PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

C E A - R 2924

ÉTUDE COMPARÉE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE DU COMPORTEMENT DE GROUPEMENTS YH ET YD.

FRÉQUENCES DE VALENCE ET CONSTANTES D'ASSOCIATION MOLÉCULAIRES

par

Jean-Pierre LEICKNAM

Rapport C E A - R 2924

C E N T R E D ' É T U D E S
N U C L É A I R E S D E S A C L A Y

CEA-R 2924 — LEICKNAM Jean-Pierre.

ETUDE COMPARÉE PAR SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE DU COMPORTEMENT DE GROUPEMENTS Y-H ET Y-D. FRÉQUENCES DE VALENCE ET CONSTANTES D'ASSOCIATION MOLÉCULAIRE.

Sommaire ·

Dans une première partie, en prenant l'état gazeux comme référence, on compare les abaissements relatifs de fréquence déterminée avec des vibrateurs hydrogénés et deutériés homologues dissous dans divers solvants. On confirme que l'on a toujours $(\Delta\nu/\nu_g)_{YH} \geqslant (\Delta\nu/\nu_g)_{YD}$. Certains résultats conduisent à envisager l'existence d'interactions entre états vibratoires et électroniques, mais le comportement différent des molécules OH et OD et des composés NH et N-deutériés montre que le phénomène est complexe.

Dans une seconde partie, on examine quantitativement une centaine d'associations moléculaires formées en solution dans un solvant inerte par pont hydrogène et pont deutérium. Les auto-associations des donneurs de proton et de deuton sont tout d'abord étudiées, puis on détermine les constantes d'association K_H des donneurs de proton avec divers accepteurs et les rapports K_D/K_H obtenus après substitution partielle du deutérium à l'hydrogène dans ces donneurs. Les résultats montrent qu'il faut distinguer des effets thermodynamiques (qui seront

CEA-R 2924 — LEICKNAM Jean-Pierre.

COMPARATIVE STUDY BY INFRA-RED SPECTROMETRY OF THE BEHAVIOUR OF Y-H AND Y-D GROUPS. VALENCIES FREQUENCY AND MOLECULAR ASSOCIATION CONSTANTS.

Summary :

In the first part of the report a comparison is made of the relative lowerings of the frequencies determined using homologous hydrogenated and deuterated vibrators dissolved in various solvents, with the gaseous state as reference. I is confirmed that one always has $(\Delta\nu/\nu_g)_{YH} \geqslant (\Delta\nu/\nu_g)_{YD}$. Certain results suggest the existence of interactions between vibrational and electronic states, but. the different behaviours of OH and OD molecules and of NH and deuterated-N compounds show that the phenomenon is complex.

In the second part of the report a quantitative examination is made of about a hundred molecular associations which are formed in solution in an inert solvent by means of hydrogen or deuterium bridges. The proton and deuton donor auto-associations are studied first of all, the association constants K_H are then determined for the proton donors with various acceptors, as are the K_D/K_H ratios obtained after partial substitution in these donors of the hydrogen by deuterium. The results show that it is necessary to distinguish thermo-dynamic effects (which

calculables lorsque toutes les fréquences des molécules libres et complexées seront connues) et des effets chimiques liés à la nature des donneurs et des accepteurs ; parmi ces derniers, la formation éventuelle de « paires ioniques » a, sans doute, une grande importance sur le sens de l'effet isotopique.

1966 108 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

can be calculated when all frequencies of the free dynamic and complexed molecules are known) and chemical effects connected with the nature of the donors and acceptors ; among these latter, the possible formation of « ionic pairs » has without doubt a great influence on the direction of the isotopic effect.

1966 108 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, Paris VIII^e^.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 16, rue Lord Byron, PARIS VIII^e^.

SÉRIE A, N° 4686
N° D'ORDRE : 5534

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Pierre LEICKNAM

PREMIÈRE THÈSE

Étude comparée par spectrométrie infrarouge du comportement de groupements YH et YD. Fréquences de valence et constantes d'association moléculaires

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

" Les effets isotopiques en spectrométrie de masse "

Soutenues le 4 février 1966 devant la Commission d'examen

Mlle JOSIEN . . . . . Président

MM. MAGAT . . . .
ROTH . . . . . } Examinateurs
LASCOMBE .

A ma femme

Le sujet de cette thèse m'a été proposé en 1957 par Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, qui n'a cessé depuis de me prodiguer aide et conseils. Qu'il me soit permis de l'en remercier très sincèrement et de lui exprimer ma profonde gratitude.

Les premières mesures ont été effectuées au laboratoire de Spectrométrie Infra-Rouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux, où Mademoiselle JOSIEN avait bien voulu m'accueillir. A cette époque, j'avais bénéficié de l'expérience en spectrométrie Infra-Rouge de Monsieur le Professeur FUSON, alors Professeur associé à cette même Faculté ; de son côté, Monsieur le Professeur PATY avait bien voulu me conseiller pour la préparation de certains composés deutériés ; je profite de cette occasion pour leurs renouveler mes remerciements et leurs adresser mon amical et respectueux souvenir.

Après une interruption de quelques années, j'ai pu reprendre ce travail en 1964, au laboratoire d'Optique du Service des Isotopes Stables (Centre d'Etudes Nucléaires de SACLAY), grâce à la bienveillante compréhension de Messieurs ROTH et NIEF ; je les en remercie vivement, ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et pour les encouragements et les conseils qu'ils m'ont donnés.

Monsieur MAGAT, Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS, a bien voulu me faire l'honneur d'accepter de juger ce mémoire ; je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je dois beaucoup à la compétence et à l'amitié de Messieurs PINEAU et LASCOMBE qui, malgré la distance nous séparant, m'ont toujours été d'un précieux secours ; avec eux, j'avais d'ailleurs appris combien il est profitable de se trouver au sein d'une équipe où chacun contribue, selon ses compétences, au travail de tous ; qu'ils en soient très chaleureusement remerciés et trouvent ici le témoignage de mes sentiments les plus cordiaux, que je les prie de partager avec tous les chercheurs des laboratoires de Spectrométrie Infra-Rouge des Facultés des Sciences de Bordeaux et de Paris.

Je voudrais également remercier les membres du laboratoire d'Optique qui ont souvent facilité mon travail et plus spécialement Monsieur CECCALDI et Mademoiselle HENRY qui a, en particulier, préparé la plupart des composés marqués au deutérium et enregistré de très nombreux spectres ; sa collaboration m'a été très utile et je lui en suis très reconnaissant.

Au cours de leurs séjours au laboratoire, Mademoiselle PRASTEAU, Messieurs APPRUZESSE, LE CALVE, MACDARGENT, MARTIN et VALLET ont pris une part active à ces études, ce dont je leurs sais gré.

Enfin, je ne saurais oublier la gratitude que je dois à Monsieur SOURISSEAU, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de BORDEAUX, qui a guidé mes premiers travaux de recherche après avoir été un professeur dévoué et un conseiller précieux au cours de mes études à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux et à la Faculté.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 9

PREMIERE PARTIE

EFFETS DE SOLVANT SUR LES VIBRATIONS DE VALENCE Y-H et Y-D 11

RESULTATS EXPERIMENTAUX 12

Repérage des bandes ν_{Y-H} et ν_{Y-D} 12

Comparaison des mesures effectuées en solvants "purs" et "mixtes" 13

Présentation des résultats 13

Comparaison avec les résultats antérieurs 19

DISCUSSION 19

Graphiques "K.B.M." 19

Comparaison des variations relatives de fréquence 19

Effets isotopiques sur les fréquences de valence 36

Causes de l'inégalité $\Delta k_H \geqslant \Delta k_D$ en solution 38

CONDITIONS EXPERIMENTALES 39

SECONDE PARTIE

COMPARAISON DES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES PAR PONT HYDROGENE ET PONT DEUTERIUM 41

CONTRIBUTION A L'ETUDE COMPAREE DE L'AUTOASSOCIATION DE DONNEURS DE PROTON ET DE DEUTON 41

Autoassociation des donneurs Y-H 42

Comparaison de l'autoassociation des molécules Y-H et Y-D homologues 43

Pages

DETERMINATION DES K_H 54

Méthode de mesure 54

Résultats 55

Comparaison avec les résultats antérieurs 55

Discussion 60

DETERMINATION DES K_D/K_H 66

Methode de mesure 68

Résultats 71

Discussion 75

CONDITIONS EXPERIMENTALES 82

RESUME-CONCLUSIONS 83

APPENDICE I : PREPARATION DES COMPOSES DEUTERIES 87

APPENDICE II : ETUDE COMPLEMENTAIRE DES INDOLES, CARBAZOLE ET DIPHENYL-AMINE DEUTERIES UTILISES AU COURS DE CE TRAVAIL 89

BIBLIOGRAPHIE 101

INTRODUCTION

Parmi les isotopes, le deutérium occupe une place à part en raison de ses propriétés physiques uniques : sa masse et son spin nuclaire sont en effet doubles de ceux de l'hydrogène, il est stable et la valeur absolue de sa masse est relativement petite. Il n'est donc pas surprenant de voir l'utilisation des molécules marquées par du deutérium se développer considérablement depuis quelques dizaines d'années dans de nombreux domaines scientifiques, la plupart de ces composés ayant été préparés dès l'obtention de quantité notable d'eau lourde (1932).

Dans certaines études, le deutérium joue le rôle d'un simple "traceur" : par exemple les variations de l'abondance en deutérium des eaux, des précipitations et des glaces donnent des renseignements utiles aux géologues, aux météorologues et aux glaciologues (27,28,35,174,175 et 234). Il en est de même en physico-chimie (cinétique chimique et chimie analytique, voir par exemple : 36,67 et 110), en biologie, en physiologie et en pharmacologie (par exemple : 242 et 272).

Dans de nombreux autres travaux, la substitution du deutérium à l'hydrogène dans une molécule permet de modifier les propriétés physiques et chimiques de celle-ci, sans risquer de la dégrader, le deutérium n'étant pas radio-actif. L'étude de ces modifications facilite souvent la résolution des problèmes de structure moléculaire, de cinétiques chimiques et de mécanismes réactionnels (par exemple : 36 et 110). La plupart des travaux concernent les réactions chimiques en général, alors que les associations moléculaires n'ont été, jusqu'à présent, que peu examinées.

Nous nous proposons dans le présent mémoire de comparer par Spectrométrie Infra-Rouge le comportement de quelques vibrateurs Y-H et Y-D homologues, à l'état gazeux et dissous. Cette étude avait débuté en 1958 (163 et 164) et avait été interrompue jusqu'en 1964 ; entre ces deux dates, il n'y a eu que peu de publications sur ce sujet (20,47,195,198,208,265 et 273).

Nous diviserons notre travail en deux parties :

- Dans la première, on comparera les effets de solvant sur les vibrateurs Y-H et Y-D. Lorsque ces vibrateurs sont engagés dans un complexe, on attend une vibration de valence et deux de déformation ; la première est la plus pure, les secondes sont couplées et souvent difficiles à mettre en évidence avec les spectromètres couramment utilisés. Pour faciliter cette première étude, on s'est donc limité à l'analyse des vibrations de valence Y-H et Y-D qui se prêtent plus facilement à la comparaison.

- Dans la seconde partie, après avoir examiné l'auto-association de donneurs de proton et de deuton dans un solvant inerte, on déterminera une centaine de constantes d'association de donneurs et d'accepteurs liés par pont hydrogène et par pont deutérium ; à notre connaissance il n'y a eu que très peu de mesures faites dans ce dernier cas (55,178 et 208).

Nous avons choisi comme donneurs et comme accepteurs des molécules de formules chimiques variées, de façon à obtenir dans nos solutions des complexes de types divers. Cela nous permettra de voir si le remplacement de l'hydrogène par du deutérium a une influence sur la complexation et, dans l'affirmative, s'il existe des règles générales régissant l'effet isotopique.

PREMIÈRE PARTIE

EFFETS DE SOLVANT SUR LES VIBRATIONS DE VALENCE Y-H et Y-D

Parmi les vibrateurs diatomiques polaires dont le comportement à l'état dissous peut être étudié par Spectrométrie Infra-Rouge les vibrateurs Y-H présentent un intérêt particulier du fait de l'existence des liaisons hydrogènes. C'est pourquoi on trouve dans la littérature de nombreux travaux sur les hydracides halogénés (1, 4, 18, 40, 63, 96, 104, 105, 129, 130, 133, 153, 192, 193 et 257), sur les groupements O-H de l'eau, des alcools, des molécules phénoliques (1, 5, 18, 31, 42, 47, 61, 79, 87, 95 à 97, 128, 131, 132, 139, 140, 150, 151, 154, 173, 195, 238, 239, 248 à 250 et 271), N-H des molécules pyrroliques, de l'imidazole et de certaines amines (18, 26, 57, 65, 71, 84, 88, 127, 128, 136, 139, 140, 160, 161, 176, 188, 191, 195 et 232), S-H de l'hydrogène sulfuré et des thioalcools (70, 131, 132, 238 et 239), Si-H de dérivés siliciés (68, 140, 156 et 158), C-H de molécules acétyléniques (6, 30, 44, 89, 124, 138 à 140, 181, 194 à 198, 244, 258, 264 et 265), et du chloroforme et de l'iodoforme (3, 8, 39, 51, 63, 64, 68, 69, 83, 96, 115, 124, 125, 135, 140, 141, 157, 162, 173 et 202).

En général, les actions intermoléculaires permettent d'observer à l'état dissous un abaissement de la fréquence de valence par rapport à l'état gazeux (139, 140, 154 et 155). Les solvants se classent alors en deux catégories principales (139) :

a) Dans un premier groupe, la molécule de soluté n'est soumise de la part des molécules voisines qu'à des forces de Van der Waals ; il n'y a pas formation d'édifice stable, l'agitation thermique modifiant sans arrêt la position des molécules les unes par rapport aux autres. De tels solvants, considérés habituellement comme des milieux continus(*), sont dits "inertes" : c'est le cas par exemple de l'hexane.

Les théories de KIRKWOOD (145) et de BAUER et MAGAT (10); dans le cas de ces solvants, prévoient une relation linéaire entre les abaissements relatifs de fréquence $\frac{\Delta\nu}{\nu_g} = \frac{\nu_g - \nu_s}{\nu_g}$ ou ν_g et ν_s sont les fréquences du vibrateur à l'état gazeux et dissous et l'expression $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$, où n est l'indice de réfraction de chaque solvant (11, 39, 63, 68 à 70, 112, 121, 128 à 132, 135, 136, 138 à 140, 155 à 158, 162, 192 à 198, 213, 238, 239, 264 et 265). Ces abaissements de fréquence sont relativement faibles.

b) Avec certains solvants, au contraire, on a formation de complexes moléculaires soluté-solvants, véritables entités chimiques ; on dit que ces solvants sont "accepteurs" de proton ou encore qu'ils sont "actifs".

Il n'existe alors plus de relation linéaire entre $\frac{\Delta\nu}{\nu_g}$ et l'expression $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$; sur les graphiques correspondants (dits graphiques "K.B.M."), on constate que l'écart à la linéarité dépend à la fois du soluté et du solvant, mais son importance ne permet pas de préjuger directement de la stabilité du complexe formé (cf., par exemple, 140). Cependant, lorsque cet écart est suffisamment important, on peut mettre son existence en évidence par la méthode des solvants mixtes (130) : le donneur de

---

(*) En réalité, l'emploi de spectromètres plus dispersifs a permis récemment de montrer, grâce à une étude très détaillée de la fréquence OH d'un phénol par exemple, qu'il se forme sans doute avec la plupart des solvants dits inertes des "complexes de contact" très labiles (199), analogues aux "complexes de Van der Waals" dont l'existence a été envisagée par BRATOZ pour expliquer certaines particularités de spectres de mélanges gazeux comprimés (34).

proton est dissous dans un mélange de solvants inerte et accepteur ; le spectre correspondant présente en général deux bandes dans la région d'absorption de la fréquence de valence du vibrateur Y-H ; l'une, de plus haute fréquence, correspond aux molécules libres(*), l'autre au complexe moléculaire.

Lorsqu'on remplace dans les vibrateurs Y-H, le proton par un deuton, on s'attend a priori, mis à part la variation de fréquence due à l'effet de masse(**), à conserver la plupart des propriétés trouvées dans l'étude des molécules hydrogénées. Les théories isotopiques prévoient cependant des différences détectables par une analyse suffisamment précise (256).

Dès 1958, nous avons commencé une étude expérimentale sur les phénols OH et OD, les acides chlorhydriques HCl et DCl et les pyrroles NH et ND (163 et 164). Ce travail a été poursuivi au laboratoire avec de nouveaux accepteurs de proton et d'autres donneurs : les heptynes -1 CH et CD (68, 138 et 198), les imidazoles et pyrazoles NH et ND (190). Parallélement quelques mesures ont été effectuées par d'autres auteurs (20, 47, 264 et 265).

Nous présentons dans ce mémoire une étude critique de l'ensemble des résultats. Nous nous sommes limités à des vibrateurs d'assez fortes polarités et ne discuterons pas des vibrateurs faiblement polaires, comme le chloroforme ou les dérivés siliciés, qui posent des problèmes particuliers (68, 69 et 157).

Pour tous ces donneurs, on détermine donc la fréquence de valence de chaque couple de vibrateur Y-H et Y-D à l'état gazeux et dissous dans des solvants inertes et accepteurs, puis on calcule les abaissements relatifs de fréquence $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_H$ et $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_D$ correspondants.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les molécules étudiées sont : les phénols, alpha-naphtols, para-chlorophénols, penta-chlorophénols, les alcools n-heptyliques, n-butyliques, benzyliques et les trichloréthanols, les acides acétiques, trichloracétiques, OH et OD, les acides chlorhydriques HCl et DCl, les pyrroles, indoles, carbazoles, diphénylamines, N-méthyl-anilines, N-méthyl-acétamides NH et ND.

Afin que les vibrateurs Y-H et Y-D soient placés dans des conditions expérimentales identiques, on travaille avec des donneurs dont le titre isotopique en deutérium est voisin de 50 % ; pour chaque solution, on enregistre successivement les spectres des régions d'absorption des vibrateurs Y-H et Y-D. Dans ces conditions, on peut penser que seul l'effet isotopique a une influence sur les valeurs relatives des $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_H$ et des $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_D$ correspondants.

Avant de présenter les tableaux de résultats, nous discuterons le problème du repérage des bandes ν_{YH} et ν_{YD} sur les spectres et celui de la comparaison des fréquences observées en solvants purs (mélanges binaires) et en solvants mixtes (mélanges ternaires).

1/ Repérage des bandes ν_{YH} et ν_{YD}

En général le repérage des bandes correspondant aux vibrations Y-H et Y-D est aisé. Cependant pour quelques donneurs en solution, les spectres sont complexes : en particulier, la région du spectre où absorbe le vibrateur N-D présente souvent de nombreuses bandes parmi lesquelles il est difficile de repérer la bande due à la vibration ν_{ND} ; il en est parfois de même pour ν_{NH} ; on procède alors par élimination : les bandes, que l'on trouve dans les spectres de toutes les solutions et qui ne subissent pas de déplacement notable de position lorsqu'on utilise les différents solvants, ne sont pas attribuables à la vibration ν_{ND} (ou ν_{NH}) ; pour confirmation, on effectue un effet de solvant en faisant varier la concentration en accepteur de solutions mixtes contenant donneur et accepteur dans un solvant inerte.

(*) Par opposition aux molécules engagées dans des complexes moléculaires, nous conserverons l'expression "molécule libre", malgré l'hypothèse de l'existence des "complexes de contact" (199).

(**) Une bibliographie de ces variations de fréquence a été faite par CARDINAUD (46 et 47). L'influence de l'effet de masse sera mise en évidence en effectuant les rapports $\frac{\nu_H}{\nu_D}$ pour chaque couple de vibrateurs ; les indices H et D désignent de façon générale des grandeurs se rapportant respectivement aux vibrateurs Y-H et Y-D.

Par exemple pour la diphénylamine en solution dans le tétrachlorure de carbone, on relève les fréquences 3 438, 2 548 et 2 532 cm^{-1} dans les régions où doivent absorber les vibrateurs NH et ND. Avec le même donneur dissous dans un mélange de tétrachlorure de carbone et d'eucalyptole, on a, en plus des précédentes, des bandes situées à 3 321, 3 200 et 2 490, 2 479, 2 450, 2 400 et 2 370 cm^{-1}. Seules la première et la quatrième subissent des déplacements de fréquence importants si on remplace l'eucalyptole par d'autres accepteurs ; on fera donc correspondre 3 321 et 2 479 cm^{-1} respectivement aux vibrations ν_{NH} et ν_{ND} des diphénylamines NH et ND associées à l'eucalyptole. En faisant varier la concentration en eucalyptole, celle des diphénylamines restant constante, on obtient une modification des intensités des bandes "libres et associées" qui confirment cette attribution.

On opère de même dans tous les cas où le repérage de la fréquence correspondant à la vibration de valence Y-D (ou Y-H) est difficile en raison de la complexité des spectres.

Avec l'indole, le carbazole et, comme on vient de le voir, la diphénylamine dissous dans un solvant inerte, la bande ν_{ND} est double : ce phénomène est dû à une résonance de Fermi (cf. appendice II et réf. 166) ; cela semble se produire assez fréquemment avec les molécules N-deutériées : par exemple pour le pyrazole, la vibration ν_{ND} entre successivement en résonance, au fur et à mesure que la fréquence s'abaisse lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état dissous dans les solvants inertes et polaires, avec des niveaux vibrationnels correspondants à 2 580 et 2 515 cm^{-1} (190).

Enfin, pour l'indole, une migration du deutérium fixé initialement sur l'azote peut se produire (voir appendice II et réf. 166).

2/ Comparaison des mesures effectuées en solvants purs et mixtes

Pour mesurer les nombres d'onde des vibrateurs Y-H et Y-D associés, on peut utiliser soit des solutions contenant ces donneurs dans les solvants accepteurs, soit des mélanges de donneur et d'accepteurs dans un solvant inerte comme le tétrachlorure de carbone (130) ; dans ce dernier cas on observe simultanément dans les spectres (pour des conditions convenables de concentration) les bandes attribuables aux vibrateurs libres et complexés. Nous employons ces deux façons d'opérer.

On obtient en général par l'une et l'autre méthode, des nombres d'onde voisins ; il y a cependant parfois des différences ; la plus importante est celle du diméthylsulfoxyde associé aux molécules phénoliques (cf. tableau 1). Elles s'expliquent par référence aux résultats de CAIRNS et coll. (43) concernant l'association du p-crésol et du diméthylsulfoxyde en solution dans l'hexane : ils observent, pour certaines concentrations, l'apparition de deux bandes dans la région d'absorption ν_{OH} du spectre ; l'une, prépondérante pour une concentration de 0,023 moles.l^{-1} en p-crésol, est attribuée par ces auteurs à la formation d'un complexe équimoléculaire (complexe 1 : 1) ; l'autre de plus haute fréquence, apparaissant pour des concentrations de 0,09 moles.l^{-1} environ, serait due à la formation d'une association entre le précédent complexe et une molécule de donneur, ou complexe 1 : 2 (dans les deux cas, la concentration en diméthylsulfoxyde étant de 0,025 moles.l^{-1}).

Il y a, au sein d'un même édifice moléculaire, simultanément association du donneur avec l'accepteur et auto-association du donneur. Celle-ci est facilitée par la formation de la liaison donneur-accepteur ; ainsi que CRUEGE l'a montré dans sa thèse (56), la présence de l'accepteur semble en effet augmenter la basicité de l'atome du donneur sur lequel une seconde molécule de donneur peut alors se fixer : l'addition de triméthylamine à une solution de para-chlorophénol, suffisamment diluée dans un solvant inerte pour qu'il n'existe que le monomère, provoque l'apparition du dimère.

Par analogie, on peut penser que des phénomènes du même genre pourront se produire avec certains autres accepteurs : on verra plus loin que c'est sans doute le cas de la cyclohexanone, de l'acétone et de l'oxyde de butyle.

3/ Présentation des résultats

Les valeurs des nombres d'onde obtenues pour chaque couple de donneur Y-H et Y-D homologues, à l'état gazeux et à l'état dissous, sont rassemblées dans les tableaux 1 à 7(*). On y indique en outre pour chaque nombre d'onde l'erreur absolue commise son son repérage, la comparaison de deux fréquences se faisant avec une précision bien meilleure.

(*) Les conditions expérimentales sont données au bas des tableaux et à la fin de ce chapitre.

Tableau 1

Molécules Phénoliques OH et OD

ν cm^{-1}

N°	Donneurs	Phénols OH	Phénols OD	Alpha-naphtols OH	Alpha-naphtols OD	Parachlorophénols OH	Parachlorophénols OD	Pentachlorophénols OH	Pentachlorophénols OD
	Etats gazeux dissous dans :	3.654 ± 3	2.695 ± 3	3.648 ± 2	2.695 ± 2	3.654 ± 2	2.695 ± 2	(2)	(2)
1	tétrachlorure de carbone	3.611 ± 3	2.668 ± 2	3.607 ± 2	2.665 ± 2	3.604 ± 2	2.667 ± 2	3.525 ± 2	2.607 ± 2
2	hexane	3.619 ± 3	2.673 ± 2	3.620 ± 2	2.672 ± 3				
3	cyclohexane			3.614 ± 2	2.668 ± 3				
4	sulfure de carbone	3.591 ± 3	2.654 ± 2						
5	benzène	3.553 ± 3	2.629 ± 2	3.546 ± 2	2.623 ± 2				
6	toluène	3.548 ± 3	2.625 ± 2	3.541 ± 2	2.620 ± 2				
7	xylène	3.542 ± 3	2.622 ± 3	3.534 ± 2	2.617 ± 2				
8	mésitylène	3.531 ± 3	2.615 ± 2	3.528 ± 2	2.610 ± 2				
9	nitrobenzène	3.499 ± 6	2.591 ± 4						
10	undécanone	3.437 ± 10	2.546 ± 5	3.417 ± 10	2.531 ± 5	3.406 ± 10	2.517 ± 5		
11	eucalyptole	3.279 ± 4	2.440 ± 3	3.245 ± 5	2.427 ± 10	3.240 ± 3	2.423 ± 2		
12	oxyde de butyle	3.334 ± 3	2.484 ± 2	3.300 ± 2	2.460 ± 2	3.305 ± 3	2.464 ± 3		
13	pyridine								
14	triéthylamine	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)		
15	diméthylsulfoxyde dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un des accepteurs	3.476 ± 10	2.560 ± 5	3.447 ± 10	2.557 ± 5	3.472 ± 5	2.567 ± 5		
16	hexaméthylbenzène	3.503 ± 2	2.594 ± 2	3.498 ± 2	2.592 ± 2	3.496 ± 2	2.587 ± 2		
17	cyclohexanone	3.362 ± 2	2.494 ± 5	3.339 ± 10	2.471 ± 10	3.330 ± 3	2.473 ± 3		
18	undécanone	3.448 ± 5	2.548 ± 5	3.432 ± 3	2.543 ± 2	3.419 ± 10	2.535 ± 3	3.312 ± 20	2.500 ± 15
19	acétone	3.376 ± 2	2.504 ± 3	3.362 ± 10	2.487 ± 5	3.346 ± 3	2.485 ± 3	3.277 ± 50	2.454 ± 30
20	oxyde de butyle	3.322 ± 2	2.477 ± 2	3.296 ± 10	2.450 ± 5	3.302 ± 5	2.452 ± 2	3.100 ± 50	2.360 ± 20
21	oxyde d'isopropyle	3.313 ± 2	2.469 ± 2	3.276 ± 10	2.448 ± 5	3.294 ± 2	2.441 ± 2	3.133 ± 30	2.355 ± 20
22	tétrahydropyrane	3.323 ± 2	2.474 ± 2	3.290 ± 3	2.452 ± 2				
23	tétrahydrofurane	3.323 ± 2	2.474 ± 2	3.295 ± 3	2.449 ± 2	3.298 ± 2	2.451 ± 2		
24	eucalyptole	3.277 ± 2	2.441 ± 2	3.243 ± 3	2.423 ± 2			3.120 ± 50	2.330 ± 10
25	pyridine	3.138 ± 10	2.331 ± 5	(1)	(1)	3.069 ± 50	2.295 ± 30	(1)	(1)
26	tributylamine			3.166 ± 10	2.405 ± 10	(1)	(1)		
27	triéthylamine	2.870 ± 50	2.208 ± 10	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
28	diméthylsulfoxyde	3.252 ± 2	2.411 ± 5	3.221 ± 3	2.400 ± 3	3.222 ± 10	2.413 ± 10	3.045 ± 50	2.290 ± 20

Conditions expérimentales : N° 1 à 15 : - épaisseur de la cuve : 1 cm (excepté 1, 9 et 15 pour lesquels elle a été respectivement de 0,3, 0,03 et 0,02 cm)
- concentrations : 10^{-2} à 5.10^{-2} moles.l^{-1}

N° 16 à 28 : - épaisseur de la cuve 0,3 cm
- concentrations : en donneurs 0,01 moles.l^{-1}, en accepteurs 0,1 moles.l^{-1} (excepté 16, 25, 27 et 28 pour lesquels elle a été respectivement de 0,4, 0,05 et 0,02 moles.l^{-1}).

fentes spectrales : 2 cm^{-1} environ

(1) Bandes très larges ou non repérables.

(2) Décomposition

Tableau 2

Alcools OH et OD

ν cm^{-1}

N°	Donneurs	Heptanols OH	Heptanols OD	Butanols OH	Butanols OD	Alcools Benzyliques OH	Alcools Benzyliques OD	Trichloréthanols OH	Trichloréthanols OD
	Etats gazeux dissous dans :	3.667 ± 2	2.706 ± 2	3.668 ± 2	2.713 ± 2	3.656 ± 2	2.702 ± 2	3.631 ±2	2.679 ±2
1	CCl_4	3.638 ± 2	2.685 ± 2	3.636 ± 2	2.684 ± 2	3.717 ± 2	2.670 ± 2	3.598 ±2	2.659 ±2
2	hexane	3.644 ± 3	2.689 ± 4	3.644 ± 3	2.689 ± 3	3.623 ± 3	2.673 ± 3		
3	cyclohexane	3.642 ± 3	2.680 ± 3	3.640 ± 3	2.684 ± 3	3.623 ± 3	2.673 ± 3		
4	sulfure de carbone	3.621 ± 3	2.674 ± 3	3.623 ± 3	2.675 ± 3	3.605 ± 3	2.660 ± 3		
5	benzène	3.611 ± 3	2.665 ± 3	3.611 ± 3	2.663 ± 3	3.590 ± 2	2.653 ± 2		
6	toluène	3.601 ± 2	2.662 ± 2	3.602 ± 2	2.663 ± 2	3.586 ± 2	2.649 ± 2		
7	xylène	3.597 ± 4	2.656 ± 2	3.597 ± 2	2.658 ± 2	3.578 ± 2	2.643 ± 2		
8	mésitylène	3.591 ± 2	2.653 ± 2	3.591 ± 2	2.654 ± 3	3.568 ± 2	2.636 ± 2		
10	undécanone	3.557 ± 5	2.624 ± 2	3.551 ± 2	2.622 ± 3	3.522 ± 3	2.607 ± 2		
11	eucalyptole	3.464 ± 3	2.551 ± 15	3.466 ± 2	2.570 ± 2	3.425 ± 3	2.531 ± 15		
12	oxyde de butyle	3.500 ± 2	2.589 ± 5	3.503 ± 2	2.591 ± 3	3.466 ± 2	2.571 ± 3		
14	triéthylamine	3.282 ± 10	2.419 ± 5	3.233 ± 5	2.416 ± 3	3.173 ± 5	2.365 ± 2		
15	diméthylsulfoxyde dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un des accepteurs :	3.464 ± 10	2.556 ± 3	3.372 ± 5	2.508 ± 3	3.418 ± 15	2.523 ± 10		
16	hexaméthylbenzène	3.560 ± 2	2.635 ± 2	3.561 ± 2	2.635 ± 2	3.541 ± 2	2.619 ± 2		
17	cyclohexanone	3.508 ± 3	2.594 ± 3	3.510 ± 4	2.600 ± 10	3.474 ± 2	2.584 ± 2		
18	undécanone	3.550 ± 2	2.620 ± 2	3.551 ± 2	2.617 ± 2	3.522 ± 2	2.605 ± 5		
19	acétone			3.516 ± 4	2.602 ± 2	3.492 ± 3	2.593 ± 2	3.424 ±10	2,557 ±10
20	oxyde de butyle			3.488 ± 2	2.577 ± 2	3.453 ± 3	2.556 ± 2	3.360 ±5	2.503 ±3
21	oxyde d'isopropyle			3.481 ± 3	2.572 ± 3	3.448 ± 2	2.556 ± 2		
22	tétrahydropyrane					3.440 ± 2	2.554 ± 2		
23	tétrahydrofurane			3.482 ± 2	2.578 ± 2	3.441 ± 2	2.552 ± 2		
24	eucalyptole	3.458 ± 2	2.562 ± 2	3.458 ± 3	2.555 ± 3	3.422 ± 2	2.535 ± 2		
25	pyridine	3.357 ± 5	2.499 ± 3	3.353 ± 3	2.500 ± 5	3.296 ± 3	2.454 ± 2	3.169 ± 5	2.354 ± 2
26	tributylamine	3.369 ± 3	2.494 ± 3	3.380 ± 2	2.506 ± 4				
27	triéthylamine	3.212 ± 10	2.398 ± 10	3.206 ± 10	2.394 ± 15			3.071 ± 10	2.271 ± 50
28	diméthylsulfoxyde	3.428 ± 3	2.542 ± 3	3.424 ± 3	2.535 ± 4	3.396 ± 2	2.515 ± 4	3.294 ±3	2.457 ± 2

Conditions expérimentales : N° 1 à 15 : - épaisseur de la cuve : 0,1 cm (sauf 1, 2, 3 et 15 pour lesquels elle a été respectivement de 0,3, 0,2 et 0,02 cm)
- concentrations en donneurs : 2 à 5.10^{-2} moles.l^{-1}

N° 16 à 28 : - épaisseur de la cuve 0,3 cm.
- concentrations : en donneurs 2.10^{-2} moles.l^{-1} (trichloréthanol, 10^{-1} moles.l^{-1}) en accepteurs 0,2 moles.l^{-1} (excepté 16, 27 et 28 pour lesquels elle a été respectivement de 0,4, 0,05 et 0,04 moles.l^{-1}).

fentes spectrales : environ 2 cm^{-1}

Tableau 3

Molécules pyrroliques NH et ND

ν cm^{-1}

N°	Donneurs	Pyrroles NH	Pyrroles ND	Indoles (bandes principales) NH	Indoles (bandes principales) ND	Indoles (bandes secondaires)	Carbazoles NH	Carbazoles ND
	Etats gazeux dissous dans :	3.529 ± 3	2.606 ± 3	3.525 ± 2	2.612 ± 2		3.501 ± 2	2.605 ± 2
1	CCl_4	3.496 ± 2	2.587 ± 2	3.492 ± 2	2.606 / 2.586 ± 2(1)		3.485 ± 2	2.597 / 2.580 ± 2(1)
2	hexane	3.500 ± 3	2.588 ± 2	3.498 ± 2	2.605 / 2.586 ± 2(1)		3.490 ± 2	2.598 ± 4(6)
3	cyclohexane			3.496 ± 2	2.605 / 2.589 ± 2(1)			
4	sulfure de carbone	3.481 ± 3	2.577 ± 2	3.477 ± 2	2.593 / 2.574 ± 2(1)			
5	benzène	3.456 ± 3	2.564 ± 2	3.446 ± 2	2.569 ± 2	2.589	3.437 ± 2	2.550 ± 2
6	toluène	3.450 ± 3	2.561 ± 2	3.441 ± 2	2.565 ± 2	2.587	3.429 ± 2	2.547 ± 2
7	xylène	3.445 ± 3	2.562 ± 2	3.436 ± 2	2.564 ± 2	2.588	3.424 ± 2	2.543 ± 2
8	mésitylène	3.440 ± 3	2.555 ± 2	3.428 ± 2	2.559 ± 3	2.587	3.417 ± 2	2.540 ± 2
9	nitrobenzène	3.449 ± 3	2.567 ± 3					
10	undécanone	3.397 ± 2	2.520 ± 3	3.379 ± 5	2.555 / 2.514 ± 2(1)			
11	*eucalyptole*	3.314 ± 3	2.474 ± 2	3.276 ± 3	2.454 ± 2	(+ une épaule à 2.433)		
12	oxyde de butyle	3.351 ± 3	2.498 ± 2(2)	3.325 ± 3	2.480 ± 2	2.504 et 2.444		
14	triéthylamine	3.166 ± 10	2.357 ± 5(3)	3.157 ± 50	2.360 ± 50	(massif)		
15	diméthylsulfoxyde	3.244 ± 5(4)	2.409 ± 3(5)	3.215 ± 20	2.394 ± 20	(massifs)		
	dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un accepteur :							
16	hexaméthylbenzène	3.418 ± 4	2.530 ± 3	3.405 ± 2	2.552 / 2.528 ± 2(1)		3.394 ± 2	2.531 ± 4
17	cyclohexanone	3.404 ± 2	2.534 ± 3	3.384 ± 2	2.522 ± 2	2.554 et 2.490		
18	undécanone	3.408 ± 2	2.524 ± 2(7)	3.394 ± 2	2.527 ± 2	2.554 et 2.499		
19	acétone	3.404 ± 2	2.520 ± 3(7)				3.384 ± 5	2.510 ± 10
20	oxyde de butyle	3.346 ± 2	2.494 ± 2				3.306 ± 10	2.475 ± 10
21	oxyde d'isopropyle	3.338 ± 2	2.488 ± 2					
22	tétrahydropyrane	3.340 ± 2	2.492 ± 2					
23	tétrahydrofurane	3.346 ± 2	2.496 ± 2					
24	eucalyptole	3.312 ± 2	2.470 ± 2	3.291 ± 2	2.461 ± 2	2.439 et 2.428		
25	pyridine	3.250 ± 2	2.444 / 2.423 ± 2(1)	3.231 ± 2	2.409 ± 2	2.445, 2.383 et 2.357		
26	tributylamine	3.248 ± 20	2.454 ± 10	3.240 ± 2	2.446 ± 5	2.483 et 2.416		
27	triéthylamine	3.161 ± 20	2.360 ± 5(3)	3.136 ± 30	2.294 ± 50		3.263 ± 20	2.430 ± 20
28	diméthylsulfoxyde	3.311 ± 2	2.471 ± 2	3.294 ± 2	2.462 ± 2	épaules à 2.504 et 2.434	3.276 ± 3	2.452 ± 3

Conditions expérimentales : N° 1 à 15 : - épaisseur de la cuve, 0,1 cm (sauf pour 1, 9 et 15 pour lesquels elle a été de 0,3 0,03 et 0,02 cm respectivement
- concentrations en donneurs : 2 à 5.10^{-2} (pour le carbazole, environ 10^{-2} moles.l^{-1}).

(1) résonance de Fermi
(2) + 2.583 et 2.430 cm^{-1}
(3) et 2.288 et 2.208 cm^{-1}
(4) épaule à 3.436 cm^{-1}
(5) épaules à 2.450 et 2.281 cm^{-1}
(6) massif très peu intense.
(7) autres bandes à 2.534 et 2.522 cm^{-1}
(8) enveloppe de plusieurs bandes

N° 16 à 28 : - épaisseur de la cuve : 0,3 cm
- concentrations en donneurs : pyrroles, 5.10^{-2} ; indoles, 25.10^{-3}; carbazoles, 8.10^{-3} moles.l^{-1}
- concentrations en accepteurs : 0,5 moles.l^{-1} (sauf pour 16, 26, 27 et 28 pour lesquels elle a été de 0,4, 0,25 et 0,1 respectivement).

fentes spectrales : 2 cm^{-1} environ

Tableau 4

Amines Secondaires NH et ND

ν cm^{-1}

N°	Donneurs	Diphénylamines (1) NH	Diphénylamines (1) ND	N-méthylanilines(4) NH	N-méthylanilines(4) ND
	Etats gazeux	3.439 ± 2	2.548 ± 2	3.456 ± 2	2.560 ± 2
	dissous dans le CCl_4	3.432 ± 2	2.548 / 2,532 ± 2(2)	3.444 ± 2	2.552 ± 2
	dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un accepteur :				
17	cyclohexanone	3.378 ± 4	(3)	3.409 ± 20	(3)
18	undécanone	3.387 ± 2	(3)	3.409 ± 10	(3)
20	oxyde de butyle	3.338 ± 2	2.484 ± 2		
24	eucalyptole	3.321 ± 2	2.479 ± 2	3.366 ± 3	2.509 ± 2
25	pyridine	3.284 ± 2	2.470 ± 2	3.332 ± 2	2.494 ± 2
27	triéthylamine	3.246 ± 3	2,400 ± 15	3.287 ± 2	2.450 ± 5(5)
28	diméthylsulfoxyde	3.314 ± 2	2.476 ± 2	3.361 ± 3	2.507 ± 3

Conditions expérimentales : - épaisseur de la cuve : 0,3 cm

- concentrations : pour la diphénylamine, en donneur 0,1 moles.l^{-1}, en accepteur 0,5 (sauf 28 : 0,2 moles.l^{-1})
- concentrations : pour la N-méthylaniline, en donneur 0,1 à 0,3 moles.l^{-1}, en accepteur 0,5 à 1 (sauf 28 : 0,25 moles.l^{-1})
- fentes spectrales : 2 cm^{-1} environ.

(1) dans tous les spectres de solutions contenant de la diphénylamine, on a en outre : 3.200, 2.490, 2.450, 2.400 et 2.370 cm^{-1}.
(2) résonance de Fermi.
(3) bandes libres et associées se superposent.
(4) autres que 2.420 et 2.500, et 2.470, qui se retrouvent dans tous les spectres.
(5) et 2.444 et 2.414 cm^{-1}.

Tableau 5

N-méthylacétamides NH et ND

ν cm^{-1}

N°	Donneurs	N-méthylacétamides NH	N-méthylacétamides ND
	Etats gazeux	3.495 ± 2	2.587 ± 2
1	dissous dans le CCl_4	3.475 ± 2	2.576 ± 2
	dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un accepteur :		
8'	mésitylène	3.432 ± 2	2.544 ± 3
19	acétone	3.411 ± 3	2.532 ± 5
20	oxyde de butyle	3.368 ± 2	2.496 ± 3
25	pyridine	3.306 ± 3	2.457 ± 5
27	triéthylamine	3.356 ± 5	2.495 ± 5
28	diméthylsulfoxyde	3.334 ± 5	2.480 ± 5

Conditions expérimentales :

- épaisseur de la cuve : 0,5 cm
- concentrations en donneur 10^{-2} moles.l^{-1}
- concentrations en accepteur 0,2 à 1 moles.l^{-1}
- fentes spectrales: 2 cm^{-1} environ.

Tableau 6

Acides Chlorhydriques HCl et DCl (1)

ν cm^{-1}

N°	Donneurs	HCl	DCl
	Etats gazeux dissous dans :	2.886 (2)	2.091 (2)
1	CCl_4	2.831 ± 2	2.052 ± 4
5	benzène	2.750 ± 4	1.998 ± 3
6	toluène	2.744 ± 4	1.991 ± 2
7	o-xylène	2.723 ± 4	1.982 ± 3
7'	m-xylène	2.723 ± 4	1.983 ± 2
8	mésitylène	2.712 ± 4	1.977 ± 3
31	monochlorobenzène	2.779 ± 2	2.021 ± 4
32	pseudocumène	2.718 ± 4	1.975 ± 2

(1) cf. réf. 135 , on y trouvera les conditions expérimentales.

(2) cf. réf. 70, 113, 118, 128, 129 et 132 .

Tableau 7

Acides Carboxyliques OH et OD

ν cm^{-1}

N°	Donneurs	Acides acétiques		Acides Trichloracétiques	
		OH	OD	OH	OD
	Etats gazeux dissous dans :	3.583 ± 2	2.643 ± 2	3.583 ± 3	2.641 ± 2
1	CCl_4	3.536 ± 2	2.610 ± 2	3.508 ± 3	2.594 ± 2
8	mésitylène	3.431 ± 5	2.549 ± 3	3.340 ± 3	2.481 ± 2
12	oxyde de butyle	3.143 ± 50	2.345 ± 2	2.758 ± 30	2.152 ± 20
14	triéthylamine	3.350 ± 50	2.503 ± 30	(1)	(1)
15	diméthylsulfoxyde	3.464 ± 5	2.575 ± 3	3.440 ± 3	2.543 ± 3
29	acétone	3.181 ± 20	2.369 ± 10	2.895 ± 20	2.213 ± 10
30	acétonitrile			2.985 ± 20	2.273 ± 10

Conditions expérimentales : - épaisseurs de la cuve : 0,05, 0,1 et 0,3 cm

- concentrations en donneurs : 15.10^{-3} à 2.10^{-2} moles.l^{-1} avec les solvants 1 et 8, 2.10^{-2} à 10^{-1} avec les solvants 12 à 30.

(1) Précipitation

On calcule les rapports des fréquences ν_H/ν_D obtenues à l'état gazeux et dissous dans les solvants inertes ; on les réunit dans le tableau 8, et on y joint ceux qui peuvent être déduits des fréquences relevées dans la littérature, ainsi que les valeurs correspondantes de l'expression $(m_D/m_H)^{1/2}$ (m_D et m_H étant les masses réduites, en supposant les vibrateurs Y-D et Y-H isolés).

Pour comparer commodément les valeurs de $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$ et de $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D$, calculées à partir des nombres d'onde mesurés pour les différents donneurs et accepteurs, on les rassemble dans les tableaux 9 à 15.

Les fréquences du pentachlorophénol (tableau 9) à l'état gazeux n'ayant pu être déterminées, en raison de la décomposition de ce composé à sa température d'ébullition, on exprime, pour ce donneur, les abaissements relatifs de fréquence par rapport aux nombres d'onde observés en solution dans le tétrachlorure de carbone.

4/ Comparaison avec les résultats antérieurs

Les nombres d'onde mesurés sont en bon accord avec ceux publiés antérieurement (7, 23, 29, 48, 78, 113, 117, 118, 128, 129, 132, 149, 183, 189, 195, 201, 203, 211, 212, 215, 232 et 254) lorsque les conditions expérimentales sont identiques.

Dans le cas du diméthylsulfoxyde, les conditions expérimentales n'étant pas les mêmes d'un auteur à l'autre (87 et 195), on observe des divergences entre leurs résultats ; nous obtenons des nombres d'onde différents en utilisant des mélanges binaires et des mélanges ternaires (cf. tableau 1) : selon les concentrations utilisées, on forme, comme on l'a signalé plus haut, des complexes de types différents qui conduisent à l'apparition de bandes de fréquences d'autant plus basses qu'on se rapproche du complexe de type 1 : 1.

Pour les associations du phénol OH avec la cyclohexanone, l'acétone et l'oxyde de butyle, le pyrrole NH et l'acétone en solution dans le tétrachlorure de carbone, il y a des écarts entre nos valeurs et celles qui sont rapportées dans la littérature pour les mélanges binaires de ces mêmes donneurs et accepteurs (195). Mais si l'on compare nos résultats avec ceux qui ont été obtenus dans des conditions expérimentales voisines, il n'y a plus de divergence : par exemple pour le phénol OH associé à la cyclohexanone, nous observons une bande à 3 362 ± 2 cm^{-1} en solution dans le tétrachlorure de carbone; PINEAU (203), dans les mêmes conditions indiquait 3 363 cm^{-1} (en mélange binaire, on l'avait repérée à 3 322 cm^{-1} : 195).

DISCUSSION

On compare tout d'abord les graphiques "K.B.M." (163, 164 et 238) obtenus avec les couples de vibrateurs isotopiques Y-H et Y-D, puis on discutera des variations relatives de fréquence.

1/ Graphique "K.B.M."

On trace les diagrammes de l'expression $\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ (n étant l'indice du solvant, cf. : tableau 16) en fonction des abaissements relatifs de fréquence correspondants. Comme on l'avait constaté dès 1958 (134, 163 et 164), les diagrammes obtenus avec les donneurs de deuton sont analogues à ceux des donneurs de proton correspondants ; à titre d'exemple, la figure 1 représente les diagrammes relatifs aux butanols OH et OD : les droites déterminées par les points représentatifs des solvants inertes ont sensiblement la même pente et les points figuratifs des accepteurs se rangent dans le même ordre pour le composé ordinaire et deutérié. Ce phénomène étant général pour les donneurs que nous étudions il est donc confirmé que les solvants "actifs" se comportent qualitativement de manière analogue vis à vis de chaque couple de molécules Y-H et Y-D homologues. On aura formation d'un complexe entre un accepteur et un donneur deutérié chaque fois que ce même accepteur s'associera avec le donneur ordinaire correspondant : ce résultat a été vérifié pour un certain nombre de complexes par la méthode des solvants mixtes (163, 164 et 238).

2/ Comparaison des variations relatives de fréquence

a) Comparaison des $(\Delta\nu/\nu_g)_H$ entre eux

Bien que n'étant pas le but principal de cette étude, on vérifie qu'il n'existe pas de relation linéaire entre les diverses valeurs de $(\Delta\nu/\nu_g)_H$ de l'un quelconque des donneurs hydrogénés et les

Tableau 8

Comparaison des rapports $\frac{\nu_H}{\nu_D}$ *et* $\left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{1/2}$

Donneurs	Vibrateurs	$\left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{\nu_H}{\nu_D}\right)_g$	Solvants	$\left(\frac{\nu_H}{\nu_D}\right)_l$	Références
Phénols	OH et OD	1,38	1,356 à 1,353	CCl_4 hexane CS_2	1,353 1,354 1,353	87, 143, 163 164, 198 et présent travail
iodophénols cis (chélation)			1,353	CCl_4	1,351	40 et 143
iodophénols trans			1,353	CCl_4	1,355	" "
nitrophénols (chélation)			1,330	CCl_4	1,332	" "
alpha-naphtols			1,353	CCl_4	1,353	présent travail
				hexane	1,355	" "
				cyclohexane	$1,354_5$	" "
p-chlorophénols			1,355	CCl_4	1,353	" "
pentachlorophénols				CCl_4	1,352	" "
Heptanols			1,355	CCl_4	1,356	" "
				hexane	1,354	" "
				cyclohexane	1,358	" "
				CS_2	1,354	" "
			1,352	CCl_4	1,355	" "
Butanols				hexane	1,355	" "
				cyclohexane	1,355	" "
				CS_2	1,354	" "
Alcools Benzyliques			1,353	CCl_4	1,354	" "
				hexane	1,355	" "
				cyclohexane	1,355	" "
				CS_2	1,355	" "
éthanols	OH et OD (1ère harmonique)	1,38		CCl_4	1,349	13
Trichloréthanols	OH et OD	1,38	1,356	CCl_4	1,353	présent travail
Acides acétiques			1,356	CCl_4	1,353	" " et
				CS_2	1,353	20
" monochloracétiques			1,358	CCl_4	1,352	"
				CS_2	1,354	"
" dichloracétiques			1,358	CCl_4	1,355	"
				CS_2	1,355	"
" trichloracétiques			1,357	CCl_4	1,352	présent travail
				CS_2	1,349	et 20
" formiques			1,354	CCl_4	1,354	"
				CS_2	1,355	"
" phénylacétiques			1,355	CCl_4	1,355	"
				CS_2	1,353	"
" butyriques			$1,355_5$	CCl_4	1,355	"
				CS_2	1,354	"
Chloroformes	CH et CD	1,36	1,338	CCl_4	$1,339_5$	83
				liquide	1,340	"
Bromoformes			1,340	CCl_4	1,342	"
				liquide	1,341	"
Iodoformes				CCl_4	1,342	"
Fluoroformes			1,345			"
Alcynes-1	≡CH et ≡CD	1,36	1,275	CCl_4	1,275	195, 198 et 265
				hexane	1,275	"
				cyclohexane	1,275	"
				CS_2	1,274	"
Acides cyanhydriques			1,258	chloroforme	1,254	44
" chlorhydriques	ClH et ClD	1,40	1,380	CCl_4	1,379	163, 164 et présent travail
Pyrroles	NH et ND	1,37	1,351	CCl_4	1,349	id. précédents
				hexane	1,352	et 87 et 198
				CS_2	1,349	" "
Indoles			$1,346_5$			présent travail
Carbazoles			1,344			" "
Diphénylamines			1,350			" "
N-méthylanilines			1,350	CCl_4	$1,350_5$	" "
N-méthylacétamides			1,351	CCl_4	1,349	" "
Imidazoles			1,357	CCl_4	1,352	190
				CS_2	1,352	"
Pyrazoles				CCl_4	1,354	"
				CS_2	1,352	"

erreur : ± 0,004

Tableau 9

Molécules Phénoliques OH et OD

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} = \frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}} \cdot 10^{3*}$$

N°	Donneurs	Phénols OH	Phénols OD	Alpha-Naphtols OH	Alpha-Naphtols OD	Parachlorophénols OH	Parachlorophénols OD	Pentachlorophénols OH	Pentachlorophénols OD
	dissous dans :								
1	CCl_4	12 ± 2	12 ± 2	11 ± 1	11 ± 1	14 ± 1	10 ± 1,5		
2	hexane	9 ± 2	8 ± 2	8 ± 1	8,5 ± 1				
3	cyclohexane			9 ± 1	10 ± 1				
4	sulfure de carbone	17 ± 2	15 ± 2						
5	benzène	27 ± 2	24 ± 2	28 ± 1	27 ± 1				
6	toluène	28,5 ± 2	26 ± 2	29 ± 1	28 ± 1				
7	xylène	32 ± 2	29 ± 2	31 ± 1	29 ± 1				
8	mésitylène	33 ± 2	30 ± 2	33 ± 1	31,5 ± 1				
9	nitrobenzène	42 ± 2	38,5 ± 2						
10	undécanone	59,5 ± 3	57 ± 3	63 ± 3	61 ± 3	68 ± 3	66 ±3		
11	eucalyptole	103 ± 2	96 ± 2	110,5 ± 2	99,5 ± 2	113 ± 1	101 ±1,5		
12	oxyde de butyle	88 ± 1	80 ± 1,5	95 ± 1,5	87 ± 2	95,5 ± 1,5	86 ±2		
15	diméthylsulfoxyde	49 ± 4	52 ± 3	55 ± 3	51 ± 3	50 ± 2	47,5 ±3		
	dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un accepteur :								
16	hexaméthylbenzène	41 ± 1,5	39 ± 2	41 ± 1	38 ± 1	43 ± 1	40 ± 1		
17	cyclohexanone	80 ± 1,5	76 ± 3	85 ± 3	83 ± 4	89 ± 3,5	82 ± 1,5		
18	undécanone	56 ± 2	56 ± 3	59 ± 1	56 ± 1,5	64 ± 3	59 ± 2	60 ± 6	41 ± 6
19	acétone	76 ± 1	73 ± 2	78 ± 3	77 ± 2,5	84 ± 1	80 ± 2	70 ± 15	59 ± 12
20	oxyde de butyle	91 ± 1	83 ± 2	96 ± 3	88 ± 2,5	96 ± 1	90 ± 2	121 ± 15	95 ± 12
21	oxyde d'isopropyle	93 ± 1	86 ± 2	102 ± 3	92 ± 2,5	98,5 ± 1	94 ± 1,5	111 ± 9	97 ± 8
22	tétrahydropyrane	91 ± 1	84 ± 2	98 ± 1	90 ± 1,5				
23	tétrahydrofurane	91 ± 1	84 ± 2	97 ± 1	89 ± 1,5	97 ± 1	91 ± 1		
24	eucalyptole	103 ± 1,5	96 ± 2	111 ± 1	101 ± 1,5			115 ± 15	106 ± 5
25	pyridine	141 ± 4	137 ± 3	(150 ± 20)	(150 ± 20)	(160 ± 20)	(148 ± 12)	••	••
26	tributylamine			(132 ± 3)	(108 ± 4)	(132 ± 3)	(108 ± 4)		
27	triéthylamine	(215 ± 20)	(182 ± 5)	••	(195 ± 20)	••	(186 ± 20)	••	••
28	diméthylsulfoxyde	110 ± 1,5	107 ± 3	120 ± 1	109 ± 1,5	118 ± 3	105 ± 4,5	136 ± 15	122 ± 12

• pour les pentachlorophénols: $\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_{CCl_4} - \nu_{solution}}{\nu_{CCl_4}}$

•• bandes non décelables sur nos spectres.

