



HAL
open science

Recherches expérimentales sur les liaisons intra et intermoléculaires par l'étude des spectres d'absorption infrarouge. I. Bandes (OH)

René Freymann

► **To cite this version:**

René Freymann. Recherches expérimentales sur les liaisons intra et intermoléculaires par l'étude des spectres d'absorption infrarouge. I. Bandes (OH). *Journal de Physique et le Radium*, 1938, 9 (12), pp.517-524. 10.1051/jphysrad:01938009012051700 . jpa-00233627

HAL Id: jpa-00233627

<https://hal.science/jpa-00233627>

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.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LES LIAISONS INTRA ET INTERMOLECULAIRES PAR L'ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE

I. BANDES (OH)

Par M. RENÉ FREYMANN.

Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

Sommaire. — L'auteur rassemble les renseignements fournis par les spectres d'absorption infrarouge sur les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, en insistant plus particulièrement sur les recherches effectuées entre 0,8 et 1,2 μ .

I. Un chapitre spécial est consacré à l'étude des diverses bandes d'absorption infrarouge caractéristiques du groupement OH ; ce sont ces bandes qui ont permis des études précises sur la liaison hydrogène : 1° Pour les fréquences de valence ν (OH) il existe, dans les alcools par exemple, deux bandes d'aspect différent : l'une ν (OH)_l, fine, intense à température élevée (correspondant aux groupements OH non associés). L'autre ν (OH)_s, très large, intense à basse température (caractéristique des groupements associés). Classification des divers harmoniques de ces bandes. On montre, en outre, que ν (OH)_l peut elle-même se dédoubler, soit sous l'influence intramoléculaire de C-Cl, C-Br, C-I, soit sous l'influence intermoléculaire de C = O, C = C ; 2° En utilisant les résultats de Lecomte, Brattain, etc... l'auteur indique que, vraisemblablement, le problème de la liaison hydrogène doit pouvoir être étudié dans l'infrarouge moyen, de 6 à 10 μ environ : certaines bandes d'absorption observées dans cette région seraient, sous toutes réserves, caractéristiques des fréquences de déformation δ (OH).

II. Le problème de la liaison hydrogène est examiné ensuite : 1° L'hypothèse de la liaison hydrogène permet de coordonner un grand nombre de phénomènes en apparence différents : chélation, isomérisation cétone-énol, tautomérie des amides, formation de composés oxoniums ou ammoniums, associations moléculaires, etc. ; 2° On rappelle, d'après les recherches de Hendricks, Wulf, Hilbert, Liddel, les conditions d'existence de la liaison hydrogène ; 3° Diverses théories ont été proposées pour interpréter la nature de la liaison hydrogène : rappel de l'hypothèse de la « résonance protonique » et de la « théorie électrostatique » de Bauer et Magat. Discussion des résultats expérimentaux.

III. Les renseignements fournis par les spectres infrarouges sur les liaisons intramoléculaires sont étudiés de façon détaillée : 1° Liaisons du type O-H \leftarrow O (chélation, isomérisation cétone-énol) ; il n'y a pas de bande ν (OH)_l mais une large bande ν (OH)_s ; 2° Liaisons du type O-H \leftarrow N ; tautomérie des amides.

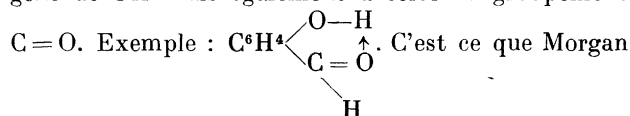
Bibliographie de la question.

Le problème des liaisons intermoléculaires sera examiné dans un article ultérieur.

Le présent mémoire ayant été partagé en deux parties, les paragraphes II et III seront examinés dans le prochain numéro du Journal ; dans ce qui suit, nous désignerons ce prochain article par II ;

I. Introduction.

Depuis longtemps, des recherches d'ordre chimique ou physico-chimique ont montré que, dans l'aldéhyde salicylique, par exemple, l'hydrogène du groupement oxhydrile est lié non seulement à l'oxygène de OH mais également à celui du groupement



et Drews⁽⁵⁵⁾ ont désigné par « chélation ». Latimer et Rodebush⁽⁴⁹⁾ ont utilisé l'expression « liaison hydrogène », que nous conservons ici sans rien présumer toutefois sur son mécanisme (voir, II). Rappelons que Sidgwick⁽⁶⁵⁾, utilisant la notion de « covalence coordinative », avait montré le caractère tout à fait général de ce mode de liaison où, selon cet auteur, l'hydrogène agit comme un métal de coordinance 2.

C'est incontestablement aux recherches sur les spectres d'absorption infrarouge (et sur l'effet Raman) que l'on doit le développement de la notion de « liaison

hydrogène » sur des bases expérimentales particulièrement précises : en effet, les spectres infrarouges montrent des bandes d'absorption caractéristiques des groupements OH, NH, CH..., contenus dans la molécule, et les modifications de ces bandes permettent d'y discerner les modifications des liaisons. Rappelons qu'il est difficile d'étudier le groupement OH par l'effet Raman, les raies de valence correspondantes étant très faibles.

Les nombreuses données qu'ont déjà fournies les spectres infrarouges sur le problème de la liaison hydrogène résultent des efforts conjugués de nombreux chercheurs ; aussi, nous a-t-il paru utile de rappeler ici, succinctement, les principales étapes du développement de cette question et la bibliographie correspondante.

Collins, le premier, a signalé en 1925 que les spectres d'absorption infrarouge permettent l'étude des phénomènes d'association moléculaire de l'eau⁽¹⁴⁾, recherches développées ultérieurement par diverses méthodes par Bernal et Fowler⁽⁷⁾, Magat⁽⁵²⁾. Erre-

ra ⁽²¹⁾, etc. En 1931, nous avons mis en évidence (pour les alcools) l'existence d'une bande harmonique (bande $3\nu(\text{OH})_v$) caractéristique du groupement OH ; puis nous avons montré que l'on pouvait étudier, grâce à cette nouvelle bande, les associations moléculaires des alcools ou des acides ^(25, 26). Ce résultat a été confirmé ou retrouvé depuis par de nombreux auteurs ^(1 bis, 2, 3, 17, 20, 24, 35, 46, 53, 54, 57, 67).

