

ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE DES ACTIONS INTERMOLECULAIRES DANS LES LIQUIDES

MARIE-LOUISE JOSIEN

Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, Faculté des Sciences, Bordeaux, France

INTRODUCTION

Dans les limites d'une conférence, même si l'on ne considère que l'état liquide et si l'on se borne aux vibrations de valence de groupements diatomiques, il n'est pas possible de faire une revue exhaustive de tous les mémoires de spectroscopie infrarouge se rapportant aux actions intermoléculaires. Nous nous bornerons à discuter quelques uns des problèmes particulièrement travaillés au Laboratoire de Spectrométrie infrarouge de Bordeaux, avec la collaboration de N. Fuson, J. Lascombe, P. Pineau, P. Saumagne, Pham van Huong, H. Morisson et M. Haurie. Nous envisagerons successivement la forme des bandes à l'état dissous, la distinction entre solvants inertes et solvants actifs, l'aptitude du groupement carbonyle à accepter deux liaisons hydrogène, les facteurs commandant les variations de fréquence; enfin nous comparerons les modifications du spectre avec les grandeurs thermodynamiques caractérisant les équilibres de formation des complexes moléculaires.

FORME DES BANDES À L'ÉTAT DISSOUS

L'aspect particulier des bandes d'absorption infrarouge correspondant aux vibrations de valence XH, lorsqu'il existe dans les liquides des liaisons hydrogène, a fait l'objet de très nombreux travaux¹. De même la complexité des massifs d'absorption résultant de l'autoassociation d'un composé a été souvent analysée². Nous n'étudierons ici que deux des facteurs susceptibles d'influencer l'allure du spectre d'un soluté, la persistance d'une rotation des molécules et la coexistence de plusieurs modes d'interaction entre molécules de soluté et de solvant.

Persistance d'une structure de rotation dans le spectre en solution des molécules de faible moment d'inertie

Au passage de l'état gazeux à l'état dissous, on observe généralement la disparition totale de la structure fine de vibration-rotation. En 1955, à propos de l'acétone, Bayliss écrivait: "il n'y a pas de théorie précise de ce phénomène, mais il est certainement dû à la perte de la libre rotation par la molécule de soluté et à son remplacement par une libration thermique dans les cages du solvant"³.

Au cours de ces dernières années, un certain nombre de travaux ont paru sur ce sujet. Dans un premier groupe, on trouve les études expérimentales portant sur des composés examinés à l'état gazeux en présence de gaz

inertes. De tels mélanges ont été soumis à des pressions croissantes entraînant la liquéfaction. Des interprétations théoriques ont été proposées⁴.

Dans un second groupe, on trouve les travaux concernant les solutions. Depuis nos premières études sur le fluorure d'hydrogène, le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène, l'iodure d'hydrogène, l'oxyde de carbone, et l'oxyde nitrique⁵, les bandes de valence de l'eau, de l'hydrogène sulfuré, de l'hydrogène sélénié, de l'hydrogène telluré, de l'ammoniac, du phosphine, de l'arsine, du stibine, du méthane, du silane et du tétrahydrure stannique ont été examinés⁶. Dans les solvants donnant lieu à de faibles interactions moléculaires, comme le tétrachlorure de carbone, les bandes sont anormalement larges et présentent même quelquefois des sous-maxima

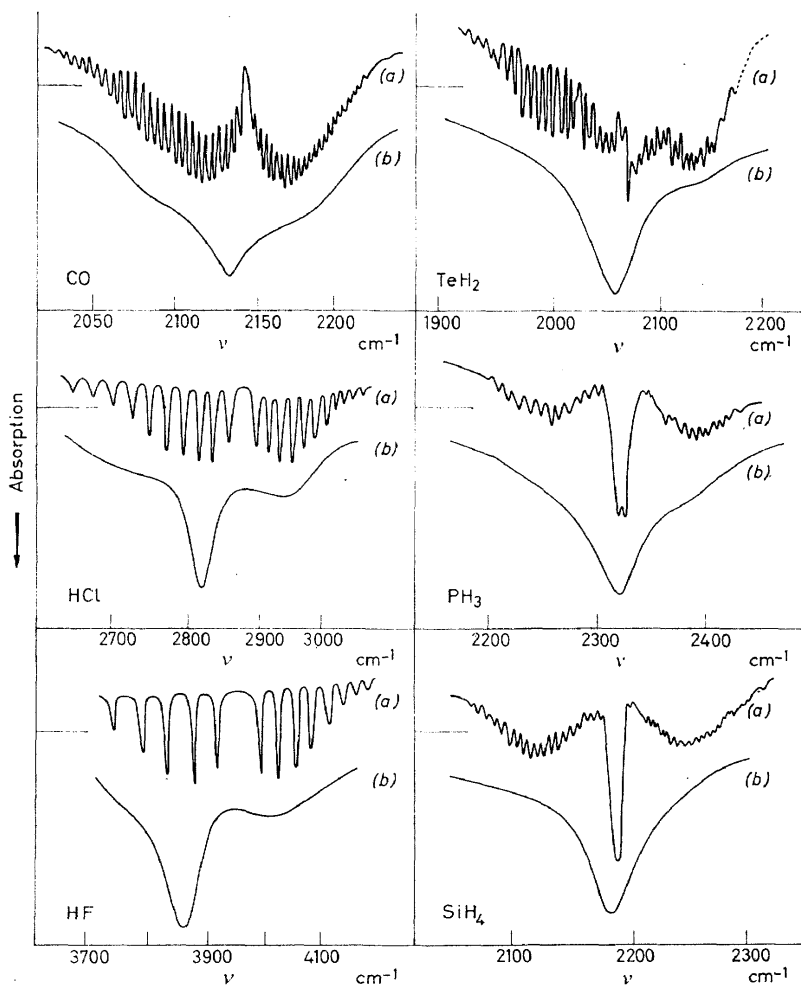


Figure 1. Spectres d'absorption infrarouge caractéristiques des vibrations de valence de quelques molécules simples: (a) à l'état gazeux, (b) à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone (spectromètre Perkin Elmer modèle 21, prisme CaF₂)

ACTIONS INTERMOLECULAIRES DANS LES LIQUIDES

entourant l'absorption principale (*Figure 1*); leurs formes comparables à celles des gaz comprimés s'interprètent par la persistance d'une rotation des molécules de soluté. En opposition, dans les solvants polaires ou susceptibles de former des associations moléculaires, les bandes sont habituellement simples.

Pour les molécules diatomiques⁵, les épaulements sont particulièrement accusés, leur position coïncide avec les branches *P* et *R* du spectre du gaz (*Figure 1*). Par contre, la fréquence du maximum principal est toujours inférieure à la fréquence de vibration à l'état gazeux; l'abaissement très faible pour l'oxyde de carbone, molécule peu polaire, devient important pour les vibrateurs possédant un moment dipolaire plus élevé⁵. La position décentrée des ailes par rapport au maximum amène à considérer le spectre de ces solutions comme provenant de la superposition de la bande simple d'absorption propre à l'état dissous aux enveloppes des branches *P* et *R* caractéristiques de l'état gazeux; tout se passe comme s'il y avait des molécules sous deux états différents*.

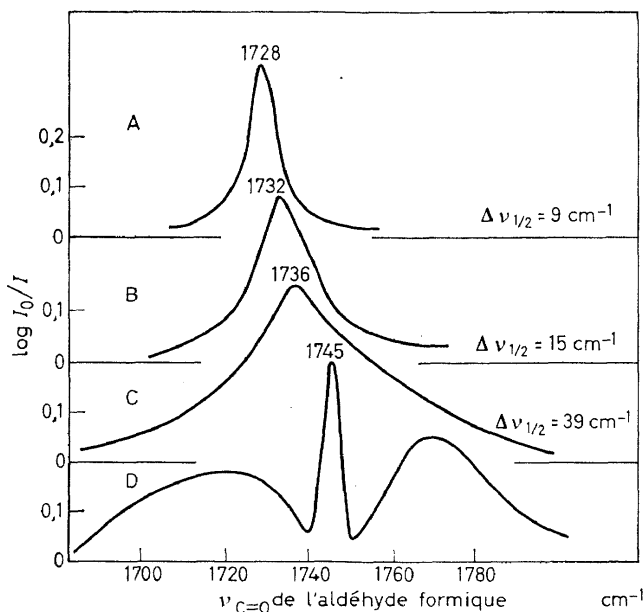


Figure 2. Bande d'absorption $\nu_{C=O}$ de l'aldéhyde formique en solution (A, chloroforme; B, tétrachlorure de carbone; C, n-hexane) et à l'état gazeux D, (spectromètre Perkin Elmer modèle 21, prisme CaF_2)

Les travaux parallèles de Bulanine et Orlova⁷ sur le chlorure d'hydrogène, le bromure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène et l'eau ont ajouté aux nôtres l'argument provenant de la comparaison des molécules homologues

* Parmi les molécules H_2X et H_3X , seuls les spectres des molécules d'eau et d'ammoniac en solution conservent les deux bandes d'absorption distinctes correspondant aux deux vibrations de valence⁶.

deutériées. De leur côté, Jones et Sheppard⁸ remarquant en solution des largeurs plus grandes pour les bandes de type perpendiculaires que pour les bandes parallèles du bromure de méthyle, de l'iodure de méthyle et du cyanure de méthyle, ont relié ce fait à la largeur totale plus élevée des

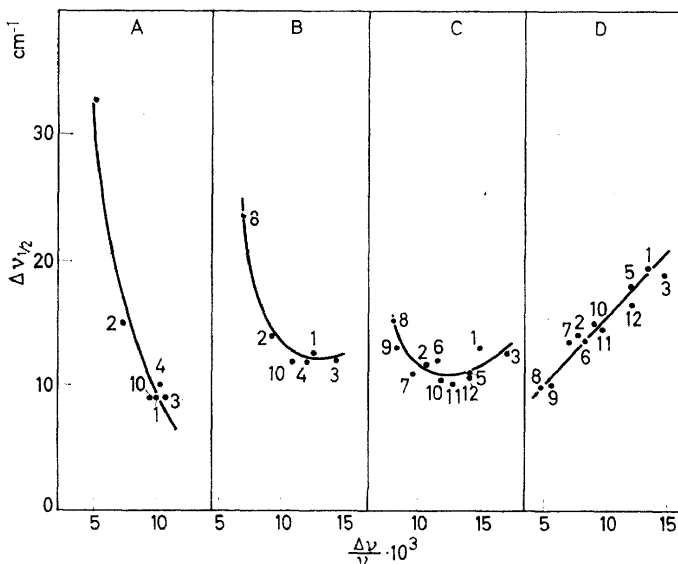


Figure 3. Comparaison des abaissments relatifs de fréquence $\Delta\nu/\nu$ et des largeurs à demi intensité $\Delta\nu_{1/2}$ de la bande $\nu_{C=O}$ de divers composés carbonylés (A, formaldéhyde; B, acétaldéhyde; C, acétone; D, di-isopropylcétone) dans divers solvants;

Solvants: 1, chloroforme; 2, tétrachlorure de carbone; 3, bromoforme; 4, iode de méthyle; 5, dibromoéthylène; 6, sulfure de carbone; 7, éther diéthylique; 8, n-hexane; 9, cyclohexane; 10, benzène; 11, dioxanne; 12, pyridine; (pour l'acétone et la di-isopropylcétone, les résultats utilisés sont ceux de Bayliss et ses collaborateurs⁹)

bandes perpendiculaires à l'état gazeux; ils concluent eux aussi à la conservation d'une certaine liberté de rotation.

