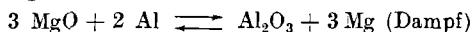


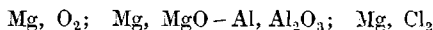
wurde die Bildungsenergie des Magnesiumchlorids erhalten. Auf die bequeme Darstellung des Magnesiumchlorids aus dem Oxyd durch Umsetzung mit Chlor wurde hingewiesen.

3. Die Gleichgewichtstemperaturen für die Reaktion:



wurde für einen Dampfdruck des Magnesiums von 1,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$  Atm. berechnet.

4. Durch Messung der Ketten:



konnten die Ergebnisse der thermodynamisch berechneten Energiewerte gestützt werden. Mit den E.M.K.-Werten der Ketten stimmt die von *Moose* und *Parr* gemessene Bildungswärme des Magnesiumoxyds am besten überein.

5. Aus den E.M.K.-Werten der Chloridkette in geschmolzenem Carnallit ist zu ersehen, dass das Magnesiumion darin recht stabile Chloridkomplexe bildet.

6. In der mit Magnesiumoxyd gesättigten Carnallitschmelze reagierte eine mit Sauerstoff bespülte Goldanode als Chlorid-elektrode.

An der Messung der Ketten haben sich die Herren cand. Ing.-Chem. *M. Pulver*, *W. Goedkoop*, *Oe. Barta*, *Ch. van Hall* und *W. Ockinga* beteiligt.

Die Untersuchung wurde durch ein Stipendium aus dem *Aluminiumfonds* ermöglicht. Der Fondskommission sei auch an dieser Stelle für die Gewährung des Stipendiums unser Dank ausgesprochen.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Techn.  
Hochschule, Zürich.

---

### 157. La structure des molécules organiques déterminée par les méthodes spectrales<sup>1)</sup>

par **Georges Allard.**

(21. X. 36)

Le problème le plus important que puisse se poser à l'heure actuelle le chimiste organicien est, sans contredit, la détermination de la structure des corps connus. En effet, le problème de la préparation d'espèces nouvelles lui-même se ramène, en dernière analyse, au précédent puisque dans la grande majorité des cas le chimiste sera guidé, dans son travail, par le désir d'obtenir une substance douée de propriétés déterminées, données à l'avance, c'est-à-dire par le désir

<sup>1)</sup> Conférence faite à l'assemblée d'hiver de la Société suisse de chimie, le 29 février 1936, à Lausanne; publiée avec l'autorisation spéciale du Comité de rédaction.

d'associer, dans une même molécule, divers groupements d'atomes dont on sait, par ailleurs, que leur présence confèrera à la molécule les propriétés demandées: couleur, pouvoir tinctorial, odeur... La condition essentielle de la solution d'un tel problème est donc bien la connaissance structurale d'un nombre aussi grand que possible de substances déjà connues et de propriétés bien étudiées.

Les recherches des chimistes organiciens ont permis, dans un grand nombre de cas, d'effectuer cette détermination des structures et ont, par suite, donné des bases suffisantes pour la recherche d'espèces nouvelles douées de propriétés déterminées; mais encore faut-il s'entendre sur le sens du mot *structure*: la structure, déterminée chimiquement, d'un composé, comporte seulement la connaissance de l'enchaînement des divers atomes constituant la molécule de ce composé, et se schématise parfaitement dans sa formule développée; elle ne renseigne nullement sur les distances respectives des divers atomes constitutifs non plus que sur l'état électronique de ces atomes dans la molécule. La connaissance de ces données serait pourtant bien utile, car ce sont elles, vraisemblablement, qui pourraient nous apprendre comment la présence d'un groupement déterminé peut modifier les propriétés d'un autre groupement. Et puisque la chimie s'avère impuissante à résoudre un tel problème, force est de s'adresser à des méthodes physiques. Mais parmi les méthodes physiques qui, toutes, peuvent donner des renseignements intéressants, quelles seront les plus fructueuses?

Deux ordres de considérations vont nous amener à cette discrimination. Tout d'abord on doit penser que les méthodes de choix seront celles qui ont des points communs avec les méthodes chimiques; or, dans beaucoup de cas, la formule d'un composé reflète sa manière de se comporter vis-à-vis de réactifs suffisamment doux pour ne pas porter d'atteinte essentielle au squelette moléculaire, c'est-à-dire le comportement du corps dans des réactions régulières. Nous devons donc nous demander s'il existe un réactif physique modifiant, au moins transitoirement, les propriétés d'un corps sans porter atteinte à son squelette moléculaire; il en existe effectivement un, c'est la lumière, puisque l'absorption d'une radiation, par exemple, provoque l'excitation de la molécule avec retour ultérieur à l'état fondamental, ce retour s'accompagnant généralement d'une émission d'énergie. Il n'est d'ailleurs pas étonnant que la lumière puisse donner des renseignements importants sur la constitution des corps puisque ceux-ci sont constitués, en dernière analyse, de particules électrisées, électrons ou noyaux positifs, et qu'une onde lumineuse est l'ensemble d'un champ électrique et d'un champ magnétique alternatifs rectangulaires.

Mais il y a plus; si nous voulons déterminer les distances entre atomes constitutifs d'une molécule, nous devons nous adresser à

des phénomènes permettant de comparer ces distances à d'autres, bien connues et suffisamment petites pour que les rapports de ces distances puissent être déterminés avec une bonne précision: là encore, nous ne trouvons que les ondes électromagnétiques qui, par l'intermédiaire de leurs longueurs d'onde, permettent de résoudre le problème.

