

SPECTRES IR DE QUELQUES DÉRIVÉS 3-ACYL DE LA COUMARINE

P. BASSIGNANA and C. COGROSSI
Laboratoire de Recherches, Ferrania S.p.A., Ferrania, Italie

(Received 1 July 1964)

Résumé—Les spectres infrarouges de 69 dérivés 3-acyl de la coumarine ont été enregistrés en infrarouge et analysés dans les domaines 4000–660 cm^{-1} et 4000–400 cm^{-1} .

Certaines bandes d'absorption sont caractéristiques des coumarines examinées et peuvent être utilisées pour reconnaître et différencier une structure coumarinique dans un composé inconnu.

Abstract—The IR spectra of sixty-nine coumarin-3-acyl derivatives have been recorded and analysed in the region 4000–660 cm^{-1} and 4000–400 cm^{-1} .

Band assignments are proposed as far as possible. Some absorption bands are characteristic for the examined coumarins and can be used in recognizing and differentiating a coumarin structure in an unknown compound.

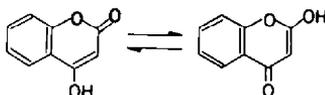
INTRODUCTION

DANS ce travail nous nous sommes proposé d'appliquer l'IR à la structure de dérivés coumariniques: quelques vibrations particulièrement importantes sont communes à tous les spectres d'absorption des différents produits examinés.

Nous avons résumé dans le Tableau A les valeurs des fréquences et les intensités pour les principales bandes d'absorption rencontrées dans les spectres dans le domaine 4000–660 cm^{-1} , et, pour quelques uns d'eux, dans l'intervalle 4000–400 cm^{-1} . Ces vibrations ont été mises en corrélation avec la structure de ces composés, soit en ce qui concerne soit les oscillations propres au noyau coumarinique soit celles que l'on peut assigner aux substituants dans la position 3 du noyau hétérocyclique.

D'importants travaux en Infrarouge ont été déjà exécutés sur des hétérocycles contenant le noyau gamma-pyronique, tels que les dérivés flavoniques de la série résorcilique et floriglucinique,¹ tandis que peu de recherches concernent la structure des dérivés α -pyroniques.

Quelques A. A.^{2,3} ont développé un travail intéressant sur la structure de 4-hydroxy-coumarines, en solution de dioxane et à l'état solide, et ils affirment que la série de produits examinée possède la structure coumarinique et non celle tautomère de chromone:



D'après les examens spectrophotométriques UV effectués par Harle et Lyons⁴ sur des dérivés coumariniques, on a observé que les variations spectrophotométriques en

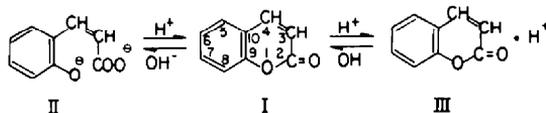
¹ Ph. Lebreton, J. CHOPIN, *Spectrochim. Acta* **19**, 2099 (1963).

² F. Azndt et L. Loewe, R. ÚN, E. AYCA, *Chem. Ber.* **84**, 319 (1951).

³ V. C. Farmer, *Spectrochim. Acta* **10**, 870 (1959).

⁴ A. J. Harle and L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.* 1575 (1950).

solutions acides et alcalines de ces composés s'accordent avec la possibilité de s'ioniser soit comme bases soit, par ouverture du noyau lactonique, comme acides.



Les spectres d'absorption des solutions alcalines se réfèrent à la forme acide II et les spectres dans l'acide perchlorique à 60% à la forme basique III.

Par conséquent, les propriétés acides de la coumarine, en particulier, sont dues à l'oxygène carbonyle, qui tend à prendre une charge négative tandis que les propriétés basiques sont dues aux couples d'électrons solitaires sur l'oxygène lactonique. Toutefois, puisque ce dernier contribue, avec une de ses couples d'électrons solitaires, au groupe de six électrons aromatiques, il possède une activité basique négligeable, et, par conséquent, la coumarine tend plus facilement à se combiner avec des substances basiques qu'avec des substances acides.

Le caractère polaire de la molécule coumarinique tire donc son origine de ce déplacement d'électrons, qui donne l'explication de la réactivité différente des positions du noyau hétérocyclique et aromatique et des substituants considérés. Mangini et Passerini⁵ ont reporté le diagramme moléculaire (MO) de la coumarine et confirment la structure électrophile des positions 3, 6, 8 et la nature nucléophile des positions 2, 4, 5 et 7 ($2 > 4 > 5, 7$).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les produits coumariniques ont été examinés à l'état solide par pastillage dans le bromure de potassium. Les échantillons ont été observés après recristallisation.

