

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ANALYSE VIBRATIONNELLE (INFRAROUGE ET RAMAN) DE BENZOHETEROCYCLES SELENIES ET TELLURE: BENZOSELENIAZOLE-1,3, BENZISOSELENIAZOLE-1,2 ET BENZISOTELLURAZOLE-1,2

Michel Guiliano<sup>a</sup>; Tamim El Jammal<sup>a</sup>; Gilbert Mille<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme, Centre de Spectroscopie Moléculaire, Marseille-Cédex 13, France

**To cite this Article** Guiliano, Michel , Jammal, Tamim El and Mille, Gilbert(1984) 'ANALYSE VIBRATIONNELLE (INFRAROUGE ET RAMAN) DE BENZOHETEROCYCLES SELENIES ET TELLURE: BENZOSELENIAZOLE-1,3, BENZISOSELENIAZOLE-1,2 ET BENZISOTELLURAZOLE-1,2', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 20: 1, 21 – 33

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648408077608

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077608>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# ANALYSE VIBRATIONNELLE (INFRAROUGE ET RAMAN) DE BENZOHETEROCYCLES SELENIES ET TELLURE: BENZOSELENIAZOLE-1,3, BENZISOSELENIAZOLE-1,2 ET BENZISOTELLURIAZOLE-1,2

MICHEL GUILIANO, TAMIM EL JAMMAL et GILBERT MILLE

*Faculté des Sciences et Techniques de St Jérôme, Centre de Spectroscopie Moléculaire, Rue Henri-Poincaré, 13397-Marseille-Cédex 13, France*

(Received November 24, 1983; in final form January 27, 1984)

Vibrational spectra ( $4000\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ ) of benzoselenazole-1,3 (IR: vapour, inert and polar solvents, solid; Raman: solid, fused state), benzoselenazole-1,2 (IR: inert solvent, solid; Raman: solid) and benzoselenazole-1,2 (IR and Raman: solid) have been recorded. A complete assignment of the fundamental vibrations is proposed. The evolution of the fundamental vibration wavenumbers is analysed for each benzoheterocyclic series extended to their oxygen and sulfur homologs.

Les spectres de vibration ( $4000\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ ) du benzosélénazole-1,3 (IR: vapeur, solvants neutres et polaires, solide; Raman: solide, état fondu) du benzosélénazole-1,2 (IR: solvants neutres et solide. Raman: solide) et du benzosélénazole-1,2 (IR et Raman: solide) ont été enregistrés. Une attribution complète des vibrations fondamentales est proposée. L'évolution des nombres d'onde des vibrations fondamentales est analysée pour chaque série de benzohétérocycles étendue aux dérivés homologues oxygénés et soufrés.

## INTRODUCTION

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une analyse vibrationnelle de benzohétérocycles pentagonaux, oxygénés, azotés, soufrés, sélénés et tellurés (Figure 1).

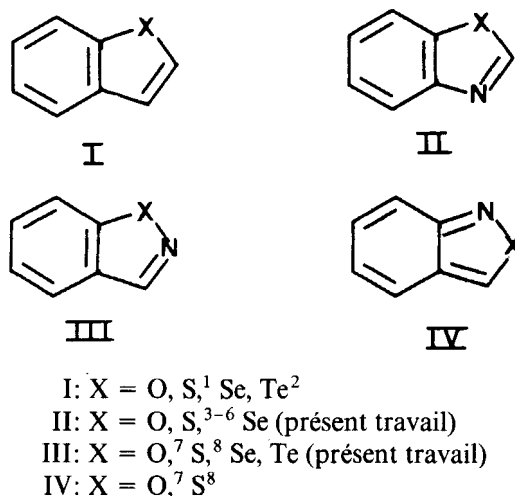


FIGURE 1 Benzohétérocycles oxygénés, soufrés, azotés, sélénés et tellurés déjà étudiés.

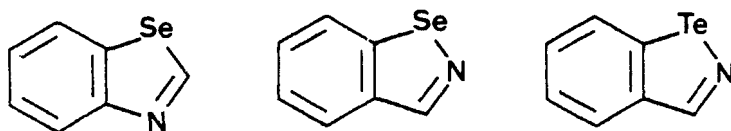


FIGURE 2 Composés étudiés.

Trois composés (benzosélénazole-1,3, benzosélénazole-1,2 et benzoséllurazole-1,2) font l'objet du présent travail (Figure 2).

Il n'existe pas pour cette famille de benzohétérocycles d'études spectroscopiques infrarouges et Raman, même fragmentaires. De plus, pour les deux derniers, aucun spectre n'a jamais été réalisé.

Cette analyse permettra, outre de compléter certaines séries de benzohétérocycles dihéteroatomique (Figure 1, II et III), de déterminer l'influence de la nature, du nombre et de la position relative des hétéroatomes sur certains modes de vibration.<sup>9</sup>

## DENOMBREMENT ET ACTIVITE DES VIBRATIONS

La structure géométrique de ces composés n'est pas connue. Ces molécules résultant de la jonction de deux cycles plans possèdent vraisemblablement une structure plane. Dans cette hypothèse, elles appartiennent au groupe de symétrie  $C_s$ . Les 36 vibrations fondamentales de ces trois benzohétérocycles, toutes actives en infrarouge et Raman, se décomposent en 25 mouvements dans le plan de symétrie  $A'$  ( $5 \nu_{CH}$ ,  $5 \delta_{CH}$  et 15 mouvements de noyau notés  $\nu_1$  à  $\nu_{15}$ ) et 11 oscillations hors du plan de symétrie  $A''$  ( $5 \gamma_{CH}$  et 6 mouvements de noyau notés  $\Gamma_1$  à  $\Gamma_6$ ).

L'étude des intensités relatives des raies de diffusion et de leurs facteurs de dépolarisation permet de caractériser les vibrations de symétrie  $A'$  et  $A''$ . Les bandes les plus faibles et les plus dépolarisées doivent, dans le groupe de symétrie  $C_s$ , être dues à des vibrations  $A''$  et les bandes les plus intenses et les plus polarisées à des oscillations de symétrie  $A'$ .

