

Contribution de la spectroscopie infrarouge à la détermination de grandeurs thermodynamiques d'association

Après avoir rappelé en quelques mots le principe de la spectrophotométrie de vibration, nous nous proposons de montrer très brièvement la contribution que peut apporter la spectroscopie infrarouge dans la détermination des grandeurs thermodynamiques d'association par pont d'hydrogène entre deux molécules : l'une « donneur », l'autre « accepteur » de proton.

I. INTRODUCTION.

La spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge permet d'étudier les mouvements des atomes à l'intérieur d'une molécule et de mettre en évidence les interactions entre molécules voisines.

On peut représenter schématiquement une molécule en assimilant ses atomes à des masses ponctuelles et les liaisons entre eux à des ressorts. Dans cette image, la molécule n'a pas de structure rigide ; elle est flexible et l'ensemble peut vibrer. L'illustration la plus simple (molécule biatomique, par exemple de chlorure d'hydrogène) est celle d'un système constitué d'un ressort et de deux masses : si l'on modifie la longueur initiale du ressort par compression ou extension, après disparition de la contrainte, il effectuera des oscillations de part et d'autre de la

position d'équilibre de fréquence $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, k est la

« constante de force » ou raideur du ressort, μ la masse réduite

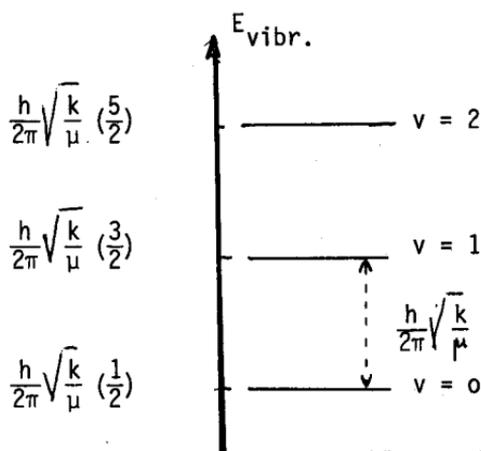
$\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$. Ce résultat généralise celui des

vibrations du peson à ressort (pour que la comparaison soit valable, il faut supposer négligeable l'amortissement du mouvement).

Les énergies de vibration d'une molécule biatomique peuvent être obtenues par résolution de l'équation de SCHRÖDINGER et les énergies permises sont données (dans l'approximation harmonique) par la relation :

$$E_{\text{vibr.}} = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$v = 0, 1, 2$ est le nombre quantique de vibration, ν est la fréquence de la vibration que produirait le système des deux masses de dimensions macroscopiques. Malgré la présence du demi-quantum de vibration (qui montre que même à la température du zéro absolu, les systèmes vibrants conservent une certaine énergie de vibration), les niveaux d'énergie sont séparés par la quantité $h\nu$; on peut les schématiser suivant les valeurs 0, 1, 2 du nombre quantique de vibration v .



A la température ordinaire (comme $\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \gg kT$),

la plupart des molécules se trouvent dans l'état vibrationnel correspondant à $v = 0$.

Spectre de vibration d'une molécule biatomique.

Une molécule hétéronucléaire (H-Cl) possède des extrémités chargées positivement et négativement :



du fait de la différence d'électronégativité des atomes d'hydrogène et de chlore. Supposons que la charge varie avec la distance internucléaire, la molécule pourrait avoir un moment dipolaire plus grand (ou plus petit) dans la configuration étirée que dans la configuration comprimée. Plaçons la molécule sur le trajet d'un faisceau de lumière infrarouge. Si le champ élec-

trique de la radiation possède la fréquence propre de la vibration moléculaire, les vibrations moléculaires pourront être en phase avec le champ électrique de la radiation. Pour chaque vibration, le champ tend à faire vibrer davantage la molécule, il y a résonance. La radiation électromagnétique pourra transférer de l'énergie à la molécule en la faisant passer de l'état $\nu = 0$ à l'état $\nu = 1$. L'analyse de la lumière transmise par l'échantillon est faite en faisant défiler successivement au moyen d'un monochromateur (ensemble prisme-réseau) les différentes longueurs d'ondes constituant la lumière plurichromatique incidente. L'analyseur (thermocouple très sensible) montre que de l'énergie a été absorbée et l'enregistreur permet d'avoir le spectre infrarouge d'absorption de l'échantillon, c'est-à-dire l'énergie reçue en fonction de la longueur d'onde. On repère la fréquence correspondante au maximum d'absorption; l'unité commode est le nombre d'ondes ν cm^{-1} , inverse de la longueur d'onde exprimée en centimètres.

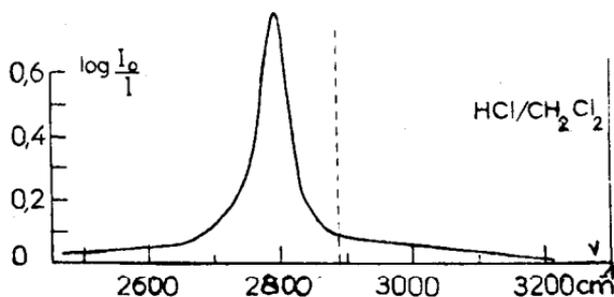


Fig. 1. — Spectre de HCl dissous dans CH_2Cl_2 .

On peut schématiser le spectromètre le plus simple et le spectromètre double faisceau couramment utilisé. (D'autres appa-

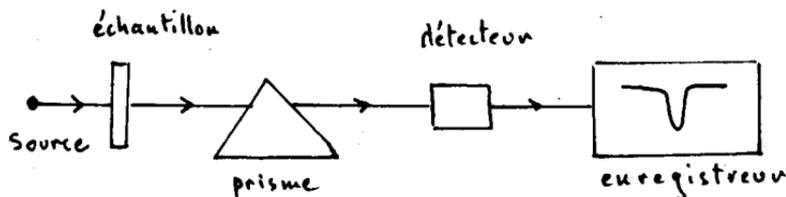


Fig. 2

reils sont réalisés sur un principe différent et fonctionnent par transformée de Fourier mais donnent les mêmes résultats). Le détecteur reçoit alternativement et compare l'énergie des faisceaux ayant traversé l'un la cellule de mesure, l'autre une cellule de référence.