Nous avons employé, pour notre étude, le spectrographe Perkin-Elmer modèle 112, simple faisceau et double passage, muni d'un prisme de NaCl et le modèle 125 à réseaux. Dans le modèle 112, la vapeur d'eau a été éliminée par un courant d'air sec.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Bellamy⁶ reporte, dans son livre, que les noyaux des δ -valérolactones non saturées n'ont pas encore été amplement étudiés; l'Auteur affirme toutefois qu'il devrait exister un comportement analogue aux gamma-lactones, et que par conséquent, la fréquence carbonyle $\nu(\text{CO})$ est sujette à la même valeur de déplacement par l'action d'une liaison conjuguée en $\alpha\beta$ et par l'action de α -substituants électronegatifs.

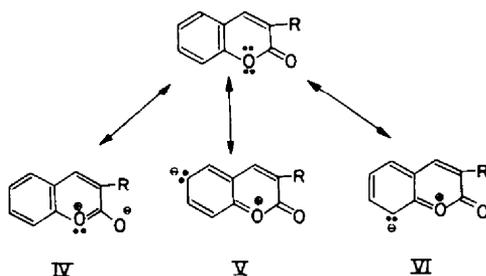
Il est bien connu⁶ que le groupe carbonyle est très sensible aux effets inductif et de résonance. Ils peuvent agir tous les deux augmentant ou diminuant la $\nu(\text{CO})$, et ils peuvent être en opposition: il est, par conséquent, extrêmement difficile de séparer les deux effets, ou bien de prédire quel effet prédominera dans un cas déterminé. Le déplacement de la vibration $\nu(\text{CO})$ lactonique, dans quelques cas 3-dérivés, 3,6 dérivés et 3,6,8 dérivés, vers les basses ou vers les hautes fréquences à l'égard de la vibration $\nu(\text{CO})$ δ -lactonique de la coumarine (1705 cm^{-1}) est pour cela dû respectivement à la prééminence de la structure aromatique ou bien des structures V et VI.

Nous remarquons, dans la forme IV, un groupe $\text{C}=\text{O}$ très polarisé, c'est-à-dire avec un caractère plus grand de liaison simple; cette structure sera par conséquent

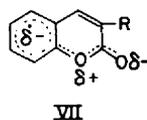
⁵ A. Mangini and R. Passerini, *Gazzetta* **87**, 243 (1957).

⁶ L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules* Methuen, London (1960).

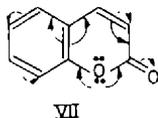
stabilisée par un mécanisme qui transfère les électrons au noyau lactonique. Cette structure est contrastée par l'effet inductif engendré par l'électronégativité de l'oxygène hétérocyclique et par les formes de résonance V et VI, dans lesquelles les électrons sont



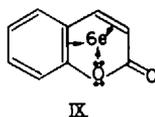
transférés, de l'oxygène hétérocyclique, au carbone dans la position 6 ou 8 du noyau benzénique. Les hybrides IV, V et VI contribuent notablement à une structure exprimée suivant VII à condition que la molécule reste toujours plane.



Un déplacement analogue d'électrons de l'oxygène hétérocyclique vers les positions 6 et 8 est admis par Takor et Shah⁷ selon le schéma suivant :



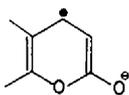
On admet, pour la coumarine, une structure polaire, due à une induction électrostatique intramoléculaire, dont les centres seraient l'oxygène nucléaire et le groupe C=O, on peut alors accepter l'équilibre de résonance entre formes normales et formes excitées; en accord avec le caractère anionique de l'oxygène hétérocyclique et de la liaison double dans la position 3-4, le C=O attire vers lui des électrons de l'oxygène en position 1 et de la position 3. En outre, le noyau lactonique dans la coumarine est stabilisé par la présence d'un groupe de six électrons aromatiques, auquel l'oxygène lactonique cède des électrons, bien que ce noyau soit facilement rompu à cause de la résonance de Kékulé du noyau benzénique.



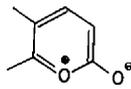
La contribution de l'oxygène lactonique au groupe de six électrons aromatiques inhibe, par conséquent, des activités ultérieures, de manière que les oscillations électroniques puissent se développer le long de la chaîne CH=CH—C=O. Nous trouvons cependant l'absorption CO lactonique de la coumarine à une valeur plus basse que celle que nous nous attendions pour les δ -lactones α,β non saturées, valeur qui se place vers

⁷ V. M. Takor and N. M. Shah, *J. Univ. Bombay* **16A**, 38 (1947); *Chem. Abstr.* **42**, 4171 (1948).

1730–1715 cm^{-1} . Nous supposons que l'abaissement à 1705 cm^{-1} puisse être dû à un phénomène de résonance complémentaire,⁶ c'est-à-dire que la mésomérie, dans le noyau α -pyronique, ne s'arrête pas à la forme X, mais à la structure plus stable XI.