En 1935-1936, l'hypothèse de la liaison hydrogène est appliquée aux résultats de la spectrographie infrarouge par Gillette et ses collaborateurs ^(35, 36, 37), Barnes, Bonner et Condon ⁽⁶⁾, etc. Un développement rapide de la question se poursuit dès cette époque : en 1935, Hilbert, Wulf, Hendricks, Liddel ⁽⁴²⁾ montrent l'absence de la bande $2\nu(\text{OH})_v$ pour l'aldéhyde salicylique et pour un grand nombre de composés « chélatés » (liaisons intramoléculaires $\text{O}-\text{H} \leftarrow \text{O}$ et $\text{O}-\text{H} \leftarrow \text{N}$), Errera et Mollet arrivent simultanément à la même conclusion ⁽¹⁹⁾ en se basant toutefois sur des résultats incomplets, corrigés depuis ^(11, 23, 35). En 1936, en collaboration avec M^{me} Freymann, nous étudions la tautomérie des amides ⁽²⁹⁾, après avoir observé le « phénomène de dissimulation pour l'azote tétracoordonné » ^(44, 27). Puis, en même temps que Gordy ⁽³⁹⁾, mais dans des conditions expérimentales plus sûres, nous montrons, pour les oxoniums, et M^{me} Freymann pour les ammoniums ⁽³⁰⁾, l'existence de liaisons intermoléculaires entre molécules différentes ; Errera et ses collaborateurs développent cette question en ce qui concerne les solutions aqueuses ^(9, 10, 21, 22).

En 1937, en collaboration avec M^{me} Freymann, nous rappelons la distinction entre liaisons intra et intermoléculaires, en indiquant le tableau donné ici (voir II) ; nous groupons ainsi divers phénomènes chimiques sous l'hypothèse de la liaison hydrogène ⁽³¹⁾.

Confirmant une hypothèse de Barchewitz ⁽³⁾, Errera et Mollet ⁽²⁰⁾ arrivent alors à ce résultat très important : l'existence de deux bandes (OH) que nous avons désignées peu après par $\nu(\text{OH})_v$ et $\nu(\text{OH})_d$ en distinguant les divers harmoniques ⁽³²⁾. Puis, en collaboration avec Barchewitz, généralisant des résultats de Naherniac ⁽⁵⁷⁾ et de Wulf et Liddel ^(71, 72), nous montrons que la bande $\nu(\text{OH})_v$ peut présenter elle-même deux composantes ⁽⁴⁾. Nous étudions ensuite avec Guéron ⁽³³⁾ les mélanges alcool + HCl, éther + HCl..., que Briegleb et Lauppe venaient d'examiner à l'effet Raman ⁽¹³⁾.

En 1938, en collaboration avec Vodar et Yeou Ta, nous montrons l'association de ClH liquéfié ⁽⁶⁹⁾ ; puis, en même temps qu'Errera et Sack ⁽²³⁾, nous confirmons les résultats que Buswell, Deitz et Rodebush ⁽¹¹⁾ avaient déjà obtenus, mais en utilisant une faible dispersion spectrale : dans la liaison intramoléculaire la bande $\nu(\text{OH})_v$ existe, alors que la bande $\nu(\text{OH})_d$ est absente.

Parallèlement à ces recherches sur les spectres infrarouges, rappelons les travaux relatifs à l'effet Raman, de Magat ⁽⁵²⁾, Kohlraush et ses collaborateurs

^(16, 45, 47), Sannié et Poremski ⁽⁸⁸⁾, Cross, Burnham et Leighton ⁽¹⁵⁾, Bonino et ses collaborateurs ⁽⁸⁾, Briegleb et Lauppe ⁽¹³⁾, etc.

Nous ne pourrions exposer ici toutes les recherches effectuées sur la liaison hydrogène par l'examen des spectres infrarouges. Nous en rappellerons seulement les points essentiels, en rassemblant surtout les résultats que nous avons obtenus, depuis 1933, en collaboration avec M^{me} Freymann, MM. Barchewitz, Guéron, Naherniac, Vodar, Yeou Ta, résultats qui n'avaient fait jusqu'ici l'objet que de courts résumés.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, sous la direction de M. le professeur Cotton, membre de l'Institut, à qui nous sommes heureux de pouvoir exprimer notre profonde reconnaissance pour ses encouragements et pour les moyens matériels qu'il a mis à notre disposition. C'est également à M^{me} Ramart-Lucas, professeur à la Sorbonne, qui nous a donné de nombreux conseils et a fait préparer à notre intention un grand nombre de substances, que nous devons d'avoir pu développer cette question ; nous voudrions lui en exprimer ici toute notre gratitude. Nos vifs remerciements vont également à M. Jean Lecomte pour l'intérêt qu'il a porté à nos recherches et pour les précieux renseignements qu'il nous a fournis. Nous tenons aussi à remercier la Caisse nationale de la Recherche scientifique, qui nous a permis de poursuivre ces travaux et nous a alloué une subvention pour l'achat d'appareils.

Dans ce qui suit, nous décrirons l'aspect complexe des bandes (OH), base des recherches sur la liaison hydrogène. Puis nous rappellerons brièvement les diverses hypothèses que l'on a émises sur la nature de la liaison hydrogène. Enfin, nous examinerons le cas des liaisons intramoléculaires, réservant à un article ultérieur celui des liaisons intermoléculaires.

II. Les bandes (OH).

Dans ce chapitre, nous rappellerons tout d'abord le dispositif expérimental utilisé. Puis nous examinerons successivement les fréquences $\nu(\text{OH})_v$ de valence et les fréquences $\delta(\text{OH})_d$ de déformation.