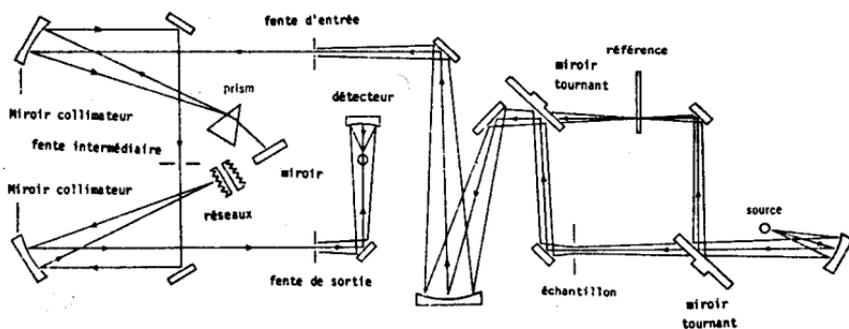
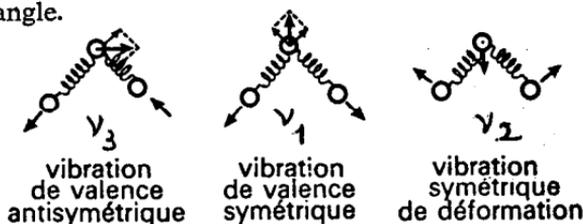


Fig. 3. — Trajet optique (BECKMAN IR 9).

On peut montrer qu'au cours des vibrations, l'amplitude des déplacements des atomes est importante ; elle peut être évaluée à 10 % environ de la longueur de la liaison. Ces résultats montrent que les molécules biatomiques sont loin d'avoir une structure rigide et qu'elles sont comparables à des systèmes de ressorts assez flexibles, image que nous avons utilisée plus haut.

Spectre de vibration des molécules polyatomiques.

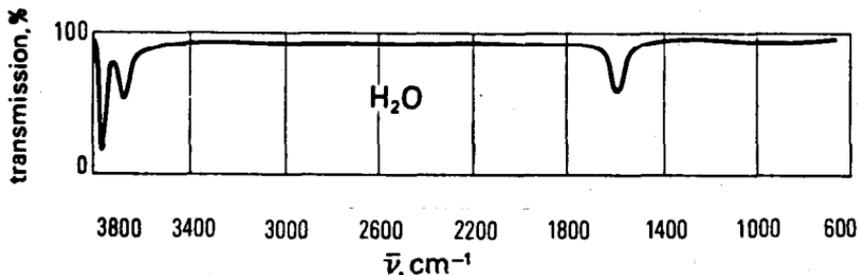
Nous venons de voir que le mouvement vibratoire dans une seule direction (à un degré de liberté) d'une molécule biatomique conduit à une seule bande d'absorption ; pour des molécules polyatomiques, l'ensemble des mouvements complexes des N atomes peut être décomposé en $3N-6$ vibrations caractéristiques appelées « modes normaux de vibration ($3N-5$ dans le cas des molécules linéaires). C'est ainsi que les molécules XH_2 (OH_2 , SH_2 ,...) possèdent trois modes normaux : deux (ν_1 et ν_2) sont symétriques par rapport à l'axe tandis que le troisième ν_3 est antisymétrique. Les vibrations d'élongation sont ν_1 et ν_3 , ν_2 concerne la déformation de l'angle.



La molécule placée dans un faisceau de lumière infrarouge absorbe (*) les longueurs d'ondes correspondant aux modes nor-

(*) Une molécule ne possédant pas de moment dipolaire ne présente pas de bande d'absorption dans l'infrarouge (H_2 , O_2 , N_2 ,...); si le moment dipolaire de la molécule ne varie pas au cours de la vibration, la bande n'apparaît pas dans le spectre. On dit qu'elle est interdite.

maux et le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption comme celui schématisé pour la molécule d'eau dissoute dans un solvant non associant :



Remarquons que dans un mode normal de vibration, tous les atomes vibrent en phase et passent par leur position d'équilibre en même temps, mais les amplitudes des déplacements des différents atomes peuvent être très différentes. Dans ces conditions, l'énergie de vibration d'un mode normal peut être pratiquement considérée comme l'énergie de vibration d'une seule (ou de deux) liaison, les autres liaisons de la molécule contribuant très faiblement à l'énergie totale. En conséquence, on isole presque la vibration envisagée du reste de la molécule. Cette approximation est légitime car on constate que les spectres infrarouge de tous les composés possédant un même groupement fonctionnel (par exemple un oxhydrile OH) présentent une bande d'absorption à des nombres d'ondes assez voisins (ν_{OH} vers 3600 cm^{-1}). On parle alors de vibrations de groupe caractéristiques d'un groupement fonctionnel OH, NH, CH, C = O,...

Les nombres d'ondes des modes normaux d'une molécule dépendent de l'environnement moléculaire. C'est ainsi que différents auteurs ont observé que le nombre d'ondes correspondant à ν_{HCl} varie par exemple avec l'état physique : gaz 2886 cm^{-1} , HCl dissous dans l'argon solide vers 20 K : 2873 cm^{-1} , HCl liq. 20°C : 2806 cm^{-1} ; HCl solide : 2759 (phase I) ou 2749 et 2708 (II).

L'étude du spectre infrarouge va donc permettre, par son évolution en fonction de l'état physique, de la concentration de la solution, du solvant, d'évaluer certaines grandeurs moléculaires comme les constantes de force par exemple, de mettre en évidence les interactions moléculaires, de préciser la nature des atomes mis en jeu et de calculer les grandeurs thermodynamiques des associations.

Les alcools (ROH), les phénols ($\varphi\text{ OH}$), les amines (RNH_2 , R_2NH) possédant à la fois deux centres, l'un donneur de proton (l'atome d'hydrogène), l'autre accepteur de proton (l'atome d'oxygène ou d'azote) donnent des associations par pont d'hydro-

Toutes les études présentées dans ce mémoire ont été effectuées à partir de l'absorbance des bandes infrarouge de valence des groupements NH, C = 0 des différents composés ou O-H du p-chlorophénol.

La loi de Beer-Lambert.