La gamme des ondes électromagnétiques connues est énorme puisqu'elle s'étend des ondes hertziennes les plus longues aux rayons  $\gamma$  des corps radioactifs, en passant par l'infra-rouge, la lumière visible, l'ultra-violet et les rayons de Roentgen. Dans cette conférence, nous envisagerons seulement, et d'ailleurs brièvement, l'utilisation des radiations infra-rouges, visibles et ultra-violettes; nous nous limiterons même à quelques points relatifs à l'absorption et à la diffusion avec changement de fréquence de ces radiations.

On sait que l'absorption d'une radiation de fréquence  $\nu$  se fait toujours par quanta entier  $h\nu$ , l'effet de cette absorption étant de faire passer la molécule de l'état fondamental à un état excité correspondant à un niveau d'énergie supérieur; de plus l'énergie  $E$  d'une molécule, dans un état quelconque, peut, au moins en première approximation, être considérée comme la somme de trois termes:

$$E = E_r + E_v + E_e$$

$E_r$  étant l'énergie de rotation d'ensemble de la molécule,  $E_v$  l'énergie de vibration des atomes,  $E_e$  l'énergie électronique. Les variations possibles, d'après la théorie quantique, du premier terme sont toujours assez faibles, et si l'on pose:

$$\Delta E_r = h\nu$$

les fréquences  $\nu$  correspondantes se trouvent dans l'infra-rouge lointain. On pourra donc observer, dans cette partie du spectre, un ensemble de lignes d'absorption constituant le spectre de rotation pure et dont la connaissance donnera les grandeurs qui interviennent dans l'expression de l'énergie cinétique de rotation de la molécule, c'est-à-dire essentiellement ses moments d'inertie par rapport à trois axes rectangulaires convenablement orientés et passant par son centre de gravité. La détermination de ces moments d'inertie présente déjà un assez gros intérêt puisqu'ils ne dépendent que des masses des atomes constituants et de leurs distances; signalons en particulier que l'on pourra obtenir ainsi des renseignements sur la planéité de la molécule, puisque, si elle est plane, l'un des trois moments d'inertie, celui qui est relatif à l'axe normal au plan de la molécule, doit être égal à la somme des deux autres.

Les variations de l'énergie  $E_v$  de vibration sont beaucoup plus importantes que les précédentes et correspondent à des fréquences situées dans le proche infra-rouge. L'étude de l'absorption d'une substance dans cette région spectrale, plus commode au point de vue

expérimental que celle du spectre de rotation pure, renseignera sur les modes de vibration de la molécule, c'est-à-dire en définitive sur la grandeur de forces pseudo-élastiques qui ramènent les atomes à leur position d'équilibre pour peu qu'on les en écarte.

Quant au troisième terme, qui représente l'énergie électronique de la molécule, ses variations quantiquement permises sont encore beaucoup plus grandes, elles correspondent à des fréquences situées le plus souvent dans l'ultra-violet, quelquefois dans la région visible du spectre.

Il est d'ailleurs important de remarquer qu'un spectre d'absorption ultra-violet sera toujours compliqué; en effet, à chaque valeur possible  $\Delta E_e$  de l'énergie électronique correspondront non pas une seule raie d'absorption, mais un grand nombre de raies dont l'ensemble constitue un système de bandes; cela tient à ce que l'on doit considérer comme possibles tous les sauts quantiques représentés par la formule générale

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r$$

obtenue en associant, à la variation  $\Delta E_e$  toutes les variations possibles  $\Delta E_v$  de l'énergie de vibration et  $\Delta E_r$  de l'énergie de rotation. On conçoit ainsi que l'étude complète d'un spectre ultra-violet puisse renseigner, non seulement sur l'état électronique de la molécule, mais aussi sur ses états vibratoires et sur ses états de rotation: en d'autres termes, cette étude peut rendre les mêmes services que celles du spectre infra-rouge et du spectre de rotation pure. C'est même le seul moyen de connaître les états vibratoires et de rotation de molécules excitées électroniquement.

Malheureusement cette étude n'est possible que dans quelques cas, car elle implique que les spectres de bandes soient des spectres de bandes résolubles, c'est-à-dire constituées par un grand nombre de lignes fines très rapprochées, ce qui n'a guère lieu que pour des molécules très simples, généralement di- ou triatomiques et lorsque les substances sont prises à l'état gazeux. On a ainsi obtenu des renseignements importants que je ne rappellerai pas ici parcequ'ils sont, en général, assez bien connus: je crois plus intéressant de parler des résultats concernant les molécules plus compliquées.

Nous allons étudier successivement la détermination des états vibratoires et celle des états électroniques d'une substance.

### I. *Etats vibratoires.*

Nous avons déjà vu que le spectre d'absorption dans l'infra-rouge proche se compose de bandes ayant des fréquences moyennes égales aux fréquences de vibration de la molécule. Mais il existe une autre méthode de détermination de ces fréquences: c'est l'effet *Raman*. On sait en quoi il consiste; lorsqu'une radiation lumineuse

de fréquence  $\nu_0$  est diffusée par une molécule, on observe latéralement, disons à  $90^\circ$  de la direction de la radiation incidente, une diffusion de la lumière et cette lumière diffusée n'est pas simple: de part et d'autre d'une raie principale de fréquence  $\nu_0$  se trouvent d'autres raies de fréquences  $\nu_0 - \nu_1, \nu_0 - \nu_2, \dots, \nu_0 + \nu_1, \nu_0 + \nu_2, \dots$  où  $\nu_1, \nu_2, \dots$  sont rigoureusement indépendants de  $\nu_0$  et sont dits fréquences *Raman*; ils caractérisent parfaitement la substance diffusante.