1° Pour les fréquences $\nu(\text{OH})_v$ nous distinguerons deux bandes : $\nu(\text{OH})_{v1}$, bande assez fine que l'on observe, par exemple, dans la vapeur ; et $\nu(\text{OH})_{v2}$, bande très large que l'on note, par exemple, pour les molécules associées.

Nous verrons ensuite que les bandes $\nu(\text{OH})_{v1}$ et $\nu(\text{OH})_{v2}$ peuvent, elles-mêmes, être doubles. Le doublement de $\nu(\text{OH})_{v1}$ peut se produire notamment : a) sous l'influence intramoléculaire de C-Cl, C-Br, C-I ; b) sous l'influence intermoléculaire de $\text{C}=\text{O}$ ou $\text{C}=\text{C}$.

2° Pour les fréquences $\delta(\text{OH})_d$, les données expérimentales sont encore incomplètes ; nous en ferons

seulement un résumé, en soulignant la nécessité de nouvelles expériences à ce sujet.

1. Dispositif expérimental. — Nous avons utilisé principalement un spectromètre enregistreur à réseau et cellule photoconductrice permettant de travailler entre 0,8 et 1,2 μ environ (26). Certaines cuves d'absorption pour l'étude des liquides ont déjà été décrites (26). Nous avons également employé des cuves en pyrex à faces planes soudées, pouvant être chauffées jusqu'à 200° C (longueur 1, 2, 5, 10 ou 18 cm). L'étude des substances à basse température a été faite à l'aide d'une cuve à doubles faces soudées du type Lainé, contenue dans un Dewar (longueur 1 ou 5 cm). Enfin, pour l'étude des vapeurs, nous nous sommes servi d'un tube de pyrex à faces planes et parallèles de 100 cm de long; ce tube est chauffé dans un four électrique, au-dessus du point d'ébullition de la substance étudiée; on introduit alors 5 à 20 cm³ de celle-ci et ferme immédiatement le tube; la pression est de l'ordre de 1 à 2 atm.

Pour exprimer les résultats obtenus nous reproduirons ici, le plus souvent, les enregistrements directs; la cellule thalofide utilisée ayant un maximum de sensibilité vers 1,0 μ , on obtient des courbes en cloche (*). Ces courbes, si elles fournissent avec précision la position des bandes, ne peuvent donner une valeur quantitative de l'absorption. Aussi avons-nous été conduit, dans certains cas, à effectuer des mesures quantitatives, en enregistrant sur un même papier: 1° l'absorption sous une épaisseur de 5 cm (déviations I_5); 2° sous une épaisseur de 10 cm (déviations I_{10}); 3° avec la cuve vide (I_0). Nous portons alors en ordonnées (en fonction de la longueur d'onde en abscisses) la valeur $\log \frac{I_5}{I_{10}}$ qui, à un facteur constant près, définit le coefficient d'extinction moléculaire. La précision sur les mesures d'intensité est de l'ordre de 5 à 10 p. cent. Pour les études effectuées au-dessus de la température ordinaire (article II) nous avons indiqué seulement la transmission $\frac{I_5}{I_0}$: la cuve de 10 cm à faces soudées dont nous disposons n'ayant pas des faces rigoureusement parallèles, il en résultait un déplacement du faisceau qui aurait amené une erreur considérable sur l'estimation de l'intensité transmise.

2. Fréquences $\nu(\text{OH})$ de valence. — Presque toutes les recherches sur la liaison hydrogène ont été faites jusqu'ici grâce aux fréquences de valence $\nu(\text{OH})$, comprises dans le domaine 3 000-3 700 cm⁻¹ environ, ou sur les 1^{er}, 2^e, 3^e harmoniques de ces fréquences; nous examinerons ici la complexité des bandes d'absorption correspondantes.

(*) Nous avons tracé sur les figures un trait vertical vers 0,97 μ ; ce repère facilite l'identification des bandes $3\nu(\text{OH})$, voisines de ce trait.

A) BANDES $\nu(\text{OH})_v$ ET $\nu(\text{OH})_s$. — Comme l'ont montré Errera et Mollet (20) pour le fondamental, comme nous l'avons vérifié pour le deuxième harmonique (32), il existe deux bandes caractéristiques de la présence du groupement OH dans une molécule (d'alcool, d'oxime ou d'acide). Considérons, par exemple, l'alcool butylique, dans la région du deuxième harmonique (les résultats sont identiques pour les fondamentaux ou les autres harmoniques).

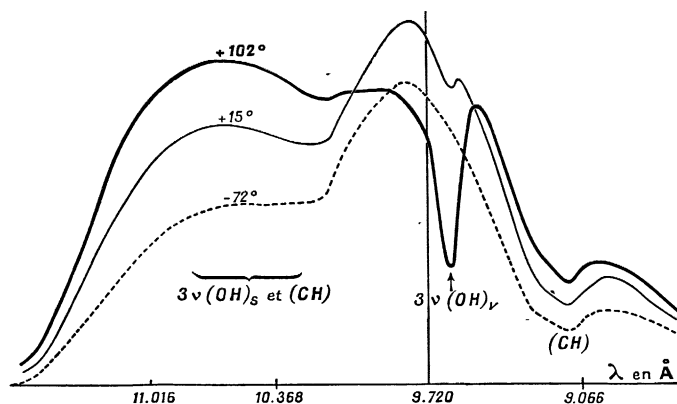


Fig. 1. — C⁴H⁹OH à diverses températures; existence de deux bandes $\nu(\text{OH})$.

Nous observons (fig. 1) une bande fine à 0,9631 μ environ et une large bande vers 1,04 μ environ (*). Comme le rappelle la figure 1, la bande fine, à 0,9631 μ , absente à -72° C, augmente considérablement d'intensité quand la température s'élève ou quand on dilue l'alcool. (Naherniac a d'ailleurs montré (56, 57) que cette bande devient extrêmement intense pour la vapeur d'alcool; en outre, en passant de l'état liquide à l'état de vapeur, il a observé un déplacement continu de 0,9631 à 0,9519 μ , suivant une courbe qui rappelle celle du « diamètre rectiligne » (57).)