L'absorbance d'une solution est définie par le logarithme décimal du rapport de l'intensité lumineuse incidente à l'intensité lumineuse émergente d'une cuve contenant les produits à étudier :

$$d(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$$

les intensités étant celles correspondant à une bande fine de longueur d'onde centrée sur la longueur d'onde λ .

L'absorbance peut se mettre sous la forme :

$$d(\lambda) = l \sum \varepsilon_i(\lambda) \cdot C_i.$$

l est la longueur de la cuve ;

C_i est la concentration de la substance i du mélange ;

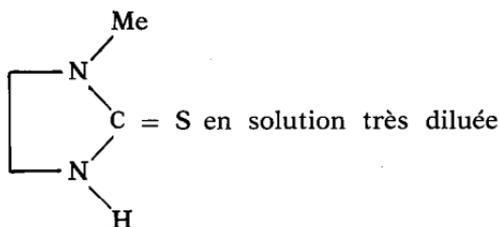
$\varepsilon_i(\lambda)$ est le coefficient d'absorption molaire de la substance i .

Si une seule des substances présentes absorbe à la longueur d'onde considérée, on obtient la loi de Beer-Lambert :

$$d(\lambda) = l \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot C.$$

Pour que cette loi soit valable, il faut évidemment que la substance absorbante ne soit engagée dans aucun équilibre chimique ni avec un autre soluté, ni avec le solvant.

On a représenté sur la figure 1 le spectre d'absorption de la vibration d'élongation ($\nu_{\text{NH}} = 3468 \text{ cm}^{-1}$) due au vibreur NH de la molécule de la méthyl-1 imidazolidine thione :



($C^0 \approx 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) dans le tétrachlorure de carbone (fig. 4 a). Les interactions entre ce solvant et la molécule de tétrachlorure de

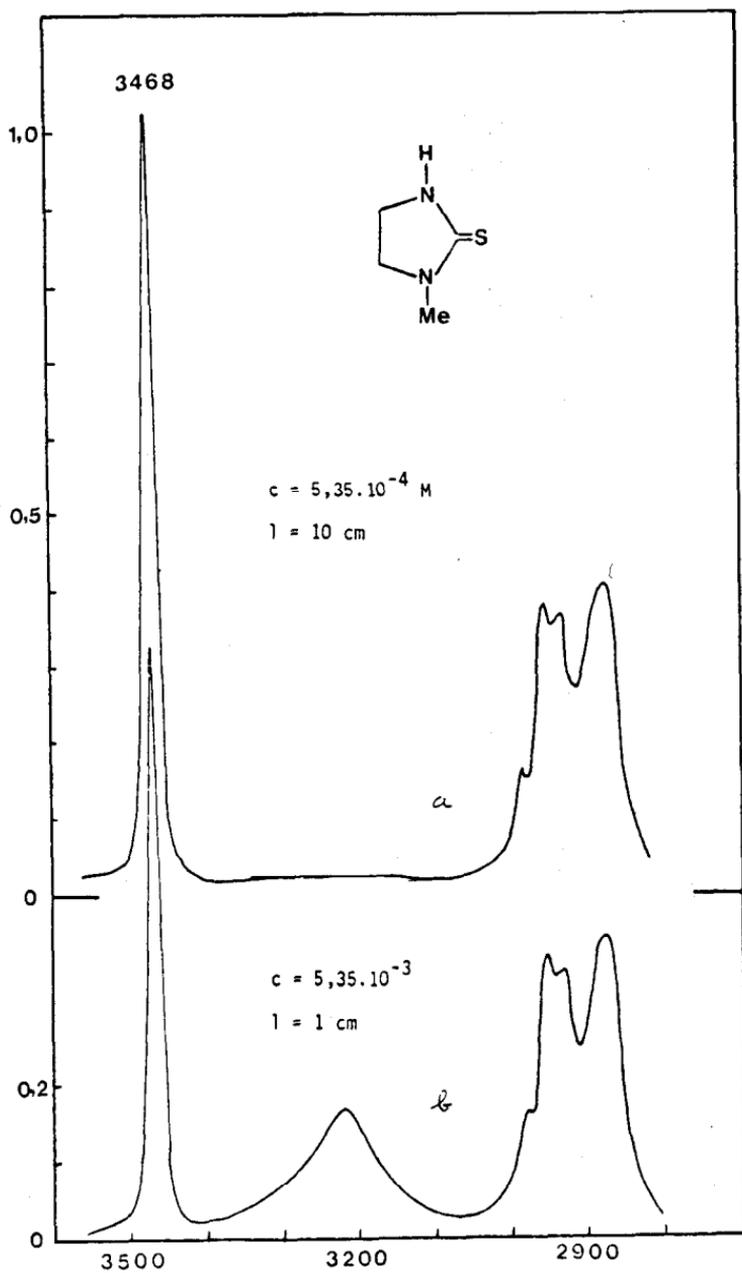


Fig. 4. — Spectre de la méthyl-1 imidazolidine thione-2 en solution dans le CCl_4 (région de vibrations ν_{NH}).

carbone sont faibles, on considère ce solvant comme « inerte » et le groupement NH comme « libre » (Structure I).

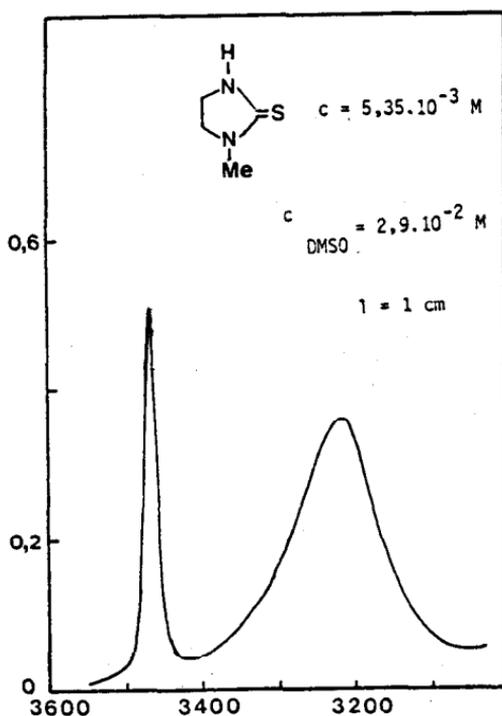


Fig. 5. — Spectre de la méthyl-1 imidazolidine thione-2 en solution dans le CCl_4 en présence de diméthylsulfoxyde.

