

HENRI LUMBROSO

Applications des moments électriques à l'étude des phénomènes de résonance et de rotation dans quelques séries organiques

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 14 (1950), p. 7-130

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1950_4_14_7_0

© Université Paul Sabatier, 1950, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

ANNALES
DE LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE,
POUR LES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET LES SCIENCES PHYSIQUES.

**APPLICATION DES MOMENTS ELECTRIQUES
A L'ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE RESONANCE ET DE ROTATION
DANS QUELQUES SÉRIES ORGANIQUES**
par **Henri LUMBROSO**

Résumé

Après avoir passé en revue de façon critique les théories actuelles de la mésomérie et de la rotation des groupements polaires dans les molécules organiques, l'auteur décrit les méthodes de mesures utilisées : méthode dite des solutions diluées à une température de P. Debye et méthode d'Onsager-Bottcher. L'étude d'une série de quinze alcools aliphatiques à chaîne normale et ramifiée montre l'invariance du moment des alcools ($\mu = 1,70 \text{ D}$). Ce résultat est interprété par l'absence d'effet d'induction notable ainsi que d'effet inductif de l'oxygène sur la chaîne carbonée. Invariance du degré d'ionicité de la liaison C-O. Problème de la rotation effective de OH et application à l'étude des moments d'alcools α acétyléniques... On interprète ensuite les moments de 8 glycols γ acétyléniques encombrés sur la base d'une libre rotation de la triple liaison et des liaisons C-C \equiv ; l'encombrement stérique fait décroître le moment. On établit l'expression du moment quadratique moyen de ces molécules flexibles. Etude de la série benzénique, le moment des isomères bromo-nitrés du benzène permet de préciser certains mécanismes de migration des charges. Les moments de quelques dérivés encombrés en 2-5 de la diméthyl-hydroquinone sont interprétés sur la base d'une rotation restreinte des liaisons OCH₃ autour des axes C-O : si les configurations planes ou voisines de la planéité (écart inférieur à 35°) sont les plus stables, les autres ont une certaine probabilité dont on précise l'expression. Expression du moment quadratique moyen. On précise la relation entre la liaison hydrogène et la conjugaison mutuelle des substituants dans certains composés chélatés ainsi que la stabilité de certains cryptophénols. On propose ensuite une structure à douze dérivés du diphenyle *o.* substitués. Enfin certains hydrocarbures non substitués : alcènes, phénylacétylène, alcoylbenzènes, homologues du fulvène, acénaphène sont étudiés par la méthode des orbitales moléculaires : estimation du moment de résonance; on précise la contribution relative de l'effet inductif et de l'effet de conjugaison. On conclut par l'intérêt que présente la connaissance de moment électrique pour l'évaluation des paramètres nécessaires à la construction des diagrammes moléculaires.

Ce travail peut être divisé essentiellement en 4 parties :

I. — UNE ÉTUDE SYSTÉMATIQUE DES MOMENTS ÉLECTRIQUES
DES MONALCOOLS SATURÉS
ET D'UNE SÉRIE DE γ GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES

L'étude des alcools nous a permis d'examiner d'un point de vue critique divers problèmes concernant les moments électriques des séries homologues.

L'interprétation des γ glycols a contribué à préciser les modalités de libre rotation autour des liaisons simples et ceci en relation avec les données thermodynamiques et optiques.

II. — UNE ÉTUDE DES MOMENTS
DE DIVERS COMPOSÉS DISUBSTITUÉS DU BENZÈNE

Dans cette étude nous avons cherché à interpréter les écarts entre la théorie de l'additivité des moments de liaison et l'expérience à la lumière des idées actuelles sur la structure électronique des molécules aromatiques. Des effets d'induction, de résonance quantique, de chélation intramoléculaire ont été observés et discutés.

Nous avons examiné et analysé les divers phénomènes susceptibles de réduire ou d'inhiber la rotation des groupements polaires. Ainsi, notre attention s'est portée plus particulièrement sur les phénomènes de conjugaison des substituants X avec le cycle aromatique pouvant modifier le caractère spécifique des liaisons C—X et sur les phénomènes de liaison hydrogène qui apportent un supplément d'énergie capable de bloquer les dipôles dans une position déterminée.

III. — UNE ÉTUDE DES MOMENTS ÉLECTRIQUES
DE DIVERS CORPS APPARTENANT A LA SÉRIE DU DIPHÉNYLE

Cette étude a porté principalement sur des corps substitués en ortho. Nous avons déterminé l'angle de distorsion de ces molécules en tenant compte des mêmes phénomènes que dans la série benzénique. Enfin, nous avons analysé quelles pouvaient être les causes qui confèrent à ces molécules la configuration compatible avec le moment électrique.

IV. — UNE ÉTUDE
DE LA POLARITÉ DES HYDROCARBURES NON SATURÉS

Certains hydrocarbures non saturés ont un moment électrique pouvant être considérable. Ceci est tout à fait « inattendu » en chimie structurale classique. Seule, la théorie actuelle de la résonance peut expliquer ce fait expérimental. Le moment électrique correspond à la distribution des électrons π , révélée par l'analyse fine des clichés de diffraction de rayons X ou encore par application des méthodes d'investigation quantique. Diverses molécules résonantes sont étudiées par la méthode des orbitales moléculaires.

Nous avons enfin examiné la possibilité de détermination indirecte de diverses grandeurs spécifiques des liaisons ou des atomes à partir de la connaissance du moment électrique.

CHAPITRE I.

Principe de l'additivité des moments de liaison.

La notion de moment électrique permanent introduite en chimie physique par P. DEBYE (1912) [1] s'est révélée très utile à la résolution de nombreux problèmes de structure.

Si l'on considère la molécule comme un ensemble de noyaux et d'électrons maintenus par des forces élastiques autour de certaines positions fixes, le centre de gravité des électrons peut coïncider ou non avec le centre de gravité des noyaux atomiques positifs. Il en résulte la possibilité d'existence, pour la molécule, d'un moment électrique permanent, vecteur lié à la molécule dont l'intensité est égale à $\mu = el$ (e désignant la somme des charges électriques + ou - de la molécule, l , distance des centres de gravité). L'unité de moment est le Debye : 1 Debye (D) = 10^{-18} c.g.s.

Les méthodes de détermination du moment seront décrites plus loin. La plupart d'entre elles exigent la connaissance de la constante diélectrique, mesurée sous champ électrique variable ($\lambda = r$) du gaz ou des solutions du corps étudié.

La molécule polaire crée dans son voisinage immédiat un champ électrique considérable. Si l'on se place assez loin de la molécule polaire, le champ qu'elle crée est identique à celui produit par un doublet électrique fixé rigidement à la molécule de moment $\mu = el$. Au contraire, à proximité de la molécule, le champ observé correspond à celui produit par un ensemble de charges électriques bien séparées. Cette distinction a une grande importance dont on n'a pas toujours tenu compte, semble-t-il, dans la détermination des moments induits par une molécule sur son voisinage, ou bien dans une partie de la molécule par un groupement polaire.

Nous étudierons successivement le cas des molécules rigides et celui des molécules flexibles.

A. — ÉTUDE DES MOLÉCULES RIGIDES.

a) *Point de vue classique.* — Nous supposons que les atomes occupent les uns par rapport aux autres des positions fixes dans l'espace et que l'édifice moléculaire rigide ne peut être déformé ni sous l'action des collisions thermiques, ni sous l'action du champ électrique appliqué au cours de la mesure. Citons comme exemples CH_3Cl , C_6H_6 , les dérivés substitués du benzène¹, du naphthalène, etc...

En 1923, THOMPSON eut l'idée d'associer à certaines liaisons interatomiques un moment caractéristique (dit moment de liaison) et de con-

1. Exception : la benzoquinone, le p.dinitrobenzène sont déformés par l'action du champ électrique (effet de polarisabilité atomique).

sidérer le moment de la molécule comme la résultante de tous les moments partiels [2].

L'application du principe d'additivité des moments de liaisons à certains problèmes de stéréochimie : isomérisation éthylénique, isomérisation géométrique des dérivés substitués du benzène, etc., est bien connue [3].

Dans une molécule polyatomique normale, c'est-à-dire non conjuguée, à condition de négliger, pour l'instant, les phénomènes d'hyperconjugaison, toutes les liaisons sont localisées. On peut associer à chaque liaison X—Y un moment déterminé. Le moment de groupement, souvent plus accessible à l'expérience est la résultante des moments des liaisons du groupement.

Soit une molécule rigide à p dipôles : $\vec{\mu}_1, \dots, \vec{\mu}_i, \dots, \vec{\mu}_p$ dirigées suivant les liaisons 1, ..., i , ..., p ,
son moment est :

$$\vec{M} = \sum_1^p \vec{\mu}_i$$

La sommation Σ peut être difficile à évaluer si p est grand et les $\vec{\mu}_i$ situés dans des plans différents [4].

L'expression de \vec{M} est en réalité plus complexe, en effet les moments locaux $\vec{\mu}_i$ peuvent induire les uns sur les autres de petits moments. On peut aussi considérer les moments induits sur les atomes ou sur les groupements assimilés à des sphères polarisables.

Si on désigne par $\vec{\delta}_{\mu_i}$ le moment induit sur $\vec{\mu}_i$ par les $p-1$ autres dipôles et par $\vec{m}_q, \vec{m}_r, \dots$ les moments induits sur les liaisons non polaires, l'expression de \vec{M} devient :

$$\vec{M} = \sum_1^p (\vec{\mu}_i + \vec{\delta}_{\mu_i}) + \sum \vec{m}_r$$

Les $\vec{\delta}_{\mu_i}$ et les \vec{m}_r sont toujours très petits par rapport aux $\vec{\mu}_i$.

Cette première étape de la théorie est une conséquence de la théorie de LEWIS [5] selon laquelle il est possible de représenter la molécule par un seul schéma de valence, chaque liaison résultant du couplage de deux électrons dont l'orbitale est localisée dans une petite région. D'après cette conception, un moment de liaison σ déterminé serait le même dans toutes les molécules (aux effets d'induction près). Le moment de liaison σ X—Y est un vecteur dont la définition précise est malaisée; on doit le considérer comme la résultante de trois moments [6].

1. — Un moment de covalence dû au fait que la paire d'électrons de valence n'est pas située à égale distance des atomes X—Y à cause de leur différence de rayons.

2. — Un moment ionique causé par le déplacement de la paire d'électrons sous l'action du noyau de l'atome de plus grand numéro atomique. Le déplacement se fait, plus exactement, vers l'atome de plus grande électronégativité P (7₆). 1 et 2 peuvent être considérés comme deux causes d'un même moment (moment σ).

3. — Un moment atomique dû à l'asymétrie des orbitales atomiques hybridées.

Par exemple : dipoles atomiques du C (résultante de ces dipôles égale à 0 par symétrie); dipole atomique du S thiophénique (pd) (H. C. Longuet-Higgins).

4. — Un moment dû aux électrons non partagés sur l'un ou l'autre des atomes liés.

Le calcul théorique des moments de liaisons ne semble pas possible dans l'état actuel de la mécanique quantique, MULLIKEN [7_a] a proposé l'expression suivante du moment d'une liaison A—B :

$$\mu_{AB} = \frac{er}{3} (P_A - P_B) - \frac{er}{48} (P_A - P_B)^2 - 4zeabS + \mu_s$$

P_A et P_B sont les électronégativités absolues de Pauling, e est la charge de l'électron : $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$ c.g.s., r ; la distance interatomique, z ; la distance entre le milieu de AB et le centre du moment donné par le terme homopolaire $4zeab$, a et b sont définis par la relation : $\varphi_{AB} = a\varphi_A + b\varphi_B$ entre l'orbitale de la liaison AB et les orbitales de A et B,

$$S = \int \varphi_A \varphi_B d\tau.$$

μ_s : moment secondaire induit dans les électrons non couplés.

Cette formule est d'application très difficile [7_b].

Une relation approchée existe naturellement entre le moment μ_{AB} et la différence des électronégativités de A et B [8]; ce qui permet une estimation grossière du moment de liaison [9].

b) *Point de vue actuel.* — Aperçu sur la théorie de la résonance.

Dans les systèmes conjugués aliphatiques ou aromatiques les notions précédentes d'additivité des moments de liaison ou de groupements ne s'appliquent plus en apparence (*). En effet au moment σ proprement dit se superposent des moments de résonance ou de délocalisation des électrons π . Le principe d'additivité s'applique alors à l'ensemble de ces moments. Pour les phénomènes accompagnant la délocalisation des élec-

(*) Au moins dans son aspect élémentaire.

trons π (Energie de résonance, raccourcissement des liaisons...). Cf. réf. (8) et (10).

On sait que la molécule conjuguée possède une configuration électronique « hybride » entre plusieurs schémas de valence canoniques (c'est-à-dire les schémas qu'on peut représenter par les notations habituelles).

Le choix de ces schémas ainsi que l'importance de leur contribution à la configuration électronique de la molécule ne sont pas arbitraires [11].

Soient $\psi_1, \dots, \psi_j, \dots, \psi_p$ les fonctions d'onde se rapportant à chaque schéma, la fonction d'onde de la molécule réelle, ψ peut s'écrire :

$$\psi = \sum_1^p a_j \psi_j$$

Les liaisons de la molécule sont hybrides entre les diverses liaisons « classiques ». Ainsi la liaison $C_{ar} - C_{ar}$ du benzène est intermédiaire entre une simple et une double liaison par suite de la résonance entre les schémas :



SUTTON [12] a donné l'expression du moment μ_x suivant une direction x d'une molécule (de fonction d'onde ψ) en résonance entre deux schémas de valence (de fonctions d'ondes ψ_1 et ψ_2 et de moments μ_{1x} et μ_{2x}).

$$\mu_x = a_1^2 \mu_{1x} + a_2^2 \mu_{2x} + 2a_1 a_2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_1^* \left(\sum x_i - a \right) \psi_2 d\tau$$

a : abscisse du centre de gravité des charges +
 x_i : abscisse du $i^{\text{ème}}$ electron Terme d'interaction de $\psi_1 \psi_2$: souvent très petit.

La théorie de la résonance permet d'expliquer les variations observées dans les moments des molécules $R-X$ suivant que R est un radical aromatique (C_6H_5), vinylique ($CH_2=CH-$), acétylénique ($R-C \equiv C-$). (Cf. tableau I.)

TABLEAU I

X	R — X (13)	$CH_2=CHX$ (14)	$CH \equiv C - Y$	$C_6H_5 X$ (13)
Cl	$i C_3 H_7 Cl: \mu = 2,15 D$	1,44 D	0,44 D	1,73 D
Br	$i C_3 H_7 Br: \mu = 2,20 D$	1,41 D	0,0 D	1,71 D
I	$i C_4 H_9 I: \mu = 2,08 D$	1,26 D	—	1,50 D
NO_2	$i C_3 H_7 NO_2: \mu = 3,73 D$	—	—	4,24 D (15)

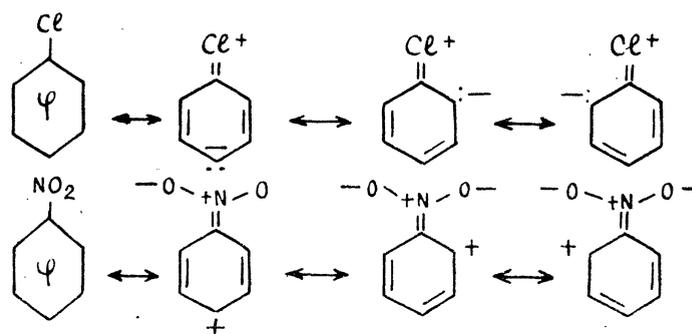
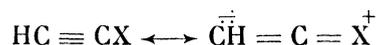
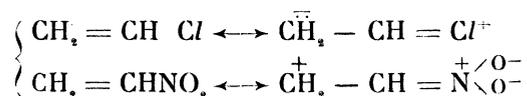
Les moments inscrits sur le tableau I sont donnés en unités Debye, et ont été déterminés en phases vapeur.

Les molécules $R-X$ peuvent être représentées par un seul schéma.

Le moment de $R-X$ résulte essentiellement de la différence d'électro-négativité entre C et X (dans le cas de NO_2 : entre C et N et entre N et O).

Pour les autres types de molécules, nous pouvons écrire, en plus du schéma habituel, d'autres schémas ioniques qui contribuent, pour une

faible part, à la configuration statique de la molécule. La différence entre μ_{Ar-X} et μ_{R-X} , compte tenu des différences de polarisabilité entre R et Ar) est appelé moment mésomère [16] ou mieux moment π [5]. Son signe est + ou - suivant que le substituant donne ou reçoit des électrons. Les halogènes sont répulsifs (effet + M), tandis que NO_2 est attractif (effet - M) :



La grandeur du transfert de charge, par effet mésomère, dépend du substituant considéré, de sa place dans la molécule et de la nature du résonateur (au sens de la « résonance » quantique).

De façon générale, le taux de conjugaison d'un substituant polaire croît avec l'indice de valence libre du C substitué dans la série des hydrocarbures alternants. Dans la série des hydrocarbures non alternants les phénomènes sont plus complexes [17] (cf. aussi p. 116).

Remarque importante : les variations observées dans les grandeurs caractéristiques des liaisons R — X suivant la nature de R sont dues aussi pour une faible part aux changements d'électronégativité du C suivant son état d'hybridation. L'électronégativité d'un atome ou d'un groupement mesure son « pouvoir d'attraction » des électrons [8]. Selon Walsh [18] un atome de C est d'autant plus électronégatif, suivant une valence déterminée, que celle-ci a un plus fort caractère s; ainsi un C acétylénique ($[sp]$) est plus électronégatif qu'un C éthylénique (ou aromatique) ($[sp_2]$), celui-ci plus électronégatif qu'un carbone tétraédrique ($[sp_3]$). Cet effet tend à réduire la part de la conjugaison à la différence $\mu_{Ar-X} - \mu_{R-X}$ pour les substituants répulsifs (Cl, —OH, —OCH₃), à l'augmenter par contre pour les substituants attractifs (—CHO, —CO O CH₃, NO₂ ...). Ceci est aisément expliqué par la différence entre les moments σ des liaisons $\text{C}^{\text{Ar}} - \text{X}$ et $\text{C}^{\text{A}} - \text{X}$.

Ces variations des moments de liaison ou de groupement ne compliquent pas, en réalité, l'interprétation des moments. En effet, en adoptant pour moment d'une liaison C—X fixé à un cycle aromatique Ar, le moment de la molécule Ar X, nous faisons intervenir « automatiquement » le moment π de conjugaison et les moments induits dans le cycle dont la détermination précise est impossible.

Ces précautions prises, l'écart entre le moment calculé à partir des moments de liaison ou de moments de molécules convenablement choisies (la configuration moléculaire spatiale étant supposée connue par d'autres méthodes) et le moment expérimental, traduit le fait que la molécule possède une configuration électronique différente de celle résultant de la perturbation apportée par les substituants « séparés » (effets inductif et mesomère). Ex. : *p.* nitraline, *p.* bromonitrobenzène.

Le moment électrique est très sensible au déplacement des charges. Ainsi un déplacement de $\frac{1}{100}$ Å d'une charge égale à un électron produit une variation de moment de 0,05 D supérieure aux erreurs expérimentales.

Ce vecteur est donc particulièrement précieux pour déceler les plus petites migrations d'électrons et par suite prévoir les schémas limites et estimer leurs poids [19].

Nous donnons en appendice (p. 129) un tableau des moments de liaison et de groupements.

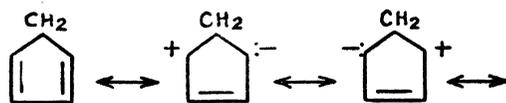
c) Extension de la théorie de la mésomérie. — En poussant plus loin l'analyse des phénomènes, on s'aperçoit que la séparation des molécules conjuguées ou non est arbitraire. Un mode de résonance limité affecte également les molécules aliphatiques.

Nous distinguerons, avec Mulliken [20], trois types de conjugaison différents en grandeur, mais de même nature.

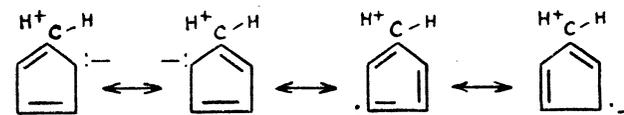
a) La conjugaison du 1^{er} ordre : c'est la conjugaison des électrons Π d'une liaison multiple avec les électrons Π d'un cycle aromatique (exemple : phénylacétylène) ou encore celle du doublet non partagé du Cl, de O ou de N ... avec une liaison multiple ou un cycle (v. page 13).

b) La conjugaison du 2^{me} ordre (hyperconjugaison du 1^{er} ordre). C'est la conjugaison des électrons σ des liaisons C—H d'un méthyle ou d'un méthylène avec les électrons Π d'un cycle ou d'une liaison multiple. Ce mode limité de résonance produit de très faibles migrations de charges dans certains cas.

Le cyclopentadiène a un moment d'hyperconjugaison auquel s'ajoute un moment causé par l'effet inductif de CH₂ [21].



Schémas résultant de la conjugaison des deux doubles liaisons.



2 schémas de ce type

2 schémas

2 schémas

2 schémas

Schémas résultant de l'hyperconjugaison des électrons σ des liaisons CH (de CH_2) avec les électrons π des doubles liaisons.

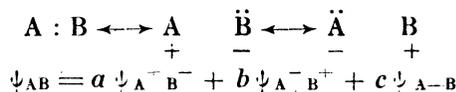
N.-B. — La notation $\text{C}=\text{H}$, montre l'analogie de comportements des électrons σ des liaisons $\text{C}-\text{H}$ avec celui des électrons π d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$. Il faut éviter d'y voir toute représentation « stéréochimique ».

c) La conjugaison du 3^{me} ordre (hyperconjugaison du 2^{me} ordre).

C'est la conjugaison entre deux groupes $\text{C}\equiv\text{H}_3$ dans l'éthane. Théoriquement possible, elle se traduit par des effets du second ordre, encore inaccessibles à l'expérience [22].

La résonance affecte tout type de liaison $\text{R}-\text{X}$ polaire ou non, y compris les liaisons simples, et ce, de façon intrinsèque, *i. e.* indépendamment de toute conjugaison avec R.

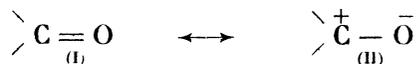
En effet, la fonction d'onde d'une liaison isolée $\text{A}-\text{B}$, peut s'écrire en termes de résonance :



Si $a=b$, la paire d'électrons est localisée au point de contact des sphères limitant les atomes A et B (dans l'approximation du type de liaison de Heitler et London).

Si $a \neq b$ la liaison considérée a un certain caractère ionique et peut acquérir de ce fait un moment élevé.

Nous exprimons ainsi, dans un langage nouveau, la 2^{me} composante, du moment de liaison déjà décrite, sous le nom de composante ionique (*cf.* p. 11). Ainsi la liaison cétonique $\text{C}=\text{O}$ est hybride entre



La distance interratomique $\text{C}-\text{O}$ est de $1,24 \text{ \AA}$, le moment du schéma II est égal à $5,95 \text{ D}$.

Le moment expérimental $\mu_{\text{C}=\text{O}}$ est de $2,8 \text{ D}$. La liaison serait donc $\frac{2,8}{5,95} = 47\%$ ionique.

B. — ÉTUDE DES MOLÉCULES FLEXIBLES.

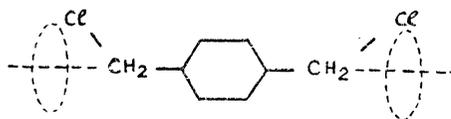
Dans la molécule flexible la distance relative des atomes (ou des groupements d'atomes) *non liés* peut varier au cours du temps ou d'une molécule à l'autre si l'on considère \mathcal{N} molécules à un instant donné.

Si toutes les configurations théoriquement possibles sont présentes, nous dirons que l'espace \mathcal{E} de configuration est entièrement couvert. Il peut arriver que certaines configurations soient interdites par encombrement stérique, l'espace \mathcal{E} est alors couvert en partie.

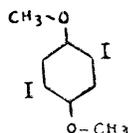
Enfin toutes les configurations peuvent avoir ou non le même coefficient de probabilité.

Par exemple, dans l'éthane, toutes les orientations des deux tétraèdres $-\text{CH}_3$ sont possibles mais non également probables, et \mathcal{E} est entièrement couvert.

Autres exemples :



les deux liaisons $\text{C}_{ar}-\text{CH}_2$ sont mobiles et toutes les configurations ont même coefficient. L'espace \mathcal{E} est limité par contre dans la diiododiméthylhydroquinone (*cf.* p. 71) à π radians environ pour les liaisons OCH_3 .



Nous distinguerons trois types de molécules flexibles :

a) la molécule « parfaitement » flexible. Aucun potentiel intra-moléculaire ou obstacle stérique n'impose une configuration privilégiée. C'est évidemment un cas limite, idéal.

b) il existe une (ou plusieurs) configurations moléculaires privilégiées (isomères « rotationnels »), mais non également probables correspondant à un (ou plusieurs) trou du potentiel moléculaire.

Sous l'action de l'énergie thermique, des collisions entre molécules ou de tout autre processus d'activation, la molécule passe d'une configuration à l'autre.

Selon la hauteur de la barrière de potentiel, tous les cas sont possibles, libre rotation, *rotation restreinte*, blocage dans une configuration privilégiée; en cas de limitation stérique de l'espace \mathcal{E} de configuration, il faut remplacer le mot rotation par oscillations ou librations. Les seuils

de potentiel sont, suivant les trois cas, considérés respectivement de 0,6 k Cal/mol., 3 — 4 k Cal/mol. et 20 k Cal/mol. [23].

c) la molécule possède un édifice rigide, déformé cependant par l'action du champ électrique appliqué au cours de la mesure de moment. La molécule reprend sa configuration normale par un mécanisme de rappel (moléculaire vibrante). C'est donc un effet de polarisation atomique.

Exemple : *p* benzoquinone ($\mu = 0,68$ D) [24], tétraméthylcyclobutanédione ($\mu = 0,7$ D) [24], *p* dicyanobenzène, etc... [25].

Calcul du moment quadratique moyen d'une molécule flexible.

Considérons le milieu de N molécules, à l'instant t toutes les molécules ne possèdent pas la même configuration en raison de la rotation des dipôles.

La polarisation moléculaire observée du milieu considéré est donc, à chaque instant, la moyenne pondérée des polarisations relatives à chacune des configurations moléculaires présentes. Si l'on désigne par p_1, p_2, \dots, p_m les paramètres angulaires fixant la situation des m dipôles mobiles dans une molécule, nous pouvons écrire :

$$(I) \quad \bar{P} = \frac{\int \dots \int P(p_1, \dots, p_m) g(p_1, \dots, p_m) d\zeta}{\int \dots \int g d\zeta}$$

g désignant la probabilité de configuration, et ζ l'étendue de l'espace de configuration.

