



HAL
open science

Les spectres d'absorption infrarouges et les modes de vibrations de dérivés benzéniques. I. Dérivés monosubstitués

Jean Lecomte

► **To cite this version:**

Jean Lecomte. Les spectres d'absorption infrarouges et les modes de vibrations de dérivés benzéniques. I. Dérivés monosubstitués. *Journal de Physique et le Radium*, 1937, 8 (12), pp.489-497. 10.1051/jphysrad:01937008012048900 . jpa-00233544

HAL Id: jpa-00233544

<https://hal.science/jpa-00233544>

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.

LES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES ET LES MODES DE VIBRATIONS DE DÉRIVÉS BENZÉNIQUES.

I. DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS

Par JEAN LECOMTE.

Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — Nous avons réuni les spectres d'absorption infrarouges d'une centaine de dérivés benzéniques mono et disubstitués que nous avons mesurés entre les fréquences de 500 et 1 400 cm^{-1} environ. Nos résultats permettent d'étudier les modes de vibration de ces molécules et de les identifier avec des fréquences observées. C'est en adoptant une symétrie sénnaire pour la molécule du benzène que s'obtient le meilleur accord entre les prévisions théoriques et les déterminations expérimentales.

Nous donnons ici une synthèse des mesures que nous avons faites, depuis environ trois ans, sur les spectres d'absorption infrarouges de dérivés benzéniques, entre les fréquences de 500 et 1 400 cm^{-1} environ. La première partie concerne les dérivés mono-substitués et la deuxième partie les dérivés disubstitués. Les dérivés tri, tétra... substitués sont actuellement à l'étude. Pour les uns comme pour les autres, nous nous proposons de rechercher s'il existe des régularités dans les positions des maxima d'absorption lorsque les substituants viennent à se modifier. En comparant ensuite nos résultats avec les spectres Raman, qui ont été déterminés en dehors de nous, nous essaierons de préciser les fréquences propres aux différents modes de vibration de ces molécules. Nous serons ainsi conduit à étudier la symétrie de la molécule de benzène et à faire un choix entre la symétrie ternaire et la symétrie sénnaire.

Travaux antérieurs. — 1° *Infrarouge.* — Alors que dans l'infrarouge proche du visible, les dérivés benzéniques ont été étudiés par de nombreux auteurs qu'il nous semble inutile de citer en détails, dans notre région au contraire, les mesures demeurent, à

notre connaissance, des plus restreintes. Nous avons publié quelques spectres (1). Avant nous, Coblenz (2) avait examiné un petit nombre de dérivés mono ou disubstitués du benzène, mais seulement pour des fréquences supérieures à 700 cm^{-1} environ. Les mesures de Purvis (3) et de Plum (4) sur le bromo et l'iodobenzène, concernent la même région.

2° *Effet Raman.* — Les spectres Raman des dérivés du benzène ont été mesurés par un grand nombre d'auteurs. On en trouvera une bibliographie dans un article de Kolrausch (5) que nous compléterons pour les travaux les plus récents (6). Nous utiliserons principalement, dans l'interprétation de nos résultats, les spectres donnés par Kohlrausch et ses élèves, ainsi que les déterminations sur la dépolarisation des raies Raman par Cabannes [seul (7) ou avec Rousset (8)] et Simons (9).

Modes de vibration du benzène et de ses dérivés mono et disubstitués. — Nous rappellerons rapidement, en admettant pour la molécule de benzène, supposée plane, une symétrie sénnaire, le nombre et les différents modes de vibration que l'on peut prévoir.

	Nombre total de vibrations.	Nombre de vibrations distinctes.	Répartition des vibrations.	
			Vibrations du noyau.	Vibrations CH.
Benzène	30	20	8 dont { 6 dans le plan 2 hors du plan	12 dont { 8 dans le plan 4 hors du plan
Dérivés mono-substitués	30	30	15 dont { 11 dans le plan 4 hors du plan	15 dont { 10 dans le plan 5 hors du plan
Dérivés di-substitués . . .	30	30	18 dont { 13 dans le plan 5 hors du plan	12 dont { 8 dans le plan 4 hors du plan

Les différents modes de vibration possibles pour le noyau benzénique sont représentés dans la figure 1 d'après Wilson. Certains modes possèdent deux possi-

bilités de vibration indiquées par les lettres *a* et *b*. Pour le benzène, ils se confondent en une seule fréquence dégénérée, mais ils restent distincts pour les

dérivés mono ou disubstitués. Beaucoup d'auteurs se sont occupés de cette question et ils ont introduit leurs notations particulières, de sorte, qu'à première vue, il en résulte une certaine confusion. Nous adopterons le numérotage donné par Wilson (10) en donnant, s'il y a lieu, la correspondance avec les notations de Kohlrausch (5) et des auteurs anglais (11).

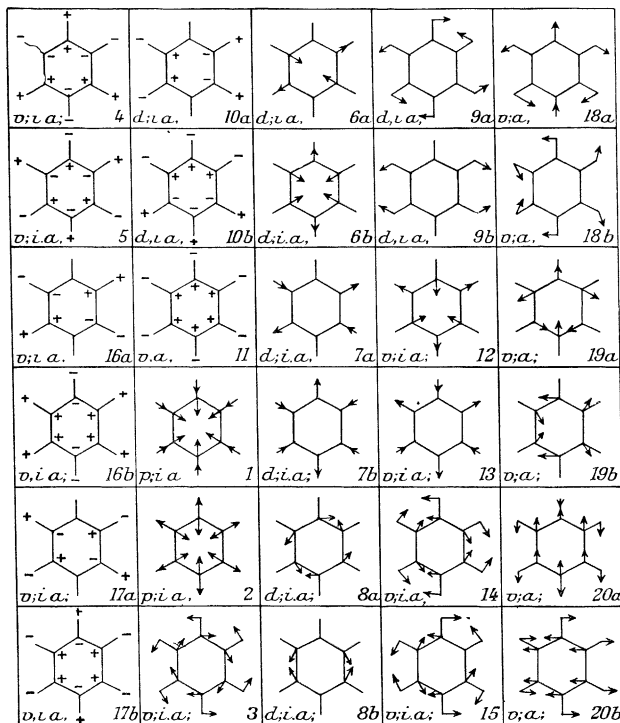


Fig. 1. — Modes de vibration du benzène, suivant Wilson (*v*, vibrations interdites dans le spectre Raman; *ia*, vibrations inactives dans le spectre infrarouge; *d* et *p*, raies Raman dépolariées et polarisées).