X



XI

Prenant maintenant en considération les 3-acyl dérivés —COR, où R est égal à alcoyl, aryl, chloro, oxyéthyl et —NHR', nous observons que dans les quatre premiers cas, la vibration $\nu(\text{CO})$ lactonique est déplacée vers les hautes fréquences d'environ 20–40 cm^{-1} , tandis que, dans le cas où R est égal à —NHR', la vibration $\nu(\text{CO})$ lactonique s'approche de nouveau à la valeur prise par la coumarine. Dans le premier cas, on doit tenir compte de deux facteurs nouveaux: l'effet stérique et l'effet compétitif,⁶ Le premier de ces effets pourrait expliquer une rotation probable hors du plan de la molécule d'un des deux groupes C=O, avec un déplacement conséquent de la fréquence $\nu(\text{CO})$; mais l'ouverture angulaire et la distance des deux groupes C=O devraient être suffisamment grandes pour éviter un déplacement quelconque hors du plan coumarinique des groupes C=O.

Nous voyons, au contraire, qu'il existe la possibilité d'un effet compétitif. Le groupe C=O lactonique et le groupe C=O extranucléaire tendent à rappeler des électrons de la liaison double en position α , se chargeant négativement. Par conséquent, avec la diminution du degré de résonance dans le noyau lactonique, nous devons nous attendre un déplacement de la $\nu(\text{CO})$ lactonique vers les fréquences les plus hautes. Nous observons, en effet, dans les cas indiqués ci-dessus, une absorption comprise entre 1725–1750 cm^{-1} , champ de vibration des esters normaux (1750–1735 cm^{-1}) reporté par Bellamy,⁶ et de quelque β -céto esters non énolisables et exocycliques ou linéaires (1741–1730 cm^{-1}) reportés par Leonard *et al.*⁸ Dans le deuxième cas (R=NHR'), le C=O exocyclique est mésomériquement engagé avec le groupe donneur d'électrons —NH—R, de manière que l'effet compétitif entre les deux groupes C=O est atténué en rappelant des électrons de la double liaison en position 3–4. L'absorption de la vibration $\nu(\text{CO})$ lactonique se déplace de nouveau vers les fréquences les plus basses, dans une zone comprise entre 1705–1725 cm^{-1} , tandis que le groupe C=O exocyclique présente un caractère nettement amidique.

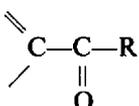
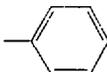
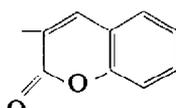
Région 4000–2000 cm^{-1} . Les vibrations de valence du noyau coumarinique sont peu nombreuses et faibles. Digne de remarque est la faible absorption à environ 3000 cm^{-1} , due au groupe —CH= du noyau aromatique.

Région 2000–1680 cm^{-1} . Dans cette région d'absorption on remarque une bande intense IR comprise entre 1750–1680 cm^{-1} due à la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$. Il s'agit d'une caractéristique des δ -lactones α,β nonsaturées, ce qui confirme la structure hétérocyclique du noyau α -pyronique.

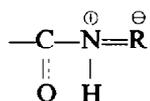
Région 1690–1450 cm^{-1} . Cette région du spectre IR correspond à la présence de la vibration $\nu(\text{CO})$ des groupements cétoniques, carboxyliques, esters, amidiques, liés en position 3 du noyau δ -lactonique. Puisqu'il n'y a aucune possibilité d'énolisation,

⁸ N. J. Leonard, H. S. Gutowsky, W. J. Middleton and E. M. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4070 (1952).

soit pour le CO lactonique, soit pour le CO extranucléaire, ce dernier est exclusivement influencé par la double liaison en position α,β et, dans quelque cas, par le type de substituant R' lié à lui.

R	$\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupe	
—CH ₃	1688 cm ⁻¹	cétones α,β nonsaturées
—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	1680 cm ⁻¹	cétones α,β nonsaturées
	1664 cm ⁻¹	cétones α,β - $\alpha'\beta'$ nonsaturées
—OH	1681 cm ⁻¹	acides carboxyliques α,β nonsaturées
—OC ₂ H ₅	1642 cm ⁻¹	esters α,β nonsaturées
—Cl	1770 cm ⁻¹	chlorures d'acides carboxyliques α,β nonsaturées
—NH ₂	1689 cm ⁻¹	Amide I d'amide primaire α,β nonsaturée
—NH—CH ₃	1661 cm ⁻¹	Amide I d'amide secondaire α,β nonsaturée
	1645 cm ⁻¹	céto-diester — α,β - $\alpha'\beta'$, nonsaturés

