Comparaison des spectres d'absorption infrarouges de composés hétérocycliques et de carbures à noyaux

Jean Lecomte

▶ **To cite this version:**

Jean Lecomte. Comparaison des spectres d'absorption infrarouges de composés hétérocycliques et de carbures à noyaux. Journal de Physique et le Radium, 1938, 9 (12), pp.512-516. 10.1051/jphys-rad:01938009012051200 . jpa-00233626

HAL Id: jpa-00233626
https://hal.science/jpa-00233626

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.

COMPARAISON DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES DE COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES ET DE CARBURES A NOYAUX

Par JEAN LECOMTE.
(Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.)

Sommaire. — Les modifications que l'on observe dans les spectres d'absorption infra rouges, lorsque l'on passe des composés hétérocycliques aux carbures correspondants, s'expliquent d'une manière satisfaisante en étudiant la symétrie des molécules. On peut également, de cette manière, prévoir la correspondance ou l'alternance des spectres infra rouge et Raman : l'expérience confirme les déductions théoriques.

Il nous a paru intéressant de comparer les spectres d'absorption infrarouges de carbures à noyaux avec ceux de composés hétérocycliques où un ou deux atomes de carbone sont remplacés par de l'azote ou de l'oxygène. Il résulte, en général, de ce passage, des modifications assez importantes dans la position et dans l'intensité des bandes d'absorption. Les appareils précédemment décrits [1], nous ont permis l'étude de la région 500-1 400 cm^{-1} environ. Ainsi que nous l'indiquerons, certains spectres de ces composés hétérocycliques avaient été partiellement publiés avant nous. Mais, dans tous les cas, nos mesures permettent d'attein-

