



HAL
open science

II. Spectres d'absorption de dérivés mono et disubstitués du benzène

Annie Depaigne-Delay, Jean Lecomte

► **To cite this version:**

Annie Depaigne-Delay, Jean Lecomte. II. Spectres d'absorption de dérivés mono et disubstitués du benzène. *Journal de Physique et le Radium*, 1946, 7 (2), pp.38-42. 10.1051/jphys-rad:019460070203801 . jpa-00233951

HAL Id: jpa-00233951

<https://hal.science/jpa-00233951>

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.

II. SPECTRES D'ABSORPTION DE DÉRIVÉS MONO ET DISUBSTITUÉS DU BENZÈNE

Par M^{me} ANNIE DEPAIGNE-DELAY et M. JEAN LECOMTE.

Sommaire. — Nous donnons, entre 5 et 8 μ , les spectres d'absorption d'une cinquantaine de dérivés mono ou disubstitués du benzène qui, pour la plupart, n'avaient pas encore été mesurés dans notre région. En classant ces substances par ordre de poids moléculaire croissant, on voit apparaître, en passant de l'une à l'autre, des suites de bandes, que nous avons essayé d'identifier avec des modes de vibration déterminés. On obtient, ainsi, un ordre de grandeur pour les fréquences de plusieurs vibrations du benzène, inactives à la fois dans l'absorption et dans la diffusion, pour lesquelles les interdictions se trouvent levées lorsqu'on les passe à des dérivés mono ou disubstitués.

La première partie de cet exposé s'est occupée de l'absorption du benzène, de la symétrie de sa molécule et de ses modes de vibration. On a vu que les spectres moléculaires s'interprètent actuellement le mieux en admettant, pour la molécule de benzène, une symétrie sénaire (D_{6h}), de sorte que sur ses 20 vibrations distinctes, 7 donnent des raies Raman, 4 conduisent à des bandes infrarouges et 9 restent inactives dans les deux cas. En passant aux dérivés mono, di, etc., hexasubstitués, la symétrie des molécules examinées diminue et ces 9 dernières vibrations deviennent, on le sait, actives en partie ou en totalité dans la diffusion ou dans l'absorption. De cette manière, on peut obtenir une vérification des nombres d'onde proposés pour les vibrations inactives du benzène.

Au point de vue analytique, il semblait important de voir si la région choisie conduisait à des distinctions assez nettes entre homologues et isomères. Il existait donc un double intérêt à reprendre, d'une manière systématique, les mesures de l'absorption infrarouge des dérivés mono et disubstitués du benzène. Le spectromètre enregistreur à prisme de fluorine [1] qui nous avait déjà servi dans la première partie a été encore utilisé entre 5 et 8 μ .

Il donne une dispersion meilleure que celle dont disposaient les auteurs des travaux antérieurs sur le même sujet, et dont nous donnerons un rapide aperçu.

Relativement aux dérivés mono ou disubstitués, il n'existe jusqu'ici, à notre connaissance, aucun travail d'ensemble. Pour les dérivés monosubstitués, nous passons sur les travaux de Coblenz 1905 [2] et de J. Lecomte 1937 [3], exécutés avec une dispersion trop faible. Pour les chloro, bromo et iodobenzènes, voir : Daugherty 1929 [4], Purvis 1923 [5], Plum 1927 [6]; pour le toluène et l'aniline, voir : Kettering et Sleator 1933 [7]; pour l'aniline et le benzonitrile, voir : Bell 1925 [10]. Pour l'aniline et le phénol, voir Hofstadter et Herman 1939 [9], pour le phénol, voir : Brattain [10]. Les études sur les dérivés disubstitués correspondent toutes à une trop faible dispersion (Coblenz 1905 [2], J. Lecomte 1938 [3], Coblenz et Stair 1935 [11], etc.).

Suivant l'usage, nous avons groupé les résultats en tableaux, où les positions des bandes sont indiquées par des traits, dont la hauteur est sensiblement proportionnelle à leur intensité. On voit immédiatement qu'il existe des suites de bandes dont les fréquences se déplacent régulièrement, lorsque le

pois du substituant varie. Ces suites se déterminent, quand on passe d'un dérivé à un autre, en ayant égard non seulement à la position, mais encore à l'intensité des bandes. Généralement, comme on pouvait le prévoir, le déplacement est d'autant plus important que la variation du poids du substituant se présente comme plus grande.