L'interprétation du phénomène est extrêmement simple en théorie quantique; supposons que la molécule considérée puisse prendre un mouvement vibratoire de fréquence  $\nu_1$ , c'est-à-dire puisse passer d'un état fondamental correspondant à une énergie  $E_0$  à un état d'énergie  $E_0 + h\nu_1$ ; faisons arriver, sur cette molécule, un photon de fréquence  $\nu_0$ , c'est-à-dire d'énergie  $h\nu_0$ ; ce photon est diffusé. Mais il peut être diffusé de plusieurs manières et, tout d'abord, il peut laisser la molécule dans l'état où il l'a trouvée: il emporte alors toute l'énergie incidente  $h\nu_0$  et garde par conséquent la fréquence  $\nu_0$ . Il peut aussi laisser la molécule dans l'état vibratoire d'énergie  $E_0 + h\nu_1$ , c'est-à-dire lui céder l'énergie  $h\nu_1$ , il n'emporte plus alors que  $h\nu_0 - h\nu_1$  et sa fréquence est seulement  $\nu_0 - \nu_1$ . On voit ainsi que les nombres  $\nu_1, \nu_2, \dots$  représentent les fréquences de vibration de la molécule.

Les raies de fréquence  $\nu_0 + \nu_1, \nu_0 + \nu_2, \dots$  s'interprètent exactement de la même façon, mais elles correspondent à la diffusion de la lumière par des molécules dans l'état  $E_0 + h\nu_1$ , par exemple, avec retour simultané de la molécule à l'état fondamental  $E_0$ . Le nombre de molécules dans l'état activé  $E_0 + h\nu_1$  étant toujours beaucoup plus petit que le nombre de molécules dans l'état normal  $E_0$ , l'intensité de ces raies, dites raies « antistokes » parce qu'elles n'obéissent pas à la loi de *Stokes* sur la fluorescence, est beaucoup plus faible que celle des autres raies, à tel point que, souvent, elles n'apparaissent pas sur les clichés.

D'après ce qui précède, il semble que, les fréquences de vibration étant identiques, d'une part, aux fréquences d'absorption dans l'infra-rouge, d'autre part aux fréquences *Raman*, ces deux modes de détermination devraient fournir, aux erreurs d'expérience près, les mêmes nombres. Or, il n'en est rien; le plus souvent, certaines raies *Raman* n'ont pas leurs correspondantes dans l'infra-rouge, et réciproquement; il arrive même que, pour certaines molécules, comme l'éthylène, il n'y ait aucune fréquence commune dans les deux spectres. Pour rendre compte de ce fait, il est nécessaire de pénétrer un peu plus profondément que nous ne l'avons fait dans le mécanisme des vibrations d'un édifice moléculaire; c'est là un problème mécanique bien connu, car c'est celui des petits mouvements d'un système de points matériels au voisinage d'une configu-

ration d'équilibre stable. La mécanique nous apprend que, pour un système de  $n$  points matériels, le mouvement le plus général, abstraction faite des translations et rotations d'ensemble, résulte de la superposition de  $3n - 6$  mouvements vibratoires sinusoidaux<sup>1)</sup>, c'est-à-dire qu'il existe  $3n - 6$  périodes de vibration, en général distinctes, chacun des mouvements composants étant affecté d'une amplitude arbitraire; les mouvements les plus simples s'obtiendront donc en ne conservant qu'un seul de ces mouvements sinusoidaux: on obtient alors les « modes fondamentaux » de vibration de la molécule. Mais il est essentiel de remarquer que, dans une telle vibration fondamentale, tous les atomes vibrent avec une même fréquence et non pas seulement deux d'entre eux; quitte à y revenir par la suite, je ferai tout de suite remarquer ce qu'il y a d'inadmissible, en théorie, à parler, comme on le fait couramment, d'une vibration O—H par exemple, ce qui laisserait croire que, dans une telle vibration, les atomes O et H seuls vibrent, les autres atomes de la molécule restant au repos. Quoiqu'il en soit, ce sont ces fréquences fondamentales de vibration d'ensemble de la molécule que les spectres, tant infra-rouges que *Raman*, mettent en évidence. La physique intervient alors et montre que toutes ces fréquences ne peuvent pas être mises en évidence, qu'il existe, comme l'on dit, des *règles de sélection*, que nous allons seulement énoncer.

1<sup>o</sup> Une fréquence infra-rouge est inactive, c'est-à-dire n'est pas mise en évidence, tant en absorption qu'en émission, si le moment électrique de même fréquence produit par la vibration propre de la molécule est nul.

2<sup>o</sup> Une raie *Raman* est inactive en diffusion si l'ellipsoïde des réfractivités<sup>2)</sup> reste immobile et sans déformation pendant le mouvement.

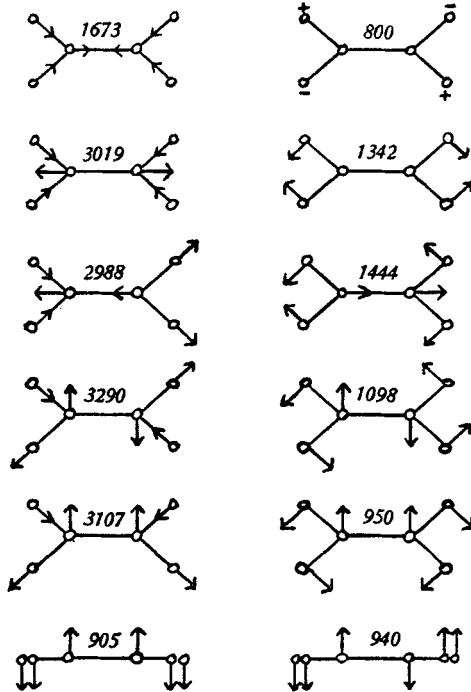
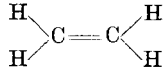
On conçoit alors sans difficulté que certaines fréquences puissent apparaître par exemple, dans le spectre infra-rouge et non dans le spectre *Raman*, et réciproquement; certaines fréquences pourront même n'apparaître dans aucun spectre, ou, plus exactement n'apparaître que sous forme de raies de combinaison avec d'autres raies qui, elles, sont actives. Il me semble important, entre autre, de signaler le résultat tout à fait général suivant: lorsque un édifice moléculaire possède un centre de symétrie, les fréquences fondamentales se partagent en deux groupes, les unes étant actives en infra-rouge, les autres en *Raman*, mais aucune n'est active à la fois pour les deux spectres.