Par suite du nombre élevé des vibrations possibles, leur identification avec les fréquences observées dans le spectre Raman ou dans l'infrarouge se présente comme très complexe. Avant d'apporter notre modeste contribution à ce problème, nous indiquerons l'état de la question en commençant par le benzène. Nous rappelons que si l'on admet pour ce dernier la symétrie sénaire, il ne doit exister aucune fréquence de vibration qui se traduise simultanément par une raie Raman ou par une bande infrarouge. Nous extrayons le tableau suivant des travaux de Kohlrausch (5) et d'un très important travail exécuté par de nombreux collaborateurs que nous désignerons par A. (11) et nous donnons la correspondance avec la notation de Wilson (10).

Tous les autres modes de vibration doivent être théoriquement inactifs (on constate cependant que plusieurs d'entre eux apparaissent faiblement dans les spectres Raman ou infrarouge). Comme certains de ces modes se retrouvent dans les dérivés mono et disub-

stitués, il est intéressant de donner l'ordre de grandeur approximatif des fréquences correspondantes dans ce cas du benzène.

Type de vibration.			Fréquences des raies Raman observées.
suitant Wilson.	suitant Kohlrausch.	suitant A.	
1	ω_4	A_{1g} (C)	992 cm^{-1}
2		(H)	3 062
6 <i>ab</i> 8 <i>ab</i>	$\omega_{1,2}$ $\omega_{7,8}$	E_g^+ (C)	606 1 596
9 <i>ab</i> 7 <i>ab</i>		(H)	1 178 3 047
10 <i>ab</i>		E_g^- (H)	849
			Fréquences des bandes infrarouges observées
11		A_{2u} (H)	671 cm^{-1}
19 <i>ab</i>	$\omega_{5,6}$	E_u^- (C)	1 485
18 <i>ab</i> 20 <i>ab</i>	$\omega_{12,13}$	(H)	1 037 3 080
Type de vibration			Fréquence admise ou calculée.
suitant Wilson.	suitant A.		
3	A_{2g} (H)		1 240 cm^{-1}
12	B_{1u} (C)		781
13	(H)		3 062
5	B_{2g} (H)		1 000
14	B_{2u} (C)		1 720
15	(H)		1 145
17 <i>ab</i>	E_u^+ (H)		890
4	B_{2g} (C)		très basse
16 <i>ab</i>	E^+ (C)		—

Des précédents modes de vibration du benzène, il est assez facile de passer à ceux des dérivés mono ou disubstitués. Néanmoins, pour plus de clarté, nous reproduisons, dans la figure 2, les modes de vibration du noyau dans lesquels la molécule reste plane. Il y a lieu d'ajouter, bien entendu, pour arriver au total de 30 que nous avons donné plus haut : 1° Les vibrations CH qui se font dans le plan de la molécule; 2° Les vibrations (du noyau ou de CH) qui ont lieu en dehors de ce plan (vibrations gauches). Pour toutes ces vibrations, nous discuterons, en temps utile, les conditions de leur apparition dans le spectre Raman comme dans l'infrarouge.

L'identification des modes de vibration des molécules avec les bandes infrarouges ou les raies Raman observées repose, on le sait, sur des bases sérieuses. Parmi celles-ci, citons d'abord les régularités dans les spectres et la dépolariation des raies Raman, ensuite les calculs des modes de vibration entrepris d'après les modèles moléculaires en faisant certaines hypothèses sur les forces de liaison entre atomes et les possibilités de déformation du noyau benzénique. Ces calculs fournissent au moins des ordres de grandeur pour les différentes fréquences prévues. Manneback seul (12) ou

avec Bossche (¹³), Wilson (¹⁰), Bonino (¹⁴), etc. Signalons enfin des essais forts intéressants, faits en particulier par Murray, Andrew, Deitz et Teets (¹⁵) d'une

l'interprétation des spectres infrarouges ou Raman, arriver, non pas à une certitude, mais à une grande vraisemblance.