1. Dérivés monosubstitués. — Ils correspondent à une symétrie assez faible C_{2v} , ce qui, d'une part, lève les dégénérescences qui existent dans le cas du benzène, et d'autre part, rétablit la concordance entre Raman et infrarouge. Sur les 30 modes de vibration que l'on prévoit pour un modèle à 12 masses (le substituant étant considéré comme ponctuel), 27 sont permis dans les deux phénomènes, 3 restant actifs seulement dans la diffusion et interdits dans

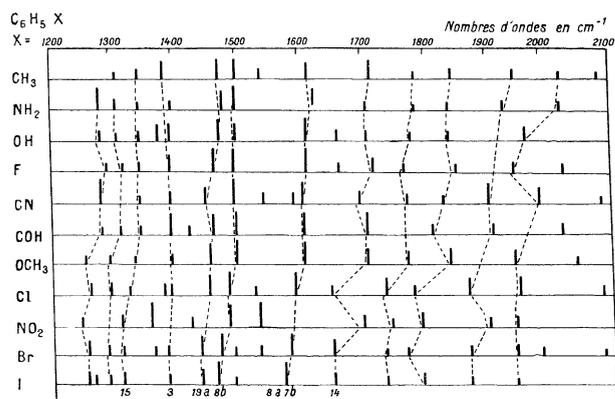


Fig. 1. — Dérivés monosubstitués du benzène.

l'absorption. Mais il arrive souvent que des vibrations, quoique permises, n'apparaissent pas parce que les bandes infrarouges ou les raies Raman correspondantes restent trop faibles pour se laisser observer. Souvent aussi, les intensités des bandes se présentent comme complémentaires dans les deux phénomènes, un fort maximum d'absorption pouvant ne correspondre qu'à une faible raie Raman et réciproquement. C'est pourquoi on ne saurait trop recommander d'étudier simultanément l'absorption et la diffusion. L'ensemble des résultats se trouve dans la figure 1.

L'identification d'un certain nombre de suites de raies Raman avec les modes de vibration a été donnée par Kohlrausch et Wittek [12]. Nous nous inspirerons de ces résultats en essayant de les compléter.

Suites identifiées.

| | | | |
|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Suites (cm^{-1})..... | 1308-1342 | 1377-1398 | 1436-1477 |
| Modes de vibration... | 15 | 3 | 19 a |
| Suites (cm^{-1})..... | 1466-1499 | 1572-1615 | 1650-1721 |
| Modes de vibration... | 8 b | 8 a + 7 b | 14 |

Les modes de vibration indiqués sont donnés suivant la notation de Wilson et représentés dans la figure 3 de la 1^{re} Partie.

Les fréquences d'un certain nombre d'autres suites n'ont pas été attribuées à des modes de vibration fondamentaux. Cependant ces suites semblent assez régulières, bien que certaines restent incomplètes. Voici les nombres d'onde extrêmes entre lesquels elles varient suivant le substituant :

| | | | |
|----------------------------------|-------------|-----------|-----------|
| Suites (cm^{-1})..... | { 1254-1291 | 1287-1319 | 1730-1785 |
| | { 1790-1851 | 1862-1937 | 1941-2020 |

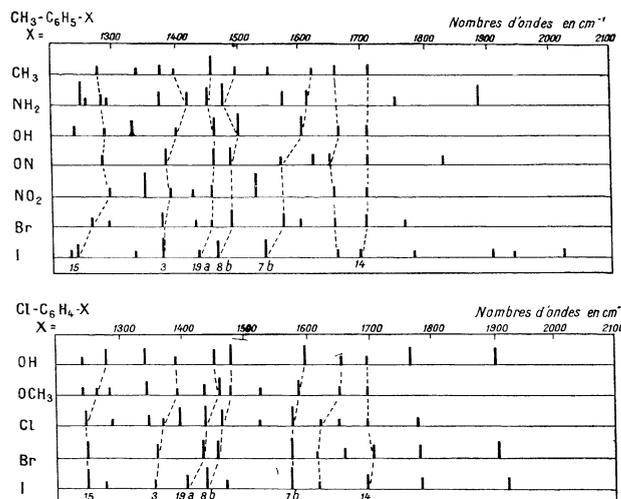


Fig. 2 et 3. — Dérivés disubstitués *ortho*.