Les Figures 2 et 3 illustrent quelques résultats concernant le groupement carbonyle; elles permettent d'interpréter les anomalies apparentes des largeurs de bandes $\nu_{C=O}$ signalées par Bayliss *et al.*³. Pour la molécule de formaldéhyde en solution dans l'hexane, la persistance de rotation se traduit par une largeur à la demi intensité, $\Delta\nu_{1/2}$, de 40 cm^{-1} de la bande à 1736 cm^{-1} . Avec le tétrachlorure de carbone, solvant de plus grande polarisabilité, la largeur tombe à une quinzaine de cm^{-1} ; enfin la dissolution dans le chloroforme, apte à former avec l'aldéhyde formique un complexe moléculaire par liaison hydrogène, réduit l'absorption à une bande fine. La diminution progressive de la largeur de la bande $\nu_{C=O}$ de l'aldéhyde éthylique s'explique de la même façon. En opposition, pour la molécule très encombrée et dissymétrique de la di-isopropylcétone, la dissolution dans un solvant inerte suffit à supprimer toute rotation et l'on retrouve la relation croissante habituelle entre l'élargissement de la bande et l'abaisse-

ment de fréquence. L'évolution de la largeur de la bande $\nu_{C=O}$ de l'acétone est intermédiaire aux cas précédents.

Complexité provenant de différents types d'interaction dans les solvants actifs

Le premier exemple analysé est sans doute celui que Jones et Badger⁹ ont signalé en 1951: en solution très diluée dans les solvants aromatiques, à

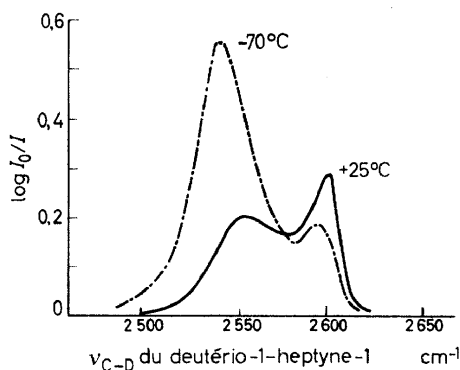


Figure 4. Effet de température sur le massif d'absorption ν_{C-D} du deutéro-1-heptyne-1 en solution dans la 2,4-diméthylpyridine (concentration: 0,1M); (spectromètre Perkin Elmer modèle 21, prisme CaF_2)

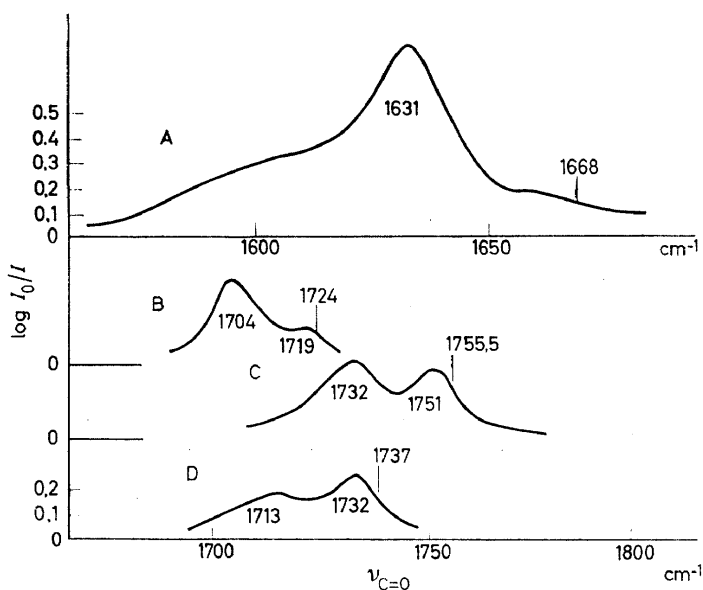


Figure 5. Massif d'absorption $\nu_{C=O}$ de quelques composés carbonylés (A, tétraméthylurée; B, cyclohexanone; C, acétate de méthyle; D, formiate de butyle) en solution dans le butanol (concentration: 0,05M). La position de la bande $\nu_{C=O}$ des mêmes composés en solution dans le tétrachlorure de carbone est indiquée par un trait vertical; (spectromètre Perkin Elmer modèle 21, prisme CaF_2)

l'harmonique $3\nu_{OH}$ du méthanol correspond une bande double, attribuable aux molécules de méthanol libres ou associées par liaison hydrogène avec le

noyau benzénique*. Dans les mélanges binaires, la présence de deux maxima d'absorption dus à la coexistence de molécules de soluté libres et associées avec le solvant se produit sans doute chaque fois que l'énergie d'association, ΔH , est faible; c'est probablement le cas des complexes formés par l'intermédiaire des groupements CH ou CD acétylénique, en présence des accepteurs de protons (Figure 4)¹⁰. Ce même phénomène peut être la conséquence d'empêchements stériques: la constante d'association K reste petite, malgré une énergie de liaison relativement grande; c'est l'interprétation, nous semble-t-il, des résultats expérimentaux publiés par Bellamy et Williams¹¹ sur les phénols cryptiques. Des molécules de soluté libres subsis-

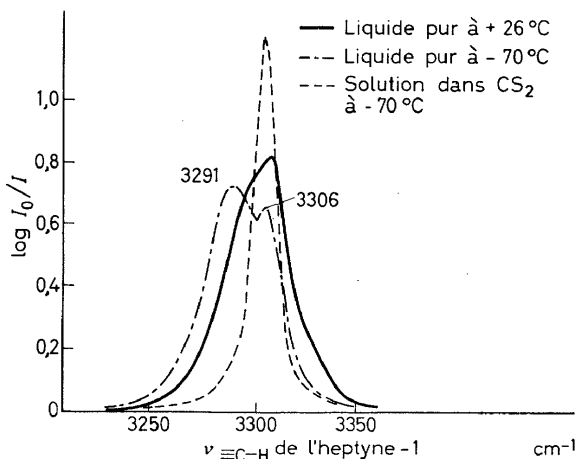


Figure 6. Massif d'absorption $\nu_{\equiv\text{C-H}}$ de l'heptyne-1 à l'état liquide pur à différentes températures et en solution dans le sulfure de carbone (concentration 0,2M). On remarque vers 3306 cm^{-1} la bande de $\nu_{\equiv\text{C-H}}$ libre et vers 3291 cm^{-1} la bande $\nu_{\equiv\text{C-H}}$ des polymères de l'heptyne; (spectromètre Perkin Elmer, modèle 112, prisme LiF)

tent aussi à côté de molécules associées lorsque par suite de l'auto-association du solvant, il y a raréfaction des groupes actifs libres: c'est ce qui explique par exemple l'allure de la bande $\nu_{\text{C=O}}$ de beaucoup de composés carbonylés dissous dans un alcool très polymérisé comme le butanol (Figure 5)¹²⁻¹⁴. Pour la cyclohexanone, l'acétate de méthyle, le formiate de butyle, on observe deux maxima: l'un, de position peu différente de celle mesurée dans un solvant inerte comme le tétrachlorure de carbone, correspond aux molécules libres, l'autre, une vingtaine de cm^{-1} plus bas, aux molécules associées avec le solvant †.

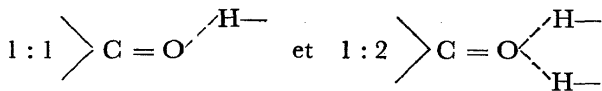
L'allure complexe de l'absorption d'un soluté dans un solvant actif peut aussi être la conséquence de l'existence simultanée de différents types

* La bande correspondant à la vibration fondamentale ν_{OH} est simple, probablement à cause du rapprochement des deux bandes et du rapport défavorable de leur intensité relative.

† On peut comparer ces spectres à la complexité des bandes ν_{XH} de certains liquides purs tels que les phénols cryptiques¹¹ et l'heptyne¹⁰ dans lesquels des vibreurs X—H non associés subsistent (Figure 6).

ACTIONS INTERMOLECULAIRES DANS LES LIQUIDES

d'associations moléculaires soluté-solvant. Le groupement carbonyle des cétones est susceptible de former avec un donneur de protons, des complexes^{13,14}



Le massif d'absorption $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de la tétraméthylurée dissoute dans le butanol présente ainsi deux épaulements encadrant le maximum principal (*Figure 5*). L'épaulement vers 1660 cm^{-1} a une fréquence proche de celle mesurée dans le tétrachlorure de carbone, il correspond aux molécules libres; cependant la plupart des molécules de soluté sont à l'état de complexes 1 : 1 et sont responsables de l'absorption à 1631 cm^{-1} ; enfin, le sous-maximum vers 1600 cm^{-1} traduit l'existence des molécules carbonylées engagées dans les complexes 1 : 2.

DISTINCTION ENTRE SOLVANTS INERTES ET SOLVANTS ACTIFS

Pour un vibreur diatomique X—Y, molécule diatomique ou groupe-ment de deux atomes mécaniquement isolés au sein d'une molécule, on observe généralement, si l'on excepte le cas de quelques molécules en solution sous haute pression¹⁵, un abaissement de la fréquence de valence quand on passe de l'état gazeux à l'état dissous.

Les premiers travaux sur la liaison hydrogène ont spontanément interprété les grands abaissements de fréquence par la formation d'associations moléculaires, de durée de vie non négligeable, nouvelles entités chimiques en quelques sorte^{16,13}. On admettait par contre que les faibles abaissements de fréquence résultaient de l'effet moyen des molécules du solvant entourant le vibreur.

Les théories développées par Kirkwood (d'après West et Edwards¹⁷) et par Bauer et Magat¹⁸ faisant prévoir, pour des solvants inactifs ne donnant pas d'associations moléculaires, des abaissements relatifs de fréquence

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_g - \nu_s}{\nu_g}$$

fonction uniquement, pour un soluté donné, de la constante diélectrique des solvants, ϵ , les graphiques dits Kirkwood-Bauer-Magat ont été utilisés pour distinguer les deux types de solvants. La première application de cette méthode est celle de Jones et Badger⁹ détectant en 1951 à l'aide d'un graphique:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = f\left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}\right)$$

l'aptitude du benzène à former des complexes avec le méthanol. Quelques années plus tard, Josien et Lascombe¹⁹ en 1954, Bayliss et ses collaborateurs³ en 1955, adoptaient indépendamment comme loi limite:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = f\left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right)$$

ne retenant ainsi que le facteur polarisabilité du solvant.