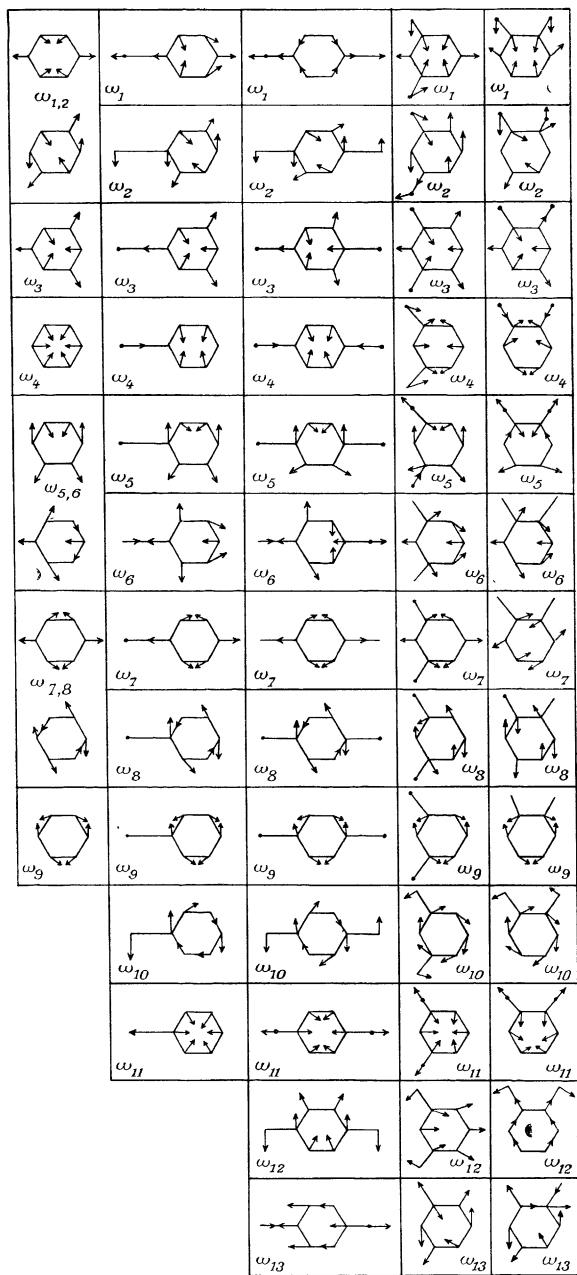


Fig. 2. — Quelques modes de vibration du benzène, de ses dérivés mono et disubstitués (suivant Kohlrausch).

part et par Trenkler (¹⁶) d'autre part, pour construire des modèles mécaniques représentant les molécules et pour en étudier les divers modes de vibration. Si, par suite des difficultés de réalisation pratique, il n'y a probablement pas identité complète entre les molécules réelles et ces modèles ; ceux-ci sont néanmoins capables de fournir des indications utiles. On peut ainsi, dans

Technique expérimentale. — Pour tout ce qui concerne la description et l'utilisation de nos deux spectromètres, l'un portant deux prismes de sel gemme à 30° et l'autre un prisme de sylvine synthétique à 60°, on se reportera à nos publications antérieures (¹) et (^{1'}). Rappelons seulement, qu'en raison de la faible dispersion qu'ils possèdent à partir de 1200 cm^{-1} , nous considérerons les mesures faites entre 1200 et 1400 cm^{-1} comme tout à fait provisoires et comme étant à reprendre ultérieurement.

Nous donnerons seulement quelques indications sur la manière de préparer les couches de substances. Si les composés sont liquides ou solubles dans le sulfure de carbone (seul solvant vraiment pratique dans notre région en raison de l'absence presque complète de bandes), on ne rencontre aucune difficulté pour préparer de petites cuves à parois de sel gemme ou de bromure de potassium de 0,4 à 0,01 mm de profondeur. Les dérivés benzéniques solides, qui sont peu ou pas solubles dans le sulfure de carbone, ont été étudiés sous forme d'une pellicule solide. Cette pellicule a été obtenue : soit par fusion entre deux lamelles de sel gemme, soit par évaporation, sur une lamette en sel gemme ou en bromure de potassium, d'une solution dans l'éther ou l'alcool. Ce procédé d'étude présente une généralité d'emploi plus grande qu'on pourrait le croire : en raison de la grande longueur d'onde de nos radiations, l'étude des corps à l'état solide fournit des bandes d'absorption aussi nettes que s'il s'agissait de liquides. Il est seulement difficile de fixer exactement la perte d'énergie par diffusion, de sorte que l'on ne peut parler que des intensités relatives des différentes bandes. En outre, on ne peut pas toujours trouver facilement quelle est, pour chaque substance, l'épaisseur convenable de la couche et c'est ce qui nous a empêché, dans certains cas, de poursuivre l'étude pour de fréquences inférieures à 680 cm^{-1} environ.

Résultats généraux. — Les résultats ont été groupés dans des tableaux, où, suivant l'usage, les hauteurs des traits sont proportionnelles à l'intensité des bandes, les positions étant indiquées en abscisses. La figure 3 se rapporte aux composés de formule $\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}$ et la figure 7 aux composés $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COX}$ ou $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}-\text{X}$. Nous donnons également la position des raies Raman, mesurées en dehors de nous (fig. 4) et les courbes de transmission dans l'infrarouge de deux de nos substances (fig. 5 et 6).

En étudiant d'abord les composés de la forme $\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}$, où X représentait un atome d'halogène, nous avons remarqué, il y a plusieurs années, que certaines bandes se déplaçaient régulièrement vers de plus grandes longueurs d'onde, à mesure que le poids atomique de l'halogène augmentait, alors que, pour d'autres bandes, cette influence restait très faible (¹). Nous avons re-

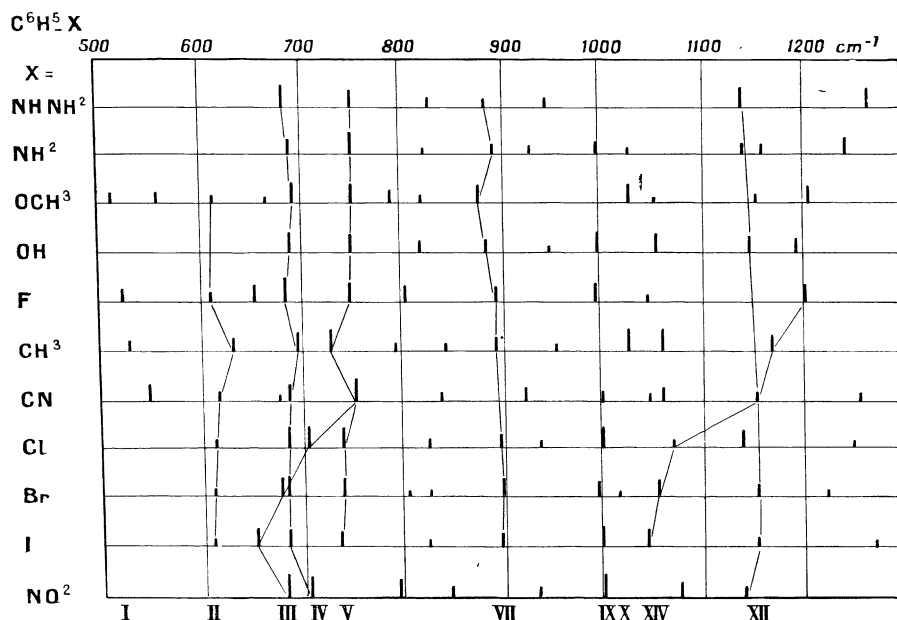


Fig. 3. — Positions et intensités des bandes d'absorption (les chiffres I et II sont à intervertir).

