820	1 400	785	1 020	»
3 650	1 200	2 000	1 500	2 220	690
3 341	3 200	4 800	+3 870	+3 720	1 270
3 132	+ 325	+ 250	-1 170	-4 070	3 230
3 021	-1 900	-2 200	»	5 920	2 460
2 967	2 400	3 350	»	-5 780	+1 400
2 804	2 450	2 000	5 200	»	-1 290
2 750	800	1 450	5 000	»	»
2 652	700	900	4 560	»	2 950
2 536	- 400	»	-4 500	»	-2 170

(1) Le dispositif nécessaire nous a été obligeamment prêté par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas, Professeur à la Sorbonne. Nous remercions M<sup>me</sup> Grumez, qui nous a donné une aide précieuse dans l'exécution des mesures.

(2) R. SERVANT. *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Paris, 1932.

Les composés étudiés possèdent une bande d'absorption bien isolée, qui est déplacée de quantités variables vers les grandes longueurs d'onde, par rapport à la bande du camphre dont le maximum se trouve vers 290 m $\mu$ . Les bandes ont les positions suivantes :

$\alpha$ Cl	$\alpha$ Br	$\alpha\alpha$ Cl <sup>2</sup>	$\alpha\alpha$ Br <sup>2</sup>
300 m $\mu$ .	307	307	320

On reconnaît dans la bande étudiée la bande cétonique du camphre, modifiée par le voisinage des atomes d'halogènes. L'intensité de cette bande, toujours supérieure à celle de la bande du camphre, est moindre chez les dérivés dihalogénés que chez les dérivés monohalogénés correspondants.

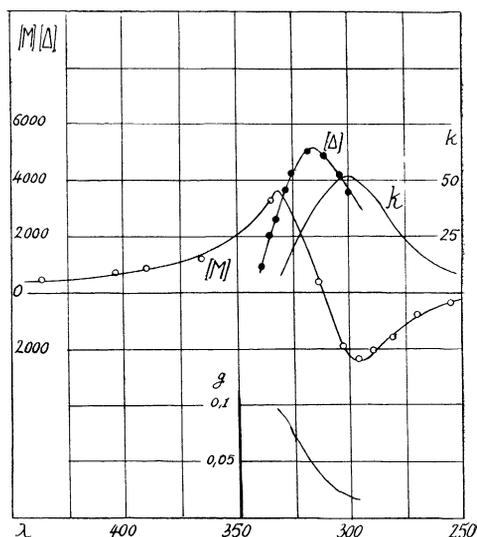


Fig. 1. —  $\alpha$ -chlorocamphre.

Peut-être doit-on rattacher ce phénomène à la remarque suivante. L'influence exercée sur l'absorption ultra-violet d'une molécule par une substitution a été souvent reliée à la polarité du substituant<sup>(1)</sup>. Admettons que l'accroissement d'intensité que subit la bande cétonique du camphre en passant à son dérivé monochloré dépende de l'action exercée sur le groupe C : O par le moment électrique  $\mu_0$  de la liaison C-Cl du carbone contigu. La substitution d'un second Cl sur le même atome de carbone donnera un moment résultant  $\mu$  de direction différente de  $\mu_0$ , et de module

$$2\mu_0 \cos 54^{\circ}44' = 1,15\mu_0,$$

en admettant la rigidité de l'angle des deux liaisons C-Cl. On peut prévoir qu'en réalité cet angle est

(1) Voir par exemple : WOLF K. L. et HEROLD W. Z, *Phys. Chem.*, 1931, B 13, p. 201.

supérieur à 109°28', par suite de la déformation mutuelle des atomes d'halogènes, que l'on invoque déjà lorsque ces atomes sont situés en position *ortho* sur un cycle. Il serait alors possible que  $\mu$  fût inférieur à  $\mu_0$ .

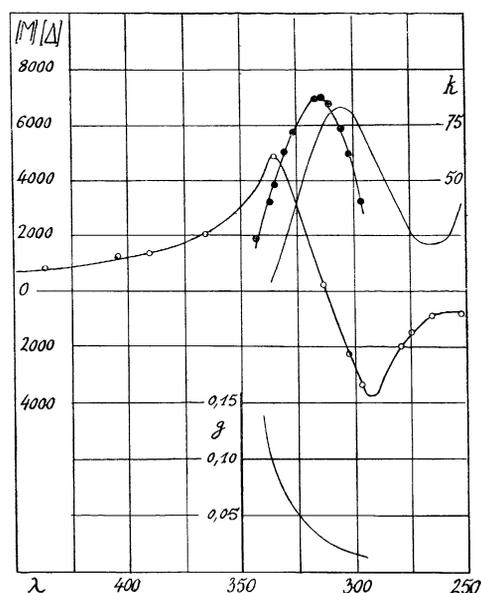


Fig. 2. —  $\alpha$ -bromocamphre.