On sait (théorie de Debye) que :

$$P = P_E + P_A + P_{or} = \frac{4}{3} \pi \eta_0 \left(\alpha_E + \alpha_A + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

(pour les notations cf. p. 22)

P_{or} ne peut être défini que pour un ensemble de molécules.

P_{or} relatif à une configuration sera défini pour l'ensemble des molécules possédant à un instant donné cette configuration.

La polarisation moyenne \bar{P} est donc : $\bar{P} = \frac{4}{3} \pi \eta_0 \left(\overline{\alpha_E + \alpha_A} + \overline{\frac{\mu^2}{3kT}} \right)$
 or α_E et α_A sont les mêmes pour toutes les configurations moléculaires définies au cours de la rotation des dipôles. On en déduit :

$$\overline{\mu^2} = \frac{\int \dots \int \mu^2(p_1, \dots, p_m) g d\zeta}{\int \dots \int g d\zeta}$$

ce terme moyen $\overline{\mu^2}$ peut être retrouvé en considérant la moyenne temporelle du moment quadratique d'une molécule au cours d'un cycle complet d'évolution. On sait en effet (Hypothèse ergodique de Boltzmann) que la moyenne d'une grandeur G dans l'espace de phase γ , à un instant donné,

est égale à la moyenne temporelle de G définie au cours du temps dans l'espace μ (relatif à une seule molécule).

Le facteur g peut être pris de la forme de Boltzmann $g = k \exp. - \frac{W}{RT}$, W étant le potentiel intra-moléculaire fonction de $p_1, \dots, p_j, \dots, p_m, \dots$, k constante numérique, $g = 1$ en cas de libre rotation.

Deux cas sont à considérer :

a) les axes de rotation sont fixes. Le moment électrique permet de déceler la rotation des groupements polaires dans une molécule flexible ayant m dipoles mobile et p axes de rotation seulement si (*cf.* remarque importante, p. 66) :

1° un dipole au moins sur $m - 1$ n'est pas collinéaire à son axe (restriction évidente).

2° deux axes au moins n'ont pas même direction.

En cas de libre rotation ($g = 1$). Fuchs [26], Eyring [4], Smyth et Walls [27], Zahn [28], ont proposé diverses expressions de $\bar{\mu}^2$.

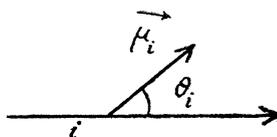
Le traitement de Fuchs [26] appliqué à deux ou trois axes coplanaires a été généralisé par Richardson [29] au cas de n axes quelconques.

L'expression donnée par Richardson est :

$$(IV) \quad \bar{\mu}^2 = \sum_1^n \mu_i^2 + 2 \sum_1^n \sum_1^n \overrightarrow{\mu_i} \cdot \overrightarrow{\mu_j}$$

$i \neq j$

$\overrightarrow{\mu_i}$ désignant la valeur moyenne de μ_i au cours de sa rotation autour du i^{me} axe : $\overrightarrow{\mu_i} = \mu_i \cos \theta_i$ (fig. 1).



b) les axes de rotations sont mobiles : le problème a été résolu dans le cas particulier d'un seul axe mobile (ex du glycol où la liaison C—C est mobile), les 2 axes C—O fixes [28] et de n axes dans le cas des chaînes aliphatiques [30]. Nous avons établi une relation entre $\bar{\mu}^2$ et les moments locaux $\overrightarrow{\mu_1}$ et $\overrightarrow{\mu_2}$ dans les cas des γ glycols acétyléniques (*cf.* page 51).

Rotation autour des liaisons simples.

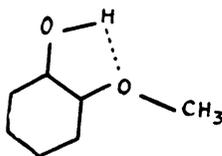
Une simple liaison A — B a une symétrie cylindrique évidente permettant la libre rotation des 2 moitiés de molécules A et B.

Trois facteurs peuvent perturber cette rotation.

a) Il existe une barrière de potentiel causée, soit par effet stérique, soit par interaction de Van der Waals entre les dipôles de A et de B. Le premier cas correspond à l'éthane, le deuxième au dichloréthane $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$.

b) La liaison simple C — X acquiert un certain caractère de liaison double par suite de la résonance de X avec un cycle. C'est le cas de C — O dans le phénol.

c) Il existe une liaison hydrogène intra-moléculaire. C'est le cas, par exemple, du gaïacol comme le montrent les mesures de moment électrique.

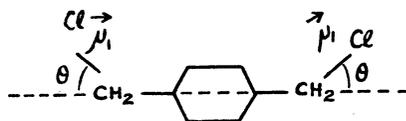


En effet, le moment observé ($\mu = 2,41\text{ D}$) [31], est en bon accord avec celui calculé pour la configuration plane rigide [I] ($\mu_{\text{calc}} 2,41\text{ D}$) (cf. page 80).

Exemple de rotation libre : la rotation peut être considérée comme libre dans le corps déjà cité $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{Cl}$.

En effet, le potentiel d'interaction des dipôles $\mathcal{V} = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} = 1,6 \cdot 10^{-14}$ ergs ($\mu = 1,85\text{ D}$, $r = 6 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$) est très inférieur à l'énergie thermique, $4,0 \cdot 10^{-14}$ ergs (à 20°); ce qui exclut une configuration privilégiée qui serait ici la configuration trans. Les liaisons —C —CH₂ ne sont pas affectées par la résonance et l'encombrement stérique interdisant certaines configurations est faible.

L'hypothèse d'une isométrie cis-trans est inadmissible ici, car les énergies de conjugaison des groupements —CH₂Cl avec le cycle sont



négligeables (cf. page 65). Un mélange équimoléculaire donnerait, en effet, le même moment que celui calculé en supposant la libre rotation (cf. page 66).

L'équation IV s'écrit ici : $\mu^2 = 2\mu_1^2 - 2\mu_1^2 \cos^2 \theta$ ($\theta = 70^\circ$)

$$\mu_{\text{calc}} = 2,26\text{ D}, \mu_{\text{mes}} = 2,23\text{ D} [32].$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. DEBYE, Phys. Z., 13, 97 (1912), *cf.* aussi Polar Molecules Dover Publishers, New-York (1929).
- [2] J. THOMPSON, Phil. Mag., 45, 513 (1923), *cf.* aussi C. P. SMYTH et M. MORGAN, J. Am. Chem. Soc., 49, 1030 (1927), K. HOJENDAHL, Nature, 117, 892, (1926).
- [3] a) C. P. SMYTH, Dielectric, constant and molecular structure, The chemical catalog. company. Inc. (1931). b) O. FUCHS et K. L. WOLF, Dielektrische polarisation, dans Hand und Jahrbuch der chem. Physik (Leipzig, 1935). c) P. PASCAL, (Grignard) Traité de Chimie organique 476 (1936). d) J. ERRE-RA, Le Moment Electrique en chimie et en physique Act. Sci. Ind. 220 (1935). e) R. J. W. LEFEVRE, Dipole moments, Methuen and C^{ie} London (1938).
- [4] H. EYRING, Phys. Rev., 39, 746 (1932).
- [5] G. N. LEWIS, J. Am. Chem. Soc., 38, 762 (1916).
- [6] L. E. SUTTON, Bull. Soc. Chim. (France), 16, 448 (1949).
- [7] a) R. S. MULLIKEN, J. Chem. Physics, 3, 573 (1935). b) C. P. SMYTH, J. Phys. Chem., 47, 209, (1937).
- [8] *Cf.*, par ex., L. PAULING, the Nature of the chemical bond. Ithaca, N. Y. (Cornell U) (1948), p. 68.
- [9] R. W. HILL et L. E. SUTTON, Appl. de la relation entre les moments de liaison et les différences d'électronégativité. J. Chim. Phys., 46, 244 (1949).
- [10] *Cf.*, par ex., L. PAULING ref. 8, et G. WHELAND, The Theory of resonance and its applications to organic chemistry, N. Y. John WILEY et sons (1944).
- [11] *Cf.*, par ex., G. WHELAND, loc. cité et E. REMICK, Electronic interpretation of organic chemistry, John WILEY et sons (avril 1949), pp. 585-8.
- [12] L. E. SUTTON, Trans. Far. Soc. 30, 789 (1934).
- [13] WISWALL jr, C. P. SMYTH, J. Chem. phys., 9, 356 (1941), *cf.* aussi L. G. GROVES et S. SUGDEN, J. Chem. Soc., 158 (1937).
- [14] J. H. L. HUGGILL, I. E. COOP et L. E. SUTTON, Trans. far. Soc. 34, 1518 (1938).
- [15] L. G. GROVES et S. SUGDEN, J. Chem. Soc., 971 (1935).
- [16] L. E. SUTTON, Proc. Roy. Soc. (London), A 133, 668 (1931), *cf.* aussi réf. 12.
- [17] M^{me} A. PULLMAN et B. PULLMAN, J. Chim. Phys. 46, 212 (1949).
- [18] A. D. WALSH. Far. Disc. (The labile molecule) 2, 18 (1947), *ibid.*, 63-66.
- [19] *Cf.* Réf. 14 et C. P. SMYTH, J. Am. Chem. Soc., 63, 57 (1941).
- [20] R. S. MULLIKEN, C. A. RIECKE et W. G. BROWN, J. Am. Chem. Soc., 63, 41 (1941).
- [21] G. BERTHIER, H. LUMBROSO, B. PULLMAN, Bull. Soc. Chim. France, sous presse. *Cf.* aussi N. B. HAYNNAY, C. P. SMYTH, J. Am. Chem. Soc., 68, 244 (1946).
- [22] *Cf.* les mises au point sur l'hyperconjugaison par Miss C. DEASY, Chem. Rev., 36, 145 (1945), et par ANGELI, Ann. Chim. appl. Ital., 489 (sept 1949).
- [23] H. EYRING, J. Am. Chem. Soc., 54, 3191 (1932).
- [24] D. L. I. HAMMICK, G. C. HAMPSON et G. I. JENKINS, J. Chem. Soc., 1263 (1938) ont expliqué ces moments anormaux pour la déformation de la molécule sous l'action de collisions thermiques; point de vue critiqué par I. E. COOP et L. E. SUTTON (*ibid.* 1269) qui ont montré que c'est sous l'action du champ électrique que la molécule est déformée. En effet le moment ne dépend pas de la température.
- [25] G. I. M. BLOOM, L. E. SUTTON, *ibid.* 727 (1941).
- [26] O. FUCHS, Z. Phys. Chem., B 14, 339 (1931).
- [27] C. P. SMYTH et WALLS, J. Am. Chem. Soc., 54, 2261 (1932).
- [28] C. T. ZAHN, Phys. Z., 33, 400 (1932).
- [29] RICHARDSON cité par J. J. SVIRBELY et J. J. LANDER, J. Am. Chem. Soc., 70, 4121 (1948).
- [30] P. TRUNEL, Ann. Chim., 12, 93 (1939).
- [31] B. C. CURRAN, J. Am. Chem. Soc., 67, 1835 (1945).
- [32] DE BRUYNE, DAVIS et GROSS, *ibid.* 55, 3936 (1933).

CHAPITRE II

Principe des mesures. Description des appareils.

A) APPLICATION DES THÉORIES DE LA POLARISATION DIÉLECTRIQUE A LA DÉTERMINATION DES MOMENTS.

Il ne peut être question, dans le cadre de cet exposé, de décrire même succinctement les diverses théories de la polarisation diélectrique. Nous conseillons au lecteur de se reporter aux mémoires originaux [2], [7], ou à certains ouvrages de physique [1].

Nous nous contenterons seulement de donner les caractéristiques essentielles des théories de P. Debye et de L. Onsager.

I. — *Théorie de P. Debye* [2].

Une molécule placée dans un champ électrique \vec{E} acquiert un moment induit qui s'ajoute au moment permanent μ , s'il existe, de la molécule.

Le champ qui agit effectivement sur la molécule supposée sphérique au centre d'une petite cavité sphérique est $\vec{F} = \vec{E} + \frac{4}{3} \pi \vec{I}$, \vec{I} désignant l'intensité de la polarisation du milieu sous l'action du champ extérieur \vec{E} ; $\vec{I} = \frac{(\epsilon - 1)}{4 \pi} \vec{E}$. (ϵ : constante diélectrique). $\frac{4}{3} \pi \vec{I}$ est l'expression de Lorentz [3] pour le champ produit par les charges induites par le milieu polarisé, sur la surface de la petite cavité sphérique.

Debye, s'inspirant d'un raisonnement classique de Langevin (étude du paramagnétisme), a donné l'expression du moment moyen $\bar{\mu}$ suivant la direction de \vec{F} d'une molécule, supposée rigide du point de vue électrique (c'est-à-dire en supposant que les électrons et les noyaux atomiques ne sont pas déplacés sous l'action de \vec{F}) $\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3 k T} F$, k : Cte de Boltzmann, T : température absolue; à ce moment moyen s'ajoute le moment induit ($\mu_i = (\alpha E + \alpha_A) F$) puisque les charges sont en réalité déplacées sous l'action de F .

On sait, d'autre part, que la polarisation totale moléculaire est définie par l'expression : $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$

On peut établir l'équation I [2] dite Equation de Clausius Mosotti-Debye (C. M. D.).

$$(I) \quad P = \frac{4}{3} \pi N_0 \left(\alpha_E + \alpha_A + \frac{\mu^2}{3 k T} \right) = A + \frac{B}{T}$$

(ϵ : *p. i. s.*, M : masse moléculaire, d : densité, α_E, α_A coefficients de polarisabilité électronique et atomique, N : nombre d'Avogadro, k : constante de Boltzmann, T : température absolue).

On voit que P est la somme de trois termes :

$$P = P_E + P_A + P_{or}.$$

De (1) on déduit (II) :

$$(II) \quad \mu = 0,0128 \cdot 10^{-18} \sqrt{[P - (P_E + P_A)] T} \text{ c.g.s.}$$

Définition et mesure des termes : P_E, P_A, P_{or} .

a) P_E est la polarisation produite par le glissement des électrons sous l'action du champ \vec{F} .

La mesure de ϵ se faisant sous champ électrique de grande longueur d'onde ($\lambda = 300$ m.), donc infiniment grande par rapport aux longueurs d'ondes des radiations lumineuses; on peut considérer P_E comme la limite pour $\lambda \rightarrow \infty$ de la réfraction moléculaire de Lorentz $R_M(\lambda)$.

b) P_A : polarisation atomique, elle correspond à la déformation élastique des liaisons dipolaires $A^{\delta+} - B^{\delta-}$ sous l'action du champ. Les atomes A et B portant les charges δ^+ et δ^- sont en effet un peu déplacés de leur position d'équilibre normal; il peut aussi se produire des variations des angles intervalenciels.

Pour une molécule rigide, les constantes de force des liaisons étant très grandes, les déplacements sont très petits et P_A est toujours très petit devant P_E , ($P_A = 5 - 10\%$ P_E suivant les auteurs).

La détermination directe de P_A nécessite une mesure d'indice de réfraction dans l'infra-rouge, mesure très difficile, impossible souvent à cause de l'absorption. Les quelques déterminations qui ont été faites ont toujours donné de petits P_A [4].

Le P_A des molécules peut être grand s'il y a déformation élastique ou mieux « pliage » d'un édifice relativement peu rigide (ex. p. benzoquinone, ... etc., *cf.* p. 9) sous l'action du champ \vec{F} .

Si la déformation se fait spontanément ou nécessite un très faible apport d'énergie (cas de la libre rotation), la constante de raideur est alors très petite et P_A serait alors infinie (en effet P_A pour un oscillateur e_i est, suivant le degré de liberté considéré ici (rotation) en première approximation de la forme :

$P_A = \frac{4\pi}{9} \frac{e_i^3}{\rho_i}$, ρ_i constante du couple de rappel de torsion de la liaison mobile); ce qui n'a, évidemment, pas de « sens ». (Sutton) [5].

P_A mesuré (indice dans l'infra-rouge) est en réalité très petit dans ce cas.

Il est très difficile de dire, pour une molécule flexible, de configuration privilégiée apolaire (ex. : $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ si la polarisation $P - P_E$ observée

est due à une déformation temporaire de la molécule sous l'action des collisions thermiques (Terme : $\overline{P_{or}}$, P_A ayant sa valeur « normale » petite) ou bien à une altération de celle-ci sous l'influence du champ \vec{F} suivie d'une orientation suivant \vec{F} de la molécule ainsi déformée. (Terme P_A « anormalement » grand.)

En réalité cette distinction doit être considérée comme artificielle, puisque, dans ce cas, P_{or} et P_A sont statistiquement indiscernables [5]. P_{or} ou $P_A = \text{Pol. de vibration.}$)

Pratiquement, nous inclurons le terme P_A usuel en majorant le terme P_E en adoptant, à sa place, la réfraction moléculaire R_{MD} (raie D du Na : 5893 Å) que l'on peut calculer d'ailleurs par additivité des incréments atomiques ou des incréments de liaison spécifiques.

c) P_{or} Polarisation d'orientation. — Ce terme représente la contribution à la polarisation totale de l'orientation statistique des dipôles permanents suivant le champ local \vec{F} . $P_{or} = 0$ si la molécule est apolaire. Notons que P_{or} , seule, dépend de T. P_{or} s'obtient à partir de P, calculée à partir des mesures de ϵ et de d . $P_{or} = P - R_{MD}$.

Application à la détermination des moments. Nous ne décrivons ici que la méthode que nous avons utilisée : la méthode des solutions diluées à une seule température (méthode de réfraction) [2].

L'équation C. M. D. n'est réellement applicable qu'en solution diluée (f_2 : fraction moléculaire du corps dissout : de 1 % à 5 ou 10 %). On constate d'autre part une variation de la polarisation P_2 du corps dissout avec f_2 due à une certaine association (par couplage astatique de dipôles) entre molécules du corps dissout. Les anomalies au voisinage de $f_2 = 0$ traduisent, par contre, une tendance des molécules dissoutes à la solvation.

Pour obtenir la polarisation réelle du corps dissout nous extrapolerons, pour $f_2 = 0$ la courbe de variation de P_2 avec f_2 . Cette courbe étant le plus souvent une droite (aux erreurs d'expérience près), l'extrapolation n'offre aucune difficulté. Dans tout ce qui suit, l'indice 1 se rapporte au solvant non polaire, l'indice 2, au corps dissout et 12 à la solution. Les P sont les polarisations moléculaires, les p , les polarisations spécifiques. M représente la masse moléculaire et f_1 et f_2 , les fractions molaires. Nous pouvons écrire la relation d'additivité des mélanges (en supposant qu'il n'y ait pas d'association).

$$P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_2 = \frac{\epsilon_{12} - 1}{\epsilon_{12} + 2} \frac{\overline{M}}{d_{12}} \text{ d'où } P_2 = \frac{P_{12} - f_1 P_1}{f_2}$$

(*) Il faut tenir compte, naturellement, aussi du terme P_A au sens « usuel » du mot (celui correspondant aux systèmes rigides).

\bar{M} étant la masse moléculaire apparente. $M = f_1 M_1 + f_2 M_2$. Nous pouvons transformer par des procédés élémentaires l'expression de P_2 et obtenir l'expression plus simple

$$P_2 = M_2 p_2 = M_2 \left[p_1 + \frac{p_{12} - p_1}{\omega_2} \right]$$

ω_2 étant la concentration massique du corps dissous.

$$\text{En posant : } P_{2\infty} = M_2 p_{2\infty} = \lim_{f_2 \rightarrow 0} P_2$$

L'équation II (p. 24) devient :

$$(III) \quad \mu = 0,0128 \sqrt{(M_2 v_{2\infty} - R_{MD})T} \quad D$$

Le moment ainsi déterminé est inférieur le plus souvent au moment du gaz (effet de solvant) [6]. Il doit être comparé au moment calculé à partir des moments de liaison déduits de mesures effectuées sur des corps dans le même solvant et par la même méthode.

II. — *Théorie de L. Onsager* [7].

Un examen attentif de la théorie de Debye révèle ses faiblesses théoriques. Par exemple, l'équation C. M. D. prévoit l'existence d'un point de Curie ferro-électrique pour lequel ϵ serait infinie. Ce cas est exceptionnel, ex. le sel de Seignette et encore ce grand ϵ du sel de Seignette est-il dû à la structure cristalline singulière de celui-ci (existence de domaines très étendus de polarisation spontanée analogues aux domaines de Weiss dans les ferromagnétiques) et non à un état de saturation ferroélectrique. Cf. H. LUMBROSO (Rev. Scient. sous presse).

DEBYE a tenté de perfectionner sa théorie en introduisant la notion d'énergie d'empêchement [8] à l'orientation des dipôles suivant le champ.

D'autres auteurs, parmi lesquels FOWLER [9], E. BAUER [10] ont poursuivi leurs recherches dans la même voie. Nous n'exposerons pas ici les diverses équations semi-empiriques proposées à la place de l'équation C. M. D. [11].

ONSAGER assimile la molécule polaire à un dipole ponctuel situé au centre d'une petite cavité sphérique vide ($\epsilon = 1$) de rayon a comparable au rayon moyen de la molécule ϵ .

Le champ effectif \vec{F} qui agit sur le dipole est la résultante de deux champs \vec{R} et \vec{G} , \vec{R} est le champ de réaction créé par la polarisation du milieu environnant par le dipole inducteur \vec{m} et agit parallèlement à l'axe du dipole permanent μ . \vec{R} est indépendant du champ appliqué \vec{E} . \vec{G} est le champ de cavité et dépend par contre de E . On a : (\vec{m} moment apparent $= \vec{\mu} + \alpha(\vec{G} + \vec{R})$)

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{\vec{m}}{a^3}, \quad \vec{G} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E}$$

Après des développements mathématiques que nous ne reproduirons pas, **ONSAGER** arrive à l'expression du moment μ :

$$\mu_{20^\circ} = 0,22 \sqrt{\frac{M}{d} \frac{(2\epsilon + n^2)(\epsilon - n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2}} \quad D \quad (I)$$

n étant l'indice de réfraction interne égal à la limite pour $\lambda \rightarrow \infty$ de $n(\lambda)$.

Application de la théorie de Onsager à la détermination du moment.

— L'équation 1 a été appliquée avec succès par **F. BÖTTSCHER** en Hollande à un grand nombre de liquides polaires [12]. Cette méthode donne de bons résultats si les liquides ne sont pas associés; les moments ainsi déterminés sont voisins de ceux des gaz.

Exemples [12].

Corps	μ Böttcher	μ vapeur
$C_6H_5NO_2$	$\mu_{20^\circ} = 4,30D$	$\mu = 4,24-4,28D$
$C_6H_5NH_2$	$\mu_{20^\circ} = 1,54D$	$\mu = 1,51D$
CH_3COCH_3	$\mu_{10^\circ} = 2,74D$	$\mu = 2,72D$

Pour déterminer n^2 nous pouvons opérer comme suit :

1° Loin des bandes d'absorption, nous pouvons utiliser comme formule de dispersion $n(\lambda)$ l'équation très simple de Cauchy : $n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2}$. Si n_1 et n_2 sont les indices pour deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 limitant de part et d'autre le spectre visible, nous voyons immédiatement que :

$$n^2 = \frac{n_1^2 \lambda_1^2 - n_2^2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}$$

2° Soient $R_{H\alpha}$ et $R_{H\gamma}$ les réfractions moléculaires calculées pour les longueurs d'ondes $\lambda_{H\alpha} = 6562,8 \text{ \AA}$, $\lambda_{H\gamma} = 4340,5 \text{ \AA}$.

$$R_\infty = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} R(\lambda) = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{\lambda_{H\alpha}^3 - \lambda_{H\gamma}^3}{\lambda_{H\alpha}^3 - \lambda_{H\gamma}^3} \frac{R_{H\alpha}}{R_{H\gamma}}$$

De l'expression de R_∞ on tire n_∞^2 .

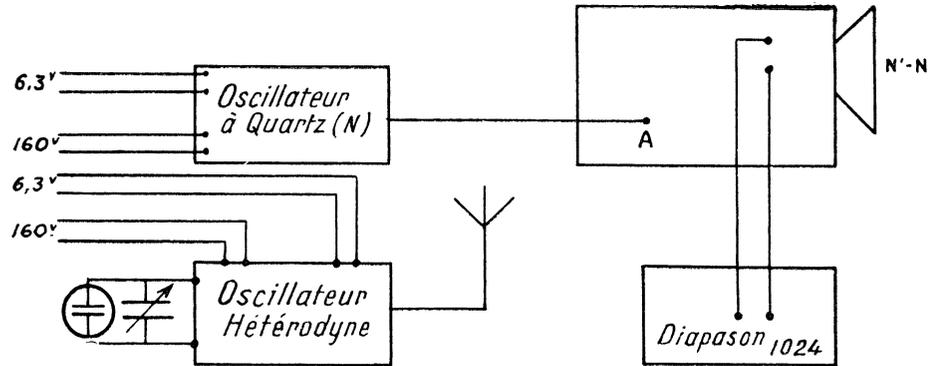
La méthode d'**ONSAGER-BÖTTSCHER** [12], simple et directe (la seule difficulté pratique résidant dans le calcul de n_∞^2) n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique de sorte que les moments ainsi déterminés ne peuvent être comparés aux moments de liaison déjà établis dérivant de mesures de moments par la méthode habituelle de **DEBYE**.

Cette théorie a été perfectionnée par divers auteurs [13], [14]. Un intéressant effort de synthèse a été fait récemment par **FRÖLICH** [15]. La nouvelle théorie contient comme cas particuliers les théories de **DEBYE** et d'**ONSAGER**.

Ces constructions théoriques ne permettent pas, en raison de leur complication mathématique, la détermination des moments.

B. -- APPAREILS ET TECHNIQUES DE MESURES.

a) Mesures des constantes diélectriques. — Nous avons employé la méthode dite des doubles battements hétérodyne dont voici le principe (fig. 1).



Nous disposons de deux émetteurs d'onde électromagnétique A et B couplés lâchement à un récepteur de radio R.

L'émetteur A est à fréquence fixe n_A (oscillateur à quartz), l'émetteur B est un oscillateur hétérodyne de fréquence variable n_B . On peut régler la fréquence n_B en agissant sur le condensateur variable K de l'hétérodyne de façon que l'onde de battement des ondes envoyées par A et B ait une fréquence audible. $n_B = n_A \pm \varepsilon$.

Nous pouvons faire varier très peu la fréquence ε du son en modifiant la capacité du condensateur étalon C mis en parallèle avec le condensateur K.