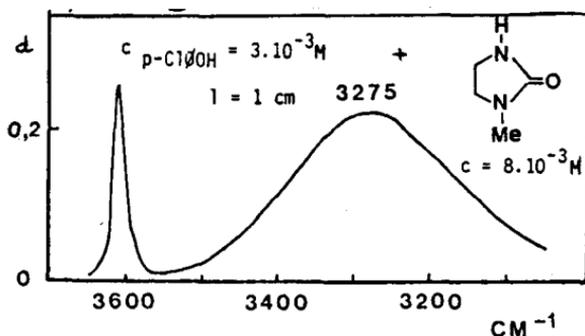
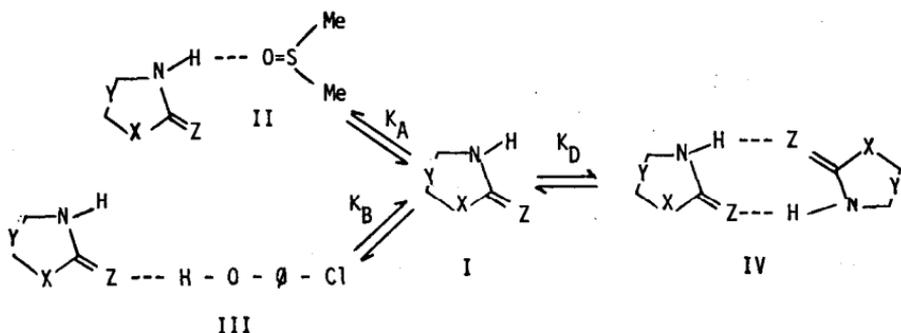


Fig. 6. — Spectre du p-chlorophénol en présence de méthyl-1 imidazolidine-2 (le spectre de l'amide seul a été soustrait).

a) ASSOCIATION AVEC UN ACCEPTEUR DE PROTON.

Si l'on ajoute à la solution précédente du diméthylsulfoxyde, on voit apparaître vers 3225 cm^{-1} une bande large due au groupement NH perturbé par l'association : cette bande est dite



ν_{NH} associée (figure 5). En effet, l'atome d'hydrogène du groupement $> \text{N} - \text{H}$ porte une charge positive tandis que l'atome d'oxygène du diméthylsulfoxyde est chargé négativement : une liaison relativement forte par pont d'hydrogène s'établit (structure II). Elle peut être une mesure du pouvoir donneur de proton de la molécule considérée.

b) ASSOCIATION AVEC UN DONNEUR DE PROTON.

Une évolution analogue à celle de la figure 4 est obtenue lorsqu'on considère la bande ν_{OH} d'une solution très diluée de p. chlorophénol à laquelle on ajoute de la méthyl-1 imidazolidine thione-2. En présence de ce thioamide, l'absorption ν_{OH} à 3610 cm^{-1} du p-chlorophénol diminue d'intensité et l'on observe une bande ν_{OH} associée vers 3400 cm^{-1} environ, due à la liaison :



c) HOMOASSOCIATION.

La comparaison des spectres correspondant à des concentrations croissantes en thioamide montre que l'absorption à 3468 cm^{-1} est alors accompagnée d'une deuxième bande située vers 3218 cm^{-1} due aux molécules autoassociées (fig. 1 b). Compte tenu des études par diffraction des rayons X concernant une molécule voisine, la benzothiazoline thione-2, nous interprétons cette homoassociation par la formation d'un dimère cyclique dans lequel les deux vibrateurs NH sont perturbés par l'association (structure IV).

Si l'on porte l'absorbance d à la fréquence ν_{NH} (3468 cm^{-1}) en fonction de la concentration en amide, on obtient une courbe qui s'éloigne de la droite de Beer-Lambert $d = \epsilon lc$ caractéristique d'un composé non autoassocié.

III. EVALUATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE SOLUTIONS IDEALES ASSOCIEES.

L'étude des spectres des solutions précédentes nous permet de classer les molécules en deux catégories :

1° celles dont l'état de rotation ou de vibration n'est pas modifié par suite d'interactions avec les molécules voisines, ce sont les molécules « libres » ;

2° celles dont l'état de rotation ou de vibration est modifié par la présence des molécules voisines, on dit qu'elles forment des complexes associés. Les solutions de ce type dans lesquelles la chaleur de mélange est grande, de l'ordre de 20 kJoules, et qui présentent des écarts importants par rapport aux solutions idéales sont dites solutions associées. Si la solution considérée comme un mélange de molécules libres et de complexes associés est idéale à toute concentration, on dit que l'on a une solution idéale associée selon Prigogine et Defay. On définit les concentrations des différentes espèces et les constantes thermodynamiques relatives aux équilibres ayant lieu en solution.

Méthodes de détermination des constantes d'association.

Nous admettons que nous avons seulement dans les solutions des complexes de type 1-1 entre : une molécule d'amide et une molécule d'accepteur (DMSO) ou une molécule de donneur (p-chlorophénol) des dimères cycliques. D'autres types d'associations peuvent être envisagés (complexes 1-2 ou 2-1) mais il n'est pas possible d'en préciser la structure ni d'évaluer les constantes de complexation.

1. HOMOASSOCIATION EN DIMERES CYCLIQUES :

On envisage ici l'équilibre $2M \rightleftharpoons D$ dont la constante est

$$K_D = \frac{C_D}{C_M^2}$$
 La pesée du soluté dissous permet de connaître la

concentration dite formelle (ou analytique) C^0 ; la relation de conservation du soluté $C^0 = C_M + 2C_D = C_M + 2K_D C_M^2$ (I) permet de calculer la concentration en molécules libres $C_M = f(C^0, K_D)$.