Dans l'ensemble, l'influence du substituant reste assez faible, aussi les identifications ne peuvent-elles se faire qu'avec des modes de vibration faisant jouer au substituant un rôle peu important. Cette remarque permet de justifier les attributions. Par exemple :

La vibration 19 *ab*, permise en absorption dans le cas du benzène, se dédouble pour les dérivés monosubstitués en 19 *a* et 19 *b*. La première correspond à un mode de vibration où le substituant X prend une part assez faible à l'oscillation : par conséquent, sa fréquence se trouvera peu modifiée lorsque X variera. On prévoit, au contraire, pour 19 *b* un changement important. La fréquence de la vibration 19 *ab* pour le benzène étant 1475 cm^{-1} , les considérations précédentes engagent à choisir pour 19 *a* la suite $1436-1477 \text{ cm}^{-1}$. Cette attribution se justifie d'autre part par le fait que 19 *a* correspond à une raie Raman dépolarisée, et 19 *b* à une raie polarisée. Le même raisonnement se répète pour les autres suites.

La vibration 8 *ab*, interdite en absorption pour le benzène, devient permise pour les dérivés monosubstitués par suite de la diminution de symétrie.

Elle se dédouble en 8 *a* et 8 *b*. Il en est de même pour 7 *ab*. Dans ce dernier cas, on notera qu'avec le benzène, il s'agit d'une vibration de valence C-H,

la molécule de benzène, de deux substituants en position ortho ou méta correspond à une diminution considérable de symétrie. Avec deux substituants identiques, elle devient C_{2v} , comme pour les dérivés monosubstitués. Si les deux substituants sont différents, le seul élément de symétrie de la molécule est son plan (C_s). Au contraire, les dérivés

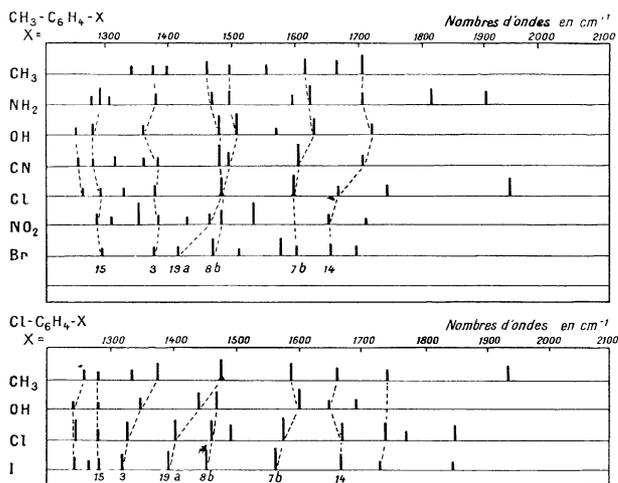


Fig. 4 et 5. — Dérivés disubstitués *mé*ta.

qui se situe vers $3\ 000\text{ cm}^{-1}$. Quand on remplace un des atomes d'hydrogène par le substituant X, l'une des vibrations (7 *a*) reste vers $3\ 000\text{ cm}^{-1}$, tandis que l'autre (7 *b*) émigre dans notre région vers $1\ 600\text{ cm}^{-1}$.

On peut remarquer que nous aboutissons à des suites plus nombreuses que celles indiquées par Kohlrausch. C'est que le spectre infrarouge comporte, en plus des bandes fondamentales, aussi des combinaisons et des harmoniques, alors que le spectre Raman donne presque exclusivement les vibrations fondamentales. Étant donné le nombre des combinaisons ou des harmoniques permis avec des composés présentant une symétrie aussi peu élevée que ces dérivés monosubstitués, l'attribution de fréquences harmoniques ou de combinaison à des séries de bandes risque d'être très arbitraire.

2. Dérivés disubstitués. — L'introduction, dans

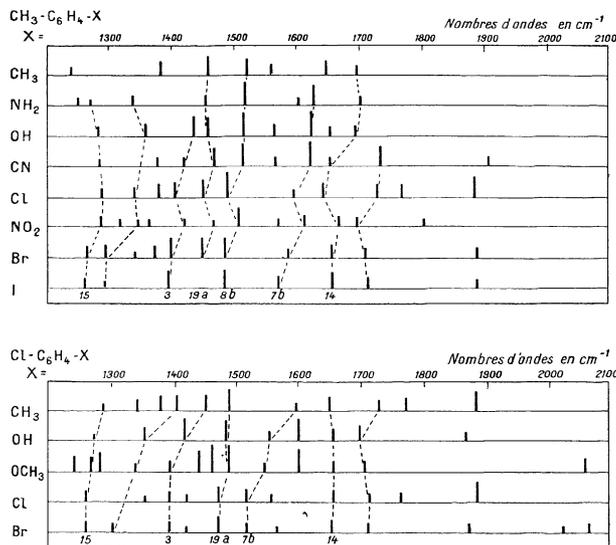


Fig. 6 et 7. — Dérivés disubstitués *para*.