Les vibrations  $A''$  dont le moment de transition est parallèle au grand axe d'inertie doivent se manifester dans les spectres infrarouges des composés à l'état vapeur par des enveloppes de vibration rotation de type C, tandis que sont attendues pour les oscillations  $A'$  des enveloppes de vibration-rotation de type A, B ou hybride A + B.

## RESULTATS

Les spectres infrarouges ( $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ) et Raman ( $3200\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ ) du benzosélénazole-1,3 sont représentés dans les Figures 3 et 4. Les spectres infrarouges ( $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ) des benzosélénazole et benzoséllurazole-1,2 sont donnés dans la Figure 5. La Figure 6 représente le spectre Raman ( $3200\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ ) du benzosélénazole-1,2. Pour le benzoséllurazole-1,2, nous n'avons pu observer que les raies les plus intenses, le spectre ayant dû être enregistré avec une puissance du laser relativement faible pour éviter une décomposition du produit.

La Figure 7 donne le spectre du benzosélénazole-1,3 à l'état vapeur entre  $1600$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ .

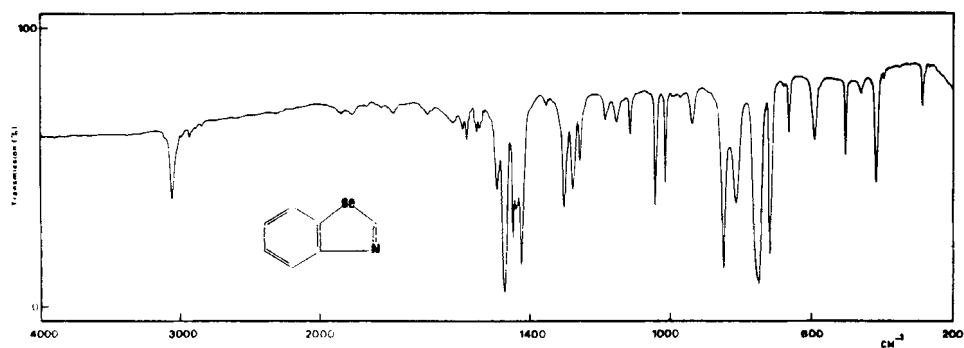


FIGURE 3 Spectre infrarouge ( $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ) du benzosélénazole-1,3 à l'état liquide.

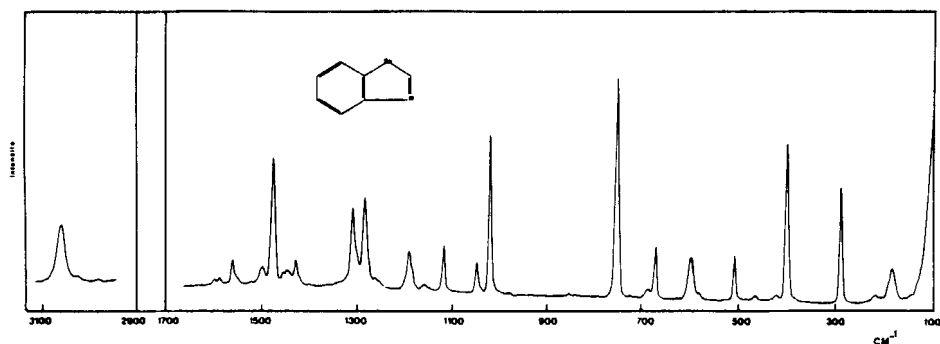


FIGURE 4 Spectre Raman ( $3200\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ ) du benzosélénazole-1,3 à l'état solide.

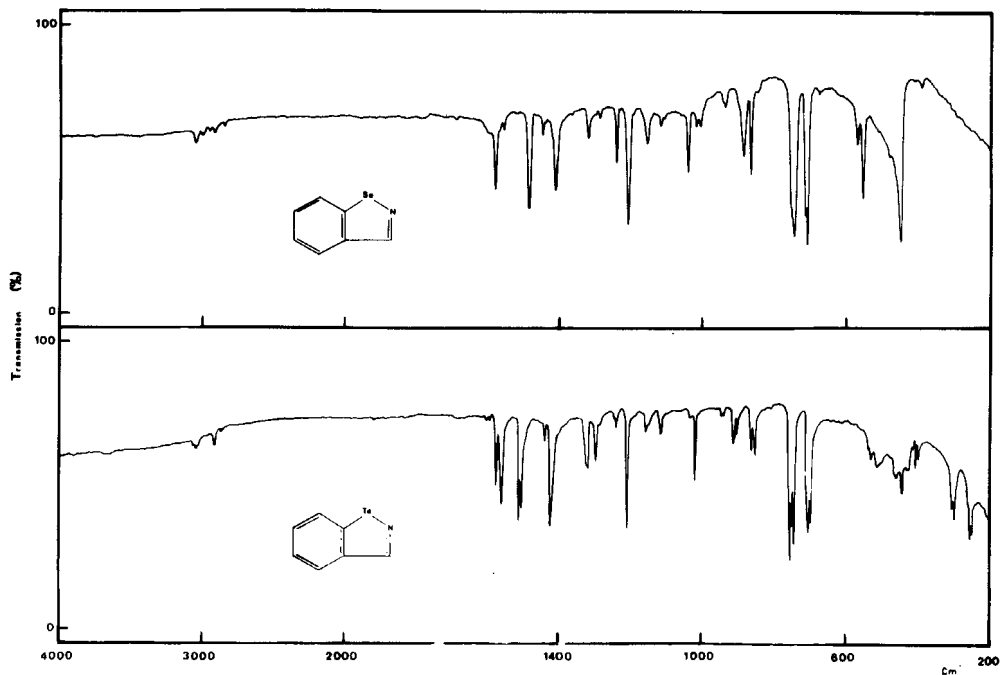
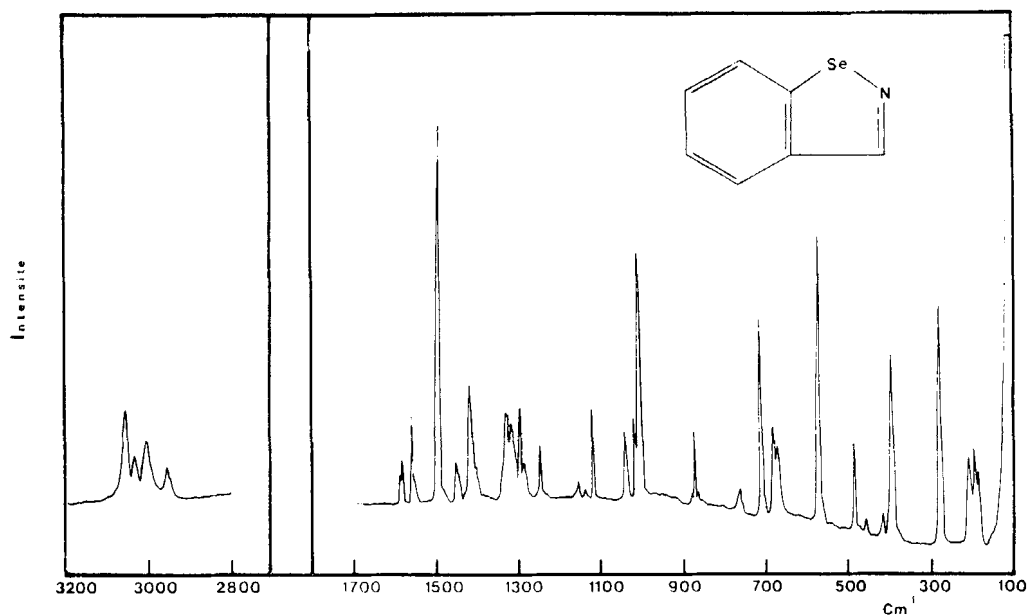
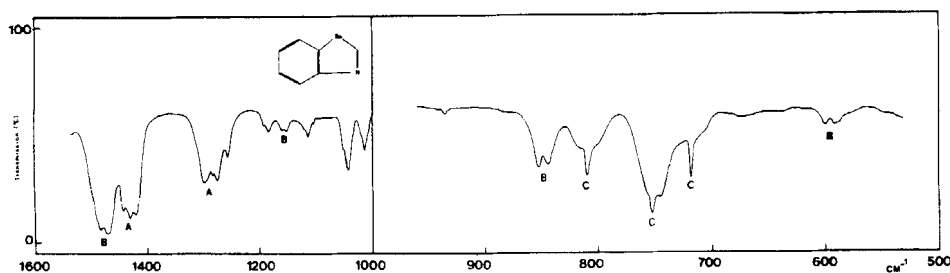