Au cours de ces dernières années, le nombre des déterminations expérimentales de fréquence se multipliant, les spectroscopistes répétèrent pour de nombreux couples de vibreurs, les comparaisons directes de fréquences faites dès 1941 par Gordy et Stanford²⁰ sur les vibreurs O—D des molécules CH₃OD et D₂O. En 1957, nous avons comparé aux abaissements de la fréquence de valence ν_{NH} du pyrrole les abaissements de fréquence ν_{XH} de huit donneurs de protons, en solution dans le tétrachlorure de carbone et une

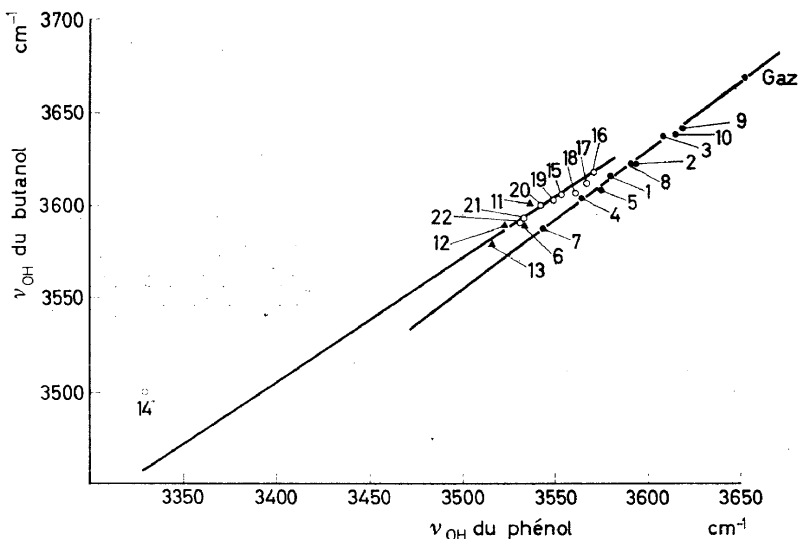


Figure 7. Comparaison des fréquences ν_{OH} du butanol et ν_{OH} du phénol à l'état gazeux et à l'état dissous dans divers solvants.

Solvants: 1, chlorure de méthylène; 2, chloroforme; 3, tétrachlorure de carbone; 4, bromure de méthylène; 5, bromoforme; 6, iodure de méthyle; 7, iodure de méthylène; 8, sulfure de carbone; 9, n-hexane; 10, cyclohexane; 11, chlorocyclohexane; 12, bromocyclohexane; 13, iodocyclohexane; 14, éther di-n-butylque; 15, benzène; 16, chlorobenzène; 17, bromobenzène; 18, iodobenzène; 19, toluène; 20, *m*-xylène; 21, pseudocumène; 22, mésitylène

série de solvants benzéniques²¹. Depuis 1958, Bellamy et ses collaborateurs²² ont publié une série de comparaisons graphiques analogues sur les vibreurs X—H, C=O, P=O, S=O, C=S.

L'allure des diagrammes

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{\text{XY}} = f\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_{\text{X'Y'}}$$

a été considérée par ces auteurs comme prouvant que tous les abaissements de fréquence étaient dus à la formation de complexes moléculaires. Pour tous les vibreurs X—H, par exemple, il y aurait progression continue

ACTIONS INTERMOLECULAIRES DANS LES LIQUIDES

depuis les solvants polaires comme l'éther jusqu'aux solvants non polaires comme le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone; l'association entre le donneur de protons et le solvant existerait toujours, la constante diélectrique du milieu ne jouant pratiquement aucun rôle²². Un certain parallélisme existe effectivement lorsque l'on compare des vibreurs de même polarité; mais il faut noter que la proportionnalité des abaissements de fréquence, à elle seule, ne permet pas de conclure à la similitude du mode d'action¹³. En fait, si l'on étend le nombre de mesures et si l'on détermine avec précision la fréquence des bandes, on montre facilement que l'on trouve pour certaines séries de solvants des variations de fréquence, fonction linéaire l'une de l'autre, mais que les points de tous les solvants ne se groupent pas le long d'une seule droite (*Figures 7 et 8*).

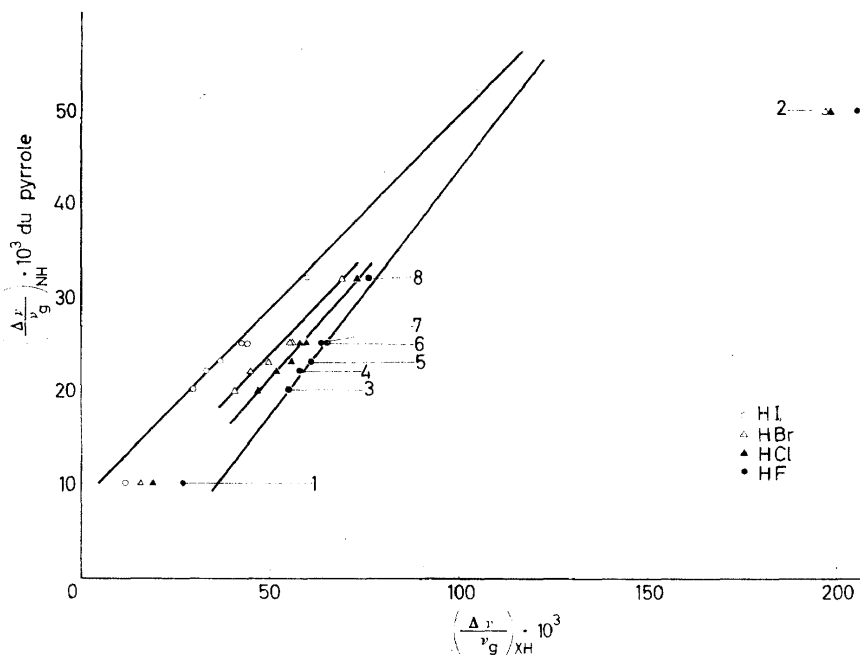


Figure 8. Comparaison des abaissements relatifs de fréquence entraînés par la dissolution pour les quatre halogénures d'hydrogène et pour la vibration de valence ν_{NH} du pyrrole. Solvants: 1, tétrachlorure de carbone; 2, éther diéthylique; 3, benzène; 4, toluène; 5, *m*-xylène; 6, pseudocumène; 7, mésitylène; 8, hexaméthylbenzène

Dans le cas des molécules carbonylées (*Figure 9*), l'ensemble des points s'aligne mais le point figuratif correspondant au gaz est habituellement isolé comme si l'influence du passage de l'état gazeux à l'état dissous variait beaucoup d'une molécule à l'autre.

La méthode des solvants mixtes confirme qu'il est possible, au moins dans certains cas, de distinguer, des abaissements de fréquences dus à la formation de complexes moléculaires, ceux qui ne sont pas la conséquence d'une action locale définie^{13,23}. Un dédoublement de la bande de valence d'un vibreur X—Y, sous l'effet de la dissolution dans un mélange de

deux solvants, est la preuve que l'abaissement de fréquence produit par l'un au moins des deux solvants est imputable à une association moléculaire. La littérature ^{24,12,13} contient de nombreux faits expérimentaux concernant les absorptions de valence des groupements X—H et C=O. Toutefois, contrairement à l'opinion de Bellamy et Hallam²⁵, il existe des mélanges binaires de solvants dans lesquels, les groupements X—H ou C=O donnent naissance à une bande simple qui, bien que de fréquence variable avec la composition, n'est pas la somme de deux bandes d'absorption non résolues^{23,13}. Dans de tels mélanges, on est amené à conclure que les abaissements de fréquence ne sont pas imputables à des associations moléculaires définies et que le glisse-

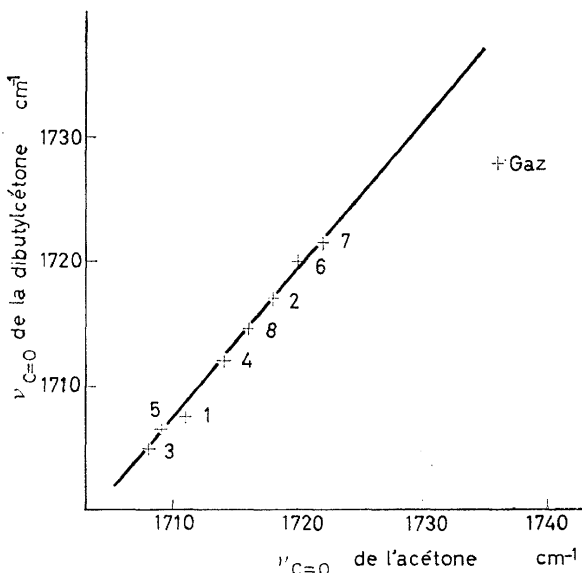


Figure 9. Comparaison des fréquences $\nu_{C=O}$ de la di-n-butylcétone et de l'acétone à l'état gazeux et à l'état dissous dans divers solvants.

Solvants: 1, chloroforme; 2, tétrachlorure de carbone; 3, bromoforme; 4, iodure de méthyle; 5, n-butanol; 6, oxyde de butyle; 7, hexane; 8, benzène

ment progressif du maximum doit être interprété selon une théorie analogue à celle de Yoshino²⁶. C'est le cas de la vibration ν_{OH} du butanol dissous dans des mélanges de bromoforme et de tétrachlorure de carbone. Quelle que soit la fraction molaire du bromoforme, la bande ν_{OH} est toujours simple bien que l'écart des fréquences, mesurées dans chacun des solvants purs, soit assez grand pour que l'on puisse espérer distinguer éventuellement deux absorptions. L'abaissement de fréquence d'une trentaine de cm^{-1} au passage du tétrachlorure de carbone au bromoforme ne provient donc pas de la formation d'une association moléculaire* (Lascombe et Josien^{23,13}). L'examen de l'acétophénone dissoute dans des mélanges d'hexane et de benzoni-

* La résonance magnétique nucléaire a cependant mis en évidence la fixation de l'hydrogène bromoformique sur l'oxygène du butanol²⁷. C'est donc que cette fixation n'entraîne pas de modification appréciable de la fréquence de valence OH.

trile conduit pour le groupement carbonyle à des conclusions analogues^{23,13}.

Le comportement de l'absorption de valence ν_{OH} des phénols cryptiques a été invoqué en faveur de l'hypothèse d'une action localisée de tous les solvants¹¹. On peut objecter que le dédoublement de bande présenté par ces composés, dans quelques unes de leurs solutions est analogue à ceux qui ont été signalés pour les vibrateurs $\equiv\text{CH}$ de l'heptyne-1 dissous dans des

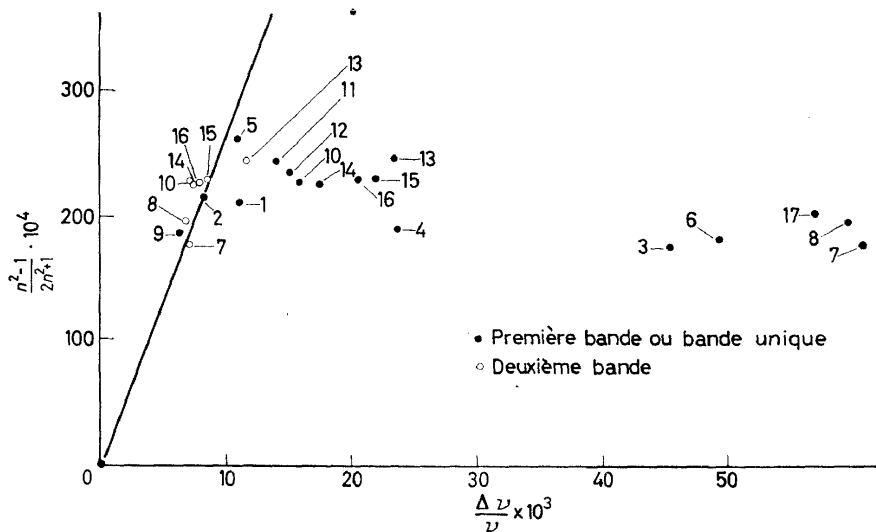


Figure 10. Diagramme Kirkwood-Bauer-Magat—vibration ν_{OH} du 2,6-di-isopropylphénol en divers solvants.