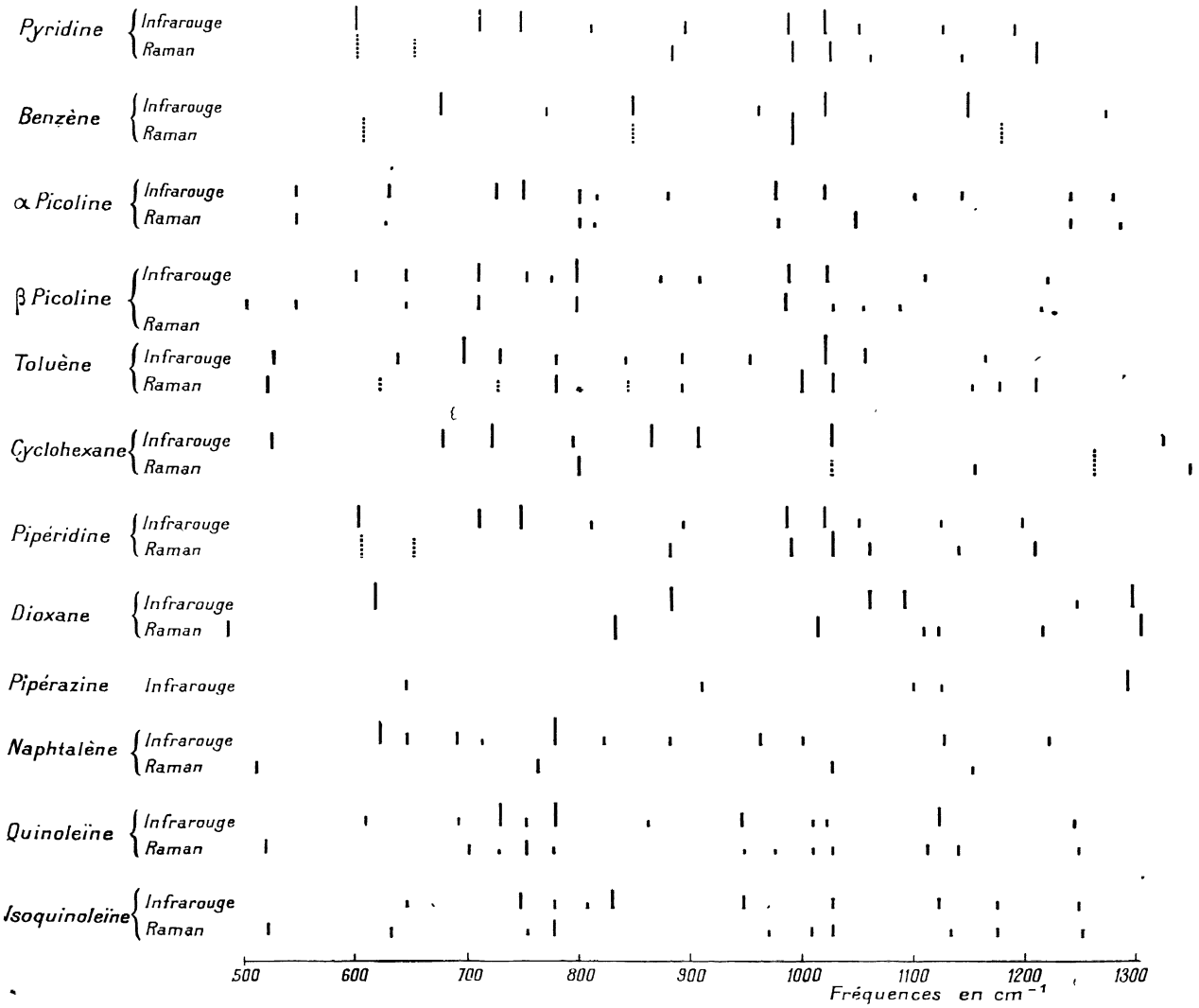


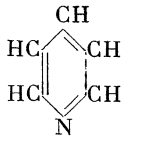
Fig. 1.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphysrad:01938009012051200

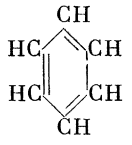
dre des fréquences plus basses que celles de nos prédécesseurs (tableau des bandes d'absorption, fig. 1).

Nous avons ensuite essayé d'expliquer les résultats obtenus en étudiant la symétrie des molécules et leurs modes de vibration. Dans cet examen, il était particulièrement instructif de comparer les positions des bandes infrarouges avec les fréquences des raies Raman, déterminées par d'autres auteurs. Antérieurement à nous, Kohlrausch (2) avait attiré l'attention sur l'intérêt qui existait dans la comparaison des dérivés hétérocycliques avec les carbures correspondants. Mais, jusqu'à présent, si les spectres Raman étaient bien connus, il n'en allait pas de même pour les spectres infrarouges et c'est ce qui empêchait souvent de conclure utilement. Nous étudierons successivement des dérivés hétérocycliques correspondant : 1° au noyau benzénique ; 2° au noyau cyclohexanique ; 3° au noyau naphtalénique.

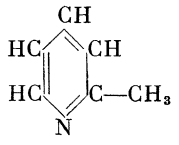
I. — Nous comparerons la pyridine au benzène, les α et β picolines au toluène. Les formules sont, on le sait, les suivantes, d'après les traités de chimie, mais l'existence des doubles liaisons semble en contradiction avec divers résultats spectroscopiques, ainsi que nous le dirons plus loin.



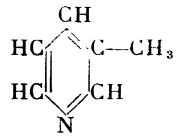
Pyridine.



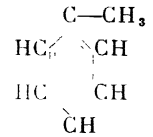
Benzène.



α Picoline.



β Picoline.



Toluène.

a) **Pyridine et benzène.** — Dans les résultats que nous donnons ci-après, on observe l'alternance bien connue entre les spectres Raman et infrarouge. Elle s'explique, ainsi que l'ont indiqué de nombreux auteurs et nous-même en particulier (3), en admettant que la molécule de benzène possède une symétrie sénaire (symétrie D_{6h}, avec un axe sénaire, perpendiculaire au plan de la molécule). Nous avons déduit de nombreuses déterminations sur les dérivés mono, di..., substitués du benzène que cette symétrie sénaire était la plus probable, et nous sommes en accord avec les conclusions de Kohlrausch, déduites de l'examen des spectres Raman (4).