<sup>1)</sup> Sauf si tous les points sont alignés sur une droite auquel cas ce nombre est porté à  $3n - 5$ .

<sup>2)</sup> L'ellipsoïde des réfractivités est, dans le domaine moléculaire, l'équivalent de l'ellipsoïde des indices.

En utilisant ces règles, ainsi que d'autres considérations dans le détail desquelles nous ne pouvons entrer, les physiciens ont pu, dans un certain nombre de cas, dénombrer exactement tous les modes de vibration possibles et attribuer à ces modes les valeurs expérimentales données tant par l'infra-rouge que par le spectre *Raman*. A titre d'exemple, voici les diverses vibrations possibles pour la molécule d'éthylène, qui possède un centre de symétrie.

Tableau I.



On constate sur ce tableau qu'en général les vibrations dans lesquelles les angles de valence sont conservés (vibrations de valence) correspondent à des fréquences plus élevées que celles dans lesquelles il y a variation de ces angles (vibrations de déformation): elles en sont généralement le double ou le triple.

Nous avons souligné tout à l'heure ce fait que, en toute rigueur, on ne peut parler de vibration de deux atomes indépendamment de tout le reste de la molécule. Cependant, une étude plus complète montre que, à cause principalement des différences de masses (l'hydrogène est beaucoup plus léger que les autres éléments), il existe souvent

Planche I.

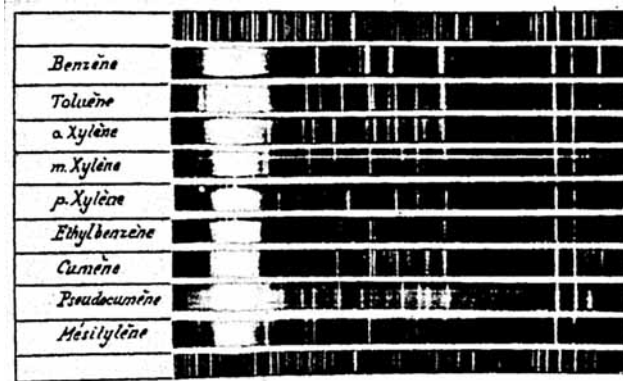


Fig. 1.



Fig. 2.



des vibrations fondamentales dans lesquelles certaines parties de la molécule vibrent avec une amplitude très faible. C'est ce qui permet tout de même de parler avec une certaine approximation, de vibration d'un radical à l'intérieur de la molécule. C'est ainsi par exemple que l'existence d'une double liaison se traduit toujours par l'existence d'une fréquence voisine de 1650; mais on voit clairement qu'elle ne peut être que voisine, et non égale à 1650, parce que le reste de la molécule vibre tout de même, quoique avec une amplitude faible, et que, lorsqu'on passe d'un corps à un autre, ce reste change.

Cependant, cette existence de fréquences approximativement fixes (à 10 ou 20 % près) dans toutes les molécules contenant un même groupement est précieuse pour le chimiste puisqu'elle lui permet d'affirmer, avec une grande vraisemblance, l'existence de ce groupement chaque fois qu'il constatera la présence de cette fréquence. Voici, d'après *Bourguel*, les fréquences *Raman* caractérisant l'existence de certaines fonctions :

Tableau II.

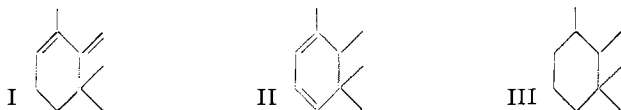
Fonctions	Liaisons	Fréquences Raman
éthylénique	C=C	1640 à 1670
acétylénique	C≡C	2200
acide organique	C=O	1660
éther sel	C=O	1703
aldéhyde, cétone	C=O	1720
chlorure d'acide	C=O	1780
nitrile	—C≡N	2250
carbylamine	—N≡C	2150
mercaptan	C—S	660
„	S—H	2550
dérivé nitré	NO <sub>2</sub>	1560 1380
chlorure	C—Cl	670
bromure	C—Br	560
iodure	C—I	500
noyau benzénique		623 1000 1039 1155 1600 3060

Comme illustration des considérations qui précèdent, voici d'après *Dupont*, comment on peut obtenir des précisions sur la structure de certains composés. Je ne puis mieux faire que de le reproduire textuellement.

“Le spectre *Raman*, combiné avec les méthodes chimiques permet souvent d'établir par des méthodes très simplifiées et sûres, la structure de la molécule.

Donnons, comme exemple, le cas d'un corps non saturé cyclique. L'hydrogénation catalytique à froid par le noir de platine permet en général d'établir le nombre de doubles liaisons présentes dans le corps. Le spectre *Raman* permet, par la disparition des raies caractéristiques, de vérifier la disparition complète de ces doubles liaisons et, d'autre part, d'identifier avec sécurité le corps saturé correspondant lorsqu'il est permis d'obtenir celui-ci par une autre voie.