L'examen du spectre de la figure 4 b montre que les bandes d'absorption dues aux molécules libres et aux complexes sont

suffisamment éloignées et ne se recouvrent pas. Dans ces conditions, l'absorption au nombre d'ondes de la bande libre est directement proportionnel à la concentration en molécules libres $d = \epsilon_M C_M$. L'équation de la courbe $c^\circ = f(d)$ est facilement obtenue.

$$(2) \quad C^\circ = \frac{2 K_D d^2}{\epsilon^2 l^2} + \frac{d}{\epsilon l}.$$

On détermine les coefficients A et B de la courbe expérimentale $C^\circ = A d^2 + B d$ par la méthode des moindres carrés puis

la constante d'équilibre $K_D = \frac{A}{2 B^2}$. La précision de la détermination est obtenue par analyse statistique de variance avec un degré de confiance de 0,95; on l'estime à environ 20 %.

2. MESURE DU POUVOIR DONNEUR DE PROTON :

Association avec le diméthylsulfoxyde :

L'homoassociation des amides et thioamides étudiés ici n'est pas négligeable aux concentrations utilisées et il faut tenir compte des deux équilibres simultanés.



La constante K_A est calculable à partir de la relation :

$$K_A = \frac{C_0 - B d - A d^2}{B d (C_{0A} - C_0 + B d + A d^2)}$$

à l'aide des mesures de l'absorbance d correspondant à la bande ν_{NH} libre pour une concentration C_{0A} en diméthylsulfoxyde (lorsque les bandes libre et associée ne se recouvrent pas). C° est la concentration en amide, A et B sont les coefficients de la parabole $C^\circ = A d^2 + B d$ (2) déterminés précédemment.

3. MESURE DU POUVOIR ACCEPTEUR DE PROTON :

Association avec le p-chlorophénol.

On tient compte des deux équilibres simultanés :



On considère des solutions de même concentration C_{0D} en donneur et de concentration C_{0A} en accepteur. Les mesures se

font à partir de la bande ν_{OH} du p-chlorophénol dont l'absorbance est d_i ($d_i = d_o$ pour $C^{\circ}_{A_i} = 0$). Là encore, les bandes ν_{OH} libre et associée ne se recouvrent pas. La constante K_B est alors :

$$K_B = 4 K_D \frac{d_o - d_i}{d_i \left[\sqrt{1 + 8 K_D \left(C^{\circ}_i - \frac{d_o - d_i}{d_o} C^{\circ}_D \right)} - 1 \right]} \quad (7)$$

La précision de la constante K_B est évaluée de 20 à 40 % environ.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nous avons groupé dans les tableaux I à III quelques résultats expérimentaux concernant l'étude des amides et thioamides mais aussi d'autres composés choisis à titre d'exemple afin de comparer leur comportement et d'interpréter l'influence des substituants sur les propriétés donneur-accepteur de proton.

Nous avons attribué un numéro à chaque composé afin de permettre son identification immédiate au cours de la discussion.

V. DISCUSSION.

Nous avons évalué le pouvoir donneur de proton (ou « acidité ») des mercaptoazoles étudiés, au moyen de la constante K_A correspondant à l'association avec le diméthylsulfoxyde et le pouvoir accepteur de proton (ou « basicité ») au moyen de la constante K_B correspondant à l'association avec le p-chlorophénol. Ces déterminations ont toutes été faites dans le tétrachlorure de carbone à 25°C.

La comparaison des constantes K_A d'une part, et des constantes K_B d'autre part, mesurées dans des conditions analogues permet de classer les composés les uns par rapport aux autres, de mettre en évidence certains effets de substituants (électronique, stérique) et de prévoir la réactivité de ces molécules.

1. Pouvoir donneur de proton.

L'examen des tableaux I et III A et des résultats non rapportés ici montrent que l'on trouve dans l'ordre croissant du pouvoir donneur de proton mesuré avec le DMSO : les thiophène et benzène substitués, la diphénylcétimine, les amines, les alcools, le phénol, les amides et thioamides, les imides et les thioimides

Tableau II

| | | K_A | K_B | K_D | |
|-----------|------------|-------|-------|-------|------|
| R_1 | R_2 | | | | |
| <u>20</u> | H | H | 1000 | 30 | 1200 |
| <u>21</u> | Me | H | 1100 | 45 | 2200 |
| <u>22</u> | Et | H | 1050 | 37 | 1600 |
| <u>23</u> | iso propyl | H | 800 | 35 | 1700 |
| <u>24</u> | t Bu , | H | 1160 | 60 | 1000 |
| <u>25</u> | Ph | H | 975 | 40 | 665 |
| <u>26</u> | Me | Me | 1100 | 100 | 4700 |
| <u>27</u> | Et | Me | 700 | 60 | 2900 |
| <u>28</u> | iso propyl | Me | 800 | 80 | 120 |
| <u>29</u> | t Bu | Me | 175 | 60 | 120 |

*Influence des substituants
sur les valeurs des constantes d'association
de quelques thiazolines thiones-2*

On peut situer les thioamides saturés au même niveau que les amines aromatiques substituées et les alcools. Les amides à caractère aromatique sont de très bons donneurs de proton, plus forts que le p-chlorophénol par exemple. Ce fort pouvoir donneur de proton des amides et thioamides s'explique par la conjugaison du doublet libre de l'atome d'azote avec des électrons π de liaisons voisines. Lorsque le doublet est entièrement localisé sur l'atome d'azote (pipéridine), le pouvoir donneur de proton est extrêmement faible et non mesurable par cette technique. Dans l'aniline et composés voisins, une conjugaison limitée du doublet avec le cycle aromatique explique un pouvoir donneur de proton assez faible. L'addition d'un groupement $C = Z$ augmente considérablement le pouvoir donneur de proton des composés dont le

Constantes d'association (l. mole⁻¹) dans le CCl₄ à 25°C

| AVEC LE DIMETHYLSULFOXYDE K_A | | AVEC LE P-CHLOROPHENOL K_B | |
|------------------------------------|------|---------------------------------|-------|
| Tribromo-2,3,5 thiophène | 0,40 | Thiocamphre | 1,5 |
| pentafluorobenzène | 0,80 | Aniline | 6,2 |
| butanol | 9 | Dibutyl ether | 8 |
| pyrrolidone | 19,3 | acétone | 20 |
| maléimide | 60 | Camphre | 21;8 |
| thiopyrolidine | 89 | Pyridine | 112,8 |
| phénol | 188 | Cyclohepta {b} thiophénone 6 | 120 |
| méthyl imidazole | 410 | triéthylamine | 132 |
| p-chloro phénol | 476 | N N diméthylacétamide | 344 |
| méthyl 2 benzimidazole | 590 | tétraméthylurée | 369 |
| | | hexaméthyl phosphorotriamide | 6100 |

Tableau III (A)

Tableau III (B)

cycle est saturé (1); la conjugaison est encore exaltée par la présence d'une double liaison (9) ou d'un cycle aromatique (14) et la constante K_A augmente (60, 360, 1700).