Solvants: 1, chloroforme; 2, tétrachlorure de carbone; 3, cyanure de méthyle; 4, nitrométhane; 5, sulfure de carbone; 6, acétone; 7, éther diéthylique; 8, éther di-n-butyle; 9, n-hexane; 10, benzène; 11, chlorobenzène; 12, bromobenzène; 13, *N,N*-diméthylaniline; 14, toluène; 15, pseudocumène; 16, mésitylène; 17, dioxanne; (d'après les résultats de Bellamy et Williams¹¹)

éthers oxydes¹⁰ et $\text{C}=\text{O}$ des cétones dans les alcools^{12,13}. Il peut donc s'interpréter en terme de molécules libres et de molécules associées. Dans tous les cas, on peut noter d'ailleurs que sur un graphique:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = f\left(\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}\right)$$

le point correspondant aux molécules libres se situe dans le voisinage de la droite limite Kirkwood-Bauer-Magat déterminée par le gaz et les solvants inertes (Figures 10 et 11).

APTITUDE DU GROUPEMENT CARBONYLE À ACCEPTER DEUX LIAISONS HYDROGÈNE

À propos du pyrrole, en 1954, nous opposons la fixité de la bande de valence ν_{NH} des molécules associées sous forme de polymères, aux glissements de fréquences caractéristiques des molécules libres²⁸. Une telle fixité se retrouve généralement pour tous les vibrateurs XH engagés dans un complexe de la forme $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$, ceux-ci apparaissent ainsi soustraits à

l'influence du milieu environnant. En opposition, le groupement carbonyle accepteur d'une liaison hydrogène reste sensible à la composition de la solution ambiante^{13,23}. De plus, dans certains cas, on voit se dessiner une nouvelle bande discrète correspondant à la fréquence $\nu_{C=O}$ d'un complexe 1 : 2 (Lascombe^{13,14}).

La Figure 12 montre le comportement de la bande $\nu_{C=O}$ de la cyclohexanone dans des mélanges de tétrachlorure de carbone, solvant inactif,

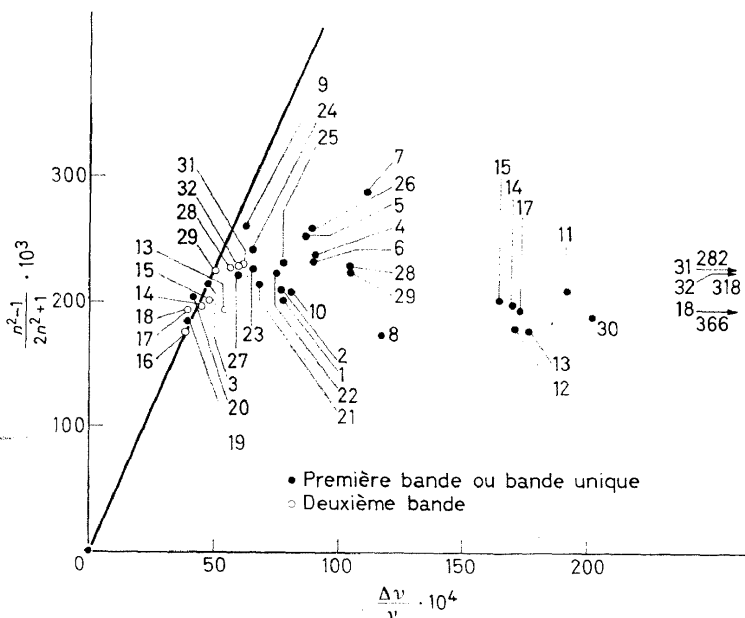


Figure 11. Diagramme Kirkwood-Bauer-Magat—vibration ν_{C-H} de l'heptyne-1 en divers solvants.

Solvants: 1, chlorure de méthylène; 2, chloroforme; 3, tétrachlorure de carbone; 4, bromure de méthylène; 5, bromoforme; 6, iodure de méthyle; 7, iodure de méthylène; 8, cyanure de méthyle; 9, sulfure de carbone; 10, iodure de propyle; 11, anhydride acétique; 12, acétone; 13, diéthylcétone; 14, di-n-propylcétone; 15, di-n-butylcétone; 16, éther diéthylique; 17, éther di-n-butylque; 18, triéthylamine; 19, n-hexane; 20, cyclohexane; 21, chlorocyclohexane; 22, bromocyclohexane; 23, benzène; 24, chlorobenzène; 25, bromobenzène; 26, iodobenzène; 27, toluène; 28, *p*-xylène; 29, mésitylène; 30, dioxanne; 31, pyridine; 32, lutidine; (un graphique analogue a été établi par Wojtkowiak¹⁰)

et de trichloroéthanol, donneur de proton. Quand la fraction molaire de trichloroéthanol croît, la bande $\nu_{C=O}$ libre (bande α) disparaît au profit d'une bande β correspondant au complexe 1 : 1; cette deuxième bande glisse légèrement vers les basses fréquences, elle est à 1696 cm^{-1} dans le trichloroéthanol pur, tandis qu'apparaît vers 1680 cm^{-1} la bande γ attribuable au complexe 1 : 2.

La Figure 5 déjà analysée montre que pour un même donneur de protons, la proportion des molécules libres, des complexes 1 : 1 et 1 : 2 est bien celle que l'on attend d'après la basicité relative des molécules carbonylées.

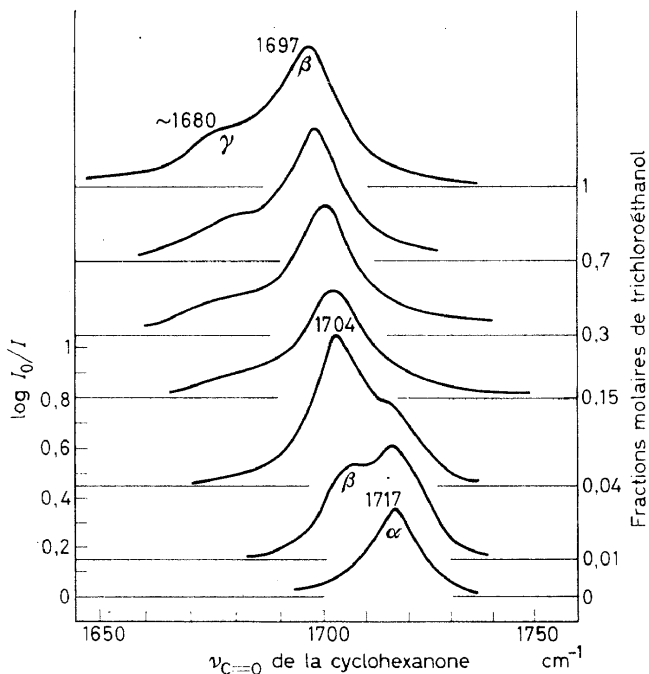


Figure 12. Massif d'absorption $\nu_{C=O}$ de la cyclohexanone en solution dans des mélanges de tétrachlorure de carbone et de trichloroéthanol (concentration de cyclohexanone: 0,05M); (spectromètre Perkin Elmer modèle 21, prisme CaF_2)

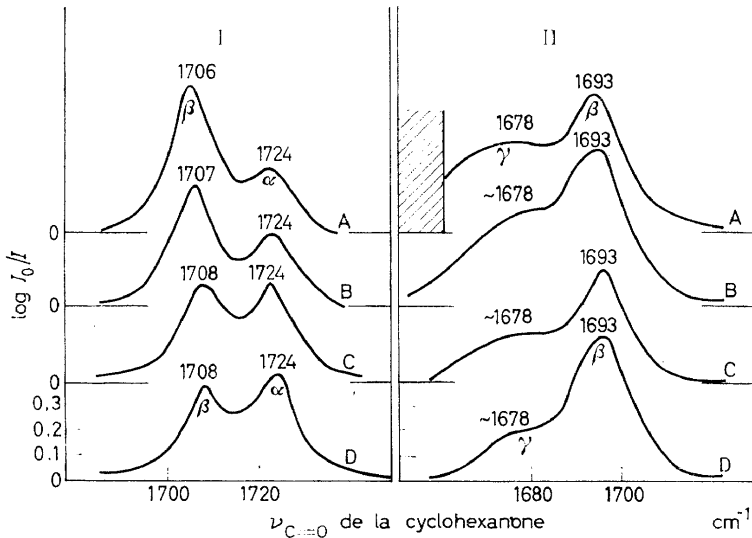


Figure 13. Massif d'absorption $\nu_{C=O}$ de la cyclohexanone en solution (0,03M):

I, dans des mélanges d'hexane et de divers phénols (fraction molaire de phénol: 0,005)

II, dans divers phénols vers 50°

Phénols: A, *p*-chlorophénol; B, *m*-chlorophénol; C, phénol; D, *p*-crésol; (spectromètre Perkin Elmer modèle 21, prisme CaF_2)

Le comportement de la cyclohexanone en face d'une série de phénols d'acidité variable est conforme également aux prévisions (*Figure 13*). Pour des solutions diluées dans l'hexane, additionnées de traces (0,005 en fraction molaire) de divers phénols, l'équilibre comporte des vibrateurs C=O libres (bande α) et une proportion croissante avec l'acidité du phénol de vibrateur C=O lié une fois (bande β). En solution dans les mêmes phénols purs, à l'état liquide à 50°, il ne subsiste pas de molécules carbonylées libres: l'équilibre s'instaure entre complexes 1:1 (bande β) et complexe 1:2, (bande γ), la quantité de ce dernier croissant avec l'acidité.

Enfin, la comparaison du comportement de la tétraméthylurée et de la diéthylidiphénylurée révèle l'influence de l'encombrement stérique (*Figures 14 et 15*): dans le chloroforme pur, le premier de ces composés est presque en

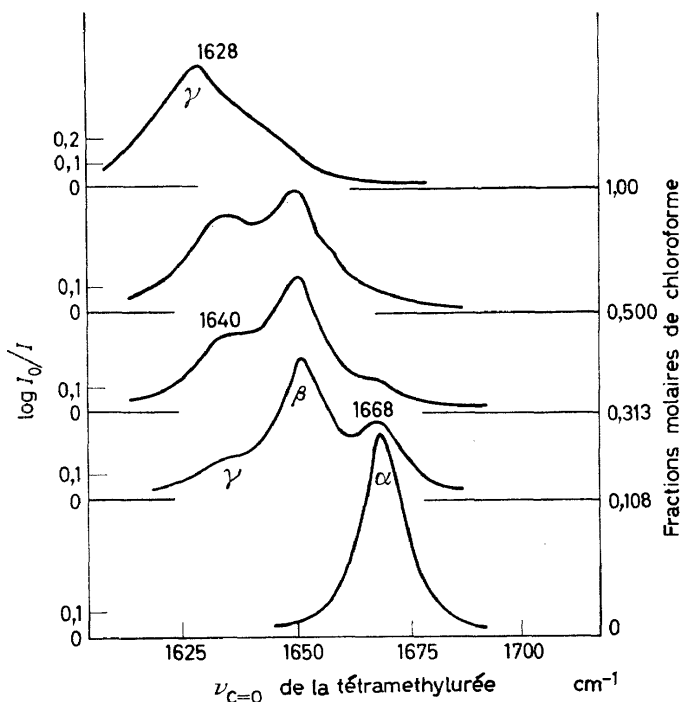


Figure 14. Massif d'absorption $\nu_{\text{C=O}}$ de la tétraméthylurée dans des mélanges de n-hexane et de chloroforme; pour les conditions expérimentales voir *Figure 12*

totalité à l'état de complexe 1:2; pour la seconde urée substituée les complexes 1:1 et 1:2 sont en quantité comparable.