L'amplidiapason D rend un son fixe δ de $N = 1.024$ périodes par seconde. Pour une position déterminée de K il existe deux capacités C_1 et C_2 du condensateur étalon C pour lesquels nous annulons les battements (ou plus exactement créons un battement très lent) entre le son de battement ε et le son fixe δ ($\varepsilon \frac{N}{n} \approx \delta$).

$$\begin{aligned} n_B &= n_A + \delta \\ n_B &= n_A - \delta \end{aligned}$$

(fréquences des ondes émises par B sont respectivement pour C_1 et C_2 .)
Soit \mathcal{L} la self totale du circuit de B. La relation de Thompson appliquée au circuit en résonance permet d'écrire :

$$\text{I} \quad \begin{cases} (a) & 4 \pi^2 \mathcal{L} (K + c_1) (n_A + \delta)^2 = 1 \\ (b) & 4 \pi^2 \mathcal{L} (K + c_2) (n_A - \delta)^2 = 1 \end{cases}$$

En mettant en parallèle avec le condensateur étalon C le condensateur (cellule) à liquide de capacité à vide inconnue X nous reproduisons

l'extinction des battements ($\varepsilon \frac{d}{d} \delta$) (K et \mathcal{L} restant constants) pour deux nouvelles positions C'_1 et C'_2 de C .

On a maintenant :

$$\text{II} \quad \left| \begin{array}{l} (a) \quad 4 \pi^2 \mathcal{L} (K + c'_1 + X) (n_A + \delta)^2 = 1 \\ (b) \quad 4 \pi^2 \mathcal{L} (K + c'_2 + X) (n_A + \delta)^2 = 1 \end{array} \right.$$

La comparaison entre les équations I et II donne immédiatement :
 $X = C_1 - C'_1 = C_2 - C'_2$.

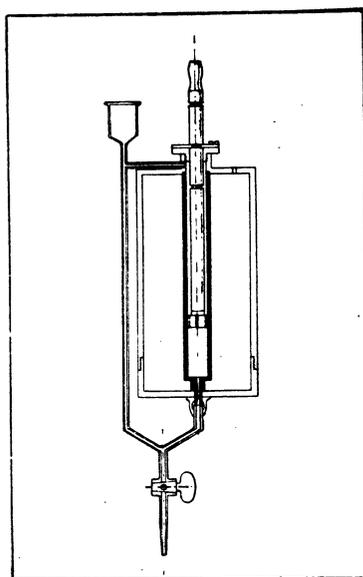


FIG. 2.

Dans la détermination des constantes diélectriques des solutions nous avons adopté une méthode relative. Les *p.i.s.* sont comparés à la constante diélectrique d'un corps de référence : le benzène ($\varepsilon_{20}'' = 2,28289$).

La cellule comprend une électrode interne portant 3 crans successifs 1-2-3 (*fig. 2*). En opérant comme il vient d'être décrit, entre deux positions de l'électrode interne (2 et 3 par ex.) nous mesurons la capacité d'une colonne de liquide de constante diélectrique x (à 20°).

Une manipulation identique est faite aussi avec le corps de référence. Soient C_2 et C_3 , les positions de C pour les 2 positions 2 et 3 de l'électrode interne quand on opère avec le liquide inconnu et C_{02} et C_{03} , quand on opère avec le corps de référence. Nous avons : pour une fréquence n_b :

$$\frac{x}{2,2829} = \frac{C_3 - C_2}{C_{03} - C_{02}}$$

Remarque : Les capacités et les selfs des fils de connexion s'éliminent

par différences successives car toutes ces pièces occupent la même position dans les deux mesures consécutives. Précautions à prendre : Dans toute mesure relative il est essentiel de se placer chaque fois dans des conditions rigoureusement semblables. Aussi avons-nous toujours opéré en adoptant le même sens dans la variation du son ϵ . pour toutes les mesures. Le sens choisi est du grave vers l'aigu. La self du circuit doit rester constante au cours d'une mesure. Aussi doit-on éviter tout déplacement des fils de connexion par suite des courants d'air...

Nous utilisons toujours les mêmes positions C_3 du condensateur étalon pour toutes les solutions et le solvant, et ce, en agissant, si nécessaire, sur K, de façon à opérer dans la même zone des capacités variables du condensateur étalon (*i.e.* dans la même portion de la courbe d'étalonnage).

Nous éliminons ainsi les petites imperfections de construction de celui-ci.

Description des appareils.

L'émetteur A (constructeur M. BAZIN, du Laboratoire de Physiologie de la Sorbonne) est un oscillateur à quartz de type courant (*fig. 3*). Sa fréquence propre est $N = 100$ kC, ce qui correspond à une longueur d'onde

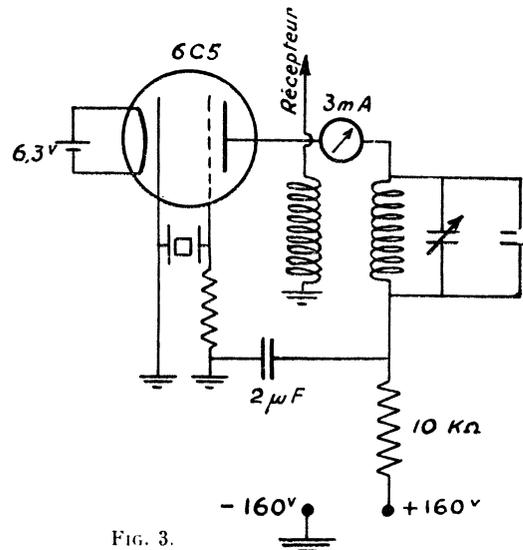


FIG. 3.

de 3.000 mètres. Longueur du quartz = 27 millimètres. Nous utilisons l'harmonique 9 ($\lambda = 333,3$ m.).

La triode oscillatrice est un 6C₅, tension de plaque : + 160 V, tension de chauffage de filament : 6,3 V. Courant de plaque au décrochage : $i = 3$ mA. L'émetteur B est un oscillateur hétérodyne (*fig. 2*) formé d'une pentode 6J7 Philipps montée en électro-couplé pour accroître la stabilité. La

Le thermostat, le système d'air comprimé pour l'équilibre rapide des températures, etc. ne méritent pas de mention spéciale. La température est réglée à 1 ou 2 dixièmes de degrés.

b) Mesure des densités. — Les mesures de densités ont été effectuées avec un pycnomètre de type de Sprengel-Otswald (capacité 5 cm³) fermé aux deux extrémités par des capuchons rodés pour éviter l'évaporation. Les pesées sont effectuées au 1/10^e de mmg. En prenant les précautions habituelles de la gravimétrie (le poids du pycnomètre restant constant), les densités sont mesurées avec 4 décimales.

c) Mesure des indices de réfraction. — Les mesures de n ont été faites au réfractomètre de Fery à lecture directe. Longueur d'onde utilisée : raie D de Na. Le réglage de la température est difficile et une erreur de un à deux dixième de degré produit une variation de $\Delta n = 5.10^{-5} - 1.10^{-4}$. Pour éliminer cette cause d'erreur nous étudions la variation de n en fonction de t dans un petit intervalle de température, par exemple si l'on veut obtenir n à 20° nous déterminons l'indice 15 et 25° de degré en degré. L'indice n à 20° est déterminé sur la courbe $n(t)$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. FRENKEL, Kinetic theory of liquids, Oxford (1946), 254 et ss.
- [2] P. DEBYE, Polar molecules. New-York (1929).
- [3] H. A. LORENTZ, Theory of electrons, note 55, page 303.
- [4] Cf., par ex., S. SUGDEN, Trans. Far. Soc., 30, 734 (1934).
- [5] L. E. SUTTON, Ann. Rep. Chem. Soc., 37, 56 (1940), cf. aussi ref. 24 (page 21), H. E. FINN, G. C. HAMPSON et L. E. SUTTON, J. Chem. Soc. (1938), 1254, et L. E. SUTTON, Trans. Far. Soc. 42, 174, (1946).
- [6] Cf. bibl. de l'effet de solvant par S. GLASSTONE, Ann. Rep. 33, 117 (1936).
- [7] L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
- [8] P. DEBYE, Phys. Z., 36, 100, 193 (1935), *ibid.* Ann. Physik, 28, 28 (1937).
- [9] R. H. FOWLER et P. DEBYE, Phys. Z., 36, 100, (1935), *ibid.*, Proc. Roy. Soc. (London), A. 149, I (1935).
- [10] E. BAUER, Cah. de Physique, 20, 17 (1944), *ibid.* 27, 33 (1945), cf. aussi E. BAUER et MASSIGNON, Trans. far. soc., 42, 12 (1946).
- [11] Cf., par ex. A. E. van ARKEL et J. L. SNOEK, Trans. Far. Soc., 30, 707 (1934),
- [12] C. J. F. BOTTSCHER, Physica, 6, 59 (1939).
- [13] J. KIRCKWOOD, J. Chem. Physics, 7, 908 (1939).
- [14] A. J. ANSELM, Acta Physico-Chim. URSS, 18, 499 (1943).
- [15] H. FROHLICH, Trans. Far. Soc., 44, 238 (1948), cf. aussi du même auteur : Theory of dielectrics (Oxford) (1949).

CHAPITRE III

Mesure détaillée des moments.

a) Préparations des solvants. — Les déterminations de moments ont été faites de préférence en solution benzénique à 20°, et si les corps étaient insolubles dans ce solvant, en solution dioxanique. Le benzène a été choisi comme solvant préférentiellement aux hydrocarbures non saturés (hexane, heptane) pour les raisons suivantes :

1. Le benzène a fait l'objet de nombreuses recherches et sa constante diélectrique peut être considérée comme parfaitement connue. En opérant dans le benzène, on compare ϵ des solutions à ϵ_0 du solvant prise comme constante de référence; ce qui réduit l'erreur sur P_{22} dont le calcul fait intervenir les variations $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_0$ et non les valeurs absolues ϵ_0 et ϵ .

2. On sait préparer du benzène très pur, parfaitement reproductible du point de vue de la constante diélectrique, ce qui n'est pas le cas des hydrocarbures hexane et heptane où il est fort difficile d'éliminer les isomères. L'idéal serait sans doute de l'hexane synthétique, mais la production en grande quantité de ce solvant (une mesure nécessite 150 à 200 cc. de solvant) poserait alors d'autres problèmes.

3. Le benzène n'a pas de moment. Et c'est d'autre part un excellent solvant.

Du benzène cryocopique (Prolabo), exempt de thiophène (vérification à la réaction de l'isatine) [1] et de sulfure de carbone est séché sur Cl_2Ca fondu blanc pendant plusieurs jours, cristallisé et distillé (Eb : 80°4). Le distillat est séché sur sodium filé (le Na doit rester brillant), rapidement filtré et mis en flacon hermétiquement bouché. Les constantes physiques sont :

$$\begin{aligned} F = 5^{\circ}39, \quad \text{Eb} = 80^{\circ}3, \quad d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 0,8785 \\ n_{\text{D}}^{20^{\circ}} = 1,5015. (\text{Litt. } 1,50144), \quad \epsilon_{20^{\circ}} = 2,2829 \end{aligned} \quad (2)$$

Le dioxane pur (Prolabo), séché sur Cl_2Ca est soumis à une série de cristallisations fractionnées jusqu'à fusion constante ($F = 12^{\circ}$), puis séché de nouveau sur Cl_2Ca , rectifié ensuite (Eb = 100°5) le distillat est séché sur Na.

$$\begin{aligned} F = 11^{\circ}8, \quad \text{Eb} = 100^{\circ}5-101^{\circ} \text{ (temp. non corrigée)} \\ d_{4^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1,0331, \quad n_{\text{D}}^{20^{\circ}} = 1,4225, \quad \epsilon_{20^{\circ}} = 2,226. \end{aligned}$$

b) Purification des corps à étudier. — Par les méthodes habituelles, en particulier il est indispensable que les corps soient bien secs.

c) Détermination du moment par la méthode des solutions diluées (Debye).

a) Préparation d'une gamme de solutions de titre croissant régulièrement.

b) Mesure de ε : déjà écrite. — $C_{03} - C_{02}$ doit faire l'objet d'une détermination précise. Cette détermination est reprise 5 ou 6 fois. Erreur relative : $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = 2 \cdot 10^{-4}$.

c) Mesures de d et n : ont déjà été décrites.

Précision de la mesure de μ . — A partir de l'équation IV (page 24) nous déduisons :

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta P_{2\infty} - \Delta R_{MD}}{P_{2\infty} - R_{MD}} + \frac{\Delta T}{T} \right]$$

$\frac{\Delta T}{T}$ peut être négligée devant les autres termes. R_{MD} , calculée à partir de n et de d du liquide ou des solutions, (si le corps étudié est solide à la température ordinaire) est très voisine de R_{MD} calculée par additivité sauf en cas d'exaltation de la réfraction moléculaire. Ex. : ald. salicylique, salicylate de méthyle (cf. p. 85). Le terme $\frac{\Delta R_{MD}}{P_{2\infty} - R_{MD}}$ est donc aussi négligeable.

L'erreur sur $P_{2\infty}$, est la résultante des erreurs sur les P_2 et sur l'extrapolation de P_2 quand $f_2 \rightarrow 0$.

Les erreurs relatives $\frac{\Delta d}{d}$ sont petites devant l'erreur $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$.

Calculons d'abord Δp_2 : on a : $\Delta p_2 = \Delta p_1 + \Delta \left(\frac{P_{12} - P_1}{W_2} \right)$, $\Delta p_1 \neq 0$ puisque ε_0 est supposée connue exactement (benzène). D'autre part

$$|\Delta p_{12}| = \frac{1}{d_{12}} \cdot \frac{|3\Delta \varepsilon|}{(\varepsilon_{12} + 2)^2} = 10^{-4} \text{ si } \varepsilon_{12} = 2,5 \text{ (limite supérieure de l'erreur).}$$

$$\Delta p_2 = \frac{1}{W_2} \Delta p_{12}$$

Or, la concentration massique varie entre 1 % (pour la solution la plus diluée, ce qui correspond à 0 gr. 2 de corps dissous dans 20 gr. de benzène) et 10 %. Δp_2 varie donc entre $1,5 \cdot 10^{-2}$ et $1,5 \cdot 10^{-3}$ C.C. Si $M_2 = 100$, par ex. ΔP_2 varie entre 1 et 0,1 cc.

Pour l'erreur sur l'extrapolation cf. courbe annexée à l'ex. étudié plus loin.

L'expérience a montré que dans la plupart des cas $\frac{\Delta \mu}{\mu} = 10^{-3}$.

EXEMPLE.

DIETHYL-ANILINE : $C_6H_5N(C_2H_5)_2$: $M_2 = 149$

Eb = 215°, $n_D^{20} = 1,5425$ (litt. $n_D^{22,3} = 1,54105$)

$$d_4^{20} = 0,9371 \text{ (litt. : 0,9351)}$$

f_2	d_{12}	ε_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,2829	0,3410 ₀	
0,010482	$0,8798 \pm 10^{-4}$	$2,334 \pm 5.10^{-4}$	$0,3498_1 \pm 10^{-4}$	$0,788 \pm 0,005$
0,020593	$0,8804 \pm 10^{-4}$	2,383	$0,3582_6 \pm 10^{-4}$	$0,778 \pm 0,003$
0,027943	$0,8806 \pm 10^{-4}$	2,414	$0,3637_8 \pm 10^{-4}$	$0,778 \pm 0,002$
0,030964	$0,8811 \pm 10^{-4}$	2,341	$0,3666_7 \pm 10^{-4}$	$0,778 \pm 0,001$

$$R_{MD} \text{ mes.} = 50,15 \text{ cc.}, \quad R_{MD} \text{ calc. (syst. de Eisenlohr)} = 50,24 \text{ cc.}$$

$$P_2 \infty = 0,79 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_2 \infty = 117,7 \pm 1,5 \text{ cc.}$$

$$P_{or} = 67,6 \pm 1,5 \text{ cm}^3$$

$$\mu = 1,80 \pm 0,02 \text{ D.}$$

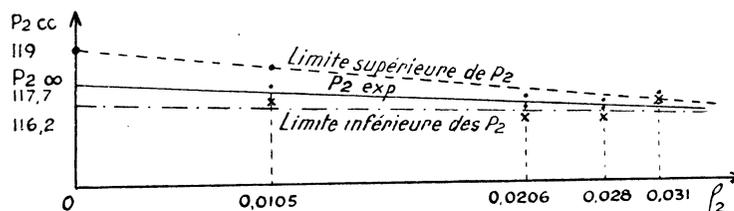
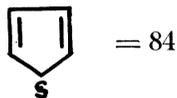


Fig. 1. — Variation de P_2 avec f_2 .

Détermination du moment par la méthode d'Onsager-Bottscher.
A partir de l'équation (1) (p. 25) nous calculons l'erreur relative

$$\frac{\Delta \mu}{\mu} = \frac{(2\varepsilon^2 + n^2) \Delta \varepsilon}{2\varepsilon(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon - n^2)} + \frac{F(\varepsilon, n^2) \Delta(n^2)^*}{2(n^2 + 2)^2(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)} - \frac{\Delta d}{2d} \approx 10^{-3}$$

Exemple : Thiophène



= 84

$$d_4^{15} = 1,0718, \quad d_4^{20} = 1,0639 \text{ (litt. } d_{20}^{20} = 1,066)$$

n_1 pour la raie violette de Hg à $17^\circ 8' = 1,5277_8$ (Pullfrich)

n_2 pour la raie verte de Hg à $17^\circ 8' = 1,5450$ (Pullfrich)

$$n_\infty^2 = 2,255, \quad \varepsilon = 2,962 \text{ à } 15^\circ$$

$$\mu_{15^\circ} = 0,55 \text{ D.}$$

Autres déterminations :

$\mu = 0,63$ (4), $0,63$ (5), $0,53$ (Sol. dioxanique) (6), $0,58$ (gaz) (7),
 $0,53$ (9).

* $F(\varepsilon, n^2) = -[(\varepsilon + 2n^2)(n^2 + 2)^2 + (2n^2 + 2)(2\varepsilon + n^2)(\varepsilon - n^2)]$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] La purification du benzène est décrite en particulier par L. GILLO dans :
Ann. Chim. (12), 326 (1939).
 - [2] TAVASSOLI, J. Phys. et Ra., 3, 189 (1942).
 - [3] M^{me} MOURADORF, Thèse, Paris. (1948), Ann. phys. Fr., 4, 310, (1949).
 - [4] O. HASSEL et E. NAESHAGEN, Tidskr. Kjem. Bergvaesen, 10, 81 (1930).
 - [5] JACKSON cité par COWLEY et PARTINGTON, J. Chem. Soc., 1259 (1933).
 - [6] W. D. KUMMLER et C. W. PORTER, J. Am. Chem. Soc., 56, 2549 (1934).
 - [7] KUBO, Sci. Paper. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokio) 29, 122 (1936).
 - [8] R. J. W. LE FÉVRE, Dipole moments, Methuen monographs (1938), p. 112.
 - [9] K. KISWAMY et H. FREYSER, J. Am. Chem. Soc., 69 218 (1949).
-

CHAPITRE IV.

ÉTUDE DES MOMENTS ÉLECTRIQUES DES ALCOOLS ALIPHATIQUES.

Diverses questions se posent au sujet des polarités des corps de même fonction chimique, de configuration moléculaire différente. La série des alcools aliphatiques présente quelques particularités par rapport aux autres séries qu'il nous a paru intéressant d'examiner d'un point de vue critique.

La série des alcools normaux a déjà été étudiée par divers auteurs. Ayant relevé certaines divergences entre les déterminations antérieures, il était utile de reprendre certaines d'entre elles.

Les nombres donnés par les auteurs diffèrent un peu suivant la méthode utilisée. Les comparaisons doivent donc se faire entre nombres déterminés dans les mêmes conditions.

Une autre source de divergence est l'adoption du terme P_A . Les moments locaux du groupe C-O-H étant assez petits (voir plus loin) P_A doit être petit (1).

Nous avons vérifié, sur l'octanol que R_{MD} était sensiblement égale à la valeur adoptée par Sugden pour $P_E + P_A = 1,05 P_E$ (2).

En effet,

$$P_E = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} R_M(\lambda) = \frac{\lambda^2 H_\alpha - \lambda^2 H_\gamma}{\frac{\lambda^2 H_\alpha}{R_{MH_\alpha}} - \frac{\lambda^2 H_\gamma}{R_{MH_\gamma}}} = 39,68 \text{ cm}^3.$$

$\lambda_{H_\alpha} = 6562,8 \text{ A}^\circ$, $\lambda_{H_\gamma} = 4340,5 \text{ A}^\circ$, R_{MH_α} et R_{MH_γ} sont calc. à partir des incréments atomiques de Eisenlohr

$$P_E + P_A : 1,05 \times P_E : 41,7 \text{ cc}$$

$$\text{or } R_{MD} \text{ mes} = 40,56 \text{ cc}, \quad R_{MD} \text{ calc. (syst. Eisenlohr)} = 40,669 \text{ cc}$$

La différence de l'ordre de 1 cc. accroît l'erreur sur μ de un centième de D.

Selon Cartwright et Errera (3) P_A pour l'octanol serait de 4,5 cc., valeur qui paraît beaucoup trop grande. Ce qui n'est pas étonnant étant données les erreurs considérables sur les mesures d'indice dans l'infra-rouge.

Les résultats des mesures de moments des alcools normaux sont inscrits dans le tableau I.

TABLEAU I

ALCOOLS A CHAINE NORMALE

ALCOOLS

MOMENTS EN D.

	Mesures personnelles		autres déterminations	
	20° (Solv. benzène)			
Pentanol	1,7 ₁	1,63 (1,2), 1,66 (3), 1,65 (4)	1,70 (5)	
Hexanol	1,7 ₂	1,64 (6)		
Octanol	1,7 ₂	1,67 (6,7), 1,71 (7)		
Nonanol	1,7 ₂	1,60 (6)		
Décanol	1,7 ₄	1,63 (6)		
Undécanol	1,7 ₄	1,66 (4)	1,70 (8).	

- [1] J. ERRERA et M. L. SHERILL, J. Am. Chem. Soc. 52, 1993 (1930).
 [2] J. D. STRANATHAN, Phys. Rév., 31, 153 (1928).
 [3] K. HIGASI, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio. 11, 737 (1932).
 [4] C. P. MAHANTI, Z. Physik, 94, 220 (1935).
 [5] J. A. TOUSSAINT et H. WENZKE, J. Am. Chem. Soc., 57, 668 (1935).
 [6] P. E. MAHANTI et D. N. DASGUPTA, J. Indian. Physics, 3, 467 (1929), (ces nombres sont très peu sûrs).
 [7] C. P. SMYTH et W. N. STOOPS, J. Am. Chem. Soc., 51, 3312 (1929).
 [8] C. P. SMYTH, Diélectric constant and molecular structure (1931) page. 87.

DISCUSSION.

Les moments des alcools normaux en C₁, C₂, C₃, C₄, C₇ et C₁₂ sont aussi égaux à 1,7 D.

a) Le moment des alcools est donc constant et égal à 1,7₂, il en résulte que la polarité est essentiellement localisée au groupe COH. (V. plus loin.)

b) Le moment du groupe COH peut être considéré comme la résultante des moments partiels $\mu_{C-O} = 0,86$ D et $\mu_{HO} = 1,53$ D (tiré du moment de H₂O) = 1,8 D. En adoptant pour l'angle COH la valeur de 110° (diff. électronique) on trouve que μ_{COH} , égal à 1,7 D est orienté à 83 — 84° de l'axe CO (voir fig.).

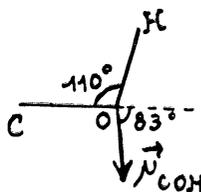


Fig. 1

c) L'invariance du moment avec la longueur de la chaîne est inattendue et ne se retrouve pas dans les autres séries (cf. tableau 2).

TABLEAU II (4) DES MOMENTS DE R — X

R	F	Cl	Br	I	NO ₂	CN
méthyl	1,81	1,87	1,78	1,59	3,50	3,94
ethyl	1,92	2,05	2,02	1,90	3,70	4,04
n.propyl	—	2,10	2,15	2,01	3,72	4,05
n.butyl	—	2,09	—	—	—	—
n.amyl	—	2,12	2,15	—	—	—
n.heptyl	—	—	2,19	—	3,73	—
i.propyl	—	2,15	—	—	—	—
i.butyl	—	2,04	2,20	—	—	—
s.butyl	—	2,12	—	—	—	—
t.butyl	—	2,13	—	—	—	—

N. B. — Ces moments correspondent à des mesures effectuées sur des gaz.

Nous proposons plus loin deux explications de cette invariance du moment des alcools.

Nous nous sommes alors demandé si les alcools ramifiés possédaient eux aussi le même moment, les effets d'induction pouvant être différents sur les liaisons C—C et sur les liaisons C—H, voici les résultats :

TABLEAU III

Alcools	μ à 20° (solv.benzène)
Alcool isoamylique	1,72
Isopropyl 5 nonanol 5	1,68
Propyl 4 octanol 4	1,72
Méthyl 2 propyl 4 hexanol 4	1,68
triméthyl 2, 4, 6.heptanol 4	1,71
Heptanol 1	1,71
» 2	1,71
» 3	1,71
» 4	1,71

Nous pouvons ajouter à ce tableau les moments des heptanols isomères (cf. réf. 1 du tableau I).

a) Pour expliquer cette invariance de moment, rappelons d'abord que les effets d'induction sur une chaîne s'expliquent par une propagation de proche en proche de la perturbation apportée par le dipole inducteur dans le système polarisable. Ainsi, si l'on suppose que le dipole situé sur le C₁, le moment induit primaire sur le groupement voisin (numéroté 2)

induit à son tour sur le groupement 3 et ainsi de suite. Les moments induits décroissent d'ailleurs très rapidement, la décroissance étant en $\frac{1}{3(n-1)}$, r distance du dipole inducteur au centre polarisable, n numéro du groupement (voir *fig. 2*).

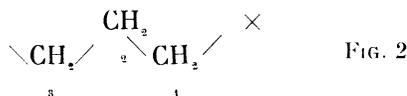


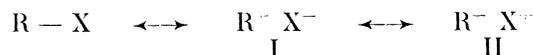
FIG. 2

Le tableau III montre en effet que le moment devient constant à partir du terme en C_4 .

En solution, les effets d'induction sont moins nets en raison : *a*) de l'effet de solvant; *b*) de la réduction dans le rapport $\frac{1}{\epsilon_0}$ des moments induits ($\epsilon_0 = p. i. s.$ du solvant utilisé).

Ce simple effet d'induction difficile à estimer en raison de l'incertitude sur la situation des dipôles ne paraît pas suffisant pour expliquer des écarts aussi sensibles (Tab. II).

b) Si nous considérons une molécule $R-X$ (la liaison polaire étant la liaison $C-X$) nous pouvons écrire en termes de résonance



La charge + ou — est sur le carbone lié à X.