FIGURE 5 Spectres infrarouges ( $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ) du benzosélénazole-1,2 et du benzotellurazole-1,2 à l'état solide.

FIGURE 6 Spectre Raman ( $3200-100\text{ cm}^{-1}$ ) du benzosélénazole-1,2 à l'état solide.FIGURE 7 Spectre infrarouge ( $1600-500\text{ cm}^{-1}$ ) du benzosélénazole-1,3 à l'état vapeur.

L'ensemble des résultats expérimentaux est réuni dans le Tableau I pour le benzosélénazole-1,3 et dans le Tableau II pour les benzosélénazole et benzisotellurazole-1,2.

## ATTRIBUTIONS ET DISCUSSION

### A. Vibrations de Symétrie $A'$

(1) *Vibrations de valence  $\nu_{CH}$* : d'après les résultats antérieurs relatifs à des benzohétérocycles voisins,<sup>1-8</sup> les modes  $\nu_{CH}$  du cycle benzénique donnent généralement lieu à des absorptions assez faibles entre  $3080$  et  $3020\text{ cm}^{-1}$ . La vibration  $\nu_{CH}$

TABLEAU I  
Résultats expérimentaux (IR et Raman) et attributions du benzosélénazole-1,3

Benzosélénazole-1,3										
Vapeur S.R.	Infrarouge			Solide cm <sup>-1</sup>	I	Raman			Symétrie	Attributions
	Solvants neutres cm <sup>-1</sup>	ε	Solvants polaires cm <sup>-1</sup>			Liquide				
						cm <sup>-1</sup>	I	ρ		
B	≈ 3070e								A' }	ν <sub>CH</sub>
	3055	34		3056	m	3062	2.5	0.25	A' }	
	3015	13		≈ 3020e					A' }	
	1590	17		1583	m	1588	0.5	0.70	A'	ν <sub>1</sub>
	1554	19		1557	m	1562	1	0.50	A'	ν <sub>2</sub>
	1540	14		1546	f					
	1494	68		1496	F	1499	1	—		
	1474	314		1472	FF	1476	6	0.20	A'	ν <sub>3</sub>
	1447	86		1449	F	1447	1	0.40	A'	ν <sub>4</sub>
	1435	82		1439	m					
	1421	97		1424	F	1428	1	0.30	A'	ν <sub>5</sub>
	1388	13		1391	f					
	1348	7		1351	ff					
	1325	7								
	1312	23								
A	1300	56	1300	1304	F	1309	3.5	0.10	A'	ν <sub>6</sub>
AB?	1275	66	1275	1279	F	1285	4	0.20	A'	ν <sub>7</sub>
B	1255	25	1255	1258	m	1265	0.5	—	A'	δ <sub>CH</sub> benz
	1245	8		≈ 1242e						
	1185	12		1186		1193	2	0.25	A'	ν <sub>8</sub>
	1154	20		1152	m	1159	0.5	0.50	A'	δ <sub>CH</sub> benz.
	1113	18	1113	1114	m	1120	2	0.20	A'	δ <sub>CH</sub> benz.
	1042	77	1042	1043	F	1049	1.5	0.20	A'	δ <sub>CH</sub> het.
	1027	6		1026	ff				A'	δ <sub>CH</sub> benz.
	1014	48	1014	1014	m	1022	7	0.05	A'	ν <sub>9</sub>
				971	ff				A''	γ <sub>CH</sub> benz.
	934	22	943	938	m				A''	γ <sub>CH</sub> benz.
≈ 852e		863l						A''	γ <sub>CH</sub> benz.	
B	848	193	850	849	F	852	0.5	—	A'	ν <sub>10</sub>
C	809	174	827l	812	F	—			A''	γ <sub>CH</sub> het.
C	752	529	765	750	FF	—			A''	γ <sub>CH</sub> benz.
	747	275	749	750	FF	751	10	0.10	A'	ν <sub>11</sub>
C	716	175	721	719	F	722	0.5	—	A''	Γ <sub>1</sub>
				666	m	670	2.5	0.10	A'	ν <sub>12</sub>
	590	23	592	593	m	597	2	0.25	A''?	Γ <sub>2</sub>
				≈ 580e		582	0.5	0.70	A''	Γ <sub>3</sub>
	503	26	504	504	m	508	2	0.30	A'	ν <sub>13</sub>
				463	m	465	0.5	0.70	A''	Γ <sub>4</sub>
	436	5								
	416	74	419	418	F	422	0.5	0.55	A''	Γ <sub>5</sub>
						398	7	0.20	A'	ν <sub>14</sub>
	343	5		342	ff					
	286	17		287	f	288	5.5	0.35	A'	ν <sub>15</sub>
				252	f					
	≈ 224e					221	0.5	0.65		
						185	1.5	0.70	A''	Γ <sub>6</sub>