FACTEURS COMMANDANT LES VARIATIONS DE FRÉQUENCE D'UN VIBRATEUR DIATOMIQUE EN SOLUTION

Cas des solvants ne formant pas d'association moléculaire

Solutés et solvants contribuent pour leur part à déterminer la grandeur de l'abaissement de fréquence.

ACTIONS INTERMOLECULAIRES DANS LES LIQUIDES

Suivant la nature du vibreur, les perturbations de fréquence sont très variables. Dès 1959, comparant, dans le tétrachlorure de carbone, les abaissements relatifs de fréquence d'une série de vibreurs X—H

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_g - \nu_{\text{CCl}_4}}{\nu_g}$$

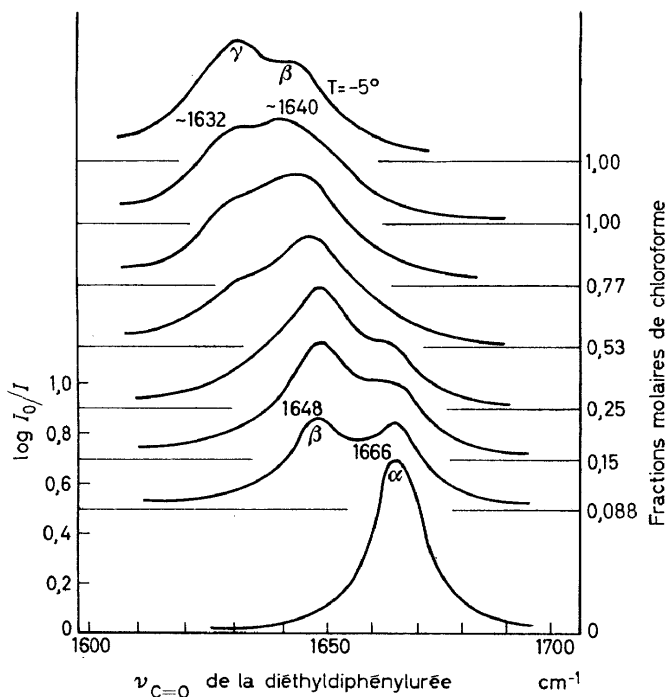


Figure 15. Massif d'absorption $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de la diéthyl-diphénylurée dans des mélanges de n-hexane et de chloroforme; pour les conditions expérimentales voir Figure 12

nous notons les valeurs 4×10^{-4} pour le groupement S—H du benzène-thiol, 20×10^{-4} pour le vibreur S—H de la molécule butanethiol, 90×10^{-4} pour le vibreur N—H du pyrrole, 110×10^{-4} pour les groupements OH du butanol, du méthanol et du phénol, 250×10^{-4} pour le vibreur O—H de l'acide trifluoroacétique. Le cas des quatre halogénures d'hydrogène HX mérite particulièrement d'être relevé à cause de la simplicité de ces molécules; l'abaissement relatif de fréquence passe de 27 à 19, 16 et 12×10^{-4} , décroissant régulièrement avec l'électronégativité de l'atome d'halogène²⁹. Cette relation a été étendue aux vibrations de valence des molécules H_2X et H_3X (Figure 16)⁶.

La forme de la molécule de soluté peut jouer un rôle par empêchement stérique. C'est ce facteur, semble-t-il, qu'il faut rendre responsable du comportement des vibreurs O—H des phénols cryptiques dissous dans un solvant inerte. Les abaissements de fréquence varient du simple au double

quand on passe du 2,6-di-t-butylphénol au phénol ordinaire, dont le groupement OH est totalement dégagé¹¹ (voir *Tableau 1*).

Tableau 1. Abaissements de fréquence de divers phénols dans le tétrachlorure de carbone

<i>Substituants</i>	$\frac{\nu - \nu_{\text{CCl}_4}}{\nu_{\text{g}}^0} \times 10^3$ (cm^{-1})
2,6-Di-t-butyl	6
2,6-Di-isopropyl	8
2,6-Diéthyl	8
2,6-Diméthyl	9
2,5-Di-isopropyl	11
Aucun	12

Le facteur prépondérant commandant l'influence des solvants non polaires est vraisemblablement leur polarisabilité. Les abaissements de fréquence subis par les groupements C=O et O—H, de polarité inverse, croissent

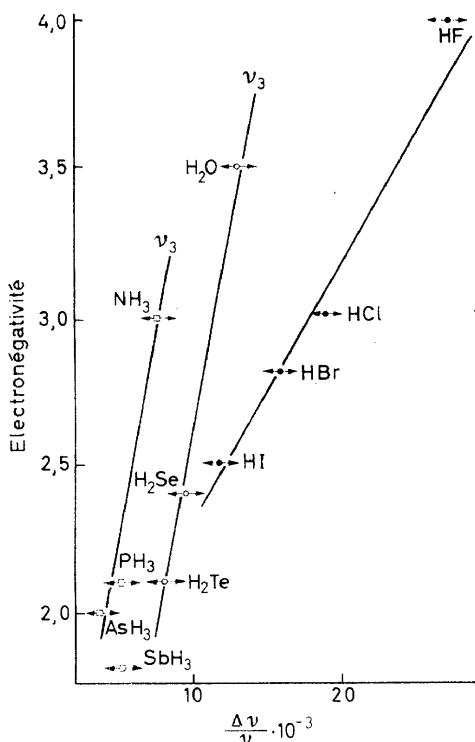


Figure 16. Vibrations de valence des molécules XH, XH₂ et XH₃. Abaissements de fréquence par dissolution dans le tétrachlorure de carbone et électro-négativité de l'atome X

régulièrement avec la polarisabilité des solvants inertes¹³. Le *Tableau 2* le montre dans le cas du butanol et de la cyclohexanone. Pour les deux vibrateurs, les solvants se classent dans le même ordre.

ACTIONS INTERMOLÉCULAIRES DANS LES LIQUIDES

Tableau 2. Les abaissments de fréquence du butanol de et la cyclohexanone dans quelques solvants non polaires

Solvant	ν_{OH} du butanol (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=O}}$ de la cyclohexanone (cm^{-1})
Aucun (gaz)	3669	1734
Hexane	3642	1724
Cyclohexane	3639	1723
Tétrachlorure de carbone	3638	1717
Sulfure de carbone	3623	1716

L'influence du facteur polarisabilité est encore manifeste si l'on dissout dans des solvants polaires des molécules non polaires. C'est ce qui se produit pour la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ des dimères des acides carboxyliques: la *Figure 17* permet de comparer les abaissments relatifs de la fréquence ν_{CO} du dimère de l'acide acétique avec l'expression $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ qui exprime, dans la théorie Kirkwood-Bauer-Magat, l'influence de la polarisabilité du sol-

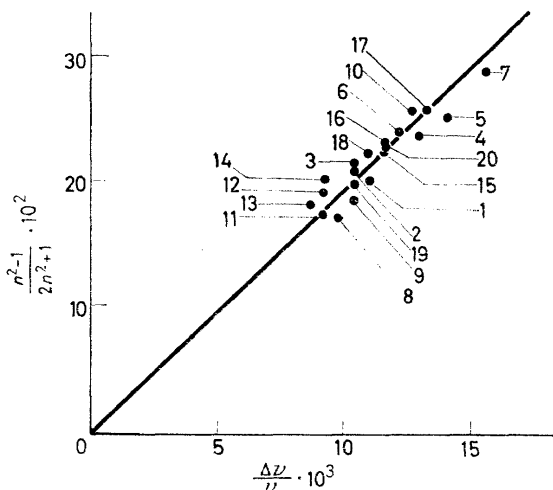


Figure 17. Diagramme Kirkwood-Bauer-Magat—vibration $\nu_{\text{C=O}}$ du dimère de l'acide acétique en divers solvants.

Solvants: 1, chlorure de méthylène; 2, chloroforme; 3, tétrachlorure de carbone; 4, dibromure de méthylène; 5, bromoforme; 6, iodure de méthyle; 7, iodure de méthylène; 8, cyanure de méthyle; 9, nitrométhane; 10, sulfure de carbone; 11, éther diéthylique; 12, éther di-n-butylique; 13, n-hexane; 14, cyclohexane; 15, benzène; 16, bromo-benzène; 17, iodobenzène; 18, toluène; 19, dioxanne; 20, pyridine

vant. Dans ce cas au moins, la correction proposée par Pullin³⁰ afin de tenir compte du volume molaire des solvants ne paraît pas justifiée. Une relation linéaire analogue a été obtenue pour la vibration antisymétrique de valence de la molécule d'oxyde de carbone³¹.

L'importance du facteur polarisabilité du solvant apparaît encore si l'on

compare une série de solvants de polarité voisine¹³. Quand on passe, par exemple du chlorure, au bromure et à l'iodure de méthylène, la fréquence ν_{OH} du butanol, s'abaisse de 3616 à 3604 et 3587 cm^{-1} , la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ de la cyclohexanone décroît de 1707 à 1705 et 1701 cm^{-1} .

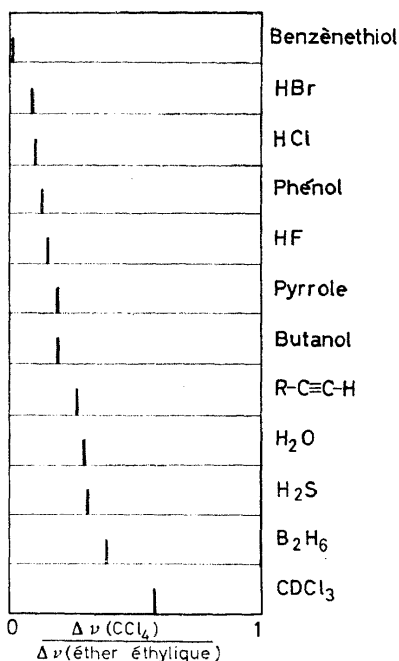
Les différentes remarques précédentes concernant l'influence de la polarisabilité des solvants justifient, nous semble-t-il, l'emploi des graphiques Kirkwood-Bauer-Magat représentant les abaissements de fréquence en fonction de l'expression $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ puisqu'ils permettent de comparer les abaissements de fréquence expérimentaux à ceux qui existeraient si la polarisabilité des solvants était seule en jeu.

Pour un soluté polaire, l'abaissement de fréquence dans les solvants polaires est toujours supérieur à celui qui est provoqué par les solvants qui ne le sont pas. Pour exprimer cet effet de la polarité des solvants, diverses relations ont été proposées^{30,32,33}; aucune jusqu'à maintenant, ne nous semble véritablement satisfaisante. En particulier, il n'existe certainement pas de relation simple entre les abaissements de fréquence et les moments dipolaires¹³.

Cas des solvants formant des associations moléculaires

L'abaissement de fréquence provoqué par la naissance d'un complexe moléculaire soluté-solvant est extrêmement variable. Pour les vibrateurs

Figure 18. Comparaison des abaissements de fréquence provoqués par la dissolution dans le tétrachlorure de carbone et dans l'éther pour divers vibrateurs X—H et X—D



C=O, on note une différence d'une dizaine de cm^{-1} quand on passe de la solution dans le tétrachlorure de carbone à la solution dans un donneur de proton tel que le chloroforme. Cette variation est du même ordre de gran-

ACTIONS INTERMOLÉCULAIRES DANS LES LIQUIDES

deur que celle provoquée par le passage de l'état gazeux à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone.

Pour le vibrateur $C\equiv N$, la différence ($\nu_{CCl_4} - \nu_{\text{donneur de protons}}$) est pratiquement nulle³⁴; par contre, pour les vibrateurs $O-H$, l'écart ($\nu_{CCl_4} - \nu_{\text{accepteur de protons}}$) est très grand.