La large bande de 1,04 μ a des propriétés inverses de la précédente: très intense dans le solide, elle s'affaiblit quand la température s'élève et disparaît pour l'état de vapeur.

Pour rappeler le double aspect de l'état liquide, nous désignons la bande fine par $\nu(\text{OH})_v$ — pour rappeler la phase vapeur — et la large bande par $\nu(\text{OH})_s$ — pour rappeler la phase solide — Les 1^{er}, 2^e, 3^e harmoniques seront désignés par $2\nu(\text{OH})$, $3\nu(\text{OH})$, $4\nu(\text{OH})$.

Utilisant les résultats de divers auteurs (3, 6, 18, 19, 52, 57, 67), et principalement ceux de Barchewitz et d'Errera, nous avons classé comme suit les fondamentales et harmoniques des deux types de bande OH (alcool éthylique, par exemple, à 18° C).

(*) Cette large bande est malheureusement superposée à diverses bandes (CH) provenant de la chaîne aliphatique carbonée (que l'on retrouve, par exemple, au voisinage de 1,0 μ , dans les alcoyl-halogènes). Il ne semble pas que Badger et Bauer (2) aient noté cette superposition dans leurs publications (1 bis et 2) (où, par ailleurs, ils ont confirmé nos résultats et ceux de Naherniac).

	1	2	3	4		
$\nu(\text{OH})_v$	λ en μ	2,75	1,409	0,9631	0,7420	(d'après Barchewitz)
	ν en cm^{-1}	3 634	7 097	10 383	1,3477	
$\nu(\text{OH})_s$	λ en μ	2,98	1,6	1,04		(position approximative)
	ν en cm^{-1}	3 356	6 250	9 615		

Nous avons développé précédemment les divers arguments que l'on peut invoquer en faveur de cette façon de voir (32); nous ne les reprendrons pas ici, cette question n'étant plus en cause aujourd'hui.

La présence des deux bandes $\nu(\text{OH})_v$ et $\nu(\text{OH})_s$ permet d'ailleurs de comprendre la divergence qui existait entre les résultats de divers auteurs. En étudiant la bande $3\nu(\text{OH})_v$ nous avons montré (25) que l'élévation de température ou la dilution augmentait l'intensité de cette bande (**). Errera et Bloch, examinant ultérieurement $2\nu(\text{OH})_s$, observaient l'effet inverse (18). Cette divergence résultait de l'examen de deux bandes différentes.

On peut d'ailleurs considérer, comme nous le verrons dans l'article II, que la bande $\nu(\text{OH})_s$ c'est la bande $\nu(\text{OH})_v$ déplacée sous l'influence des liaisons inter ou intramoléculaires.

B) COMPLEXITÉ DE LA BANDE $\nu(\text{OH})_s$. —

Nous rappellerons seulement pour mémoire que, selon Fox et Martin (24), le fondamental $\nu(\text{OH})_s$ est double. La présence de bandes (CH) superposées à $3\nu(\text{OH})_s$ ne nous a pas permis de confirmer ce résultat pour l'harmonique.

C) COMPLEXITÉ DE LA BANDE $\nu(\text{OH})_v$. — Nous avons considéré jusqu'ici comme simple la bande $\nu(\text{OH})_v$. Or, étendant les résultats de Naherniac (57) et de Wulf et Liddel (71, 72), nous avons montré, en collaboration avec Barchewitz (4) (2^e et 3^e harmoniques) que la bande $\nu(\text{OH})_v$ peut elle-même présenter deux composantes. Nous distinguerons deux cas de dédoublement : 1^o le vibreur OH subit l'influence intramoléculaire de groupements C—Cl, C—Br, C—I; 2^o Il subit l'influence intermoléculaire de C = O. C'est ce qu'exprime la figure 2 [voir également (3, 4)].

Étant donné que ces dédoublements de $\nu(\text{OH})_v$,

	1	2	3	4	
Calculé	{ 3 531	6 874	(10 027)	(12 993)	} d'après Barchewitz et Freymann
	{ 3 604	7 027	(10 268)	(13 328)	
Observé.....	}	6 910	10 027	12 993	
		7 050	10 268	13 328	
		(solution diluée CCl ₄)	(pur)	(pur)	

(**) C'est bien la bande harmonique de $\nu(\text{OH})_v$ que nous avons examinée et non l'harmonique de $\nu(\text{OH})_s$ comme Errera et Sack l'ont indiqué par erreur (23, p. 734).

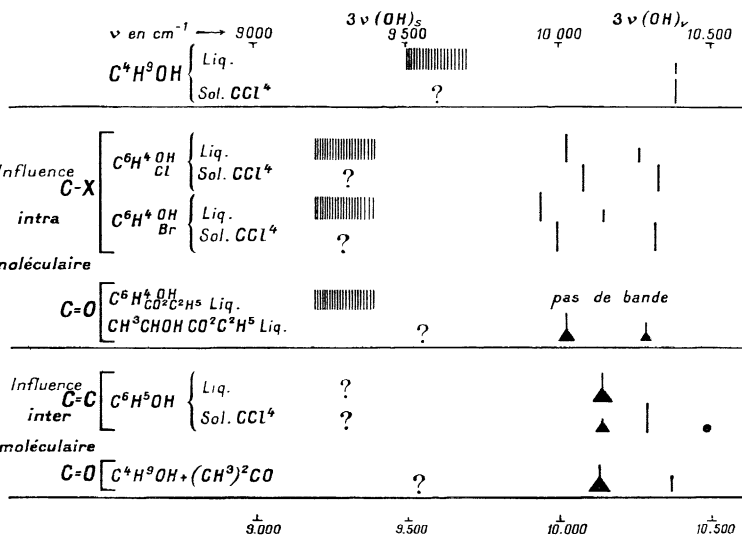


Fig. 2. — Dans cette figure, la position de $3\nu(\text{OH})_s$ n'est indiquée que très approximativement : la largeur de cette bande rend difficile la détermination exacte de sa position.

n'ont pas été suffisamment soulignés par d'autres auteurs, nous croyons utile de développer ce point, exposant ici les résultats expérimentaux. Nous verrons, (article II), les conclusions théoriques que l'on en peut déduire.

a) Influence intramoléculaire de C—Cl, C—Br, C—I.