para, lorsque les deux substituants sont identiques, conservent une symétrie plus élevée, comportant, en particulier, un centre (D_{2h}). Par conséquent, on peut s'attendre à un spectre plus pauvre en bandes. Ainsi les modes de vibration 3, 7 *b*, 8 *ab* deviennent interdits dans les dérivés *para* symétriques. Les résultats se trouvent dans les figures 2 à 7, où ils ont été classés suivant les modèles moléculaires $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ et $\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-X}$, pour les trois positions : ortho, méta et *para*.

Kohlrausch [13] a donné l'analyse des spectres Raman des dérivés *mé*ta et *para*. Nous avons largement utilisé ses résultats.

Suites identifiées.

| Dérivés ortho : | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| Suites (cm^{-1}) | 1240-1293 | 1351-1420 | 1406-1462 | 1441-1501 | 1565-1519 | 1652-1663 | 1694-1712 | | |
| Modes de vibration | 15 | 3 | 19a | 8b | 7b | - | 14 | | |
| Dérivés méta : | | | | | | | | | |
| Suites (cm^{-1}) | 1247-1261 | 1282-1312 | 1321-1377 | 1396-1482 | 1460-1499 | 1564-1620 | 1655-1709 | | |
| Modes de vibration | - | 15 | 3 | 19a | 8b | 8a ou 7b | 14 | | |
| Dérivés para : | | | | | | | | | |
| Suites (cm^{-1}) | 1255-1292 | 1297-1360 | | 1376-1381 | 1396-1436 | | 1447-1460 | | |
| Modes de vibration | 15 | - | | - | 3 | | 19a | | |
| Suites (cm^{-1}) | 1470-1517 | 1573-1650 | | 1650-1695 | 1697-1736 | | - | | |
| Modes de vibration | 8b | 7b | | 14 | - | | - | | |

La plupart des produits dont nous disposons possédaient deux substituants différents, c'est pourquoi les spectres des dérivés para se présentent, en général, comme aussi riches en bandes que ceux des dérivés ortho et méta correspondants. Nous avons groupé, dans les tableaux de la figure 8,

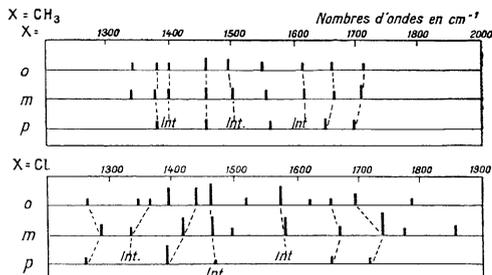


Fig. 8. — Dérivés disubstitués symétriques *para*.

les résultats relatifs aux dérivés correspondant à deux substituants identiques, ce qui permet de faire ressortir plus nettement l'absence de certaines bandes d'absorption.

La vibration 3 du noyau benzénique est interdite pour le para-xylène et pour le para-dichloro-benzène. D'ailleurs la suite correspondante reste faible pour les dérivés dissymétriques.

Vibration 8 *b* : la bande trouvée pour le para-

xylène à 1517 cm^{-1} s'attribue à une vibration de déformation du groupement CH_3 , et non à la vibration du noyau benzénique qui est interdite. Dans la même suite, la bande du para-dichloro-benzène se présente comme beaucoup plus faible que celles qui lui correspondent dans l'ortho et le méta-dichloro-benzène : il s'agit peut-être de la coïncidence fortuite d'un harmonique ou d'une bande de combinaison.

Vibration 7 *b* : elle manque, conformément à la théorie dans les spectres des para-xylène et para-dichloro-benzène.

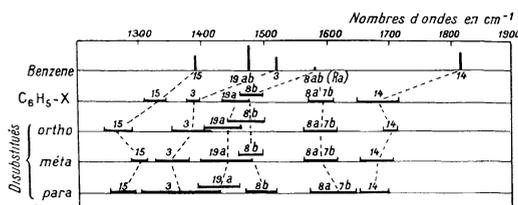


Fig. 9. — Comparaison entre les suites identifiées et les vibrations du benzène.