S.R. = structure rotationnelle

$\epsilon$  = coefficient d'extinction molaire apparent

I = intensité (FF = très fort, F = fort, m = moyen, f = faible, ff = très faible)

e = épaulement

l = large

$\rho$  = facteur de dépolarisation

TABLEAU II  
Résultats expérimentaux (IR et Raman) du benzosélénazole et du benzisotellurazole-1,2

Benzisoselenazole-1,2						Benzisotellurazole-1,2						Attributions
Infrarouge				Raman		Infrarouge				Raman		
Solvants neutres		Solide		Solide		Solide		Solide				
cm <sup>-1</sup>	ε	cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	I	cm <sup>-1</sup>	I			
3055	25	≈ 3050e		3057	2.5	3056	ff			A'	ν <sub>CH</sub>	
3049	28	3045	f			3039	f			A'		
≈ 3030e				3038	1	≈ 3030e				A'		
						3020	ff			A'		
1582	46	1579	m	1586	1	1583	m			A'	ν <sub>1</sub>	
≈ 1558e		1555	f	1561	2	1567	m			A'	ν <sub>2</sub>	
1488	89	1484	F	1488	10	1519	F	1522	FF	A'	ν <sub>3</sub>	
						1511	m					
1448	10	1446	f	1452	1	1443	f			A'	ν <sub>4</sub>	
1421	16	≈ 1420e										
1413	72	1411	F	1415	3	1427	F	1430	F	A'	ν <sub>5</sub>	
1319	22	1321	m	1319	2	1323	m			A'	ν <sub>6</sub>	
1287	9	1287	f	1294	2.5	1305	m	1301	F	A'	ν <sub>7</sub>	
1240	46	1241	m	1248	1.5	1252	f			A'	δ <sub>CH</sub> benz.	
1206	154	1207	F	1209	6	1211	F	1217	F	A'	ν <sub>8</sub>	
1156	33	1155	m	1157	0.5	1160	f			A'	δ <sub>CH</sub> benz.	
1117	6	1117	f	1120	2.5	1119	f	1122	F	A'		
1040	51	1040	m	1043	2	1035	f			A'		
1016	16	1017	f	1020	2.5					A'	δ <sub>CH</sub> het.	
						1020	m	1024	FF			
1003	14	1006	f	1009	6.5					A'	ν <sub>9</sub>	
						989	ff					
		980	ff	—		977	ff			A''	γ <sub>CH</sub> benz.	
937	24	942	f	—		943	f			A''	γ <sub>CH</sub> benz.	
						919	m					
885	116	889	F	—		904	m			A''	γ <sub>CH</sub> het.	
869	76	869	F	873	2	856	m			A'	ν <sub>10</sub>	
≈ 846e		≈ 849e		—		866	m			A''	γ <sub>CH</sub> benz.	
744	364	747	FF	—		756	FF			A''	γ <sub>CH</sub> benz.	
						748	FF					
						714	m					
716	151	716	F	716	5.5	707	FF			A'	ν <sub>11</sub>	
711	178	711	FF	—		700	F			A''	Γ <sub>1</sub>	
679	7	679	f	682	2.5	653	f			A''	Γ <sub>2</sub>	
574	34	572	m	571	8	527	f			A'	ν <sub>12</sub>	
555	94	556	m	≈ 557e		510	f			A''	Γ <sub>3</sub>	
484	6	484	ff	486	2.5	466	f	470	F	A'	ν <sub>13</sub>	
453	107	453	F	455	0.5	443	m			A''	Γ <sub>4</sub>	
410	8	414	ff	421	1	409	f			A''	Γ <sub>5</sub>	
						405	f					
496	8	395	f	397	5	306	m	303	FF	A'	ν <sub>14</sub>	
				281	6	256	m	255	F	A'	ν <sub>15</sub>	
						252	m					
				198	2.5	185*				A''	Γ <sub>6</sub>	
				189	2							

Idem Tableau I.  
\*Fréquence estimée d'après les courbes de corrélation (Figures 8 et 9).

de l'hétérocycle pentagonal est souvent située dans cette région, notamment dans le cas du benzisothiazole-1,2<sup>8</sup> et du benzothiazole.<sup>5</sup>

Les spectres infrarouges et Raman des benzosélénazole 1,3,-benzisosélénazole-1,2 et benzisotellurazole-1,2 (Figures 3–6), montrent effectivement plusieurs bandes entre 3020 et 3060 cm<sup>-1</sup> que nous attribuons à des vibrations  $\nu_{CH}$ , sans toutefois pouvoir distinguer celles dues au cycle aromatique de celle propre à l'hétérocycle pentagonal (Tableaux I et II).