2. Pouvoir accepteur de proton.

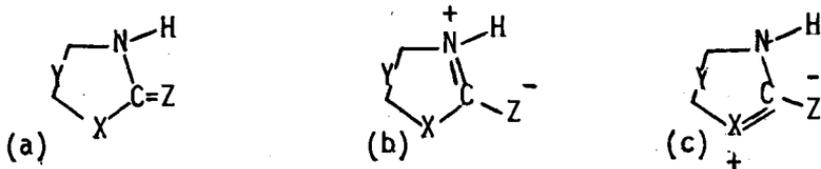
On a classé les composés selon leur pouvoir accepteur de proton à l'aide des constantes K_B des tableaux I et III B.

On trouve dans l'ordre croissant des constantes K_B : le thio-camphre, les dithiolthiones, l'aniline, les cétones, les amines aliphatiques, la pyridine, les esters et thioesters, les mercaptoazoles et dérivés voisins, les cyclohepta (*b* ou *c*) thiophénones 6, le diméthylsulfoxyde, les phosphoramides propargyliques et l'héxaméthylphosphorotriamide.

On voit que dans la plupart des cas, les amides et thioamides sont de bons ou très bons accepteurs de proton de force comparable à celle de l'acétone pour les dérivés les moins « basiques » et même plus forts que la triéthylamine, pour les composés les plus « basiques ». L'influence de la conjugaison se manifeste ici en augmentant la charge de l'atome d'oxygène ou de soufre du groupement $C = Z$ qui est alors plus négative.

3. Comparaison des amides, thioamides (et séléniamides).

On constate que les constantes K_A et donc l'acidité du groupement NH, augmentent dans l'ordre $Z = O, S, Se$. Cette propriété est la conséquence d'une contribution plus grande de la forme polaire (b) :



dans le cas du soufre et du sélénium. Ces résultats sont en accord avec les calculs théoriques effectués sur la pyridone-2, l'uracile, les mesures de moments dipolaires et les valeurs des barrières de rotation.

Le groupement thiocarbonyle est beaucoup moins basique que le groupement carbonyle et les constantes K_B sont moins élevées ; par contre, les groupements $C = S$ et $C = Se$ sont de « basicité » comparable.

4. Influence du groupement X (O, S, NMe).

On constate que le pouvoir accepteur de proton est toujours plus grand pour les dérivés imidazolo ($X = NMe$) que pour les

dérivés thiazolo ($X = S$) ou oxazolo ($X = O$). L'introduction du groupement NMe en remplacement d'un atome d'oxygène ou de soufre modifie fortement la réactivité des deux centres. L'acidité du groupement NH diminue et la basicité du groupement $C = Z$ augmente. Ces variations s'expliquent par une modification de la conjugaison électronique due à la participation du doublet de l'atome d'azote du NMe (forme *c*) alors que la conjugaison de ceux des atomes d'oxygène et de soufre n'est pas envisageable à cause de leur localisation dans l'espace de part et d'autre du plan moléculaire.

5. Effets des substituants.

L'effet stérique se manifeste de façon très importante pour les dérivés disubstitués et en particulier dans le cas de la tertio butyl-4 méthyl-5 thiazoline thione-2 : le groupement méthyle en (5) entraîne la rotation du groupe tertibuthyle de façon à ce que l'un des méthyles (4) se place dans le plan moléculaire et gêne l'approche du réactif. La constante K_A est très fortement diminuée, ce qui entraîne aussi la diminution de la constante d'homooassociation K_D .

6. Homoassociation.

L'examen des différents tableaux montre que lorsque l'un des deux centres (« acide » et « basique ») ou à la fois les deux centres sont faiblement donneur ou accepteur de proton, les constantes d'homooassociation sont faibles. Lorsque les deux centres donneur et accepteur sont deux atomes d'un même groupement fonctionnel (OH, NH) l'homooassociation est faible (diphénylcétimine (0,2), aniline (0,44), alcool (0,5), phénol (0,9). Lorsque les deux centres appartiennent à deux groupements différents (vibrateurs NH et $C = Z$ par exemple), l'homooassociation est plus facile ; l'on trouve dans l'ordre : le maléimide (22), le pyrazole (47,5), la pyrrolidone (200), le diacétamide (223) et les amides et thioamides hétérocycliques.

L'effet stérique envisagé précédemment se manifeste de façon très importante sur les constantes K_D (composés 27, 28, 29).

VI. HETEROASSOCIATION.

1. Mise en évidence des hétérodimères.

Nous présentons sur la figure 7 les spectres (*a*) de la benzo-thiazoline thione 2 (R_1) et (*b*) de la tétrahydropyrimidine thione 2 (S_1) à la même concentration $1,5 \cdot 10^{-3}$ M dans le CCl_4 . On voit que le composé R_1 est assez fortement associé ($K_D = 730$) tandis que S_1 l'est faiblement ($K_D = 30$). Le spectre *c* correspond au mélange des deux composés R_1 et S_1 à la même concentration ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M