Tableau 10

Alcools OH et OD

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_g} = \frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}} \cdot 10^3$$

N°	Donneurs	Heptanols OH	Heptanols OD	Butanols OH	Butanols OD	Alcools Benzyliques OH	Alcools Benzyliques OD	Trichloréthanols OH	Trichloréthanols OD
	dissous dans :								
1	CCl_4	8 ± 1	8 ± 1,5	9 ± 1	10 ± 1,5	11 ± 1	12 ± 1 5	9 ± 1	7,5 ± 1
2	hexane	7,5 ± 1,5	6 ± 2	6,5 ± 1,5	6,5 ± 2	9 ± 1,5	8,5 ± 2		
3	cyclohexane	8 ± 1	9 ± 2	7,5 ± 1,5	8,5 ± 2	9 ± 1,5	8,5 ± 2		
4	sulfure de carbone	14 ± 1	11,5 ± 2	12,5 ± 1,5	12 ± 2	14 ± 1,5	13 ± 2		
5	benzène	16,5 ± 1	15 ± 2	16 ± 1	16,5 ± 2	18 ± 1	18 ± 1,5		
6	toluène	18 ± 1	16 ± 1,5	18 ± 1	18,5 ± 1,5	19 ± 1	19,5 ± 1,5		
7	xylène	19 ± 1	18,5 ± 1,5	19 ± 1	20 ± 1,5	21,5 ± 1	22 ± 1,5		
8	mésitylène	21 ± 1	19,5 ± 1,5	21 ± 1	21,5 ± 2	24 ± 1	24,5 ± 1,5		
10	undécanone	30 ± 2	30 ± 1,5	32 ± 1	33,5 ± 2	37 ± 1	35 ± 2		
11	eucalyptole	55 ± 1	57 ± 6	55 ± 1	53 ± 1,5	63 ± 1	63 ± 6		
12	oxyde de butyle	45,5 ± 1	43 ± 2	50 ± 1	50 ± 1	52 ± 1	48,5 ± 1,5		
14	triéthylamine	105 ± 3,5	106 ± 2	119 ± 2	109,5 ± 1,5	132 ± 2	125 ± 1,5		
15	diméthylsulfoxyde	55 ± 3	55 ± 2	81 ± 2	76 ± 2	65 ± 5	66 ± 4		
	dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un accepteur :								
16	*hexaméthylbenzène*	29 ± 1	26 ± 1,5	29 ± 1	29 ± 1,5	31,5 ± 1	31 ± 1,5		
17	cyclohexanone	43 ± 1	41 ± 1,5	43 ± 1,5	42 ± 4,5	50 ± 1	44 ± 1,5		
18	undécanone	32 ± 1	32 ± 1,5	32 ± 1	35 ± 1,5	37 ± 2	36 ± 2,5		
19	acétone			41 ± 1,5	41 ± 1,5	45 ± 1	40 ± 1,5	57 ± 3	45,5 ± 5
20	oxyde de butyle			49 ± 1	50 ± 1,5	55,5 ± 1	54 ± 1,5	75 ± 2	66 ± 2
21	oxyde d'isopropyle			51 ± 1,5	51 ± 2	57 ± 1	54 ± 1,5		
22	tétrahydropyrane					59 ± 1	55 ± 1,5		
23	tétrahydrofurane			51 ± 1,5	51 ± 1,5	59 ± 1	55,5 ± 1,5		
24	eucalyptole	57 ± 1	53 ± 1,5	57 ± 1,5	58 ± 2	64 ± 1	62 ± 1,5		
25	pyridine	84,5 ± 4	76,5 ± 3	86 ± 1,5	78,5 ± 2,5	98,5 ± 1,5	92 ± 2	127 ± 2	121 ± 2
26	*tributylamine*	81 ± 4	78 ± 1	78,5 ± 1	76 ± 2				
27	triéthylamine	124 ± 10	114 ± 5	126 ± 3,5	118 ± 6,5			154 ± 3	152 ± 20
28	diméthylsulfoxyde	65 ± 1	61 ± 1,5	66 ± 1,5	65,5 ± 2,5	71 ± 1	69 ± 2	93 ± 2	83 ± 2

Tableau 11

Molécules Pyrroliques NH et ND

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_g} = \frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}} \cdot 10^3$$

N°	Donneurs	Pyrroles NH	Pyrroles ND	Indoles (1) NH	Indoles (1) ND	Carbazoles NH	Carbazoles ND
	dissous dans :						
1	CCl_4	10 ± 1,5	9 ± 2	9 ± 1	8 ± 1,5 (2)	4 ± 1	(3)
2	hexane			8 ± 1	7 ± 1,5 (2)	3 ± 1	(3 ± 2)
3	cyclohexane			8 ± 1	7,5 ± 1,5 (2)		
4	sulfure de carbone	14 ± 2	11 ± 1	14 ± 2	13 ± 2		
5	benzène	21 ± 2	16 ± 1	22 ± 1	16 ± 1,5	18 ± 1	21 ± 1,5
6	toluène	22 ± 2	17 ± 1	24 ± 1	18 ± 1,5	20 ± 1	23 ± 2
7	xylène	24 ± 2	19 ± 2	25 ± 1	18 ± 1,5	22 ± 1	25 ± 2
8	mésitylène	25 ± 2	20 ± 1	27,5 ± 1	20 ± 2	24 ± 1	25 ± 2
9	nitrobenzène	22 ± 2	17 ± 2				
10	undécanone	37 ± 1	33 ± 2	41 ± 2	(3)		
11	eucalyptole	61 ± 1	50 ± 1,5	71 ± 1,5	61 ± 1,5		
12	oxyde de butyle	50 ± 1	41 ± 1	57 ± 1	50,5 ± 1		
14	triéthylamine	103 ± 3	95,5 ± 3	104 ± 10	96,5 ± 20		
15	diméthylsulfoxyde	81 ± 2	68 ± 2	88 ± 3	81 ± 3		
	dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un accepteur :						
16	hexaméthylbenzène	32 ± 1	25 ± 2			30 ± 1	29 ± 3
17	cyclohexanone	35 ± 1,5	28 ± 2	40 ± 1	34 ± 1,5		
18	undécanone	34 ± 1,5	28 ± 2	37 ± 1	32,5 ± 1,5		
19	acétone	35 ± 1,5	28 ± 2			33 ± 2	37 ± 5
20	oxyde de butyle	52 ± 1,5	43 ± 2			55 ± 3	50 ± 5
21	oxyde d'isopropyle	54 ± 1,5	45 ± 2				
22	tétrahydropyrane	53,5 ± 1,5	44 ± 2				
23	tétrahydrofurane	52 ± 1,5	42 ± 2				
24	eucalyptole	61,5 ± 1,5	52 ± 2	66 ± 2	58 ± 2		
25	pyridine	79 ± 1,5	$\begin{cases}62\\70\end{cases}$ ± 2 (3)	83 ± 1	78 ± 2		
26	tributylamine	80 ± 6,5	58 ± 5	81 ± 2	64 ± 4		
27	triéthylamine	104 ± 6,5	94 ± 3	139 ± 10	122 ± 5	68 ± 6	67,5 ± 11
28	diméthylsulfoxyde	62 ± 1	52 ± 2	67 ± 2	57 ± 2	64 ± 1	59 ± 2

(1) voir en appendice le cas de l'indole

(2) valeurs obtenues avec $C_8H_4D_2ND$

(3) résonance de Fermi.

Tableau 12

Amines Secondaires NH et ND

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} = \frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}} \cdot 10^3$$

N°	Donneurs	Diphénylamines NH	Diphénylamines ND	N-méthylanilines NH	N-méthylanilines ND
1	dissous dans le CCl_4 dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un accepteur :	2 ± 1	(5,5 ± 2)	3,5 ± 1	3 ± 2
17	cyclohexanone	18 ± 2		14 ± 6	
18	undécanone	15 ± 1		14 ± 3	
20	oxyde de butyle	29 ± 1	25 ± 1		
24	eucalyptole	34 ± 1	27 ± 1	26 ± 1	20 ± 1
25	pyridine	45 ± 1	31 ± 1	36 ± 1	26 ± 1
27	triéthylamine	56 ± 2	(58 ± 6)	49 ± 1	43 ± 3
28	diméthylsulfoxyde	37 ± 1	28 ± 1	27,5 ± 1,5	21 ± 1,5

Tableau 13

N-méthylacétamides NH et ND

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} = \frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}} \cdot 10^3$$

N°	Donneurs	N-méthylacétamides NH	N-méthylacétamides ND
1	dissous dans CCl_4 dissous dans un mélange de CCl_4 et d'un accepteur :	6 ± 1	4 ± 1
8'	mésitylène	18 ± 1	17 ± 1
19	acétone	24 ± 1	21 ± 2
20	oxyde de butyle	36 ± 1	35 ± 1
25	pyridine	54 ± 1	50 ± 2
27	triéthylamine	40 ± 2	35,5 ± 2
28	diméthylsulfoxyde	46 ± 2	41 ± 2

Tableau 14

Acides Chlorhydriques HCl et DCl

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} = \frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}} \cdot 10^3$$

N°	Donneurs	HCl	DCl
	dissous dans :		
1	CCl_4	19 ± 1	19 ± 1
5	benzène	47 ± 1	44 ± 1
6	toluène	49 ± 1	48 ± 1
7	o-xylène	56,5 ± 1	52 ± 1
7'	m-xylène	56,5 ± 1	52 ± 1
8	mésitylène	60 ± 1	54,5 ± 1
31	monochlorobenzène	37 ± 1	33 ± 1
32	pseudocumène	58 ± 1	55 ± 1

Tableau 15

Acides Carboxyliques OH et OD

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_g} = \frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}} \cdot 10^3$$

N°	Donneurs	Acides Acétiques OH	Acides Acétiques OD	Acides Trichloracétiques OH	Acides Trichloracétiques OD
	dissous dans :				
1	CCl_4	13,5 ± 1	12,5 ± 1	21 ± 1	18 ± 1
8	mésitylène	43 ± 2	36 ± 2	68 ± 1	61 ± 1
12	oxyde de butyle	123 ± 16	113 ± 2	230 ± 8	185 ± 8
14	triéthylamine	65 ± 16	53 ± 12		
15	diméthylsulfoxyde	33 ± 2	26 ± 2	40 ± 1	37 ± 1
29	acétone	112 ± 6	103 ± 4	192 ± 6	162 ± 4
30	acétonitrile			167 ± 6	139 ± 4

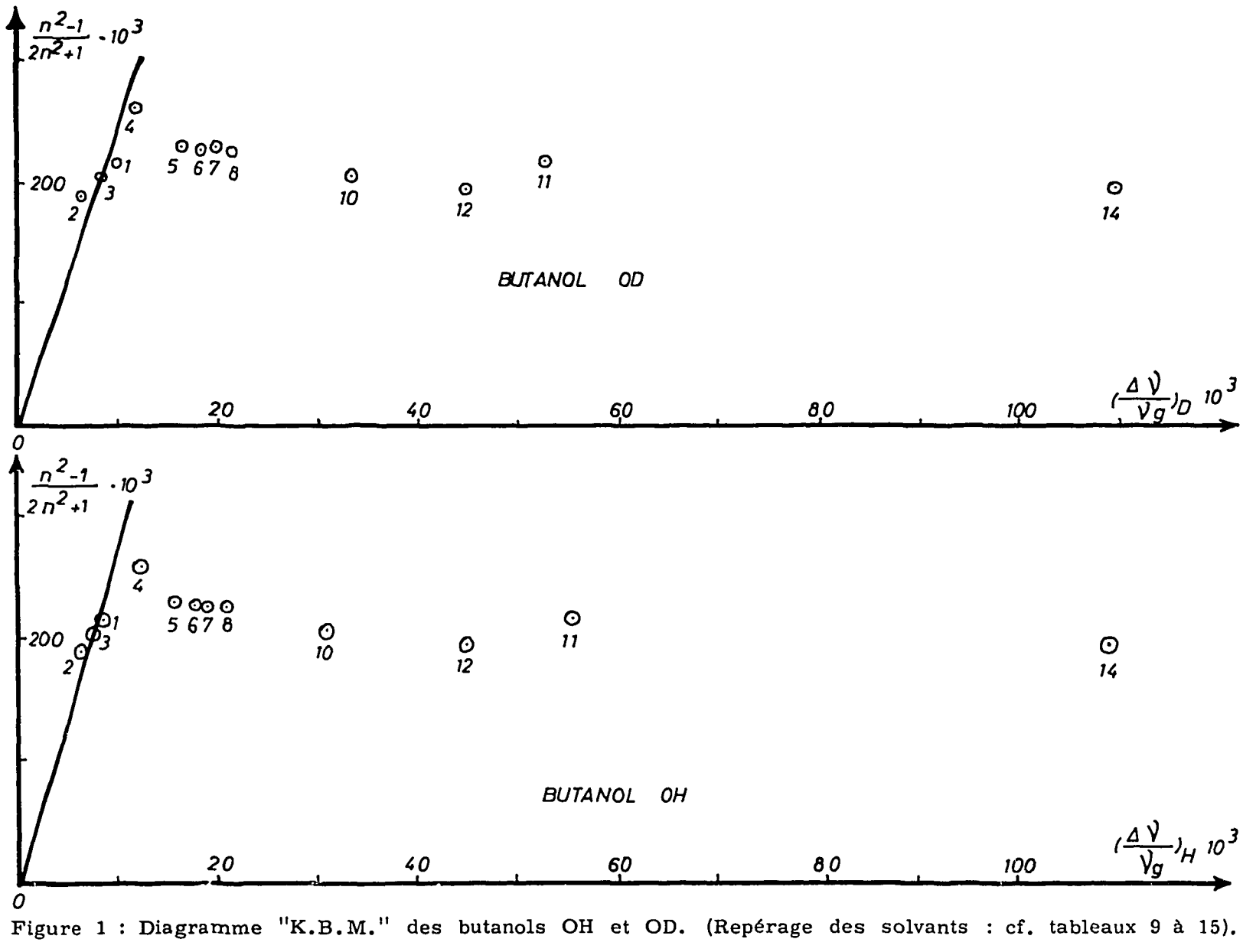


Figure 1 : Diagramme "K.B.M." des butanols OH et OD. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

abaissements relatifs de fréquence correspondants obtenus avec un autre donneur hydrogéné(*), contrairement à ce que pensaient certains auteurs (16 à 19, 21 et 22) ; les observations faites avec la N-méthylaniline d'une part (191) et le phénol et l'heptyne-1 d'autre part (192 et 198) sont donc confirmées.

Cette remarque s'applique sans doute également aux vibrateurs Y-D. C'est pourquoi on a dû résoudre par d'autres méthodes les problèmes de repérage des bandes correspondant à la vibration ν_{ND} de certains donneurs N deutériés (cf. Résultats expérimentaux, § 1).

b) Comparaison des $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D$ aux $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$.

Les figures 2 à 18 représentent les graphiques construits pour chaque couple de molécules isotopiques. Les différents accepteurs sont repérés de la même façon que sur les tableaux correspondants ; on matérialise la première bissectrice par des pointillés.

Pour les acides acétiques et trichloracétiques, nous portons également quelques valeurs publiées par BELLAMY, OSBORN et PACE (20) sur les figures 17 et 18 ; en outre, on reproduit les diagrammes que PERCHARD et JOSIEN (190) ont obtenus avec les imidazoles et pyrazoles NH et ND (fig. 19 et 20).

On remarque que les points représentatifs des divers accepteurs et des solvants inertes, comme le tétrachlorure de carbone ou l'hexane, sont alignés. Les points correspondants à des mesures faites à l'aide de solutions binaires et de solutions ternaires sont au voisinage de cette droite moyenne (en particulier pour le diméthylsulfoxyde associé aux molécules phénoliques : cf. fig. 2, 3, et 4).

Selon les donneurs examinés, la droite définie par les points représentatifs des accepteurs et des solvants inertes est sensiblement à 45° ou s'écarte de la première bissectrice.

(*) Pour effectuer cette comparaison, on n'a évidemment tenu compte que des résultats pour lesquels on peut penser n'avoir formé que des complexes de type 1 : 1 immergés dans le tétrachlorure de carbone.

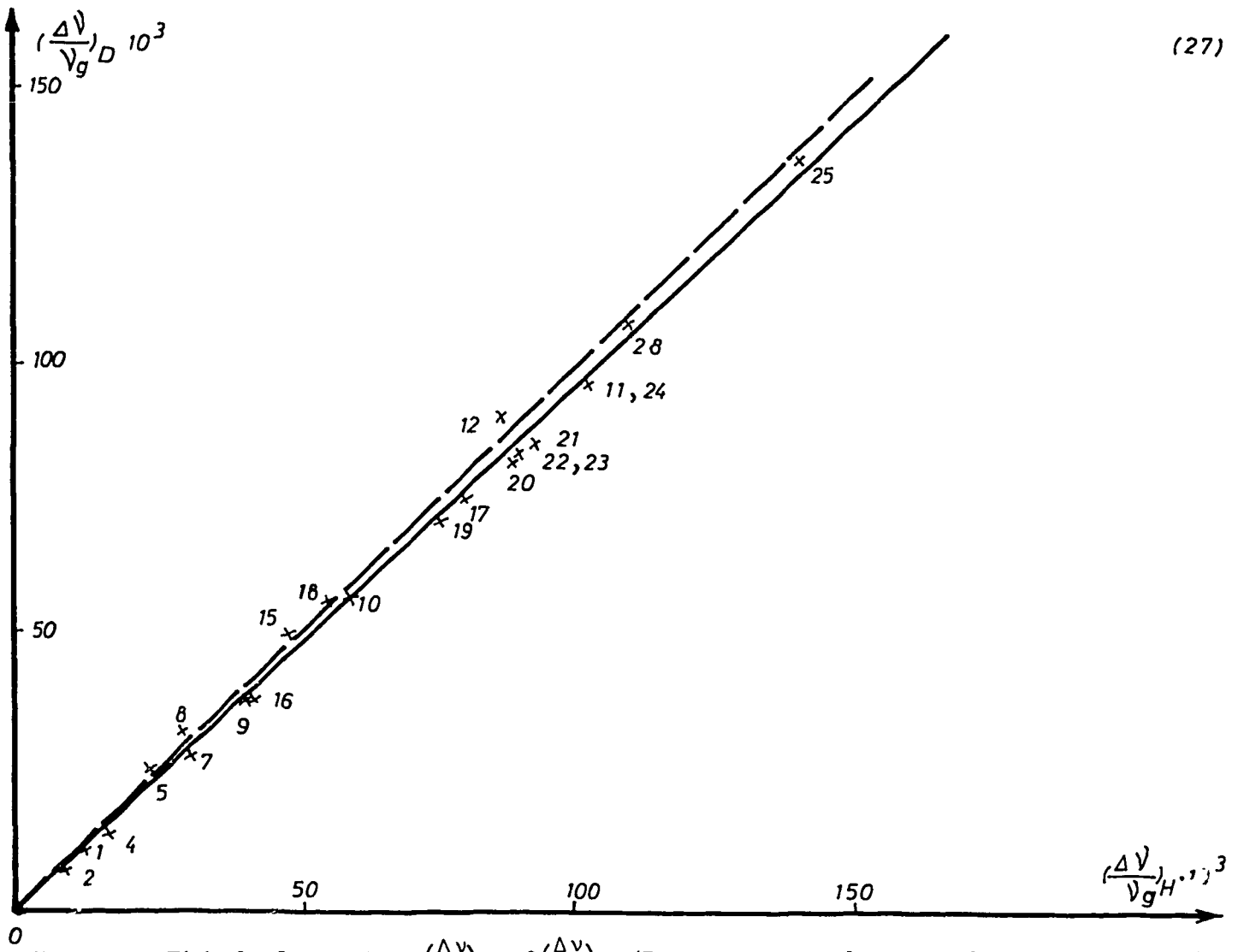


Figure 2 : Phénols OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

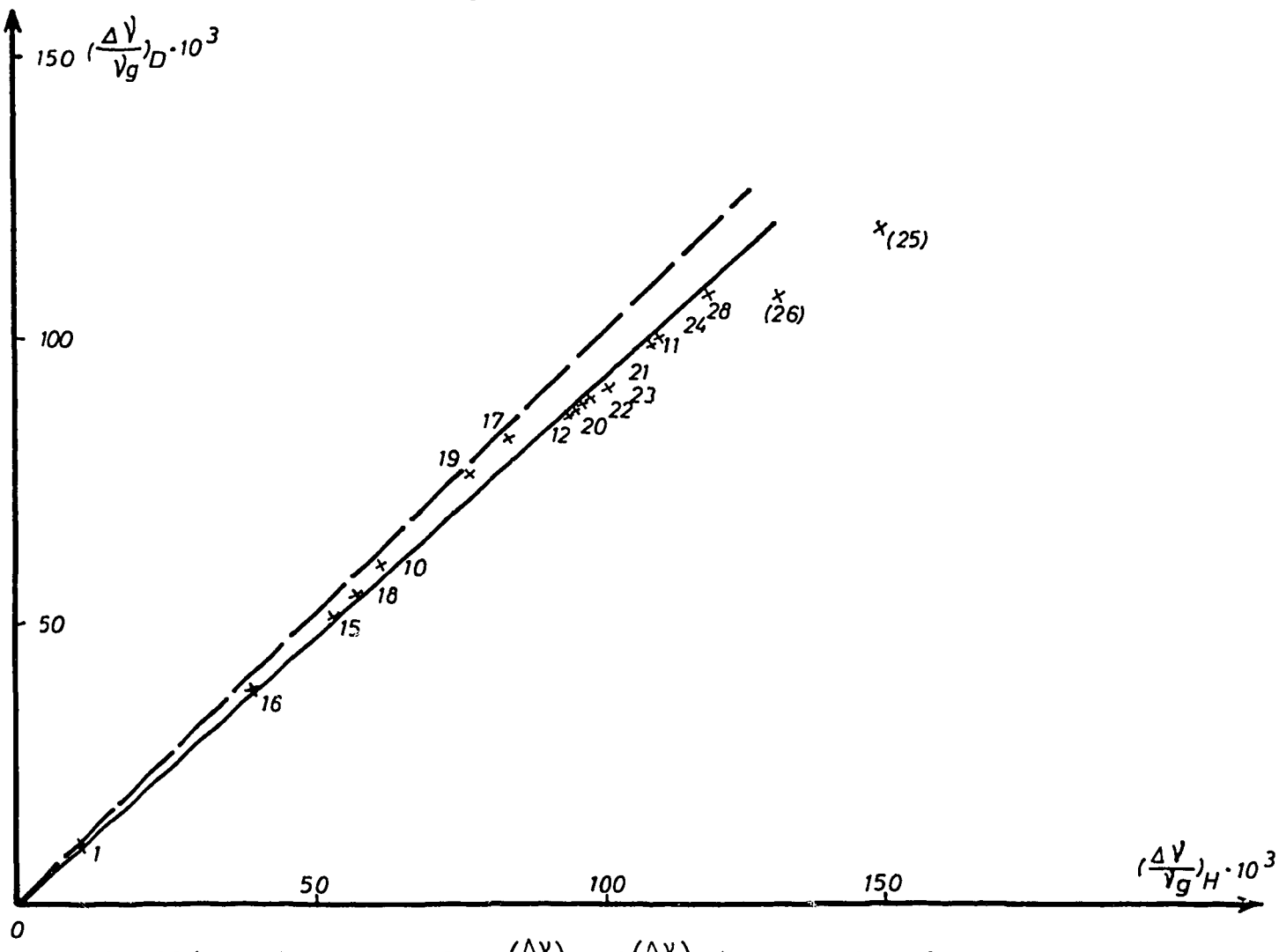


Figure 3 : Alpha-naphtols OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

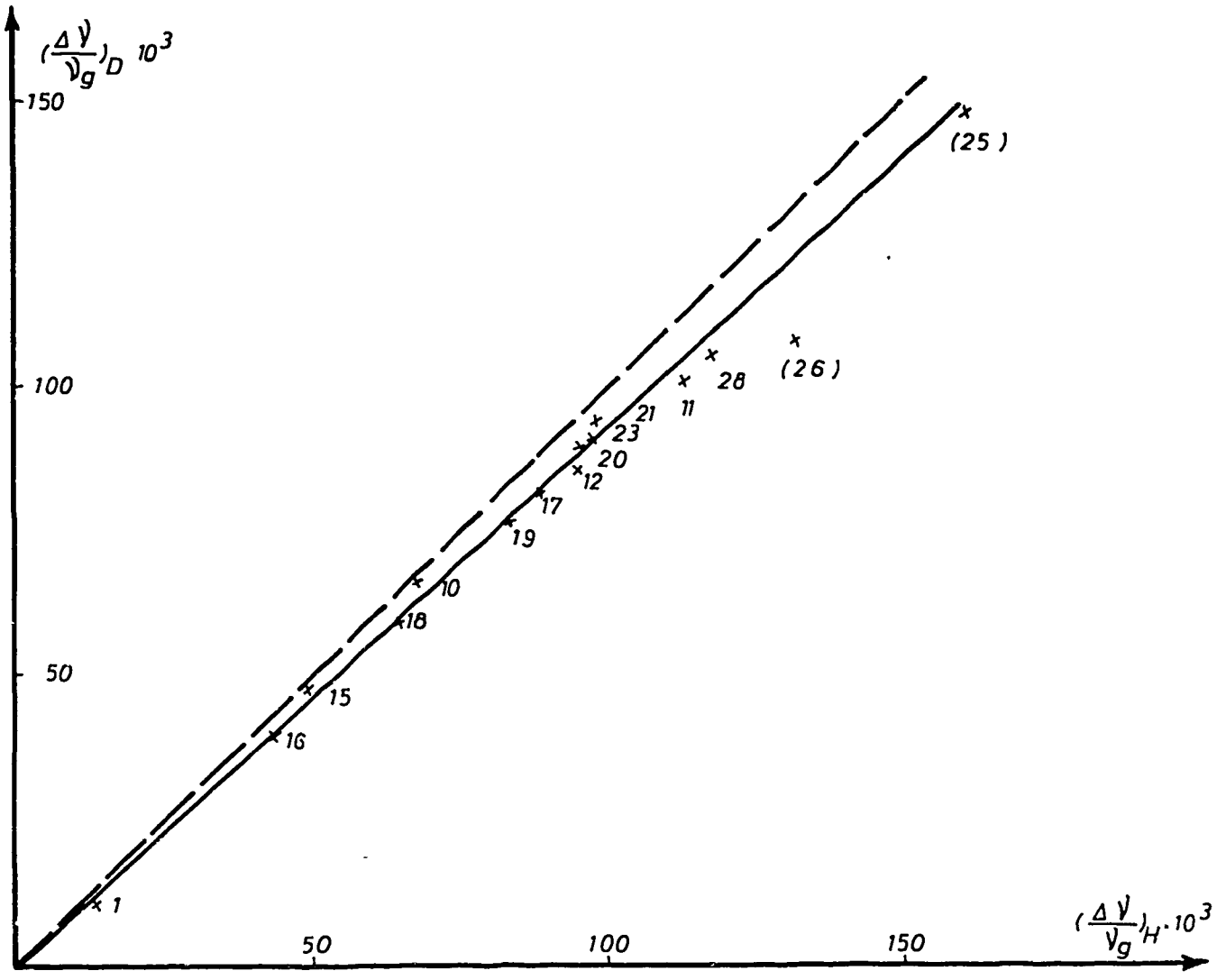


Figure 4 : Para-chlorophénols OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

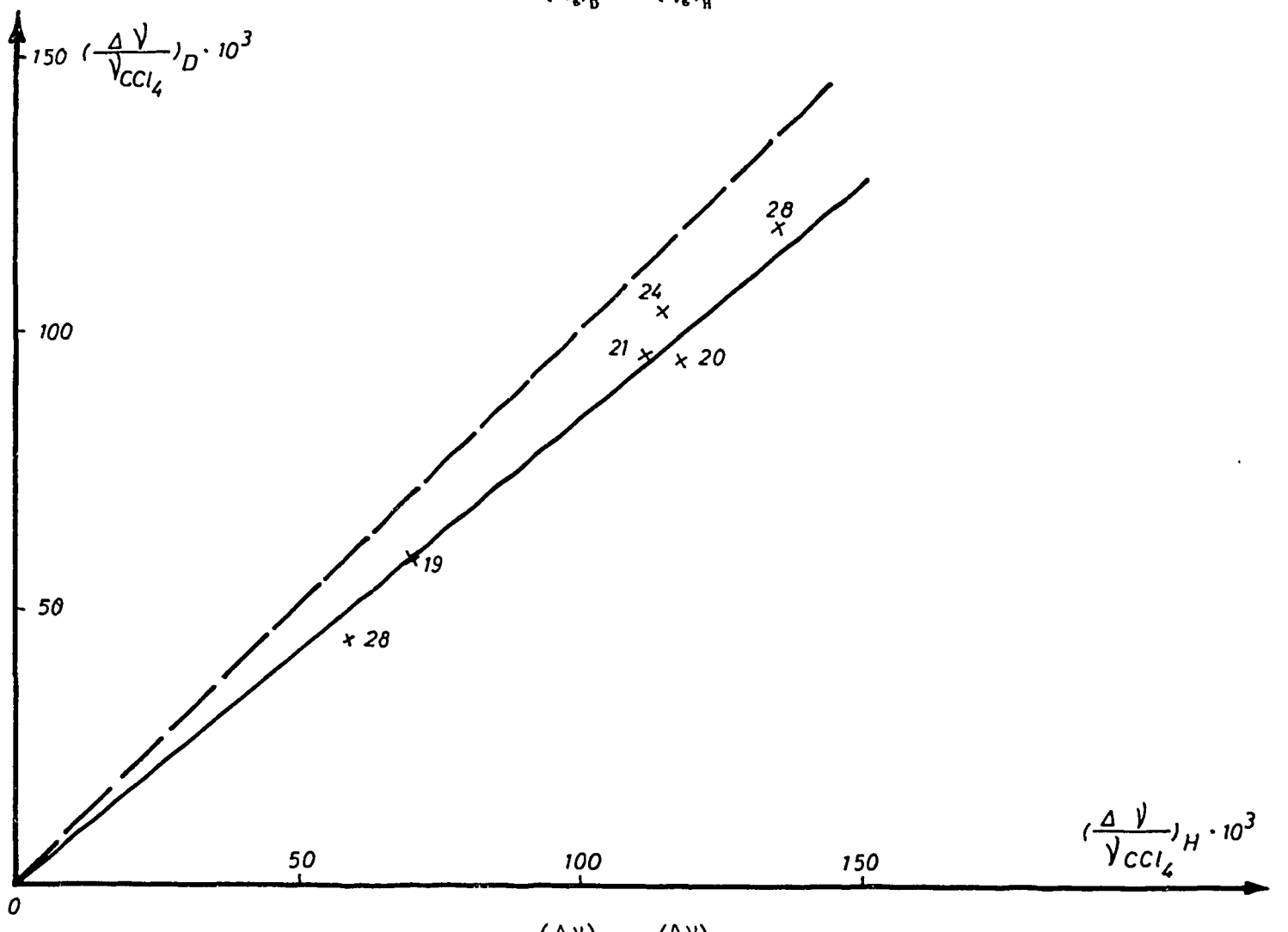


Figure 5 : Penta-chlorophénols OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

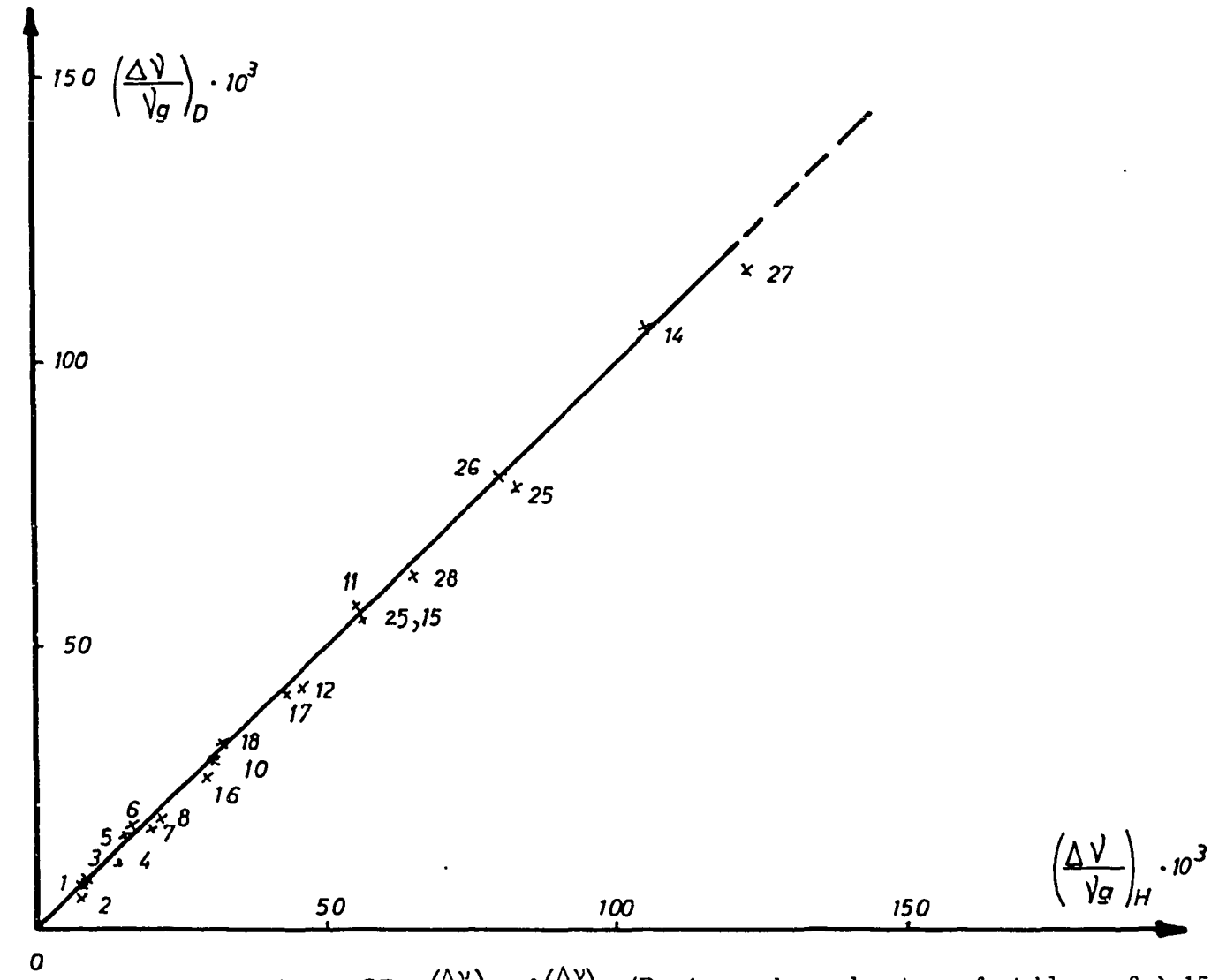


Figure 6 : Heptanols OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

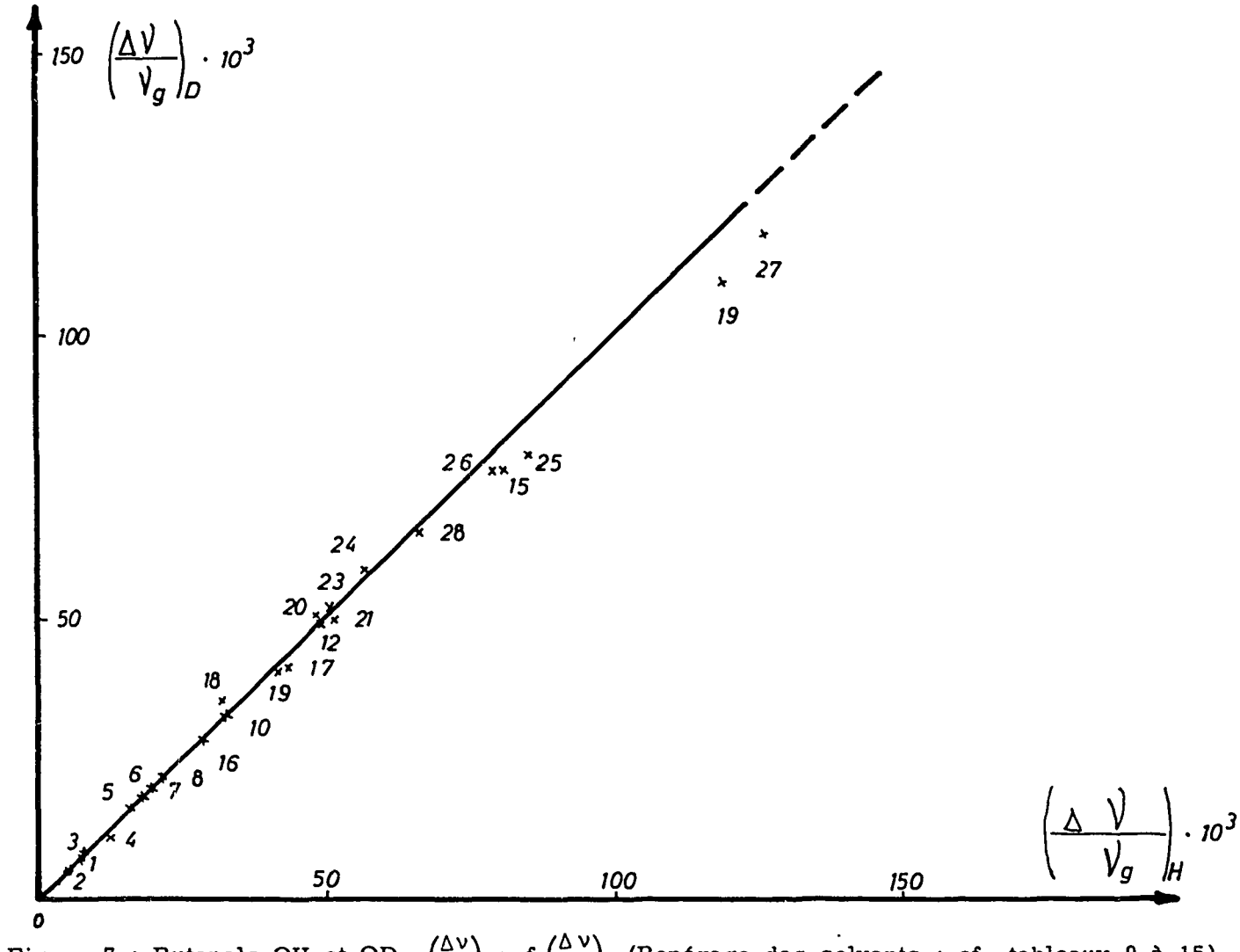


Figure 7 : Butanols OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$ (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

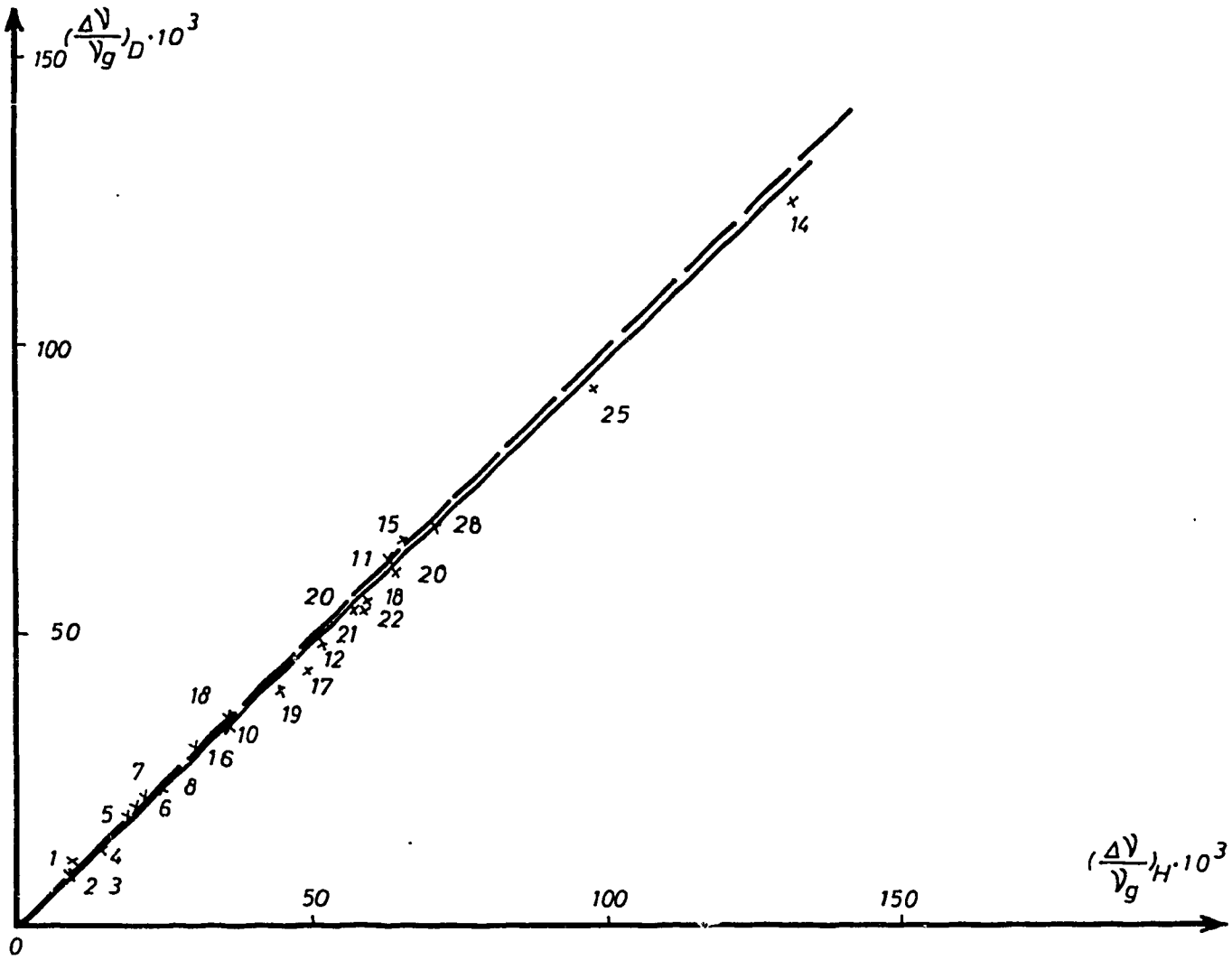


Figure 8 : Alcools benzyliques OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

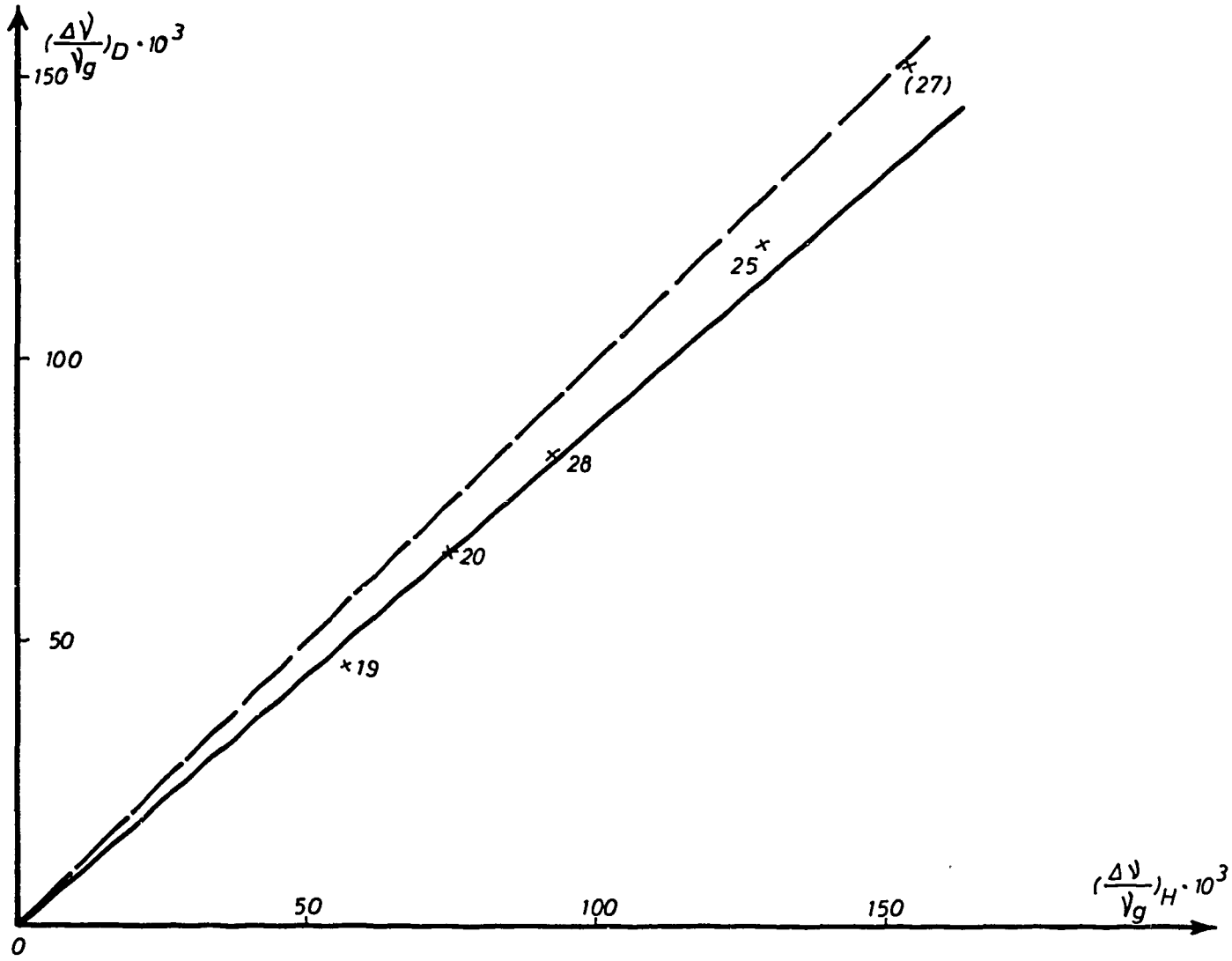


Figure 9 : Trichloréthanols OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

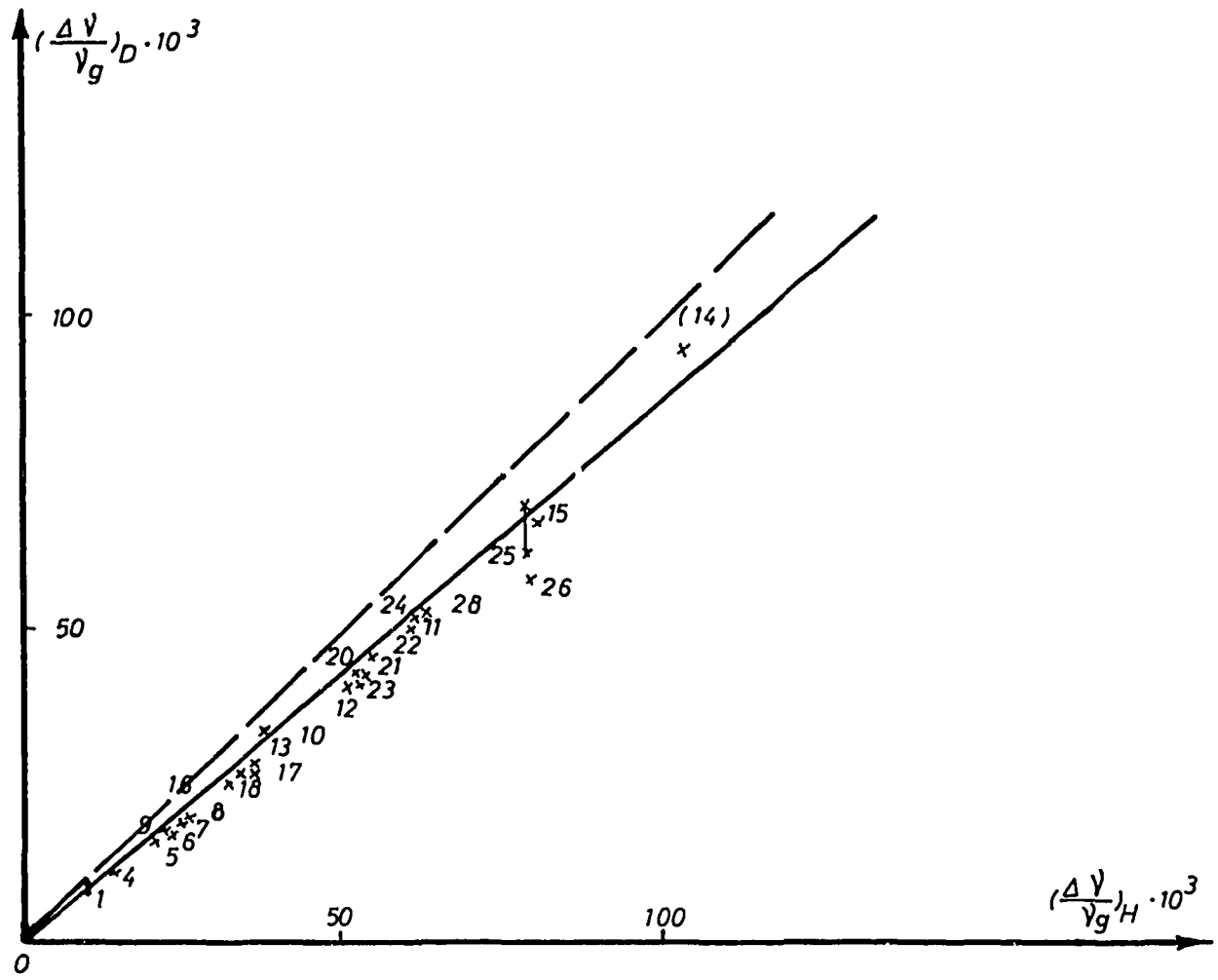


Figure 10 : Pyrroles NH et ND, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

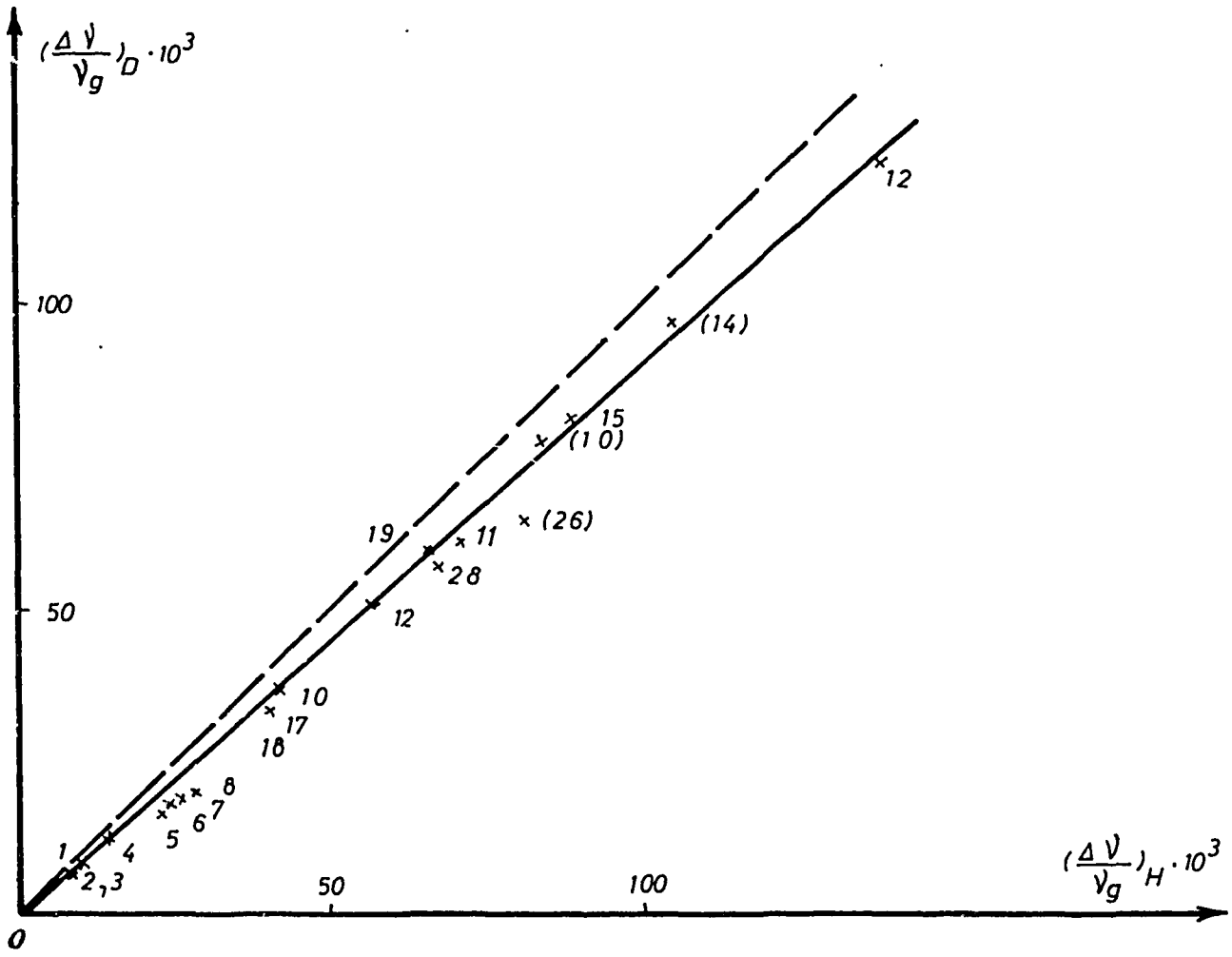


Figure 11 : Indoles NH et ND, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

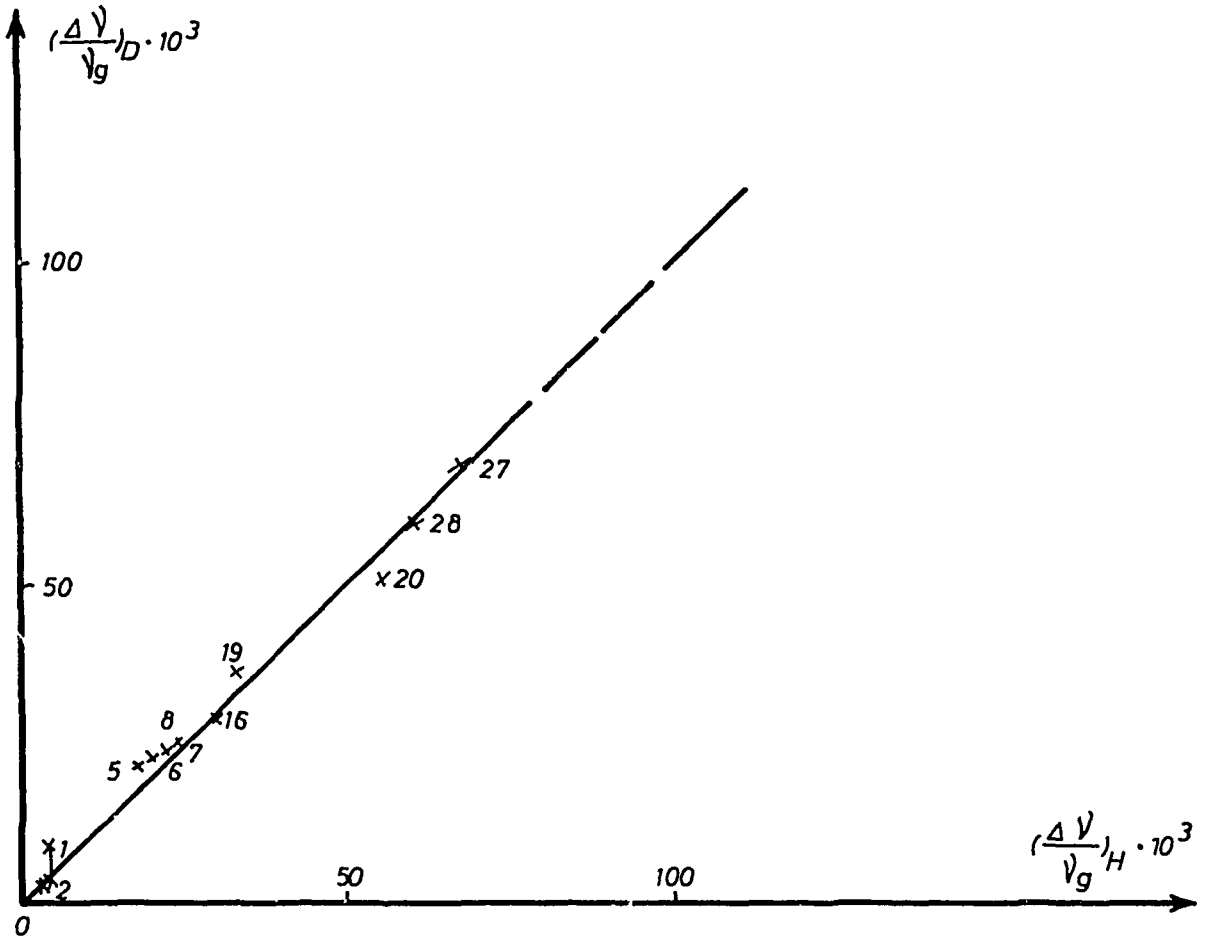


Figure 12 : Carbazoles NH et ND, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

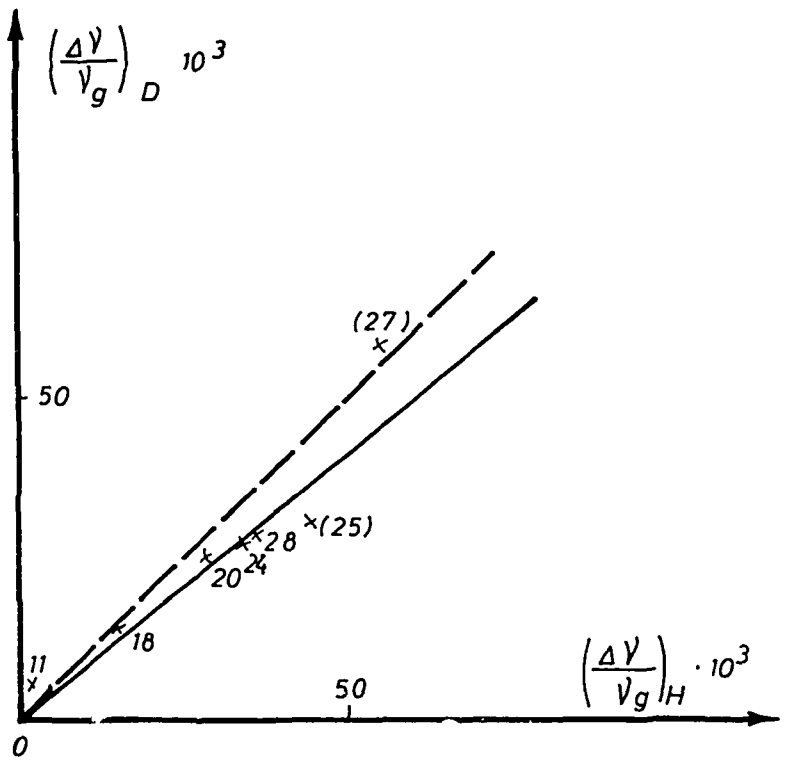


Figure 13 : Diphénylamines NH et ND, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

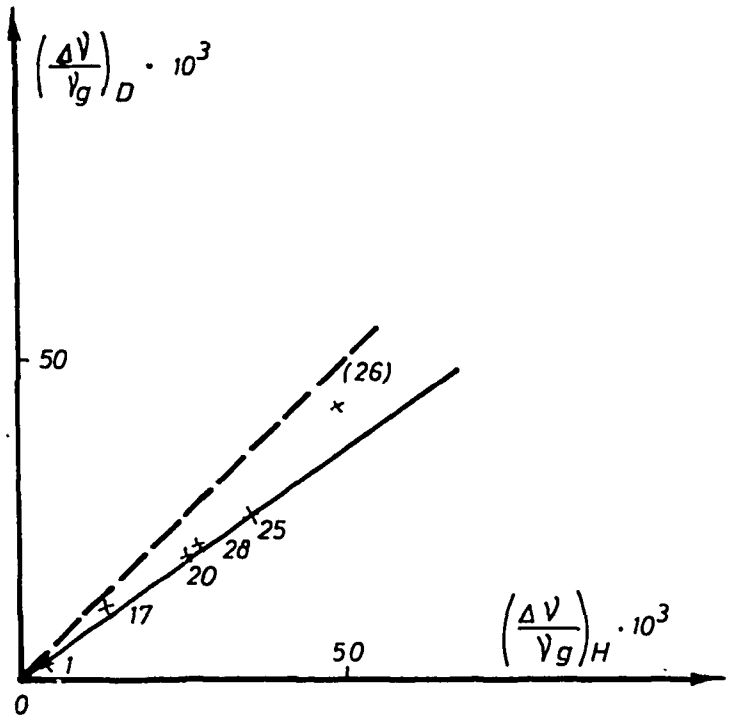


Figure 14 : N-méthylanilines NH et ND, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

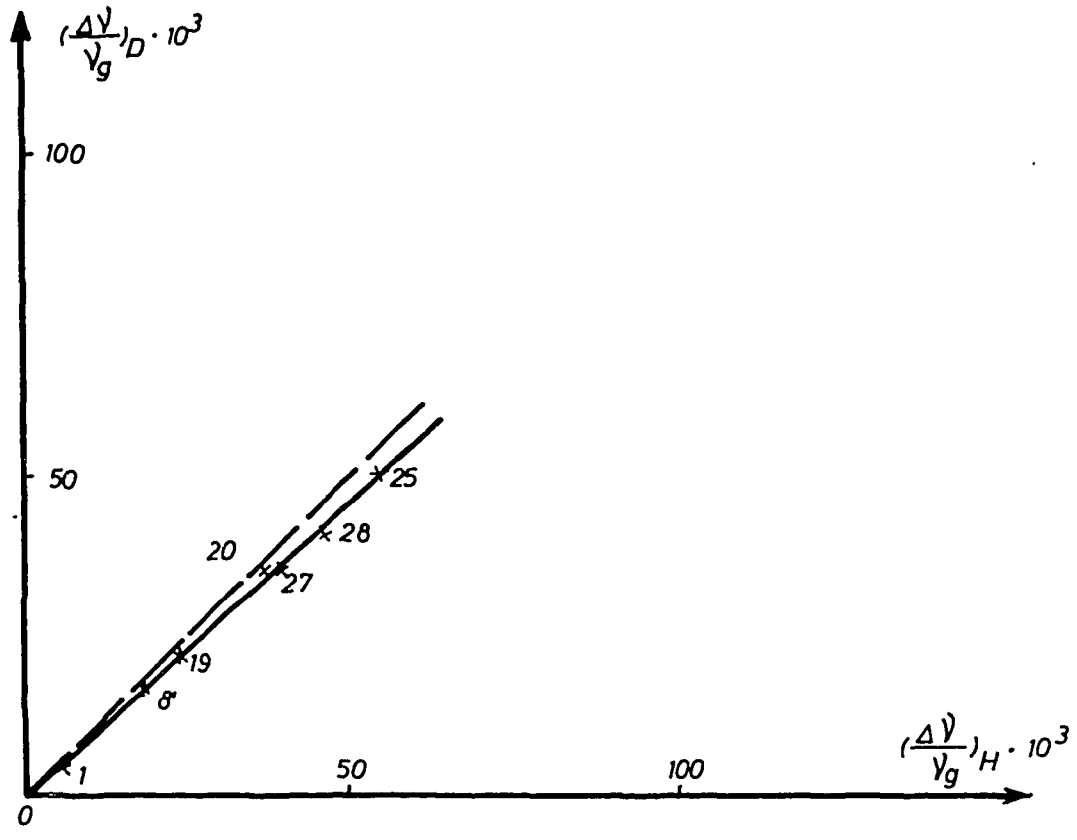


Figure 15 : N-méthylacétamides NH et ND, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableau 9 à 15).