La Figure 18 permet de comparer, pour une série de vibrateurs $X-H$, aux

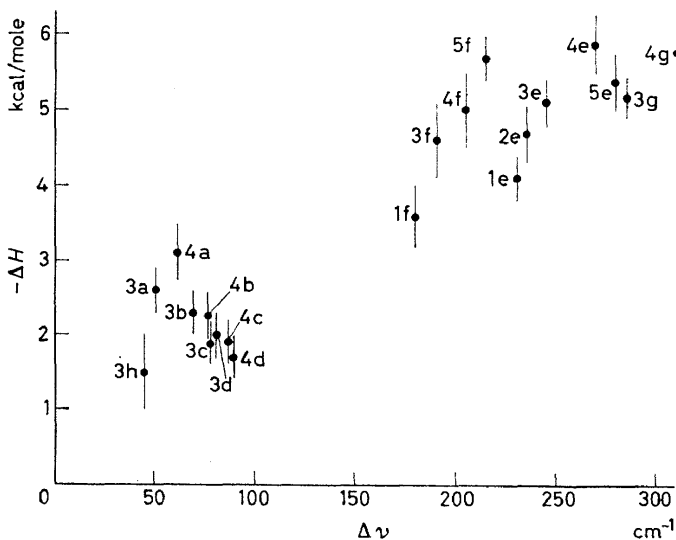


Figure 19. Variations d'enthalpie et abaissments de fréquence mesurés à 20° correspondant à la formation de divers complexes donneur-accepteur de protons en solution dans le tétrachlorure de carbone;

Donneurs de protons: 1, *o*-crésol; 2, *p*-crésol; 3, phénol; 4, *p*-chlorophénol; 5, *m*-chlorophénol.

Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane; c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane; e, cyclohexanone; f, undécane-6; g, tétrahydropyrane; h, benzène

abaissments de fréquence dans l'éther éthylique les variations produites par la dissolution dans le tétrachlorure de carbone. L'importance relative de ces dernières apparait d'autant plus petite que le vibrateur est plus acide. Ce fait est particulièrement net pour les halogénures d'hydrogène et pour les deux molécules hydroxylées butanol et phénol.

Cette différence de comportement des vibrateurs explique les divers aspects du graphique Kirkwood-Bauer-Magat et en particulier l'écart plus ou moins grand des points figuratifs par rapport à la droite limite. On ne devra cependant pas dire que le vibrateur $C=O$ d'une cétone suit mieux la théorie Kirkwood-Bauer-Magat que le vibrateur $O-H$ (Caldow and Thompson³⁵).

Pour un vibrateur donné, enfin, on a tenté de relier les variations de fréquence avec les propriétés chimiques des solvants et avec l'énergie de formation des complexes. Nous étudierons ces derniers aspects en même

temps que les grandeurs thermodynamiques caractérisant les équilibres soluté-solvant.

SPECTRE INFRAROUGE ET PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS ASSOCIÉES

Pimentel et McClellan³⁶ dans leur livre récent sur la liaison hydrogène présentent une étude critique des différents travaux qui ont essayé de relier les

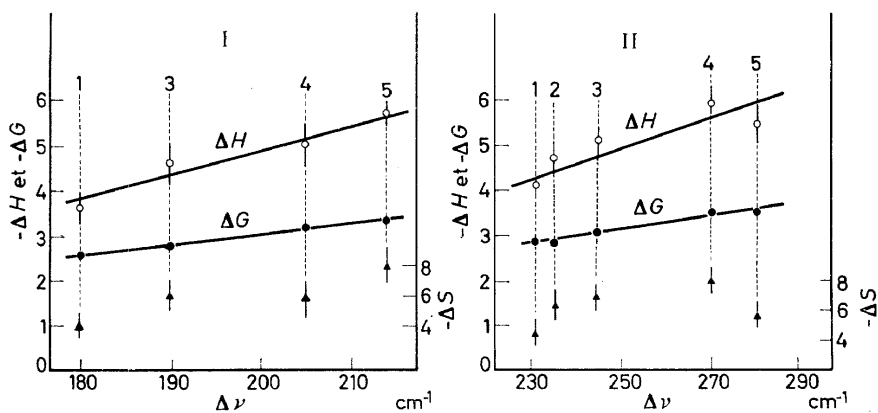


Figure 20. Comparaison des grandeurs caractéristiques des complexes des phénols avec l'undécanone-6 (I) et la cyclohexanone (II);

Donneurs de protons: 1, *o*-crésol; 2, *p*-crésol; 3, phénol; 4, *p*-chlorophénol; 5, *m*-chlorophénol

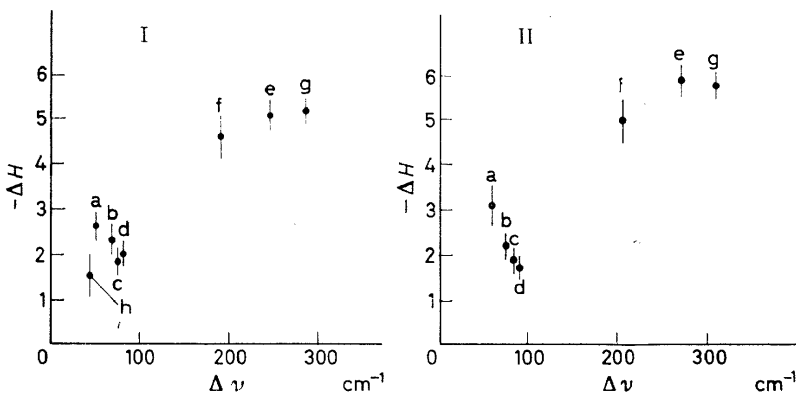


Figure 21. Variations d'enthalpie et abaissements de fréquence des complexes formés entre une série d'accepteurs avec le phénol (I), et le *p*-chlorophénol (II);

Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane; c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane; e, cyclohexanone; f, undécanone-6; g, tétrahydropyrane; h, benzène

grandeurs thermodynamiques, variation d'enthalpie ΔH , variation d'enthalpie libre ΔG , variation d'entropie ΔS , avec les modifications de fréquence et d'intensité produites par la formation d'un complexe par liaison hydro-

ACTIONS INTERMOLECULAIRES DANS LES LIQUIDES

gène. Au cours de ces dernières années, un assez grand nombre de mesures a été effectué au laboratoire de Bordeaux³⁷⁻³⁹. Nous présenterons les principaux résultats graphiquement en ajoutant seulement quelques remarques.

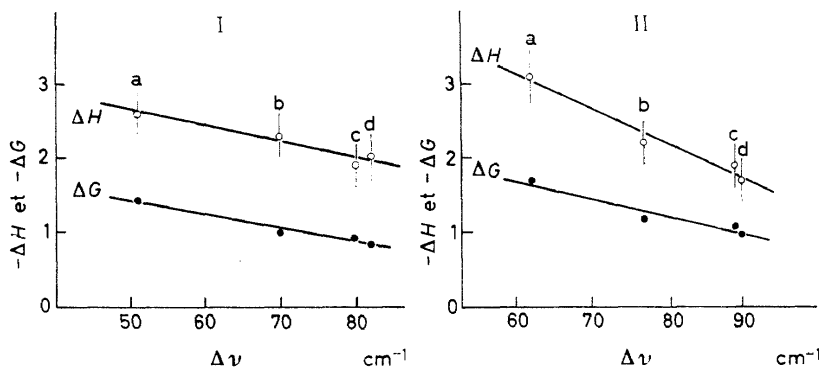


Figure 22. Variations de grandeurs thermodynamiques en fonction des abaissements de fréquence pour les complexes des différents halogénocyclohexanes avec le phénol (I) et le *p*-chlorophénol (II);

Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane; c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane

Variation de fréquence et enthalpie

Sur la Figure 19, les points expérimentaux des différents complexes se situent à l'intérieur d'une zone de pente croissante. Pour les halogénoalcanes par exemple, les deux grandeurs $\Delta \nu$ et ΔH sont plus petites que pour les cétones et les éthers, mais de toute évidence il n'existe pas de relation uni-

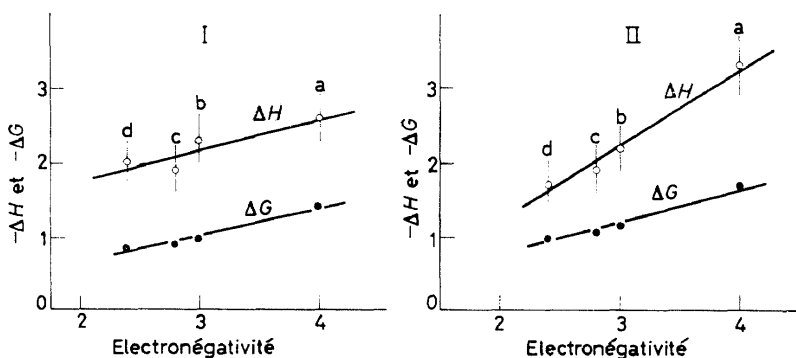


Figure 23. Grandeurs thermodynamiques des complexes des halogénocyclohexanes avec le phénol (I), et le *p*-chlorophénol (II), en fonction des coefficients d'électronégativité de l'atome d'halogène;

Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane; c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane

voque entre les variations des fréquences de valence XH et l'enthalpie de formation d'un complexe^{24,40-44}. On peut noter en particulier que pour la cyclohexanone et l'undécانونe, en face d'une série de phénols, les variations

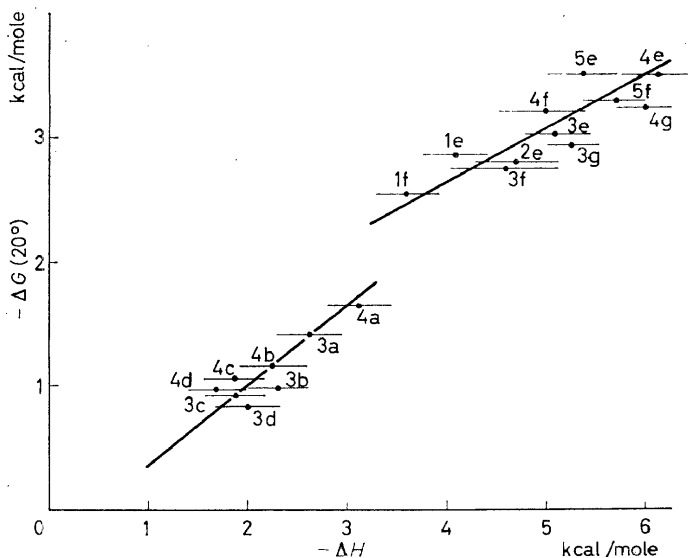


Figure 24. Variations d'enthalpie libre à 20° et variations d'enthalpie de divers complexes. ΔG est déduit de la constante d'équilibre calculée en utilisant les fractions molaires;

Donneurs de protons: 1, *o*-crésol; 2, *p*-crésol; 3, phénol; 4, *p*-chlorophénol; 5, *m*-chlorophénol;

Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane; c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane; e, cyclohexanone; f, undécانون-6; g, tétrahydropyrane