En passant à la pyridine, Kohlrausch a montré (2) que le modèle de Kékulé, avec des doubles liaisons, n'était pas compatible avec l'apparition de raies Raman dépolarisées, possédant des fréquences élevées. Aussi supposerons-nous que la molécule de pyridine est plane et sans doubles liaisons. Il n'y a plus alors qu'un axe de symétrie, contenu dans le plan (symétrie C_{2v}) et, par suite, tous les modes de vibration sont actifs à la fois dans l'infrarouge et dans l'effet Raman (sauf trois vibrations gauches, inactives dans l'infrarouge). Nos résultats expérimentaux indiquent, en effet, l'apparition simultanée de nombreuses fréquences dans l'absorption et dans la diffusion.

Pyridine I. R.	605 *F*		708 *F*	746 *F*	811	890 *f*	984 *F*	1 020 *F*	1 052 *f*	1 125 *f*	1 190 *f*	cm^{-1}
— Raman...	604	652				880	990	1 028	1 060	1 144	1 207	
Benzène I. R.		677 *F*	770 *f*	847 *aF*	963 *f*		1 022 *F*	1 153	1 267			cm^{-1}
— Raman...	605			849		992			1 178			

Pyridine, infra-rouge : il existe des mesures antérieures de Coblentz (5) au-dessus de 750 cm^{-1}. Spectre Raman d'après Kohlrausch
Benzène, infra-rouge : résultats empruntés à nos déterminations (3). Spectre Raman d'après divers auteurs.

Remarques. — D'une manière générale, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, le passage du carbure au dérivé hétérocyclique ne modifie pas beaucoup les fréquences des bandes d'absorption ou des raies Raman.

Les modes de vibration 6*ab* et 1 (fig. 2) sont inactifs pour le benzène dans l'absorption. Les raies Raman correspondantes possèdent des fréquences de 605 et 992 cm^{-1} environ. Avec la pyridine, les interdictions sont levées, et il apparaît des bandes d'absorption vers 605 et 984 cm^{-1}. Inversement, le mode de vibration 18*a* ne donne pas de raie Raman avec le benzène (fréquence de la bande d'absorption : 1 022 cm^{-1} environ), mais, avec la pyridine, pour la même raison que plus haut, on observe, dans le spectre de diffusion, une fréquence voisine de 1 028 cm^{-1}.

Les bandes infrarouges très fortes vers 708 et 746 cm^{-1} de la pyridine ne se retrouvent pas dans le spectre Raman. Nous pensons que les vibrations correspondantes impliquent une déformation gauche de la molécule (γ (CH)), et l'on sait que, dans ce cas, les raies Raman restent faibles : c'est ainsi que nous nous expliquons leur absence. Dans l'état actuel de nos connaissances, il est dificile de procéder à une identification des modes de vibration qui correspondent à ces deux bandes infrarouges. Pour la fréquence 708 cm^{-1}, nous proposons la vibration 11 (fig. 2) (fréquence pour le benzène : 677 cm^{-1}) et, pour la fréquence 746 cm^{-1}, la vibration 5 (vibration inactive pour le benzène).

Nous suggérons également la possibilité, sous toutes réserves, d'identifier la fréquence 880 cm^{-1} avec la vibration 10 *ab*, la fréquence 1 125 cm^{-1} avec la vibration 15. Nous sommes d'accord avec Kohlrausch pour choisir la vibration 9 *ab* pour la fréquence 1 190-1 207 cm^{-1}.