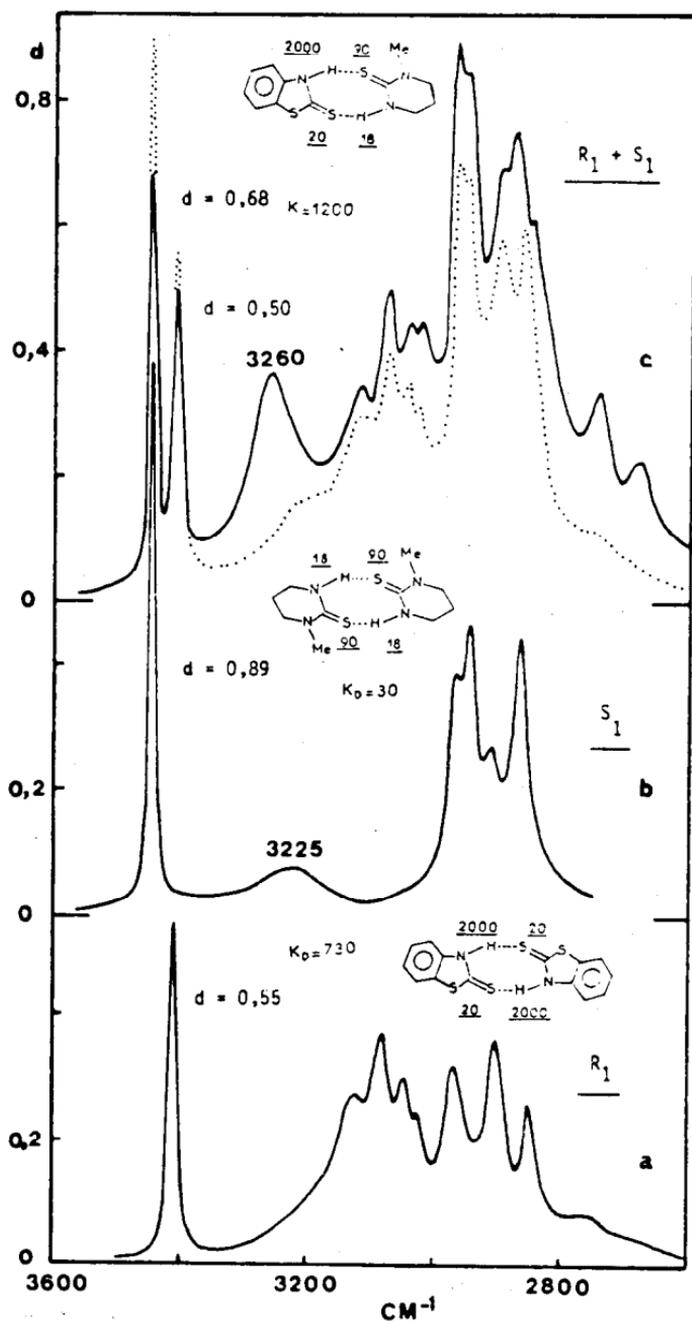
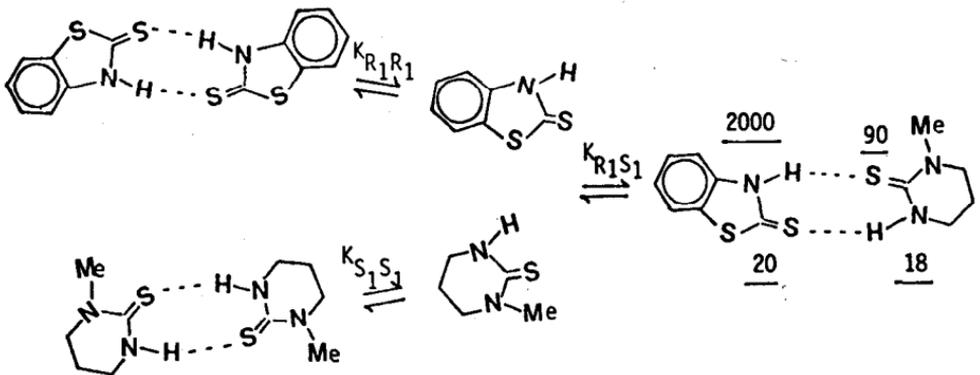


Fig. 7. — Spectres du composé R₁ (C = 1,5 · 10⁻³ M) (a), du composé S₁ (C = 1,5 · 10⁻³ M) (b) et de leur mélange aux mêmes concentrations trait pointillé, somme des spectres a + b).

et l'on voit qu'il n'est pas la superposition des spectres *a* et *b* représentée en trait pointillé). On note une diminution de l'absorbance des deux bandes ν_{NH} libres des molécules monomères R_1 et S_1 ($d = 0,50$ au lieu de $d = 0,55$; $d = 0,68$ au lieu de $d = 0,89$) et une exaltation importante du massif correspondant aux NH associés. Le spectre *c* s'interprète aisément par la formation d'un dimère mixte ou hétérodimère entre les molécules R_1 et S_1 ; la solution contient donc cinq espèces schématisées ci-après :



Il faut donc envisager en plus des constantes d'homoassociation $K_D(R_1)$ et $K_D(S_1)$ une constante d'hétéroassociation $K_{R_1 S_1}$. Si l'hétéroassociation a lieu entre deux composés carbonyles, elle peut être mise en évidence à l'aide des absorptions $\nu_{C=O}$: fig. 8) spectre (a) oxazolidinone S_1 ($2,2 \cdot 10^{-3}$ M) : ν_{CO} libre 1784, ν_{CO} autoassocié 1766, (b) thiazolidinone S_3 ($1,8 \cdot 10^{-3}$ M) : ν_{CO} libre 1713, ν_{CO} autoassociée 1690. (c) ($S_1 + S_3$) ν_{CO} hétérodimère 1752 et 1675.

2. Evaluation de la constante d'hétéroassociation.

La constante de formation $K_{R_i S_j}$ peut être évaluée au moyen de la relation :

$$K_H = \frac{\epsilon_{R_i} \epsilon_{S_j} (1 - \alpha\beta)^2}{(d_{R_i} - \beta d_{S_j})(d_{S_j} - \alpha d_{R_i})} \dots$$

$$\dots \left[C_{R_i}^0 \frac{d_{R_i} - \beta d_{S_j}}{\epsilon_{R_i} (1 - \alpha\beta)} - \frac{2 K_{DR_i} (d_{R_i} - \beta d_{S_j})^2}{\epsilon_{R_i}^2 (1 - \alpha\beta)^2} \right]$$

dans laquelle ϵ_{R_i} , ϵ_{S_j} sont les coefficients d'extinction molaire apparents des composés R_i et S_j aux nombres d'ondes correspondant aux bandes ν_{NH} libres (déterminés ainsi que K_{DR_i} lors