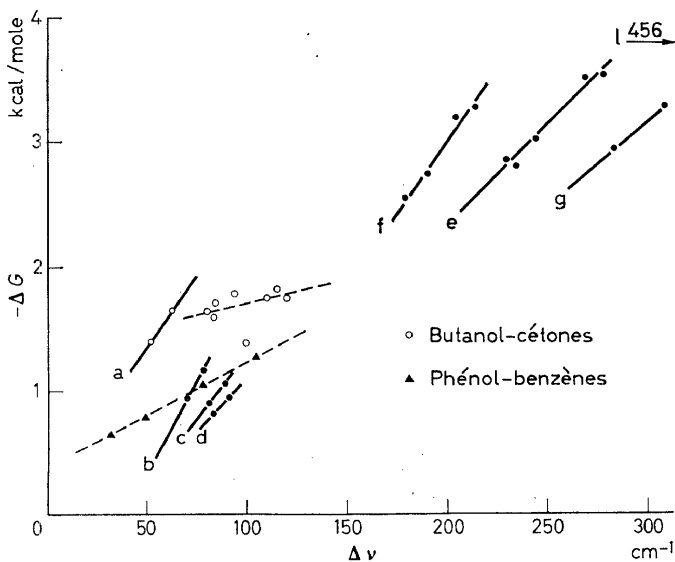


Figure 25. Relations entre enthalpie libre et abaisséments de fréquence (dans le tétrachlorure de carbone à 20°). Complexes formés entre la série des phénols et les accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane; c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane; e, cyclohexanone; f, undécانون-6; g, tétrahydropyrane; l, pyridine

ACTIONS INTERMOLECULAIRES DANS LES LIQUIDES

d'enthalpie sont du même ordre de grandeur tandis que les abaissements de fréquence $\Delta\nu = [\nu_{\text{OH}}(\text{libre}) - \nu_{\text{OH}}(\text{associée})]$ sont nettement plus grands pour la cyclohexanone (*Figure 20*). Pour un même donneur de protons, la *Figure 21* montre la dispersion des points correspondant à des accepteurs de fonctions chimiques différentes.

Le comportement des halogénoalcanes prouve que les facteurs physiques

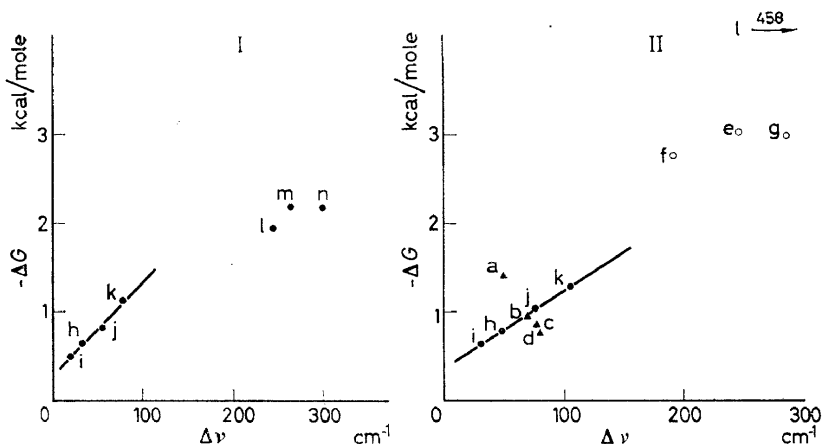


Figure 26. Variations d'enthalpie libre et abaissements de fréquence pour les complexes du pyrrole (I) et du phénol (II) avec différents accepteurs;

Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane; c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane; e, cyclohexanone; f, undécane-6; g, tétrahydropyrane; h, benzène; i, chlorobenzène; j, mésitylène; k, hexaméthylbenzène; l, pyridine; m, 4-méthylpyridine; n, 2,4,6-triméthylpyridine.

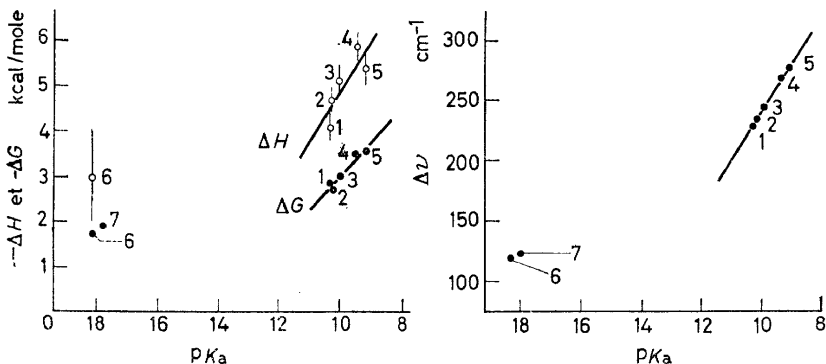


Figure 27. Grandeurs caractéristiques des complexes de la cyclohexanone et pK_a des donneurs de protons;

Donneurs de protons: 1, *o*-crésol; 2, *p*-crésol; 3, phénol; 4, *p*-chlorophénol; 5, *m*-chlorophénol; 6, *n*-butanol; 7, éthanol

entraînant la variation de fréquence du vibreur X—H ne commandent pas de la même façon l'énergie d'association: pour les quatre halogénoalcanes, ΔH est une fonction décroissante de $\Delta\nu$ (*Figure 22*). On n'a donc pas le droit de déduire, d'une variation de fréquence plus grande avec les iodures, une

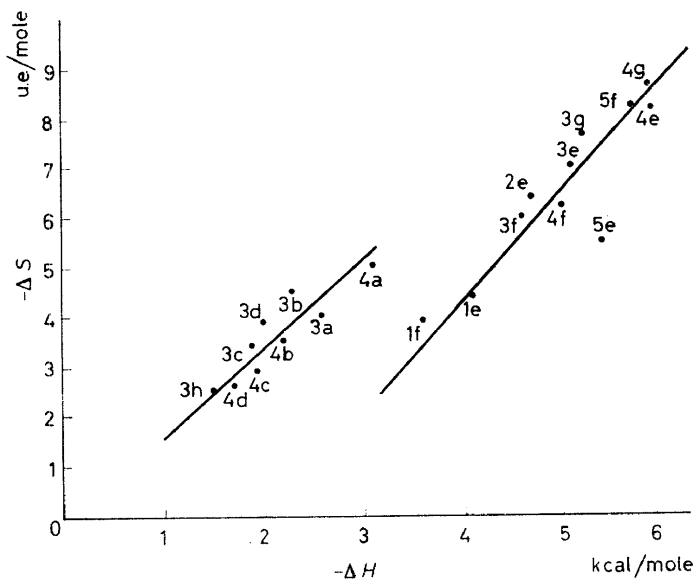


Figure 28. Entropie et enthalpie de formation des différents complexes;
 Donneurs de protons: 1, *o*-crésol; 2, *p*-crésol; 3, phénol; 4, *p*-chlorophénol; 5, *m*-chlorophénol;
 Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane;
 c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane; e, cyclohexanone; f, undécane-6; g, tétrahydropyrane; h, benzène

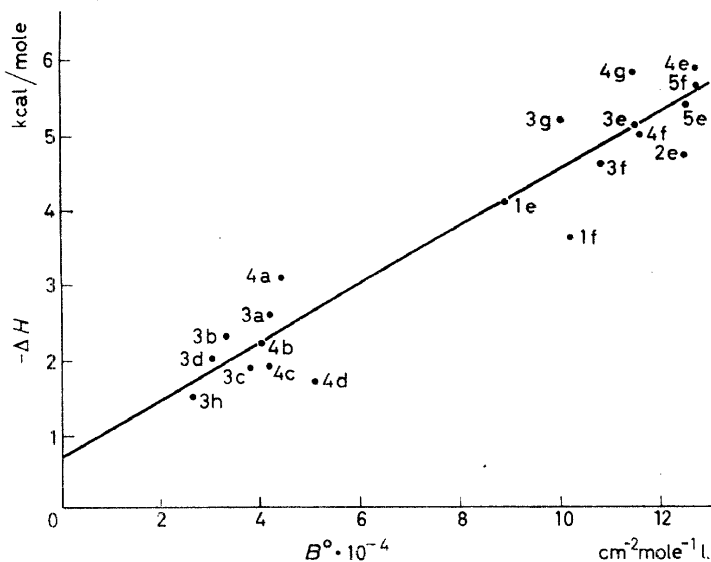


Figure 29. Enthalpie de formation des complexes en fonction de l'intensité de la bande associée évaluée à 20°;
 Donneurs de protons: 1, *o*-crésol; 2, *p*-crésol; 3, phénol; 4, *p*-chlorophénol; 5, *m*-chlorophénol;
 Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane;
 c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane; e, cyclohexanone; f, undécane-6; g, tétrahydropyrane; h, benzène

stabilité plus grande des liaisons hydrogène fixées sur un atome d'iode⁴⁵⁻⁴⁷. En opposition, l'énergie de formation des complexes augmente bien, comme on pouvait s'y attendre, avec l'électronégativité de l'atome d'halogène (Figure 23).

Variation de fréquence et enthalpie libre

Les Figures 20, 22, 23 et 24 montrent qu'il existe, dans certains cas, un parallélisme réel entre les deux grandeurs ΔG et ΔH . Cependant, la mesure de la variation d'enthalpie libre étant plus rapide, nous avons représenté sur la Figure 25 un grand nombre de résultats où les donneurs de protons

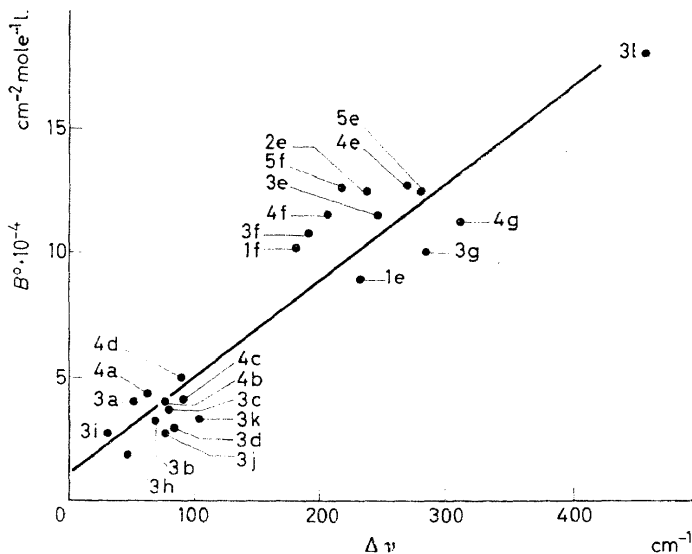


Figure 30. Intensité de la bande associée en fonction de son déplacement de fréquence;

Donneurs de protons: 1, *o*-crésol; 2, *p*-crésol; 3, phénol; 4, *p*-chlorophénol; 5, *m*-chlorophénol;

Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane; c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane; e, cyclohexanone; f, undécane-6; g, tétrahydropyrane; h, benzène; i, chlorobenzène; j, mésitylène; k, hexaméthylbenzène; l, pyridine

sont principalement des phénols substitués. Il est net qu'ici encore, des corrélations entre les grandeurs $\Delta\nu$ et ΔG se dessinent à l'intérieur de certaines séries, mais la Figure 26 montre que, même en conservant le même donneur (pyrrole ou phénol), il y a dispersion des points figuratifs. Il n'est par suite pas étonnant que les relations entre pK , $\Delta\nu$ ou ΔG ne soient pas univoques⁴⁸, c'est ce que montre la Figure 27. Cependant à l'intérieur d'une même série telle que celle des phénols substitués, on peut voir se dessiner une relation linéaire⁴⁹. D'autre part de nombreux auteurs^{48,50} ont comparé les abaissements de fréquence de valence XH avec les basicités relatives des différents accepteurs mesurées par les chaleurs de mélange, les constantes d'association, les pK . D'une façon générale $\Delta\nu$ et basicité des

solvants varient dans le même sens⁵¹, mais il n'existe de relations simples que pour des composés homologues⁵²⁻⁵⁵.