La forte raie Raman de la pyridine vers 652 cm^{-1}

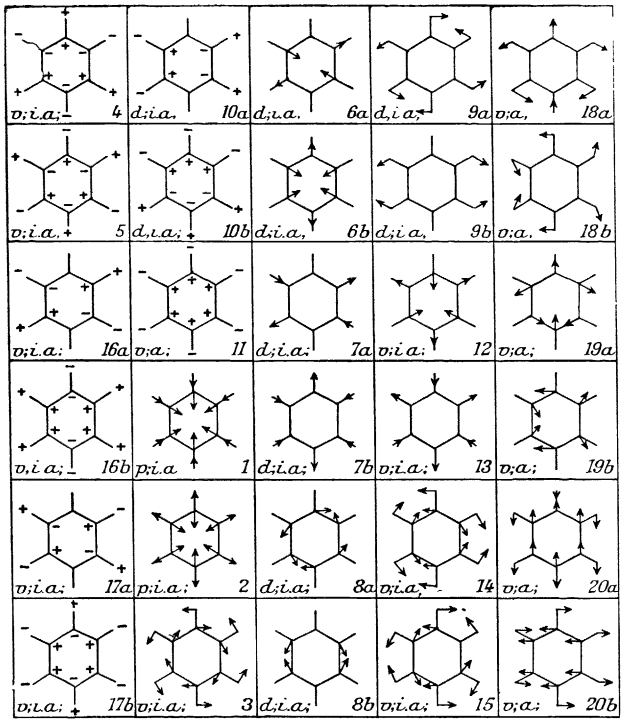


Fig. 2.

ne correspond à aucune bande infrarouge. Jusqu'à présent, à notre connaissance, on n'a pas donné d'interprétation relativement au mode de vibration correspondant. Suivant une hypothèse séduisante, les deux modes 6 *a* et 6 *b*, qui sont indiscernables pour le benzène, deviendraient distincts pour la pyridine et, si 6 *a* est représenté par la fréquence 605 cm^{-1}, 6 *a* pourrait s'identifier avec la fréquence 652 cm^{-1}. Il n'y a rien d'étonnant à ce que la vibration 6 *a*, bien que permise dans l'infrarouge ne donne qu'une bande d'intensité non mesurable (voir ci-dessous picolines). Mais il semblerait que la raie 652 cm^{-1} est dépolarisée, alors que la vibration 9 *a* devrait donner une raie polarisée.

b) **Picolines et toluène.** — Le toluène, on le sait, possède la symétrie C_{2v} (un axe binaire contenu dans le plan de la molécule). Sauf pour trois vibrations gauches, inactives dans l'absorption, il y a correspondance entre les spectres infrarouge et Raman. Les α et β picolines, si nous supposons également la molécule plane, n'ont plus d'autre élément de symétrie que le plan de la molécule (symétrie C_{1v}). Donc, tous les modes de vibration sont actifs dans les deux phénomènes. On observe bien, en effet, dans le tableau suivant, une bonne correspondance, au moins pour les bandes fortes, entre les nombres obtenus par absorption et par diffusion.

α Picoline I. R. :																
550 m	631 m		727*aF*	750*F*	800*f*			882*f*		976*F*	1 018 m		1 103*f*		1 136*f*	1 240*f*	1 280*f*	cm^{-1}
α Picoline Raman :																		
547	630				801	812				980		1 050				1 248	1 292	
β Picoline I. R. :																		
	625 m	662 m	709*aF*	752*f*	775*f*	793*F*		873*f*	909*f*	992*aF*	1 025 m			1 110		1 222 m		cm^{-1}
β Picoline Raman :																		
543		664	710			797				989	1 030	1 059	1 087			1 213		
Toluène I. R. :																		
531 m	637 m	695*F*	731*F*		782 m		843*f*	895*f*	953*f*		1 028*F*	1 060*aF*		1 166m				cm^{-1}
Toluène Raman :																		
521	622		729		785		842	892		1 002	1 032		1 153		1 176	1 249		cm^{-1}
Vibration correspondante :																		
6*b*	6*a*		11 ou 5	10 *(ab)*						12	2			9 *(ab)*			19*b*	

Picoline, infra rouge : il existe des mesures antérieures de Coblentz à partir de 680 cm^{-1} environ.
α *et* β *Picolines*, spectres Raman d'après Bonino et Manzoni-Ansidei (7). Voir aussi (11) et (12).
Toluène, infra rouge : résultats empruntés à nos déterminations (3). Spectre Raman d'après divers auteurs.