(2) *Vibrations de déformation dans le plan  $\delta_{CH}$* : entre 1300 et 1000 cm<sup>-1</sup>, région spectrale dans laquelle doivent apparaître les modes  $\delta_{CH}$  des benzohétérocyces, quatre suites vers 1248 ± 8, 1157 ± 3, 1116 ± 3, et 1033 ± 7 cm<sup>-1</sup> peuvent être constituées. Pour chacune des absorptions rangées dans ces suites les résultats expérimentaux (intensité et facteur de dépolarisation des raies Raman, enveloppes de vibration rotation à l'état de vapeur) relatifs au benzosélénazole-1,3 (Tableau I) et au benzisosélénazole-1,2 (Tableau II) indiquent qu'elles doivent être rattachées à des vibrations de symétrie A'. Dans le cas du benzisotellurazole-1,2, devant le manque de données expérimentales (échantillon en quantité insuffisante, dégradation sous l'effet du rayonnement laser), les fréquences proposées sont choisies par analogie avec celles des modes analogues du benzosélénazole-1,2 ou du benzosélénazole-1,3.

En comparant les attributions antérieurement proposées pour les modes  $\delta_{CH}$  du cycle aromatique du benzoxazole<sup>3</sup> et du benzothiazole<sup>5</sup> avec celles des modes homologues du benzosélénazole, nous sommes conduits pour parfaire la similitude à envisager une modification d'attribution au niveau d'une vibration  $\delta_{CH}$  du benzoxazole à savoir le choix de la fréquence 1048 cm<sup>-1</sup> pour le mouvement  $\delta_{CH}$  antérieurement situé à 1237 cm<sup>-1</sup>.

L'absorption à 1237 cm<sup>-1</sup> doit alors assignée à une vibration de noyau ( $\nu_8$ ).

La dernière vibration  $\delta_{CH}$ , celle relative à la liaison CH de l'hétérocycle pentagonal, est plus délicate à attribuer. Elle a été située à 1105 cm<sup>-1</sup>, dans le cas du benzoxazole<sup>3</sup> et à 1069 cm<sup>-1</sup>, dans le cas du benzothiazole.<sup>5,8</sup>

Nous avons constaté dans la série des benzohétérocyces monohétéroatomiques qu'il existait une bonne corrélation entre les fréquences de cette vibration et la racine carrée de l'inverse de la masse réduite des atomes X et C.<sup>9</sup> En admettant qu'une corrélation du même type existe pour les benzohétérocyces dihéteroatomiques-1,3, la vibration  $\delta_{C_2H}$  du benzosélénazole-1,3 doit alors être située à 1042 cm<sup>-1</sup> (absorption moyenne en infrarouge, raie moyenne et polarisée en Raman).

En série dihéteroatomique 1,2, la vibration  $\delta_{C_3H}$  a été situé à 1173 cm<sup>-1</sup> pour le benzisoxazole-1,2,<sup>7</sup> et à 1235 cm<sup>-1</sup> pour le benzisothiazole-1,2.<sup>8</sup> Nous n'observons pas dans les spectres des dérivés sélénés et tellurés des bandes IR correspondantes. Nous proposons pour le mouvement  $\delta_{C_3H}$  les absorptions situées à 1016 (benzosélénazole-1,2) et à 1020 cm<sup>-1</sup> (benzisotellurazole-1,2).

(3) *Vibrations de noyau de type A'*:  $\nu_i$  ( $i = 1$  à 15) L'analyse du benzosélénazole-1,3 à l'état vapeur (Figure 7), ainsi que les résultats de spectroscopie Raman (intensité, facteur de dépolarisation des raies), (Figures 4 et 6 et Tableau I et II), relatifs au benzosélénazole-1,3 et au benzisosélénazole-1,2 montrent que les absorptions suivantes doivent être rattachées à des modes de symétrie A':

*Benzosélénazole-1,3*: 1590, 1554, 1474, 1447, 1421, 1300, 1275, 1185, 1014, 848, 747, 666, 503, 398 et 286 cm<sup>-1</sup>.

*Benzisosélénazole-1,2*: 1582, 1558, 1488, 1448, 1413, 1319, 1287, 1206, 1003, 869, 716, 574, 484, 396 et 281 cm<sup>-1</sup>.

Le parallélisme trouvé entre les positions des vibrations de symétrie A' du benzothiazole-1,3 et du benzisothiazole-1,2<sup>8</sup> se vérifie à nouveau pour le benzosélénazole-1,3 et le benzisosélénazole-1,2.

De même, on constate que les vibrations fondamentales des benzosélénazoles-1,2 et -1,3 sont situées à des fréquences proches de celles déterminées pour le benzosélénophène.<sup>2</sup> Ces remarques amènent les conclusions suivantes:

(a) l'introduction d'un deuxième hétéroatome (azote) dans l'hétérocycle pentagonal ne modifie pratiquement pas la position des vibrations fondamentales.

(b) Il en est de même au sujet de la position relative des deux hétéroatomes (position 1,3 ou 1,2).

Sur la base de ces résultats, il est logique d'attendre pour les vibrations de noyau de type A' du benzisotellurazole-1,2 des absorptions proches de celles attribuées à des mouvements analogues dans les spectres infrarouges et Raman du benzotellurophène.<sup>2</sup> Dans cette hypothèse, et compte-tenu des données Raman ayant pu être obtenues, nous situons les vibrations de noyau du benzisotellurazole-1,2 vers: 1583, 1567, 1519, 1443, 1427, 1323, 1301, 1211, 1020, 856, 707, 527, 466, 306 et 256 cm<sup>-1</sup>, bien que la symétrie de type A' n'ait pu être vérifiée dans tous les cas (Tableau II).

Il faut noter que le mode  $\nu_9$  devant, par analogie avec tous les benzohétérocycles, donner lieu à une raie Raman très intense, a été rattaché à la raie de diffusion observée à 1024 cm<sup>-1</sup>. De ce fait, la bande infrarouge correspondante (1020 cm<sup>-1</sup>) est attribuée deux fois ( $\delta_{CH}$  et  $\nu_9$ ).

## B. Vibrations de Symétrie A''

(1) *Vibrations de déformation hors du plan  $\gamma_{CH}$* : Pour les benzohétérocycles, ces mouvements sont généralement attendus entre 1000 et 700 cm<sup>-1</sup>.<sup>1,3,5</sup> Les modes  $\gamma_{CH}$  relatifs au noyau benzénique ont des positions relativement indépendantes de la nature de l'hétérocycle pentagonal et donnent lieu à trois absorptions assez faibles vers 980, 930 et 850 cm<sup>-1</sup> et une bande très intense vers 750 cm<sup>-1</sup>. Dans les spectres du benzosélénazole-1,3, on note effectivement une très forte absorption à 752 cm<sup>-1</sup>, ayant une structure de type C dans le spectre du composé à l'état vapeur (Figure 7). Nous la relierons, en conséquence, à une vibration  $\gamma_{CH}$  de symétrie A''. Notons également que ce maximum subit des modifications d'intensité (élargissement) et de fréquence (déplacement de +13 cm<sup>-1</sup>) sous l'action de solvants polaires tels que l'acétone ou le diméthylsulfoxyde (Tableau I).