Variation de fréquence et entropie

L'imprécision des mesures de variation d'entropie, traduite sur la *Figure 20*, rend illusoire pour le moment toute tentative d'interprétation de petites variations d'entropie. Nous avons cependant représenté à titre indicatif sur la *Figure 28*, ΔS en fonction de ΔH .

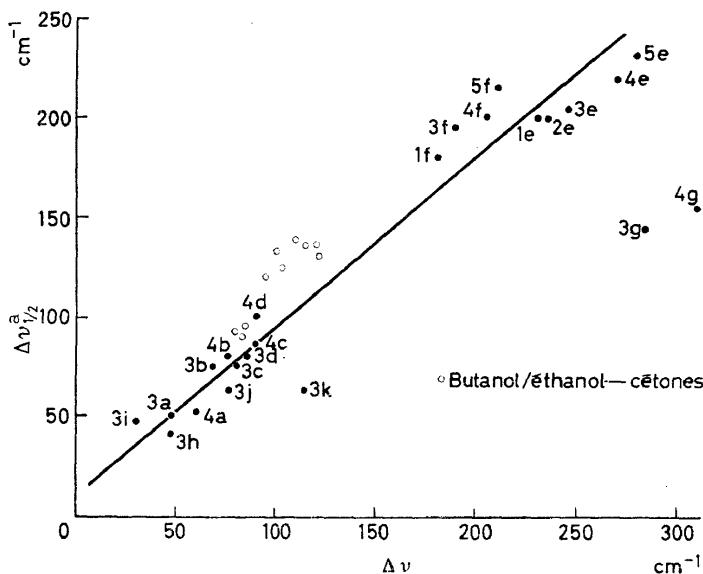


Figure 31. Elargissement de la bande associée en fonction de son déplacement de fréquence;

Donneurs de protons: 1, *o*-crésol; 2, *p*-crésol; 3, phénol; 4, *p*-chlorophénol; 5, *m*-chlorophénol;

Accepteurs de protons: a, fluorocyclohexane; b, chlorocyclohexane; c, bromocyclohexane; d, iodocyclohexane; e, cyclohexanone; f, undécane-6; g, tétrahydropyrane; h, benzène; i, chlorobenzène; j, mésitylène; k, hexaméthylbenzène

Les variations de fréquences se révélant peu aptes à mesurer les grandeurs thermodynamiques caractérisant les équilibres, on a tenté sur la *Figure 29* d'utiliser les intensités calculées selon la méthode de Ramsay. Il est prématuré de préjuger si l'on atteint ainsi une relation plus simple comme aussi de préciser la portée des *Figures 30* et *31*:

$$B = f(\Delta\nu) \text{ et } \Delta\nu_{\frac{1}{2}} = f(\Delta\nu)^{42, 56}$$

Bibliographie

¹ N. Sheppard. *Hydrogen Bonding (Papers presented at Ljubljana 1957)*, p. 85, Pergamon Press, Londres (1959)

² J. Lecomte. *Handbuch der Physik, Band XXVI*, Göttingen (1958)

³ N. S. Bayliss, A. R. H. Cole et L. H. Little. *Australian J. Chem.*, **8**, 26 (1955)

ACTIONS INTERMOLÉCULAIRES DANS LES LIQUIDES

- ⁴ R. Coulon, L. Galatry, B. Oksengorn, S. Robin et B. Vodar. *J. phys. radium*, **15**, 58 (1954);
 B. Vodar. *Proc. Conf. Molecular Spectroscopy*, p. 241, Pergamon Press, Londres (1958);
 R. Coulon. *Thèse*, Université de Paris (1958);
 L. Galatry. *Thèse*, Université de Paris (1958); *Spectrochim. Acta*, **10**, 849 (1959);
 Vu Hai et B. Vodar. *Compt. rend.*, **248**, 2469 (1959);
 Vu Hai. *Thèse*, Université de Paris (1960);
 G. C. Turrell, Vu Hai et B. Vodar. *J. Chem. Phys.*, **33**, 415 (1960)
- ⁵ J. Lascombe, Pham Van Huong et M.-L. Josien. *Bull. soc. chim. France*, **1959**, 1175;
 Pham Van Huong, J. Lascombe et M.-L. Josien. *Compt. rend. Congrès Spectroscopie Moléculaire, Bologne* (Septembre 1959), Pergamon Press, Londres, sous presse
- ⁶ H. Morisson. *Thèse*, Troisième Cycle Bordeaux (1960);
 J. Lascombe et H. Morisson. En préparation
- ⁷ M. O. Bulanine et N. D. Orlova. *Optika i Spektrologiya*, **4**, 569 (1958)
- ⁸ W. J. Jones et N. Sheppard. *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 625 (1960)
- ⁹ L. H. Jones et R. M. Badger. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3132 (1951)
- ¹⁰ M.-L. Josien, Pham Van Huong et J. Lascombe. *Compt. rend.*, **251**, 1379 (1960);
 Pham Van Huong, J. Lascombe et M.-L. Josien. *J. chim. phys.*, **58**, 694 (1961);
 Pham Van Huong et J. Lascombe. En préparation;
 B. Wojtkowiak et R. Romanet. *Compt. rend.* **250**, 3980 (1960); **251**, 364 (1960);
 B. Wojtkowiak. *Thèse*, Université de Caen (1961);
 R. West et C. S. Kraihanzel. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 765 (1961)
- ¹¹ L. J. Bellamy et R. L. Williams. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A254**, 119 (1960)
- ¹² J. Derkosch et W. Kaltengger. *Montash. Chem.*, **90**, 645 (1959)
- ¹³ J. Lascombe. *Thèse*, Université de Bordeaux (1960)
- ¹⁴ J. Lascombe. En préparation
- ¹⁵ A. M. Benson et H. G. Drickamer. *J. Chem. Phys.*, **27**, 1164 (1957)
- ¹⁶ J. Errera, R. Gaspard et H. Sack. *J. Chem. Phys.*, **8**, 63 (1940)
- ¹⁷ W. West et R. T. Edwards. *J. Chem. Phys.*, **5**, 14 (1937)
- ¹⁸ E. Bauer et M. Magat. *J. phys. radium*, **9**, 319 (1938)
- ¹⁹ M.-L. Josien et J. Lascombe. *Compt. rend.*, **238**, 2414 (1954)
- ²⁰ W. Gordy et S. C. Stanford. *J. Chem. Phys.*, **9**, 204 (1941)
- ²¹ M.-L. Josien et G. Sourisseau. *Hydrogen Bonding (Papers presented at Ljubljana 1957)*,
 p. 129, Pergamon Press, Londres (1959)
- ²² L. J. Bellamy, H. E. Hallam et R. L. Williams. *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1120 (1958);
 L. J. Bellamy et R. L. Williams. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 14 (1959);
 L. J. Bellamy, C. P. Conduit, R. J. Pace et R. L. Williams. *Trans. Faraday Soc.*, **55**,
 1677 (1959);
 L. J. Bellamy, B. R. Cornelly, A. R. Philpotts et R. L. Williams. *Z. Elektrochem.*, **64**,
 563 (1960);
 L. J. Bellamy et P. E. Rogash. *Spectrochim. Acta*, **16**, 30 (1960); *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2218
- ²³ J. Lascombe et M.-L. Josien. *Compt. rend. Congrès Spectroscopie Moléculaire, Bologne* (Sep-
 tembre 1959), Pergamon Press, Londres, sous presse
- ²⁴ R. M. Badger et S. H. Bauer. *J. Chem. Phys.*, **5**, 839 (1937)
- ²⁵ L. J. Bellamy et H. E. Hallam. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 220 (1959)
- ²⁶ T. Yoshino. *J. Chem. Phys.*, **24**, 76 (1956)
- ²⁷ J. Cantacuzene, J. Gassier, Y. Lhermitte et M. Martin. *Compt. rend.*, **250**, 1474 (1960);
 J. Cantacuzene. *Thèse*, Université de Paris (1960)
- ²⁸ M.-L. Josien et N. Fuson. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1169, 1264 (1954)
- ²⁹ P. Grange, J. Lascombe et M.-L. Josien. *Spectrochim. Acta*, **16**, 981 (1960)
- ³⁰ A. D. F. Pullin. *Spectrochim. Acta*, **13**, 125 (1958); **16**, 12 (1960)
- ³¹ J. Jacob. *Compt. rend.*, **249**, 523 (1959)
- ³² L. Galatry et F. G. Schuller. *Compt. rend.*, **245**, 901 (1957)
- ³³ A. D. Buckingham. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A248**, 169 (1958)
- ³⁴ N. S. Bayliss, A. R. H. Cole et L. H. Little. *Spectrochim. Acta*, **15**, 12 (1959)
- ³⁵ G. L. Caldow et H. W. Thompson. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A254**, 1 (1960)
- ³⁶ G. C. Pimentel et A. L. McClellan. *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco (1960)
- ³⁷ N. Fuson, P. Pineau et M.-L. Josien. *J. Chem. Phys.*, **55**, 454 (1958)
- ³⁸ N. Fuson, P. Pineau et M.-L. Josien. *Hydrogen Bonding (Papers presented at Ljubljana, 1957)*, p. 169, Pergamon Press, Londres (1959)
- ³⁹ P. Pineau. *Thèse*, Université de Bordeaux (1961)

MARIE-LOUISE JOSIEN

- ⁴⁰ R. M. Badger. *J. Chem. Phys.*, **8**, 288 (1940)
⁴¹ R. C. Herman. *J. Chem. Phys.*, **8**, 252 (1940)
⁴² E. D. Becker. *Spectrochim. Acta*, **17**, 436 (1961)
⁴³ J. J. Fox et A. E. Martin. *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A162**, 419 (1937)
⁴⁴ M. M. Davies. *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 333 (1939)
⁴⁵ P. R. Schleyer et R. West. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3164 (1959)
⁴⁶ A. W. Baker. *J. Am. Soc.*, **80**, 3598 (1958)
⁴⁷ A. W. Baker et W. W. Kaeding. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5904 (1959)
⁴⁸ J. E. Gordon. *J. Org. Chem.*, **26**, 738 (1961)
⁴⁹ L. Bellon. *Thèse*, Université de Bordeaux (1959)
⁵⁰ W. Gerrard et E. D. Macklen. *Chem. Revs.*, **59**, 1105 (1959)
⁵¹ W. Gordy. *J. Chem. Phys.*, **7**, 93 (1939); **9**, 215 (1941)
 W. Gordy et S. C. Stanford. *J. Chem. Phys.*, **8**, 170 (1940)
⁵² S. Searles et M. Tamres. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3704 (1951);
 S. Searles, M. Tamres et G. M. Barrow. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 71 (1953);
 M. Tamres et S. Searles. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2100 (1959)
⁵³ L. Henry. *Hydrogen Bonding (Papers presented at Ljubljana 1957)*, p. 163, Pergamon Press, Londres (1959)
⁵⁴ M.-L. Josien. *Compt. rend.*, **237**, 175 (1953)
⁵⁵ A. Halleux. *Bull. soc. chim. Belges*, **68**, 381 (1959)
⁵⁶ C. M. Huggins, G. C. Pimentel et J. N. Shoolery. *J. Phys. Chem.*, **60**, 1311 (1956)