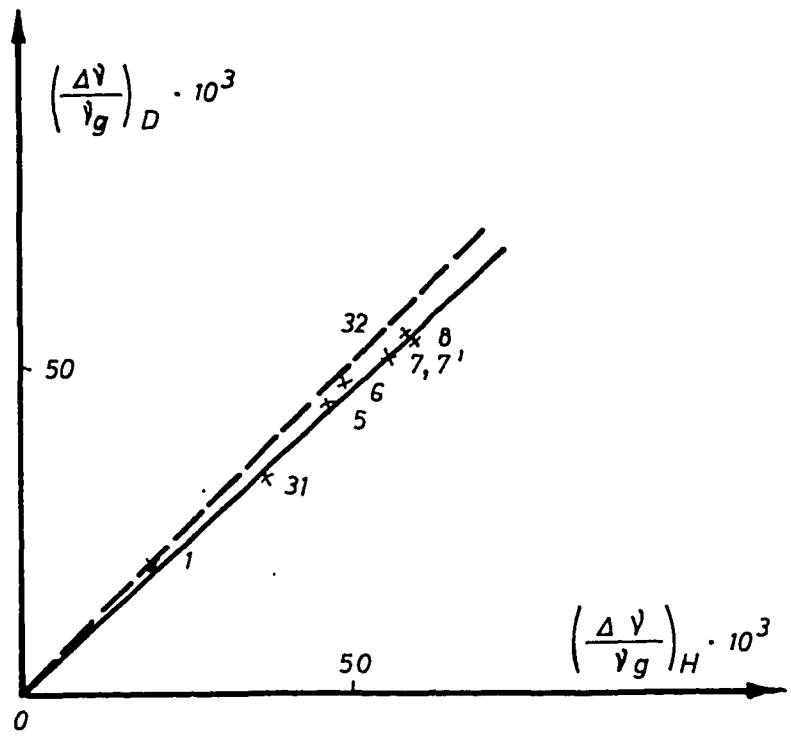


Figure 16 : Acides chlorhydriques HCl et DCl, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableau 9 à 15).

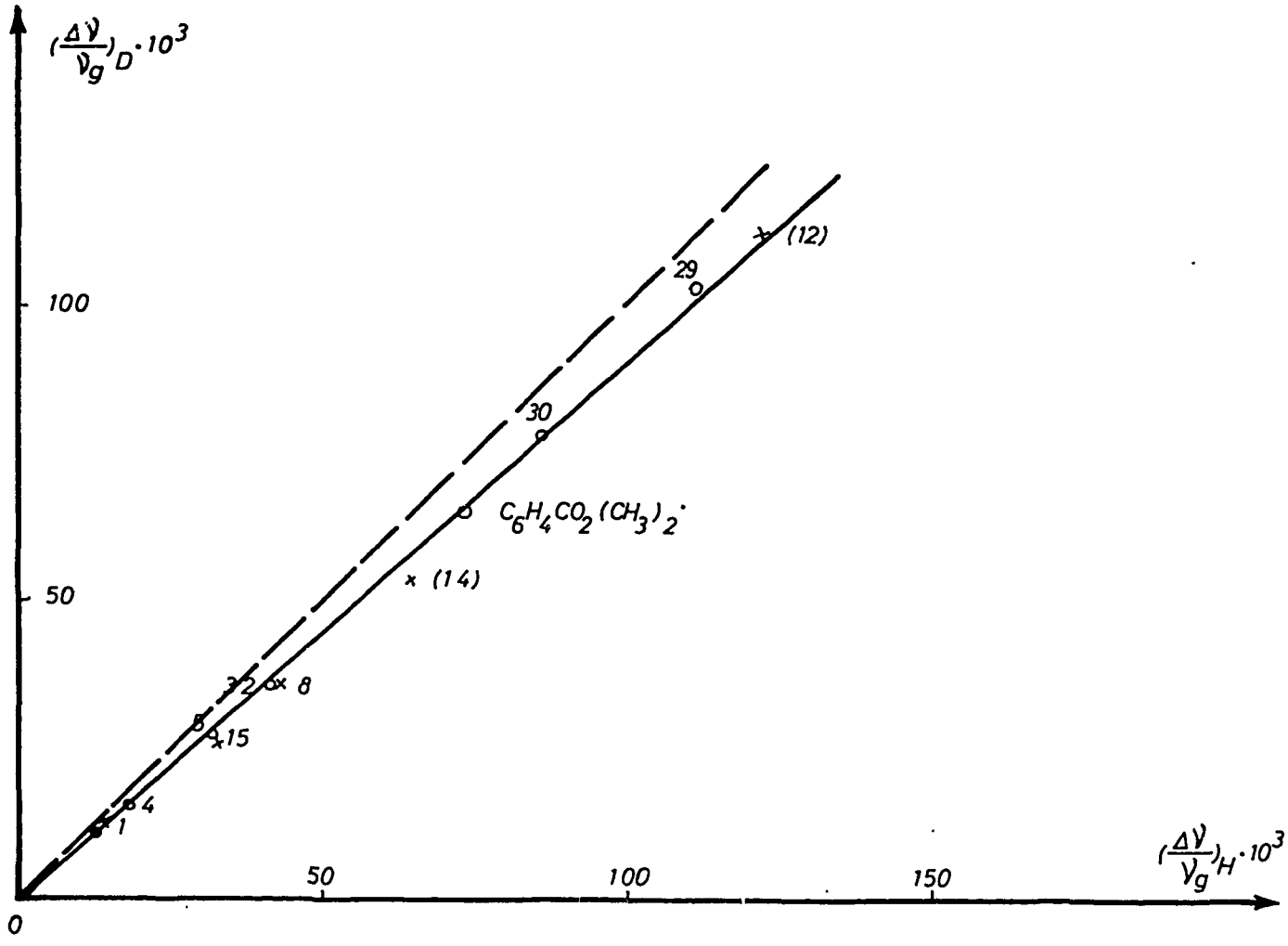


Figure 17 : Acides acétiques OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15).

x - présent travail
o - valeurs tirées de la réf. 20.

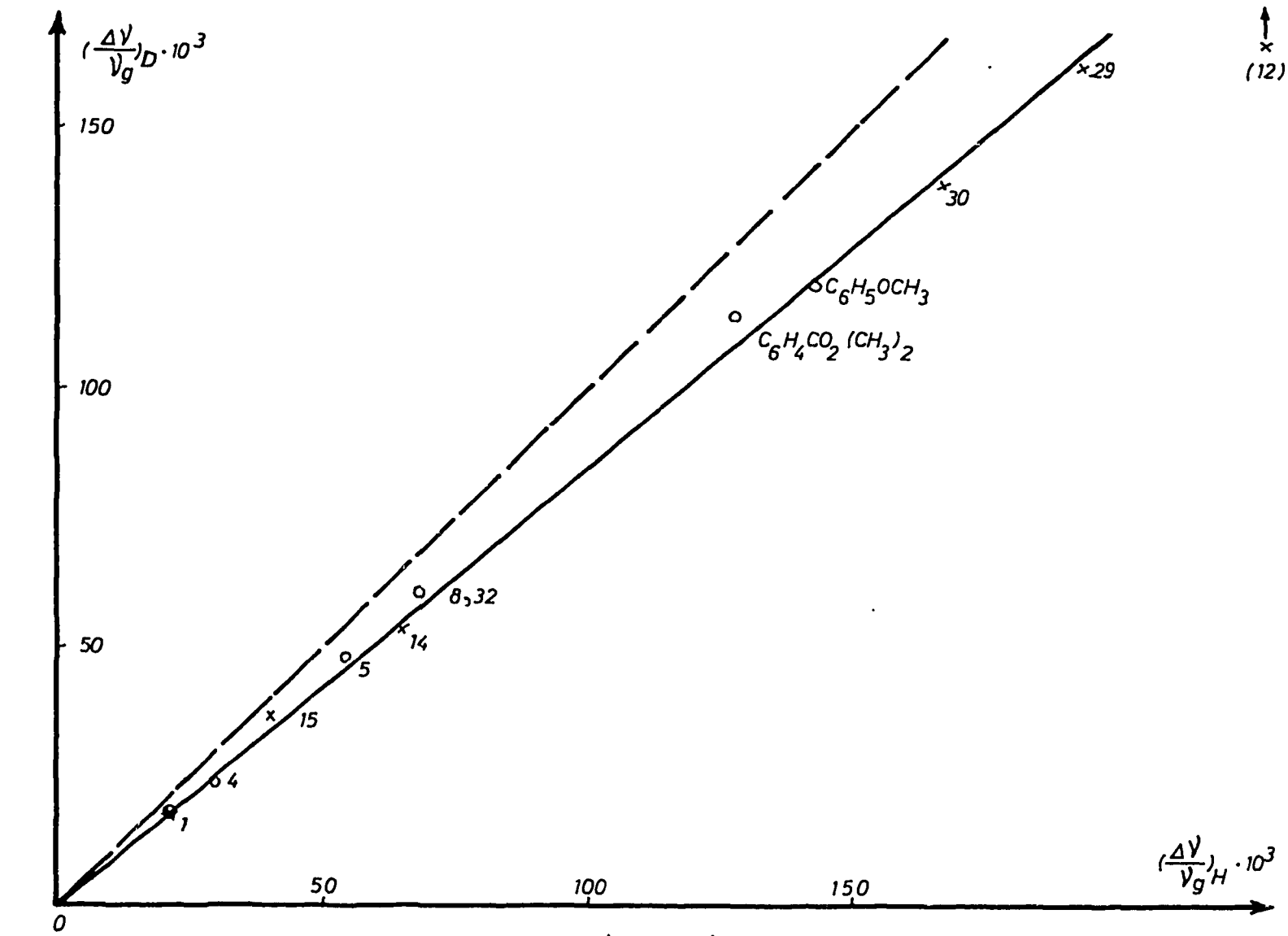


Figure 18 : Acides trichloracétiques OH et OD, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$. (Repérage des solvants : cf. tableaux 9 à 15) .

x - présent travail

o - valeurs tirées de la réf. 20.

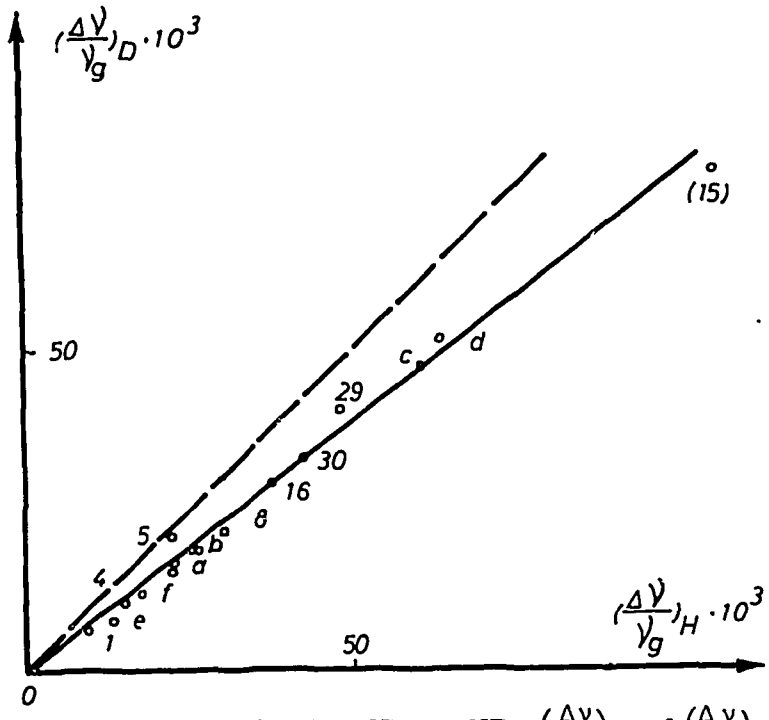


Figure 19 : Imidazoles NH et ND, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$.

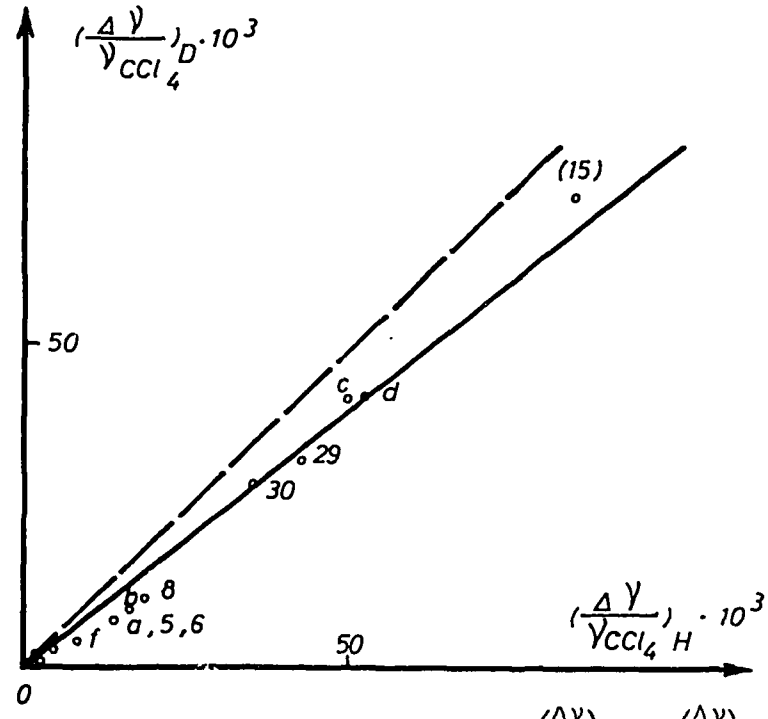


Figure 20 : Pyrazoles NH et ND, $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$.

Valeurs extraites de la réf. 190. (Repérage des solvants:

cf. tableaux 9 à 15 ; solvants non encore mentionnés :

a	Chlorocyclohexane	d	Ether éthylique
b	Bromocyclohexane	e	Chloroforme
c	Dioxane	f	Bromoforme) .

Tableau 16

$$\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \cdot 10^3 *$$

CCl_4	216	cyclohexane	205
sulfure de carbone	262	monochlorobenzène	234
benzène	229	toluène	227
o-xylène	229	o-xylène	227
mésitylène	227	pseudocumène	229
nitrobenzène	242	oxyde de butyle	195
undécanone	205	triéthylamine	195
eucalyptole	215		

* Valeurs calculées à partir des indices rapportés dans "Handbook of Chemistry and Physics", 33ème Ed., 1951-1952.

Tableau 17

Comparaison de $\frac{(\Delta\nu/\nu)_D}{(\Delta\nu/\nu)_H}$ et des pK_a

Donneurs	$\frac{(\Delta\nu/\nu)_D}{(\Delta\nu/\nu)_H}$ *	pK_a **
Phénols	0,98	9,89 à 9,95
alpha-Naphtols	0,92	9,1
para-Chlorophénols	0,94	9,5
penta-Chlorophénols	0,85	4,2 à 4,3
Heptanols	1,00	16 à 18
Butanols	1,00	" "
Alcools Benzyliques	1,00	16,8
Trichloréthanols	0,89	12,4
Pyrroles	0,87	16,5
Indoles	0,91	
Carbazoles	1,00	
Diphénylamines	0,82	23
N-méthylanilines	0,72	~25
N-méthylacétamides	0,92	-
Acides Chlorhydriques	0,92	-
" Acétiques	0,90	4,75
" Trichloracétiques	0,84	0,7
Imidazoles	0,76	
Pyrazoles	0,78	

* Erreurs : 2 à 5 %

** Valeurs moyennes relevées dans la littérature (49, 81, 90, 98, 116, 179 et 203).

Mais comme l'avaient remarqué PHAM VAN HUONG, LASCOMBE et JOSIEN (195) et PERCHARD et JOSIEN (190), on a toujours :

$$\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_H \geq \left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_D \qquad (I)$$

Pour les acides chlorhydriques, la droite est sensiblement à 45°, l'écart entre $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_H$ et $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_D$ étant au plus de 3 % environ.

Avec les alcools OH et OD non chlorés ces deux grandeurs sont égales, alors qu'avec les trichloréthanols elles différent de 10 % environ ; l'écart semble également augmenter avec l'acidité des molécules phénoliques : de 3 à 5 % pour les phénols, il passe à 15 ou 20 % avec les pentachlorophénols.

Pour les molécules pyrroliques, on observe aussi une évolution : les pyrroles conduisent à un écart systématique entre $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_H$ et $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_D$, le premier étant environ 20 % plus grand que le second, ce qui est très nettement supérieur aux erreurs expérimentales ; cet écart diminue un peu avec les indoles et s'annule dans le cas des carbazoles. Les imidazoles et les pyrazoles se comportent comme les pyrroles, avec un écart plus grand encore (30 % environ) ; de même les deux amines secondaires examinées dans ce travail conduisent à des écarts de l'ordre de 20 % ; par contre, il n'est plus que de 3 % environ avec les N-méthyl-acétamides NH et ND.

Les deux couples d'acides carboxyliques présentent des écarts de 10 à 15 %, qui, comme pour les molécules phénoliques, augmentent avec l'acidité du donneur.

Tous ces résultats confirment donc les remarques faites précédemment (190 et 195) : la différence $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_H - \left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_D$ est toujours positive ou nulle ; elle évolue de zéro pour les alcools butyliques, heptyliques et benzyliques, jusqu'à un maximum pour les imidazoles et les pyrazoles.

BELLAMY et coll. (20) avaient noté que les pentes des droites $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_H$ semblaient liées à l'acidité relative des acides carboxyliques ordinaires et deutériés dans les solvants non aqueux. On réunit pour comparaison dans le tableau 17 les pentes de ces droites et les pK_a des différents donneurs ; on remarque que la pente est d'autant plus faible que le pK_a est moins important dans le cas des alcools et des molécules phénoliques ; cependant il n'existe aucune relation linéaire entre ces grandeurs même pour les quatre molécules phénoliques ; avec les molécules NH et ND, l'évolution est en sens opposé : pour les carbazoles la différence $\left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_H - \left(\frac{\Delta \nu}{\nu_g}\right)_D$ est nulle, alors que les N-méthylanilines conduisent à une valeur élevée (avec une évolution progressive quand on passe des indoles aux pyrroles puis aux diphénylamines) ; cette différence est maxima pour les imidazoles et les pyrazoles (190). Il n'y a d'ailleurs pas de relation univoque entre abaissements relatifs de fréquence et pK_a ainsi que certains auteurs l'ont remarqué (24, 94 et 203). Il ne semble donc pas possible de tirer de conclusion à partir de l'acidité relative des donneurs de proton et de deuton.

3/ Effets isotopiques sur les fréquences de valence mesurées à l'état gazeux et en solution

a) Gaz

Si l'on suppose, en première approximation, que le vibrateur diatomique Y-H est harmonique et isolé, avec une fonction potentielle de la forme $V = 1/2.k_H.x_H^2$ (où k_H est la constante de force de la liaison YH et x_H la distance séparant les deux atomes), sa fréquence à l'état gazeux est alors donnée par :

$$(\nu_g)_H = \frac{1}{2\pi}(k_H/m_H)^{1/2} \qquad (II)$$

(où m_H = masse réduite du vibrateur Y-H)

On aura de même pour le vibrateur Y-D homologue :

$$(\nu_g)_D = \frac{1}{2\pi}(k_D/m_D)^{1/2} \qquad (III)$$

En effectuant le rapport $\frac{(\nu_g)_H}{(\nu_g)_D}$ il vient :

$$\frac{(\nu_g)_H}{(\nu_g)_D} = \left(\frac{k_H}{k_D}\right) \cdot \left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{1/2} \qquad \text{(IV)}$$

On a montré (37, 38 et 83) qu'en général on avait (cf. tableau 8)

$$\frac{(\nu_g)_H}{(\nu_g)_D} \simeq \frac{(m_D)}{(m_H)} \qquad \text{(V)}$$

On peut donc déduire qu'en première approximation les vibrateurs étudiés dans ce travail sont pratiquement isolés, seuls de faibles couplages pouvant exister. Il n'en était pas de même pour les molécules acétyléniques (198 et 265) (dans lesquelles il y a des couplages mécaniques) et l'ortho-nitrophénol (143) (chélation).

Cependant, même en l'absence de couplage ou de chélation, on a toujours $(\nu_g)_H/(\nu_g)_D < (m_D/m_H)^{1/2}$, ces deux rapports différant de 2 à 3 %, ce qui confirme les remarques faites précédemment (163 et 164) ; on a donc toujours k_H légèrement inférieur à k_D de 1 % environ. Cet écart peut provenir soit de faibles couplages (non identiques dans les molécules hydrogénées et deutériées), soit de la différence d'anharmonicité des vibrateurs Y-H et Y-D, soit encore de la résultante de ces deux effets.

b) Dissous dans les solvants inertes

Lors de la dissolution dans un solvant inerte comme le tétrachlorure de carbone ou l'hexane, tout se passe comme si les constantes de force des vibrateurs Y-H et Y-D étaient diminuées (54), ce qui entraîne en général un abaissement de la fréquence de valence $\Delta\nu = \nu_g - \nu_i$ (ν_i étant la fréquence mesurée à l'aide de solutions dans les solvants non polaires).

Les travaux théoriques de KIRKWOOD (145), de BAUER et MAGAT (10) et de BUCKINGHAM (37 et 38) montrent que les variations relatives de fréquence sont indépendantes de la masse réduite du vibrateur. On devrait donc obtenir :

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H$$

ou :

$$\frac{(\nu_g)_H}{(\nu_g)_D} = \frac{(\nu_i)_H}{(\nu_i)_D} \simeq \left(\frac{m_D}{m_H}\right)^{1/2} \qquad \text{(V')}$$

En réalité, on a vu que même avec les solvants inertes, on a en général $(\Delta\nu/\nu_g)_H \geqslant (\Delta\nu/\nu_g)_D$ (l'égalité n'étant vérifiée que pour les alcools et le carbazole).

On a montré (163 et 164) qu'il est possible de trouver une relation entre la différence $(\Delta\nu/\nu_g)_H - (\Delta\nu/\nu_g)_D$ et la différence des perturbations subies par les constantes de force sous l'influence du solvant :

$$\frac{\Delta k_H - \Delta k_D}{\Delta k_H} \simeq \frac{(\Delta\nu/\nu_g)_H - (\Delta\nu/\nu_g)_D}{(\Delta\nu/\nu_g)_H} \qquad \text{(VI)}$$

On peut donc avoir une valeur approchée de l'influence de la substitution isotopique sur les variations de constante de force dues à l'environnement. Par exemple pour les alcools non chlorés on a $\Delta k_H - \Delta k_D \simeq 0$; avec les phénols, l'écart entre ces deux grandeurs est de 3 à 5 % et atteint 10 à 15 % avec les acides carboxyliques, 20 % avec les pyrroles et 30 % avec les imidazoles.

c) Dissous dans les solvants actifs

Pour ces solvants, la perturbation peut également être discutée en terme de modification de la constante de force. Comme pour les solvants inertes, Δk_H est supérieur ou égal à Δk_D et la différence entre ces deux grandeurs est du même ordre : ainsi qu'on l'avait déjà remarqué dans le cas des phénols et des pyrroles (195), les points représentatifs des solvants polaires et non polaires déterminent en première approximation une seule droite dans les graphiques

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H \qquad \text{(cf. fig. 2 à 18);}$$

avec les imidazoles, la linéarité est un peu moins bonne (190) (fig. 19).

On peut donc penser que les causes provoquant un écart entre Δk_H et Δk_D sont de même nature, que l'environnement autour des vibrateurs Y-H et Y-D soit polaire ou non polaire.

4/ Causes de l'inégalité $\Delta k_H > \Delta k_D$ en solution

Parmi les hypothèses que l'on doit envisager a priori pour expliquer cette inégalité, il faut citer : l'existence de couplages (195 et 198), l'effet de la différence d'énergie des états fondamentaux pour les molécules isotopiques (20,25,60,86,209,216 à 231,247,253 et 260), et l'existence d'un double minimum de potentiel dans les courbes d'énergie (13,20,86 et 253). Enfin on verra s'il y a lieu de rechercher d'autres facteurs agissant sur l'effet isotopique.

a) Existence de couplages

Dans le cas de molécules acétyléniques CH et CD (195,198,264 et 265) les rapports ν_H/ν_D sont très inférieurs aux valeurs correspondantes de $(m_D/m_H)^{1/2}$ même à l'état gazeux (cf. tableau 8) ; on a pu montrer (195 et 198) que pour ces molécules isotopiques les vibrations ν_{CH} et ν_{CD} n'étaient pas pures, et que les couplages, différents pour Y-H et Y-D, expliquaient les écarts observés entre Δk_H et Δk_D. Mais pour les pyrroles PHAM VAN HUONG, LASCOMBE et JOSIEN (195) ont prouvé, en appliquant la méthode des perturbations de BRATOZ (32 et 33) que l'effet de couplage ne rend compte que d'une faible partie (environ 2 %) du phénomène observé (20 %).

On a vu que pour les molécules examinées, comme pour les pyrroles NH et ND, les vibrateurs Y-H et Y-D sont pratiquement isolés : les couplages sont alors trop faibles pour rendre Δk_D très différents de Δk_H.

b) Différence d'énergie entre les molécules isotopiques à l'état fondamental

En appliquant aux pyrroles et aux phénols la relation établie par BUCKINGHAM (37 et 38), ces mêmes auteurs (195) ont démontré que la différence d'énergie entre les états fondamentaux de Y-H et de Y-D n'entraîne que de minimes écarts entre $(\Delta\nu/\nu_g)_H$ et $(\Delta\nu/\nu_g)_D$, contrairement à ce qu'ont écrit certains auteurs (20).

c) Double minimum de potentiel

BELLAMY et coll. (20) pensaient que l'existence d'un double minimum de potentiel dans les courbes d'énergie pouvait expliquer l'effet isotopique : l'alignement des points représentatifs des solvants actifs avec ceux des solvants inertes dans les graphiques $(\Delta\nu/\nu_g)_D = f(\Delta\nu/\nu_g)_H$ est en opposition avec cette hypothèse ; dans le cas des imidazoles, la linéarité est moins bonne (190) mais il faut remarquer que ce sont les solvants inertes qui conduisent aux valeurs les plus grandes de

$$\frac{\Delta k_H - \Delta k_D}{\Delta k_H}.$$

Ces trois théories n'expliquent donc que très partiellement les phénomènes observés ; on est conduit à chercher d'autres facteurs pouvant influer sur l'effet isotopique ; l'interaction des états vibratoires et électroniques pourrait être l'un d'eux.

d) Interaction entre états vibratoires et électroniques

A l'intérieur de chaque série de molécules examinées, il y a une évolution de la différence $\Delta k_H - \Delta k_D$; par exemple elle est nulle pour les alcools non chlorés, alors qu'elle atteint 10 % avec les trichloréthanols OH et OD ; de même cette différence augmente pour les molécules phénoliques, dans l'ordre :

phénols < naphtols ⩽ p-chlorophénols < pentachlorophénols.

La même remarque peut être faite à partir des résultats obtenus avec les acides carboxyliques : l'acide trichloracétique conduit à un écart plus important (15 %) que l'acide acétique (10 %). Cet effet est encore plus marqué avec les pyrroles (20 %) et encore plus avec les imidazoles (30 %) (190).

Il semble donc que ce soient les molécules comportant le plus d'électrons délocalisés qui conduisent aux écarts entre Δk_H et Δk_D les plus importants. La cause principale de ce phénomène pourrait se trouver dans une interaction entre les états vibratoires et électroniques : les travaux de HALEVI et al. (109 à 111), SHINER et al. (241) et VAN DYKE TIERS et al. (75 et 76) ont en effet conduit ces auteurs à penser que l'état électronique n'est pas le même pour une molécule Y-H et pour son homologue Y-D.

Cependant il faut noter la différence de comportement entre vibrateurs OH-OD et NH-ND. Pour les premiers, l'augmentation de l'écart entre Δk_D et Δk_H semble bien lié à un effet inductif dû à l'atome ou aux atomes de chlore des para-chlorophénols, penta-chlorophénols, trichloréthanols et acides trichloracétiques, ou encore à la présence du deuxième cycle benzénique des molécules des alpha-naphtols OH et OD : chlore ou noyau benzénique déchargerait l'oxygène de ces molécules (par rapport à la charge de cet atome dans les phénols, alcools et acides OH et OD non chlorés). Il devrait en être de même pour les molécules NH et ND ; or, pour les molécules pyrroliques, l'accolement d'un ou deux cycles benzéniques diminue et annule la différence $\Delta k_D - \Delta k_H$; si l'on compare enfin N-méthylanilines et N-méthylacétamides, on constate que la présence du groupement C = O dans ces dernières molécules isotopiques affaiblit cette différence.

La présente étude permet donc de conclure que les hypothèses émises jusqu'à présent ne sont pas suffisantes pour rendre compte de tous les effets isotopiques que nous avons observés avec des vibrateurs Y-H et Y-D dissous dans divers solvants. Comme pour les cristaux liés par pont hydrogène, pour lesquels GALLAGHER (86) a montré que la distance de la liaison pontale subissait par substitution isotopique des modifications variables en grandeur et en sens, on peut penser que les phénomènes remarqués au cours de ce travail résultent de différents facteurs. L'interaction entre états vibratoires et électroniques est, sans doute, l'un de ceux-ci ; mais on doit également tenir compte de la nature de Y, c'est-à-dire, finalement, de la nature chimique de chaque couple de molécules Y-H et Y-D.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

On utilise des donneurs partiellement deutériés(*) et on enregistre les spectres de chaque solution successivement dans les régions d'absorptions ν_{YH} et ν_{YD}. Dans certains cas, on confirme la position de la fréquence ν_{YH} en utilisant des solutions de donneurs hydrogénés, en se plaçant dans des conditions expérimentales aussi voisines que possibles de celles employées avec le mélange isotopique de donneurs correspondants.

Le spectromètre infra-rouge utilisé est un appareil Perkin-Elmer, modèle 221, double faisceau, équipé d'un prisme de chlorure de Sodium et d'un réseau à 240 traits par mm (angle de "blaze" pour 3,75 μ).

L'étalonnage est réalisé par enregistrement de la vapeur d'eau atmosphérique (pour la région d'absorption des vibrateurs YH) et de l'acide bromhydrique gazeux ou du gaz carbonique atmosphérique (pour la région d'absorption du vibrateur YD).

Les cellules sont des cuves à épaisseurs variables Perkin-Elmer ; au bas des tableaux de résultats, on indique leurs épaisseurs, ainsi que les largeurs des fentes spectrales et les concentrations en donneur (et le cas échéant en accepteur) ; pour obtenir les spectres des différentes molécules à l'état gazeux, on emploie une cellule chauffante de 7 cm de longueur construite au laboratoire et déjà décrite (66).

Les solvants utilisés sont des produits commerciaux purifiés et désséchés par les moyens habituels (le tétrachlorure de carbone est désséché par action de P_2O_5, la plupart des autres solvants le sont par contact prolongé avec du tamis moléculaire). Le degré de dessication et la pureté chimique sont contrôlés spectrométriquement.

La préparation des solutions et le remplissage des cuves s'effectuent dans un caisson étanche, à l'abri de l'humidité atmosphérique.

(*) La préparation des divers donneurs deutériés sera indiquée en appendice.

DEUXIÈME PARTIE

COMPARAISON DES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES PAR PONT HYDROGÈNE ET PONT DEUTERIUM

Les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des liaisons hydrogènes ont fait l'objet d'un grand nombre de déterminations quantitatives (consulter par exemple : 202).

Parmi les techniques utilisées, la spectrométrie d'absorption dans l'infra-rouge (2, 5, 9, 48, 79, 85, 98 à 102, 128, 137, 152, 186, 203 à 205, 235, 249, 255, 261, 267 et 271) ou dans l'ultra-violet (15 et 185) est souvent employée.

La substitution à l'atome d'hydrogène de la liaison pontale d'un complexe moléculaire d'un atome de deutérium provoque des modifications de ces grandeurs et certains auteurs les ont mesurées (55, 107, 178, 208, 218 et 228) principalement lorsqu'il y a auto-association (46, 47, 54, 58, 72, 93, 114, 126, 142, 167 à 169, 172, 187, 206, 207, 211, 212, 216, 217, 220, 221, 227, 229, 230, 233, 237, 251, 252 et 260)(*).

De façon générale, pour la plupart des chercheurs, la liaison par pont deutérium apparaît plus stable que son homologue hydrogénée (46, 47, 54, 55, 58, 72, 93, 114, 126, 142, 167 à 169, 172, 178, 187, 206, 207, 208, 211, 212, 216, 217, 220, 221, 227, 229, 230, 237, 251, 252 et 260) ; mais on observe l'inverse dans le cas de l'imidazole (107) et pour certains cristaux (86 et 253).

Toutes les techniques adaptées à l'étude des liaisons hydrogènes sont théoriquement utilisables pour l'étude des liaisons deutérium, mais pratiquement difficiles à mettre en oeuvre en raison de la "labilité" de l'atome de deutérium de la liaison pontale ; la spectrométrie d'absorption, bien qu'étant comme nous le rappelions à l'instant, l'une des mieux adaptées à ce genre de travail, n'a cependant été jusqu'à présente que peu utilisée. (47, 162 à 165 et 208).

En 1958, en étudiant les phénols OH et OD et les pyrroles NH et ND associés à l'hexaméthylbenzène (163 et 164) on a établi une méthode que l'on applique ici à un grand nombre de cas ; on travaille par mesure d'absorption dans l'infra-rouge et en raison des difficultés mentionnées ci-dessus, on est conduit à déterminer les rapports des constantes isotopiques de formation de complexe (K_D/K_H) ; simultanément on est amené à étudier l'auto-association des donneurs utilisés dans le présent travail. C'est pourquoi notre étude comporte une partie relative à l'auto-association, une autre à la détermination des K_H et enfin la mesure des rapports K_D/K_H.

CONTRIBUTION A L'ETUDE COMPAREE DE L'AUTO-ASSOCIATION DE DONNEURS DE PROTON ET DE DEUTON

Dès que l'on a pu préparer des composés marqués au deutérium, on a noté des différences entre l'auto-association des molécules Y-H et de leurs homologues Y-D (169) ; c'est ainsi qu'en 1934, on avait observé par mesure de pression de vapeur que les acides fluorhydrique, chlorhydrique et acétique ordinaires semblaient moins auto-associés que leurs homologues deutériés (167 et 168). Depuis de nombreux auteurs ont refait des comparaisons similaires en utilisant des techniques variées, citons : mesure de pression de vapeur (12, 77, 119, 209, 217 et 266(**), de chaleur de vapo-

---

(*) Les travaux dans lesquels on a en même temps effet isotopique et effet de solvant (par exemple les études de solutions d'acides dans les eaux légères et lourdes) n'ont pas été recensés ici ; on pourra trouver une bibliographie dans les mémoires de PURLEE (214), KRESGE (148), LINDERSTROM-LANG (171), GOLD et LOWE (92), LI et coll. (170).

(**) RABINOVICH (229) a rassemblé une bibliographie exhaustive de l'influence de l'effet isotopique sur les pressions de vapeur.

risation (72 et 93), de température critique et de température de démixion (46, 47, 147, 150, 177, 216, 220 et 231) ; mesure de viscosité (177, 223, 224, 226 et 231), de volume moléculaire (58, 225 et 263), de compressibilité (219 et 227) ; mesure de vitesse du son et d'ultra-sons (222 et 227), de polarisation et d'indice de réfraction (45 et 221), de relaxation diélectrique (53, 58, 59 et 200), cryoscopie (107), détermination de pH ou de pK (82, 114, 122, 168 et 246), étude de cristaux (25, 54, 58, 86, 123, 142, 187, 200, 206, 233, 236, 237, 245, 251 à 253), calorimétrie (25 et 80), enfin spectrométrie moléculaire (172, 207, 211, 212, 214 et 237).

Ces études ont été faites de façon qualitative ou semi-quantitative, l'étude comparative quantitative nécessitant des précisions sur la nature des complexes formés. Parmi les composés utilisés, on a surtout examiné des acides (52, 60, 167, 168, 209, 245 et 246), des alcools (12, 25, 58, 59, 77, 126, 218, 219, 221, 223 et 224 à 226), les phénols OH et OD (46, 47, 150 et 208) et les eaux ordinaire et lourde (53, 80, 169, 247, 260 et 263).

Les différents auteurs concluent en général que le composé deutérié s'auto-associe plus que son homologue ordinaire. Tout récemment, dans le cas de l'auto-association des imidazoles, GRIMISON (107) observe un phénomène inverse. Certains résultats sont parfois contradictoires ; d'après le même auteur (107) on aurait un phénomène analogue à celui observé avec les imidazoles lors de la chélation de céto-énols (ce qui confirmerait les observations faites par mesure de constante d'énolisation : 184), alors que DANTI, FOFFANI et LORD étudiant les énols des acétylacétones arrivaient à une conclusion opposée (cf. discussion de la réf. 164). De même pour les phénols OH et OD auto-associés, les observations de PLOURDE (208) et de CARDINAUD (47 et 48) sont en désaccord. Enfin, GALLAGHER (86) a montré que, dans les cristaux, les liaisons par pont deutérium sont tantôt plus longues, tantôt plus courtes que leurs homologues hydrogénés. Malgré le très grand nombre de travaux, une mise au point semblait donc nécessaire.

Les composés utilisés dans cette étude sont : des molécules phénoliques (phénol, alpha-naphtol, para-chlorophénol), des alcools (n-heptanol, n-butanol, alcool benzylique), des molécules pyrroliques (pyrrole, indole, carbazole) et des amines secondaires (diphénylamine, N-méthylaniline). On s'efforce de placer chaque couple de molécules Y-H et Y-D dans des conditions expérimentales aussi voisines que possible, comme on l'a fait pour l'étude des abaissements relatifs de fréquence.

1/ Auto-association des donneurs Y-H

a) Méthode

On opère selon la méthode habituelle en spectrométrie Infra-Rouge (203) : on mesure les densités optiques au maximum de la bande correspondant à la vibration ν_{YH} du vibrateur Y-H non complexé à l'aide de solutions contenant des quantités croissantes de Y-H dans un solvant inerte. On trace ensuite le diagramme $d^o_H = f(C^o_H)$ (d^o_H représentant les densités optiques, et C^o_H les concentrations initiales de donneur mis en solution). La pente à l'origine correspond au coefficient d'extinction moléculaire apparent, à dilution infinie ($\varepsilon^a_{\nu_{YH}}$).

Pour une concentration suffisamment grande (variable avec le donneur), on voit apparaître dans le spectre une (ou plusieurs) bande de fréquence plus basse que la bande "libre" et attribuable à la formation de complexe ; avec la plupart des molécules étudiées ici et dans la gamme de concentrations utilisées, bande "libre" et bande du complexe sont suffisamment éloignées pour qu'il n'y ait pas recouvrement, exception faite, peut-être, pour la diphénylamine et la N-méthylaniline, comme on le verra plus loin).

En l'absence de complexe, l'application de la loi de Beer-Lambert conduirait à une droite lorsqu'on trace le graphique $d^o_H = f(C^o_H)$. En général, on obtient une courbe ; la différence pour une densité optique donnée, entre cette courbe et sa tangente à l'origine représente la quantité de donneur auto-complexé. Pour chaque donneur, on pourra donc déduire de ces graphiques à quelle concentration la quantité de complexes cesse d'être négligeable et, pour chaque concentration initiale de donneur, les proportions résultantes de molécules restées libres et de molécules complexées.

b) Résultats

On travaille, à température ordinaire, avec des solutions relativement diluées de donneur dans le tétrachlorure de carbone : le plus souvent, la gamme de concentration va de 2.10^{-3} à 10^{-1} moles.l^{-1} ; pour la diphényl-amine et la N-méthylaniline, on l'augmente jusqu'à 4.10^{-1} moles.l^{-1}, ces composés semblant s'auto-associer extrêmement peu (75 et 172). Pour le carbazole, on ne peut dépasser une concentration de 8.10^{-3} moles.l^{-1} en raison de la très faible solubilité de ce composé dans le tétrachlorure de carbone.

Le tableau 18 donne un exemple des résultats obtenus avec l'alcool benzylique, et la figure 21 celui du graphique $\frac{d_H^o}{l} = f(C_H^o)$ correspondant (l étant l'épaisseur de solution traversée par la lumière). On trace la tangente à l'origine de cette courbe et on indique sur la figure la valeur de $\varepsilon^a_{\nu_{YH}}$ pour C_H^o tendant vers zéro ; on fera de même sur les diagrammes obtenus avec les autres donneurs.

Pour faciliter les comparaisons, on réunit les graphiques des molécules phénoliques (fig. 22), des alcools (fig. 23) des pyrrole et indole (fig. 24) ; on trace un diagramme spécial pour le carbazole en raison de sa faible solubilité (fig. 25) ; enfin la fig. 26 rassemble les courbes obtenues avec la diphénylamine et la N-méthylaniline. Pour chaque figure, on effectue un changement d'échelle en prenant arbitrairement le coefficient d'extinction moléculaire apparent de l'un des corps comme référence (le phénol pour la fig. 22, le butanol pour la fig. 23, la pyrrole pour la fig. 24 et la diphénylamine pour la fig. 26) et on modifie chaque densité optique des autres donneurs en les multipliant par le rapport des coefficients d'extinction moléculaire apparents :

$$d_H^{o*} = d_H^o \frac{\varepsilon^{a*}_{\nu_{YH}}}{\varepsilon^a_{\nu'_{YH}}}, \qquad \text{(VII)}$$

(où d est la densité optique mesurée, $\varepsilon^{a*}_{\nu_{YH}}$ le coefficient d'extinction moléculaire apparent du donneur de référence et $\varepsilon^a_{\nu'_{YH}}$, le coefficient de l'autre donneur).

c) Discussion

Certaines de ces molécules avaient déjà été étudiées d'une façon semblable : PINEAU dans sa thèse (203) a présenté les résultats concernant phénol et pyrrole ordinaires : nos graphiques sont en bon accord avec les siens ainsi qu'avec ceux de POWEL et WEST (210). Qualitativement il en est de même pour le butanol et l'alcool benzylique examinés par d'autres auteurs (31).

Les graphiques 22 à 26 permettent de comparer entre elles les auto-associations des donneurs : pour une concentration initiale de 5.10^{-2} moles.l^{-1}, on trouve respectivement environ 9 molécules auto-associées pour 100 molécules libres avec le phénol et l'alpha-naphtol, 5 % avec le p-chlorophénol, 9 % avec l'heptanol, 3 % avec le butanol et 5 % avec l'alcool benzylique : si la concentration de départ est de $7,5.10^{-2}$ moles.l^{-1}, on obtient 15 molécules auto-associées avec le phénol (pour 100 molécules libres), 12 % avec l'alpha-naphtol, 9 % avec le parachlorophénol, 11 % avec l'heptanol, 5 % avec le butanol et 10 % avec l'alcool benzylique ; pour la même concentration initiale de $7,5.10^{-2}$, on a 5,5 % des molécules de pyrrole auto-associées et 10 % avec l'indole ; en augmentant à 0,2 moles.l^{-1} la concentration de départ en molécules pyrroliques, on obtient 14 % des molécules de pyrrole autocomplexées et 27 % avec l'indole. Avec le carbazole la quantité de molécules auto-complexées cesse d'être négligeable à partir d'une concentration initiale de $2,5.10^{-3}$ mole.l^{-1}. Comme il était possible de le prévoir d'après les résultats antérieurs (84), avec la diphénylamine, cette méthode ne permet de détecter qu'une auto-association très faible à partir de 0,3 mole.l^{-1}. Cependant il ne nous a pas été possible de savoir à partir de nos spectres si bande libre et bande associée ne se recouvraient pas. Il en est de même avec la N-méthylaniline (191), pour laquelle aucun écart à la linéarité n'a été observé jusqu'à la concentration maximale que nous avons employée (0,4 mole.l^{-1}).

2/ Comparaison de l'auto-association des molécules Y-H et Y-D homologues

a) Méthode

On utilise un mélange de donneurs Y-H et Y-D. Comme précédemment, on mesure les densités optiques (d_H^o et d_D^o) au maximum d'absorption des bandes de vibration de valence correspondant aux vibrateurs Y-H et Y-D libres, cela pour chaque solution.

On trace ensuite les graphiques $d^o/l = f(C^o)$ pour chacune des molécules isotopiques (165). On doit connaître préalablement les quantités respectives de molécules ordinaires et deutériées mises en solution. Un dosage isotopique est donc nécessaire ; les graphiques 22 à 26 permettent de mesurer pour chaque donneur et pour chaque concentration le coefficient d'extinction moléculaire apparent du composé hydrogéné seul ($\varepsilon^a_{\nu_{YH}}$) ; on peut donc calculer les concentrations de chaque mocule isotopique en appliquant la loi de Beer-Lambert, puis en faisant la différence :

$$C_H^o = \frac{d_H^o}{\varepsilon^a_{\nu_{YH}} l} \qquad \text{(VIII)}$$

Tableau 18

Alcool Benzylique OH

C_H^o moles.l^{-1}	d_H^o	1 cm	$d_H^o/1$ cm^{-1}
$0,004_5$	0,15	0,5	0,30
0,007	$0,24_1$	"	0,48
0,010	$0,35_2$	"	0,70
0,014	$0,42_1$	"	0,84
$0,024_5$	$0,83_9$	"	1,68
0,027	$0,89_2$	"	1,98
0,042	$0,86_5$	0,3	2,88
0,054	$0,73_5$	0,2	3,68
0,074	0,96	"	4,80
0,097	$0,58_8$	0,1	5,88
$0,107_5$	$0,63_5$	"	6,35

Tableau 19

Alcools Benzyliques OH et OD

C_T^o moles.l^{-1}	$d_H^o/1$ cm^{-1}	$d_D^o/1$ cm^{-1}	$d_D^{o*}/1(1)$ cm^{-1}
$0,004_5$	0,3	0,25	0,3
0,010	0,7	0,55	0,7
$0,024_5$	1,78	1,33	1,68
0,054	3,7	2,9	3,6
0,080	5,13	4,0	4,8
0,097	5,95	4,55	5,8

Concentration isotopique : $\frac{C_D^o}{C_T^o} \cdot 10^2 = 74\%$

(1) avec $\varepsilon_{OH}^a = 72$ $mole^{-1}$ et $\varepsilon_{OD}^a = 60$ $mole^{-1}$.

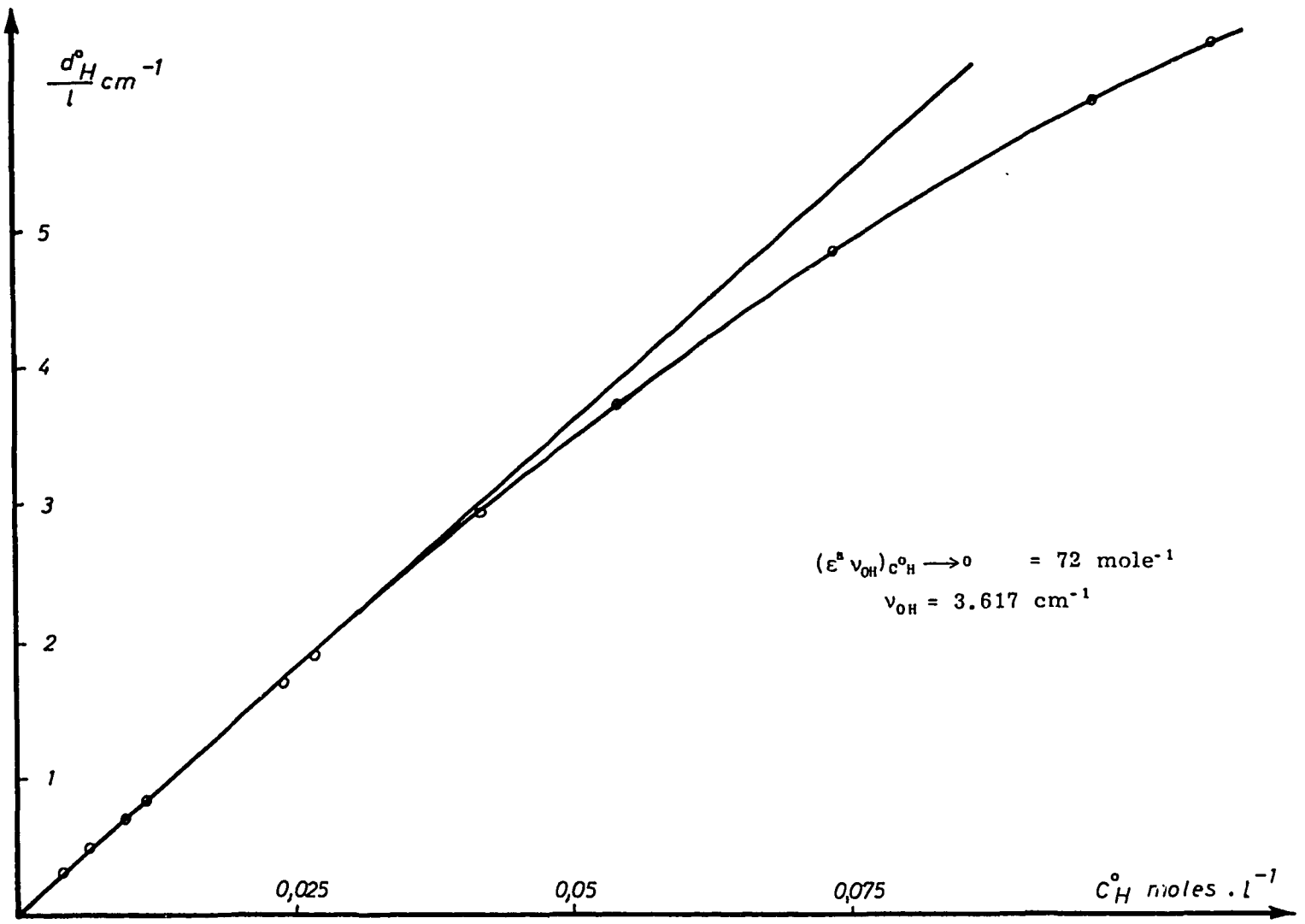
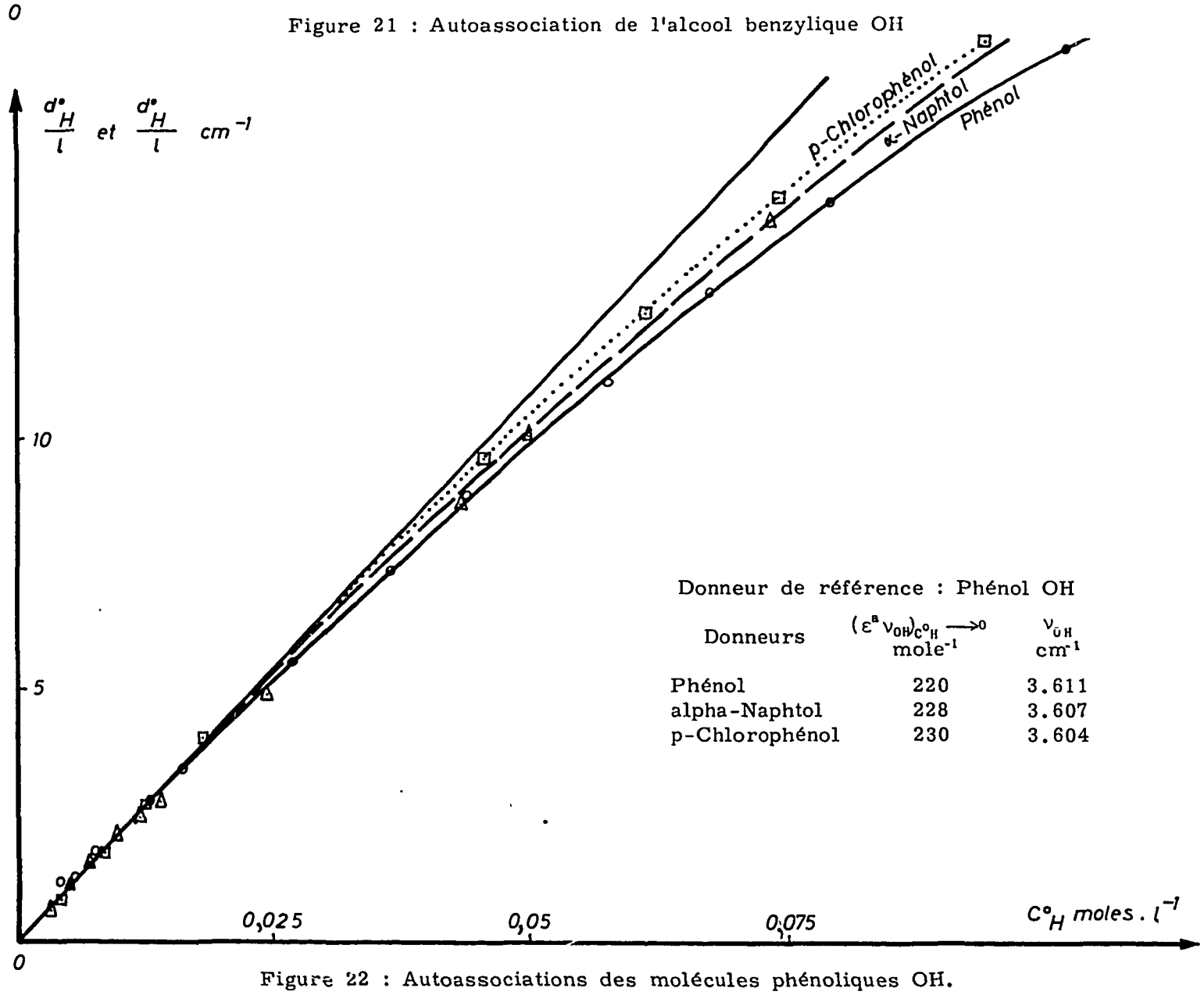


Figure 21 : Autoassociation de l'alcool benzylique OH



Donneur de référence : Phénol OH

Donneurs	$(\varepsilon^B \nu_{OH})_{C^\circ_H \longrightarrow 0}$ mole^{-1}	ν_{OH} cm^{-1}
Phénol	220	3.611
alpha-Naphtol	228	3.607
p-Chlorophénol	230	3.604

Figure 22 : Autoassociations des molécules phénoliques OH.