La figure 9 résume les attributions des vibrations aux suites observées et permet de se rendre compte des modifications de fréquence qu'éprouvent les vibrations du benzène, lorsque l'on passe à des dérivés mono ou disubstitués.

| | Dérivés monosubstitués (cm^{-1}). | Dérivés disubstitués (cm^{-1}) | | |
|-----------------------------|--|---|--------------|-----------|
| | | ortho. | meta. | para. |
| $\delta(\text{CH}_3)$ | 1468 | 1462-1457 | 1462 | 1453-1460 |
| » dans OCH_3 . | 1453 | 1441 | - | 1441-1460 |
| $\delta(\text{NH}_2)$ | 1626 | 1574 | 1636 (large) | 1602 |
| $\delta(\text{OH})$ | 1367 | 1333 (large) | 1358 (large) | - |
| $\nu(\text{CN})$ | 2242 | 2237 | 2242 | 2237 |
| $\nu(\text{NO}_2)$ | 1363 | 1351 | 1357 | 1347 |
| | 1529 | 1529 | 1531 | 1508 |

Remarque. — Un certain nombre de maxima d'absorption échappent à la classification précédente. C'est que nous avons considéré, dans ce qui précède, les substituants comme des masses ponctuelles. En réalité, nous devons tenir compte des vibrations propres à ces substituants qui tombent dans notre région spectrale. Nous avons pu ainsi identifier : une vibration de déformation du groupement CH_3 , qui se retrouve aussi dans le grou-

pement OCH_3 : $\delta(\text{CH}_3)$, la vibration de déformation plane du groupement NH_2 : $\delta(\text{NH}_2)$, une vibration de déformation (plane ?) du groupement OH : $\delta(\text{OH})$, la vibration de valence du groupement $\text{C} \equiv \text{N}$: $\nu(\text{CN})$, la vibration de valence $\text{C}=\text{O}$ dans le groupement aldéhyde COH : $\nu(\text{CO})$; les deux vibrations de valence, symétrique et anti-symétrique de valence du groupement NO_2 : $\nu(\text{NO}_2)$.

M. le Professeur Cabannes, Directeur du Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, a bien voulu s'intéresser à ce travail et nous fournir les moyens matériels importants nécessaires à sa

réalisation. Le Dr Lenormant a mis aussi à notre disposition le spectromètre réglé et mis au point par lui-même. Nous les prions d'agréer nos très sincères remerciements.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] M^{lle} A.-M. VERGNOUX, D^r H. LENORMANT et J. LECOMTE, *Cahiers de Physique* (sous presse).
- [2] W. W. COBLENTZ, *Phys. Rev.*, 1905, **20**, p. 337-363; Investigations of infrared Spectra. *Publ. Carnegie Inst.*, n° 35, Washington, D. C. 1905.
- [3] J. LECOMTE, *J. de Physique*, 1937, **8**, p. 489-497; 1938, **9**, p. 13-27.
- [4] J. F. DAUGHERTY, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, p. 1549-1557.
- [5] J. E. PURVIS, *Proc. Cambridge phil. Soc.*, 1923, **21**, p. 556-563.
- [6] W. B. PLUM, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, p. 172-177.
- [7] C. F. KETTERING et W. W. SLEATOR, *Physics*, 1933, **4**, p. 39-49.
- [8] F. K. BELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **47**, p. 2192-2206; 1935, **57**, p. 1023-1025.
- [9] W. R. HOFSTADTER et R. C. HERMAN, *J. Chem. Phys.*, 1937, **7**, p. 802-804.
- [10] R. R. BRATTAIN, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 298-299.
- [11] W. W. COBLENTZ et R. STAIR, *Bull. of Stand. J. Res.*, 1935, **15**, p. 295-316.
- [12] K. W. F. KOHLRAUSCH et H. WITTEK, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, II b*, 1941, **150**, p. 75-98; *Monatsh.*, 1941, **74**, p. 1-24.
- [13] K. W. F. KOHLRAUSCH et O. PAULSEN, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, II b*, 1939, **147**, p. 344-365; *Monatsh.*, 1939, **72**, p. 268-289.
- [14] E. HERZ et K. W. F. KOHLRAUSCH, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, II b*, 1942, **154**, p. 109-122; *Monatsh.*, 1942, **74**, p. 175-188.