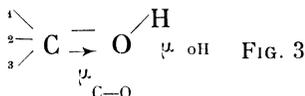
La stabilité des schémas I et II dépend des stabilités propres des ions R^+ et R^- . Polaniji et coll. [5] ont démontré que les ions R^+ ont un plus grand poids de probabilité que les ions R^- . D'autre part, l'ion R^+ a un poids de probabilité d'autant plus grand que le radical R est plus compliqué (*i. e.* comprend plus de C.) (car le nombre des schémas ioniques croît avec le nombre de C). Nous concluons donc d'après ces remarques que la polarité d'une liaison $C-X$ croît avec la complication de R.

Le moment de la molécule par suite croît également avec la complication de R.

On peut aussi considérer l'effet inductif de X sur la chaîne carbonée (*v.* plus loin).

Le groupe COH est complexe du point de vue polaire.

a) Si l'on se place à proximité, *i. e.* sur les liaisons adjacentes de COH, les effets d'induction sont dus à l'action séparée des moments de CO et de OH. Les moments induits suivant les liaisons adjacentes 1, 2, 3 sont très petits en raison de la faible polarisabilité des liaisons $C-H$ ou $C-C$ (*v.* *fig. 3*).



Les déplacements électroniques sont longitudinaux essentiellement car les liaisons C—C ont un rapport des polarisabilités transversales et longitudinales égal à 0,01 [6].

Nous pouvons alors penser que le moment 1,7 D observé pour tous les alcools est la résultante de tous les moments $\mu = \mu_{C-O} + \mu_{H-O} + \mu_1 + \mu_2 + \mu_3$, les μ_i^* sont très voisins qu'il s'agisse d'une liaison C—H ou d'une liaison C—C, car le rapport des polarisabilités moyennes est : $\frac{\alpha_{C-C}}{\alpha_{C-H}} = 1,2^{**}$

Notons aussi que le moment induit par μ_{O-H} sur la liaison C—O est très faible à cause de la valeur de l'angle de l'oxygène [110] voisine de un dr. Cette petite variation de la polarité de C—O ne se transmet donc pas sur les liaisons adjacentes au groupement C—OH.

b) Si l'on se place maintenant loin du groupement C—OH, les effets d'induction sont causés par le moment résultant

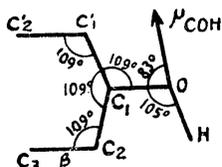


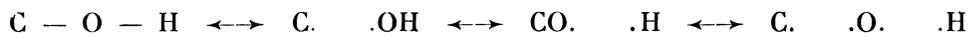
FIG. 4

μ_{C-OH} à 83° de l'axe C—O. La figure ci-contre montre que dipôle résultant μ_{COH} est presque orthogonal à la liaison C_2-C_3 en β de C—OH, quand celle-ci est dans le plan ou à proximité du plan OC_1C_2 , ce qui advient au

cours de la rotation de la liaison C_2-C_3 autour de la liaison C_1-C_2 ; l'effet d'induction est alors nul. Les effets d'induction directe sur les autres liaisons $C_3-C_4 \dots$ sont trop faibles pour être décelés; ils sont d'ailleurs variables avec le temps en raison de la flexibilité de la chaîne aliphatique et de la rotation de OH.

Les effets d'induction secondaires sur C_2-C_3 par $\mu_{C_1-C_2}$, sur C_4-C_5 par $\mu_{C_2-C_3}$, etc..., sont négligeables.

La deuxième cause de l'accroissement du moment dans une molécule R—X avec la complication de R est plus difficile à saisir pour les alcools. En premier lieu la seule liaison affectée par la contribution des schémas ioniques $R^+ - X^- \dots$ est la liaison C—O. Etant peu polaire, ces variations de polarité sont négligeables en première approximation. Il est aussi probable que la résonance $R-C-O \leftrightarrow R-C^+-O^- \leftrightarrow R-C=O^+$ ne dépendant habituellement que de R qui soit considérablement perturbée ici, par la mésomérie propre du groupement C—OH, qui se traduit par la contribution des schémas [5].



Notons aussi que l'énergie de la liaison C—O (bond strength) est remarquablement constante pour tous les alcools et est égale à 87 kcal/mol. [5].

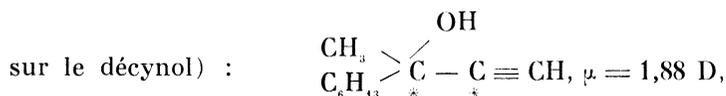
* Tous les moments induits considérés ici le sont sur les liaisons et non sur les groupements. Ces derniers sont négligeables car les moments induits séparément par μ_{CO} et μ_{OH} sont à peu près opposés.

** Ces moments induits sont très petits en raison de la distance relativement grande entre le dipole principal μ_{OH} et la chaîne carbonée.

Cette invariance de l'énergie de liaison (bond strength) à rapprocher de la constance du moment des alcools montre clairement que la liaison C—O a une polarité indépendante de la nature des radicaux fixés au C.

Examinons l'effet inductif de l'oxygène. Les électro-négativités de C, O, H sont respectivement (Pauling) 2, 5, 3, 5, et 2, O. On voit donc que l'O exerce de façon plus prononcée son effet inductif suivant la liaison O—H que sur la liaison C—O. La charge δ^- acquise par l'O par effet inductif suivant O—H réduit considérablement son électro-négativité vis-à-vis du C et par suite son action sur la chaîne carbonée. On a ici un exemple frappant d'effet de charge sur l'électro-négativité d'un atome.

En introduisant une triple liaison en α du C porteur de l'oxyhydrile, nous observons un accroissement de moment de 0,2 D (mesure effectuée



ce nombre 1,88 D est égal aux moments des alcools α acétyléniques à chaîne normale déjà déterminés [7].

hydroxy 1 heptyne 2	$\mu = 1,89 \text{ D}$
hydroxy 1 octyne 2	$\mu = 1,89 \text{ D}$

cet accroissement de moment s'explique :

1) Par un effet d'induction sur la triple liaison. L'étude des effets d'induction dans la série des alcools saturés a déjà montré leur faible importance. En raison de la situation de C O H, l'action de celui-ci sur la triple liaison se fait à travers l'espace et est par suite assez faible. La

polarisabilité moyenne $\alpha \text{ moy} = \frac{2 \alpha \text{ tr} + \alpha \text{ l}}{3}$ est multipliée par le facteur 1, 5, et le rapport $\frac{\alpha \text{ tr}}{\alpha \text{ l}}$ par le facteur 36, quand on passe d'une simple

à une triple liaison. On en déduit que le déplacement des électrons de la triple liaison un peu plus grand que celui des électrons d'une liaison simple fait apparaître un très faible moment induit non collinéaire à l'axe C—C.

2) Par l'existence d'un petit moment localisé sur la liaison σ , C—C causé par la différence d'électro-négativité entre un C acétylénique (sp) et un C tétraédrique (sp_3). Nous pouvons adopter pour ce moment le moment du méthylacétylène : $\mu \text{ gaz} = 0,72$ [8].

En composant les dipôles $\mu \text{ COH} = 1,7 \text{ D}$, à 83° de l'axe C—O et $\mu \text{ C}_{\alpha 1} - \text{C}_{\alpha 2}$, on trouve (compte tenu de la rotation de OH) $\mu_{\text{cal}} = 1,87 \text{ D}$, en bon accord avec $\mu_{\text{exp}} = 1,88 \text{ D}$.

* $\alpha \text{ tr}$: polarisabilité suivant la direction perpendiculaire à la liaison; $\alpha \text{ l}$: polarisabilité suivant la direction de l'axe de la liaison.

L'accord entre $\mu_{calc.}$ et $\mu_{obs.}$ (§ 2) montre la faible importance des effets d'induction (§ 1) dans les alcools α acétyléniques.

Par contre, la contribution du moment du groupe $C_{at} - C \equiv CH = 0,7$ D est essentielle pour expliquer l'accroissement de moment observé quand on passe des alcools saturés aux alcools α acétyléniques.

Problème de la rotation du groupement O H. — Le moment électrique ne permet pas de résoudre cette question quand la molécule ne contient qu'un dipole mobile.

On sait, depuis une quinzaine d'années, que les mesures thermodynamiques (chaleur spécifique, entropies [19]), spectroscopiques [20] ont révélé l'existence de barrières de potentiel susceptibles de restreindre dans une certaine mesure la rotation des groupements autour d'une liaison simple. La hauteur de ces barrières est assez imprécise, de l'ordre de 2.500 à 3.000 cal/mol pour l'éthane (rotation autour de C—C), de 3.000 cal/mol pour les alcools (rotation de OH autour de C—O) [21].

Par suite de la symétrie du tétraèdre CH_3 nous devons observer 3 trous de potentiel à 120° l'un de l'autre. HALFORD [21] propose l'expression :

$$V = \frac{V_0}{2} (1 - \cos 3\theta), \quad \theta = \text{angle de torsion de la liaison C—C. Ces}$$

barrières de potentiel paraissent sensiblement supérieures à l'énergie thermique d'agitation moyenne, égale à 600 cal/mol à 20° et sont suffisantes pour empêcher une rotation continue du dipole OH mais non des rotations très fréquentes. On estime, en effet, à 3.000 cal/mol (EYRING [22]) l'énergie susceptible de restreindre un peu la rotation et à 20.000 cal/mol, celle nécessaire à l'immobilisation complète du dipole. Nous pensons que le dipole OH peut effectuer des librations de part et d'autre des trous de potentiel.

Si l'on considère maintenant un milieu de N molécules (avec N assez grand), le dipole OH, considéré un instant t donné, est réparti différemment quand on passe d'une molécule à l'autre. La probabilité de configuration moléculaire pour laquelle OH est au voisinage des trous étant cependant plus grande (rotation restreinte). Nous supposons donc en première approximation un mélange équiparti d'isomères rotationnels (flexibles).

Cette supposition est raisonnable, elle explique, en particulier, l'accord entre $\mu_{obs.}$ et $\mu_{calc.}$ (toutes les liaisons étant supposées parfaitement mobiles) noté dans les glycols $CH_2OH - (CH_2)_n - CH_2OH$ ($n > 2$) [22] et dans les diesters $COOC_2H_5 - (CH_2)_n - COOC_2H_5$ [23]. (cf. p. 66).

Nous avons étudié 2 β céto-alcools à grand encombrement stérique pour vérifier que le moment calculé suivant l'hypothèse de la libre rotation de OH correspond bien au moment expérimental :

OCTANOL I

$$(\text{Eb}_{16\text{ mm}} = 98^\circ, \quad d_{4}^{20^\circ} = 0,8270, \quad n_{\text{D}}^{20^\circ} = 1,4294)$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,01643	0,8772	2,349	0,3536	0,80 _s
0,021240	0,8768	2,3595	0,3559	0,77
0,022075	0,8764	2,370	0,3575 ₇	0,80
0,024160	0,8750	2,436	0,3706 ₇	0,82
0,05667	0,8727	2,487	0,3797 _s	0,77
0,09117	0,8686	2,629 ₅	0,4053 ₂	0,79

$$p_{2\infty} = 0,80 \pm 0,01 \text{ cc}, \quad P_{2\infty} = 104 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$\text{RMD mes.} = 40,56 \text{ cc.}, \quad \text{RMD calc.} = 40,669 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,72 \pm 0,02 \text{ D}$$

NONANOL I

$$(\text{Eb}_{17\text{ mm}} = 111^\circ, \quad d_{4}^{20^\circ} = 0,8297, \quad n_{\text{D}}^{20^\circ} = 1,4344)$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,006625	0,8776	2,308	0,3460	0,75
0,008450	0,8774	2,313 ₅	0,3476 ₇	0,74
0,01064	0,8768	2,318 ₆	0,3491 ₀	0,75
0,03523	0,8741	2,374 ₄	0,3594 ₃	0,74 ₇
0,05778	0,8725	2,503 ₃	0,3826 ₄	0,75 ₃
0,06930	0,8719	2,554 ₈	0,3915 ₀	0,75 ₉

$$p_{2\infty} = 0,75 \pm 0,01 \text{ cc.} \quad P_{2\infty} = 108 \pm 1,66.$$

$$\text{RMD mes.} = 45,14 \text{ cc.}, \quad \text{RMD calc.} = 45,287 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,72 \pm 0,02 \text{ D}$$

DECANOL I

$$(\text{Eb}_{14\text{ mm}} = 122, \quad d_{4}^{20^\circ} = 0,8330,)$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,02251	0,8762	2,370	0,3578	0,72
0,02708	0,8760	2,380	0,3600 ₀	0,71
0,03431	0,8745	2,436	0,3701 ₀	(0,75)
0,05233	0,8716	2,503	0,3830 ₀	(0,75)
0,06406	0,8705	2,534	0,3887 ₅	0,73

$$p_{2\infty} = 0,72 \pm 0,01 \text{ cc.} \quad P_{2\infty} = 112 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$\text{RMD mes.} = 49,74 \text{ cc.}, \quad \text{RMD calc.} = 49,905 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,71 \pm 0,02 \text{ D.}$$

UNDECANOL I

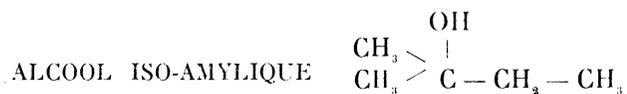
$$(\text{Eb}_{15} = 134^{\circ}, d_{4}^{20^{\circ}} = 0,8334, n_{\text{D}}^{20^{\circ}} = 1,4419)$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,0072	0,8778	2,313	0,3467 ₃	0,70 ₈
0,01607	0,8765	2,344	0,3532 ₄	0,70
0,02104	0,8763	2,367	0,3572 ₅	0,70
0,03359	0,8745	2,405	0,3647 ₄	0,69

$$p_{2\infty} = 0,70 \pm 0,01 \text{ cc.}, P_{2\infty} = 120 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$\text{RMD}_{\text{mes.}} = 54,59 \text{ cc.}, \quad \text{RMD}_{\text{calc.}} = 54,523 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,71 \pm 0,02 \text{ D.}$$



f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,033544	0,8752	2,423	0,3677	1,05
0,034656	0,8749	2,428	0,3686	1,04
0,04067	0,8745	2,448	0,3696	0,97
0,089574	0,8680	2,696	0,4158	0,98

$$p_{2\infty} = 1,04 \pm 0,02 \text{ cc.}, P_{2\infty} = 91 \pm 2 \text{ cc.}$$

$$\text{RMD}_{\text{calc.}} = 26,815 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,72 \pm 0,01 \text{ D.}$$

ISOPROPYL — 5 — NONANOL — 5

$$(d_{4}^{20^{\circ}} = 0,8505, n_{\text{D}}^{20^{\circ}} = 1,4454)$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,011996	0,8771	2,327	0,34969	0,65 ₃
0,024365	0,8759	2,366	0,3572 ₂	0,63 ₁
0,035482	0,8750	2,411	0,3655 ₀	0,63 ₅
0,46706	0,8734	2,432	0,3700 ₀	0,619
0,058684	0,8723	2,462 ₄	0,3756 ₈	0,611

$$p_{2\infty} = 0,64 \pm 0,01 \text{ cc.}, P_{2\infty} = 119 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$\text{RMD}_{\text{mes.}} = 57 \text{ cc.}, \quad \text{RMD}_{\text{calc.}} = 59,141 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,68 \pm 0,02.$$

PROPYL — 4 — OCTANOL 4

$$(E_{b_{11mm}} = 99^\circ, d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0,8383, n_D^{20^\circ} = 1,4405)$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,01681	0,8765	2,344 ₄	0,3530 ₇	0,69 ₇
0,02866	0,8748	2,380 ₄	0,3679 ₇	0,68 ₃
0,04099	0,8735	2,421	0,3669 ₂	0,67
0,05352	0,8717	2,452	0,3742 ₀	0,65 ₉
0,06776	0,8703	2,493	0,3831 ₃	0,656

$$p_{2\infty} = 0,69 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 118,7 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 51 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 54,523 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,74 \pm 0,02 \text{ D.}$$

METHYL — 2 — PROPYL — 4 — HEXANOL 4

$$(d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0,8663, n_D^{20^\circ} = 1,4404)$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,01761	0,8757	2,349 ₆	0,35430	0,70 ₆
0,03043	0,8751	2,385 ₅	0,3610 ₀	0,67 ₆
0,04451	0,8739	2,431 ₇	0,3696 ₇	0,67 ₄
0,05972	0,8722	2,483	0,3793 ₀	0,67 ₁

$$p_{2\infty} = 0,69 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 109 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 49,23 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}}$$

$$\mu = 1,68 + 0,02 \text{ D.}$$

TRIMETHYL — 2 — 4 — 6 — HEPTANOL 4

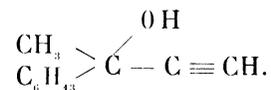
$$(E_{b_{20mm}} = 12^\circ, d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0,8285, n_D^{20^\circ} = 1,4319)$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,017957	0,8743	2,344	0,3539 ₆	0,71
0,030280	0,8738	2,398	0,3638 ₄	0,72 ₆
0,044108	0,8728	2,447	0,3728	0,71 ₄
0,052920	0,8711	2,465 ₅	0,3766 ₄	0,70

$$p_{2\infty} = 0,71 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 112 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 49,53 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 49,905 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,71 \pm 0,02 \text{ D.}$$



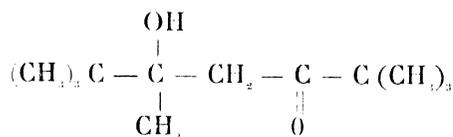
DECYNOL RAMIFIÉ

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,017654	0,8768	2,365	0,3566 ₇	0,79 ₈
0,027720	0,8767	2,419	0,3665 ₂	(0,82)
0,036083	0,8767	2,452	0,3723 ₈	0,79 ₅
0,051874	0,8740	2,518	0,3844 ₃	0,78 ₇

$$p_{2\infty} = 0,80 \pm 0,005 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 123 \pm 0,7 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc.}} = 47,908 \text{ cc.}$$

$$n = 1,88 \pm 0,01 \text{ D.}$$

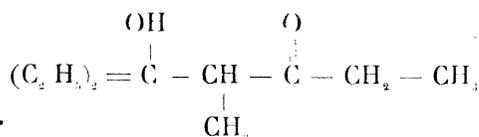


w_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,02006	(0,8773)	2,399 ₅	0,3626 ₀	1,42
0,02678	0,8790	2,447	0,3702 ₃	1,43 ₃
0,05873	0,8818	2,661	0,4041 ₁	1,41

$$p_{2\infty} = 1,43 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 286 \pm 3 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc.}} = 59,228 \text{ cc.}$$

$$n = 3,27 \pm 0,01 \text{ D.}$$



f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,02712	0,8806	2,726	0,4147	1,62
0,03587	0,8811	2,880	0,4373	1,61
0,05687	0,8815	3,030	0,4600	1,59

$$p_{2\infty} = 1,61 \pm 0,02 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 280 \pm 3 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc.}} = 49,916 \text{ cc.}$$

$$n = 3,30 \pm 0,05 \text{ D.}$$

BIBLIOGRAPHIE

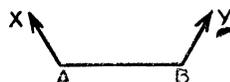
- [1] L. P. SUTTON, Ann. Rep. Chem. Soc., 37, 63 (1940).
 - [2] S. SUGDEN, J. Chem. Soc., 1779 (1937).
 - [3] CARTWRIGHT et J. ERRERA, Proc. Roy. Soc. London, A 154, 138 (1934).
 - [4] R. H. WISWALL J., C. T. SMYTH, J. chem. Physics, 9, 356 (1941).
 - [5] E. G. BAUGHAN, N. G. EVANS et M. POLANYI, Trans. Far. Soc., 37, 377 (1941),
cf. aussi M. POLANYI, j. chim. phys. 46, 235 (1949).
 - [6] K. DENBIGH, Trans. Far. Soc., 36, 936 (1940).
 - [7] J. A. TOUSSAINT, H. H. WENZKE, J. Am. Chem. Soc., 57, 668 (1935).
 - [8] H. E. WATSON et K. L. RAMASWAMY, Proc. Roy. Soc. London, A 156, 130 (1936).
 - [9] Résumé et bibl. (1938-41) de la question par THOMPSON, Ann. Rep. Chem. Soc., 38, 46 (1941). Pour la bibl. antérieure à 1938 *cf.* S. GLASSTONE, *ibid.* 32, 66 (1935) et aussi Symposium de la thermodynamique, chem. rev. 27, 850 (1940).
 - [10] *Cf.* res. et bibl. dans Sutherland, Ann. Rep. Chem. Soc., 35, 42 (1938).
 - [11] O. HALFORD J. Chem. Physics, 17, 117 (1949).
 - [12] H. EYRING, J. Am. Chem. Soc., 54 3191 (1932), *cf.* aussi : S. GLASSTONE Theoretical Chemistry, an Nostrand, New-York (août 1948), p. 415 et ss.
 - [13] C. P. SMYTH et W. S. WALLS, J. Ann. Chem. Soc., 53, 2115 (1931).
 - [14] C. P. SMYTH et W. S. WALLS, *ibid.*, 53, 527 (1931).
-

CHAPITRE V

ÉTUDE DE LA ROTATION DE LIAISON DANS LES GLYCOLS ACÉTYLÉNIQUES

I. — POSITION DU PROBLÈME.

Considérons une molécule flexible du type :



la chaîne A — B étant droite,

Exemples : a) X — CH₂ — CH₂ — Y

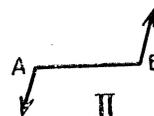
b) X — CH₂ — — CH₂ — Y

c) X — CH₂ — C ≡ C — CH₂ — Y

(X, Y désignant soit un halogène, soit un oxhydrile).

Toutes ces molécules ont un, ou trois, axes de rotation suivant que X est un halogène ou un oxhydrile.

Nous appellerons configurations cis et trans les configurations planes I et II.



Pour toutes ces molécules l'expérience montre que le moment mesuré est compris entre μ_1 et μ_{II} .

Soit W le potentiel d'interaction des dipôles. Nous pouvons, en première approximation, ne tenir compte que du potentiel électrostatique.

$$W = \frac{\mu_X \mu_Y}{d^3} (2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 - \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \gamma).$$

α_1, α_2 angles de $\vec{\mu}_X$ et $\vec{\mu}_Y$ avec l'axe polaire AB, γ angle des plans ABX et ABY, d : distance des dipôles.

Cas particuliers

1) Ethane (cas (a) où X = Y = H). Les écarts entre les grandeurs thermodynamiques (chaleur spécifique, entropie) mesurées et calculées par application du 3^e principe, ont été interprétées par divers auteurs suivant l'hypothèse d'une barrière de potentiel de $3000 \pm 500 \text{ cal}_{\text{mol}}$ (1).

Le spectre Raman révèle une barrière de $2000 \text{ cal}_{\text{mol}}$, cette barrière est probablement due à une interaction de van der Waals des hydrogènes.

La barrière de potentiel observée est très petite, inférieure à 500 cal/mol [4], égale à 31,6 cal/mol selon une détermination récente [5], probablement en raison du champ libre autour du C acétylénique. Elle ne peut, par conséquent, restreindre tant soit peu la rotation de CH_3 autour de C—C.

INTERPRÉTATION DE L'INÉGALITÉ : $\mu_{II} < \mu < \mu_I$

Nous pouvons interpréter cette inégalité de cinq façons :

a) Le milieu formé par N molécules est un « mélange » en proportion convenable de molécules cis et trans. Ce serait le cas du dichloréthane selon certains auteurs [6].

b) La molécule possède une configuration rigide distordue intermédiaire entre les configurations cis et trans (ex. le benzile, l'hydrazine et l'eau oxygénée).

c) La molécule est flexible. Certaines liaisons sont complètement ou partiellement libres. Toutes les combinaisons étant théoriquement possibles.

d) Les dipôles de la molécule effectuent de petites librations autour de la configuration privilégiée décrite en b (ex. dérivés, substitués en ortho du diphenyle à haute température, cf. p. 103).

e) Les dipôles effectuent de petites librations autour de la configuration cis ou autour de la configuration trans. Ce serait le cas du dichloréthane d'après la plupart des auteurs [7].

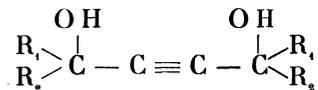
Le glycol $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ semble correspondre au cas c [7], la liaison C—C étant bloquée en trans, les deux liaisons C—O étant libres [7]. Pourtant des mesures récentes de diffraction électronique [8] sont en faveur d'une configuration distordue (angle de distorsion 70—75°) avec liaison hydrogène entre les OH voisins.

Supposons maintenant que le potentiel d'interaction W soit négligeable devant l'énergie thermique (kT) et qu'il n'existe aucune énergie de quelque nature que ce soit capable de stabiliser les dipôles dans un même plan*.

D'après ces hypothèses nous excluons a, b et par suite d et e. Reste donc c; toutes les rotations sont libres si μ calc. (libre rotation) = μ mes.

III. — ÉTUDES DES GLYCOLS γ ACÉTYLÉNIQUES.

Tous les glycols étudiés sont du type



Les moments sont inscrits dans le tableau I.

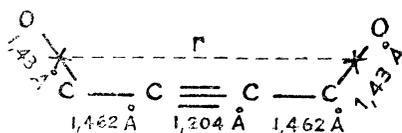
* Cette restriction fait l'objet d'une étude approfondie dans le chapitre V, page 67.

TABLEAU I

Substituants	N°	Nom du corps	μ 20° (sol. dioxane en D.)
R_1/R_2			
$C_3H_7(n)/C_3H_7(n)$	I	dipropyl — 4,7, décène — 5 diol 4,7	$2,46 \pm 0,03$
$C_3H_7(i)/C_3H_7(i)$	II	diméthyl — 2,7, di-isopropyl 3,6 octène 4 diol 3,6	$2,31 \pm 0,02$
$C_4H_9(n)/C_4H_9(n)$	III	dibutyl — 5,8, dodécène 6 diol 5,8	$2,35 \pm 0,05$
$C_4H_9(i)/C_4H_9(i)$	IV	diméthyl — 2,9, di-isobutyl 4,7 décène 5 diol 4,7	$2,50 \pm 0,03$
C_6H_5/C_6H_5	V	tétraphényl butène et diol	$2,51 \pm 0,05$
C_6H_5/H	VI	diphényl 1,4 butène diol 1,4 (f. α)	$2,40 \pm 0,02$
C_6H_5/C_6H_5	VII	diphényl 2,5 hexène 3 diol 2,5 (α)	$2,12 \pm 0,02$
<i>ibid. ibid</i>	VIII	diphényl 2,5 hexène 3 diol 2,5 (β)	$2,23 \pm 0,02$

DISCUSSION.

a) Calcul du potentiel électrostatique moyen. — Nous supposons les dipôles μ COH = 1,7 D localisés au point de contact des sphères limitant les atomes C et O. Les distances sont tirées d'un mémoire de PAULING [3].