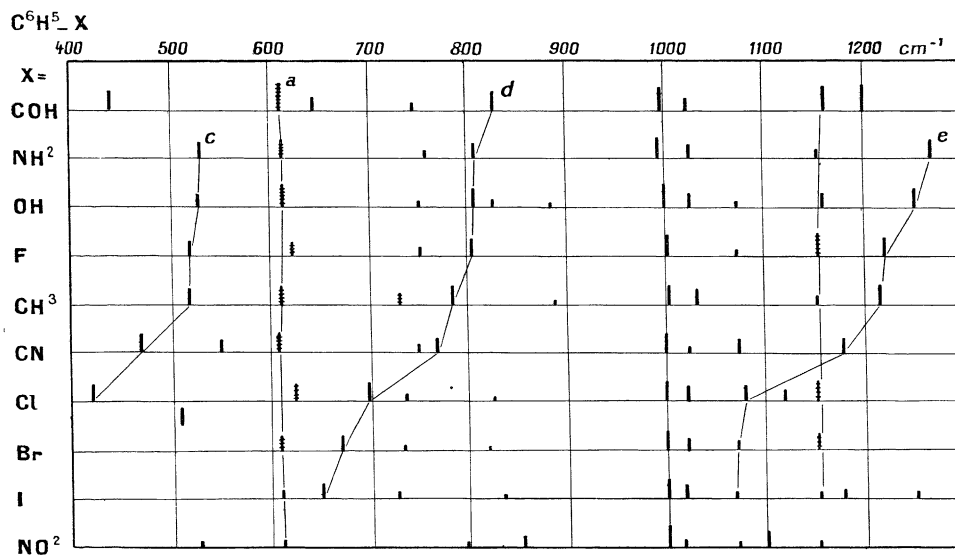


Fig. 4. — Positions et intensités des raies Raman (d'après Kohlrausch et ses élèves).

connu depuis lors que d'autres substituants tels que NO_2 , CN , CH_3 , OH , OCH_3 , NH_2 , COH par exemple, donnent lieu à des faits analogues et que cette remarque s'applique également aux dérivés disubstitués. Bien entendu, à mesure qu'augmente la complexité du groupement substitué, certaines irrégularités peuvent se produire dans les positions des bandes, mais, dans l'ensemble, et en première approximation, on peut attribuer les bandes d'absorption que nous avons observées, à des vibrations du noyau benzénique auxquelles prend plus ou moins part le groupement

substitué, considéré comme une masse ponctuelle. Il faut excepter naturellement un très petit nombre de maxima qui représentent des vibrations internes des groupements substitués et dont les plus remarquables sont celles de OCH_3 vers $1\,025\text{ cm}^{-1}$ et de NO_2 vers $1\,340\text{ cm}^{-1}$.

Dérivés monosubstitués.

En admettant, comme nous l'avons fait une symétrie sénaire pour la molécule de benzène, tous les modes

de vibration des dérivés monosubstitués peuvent donner naissance à des raies Raman (symétrie C_{2v}). Ils sont également permis dans l'infrarouge, sauf trois qui correspondent à des vibrations gauches (sauf

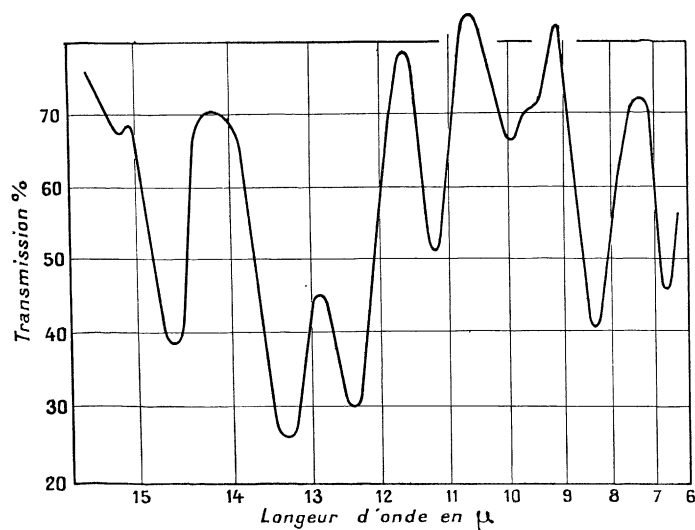


Fig. 5. — Transmission du fluoro-benzène (sous 0,014 mm).

erreur : 10a, 16a, 17a). Si nous avons admis une symétrie ternaire, comme dans le modèle de Kékulé, toutes les vibrations sans exception auraient été permises

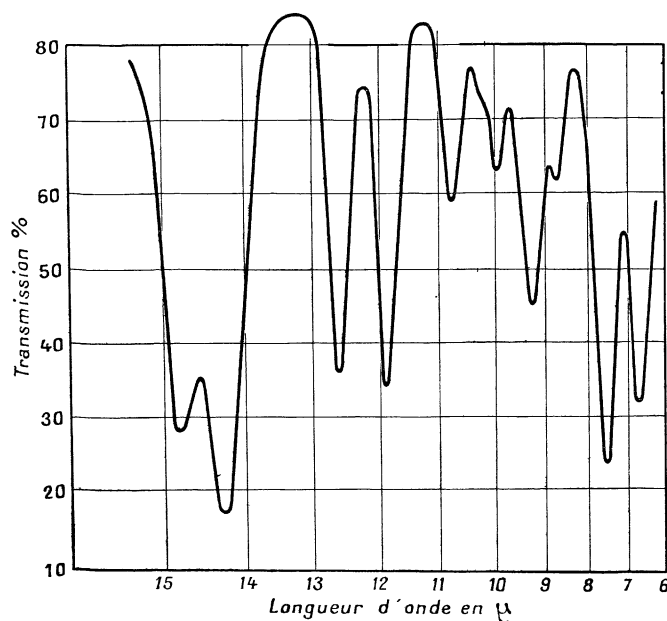


Fig. 6. — Transmission du nitro benzène (sous 0,014 mm).

dans les deux phénomènes. La différence entre la symétrie ternaire et la symétrie sénaire est ici trop peu marquée pour que l'on puisse espérer arriver à un critérium concernant la symétrie du benzène. Cette

étude est néanmoins intéressante, car elle nous permettra de préciser les modes de vibration de certaines bandes infrarouges. Nous avons adopté un numérotage des différentes suites qui puisse, autant que possible, se retrouver dans les dérivés disubstitués, de sorte qu'il ne suit pas toujours l'ordre des nombres successifs, si on range les suites dans l'ordre des fréquences croissantes.