Entre 1550–1500 cm⁻¹, paraît la vibration Amide II des amides secondaires ($\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$), mais la position de cette bande change avec la nature du substituant sur l'azote. En effet, quelques A.A.⁹ ont signalé que les substituants électrophiles sur l'atome d'azote donnent naissance à un déplacement vers les fréquences les plus petites. Cela est lié à la résonance entre le groupe NH et le radical R :



Ensuite, dans la région examinée à environ 1600 cm⁻¹, paraissent les absorptions dues à la présence de liaisons doubles conjuguées, c'est-à-dire celles des noyaux aromatiques. On remarque, en outre, pour presque tous les produits examinés, une bande à 1575 cm⁻¹, qu'on peut considérer caractéristique du noyau aromatique¹⁰ conjugué avec la double liaison en position 3-4. Enfin, l'existence d'une troisième vibration plane de squelette des C=C est confirmée par l'absorption à environ 1450 cm⁻¹.^{11,12}

Région 1450–1160 cm⁻¹. Cette région d'absorption est très complexe parce qu'elle est formée par beaucoup de bandes IR d'intensité différente, et, par conséquent, l'exactitude des attributions devient difficile. Pour cette raison nous nous sommes occupés essentiellement de l'examen des vibrations qui présentent une absorption

⁹ R. E. Richards and H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* 1248 (1947).

¹⁰ H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson and J. R. Dangle, *Infrared Determination of Organic Structures* Van Nostrand, New York (1949).

¹¹ A. Depaigne Delay and J. Lecomte, *J. Phys. Radium* 7, 38 (1946).

¹² M. L. Josien and J. M. Lebas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 53, 57 (1956).

d'intensité moyenne ou forte. Sur la base des travaux de Randall *et al.*¹⁰ une bande d'intensité moyenne à 1397 cm^{-1} peut être caractéristique de la vibration $\nu(\text{CN})$ des amides primaires, bien que cette attribution soit encore beaucoup discutée.

Entre 1300 et 1240 cm^{-1} , une bande d'intensité moyenne paraît dans le spectre IR de toutes les amides secondaires: elle est définie comme Amide III et est attribuée à une vibration mixte concernant les groupes OCN et NH.

Parmi les bandes d'intensité moyenne, présentes dans cette région, paraît la vibration du groupe CO extracyclique présent dans les groupements cétoniques, carboxyliques, esters. Cette vibration (Tableau A), a été définie en nous référant aux études faites par Colthup¹³, sur un grand nombre de cétones aliphatiques et aromatiques, par Shreve *et al.*¹⁴ et par Forziati *et al.*¹⁵, sur des acides carboxyliques, et enfin par Tompson *et al.*¹⁶ sur des esters aliphatiques et aromatiques.

Il reste maintenant à définir la forte bande comprise entre 1200 – 1260 cm^{-1} . Cette absorption rentre dans la région des vibrations de valence de liaisons simples type $\nu(\text{C—N})$, $\nu(\text{C—O—})$, $\nu(\text{C—C})$ et sa fréquence est très sensible aux changements structuraux de la molécule, dont ils font partie intégrante.

Naturellement, à cause de la présence de la vibration $\nu(\text{C—O—})$ dans les produits contenant le groupement —C—O— tels que les aryl-esters, aryl-éthers, γ -, δ -lactones- α,β nonsaturées, il n'est pas toujours possible d'utiliser exclusivement cette région pour la définition structurale du groupe auquel appartient la vibration $\nu(\text{C—O—})$. Une forte bande, près de 1250 cm^{-1} , est tout au plus une indication bonne et raisonnable de la présence de la liaison C—O— , dont l'atome de carbone n'est pas saturé. La présence constante de cette bande est toutefois une indication sûre, pour les dérivés coumariniques examinés, de la présence de la vibration $\nu(\text{=C—O})$ du noyau δ -lactonique.

Région 1160–960 cm⁻¹. Cette zone caractérise les types de substitution des phényles; cependant, à cause de la présence de bandes d'absorption d'intensité faible, elle n'est pas généralement utile pour l'étude de la vibration plane de déformation des hydrogènes. Nous trouvons pour nos produits coumariniques trois bandes d'absorption comprises entre 1164 – 1140 cm^{-1} , 1042 – 1030 cm^{-1} , 990 – 960 cm^{-1} qui sont attribuées au noyau aromatique 1,2 substitué.

Région 960–690 cm⁻¹. C'est la région des vibrations—CH de déformation gauche et, contrairement à ce que nous avons observé dans la zone précédente, nous observons ici des bandes d'intensité forte, qui nous permettent de définir le type de substitution de noyaux aromatiques liés au noyau α -pyronique.