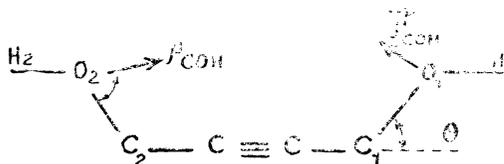
$$r = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$W = \frac{1,7 \cdot 10^{-36}}{4,7 \cdot 10^{-21}} = 2,8 \cdot 10^{-14} \text{ ergs.}$$

W est donc inférieur à l'énergie thermique à 20° ($\approx 4 \cdot 10^{-14}$ ergs) nous sommes donc dans le cas c.

b) Calcul du moment moyen selon l'hypothèse de la libre rotation de toutes les liaisons (C—C et C—O)*.

Nous désignerons par σ et σ' les angles des demi-plans C C₁ O₁ et C C₂ O₂ avec le plan horizontal x O y (v. fig. 1) et par φ et ψ les angles des plans (C₁ O₁ H₁) et (C₂ O₂ H₂) avec les plans (C C₁ O₁) et (C C₂ O₂) respectivement.



* Ou d'un mélange équiparti d'isomères rotationnels (cf. p. 66) (rotation restreinte autour de C—O).

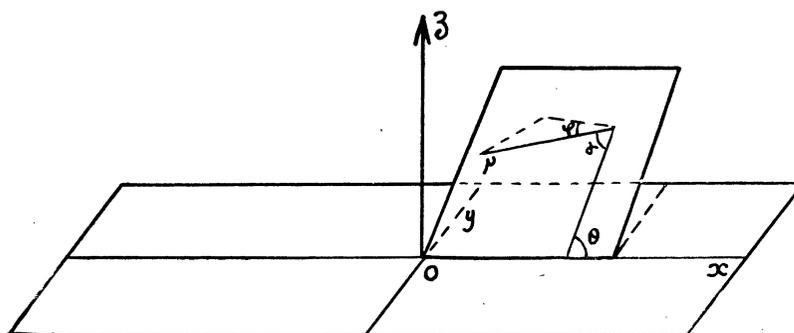


FIG. 1

L'espace de configuration est entièrement couvert quand φ et ψ , σ et σ' varient de 0 à 2π . Nous pouvons donc écrire :

$$(I) \bar{M}^2 = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} M^2(\varphi, \psi, \sigma, \sigma') d\varphi d\psi d\sigma d\sigma'}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi d\psi d\sigma d\sigma'}$$

Nous obtenons les composantes de $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ dans le système $Oxyz$ par deux transformations successives de coordonnées à l'aide de tenseurs appropriés : (On a posé $\mu_1 = \mu_2 = \mu$).

$$\vec{\mu}_1 \begin{cases} \mu_{1x} = \mu (\sin \alpha \cos \varphi \sin \theta - \cos \alpha \cos \theta) \\ \mu_{1y} = \mu \cos \sigma (-\cos \theta \sin \alpha \cos \varphi - \cos \alpha \sin \theta) - \mu \sin \sigma \sin \alpha \sin \varphi \\ \mu_{1z} = \mu \sin \sigma (-\cos \theta \sin \alpha \cos \varphi - \cos \alpha \sin \theta) + \mu \sin \sigma \sin \alpha \sin \varphi \end{cases}$$

Les expressions de μ_{2x}, \dots , s'obtiennent en changeant dans les expressions μ_{1x}, \dots , φ par ψ et σ par σ' , θ par $\pi - \theta$

(I) peut s'écrire

$$(II) \quad \bar{M}^2 = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_0^{2\pi} (\mu_{1x} + \mu_{2x})^2 + (\mu_{1y} + \mu_{2y})^2 + (\mu_{1z} + \mu_{2z})^2 d\tau$$

on trouve tous calculs faits :

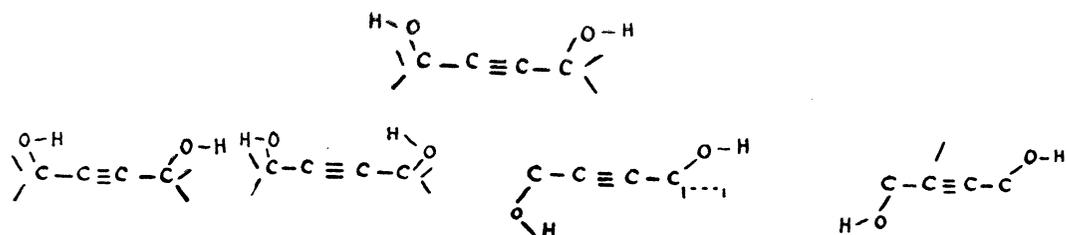
$$\bar{M}^2 = 2\mu^3 \sin^2 \alpha + 2\mu^3 \cos^2 \alpha \sin^2 \theta$$

pour $\mu_1 = \mu_2 = 1,7 \text{ D.}$, $\theta = 70^\circ$, $\alpha = 83^\circ$

$$M_{\text{calc.}} = 2,40 \text{ D.}$$

c) Interprétation des moments mesurés. — D'après les remarques développées plus haut, la rotation autour de $C-\hat{C}$ est parfaitement libre et celle autour de $C-O$ restreinte (cf. p. 41) les moments des corps I à V sont en bon accord avec $M_{\text{calc.}}$. Les petits écarts observés s'expliquent par l'effet d'encombrement stérique qui peut exclure de l'inté-

grale I certains grands termes (cf. *fig. 2*) par suite de l'interdiction de certaines configurations de haut moment, telles que :



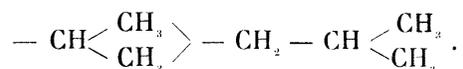
Les H de OH étant à proximité des substituants R_1, R_2 .

L'encombrement produit par une chaîne croît naturellement avec sa mobilité (*i. e.* sa facilité de déformation), celle-ci croissant avec sa longueur [9].

On a bien : $\mu_{III} < \mu_I$, (2,35 < 2,46). (Cf. Tabl.)

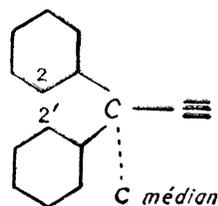
puisque $C_4 H^9 > C_3 H_7$.

De même le pouvoir encombrant de 2 isopropyles est plus grand que celui de 2 isobutyles



par suite $\mu_{II} < \mu_{IV}$, (2,31 < 2,49).

Dans le tétraphényl-butyne diol ($\mu = 2,50$) le C médian et la non planéité* réduisent considérablement la conjugaison des cycles avec la triple liaison. Le moment est compatible avec les moments de I, II, III, IV, V, un peu supérieur par suite des effets d'induction dans les cycles.



Le moment de VI (2,40^D) est celui correspondant aux liaisons C—C bloquées en cis, les liaisons C—O étant mobiles. μ calc. sur cette base : 2,42 D. En raison de l'éloignement des dipôles nous n'observons pas la diminution de moments du corps α par rapport à celui du corps β , manifeste dans d'autres séries, par ex. :

hydrobenzoïne : $\mu = 2,08$ D [10] [11].

isohydrobenzoïne : $\mu = 2,67$ D [10] [11].

α dichlorodibenzyle $\mu = 1,27$ D [12].

β *Ibid.* $\mu = 2,75$ D [12].

* Par suite de l'interférence des spères de Van der Waals des H 2 et 2', Cf. Structure du dianisylméthane (chap. VI, p. 93).

Les moments des corps VII et VIII nous paraissent trop faibles, c'est ainsi que le corps VII (diphényl 2,5 hexyne diol 2,5 α (2,12) devrait avoir un moment de 2,4 D. Le corps VIII (*ibid.* f. β) ($\mu = 2,23$ D) a un moment sensiblement inférieur à celui calculé suivant l'hypothèse des deux liaisons C—C bloquées en trans, les deux liaisons C—O étant mobiles (μ calc. = 2,37D).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les moments ont été déterminés en solution dioxanique à 20°. L'emploi de ce solvant ne présente pas d'inconvénient dans les cas des glycols (*cf.* bibl. page 47, réf. 13). Pour la purification et les constantes physiques du dioxane (*cf.* p. 31).

DIPROPYL 4,7 DECYNE 5 DIOL 4,7

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	P_2
0	1,0332	2,225	0,28082	—
0,005382	1,0312	2,272 ₆	0,2888 ₄	0,80 ₂
0,0086284	1,0280	2,293	0,2930 ₄	0,77 ₉
0,0010627	1,0280	2,308 ₇	0,2953 ₂	0,76 ₃
0,015060	1,0273	2,349 ₈	0,3020 ₈	0,78 ₃

$$p_{2\infty} = 0,80 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 203 \pm 3 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ calc.}} (\text{syst. de Eisenlohr}) (1) = 77,136 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ calc.}} (\text{de Barrigan}) (2) = 76,924 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,46 \pm 0,03 \text{ D}$$

II. DIMETHYL 2,7 DI ISOPROPYL 3,6, OCTYNE 4 DIOL 3,6

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	P_2
0	1,0332	2,225	0,28082	—
0,0042736	1,0311	2,257	0,2864 ₀	0,73 ₇
0,0077895	1,0297	2,283	0,2909 ₂	0,72 ₃
0,016490	1,0289	2,344 ₇	0,3011 ₁	0,72 ₉
0,020330	1,0257	2,375 ₈	0,3065 ₁	0,73 ₅

$$p_{2\infty} = 0,74 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 188 \pm 2 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ Mes.}} = 77,5 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} (1) = 77,136 \text{ D.}$$

$$R_{MD \text{ calc.}} (2) = 77,996 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,31 \pm 0,02 \text{ D}$$

III. DIBUTYL 5,8 DODECYNE 6 DIOL 5,8

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	P_2
0	1,0332	2,226 ₆	0,28090	—
0,003960	1,0304	2,252	0,2858 ₀	(0,646)
0,0060761	1,0290	2,270	0,2891 ₁	0,670
0,0067413	1,0288	2,275	0,2899 ₃	0,66 ₅

$$p_{2\infty} = 0,68 \pm 0,02 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 211 \pm 6 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 97 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} (1) 95,608 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} (2) 96,57$$

$$\mu = 2,35 \pm 0,05 \text{ D}$$

IV. DIMETHYL 2,9 DI ISOBUTYL 4,7 DECYNE 5 DIOL 4,7

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	1,0332	2,226 ₆	0,28092	—
0,004134	1,0306	2,262 ₄	0,2873 ₅	0,72 ₉
0,004443	1,0303	2,263	0,2875 ₀	0,71
0,005925	1,0295	2,272 ₇	0,2898 ₀	0,71 ₇
0,011090	1,0249	2,311	0,2962 ₉	0,68 ₅

$$P_{2\infty} = 0,71 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 226 \pm 3 \text{ cc}$$

$$R_{\text{MD calc. (1)}} = 95,608 \text{ cc.}, \quad R_{\text{MD calc. (2)}} = 96,432 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,50 \pm 0,03 \text{ D}$$

V. TETRAPHENYL BUTYNE DIOL

$$F = 195^\circ \text{ (litt. 195-196}^\circ\text{)}$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	1,0342	2,2293	0,28100	—
0,0022400	1,0349	2,252	0,2845 ₅	0,60
0,0040200	1,0364	2,277 ₈	0,2882 ₀	(0,64)
0,005709	(1,037)*	2,293	0,2905 ₀	0,62
0,007586	1,038 ₇	2,308 ₆	0,2924 ₀	0,59
0,0095164	1,0398	2,336	0,2963	0,62 ₅

$$p_{2\infty} = 0,63 \pm 0,02 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 246 \pm 3 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc. (1)}} = 115 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,51 \pm 0,05 \text{ D.}$$

VI. DIPHENYL 1,4, BUTYNE 2 DIOL 1,4

(forme α)

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	1,0332	2,226 ₆	0,28092	—
0,0051398	1,0354	2,275	0,28774	0,78 ₄
0,0057051	1,0354	2,280	0,28890	0,80 ₀
0,0074200	1,0352	2,290 ₅	0,2905 ₀	0,76 ₅

$$p_{2\infty} = 0,80 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 190 \text{ cc.} \pm 2 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc. (1)}} = 69,934 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,40 \pm 0,02 \text{ D.}$$

* d calculée par interpolation.

DIPHENYL 2,5 HEXYNE 3 DIOL

(forme α)

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	1,0332	2,2266	0,28092	—
0,00354	1,0338	2,249 ₆	0,2844 ₂	(0,61)
0,007350	1,0351	2,778	0,2886 ₁	0,63 ₃
0,007930	1,0354	2,285 ₅	0,2897 ₁	0,65 ₂
0,01000	1,0360	2,298	0,2915 ₈	0,63 ₉

$$p_{2,\infty} = 0,65 \pm 0,01 \text{ cc.} \quad P_{2,\infty} = 175 \pm 3 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD mes.}} = 78,5 \text{ cc.} \quad R_{\text{MD calc. (1)}} = 79,17 \text{ cc.} \quad R_{\text{MD calc. (2)}} = 79,95 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,12 \pm 0,02 \text{ D.}$$

VIII. DIPHENYL 2,5 HEXYNE 3 DIOL

forme β

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	1,0332	2,226 ₆	0,28092	—
0,0052643	1,0360	2,270	0,2871 ₂	0,68
0,013541	1,0366	2,326 ₄	0,2957 ₃	0,65 ₂
0,014503	1,0367	2,329	0,2961 ₁	0,63 ₅

$$p_{2,\infty} = 0,69 \pm 0,01 \text{ cc.} \quad P_{2,\infty} = 183 \pm 2 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD mes}} = 80 \text{ cc.}, \quad R_{\text{MD calc. (1)}} = 79,17 \text{ cc.} \quad R_{\text{MD calc. (2)}} = 79,96 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,23 \pm 0,02 \text{ D.}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. D. KEMP et K. S. PITZER, J. Am. chem. Soc., 59, 276 (1937), G. B. KISTIAKOWSKY et K. S. PITZER, J. Chem. Physics, 7, 289 (1939).
- [2] J. HOWARD, J. Chem. Physics, 5, 451 (1937).
- [3] L. PAULING et H. D. SRINGALL, J. Am. Chem. Soc. 63, 3492 (1941).
- [4] B. L. CRAWFORD Jr et W. W. RICE, J. Chem. Physics 7, 437 (1938) J. G. ASTON, G. W. SILLER et G. H. MESSERBY, J. Am. Chem. Soc. 59 1743 (1937).
- [5] E. N. LASSETTRE et L. B. DEAN Jr, J. Chem. Physics, 8, 131 (1949).
- [6] G. T. M. BLOOM et L. E. SUTTON, J. Chem. Soc., 727 (1941).
- [7] C. T. ZAHN, Trans. Far, Soc., 30, 804 (1934).
- [8] O. BASTIANSSEN, Thesis. A. GARNOES BOKTRYKKERI, Bergen (Blindern, Oslo, 24 Nov. 1948) p.80.
- [9] W. TUTTE, Proc. Roy. Soc. (London), A 174, 37 (1940).
- [10] A. WEISSBERGER et R. SANGEWALD, Z. f. Physik Chem., B. 12, 399 (1931).
- [11] O. HASSEL et E. NAESHAGEN, *ibid.*, B 14, 232 (1931).
- [12] *ibid.*, B 9., 133 (1930).

CHAPITRE VI

PHÉNOMÈNES DE ROTATION ET DE RÉSONANCE EN SÉRIE BENZENIQUE

Nous étudierons dans ce chapitre les questions suivantes :

1. — Induction et résonance dans les 3 bromo-nitro-benzènes.
2. — Étude de la rotation des groupements polaires dans les dérivés disubstitués du benzène.
3. — Influence de la liaison hydrogène sur la structure de quelques dérivés ortho-disubstitués.
4. — Influence de l'encombrement sur la rotation de l'oxyhydre phénolique.

On sait que la molécule de benzène a une symétrie senaire et par suite un centre de symétrie.

Cette symétrie existe, à la fois, quant à la distribution spatiale des atomes de carbone et hydrogène et quant à la répartition statistique moyenne des 6 électrons mobiles (électrons π).

Les deux méthodes d'investigation quantique des molécules sont d'accord pour conférer une charge unitaire π sur chaque C.

Cette symétrie spatiale et électronique exclut l'existence d'un moment électrique.

La substitution d'un H par un substituant X fait apparaître un moment qui peut être considéré comme la somme de 3 termes distincts.

a) Un moment dû à la différence d'électro-négativité entre C et X. Ce moment est sensiblement égal au moment de la molécule $i\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$.

b) Un moment mésomère créé par la nouvelle distribution des charges. En effet, après substitution, de nouveaux schémas*, s'ajoutent aux schémas propres à la mésométrie du benzène et contribuent ainsi à la configuration électronique de la molécule.

c) Des moments induits dans le cycle. Celui-ci a une forte polarisabilité. α moy. = $12,5 \cdot 10^{-24}$ cc (dans le plan du cycle).

I. — *Induction et résonance dans les isomères bromo-nitrés du benzène.* [1]. Les moments de l'ortho, du méta, du para-bromonitrobenzène sont respectivement :

$$\begin{aligned}\mu_o &= 4,19 \text{ D.} \\ \mu_m &= 3,44 \text{ D.} \\ \mu_p &= 2,64 \text{ D.}\end{aligned}$$

* Si le substituant X possède un doublet p^2 (non partagé). (Pour l'hyperconjugaison du CH₃ dans le Toluène (cf. p. 117).

Ces moments sont en bon accord avec certaines déterminations antérieures comme le montre le tableau ci-contre.

TABLEAU I

	(1,2)	(3)	(4)	(5)
O	K. Höjendahl	H. Lütgert	L. Tiganik	Birtles et Hampson
M	—	3,98	4,20	—
P	2,53 (1), 2,69 (12)	3,17	3,41	—
		2,45	2,65	2,65

1. K. HÖJENDAHL, Studies on dipole moments. Dissertation. Bianco Lunos Bogtrykkeri, Copenhagen (1928).
2. *Ibid.* Nature, 177, 892 (1926).
3. H. LUTGERT, Z. Phys. chem., B14, 350 (1931).
4. L. TIGANIK, *Ibid.*, B13, 425 (1931).
5. R. H. BIRTLES et G. C. HAMPSON, J. Chem. Soc., 10 (1937).

Les moments calculés des isomères, ortho, méta, para sont respectivement* :

	μ calc. (en D)		μ exp. (en D)
	(a)	(b)	
o	4,89	4,94	4,19
m	3,46	3,49	3,44
p	2,43	2,48	2,64

DISCUSSION.

Nous interpréterons successivement les moments des dérivés para, méta, puis ortho.

1) Interprétation du moment du para bromo nitro benzène : En adoptant, pour les liaisons C—Br et C—NO₂, les moments du bromo et du nitro-benzène respectivement, on considère en réalité les moments résultants :

$$\vec{\mu}_{C_6H_5X} : \vec{\mu}_{e-x} + \vec{\mu}_\pi + \sum \vec{\mu}_i + \mu_C \overline{\text{para H}}$$

μ_π : moment π résultant de la conjugaison du doublet π de X avec les électrons mobiles du cycle. $\sum \mu_i$ est la résultante des moments induits par μ_{C-X} dans le cycle.

Le moment calculé du para-nitro-benzène d'après :

$$\mu(\text{Br } C_6H_4 \text{ NO}_2) = \mu_{C_6H_5 \text{ Br}} + \mu_{C_6H_5 \text{ NO}_2} (= 2,43 - 2,48D)$$

ne tient pas compte des moments induits sur un substituant par l'autre et inversement.

Nous supposons ici que le substituant Br ne modifie pas le moment π (par rapport au cycle) du substituant NO₂ et inversement**. Nous avons

* Nous avons fait le calcul en prenant $\mu_{\text{Ar-Br}} = 1,52 \text{ D}$ et $\mu_{\text{Ar-NO}_2}$ aromatique).

** Cf. pourtant [5].

cherché si l'écart entre le moment calculé par additivité (μ calc. = 2,43-2,48) et le moment expérimental (2,65) ne pouvait être dû à ces moments induits. Le modèle moléculaire a été construit avec les données suivantes :

C - C (du cycle)	1,39 Å
Rayon de l'atome N :	0,70 Å
« « O :	0,66 Å
« « Br. :	1,14 Å
angle C - N < O	$\bar{\alpha}$: 130°

Calcul des moments induits : Nous supposons les moments des groupes Ph - X ponctuels et localisés au point de contact des sphères des atomes liés. Ainsi, $\vec{\mu}_{\text{Ph-Br}}$ est au point de contact de C - Br, et $\vec{\mu}_{\text{Ph-NO}_2}$ au point de contact de C et N.

Nous avons situé les moments induits au centre de l'atome Br et au centre de gravité géométrique du système NO₂ supposés tous deux de polarisabilité uniforme selon l'hypothèse de SMALLWOOD et HERZFELD [2]. Pour les polarisabilités, nous avons adopté les valeurs suivantes : $\alpha_{\text{Br}} = 3,63 \cdot 10^{-24} \text{cc}$ et $\alpha_{\text{NO}_2} = 2,75 \cdot 10^{-24} \text{cc}$.

Soit $\vec{\mu}$ le dipole inducteur, v le volume polarisable (de polarisabilité α) autour de P.

On peut établir facilement [3] les expressions des composantes du champ créé (au point P) par le dipole $\vec{\mu}$ (fig. 1)

$$E_x = \mu \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{\epsilon_0 r^3}$$

$$E_y = \mu \frac{3 \sin \theta \cos \theta}{\epsilon_0 r^3}$$

Le moment induit dans v a pour composantes :

$$\vec{\mu}'_{rx} : \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \alpha E_x, \quad \vec{\mu}'_{ry} : \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \alpha E_y$$

a) Calcul du moment induit par $\vec{\mu}$ C - Br sur le groupe NO₂ (cf. fig. 2)

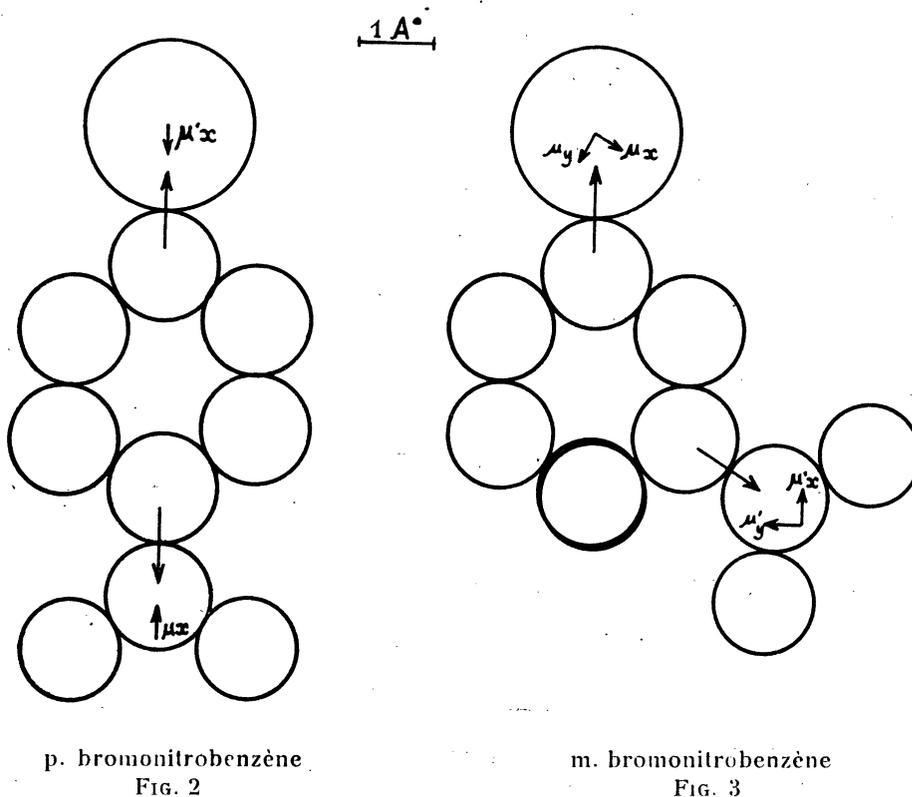
$$r_1 = 5,28 \text{ Å}^0, \quad \epsilon_0 = 2,3 \text{ (benzène)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu'_x = \frac{\epsilon_0 + 2}{3} \frac{\alpha \mu}{r_1} = 0,035 \text{ D} \\ \mu'_y = 0 \end{array} \right.$$

b) Calcul du moment induit par $\vec{\mu}$ C - NO₂ sur l'atome Br :

$$r_2 = 5,31 \text{ Å}^0, \quad \epsilon_0 = 2,3$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu'_x = 0,11 - 0,12 \text{ D (suivant que } \mu \text{ est pris} \\ \mu'_y = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{égal à 3,95 ou 4,00 D.} \end{array}$$



p. bromonitrobenzène

FIG. 2

m. bromonitrobenzène

FIG. 3

La résultante $\mu_x + \mu'_x$ est de même signe que le moment de la molécule.

Le moment calculé en tenant compte des moments induits μ_x et μ'_x devient :

$$\mu = 2,56 \text{ D (Si l'on a pris } \mu \text{ } \Phi \text{ NO}_2 = 4,00 \text{ D)}$$

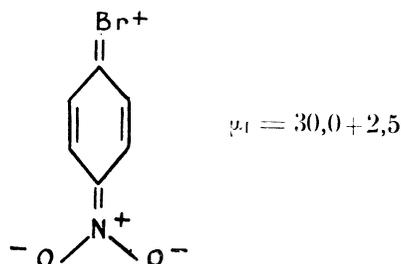
$$\mu = 2,51 \text{ D (Si l'on a pris } \mu \text{ } \Phi \text{ NO}_2 = 3,95 \text{ D).}$$

Les effets d'induction ne peuvent donc expliquer à eux seuls l'écart entre la théorie et l'expérience.

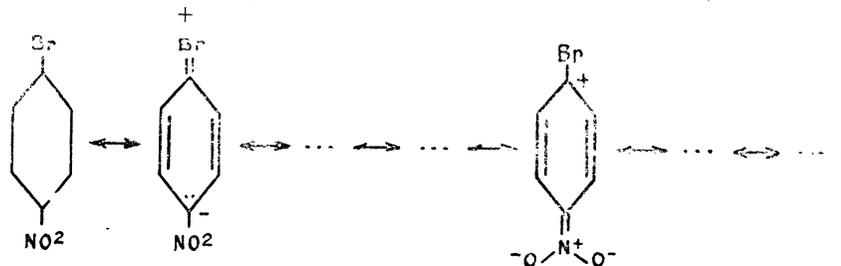
Les substituants peuvent se conjuguer entre eux et ce, à travers le cycle. Le Br étant répulsif et le NO₂ attractif, nous pouvons traduire cette conjugaison entre les substituants par la faible contribution du schéma I*.

* La contribution de schémas de ce type permet d'expliquer les moments anormaux de la p. nitroaniline et du p. nitro-anisol [4] et des para halogéno-diméthylanilines [5] etc. [6].