II. — Entre 500 et 530 cm^{-1} , c'est-à-dire à la limite de notre domaine, se place une bande d'intensité moyenne, à laquelle correspond une raie Raman forte (appelée c par Kohlrausch). L'influence du substituant est importante, aussi, pour des groupements X lourds, cette bande serait à chercher vers des fréquences plus basses que celles que nous pouvons mesurer. Kohlrausch donne ω_1 (Wilson 6 b) comme mode de vibration correspondant : ce qui est vraisemblable à cause de l'influence importante du substituant dans cette vibration.

IV. — Une bande très forte, dont la position moyenne est 680 cm^{-1} et qui ne présente que de très petites variations en position avec les substituants, ne se traduit par aucune raie Raman. Il existe, à notre point de vue, deux interprétations possibles : ou A_{2u} (H) (suivant A) 11 suivant Wilson, ou B_{2g} (H) suivant A, 5 suivant Wilson. La bande du benzène à 675 cm^{-1} , extrêmement forte dans l'infrarouge et inactive dans l'effet Raman est généralement attribuée à A_{2u} (H) suivant A ou 11 suivant Wilson. La substitution de X à un atome d'hydrogène ne doit pas modifier sensiblement la fréquence de la vibration. Mais celle-ci étant entièrement symétrique dans le plan de la molécule, devrait se retrouver dans tous les dérivés substitués, ce qui, nous le verrons, n'est pas le cas. Par suite, comme cette vibration est particulièrement nette avec les dérivés disubstitués méta, nous pensons que l'on aurait probablement affaire à une vibration de symétrie ternaire. Nous proposons de l'identifier avec B_{2g} (H) suivant A, ou 5 suivant Wilson. Cette vibration était inactive pour le benzène, mais elle devient active dans ses dérivés monosubstitués. Elle n'est pas interdite, dans l'effet Raman, mais elle doit correspondre à une raie faible et il n'est pas étonnant, par suite, qu'elle n'apparaisse pas. Si cette interprétation est exacte, la valeur de $1\ 000\text{ cm}^{-1}$, donnée par A dans le cas du benzène pour B_{2g} (H) serait trop élevée.

V. — Entre 730 et 750 cm^{-1} se place un autre maximum qui se retrouve sous forme de raie Raman faible (dépolarisée pour le toluène) et qui ne semble pas non plus avoir été identifié jusqu'à présent. Comme on le retrouve dans les spectres infrarouges des dérivés disubstitués ortho et méta, sous forme d'une bande forte, et seulement sous forme d'une bande faible pour les dérivés para, nous inclinerions à penser qu'un mode de vibration tel que E_g^- (H) suivant A ou 10 b suivant Wilson pourrait donner satisfaction (10 a étant une

forme de vibration inactive dans l'infrarouge avec les dérivés monosubstitués).

I. — La raie Raman dépolarisée et très forte vers 615 cm^{-1} ne se traduit, dans nos spectres des dérivés monosubstitués, que par une bande très faible. Alors que des couches de substances quelques centièmes de mm suffisent pour faire apparaître les autres

bandes, il faut ici 0,1 à 0,2 mm. Rappelons que le mode de vibration correspondant du benzène ($6ab$ suivant Wilson, $\omega_{1,2}$ suivant Kohlrausch, E_g^+ (C) suivant A) est inactif dans l'infrarouge. Par conséquent, c'est la légère dissymétrie créée par le substituant qui lève l'interdiction. Le mode de vibration ω_2 indiqué par Kohlrausch ($6a$ suivant Wilson) semble convenir.

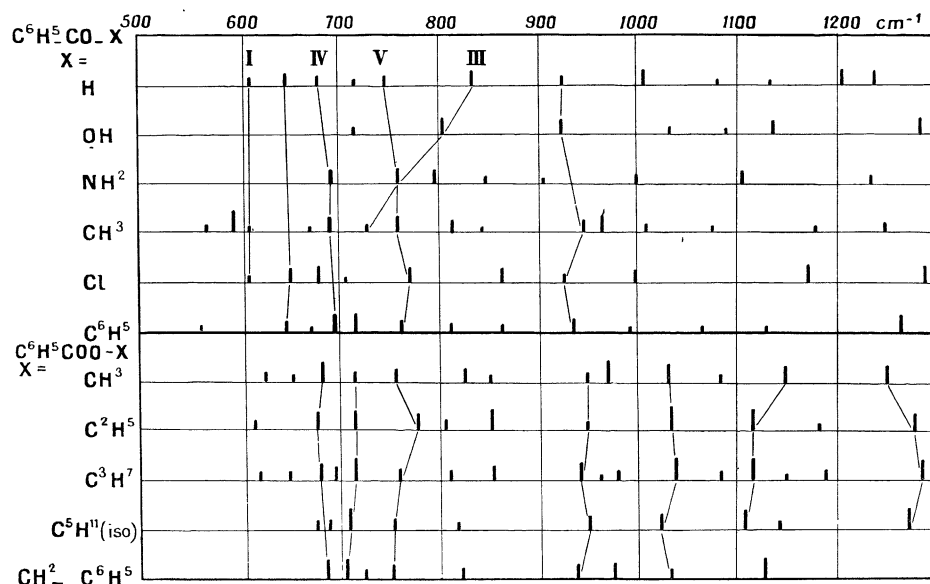


Fig. 7. — Positions et intensités des bandes d'absorption. (Les mesures n'ont pas été faites, entre 500 et 680 cm^{-1} , pour $X = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{Cl}, \text{C}_5\text{H}_{11}$ et C_6H_5 .)