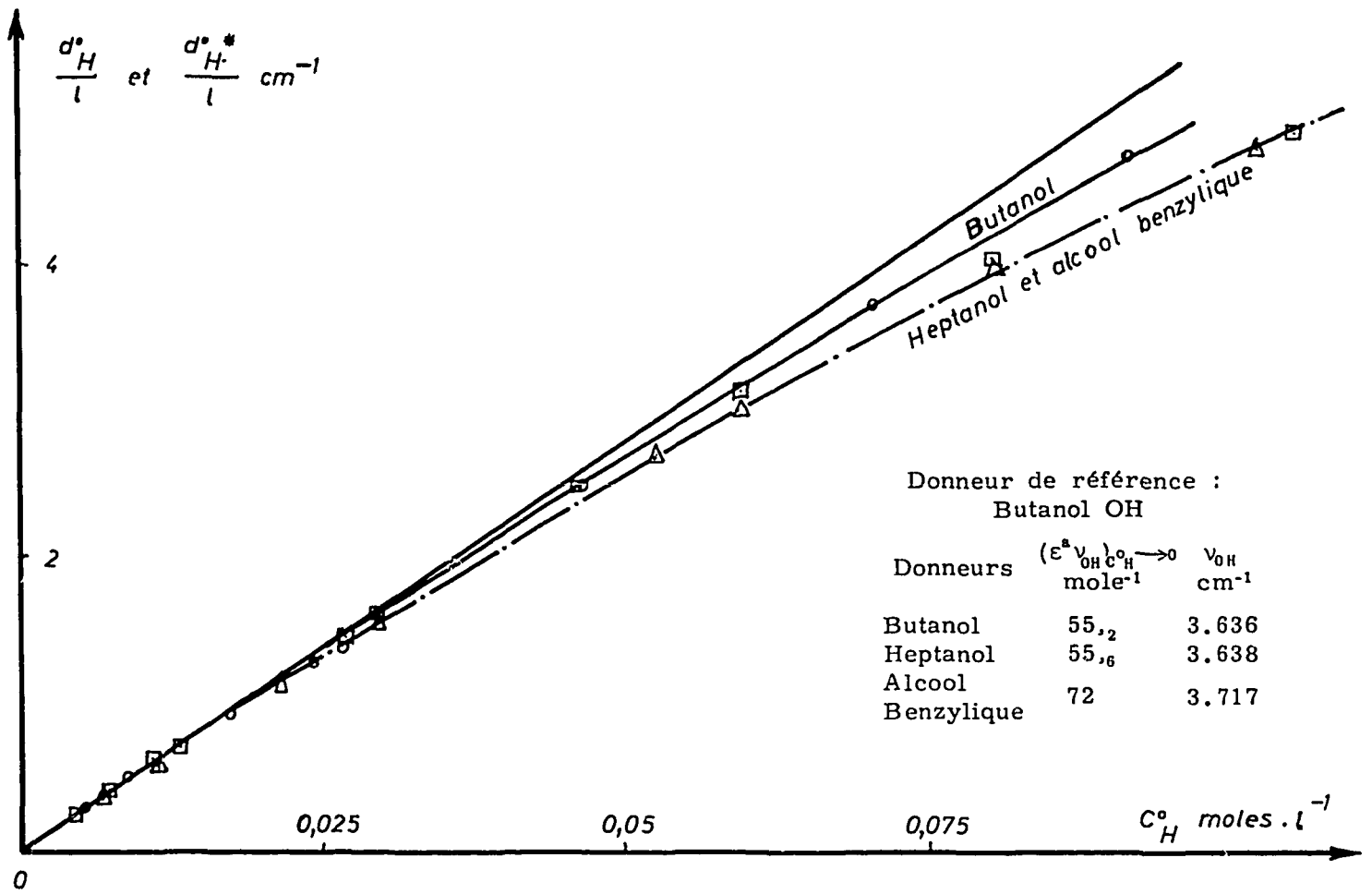


Figure 23 : Autoassociations des alcools OH.

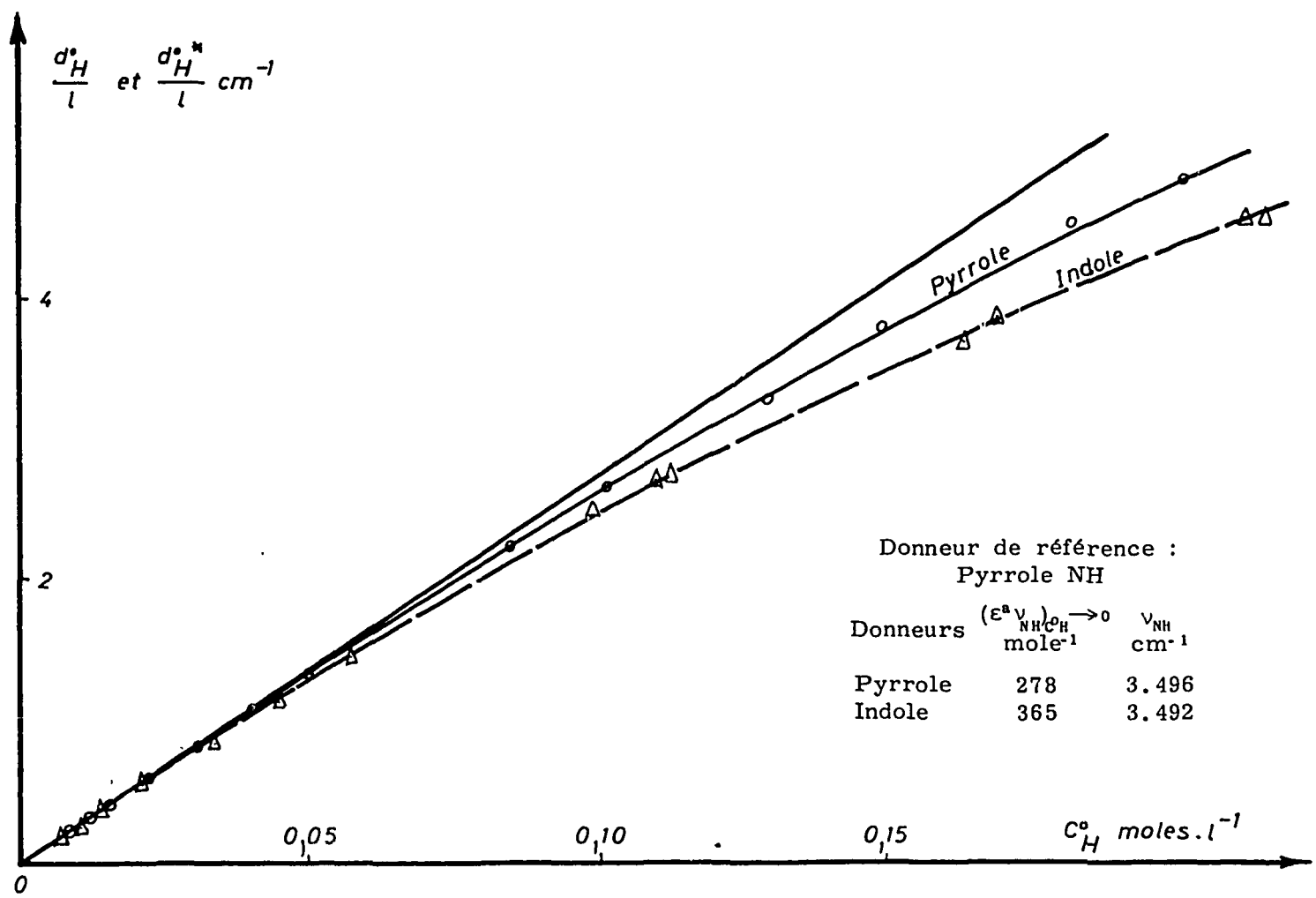


Figure 24 : Autoassociations des molécules pyrroliques NH.

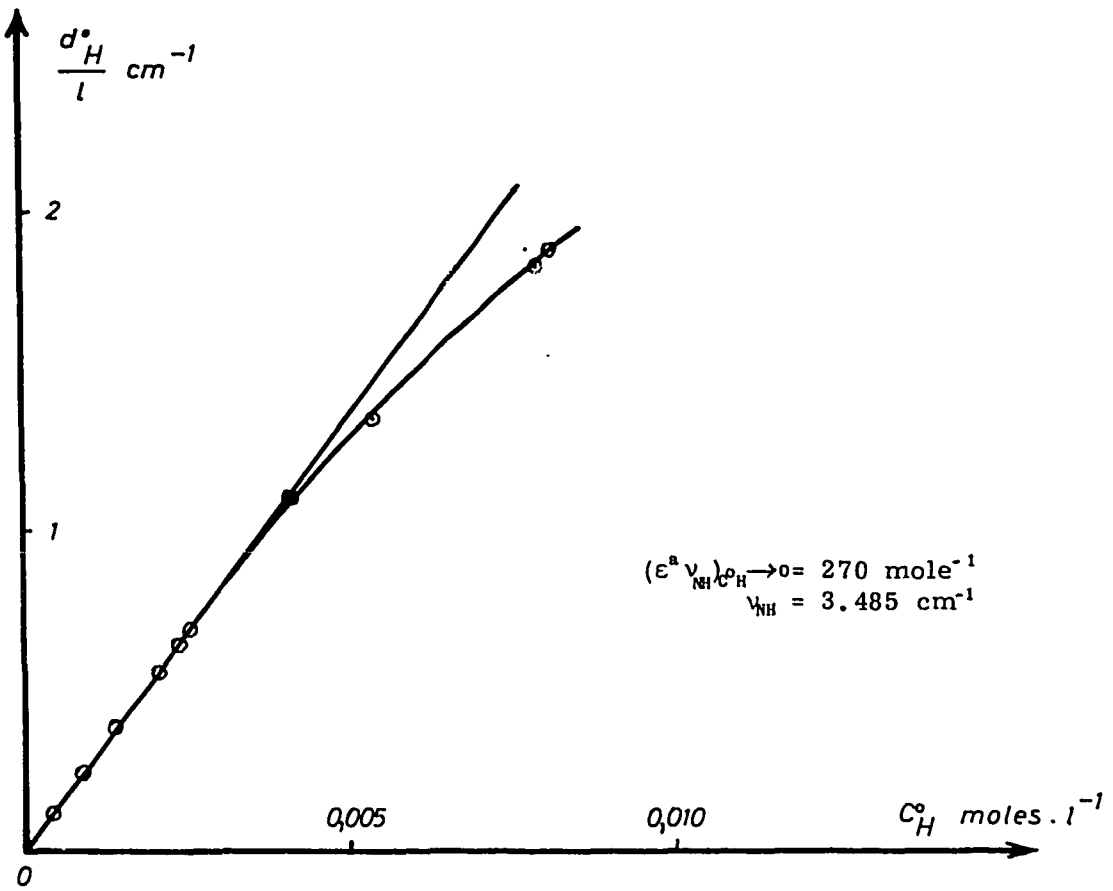


Figure 25 : Autoassociation du carbazole NH.

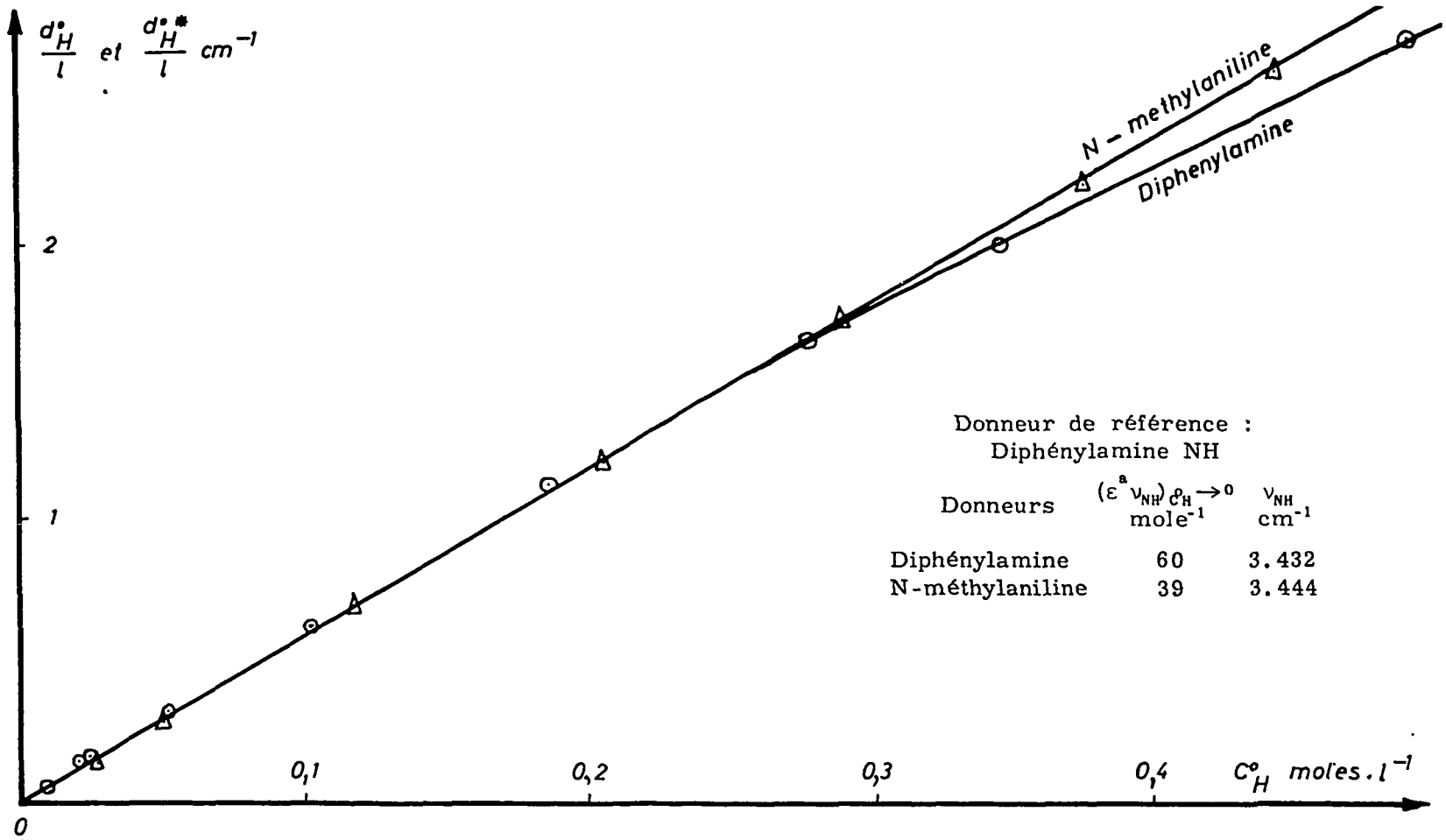


Figure 26 : Autoassociations des amines secondaires NH.

et

$$C_D^o = C_T^o - C_H^o \qquad (IX)$$

C_T^o étant la concentration initiale en molécules YH et YD, déterminée par pesée.

Pour que la comparaison soit valable il faut éviter tout risque de variation accidentelle du titre isotopique des donneurs ; on travaille donc à l'abri de l'humidité atmosphérique : la préparation des solutions se fait dans un caisson étanche desséché et sous légère surpression d'azote. Les flacons sont séchés, puis rincés avec une eau lourde dont le titre isotopique est voisin de celui du donneur qui y sera introduit ; on sèche ensuite ces flacons par pompage sous vide, à l'intérieur du caisson étanche. Enfin le tétrachlorure de carbone est desséché par de l'anhydride phosphorique, puis agité avec de l'eau lourde ; après décantation à l'intérieur du caisson, on élimine l'eau lourde résiduelle à l'aide d'une nouvelle charge d'anhydride phosphorique exempt d'eau ordinaire.

On vérifie, à l'aide des graphiques 22 à 26 que le titre isotopique de chaque donneur ne subit pas de diminution notable au cours de la dilution, les autres conditions expérimentales, restant identiques à celles utilisées pour les donneurs Y-H seuls.

Pour faciliter la comparaison, on trace, comme précédemment, pour chaque couple de donneurs isotopiques, sur un même graphique les courbes $d^o_{H/l} = f(C^o_H)$ et $d^{o*}_{D/l} = f(C^o_D)$, d^{o*}_D correspond à la densité optique d^o_D après un changement d'échelle nécessité par les différences entre les coefficients d'extinction moléculaire apparent $\varepsilon^a_{\nu_{YH}}$ et $\varepsilon^a_{\nu_{YD}}$ (165) :

$$d_D^{o*} = d_D^o \cdot \frac{\varepsilon^a_{\nu_{YH}}}{\varepsilon^a_{\nu_{YD}}} \qquad (X)$$

b) Résultats

Le tableau 19 donne un exemple de résultats pour les alcools benzyliques OH et OD et rassemblent les valeurs de $\frac{d^o_H}{l}$; $\frac{d^o_D}{l}$ et de $\frac{d^{o*}_D}{l}$, ainsi que les concentrations.

Les figures 27 à 35 représentent les graphiques $\frac{d^o_H}{l}$ et $\frac{d^{o*}_D}{l}$ en fonction des concentrations(*).

Pour la diphénylamine et la N-méthylaniline ND, on obtient des graphiques rigoureusement identiques à ceux des molécules ordinaires correspondantes (fig. 26) ; ils n'ont donc pas été reproduits.

Pour chaque donneur, on fait varier le titre isotopique entre 30 % et 80 % en YD. Les graphiques correspondants sont identiques quelque soit ce titre pour une molécule YD donnée.

c) Discussion

On peut se demander si la présence de molécules deutériées modifie l'auto-association des donneurs Y-H ; la comparaison deux à deux des graphiques 21 à 26 d'une part et 27 à 35 d'autre part ne permet de constater aucune modification appréciable. Ainsi, par exemple, pour l'alcool benzylique ordinaire, les diagrammes 21 et 32 sont rigoureusement superposables, bien que le premier soit tracé à partir des résultats obtenus avec des solutions ne contenant que de l'alcool OH, alors que le second est obtenu avec des solutions de mélanges isotopiques des alcools butyliques OH et OD.

De plus, on a vu que les graphiques $d^{o*}_D/l = f(C^o)$ ne dépendent pas de la teneur isotopique en deutérium du donneur ; par cette méthode, on ne distingue donc pas de différence entre les associations Y-H...Y-H et Y-H...Y-D d'une part et Y-D...Y-D et Y-D...Y-H d'autre part. La substitution isotopique doit cependant modifier la basicité de l'atome accepteur (75, 76, 109 à 111 et 241), mais cet effet est sans doute trop faible pour être détecté de cette façon.

(*) Lorsqu'il y a résonance de Fermi (indole, carbazole et diphénylamine N-deutériés), les mesures sont effectuées simultanément au maximum d'absorption de chacune des deux bandes du massif correspondant à la vibration de valence ν_{ND} : les résultats sont rigoureusement identiques.

Pour les différents indoles deutériés, on a des courbes semblables, aux erreurs d'expérience près, en utilisant C_8H_6ND ou $C_8H_4D_2ND$ (ou le mélange de ces deux molécules isotopiques).

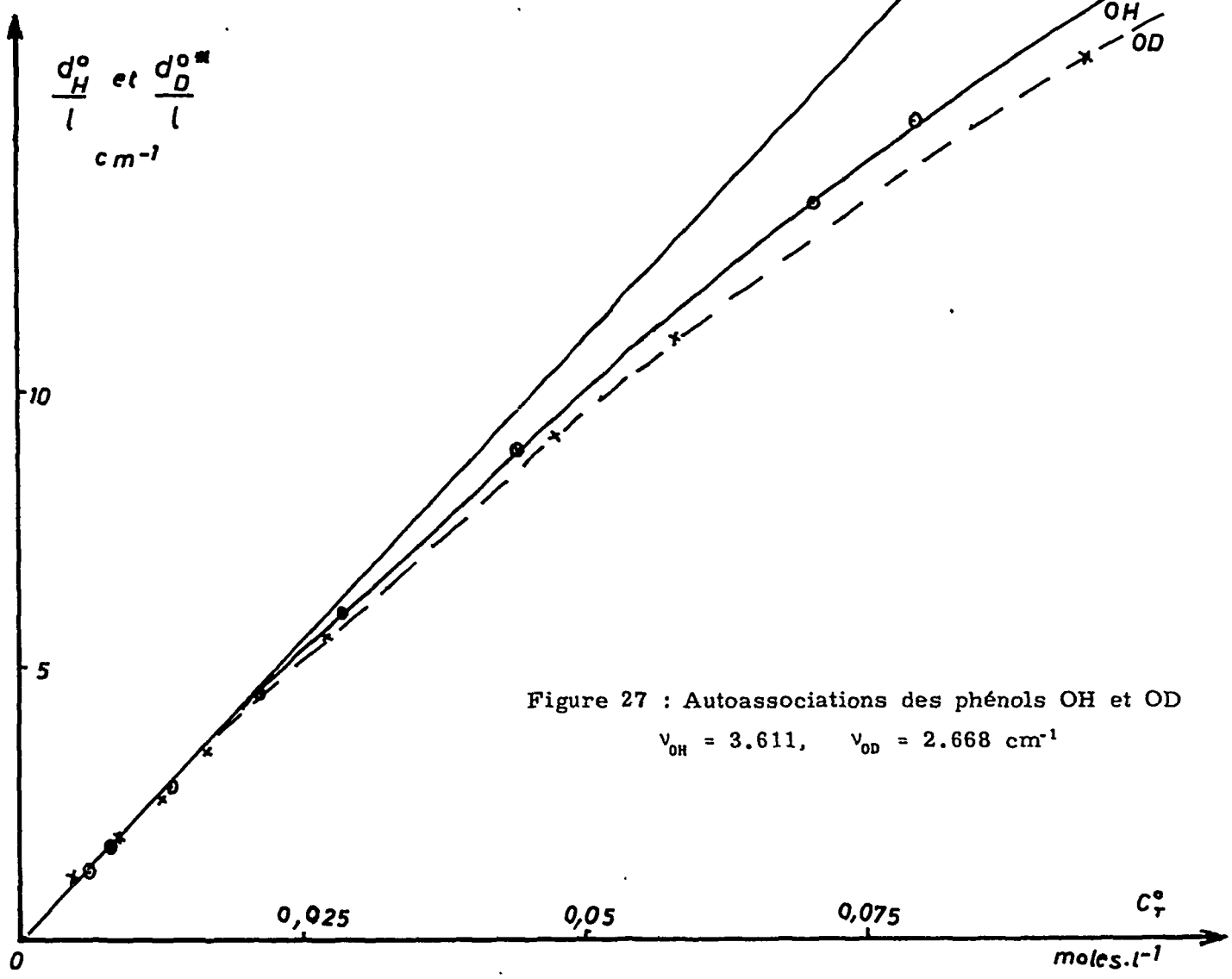


Figure 27 : Autoassociations des phénols OH et OD

ν_{OH} = 3.611, ν_{OD} = 2.668 cm^{-1}

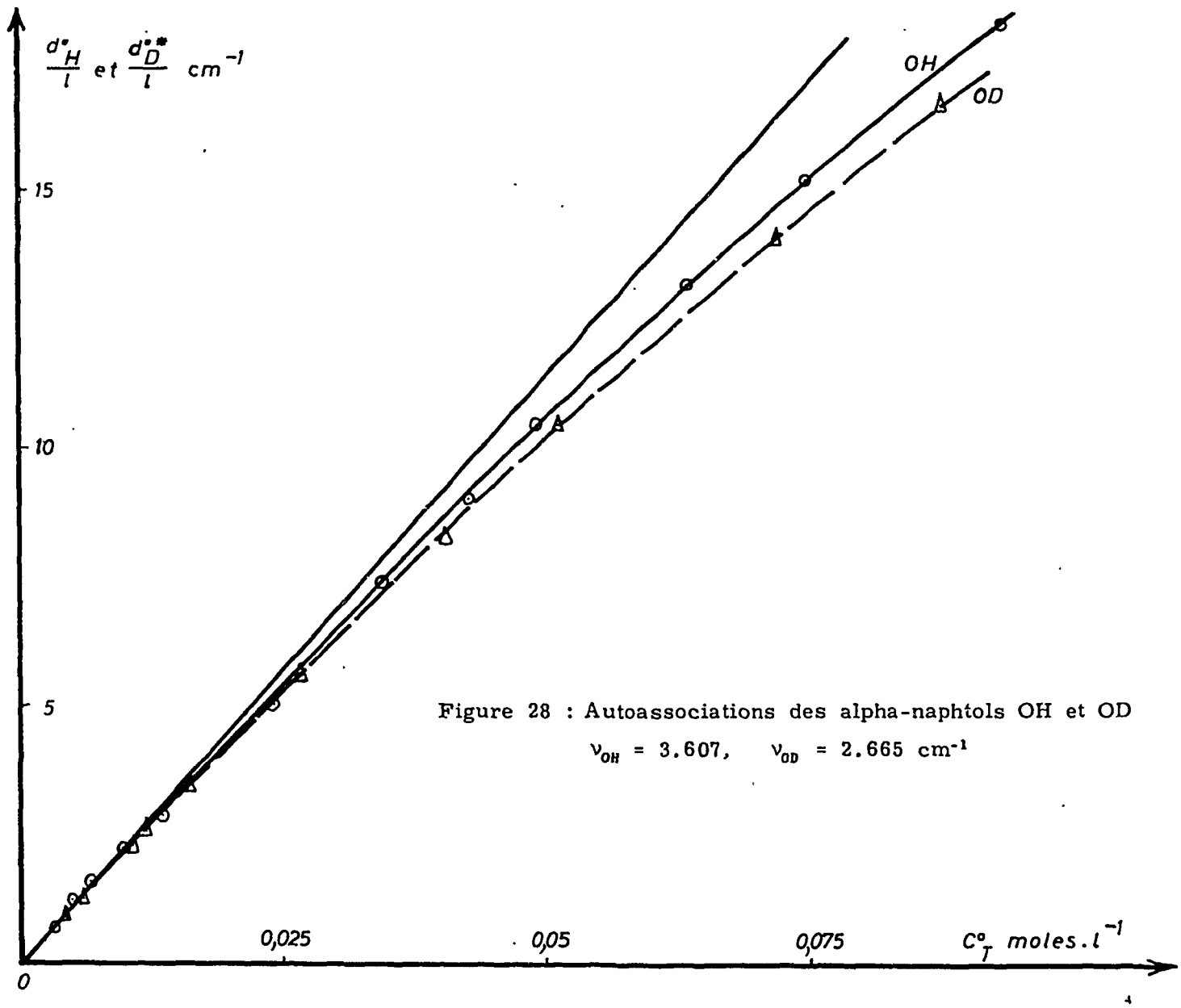


Figure 28 : Autoassociations des alpha-naphtols OH et OD

ν_{OH} = 3.607, ν_{OD} = 2.665 cm^{-1}

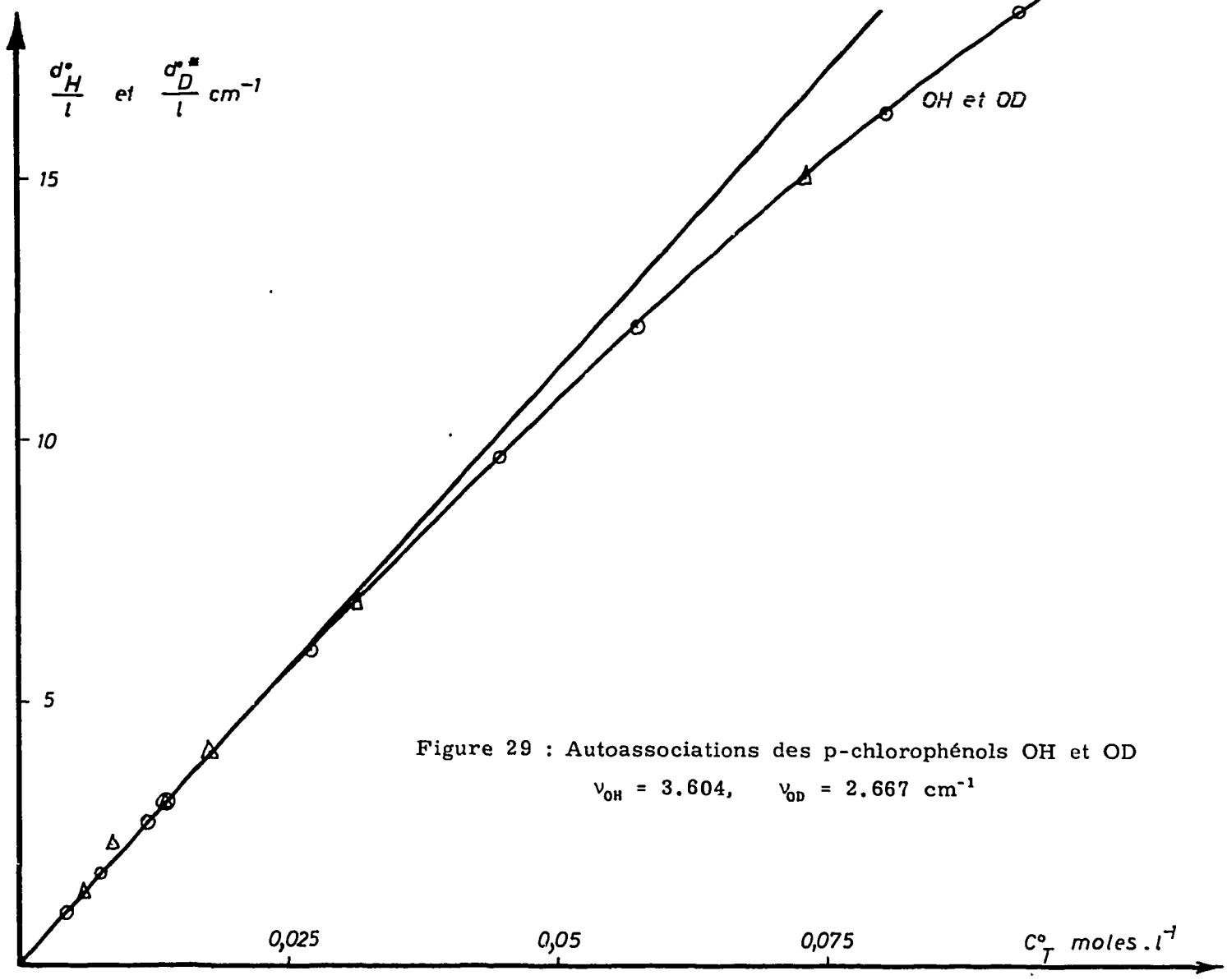


Figure 29 : Autoassociations des p-chlorophénols OH et OD

ν_{OH} = 3.604, ν_{OD} = 2.667 cm^{-1}

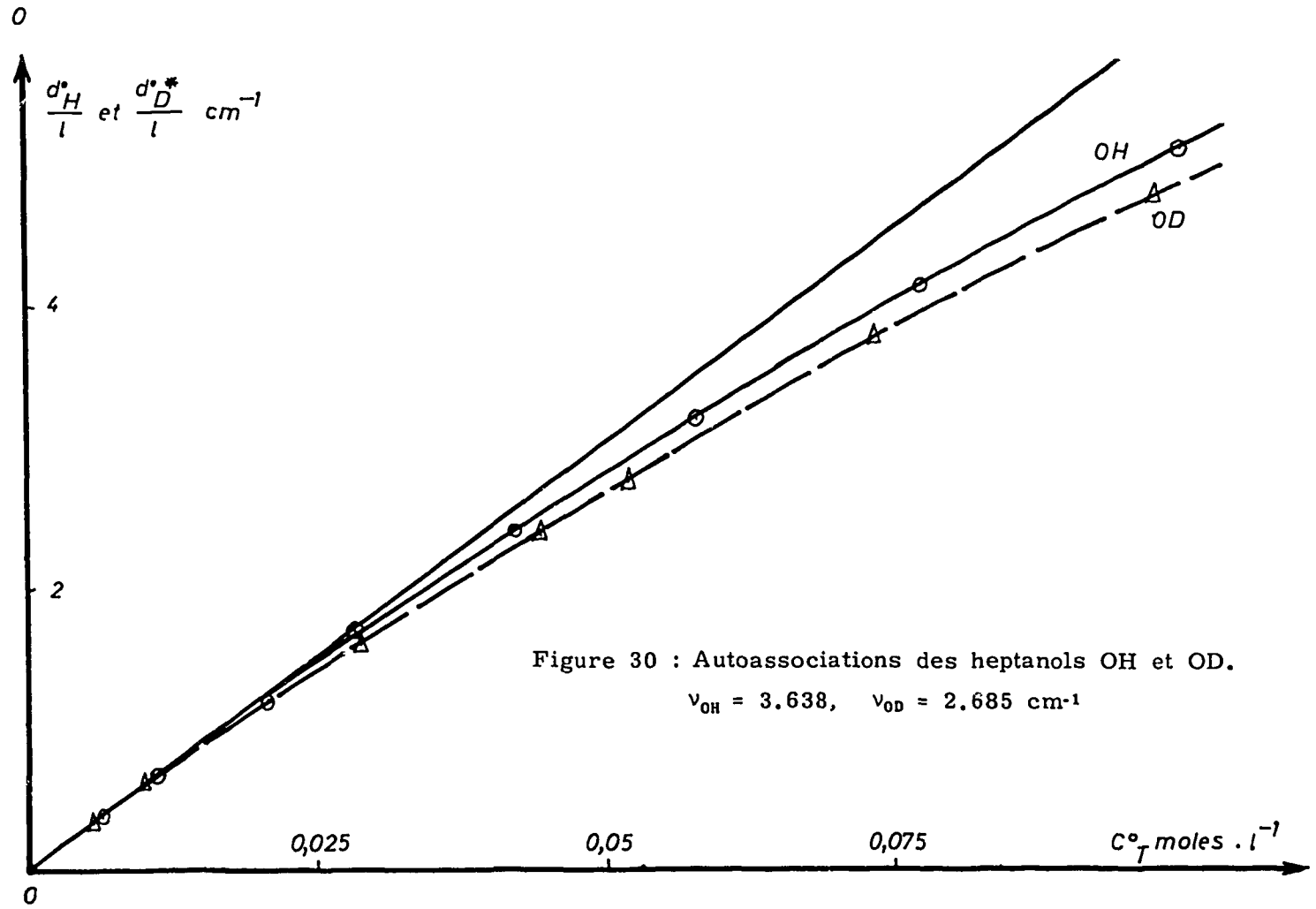


Figure 30 : Autoassociations des heptanols OH et OD.

ν_{OH} = 3.638, ν_{OD} = 2.685 cm^{-1}

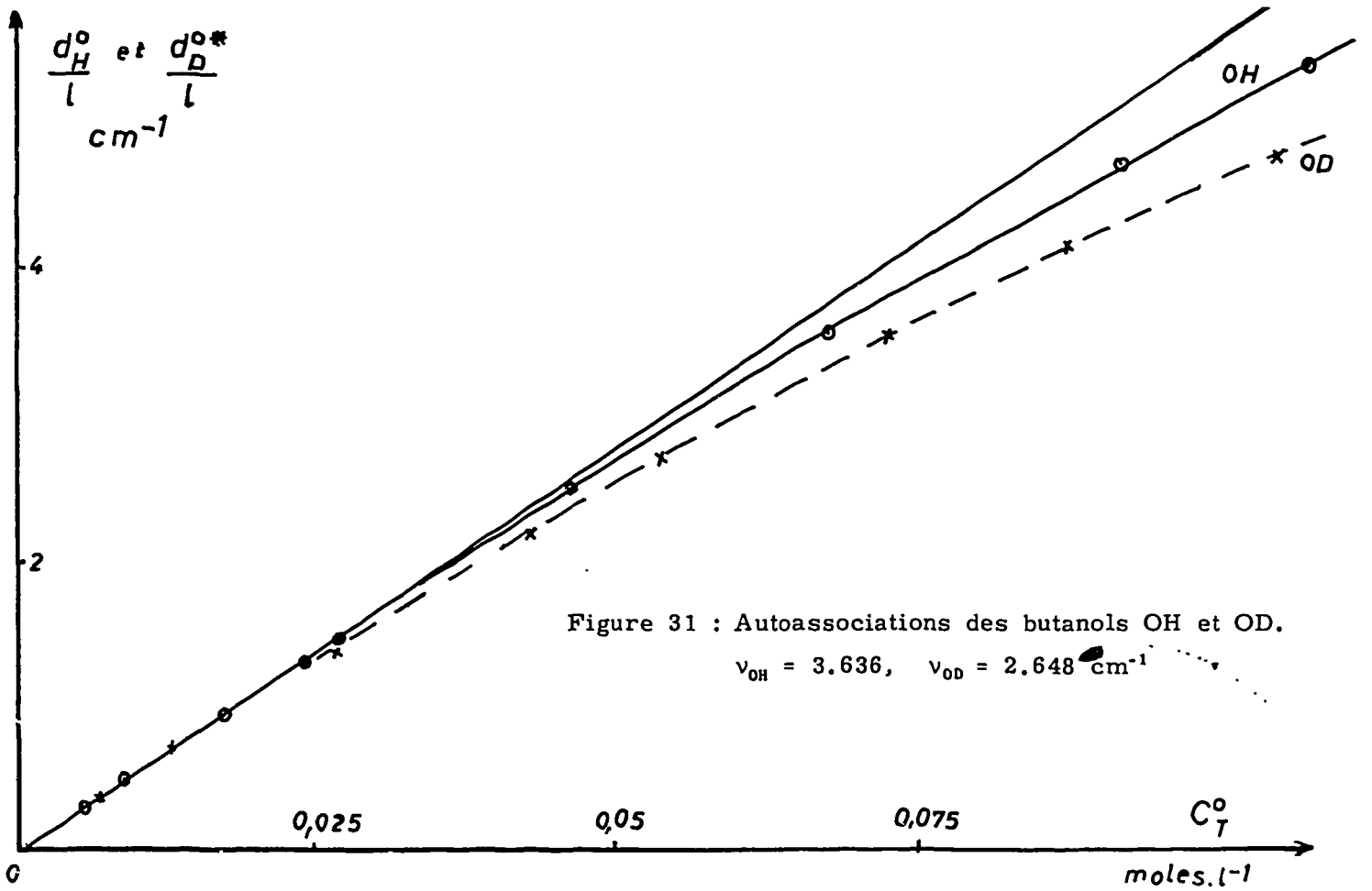


Figure 31 : Autoassociations des butanols OH et OD.

ν_{OH} = 3.636, ν_{OD} = 2.648 cm^{-1}

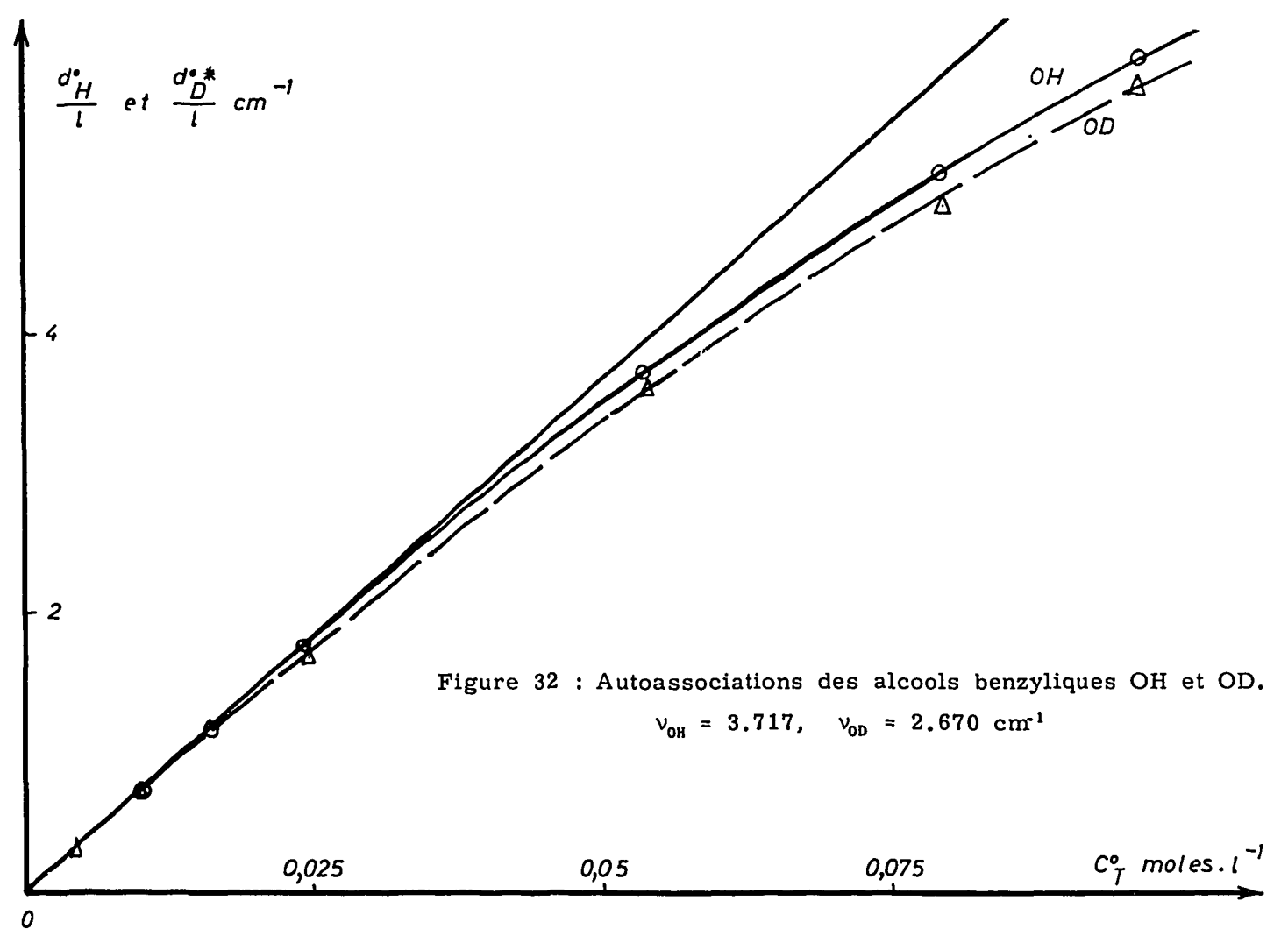


Figure 32 : Autoassociations des alcools benzyliques OH et OD.

ν_{OH} = 3.717, ν_{OD} = 2.670 cm^{-1}

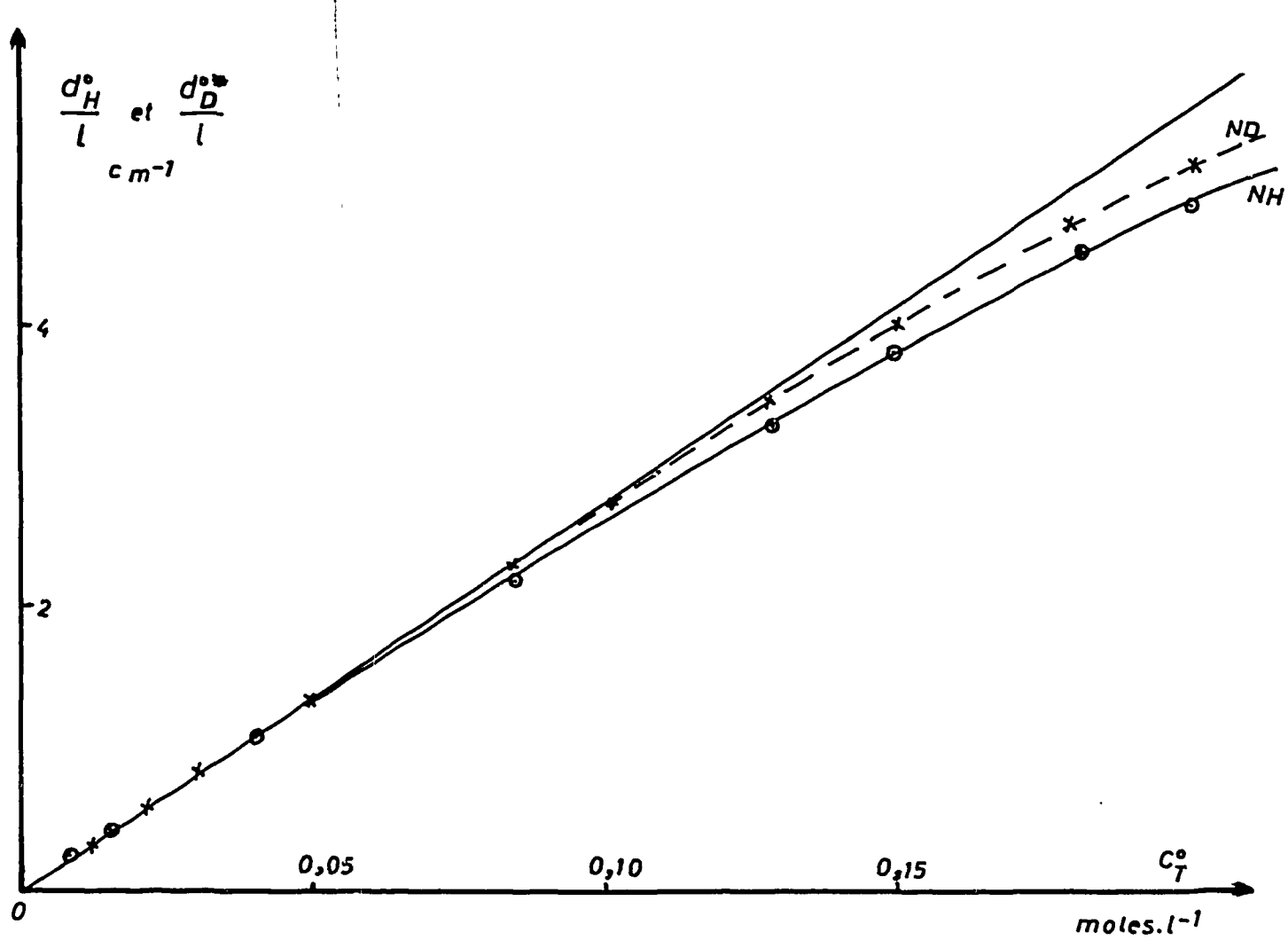


Figure 33 : Autoassociations des pyrroles NH et ND.

ν_{NH} = 3.496, ν_{ND} = 2.587 cm⁻¹

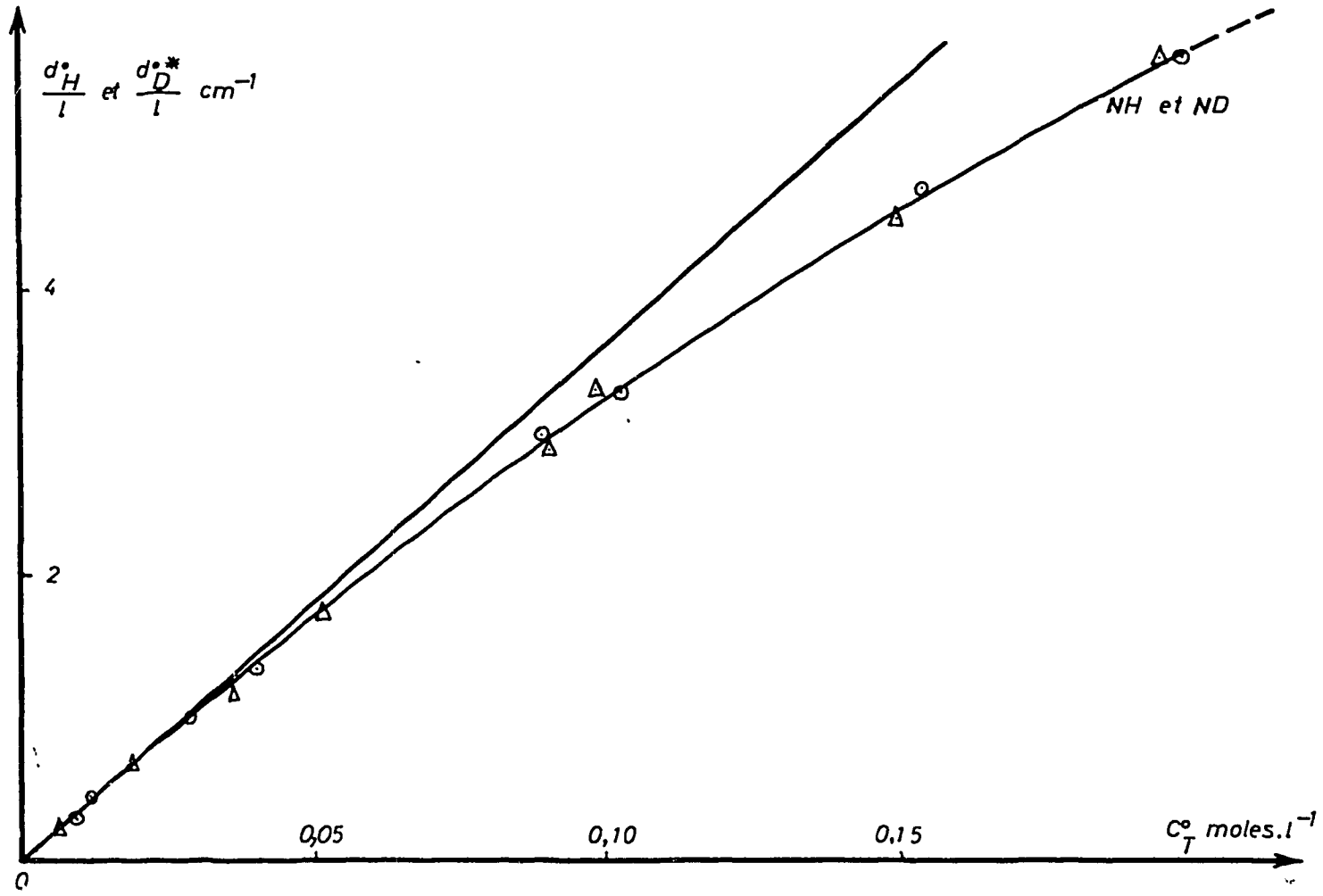


Figure 34 : Autoassociations des indoles NH et ND.

ν_{NH} = 3.492, ν_{ND} = 2.606 cm⁻¹ (et 2.586)

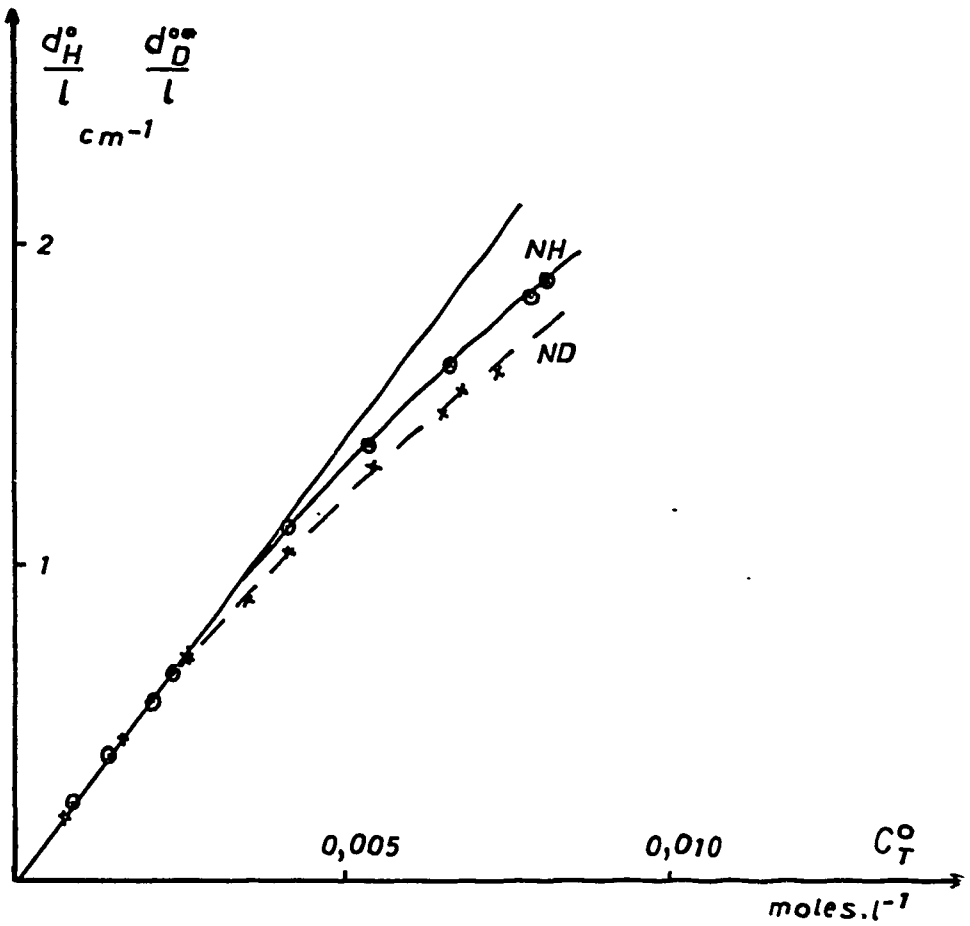


Figure 35 : Autoassociations des carbazoles NH et ND.

ν_{NH} = 3.485, ν_{ND} = 2.597 cm^{-1} (et 2.580)

La comparaison des auto-associations des donneurs Y-H et Y-D conduit à faire les remarques suivantes :

- Le nombre de molécules d'alcool OH auto-associées est de 3 à 7 pour cent molécules libres plus faible qu'avec l'homologue deutérié. C'est pour les butanols que l'effet isotopique est le plus marqué (cf. fig. 30, 31 et 32). Les alcools heptyliques et benzyliques OH ont des diagrammes $d^{o*}_{H/l}$ = f (C°) pratiquement confondus ; il en est de même pour leurs isomères deutériés (cf. fig. 23, 30 et 32).

- Avec les molécules phénoliques, on constate une légère évolution de cet effet ; il est du même ordre de grandeur que celui des heptanols et alcools benzyliques pour les phénols OH et OD (~ 3 %) ; l'accolement d'un noyau benzénique ne le diminue que très faiblement, tandis que la substitution d'un atome de chlore à un hydrogène le fait complètement disparaître (cf. fig. 27, 28 et 29).

- Avec les molécules pyrroliques, l'effet isotopique subit des modifications beaucoup plus importante et change même de sens : le pyrrole NH est plus auto-associé que le pyrrole ND (de 5 à 6 %) ; indoles NH et ND le sont de la même façon, alors que pour les carbazoles, c'est le composé deutérié qui est le plus complexé (cf. fig. 33, 34 et 35).

Il y a donc une grande différence de comportement entre les molécules OH et OD et les composés pyrroliques.

- Pour les amines N-deutériées, on obtient des résultats identiques à ceux des molécules ordinaires correspondantes, dans la gamme de concentrations utilisée.