Le moment de I est de 32,5 D, suivant l'axe de la molécule.
Le poids du schéma I peut être estimé de la façon suivante :



Soit M le moment calculé de la molécule idéale hybride entre les schémas ($M = 2,45$ D, cf. p. 58) (le schéma I étant exclu)



3 schémas de conjugaison du Br avec le cycle

3 schémas de conjugaison de NO_2 avec le cycle

x désigne le poids de I et $1-x$ la somme des poids de tous les autres schémas. Nous pouvons écrire :

$$\mu_{\text{exp.}} = x \mu_I + (1-x) M$$

équation qui permet de tirer x

on trouve : $x = 0,7 \%$ si on ne tient pas compte des moments induits μ_x et μ'_x et $x = 0,3 \%$ si on en tient compte.

Le poids du schéma I ne dépasserait donc pas 1 %.

La contribution de I est néanmoins suffisante pour accroître le moment de la molécule de 0,15 à 0,2 D.

II. — Interprétation du moment du méta-bromo-nitro-benzène : Bien que l'accord entre le moment calculé (3,46 — 3,49) et le moment expérimental (3,44 D) soit satisfaisant, nous avons quand même calculé les moments induits de la même façon que précédemment.

a) Moment induit sur Br par μ_{CNO_2} ($\mu_{\text{CNO}_2} = 4,00$ D) (v. fig. 3, p. 77) :

$$\begin{aligned} \mu_x &= 0,236 \text{ D} \\ \mu_y &= 0,250 \text{ D} \\ |\vec{M}_I| &= |\mu_{\text{C-NO}_2} + \vec{\mu}_x + \vec{\mu}_y| = 1,19 \text{ D} \end{aligned}$$

b) Moment induit sur le groupe NO_2 par μ_{CBr}

$$\begin{aligned} \mu_x &= 0,068 \text{ D} \\ \mu_y &= 0,101 \text{ D} \end{aligned}$$

$$\vec{M} = \vec{\mu}_{\text{C-NO}_2} + \vec{\mu}'_x + \vec{\mu}'_y = 3,88 \text{ D}$$

Le moment calculé à partir de M_1 et M_2 est égal à 3,44 D en très bon accord avec le moment expérimental (3,44 D).

L'accord entre le moment calculé par additivité (compte tenu ou non des moments induits) et le moment expérimental s'explique aisément pour les dérivés méta en raison de l'impossibilité théorique de conjugaison entre les substituants.

III. — Interprétation du moment de l'ortho-brome-nitrobenzène : Le modèle moléculaire montre l'interférence des sphères d'interaction (sphères de van der WAALS) de NO_2 et de Br (*v. fig. 4*). L'effet ortho (très net ici),

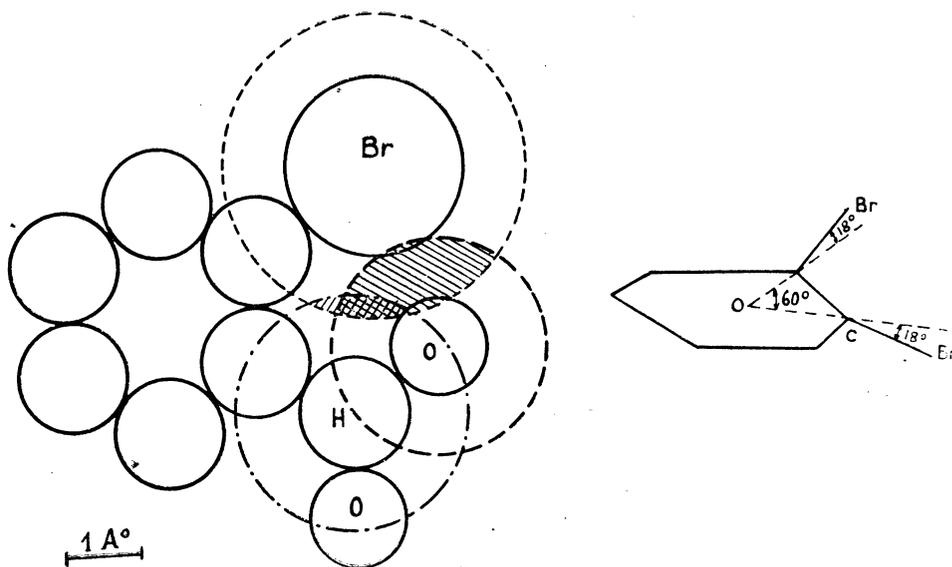


FIG. 4.

(l'écart entre μ calc et μ mes est de : 0,7 D) peut être interprété qualitativement de la façon suivante :

a) le grand potentiel de répulsion électrostatique des dipôles μ C—Br, et μ C—N nous inciterait à admettre une forte déflexion de l'angle valenciel, les substituants demeurant dans le plan du cycle. Un calcul simple indique une déflexion de 33° .

Les mesures de diffraction électronique ne montrent pas de déflexion notable de l'angle valenciel dans des molécules où les dipôles sont très voisins. Ainsi dans CH_2Cl_2 on n'observe pas de différence appréciable entre l'angle $\text{C} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ et l'angle tétraédrique [7], de même, dans l'ortho-dibromobenzène l'angle O (*cf. fig. 4*) est de 60° . Il est évident que l'ortho-bromonitrobenzène ne saurait faire exception à ce point de vue.

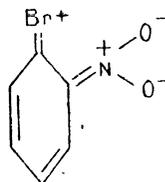
On peut penser alors à une éjection des dipôles hors du plan du cycle. C'est ce point de vue qui paraît en accord avec les mesures de diffraction électronique dans le cas de l'orthodibromobenzène (déjà cité) (éjection des dipôles C Br de 18° de part et d'autre du plan [8]).

Dans l'ortho bromo-nitrobenzène, nous pouvons supposer (en 1^{re} approximation) que la liaison C — NO₂ reste dans le plan, la liaison C Br étant seule éjectée, et que le groupe NO₂ tourne quelque peu autour de l'axe C — NO₂, ce qui aurait pour effet de réduire le moment π de φ NO₂ et par suite le moment de la molécule.

Le calcul de l'angle d'éjection est évident et ne sera pas reporté ici. On trouve $\varphi = 93^\circ$, angle certainement beaucoup trop grand dû à ce qu'on a négligé les effets d'induction mutuels et au fait, également, qu'il n'est pas sûr que la liaison C — NO₂ ne soit, elle aussi, un peu éjectée.

b) les dipôles exercent de forts effets d'induction mutuelle qu'il est impossible d'évaluer de façon précise.

c) on peut s'attendre à une certaine influence d'un substituant sur le moment Π de l'autre.



d) la contribution possible du schéma (*cf.* fig. ci-contre) est aussi réduite du fait de cette non-planéité. Si l'on admet, par analogie avec la structure de l'ortho-dibromobenzène, une configuration distordue rigide; on peut penser qu'une telle structure correspond à un angle de distorsion pour lequel on a l'équilibre de tous les potentiels d'interaction des dipôles (potentiel électrostatique, p . de dispersion, p . des forces d'induction, p . de Pauli) (*cf.* page 103). Les effets énergétiques de la résonance des substituants avec le cycle, encore importants pour un angle de torsion des liaisons inférieur à 30-40°, doivent exercer également un rôle dans la stabilisation des dipôles dans une position d'équilibre.

PARTIE EXPÉRIMENTALE :

Tous les moments ont été déterminés en solution benzénique à

$$20^\circ : \mu = 0,0128 \sqrt{(P_{2\infty} - R_{MD}) T}. \quad D.$$

I. — Ortho-bromo-nitrobenzène ($F = 43^\circ$)Susceptibilité magnétique χ mes. = 87,3, χ calc. = 89,37 * 9

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0042422	0,8829	2,393	0,3592 ₂	2,01 ₂
0,0042532	0,8833	2,394	0,3592 ₃	2,01 ₀
0,0071442	0,8862	2,478	0,3716 ₃	2,01 ₆

$$p_2 = 2,01 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 406 \pm 2 \text{ cc}$$

$$R_{MD \text{ calc.}} = 40,334$$

$$\mu = 4,19 \pm 0,01 \text{ D}$$

II. — *Metabromo nitrobenzène*

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,000921	0,8817	2,303	0,34353	1,40 ₄
0,0072477	0,8859	2,411	0,3611 ₂	1,42
0,0092113	0,8894	2,462	0,3684 ₂	1,39 ₇
0,010294	0,8901	2,483	0,3717 ₂	1,41 ₁

$$p_{2\infty} = 1,42 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 287 \pm 2 \text{ cc}$$

$$R_{MD \text{ calc.}} = 40,334 \text{ cc.}$$

$$\mu = 3,44 \pm 0,02 \text{ D.}$$

III. — *Parabromonitrobenzène* ($F = 125^\circ$)(χ mes. 89,6, χ calc. = 89,37 (9))

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0034642	0,8817	2,316	0,3458 ₈	0,89
0,005678	0,8842	2,342	0,3495 ₆	0,92 ₈
0,0065750	0,8852	2,350	0,3505 ₇	0,90 ₈
0,0073410	0,8854	2,352	0,35094	0,89 ₆

$$p_{2\infty} = 0,92 \pm 0,02 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 185,5 \pm 4 \text{ cc}$$

$$R_{MD \text{ calc.}} = 40,334 \text{ cc}$$

$$\mu = 2,64 \pm 0,02 \text{ D}$$

** : x—10⁻⁶, calc. dans la syst. de Pascal [10].

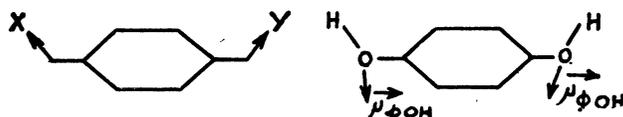
BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. LUMBROSO, Bull. Soc. Chim. France, à paraître.
 - [2] H. M. SMALLWOOD et K. F. HERZFELD, J. Am. Chem. Soc., *52*, 1919 (1930).
 - [3] F. C. FRANCK, Proc. Roy. Soc. (London), *A 152*, 171 (1935).
 - [4] K. HÖJENDAHL, Phys. Z., *30*, 391 (1929).
 - [5] L. E. SUTTON et J. MARSDEN, J. Chem. Soc. 599 (1936).
 - [6] Cf. C. M. BENNET et S. GLASTONE, Proc. Roy. Soc. (London) *A 145*, 171 (1934).
H. O. JENKINS, J. Chem. Soc., 1049, 1937.
 - [7] L. E. SUTTON et L. O. BROCKWAY, J. Am. Chem. Soc., *57*, 473 (1935).
 - [8] O. BASTIANSEN, Acta Chim. Scandinavica, *1*, 489 (1947).
 - [9] P. RUMPF et M. SEGUIN, Bull. Soc. Chim. France, juill.-août 1949, 336.
 - [10] P. PASCAL, Ann. Chim. Phys., *18* (1910), *19*, 5 (1912), *25*, 289 (1913), *29*, 218 (1914).
-

II. — Étude de la rotation des groupements polaires dans les dérivés disubstitués en para de benzène.

A) ÉTUDE THÉORIQUE.

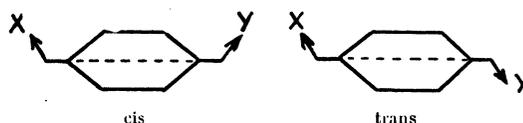
1) Position du problème. — Considérons une molécule du type I



X et Y sont deux substituants irréguliers susceptibles de se conjuguer avec le cycle (Ex. l'hydroquinone).

Nous pouvons faire deux hypothèses sur la structure de cette molécule :

- les dipôles X et Y peuvent tourner autour de l'axe de la molécule;
- les dipôles X et Y sont fixés dans le plan du cycle; la molécule, par suite, peut exister soit sous la forme cis, soit sous la forme trans



Le moment polaire de I ne permet pas de choisir entre les hypothèses a et b. En effet, nous pouvons démontrer facilement que le moment calculé d'une molécule possédant deux dipôles irréguliers ayant le même axe de rotation est le même :

- dans l'hypothèse de la libre rotation des deux dipôles;
- en supposant un mélange équimoléculaire d'isomères cis et trans

Soient θ et θ' les angles des dipôles $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ avec l'axe $y'y$ (voir fig.).

On a suivant l'hypothèse a (φ et ψ étant les angles des plans $y'y\mu_1$ et



$y'y\mu_2$ avec le plan du cycle, à chaque instant.

$$\overline{\mu_x^2} = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \mu^2(\varphi, \psi) d\varphi d\psi = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \Theta \cos \Theta', \quad (I)$$

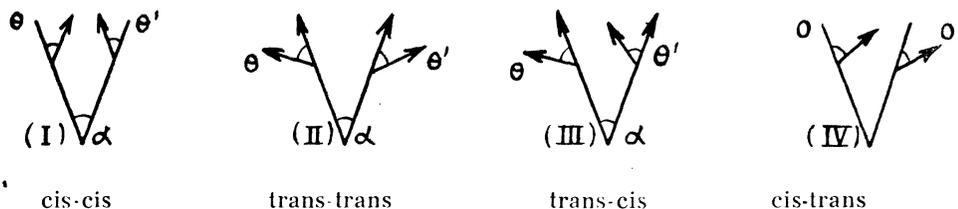
Suivant l'hypothèse *b*

$$\begin{aligned}\mu^2 \text{ cis} &= \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \cos (\theta - \theta') \\ \mu^2 \text{ trans} &= \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \cos (\theta + \theta') \\ \mu^2 \text{ mel} &= \frac{\mu^2 \text{ cis} + \mu^2 \text{ trans}}{2}\end{aligned}$$

La dernière égalité se déduit immédiatement de l'additivité des polarisations totales : $P \text{ mel} = \frac{P \text{ cis} + P \text{ trans}}{2}$

Remarque très importante : la proposition que nous venons de démontrer n'est qu'un cas particulier du théorème suivant :

Soient deux axes fixes, A_1, A_2 coplanaires faisant entre eux l'angle α et μ_1, μ_2 deux vecteurs mobiles faisant les angles θ, θ' avec les axes A_1, A_2 respectivement. Le moment résultant quadratique moyen calculé sur la base de la libre rotation de μ_1, μ_2 autour de A_1, A_2 est égal à la moyenne arithmétique des carrés des moments des quatre isomères plans supposés d'égal poids de probabilité spécifique.



En effet, :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{I}}^2 &= \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \text{ cis} (\theta + \theta' - \alpha) \\ \mu_{\text{II}}^2 &= \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \text{ cis} (\theta + \theta' - \alpha) \\ \mu_{\text{III}}^2 &= \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \text{ cis} (\alpha + \theta' - \theta) \\ \mu_{\text{IV}}^2 &= \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \text{ cis} (\alpha + \theta' - \theta)\end{aligned}$$

$$\mu^2 \text{ mel} = \frac{\mu_{\text{I}}^2 + \mu_{\text{II}}^2 + \mu_{\text{III}}^2 + \mu_{\text{IV}}^2}{4} = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \cos \alpha \cos \theta \cos \theta' = \mu^2 \text{ Ir}$$

ce théorème s'étend facilement au cas de n axes et de n dipoles. On peut aussi l'appliquer dans l'espace. (Les calculs longs mais simples ne sont pas reportés ici.)

Il est donc impossible d'affirmer la rotation des groupements X tels que O H, O CH₃, --CHO, --COO CH₃ par la seule étude des moments des composés C₆ H₄ X₂ correspondants.

2. Discussion :

a) La question essentielle à résoudre est de savoir si l'effet énergétique de la mésomérie qui tend à maintenir les substituants X et Y dans le plan du cycle est suffisant pour empêcher d'amples oscillations (librations) de ceux-ci de part et d'autre de leur position privilégiée coplanaire au cycle, et même des franchissements fréquents du plan perpendiculaire au cycle suivant l'axe pp (*i.e.* des retournements du dipole) et ce, sous l'action de

l'énergie de vibration thermique des dipôles X et Y, des collisions entre molécules et aussi du champ local.

Si ceci se produit, il ne peut exister d'isomérisation cis-trans proprement dite, mais une rotation restreinte des substituants* (v. p. 89, rem. 2 une autre cause d'éjection hors du plan des dipôles).

La formule I (p. 65) s'applique à condition de multiplier chaque élément d'espace de configuration par un facteur g convenable que l'on pourra prendre par exemple du type de Boltzmann : $Ke^{-\frac{W}{kT}}$, (k : Cte de Boltzmann, W énergie de la molécule, K facteur de « normalisation » des probabilités défini de façon que la configuration la plus probable ait un poids égal à 1. On sait que W mes. est égale à l'énergie calculée par additivité des énergies de liaison pour un schéma canonique pris comme référence moins l'énergie de résonance totale de la molécule E_R par rapport à ce schéma. Pour une molécule C_6H_4XY (où X, Y possèdent des doublets π susceptibles de se conjuguer avec les électrons mobiles du cycle), en supposant qu'il n'y ait pas d'interaction entre les substituants, on a : $E_R = E_C + E_X + E_Y$, E_C est l'énergie de résonance du benzène, 39-41 Kcal/mol., E_X et E_Y sont les énergies de conjugaison des substituants avec le cycle.

Toutes les molécules n'ayant pas au même instant la même configuration, quoique les configurations planes et voisines de la planéité soient privilégiées (cf. p. 66), W mes. correspond à une valeur moyenne, à un instant donné de l'énergie W de toutes les molécules*. Dans le terme W , seuls E_X et E_Y dépendent des paramètres angulaires α_x, α_y fixant l'orientation des dipôles X et Y par rapport au plan du cycle. A W mes. correspondent donc des valeurs moyennes de E_X et de E_Y .

Soient E'_X et E'_Y ces valeurs moyennes. Dans l'expression de l'énergie de résonance, atteinte expérimentalement, nous devons en réalité remplacer E_X et E_Y par leur moyenne E'_X et E'_Y . $E_R = E_C + E'_X + E'_Y$. Dans le raisonnement ci-dessous nous désignerons par E_X et E_Y les valeurs des énergies de conjugaison maxima; celles-ci correspondent naturellement aux configurations planes cis et trans, car la conjugaison de X et de Y est alors maximum. Nous ne pouvons obtenir par l'expérience les valeurs réelles de E_X et de E_Y , nous ne pouvons saisir que leurs valeurs moyennes. E_X et E_Y pourraient être atteintes par une méthode purement mathématique (méthode dite de mésomérisation, mais celle-ci ne permet pas d'évaluer facilement

* Notons aussi que le moment local de $\mu_{\Phi-X}$ dépend aussi de α : angle du plan du substituant C-X avec le plan du cycle.

* On pourrait aussi considérer ici la valeur moyenne dans le temps de l'énergie d'une molécule fluctuant et introduire les grandeurs identiques relatives à l'évolution temporelle d'une seule molécule. Les résultats seraient naturellement équivalents.

le poids des schémas ioniques*). Pour les substituants considérés, les énergies E'_x et E'_y sont d'ailleurs de valeur très incertaine (voir plus loin). Les notations utilisées sont les suivantes :

$E_x(\alpha_x)$ est l'énergie de conjugaison quand la liaison C-X est tordue d'un angle α_x par rapport au plan du cycle.

$E'_x = E_x(\alpha_x)$ pour l'ensemble des α_x possibles, ici entre 0 et $\pi/2$.
 $E_x = E_x(0) = E_x(\pi)$.

Considérons, pour simplifier le cas d'un seul substituant X. L'énergie W de la molécule C_6H_5X varie continûment quand on produit une torsion de la liaison C—X. Car E dépend de α . Malheureusement, on ne connaît pas de façon précise la variation de W en fonction de l'angle α . La variation de $E(\alpha)$ doit probablement être semblable à la variation de l'énergie de conjugaison des cycles de benzène avec l'angle de distorsion β , dans le diphenyle, étudiée récemment par J. GUY [1].

L'allure probable de la variation de W en fonction de α est représentée sur le tableau et la courbe ci-contre (fig 1.).

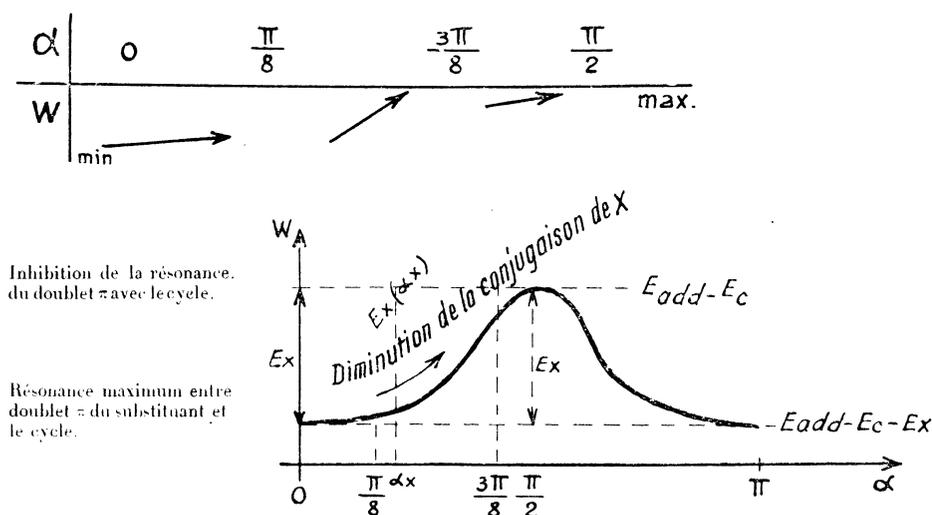


FIG. 1

La hauteur du « pic » de la courbe correspond au terme E_x . La forme de la courbe montre que l'énergie nécessaire pour que le dipole effectue des librations d'amplitude moyenne, 30° de part et d'autre du plan du cycle est très faible et sera fournie normalement par l'énergie thermique moyenne. (0,6 Kcal/mol.). Par contre, le franchissement du « pic » nécessite une énergie nettement plus grande (voir plus loin). La molécule doit

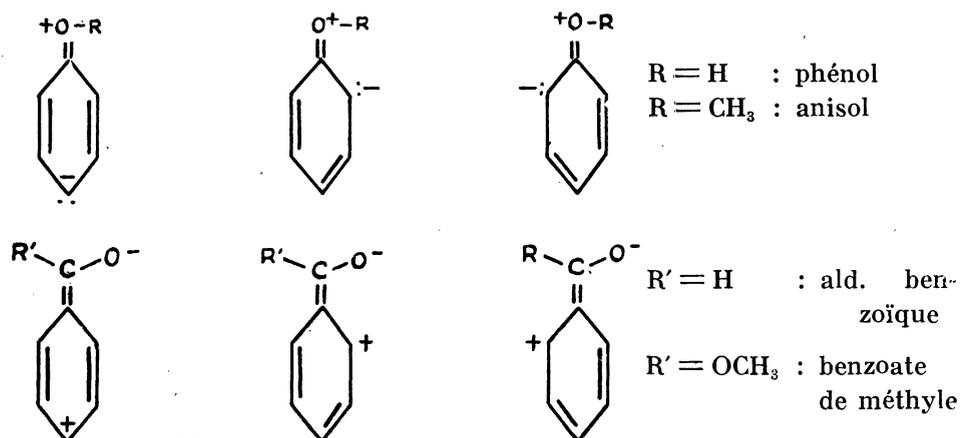
* La méthode des orbitales moléculaires ne peut donner une valeur sûre de E_x que si l'on connaît exactement ξ_{c-u} et α oxygène. (Notations p. 112).

donc posséder une énergie de vibration thermique du dipole X suffisante. Ce qui est le cas pour certaines molécules, 0,6 Kcal/mol. étant *la valeur moyenne entre toutes les molécules de l'énergie considérée*. Dans un milieu de N mol, considéré à un instant donné, un nombre appréciable de molécules sont suffisamment « *activées* » pour que le dipole X « puisse se retourner ».

Ce nombre dépend essentiellement de la hauteur du « pic », il est proportionnel à $e^{-EX/kt}$ si l'on admet une répartition du type de Boltzmann.

Nous allons étudier plus spécialement les groupements O—H, O(CH₃), —CHO et —CO²CH₃.

On sait que le petit accroissement d'énergie de résonance de C₆H₅X, par rapport à l'énergie de résonance du benzène est attribué à la faible contribution des schémas.



Les résultats expérimentaux ne permettent pas de connaître de façon exacte la grandeur de l'énergie de conjugaison E et par suite le caractère de double liaison de la liaison C—X auquel on peut rattacher sa rigidité torsionnelle.

Les énergies de conjugaison E' généralement admises sont :

phénol	$E'_x = 7-9$ kcal/mol
anisol	= 9 kcal/mol
benzaldéhyde	= 4-6 kcal/mol
benzoate de méthyle	= 4 kcal/mol

Ces nombres ne représentent qu'un ordre de grandeurs très approximatif [2] en raison de l'incertitude sur les énergies de liaison et sur l'énergie de résonance de benzène (37-42 kcal/mol suivant les auteurs).

	Pauling (2)	Syrkin (2)	Skinner (2)
liaison C—C	58,6	62,77	62,5
liaison C=C	100	101,6	86,0
liaison C—O	70,0	75	86,0
liaison C=O	149	75	86,0

Le choix des incréments adopté peut modifier donc considérablement l'énergie de résonance totale de la molécule $E_{\text{tot}} - W_{\text{res}}$. Les énergies de résonance diffèrent également un peu suivant la méthode utilisée (chaleur de combustion, chaleur d'hydrogénation).

Notons aussi que l'accroissement $E_{\text{tot}} - W_{\text{res}} - E_C$ peut être dû en partie à d'autres effets que celui de la conjugaison du doublet Π de X avec le cycle (3) (effets électrostatiques, ...); ce qui réduit d'autant la part attribuée à la conjugaison. Quoi qu'il en soit, nous voyons que les énergies de conjugaison E_X sont de l'ordre de grandeur des barrières de potentiel susceptibles de restreindre la libre rotation autour d'une liaison simple (4 kcal/mol.). Elles sont certainement très inférieures aux 20 kcal/mol. nécessaires pour immobiliser complètement les dipôles (*i.e.* créer une véritable isomérisation cis-trans).

Un autre moyen d'estimer le taux de conjugaison du substituant X avec le cycle est l'examen du moment Π de C_6H_5X et des distances interatomiques C—X.

Le moment Π de C_6H_5X est mal connu dans le cas de substituants irréguliers. D'autre part, la différence $\mu_{\text{ARX}} - \mu_{\text{R-X}}$ est due aussi, pour une faible part à la différence de moment σ entre les liaisons C—X suivant que C est tétraédrique (sp_3) ou aromatique (sp_2) (*cf.* p. 13). La conjugaison est donc inférieure à celle admise généralement sur la base de cette valeur*. De même le raccourcissement de la liaison C—X est dû en partie au même effet.