Cette remarque est un argument supplémentaire en faveur de l'attribution de ce maximum à une vibration  $\gamma_{CH}$ . Trois autres absorptions assez faibles apparaissent dans les spectres infrarouges du benzosélénazole-1,3 à 971, 934 et 852 cm<sup>-1</sup> (Figure 3).

Il n'a pas été possible d'observer les structures de vibration rotation de ces bandes en raison de leur faible intensité, mais la sensibilité des deux derniers maxima à la polarité des solvants est bien nette (Tableau I). Le dernier mode  $\gamma_{CH}$ , celui faisant intervenir la liaison CH de l'hétérocycle pentagonal est relativement facile à attribuer. En effet, on observe à 809 cm<sup>-1</sup> une bande possédant, à l'état vapeur, une structure de type C très nette (Figure 7), absente en Raman et très sensible aux solvants polaires. Elle peut donc être attribuée sans ambiguïté aucune à une vibration  $\gamma_{CH}$ .

Pour le benzosélénazole-1,2 et le benzisotellurazole-1,2, les spectres infrarouges et Raman permettent de retrouver pour les vibrations  $\gamma_{CH}$  des bandes d'absorption voisines et semblables à celles trouvées pour le benzosélénazole-1,3. Au niveau du cycle aromatique, les modes  $\gamma_{CH}$  sont situés vers  $978 \pm 2$ ,  $940 \pm 3$ ,  $856 \pm 10$  ou  $852 \pm 5$  et  $746 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  et, au niveau de l'hétérocycle pentagonal, la vibration  $\gamma_{CH}$  est située à  $885 \text{ cm}^{-1}$  pour le benzosélénazole-1,2 et à  $904$  ou  $753 \text{ cm}^{-1}$  pour le benzisotellurazole-1,2.

(2) *Vibrations de noyau hors du plan  $\Gamma_i$* : Les résultats expérimentaux du benzosélénazole-1,3 (structures des bandes des composés à l'état vapeur, et intensité et polarisation des raies Raman) indiquent que les absorptions à  $716$ ,  $580$ ,  $463$ ,  $416$  et  $185 \text{ cm}^{-1}$  résultent des vibrations du type  $A''$ . Nous les relierons à des mouvements de noyau hors du plan  $\Gamma$ .

Le sixième mode de noyau pourrait être situé à  $590 \text{ cm}^{-1}$  par analogie avec le benzoxazole<sup>3</sup> et le benzothiazole<sup>9</sup> bien que l'absorption correspondante n'ait pas de structure bien nette dans le spectre du composé à l'état vapeur et qu'il lui corresponde en Raman une raie plutôt polarisée.

Les attributions que nous proposons pour les mouvements de noyau de type  $A''$  du benzosélénazole-1,2 et du benzisotellurazole-1,2, (Tableau II) résultent d'une part des résultats expérimentaux et d'autre part de l'analogie que nous avons essayé d'établir avec le benzisoxazole-1,2<sup>7</sup> et le benzisothiazole-1,2.<sup>8,9</sup>

De plus l'existence, pour une série de composés, de certaines corrélations entre les fréquences d'une vibration donnée et l'électronégativité selon Pauling de l'hétéroatome ou la racine carrée de l'inverse de la masse réduite du vibreur NX nous a permis d'estimer pour le benzisotellurazole-1,2, la fréquence du mouvement  $\Gamma_6$  ( $\approx 185 \text{ cm}^{-1}$ ).

### C. *Vibrations Harmoniques ou de Combinaison (2000–1650 $\text{cm}^{-1}$ )*

Les bandes d'absorption apparaissent entre  $2000$  et  $1650 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres IR des benzosélénazole-1,3 et benzosélénazole-1,2, peuvent être rattachées à des combinaisons binaires des fréquences que nous avons attribuées aux vibrations  $\gamma_{CH}$ , ce qui est, en outre, un argument en faveur de l'interprétation envisagée.

*Benzosélénazole-1,3*:  $1934$  (8),  $2\gamma_1$ ;  $1900$  (9),  $\gamma_1 + \gamma_2$ ;  $1865$  (5),  $2\gamma_2$ ;  $1818$  (6),  $\gamma_1 + \gamma_3$ ;  $1784$  (8),  $\gamma_1 + \gamma_4$  ou  $\gamma_2 + \gamma_3$ ;  $1744$  (4),  $\gamma_2 + \gamma_4$ ;  $1707$  (11),  $2\gamma_3$ ;  $1672$  (9),  $\gamma_2 + \gamma_5$ ;  $1646$  (27),  $\gamma_2 + \Gamma_1$ .

*Benzosélénazole-1,2*:  $1902$  (9),  $\gamma_1 + \gamma_2$ ;  $1871$  (4),  $2\gamma_2$ ;  $1810$  (5),  $\gamma_1 + \gamma_4$  ou  $\gamma_2 + \gamma_3$ ;  $1777$  (7),  $\gamma_2 + \gamma_4$ ;  $1765$  (6),  $2\gamma_3$ ,  $1677$  (5),  $\gamma_2 + \gamma_5$ .

(Les indices  $i$  des vibrations  $\gamma_i$   $i = 1$  à  $5$  correspondent à l'ordre dans lequel apparaissent les vibrations  $\gamma_{CH}$  dans les Tableaux I et II.)

Ces bandes d'intensité faibles n'ont pas été observées pour le benzisotellurazole-1,2.