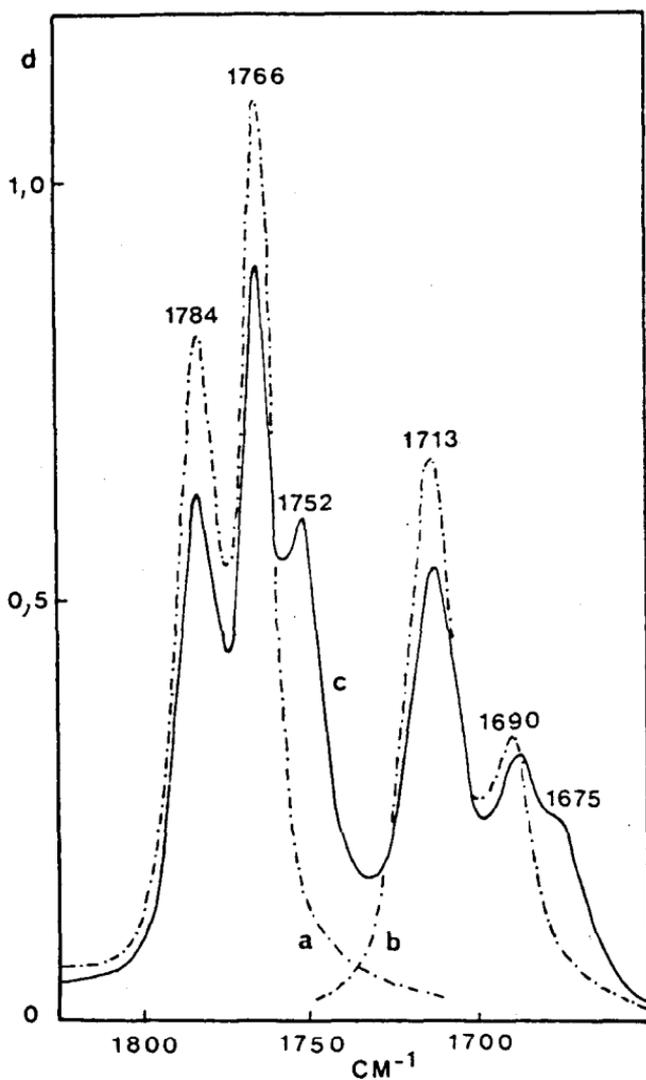


Fig. 8. — Spectres de l'oxazolidinone (a), de la thiazolidinone (b) et de leur mélange (c).

des études d'homoassociation), d_{Ri} et d_{Sj} sont les absorbances des deux bandes ν_{NH} libres, C°_{Ri} est la concentration formelle du composé Ri ; les coefficients α et β tiennent compte du recouvrement des deux bandes ν_{NH} libres.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau IV; plusieurs déterminations nous ont conduits à une dispersion des résultats de l'ordre de 20 %.

Tableau IV

| S \ R | 17 | 15 | 14 |  |
|-------|------|------|------|---|
| 1 | 2500 | 3300 | | 1100 |
| 3 | 1800 | 2700 | | |
| 6 | 4000 | 8000 | | |
| 7 | 1200 | 2000 | | |
| 13 | 6400 | 7500 | | |
| 19 | 1050 | 1200 | | |
| 4 | | | 1200 | |

*Constantes de formation des hétérodimères
entre les composés R_i et S_j (l. mole⁻¹)*

3. Interprétation.

Dans le dimère mixte $R_i - S_j$, les deux ponts d'hydrogène ne sont pas équivalents : celui responsable de l'absorption vers 3000 cm^{-1} (fig. 7) met en jeu des centres dont la réactivité peut être évaluée approximativement par les constantes $K_{AR_i} = 2000$ et $K_{BS_j} = 90$. L'autre pont d'hydrogène se manifeste par la bande à 3260 cm^{-1} ; son intensité est due à la concentration importante de l'hétérodimère. Sa position plus haute que celle correspondante à l'homodimère $S_j S_j$ (3260 > 3225 cm^{-1}) montre bien que la liaison hydrogène entre les deux centres est plus faible que dans l'homodimère.

Lorsque l'on met en présence un composé R_i fortement donneur de proton et un composé S_j très fortement accepteur de proton ($K_{AR_i} \gg K_{AS_j}$ et $K_{BS_j} \gg K_{BR_i}$), la constante d'hétéroassociation K_H est supérieure à chacune des deux constantes d'homoassociation.

Quand les constantes K_{AR_i} , K_{BR_i} de l'un des composés sont toutes les deux supérieures à celles de l'autre, l'hétérodimère est moins stable que l'homodimère le plus fort et plus stable que

le plus faible, la constante K_H est comprise entre les deux constantes d'homoassociation.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Kyogoku qui signale des hétérodimères plus stables que les homodimères de chaque constituant ; ainsi les constantes de dimérisation dans le chloroforme sont pour l'éthyl 9 adénine $K_D = 3,1$, pour le cyclohexyl uracile 6,1 et la constante de formation de l'hétérodimère est égale à 100 l. mole⁻¹.

Il est clair que la formation d'une première liaison par pont d'hydrogène modifie la réactivité des deux centres encore libres. Cependant, les résultats précédents montrent que les constantes K_A et K_B permettent d'interpréter et de prévoir les associations entre différentes molécules.

Nous tenons à remercier Monsieur FLEURY, Professeur au Lycée Saint-Louis pour son amicale collaboration à la rédaction de ce mémoire.

Emilie GENTRIC, Jacques LAURANSAN,
(Faculté des Sciences et Techniques - Brest).

Christian ROUSSEL, Jacques METZGER,
Institut de Pétrochimie
et de Synthèse Organique Industrielle - Marseille).

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

- PRIGOGINE et R. DEFAY. — *Thermodynamique chimique*, Desoer, 2^{me} édition, 1950.
- E. GENTRIC, J. LAURANSAN, C. ROUSSEL et J. METZGER. — *JCS Perkin II*, 1976, 565.
- E. GENTRIC, J. LAURANSAN, C. ROUSSEL et J. METZGER. — *JCS Perkin II*, 1977, 1015.
- F. CRISTIANI, F.-A. DEVILLANOVA et G. VERANI. — *JCS Perkin II*, 1977, 324.
- L. LE GALL, A. LE NARVOR, J. LAURANSAN et P. SAUMAGNE. — *Canad. J. Chem.*, 1973, 29 A, 1805.
- E. GENTRIC, J. LAURANSAN, C. ROUSSEL et J. METZGER. — *Tetrahedron Letters*, 1977, 251.