Une absorption intense à environ 760 cm^{-1} est caractéristique du noyau benzénique ortho-substitué présent dans les coumarines. Cette bande se déplace vers des fréquences plus grandes (827 – 870 cm^{-1}) dans le cas où le noyau aromatique coumarinique est substitué en position 6 ou 7. Enfin on trouve une bande d'intensité moyenne ou forte dans tous les produits examinés entre 790 – 797 cm^{-1} . Cette absorption est probablement caractéristique du noyau coumarinique et tire son origine du modèle squelette.

Région 690–400 cm⁻¹. Dans cette région, nous nous sommes limités à contrôler

¹³ N. B. Colthup, *J. Opt. Soc. Amer.* **40**, 379 (1950).

¹⁴ O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight and D. Swern, *Analyt. Chem.* **22**, 1498 (1950).

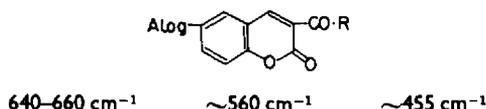
¹⁵ F. H. Forziati, J. W. Rowen and E. K. Plyler, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **46**, 288 (1951).

¹⁶ H. W. Thompson and P. Torkington, *J. Chem. Soc.* 640 (1945).

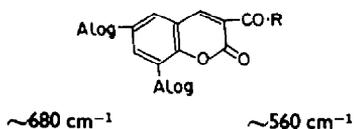
l'absorption de quelques produits et nous avons observé que dans cette zone paraissent, pour la coumarine et pour les dérivés coumariniques 3 substitués, trois bandes d'intensité moyenne ou faible comprises respectivement entre 610–640 cm^{-1} , 520–560 cm^{-1} et 455–465 cm^{-1} . Lecomte *et al.*,¹⁷ en examinant une série de cétones aliphatiques, trouvèrent trois bandes IR à 400, 520 et 600 cm^{-1} qu'ils attribuent à la vibration de déformation du groupe carbonyle. Katon *et al.*,¹⁸ d'après l'examen de cétones faisant partie d'un noyau exocyclique saturé, pensent que les trois bandes IR comprises entre 635–685 cm^{-1} , 485–505 cm^{-1} et 375–410 cm^{-1} soient probablement dues au C=O cyclique.

Nous observons l'apparition de trois bandes IR d'intensité moyenne à 608, 522 et 460 cm^{-1} , pour la coumarine, et à environ 640, 560 et 455 cm^{-1} , pour les dérivés 3-acyl. Pour ces derniers, on remarque, en comparaison de l'absorption de la coumarine, un déplacement vers les hautes fréquences des deux premières bandes d'absorption, tandis que la position de la troisième bande reste presque constante.

Par l'introduction d'un atome de halogène en position 6 de la nouvelle molécule coumarinique, on obtient un déplacement ultérieur vers les hautes fréquences de la première bande IR, tandis que les positions d'absorption des autres deux restent constantes. On obtient :



En remplaçant aussi l'hydrogène en position 8 avec un deuxième atome d'halogène, on constate un déplacement vers les hautes fréquences de la première bande, et la disparition de la troisième, tandis que la deuxième ne présente pas des déplacements remarquables.



Il est difficile de tirer, maintenant, des conclusions utiles pour établir l'existence de corrélations entre bandes d'absorption et structure, et, par conséquent, nous exposons seulement des suppositions. Le déplacement, vers les hautes fréquences, de la première bande IR des dérivés coumariniques (608 cm^{-1}) peut être attribué à la vibration de déformation gauche C=O δ -lactonique.

La deuxième bande d'absorption, présente à 522 cm^{-1} pour la coumarine, se déplace à environ 560 cm^{-1} , lorsqu'il y a un groupe—COR en position 3; mais elle ne ressent pas des introductions successives d'atomes de halogène en position 6 et 8 du noyau aromatique: cette bande est peut être à attribuer à la double liaison en position 3–4.

Enfin, il est encore plus difficile d'interpréter la dernière bande coumarinique à 460 cm^{-1} , car ses petits déplacements nous feraient croire qu'elle est caractéristique du noyau α -pyronique, tandis que l'absence de cette bande pour les dérivés 3, 6, 8 coumariniques favoriserait une vibration du noyau benzénique.

¹⁷ J. Lecomte, M. L. Josien and J. Lascombe, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **53**, 163 (1956).

¹⁸ J. E. Katon and F. F. Bentley, *Spectrochim. Acta* **19**, 639 (1963).