Les conclusions de ce travail sont analogues à celles que d'autres méthodes ont permis d'obtenir (46, 47, 58, 59, 126, 150, 177, 216, 218, 220, 221, 224 à 226 et 231) ; nos résultats sont comparables à ceux des eaux ordinaires et lourdes (169, 247 et 260) et des acides OH et OD (52, 60, 167, 168, 208, 209 et 246) : le sens de l'effet isotopique est le même avec ces molécules et avec les alcools et phénols utilisés dans notre étude comparée de la complexation des donneurs. Pour l'auto-association des phénols OH et OD nos observations sont en accord qualitativement avec celles de CARDINAUD (46 et 47), mais sont en opposition avec celles de PLOURDE (208) (nous ne discuterons pas ici les conclusions de cet auteur, ne connaissant pas actuellement les détails de son travail) ; avec les pyrroles, le phénomène est analogue à celui signalé par GRIMISON (107) pour les imidazoles NH et ND : on obtient donc parfois une association plus forte avec un composé hydrogéné qu'avec le composé deutérié correspondant ; il faut cependant noter qu'une confirmation serait nécessaire pour

les imidazoles : cet auteur a en effet effectué une cryométrie, en utilisant comme solvant le naphtalène ; on peut penser, par analogie avec d'autres travaux (136), que ce composé s'associe aux imidazoles, ce qui risque d'influer de façon notable sur leurs auto-associations.

On trouve donc le plus souvent que le composé deutérié s'auto-associe plus que son homologue hydrogéné, exception faite de quelques molécules azotées et de certains cristaux, pour lesquels GALLAGHER (86) avait noté une "inversion" de l'effet isotopique.

Certains auteurs (20,25,60,86,209,216 à 231,247,253 et 260) en considérant la différence entre les énergies au zéro absolu (1/2 hν) des molécules isotopiques libres et complexées, pensaient que l'aptitude à s'auto-complexer devait être toujours plus grande avec les composés deutériés ; nous discuterons ultérieurement ce point de vue, mais on voit déjà avec les pyrroles et les imidazoles qu'il n'y a pas de règle générale.

DETERMINATION DES K_H

De très nombreuses mesures de constante de formation de complexe ont été effectuées (par exemple : 2,85,98 à 103,203 à 205,210 et 259) ; on peut trouver un historique dans la thèse de PINEAU (203). Après avoir présenté la méthode de mesure, on donnera les résultats d'une centaine de déterminations.

1/ Méthode de mesure

On travaille avec des donneurs et des accepteurs conduisant à des associations de types connus et relativement simples ; on applique la méthode classique de détermination des constantes de formation des complexes 1 : 1 (85 et 203 à 205) à partir des mesures des densités optiques et on utilise des solutions suffisamment diluées dans le tétrachlorure de carbone en donneurs et en accepteurs pour que les concentrations soient voisines des activités ; on vérifie à l'aide des graphiques 22 à 26 que l'auto-association de chaque donneur est, dans ces conditions, négligeable (ou ne conduit qu'à des corrections peu importantes).

La constante de formation d'un complexe 1 : 1 s'écrit, en appliquant la loi d'action de masse pour un donneur hydrogéné :

$$K_H = \frac{C_c}{C_{YH.}\, C_A} \qquad (XI)$$

où C_c, C_{YH}, et C_A sont les concentrations à l'équilibre respectivement du complexe, du donneur de proton et de l'accepteur restés libres.

Si l'on désigne par C^o_{YH} la concentration initiale de donneur avant addition d'accepteur, on a :

$$C_c = C^o_{YH} - C_{YH} \qquad (XII)$$

$$K_H = \frac{C^o_{YH} - C_{YH}}{C_{YH} \cdot C_A} \qquad (XIII)$$

On effectue les mesures au maximum d'absorption de la bande de valence ν_{YH} libre et on applique la loi de Beer-Lambert :

$$C^o_{YH} = \frac{d^o_H}{\varepsilon^a_{\nu_{YH}} \cdot l} \qquad (XIV)$$

d^o_H étant la densité optique du maximum de cette bande en l'absence d'accepteur, $\varepsilon^a_{\nu_{YH}}$ le coefficient d'extinction moléculaire apparent mesuré à ce maximum et l l'épaisseur de la solution traversée par la lumière ; en présence d'accepteur :

$$C_{YH} = \frac{d_H}{\varepsilon^a_{\nu_{YH}} \cdot l} \qquad (XV)$$

d_H étant la densité optique au maximum de la bande ν_{YH} libre en présence d'accepteur.

Pour que la mesure de cette densité optique soit aussi précise que possible, on choisit des couples de donneurs et d'accepteurs présentant des spectres dans lesquels les bandes libres et associées ne se recouvrent pas (ou très peu).

On désigne par C_A^o la concentration initiale d'accepteur déterminée par pesée.

$$C_A = C_A^o - C_c \qquad \text{(XVI)}$$

pour un complexe 1 : 1 :

$$C_A = C_A^o - \frac{d_H^o - d_H}{\varepsilon^a_{\nu_{YH}} \cdot 1}$$

Finalement

$$K_H = \frac{d_H^o - d_H}{d_H \cdot \left(C_A^o - \frac{d_H^o - d_H}{\varepsilon^a_{\nu_{YH}} \cdot 1} \right)} \qquad \text{(XVIII)}$$

Si la concentration en accepteur est nettement plus importante que celle du donneur, on peut utiliser la relation approchée :

$$K_H \simeq \frac{d_H^o - d_H}{d_H C_A^o} \qquad \text{(XVIII')}$$

2/ Résultats

On calcule les constantes K_H en appliquant la relation XVIII (ou XVIII') à partir des densités optiques obtenues avec, pour chaque association, d'une part une solution de donneur seul, d'autre part une solution de donneur et d'accepteur dans le tétrachlorure de carbone.

On utilise pour cette étude les mêmes donneurs que pour les mesures d'auto-associations donneur-donneur, exception faite du carbazole, en raison de sa très faible solubilité dans le tétrachlorure de carbone.

Comme accepteurs, on emploi : l'hexaméthylbenzène, des cétones (cyclohexanone, undécanone , acétone), des éthers oxydes (oxyde de butyle et de n-propyle, tétrahydro-pyrane et -furane, eucalyptole), des amines tertiaires (pyridine, tributyl- et tri-éthylamine) et le diméthylsulfoxyde.

Les mesures sont faites à 22°C environ. Le cas échéant on tient compte de la faible auto-association du donneur (cas des molécules pyrroliques, cf. fig. 24). Chaque détermination est reproduite quatre à cinq fois(*) et l'on donne la moyenne des valeurs obtenues.

Les tableaux 20 à 23 rassemblent les résultats et précisent les conditions expérimentales ; pour chaque association donneur-accepteur, on porte deux nombres : le premier est obtenu avec un donneur Y-H isotopiquement pur, le second (entre parenthèses) avec un mélange Y-H + Y-D. On observe qu'il y a bon accord dans chaque cas entre ces deux nombres (le second étant un peu moins précis : du fait de la présence dans la solution de molécule Y-D, on ne peut pratiquement augmenter ni la concentration en donneur en raison de son auto-association, ni l'épaisseur de la cellule en raison de l'absorption due à l'accepteur ; les différences $d_H^o - d_H$ sont donc plus faibles que lorsqu'on utilise un donneur Y-H seul).

3/ Comparaison avec les résultats antérieurs

Le tableau 24 permet de confronter les résultats obtenus au cours de ce travail avec ceux de la littérature (2, 31, 56, 99 à 102 et 203). Il y a assez bon accord lorsque les constantes sont suffisamment grandes ; pour les faibles valeurs, nous obtenons des nombres voisins mais parfois un peu plus petits ; il faut noter que la précision est alors moins bonne et que toutes ces mesures ont été faites à des températures un peu différentes.

Cependant si l'on range les accepteurs par valeurs de K_H croissantes, l'ordre est le même que celui que l'on obtient à partir des travaux de ces auteurs. Nos résultats confirment de même ceux de NAGAKURA (185) : cet auteur avait remarqué par spectrométrie ultra-violette que l'aptitude à former des complexes par pont hydrogène augmente dans l'ordre suivant : phénol, α-naphtol, p-chlorophénol ; l'examen du tableau 20 permet d'arriver à une conclusion identique.

(*) Cinq à dix foix dans le cas où on utilise un mélange de donneurs isotopiques YH + YD.

Tableau 20

K_H 1.mole^{-1}
Molécules Phénoliques OH

N°	Donneurs	Phénol (1)	Phénol (2)	Alpha-Naphtol (1)	Alpha-Naphtol (2)	p-Chlorophénol (1)	p-Chlorophénol (2)
	Accepteurs						
1	Hexaméthylbenzène	0,85	(0,7)	0,8	(0,8)	1,0	(1,0)
2	Cyclohexanone	18,0	(20,0)	18,0	(15,$_5$)	37,$_5$	(22,$_4$)
3	Undécanone	12,0	(11,0)	10,0	(9,$_4$)	20,0	(15,0)
4	Acétone	9,0	(9,0)	14,$_7$	(15,0)	20,0	(20,$_3$)
5	Oxyde de butyle	4,$_7$	(5,0)	6,$_3$	(6,0)	8,$_7$	(8,0)
6	Oxyde d'iso-propyle	7,$_4$	(7,$_4$)	9,$_5$	(10,0)	14,0	(14,$_8$)
7	Tétrahydropyrane	15,$_5$	(15,$_5$)	14,0	(15,0)		
8	Tétrahydrofurane	12,0	(10,$_5$)	14,0	(17,0)	23,0	(23,0)
9	Eucalyptole	15,0	(14,0)	18,$_6$	(19,0)	29,0	(29,0)
10	Pyridine	43,0	(41,0)	57,0	(60,0)	83,0	(81,0)
11	Tributylamine	20,0	(19,$_2$)	30,0	(27,0)	60,0	(46,$_5$)
12	Triéthylamine	53,0	(51,0)	80,0	(72,0)	132	(111)
13	Diméthylsulfoxyde	188,$_5$	(168)	275	(236)	476	(350)

Conditions expérimentales : - épaisseur de la cuve 0,5 cm ; -fente spectrale : environ 2 cm^{-1}
- Concentrations en donneurs : 0,01 moles.l^{-1} ; en hexaméthylbenzène, 0,5 ; en cétones et éthers, 0,1 ; en amines 0,05 ; en diméthylsulfoxyde 0,025 moles.l^{-1} ; solvant inerte : CCl_4
- Fréquences ; phénol, ν_{OH} = 3.611 ; alpha-naphtol, 3.607 et p-chlorophénol, 3.604 cm^{-1}.
- Température : 22°C environ.

(1) Valeurs obtenues avec Y-H seul ; erreurs 10 % environ

(2) Valeurs obtenues avec le mélange Y – H + Y – D ; erreurs 20 à 30 %.

Tableau 21

K_H l.mole^{-1}
Alcools OH

N°	Donneurs	Heptanol (1)	(2)	Butanol (1)	(2)	Alcool Benzylique (1)	(2)
	Accepteurs						
1	Hexaméthylbenzène	0,2	($0,3_5$)	0,3	(0,2)	$0,3_5$	(0,3)
2	Cyclohexanone	1,1	(1,1)	1,3	(1,3)	1,7	(1,6)
3	Undécanone	0,9	(0,9)	1,1	(1,1)	1,4	(1,2)
4	Acétone			1,2	(0,8)	1,5	($1,1_5$)
5	Oxyde de butyle			0,6	(0,6)	$0,9_5$	(0,9)
6	Oxyde d'isopropyle			0,9	(0,7)	1,2	(1,1)
7	Tétrahydropyrane			1,0	(0,8)	$1,2_5$	(1,3)
8	Tétrahydrofurane			1,1	(1,1)	1,3	(1,3)
9	Eucalyptole	1,1	(0,8)	1,2	(1,1)	1,7	($1,7_5$)
10	Pyridine	1,9	(2,2)	2,1	(2,1)	4,0	(4,1)
11	Tributylamine	1,5	(1,5)	1,3	(1,0)	2,5	(2,2)
12	Triéthylamine	2,3	(2,6)	2,5	(2,0)	4,3	(4,4)
13	*Diméthylsulfoxyde*	9,0	(6,5)	9,0	(7,0)	$15,_2$	(14,0)

Conditions expérimentales :

- épaisseur de la cuve 0,5 cm ;
- fente spectrale, environ 2 cm^{-1}
- concentrations en donneurs 0,02 moles.l^{-1} ; en hexaméthylbenzène, 0,5 ; en cétones et éthers 0,2 ; en amines 0,1 et 0,05 ; en diméthylsulfoxyde, 0,045 moles.l^{-1} ; solvant inerte : CCl_4
- fréquences : Heptanol, ν_{CH} = 3.638, Butanol, 3.636, Alcool Benzylique, 3.616 cm^{-1}
- températures : 22°C environ.

(1) Valeurs obtenues avec YH seul ; erreurs, 10 % environ.

(2) Valeurs obtenues avec le mélange YH + YD, erreurs 20 à 30 % environ.

Tableau 22

K_H l.mole^{-1}
Molécules Pyrroliques NH

N°	Donneurs	Pyrrole (1)	(2)	Indole (1)	(2)
	Accepteurs				
1	Hexaméthylbenzène	0,5	(0,4)	0,7	(0,7)
2	Cyclohexanone	2,3	(2,3)	3,7	(3,0)
3	Undécanone	1,8	($1,8_4$)	2,8	(2,5)
4	Acétone	1,9	(1,9)		
5	Oxyde de butyle	0,8	(0,9)		
6	Oxyde d'isopropyle	1,4	(1,4)		
7	Tétrahydropyrane	1,4	(1,4)		
8	Tétrahydrofurane	1,5	($1,5_4$)		
9	Eucalyptole	2,0	(2,0)	2,4	(2,2)
10	Pyridine	2,4	(2,5)	3,9	(3,6)
11	Tributylamine	1,1	($0,7_5$)	1,3	(0,9)
12	Triéthylamine	2,0	(1,9)	3,2	(2,7)
13	*Diméthylsulfoxyde*	$12,_3$	(9,1)	$21,_7$	($15,_8$)

Conditions expérimentales :

- épaisseurs de cuve : 0,1 cm pour le pyrrole, 0,2 pour l'indole
- concentrations en donneurs : 0,05 pour le pyrrole, et pour l'indole 0,025 moles.l^{-1} ; en hexaméthylbenzène, 0,5 ; en cétones et éthers 0,25 et 0,5 ; en amines 0,25 et en diméthylsulfoxide 0,05 et 0,1 ; solvant inerte : CCl_4
- fréquences : Pyrrole, ν_{NH} = 3.496, indole 3.492 cm^{-1}
- température : 22°C environ
- fente spectrale : environ 2 cm^{-1}.

(1) Valeurs obtenues avec Y-H seul ; erreurs, 10 % environ ;

(2) Valeurs obtenues avec le mélange Y-H + Y-D ; erreurs, 20 à 30 %.

Tableau 23

K_H 1. mole^{-1}
Amines secondaires NH

N°	Donneurs	Diphénylamine (1)	Diphénylamine (2)	N-méthylaniline (1)	N-méthylaniline (2)
	Accepteurs				
1	Hexaméthylbenzène	0,2	(0,2)		
2	Cyclohexanone	0,7	(0,7)		
3	Undécanone	0,7	(0,7)		
5	Oxyde de Butyle	0,3	(0,2)		
9	Eucalyptole	0,4	(0,4)	$0,1_4$	(0,1)
10	Pyridine	1,0	(1,0)	0,3	$(0,2_7)$
12	Triéthylamine	$0,2$	$(0,1_7)$	0,1	(0,07)
13	Diméthylsulfoxyde	$5,7$	-	1,2	(0,8)

Conditions expérimentales :

- épaisseurs de cuve : 0,25 cm pour la diphénylamine, 0,1 et 0,25 pour la N-méthylaniline
- concentrations en donneurs : 0,1 moles.1^{-1} pour la diphénylamine, 0,3 pour la N-méthylaniline
- concentrations en accepteurs : 0,5 en hexaméthylbenzène, 0,7, 0,5 et 1 pour les cétones et éthers, 0,5 et 0,25 pour les amines, 0,2 et 0,25 pour le diméthylsulfoxyde ; solvant inerte : CCl_4
- fréquences : Diphénylamine, ν_{NH} = 3.432 ; N-méthylaniline, 3.444 cm^{-1}
- fentes spectrales : environ 2 cm^{-1}
- température, 22°C environ.

(1) Valeurs obtenues avec Y-H seul ; erreurs 20 % environ.

(2) Valeurs obtenues avec le mélange Y-H + Y-D ; erreurs, 30 % environ.

Tableau 24

K_H 1.mole^{-1}

Comparaison avec les résultats antérieurs

Donneurs	Accepteurs	Référence (203)	Référence (56)	Références (31, 99, 102 et 235)	Présent travail
Phénol	Undécanone	11,0			12
	Acétone			12,3	9
	Cyclohexanone	17,5			18
	Tétrahydropyrane	15,9		12,9	15,5
	Tétrahydrofurane			13,8	12
	Pyridine	57		59	43
	Triéthylamine			91	53
	Tributylamine			29	20
p-Chloro-phénol	Undécanone	24			15
	Cyclohexanone	40			37,5
	Oxyde de Butyle		10,4		8
	Triéthylamine		120		132
	Pyridine			126	83
alpha-Naphtol	Triéthylamine			109	80
	Tributylamine			44,5	30
	Pyridine			82,5	57
Pyrrole	Hexaméthyl-benzène	0,75			0,5
	Diméthylsulfoxyde		15,6		12,3
	Pyridine	2,8	3,0		2,4
	Cyclohexanone		3,1		2,3
	Tétrahydrofurane		2,0		1,5
Butanol	Acétone	1,9			1,2
	Cyclohexanone	2,0			1,3

On a signalé (43, 56 et 186) d'autre part que l'association donneur-accepteur n'est pas toujours équimoléculaire : on a souvent en mélange des complexes de type 1 : 1, 1 : 2 (ou 2 : 1) etc ... ; c'est le cas par exemple de l'association du para-chlorophénol avec la triéthylamine (56) ou du para-crésol et du diméthylsulfoxyde (43). Dans certains cas on a pu déterminer les constantes de formation de ces divers complexes en mélange (56 et consulter 186). Il convient donc de vérifier, si ce phénomène ne conduit pas à des valeurs de K_H erronnées. La comparaison des conditions expérimentales utilisées dans ce travail et dans les études antérieures permettent de penser qu'il n'en est rien. En effet, on n'observe des quantités notables de ces complexes 1 : 2 qu'à partir de certaines concentrations : CAIRNS et al. (43) ne détectent dans leurs spectres que des complexes équimoléculaires avec des concentrations de $2,3.10^{-2}$ mole.l^{-1} en para-crésol et de $2,5.10^{-2}$mole.l^{-1} en diméthylsulfoxyde dans un solvant inerte ; pour mettre en évidence le complexe 1 : 2 ils portent la concentration en donneur à 9.10^{-2} mole.l^{-1}. Nous n'employons ici que des solutions contenant au plus 10^{-2} mole.l^{-1} en molécule phénolique (et $2,5.10^{-2}$ mole.l^{-1} en diméthylsulfoxyde) ; les quantités de complexes 1 : 2 sont alors négligeables.

De même avec les amines tertiaires, nos concentrations en donneur ont toujours été de 3 à 7 fois plus faibles que celles employées par CRUEGE (56) pour déterminer les constantes des complexes 1 : 1 et 1 : 2 (celle de l'accepteur étant du même ordre). Il faut d'ailleurs noter que les constantes de formation des complexes 1 : 2 sont beaucoup plus faibles que celles des complexes 1 : 1 (56).

4/ Discussion

a) Comparaison des K_H entre eux

De nombreux auteurs ont voulu établir une relation simple liant les diverses constantes de formation de complexe ; on ne cite ici que les plus récents travaux, dans lesquels on trouve une bibliographie complète : étude d'une série d'alcools associés à des amines (152, 267 et 269), et de phénols associés à des cétones (74). Ces chercheurs concluaient à l'existence d'une relation linéaire entre les $\log_{10}$ des constantes ; on peut se demander si ce phénomène est général.

Dans ce but, on présente les résultats sous forme d'échelles analogues à celles que l'on trace pour les acides et les bases (49) : on pose

$$pK_H = \log_{10} K_H \qquad \text{(XIX)}$$

et l'on choisit un donneur et un accepteur comme corps de référence : le para-chlorophénol et l'eucalyptole pour la figure 36A par exemple. Les "bases" sont rangées par ordre de pK_H croissant de haut en bas et les "acides" de bas en haut, sur deux axes parallèles. Remarquons que le pK_H d'un complexe, dans un solvant inerte donné (268) est alors représenté par la différence entre les points représentatifs du donneur et de l'accepteur, avec les conventions de signe suivantes : si le point représentatif de l'accepteur est plus bas sur l'échelle que celui du donneur, le pK_H sera positif, et il sera négatif si l'on a la disposition inverse.

Un tel diagramme représente bien les résultats observés avec le phénol et l'alpha-naphtol ; il en est de même si l'on trace des échelles semblables à partir des résultats de ZEEGERS-HUYSKENS (152 et 267 à 269), de PINEAU (203) et de GRAMSTAD (2 et 99 à 103) pour des associations formées avec des séries de donneurs ayant la même fonction chimique et un groupe d'accepteurs ou une série d'accepteurs de même famille chimique et un groupe de donneurs. Par contre, pour schématiser de cette façon les résultats obtenus avec les alcools, les molécules pyrroliques et les amines secondaires, il n'est plus possible d'utiliser le pK_H du para-chlorophénol comme référence d'"acidité" : il faut prendre le pK_H d'un alcool pour la série des alcools (l'alcool benzylique dans le cas de la figure 36 B), et le pK_H du pyrrole, par exemple, pour les molécules pyrroliques et les amines secondaires (fig. 36 C)(*).

Ce fait peut être déduit de la thèse de PINEAU (203) : cet auteur a mesuré les constantes d'association de quelques phénols associés à des cétones et éthers oxydes d'une part et à des halogéno-alcanes d'autre part : on est conduit, si l'on veut représenter correctement ses résultats, à tracer deux graphiques, l'un pour les cétones et les éthers, l'autre pour les halogéno-alcanes.

L'impossibilité d'obtenir une échelle unique de "basicité" et "acidité" va parfois jusqu'à des renversements dans l'ordre de "basicité" croissante des accepteurs ; c'est ainsi qu'avec les molécules phénoliques, les constantes obtenues avec la triéthylamine sont plus grandes qu'avec le cyclohexanone ; il en est de même avec les alcools. Au contraire, les molécules pyrroliques et

---

(*) Pour le complexe N-méthylaniline-acétone dans le tétrachlorure de carbone, l'échelle de pK_H (fig. 36 C) permet de prévoir une valeur de $0,1_3$, pour K_H, alors qu'une mesure récente par résonance magnétique nucléaire a montré que cette constante avait pour valeur $0,1_8$ l.mole^{-1} (50).

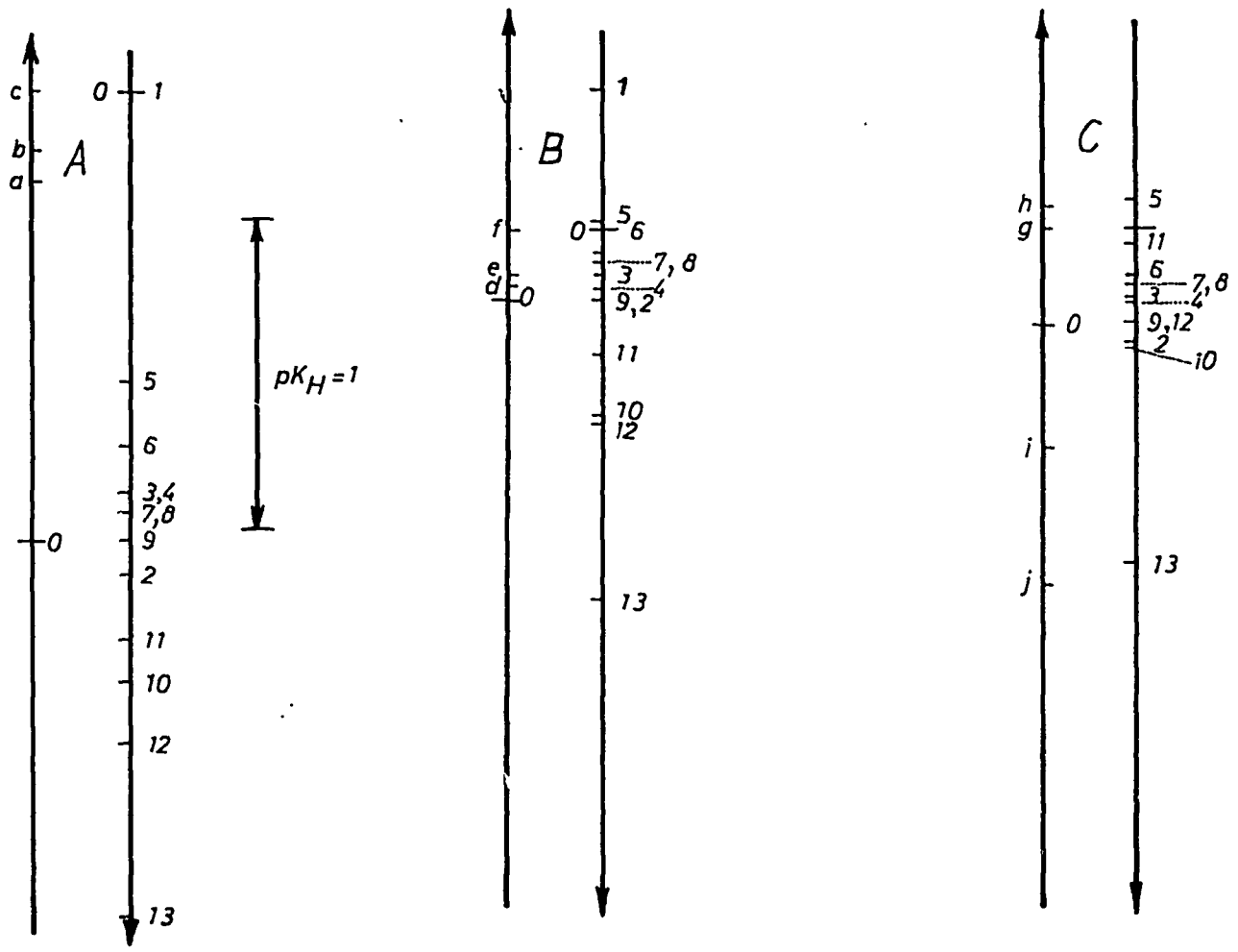


Figure 36 : Echelles de pK_H : A - Molécules phénoliques (référence : pK_H du parachlorophénol OH)
B - Alcools (référence : pK_H de l'alcool benzylique OH)
C - Molécules pyrroliques et amines secondaires (référence : pK_H du pyrrole)
Pour les trois échelles, la "base" de référence est l'eucalyptole.

Repérage des donneurs :

a	phénol OH	e	butanol OH	h	indole NH
b	alpha-naphtol OH	f	alcool benzylique OH	i	diphénylamine NH
c	p-chlorophénol OH	g	pyrrole NH	j	N-méthylaniline NH
d	heptanol OH				

Les accepteurs ont une numérotation identique à celle des tableaux 20 à 23.

les amines secondaires conduisent à l'ordre inverse (cf. fig. 36). On peut remarquer un phénomène identique en examinant les résultats de PINEAU (203) et de CRUEGE (56) : ils ont déterminé pour l'association pyrrole-pyridine une constante de valeur inférieure à celle de l'association pyrrole-cyclochexanone, alors qu'avec les mêmes accepteurs et le phénol, ils obtenaient l'ordre inverse.

Un tel renversement s'observe même avec la pyridine et la triéthylamine (cf. fig. 36); pour les molécules phénoliques, on a K_H pyridine < K_H triéthylamine, et pour les molécules pyrroliques et les amines secondaires, au contraire, K_H triéthylamine est inférieur à K_H pyridine.

WEST et ses coll. (259) avaient noté l'influence de l'effet stérique, en comparant les associations d'une série de phénols et d'éthers : on voit que ce n'est en fait que l'un des facteurs ; il faut souligner l'importance du "site" ou de l'atome accepteur de proton (nature de l'atome et façon dont est lié cet atome au reste de la molécule). Même à l'intérieur d'une série d'accepteurs qui pouvaient a priori paraître homologues, on observe des modifications dans l'ordre de "basicité" : il semble que la liaison entre le pyrrole et la pyridine ne soit pas directement comparable à l'association pyrrole-triéthylamine par exemple (alors qu'on ne constate pas de renversement entre la tributylamine et la triéthylamine) ; ceci est sans doute lié, pour ce cas particulier, à l'existence d'électrons délocalisés dans la pyridine.

Donc pour des séries homologues de donneurs et d'accepteurs, il sera possible de trouver des relations linéaires liant les constantes entre elles :

$$pK_1 = pK_2 + A \qquad (XX)$$

où pK_1 et pK_2 sont les pK_H de deux complexes et A une constante que l'on peut mesurer, pour ces complexes, sur les échelles de la figure 36, en respectant les conventions de signes énoncées plus haut.

Cette relation n'est plus applicable lorsqu'on compare les pK_H de séries de donneurs (ou d'accepteurs) non homologues.

Pour illustrer ce fait, on peut calculer les énergies (ou enthalpies) libres de formation des différentes associations moléculaires et tracer, pour quelques exemples, les diagrammes

$$(\Delta G^o_{H_1})_T = f\,(\Delta G^o_{H_2})_T \quad (*)$$

(les indices 1 et 2 désignant deux donneurs de série homologue ou de deux séries différentes) : la figure 37 représente le graphique du para-chlorophénol et du phénol : les points représentatifs des différents accepteurs déterminent une droite passant par le point d'ordonnée $0,17_6$ K.cal.mole^{-1} correspondant à la différence de pK_H entre le para-chlorophénol et le phénol mesurée sur l'échelle 36 A (A = 0,3 unité de pK).

Il en est de même pour les graphiques correspondant à l'alcool benzylique et au butanol d'une part (fig. 38) et à l'indole et au pyrrole d'autre part (fig. 39). Ceci confirme les observations faites avec des complexes phénols-éthers, en l'absence d'effet stérique (91 et 259).

La linéarité est un peu moins bonne pour le graphique butanol-phénol (fig. 40). Avec le pyrrole et le phénol, l'écart à la droite moyenne augmente encore un peu (fig. 41) ; c'est pour les points représentatifs des alkylamines tertiaires et de la pyridine qu'il est le plus important.

Remarque : Influence de la température sur les échelles de pK_H.

Pour chaque température il est possible de tracer une échelle ; on pourra réunir sur un même graphique les résultats obtenus à diverses températures pour des séries de donneurs et d'accepteurs homologues : la figure 42 représente un tel diagramme obtenu à partir des valeurs publiées par PINEAU (203) ; les valeurs expérimentales déterminent des droites $pK_H = f(T)$ qui sont pratiquement parallèles pour la cyclohexanone, le tétrahydropyrane et l'undécanone (avec des phénols comme donneurs);les halogéno-alcanes ont des points représentatifs alignés, aux erreurs d'expérience près , mais les droites ne sont pas parallèles aux droites déterminées par les cétones et l'éther. Des observations analogues peuvent être faites à partir des résultats de GRAMSTAD (2 et 99 à 103).

b) Nature des complexes formés

Dans le diagramme $(\Delta G^o_{H_1})_T = f\,(\Delta G^o_{H_2})_T$ pour le phénol et le pyrrole (fig. 41), on remarque que les points représentatifs des alkylamines tertiaires et de la pyridine sont les plus éloignés de la droite moyenne. On peut se demander si ce phénomène est lié à la formation de "paires d'ions" (9, 14, 49, 180, 269 et 270), analogues à celles que BEEL et CROOKS (15) ont mises en évidence dans le spectre ultra-violet de solutions de nitrophénols et de certaines amines dans l'éther de pétrole.

Par analogie avec leur travail, on prépare des solutions de para-chlorophénol et de triéthylamine dans l'éther de pétrole (solvant transparent dans la région du spectre ultraviolet qui nous intéresse ; il est sans doute possible d'étendre aux solutions dans le tétrachlorure de carbone les constatations faites avec ces solutions). On voit apparaître dans le spectre une bande à 2 850 Å lorsque triéthylamine et para-chlorophénol sont présents dans la solution, bande qui n'existe pas dans les spectres des solutions dans l'éther de pétrole de para-chlorophénol d'une part et de triéthylamine d'autre part. Par comparaison avec les spectres de para-chlorophénol dans l'eau et dans des solutions de soude (41, 62, 73 et 240), pour lesquelles on a apparition de bandes entre 2 625 et 2 980 Å et dont les positions dépendent de la normalité de la soude, on peut penser que cette bande à 2 850 Å est attribuable à l'ion para-chlorophénoxyde. L'intensité de cette bande est d'ailleurs proportionnelle à la quantité d'amine : avec une solution de para-chlorophénol 2.10^{-3} moles.l^{-1} dans l'éther de pétrole, la densité optique au maximum est de 0,06 pour une concentration en triéthylamine de 12.10^{-4} moles.l^{-1} ; elle passe à 0,15 pour une concentration en amine de 3.10^{-3} moles.l^{-1} et à 0,30 pour 6.10^{-3} moles.l^{-1}.

(*) $$(\Delta G^o_H)_T = - RT \operatorname{Log}_e K^o \qquad (XXI)$$

où R = constante des gaz parfaits, T = température absolue et

$$K^o = \frac{x_c}{x_{YH} - x_A}\,, \qquad (XXII)$$

les x désignant les fractions molaires de complexe, de donneur YH et d'accepteur A à l'équilibre. Les constantes K^o et K sont liées par la relation :

$$K^o = \frac{K}{C_s} \qquad (XXII')$$

où C_s est la concentration en solvant inerte.

Finalement : $$(\Delta G^o_H)_T = - RT\,(\operatorname{Log}_e K_H + \operatorname{Log}_e C_s) \qquad (XXIII)$$

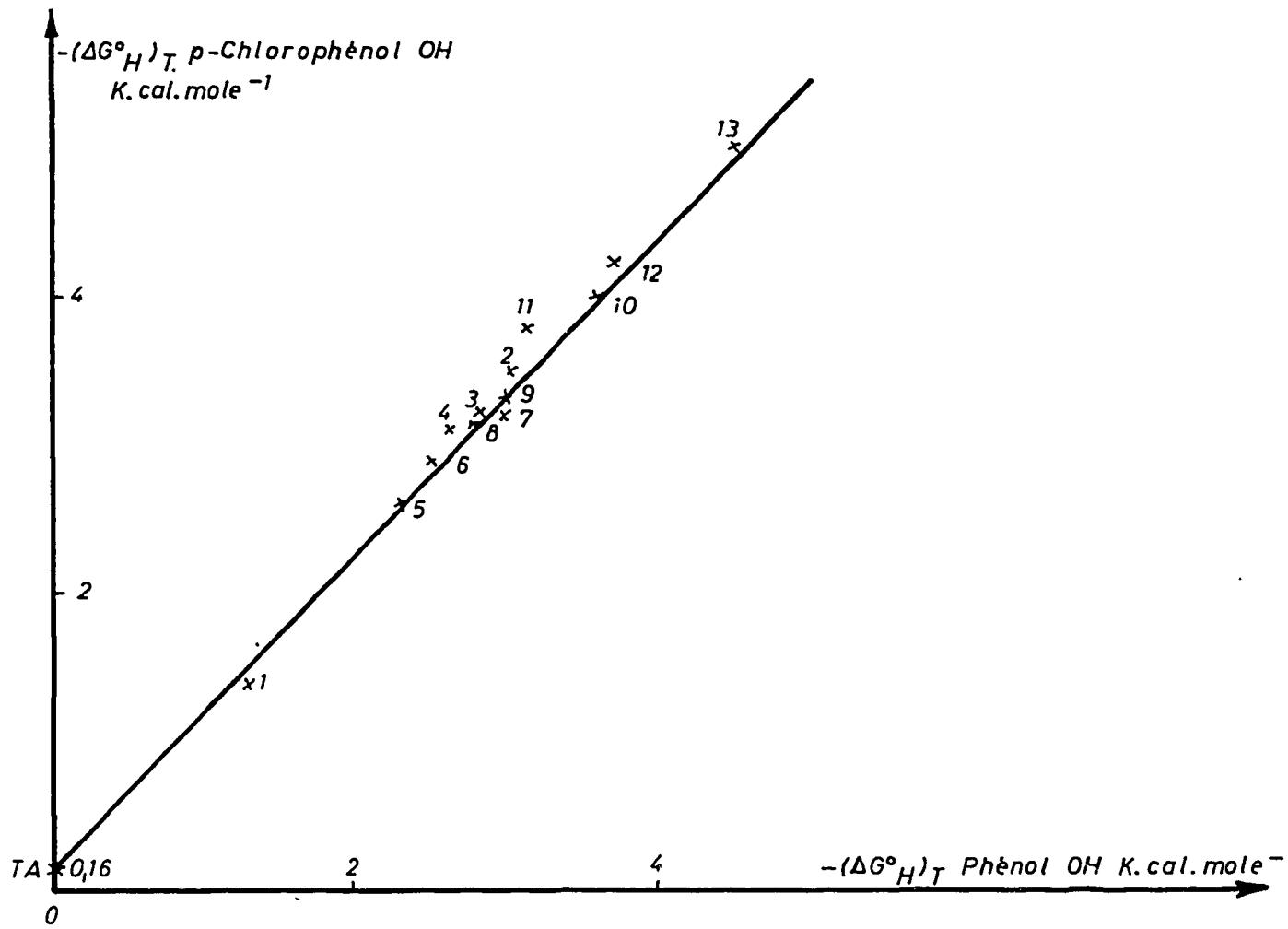


Figure 37 : Comparaison des énergies libres de formation de complexes du phénol et du p-chlorophénol OH. (Repérage des accepteurs : cf. tableaux 20 à 23).

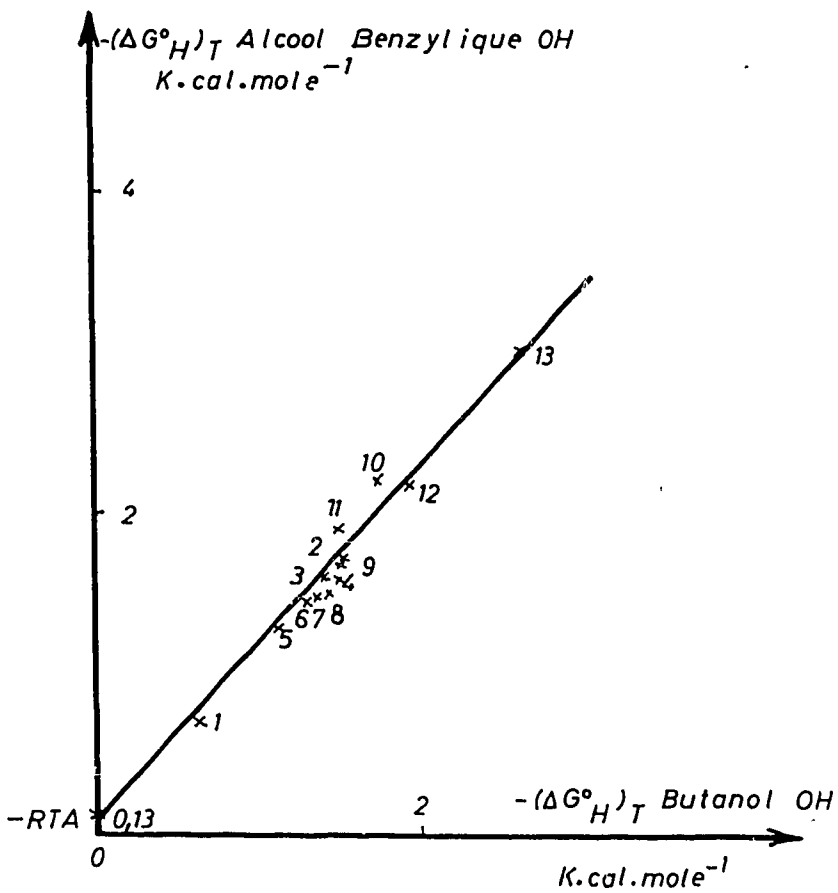


Figure 38 : Comparaison des énergies libres de formation de complexes du butanol et de l'alcocl benzylique OH (Repérage des accepteurs : cf. tableaux 20 à 23).

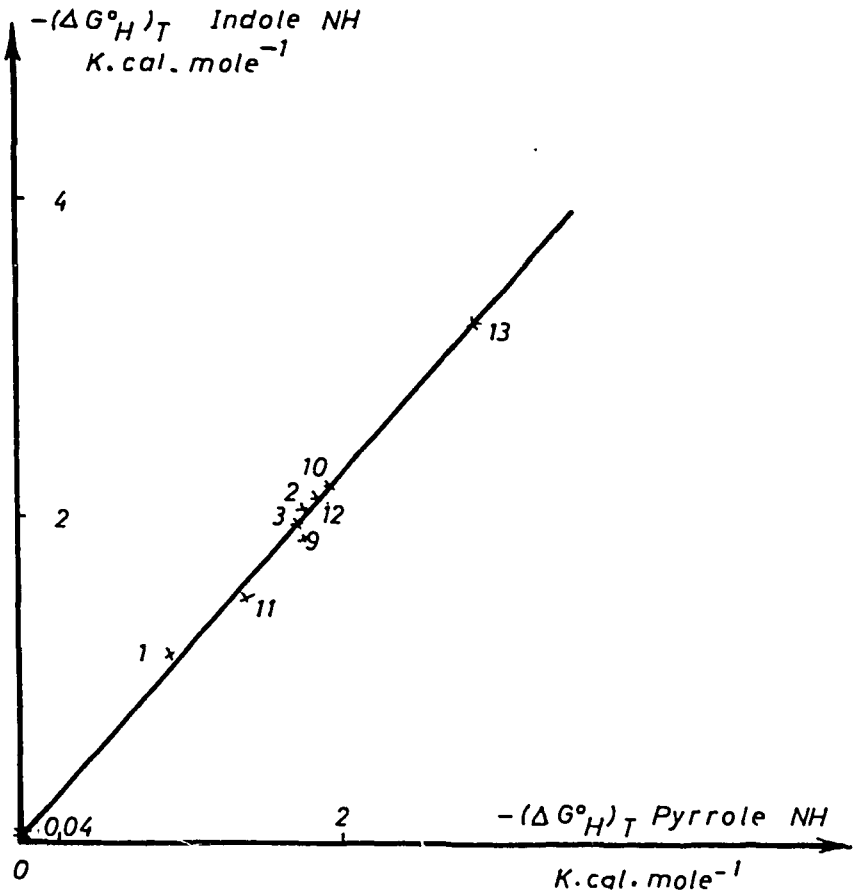


Figure 39 : Comparaison des énergies libres de formation de complexes du pyrrole et de l'indole NH. (Repérage des accepteurs : cf. tableaux 20 à 23).

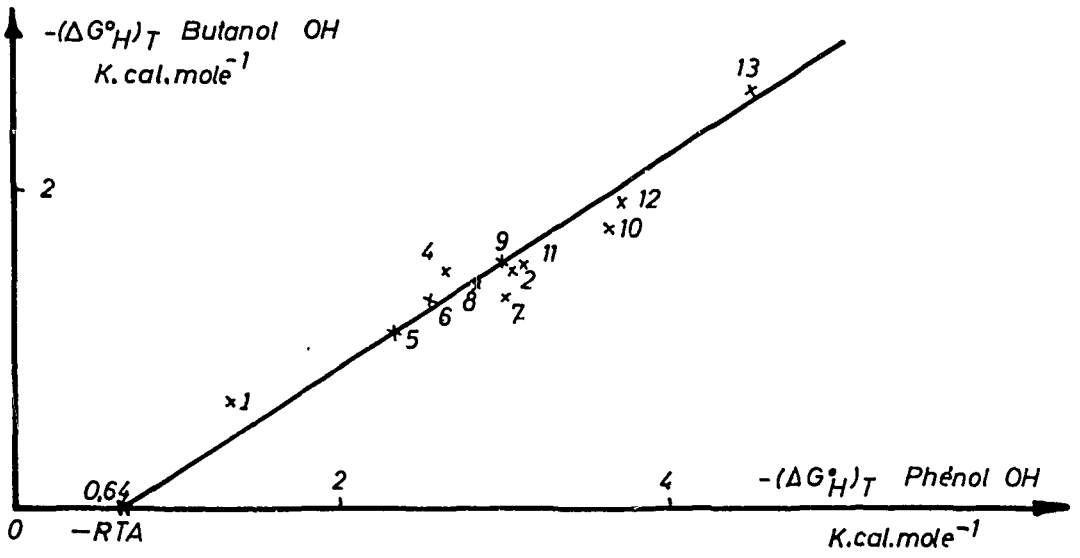


Figure 40 : Comparaison des énergies libres de formation de complexes du phénol et du butanol OH. (Repérage des accepteurs : cf. tableaux 20 à 23).

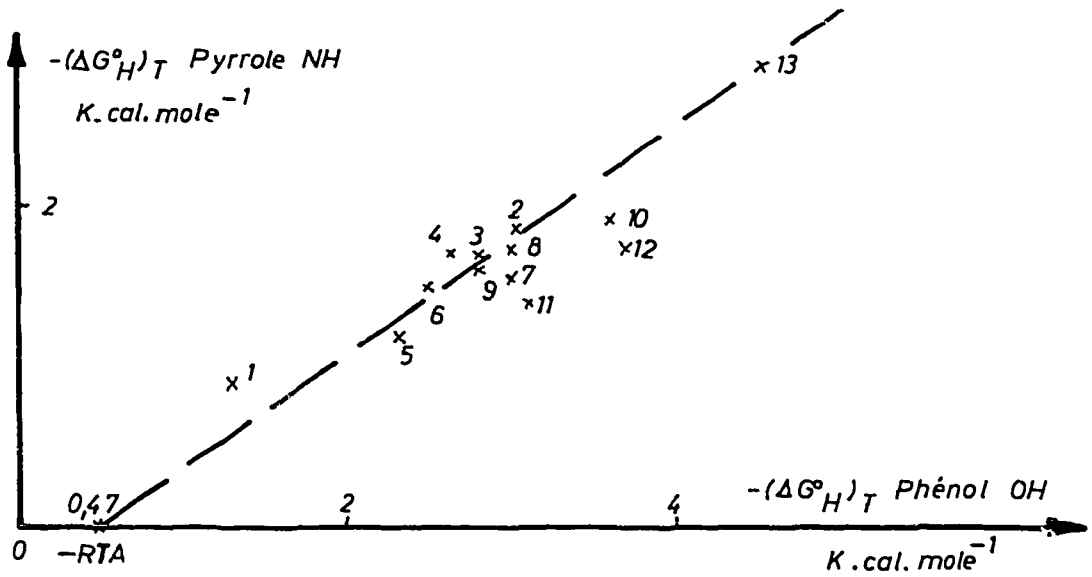


Figure 41 : Comparaison des énergies libres de formation de complexes du phénol OH et du pyrrole NH. (Repérage des accepteurs : cf. tableaux 20 à 23).

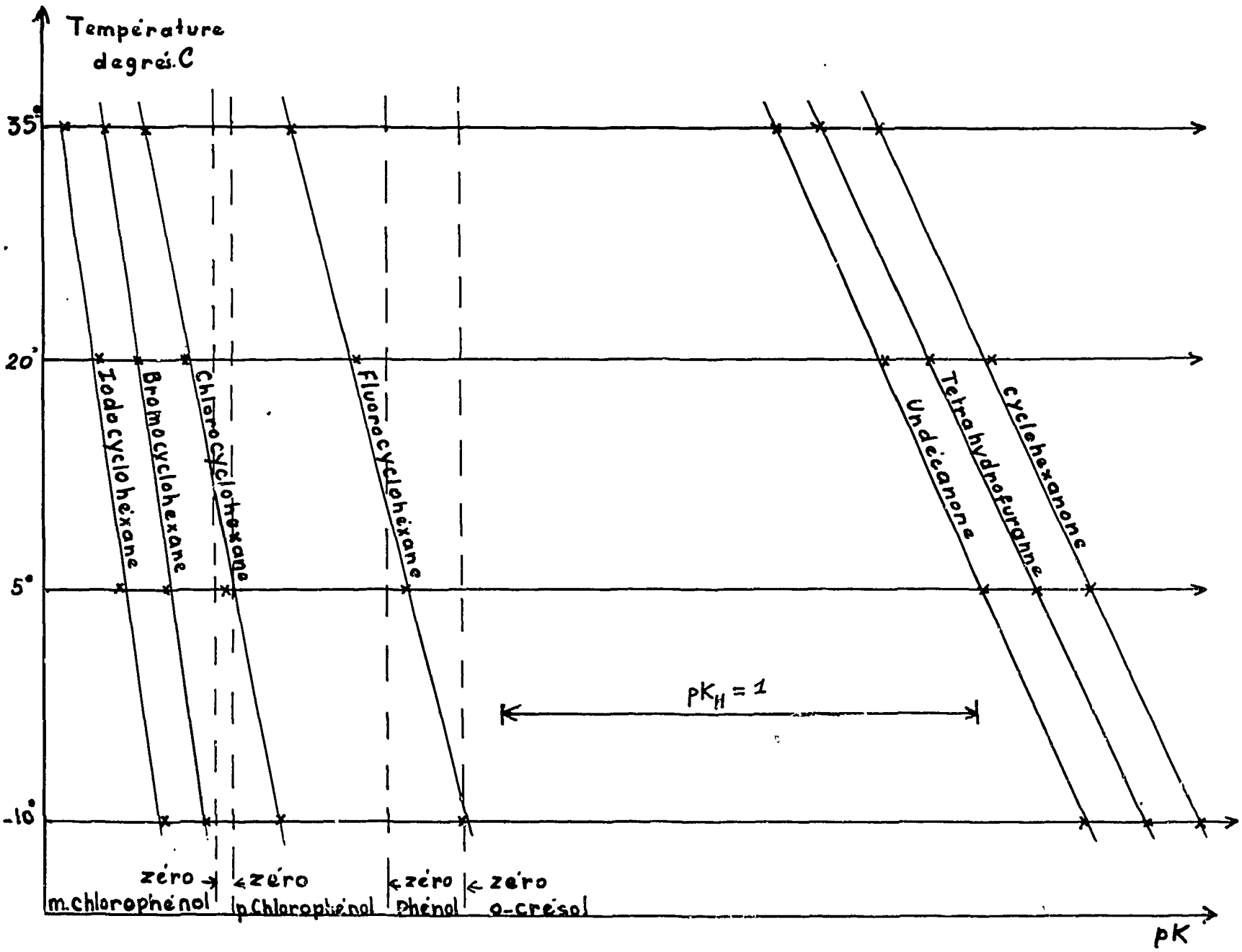


Figure 42 : $pK_H = f(T)$ (d'après les valeurs extraites de la réf. 203).

Par contre aucune bande n'apparaît dans cette région du spectre lorsqu'on ajoute une cétone à la solution de para-chlorophénol ; il n'y a pas formation de "paire d'ions" dans ce cas.

Ceci est à rapprocher des résultats de la première partie : alors que la bande ν_{OH} correspondant à l'association para-chlorophénol-cétone est facilement repérable dans le spectre infra-rouge, le spectre de solutions du même phénol avec la triéthylamine (ou la tributylamine) ne présente qu'une bande extrêmement large, de fréquence mal définie(*). Ce phénomène est à rapprocher de l'élargissement de certaines bandes que GRANGE et coll. (105) ont observé sur les spectres d'halogénures d'hydrogène dans quelques éthers.

On peut donc conclure que l'association du para-chlorophénol OH avec la triéthylamine se fait (au moins partiellement) avec "transfert" de proton, alors qu'il n'en est pas de même avec une cétone. Par analogie on peut supposer que toutes les molécules phénoliques se comportent comme le para-chlorophénol lorsqu'elles sont en présence d'amines tertiaires(**).

c) Comparaison des abaissements relatifs de fréquence et des constantes de formation de complexe

Certains auteurs ont voulu voir un parallélisme entre les abaissements de fréquence (ou les abaissements relatifs de fréquence) et les constantes de formation de complexe ou les enthalpies libres (voir bibliographie dans la thèse de PINEAU : 203). Ce point de vue a été très discuté ; si l'on compare les résultats obtenus pour les molécules phénoliques et les alcools dans la première partie de ce travail et ceux de la seconde partie, on constate un certain parallélisme, (fig. 43) mais celui-ci n'est pas rigoureux ; en particulier les points représentatifs des associations du diméthylsulfoxyde avec les molécules phénoliques en solution dans le tétrachlorure de carbone ne sont pas alignés avec ceux des autres associations, bien qu'on puisse penser n'avoir que des complexes 1 : 1 dans les conditions expérimentales utilisées ; il en est de même pour l'heptanol associé à la triéthylamine. Ainsi qu'on l'a déjà noté (203 et 259), il n'y a pas de relation univoque entre ces grandeurs.

DETERMINATION DES K_D/K_H

La comparaison quantitative de la formation en solution de complexes par pont hydrogène et pont deutérium a été peu étudiée. Nous avons effectué un premier travail par spectroscopie Infra-Rouge en 1958 (163 et 164). Parallélement RABINOVICH et ses collaborateurs (218 et 228) publiaient des résultats qualitatifs concernant les associations chloroforme-acétone, eau-amine tertiaire et alcool-benzène, par étude d'équilibre liquide-vapeur ; ils montraient par exemple que le diméthylcarbinol s'associe moins fortement au benzène que son homologue deutérié et attribuaient ce phénomène à la différence d'énergie au zéro des molécules isotopiques.

Certains auteurs ont également fait des études qualitatives des systèmes phénol-eau (46 et 47), triéthylamine-eau (147 et 243) par mesure de température critique et de démixion.

PLOURDE (208) donnait en 1961 des valeurs de constante concernant l'association des phénols OH et OD avec quatre accepteurs : cet auteur concluait à une stabilité plus grande du complexe formé par pont deutérium (par rapport à son homologue hydrogéné).

En 1962, CRESWELD et ALLRED (55), ont étudié par résonance magnétique nucléaire l'association du tétrahydrofurane avec les fluoroformes ordinaire et deutérié : avec le fluoroforme ordinaire, ils obtenaient une constante de 4,77 $l.mole^{-1}$ à 25°C, alors que pour son homologue deutérié, ils trouvaient 4,95 ± 0,02.

La même année BELL et CROOKS (15) ont entrepris une comparaison des associations par pont hydrogène et pont deutérium pour une série de nitrophénols et d'amines ; par exemple avec les 2-4 dinitrophénols ils ont mesuré le rapport K_H/K_D = 1,40 ± 0,05, avec la pyridine comme accepteur, alors qu'ils n'observaient aucun effet isotopique notable avec la triéthylamine et la pipéridine.

(*) Avec les molécules phénoliques, ces bandes deviennent de plus en plus larges et de moins en moins nettes quand on passe du phénol à l'alpha-naphtol, puis au p-chlorophénol et surtout au penta-chlorophénol ; avec les alcools, on ne constate un élargissement notable qu'avec le trichloréthanol. Enfin pour les accepteurs, cet élargissement est plus marqué avec la triéthylamine qu'avec la pyridine et la tributylamine. L'"acidité" et la "basicité" des donneurs et des accepteurs jouent donc un rôle important.

(**) Pour des raisons expérimentales, nous n'avons pu examiner d'autres donneurs par spectrométrie ultra-violette

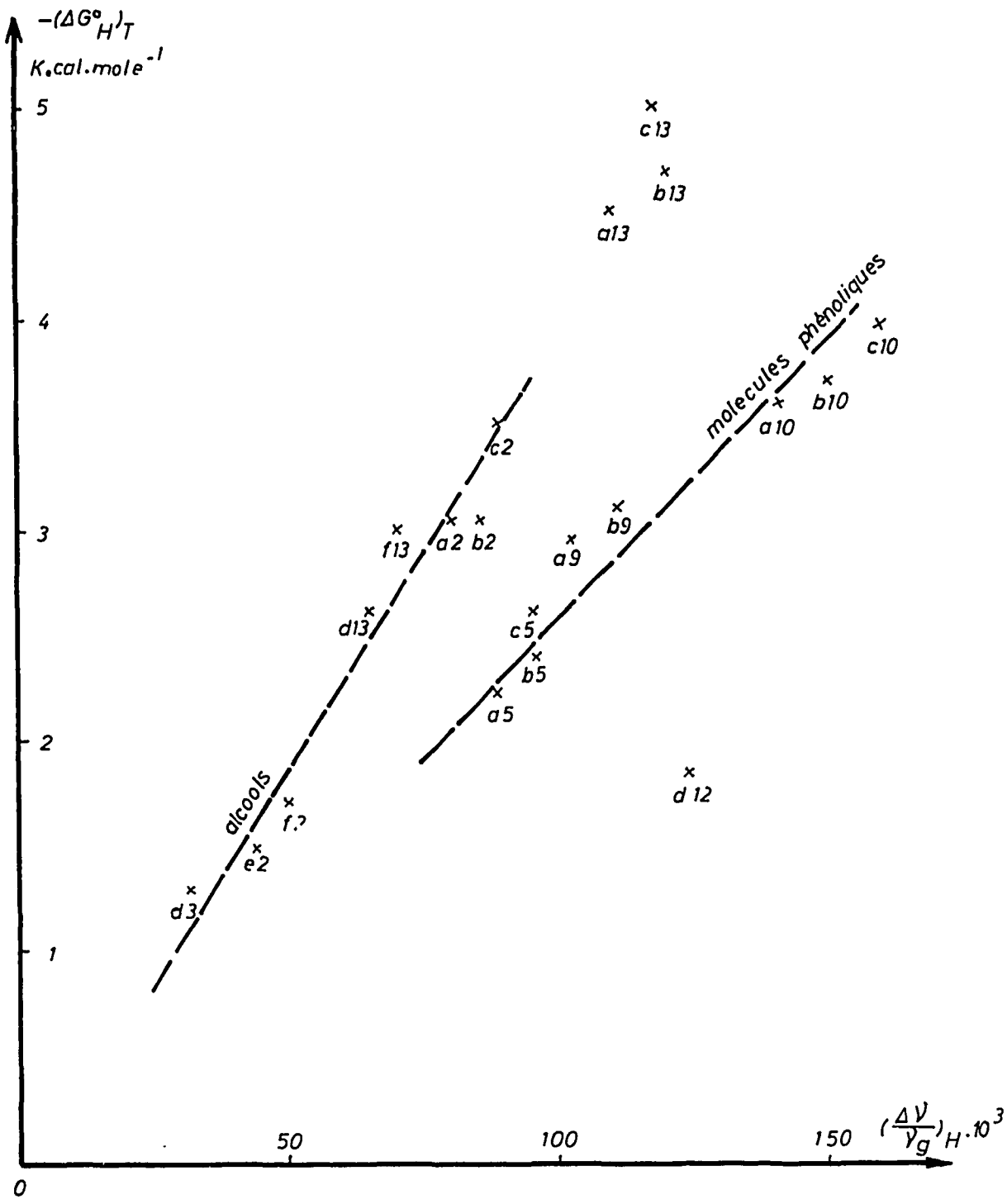


Figure 43 : Comparaison des énergies libres et des abaissements relatifs de fréquence des molécules phénoliques et des alcools OH. (Les accepteurs sont repérés comme sur les tableaux 20 et 21, et les donneurs comme sur la fig. 36).