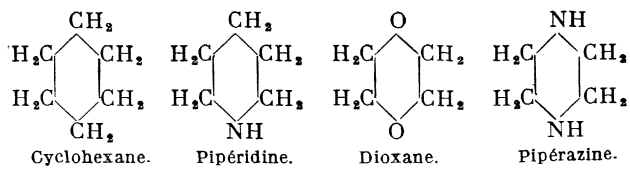
Remarques. — La vibration (6 *b*) est beaucoup plus sensible que (6 *a*) à l'influence du substituant, c'est pourquoi, par rapport à la pyridine, la fréquence de la première vibration a notablement diminué, alors que la deuxième n'a subi qu'une modification bien plus faible.

L'attribution des fréquences 1 166 et 1 110 cm^{-1}, 1 240 et 1 222 cm^{-1} aux vibrations (9 *ab*) et (19 *b*) n'est pas sûre. Nous pensons néanmoins qu'il s'agit d'une vibration plane de déformation dans laquelle les atomes d'hydrogène jouent un rôle ((δ (CH)).

Comme pour la pyridine, le remplacement de CH par N dans le noyau ne modifie pas beaucoup la fréquence des vibrations.

Les spectres des α et β picolines sont assez voisins, mais néanmoins assez différents pour pouvoir être utilisés dans un but analytique, principalement entre 650 et 750 cm^{-1}.

II. — Au cyclohexane, nous comparerons la pipéridine, le dioxane, la pipérazine, dont nous rappelons les formules :



Le problème est beaucoup plus compliqué que dans le cas du noyau benzénique. Kohlrausch et Stockmair (2) ont étudié en détail la symétrie de ces molécules. Nous indiquerons leurs conclusions, et nous verrons comment elles s'appliquent à nos déterminations.

Le cyclohexane peut posséder une forme plane avec un axe sénaire, perpendiculaire au plan de la molécule (symétrie D_{6h}), ou bien une configuration gauche, dite en forme de cuvette, avec un axe binaire contenu dans le plan de symétrie (symétrie C_{2v}), ou bien une configuration gauche, dite en forme de chaise, avec un centre de symétrie (symétrie $S_6 u$). Malgré certaines difficultés d'interprétation, il semble que cette dernière hypothèse présente 85 pour 100 de probabilité. Avec la symétrie $S_6 u$, il ne doit y avoir aucune concordance entre les bandes infrarouges et les raies Raman : celles que l'on observe sont assez rares et peuvent provenir, ou bien de la présence d'une deuxième forme (en petite quantité), ou bien de coïncidences fortuites d'harmoniques infrarouges avec des fréquences Raman.

Passant à la *pipéridine*, les seules possibilités sont les symétries possibles, sont C_{2v} ou C_{1v} suivant que la molécule est supposée plane ou gauche (les formes gauches, en chaise ou en cuvette conduisant au même résultat). Comme il doit y avoir une concordance, presque complète dans le premier cas et complète dans le deuxième, entre les résultats de l'absorption et ceux de la diffusion, nous ne pouvons pas utiliser le spectre infrarouge pour décider si la molécule de pipéridine est plane ou non. Nous devons remarquer le nombre élevé des bandes infrarouges qui correspondent à des raies Raman, et également, par rapport au cyclohexane, l'augmentation très nette des bandes infrarouges (par suite de la disparition des interdictions correspondant à la symétrie $S_6 u$).