TABLEAU A

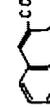
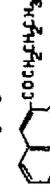
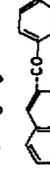
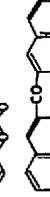
Echantillons ¹	V.D. ² Système de référence en cm ⁻¹	Amide I	vibrations planes de squelette des C-C		Bande II	Bande III	V.C-O Système de référence en cm ⁻¹	CO Système de référence en cm ⁻¹	vibrations de déformation				
			1600-1500	1450-1400					spéc. pour le 4C-Hd, 2CHd, 1CH	spéc. pour le 4C-Hd, 2CHd, 1CH	spéc. pour le 4C-Hd, 2CHd, 1CH		
	1705F		1608 m	1450 m			1254 F	755 F		808 m	522 m	460 l	490 m
	1701F		1605 m	1499 m			1259 F	766 F					
	1750F 1681 F		1603 m 1572 F	1495 m			1227 m	766 F	788 F				
	1730 F 1688 m		1604 m 1560 m	1445 m			1228 m	766 F		636 m	546 m	450 l	
	1725F 1680 m		1602 m 1555 m	1440 m			1256 m	760 F		640 m	570 m	455 l	
	1726 F 1664 m		1607 m 1560 m	1442 m			1240 m	766 F	5,6-Hd 898 F	628 m	562 m	455 l	
	1700F 1645 m		1600F 1540 F	1438 m			1210 m	750 F		605 m	515 m	450 l	
	1740 F 1770 F		1605 m 1555 m	1430 m			1222 m	766 F		642 m	537 m	465 l	595 m
	1808F 1742 m		1600 m 1550 m 1481 m	1430 m			1250 F 1211 F	770,7 F		793 F			
	1686 F		1608 m 1567 m 1556 m 1555 m	1462 m			1211 m	787,4 F					
	1730 F	1689 m	1608 F 1577 m	1460 m			1220 m	766,5 F	796 F				
	1721 F	1661 m	1613 m 1575 m	1449 m 1555 F	1244 m		1220 m	769 F	796 F				
	1704 F	1656 m	1613 m 1570 m	1456 m 1530 F	1244 m		1220 m	757 F	796 m				
	1718 F	1667 m	1621 m 1575 m	1460 m 1531 F	1244 m		1220 m	756 F	796 F				
	1710 F	1652 m	1608 m 1564 m	1450 m 1527 F	1240 m		1207 m	756 F	796 F	640 m	580 m	455 l	485 m

TABLEAU A - suite

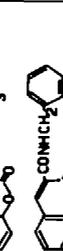
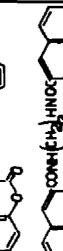
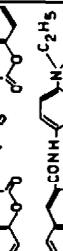
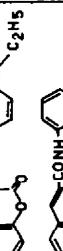
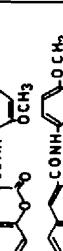
Échantillons	ν _{CO} 3-actone μ _{max} , cm ⁻¹ , bande	ν _{CO} μ _{max} , cm ⁻¹ , bande	Amid. I	vibrations spéculaires des C=C	Amide		vibrations de déformation		ν _{CO} μ _{max} , cm ⁻¹ , bande	ν _{CH} μ _{max} , cm ⁻¹ , bande	ν _{CH} μ _{max} , cm ⁻¹ , bande
					II	III	ν _{CH} μ _{max} , cm ⁻¹ , bande	ν _{CH} μ _{max} , cm ⁻¹ , bande			
	16 1709 F	1656 m	1656 m	1613 m 1575 m	1451 m 1528 F 1247 m	1220 m	766,5 F	793,7 F	793 m	565 m	510 m
	17 1715 F	1650 m	1650 m	1607 m 1565 m	1448 m 1515 F 1270 m	1235 m	756 F	798 m	637 m	565 m	455 f
	18 1716 F	1650 m	1650 m	1607 m 1562 m	1448 m 1527 F 1244 m	1208 m	750 F	795 F	635 m	568 m	455 f
	19 1712 F	1656 m	1656 m	1613 m 1565 m	1449 m 1538 F 1252 m	1220 m	764 F	792,4 F			
	20 1708 F	1650 m	1650 m	1610 F 1565 m	1467 m 1535 F 1243 m		763 F	793 m	630 m	565 m	465 f
	21 1716 F	1635 m	1635 m	1572 m	1472 m 1542 F 1252 m		770 F	798 F	628 m	570 m	473 f
	22 1705 F	1654 m	1654 m	1630 m 1565 m	1466 F 1534 1240 m	1210 m	763 F	793 m	640 m	565 m	468 f
	23 1720 F	1644 m	1644 m	1622 m 1576 m	1460 m	1202 m	768 F	786 F	614 m	578 m	460 f
	24 1709 F	1656 m	1656 m	1621 m 1580 m	1460 F 1546 1244 m	1220 F	767,6 F	793,7 F			
	25	1621 F	1621 F	1605 F 1587 m	1475 F 1497 F 1282 m	1202 m	781 F	781 m			
	26 1705 F	1640 m	1640 m	1605 F 1560 m	1480 m 1490 F 1225 F	1205 m	762 m	792 m	635 m	570 m	488 f
	27 1698 F	1654 F	1654 F	1603 F 1562 F	1532 F 1240 m	1206 m	762 m	790 m	632 m	565 m	485 f
	28 1721 F	1667 m	1667 m	1600 F 1555 F	1527 F 1277 F	1195 F	757 F	788 F			
	29 1721 F	1667 m	1667 m	1608 F 1575 m	1550 F 1261 F	1297 F	760 F	799 F			
	30 1721 F	1656 m	1656 m	1605 F 1558 F	1462 m 1517 F	1244 F	766,5 m	787,9 m			