Enfin en 1965, MARION et TRAVERS (178) publiaient des résultats concernant la chaleur de mélange de chloroforme et d'acétone : dans ce cas, il y a formation d'une liaison deutérium un peu plus forte que la liaison hydrogène correspondante.

Lors de l'étude des auto-associations, imidazoles et pyrroles apparaissaient comme des exceptions. De même, dans le cas des associations donneur-accepteur, on voit que la plupart des auteurs concluent à une stabilité plus grande de la liaison par pont deutérium, sauf pour certains phénols complexés avec des amines (15). Mais il nous a semblé qu'il était prématuré de tirer des conclusions quant au sens de l'effet isotopique de ce petit nombre de résultats ; on effectue donc une centaine de détermination que nous présenterons après avoir indiqué la méthode de mesure utilisée.

1/ Méthode de mesure

a) Principe

On fait ici les mêmes approximations que pour la détermination des K_H : on admet que la dilution est suffisante pour assimiler les concentrations aux activités et pour pouvoir négliger la faible proportion de molécules auto-associées et de complexe 1 : 2 ; cette dernière approximation semble d'autant plus justifiée que les constantes de formation de ces complexes sont petites (56) ; lors de la comparaison des constantes K_H et K_D correspondantes, on aura une compensation, la formation de complexe 1 : 2 étant du deuxième ordre par rapport à celle du complexe 1 : 1 (prédominant dans les conditions expérimentales utilisées).

Ainsi qu'on l'a déjà mentionné (163 et 164) il n'est partiquement pas possible d'utiliser des donneurs de deutons avec un haut degré isotopique, c'est pourquoi on ne peut appliquer directement la relation :

$$K_D = \frac{d_D^o - d_D}{d_D^o \left(C_A^o - \frac{d_D^o - d_D}{\varepsilon^a_{\nu_{YH}} \cdot l} \right)} \qquad \text{(XXIV)}$$

qui a servi à déterminer les K_H (relation XVIII) et dans laquelle les d_D^o et d_D sont les densités optiques, analogues respectivement à d_H^o et d_H, mesurées à la fréquence correspondant au vibrateur Y-D libre. Les corrections nécessités par la présence des molécules ordinaires conduiraient, en effet, à des valeurs de K_D trop imprécises.

Dès le début de nos travaux (163 et 164) nous avons montré qu'il est préférable de calculer le rapport des constantes K_D/K_H pour un mélange YH + YD + A .

On admet que l'on a simultanément :

$$YH + A \rightleftharpoons C$$

$$YD + A \rightleftharpoons C'$$

et l'on fait l'hypothèse que ces deux équilibres sont indépendants(*).

En appliquant les lois d'action de masse et de BEER-LAMBERT, on a :

$$\frac{K_D}{K_H} = \frac{d_D^o - d_D}{d_H^o - d_H} \cdot \frac{d_H}{d_D} \qquad \text{(XXV)}$$

Cette relation a l'inconvénient de contenir le rapport $\frac{d_D^o - d_D}{d_H^o - d_H}$ dans lequel le numérateur et le dénominateur sont des différences de densités optiques mesurées à l'aide de solutions différentes. On la transforme pour faire apparaître les rapports $\frac{d_H^o}{d_D^o}$ et $\frac{d_H}{d_D}$, ce qui augmente la précision sur K_D/K_H ; en effet, ces rapports sont déterminés au moyen de deux solutions contenant l'une les donneurs Y-H et Y-D, l'autre le mélange des donneurs isotopiques et de l'accepteur.

L'équation (XVIII) peut s'écrire :

$$\frac{d_H^o}{d_H} = K_H C_A' + 1 \qquad \text{(XXVI)}$$

avec

$$C_A' = C_A^o - (C + C') \qquad \text{(XXVII)}$$

De même pour la molécule YD

$$\frac{d_D^o}{d_D} = K_D C_A' + 1 \qquad \text{(XXVIII)}$$

(*) Ce qui semble se justifier a posteriori, puisqu'on obtient des valeurs identiques en déterminant K_H avec un donneur Y-H isotopiquement pur et avec un mélange Y-H + Y-D.

En effectuant le rapport $\frac{d_D^o/d_D}{d_H^o/d_H}$, il vient :

$$\frac{K_D C_A' + 1}{K_H C_A' + 1} = \frac{d_D^o/d_D}{d_H^o/d_H} \qquad \text{(XXIX)}$$

et en divisant par $K_H C_A'$:

$$K_D/K_H = \frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o} + \left(\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o} - 1\right)\frac{1}{K_H C_A'} \qquad \text{(XXX)}$$

avec

$$C_A' = C_A - \left(\frac{d_D^o - d_D}{\varepsilon^a_{\nu_{YD}} \cdot 1} + \frac{d_H^o - d_H}{\varepsilon^a_{\nu_{YH}} \cdot 1}\right) \qquad \text{(XXXI)}$$

K_H a été préalablement déterminé et C_A' est connu avec une assez bonne précision, car on prend presque toujours des concentrations en accepteurs telles que C_A' soit voisine de C_A^o (en général 5 à 10 fois plus de molécules d'accepteurs que de molécules de donneurs). Si K_H est suffisamment grand, et ce sera notre cas, le terme $\left(\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o} - 1\right)\frac{1}{K_H C_A'}$ est petit, la détermination de K_D/K_H se ramène alors pratiquement à la comparaison des rapports d_H/d_D et d_H^o/d_D^{o*} .

Les molécules Y-H et Y-D étant placées rigoureusement dans les mêmes conditions, dans les solutions contenant l'accepteur et sans accepteur, il n'y a pas lieu de déterminer avec une grande précision l'épaisseur de la cuve, ni de tenir compte de petites variations de température.

D'autre part, il ne sera pas nécessaire de corriger les densités optiques pour tenir compte du fait que les fentes spectrales ne sont pas identiques dans les régions d'absorption des vibrateurs hydrogénés et deutériés ; dans la relation (XXX), les densités optiques apparaissent en effet sous forme de rapports $\left(\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o}\right)$.

Les effets isotopiques sont parfois faibles et, si K_H est petit, l'erreur sur K_D/K_H peut être grande (terme correctif de la relation XXX, $\left(\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o} - 1\right)\frac{1}{K_H C_A'}$, relativement important). On peut néanmoins préciser le sens de l'effet isotopique éventuel en comparant pour chaque cas les valeurs des deux rapports d_H^o/d_D^o et d_H/d_D. Les graphiques de ces rapports en fonction des concentrations montre que les deux courbes sont confondues en l'absence d'effet isotopique sur les constantes (cf. fig. 44 et relation XXX) ; si K_H est plus grand que K_D les deux courbes se décalent l'une par rapport à l'autre, de telle sorte que, pour une concentration donnée, on ait d_H/d_D inférieur à d_H^o/d_D^o ; dans le cas inverse, on obtient un décalage de sens contraire.

On voit sur la figure 44 que le maximum d'écart (donc de précision) se situe aux alentours d'une teneur en deutérium du donneur voisine de 50 % ; on a vu que cette concentration isotopique avait également été choisie pour que les donneurs Y-H et Y-D soient placés dans des conditions expérimentales aussi semblables que possibles.

(*) On peut dans la relation (XXX) remplacer $\frac{1}{K_H C_A'}$ par $\frac{d_H}{d_H^o - d_H}$,

si K_H n'avait pas été déterminé auparavant ; on utiliserait alors les relations :

$$K_D/K_H = \frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o} + \left(\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o} - 1\right) \cdot \frac{d_H}{d_H^o - d_H} \qquad \text{(XXXII)}$$

et

$$K_H = \frac{d_H^o - d_H}{d_H C_A^o} \qquad \text{(XXXII')}$$

qui permettent de calculer à la fois K_D/K_H et K_H à partir des mêmes mesures de densité optique.

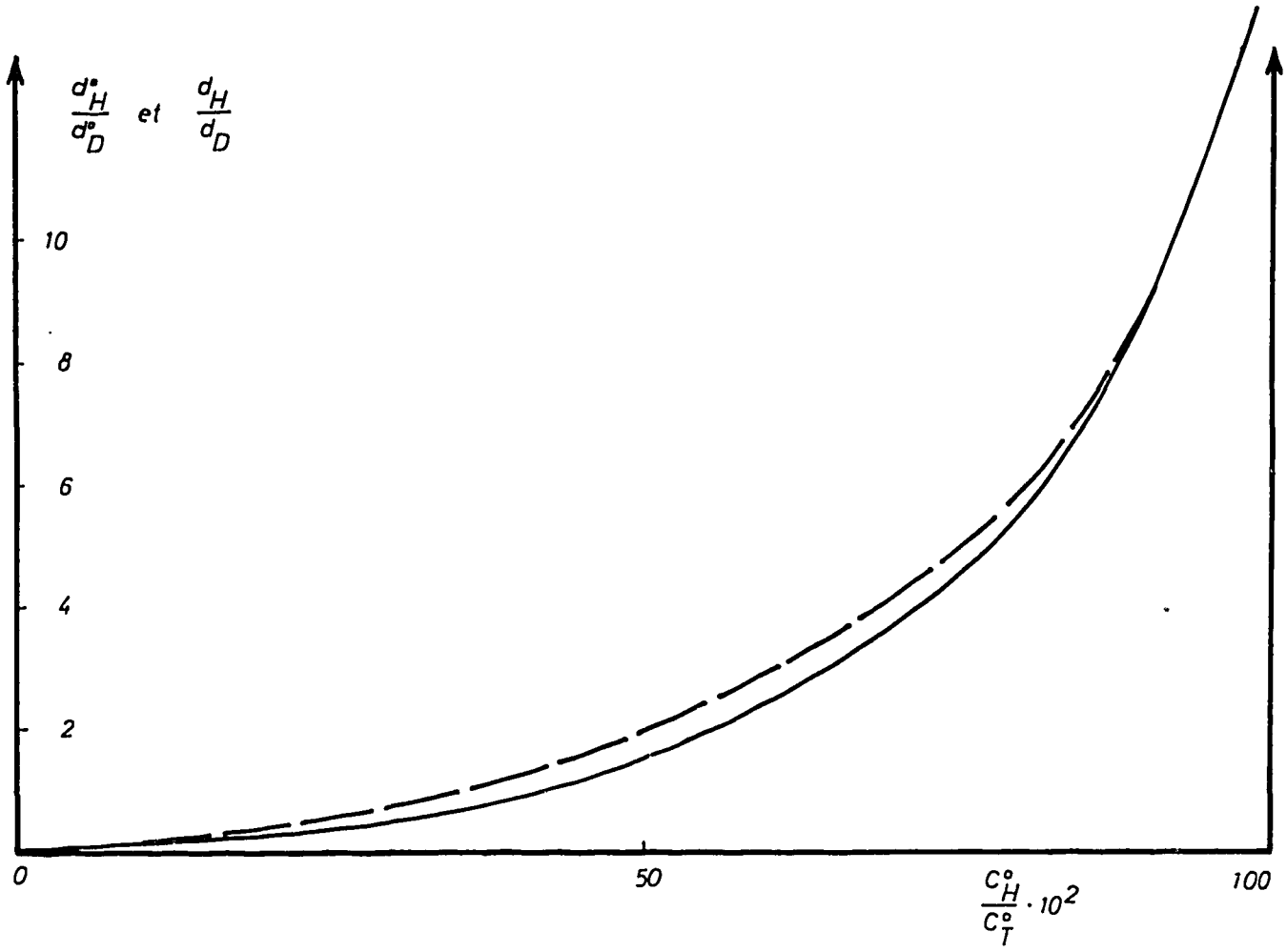


Figure 44 : Variation des rapports d°_H/d°_D et d_H/d_D en fonction de la composition isotopique du donneur.

b) Difficultés expérimentales

Il y a risque de dédeutériation du donneur entre l'instant où on détermine le rapport d°_H/d°_D à l'aide d'une solution dans un solvant inerte sans accepteur et le moment où on mesure le rapport d_H/d_D dans la même solution additionnée d'accepteur.

Une première cause de dédeutériation est la présence d'eau ordinaire dans les solvants, dans l'atmosphère et à la surface des récipients.

Pour éviter toute pollution isotopique par l'eau, on opère comme pour l'étude de l'auto-association : toutes les manipulations sont faites dans un caisson étanche, en atmosphère exempte d'humidité ; les récipients et solvants sont séchés après avoir été mis en présence d'une eau lourde de teneur isotopique voisine de celle des donneurs.

On peut craindre également que certains accepteurs n'échangent de l'hydrogène avec le deutérium de Y-D : des spectres sont pris avant et après rinçage à l'eau lourde et séchage (ce qui permet en outre de vérifier qu'il ne reste plus d'eau lourde dans les solvants). L'examen de ces spectres, en particulier dans la région où absorbent les vibrateurs C-H(*), permet de conclure

---

(*) La région correspondant à ν_{CD} a été examinée, mais est très complexe et se trouve au voisinage d'absorption du gaz carbonique. En outre ces bandes ont une intensité environ deux fois moindre que celle de leurs homologues ν_{CH} (83).

qu'aucun échange appréciable n'a eu lieu avec les accepteurs utilisés(*), sauf avec la cyclohexanone(**). Les résultats obtenus avec celle-ci sont, de plus, variables avec le temps de contact de cet accepteur et des donneurs deutériés. La dédeutériation se traduit par une augmentation apparente du rapport K_D/K_H, cf. relation (XXX) ; les résultats obtenus avec la cyclohexanone ne sont donc donnés que sous toute réserve, bien que les mesures aient été faites très rapidement après la préparation des solutions. La dédeutériation n'est en effet pas immédiate ; les raisons théoriques qui conduisent à travailler avec des donneurs ayant un titre isotopique de 50 % sont favorables : la vitesse de dédeutériation est alors plus faible qu'à des teneurs en deutérium plus élevées.

2/ Résultats

Les donneurs et les accepteurs sont les mêmes que lors de la détermination des K_H (l'indole deutérié étant le plus souvent C_8H_6ND(***); le solvant inerte est toujours le tétrachlorure de carbone.

Les valeurs de K_D/K_H sont calculées à partir des mesures de densités optiques, par application de la relation (XXX). Le cas échéant, elles sont corrigées pour tenir compte de l'auto-association des donneurs ; le tableau 25 donne un exemple de calcul dans le cas de l'association alpha-naphtols-eucalyptole (d'autres exemples ont été rapportés précédemment : 163 et 164).

a) Présentation des résultats

Les tableaux 26 à 29 rassemblent les diverses valeurs de K_D/K_H(****); on y a joint les rapports $\frac{d_H/d_D}{d_H^\circ/d_D^\circ}$, la précision sur ces rapports étant de 4 à 5 %, alors que dans les cas favorables, on n'obtient le rapport des constantes qu'à 10 % près.

Toutes les mesures sont faites à température ambiante (environ 22°C). Uniquement pour l'association alpha-naphtols-tétrahydrofurane, les rapports d_H/d_D et d_H°/d_D° sont déterminés en utilisant deux solutions, avec et sans accepteur, portées à diverses températures (−8°, 5°, 22° et 38°C).

Les densités optiques sont modifiées, en particulier d_H et d_D puisque la quantité de complexe change, mais les rapports d_H/d_D et d_H°/d_D° restent inchangés. On obtient pour K_H respectivement les valeurs 33, 22,$_4$, 14 et 8 $l.mole^{-1}$ pour chacune de ces températures. Le terme $\left(\frac{d_H/d_D}{d_H^\circ/d_D^\circ} - 1\right) . \frac{1}{K_H C_A^\circ}$ passe alors de 10^{-2} à 4.10^{-2} ; ces variations sont inférieures aux erreurs expérimentales et finalement on a, en première approximation, K_D/K_H pratiquement constant en fonction de la température, pour cette association.

b) Comparaison avec les résultats antérieurs

La seule valeur du rapport K_D/K_H que l'on puisse directement comparer avec celles de la littérature concerne l'association des phénols OH et OD avec le tétrahydrofurane : notre mesure est identique à celle de PLOURDE (208) ; les trois autres déterminations de cet auteur concernent des complexes des phénols ordinaire et deutérié avec des accepteurs que nous n'employons pas au cours de ce travail ; nos résultats sont cependant en bon accord qualitatif avec les siens : par exemple, pour les phénols OH et OD associés à des éthers oxydes, le sens de l'effet isotopique est identique ($K_D/K_H \geqslant 1$), bien que nous utilisions ici des oxydes différents. Il en est de même avec les valeurs rapportées par les autres auteurs (15, 55, 178 et 216).

(*) Pour la triéthylamine, si on la place dans un milieu favorisant la substitution isotopique (ce qui n'était pas notre cas), KOTEL'NIKOV et SKRIPOV (147) ont montré qu'elle était très faible (1 % des atomes d'hydrogène environ).

(**) Celle-ci existe en notable proportion sous forme énolique (106), ce qui explique sa facile substitution (une bande relativement intense dans la région où absorbent les vibrateurs O-H se trouve dans tous les spectres de la cyclohexanone, même si celle-ci subit des dessséchages très poussés). Un tel échange n'a pas lieu avec l'undécanone et l'acétone, qui nécessitent un milieu fortement basique pour passer sous forme énolique.

(***) C_8H_6ND, C_8H_4DND et $C_8H_4D_2ND$ conduisent à des valeurs identiques de K_D/K_H (cf. appendice II).

(****) Chaque détermination est la moyenne de cinq à dix mesures.

Tableau 25

Association alpha-Naphtol-Eucalyptole
dans le Tétrachlorure de Carbone

solutions n°	C_T^o (1) moles.l^{-1}	$\frac{d_H^o}{d_D^o}$	$\frac{d_H}{d_D}$	$\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o}$	$\frac{K_D(2)}{K_H}$
1	0,0102	$0,88_5$	$0,76_3$	0,86	$0,78_3$
2	"	$0,88_5$	0,77	0,87	0,80
3	0,0101	0,88	$0,75_4$	$0,85_7$	$0,78_1$
4	0,0102	$0,87_4$	$0,74_6$	$0,85_4$	0,78
5	"	0,84	0,76	$0,90_5$	0,85
6	0,0135	$0,85_4$	0,78	$0,91_4$	$0,86_6$
7	0,0105	$0,87_6$	0,76	$0,86_8$	$0,79_7$
8	"	$0,87_5$	0,75	$0,85_8$	$0,78_1$
			Moyennes :	0,87 ± 0,04	0,80 ± 0,07

(1) Concentrations - isotopique du donneur : 49 % en Y-D

- en Eucalyptole : $0,099_3$ moles.l^{-1}

(2) Calculé au moyen de la relation XXX, avec $K_H = 18,_6$ l.mole^{-1}

Tableau 26

K_D/K_H et $\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o}$

Molécules Phénoliques

N°	Donneurs	Phénols (1)	Phénols (2)	alpha-Naphtols (1)	alpha-Naphtols (2)	p-Chlorophénols (1)	p-Chlorophénols (2)
	Accepteurs						
1	Hexaméthylbenzène	1,4	1,05	1,1	1,02	1,0	1,00
2	Cyclohexanone	$(1,8_4)$	(1,54)	(1,4)	(1,27)	(1,5)	(1,34)
3	Undécanone	1,3	1,15	1,2	1,12	1,2	1,12
4	Acétone	$1,3_6$	$1,16_5$	1,0	1,00	1,0	1,00
5	Oxyde de butyle	1,1	1,04	1,0	1,00	1 1	1,04
6	Oxyde d'iso-propyle	1,0	1,00	1,0	1,00	1,0	1,00
7	Tétrahydropyrane	1,1	1,08	0,9	$0,95_5$		
8	Tétrahydrofurane	1,2	$1,10_5$	0,9	$0,96_5$	1,0	1,00
9	Eucalyptole	1,0	1,00	0,8	$0,86_5$	0,8	0,85
10	Pyridine	$0,7_5$	0,82	0,5	0,65	0,3	0,47
11	Tributylamine	0,9	$0,94_5$	0,7	0,81	0,4	0,59
12	Triéthylamine	0,4	$0,56_5$	0,34	0,47	0,2	0,34
13	Diméthylsulfoxyde	$0,9_5$	0,96	0,9	0,92	0,7	$0,75_5$

Conditions expérimentales identiques à celle du tableau 20.

Fréquences ν_{OD} : 2.668 cm^{-1}pour le phénol OD, 2.665 pour l'alpha-Naphtol OD et 2.667 pour le p-Chlorophénol OD

(1) K_D/K_H ; erreurs, 10 % environ

(2) $\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o}$; erreurs 4 à 5 %.

Tableau 27

K_D/K_H et $\frac{d_H/d_D}{d_H^\circ/d_D^\circ}$

Alcools

N°	Donneurs	Heptanols (1)	Heptanols (2)	Butanols (1)	Butanols (2)	Alcools Benzyliques (1)	Alcools Benzyliques (2)
	Accepteurs						
1	Hexaméthylbenzène	2,2	1,18	2,6	1,14	2,3	1,16
2	Cyclohexanone	(3,4)	(1,44)	(2,7)	(1,40) (1,32)	(4,8)	(1,51)
3	Undécanone	1,4	1,05 1,10	1,2	1,04 1,03	1,3	1,08
4	Acétone			1,5	$1,08_5$	1,8	$1,13_5$
5	Oxyde de butyle			1,9	1,09	1,5	1,07
6	Oxyde d'iso-propyle			1,7	1,04	1,5	1,10
7	Tétrahydropyrane			1,4	1,05	1,7	1,13
8	Tétrahydrofurane			$1,2_4$	1,04	$1,4_5$	1,20
9	Eucalyptole	1,4	1,10	$1,2_5$	1,05	1,1	1,03
10	Pyridine	1,0	1,00	1,0	1,00	1,0	1,00
11	Tributylamine	$2,6_5$	1,35	3,0	1,12	2,1	1,11
12	Triéthylamine	$1,3_5$	1,06	$1,5_3$	1,05	1,6	$1,10_5$
13	Diméthylsulfoxyde	1,4	$1,15_5$	$1,2_4$	$1,03_5$	$1,3_5$	1,14

Conditions expérimentales identiques à celles du tableau 21.
Fréquences ν_{OD} : 2.685 cm^{-1} pour l'Heptanol OD, 2.683 pour le Butanol 0D, 2.669 pour l'Alcool Benzylique OD.

(1) K_D/K_H ; erreurs, 10 % environ

(2) $\frac{d_H/d_D}{d_H^\circ/d_D^\circ}$; erreurs 4 à 5 %.

Tableau 28

K_D/K_H et $\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o}$

Molécules Pyrroliques

N°	Donneurs	Pyrroles (1)	Pyrroles (2)	Indoles (1)	Indoles (2)
	Accepteurs				
1	Hexaméthylbenzène	0,9	0,97	0,9	0,97
2	Cyclohexanone	$(0,9_5)$	$(0,90_5)$	$(0,9_6)$	$(0,93_5)$
3	Undécanone	0,9	$0,94_5$	0,8	0,92
4	Acétone	0,8	0,91		
5	Oxyde de butyle	1,0	1,00		
6	Oxyde d'iso-propyle	$0,8_4$	$0,93_5$		
7	Tétrahydropyrane	0,9	0,95		
8	Tétrahydrofurane	0,9	0,95		
9	Eucalyptole	0,9	0,94	$0,9_4$	0,98
10	Pyridine	0,8	$0,93_5$	0,8	0,91
11	Tributylamine	2,3	1,26	1,7	1,36
12	Triéthylamine	$1,2_6$	1,08	1,3	1,11
13	Diméthylsulfoxyde	$0,8_5$	$0,92_5$	1,0	1,00

Conditions expérimentales identiques à celles du tableau 22.

Fréquences ν_{ND} : 2.587 cm^{-1} pour le pyrrole ND et 2.600 (et 2.586) pour l'indole ND.

(1) K_D/K_H ; erreurs 10 % environ

(2) $\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o}$; erreurs 4 à 5 %

Tableau 29

K_D/K_H et $\frac{d_H/d_D}{d_H^o/d_D^o}$

Amines secondaires

N°	Donneurs	Diphénylamines (1)	Diphénylamines (2)	N-méthylanilines (1)	N-méthylanilines (2)
	Accepteurs				
2	Cyclohexanone	(0,6)	(0,89)		
5	Oxyde de Butyle	1,0	1,00		
9	Eucalyptole	0,7	0,94	0,6	$0,95_5$
10	Pyridine	0,6	$0,84_5$	$0,7_6$	0,97
12	Triéthylamine	1,3	1,07	1,7	$1,02_5$
13	Diméthylsulfoxyde	0,6	0,79	$0,7_3$	0,95

Conditions expérimentales identiques à celle du tableau 23.

Fréquences ν_{ND} : 2.548 (et 2.532) pour la Diphénylamine, 2.552 cm^{-1} pour la N-méthylaniline.

3/ Discussion

A) Sens de l'effet isotopique

Pour faciliter la comparaison, on calcule tout d'abord les différents K_D à partir des valeurs de K_H et de K_D/K_H correspondantes, puis on établit les graphiques $K_D = f(K_H)$ pour quelques donneurs (fig. 45 à 47). En l'absence d'effet isotopique, les points figuratifs des différents accepteurs devraient se trouver sur une droite inclinée à 45° ; pour les molécules isotopiques que nous avons examinées, ces points sont presque tous décalés par rapport à la première bissectrice.

On peut également comparer les enthalpies libres de formation des complexes isotopiques. Pour cela, on calcule à partir des rapports K_D/K_H les différences

$$\delta(\Delta G^\circ)_T = (\Delta G^\circ_D - \Delta G^\circ_H)_T \qquad \text{(XXXIII)}$$

$$\delta(\Delta G^\circ)_T = -RT \operatorname{Log}_e K_D/K_H \qquad \text{(XXXIV)}$$

puis

$$(\Delta G^\circ_D)_T = (\delta \Delta G^\circ + \Delta G^\circ_H)_T \qquad \text{(XXXV)}$$

On trace ensuite $(\Delta G^\circ_D)_T = f(\Delta G^\circ_H)_T$; les figures 48 à 50 donnent des exemples des graphiques ainsi obtenus. Un certain nombre de points représentatifs déterminent une droite moyenne qui n'est pas confondue avec la première bissectrice (matérialisée par des traits discontinus). Les points correspondants aux alkyl-amines tertiaires et à la pyridine sont en général décalés de la droite moyenne ; pour les molécules phénoliques on a $\Delta G^\circ_D < \Delta G^\circ_H$ avec la tributylamine par exemple, alors que pour les alcools et les molécules pyrroliques on obtient l'inverse.

D'autre part, avec tous les donneurs, les droites moyennes passent au voisinage de l'origine, excepté avec les alcools ; l'ordonnée à l'origine a, alors, pour valeur ~ 0,5 k.cal.mole^{-1}.

Comme nous l'avions remarqué en 1958 (163 et 164) et lors de l'étude des auto-associations, l'effet isotopique est complexe et n'obéit pas à une loi générale simple ; ceci est en opposition avec ce que certains auteurs avaient pu penser antérieurement par considération de la différence d'énergie des états fondamentaux au zéro (20,25,60,209,216 à 231,247 et 260) : on obtient en effet selon les associations examinées l'égalité des constantes K_D et K_H, ou les inégalités $K_D > K_H$ et $K_D < K_H$, ce dernier résultat étant relativement fréquent ; les complexes nitrophénols-amines étudiées par BELL et CROOKS (15) ainsi que l'auto-association des imidazoles NH et ND, (107), et l'"inversion" de l'effet isotopique dans certains cristaux (86), ne constituent donc pas en fait des exceptions.

Le comportement relatif des couples de molécules isotopiques Y-H et Y-D est différent selon que proton ou deuton sont fixés dans le donneur sur un atome d'oxygène ou d'azote, comme on l'avait remarqué dans la première partie et comme l'avait noté LI et ses coll. (170) par études du pK d'acides ordinaires et deutériés et de molécules NH et ND en solution dans l'eau et l'eau lourde :

- avec les alcools associés à tous les accepteurs, ainsi qu'avec les molécules phénoliques complexées à des "bases" faibles, on a $K_D/K_K \geqslant 1$; on obtient l'inverse lorsque les molécules phénoliques sont associées à des accepteurs dont le caractère "basique" est nettement marqué, mis à part le diméthylsulfoxyde ; il semble y avoir pour ces derniers donneurs une évolution du rapport des constantes isotopiques en fonction de l'"acidité" et de la "basicité" des donneurs et des accepteurs, mais le cas du diméthylsulfoxyde montre que le phénomène est complexe.

- avec les molécules NH et ND, le rapport K_D/K_H est presque toujours égal ou inférieur à l'unité, excepté avec les amines tertiaires ; il n'évolue pas avec l'"acidité" des donneurs.

Il faut enfin noter que la pyridine ne conduit pas à des valeurs de K_D/K_H comparables à celles obtenues avec les amines tertiaires.

On va tenter de voir si des considérations thermodynamiques permettent de mieux comprendre ces résultats, puis on examinera quelle peut être l'influence du phénomène de protonation sur ces effets isotopiques.

B) Considérations thermodynamiques

On envisage le cas le plus simple : on admet que le complexe équimoléculaire $YH + A \rightleftharpoons C$ et son homologue deutérié $YD + A \rightleftharpoons C'$ sont l'un et l'autre de même nature (ou formation de "paires d'ions" dans les deux cas, ou aucune protonation, ni pour Y-H ni pour Y-D).

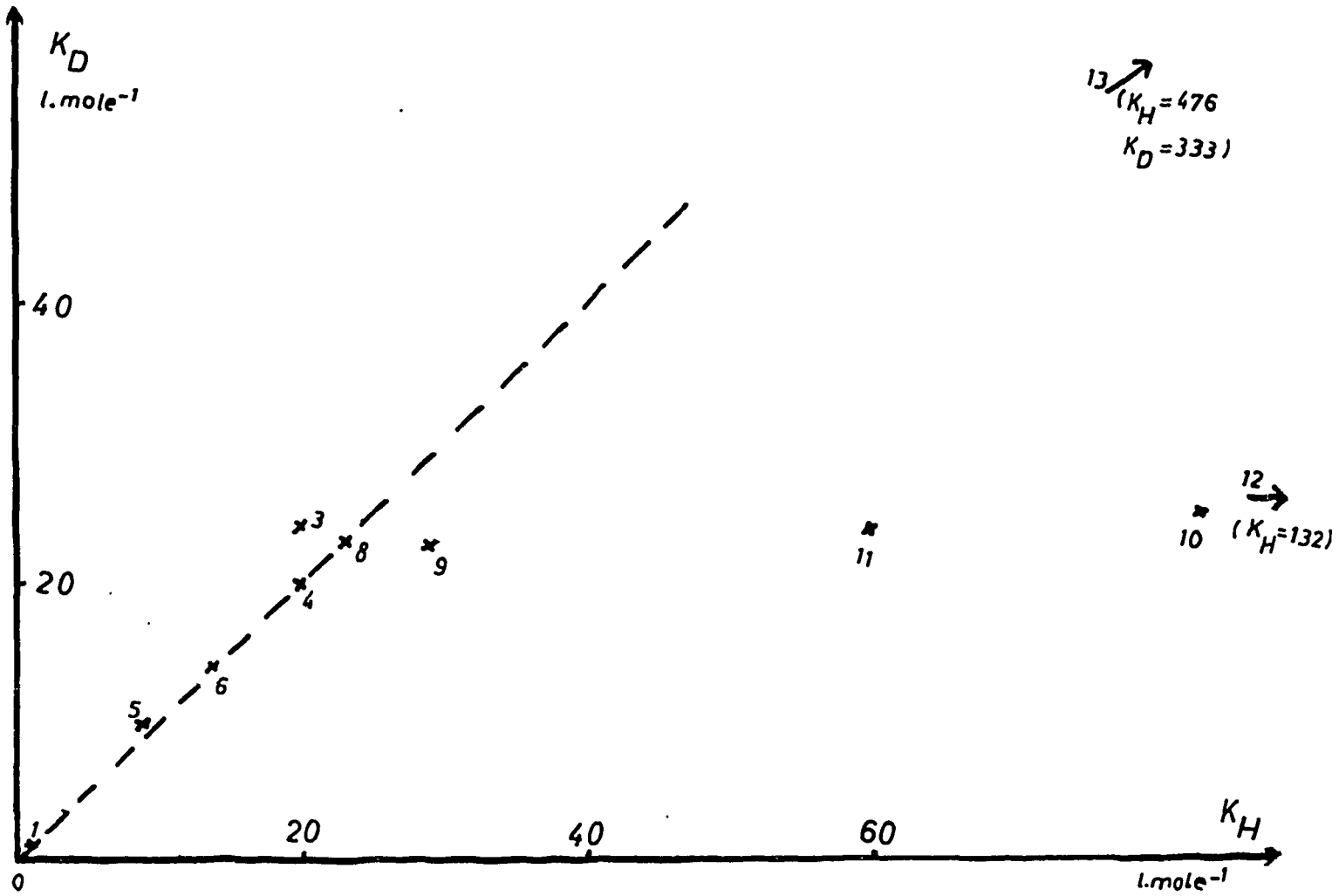


Figure 45 : Comparaison des constantes isotopiques pour les p-chlorophénols OH et OD.
(Repérage des accepteurs, cf. tableau 26).

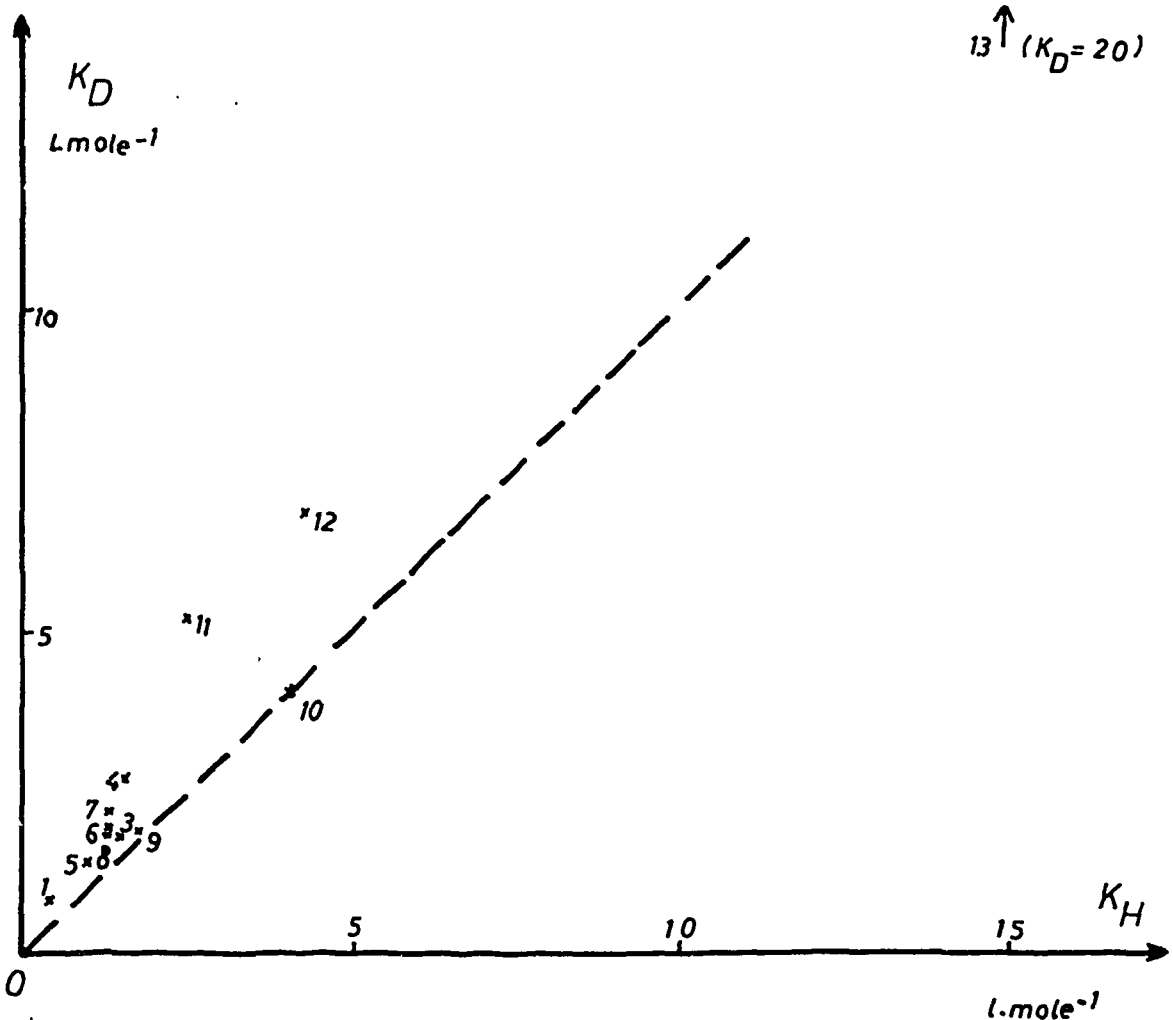


Figure 46 : Comparaison des constantes isotopiques pour les alcools benzyliques OH et OD.
(Repérage des accepteurs, cf. tableau 27).

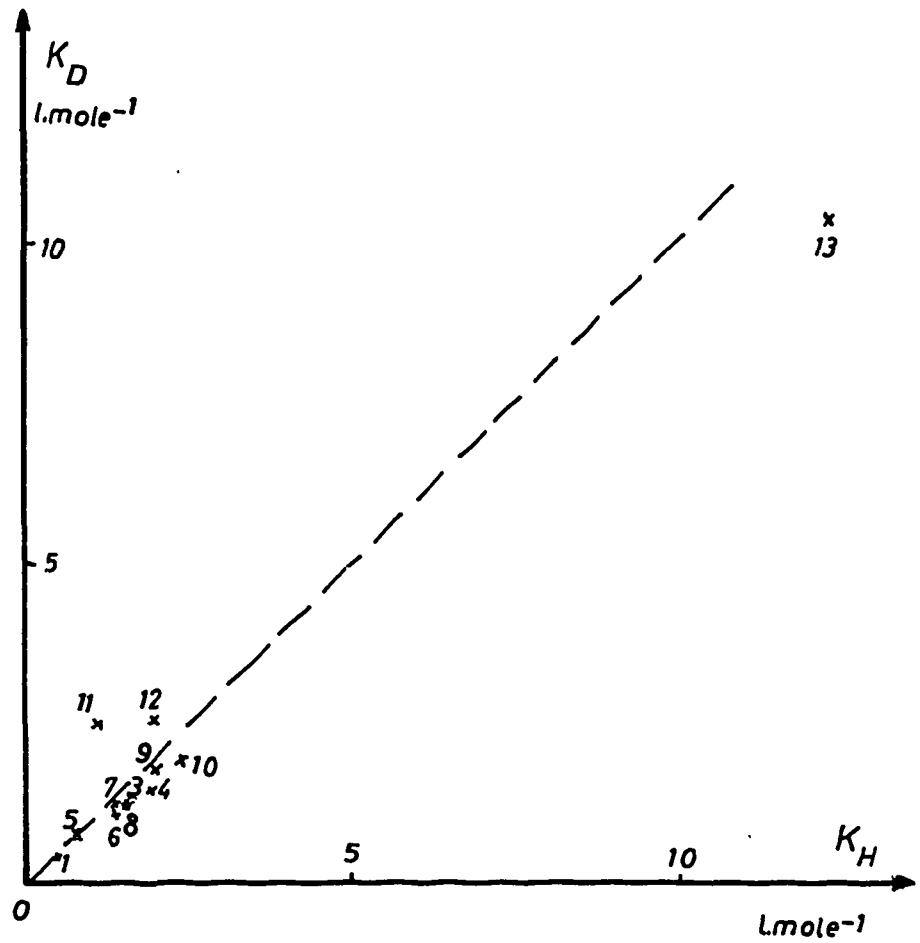


Figure 47 : Comparaison des constantes isotopiques pour les pyrroles NH et ND.
(Repérage des accepteurs, cf. tableau 27).

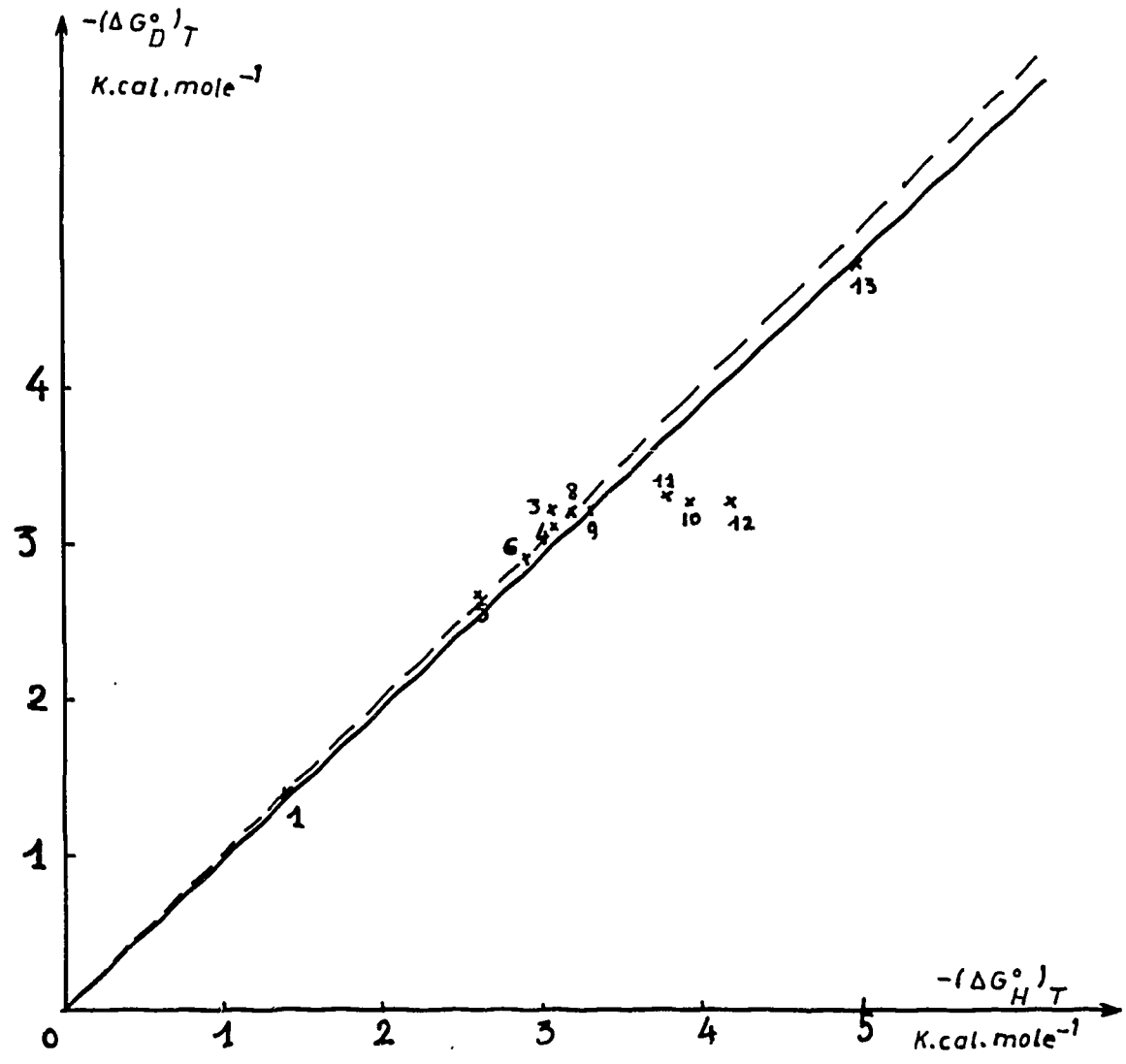


Figure 48 : Comparaison des énergies libres de formation de complexes pour les p-chlorophénols OH et OD.
(Repérage des accepteurs, cf. tableau 26).

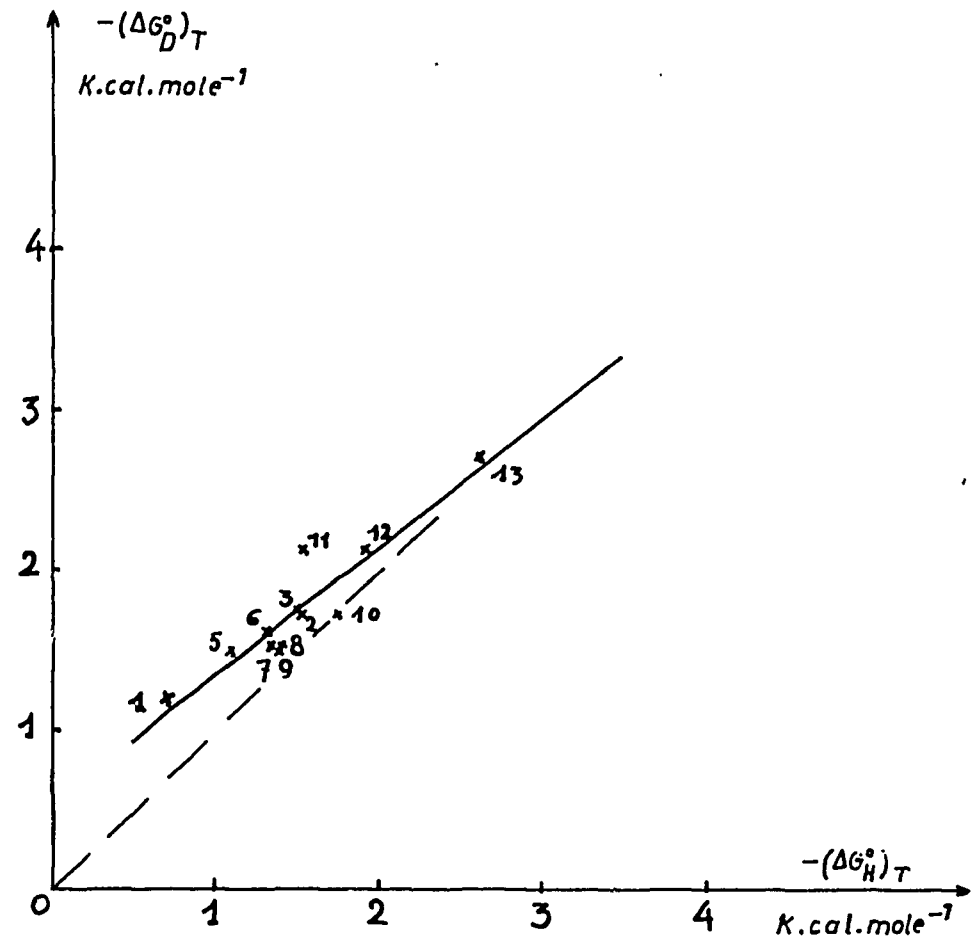


Figure 49 : Comparaison des énergies libres de formation de complexes pour les butanols OH et OD. (Repérage des accepteurs, cf. tableau 27).

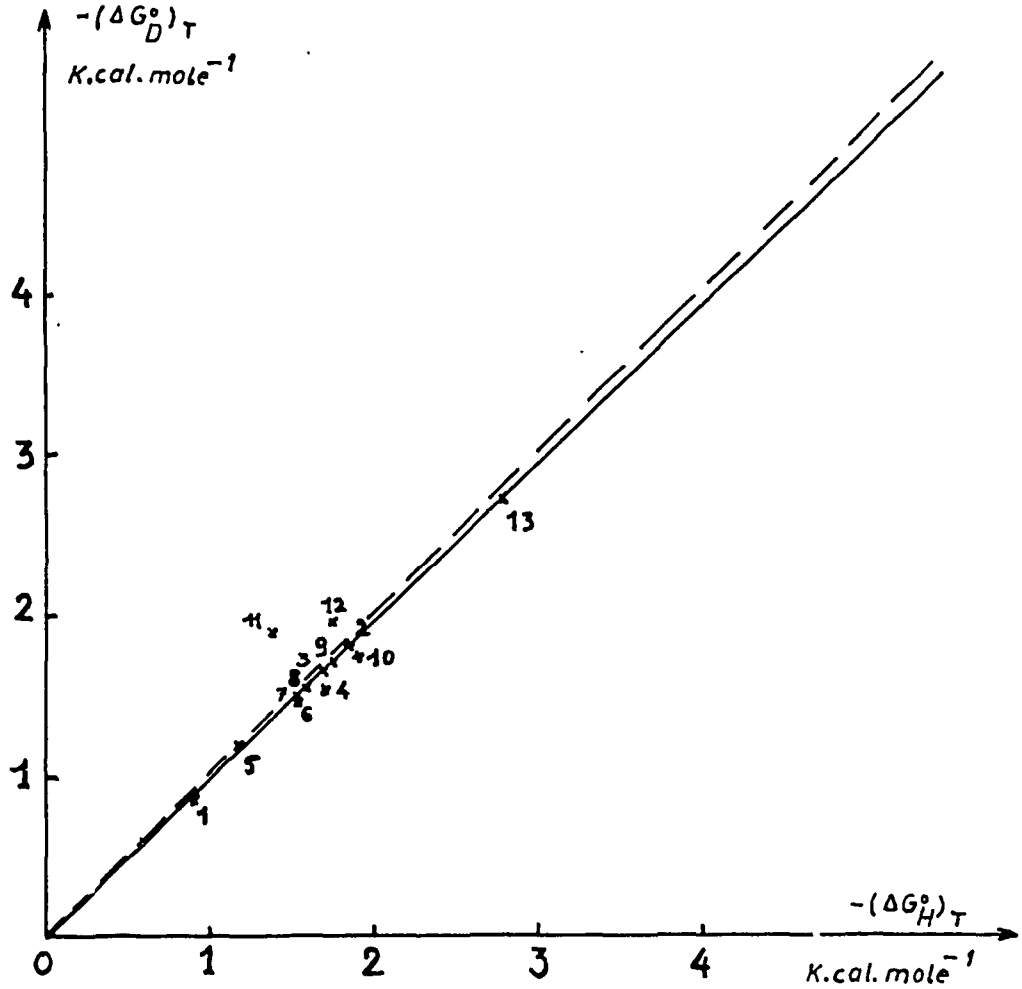


Figure 50 : Comparaison des énergies libres de formation de complexes pour les pyrroles NH et ND. (Repérage des accepteurs, cf. tableau 28).

Pour le complexe C par exemple la constante de formation est donnée par la relation (XVIII). En l'exprimant à l'aide des fonctions de partition, il vient :

$$K_H^o = \frac{Z_C}{Z_{YH} \cdot Z_A} \qquad \text{(XXXVI)}$$

où les Z sont les fonctions de partition respectivement du complexe C, du donneur Y-H et de l'accepteur A. La variation d'énergie libre à volume constant (ou enthalpie libre) est donnée par

$$(\Delta G_H^o)_T = - RT \, \mathrm{Log}_e \frac{Z_C}{Z_{YH} \cdot Z_A} \qquad \text{(XXXVII)}$$

On a une relation analogue pour $(\Delta G_D^o)_T$. Finalement :

$$K_D^o/K_H^o = \frac{Z_{YH}}{Z_{YD}} \cdot \frac{Z_{C'}}{Z_C} \qquad \text{(XXXVIII)}$$

Y est commun à Y-H et Y-D, les poids moléculaires sont donc voisins, les moments d'inertie varieront peu. Donc les $Z_{\text{translation}}$ et les Z_{rotation} isotopiques sont identiques en première approximation.

De même $Z_{\text{électronique}}$ n'est que faiblement modifiée, quand on passe de la molécule hydrogénée à la deutériée. La validité de ces approximations est encore plus grande pour les complexes C et C' (en supposant toujours qu'ils sont obtenus tous les deux ou sans formation de "paires ioniques", ou bien avec "transfert" de proton et de deuton). Le rapport des constantes isotopiques est donc donné par :

$$K_D^o/K_H^o = \frac{Z_{YH}}{Z_{YD_{nucl.}}} \cdot \frac{Z_{YH}}{Z_{YD_{vibr.}}} \cdot \frac{Z_{C'}}{Z_{C_{nucl.}}} \cdot \frac{Z_{C'}}{Z_{C'_{vibr.}}} \qquad \text{(XXXIX)}$$

On ne change pas les états de spin pour un complexe de même nature, qu'il soit formé par pont hydrogène ou deutérium; les spins nucléaires n'interviennent également pas :

$$Z_{C_{nucl.}} = Z_{A_{nucl.}} \cdot Z_{YH_{nucl.}} \qquad \text{(XL)}$$

$$Z_{C'_{nucl}} = Z_{A_{nucl.}} \cdot Z_{ZD_{nucl.}} \qquad \text{(XL')}$$

En définitive, on a donc :

$$K_D^o/K_H^o = \frac{Z_{YH}}{Z_{YD\ vibr.}} \cdot \frac{Z_{C'}}{Z_{C\ vibr.}} \qquad \text{(XLI)}$$

S'il y a i vibrations mises en jeu, la fonction de partition de vibration est donnée par

$$Z_{vibr.} = \prod_i \left[\frac{e^{-\frac{h\omega_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\omega_i}{kT}}} \right] \qquad \text{(XLII)}$$

Les fréquences de A complexé ne sont pas modifiées, au plus simple degré d'approximation, lorsqu'on remplace l'atome d'hydrogène par du deutérium. On ne tient compte par conséquent que des fréquences de groupe de Y-H et de Y-D. Pour Y-H,

$$Z_{H_{vibr.}} = \prod_i \left[e^{-\frac{h\omega_{YH}}{2kT}} \cdot e^{\frac{h\omega_{iC}}{2kT}} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h\omega_{iC}}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\omega_{iYH}}{kT}}} \right] \qquad \text{(XLIII)}$$

A la température ordinaire, $1 - e^{-\frac{h\omega_i}{kT}}$ est petit et voisin de $\frac{h\omega_i}{kT}$:

$$Z_{H_{vibr.}} = \prod_i \left[e^{-\frac{h\omega_{iYH}}{2kT}} \cdot e^{\frac{h\omega_{iC}}{2kT}} \cdot \frac{\omega_{iC}}{\omega_{iYH}} \right] \qquad \text{(XLIII')}$$

Il en est de même pour Y-D ; en posant :

$$\Delta\omega_{iH} = \omega_{iYH} - \omega_{iC} \qquad \text{(XLIV)}$$

et

$$\Delta\omega_{iD} = \omega_{iYD} - \omega_{iC'}. \qquad \text{(XLIV')}$$

il vient :

$$K_D^o/K_H^o = \prod_i \left[e^{-\frac{h\Delta\omega_{iH}}{2kT}} \cdot \frac{h\Delta\omega_{iD}}{e^{2kT}} \cdot \left(\frac{\omega_{iC'}}{\omega_{iYD}} \cdot \frac{\omega_{iYH}}{\omega_{iC}} \right) \right] \qquad \text{(XLV)}$$

Si les vibrateurs Y-H et Y-D sont suffisamment isolés, ce qui, comme on l'a vu, semble être le cas pour les molécules examinées ici, on a 3n - 6 vibrations fondamentales : une vibration de valence (ν) et deux de déformations (δ et γ). La relation (XLV) permettrait de calculer le rapport des constantes isotopiques si l'on connaissait ces trois vibrations pour toutes les molécules. Ce n'est malheureusement pas le cas ; en particulier les vibrations γ des complexes utilisés au cours de ce travail ne sont actuellement pas connues.