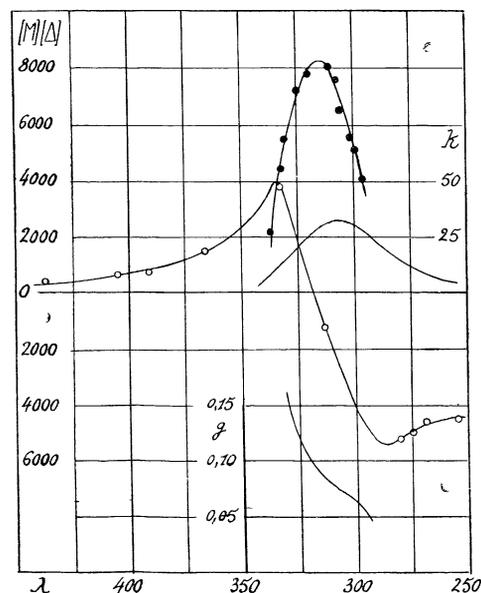
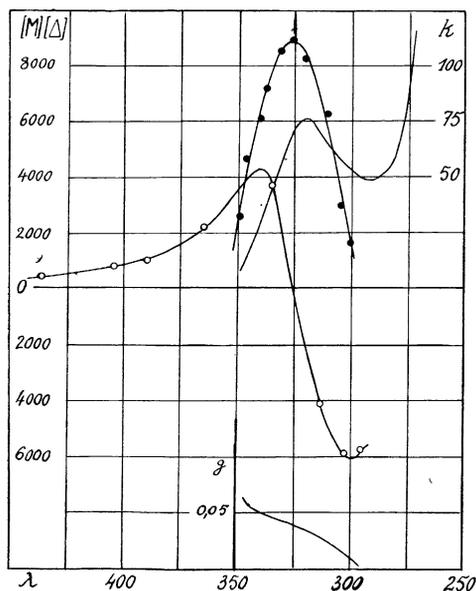


Fig. 3. —  $\alpha\alpha$ -dichlorocamphre.

L'examen des figures 1 à 4 montre que les maxima de  $[\Delta]$  sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux maxima d'absorption. Un phénomène analogue a été trouvé, d'abord par Kuhn et Gore<sup>(1)</sup>

(1) *Z. phys. Chem.*, 1931, B 12, p. 389.

Fig. 4. —  $\alpha\alpha$ -dibromocamphre.

sur le camphre en solution dans l'hexane, puis par Lowry et French <sup>(1)</sup> sur l'acide  $\beta$ -camphre sulfonique. Servant ne l'avait pas retrouvé dans le cas des solutions alcooliques de camphre; mais la méthode qu'il

<sup>(1)</sup> *J. Chem. Society*, 1932, p. 2654.

emploie pour apprécier la place du maximum d'absorption n'est peut-être pas très précise. Rappelons que Kuhn interprète le manque de parallélisme entre l'absorption et le dichroïsme circulaire, dans le cas du camphre, en supposant qu'il existe une bande faible, à laquelle appartient tout le pouvoir dichroïque, et dont la longueur d'onde est supérieure à celle de la bande cétonique principale qui la masque aux mesures d'absorption.

Les composés étudiés se classent dans l'ordre suivant de  $[\Delta]$  croissant :  $\alpha\text{Cl}$ ,  $\alpha\text{Br}$ ,  $\alpha\alpha\text{Cl}^2$ ,  $\alpha\alpha\text{Br}^2$ . L'étude de la rotation dans le spectre visible conduit au contraire à des relations différentes entre l'activité optique et la composition : on voit, en effet, que  $[M]$  croît chez les dérivés monohalogénés en passant de Cl à Br (et à I), mais prend chez les deux dérivés dihalogénés des valeurs très voisines, inférieures à celles du dérivé monochloré. L'examen complet de la courbe de dispersion rotatoire montre la raison du désaccord précédent : les courbes  $[M]$  ne sont pas antisymétriques par rapport au point de rotation nulle : mais, au pouvoir rotatoire dû à la bande étudiée, se superpose la part de rotation due à des bandes situées plus loin dans l'ultra-violet. Cette part est positive pour les dérivés monohalogénés, ce qui accroît la valeur de la rotation dans le visible et celle du maximum positif voisin de  $0,33 \mu$ ; elle est négative pour les dérivés dihalogénés, ce qui diminue la valeur de la rotation dans le visible et augmente le maximum négatif voisin de  $0,30 \mu$ .

Manuscrit reçu le 20 décembre 1935.