TABLEAU A : suite

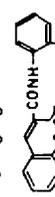
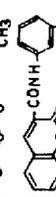
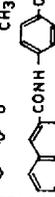
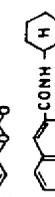
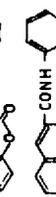
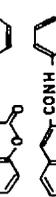
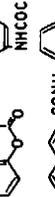
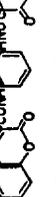
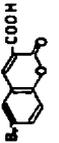
Echantillons	ν C=O liaisons C=O à 1700-1750 cm ⁻¹	ν C=O liaisons C=O à 1650-1700 cm ⁻¹	Amide I	vibrations équivalentes des C=C	Amide		ν C-O- liaisons	C=O anti- associé	vibrations de déformation groupes CH		ν C-H anti- associé	ν C-H anti- associé		
					II	III			4CH ₂	3CH ₂				
	31 1708 F	1650 m	1608 m 1553 F	1452 F	1586 m	1284 m	1292 m	758 F	4CH ₂ 742 F	792 F	646 m	560 m	455 f	665 m
	32 1698 F		1600 F 1560 F		1502 m	1236 F	1205 m	755 m	3CH ₂ 784 F		640 m	540 m	450 f	
	33 1704 F	1640 F	1600 F 1560 F		1510 F	1276 F	1210 m	748 F	2CH ₂ 830 F	790 F	632 m	570 m	455 f	520 m
	34 1721 F	1667 m	1619 F 1567 F		1555 m	1261 m	1203 m	761 F	4CH ₂ 735 F	789 F				
	35 1718 F	1667 m	1608 F 1563 m	1497 m	1550 m	1297 m	1211 m	759 F	3CH ₂ 744,7 m	789,6 F				
	36 1724 F	1667 m	1605 F 1575 F		1558 F	1261 m	1295 m	759,6 F	2CH ₂ 815,9 F	797,4 F				
	37 1708 F	1656 F	1603 F 1555 F		1533 F	1255 m	1218 m	760,7 F		793 F	660 m	550 m	455 f	610 m
	38 1709 F	1672 m	1613 F 1575 F	1497 F	1558 F	1261 m	1211 F	751,9 F	3CH ₂ 787 F	776 F				
	39 1709 F	1667 m	1608 F 1572 F		1555 F	1250 m	1211 m	750,6 F	2CH ₂ 826 F	787 F				
	40 1715 F	1666 F	1600 F 1565 F		1554 F	1288 m	1205 m	758 F	4CH ₂ 743 F	790 F	640 m	560 m	455 f	
	41 1721 F	1667 F	1605 F 1572 m		1563 F	1241 m	1220 m	764 m	3CH ₂ 782 m	790 m				
	42 1742 F	1639 F	1605 F 1577 m		1497 F 1475 F	1235 F		763,1 m	3CH ₂ 744 F	798 m				
	43 1703 F	1676 F	1590 F 1565 m		1545 F	1248 F	1203 m	758 F	3CH ₂ 790 F		640 m	575 m	460 f	530 m
	44 1709 f		1605 F		1558 F	1266 m	1211 m	767 m	2CH ₂ 856 m	787,9 m				
	45 1718 F		1610 F 1572 F		1560 F	1245 m		760 m	4CH ₂ 749 m	792 m	640 m	575 m	475 f	495 m