On tente alors de simplifier cette relation : le rapport $\omega_{iYH}/\omega_{iYD}$ est voisin de $\sqrt{2}$ et l'on peut penser que le rapport $\omega_{iC'}/\omega_{iC}$ est proche de $1/\sqrt{2}$; le terme entre parenthèse de la relation (XLV) serait donc voisin de 1. Cette approximation peut paraître justifiée par la remarque suivante : dans la relation (XLIII), l'expression $e^{-\frac{h\omega_k}{kT}}$ varie de 0,13 pour les fréquences de l'ordre de 500 cm^{-1} à 4.10^{-5} pour 3 000 cm^{-1} (118') ; le dernier terme de cette relation est donc peu différent de un, ce qui revient à supposer que toutes les molécules sont dans l'état fondamental à la température ordinaire. Dans ces conditions, la fonction de partition de vibration se réduirait alors à :

$$Z_{H_{vibr.}} \simeq \prod_i \left[e^{-\frac{h\omega_{iYH}}{2kT}} \cdot e^{\frac{h\omega_{iC}}{2kT}} \right] \qquad \text{(XLIII')}$$

Finalement le rapport K_D^o/K_H^o serait donné par la relation :

$$K_D^o/K_H^o \simeq \prod_i \left[e^{-\frac{h\Delta\omega_{iH}}{2kT}} \cdot e^{\frac{h\Delta\omega_{iD}}{2kT}} \right] \qquad \text{(XLVI)}$$

qui est comparable à celle que WIBERG (262) a établi en cinétique chimique dans l'hypothèse des complexes activés.

Cependant, les molécules n'étant certainement pas toutes à l'état fondamental, il convient de savoir qu'elle est la validité de l'approximation faite ci-dessus. D'après nos résultats, pour les vibrations de valence, on peut vérifier, à l'aide des tableaux 1 à 8 de la première partie, que l'on a $\nu_C/\nu_{C'}$ inférieur à ν_{YH}/ν_{YD} de 1 à 2 % au maximum, lorsqu'on est certain que les complexes par pont hydrogène et deutérium sont de mêmes natures (sans transfert de proton par exemple). Avec le chloroforme deutérié (157), les effets de solvant provoquent des déplacements de fréquence de plus faible amplitude pour les vibrations de déformation que pour les vibrations de valence ; si cette remarque est applicable également aux molécules que nous avons étudiées, on doit avoir $\frac{\omega_{iYH}}{\omega_{iYD}} \simeq \frac{\omega_{iC}}{\omega_{iC'}}$ avec une assez bonne approximation.

Mais, dans le cas de la dimérisation en solution des acides acétiques OH et OD, pour lesquels toutes les vibrations sont connues, LASCOMBE (159) a montré que seule la relation (XLV) était applicable : pour cette molécule, les vibrations de valence diminuent bien en fréquence par deutériation du vibrateur OH, mais les fréquences de déformation, elles, augmentent suffisamment pour rendre K_D/K_H inférieur à l'unité. A notre connaissance, il n'y a pas actuellement de résultats expérimentaux confirmant ce calcul ; la mesure de POTTER, BENDER et RITTER (209) concerne en effet l'association du CD_3CO_2D en phase vapeur (K_D/K_H est alors > 1).

Le manque de renseignements spectroscopiques pour les complexes étudiés dans ce mémoire ne permet donc pas d'effectuer un calcul thermodynamique rigoureux, qui ne tiendrait d'ailleurs pas compte de la présence éventuelle dans la solution de mélange de complexes formés avec ou sans "transfert" du proton et du deuton ; le phénomène de protonation a certainement une influence sur le sens de l'effet isotopique, comme on l'a montré (86 et 253) en étudiant les modifications de distance interatomique dans les cristaux liés par pont hydrogène et deutérium.

C) Effet isotopique et formation de "paires d'ions"

On a vu, lors de la détermination des constantes K_H, qu'avec certains donneurs et accepteurs on obtenait en même temps dans la solution des complexes Y-H ... A et Y^- ... $^+$H-A ; les effets isotopiques se traduisant toujours par des différences quantitatives et non qualitatives, les donneurs deutériés correspondants s'associeront aux mêmes accepteurs en formant des complexes analogues (Y-D ... A et Y^- ... $^+$D-A) mais en proportion différente.

Pour les complexes hydrogénés, les quantités respectives de Y-H ... A et de Y^- ... $^+$H-A dépendront non seulement du caractère "basique" de l'accepteur, mais aussi du caractère plus ou moins "acide" du donneur ; d'autre part le phénomène de transfert sera beaucoup plus facile avec le composé hydrogéné qu'avec le composé deutérié, en raison de l'effet tunnel(*) (270).

Dans cette optique, nous allons successivement considérer le cas des complexes pour lesquels l'association est plus poussée avec le donneur hydrogéné qu'avec son homologue deutérié, puis le cas inverse.

a) $K_D \leqslant K_H$

C'est le cas des phénols et des alpha-naphtols, donneurs à caractère "acides" nettement marqué, associés à des "bases" fortes (sauf le diméthylsulfoxyde).

Pour un accepteur, le rapport K_D/K_H évolue avec l'"acidité" relative des donneurs : par exemple avec la pyridine, on obtient 0,75, 0,5 et 0,3 respectivement pour les phénols, les alpha-naphtols et les p-chlorophénols OH et OD.

De même, pour un couple de donneurs isotopiques, on peut noter une évolution avec la "basicité" de l'accepteur : pour le phénol on a $K_D/K_H = 1$ lorsqu'il est associé avec l'eucalyptole, 0,75 avec la pyridine, 0,4 avec la triéthylamine.

On peut penser que la proportion de "paire d'ions" est plus importante avec les molécules ordinaires qu'avec les composés deutériés correspondants en raison de l'effet tunnel. Pour chaque type d'associations les proportions de complexe YH ... A et Y^- ... $^+$HA, ne sont sans doute pas les mêmes que YD ... A et Y^- ... $^+$DA, ce que semble confirmer les spectres pris dans l'ultra-violet : on a bien proportionnellement plus d'ions para-chlorophénoxydes avec le para-chlorophénol ordinaire associé à la triéthylamine par exemple, qu'avec le para-chlorophénol OD complexé avec le même accepteur (la densité optique à 2 850 Å est plus faible dans le cas du mélange de para-chlorophénols OH et OD, traduisant une quantité relativement moins importante de $ClC_6H_4O^-$ dans ce mélange, isotopique, pour les mêmes concentrations totales de donneurs et d'accepteurs que celles utilisées p. 62).

b) $K_D \geqslant K_H$

On obtient un tel résultat avec les alcools, que l'on peut considérer comme des "acides" faibles au sens de LEWIS, et avec les molécules phénoliques associées à des accepteurs de basicité faible. La formation de "paires d'ions" est pour ces complexes moins probable que précédemment. C'est l'association sans "transfert" de proton (ou de deuton) qui devrait être prépondérante. On peut donc concevoir un renversement du phénomène, les concentrations en YH ... A, Y^- ... $^+$HA, YD ... A et Y^- ... $^+$DA étant relativement très différentes de celles obtenues lors de l'association d'un "acide" fort et d'une "base" forte.

L'examen du cas de la triéthylamine et de la tributylamine semble également confirmer que le phénomène de "transfert" a bien une influence sur le sens de l'effet isotopique : les points représentatifs de ces deux accepteurs sont inégalement placés par rapport à la droite moyenne définie par les autres accepteurs dans les diagrammes $(\Delta G^o_D)_T = f(\Delta G^o_H)_T$: pour les phénols et les alpha-naphtols, l'écart à la linéarité est plus grand avec la triéthylamine qu'avec la tributylamine ; on peut donc penser que le phénomène de protonation est moins important avec cette dernière. Avec les alcools et les molécules pyrroliques (donneurs moins "acides") on a $\Delta G^o_D > \Delta G^o_H$ avec ces accepteurs et c'est le point de la tributylamine qui s'écarte le plus de la droite.

Cependant la formation de "paires d'ions" ne permet pas de rendre compte de tous les résultats : en effet avec les molécules pyrroliques et les amines secondaires on a : $K_D/K_H \leqslant 1$ avec la plupart des accepteurs, alors qu'avec la triéthylamine et la tributylamine on a un résultat opposé ; il faut également rappeler que le diméthylsulfoxyde, qui est considéré généralement comme le plus

---

(*) cf. note p. 66 ; l'élargissement des bandes, remarqué dans la première partie lorsqu'il y a "protonation" (au moins partielle) est plus important pour le vibrateur Y-H que pour son homologue Y-D.

"basique" des accepteurs que nous utilisons, ne conduit pas aux valeurs les plus basses du rapport K_D/K_H, même avec les molécules phénoliques. L'influence de la nature chimique de l'accepteur et de l'atome sur lequel est fixé proton ou deuton dans les molécules Y-H et Y-D est donc important. Cette remarque est à rapprocher de celle que GALLAGHER (86) a faite sur les cristaux.

D) Comparaison avec les résultats obtenus dans l'étude des auto-associations

Comme on l'a vu, ce n'est que pour les pyrroles auto-associés (et vraisemblablement pour les imidazoles) qu'on observe une stabilité plus grande du complexe formé par pont hydrogène, malgré le très grand nombre d'études faites sur ce sujet (cf. bibliographie au début de l'étude comparée des auto-associations).

Dans l'hypothèse de la formation de "paires d'ions" et de son influence sur l'effet isotopique, on peut comparer qualitativement, pour un couple de donneurs Y-H et Y-D, auto-association et complexation :

a) Cas des molécules OH et OD

Lorsque le phénomène de "transfert" se produit, on a vu que l'on obtenait des rapports K_D/K_H inférieurs à l'unité. Pour cela il faut mettre en présence un donneur suffisamment "acide" et un accepteur suffisamment "basique".

Dans le cas de l'auto-association, le remplacement de l'hydrogène par du deutérium ne modifie que très peu la "basicité" de l'atome accepteur par effet inductif (75, 76, 109 à 111 et 241) puisque notre méthode n'a pas permis de distinguer les complexes Y-H ... Y-H et Y-H ... Y-D d'une part et Y-D ... Y-H et Y-D ... Y-D d'autre part. Eventuellement, si ces complexes sont formés de "paires d'ions", la substitution isotopique a, alors, une influence trop faible sur le phénomène de "transfert" pour être décelée par notre étude.

b) Cas des molécules NH et ND

On peut penser qu'il en est de même avec ces molécules ; mais il s'ajoute un phénomène lié au remplacement de l'oxygène par l'azote et pour les molécules pyrroliques, le fait que l'azote est inclus dans le cycle. Il faut de plus rappeler l'évolution des auto-associations des molécules de pyrroles, d'indoles et de carbazoles NH et ND (cf. p. 53).

En résumé : Aucune loi générale ne se dégage des effets isotopiques que nous avons observés avec les divers complexes examinés au cours de ce travail. Comme pour les cristaux liés par pont hydrogène et deutérium (86), cet effet semble être sous la dépendance de plusieurs facteurs ; schématiquement on peut distinguer :

- des effets dus aux valeurs de fréquence des vibrations de valence et de déformation, que l'on pourra évaluer dans chaque cas par un calcul thermodynamique, lorsque toutes les vibrations seront connues.

- des effets chimiques dus à la nature de l'oxygène et de l'azote, à la nature chimique du donneur et de l'accepteur, et enfin au phénomène de "protonation".

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Elles sont identiques à celles employées dans la première partie de ce mémoire, exception faite du spectromètre, qui est pour cette étude un appareil Perkin Elmer, modèle 13 G équipé d'un avant prisme en bromure de potassium et d'un réseau à 75 traits par mm ("blaze" pour 12 μ) ; on l'a utilisé en simple faisceau pour disposer du maximum d'énergie, ce qui permet d'employer des ouvertures de fentes faibles (elles ont été portées en bas des tableaux de résultats ainsi que les épaisseurs de cuve et les concentrations en donneur et en accepteur).

La longueur des cuves à épaisseur variable est déterminée de façon classique : on repère le zéro réel du vernier par interférence, après avoir réduit suffisamment son épaisseur.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Dans une première partie, on a comparé par Spectrométrie Infra-Rouge les abaissements relatifs de fréquence ,

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D = \left(\frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}}\right)_D,$$

des vibrateurs Y-D à ceux des vibrateurs Y-H correspondants. On a examiné de cette façon le comportement des phénols, alpha-naphtols, para-chlorophénols, pentachlorophénols, des alcools heptyliques, butyliques, benzyliques, trichloréthyliques, des acides acétiques, trichloracétiques OH et OD, des acides chlorhydriques HCl et DCl, des pyrroles, indoles, carbazoles, diphényl-amines, N-méthylanilines et N-méthylacétamides NH et ND gazeux et dissous dans divers solvants inertes ou accepteurs.

Il est confirmé que l'on a toujours

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H \geqslant \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D ;$$

cette inégalité ne résulte (pour les vibrateurs examinés) ni de couplage entre vibrations de valence ν_{YH} et ν_{YD} et les autres vibrations des molécules hydrogénées ou deutériées, ni de la différence d'énergie des molécules isotopiques au zéro, ni du double minimum de potentiel dans les courbes d'énergie.

Si l'on compare les différences

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_H - \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_D$$

obtenues avec les molécules chlorées et non chlorées de même fonction chimique, on observe une évolution ; l'accolement de noyaux benzéniques les modifie également. Cela nous a conduit à envisager l'existence d'interactions entre états vibratoires et électroniques. Cependant le comportement différent des molécules OH et OD et des molécules NH et ND montre que le phénomène est complexe.

Dans une seconde partie, on a examiné quantitativement des associations moléculaires formées en solution dans un solvant inerte par pont hydrogène et par pont deutérium.

On a étudié tout d'abord l'auto-association dans le tétrachlorure de carbone et à température ordinaire d'une série de donneurs de proton et de deuton : phénols, alpha-naphtols, para-chlorophénols , alcools heptyliques, butyliques, benzyliques OH et OD, pyrroles, indoles, carbazoles, diphénylamines et N-méthylanilines NH et ND. Pour cela, on a mesuré les densités optiques au maximum d'absorption des bandes de valence correspondant aux vibrateurs Y-H et Y-D libres et on a tracé les courbes de ces densités optiques en fonction des concentrations initiales de donneurs hydrogénés et deutériés . On a dû éviter toute variation accidentelle du titre isotopique des donneurs Y-D, ce qui aurait conduit à des résultats erronés ; on a donc déterminé préalablement les conditions opératoires permettant de supprimer les risques de pollution isotopique.

Nos observations sont en bon accord avec les travaux antérieurs concernant l'auto-association des donneurs hydrogénés.

Les couples de donneurs deutériés et hydrogénés donnant les résultats suivants : avec les indoles NH et ND et les para-chlorophénols OH et OD, il n'y a aucun effet isotopique appréciable,

dans la gamme de concentrations utilisées ; le pyrrole N-deutérié s'auto-associe moins que le pyrrole ordinaire, ce qui est à rapprocher des résultats de GRIMISON pour l'imidazole ; pour toutes les autres molécules, on observe le phénomène inverse, en accord avec une série de travaux concernant les alcools et les phénols OH et OD.

On a déterminé ensuite une centaine de constantes d'associations formées en solution dans le tétrachlorure de carbone et à température ordinaire entre treize accepteurs et les mêmes donneurs hydrogénés que précédemment (excepté le carbazole, en raison de sa trop faible solubilité dans les solvants inertes).

Pour chaque association, on a calculé, à partir des densités optiques, les constantes K_H ; celles-ci sont en général voisines des valeurs relevées dans la littérature.

Nos résultats, comme ceux d'autres auteurs, peuvent être présentés sous forme d'échelle de pK_H ($pK_H = \log_{10} K_H$), à condition de ne porter sur une même échelle que des donneurs (ou des accepteurs) ayant la même fonction chimique ; il n'est donc pas possible de tracer une échelle unique de "basicité et d'acidité" utilisable dans tous les cas.

D'autre part, le spectre ultra-violet d'une solution dans l'éther de pétrole de para-chlorophénol et de triéthylamine présente une bande attribuable à l'ion para-chlorophénoxyde : l'association para-chlorophénol-triéthylamine se fait donc, au moins partiellement, avec formation de "paires d'ions" ; par analogie, on peut penser qu'il en est de même dans la solution chlorocarbonique et pour les autres molécules phénoliques associées aux amines tertiaires.

La comparaison des K_H et des abaissements relatifs de fréquence, mesurés dans la première partie de ce travail, permet de confirmer qu'il n'y a pas de relation univoque entre ces grandeurs.

Pour les mêmes associations que ci-dessus et dans les mêmes conditions on a comparé ensuite les constantes isotopiques de formation de complexes K_D et K_H. En raison de la labilité de l'atome de deutérium de la liaison pontale, on n'a pu mesurer séparément K_D et K_H avec une précision suffisante ; on a préféré évaluer les rapports de ces constantes en appliquant une méthode adaptée à ce genre de comparaison. On a travaillé avec des donneurs dont la teneur isotopique en Y-D est voisine de 50 %, ce qui a l'avantage de placer les molécules hydrogénées et deutériées dans des conditions identiques, d'obtenir une meilleure précision sur K_D/K_H et de limiter les risques de dédeutériation des molécules marquées au deutérium ; comme pour l'étude des auto-associations, il est en effet indispensable qu'au cours des mesures il n'y ait aucun changement du titre isotopique du donneur ; on a donc pris les mêmes précautions que précédemment et on a vérifié en outre qu'il n'y avait pas échange du deutérium du donneur Y-D avec l'un des hydrogénes de l'accepteur (seule la cyclohexanone semble se prêter à un tel échange).

La littérature contient peu de résultats comparables aux nôtres. Cependant, les quelques valeurs qui ont été publiées sont en bon accord qualitatif avec celles que nous avons présentées : le sens de l'effet isotopique obtenu ici est le même que celui qui avait été remarqué antérieurement avec six complexes formés par l'association de donneurs et d'accepteurs, différents de ceux que nous avons employés, mais possédant les mêmes fonctions chimiques ; pour le complexe phénols-tétrahydrofurane, notre résultat est voisin de celui de PLOURDE.

Le rapport isotopique des constantes K_D/K_H est supérieur à l'unité avec les alcools associés à tous les accepteurs (excepté la pyridine, pour lequel il est égal à un). Avec les autres donneurs, on a soit l'égalité des constantes isotopiques, soit $K_D < K_H$, soit $K_D > K_H$, suivant les accepteurs mis en jeu ; mais, pour un accepteur donné, le sens de l'effet isotopique n'est pas le même avec les donneurs OH et OD et avec les donneurs NH et ND. K_D est assez fréquemment inférieur au K_H correspondant, ce qui n'avait été jusqu'à présent remarqué que pour l'association du 2-4 dinitrophénol avec la pyridine et l'auto-association de deux molécules azotées NH et ND (imidazoles, examinés par GRIMISON, et pyrroles, étudiés au cours du présent travail).

Contrairement à ce que pensaient certains auteurs, par considération de la différence d'énergie au zéro absolu des molécules libres et complexées, la substitution du deutérium à l'hydrogène dans une liaison pontale n'en provoque donc pas toujours le renforcement. Il n'y a, apparemment, pas de loi simple régissant l'effet de la substitution isotopique dans un complexe en solution ; l'effet isotopique dépend certainement de différents facteurs, comme c'est également le cas pour les cristaux liés par ponts hydrogène et deutérium.

Notre étude permet de penser qu'il faut distinguer :

- des effets thermodynamiques : la seule considération des vibrations de valence des molécules libres et complexées ne permet pas de les préciser et de les évaluer ; il faudrait tenir compte de toutes les vibrations fondamentales de ces molécules, donc déterminer en outre les valeurs des fréquences de leurs vibrations de déformation.

- des effets chimiques : comme on l'avait déjà remarqué dans la première partie de ce mémoire, les molécules NH et ND ont un comportement différent des molécules OH et OD ; il y a donc, sans doute, une influence due à l'azote et à l'oxygène. Il faut également tenir compte de la nature chimique de l'accepteur, comme en témoigne par exemple la comparaison des résultats obtenus avec la pyridine et avec les alkylamines tertiaires. Enfin la formation de "paires ioniques" dans la solution a, semble-t-il, une grande importance sur le sens de l'effet isotopique.

Signalons, pour terminer, qu'après avoir indiqué le processus de préparation des molécules deutériées, on a expliqué les anomalies observées avec quelques molécules N-deutériés. - Avec l'indole, le mode de deutériation conduit soit à C_8H_6ND, soit à $C_8H_4D_2ND$; la distillation de l'indole ND provoque une migration du deutérium et l'on obtient dans le distillat $C_8H_4D_2ND$ (mélangé peut-être parfois avec C_8H_5DND). - Les indole, carbazole et diphénylamine N-deutériées, dissous dans les solvants inertes, ont des spectres complexes : le dédoublement de la bande correspondant à la vibration de valence ν_{ND} s'explique, semble-t-il, par l'existence de résonances de Fermi.

APPENDICE I

PRÉPARATION DES COMPOSÉS DEUTERIES

Les donneurs utilisés dans ce travail possédent un hydrogène mobile, dont le remplacement par du deutérium est facile. On a donc préparé la plupart des composés Y-D par échange, exception faite de l'acide acétique OD et de l'acide chlorhydrique DCl ; la préparation de ce dernier a été décrite par ailleurs (163 et 164) et ne sera pas redonnée ici. Pour l'indole, plusieurs méthodes sont employées selon que l'on désire obtenir C_8H_6ND, C_8H_5DND, $C_8H_4D_2ND$ ou le mélange de ces molécules.

Toutes les opérations sont effectuées dans un caisson étanche, à l'abri de l'humidité atmosphérique.

Avant mise en oeuvre, les composés hydrogénés de départ sont purifiés par les moyens classiques appropriés à chaque cas. On vérifie ensuite qu'ils ne contiennent pas d'impuretés, en déterminant leurs constantes physiques et par examen de leurs spectres infra-rouges.

1/ Deutériation

a) Echange avec l'eau lourde

On agite quelques instants à température ordinaire le produit à deutérier avec de l'eau lourde à 97 % en deutérium, puis on décante. Le cas échéant l'opération est renouvellée avec une nouvelle charge d'eau lourde. On opère de cette façon pour obtenir l'heptanol, le butanol et l'alcool benzylique OD et le pyrrole et les N-méthyl-aniline et acétamide ND.

Il est parfois avantageux d'élever la température du mélange réactionnel, ce qui augmente la vitesse d'échange ; c'est le cas pour le phénol, l'alpha-naphtol, le para-chlorophénol, le pentachlorophénol, le trichloréthanol et l'acide trichloracétique OD, ainsi que pour la diphénylamine ND et l'indole ; avec ce dernier composé, on obtient alors un mélange de C_8H_5DND, $C_8H_4D_2ND$ et de C_8H_6ND (voir appendice II et réf. 120, et 166).

b) Echange avec l'eau lourde dans un solvant d'homogénéisation

Pour préparer le carbazole ND on est conduit à travailler en phase homogène, de façon à obtenir ce composé rapidement : on mélange le carbazole ordinaire avec l'eau lourde et on ajoute la quantité d'acétone juste suffisante pour n'avoir qu'une seule phase.

Si l'on désire obtenir C_8H_6ND sans les autres indoles polydeutériés, on opère comme pour le carbazole.

c) Préparation de l'acide acétique OD

On fait réagir des quantités stochiométriques d'eau lourde et d'anhydride acétique, selon la méthode habituelle (144 et 155).

2/ Séparation, séchage et purification des produits deutériés

En général une simple décantation permet de séparer les composés ainsi deutériés de l'eau lourde ; en raison de la solubilité de l'acide trichloracétique dans l'eau, on a dû l'extraire de la solution par agitation avec du benzène ; on précipite le carbazole (ou l'indole ND) du mélange d'eau lourde et d'acétone par addition d'un excès d'eau lourde ; enfin la N-méthyl-acétamide est séparée par cristallisation.

Les produits sont ensuite séchés par pompage sous vide, après évaporation du benzène le cas échéant ; on porte le carbazole et le pentachlorophénol à une température comprise entre 100 et 150°C durant ce pompage.

Certains donneurs (phénol et pyrrole par exemple) s'oxydent facilement ; comme il est probable que les molécules légères et lourdes ne s'oxydent pas avec la même vitesse, on purifie les composés extemporanément. Pour cela on utilise les moyens mis en oeuvre pour les molécules ordinaires correspondantes : la plupart sont distillées à pression normale à l'abri de l'humidité atmosphérique ; le pentachlorophénol et l'acide trichloracétique OD ainsi que le carbazole et la diphénylamine ND sont purifiés par cristallisation fractionnée dans le benzène ou l'acétone. C'est également le cas de l'indole ND ; celui-ci pourrait être distillé, mais il se produit alors une migration du deutérium de la position 1 du noyau indolique vers les positions 2 et 3 (voir appendice II et réf. 120 et 166) ; on ne distillera donc les indoles deutériés que si l'on veut obtenir un mélange des indoles C_8H_6ND, C_8H_5DND et $C_8H_4D_2ND$(*).

3/ Contrôle des composés deutériés

On vérifie la pureté chimique des produits et on détermine leur teneur en deutérium.

a) Vérification de la pureté chimique

On mesure les constantes physiques de tous les échantillons préparés ; dans tous les cas, on obtient des constantes identiques, aux erreurs d'expérience près, à celles des composés légers correspondant.

Pour plus de sûreté, on procède également à un contrôle spectrographique, en opérant de la façon suivante : on laisse une solution de chaque donneur Y-D dans le tétrachlorure de carbone se dédeutérier complètement par échange avec l'eau atmosphérique (ce qui ne demande que quelques dizaines de minutes pour les composés étudiés dans ce travail) ; on vérifie alors que le spectre infra-rouge de cette solution est identique à celui d'une solution du donneur ordinaire correspondant, à la même concentration. On peut ainsi vérifier qu'on n'introduit pas d'impuretés au cours de la préparation et de la purification des composés deutériés, même dans le cas où le spectre Infra-Rouge de ces composés présente un nombre de bandes plus important que prévu : ainsi par exemple, les spectres d'indole, de carbazole et de diphénylamine ND présentent deux bandes dans la région spectrale où on attend la bande correspondant aux vibrateurs ND ; après dédeutériation de ces composés, on obtient des spectres identiques à ceux des molécules ordinaires homologues ; on est donc certain que le dédoublement de la bande ν_{ND} n'est pas dû à une impureté (cf. appendice II et réf. 166).

b) Teneur isotopique

En dernier lieu, on détermine le titre en deutérium de chaque donneur Y-D par dosage spectrométrique au maximum de la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence des groupements Y-H résiduels. (cf. seconde partie p. 43).

Par mélange de ces composés deutériés et des composés ordinaires, on amène ensuite la teneur isotopique à la valeur désirée, en général au voisinage de 50 % en Y-D.

(*) On peut obtenir ce dernier en échangeant l'indole ordinaire avec de l'eau lourde acidulée à pH inférieur à 1 (voir appendice II et réf. 120, 146 et 182).

APPENDICE II

ÉTUDE COMPLÉMENTAIRE DES INDOLES, CARBAZOLE ET DIPHENYLAMINE DEUTERIES UTILISÉS AU COURS DE CE TRAVAIL (*)

Les indoles deutériés et le carbazole ND ont, dans certains cas, des spectres qui, a priori, paraissent anormaux. Avant de comparer leur comportement avec celui des composés hydrogénés homologues, nous avons effectué une étude particulière pour expliquer ces anomalies, qui ne sont pas dues à la présence d'impuretés dans les composés deutériés, comme on l'a vu précédemment (cf. Préparation des composés deutériés, Appendice I, p. 88). Les difficultés d'interprétation sont de deux sortes : les spectres de différents échantillons d'indole dissous dans les solvants inertes ne sont pas semblables et dépendent du mode de préparation ; d'autre part, on a signalé au cours de la première partie de ce mémoire que, dans les mêmes solvants, les spectres des indole, carbazole et diphénylamine N - deutériés présentent deux bandes dans la région d'absorption de la vibration de valence ν_{ND}, au lieu de la bande unique attendue.

Nous diviserons donc cette étude complémentaire en deux parties : on examinera tout d'abord le cas des indoles deutériés, puis on tentera d'expliquer le dédoublement de la bande correspondant aux vibrateurs N-D de ces molécules dissoutes dans certains solvants.

I - EXAMEN DES INDOLES DEUTERIES

Comme on l'a vu précédemment (cf. appendice I), on utilise trois processus d'échange pour marquer l'indole avec du deutérium. Les échantillons d'indoles ainsi préparés sont dissous dans du tétrachlorure ou du sulfure de carbone ; les spectres, bien qu'étant enregistrés(**) dans des conditions rigoureusement identiques, présentent des différences importantes, en particulier dans la région où absorbent les vibrateurs ND, comme le montre la figure 51 : le spectre A est obtenu avec de l'indole deutérié par échange avec de l'eau lourde, suivi d'une distillation ; le spectre B correspond à de l'indole échangé en présence d'acide chlorhydrique lourd ; enfin pour le spectre C on utilise de l'indole deutérié par échange avec de l'eau lourde en présence d'acétone, l'élimination de l'eau et de l'acétone se faisant par pompage prolongé sous vide, sans élévation de température ; on voit qu'ils ne sont pas semblables. D'autres régions du spectre infra-rouge présentent également des différences notables, en particulier là où absorbent les vibrateurs C-H (figure 52). Pour simplifier, nous nous bornerons à une étude de ces deux régions(***), qui permettent d'expliquer les anomalies que nous venons d'indiquer. Nous examinerons donc tout d'abord les spectres aux environs de 3 000 cm^{-1}, puis vers 2 600 cm^{-1}. On étudiera enfin l'effet d'une élévation de température sur certains indoles deutériés.

(*) Nous tenons à remercier MM. G. MARTIN, J. LE CALVE et A. VALLET, qui ont activement participé à cette étude au cours de leur stage au laboratoire d'Optique du Service des Isotopes Stables. Une publication plus détaillée de ce travail est en préparation (166).

(**) Avec le même spectromètre que dans la première partie (cf. p. 39).

(***) La région correspondant à ν_{CD} a été examinée, mais est très complexe et se trouve au voisinage d'absorption du gaz carbonique. En outre, les bandes situées vers 3 110 cm^{-1} ont de faibles intensités et leurs homologues deutériés devraient avoir une intensité environ deux fois moindre, comme nous l'avons montré par ailleurs (83, 163 à 165). La région d'absorption de la vibration de valence ν_{CD} ne permet aucune conclusion ; il en est de même des régions de vibrations de déformation et de squelette, les très nombreuxes bandes étant difficilement attribuables.

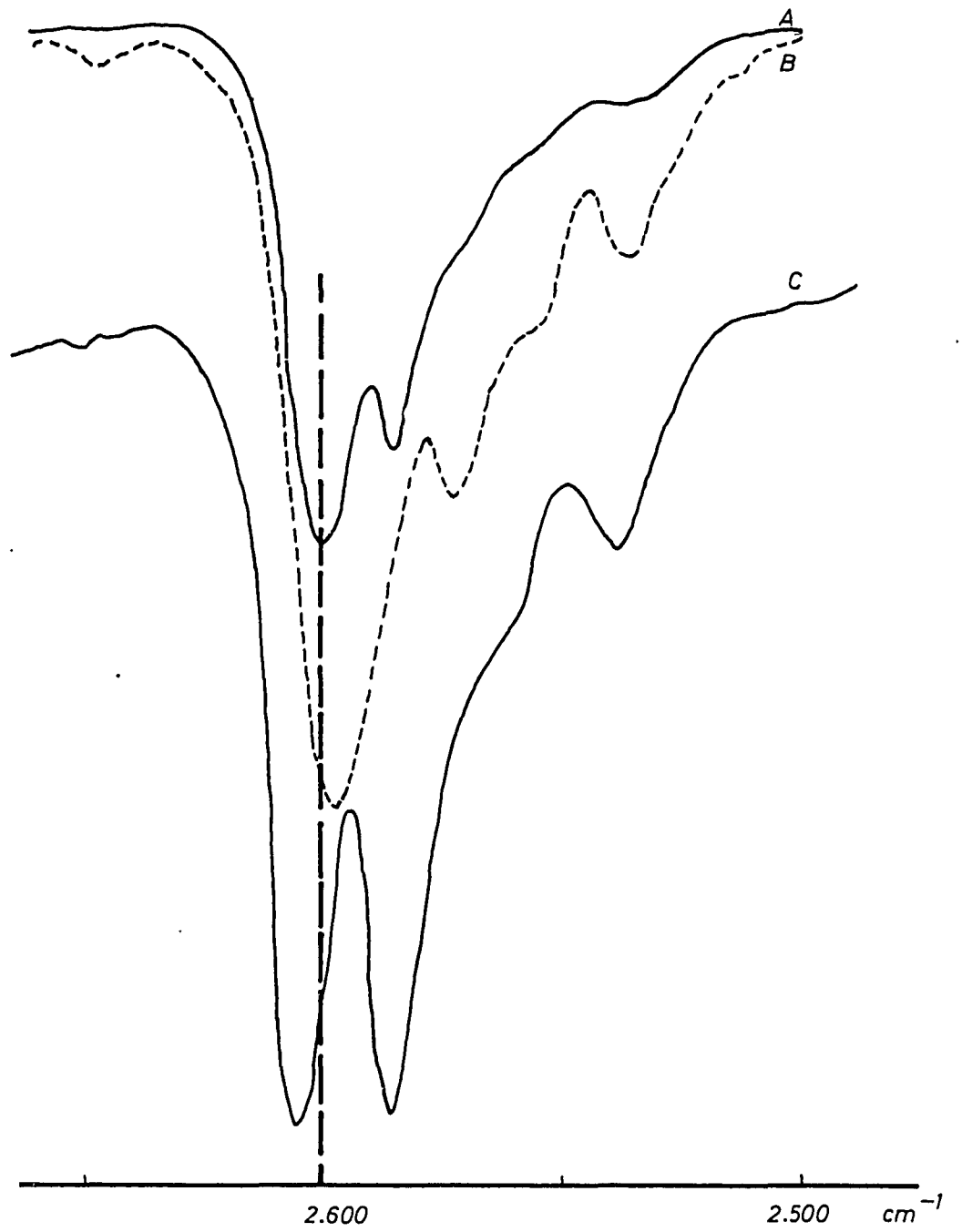


Figure 51 : Spectres d'indoles deutériés dissous dans le tétrachlorure de carbone.
A - Indole deutérié par échange avec D_2O, puis distillé
B - Indole deutérié par échange avec D_2O + DCl
C - Indole deutérié par échange avec D_2O en milieu acétonique, séché sous vide.
(concentrations : 2.10^{-2} à 4.10^{-2} moles.l^{-1}).

1/ Région d'absorption des vibrateurs C-H

Pour éclaircir le problème, on va tenter de distinguer les bandes attribuables aux vibrateurs C-H du noyau pyrrolique d'une part et du noyau benzénique d'autre part. Pour cela, on rassemble sur la figure 53 les spectres obtenus avec des solutions chlorocarboniques de pyrrole, d'indole, de carbazole et de diphénylamine NH. Les spectres du pyrrole et de l'indole présentent deux bandes au-dessus de 3 100 cm^{-1} ; nous les attribuons aux vibrateurs C-H du noyau pyrrolique ; l'intensité relative de ces bandes est en accord avec cette interprétation, (les bandes de l'indole étant moins intenses que celles du pyrrole). Le massif qui se trouve en dessous de 3 100 cm^{-1}, que l'on observe dans les spectres de l'indole, du carbazole et de la diphénylamine, est donc dû (au moins partiellement) au noyau benzénique.

L'examen des spectres des mêmes molécules à l'état gazeux (figure 54) confirme ces attributions.

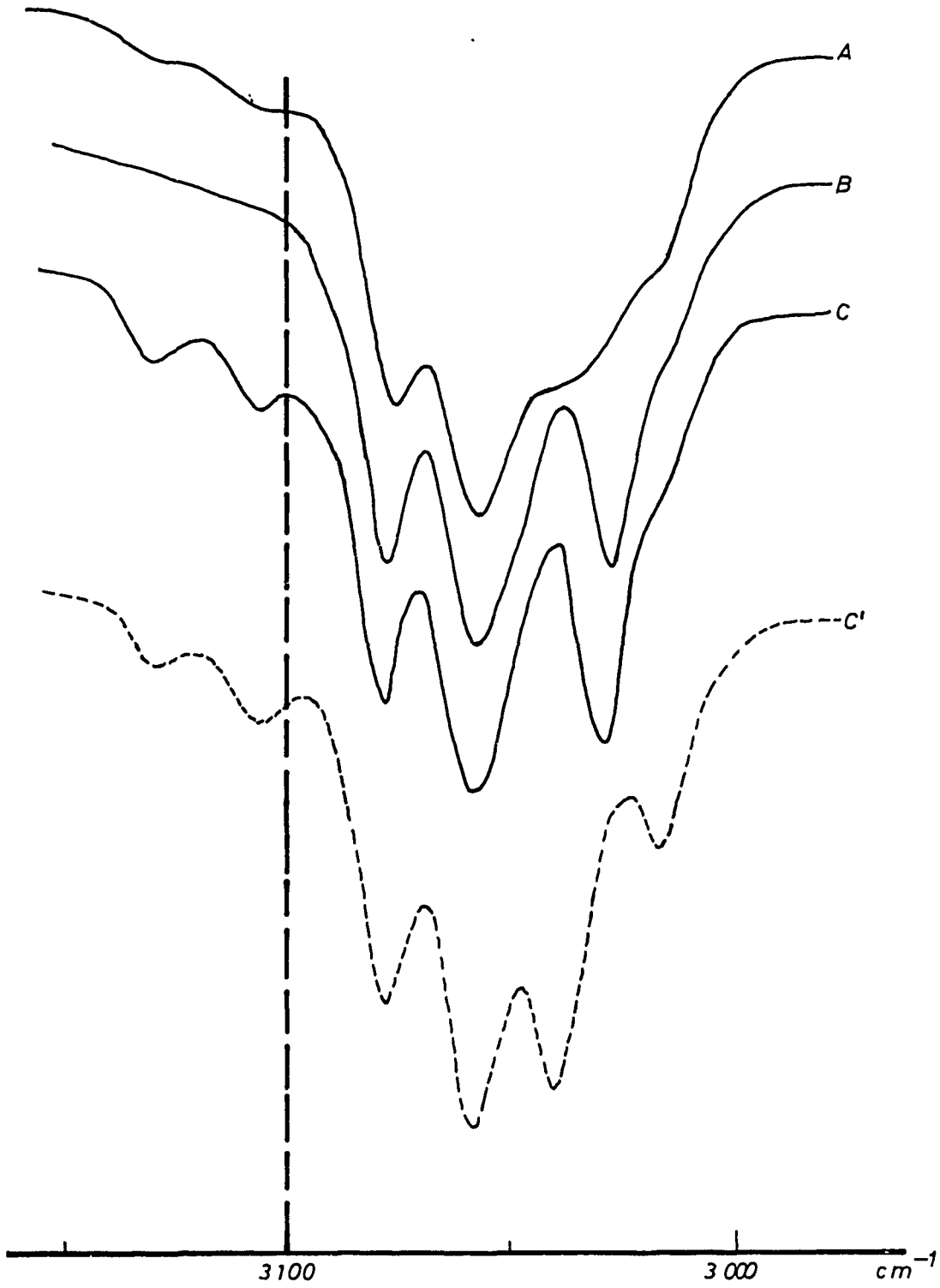


Figure 52 : Spectres d'indoles ordinaire et deutériés dissous dans le tétrachlorure de carbone.
A - Indole deutérié par échange avec D_2O, puis distillé.
B - Indole deutérié par échange avec D_2O + DCl
C - Indole deutérié par échange avec D_2O en milieu acétonique, puis séché sous vide.
C' - Indole NH.
(concentrations : environ 4.10^{-2} moles.l^{-1}).

On compare maintenant les spectres obtenus avec deux échantillons d'indole deutérié, dissous, par exemple, dans le sulfure de carbone : l'un est préparé par échange avec l'eau lourde en solution dans l'acétone, l'autre par échange avec de l'eau lourde acidulée par DCl. La figure 55 montre que sur le spectre du premier (spectre C) les deux bandes situées au-dessus de 3 100 cm^{-1} sont toujours présentes ; elles ont les mêmes intensités que celles des bandes de l'indole ordinaire, toutes choses étant égales par ailleurs ; les vibrateurs C-H du noyau pyrrolique n'ont pas été modifiés par la deutériation ; la substitution isotopique ne s'est produite que sur l'azote. L'échantillon préparé est donc de l'indole N-deutérié.

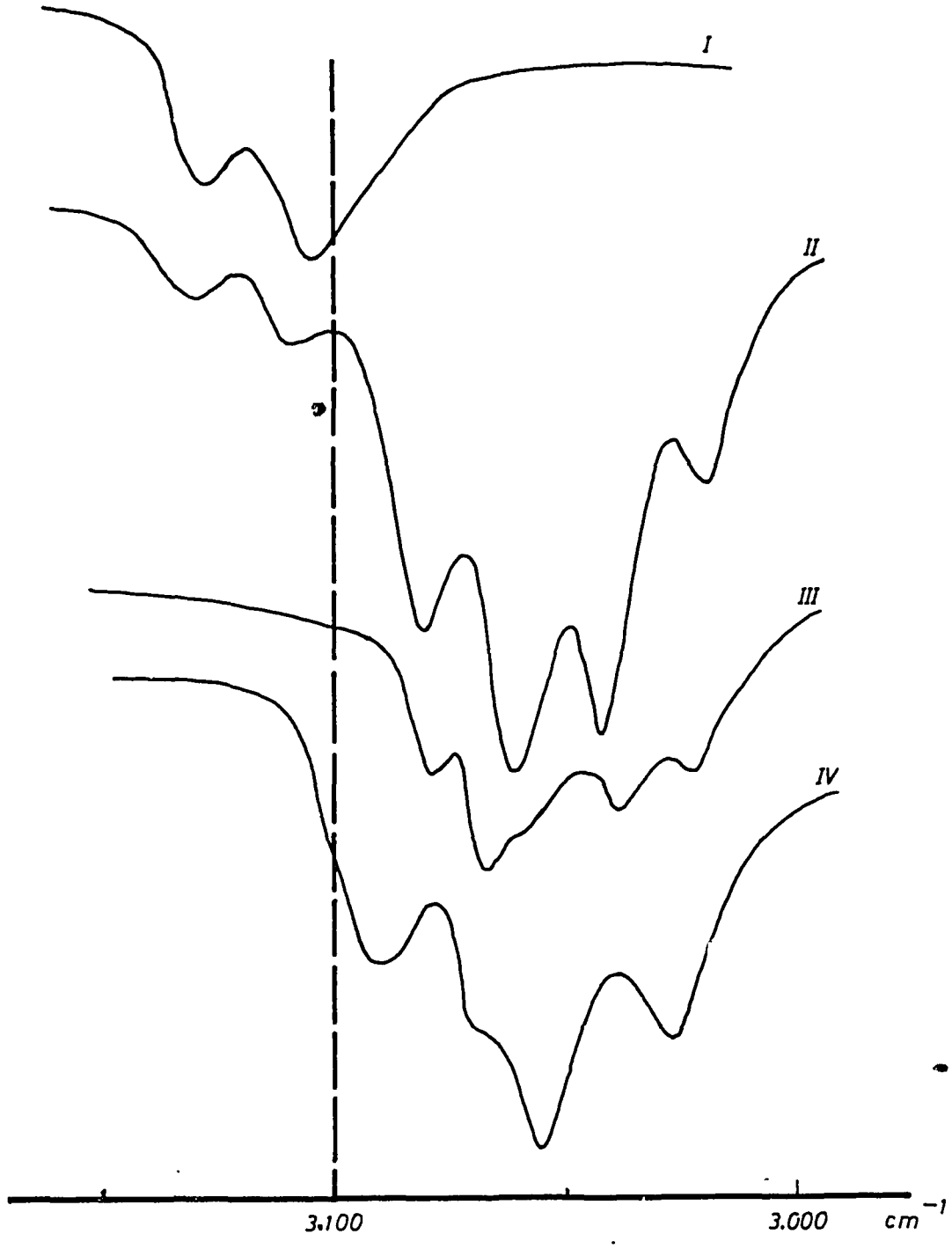


Figure 53 : Spectres de molécules pyrroliques et de la diphénylamine NH dissoutes dans le tétrachlorure de carbone.

I - Pyrrole NH ($C = 4.10^{-2}$ moles.l^{-1})
II - Indole NH ($C = 4.10^{-2}$ moles.l^{-1})
III - Carbazole NH ($C = 8.10^{-3}$ moles.l^{-1})
IV - Diphénylamine NH ($C = 4.10^{-2}$ moles.l^{-1})

Avec le deuxième échantillon (spectre B), on remarque une disparition complète des deux bandes situées à 3 108 et 3 130 cm-1 : la substitution en milieu acide se fait non seulement sur la position 1 du noyau indolique, mais également en position 2 et 3. Ceci est en accord avec les travaux de KOIZUMI et TITANI (146) et avec ceux plus récents de HINMAN et BAUMAN, (120) qui ont montré, par d'autres méthodes, qu'en milieu acide on remplace non seulement l'hydrogène du groupement NH de l'indole par du deutérium, mais également les hydrogènes fixés sur les carbones placés en α et β de ce groupement. L'échange en présence d'acide chlorhydrique lourd conduit donc à un indole polydeutérié (très probablement trideutérié puisqu'il y a complète disparition des deux bandes dont nous avons parlé plus haut).

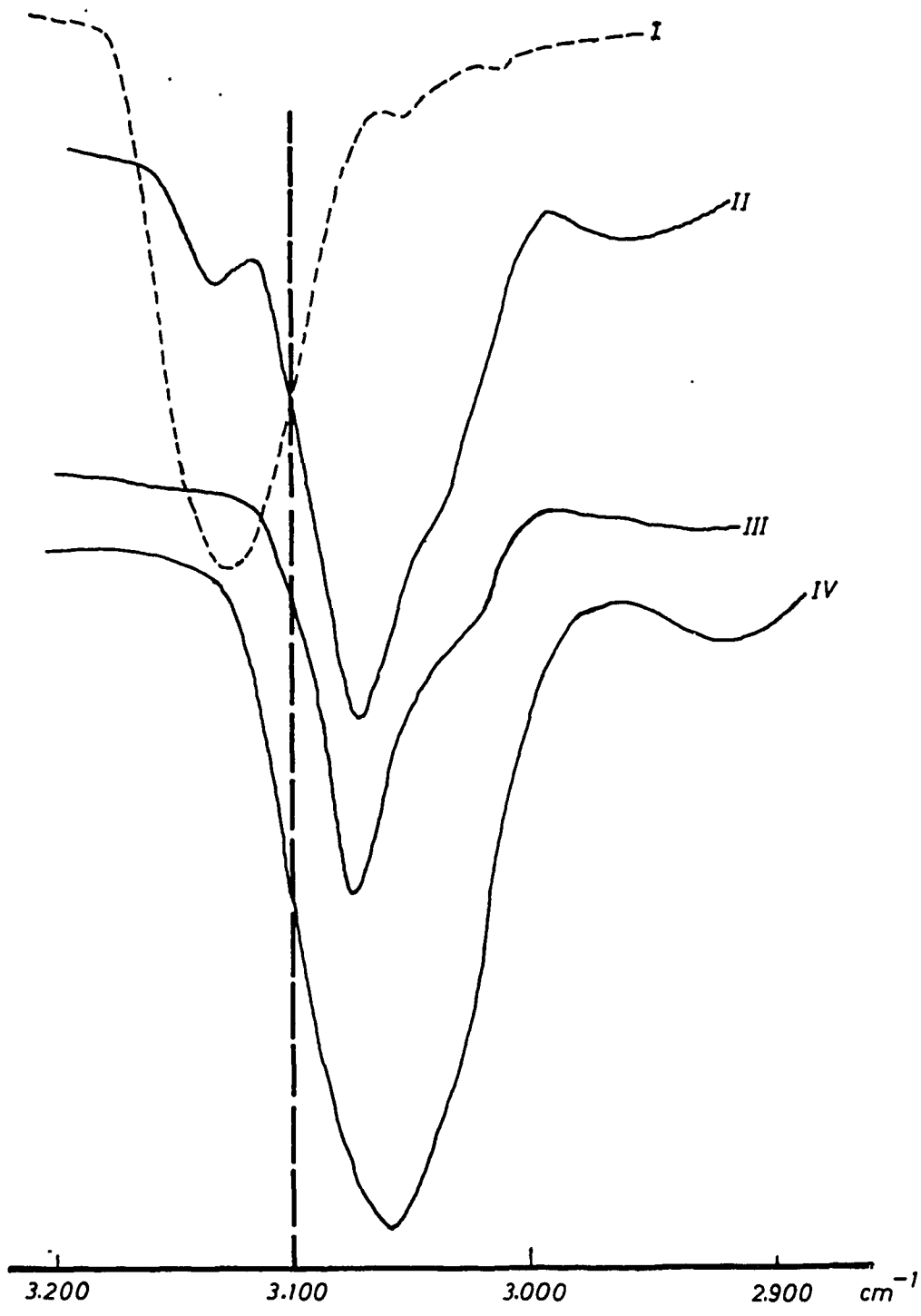


Figure 54 : Spectres de molécules pyrroliques et de la diphénylamine NH à l'état gazeux.

I - Pyrrole NH
II - Indole NH
III - Carbazole NH
IV - Diphénylamine NH

Les solutions chlorocarboniques des mêmes échantillons ont des spectres qui conduisent à des conclusions identiques (cf. fig. 52, spectres B,C et C').

Pour confirmation, on laisse s'échanger les indoles ND (échantillon C) et polydeutériés (échantillon B) avec la vapeur d'eau atmosphérique ; pour les deux échantillons, le deutérium fixé sur l'azote s'échange très rapidement à température ordinaire, alors que les groupements C-D de l'indole polydeutérié ne sont substitués que très lentement ; les spectres de l'échantillon C sont alors identiques à ceux de l'indole ordinaire et ceux de l'échantillon B en différent légèrement : il y a disparition complète des vibrateurs ND, mais seule une distillation à l'air libre permet de faire également disparaître les groupements CD.

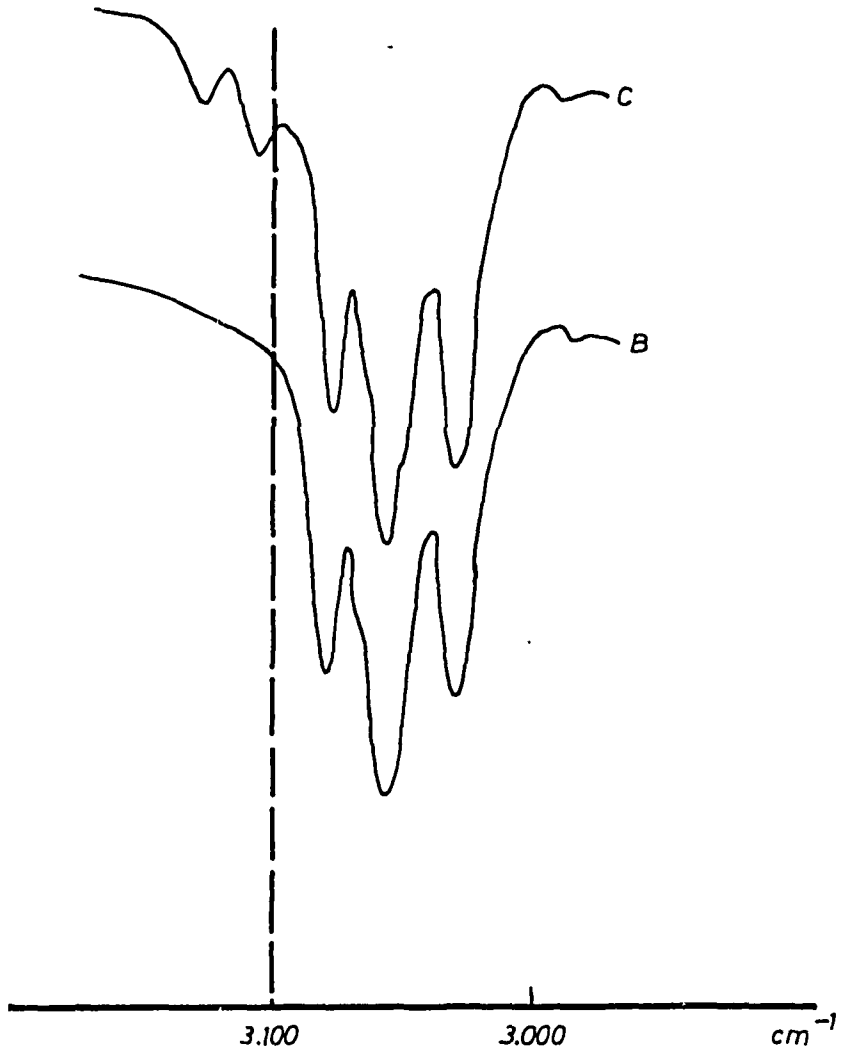


Figure 55 : Spectres d'indoles deutériés dissous dans le sulfure de carbone.

B - $C_8H_4D_2ND$
C - C_8H_6ND

(concentrations : environ 4.10^{-2} moles.l^{-1}).

Sur la figure 52 on a joint le spectre correspondant à l'indole deutérié par échange avec l'eau lourde, et purifié par distillation (spectre A) ; les deux petites bandes situées à 3 108 et 3 130 cm^{-1} sont présentes, mais leurs intensités sont beaucoup plus faibles que pour l'échantillon d'indole ND. Le spectre 52 A semble résulter de l'addition point par point des spectres 52 B et 52 C. On peut donc penser que l'échantillon qui conduit au spectre 52 A est un mélange des indoles ND et polydeutériés.

Nota : les bandes situées vers 3 050 cm^{-1} subissent de petits déplacements de fréquence quand on passe de l'indole ND à l'indole polydeutérié ; ceux-ci seront analysés plus en détail dans une prochaine publication (166).

2/ Région d'absorption des vibrateurs ND

Dans cette région également, le spectre A de la figure 51, qui correspond à la solution chlorocarbonique d'indole deutérié distillé, semble résulter point par point des spectres B et C (spectres des indoles polydeutérié et ND).

L'indole ND conduit à un dédoublement très net de la bande ν_{ND}. Au contraire avec l'indole polydeutérié (spectre B de la figure 51) on observe un glissement des bandes vers les basses fréquences, accompagné d'une modification importante de leurs intensités relatives ; ceci est compatible avec le fait que du deutérium est fixé dans ce cas sur les positions 2 et 3 ; il doit en effet en résulter de petits déplacements de fréquence des vibrations de déformations, de squelettes et de combinaisons, ce qui modifie certainement la résonance de Fermi dont nous parlerons plus loin.

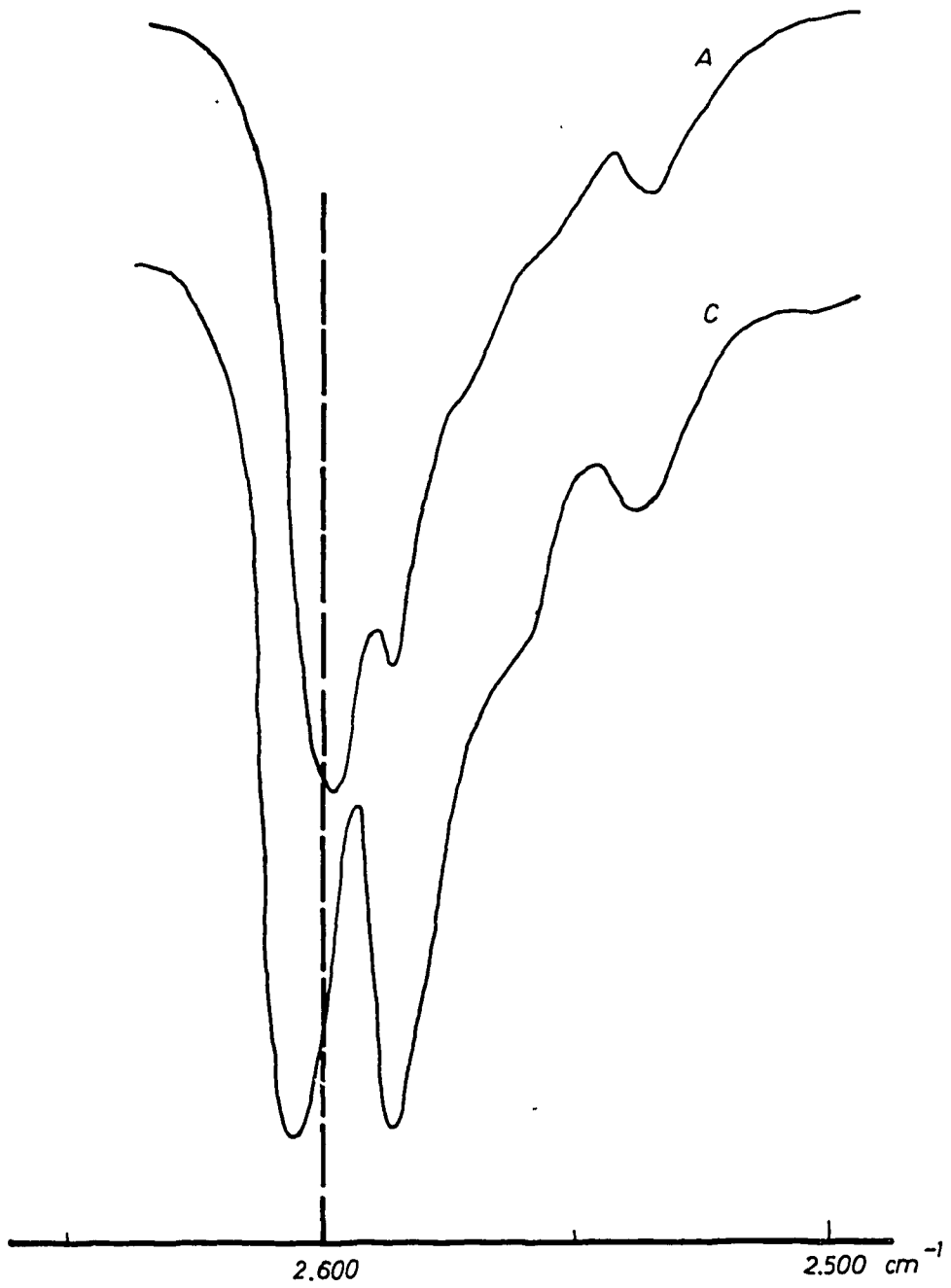


Figure 56 : Spectres d'indoles deutériés dissous dans le tétrachlorure de carbone.