III. — La plus grande influence du groupement substitué se présente avec la vibration dont la fréquence se place entre 655 et 845 cm^{-1} environ et qui donne lieu simultanément à des bandes infrarouges et à des raies Raman toutes deux très fortes. Ainsi que l'ont fait remarquer différents auteurs, c'est en quelque sorte une vibration de valence entre le noyau benzénique considéré dans son ensemble et le substituant: $\text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{X}$. Rappelons que, pour des dérivés halogénés de la série grasse, par exemple $\text{CH}_3\text{X}, \text{C}_2\text{H}_5\text{X}, \text{C}_3\text{H}_7\text{X}$, etc..., il existait, dans la même région spectrale, deux bandes analogues (l'une correspondant à la vibration symétrique et l'autre à la vibration antisymétrique). Pour nous borner à la vibration symétrique, celle qui intervient ici, l'influence du substituant est beaucoup plus forte, dans la série aliphatique que dans la série aromatique. Voici les positions des bandes, suivant l'halogène considéré :

	X = F	Cl	Br	I
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}$	802	705	677	653 cm^{-1}
δ	97	28	24	
CH_3-X	1 048	732	598	522
δ	316	434	76	
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{X}$	—	655	557	497
δ	—	98	60	
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{X}$	—	648	563	507
δ	—	85	56	

L'identification avec ω_4 proposée par Kohlrausch (suivant Wilson, A_{1g} (C) suivant A) semble parfaitement justifiée.

VIII. — Vers 890 cm^{-1} apparaît régulièrement une bande qui n'est que très peu sensible aux substitutions et à peu près inactive dans l'effet Raman. L'absorption infrarouge est généralement assez forte. Il nous semble que l'on peut adopter comme mode de vibration E_u^+ (H) suivant A (ou $17b$ suivant Wilson) qui était inactif pour le benzène et dont la fréquence calculée 890 cm^{-1} doit être peu influencée par le substituant.

IX-X. — Entre 990 et 1030 cm^{-1} se place une région des plus intéressantes, qui a donné lieu à de multiples commentaires. Le benzène possédant une raie Raman vers 991 cm^{-1} , attribuée par Kohlrausch à ω_4 , 1 suivant Wilson et A_{1g} (C) suivant A, et une bande infrarouge vers 1022 cm^{-1} donnée, comme nous l'avons vu, par la vibration E_u^- (H) suivant A, ou $18ab$ suivant Wilson, toutes les deux très fortes, on s'était cru autorisé à en déduire que ces deux modes de vibration se retrouvaient, dans les dérivés monosubstitués, sensiblement aux mêmes places. Ces deux vibrations inactives avec le benzène, l'une dans l'effet Raman et l'autre dans l'infrarouge, deviennent, en effet, toutes deux permises dans les deux phénomènes avec les dérivés monosubstitués et les raies Raman correspon-

dantes sont polarisées. Les attributions précédentes ont été modifiées par différents auteurs, en particulier par Kohlrausch, qui voit dans les raies Raman polarisées 1 000 et 1 025 cm^{-1} des dérivés monosubstitués, les vibrations ω_3 (12 suivant Wilson, B_{1u} (C) suivant A) et ω_{11} (soit 2 suivant Wilson, A_{1g} (H) suivant A) respectivement. Ces identifications ne sont pas en désaccord avec nos déterminations. Mais, par suite de certaines irrégularités dans la position des bandes que nous avons mesurées et en tenant compte des spectres des dérivés disubstitués qui seront donnés plus tard, il ne nous semblerait pas impossible qu'il y eût, en plus, une troisième vibration. Il se pourrait qu'un mode de vibration tel que 18 *ab* suivant Wilson (soit E_u^- (H) suivant A) qui doit être bien marqué dans l'infrarouge, jouât aussi un rôle. Dès qu'une bande infrarouge représente la moyenne de deux bandes, sa position dépend non seulement des fréquences, mais aussi des intensités des composantes et c'est peut-être ce qui expliquerait les déplacements que nous avons mesurés.

XII. — Les dérivés monosubstitués présentent vers 1 150-1 160 cm^{-1} une raie Raman dépolarisée et une bande infrarouge dont les positions varient peu avec le substituant. Pour le benzène, on a observé une bande infrarouge vers 1 153 cm^{-1} et une raie Raman vers 1 178 cm^{-1} . Cette dernière a été attribuée à une vibration de déformation CH dans le plan de la molécule. Ce serait E_g^+ (H) suivant A, ou 9 *ab* suivant Wilson. Comme la raie Raman correspondante du benzène lourd éprouve un grand déplacement à 867 cm^{-1} , il semble bien que l'hydrogène joue un rôle prépondérant dans cette vibration. Nous pensons qu'il en est de même pour les dérivés monosubstitués, et que nous avons probablement affaire au même mode de vibration, ou tout au moins à un mode analogue.

XIV-XV. — La raie Raman polarisée qui varie entre 1 060 et 1 275 cm^{-1} , indiquée par Kohlrausch comme e , a été attribuée par lui à la vibration ω_8 (E_u^- (C) suivant A, 19 *b* suivant Wilson). Cette interprétation est en conformité avec le grand déplacement des bandes infrarouges correspondantes et avec le fait que le substituant prend une part très active dans cette vibration. Malheureusement, pour des substituants X légers, cette bande se trouve déjà dans une région où la précision de nos mesures laisse à désirer. Il faut seulement remarquer que le poids du substituant ne paraît seul en cause, sans quoi nous devrions trouver pour l'aniline, le phénol et le toluène, par exemple, un très petit déplacement, alors que si l'on prend les chiffres de Kohlrausch, la raie Raman passe de 1 270 à 1 253 et à 1 209 cm^{-1} . Dans l'infrarouge, on trouve un déplacement analogue.