Avec le *dioxane*, l'alternance très remarquable entre les spectres infrarouge et Raman indique que nous avons une molécule avec centre de symétrie. Si elle est plane, la symétrie s'écrit : D_{2h}, et, si elle est gauche : C_{2h}. Nous pensons, avec Kohlrausch, que cette dernière hypothèse est plus vraisemblable. Il n'existe probablement qu'une seule forme moléculaire, alors qu'avec le cyclohexane, on peut admettre jusqu'à un certain point une faible quantité d'une deuxième forme. La *pipérazine* conduit aux mêmes déductions que le dioxane. Malheureusement le spectre Raman ne nous semble pas connu, et les mesures dans l'infrarouge apparaissent comme beaucoup moins sûres que celles des autres corps. En effet, la pipérazine est peu soluble dans nos solvants habituels (CS_2, CCl_4, etc.), et, de plus, cette substance est très difficile à obtenir anhydre, de sorte que son examen sous forme d'une mince couche solide a conduit à une très forte absorption dans une grande partie du spectre. Pour ces raisons, nous considérons les nombres relatifs à la pipérazine comme provisoires.

Cyclohexane I. R. :													
525 m 678 m 719*F*	793*f*	865*F*	906*F*	1 028		1 270*f*		1 324*aF*					cm^{-1}
Cyclohexane Raman :													
	800*f*			1 026	1 555	1 284			1 344				
Pipéridine I. R. :													
552*F* 649*aF* 673*f*	704*f*	739*F*	791*f*		855 m	906*f*	1 000*f*		1 038*F*	1 080*F*	1 104*F*	1 142*f*	cm^{-1}
Pipéridine Raman :													
		751	791	814	859	898			1 034	1 049	1 114	1 143	1 167
Dioxane I. R. :													
615*F* 878*F*		1 059*F*	1 094*F*				1 243*f*	1 293*F*					cm^{-1}
Dioxane Raman :													
833	1 014			1 107	1 123	1 215			1 303				
Pipérazine I. R. :													
645 m 908*f*		1 098*f*	1 123*f*		1 288*F*								

Cyclohexane, infra rouge : nombres empruntés à nos mesures antérieures. Spectre Raman suivant Kohlrausch.

Pipéridine, infra rouge : il existe des mesures antérieures de Coblentz à partir de 690 cm^{-1} environ. Spectre Raman suivant Kohlrausch.

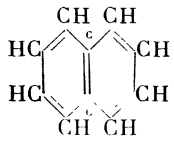
Dioxane, infra rouge : les mesures de Mc Kinney, Leberknight et Warner (8) s'arrêtent à 700 cm^{-1} environ et ont été faites indépendamment de nous. Spectre Raman suivant Kohlrausch.

Remarques. — Nous avons trouvé pour la pipéridine, entre 500 et 739 cm^{-1}, au moins trois bandes auxquelles ne correspondent pas de raies Raman. Il n'est pas impossible qu'il s'agisse de vibrations de déformation dans lesquelles l'hydrogène joue un rôle important et qui sont perpendiculaires aux plans de la molécule supposée gauche ((γ (CH)).

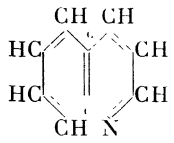
Il est très remarquable de constater la pauvreté en bandes du spectre infrarouge du dioxane et de la pipérazine, ce qui, même sans connaître le spectre Raman, indique nettement l'existence de nombreuses vibrations interdites. La comparaison entre la pipérazine et la pipéridine nous paraît particulièrement instructive à ce point de vue.

III. — Au naphtalène se rattachent la quinoléine et l'isoquinoléine. (Comme pour le noyau benzénique, nous donnons les formules classiques, mais

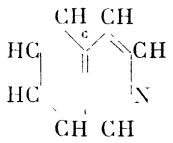
l'existence des doubles liaisons ne nous paraît pas prouvée.)



Naphtalène.



Quinoléine.



Isoquinoléine.

Des travaux antérieurs, tant de Kohlrausch [9] que de nous-même [10] ont conduit à la conclusion que la symétrie de la molécule de naphtalène était D_{2h} (axe de symétrie binaire, perpendiculaire au plan de la molécule). On s'explique très bien l'alternance entre les spectres infrarouge et Raman. Celle-ci disparaît avec la quinoléine et l'isoquinoléine : ce qui est normal puisque, avec ces substances, l'axe binaire a disparu et que le seul élément de symétrie de ces molécules hétérocycliques peut être le plan de la molécule, si toutefois ces molécules sont planes (symétrie C_{1v}).