### D. *Correlations*

A partir des attributions que nous venons de proposer pour les benzohétérocycles dihétoatomiques  $C_7H_5NX$  ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) et de celles antérieurement formulées pour leurs homologues oxygénés<sup>3,4,7</sup> et soufrés<sup>1,2,5-7</sup> nous avons essayé de voir s'il n'existait pas une relation entre les fréquences d'un mode donné et la nature de l'hétéroatome. Plusieurs types de corrélation ont été tentés (en fonction de la masse

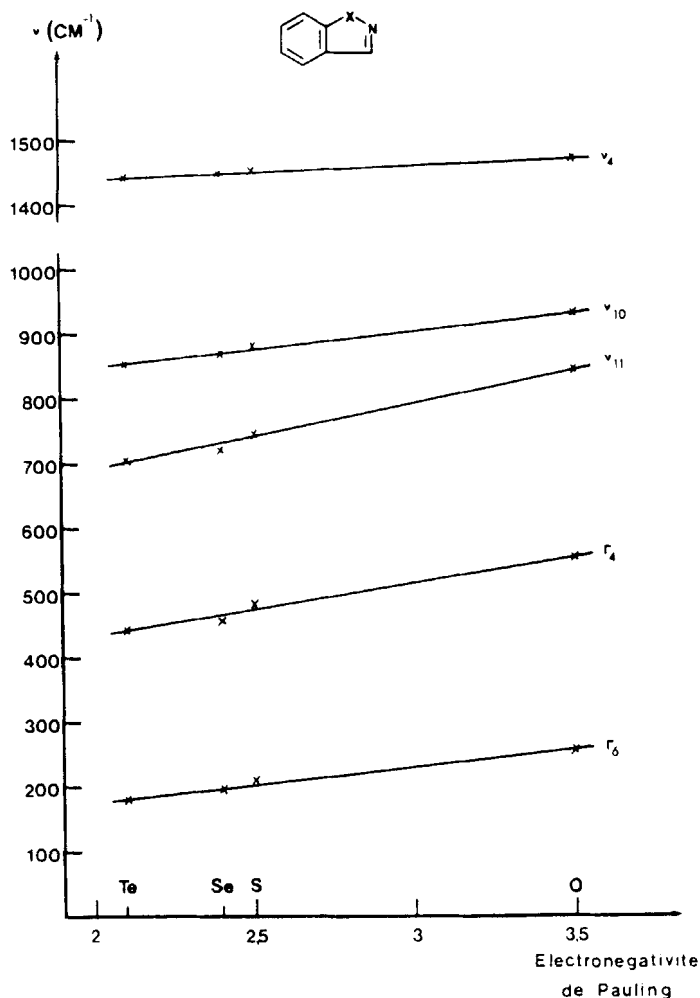


FIGURE 8 Courbes de corrélation entre nombre d'onde des vibrations fondamentales des composés  $\text{C}_7\text{H}_5\text{XN}$  (X et N en positions 1, 2) et l'électronégativité de Pauling de l'hétéroatome X (X = O, S, Se, Te).

réduite, de la masse molaire, de l'électronégativité, du rayon ionique de l'hétéroatome, de l'angle  $\text{CXC} \dots$ ).

Les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque nous avons essayé de corréler les fréquences d'une vibration donnée, soit avec l'électronégativité de Pauling de l'hétéroatome, soit avec la racine carrée de l'inverse de la masse réduite du vibreur  $\text{C-X}$  ou  $\text{N-X}$ .

Ainsi nous pouvons observer dans la série des benzohétérocycles-1,3 (benzoxazole, benzothiazole et benzosélénazole) l'existence de très bonnes corrélations ( $r > 0.98$ ) entre les fréquences des modes  $\nu_{\text{C}_2\text{H}}$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_5$ ,  $\nu_8$ ,  $\nu_{10}$ ,  $\gamma_{\text{C}_2\text{H}}$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_3$  et  $\Gamma_4$  et l'électronégativité de Pauling. Dans cette même série de composés les fréquences des

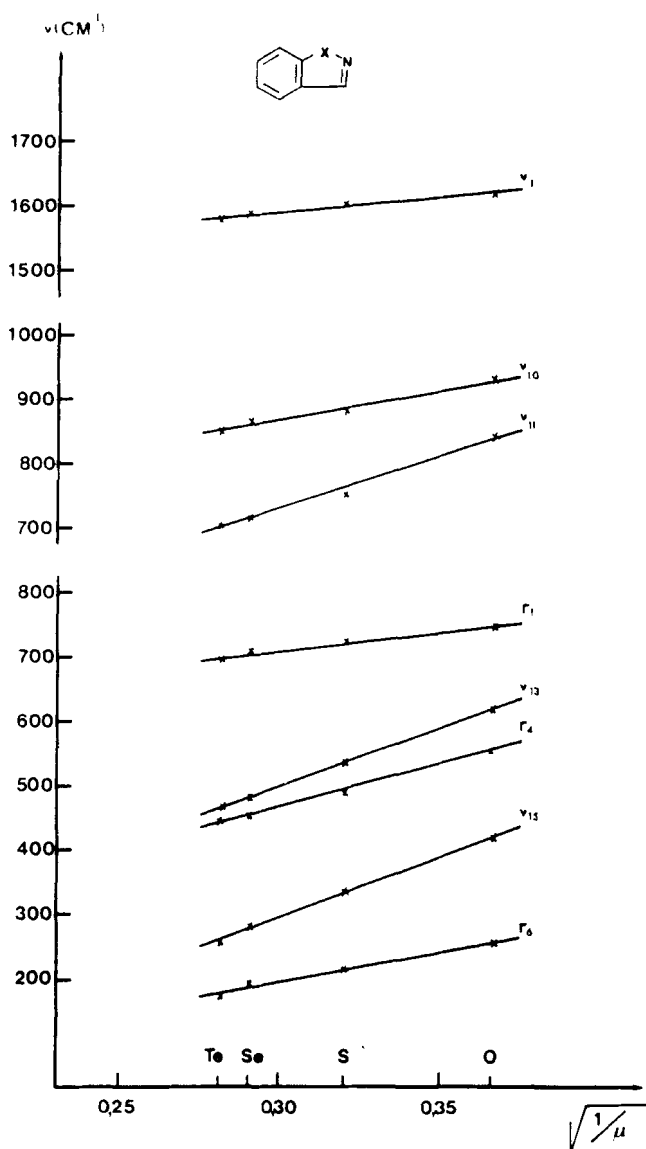


FIGURE 9 Courbes de corrélation entre nombre d'onde des vibrations fondamentales des composés  $C_7H_5XN$  (X et N en position 1,2) et la racine carrée de l'inverse de la masse réduite du vibreur N—X (X = O, S, Se, Te).