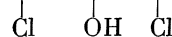
— Selon Naherniac (57), l'orthochlorophénol C6H4(Cl)OH présente, à l'état de vapeur, deux bandes $3\nu(\text{OH})_v$, l'une vers 0,9810 μ , l'autre vers 0,9570 μ (cette dernière ayant été attribuée par erreur à une impureté). Wulf et Liddel (72) ont été conduits aux mêmes conclusions par l'étude de $2\nu(\text{OH})_v$. Enfin, Barchewitz (3) a confirmé ce dédoublement pour $4\nu(\text{OH})_v$.

En collaboration avec Barchewitz, nous avons établi pour l'orthochlorophénol la classification suivante des bandes $\nu(\text{OH})_v$ et harmoniques :

Nous avons repris l'étude de $3\nu(\text{OH})_v$ pour l'orthochlorophénol, à l'état pur, à 18° et 136° C et en solution diluée. La figure 8 montre que l'intensité de la

bande située vers les courtes longueurs d'onde augmente quand la température s'élève (ou par dilution dans CCl₄), ce que n'avaient pas indiqué Wulf et Liddel. L'intensité de l'autre composante augmente beaucoup moins. Pour l'état de vapeur (57), les intensités des deux composantes sont l'inverse de celles observées pour l'état liquide (*).

D'ailleurs, les observations précédentes ne sont pas propres aux seuls composés aromatiques : L' $\alpha\alpha'$ -dichlorhydrine



diluée dans CCl₄ ou à l'état de vapeur, les mêmes phénomènes que l'*o*-chlorophénol (fig. 3). Il semblerait même qu'il y ait ici non pas deux mais trois composantes pour 3 ν (OH)_v (celle située vers les courtes longueurs d'onde étant très faible).

Le tableau suivant donne les positions (en cm⁻¹)

	(ν en cm ⁻¹)		
Orthochlorophénol	} pur.....	10 027 (I)	10 268 (f)
		sol N CCl ₄	10 086 (I) 10 331 (m)
		vapeur (57).....	10 194 (I) 10 449 (I)
Orthobromophénol	} pur.....	9 946 (I)	10 153 (f)
		sol N CCl ₄	10 001 (I) 10 317 (m)
Parachlorophénol	} pur.....	10 206 (large)	
		sol N CCl ₄	10 302 (I)
Parabromophénol	} sol N CCl ₄	10 302 (I)	
$\alpha\alpha'$ dichlorhydrine $\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array}$	} pur.....	10 145 (I, large)	
		sol. 1 vol. pour 8 vol. CCl ₄	10 172 (I) 10 219 (I) 10 322 (?)
		vapeur.....	10 240 (I) 10 312 (I) 10 465 (?)
$\alpha\beta$ dichlorhydrine $\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$	} pur.....	10 226 (I large)	
		sol. 1 vol. pour 8 vol. CCl ₄	10 273 (I) 10 385 (I)
Monochlorhydrine $\begin{array}{c} \text{CH}^2\text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{OH} \end{array}$	} pur.....	10 151 (I, liée à une large bande vers les grandes λ)	
Triméthylènechlorhydrine $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \quad \text{CH}^2 \quad \text{CH}^2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	} pur.....	10 281 (I, large)	
Triméthylènebromhydrine $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \quad \text{CH}^2 \quad \text{CH}^2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Br} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	} pur.....	10 253 (I, large)	
$\beta\gamma$ dibrom <i>n</i> . propylalcool $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \quad \text{CH} \quad \text{CH}^2 \\ \quad \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{OH} \end{array}$	} pur.....	10 166 (I, large)	
$\alpha\alpha'$ diiodhydrine $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \quad \text{CH} \quad \text{CH}^2 \\ \quad \quad \\ \text{I} \quad \text{OH} \quad \text{I} \end{array}$	} pur.....	10 038 (I, large)	

(*) Dans un ordre d'idées différent, indiquons dès maintenant que les deux composantes disparaissent pour les solutions d'*o*-chlorophénol dans un alcool (éthylrique, par exemple).

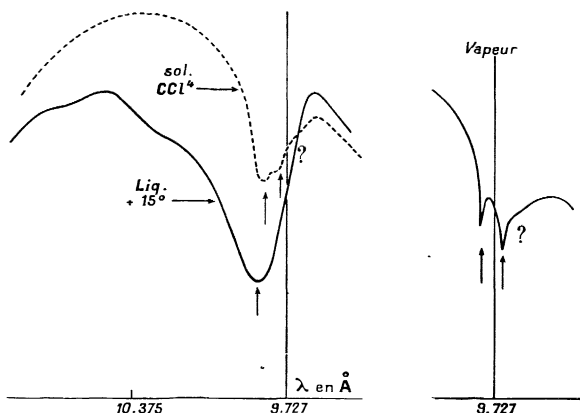


Fig. 3. — Influence de C-Cl. $\alpha\alpha'$ dichlorhydrine CH²Cl CHOH CH²Cl.

des bandes 3 ν (OH)_v pour divers composés présentant un halogène et OH dans leur molécule.

On notera que le dédoublement est particulièrement net pour les dérivés où le groupement OH est placé en α (ou ortho) par rapport à l'halogène ; la décom-

position devient moins marquée ou inexistante quand OH et X s'éloignent. En outre, on remarquera que pour une même distance de l'halogène, les bandes se déplacent vers les grandes longueurs d'onde dans le sens Cl, Br, I.

b) *Influence de C = O.* — En examinant C^4H^9OH pur (ou CH^3OH , $(CH^3)_2COH$, etc.) nous avons vu l'existence de $3\nu(OH)_v$ à $0,9631\mu$ et $3\nu(OH)_s$ vers $1,04\mu$. Si, comme le montre la figure 4, nous introduisons des quantités croissantes d'acétone dans l'alcool, la bande $3\nu(OH)_v$ s'affaiblit ou disparaît même complètement. Mais, par contre, une bande assez large apparaît vers $0,987\mu$, bande dont l'intensité va en croissant jusqu'à 60 % environ d'acétone.