Tel est le cas des pyronènes (I et II) obtenues en quantités massives par pyrolyse



du pinène. Ces corps n'ont pu être identifiés jusqu'à ce jour par voie chimique car aucun de leurs dérivés n'est cristallisé et leurs produits de dégradation par le permanganate trop avancés. La position des deux doubles liaisons reste encore incertaine, mais il a été permis d'identifier leur produit d'hydrogénation (fixation de quatre H) avec le 1,2,3,3-tétraméthyl-cyclohexane (III) préparé par voie de synthèse.

La détermination aisée du squelette d'un corps organique après son hydrogénation complète doit être, pensons-nous, la première opération en vue de déterminer la structure des corps, la dégradation venant ensuite seulement préciser la position des fonctions. Cette méthode n'était généralement pas applicable par voie chimique à cause du peu d'affinité chimique des carbures saturés; elle devient au contraire très aisée avec la spectrographie *Raman*.”

## II. Etats électroniques.

Si nous voulons maintenant étudier l'état électronique d'une molécule, c'est aux spectres d'absorption dans l'ultra-violet que nous devons nous adresser. Le mieux est de partir d'une étude théorique; il m'est apparu que la méthode la mieux adaptée à notre sujet est celle qu'a développée particulièrement *Mulliken* et dont je vais donner un aperçu.

On sait comment, du point de vue de la physique moderne, se pose le problème de la structure électronique: la configuration des noyaux positifs constituant la molécule étant donnée, on doit écrire une équation d'onde pour le mouvement des électrons; cette équation n'a, en général, de solutions que pour certaines valeurs de l'énergie (ces valeurs constituant les niveaux énergétiques de la molécule), la fonction ainsi déterminée permet de calculer toutes les grandeurs expérimentales, en particulier les probabilités de transition de la molécule d'un niveau à un autre, et par suite le coefficient d'absorption de la substance pour la radiation dont la fréquence est déterminée par cette transition.

Mais le problème ainsi posé est presque toujours beaucoup trop compliqué pour pouvoir être résolu mathématiquement en toute rigueur; aussi a-t-on dû développer des méthodes d'approximation. Certains auteurs, comme *Heitler* et *London*, forment la fonction d'onde à partir des fonctions d'onde supposées connues, des diffé-

rents atomes constituant la molécule, et c'est là, évidemment, la méthode la plus conforme aux habitudes des chimistes, mais elle se prête assez mal aux considérations spectroscopiques. D'autres auteurs, parmi lesquels *Mulliken*, cherchent à former une fonction d'onde séparée pour chaque électron, mais ceux-ci sont alors supposés se mouvoir dans le champ électrique global créé par tous les noyaux positifs et par l'action moyenne de tous les autres électrons: c'est dire qu'en somme un électron quelconque n'appartient plus à un atome déterminé de la molécule, mais bien à la molécule toute entière. Il peut cependant arriver et nous allons en voir un exemple tout de suite, que le mouvement de certains électrons puisse être décrit au moyen de fonctions d'ondes très peu différentes de celles qui correspondent à un atome isolé: on peut alors admettre que ces électrons appartiennent à l'atome en question, à l'exclusion des autres atomes; ils contribuent à peine à la stabilité de l'édifice moléculaire, ce sont des électrons *non-liants*.

Examinons alors avec *Mulliken*<sup>1)</sup>, la structure de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ ; cette molécule a une forme pyramidale, les trois noyaux d'hydrogène occupant les trois sommets de la base d'une pyramide régulière triangulaire dont le noyau d'azote occupe le sommet; si nous faisons abstraction des deux électrons de la couche *K* de l'azote, nous avons encore huit électrons qui se meuvent dans le champ de force à symétrie ternaire créé par les noyaux d'azote et d'hydrogène. L'étude de *Mulliken* montre alors que ces huit électrons peuvent être partagés en trois groupes:

1<sup>o</sup> Un premier groupe de deux électrons non-liants, pouvant être considéré comme appartenant uniquement à l'atome d'azote et très solidement fixés à la molécule puisqu'ils correspondraient à un potentiel d'ionisation de 27 volts.

2<sup>o</sup> Un groupe de quatre électrons, potentiel d'ionisation 16 volts, et appartenant tous quatre autant à chacun des trois atomes d'hydrogène qu'à l'atome d'azote.

3<sup>o</sup> Enfin un dernier groupe de deux électrons non-liants eux aussi, appartenant encore à l'atome d'azote, et beaucoup plus faciles à expulser que les autres puisque le potentiel d'ionisation correspondant n'est plus que de 11 volts.

On voit que, dans cette théorie, chaque atome d'hydrogène n'est pas lié à l'atome d'azote par un dispositif électronique spécial, doublet ou autre; l'ensemble des trois liaisons azote-hydrogène est assuré par quatre électrons, alors que la théorie d'*Heitler-London*, par exemple, assurerait chacune de ces trois liaisons au moyen de deux électrons, rajeunissant en somme la théorie de *Lewis*. Mais

<sup>1)</sup> *R. S. Mulliken*, Electronic structures of Polyatomic molecules, VII — J. Chem. Phys. 3, 506 (1935).

si, par suite, la théorie d'*Heitler-London* traduit beaucoup plus fidèlement la manière de voir des chimistes, une étude attentive montre qu'elle est moins satisfaisante au point de vue spectroscopique que celle de *Mulliken*. Il me paraît d'ailleurs essentiel d'insister sur ce point que toutes deux ne sont que des approximations; si l'on pouvait pousser les approximations plus loin, les deux méthodes convergeraient certainement vers le même résultat.