Sur la grandeur de la liaison Π de C—O les théoriciens ne sont pas tous d'accord. Si les calculs de M. ORGEL [4] conduisent à une forte liaison Π ceux de C. SANDORFY (méthode O. M.) [5] sont par contre en faveur d'une faible. Selon ce dernier le caractère de double liaison de C—O serait de 17 % dans le phénol et 15 % dans l'anisol. D'autre part [6], le taux de conjugaison d'un substituant X avec le cycle est réduit par la présence d'un autre substituant identique fixé en *o.* ou en *p.*

En résumé :

a) les considérations énergétiques ne permettent pas d'affirmer réellement l'immobilisation des dipôles dans le plan du cycle;

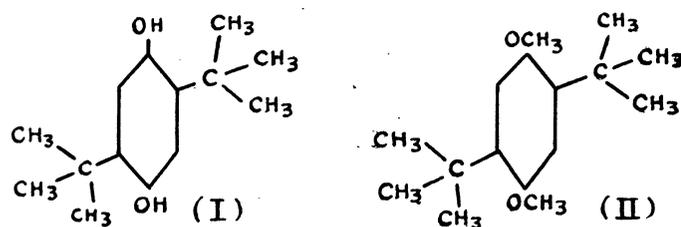
b) le caractère de double liaison des liaisons C—O ou C—C—O dans le cas de l'hydroquinone, C—C dans le cas de la benzaldéhyde et du benzoate de méthyle est très incertain et probablement inférieur* à celui admis généralement. Cette discussion montre donc que la rotation restreinte des dipôles OH, OCH₃, CHO, COOH₃ est loin d'être impossible.

3. Retour aux moments électriques.

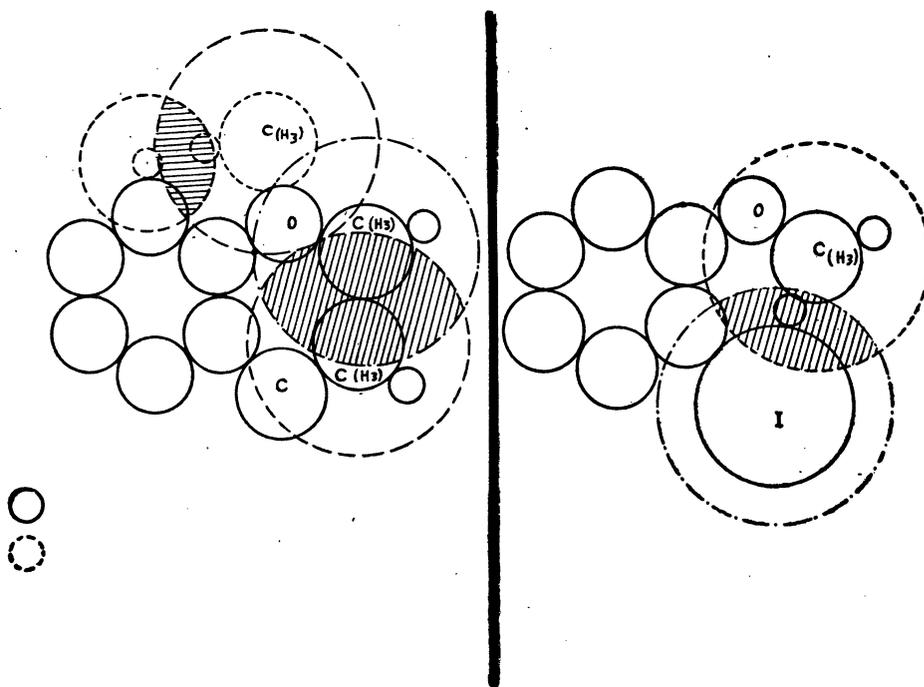
Si nous introduisons en 2—5 (les substituants identiques étant en 1—4) de gros substituants nous écartons ainsi la possibilité d'existence de la configuration cis.

Si les dipoles étaient « figés » dans le plan du cycle le moment devrait être nul.

C. P. SMYTH et coll. eurent l'idée d'étudier le ditertio-butyl 2, 5, dihydroxy 1, 4 benzène et son dérivé diméthylé [7].



Les configurations cis sont interdites comme le montrent les modèles construits avec les données de K. STUART [8].



Or ces auteurs ont trouvé respectivement pour les corps I et II : $\mu = 1,68$ D et $\mu = 1,47$ D (recalculé par SURTON [9] par une autre méthode

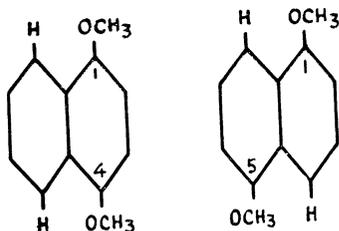
* C—O dans le cas de l'hydroquinone, C—C dans le cas de la benzaldéhyde et du benzoate de méthyle.

$\mu = 1,23 \pm 0,1$ D). Ces nombres sont un peu inférieurs à ceux calculés sur la base d'une libre rotation (μ calc. = 2,2 D et 1,72 D respectivement). L'écart s'explique naturellement par l'absence de certains termes de l'intégrale statistique correspondant aux configurations cis ou voisines de la planéité cis*. Ces moments sont assez voisins de ceux calculés sur la base de librations des dipôles dans les régions « stériquement » permises (environ 180°). Pour les dérivés I, II, et le dérivé di-iodé on a, resp. 1,76, 1,33, 1,33.

Le moment du diiodo 2,5 diméthoxy 1,4 benzène était intéressant à étudier du même point de vue, en raison du grand rayon de l'atome I (rayon de covalence : 1,33 Å, ray. de van der Waals : 2,15 Å) (*fig. b*, p. 71) son moment est de $\mu = 1,01$ D, donc inférieur au moment de II.

Le moment du dichloro 2-5 di méthoxy 1-4 benzène déterminé récemment [9] est du même ordre de grandeur ($\mu = 1,03$ D).

D'autres arguments contre l'immobilisation des dipôles dans le plan du cycle sont apportés par l'examen des moments du diméthoxy 1,5 naphthalène ($\mu = 0,67 \pm 0,1$ D) et du di-méthoxy 1,4 naphthalène ($\mu = 2,09$ D [9] qui devraient avoir en cas de configuration plane rigide des moments égaux respectivement à 0 et 2,47 D. Les moments calculés sur la même base que précédemment (région permise : 240°) sont de 1,60 et 1,90 D.



4. Conclusions.

Le fait que les moments expérimentaux de la ditertiobutyl 2,5 hydroquinone, de son dérivé méthylé, des dichloro et di-iodo 2,5 diméthylhydroquinones ainsi que du diméthoxy 1,4 naphthalène soient voisins des moments calculés sur la base d'oscillations libres des dipôles dans les régions stériquement permises, montre que la liaison II de l'oxygène avec le cycle, dans les dérivés para disubstitués (en 1,4 dans la série du naphthalène), est faible. En effet, les angles que devraient balayer librement les dipôles seraient respectivement pour les dérivés cités de : (90°), 80° ,

* Et aussi à ce que les rotations des dipôles sont restreintes (v. plus loin).

60°, 60°, 80°, c'est-à-dire sensiblement plus grands que l'angle de 30° pour lequel la conjugaison du substituant avec le cycle est sensiblement égale à la conjugaison maxima (*cf.* p. 68).

Par contre pour le diméthoxy 1,5 naphthalène, l'angle calculé comme précédemment est seulement de $40^\circ \pm 10^\circ$, ce qui montre, dans ce dérivé, une conjugaison de OCH_3 avec le cycle très importante.

On peut donc conclure de ces études que la liaison II de OCH_3 avec le cycle paraît importante dans le cas des dérivés monosubstitués et dans les dérivés disubstitués en 1,5 du naphthalène. Par contre, dans les dérivés para disubstitués l'interaction des substituants réduit très considérablement leur conjugaison avec le cycle.

L'accord entre le moment observé est celui calculé sur la base de la libre rotation des deux dipôles dans le cas des dérivés para-disubstitués symétriques $\text{XC}_2\text{H}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CHO}$) noté par divers auteurs s'explique par le fait que les configurations cis (et voisines de celles cis) et trans (et voisines de celles trans) sont toutes deux également privilégiées (c'est-à-dire ont le même facteur F de probabilité). Ainsi s'explique aussi l'invariance de ces moments avec la température puisque les deux types de configuration privilégiée subissent parallèlement la même réduction de leur facteur F de probabilité spécifique, quand la température croît. Tous les termes rectangles de l'intégrale I, p. 65, s'annulent en effet 2 à 2.

Remarque 1. — Nous venons de montrer que la rotation restreinte a lieu dans les dérivés paradisubstitués du benzène, il serait imprudent, pour le moment, d'étendre systématiquement ce résultat aux dérivés monosubstitués puisque la liaison II du substituant dans ces derniers est plus grande que dans les dérivés disubstitués. Cette question est reprise plus loin dans le cas du phénol (*cf.* p. 88).

Remarque 2. — La figure (p. 89) montre le recouplement des sphères de van der Waals du méthyle de OCH_3 et de l'H en β (fixé au C n° 6) la répulsion qui en résulte tend à éjecter le dipole OCH_3 hors du plan et à s'opposer ainsi à l'effet énergétique stabilisateur de la mésomérie. La probabilité de configuration plane est donc un peu inférieure, dans ces dérivés, à celle que l'on pouvait normalement attendre sur la base de la valeur de $ke - W/kT$.

B. — Applications de ces considérations à quelques molécules.

Nous avons étudié les corps suivants :

I. ald. p. oxybenzoïque	3,90 D
II. ald. p. anisique	4,23 D
III. m. hydroxybenzoate de méthyle	2,39 D
IV. p. hydroxybenzoate de méthyle	3,03 D
V. anisate de méthyle	2,63 D

1. Interprétation des moments des aldéhydes I et II. — Nos déterminations sont en bon accord avec celles de PEARCE et BERHENCK [10]. POUR

interpréter ces moments, ces auteurs ont admis le point de vue de BERGMANN et ENGEL [11] sur la structure des dérivés disubstitués en para, selon ce point de vue ces molécules posséderaient des configurations moléculaires dans lesquelles les deux dipôles sont fixés rigidement dans deux plans faisant entre eux un angle égal à 153° pour le corps I et 150° pour le corps II (cf. *fig. 4*).

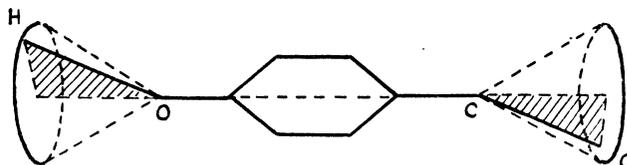


Fig. 4

Nous ne pouvons admettre ce point de vue pour les raisons suivantes :

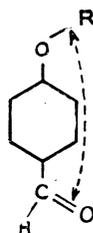
a) Nous venons de voir que l'effet énergétique de la mésomérie était insuffisant pour maintenir les dipôles dans le plan du cycle, celui-ci serait, *à fortiori*, insuffisant pour les figer dans un plan différent.

b) Pour que la configuration proposée par les auteurs soit stable, il faudrait que le potentiel d'interaction électrostatique des dipôles soit suffisamment grand pour surmonter l'énergie thermique qui tend à faire tourner les dipôles et l'effet énergétique de la mésomérie qui tend à les stabiliser dans le plan du cycle.

Calculons ces potentiels : nous avons, en supposant les dipôles localisés au point de contact de O et R pour $\vec{\mu}\Phi CR$ et de C et de O pour $\vec{\mu}\Phi CHO$.

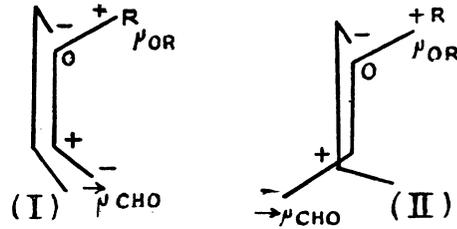
$$U \text{ maximum} = 1,52 \cdot 10^{-11} \text{ ergs. si } R = H$$

$$U \text{ maximum} = 1,41 \cdot 10^{-14} \text{ ergs. si } R = CH_3$$

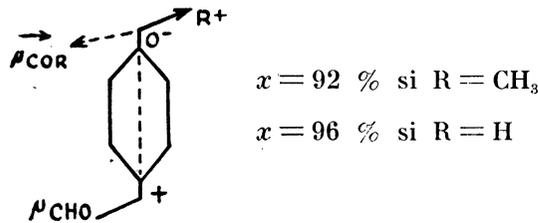


On voit que U est nettement inférieur à l'énergie thermique ($4 \cdot 10^{-11}$ ergs).

De plus, ces potentiels (à supposer qu'ils soient assez grands), par leurs signes, tendraient à donner à ces molécules des configurations de type I de faible moment où les dipôles sont du même côté du plan perpendiculaire au cycle suivant l'axe *p.p.* Or les auteurs proposent, au contraire, des configurations du type II pour retrouver leurs moments expérimentaux.



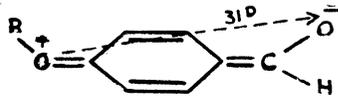
Si l'on supposait, maintenant, que ces molécules existent sous forme cis et trans stables, il faudrait admettre pour retrouver les moments expérimentaux un grand écart entre les proportions respectives des *f.* cis et trans qu'aucune considération de potentiel ne peut justifier. On trouverait en effet, ($x = \%$ de la forme trans, *cf.* fig.).



Le moment calculé sur la base de la libre rotation**, en adoptant successivement (a) $\mu_{\text{CHO}} = 2,8 \text{ D}$ à 58° de l'axe *p.p.* [10] et (b) $\mu = 2,98 \text{ D}$ à 36° de l'axe *p.p.* [12] (pour se placer entre les cas limites suivant les auteurs). Nous trouvons :

μ (a) = 3,24	si R = Hl	μ (a) = 3,32	si R = CH ₃
μ (b) = 3,43		μ (b) = 3,60	
μ exp. = 3,90		μ exp. = 4,23	

L'écart entre μ exp. et μ calc. est dû à la faible contribution du schéma ci-contre dont le moment est de l'ordre de 34 D.



La contribution de ce schéma tend à accroître la rigidité des liaisons C—O et C—C est par suite, à restreindre encore un peu les rotations des dipôles OR et CHO.

2. Interprétation des moments des esters III, IV V. — Nous avons adopté pour le moment du carboxyméthyle $\mu_{\text{CO}_2\text{CH}_3} : 1,9$ [13] à 70° de l'axe de liaison [14].

* On a supposé dans le calcul $\phi_{\text{OH}} = 1,6$ à 83° de l'axe CO, [10] $\mu_{\text{OCH}_3} = 1,25 \text{ D}$ à 73° de l'axe CO. $\mu_{\text{CHO}} = 2,8 \text{ D}$ à 58° de l'axe C—C.

** Ou d'un mélange d'isomères cis et trans flexibles (p. 73).

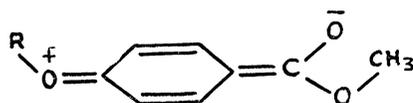
Nos interprétations de ces moments sont les mêmes que pour les ald. I et II.

Les moments calculés (libre rotation) sont inscrits dans le tableau :

m. hydroxybenzoate de méthyle	p. hydroxybenzoate de méthyle	anisate de méthyle	
μ calc.	2,51 D	2,53 D	2,38 D
μ exp.	2,39 D	3,01 D	2,63 D

L'accord est assez satisfaisant pour le dérivé *m.*, dans le cadre des hypothèses de calcul. Ce qui est également en accord avec un mélange d'isomères *cis-cis*, *trans-trans*, *trans-cis* et *cis-trans* peu flexibles.

Pour les dérivés para la faible contribution du schéma suffit à expliquer l'accroissement du moment.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les moments sont déterminés à 20° en solution benzénique, sauf indication contraire.

I. Ditertiobutyl 2,5 diméthoxy 1,4 benzène.

Préparation (1). — A 15 gr. de diméthylhydroquinone dissoute dans 50 cc. d'acide acétique glacial on ajoute 25 cc. d'alcool tertiobutylique. Le mélange est refroidi à -5, -10° et traité par de petites portions d'oléum sulfurique à 60 %. Après essorage de la masse sur plaque filtrante on lave avec de l'acide acétique glacial puis sèche dans un dessiccateur à soude. On fait cristalliser dans l'alcool dilué. Aig. blanches : F = 103 -- 104°.

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0019857	0,8786	2,286	0,3416 ₀	0,42
0,0034570	0,8789	2,290 ₀	0,3422 ₀	0,45
0,0043130	0,8800	2,293	0,3423 ₀	0,43 ₀
0,0069605	0,8800	2,296	0,3429 ₀	0,41

$$p_{2\infty} = 0,43 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 107,5 \pm 3 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ calc.}} = 75,773 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,23 \pm 0,01 \text{ D.}$$

II. Di-iodo 2,5 diméthylhydroquinone.

Préparation (2). — On dissout 15 gr. de diméthylhydroquinone dans 20 cc.

* Sur la structure de CO₂R rigide, le groupe O—R étant bloqué complètement sous l'action du champ créé par μ C = O, cf. ZAHN [15], SMIZHI et KUBO [16].

d'acide acétique. A cette sol. on ajoute une sol. de 26 gr. de ICl dans 20 cc. d'acide acétique. Après la réaction initiale on chauffe au B. M. pour chasser H Cl. Par refroidissement on sépare des aig. incolores. Le solide est cristallisé dans l'alcool contenant SO₂ (F = 171°).

[1] P. F. OESPER, C. P. SMYTH et M. S. KHARASH, J. Am. Chem. Soc. 64, 937-1942.

[2] Miss G. M. ROBINSON, J. Chem. Soc. (London) 109, 1086 (1916).

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,282	0,34100	—
0,0025538	0,8849	2,288	0,3394 ₃	0,21 ₆
0,0039726	0,8887	2,290 ₆	0,3384 ₇	0,21 ₁
0,0052143	0,8927	2,295 ₇	0,3378 ₇	0,21 ₈

$$p_{2\infty} = 0,22 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 86 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ calc.}} = 64,429 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,01 \text{ D.}$$

III. — Ald. P. hydroxybenzoïque. F = 116°

Susceptibilités magnétiques $\gamma_{\text{mes.}} = 68,8$, $\gamma_{\text{calc.}} = 66,71^*$ (3)

Le moment a été déterminé en sol. dioxanique à 20° —

3) P. Rumpf et M. Seguin, Bull. Soc. chim. (France) p. 366 (juill. août 1949).

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	1,0330	2,219	0,2796 ₀	—
0,0045703	1,0346	2,339	0,2983 ₁	3,32
0,005817	1,0344	2,362	0,30186	(3,21)
0,0081957	1,0343	2,400	0,30770	3,35

$$p_{2\infty} = 3,33 \pm 0,03 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 406 \pm 3 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 33,2 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 32,47 \text{ cc.}$$

$$\mu = 4,23 \pm 0,02 \text{ D}$$

IV. — Ald. anisique.

(Eb_{isom} = 115°, $\gamma_{\text{mes.}} = 78,0$, $\gamma_{\text{calc.}} = 78,07$ (3)

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,008455	0,8795	2,400 ₄	0,36188	2,61 ₇
0,005309	0,8813	2,475	0,3739 ₉	2,59 ₄
0,01024	0,8819	2,518 ₃	0,3812 ₈	2,60 ₂

$$p_{2\infty} = 2,62 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 356,3 \pm 1,4 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 38,9 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 37,197 \text{ cc.}$$

$$\mu = 3,90 \pm 0,02 \text{ D.}$$

* Sous-entendu X — 10⁻⁶.

V. — Métahydroxybenzoate de méthyle

$$(F = 71^\circ, \gamma_{\text{mes.}} = 84,4, \quad \gamma_{\text{calc.}} = 88,24 \quad (3))$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0083497	0,8810	2,350	0,3522 ₂	1,05
0,0087052	0,8813	2,355	0,35302	1,05
0,012696	0,8844	2,388	0,3577 ₁	1,02
0,014695	0,8848	2,403 ₇	0,36032	1,02 ₅
0,018378	0,8868	2,432	0,3643 ₇	1,00 ₅
0,019742	0,8878	2,445	0,36612	1,00 ₆
0,022061	0,8880	2,458	0,3683 ₀	0,99

$$p_{2\infty} = 1,04 \pm 0,02 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 1,58 \pm 3 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc.}} = 38,7 \pm 2 \text{ cc}$$

$$\mu = 2,39 \pm 0,03$$

VI. — Para hydroxybenzoate de méthyle

$$(F = 128^\circ, \gamma_{\text{mes.}} = 88,7, \quad \gamma_{\text{calc.}} = 88,24 \quad (3))$$

Le moment a été déterminé en solution dioxanique

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	1,0340	2,226	0,28100	—
0,0082486	1,0361	2,357 ₄	0,3006 ₅	1,51
0,011315	1,0362	2,380 ₆	0,3041 ₆	(1,47)
0,012973	1,0377	2,434 ₆	0,31176	1,51
0,0016270	1,0387	2,473	0,3170 ₄	1,43 ₆
0,021583	1,0402	2,550	0,3275 ₅	1,41
0,026992	1,0406	2,586	0,33237	1,404

$$p_{2\infty} = 1,50 \pm 0,02 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 228 \pm 4 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc.}} = 38,722 \text{ cc.}$$

$$\mu = 3,01 \pm 0,03 \text{ D}$$

VII. — anisate de méthyle (F 48°, $\gamma_{\text{mes.}}$ 98,6, $\gamma_{\text{calc.}}$ 99,6 (3))

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0022777	0,8787	2,313 ₆	0,3465 ₅	1,12
0,0058432	0,8802	2,33 ₆	0,35064	1,12
0,007281	0,8810	2,357	0,3535 ₆	1,15 ₈
0,01238	0,8828	2,408	0,3618 ₇	1,14 ₅

$$p_{2\infty} = 1,13 \pm 0,02 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 188 \pm 4 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc.}} = 43,458 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,63 \pm 0,03 \text{ D.}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. GUY, *J. Chim. Phys.*, **46**, 469 (1949).
 [2] Cf. par ex. A. E. REMICK, *Electronic interpretation of organic chemistry*. JOHN WILEY et sons, (New-York), Avril 1949, p. 140.
 [3] K. STUART, *Phys. Rev.*, **38**, 1372 (1931).
 [4] M. ORGEL, cité par L. E. SUTTON, *Bull. Soc. Chim. France*, **16**, 448 (1949).
 [5] C. SANDORFY, *ibid.* **16**, 615 (1949), cf. aussi A. KISS, J. MOLINER et C. SANDORFY, *ibid.* **16**, 275, 1949.
 [6] G. BERTHIER et B. PULLMAN, *ibid.* **15**, 554 (1948).
 [7] P. F. CESPÉR, C. P. SMYTH et M. S. KHARASH, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 937 (1942).
 [8] K. STUART, *Z. Phys. Chem. B*, **27**, 350 (1934).
 [9] L. E. SUTTON et K. EVERARD, *J. Chem. Soc.*, 2312 (1949).
 [10] J. PEARCE et L. BERHENCHE, *J. Phys. Chem.*, **39**, 1005 (1935).
 [11] E. BERGMANN et L. ENGEL, *Z. Phys. Chem. B* **8**, 11 (1931).
 [12] COOMBER et J. R. PARTINGTON, cité par CALDEBRANK et LEFEVRE, *J. Chem. Soc.*, 1948 (1949).
 [13] E. BERGMANN et A. WEIZMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1755 (1935).
 [14] C. P. SMYTH dans E. WEISSENBERG, *Physical methods of organic chemistry*. Interscience Publishers, 999 (1946).
 [15] C. T. ZAHN, *trans. Far. Soc.*, **30**, 814 (1934).
 [16] SMIZISHI et KUBO, *Bull. Soc. Chem. (Japon)*, **13**, 174 (1938).

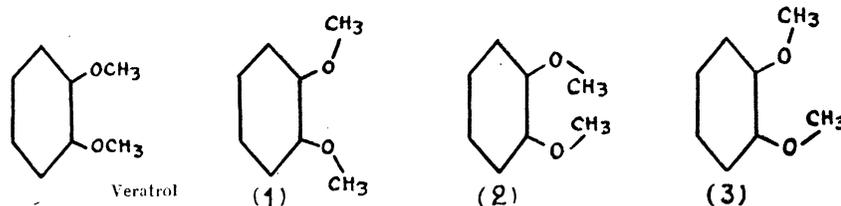
III. — *Influence de la liaison hydrogène sur la structure de quelques dérivés ortho disubstitués* [1]. Nous nous proposons, dans ce paragraphe d'étudier les mêmes problèmes que celui du § II dans le cas maintenant des dérivés o. disubstitués.

Le problème apparaît plus compliqué à première vue que précédemment, à cause des effets dus à la proximité des substituants. Nous distinguerons deux cas :

- a) il n'existe pas de liaison intramoléculaire;
 b) il en existe une.

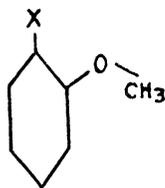
a) La seule conjugaison des substituants avec le cycle est-elle suffisante pour conférer à la molécule une configuration stable plane?

Examinons, par exemple, le cas du vétratol ($\mu = 1,23^D$ [2a]), ($\mu = 1,31^D$ [2b]). La configuration plane la plus acceptable serait la configuration 1, mais son moment n'est que de $\mu \text{ calc.} = 0,64^D$. La configuration 2 est exclue pour des raisons stériques évidentes ($\mu \text{ calc.} = 1,75^D$), 3 à un moment de $2,16^D$. Et le moment calculé sur la base de la libre rotation est $1,87^D$.



Le moment expérimental est en accord avec : 1° soit un mélange d'isomères 1 et 3, c'est ce point de vue qu'adopte, en principe, un B. C. CURRAN [2]; 2° soit à des librations des OCH_3 , la rotation complète des dipoles étant impossible par suite de l'encombrement stérique. C'est plutôt ce point de vue que nous serions enclins d'adopter à la suite de l'étude faite au § 11, et aussi en raison de la réduction de la conjugaison spécifique des O avec le cycle dans les dérivés *o*, disubstitués.

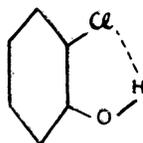
Les moments des O. Halogéno-anisols (3) (4) sont pourtant en accord avec le moment calculé de la configuration plane représenté sur la figure ci-contre.



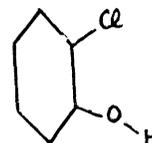
Le problème ne paraît donc pas résolu de manière définitive. Cf. un autre exemple étudié par nous-même, p. 83).

b) Une liaison hydrogène intramoléculaire apporte-t-elle une énergie suffisante pour imposer à la molécule une configuration déterminée plane et rigide?

On sait que l'étude du spectre infra-rouge [5] de l'*o*. chlorophénol a conduit PAULING à admettre l'existence d'une véritable isomérisie cis-trans.