Il est possible qu'il y ait une autre suite, qui apparaît dans le spectre infrarouge vers 1 200 cm^{-1} , et sur laquelle le poids du substituant paraît exercer une très faible action. Dans la vibration ω_3 suivant Kohlrausch (19 *a* suivant Wilson), en effet, le substituant ne parti-

cipe que très peu au mouvement. Si cette attribution n'est pas absolument certaine, elle présente toutefois quelque vraisemblance: la fréquence apparaît bien de l'ordre de grandeur que l'on peut attendre et de celui que donnent les modèles mécaniques. On retrouve d'ailleurs cette vibration avec certains dérivés disubstitués.

Bandes harmoniques et bandes de combinaison. — En plus des bandes d'absorption principales, que nous venons de passer en revue, nous avons aussi mesuré d'autres bandes moins fortes. Celles-ci représentent, à notre avis, soit des vibrations harmoniques, soit des fréquences de combinaison. En empruntant aux spectres Raman les nombres correspondant à des fréquences inférieures à 500 cm^{-1} , nous avons calculé la position des bandes que l'on peut ainsi prévoir: l'accord entre les nombres observés et calculés nous paraît satisfaisant. Nous nous bornerons ici à trois exemples.

Substituant.	Calculé.		Observé.
NH ₂	530 + 645 =	1 175	1 136 cm^{-1}
OH	530 + 616 =	1 146	1 149
F	518 + 610 =	1 128	?
CH ₃	520 + 622 =	1 142	?
CN	460 + 624 =	1 084	1 057?
Cl	417 + 611 =	1 028	1 003
Br	315 + 613 =	928	900
I	268 + 636 =	884	895
NH ₂	813 + 233 =	1 046	1 046
OH	810 + 238 =	1 048	1 057
F	806 + 239 =	1 045	1 042
CH ₃	785 + 217 =	1 002	?
CN	765 + 170 =	935	921
Cl	700 + 196 =	896	897
Br	672 + 181 =	853	826?
I	680 + 168 =	848	819?
NH ₂	530 × 2 =	1 060	1 046
OH	530 × 2 =	1 060	1 057
F	518 × 2 =	1 036	1 042
CH ₃	520 × 2 =	1 040	1 028
CN	460 × 2 =	920	921
Cl	417 × 2 =	834	818
Br	315 × 2 =	630	615
I	268 × 2 =	536	?

On remarquera que ce sont *tous* les nombres d'onde d'une même suite qui sont combinés avec *tous* les nombres d'onde d'une autre suite. Nous n'attribuons aucune valeur aux calculs qui ne s'appliquent qu'à certains substituants.

Composés de la forme : C₆H₅-CO-R et C₆H₅-COO-R. — Nous allons essayer de voir si les formes de vibration que nous avons données précédemment pour des composés du type C₆H₅-X, avec des substituants X relativement simples, se retrouvent encore dans des cas plus compliqués où X est représenté par

CO—R ou par COOR. Le tableau des résultats, figure 7, indique que deux régions nouvelles d'absorption se placent vers $645-650\text{ cm}^{-1}$ et vers 740 cm^{-1} . La première est à rapprocher d'une fréquence caractéristique du groupement $\text{CH}_3\text{—CO}$ vers 630 cm^{-1} et semble, d'après les études de Kohrausch et de ses collaborateurs, correspondre à une vibration dans laquelle il y a déformation du groupement CO. Les bandes vers 740 cm^{-1} n'apparaissent pas dans les composés aliphatiques analogues et nous ne saurions préciser actuellement à quelle vibration elles correspondent.

I. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO—R}$. On retrouve, pour ces composés, un certain nombre de bandes d'absorption qui se placent près des bandes des composés $\text{C}_6\text{H}_5\text{—X}$. Ceci indique que le groupement substitué prend part *comme un tout* à la vibration et que son influence reste relativement faible. Ce sont les bandes vers $545-620$ (I), $675-680$ (IV), vers 750 (V), vers $930-940$, vers 1000 cm^{-1} , (IX et X). Les modes de vibration I, IX et X se traduisent par des raies Raman très fortes, alors que les raies Raman correspondant aux autres bandes infrarouges restent le plus souvent faibles ou manquent.

Une attention particulière doit être donnée à la vibration III. Nous pensons qu'on peut l'identifier avec une raie Raman généralement très forte, qui varie de 748 cm^{-1} pour l'aldéhyde benzoïque à 656 cm^{-1} pour le bromure de benzoyle. Il lui correspond une bande bien marquée dans l'infrarouge pour l'aldéhyde benzoïque, l'acide benzoïque et la benzamide. Avec l'acétophène la bande s'affaiblit et elle ne semble pas distincte des bandes à 653 et 680 cm^{-1} du chlorure de benzoyle, alors que l'effet Raman permettrait de prévoir une bande vers 668 cm^{-1} .

Bien que la dispersion de nos spectromètres ne soit pas grande dans cette région, nous devons néanmoins signaler une bande très forte entre 1240 et 1280 cm^{-1} .

II. — $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO—R}$. Des régularités analogues à celles que nous venons d'indiquer se retrouvent encore ici. Il faut noter que la vibration III a disparu ou se confond avec un autre mode de vibration, car nous n'avons pas pu l'identifier. D'une manière générale, les spectres sont plus compliqués que les précédents, ce qui n'a du reste rien d'étonnant. Nous nous proposons d'y revenir dans une autre publication.

Remarques. — I. Certains composés (mono ou disubstitués) que nous avons étudiés, bien que ne possédant pas de bandes dans certaines régions, donnent lieu néanmoins à une absorption générale, qui est parfois si prononcée qu'elle arrive à empêcher les mesures. En effet, même sous des couches de moins de $0,01\text{ mm}$ l'absorption de ces composés est totale et, si l'on vient à diluer le produit, on risque de ne plus voir les bandes d'absorption, si elles existent. C'est le cas dans la région des fréquences inférieures à 700 cm^{-1} pour presque tous les composés benzéniques possédant le groupement NH_2 . Le phénol et les crésols sont également très

absorbants dans le même domaine, mais les chloro et bromo-phénols par exemple peuvent être étudiés relativement facilement. Il est probable que cette absorption générale et continue provient d'associations moléculaires et que celles-ci ne se forment plus de la même manière quand, par exemple, un halogène est également substitué en même temps que NH_2 ou OH . Des phénomènes analogues ont été indiqués dans le proche infrarouge, en particulier par Freymann et Barchewitz.