*Mulliken* montre ensuite qu'il est très probable que le spectre d'absorption ultra-violet de l'ammoniac, qui commence vers 2200 Å, doit être attribué à des transitions d'un des électrons du dernier groupe de l'état fondamental à des états excités. A ce propos, notons qu'un travail récent<sup>1)</sup> sur les bandes de l'ammoniac lourd  $\text{ND}_3$  a montré que le premier état excité de  $\text{NH}_3$ , ainsi d'ailleurs que l'état normal de l'ion positif  $\text{NH}_3^+$ , doivent avoir une configuration triangulaire plane et non plus pyramidale comme  $\text{NH}_3$  normal.

Passant ensuite à l'étude de composés analogues à l'ammoniac, tels que l'hydrazine et les amines, *Mulliken* montre par des considérations dans le détail desquelles nous ne pouvons entrer ici, qu'il est probable que le dernier groupe de deux électrons, non-liants et assez faciles à arracher, doit subsister: ceci explique, d'après lui, la similitude observée entre les spectres d'absorption ultra-violet de l'ammoniac et des amines comme par exemple  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Pour tous ces corps, en effet, l'absorption commence vers 2300 à 2500 Å par une série de bandes plus ou moins diffuses et d'intensité croissante vers l'ultra-violet; de plus, l'intensité totale est à peu près la même pour toutes ces amines. La similitude des spectres de  $\text{NH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , par exemple, avait été expliquée par *Herzberg* et *Kolsch* en disant que l'excitation était localisée dans le groupe  $\text{NH}_2$ ; *Mulliken* fait remarquer que sa théorie va plus loin puisqu'elle localise cette excitation dans l'atome d'azote, et que ceci est bien conforme à l'expérience puisque même la triméthylamine, dans laquelle il n'existe pas de groupe  $\text{NH}_2$ , ni même de liaison  $\text{NH}$ , fournit un spectre très semblable à celui des autres amines.

Naturellement, *Mulliken* a étendu sa théorie à d'autres sortes de composés, tels que les alcools (à rapprocher de l'eau), les aldéhydes et les cétones; quelque intéressants qu'ils puissent être, nous n'étudierons pas ici ces derniers cas, car cela conduirait à répéter presque textuellement ce qui a été dit des amines. Nous en retiendrons surtout que la théorie de *Mulliken* dite « des orbitales moléculaires » semble tout-à-fait adaptée à la description des phénomènes spectraux.

---

<sup>1)</sup> *W. S. Benedict*, *Phys. Rev.* **47**, 641 A (1935).

Il m'a semblé qu'il serait intéressant de rechercher, sur les bases de cette théorie ce que l'on peut dire de plus général sur les cas où une même molécule contient deux groupements analogues à un azote d'amine par exemple, ou, comme l'on dit quelquefois, contient deux chromophores. L'étude expérimentale de ces corps a été faite par divers auteurs et, en particulier, par Madame *Ramart-Lucas*, qui a eu l'obligeance de me communiquer un certain nombre de résultats récents.

Du point de vue théorique, je crois que ce problème peut se poser sous une forme très analogue à ceux que les physiciens appellent des problèmes de quasi-dégénérescence; les résultats que je vais résumer ici sont naturellement aussi très analogues. La théorie donne des résultats relatifs à un état déterminé de la molécule, mais comme ils sont semblables pour chacun des états possibles, on peut les transcrire directement pour le passage d'un état à l'autre, c'est-à-dire pour l'absorption de la lumière.

1<sup>o</sup> Si les énergies correspondant à chacun des chromophores ne sont pas très différentes, c'est-à-dire si leur différence est d'un ordre de grandeur comparable à l'énergie électrostatique mise en jeu lorsque l'on rapproche ces deux chromophores supposés être primitivement infiniment éloignés, jusqu'à la position relative qu'ils occupent réellement, il s'établira un couplage quantique entre eux. La substance absorbera encore dans la même région spectrale qu'une molécule contenant un seul des deux chromophores en question, mais les fonctions d'ondes étant considérablement modifiées, il y aura de très grosses variations dans les probabilités de transition et par suite un changement considérable dans l'allure des courbes d'absorption.

2<sup>o</sup> Si la différence des énergies des deux chromophores est importante par rapport à l'énergie électrostatique, le couplage ne s'établit pas; il y a seulement perturbation de chacun des chromophores par l'autre, ce qui implique une variation dans les niveaux énergétiques, cette variation étant sensiblement égale à l'énergie électrostatique réciproque des deux chromophores, avec conservation, au moins en première approximation, des fonctions d'onde, et par conséquent de l'allure générale de la courbe d'absorption qui devient à peu près la superposition des courbes attribuables à chacun des groupements absorbants.

On voit que, dans tout cela, la quantité importante est la valeur de l'énergie électrostatique mutuelle de deux groupes: celle-ci peut se calculer facilement, au moins d'une manière approchée, si l'on admet, comme l'expérience le permet, que l'on peut considérer chacun d'eux comme un dipôle électrique; cette énergie varie alors proportionnellement aux moments électriques de ces dipôles, avec leur orientation et, en fonction de leur distance  $R$ , comme  $1/R^3$ .

Cette loi de décroissance rapide en fonction de la distance montre que le couplage ne s'établira sûrement pas si les deux chromophores sont un peu éloignés dans la molécule.