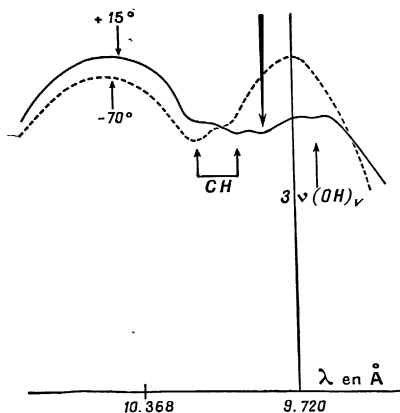


Fig. 4. — Influence de C = O.

Mélange alcool butylique + acétone C^4H^9OH 40 pour 100;
(CH^3) $_2CO$ 60 pour 100.

Cette bande a d'ailleurs un caractère (sinon une origine) nettement distinct de $3\nu(OH)_s$, car : 1° elle est située vers les grandes fréquences par rapport à celle-ci; 2° lorsque la température s'élève de -72° à $+15^\circ C$, l'intensité de cette bande augmente, alors que $3\nu(OH)_s$ se comporte en sens inverse.

A l'état de vapeur, un mélange d'acétone et d'alcool (à 50 pour 100) ne présente que la bande $3\nu(OH)_v$ et non la nouvelle bande; il est donc logique d'attribuer celle-ci, dans les solutions, à l'influence intermoléculaire de C = O sur l'oscillateur OH (voir article II).

C'est également l'influence de C = O sur OH qui doit créer le dédoublement de $3\nu(OH)_v$ pour le lactate d'éthyle et le tartrate d'éthyle (fig. 5). N'ayant pu étudier ces substances à l'état de vapeur, nous considérons seulement comme une hypothèse très vraisemblable, que cette influence est intramoléculaire. Il est cependant curieux qu'il n'y ait pas ici chélation et que l'influence de C = O sur OH ne soit pas la même que dans l'aldéhyde salicylique par exemple (voir, article II).

Dans un ordre d'idées différent, indiquons que la présence des deux composantes $3\nu(OH)_v$ semble confirmer l'hypothèse de Lucas (*Ann. Phys.*, 1928, 9,

381) suivant laquelle ces composés existeraient sous plusieurs formes moléculaires en équilibre.

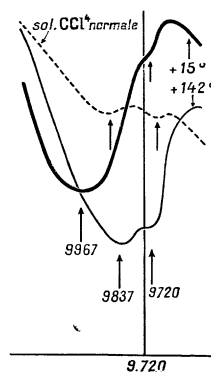


Fig. 5. — Influence de C = O.
Lactate d'éthyle : $CH^3CHOHCOOC^2H^5$.

c) *Influence de C = C.* — Des résultats précédents relatifs à C = O, nous rapprocherons les études faites sur les harmoniques de $\nu(OH)_v$ du phénol et ses dérivés par Naherniac (⁵⁷), Barchewitz (³) et nous (²⁶) : la vapeur de phénol ne montre qu'une bande fine bien définie (⁵⁷) et le phénol fondu présente une bande très large où l'on ne peut distinguer de composante; au contraire, une solution de 12 g de phénol dans 12 cm³ de CCl^4 (environ) montre deux composantes pour $3\nu(OH)_v$ (*) (fig. 6). Naherniac a d'ailleurs signalé divers autres exemples de dédoublement du même type.

La présence de ces deux composantes est très probablement liée à l'influence intermoléculaire des groupements C = C (des molécules voisines) sur l'oscillateur OH.

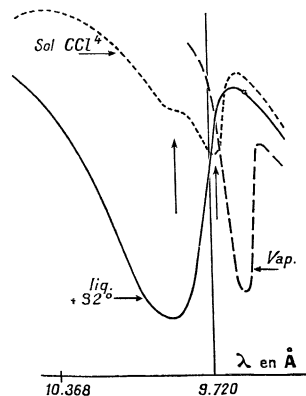


Fig. 6. — Influence de C = C.
Phénol C^6H^5OH .

d) *Autre exemple de dédoublement de $\nu(OH)_v$.* — Nous croyons pouvoir relier aux observations qui précèdent celles que nous avons eu l'occasion de faire en

(*) WULF et LIDDEL (⁷¹, ⁷²) n'ont pas observé ces deux composantes, car ils examinaient des solutions trop diluées.

examinant des composés préparés par M. Chiurdoglu, de l'Université de Bruxelles : les orthodiméthylcyclopentanol et orthodiméthylcyclohexanol montrent respectivement deux bandes vers $1,0013 - 0,9677 \mu$ et $1,0000 - 0,9662 \mu$ pour le composé *trans*, alors que la première composante (large) n'existe pas nettement pour le *cis*. La faible quantité de produit disponible ne nous a pas permis d'examiner l'influence de la température sur ces bandes.

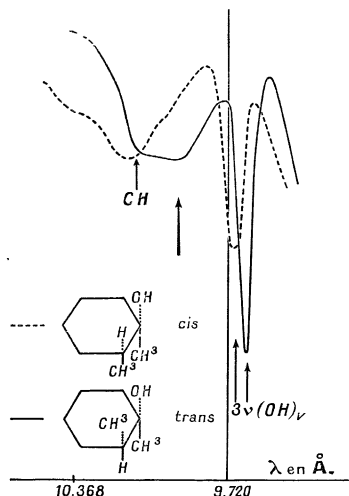


Fig. 7. — (D'après Chiurdoglu, Barchewitz et Freymann.)
Orthodiméthylcyclohexanol *cis* et *trans*.