II. — Dans ce qui précède, nous avons procédé en ne tenant compte que des masses des substituants et nous avons fait, en somme, la « mécanique rationnelle » des spectres, il est probable qu'il existe d'autres effets, en relation avec le moment électrique de la molécule. Ils ont été mis très bien en évidence dans le proche infrarouge par Freymann, Naherniac et Barchewitz, par exemple pour les vibrations OH , NH_2 et certaines vibrations du noyau benzénique. Comme nous avons affaire, dans notre région, à des vibrations du noyau, cette influence est beaucoup plus faible que celle de la masse et c'est pourquoi elle n'apparaît pas nettement dans nos mesures. Nous avons essayé, avec des dérivés disubstitués, d'étudier l'influence du deuxième groupement sur les vibrations de NO_2 qui se placent vers 1340 et 1520 cm^{-1} . Etant donné la masse importante de NO_2 , l'effet du deuxième groupement apparaît comme faible et demanderait, pour être mis en évidence d'une manière sûre, des appareils plus dispendieux que les nôtres.

III. — Ainsi que nous le verrons également dans le prochain article sur les dérivés disubstitués, le noyau benzénique exerce une influence prépondérante sur le spectre. Nous avons déjà fait remarquer, à propos de la suite III, que les variations dans les positions des bandes suivant les différents substituants, apparaissent beaucoup moins grandes que dans la série aliphatique, par exemple. Pour les autres suites l'influence du substituant reste généralement faible. Ce résultat peut s'expliquer de plusieurs manières. La forme cyclique, déjà par elle-même, doit se prêter moins facilement que la forme en chaîne ouverte, à l'influence des substituants sur la fréquence des vibrations. De plus, d'après les calculs de certains théoriciens, les liaisons C—C seraient plus fortes dans la série aromatique que dans la série aliphatique. Cette explication, qui n'est pas en contradiction avec la suivante, ne nous semble pas suffisante. Nous avons remarqué, depuis longtemps, que, dans la série aliphatique, l'influence des substituants sur la position des bandes diminuait beaucoup, dès que le composé n'était plus saturé. Sans pouvoir donner actuellement de précisions, il ne nous semble pas impossible que le benzène se comporte au point de vue du spectre infrarouge comme un composé non saturé. Il est bien entendu que l'expression « doubles liaisons » est commode, mais qu'elle ne doit pas être prise à la lettre. Elle traduirait plutôt un état électrique ou électronique particulier, correspondant à une réactivité spéciale.

Dès lors, par suite des champs électriques forts, qui se trouveraient dans la molécule de benzène, les vibrations ne pourraient plus s'effectuer aussi librement que pour les composés aliphatiques. Nous pen-

sons que les deux effets mécanique et électrique doivent être présents simultanément. Ce n'est qu'en les considérant ensemble que s'expliqueront, par la suite, certaines anomalies des spectres.

Manuscrit reçu le 20 juillet 1937.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. LECOMTE. *Traité de Chimie organique*; (GRIGNARD et BAUD), 1936, 2, 143-290; *C. R.*, 1935, 201, 1340; 1937, 204, 1186; J. LECOMTE et P. LAMBERT. *Ann. Phys.*, 1932, 18, 331; *Public. Sci. et techn. Ministère de l'Air*, 1933, n° 34, Paris.
- (2) W. W. COBLENTZ. *Inv. of Infrared Spectra. Public. Carnegie Inst.*, 1905, n° 35.
- (3) J. E. PURVIS. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1923, 21, 556.
- (4) W. B. PLUM. *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 172.
- (5) K. W. F. KOHLRAUSCH. *Physik. Z.*, 1936, 37, 58.
- (6) L. KAHOVEC et A. W. REITZ. *Sitz. Akad. Wien, II b*, 1936, 145, 1033; O. RÖDLICH et W. STRICKS. *Sitz. Akad. Wien, II b* 1936, 145, 77 et 594; *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, 834; R. ANANTHAKRISHNAN. *Proc. Ind. Ass. (A)*, 1936, 3, 52.
- (7) J. CABANNES. *Ann. Physique*, 1932, 18, 285.
- (8) J. CABANNES et A. ROUSSET. *Ann. Physique*, 1933, 19, 229.
- (9) L. SIMONS. *Soc. Sci. Fennica*, 1932, 6, n° 13.
- (10) E. B. WILSON. *Phys. Rev.*, 1934, 45, 706; 1934, 46, 146.
- (11) W. R. ANGUS, C. R. BAILEY, J. B. HALE, K. I. INGOLD, A. H. LECKIE, C. G. RAISIN, J. W. THOMPSON, et C. L. WILSON. *J. Chem. Soc. London*, 1936, p. 91.
- (12) C. MANNEBACK. *Ann. Bruxelles.*, 1935, 55, 5 et 129.
- (13) M. BOSSCHE et C. MANNEBACK. *Ann. Bruxelles*, 1934, 54, 230.
- (14) G. B. BONINO. *Acad. Bologna*, 1933, 10; *Congrès de Chimie pure*, Madrid, 1934.
- (15) C. F. KETTERING, L. W. SHUTTS et D. H. ANDREWS. *Phys. Rev.*, 1930, 36, 531; D. E. TERTS et D. H. ANDREWS. *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, 175; J. W. MURRAY, V. DEITZ et D. H. ANDREWS. *J. Chem. Phys.*, 1935, 3, 180.
- (16) TRENKLER. *Physik. Z.*, 1936, 37, 338.
- (17) J. LECOMTE. *C. R.*, 1933, 196, 1011; P. LAMBERT et J. LECOMTE. *C. R.*, 1929, 189, 155.