Examinons alors, à la lumière de ces résultats théoriques, la méthylamine  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ ; par exemple; nous considérerons cette molécule comme formée par deux chromophores, l'azote d'une part, le groupe méthyle d'autre part. Or, les énergies correspondant à ces deux chromophores sont très différentes puisque les carbures saturés n'absorbent que dans l'extrême ultra-violet; il n'y aura donc pas couplage, bien que la distance  $R$  soit faible, et on n'observera qu'un léger déplacement du spectre de l'ammoniac. De même, pour passer à l'éthylamine, nous considérerons celle-ci comme formée par  $\text{CH}_3$  et  $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ; là encore, le couplage ne s'établira pas, il n'y aura qu'un léger déplacement du spectre, et encore ce déplacement sera-t-il beaucoup plus faible que dans le cas précédent, puisque la distance  $R$  croît. On conçoit facilement, en continuant, que les spectres des diverses amines soient très semblables, le déplacement devenant même rapidement inobservable. Nous retrouvons là une des règles sur lesquelles Madame *Ramart-Lucas* a particulièrement insisté<sup>1)</sup>.

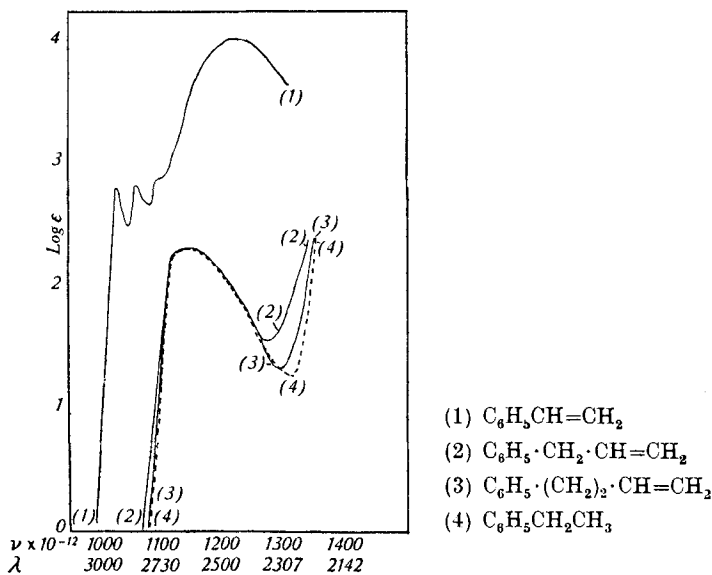


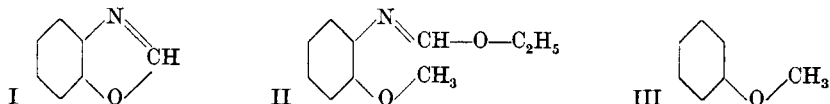
Fig. 1.

Examinons maintenant le cas où une même molécule contient deux chromophores correspondant à des énergies comparables: ce sera le cas par exemple des carbures  $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ , les

<sup>1)</sup> Voir, par exemple, son article "Structure des molécules et spectres d'absorption" dans le tome II du traité de Chimie organique dirigé par *Grignard*.

deux chromophores étant  $C_6H_5$  et  $CH=CH$ . Lorsque ces deux groupes seront très près l'un de l'autre ( $n = 0$ ), le couplage s'établira et l'absorption de  $C_6H_5-CH=CH_2$ , quoique située dans la même région spectrale, sera très différente de la somme des absorptions dues aux deux chromophores; lorsque la distance croît ( $n = 1$ ), le couplage pourra peut-être encore s'établir, mais il sera beaucoup plus faible, et l'on verra reparaître, en quelque mesure, l'individualité de chaque groupement. Si enfin la distance continue à croître ( $n > 1$ ), le couplage ne s'établissant plus, on n'observera plus qu'une légère perturbation des groupements l'un par l'autre. Ce sont encore là des résultats établis très solidement par l'expérience, et l'on peut en conclure que la théorie proposée comporte une grande part de vérité.

Partant de là, on doit penser que des corps comportant les mêmes groupes chromophores disposés à peu près de la même façon présenteront sensiblement le même spectre d'absorption. Tel serait le cas du benzoxazol (I) et de l'éthoxyméthylène-ortho-anisidine (II);



il n'en est rien et les courbes ci-contre montrent au contraire une grande analogie des courbes d'absorption du benzoxazol et de l'anisol (III); l'influence du groupement  $N-CHO$  semble disparaître presque complètement, ce que Madame *Ramart-Lucas* attribue à une déformation forcée des angles de valence par suite de la cyclisation.

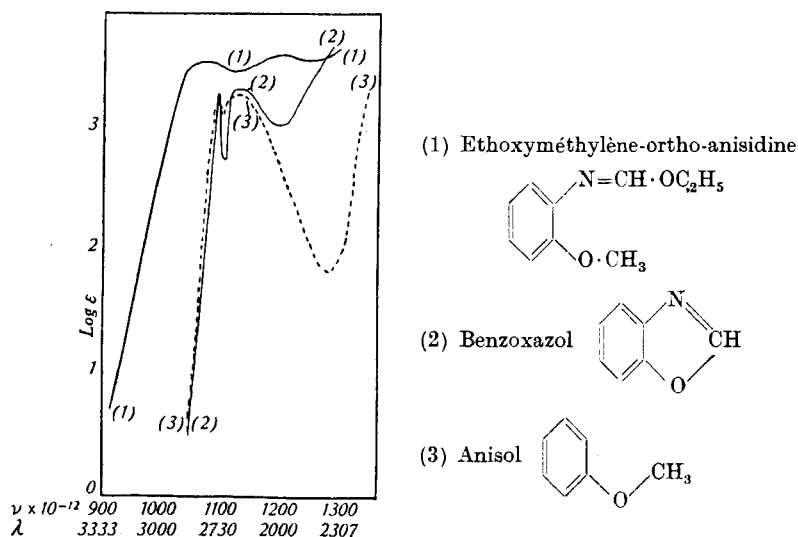
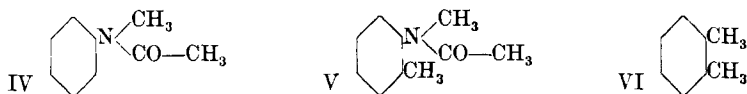


Fig. 2.