3. Possibilité de l'existence de fréquences (δ OH) de déformation. — A l'exception de l'eau (⁵, ⁵²), le problème de la liaison hydrogène n'a guère été abordé jusqu'ici, du point de vue expérimental, que par l'examen des fréquences de valence ν (OH). Nous allons essayer de montrer que l'on pourrait également élucider cette question par l'étude des alcools, phénols, e'c., dans le domaine spectral compris entre 6 et 10μ environ.

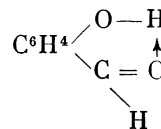
1° Liaisons intermoléculaires. — Brattain (¹²) a montré récemment qu'une bande infrarouge du phénol voisine de 1225 cm^{-1} ($8,16 \mu$) augmente d'intensité quand la température s'élève. Il semble que cette observation doit être rapprochée de celle que nous avons faite pour $3\nu(\text{OH})_\nu$: l'élévation de température détruit les associations moléculaires, libère les groupements OH, et amène par suite un accroissement d'intensité des bandes caractéristiques de ce groupement.

C'est dans le même ordre d'idées que l'on peut rap-

procher les résultats de M. Lecomte, relatifs à $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ à l'état liquide (⁵⁰), et ceux de Titeica pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$ à l'état de vapeur (⁶⁸) : *Aucune absorption ne semble exister à l'état liquide vers 1272 cm^{-1} ; par contre, une bande intense apparaît à 1272 cm^{-1} ($7,86 \mu$) dans la vapeur.*

2° Liaisons intramoléculaires. — En 1925, M. Lecomte a mis en évidence l'existence d'une large bande très intense comprise entre $7,5$ et $9,2 \mu$ (moyenne $8,2 \mu$ environ) pour les salicylates d'éthyle, propyle. L'acétylacétone montre également une très forte absorption entre 6 et 9μ (⁵⁰). Or, comme nous le verrons plus loin, ces substances présentent des liaisons intramoléculaires intenses ; par contre, pour des substances où de telles liaisons n'existent pas (benzoate d'éthyle, par exemple), la large bande ne semble pas se manifester. Sous réserve d'études plus détaillées, on pourrait donc rapprocher cette large bande à 8μ de la large bande $\nu(\text{OH})_\delta$ observée pour les mêmes composés (voir, II). Il convient toutefois de souligner la difficulté technique suivante : Les composés présentant dans leur molécule des groupements tels que C—O, C=O, COOR, etc., montrent des bandes voisines de 8μ ; une superposition est donc possible entre ces bandes et celles dues à OH.

Par l'étude de l'effet Raman de nombreux composés « chélatés », Bonino et ses collaborateurs (⁸) étaient déjà parvenus à l'importante conclusion suivante : Une raie voisine de 1320 cm^{-1} apparaît pour ces composés ; cette raie serait caractéristique du cycle formé par la liaison hydrogène :



Cependant, il est possible que la large bande infrarouge observée par M. Lecomte vers 1250 cm^{-1} ne corresponde pas à la raie Raman 1320 cm^{-1} , assez fine.