La concordance entre le nombre et la position des bandes infrarouges et des raies Raman est meilleure, dans le cas de la quinoléine, que dans celui de l'isoquinoléine. Comme pour le cas du noyau benzénique, on remarque que l'introduction de N à la place de CH dans le noyau, ne modifie pas beaucoup les fréquences des modes de vibration. Lorsque ceux-ci seront déterminés pour le naphtalène, on pourra les généraliser facilement au cas de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

Naphtalène I. R.		619*F*	641*f*	687*f*	712*f*		781*F*	819*f*	880*f*	961 m	1 000*f*		1 127*aF*		cm⁻
— Raman	512					761						1 026		1 153	
Quinoléine I. R.		607*f*	687*f*	734*F*		776*F*	867*f*	942*F*		1 008*f*	1 123*F*		1 240*f*		cm⁻¹
— Raman	518		701	729	755	777		949	975	1 008	1 113	1 137	1 248		
Isoquinoléine I. R.		647*f*	744*F*			805*tf*	832*F*	947 m		1 028*f*	1 123*f*	1 176	1 248		cm⁻¹
— Raman.....	519	634	737			779		969	1 010	1 031	1 135	1 175	1 252		

Naphtalène, infra rouge : nombres empruntés à nos mesures antérieures. Spectre Raman suivant divers auteurs.

Quinoléine, infra rouge : il existe des mesures antérieures de Coblentz à partir de 830 cm⁻¹ environ. Spectre Raman suivant Bonino et Manzoni-Ansidei [7]. Voir aussi [12].

Isoquinoléine : spectre Raman suivant Bonino et Manzoni-Ansidei [7]. Voir aussi [12].

Remarque. — Les spectres de la quinoléine et de l'isoquinoléine apparaissent comme assez voisins, mais non identiques. Les différences les plus sensibles se placent entre 600 et 800 cm⁻¹.

Nous remercions vivement M. le Professeur Cotton, membre de l'Institut, pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à nos travaux, ainsi que Mme Freymann et M. J. P. Mathieu qui ont bien voulu nous faire profiter de leur expérience en chimie organique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. Lecomte. *C. R.*, 1932, **196**, 1011 ; P. Lambert. *C. R.*, 1929, **189**, 155 ; *Ann. Phys.*, 1932, **18**, 331-390; J. Lecomte. *Traité de Chimie organique* (Grignard et Baud), 1936, **2**, 143-290.

[2] Kohlrausch (K. W.F.). *Z. phys. Chem.* (B), 1935, **30**, 305-315 ; K. W. F. Kohlrausch et W. Stockmair ; *ibid.*, 1936, **31**, 382-401.

[3] J. Lecomte. *J. de Phys.*, 1937, **8**, 489-497 ; *ibid.*, 1938, **9**, 13-26.

[4] K. W. F. Kohlrausch. *Phys. Z.*, 1936, **37**, 58-79.

[5] W. W. Coblentz. Investigations of infrared spectra. Carnegie Inst., 1905, n° 35.

[6] J. Lecomte et P. Lambert. Public. Sc. et Techn. Ministère de l'Air, 1933, n° 34 ; *Ann. Phys.*, 1932, **18**, 331-390.

[7] G. B. Bonino et R. Manzoni-Ansidei. *Mem. Accad. Bologna*, 1933, **1**, 1-7.

[8] D. S. Mc Kinney, C. E. Leberknight et J. C. Warner. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 481-484.

[9] K. W. F. Kohlrausch. *Ber. dtsch. Chem. Ges*, 1935, **68**, 893-895.

[10] P. Lambert et J. Lecomte. *Ann. Com. Liq.*, 1938, n° 1, 111-126.

[11] K. W. F. Kohlrausch, A. Pongratz, R. Seka. *Sitz. Akad. Wien* II *b*, 1937, **146**, 213-225.

[12] S. K. K. Jatkar. *Indian J. Phys.*, 1936, **10**, 23-30.