De même, l'absorption de la N-méthylacétanilide (IV) devrait être identique à celle de l'ortho-méthyl-N-méthylacétanilide (V); en fait,



ce dernier corps se rapproche étrangement de l'ortho-xylène (VI), et l'on peut penser attribuer cette anomalie à une déformation des angles de valence causée cette fois par empêchement stérique et non plus seulement par cyclisation.

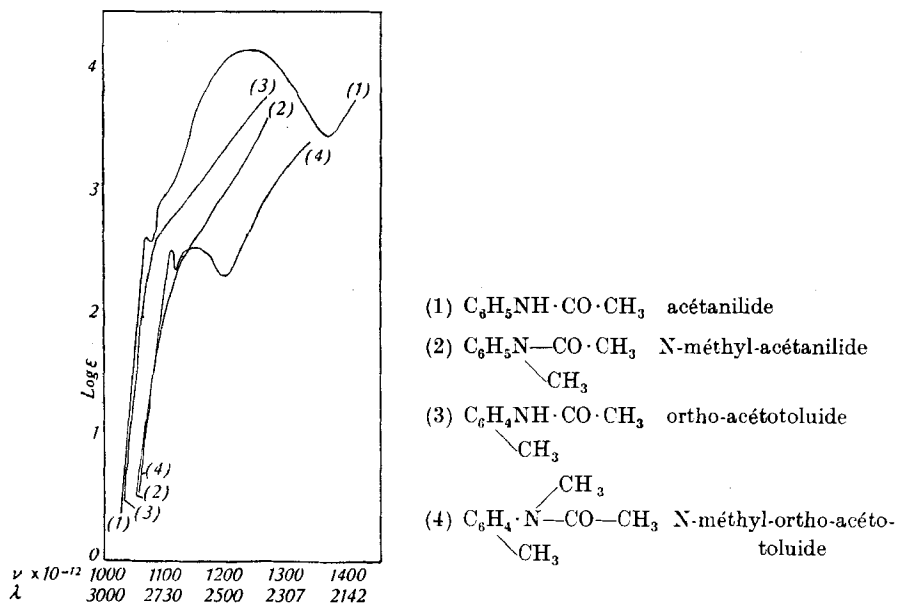


Fig. 3.

Cependant, si l'interprétation théorique proposée plus haut est valable, il me semble qu'une telle déformation, à elle seule, est insuffisante pour expliquer la disparition presque complète de l'influence du groupement azoté; cela semble plutôt indiquer que l'état énergétique de celui-ci est fortement modifié, son énergie électronique devenant suffisamment grande vis-à-vis de celle du noyau benzénique pour que le couplage ne s'établisse plus. Il faudra alors considérer que l'azote, par exemple, est passé à un état excité; or, nous avons vu que, dans l'ammoniac les états excités ont une configuration plane et non plus pyramidale: il y aurait donc bien déformation des angles de valence, mais ce phénomène ne serait pas le phénomène essentiel, ce serait seulement une conséquence du change-



ment de structure électronique de l'azote. Je signalerai d'ailleurs que, dans un autre cas, celui des phénylhydrazones, Madame *Ramart-Lucas* elle-même a été amenée à envisager un changement de structure de l'azote. D'ailleurs, cet atome n'ayant plus la même structure, il s'agirait en fait d'un élément différent, ce qui explique que le comportement chimique des corps puisse être notablement modifié. Précisément, on avait observé depuis longtemps des anomalies dans le comportement chimique de ces corps, anomalies qui se traduisent assez souvent par une diminution des vitesses de réaction.

Dans ce qui précède, nous n'avons jamais séparé la théorie de l'expérience, et c'est justement cette collaboration intime qui fait la force des sciences physiques modernes. Sans l'expérience, la théorie serait stérile, mais sans la théorie, l'expérience ne pourrait nous donner que des règles dont on s'apercevrait très vite qu'elles souffrent un grand nombre d'exceptions; c'est à la théorie, ou bien à les prévoir, ou bien à les interpréter par des hypothèses judicieuses. La première attitude est le fait d'une théorie déjà très sûre d'elle-même (exemple, la théorie des vibrations des molécules), la seconde, celui d'une théorie qui se fait. Ce n'est donc forcément qu'une attitude transitoire; nous en avons vu précisément un exemple dans la dernière partie de cet exposé, lorsque j'ai montré que certaines anomalies spectrales peuvent s'interpréter par un changement dans l'état électronique d'un atome. Une théorie plus avancée devra nous permettre de montrer qu'il doit nécessairement en être ainsi, et de déterminer *a priori* dans quels cas nous devons observer des phénomènes analogues. Je suis persuadé que ce stade sera atteint dans un avenir proche, mais à ce moment le problème changera d'aspect, car, lorsque la théorie, recoupée par l'expérience, nous permettra de connaître, avec une précision suffisante, l'état d'une molécule, nous devons chercher à prévoir ses propriétés chimiques, ce qui, à mon avis, ne sera possible que par une étude attentive des mécanismes de réaction: les résultats obtenus, dans des cas extrêmement simples, par des savants comme *Eyring*, et *Polanyi* montrent d'ailleurs qu'il n'est pas chimérique d'espérer que ce problème puisse être résolu complètement.

Paris, Faculté des Sciences.

---