Si les résultats expérimentaux indiqués ci-dessus sont confirmés, il est vraisemblable que les bandes observées correspondent à des oscillations de déformation $\delta(\text{OH})$. Mais, comme nous l'a signalé M. Lecomte, de nombreuses difficultés sont encore à résoudre à ce sujet : La présence de bandes attribuables à d'autres groupements que OH peut fausser les observations ; par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires est d'une interprétation encore délicate.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) ANANTHAKRISHNAN, *Proc. Ind. Ac. Sc.* 1937, 5, 210.
 (^{1 bis}) R. M. BADGER et S. H. BAUER, *J. Chem. Phys.*, 1936, 8, 469 et 711.
 (²) R. M. BADGER et S. H. BAUER, *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 839.
 (³) P. BARCHEWITZ, *C. R.*, 1936, 203, 1244; *Thèse*, Paris, 1938 (Masson).
 (⁴) P. BARCHEWITZ et R. FREYMANN. *C. R.*, 1937, 204, 1729.
 (⁵) E. BAUER et M. MAGAT. *J. Physique*, 1938, 9, 319.
 (⁶) R. B. BARNES, L. G. BONNER, E. U. CONDON. *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 772.
 (⁷) J. D. BERNAL et R. H. FOWLER. *J. Chem. Phys.*, 1933, 1, 515.
 (⁸) G. B. BONINO, R. MANZONI ANSIDEI, M. ROLLA. *La ricerca scientifica*, 1937, série 2, n°s 5, 6.
 (⁹) G. BOSSCHIETER et J. ERRERA. *C. R.*, 1937, 204, 1719; 1937, 205, 560. *J. Physique*, 1937, 8, 229.
 (¹⁰) G. BOSSCHIETER, J. ERRERA, R. GASPART. *Physica*, 1937, 5, 115.
 (¹¹) A. M. BUSWELL, V. DEITZ, RODEBUSH. *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 501.
 (¹²) R. R. BRATTAIN. *J. Chem. Phys.*, 1938, 6, 298.
 (¹³) BRIEGLEB et LAUPPE. *Z. Phys. Chem.*, 1935, 28, 154.
 (^{13 bis}) CHIURDOGLU, BARCHEWITZ et FREYMANN. *Bull. Soc. Ch. Belgique*, 1938, 47, 448.
 (¹⁴) J. R. COLLINS. *Phys. Rev.*, 1925, 26, 771.
 (¹⁵) P. C. CROSS, J. BURNHAM, P. A. LEIGHTON. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1937, 59, 1134.
 (¹⁶) A. DADIEU et K. W. F. KOHLRAUSCH. *Chem. Ber.*, 1930, 63, 1657.
 (¹⁷) M. M. DAVIES et G. B. B. M. SUTHERLAND. *Nature*, 1938, 141, 372.
 (¹⁸) J. ERRERA et M. BLOCH. *J. Physique*, 1935, 7, 154.
 (¹⁹) J. ERRERA et P. MOLLET. *J. Physique*, 1935, 6, 281.
 (²⁰) J. ERRERA et P. MOLLET. *Nature*, 1936, 138, 882; *C. R.*, 1937, 204, 259.
 (²¹) J. ERRERA. *J. Chimie Phys.*, 1937, 34, 617.
 (²²) J. ERRERA. *Physica*, 1937, 4, 1097; *Helv. Phys. Acta*, 1937, 20, 1373.
 (²³) J. ERRERA et H. SACK. *Trans. Faraday Soc.*, 1938, 34, 728.
 (²⁴) J. J. FOX et A. E. MARTIN. *Nature*, 1937, 139, 507. *Proc Roy. Soc.*, 1937, 162, 419.
 (²⁵) R. FREYMANN. *C. R.*, 1931, 193, 656; 1931, 193, 928; 1932, 195, 39.
 (²⁶) R. FREYMANN. *Ann. Phys.*, 1933, 20, 243.
 (²⁷) M. et R. FREYMANN et P. RUMPF. *J. Physique*, 1936, 7, 30.
 (²⁸) M. et R. FREYMANN. *C. R.*, 1936, 202, 312.
 (²⁹) M. et R. FREYMANN. a) *C. R.*, 1936, 202, 1850; b) *J. Physique*, 1936, 7, 476 et 506.
 (³⁰) R. FREYMANN. *C. R.*, 1937, 204, 41; M. FREYMANN. *C. R.*, 1937, 204, 261.
 (³¹) M. et R. FREYMANN. *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 944.
 (³²) R. FREYMANN. *C. R.*, 1937, 204, 1063.
 (³³) R. FREYMANN et J. GUERON. *C. R.*, 1937, 205, 859.
 (³⁴) R. FREYMANN. *C. R.*, 1938, 206, 1812.
 (³⁵) R. H. GILLETTE. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1143.
 (³⁶) R. H. GILLETTE et A. SHERMAN. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1135.
 (³⁷) R. H. GILLETTE et F. DANIELS. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1139.
 (³⁹) W. GORDY. a) *Phys. Rev.*, 1936, 50, 1151; b) *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 769; c) *Id.*, 1937, 5, 202; d) *Id.*, 1937, 5, 284; e) *Phys. Rev.*, 1937, 51, 564.
 (⁴⁰) W. GORDY et A. H. NIELSEN. *J. Chem. Phys.*, 1938, 6, 12.
 (⁴¹) S. B. HENDRICKS, O. R. WULF, G. E. HILBERT, U. LIDDEL. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1991.
 (⁴²) HILBERT, HENDRICKS, WULF, LIDDEL. *Nature*, 1935, 135, 147.
 (⁴³) HILBERT, WULF, HENDRICKS, LIDDEL. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 548.
 (⁴⁴) P. JOB et M. et R. FREYMANN. *C. R.*, 1935, 200, 1043.
 (⁴⁵) L. KAHOVEC et K. W. F. KOHLRAUSCH. *Z. Phys. Chem.*, 1937, 38, 96; 1937, 38, 119.
 (⁴⁶) E. L. KINSEY et J. W. ELLIS. a) *Phys. Rev.*, 1936, 49, 105; b) 1936, 49, 209; c) *J. Chem. Phys.*, 1937, 5, 399.
 (⁴⁷) K. W. F. KOHLRAUSCH et R. SEKA. *Z. Phys. Chem.*, 1937, 38, 72.
 (^{47 bis}) H. KURT, MEYER. *Réunion Internationale de Physique-Chimie-Biologie*, Paris, 1937, Hermann, éditeur.
 (⁴⁸) LAAR. *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1885, 18, 648; 1886, 19, 738.
 (⁴⁹) LATIMER et RODEBUSH. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, 42, 1419.
 (⁵⁰) J. LECOMTE. *Thèse*, Paris, 1925.
 (⁵¹) U. LIDDEL et O. R. WULF. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3574.
 (⁵²) M. MAGAT. *Thèse*, Paris, 1936.
 (⁵³) MAIONE. *Nuovo Cim.*, 1935, 12, 441.
 (⁵⁴) S. MIZUSHIMA, Y. UEHARA et Y. MORINO. *Bull. Soc. Ch. Japan*, 1937, 12, 132.
 (⁵⁵) MORGAN et DREWS. *J. Chem. Soc.*, 1920, 147, 1457.
 (⁵⁶) A. NAHERNIAC. *C. R.*, 1934, 138, 1685, et *C. R.*, 1936, 202, 649.
 (⁵⁷) A. NAHERNIAC. *Ann. Phys.*, 1937, 7, 528.
 (⁵⁸) L. PAULING. *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 1928, 13, 359.
 (⁵⁹) L. PAULING. *J. Amer. Ch. Soc.*, 1929, 51, 1010; 1931, 53, 1367; 1931, 53, 3225; 1932, 54, 988; 1932, 54, 3570.
 (⁶⁰) L. PAULING. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 94.
 (⁶¹) J. PERRIN. *C. R.*, 1927, 185, 557.
 (⁶²) M^{me} RAMART-LUCAS. *C. R.*, 1927, 185, 561.
 (⁶³) C. SANNIE et V. POREMSKI. *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 880.
 (⁶⁴) A. SHERMAN. *J. phys. Chem.*, 1937, 41, 118.
 (⁶⁵) N. V. SIDGWICK. *La théorie électronique de la valence*, Oxford, 1937.
 (⁶⁶) N. V. SIDGWICK. *Chem. Soc. Ann. Rep.*, 1934, 30, 115; 1935, 31, 34.
 (⁶⁷) B. STANSFELD. *Z. Physik*, 1932, 74, 466.
 (⁶⁸) R. TITEICA. *Thèse*, Paris, 1933.
 (⁶⁹) B. VODAR, R. FREYMANN, YEOU TA. *J. Physique*, 1938, 9, 282.
 (⁷⁰) D. WILLIAMS et E. K. PLYLER. *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 154.
 (⁷¹) O. R. WULF et U. LIDDEL. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1464.
 (⁷²) O. R. WULF, U. LIDDEL, S. B. HENDRICKS. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2287.
 (⁷³) ZACHARIASEN. *J. Chem. Phys.* 1935, 3, 158.