vibrations  $\nu_5$ ,  $\nu_6$ ,  $\nu_8$ ,  $\delta_{CH}$ ,  $\nu_{11}$ ,  $\nu_{12}$ ,  $\nu_{15}$ ,  $\Gamma_6$  sont directement liées à la racine carrée de l'inverse de la masse réduite du vibreur C—X.<sup>9</sup>

De même dans la série des benzohétérocycles-1,2  $C_7H_7NX$  (X = O, S, Se et Te) d'excellentes corrélations ( $r > 0.97$ ) existent entre les fréquences de certaines vibrations fondamentales et l'électronégativité de Pauling (Figure 8), ou la racine carrée de l'inverse de la masse réduite du vibreur N—X (Figure 9).

## CONCLUSION

L'examen des spectres infrarouges et Raman de benzohétérocycles sélénés et tellurés permet de proposer une attribution complète des vibrations, fondamentales du benzosélénazole-1,3, du benzosélénazole-1,2 et du benzisotellurazole-1,2. La symétrie des différents mouvements est également précisée d'après les résultats expérimentaux. Si l'on compare les attributions que nous proposons pour les modes fondamentaux de vibration du benzosélénazole-1,3, du benzosélénazole-1,2 et du benzisotellurazole-1,2, à celles formulées pour les homologues oxygénés<sup>3,4,7</sup> ou soufrés<sup>1,5,6-8</sup> ou non azotés,<sup>1,2</sup> on constate d'une part un abaissement régulier des fréquences de la plupart des vibrations en passant de l'oxygène, au soufre, au sélénium et au tellure et d'autre part une grande similitude des résultats spectroscopiques entre les benzohétérocycles-X,N1,2, -X,N1,3 et les benzohétérocycles homologues non azotés: benzofuranne, benzothiophène, benzosélénophène et benzotellurophène.

## CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le benzosélénazole-1,3 est un produit commercial (EGA) et a été purifié par chromatographie liquide sur colonne de silice. Les benzosélénazole et benzisotellurazole-1,2, nous ont été gracieusement offert par J. L. Piette et synthétisés suivant les références (10 et 11).

### Enregistrement des spectres

(a) *Benzosélénazole-1, 3.* Les spectres infrarouges du composé ont été enregistrés à l'aide de spectrographes Perkin-Elmer, modèles 125 et 225.

Les spectres infrarouges du composé à l'état vapeur ont été réalisés à l'aide d'une cellule à gaz chauffante Perkin-Elmer de 5 cm d'épaisseur à fenêtres de bromure de potassium. A l'état liquide le composé a été étudié en cellules de 25  $\mu$  à fenêtres d'iodure de césium. Pour les études infrarouge en solution dans les solvants inertes, les concentrations ont varié entre  $2 \cdot 10^{-2}$  et  $4 \cdot 10^{-2}$   $\text{Ml}^{-1}$  pour des cellules de 0.1 à 1 mm. Les solvants utilisés sont: sulfure de carbone dans la région de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  et entre  $1350$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , tétrachlorure d'éthylène entre  $2000$  et  $1350 \text{ cm}^{-1}$  et cyclohexane au-dessous de  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Les concentrations des solutions pour les spectres infrarouges des composés dissous dans les solvants polaires (acétone, DMSO et DMSO  $d_6$ ) ont varié entre 1 et 2  $\text{Ml}^{-1}$ .

Les spectres Raman du composé à l'état liquide ont été enregistré sur un spectrographe Jobin Yvon (Ramanor HG 2S) à double monochromateur, en utilisant la radiation à  $5145 \text{ \AA}$  d'un laser Spectra Physics à argon ionisé (puissance utilisée 200 à 300 mW). L'échantillon a été examiné en lumière polarisée, verticalement et horizontalement, ce qui a permis la détermination des facteurs de dépolarisation des raies Raman. Les intensités des raies ont été chiffrées de 0 à 10 par rapport à la raie la plus forte de chacun des spectres.

(b) *Benzisosélénazole et benzisotellurazole-1,2.* Ces composés n'étant pas disponibles en quantité suffisante, nous n'avons pu enregistrer que les spectres IR en solvants neutres et à l'état solide pour le dérivé séléné et uniquement à l'état solide pour le dérivé telluré.

Les spectres Raman n'ont été réalisés qu'à l'état solide.

## REFERENCES

1. G. Mille, G. Davidovics et J. Chouteau, *J. Chim. Phys.*, **69**, 1662 (1972).
2. G. Mille, M. Guiliano, T. El Jammal, J. Chouteau et J. L. Piette, *Spectrochim. Acta*, **39A**, 1033 (1983).
3. G. Mille, G. Davidovics et J. Chouteau, *C. R. Acad. Sci. Fr., Ser. B*, **274**, 532 (1972).
4. G. Mille et J. Chouteau, *C. R. Acad. Sci. Fr., Ser. B*, **283**, 369 (1976).

5. J. C. Panizzi, G. Davidovics, R. Guglielmetti, G. Mille, J. Metzger et J. Chouteau, *Can. J. Chem.*, **49**, 956 (1971).
6. G. Davidovics, J. C. Panizzi, R. Guglielmetti, G. Mille, M. Conte et J. Chouteau, *J. Chim. Phys.*, **71**, 659 (1974).
7. G. Mille, M. Guiliano, J. M. Angelelli et J. Chouteau, *J. Raman Spectroscopy*, **9**, 339 (1980).
8. T. El Jammal, M. Guiliano, J. D. Fourneron et G. Mille, *Phosphorus and Sulfur*, **16**, 313 (1983).
9. T. El Jammal, Thèse spécialité Marseille (1983).
10. R. Weber et M. Renson, *J. Heterocyclic. Chem.*, **10**, 267 (1973).
11. R. Weber, J. L. Piette et M. Renson, *J. Heterocyclic. Chem.*, **15**, 865 (1978).