A - Indole ND après distillation
C - Indole ND non distillé
(concentrations : environ 4.10^{-2} moles.l^{-1}).

3/ Influence d'une élévation de la température

On peut supposer que, pour l'échantillon A (mélange d'indoles ND et polydeutériés), la fixation de deutérium en α et β de la fonction ND est provoquée par l'élévation de la température : une partie du deutérium fixé initialement sur l'azote se déplacerait au cours de l'échange (cf. p. 87) et surtout de la distillation, vers les positions 2 et 3 du cycle indolique.

Pour mettre en évidence cette migration du deutérium, nous enregistrons un spectre d'une solution d'indole ND dans le tétrachlorure de carbone (figure 56 C), puis nous distillons cet échantillon et préparons une solution de celui-ci, à même concentration : le spectre obtenu dans ces conditions (figure 56 A) est identique à celui de la figure 51 A . Dans la région des 3100 cm^{-1}, le spectre de l'échantillon de départ était semblable à celui de la figure 52 C ; après distillation, on a un spectre analogue à celui de la figure 52 A.

Un dosage isotopique spectrographique montre, en outre, qu'au cours de la distillation, il se produit une diminution importante du nombre de vibrateurs ND, avec une augmentation concomitante de celui des groupes NH (bien que toutes les précautions soient prises pour éviter l'introduction accidentelle de vapeur d'eau dans la colonne à distiller).

Des observations similaires peuvent être faites avec de l'indole ND chauffé au-dessous du point d'ébullition pendant un temps suffisamment long.

Une élévation de la température semble donc bien provoquer une migration du deutérium de l'indole N-deutérié vers les positions 2 et 3 du cycle. Nous ne pouvons dire si cet échange résulte d'une réaction mono ou bimoléculaire, n'ayant fait aucune étude cinétique de ce phénomène.

Remarque : Une migration analogue peut avoir lieu si on expose à la lumière, pendant un temps relativement long (plusieurs dizaines d'heures) des solutions d'indole ND très diluées ($C_D^o < 10^{-2}$ moles.l^{-1}).

En résumé : La deutériation à température ordinaire de l'indole par échange avec de l'eau lourde conduit à de l'indole ND, si on ne le purifie pas par distillation. Lorsque le milieu d'échange est acidulé par DCl, on confirme que l'on obtient de l'indole polydeutérié.

La distillation de l'indole ND provoque une migration du deutérium fixé initialement sur l'azote. Une telle migration est moins probable avec les autres molécules N-deutériées ; un examen spectrométrique ne fait apparaître aucune différence dans les spectres enregistrés avant et après distillation (ou fusion) de ces composés.

III - DEDOUBLEMENT DE LA BANDE CORRESPONDANT A LA VIBRATION ν_{ND} POUR CERTAINES MOLECULES N-DEUTERIEES(*).

A l'état gazeux, les spectres des indole, carbazole et diphénylamine ND sont comparables à ceux des molécules ordinaires homologues, compte tenu des abaissements de fréquence dus à l'effet de masse ; en particulier les bandes attribuables à la vibration de valence ν_{ND} ont des allures semblables à celles des bandes correspondant à ν_{NH}. Comme on l'a vu, il n'en est plus de même lorsque ces molécules sont dissoutes dans un solvant comme le tétrachlorure de carbone ou l'hexane ; dans ce cas, en effet, on n'observe avec les composés ordinaires et en milieu suffisamment dilué qu'une seule bande vers 3 500 cm^{-1} (attribuable au vibrateur NH libre), alors qu'il en existe deux vers 2 600 cm^{-1}, dans les spectres des composés N-deutériés correspondants, enregistrés dans les mêmes conditions (fig. 51 A, par exemple).

Par analogie avec d'autres travaux (190) on peut penser que ce phénomène est attribuable à des résonances de Fermi.

L'indole ND ayant fait l'objet d'une étude plus approfondie(**), on l'examine tout d'abord ; on généralisera ensuite au carbazole et à la diphénylamine N-D les conclusions émises pour ce donneur.

1/ Indole ND

La comparaison des spectres obtenus vers 2 600 cm^{-1} avec des solutions chlorocarboniques diluées d'indoles ordinaires et deutériés permet de conclure que les épaulements à 2 550 et 2 575 cm^{-1} n'appartiennent pas à la bande d'absorption de valence ν_{ND} et proviennent de combinaisons ou d'harmoniques de bandes de fréquence plus basses, les solutions étant suffisamment diluées pour ne pas faire apparaître les bandes d'auto-association).

Pour les deux bandes principales à 2 606 et 2 586 cm^{-1}, on va préciser leurs attributions ; dans ce but, on mesure tout d'abord les rapports de leurs intensités à celle de la bande correspondante ν_{NH} de C_8H_6NH (toutes choses étant égales par ailleurs) ; on calculera ensuite les rapports ν_{NH}/ν_{ND} en donnant à ν_{ND} successivement les valeurs 2 606 et 2 586 cm^{-1}.

a) Comparaison des intensités intégrées

Soit A_H et A_D les intensités intégrées des deux bandes correspondant aux vibrations de valeurs ν_{NH} et ν_{ND} des molécules isotopiques NH et N-deutériée. La valeur de leur rapport A_H/A_D doit être voisine de 1,88 : en effet nous avons montré (83 et 163 à 165) que :

$$A_H/A_D = m_D/m_H \qquad \text{(XLII)}$$

(m_D et m_H étant respectivement les masses déduites des vibrateurs YD et YH).

(•) A fait l'objet d'une intervention au 6ème Congrès de Spectroscopie Moléculaire (165).

(••) On ne reviendra pas ici sur le cas des indoles trideutériés et des mélanges d'indoles ND et polydeutériés. (cf. 166).

Pour l'indole, en ne prenant pour mesure de A_D que la surface d'une seule des bandes principales de la région 2 600 cm^{-1}, la valeur du rapport $\frac{A_H}{A_D}$ est nettement supérieure à 1,88 : par contre, si l'on considère A_D comme la somme des surfaces de ces deux bandes, on trouve une valeur légèrement inférieure à 1,88.

On peut donc penser qu'il existe, dans le massif centré vers 2 600 cm^{-1}, au moins une bande d'harmonique ou de combinaison, en plus de la bande correspondant à la vibration de valence ν_{ND}, mais qu'elle est faiblement intense. On peut considérer que la contribution du vibrateur ND à l'absorption dans cette région du spectre infra-rouge est prépondérante, la somme des intensités des deux bandes étant presque entièrement due à ce vibrateur.

Cette attribution est confirmée par l'expérience de dédeutériation : l'échange avec l'eau atmosphérique fait disparaître ce massif ; on retrouve rigoureusement le spectre de l'indole ordinaire de départ, qui présente des bandes de faible intensité vers 2 600 cm^{-1}.

Notons que l'indole ND dissous dans des solvants provoquant des abaissements de fréquence plus importants que le tétrachlorure de carbone (le mésitylène par exemple), conduit à des spectres présentant toujours une ou plusieurs petites bandes vers 2 590 cm^{-1} (cf. première partie).

b). Rapports de fréquence

Lorsqu'on calcule les rapports ν_{NH}/ν_{ND} des valeurs de fréquence de valence NH et ND pour un couple de molécules isotopiques, on attend une valeur voisine de :

$$(\nu_{NH}/\nu_{ND})_{gaz} = 1,346_5,$$

l'effet dû au solvant inerte étant trop faible pour modifier notablement le rapport des fréquences iso-

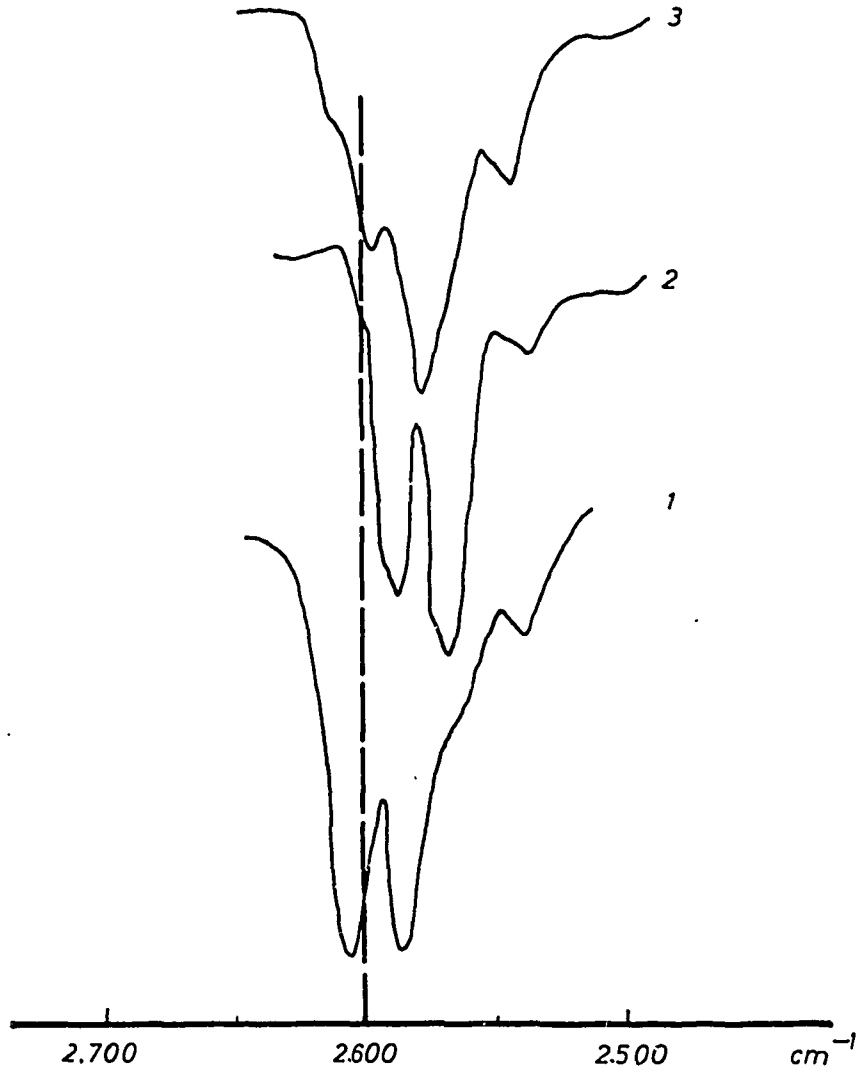


Figure 57 : Spectres de l'indole ND dissous dans :
1 - le tétrachlorure de carbone
2 - le sulfure de carbone
3 - le benzène
(concentrations : environ 4.10^{-2} moles.l^{-1}).

topiques (cf. 1ère partie p. 37 et tableau 8) ; ni l'une ni l'autre des bandes principales, dont les nombres d'onde sont 2 606 et 2 586 cm^{-1}, ne permet d'obtenir ce rapport : on a respectivement 1,341 et 1,352 ± 0,003, qui encadrent donc la valeur théorique.

Ces remarques conduisent à penser qu'il existe une résonance de Fermi entre la bande de valence ν_{ND} et une bande (harmonique ou combinaison) ayant un niveau vibrationnel voisin.

Pour illustrer cette interprétation, on superpose sur la figure 57 les spectres d'indole ND dissous dans le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et le benzène. On observe un "balancement", caractéristique des deux bandes considérées : au fur et à mesure qu'augmente l'abaissement relatif $\Delta\nu/\nu_g$, il y a simultanément diminution de l'intensité de la bande de plus haute fréquence et augmentation de celle de la bande de basse fréquence.

On compare enfin les fréquences obtenues dans divers solvants pour des vibrateurs identiques de deux molécules de fonction chimique voisine. A titre d'exemple la figure 58 représente le diagramme :

$$(\nu_{NH})_{indole} = f(\nu_{NH})_{pyrrole;}$$

comme on l'avait déjà remarqué (190) les points représentatifs de ces solvants déterminent une droite.

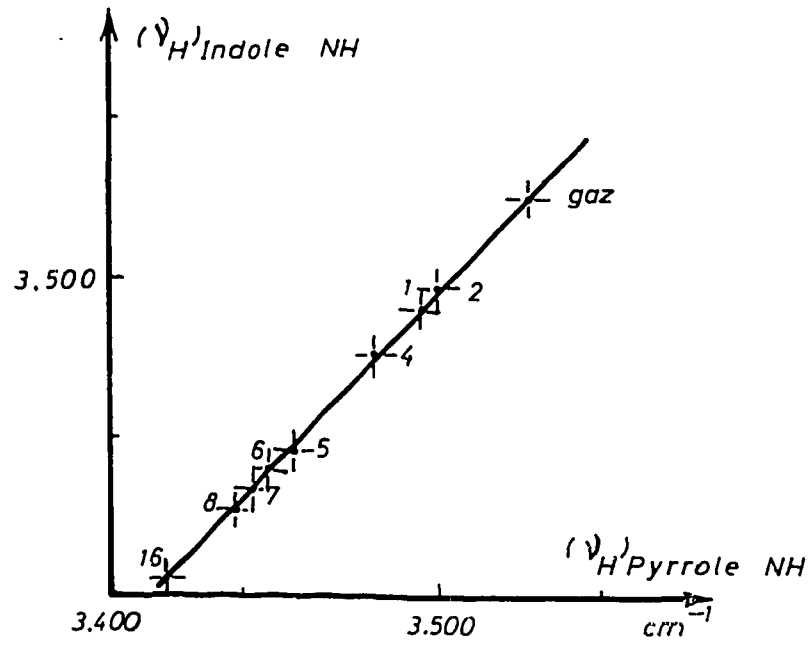


Figure 58 : Comparaison des fréquences ν_{NH} des indole et pyrrole ordinaires gazeux et dissous dans quelques solvants. Repérage des solvants : 1-tétrachlorure de carbone, 2-hexane, 4-sulfure de carbone, 5-benzène, 6-toluène, 7-xylène, 8-mésitylène, 16-hexaméthylbenzène + tétrachlorure de carbone.

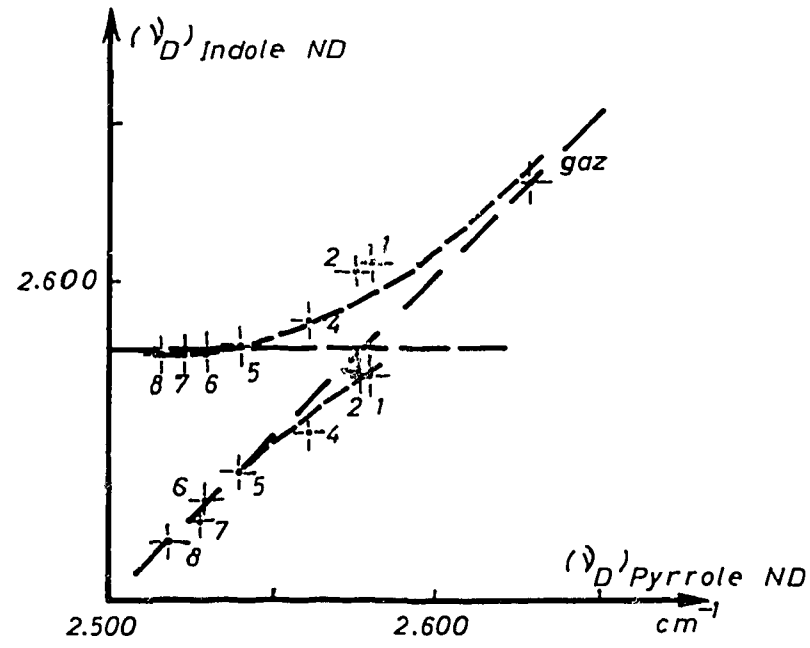


Figure 59 : Comparaison des fréquences ν_{ND} des indole et pyrrole ND gazeux et dissous dans quelques solvants. Repérage des solvants : 1-tétrachlorure de carbone, 2-hexane, 4-sulfure de carbone, 5-benzène, 6-toluène, 7-xylène, 8-mésitylène, 16-hexaméthylbenzène+tétrachlorure de carbone.

Au contraire, il n'y a plus aucune linéarité sur le graphique correspondant aux mêmes molécules ND (fig. 59).

La vibration de valence ν_{ND} de l'indole deutérié entre donc en résonance avec une vibration dont le niveau doit être voisin de 2 589 cm^{-1} (*).

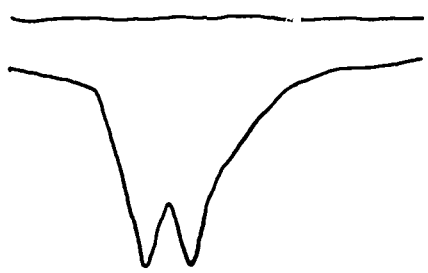
2/ Carbazole et diphénylamine N-deutériés

L'étude des spectres de solutions de ces donneurs hydrogénés montrent qu'au cours de leur préparation aucun échange n'a eu lieu entre eau lourde et hydrogènes des groupements CH des noyaux benzéniques (en particulier, on ne constate aucune modification des massifs d'absorption situés entre 3 000 et 3 100 cm^{-1}.).

a) Carbazole ND

Les points de fusion et d'ébullition élevés du carbazole (F = 246, Eb = 355°C, à pression normale), ainsi que sa faible solubilité dans les solvants inertes ne permettent pas d'effectuer une étude aussi complète que celle de l'indole.

Les solutions chlorocarboniques diluées (suffisamment pour ne pas voir apparaître les bandes dues à l'auto-association) conduisent à des spectres comparables à ceux de l'indole ND : dans la



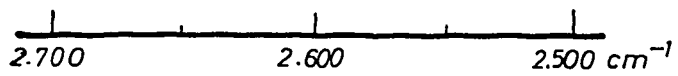


Figure 60 : Spectre du carbazole ND dissous dans le tétrachlorure de carbone.
(Concentration : environ 5.10^{-3} moles.l^{-1}).

région où doit se trouver la bande correspondant au vibrateur ND, on observe un massif constitué de deux bandes situées à 2 597 et 2 580 cm^{-1} (figure 60).

La comparaison des intensités de la bande correspondant aux vibrateurs NH et de ce massif montre qu'à la bande de vibration de valence ν_{ND} s'ajoute une absorption supplémentaire ; on obtient en effet pour A_H/A_D la valeur 1,50 (au lieu de 1,88, théoriquement : cf. réf. 83 et 163 à 165).

Avec chacune des deux bandes 2 597 et 2 580 cm^{-1}, les rapports de fréquences sont respectivement égaux à 1,342 et 1,351 (on devrait avoir ν_H/ν_D = 1,344 : cf. 1ère partie p. 37 et tableau 8).

Enfin, les spectres de carbazole ND dissous dans les solvants actifs présentent toujours de petites bandes vers 2 600 cm^{-1}.

En résumé, on peut faire au sujet du carbazole ND les mêmes remarques que pour l'indole ND. Il est cependant difficile de mettre en évidence le "balancement" des deux bandes de la région des 2 600 cm^{-1} en utilisant d'autres solvants que le tétrachlorure de carbone, en raison de la très faible solubilité de ce composé dans les solvants inertes (dans l'hexane, on a un massif peu intense dans cette région, mais nos spectres n'ont pas permis d'y repérer avec précision la fréquence des bandes qui le composent). La vibration ν_{ND} entrerait donc en résonance avec un niveau voisin de 2 590 cm^{-1}.

(*) Très récemment FRITZSCHE a confirmé cette hypothèse dans une intervention au 8ème Congrès Européen de Spectroscopie Moléculaire (COPENHAGUE, Août 1965).

b) Diphénylamine ND

Ce donneur deutérié n'est examiné ici que dans le tétrachlorure de carbone : dans la région où on attend l'absorption due à la vibration de valence ν_{ND}, on obtient deux bandes à 2 548 et 2 532 cm^{-1} (fig. 61), alors qu'avec la diphénylamine NH et les N-méthylacétamide NH et ND on n'observe, dans les mêmes conditions, qu'une bande unique.

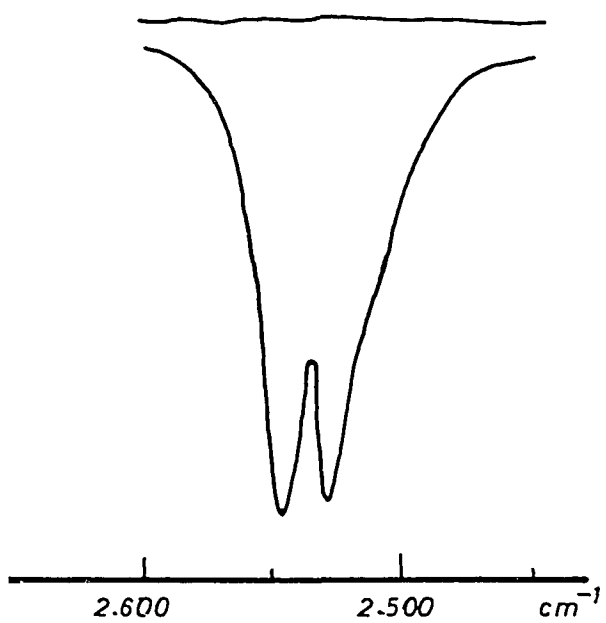


Figure 61 : Spectre de la diphénylamine ND dissoute dans le tétrachlorure de carbone. Concentration : environ 4.10^{-2} moles.l^{-1}).

Le rapport A_H/A_D, mesuré dans les mêmes conditions que précédemment, est inférieur à 1,88 ($A_H/A_D \simeq 1,76$).

Les rapports ν_H/ν_D ont pour valeur 1,347 et 1,353 (alors que $(\nu_H/\nu_D)_{gaz} = 1,350$).

On peut donc penser que le dédoublement de la bande ν_{ND} est également dû à une résonance de Fermi entre le niveau vibrationnel ν_{ND} et un niveau voisin de 2 540 cm^{-1}.

Avec les molécules N-deutériées, on observe de nombreuses bandes d'harmoniques ou de combinaisons dans la région spectrale 2 500 à 2 600 cm^{-1}, où se trouve également la bande correspondant à la vibration de valence ν_{ND}. Il n'est donc pas surprenant d'observer assez fréquemment des résonances de ce genre avec les molécules ND ; un exemple typique, concernant le pyrazole ND, a été rappelé plus haut (cf. p. 13)(*).

En conclusion, les spectres complexes des indole, carbazole et diphénylamine ND peuvent s'expliquer, semble-t-il, par l'existence de résonance de Fermi.

Ces résonances, ainsi que, pour l'indole, la possibilité d'échange entre le deutérium du groupement ND et les hydrogènes des CH du noyau pyrrolique, ne rendent pas impossible les mesures quantitatives. En effet, pour un échantillon donné de l'une de ces molécules deutériées, le rapport des densités optiques des deux bandes principales du massif correspondant à ν_{ND} reste constant en fonction de la concentration (et pour l'indole ND, durant un temps suffisamment long, cf. p. 96).

Cependant, on a vu que, par précautions, les K_D/K_H ont été calculés, dans le cas de ces molécules, en utilisant les densités optiques mesurées au maximum de l'une et de l'autre bande du massif attribuable au vibrateur ND. Les deux séries de déterminations conduisent à des nombres identiques.

Pour l'indole, on a utilisé successivement de l'indole ND, de l'indole polydeutérié et le mélange de ces indoles : pour un complexe donné, les trois valeurs du rapport K_D/K_H sont égaux, aux erreurs d'expérience près. Il en a été de même pour l'étude comparée des auto-associations des donneurs Y-H et Y-D (cf. note p. 48).

(*) Un autre exemple vient d'être signalé concernant le benzimidazole N-D (voir référence au bas de la page 99).

BIBLIOGRAPHIE

(1) R.M. ADAMS et J.J. KATZ - J. Mol. Spectr., 1957, *1*,306.

(2) G. AKSNES et T. GRAMSTAD - Acta. Chem. Scand., 1960, *14*, 1485.

(3) A. ALLERHAND et P. VON RAGUE SCHLEYER - J. Amer. Chem. Soc., 1963, *85*, 1233 et 1715.

(4) I.M. AREFEV, et V.I. MALYSHEV - Optics and Spectr., 1962, *13*, 112.

(5) R.M. BADGER et S.H. BAUER - J. Chem. Phys. 1937, *5*, 839.

(6) A.W. BAKER et G.H. HARRIS - J. Amer. Chem. Soc., 1960, *82*, 1922.

(7) E.F. BARKER - J. Chem. Phys., 1938, *6*, 563.

(8) G.M. BARROW - J. Amer. Chem. Soc., 1954, *76*, 5247.

(9) G.M. BARROW - J. Amer. Chem. Soc., 1956, *78*, 5802.

(10) E. BAUER et M. MAGAT - J. Phys. Rad., 1939, *1*, 319.

(11) N.S. BAYLISS, A.R.H. COLE et L.H. LITTLE - Austral. J. Chem., 1955, *8*, 26.

(12) J. BEERSMANS et J.C. JUNGERS - Bull. Soc. Chim. Belg., 1947, *56*, 72 et 238.

(13) C.L. BELL et G.M. BARROW - J. Chem. Phys., 1959, *31*, 300.

(14) R.P. BELL - The Proton in Chemistry, Methuen, London, 1959.

(15) R.P. BELL, et J.E. CROOKS - J. Chem. Soc., *1962*, 3513.

(16) L.J. BELLAMY, P.C. CONDUIT, R.J. PACE et R.L. WILLIAMS - Trans. Faraday Soc., 1959, *55*, 1677.

(17) L.J. BELLAMY, B.R. CONNELLY, A.R. PHILPOTTS et R.L. WILLIAMS - Z. Elektro-Chem., 1960, *64*, 563.

(18) L.J. BELLAMY, H.E. HALLAM et R.L. WILLIAMS - Trans. Faraday Soc. 1958, *54*, 1120.

(19) L.J. BELLAMY et H.E. HALLAM - Trans. Faraday, Soc., 1959, *55*, 220.

(20) L.J. BELLAMY, A.R. OSBORN et R.J. PACE - J. Chem. Soc. *1963*, 3749.

(21) L.J. BELLAMY et P.E. ROGASCH - J. Chem. Soc., *1960*, 2218.

(22) L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS - Trans. Faraday Soc., 1959, *55*, 14.

(23) L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS - Proc. Roy. Soc., 1960, *A 254*, 119.

(24) L. BELLON - Thèse, Bordeaux, 1960.

(25) L. BENJAMIN et G.C. BENSON - J. Phys. Chem., 1963, *67*, 858.

(26) E. BORELLO et A. ZECCHINA - Atti della, Acad. Sci. Torino, 1962, *96*, 1.

(27) R. BOTTER, B. LAZARD, G. NIEF et E. ROTH - Conférence CEA n° 47, 1958.

(28) R. BOTTER, C. LORIUS et G. NIEF - Summer Course on Nuclear Geology, Véronne, 1960 p.182.

(29) M.M. BOTTREAU et J. GERBIER - C.R. Acad. Sci., Paris, 1958, *246*, 1840.

(30) J.C.D. BRAND, G. EGLINTON et J.F. MORMON - J. Chem. Soc. *1960*, 2526.

(31) J. BRANDMUELLER et K. SEEVOGEL - Spectrochim. Acta, 1964, *20*, 453.

(32) S. BRATOZ - J. Chem. Phys., 1955, *24*, 159.

(33) S. BRATOZ et S. BESNAINOU - J. Chim. Phys., Fr., 1959, *56*, 555.

(34) S. BRATOZ - J. Chem. Phys., 1965, *42*, 1051.

(35) R. BRINKMANN, R. EICHLER, K.O. MUNNICH et D. EHHALT - Naturwisserschaften, (D), 1963, *50*, 611.

(36) A.I. BRODSKII - Atom. Energ. S.S.S.R., 1958, *5*, 52.

(37) A.D. BUCKINGHAM - Proc. Roy. Soc., 1958, *A 248*, 169 et 1960, *A 255*,32.

(38) A.D. BUCKINGHAM - Trans. Faraday Soc., 1960, *56*, 753.

(39) M.O. BULANIN, et W.M. CHULANOVSKY - Materiali X. Sovetchania Spektrorkopiya, Tome I, Moscou, 1957, p. 199.

(40) M.O. BULANIN et N.D. ORLOVA - Opt. i Spektr., 1958, *4*, 569.

(41) A. BURAWAY et J.T. CHAMBERLAIN - J. Chem. Soc., *1952*, 2312.

(42) A.M. BUSWELLE, W.H. RODEBUSCH et M.F. ROY - J. Amer. Chem. Soc., 1938, *60*, 2528.

(43) T. CAIRNS, G. EGLINTON et D.T. GIBSON - Spectrochim. Acta, 1964, *20*, 31.

(44) G.L. CALDOW et H.W. THOMSON - Proc. Roy. Soc., 1960, *A 254*, 1.

(45) M. CALVIN, J. HERMANS, H.A. SCHERAGA - J. Amer. Chem. Soc., 1959, *81*, 5048.

(46) R. CARDINAUD, C.R. Acad. Sci., Fr., 1958, *246*, 415 et 1959, *249*, 1641.

(47) R. CARDINAUD - Thèse, Paris, 1959 et Bull. Soc. Chim. Fr., 1960, *4*, 626, 629 et 634.

(48) D. CHAPMAN, D.R. LLOYD et R.H. PRINCE - J. Chem. Soc, *1964*, 550.

(49) G. CHARLOT et M. TREMILLON - Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, GAUTHIER-VILLARS Ed, Paris, 1963, p. 31.

(50) M.T. CHENON - Communication privée.

(51) V.M. CHULANOVSKI et M.P. BURGOVA - Opt. i Spektr. 1957, *2*, 330 et 433 et Izvest. Akad. Nauk., S.S.S.R., Ser. Fiz. 1958, *22*, 1103.

(52) W.H. CLAUSEN et J.M. HILDEBRAND - J. Amer. Chem. Soc., 1934, *56*, 1820.

(53) B.E. CONWAY - Can. J. Chem., 1959, *37*, 612.

(54) C.A. COULSON - Research, London, 1957, *10*, 149.

(55) C.J. CRESWELL et A.L. ALLRED - J. Amer. Chem. Soc. 1962, *84*, 3966.

(56) F. CRUEGE - Thèse, Bordeaux, 1963.

(57) E.A. CUTMORE et H.E. HALLAM - Trans. Faraday Soc., 1962, *58*, 40.

(58) D.W. DAVIDSON - Can. J. Chem., 1956, *34*, 1243 et Can. J. Res. (Chem.) 1957, *35*, 458.

(59) D.W. DAVIDSON et J. WHEELER - J. Chem. Phys., U.S.A., 1959, *30*, 1357.

(60) G. DAHLGREN Jr. et F.A. LONG - J. Amer. Chem. Soc., 1960, *82*, 1303.

(61) M.M. DAVIES - Hydrogen Bonding Colloqium, Ljublijana 1957, Pergamon Press, London, 1959, p. 393.

(62) J.C. DEARDEN et W.F. FORBES - Can. J. Chem., 1959, *37*, 1294.

(63) S. DENISOV - Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 1960, *134*, 1131.

(64) G.S. DENISOV - Optik i Spek., 1961, *11*, 428.

(65) L. DENOLIN DEWAERSEGGER et G. VAN BINST - Bull. Soc. Chim. Belg., 1962, *71*, 615.

(66) J. DESCHAMPS - Thèse, Bordeaux, 1956.

(67) M. DESNOYER - Rapport CEA n° 1254.

(68) J. DEVAURE - Thèse, Bordeaux, 1963.

(69) J. DEVAURE, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN - A paraître.

(70) P. DIZABO - Diplôme d'Etudes Supérieures, Bordeaux, 1956.

(71) R.E. DODD et G.W. STEPHENSON - Hydrogen Bonding, Ljublijana, 1957, Pergamon Press, London, 1959, p. 177.

(72) J. DOSTROWSKY, E.D. HUGUES et D.R. LLEWELLYN - Bull. Res. Council, Israël, 1951, *1*, 133.

(73) L. DOUB et J.M. VANDERBELT - J. Amer. Chem. Soc., 1947, *69*, 2715.

(74) J.E. DUBOIS et A. MASSAT - J. Chem. Phys., Fr., 1964, *61*, 1358.

(75) G. VAN DYKE TIERS - J. Chem. Phys., 1958, *29*, 963.

(76) G. VAN DYKE TIERS - J. Amer. Chem. Soc., 1957, *79*, 5585.

(77) A.A. EFREMOV et Ya. D. ZEL'VENSKII - Zhur. Vsesoyuz Khim. Obshchestva im D.I. Mendeleeva, 1961, *6*, 359.

(78) U. EISNER et R.L. ERSKINE - J. Chem. Soc., G.B., *1958*, 971.

(79) J. ERRERA, R. GASPART et H. SACK - J. Chem. Phys., 1940, *8*, 63.

(80) A. EULKEN - Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Physik Klasse Biol.-Physiol.- Chem. Abt., *1949*, n° 1, 11 p.

(81) W.K. Mc. EWEN - J. Amer. Chem. Soc., 1936, *58*, 1124.

(82) R.H. FLOWERS, R.J. GILLESHE, J.W. ONBRIDGE et C. SALOMONS - J. Chem. Soc., *1958*, 667.

(83) M.T. FOREL, J.P. LEICKNAM et M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr., 1960, *57*, 1103.

(84) N. FUSON, M.L. JOSIEN, R.L. POWELL et E. UTTERBACK - J. Chem. Phys., 1952, *20*, 145.

(85) N. FUSON, P. PINEAU et M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr., 1958, *55*, 454.

(86) K.J. GALLAGHER - Hydrogen Bonding, Symposium de Ljubljana 1957, Pergamon Press, London, 1959, p. 45.

(87) G. GALLONI et S. GHERSETTI - Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 1963, *21*, 222.

(88) S. GASPARD - Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1964.

(89) E.A. GASTILOVICH, D.N. SHIGORIN, E.P. GRACHEVA, I.A. CHEKULE et M.F. SHOSTAKOVSKII, Opt. i Spektr., 1961, *10*, 595 et Opt. and Spectr. 1961, *10*, 312.

(90) J.A. GAUTIER - Bull. Soc. Chim., Fr., *1960*, 1263.

(91) S. GHERSETTI et A. LUSA - Spectrochim. Acta, 1965, *21*, 1067.

(92) V. GOLD et B.M. LOWE - Pure Applied Chem., G.B., 1964, *8*, 273.

(93) A.Z. GOLIK. S.D. RAVIKOVICH, et V.E. BARANOVS'KII - Dopovidi Akad. Nauk., Ukr. R.S.R., *1958*, 210.

(94) J.E. GORDON - J. Org. Chem., 1961, *26*, 738.

(95) W. GORDY et P.C. MARTIN - Phys. Rev., 1937, *52*, 1075.

(96) W. GORDY - J. Chem. Phys., 1939, *7*, 93 et 163.

(97) W. GORDY et S.C. STANFORD - J. Amer. Chem. Soc., 1940, *62*, 697.

(98) T. GRAMSTAD - Acta Chem. Scand. 1961, *15*, 1337.

(99) T. GRAMSTAD - Acta. Chem. Scand. 1962, *16*, 807.

(100) T. GRAMSTAD et S.I. SNAPRUD - Acta. Chem. Scand, 1962, *16*, 999.

(101) T. GRAMSTAD et W.J. FUGLEVIK - Acta. Chem. Scand., 1962, *16*, 1369 et 2368.

(102) T. GRAMSTAD - Spectrochim. Acta., 1963, *19*, 497.

(103) T. GRAMSTAD et W.J. FUGLEVIK - Spectrochim. Acta, 1965, *21*, 503.

(104) P. GRANGE, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN - Spectrochim. Acta, 1960, *16*, 981.

(105) P. GRANGE et J. LASCOMBE - J. Chim. Phys., Fr., 1963, *60*, 1119.

(106) V. GRIGNARD - Traité de Chimie Organique, Tome VII, p. 801. Masson et Cie Ed., Paris 1948.

(107) A. GRIMISON - J. Phys. Chem., 1962, *67*, 962.

(108) E.A. HALEVI - Trans. Faraday Soc., G.B., 1958, *54*, 1441 et Tetrahedron, 1957, *1*, 174.

(109) E.A. HALEVI et M. NUSSIM - Tetrahedron, 1959, *5*, 352 et J. Chem. Soc., *1963*, 866 et 876 et *1965*, 2560.

(110) E.A. HALEVI - Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. I, Interscience Publishers Inc., N.Y., 1963.

(111) E.A. HALEVI, P. RAVID - Symposium on Isotope Mass Effects in Chemistry and Biology, Vienne, 1963.

(112) H.E. HALLAM et T.C. RAY - Nature, 1961, *189*, 915.

(113) J.D. HARDY, E.F. BARKER et D.M. DENNISON - Phys. Rev., 1932, *42*, 279.

(114) H. HART - Natl. Research Council Can. Atomic Energy, Project N.R.C. n° 2385, 1949, 10 pp.

(115) U. HELLWEG - Z. Phys. Chem., Frankfurt, 1958, *14*, 378.

(116) L. HENRY - Hydrogen Bonding, Collogue de Ljubljana, 1957, Pergamon Press, London, 1959, p. 163.

(117) R.C. HERMAN, G.E. MOORE, S. SILVERMAN et R.F. WALLIS - Phys. Rev., 1955, *98*, 1550.

(118) G. HERZBERG et J.W.T. SPINKS - Z. Physik, 1934, *89*, 474.

(118') G. HERZBERG - Molecular Spectra and Molecular Structure, D. Van Nostrand Co., Inc., 2ème ed., 1950.

(119) J.H. HILDEBRAND et A. GEE - J. Amer. Chem. Soc., 1948, *70*, 427.

(120) R.L. HINMAN et C.P. BAUMAN - J. Org. Chem., U.S.A., 1964, *29*, 2437.

(121) E. HIROTA - Bull. Chem. Soc., Japon, 1954, *27*, 295.

(122) E. HOFGELDT et J. BIGELEISEN - J. Amer. Chem. Soc., 1960, *82*, 15.

(123) D.F. HORNING et G.L. HIEBERT - J. Chem. Phys., U.S.A., 1957, *27*, 752.

(124) C.M. HUGGINS et G.C. PIMENTEL - J. Chem. Phys., 1955, *23*, 896.

(125) C.M. HUGGINS, G.C. PIMENTEL et J.N. SHOOLERY - J. Chem. Phys., 1955, *23*, 1244.

(126) R.G. INSKEEP, F.E. DICKSON et H. Mac KUSLIE OLSON - J. Molec. Spectrosc., U.S.A., 1960, *5*, 284.

(127) S.K.K. JATKAR, V.S. JATKAR et A.J. MUKHEDAR - J. Indian Chem. Soc., *1963*, 715.

(128) M.L. JOSIEN et N. FUSON - C.R. Acad. Sci., Paris, 1952, *235*, 1025 et J. Chem. Phys., 1954, *22*, 1169 et 1264.

(129) M.L. JOSIEN et G. SOURISSEAU - Bull. Soc. Chim. Fr., *1955*, 178.

(130) M.L. JOSIEN, G. SOURISSEAU et C. CASTINEL - Bull. Soc. Chim. Fr., *1955*, 1539.

(131) M.L. JOSIEN et P. SAUMAGNE - Bull. Soc. Chim. Fr., *1956*, 937.

(132) M.L. JOSIEN, P. DIZABO et P. SAUMAGNE - Bull. Soc. Chim. Fr., 1957, 423 et C.R. Acad. Sci, Paris, 1956, *243*, 44.

(133) M.L. JOSIEN, P. GRANGE et J. LASCOMBE - C.R. Acad. Sci., Paris, 1958, *246*, 2622.

(134) M.L. JOSIEN, J. LASCOMBE et J.P. LEICKNAM - C.R. Acad. Sci., Paris, 1958, *246*, 1418.

(135) M.L. JOSIEN, J.P. LEICKNAM, N. FUSON - Bull. Soc. Chim. Fr., *1958*, 188.

(136) M.L. JOSIEN et G. SOURISSEAU - Hydrogen Bonding Colloqium, Ljublijana, 1957, Pergamon Press, London, 1959, p. 129.

(137) M.L. JOSIEN et J. LASCOMBE - Colloque de Bellevue, 1957, C.N.R.S., Paris 1959, p. 137.

(138) M.L. JOSIEN, PHAM VAN HUONG et J. LASCOMBE - C.R. Acad. Sci., Paris, 1960, *251*, 1379.

(139) M.L. JOSIEN - Pure and Applied Chem., 1962, *4*, 33.

(140) M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr, 1964, *61*, 245.

(141) R.E. KAGARISE - J. Chem. Phys., 1957, *27*, 827.

(142) J.A.A. KETELAAR - J. Chim. Phys., Fr., 1948, *45*, 72.

(143) V. VON KEUSSLER et G. ROSSMY - Z. Elektrochem. 1956, *60*, 136.

(144) Bibliographie complète dans : KIMBALL, Bibliography of Research on Heavy Hydrogen Compounds, Mc Graw Hill Book Co., Inc., N.Y., 1949.

(145) J.G. KIRKWOOD, in W. WEST et R.T. EDWARDS - J. Chem. Phys., 1937, *5*, 14.

(146) S. KOIZUMI et D. TITANI - Bull. Soc. Chim, Japon, 1938, *13*, 307.

(147) V.V. KOTEL'NIKOV et V.P. SKRIPOV - Nauk Dokl. Vysshei Shkoly Khim. i Technol., *1959*, 248.

(148) A.J. KRESGE - Pure and Applied Chemistry, G.B., 1964, *8*, 243.

(149) L.P. KHUN - J. Amer. Chem. Soc., 1952, *74*, 2492.

(150) M. KUHN, W. LUTTKE et R. MECKE - Z. Anal. Chem., 1959, *170*, 106.

(151) M. KUHN, et R.E. BOWMAN - Spectrochim. Acta, 1961, *17*, 650.

(152) L. LAMBERTS et Th. ZEEGERS-HUYSKENS - J. Chim. Phys, Fr., 1963, *60*, 435.

(153) J. LASCOMBE, PHAM VAN HUONG et M.L. JOSIEN - Bull. Soc. Chim. Fr., 1959, 1175 .

(154) J. LASCOMBE - Thèse, Bordeaux, 1960.

(155) J. LASCOMBE, M. HAURIE, M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr., 1962, *59*, 1233.

(156) J. LASCOMBE, J. DEVAURE et M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr., 1964, *61*, 245.

(157) J. LASCOMBE, J. DEVAURE et M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr., 1964, *61*, 1271.

(158) J. LASCOMBE, PHAM VAN HUONG, H. MORISSON, J. DEVAURE et M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr., 1964, *61*, 1414.

(159) J. LASCOMBE - Communication privée.

(160) J. LAURANSAN, P. PINEAU et M.L. JOSIEN - Ann. Chim., sous press.

(161) J. LAURANSAN - Thèse, Bordeaux, 1963.

(162) J.P. LEICKNAM - Diplôme d'Etudes Supérieures, Bordeaux, 1957.

(163) J.P. LEICKNAM - Thèse, Bordeaux, 1958.

(164) J.P. LEICKNAM, J. LASCOMBE, N. FUSON et M.L. JOSIEN - Bull. Soc. Chim. Fr., *1959*, 1516 et Congrès de Spectroscopie Moléculaire, Bologne, 1959, Pergamon Press, London, p. 858.

(165) J.P. LEICKNAM - Interventions aux Congrès de Spectroscopie Moléculaire, Amsterdam, 1961 , Budapest, 1963 et Copenhague, 1965.

(166) J.P. LEICKNAM - à paraître.

(167) G.N. LEWIS, R.I. Mc. DONALD, P.W. SCHUTZ - J. Amer. Chem. Soc., 1934, *56*, 494.

(168) G.N. LEWIS et P.W. SCHUTZ - J. Amer. Chem. Soc., 1934, *56*, 1002.

(169) G.N. LEWIS et R.T. Mc. DONALD - J. Amer. Chem. Soc., 1933, *55*, 3057.

(170) N.C. LI, P. TANG et R. MATHUR - J. Phys. Chem., 1961, *65*, 1074.

(171) U. LINDERSTROM-LANG - Pure and Applied, Chem., G.B., 1964, *8*, 259 et Symposium on Isotope Mass Effect in Chemistry and Biology, Vienne, 1963.

(172) R.C. LORD et R.E. MERRIFIELD - J. Chem. Phys., 1953, *21*, 166.

(173) R.C. LORD, B. NOLIN et H.D. STIDHAM - J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 1365.

(174) C. LORIUS - Ann. Géophysique, 1961, *17*, 378.

(175) C. LORIUS et L. MERLIVAT - C.R. Acad. Sci. Fr., 1963, *256*, 475.

(176) N. LUMBROSO, T.K. WU et B.P. DAILEY - J. Phys. Chem. 1963, *67* , 2469.

(177) A.E. LUTSKII, E.M. OBOUKHOVA - Ukrain. Khim. Zh., 1959, *25*, 274.

(178) K.W. MARCOM et D.N. TRAVERS - Trans. Faraday Soc., 1965, *61*, 230.

(179) G. MAVEL - J. Chem. Phys. 1961, *58*, 545.

(180) R.S. MULLIKEN - J. Phys. Chem. 1952, *56*, 801.

(181) S. MURAHASHI, B. RYUTANI et K. HADATA - Bull. Chem. Soc., Japon, 1959, *32*, 1001.

(182) A. MURRAY et L. WILLIAMS - Organic Syntheses with Isotopes, Interscience Publishers Inc. Co., N.Y., 1958, p. 1382.

(183) J. MORCILLO et J.M. ORZA - An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., 1960, *56 B*, 231 et 253.

(184) F.C. NACHOD - Z. Phys. Chem., 1938, *182 A*, 193.

(185) S. NAGAKURA - J. Chem. Soc. Japon, Pure Chem. Sect. 1954, *75*, 734 et J. Amer. Chem. Soc., 1954, *76*, 3070.

(186) J. NEEL, P. PINEAU et C. QUIVORON - J. Chim. Phys., Fr., 1965, *62*, 37.

(187) C.E. NORDMAN et N.N. LIPSCOMB - J. Chem. Phys., 1951, *19*, 1422.

(188) M. OKI et K. MUTAI - Bull. Chem. Soc., Japon, 1960, *33*, 784.

(189) C. OTERO, J.R. BARCELO et F.G. HERRERA - An. R. Soc. Espan. Fis. Quim., 1959, *55 B*, 205.

(190) C. PERCHARD et M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr., 1965, *62*, 423.

(191) A. PERRIER-DATIN, P. SAUMAGNE et M.L. JOSIEN - C.R. Acad. Sci., Paris, 1964, *259*, 1825.

(192) PHAM VAN HUONG - Thèse, Bordeaux, 1959.

(193) PHAM VAN HUONG, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN - Congrès de Spectroscopie Moléculaire de Bologne, 1959, Pergamon Press, London, p. 914.

(194) PHAM VAN HUONG, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN - International Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Tokyo, 1962, tome A, p. 206 et Congrès G.A.M.S., Paris, 1960, Publ. G.A.M.S. 1962, p. 87.

(195) PHAM VAN HUONG, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr., 1961, *58*, 694.

(196) PHAM VAN HUONG, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN - Congrès de Spectroscopie Moléculaire. Amsterdam, 1961, Abstr. p. 56.

(197) PHAM VAN HUONG et J. LASCOMBE - C.R. Acad. Sci., Paris, 1962, *254*, 2543 et J. Chim. Phys., Fr., 1962, *59*, 719.

(198) PHAM VAN HUONG - Thèse, Bordeaux, 1963 et Revue de l'Institut français du Pétrole. 1963, *18*, n° 9.

(199) PHAM VAN HUONG, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN - C.R. Acad. Sci., Fr., 1964, *259*, 4244.

(200) C.S.E. PHILLIPS - C.R. Acad. Sci., Paris, 1951, *232*, 1924.

(201) J. PICKWORTH et H.W. THOMSON - Proc. Roy. Soc., London, 1953, *A 218*, 37.

(202) G.C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN - The Hydrogen Bonding, Freeman, San Francisco, 1960, Reinhold Publ. N.Y., 1960.

(203) P. PINEAU - Thèse, Bordeaux, 1961.

(204) P. PINEAU, N. FUSON, M.L. JOSIEN - J. Chim. Phys., Fr., 1958, *55*, 464.

(205) P. PINEAU et M.L. JOSIEN - Communication au Congrés de Spectroscopie Moléculaire, Bologne, 1959.

(206) J. PIRENNE - Physica, 1949, *15*, 1019 et 1023.

(207) J. PIRENNE - Physica, 1955, *21*, 971.

(208) G.R. PLOURDE - Dissert. Abstr., 1961, *22*, 1400.

(209) A.E. POTTER - Jr., P. BENDER et H.L. RITTER - J. Phys. Chem. 1955, *59*, 250.

(210) D.L. POWEL et R. WEST - Spectrochim. Acta, 1964, *20*, 983.

(211) I. PRIGOGINE - Thèse, Mém. Acad. Roy. Belg. Cl.Sc. XX, 1943.

(212) I. PRIGOGINE, R. BINGEN et A. BELLEMANS - Physica, 1954, 20, 633.

(213) A.D.E. PULLIN - Spectrochim. Acta. 1960, *16*, 12.

(214) E.L. PURLEE - J. Amer. Chem. Soc., 1959, *81*, 263.

(215) J.R. QUINAN et S.E. WIBERBY - Anal. Chem., 1954, *26*, 1762.

(216) I.B. RABINOVICH, V.D. FEDOROV, N.P. PASCHKIN, M.A. AUDESNYAK et N. Ya PIMENOV, Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 1955, *105*, 108.

(217) I.B. RABINOVICH, N.N. SOKOLOV et P.I. ARTIOUKHINE - Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 1955, *105*, 762.

(218) I.B. RABINOVICH, P.N. NIKOLAEV, Z.E. GOTCHALIEV et N.N. TRET'YAKOVA - Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 1957, *110*, 241.

(219) I.B. RABINOVICH, V.G. GOLOV, N.H. EFIMOSA et S.M. RUSTANOV - Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 1957, *114*, 590.

(220) I.B. RABINOVICH et V.A. GORBUSHENKOV - Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 1958, *120*, 566.

(221) I.B. RABINOVICH et Z.V. VOLOKHOVA - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1958, *122*, 844.

(222) I.B. RABINOVICH, V.I. KUCHERYAVII et P.N. NIKOLAEV - Zh. Fiz. Khim., S.S.S.R., 1958, *32*, 1499.

(223) I.B. RABINOVICH - Stroenie i Fiz. Svoistva Veshchestva v. Zhidkom Sostoyanii, Min. Vysshego i Sredvego Speks. Obrazov Ukr. S.S.R., Kievsk Gos. Univ. Materialy, 4 go Soveshch, Kiev, *1959*, 32.

(224) I.B. RABINOVICH, V.M. SALOW, E.I. NOVIKOVA, S.D. RAVIKOVICH et V.M. NIKOLAEV - Stroenie Veshchestva i Specktroskopiya Akad. Nauk., S.S.S.R., *1960*, 73.

(225) I.B. RABINOVICH - Stronie Veshchestva i Spektroskopiya Akad. Nauk, S.S.S.R., *1960*, 62.

(226) I.B. RABINOVICH, V.I. MURZIN et L.S. ZHILKIN - Zh. Fiz. Khim., S.S.S.R., 1960, *34*, 1973.

(227) I.B. RABINOVICH - Zh. Fiz. Khim, S.S.S.R., 1960, *34*, 423.

(228) I.B. RABINOVICH et P.N. NIKOLAEV - Zh. Fiz. Khim, S.S.S.R., 1960, *34*, 2289.

(229) I.B. RABINOVICH - Usp. Khim. 1962, *31*, 101.

(230) I.B. RABINOVICH, P.N. NIKOLAEV - Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., 1962, *142*, 1335.

(231) S.D. RAVIKOVICH et V.P. SOLOMKO - Ukrain, Khim. Zhur., 1958, *24*, 7.

(232) M. REY-LAFON, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN - Ann. Chim., 1963, *8*, 493.

(233) J.M. ROBERTSON et A.R. UBBELHODE - Proc. Roy. Soc., 1939, *A 120*, 222.

(234) E. ROTH - J. Chim. Phys., Fr., 1963, *60*, 339.

(235) J. RUBIN, R.Z. SENKOWSKI, G.S. PANSON - J. Phys. Chem., 1964, *68*, 1601.

(236) R.E. RUNDLE - J. Chem. Phys., 1953, *21*, 937.

(237) R.E. RUNDLE et M. PARASOL - J. Chem. Phys., 1952, *20*, 1487.

(238) P. SAUMAGNE et M.L. JOSIEN - Bull. Soc. Chim. Fr., *1958*, 813.

(239) P. SAUMAGNE - Thèse, Bordeaux, 1961.

(240) W.M. SCHUBERT et J.M. CRAVEN - J. Amer. Chem. Soc. 1960, *82*, 1357.

(241) V.J. SHINER Jr. - Tetrahedron, 1959, *5*, 243.

(242) W.E. SIRI - Isotopic tracers and Nuclear Radiation, Mc Graw Hill Book Co. Inc., N.Y., 1949.

(243) V.P. SKRIPOV et N. Ya. RUSINOV - Nauk Dokl. Vysshei Shkoly, Khim. i Khim. Teknol., *1959*, 250.

(244) S.C. STANFORD et W. GORDY - J. Amer. Chem. Soc., 1941, *63*, 1094.

(245) C.C. STEPHENSON, J.M. CORBELK et L.A. RUSSEL - J. Chem. Phys., 1953, *21*, 1110 .

(246) A. STREITWIESER et H.S. KLEIN - J. Amer. Chem. Soc., 1963, *85*, 2759.

(247) C.G. SWAIN et R.F.W. BADER - Tetrahedron, 1960, *10*, 182.

(248) D. TOBIAS - Proc. Okla. Acad. Sci., 1963, *43*, 183.

(249) M. TSUBOI - Bull. Chem. Soc., Japon, 1952, *25*, 60.

(250) H. TSUBOMURA - J. Chem. Phys., 1955, *23*, 2130.

(251) A.R. UBBELHODE et I. WOODWARD - Nature, 1932, *144*, 632.

(252) A.R. UBBELHODE - Proc. Roy. Soc., 1939, *A 173*, 417.

(253) A.R. UBBELHODE et K.J. GALLAGHER - Acta Cryst., 1955, *8*, 71.

(254) J. de VILLEPIN - Communication privée.

(255) S.N. VINOGRADOV - Can. J. Chem., 1963, *41*, 2719.

(256) R.E. de WAMES et T. WOLFRAM - J. Chem. Phys., 1964, *40*, 853.

(257) W. WEST et R.T. EDWARDS - J. Chem. Phys., 1937, *5*, 14.

(258) R. WEST et C.S. KRAIHANZEL - J. Amer. Chem. Soc., 1961, *83*, 765.

(259) R. WEST, D.L. POWEL, M.K.T. LEE et L.S. WHATLEY - J. Amer. Chem. Soc., 1962, *84*, 3221 et 1964, *86*, 3227 (voir également réf. 210).

(260) E. WHALLEY - Trans. Faraday Soc., G.B., 1957, *53*, 1578.

(261) K.B. WHETSEL et R.E. KAGARISE - Spectrochim. Acta, 1962, *18*, 329 et 341.

(262) K.B. WIBERG - Chem. Rev., 1955, *55*, 713.

(263) K. WIRTZ - Angw. Chem., 1947, *A 59*, 138 et Z. Elektrochem. 1958, *62*, 389.

(264) B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET - C.R. Acad. Sci., Paris, 1960, *250*, 3980 et *251*, 62 .

(265) B. WOJTKOWIAK - Thèse, Caen, 1961.

(266) M. WOLFSBERG - J. Chim. Phys., Fr., 1963, *60*, 15.

(267) Th. ZEEGERS-HUYSKENS, L. LAMBERTS et P. HUYSKENS - J. Chim. Phys., Fr., 1962, *59*, 521.

(268) Th. ZEEGERS-HUYSKENS et A.M. DIERCK - Ann. Soc. Sci. Bruxelles, 1964, *78*, 175.

(269) Th. ZEEGERS-HUYSKENS - Spectrochim. Acta, 1965, *21*, 221.

(270) H. ZIMMERMAN - Z. Elektrochem., 1961, *65*, 821.

(271) U.R. ZUMWALT et R.M. RADGER - J. Amer. Chem. Soc., 1960, *62*, 305.

(272) 12ème réunion annuelle de la Société de Chimie Physique, J. Chim. Phys., Fr.,1963, *60*, 318, 324 et 328.

(273) 87ème Congrès des Sociétés Savantes, Poitiers, 1962, communication de M.M. GERBIER.

Manuscrit reçu le 18.11.1965

FIN