TABLEAU A : suite

Echantillons	ν C=O vibrations de la fonction carbonyle	ν C=O vibrations de la fonction carbonyle	Amide I	vibrations spéculaires des C=C	vibrations planes de C=C		Amide II	Amide III	ν C-O vibrations de la fonction carbonyle	vibrations de déformation des CH		ν C-H vibrations de la fonction carbonyle			
					ν C=C vibrations de la fonction carbonyle	ν C=C vibrations de la fonction carbonyle				ν C-H vibrations de la fonction carbonyle	ν C-H vibrations de la fonction carbonyle				
	1698F	1667m	1610m 1543F	1595F	1575m	1458F	1490F	1251F	1211F	746F 735F	2CH ₂ 841F	790F	640m	565m	465f
	1724F	1666m	1610F 1535m	1588F	1570m	1464m	1520F	1287F	1203m	762m	2CH ₂ 840m	789F	635m	530m	460f
	1718F	1639F	1621F	1621F	1575F	1480m	1520F	1287F	1212m	759m	827F	755m	635m	530m	455f
	1738F		ν C=NO ₂ 1530F	1615F	1615F	1480m	1520F	1350F	1268m						
	1698F		1621F	1621F	1595F	1480m	1520F	1381F	1244F	864F	5CH ₂ 749m (698m)	769F			
	1725F	1655F	1604m	1604m	1562F	1443m	1550F	1245m	1218F	862m		788F	680m	545m	
	1703F	1652F	1608F	1608F	1562F	1443m	1525F	1245m		790F		758F	640m	544m	455f
	1730F	1656F	1605F	1605F	1548F	1447m	1536F	1252m 1218m 1348m	1218m	870F		790F	658m	525m	460f
	1740F	1677F	1600F	1600F	1550F	1446m	1550F	1255m	1183F	886F		770m	700m	570m	590m
	1740F	1677F	1600F	1600F	1540F	1456m	1550F	1255m	1182F	890m		770F	680m	564m	586m 520m
	1736F	1680F	1608F	1608F	1554F	1462m	1554F	1252m	1190F	823F		772F	660m	568m	460f
	1725F	1658F	1595F	1595F	1560F	1450m	1560F	1240F	1178m		5CH ₂ 767m 688m	800F	665m	560m	504m 540m
	1725F	1650F	1605F	1605F	1545m	1448m	1545m	1240F		857m	5CH ₂ 763m 683m	785m	660m	570m	
	1715F	1657F	1598F	1598F	1560F	1450m	1560F	1236F	1182m	822F	5CH ₂ 772m 682m	800m	630m	570m	460f
	1776F	1695F	1617F	1617F	1552F	1452F	1552F	1247F	1226F	865F		798F	680m	570m	592m 517m 510m

TABLEAU A : suite

Echantillons	V C=O 3- lactone P. max. P. min. P. av.	Amide I	vibrations spectre des C=C	Amide II		Amide III	V C-O 3- lactone P. max. P. min. P. av.	vibrations de déformations spectre CH		C-O 3- lactone P. max. P. min. P. av.	vibrations de déformations spectre noyau soustravaïque 4CH ₂ 2CH ₂ 1CH		795 m	556 m	460 t	595 m 506 m
				1448 F	1463 m			862 m	814 F		865 m	832 F				
	61 1770 F 1695 F		1612 F 1544 F	1448 F			1245 F 1218 F			795 m	556 m	460 t	595 m 506 m			
	62 1767 F 1676 F		1595 m 1558 F				1247 m 1220 F	814 F		798 m	662 m	513 m	455 t	590 m		
	63 1766 F 1730 m		1616 m 1560 m	1463 m			1254 F 1208 m			798 m	620 m	575 m	455 t	549 m		
	64 1760 F 1764 m		1610 m 1545 m	1452 m			1248 m 1218 m			792 m	675 m	558 m		608 m 520 m		
	65 1700 F 1748 m		1613 F 1553 m	1468 m			1236 F 1206 F			788 F	647 m	594 m	455 t			
	66 1745 F 1674 m		1604 F 1550 F	1448 F			1236 F 1198 F			760 F	660 m	558 m				
	67 1742 F 1676 m		1596 F 1536 F	1442 m			1238 m 1200 m			762 m	658 m	556 m				
	68 1734 F 1680 F		1606 m 1548 F				1230 m 1204 F			768 m	658 m	555 m	455 t			
	69 1717 F 1766 F		1610 F 1554 F	1475 m			1250 m 1190 F			800 F	618 m	540 m	455 t			

CONCLUSIONS

Des discussions précédentes on déduit que, au moyen de la spectrophotométrie IR, on pourra obtenir des corrélations spectrales utiles pour définir et reconnaître une structure coumarinique.

Puisque la variation du substituant R dans le groupe acyl ($-\text{COR}$) en position 3 n'influe pas sensiblement sur la distribution électronique du noyau pour les effets de résonance ou de polarisation, ces relations peuvent être étendues à tous les dérivés coumariniques 3-substitués. Les fortes bandes à environ 1700 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 760 cm^{-1} et les bandes d'intensité moyenne à environ 1600 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} et enfin à 795 cm^{-1} sont des indications utiles de la présence du noyau coumarinique monosubstitué en position 3. En outre, des résultats reportés précédemment, il faut ajouter les données intéressantes obtenues dans la zone des grandes longueurs d'onde où, bien qu'on ait trouvé une corrélation seulement partielle entre les absorptions à $640\text{--}610\text{ cm}^{-1}$, $580\text{--}530\text{ cm}^{-1}$, $465\text{--}455\text{ cm}^{-1}$ et la nature des groupes fonctionnels, les produits peuvent être différenciés par leur spectre d'absorption.

Remerciements—Les auteurs remercient les Directeurs de la Ferrania S.p.A. d'avoir permis la publication de ce travail.