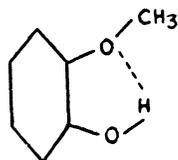


cis (91 %)



trans (9 %)

Le gaïacol ($\mu = 2,45$ D [2]) a la configuration plane en accord avec

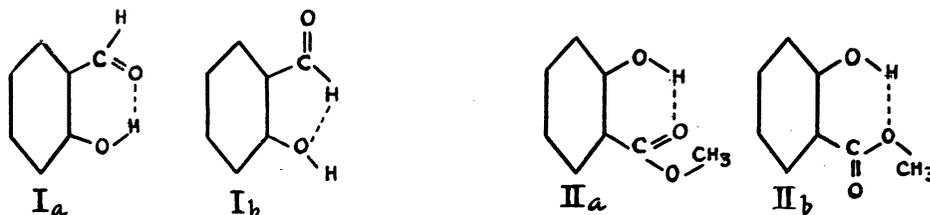


le moment électrique et le spectre infra-rouge [5].

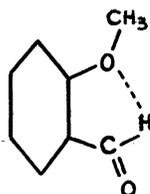
Notre attention s'est portée particulièrement sur l'étude de composés

* Restreintes autour des configurations 1 et 3.

chélatés [1], présentant deux types de chélation possibles, tels l'ald. salicylique et le salicylate de méthyle.



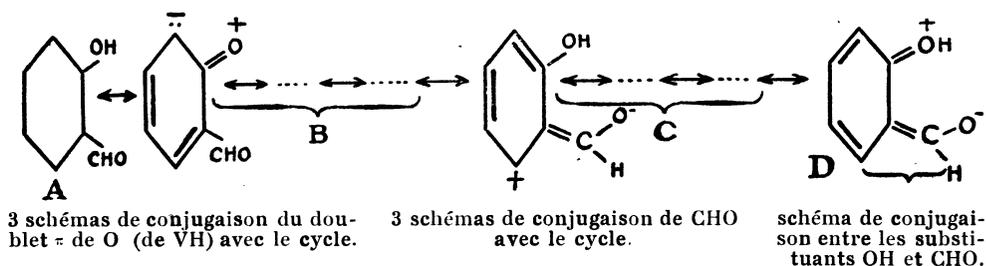
L'ald. o.méthoxybenzoïque, par contre, ne peut présenter qu'un seul type de chélation.



L'étude des moments électriques va nous permettre de résoudre la question posée au § b et de choisir entre les structures I_a et I_b, II_a et II_b.

Pour l'interprétation des composés chélatés, nous devons tenir compte des faits suivants :

1° L'énergie de la liaison hydrogène (5 k. cal/mol env. [6]), la proximité des substituants (interaction électrostatique entre dipôles voisins), les effets de conjugaison des substituants avec le cycle et entre eux, tendent à conférer au cycle de chélation une configuration coplanaire au noyau benzénique. Du point de vue de la résonance, l'ald. salicylique est hybride entre les schémas : (les schémas de résonance propres au benzène ne sont pas représentés ici).



Pour le salicylate de méthyle, on remplacera dans tous les schémas ci-dessus C H O par C O O CH₃. De même pour l'ald.o.méthoxybenzoïque, O H sera remplacé par O CH₃.

2° Le faible déplacement du proton (0,01 Å env.) produit une variation

de moment de 0,05 D de la liaison OH. B. C. CURRAN a supposé même un accroissement de $\Delta \mu = 0,2$ D [2].

3° Les vibrations du proton peuvent accroître sensiblement la polarisation atomique d'une quantité difficile à évaluer. En adoptant (*cf.* rem. dans partie expérimentale) $P_A = 20\%$ R_{3D} ($\rightarrow P_A = 30\%$ P_E) ce qui constitue une limite supérieure rarement atteinte, les conclusions ne sont pas modifiées.

Les moments de l'ald. salicylique (I) salicylate de méthyle (II) de l'ald. méthoxybenzoïque (III) sont :

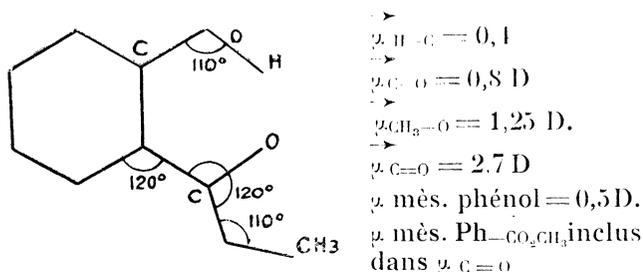
	H. Lumbroso	Autres dét.
Aldhyde salicylique	2,86	2,88 [2]
Salicylate de méthyle	2,51	2,41 [8]
ald. o. méthoxybenzoïque	4,19	4,20 [2]

Discussion. — 1) Ald. salicylique : le moment calculé de la forme I_a est de $\mu = 2,65$ D. L'écart entre μ calc. et μ exp. a été interprété par Pauling par la contribution du schéma de valence D. On explique de même aussi l'exaltation moléculaire de P_E (*cf.* partie expérimentale) [9].

Le type de chélation I_a est beaucoup plus probable que celui I_b [1] à cause de la plus grande charge négative de l'O de $C=O$ que lui confère la contribution des schémas C et D, et aussi par suite du plus grand potentiel d'attraction des dipôles dans le premier cas.

2) Salicylate de méthyle. — Notons d'abord que la variation de p_2 est normale entre $f_2 : 0,01$ et $0,03$ et ne révèle pas d'association contrairement à un travail antérieur [8]. Pour calculer les moments de II_a et II_b , nous avons adopté pour le carboxy-méthyle la structure du carboxyle déduite des mesures de diffraction électronique [10].

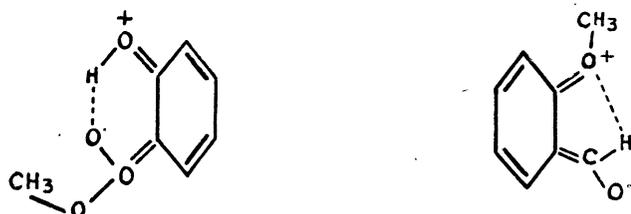
La *fig. 1* représente le modèle moléculaire de II_a adopté pour le calcul



on trouve $\mu II_a = 2,4$ D, $\mu II_b = 0,7$ D. Le moment exp. indique donc clairement que le salicylate de méthyle a la configuration I_a . Le petit écart entre μ calc. (2,4^D) et μ exp. (2,51^D) peut s'expliquer par la contribution d'un schéma du type D. Le type de chélation II_a est beaucoup plus probable que celui II_b , pour des raisons similaires à celles de l'ald. salicylique.

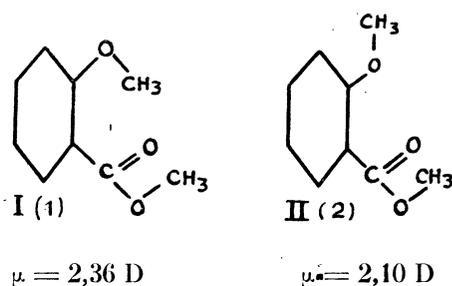
3) Ald. o. méthoxy. benzoïque ($\mu = 4,19$ D). Le moment calculé de III est égal à 4,11^D, l'écart s'explique encore par la contribution d'un schéma de type D. Cette structure présente, en effet, un encombrement stérique

modéré; sa stabilité relative paraît assurée par les interactions électrostatiques entre les substituants, mais il ne s'agit pas, à vrai dire, d'une véritable chélation, car si la polarité de la liaison CH est effectivement accentuée par l'effet inductif de l'O de C=O par contre, les possibilités de conjugaison des deux groupements avec le cycle ne peuvent qu'affaiblir dans le cas présent, leur association par liaison hydrogène. L'exaltation de



la réfraction moléculaire est d'ailleurs moindre que pour l'ald. salicylique et on observe une meilleure concordance entre le moment calc. et le moment obs., la contribution du schéma de type D est donc plus faible dans ce corps, que dans l'ald. salicylique.

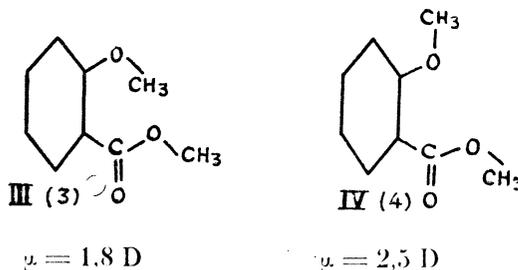
4) o. méthoxybenzoate de méthyle. $\mu = 2,65$ D. Malgré l'absence de chélation, nous pouvons supposer, en première approximation, que la conjugaison des substituants avec le cycle et entre eux ainsi que l'interaction électrostatique des dipôles sont suffisantes pour conférer à la molécule une configuration voisine de la planéité. L'encombrement stérique rend évidemment fort improbable une planéité parfaite, mais il convient de souligner ici que ce composé présente une forte dépréciation du diamagnétisme moléculaire ($4,0 \cdot 10^{-6}$), et ce résultat indique une importante pénétration mutuelle des groupements [11]. Le moment expérimental est nettement plus élevé que celui que l'on calcule pour chacune des 4 configurations planes plausibles :



Il semble que l'on doive exclure les formes à faible moment 3 et 2, le choix est difficile entre 1 et 4. Ce que nous savons sur la structure du COOCH_3 dans lequel le méthyle est attiré comme un proton par l'O de C=O plaide

(*) En effet, l'O, de C=O, négatif est un plus grand accepteur de proton que l'O de OH qui, lui, au contraire est rendu moins chargé négativement par suite de la contribution des schémas B.

en faveur de I où le méthyle, lié à l'O de OCH_3 , fortement attractif pour les électrons, occupe une position analogue. Mais par ailleurs l'élévation du moment réel s'explique mieux par la mésomérie et par la polarisation mutuelle des substituants si on admet la configuration 4. De toute façon,



la configuration moléculaire est certainement peu rigide et de grandes librations des dipoles de part et d'autre de la configuration 4 sont fort probables. D'autres études sont encore nécessaires pour élucider ce problème.

Conclusions. — 1) L'étude des moments électriques montre clairement l'accord entre les μ exp. et ceux calc. sur la base d'une configuration plane.

L'énergie apportée par la liaison hydrogène, jointe aux énergies de conjugaison spécifique des substituants paraît donc suffisante pour stabiliser les dipoles et conférer par suite à la molécule une configuration privilégiée plane (ou très peu flexible).

2) L'étude des moments électriques permet de choisir entre les deux configurations planes I et II.

3) La configuration privilégiée de la molécule correspond à celle où la liaison hydrogène est la plus forte.

4) Dans les cas étudiés (ald. salicylique, salicylate de méthyle) la mésomérie, d'une part en accroissant la charge négative de l'O de $\text{C}=\text{O}$, ainsi que la polarité de OH, d'autre part en rapprochant le proton de son accepteur, par suite de l'accroissement du poids de probabilité des configurations planes, tend à favoriser la liaison Hydrogène et réciproquement la liaison hydrogène en contribuant à attirer les dipoles vers le plan du cycle, accroît l'effet de la mésomérie des substituants avec le cycle et entre eux. Les interactions électrostatiques jouent également un rôle dans la stabilisation des configurations planes I_a et II_a. Liaison hydrogène et mésomérie tendent donc à se renforcer mutuellement. Dans le gaïcol et l'ald. o. méthoxybenzoïque la liaison H accroît l'effet de mésomérie mais cet effet de mésomérie défavoriserait ici la liaison H.

Partie expérimentale. — Tous les moments sont déterminés à 20° en sol. benzénique.

1° Ald. salicylique (Eb 12 mm = 80°, F = + 2°, $d_{\frac{20}{4}} = 1,1523$
 $n_{\text{D}}^{20} = 1,5722$). Purifié par cristallisation de la combinaison sulfite.

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,006883	0,8805	2,365	0,35518	1,67
0,010740	0,8824	2,413	0,3629 ₇	1,66
0,005467	0,8840	2,473	0,3725 ₀	1,65 ₅
0,017682	0,8850	2,501	0,37690	1,65 ₃
0,021586	0,8859	2,550	0,3845 ₇	1,64 ₈
0,025830	0,8874	2,603	0,2924 ₂	1,64 ₇

$$p_{2,\infty} = 1,68 \pm 0,01 \text{ cc.} \quad P_{2,\infty} = 205 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD mes.}} = 34,8 \text{ cc.}, \quad R_{\text{MD calc.}} = 32,46 \text{ cc.} \quad \text{Exalt. de } R_{\text{MD}} = 2,3 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,86 \pm 0,01 \text{ D}$$

2° Salicylate de méthyle (Eb 15 mm. = 99,5°, $d_{\frac{20}{4}} = 1,1841$
 $n_{\text{D}}^{20} = 1,5370$).

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,011125	0,8815	2,363 ₅	0,3544 ₆	1,12 ₈
0,02501	0,8864	2,468	0,3706 ₂	1,11 ₇
0,031125	0,8882	2,514	0,3776 ₂	1,11 ₄

$$p_{2,\infty} = 1,13 \pm 0,01 \text{ cc.} \quad P_{2,\infty} = 172 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD mes.}} = 40 \text{ cc.}, \quad R_{\text{MD calc.}} = 38,732 \text{ cc.} \quad \text{exalt. de } R_{\text{MD}} = 1,3 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,51 \pm 0,02 \text{ D.}$$

3° Ald. o. méthoxybenzoïque. (Eb 16 mm. = 122°, $d_{\frac{20}{4}} = 1,1313$
 $n_{\text{D}}^{20} = 1,5621$).

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,009273	0,8819	2,529	0,3832 ₇	2,94 ₄
0,009279	0,8830	2,531	0,3832 ₆	2,96 ₄
0,01335	0,8860	2,662	0,4014 ₃	2,96 ₄

$$p_{2,\infty} = 2,96 \pm 0,02 \text{ cc.}, \quad P_2 = 402 \pm 3 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD mes.}} = 38,7 \quad R_{\text{MD calc.}} = 37,197 \text{ cc.} \quad \text{exalt. de } R_{\text{MD}} = 1,5 \text{ cc.}$$

$$\mu = 4,19 \pm 0,02 \text{ D.}$$

4° Méthoxybenzoate de méthyle (Eb 19 mm. = 134°, $d_{\frac{20}{4}} = 1,1551$
 $n_{\text{D}}^{20} = 1,5340$).

f_2	d_{12}	$f_{1,2}$	p_{1^0}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0056215	0,8812	2,342	0,3507 ₂	1,16
0,0088677	0,8815	2,375	0,3566 ₁	1,17 ₅
0,013051	0,8834	2,421	0,3638 ₇	1,17 ₉
0,016450	0,8852	2,449	0,3679 ₁	1,19 ₂

$$p_{2^0} = 1,15 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2^0} = 191 \pm 2 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 44,7 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 43,458, \quad \text{exalt. de } R_{MD} = 1,2 \text{ cc.}$$

$$\mu = 2,65 \pm 0,02 \text{ D.}$$

Remarque. — En adoptant $P_A = 20 \%$ R_{MD} ($P_A = 0,3 P_E$) à cause de la vibration du proton, ce qui constitue une limite supérieure difficilement atteinte. Les moments de 1°, 2°, 3° deviennent respectivement 2,80, 2,41, 4,12 D. Les conclusions demeurent donc les mêmes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. LUMBROSO, P. RUMPF, Bull. Soc. Chim. (France), sous presse.
- [2] a) B. C. CURRAN, J. Am. Soc., 67, 1835 (1945); b) A. WEISSBERG et R. SANGEWALD, Phys. Z., 30, 792 (1929).
- [3] MORINO et OKASAKI, Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokio) 34, 1147 (1938).
- [4] W. F. ANZILOTTI et B. C. CURRAN, J. Am. chem. Soc., 65, 607 (1943).
- [5] L. PAULING, The nature of the chemical bond. N. Y., Ithaca (1948), pp. 322-323.
- [6] Cf. par ex. E. BAUER, J. Chim. Phys., 46, 425, (1949), E. N. Lassettre, Chem. Rev., 19, 259 (1941).
- [7] W. M. LATIMER, *ibid.* 44, 59 (1949).
- [8] KALINOVSKI, Roczniki. Chem., 3, 388 (1933). L'auteur note l'association pour des solutions de concentrations massiques entre 10 % et 100 %.
- [9] F. PALERMITI et B. C. CURRAN, J. Am. Chem. Soc., 70, 3527 (1948).
- [10] V. SCHOMAKER et O. O'GORMAN, *ibid.* 69, 2638 (1947).
- [11] P. RUMPF et M. SÉGUIN, Bull. Soc. Chim. (France), 16, 366 (1949).

IV. — *Influence de l'encombrement sur la rotation d'un hydroxyle phénolique.* Les propriétés des phénols sont considérablement modifiés par la présence en ortho de gros substituants tels que le tertio-butyle, le tertio-amyle, le phényle, etc... [1] [2]. Par ex. le produit de formule brute $C_{18}H_{30}O$ obtenu par condensation de l'isobutylène avec le phénol ordinaire a été, pendant longtemps, considéré comme un éther phénolique et non comme le tritertobutyl 2, 4, 6 phénol; en effet ce produit ne donne pas de coloration avec $FeCl_3$... et possède d'autre part une acidité si faible qu'elle avait échappé.

Pourtant, en 1945, Stillson et coll. ont pu préparer le sel de Na (en opérant dans NH_3 liq.) et le dérivé benzoylé sur l'O de ce corps. On a pu préparer de la même manière les sels de Na et les benzoates d'une quinzaine d'autres phénols également très encombrés.

Après ces travaux, confirmés encore par une étude spectrale I-R par Coggeshall [3] aucun doute n'est plus possible sur la structure phénolique de ces produits.

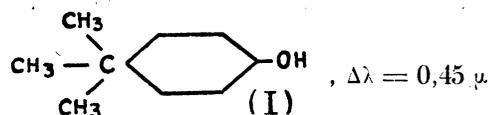
On sait que les phénols présentent une bande d'absorption caractéristique (OH) située dans le proche IR située vers $2,7 \mu$. Cette bande OH est déplacée vers les grandes longueurs d'ondes (au delà de 3μ) si l'on examine le corps pur, solide, liquide, ou en solution conc. Le déplacement est d'autant plus grand que la liaison H est plus forte [3].

En opérant en solution très diluée, dans un solvant indifférent, $C Cl_4$, on n'observe pas de déplacement de la bande; il n'y a donc pas d'association.

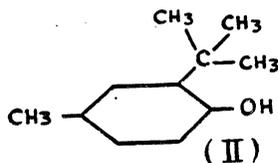
Par comparaison des spectres IR des cristaux et des solutions très diluées dans $C Cl_4$. Cet auteur a pu montrer que de gros substituants alcoyles en ortho par rapport à un OH phénolique affectent profondément la grandeur de ce déplacement, $\Delta\lambda$ donc, la stabilité des complexes d'association intermoléculaire.

Selon la valeur de $\Delta\lambda$ (en μ), les phénols sont classés en trois groupes

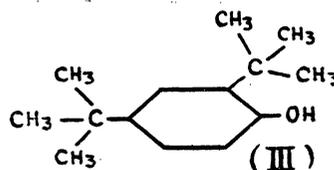
a) les phénols sans encombrement stérique appréciable au voisinage de OH (Unhindered phenols).



b) les crytophénols (partially hindered phenols) ont un seul gros substituant en o :

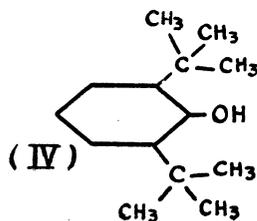


$$\Delta\lambda = 0,12 \mu.$$



$$\Delta\lambda = 0,12 \mu.$$

c) les phénols complètement « masqués » (Hindered phenols) :



$$\Delta\lambda = 0,02 \mu.$$

On voit ainsi que, à l'état solide, les corps *a* sont assez associés tandis que les corps *b* le sont peu et les corps *c* pas du tout.

Les corps II, III, IV, présentent de l'intérêt du point de vue du moment électrique car les substituants placés en *o.* interdisent, par effet stérique, certaines configurations moléculaires.

Les moments électriques mesurés sont inscrits dans le tableau suivant (Tabl. I).

TABLEAU I.	
Corps	moments à 20° en D.
Tertiobutylbenzène.	0,52
Paratertiobutylphénol (I).	1,68
Tertiobutyl 2, méthyl 4 phénol (II)	1,31
Ditertiobutyl 2,4, phénol (III)	1,39
Ditertiobutyl 2,6, méthyl 4 phénol (IV)	1,68

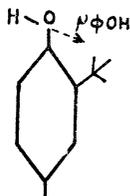
Discussion. — Le moment du tertiobutyl-benzène a été mesuré pour obtenir le moment du groupement tertio-butyle nécessaire à l'interprétation des autres résultats. Notre détermination est en parfait accord avec celle de R. J. W. LE FEVRE (0,53) [4]. Ce moment est interprété au chap. VIII (p. 117).

a) Paratertiobutyl-phénol [1] $\mu = 1,68$ D) la polarisation p_2 a peu près constante avec f_2 , (cf. partie expér.) dans le domaine étudié (0,008—0,035) ne révèle pas d'association; ce qui confirme les expériences de Coggeshall.

Le moment calculé de 1 en prenant $\vec{\mu}_{\Phi OH} = 1,6$ D à 83° de l'axe O—C (V) et $\vec{\mu}_{tBu} = 0,52$ D à 100° de l'axe C—C est μ calc. = 1,63 D en bon accord avec le moment expérimental : $\mu = 1,68 \pm 0,02$ D.

b) Tertiobutyl 2, méthyl 4, phénol (II). $\mu = 1,31$ D et ditertiobutyl 2,4 phénol (III) : $\mu = 1,39$ D.

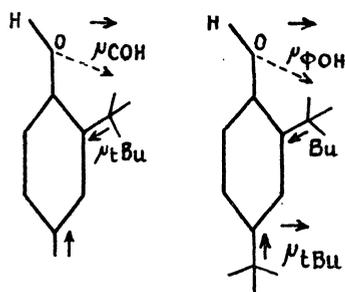
Les moments calculés dans l'hypothèse improbable de la libre rotation de OH sont respectivement de 1,68 et 1,66 D; nombres qui constituent des limites supérieures, car l'effet énergétique de la mésomérie d'une part



(conjugaison de l'O phénolique avec le cycle) qui accroît la probabilité de la configuration plane et l'encombrement stérique d'autre part qui interdit

les configurations moléculaires dans lesquelles le dipole OH est du côté du tertiobutyle, tendent tous deux à faire décroître le moment. Pourtant, les moments calculés des configurations planes trans ne sont que de 1,1 D env. pour II et III, de 1,25 si l'on tient compte de l'induction.

Les moments expérimentaux (1,31 et 1,39 indiquent donc nettement des oscillations d'amplitude moyenne de OH autour de la position coplanaire trans favorisée par la mésomérie ($< 40^\circ$).



Nous apportons ainsi une réponse à la question posée page 73.

Remarque. — Le modèle moléculaire (configuration trans montre que les sphères de van der Waals de l'H de OH et de l'H du C en position β (R adopté = 1,2 Å) ne se recoupent pratiquement pas, il n'y a donc pas d'obstacle stérique, comme c'est le cas pour l'anisol, à la configuration plane pour le phénol (*fig. 1*).

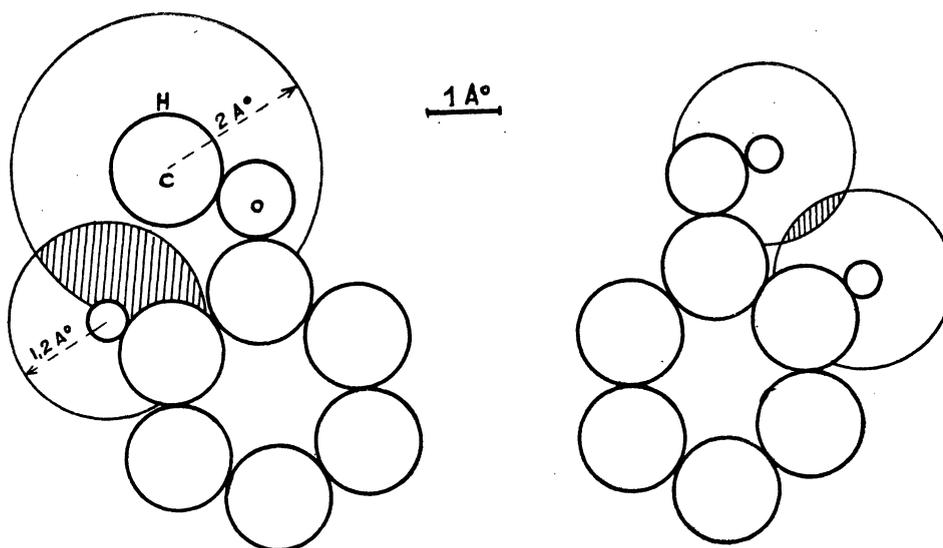
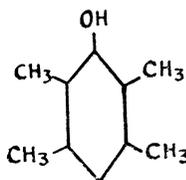


FIG. 1

c) Ditertobutyl 2,6, méthyl 4, phénol (IV) : $\mu = 1,68$ D.

L'Hydrogène de OH ne pouvant demeurer dans le plan du cycle à cause de l'encombrement de part et d'autre, nous devons nous attendre ici à un empêchement stérique de la mésomérie, effet mis en évidence pour la première fois par Biriles et Hampson [5] sur les dérivés du durène.

On peut donc prévoir la disparition de tous les phénomènes spécifiques causés par la conjugaison du doublet Π de l'O avec le cycle. Par ex. le moment du groupe ΦOH doit être celui d'un alcool aliphatique (1,7 D) et non celui d'un phénol (1,5-1,6 D). C'est ce que l'expérience vérifie : le calcul de $\mu_{\Phi\text{OH}}$ donne en effet 1,68 D comme pour le durénol (*), résultat parfaitement conforme à l'hypothèse d'un OH redressé dans le plan perpendiculaire à celui du cycle serré entre les deux *t*Bu en *o* et *o'*. De petites libérations de OH entre les 2 gr. *t*Bu sont très probables.



Durénol

A relier à cette inhibition de résonance, la diminution considérable de l'acidité (cf début du §). Notons aussi que la compression des orbitales électroniques de OH par les *t*Bu dans ce corps fait décroître considérablement la susceptibilité diamagnétique [7].

$$\chi_{\text{mes}} = 165,3, \quad \chi_{\text{calc}} = 167,62 \text{ (syst. de P. Pascal).}$$

Partie expérimentale.

Tous les moments ont été déterminés en solution benzénique à 20° :
 $\mu = 0,0128 \sqrt{P_2^{\text{calc}} - R_{\text{MD}}}$ T

I. --- *Tertiobutylbenzène*.

$$(\text{Eb} = 167^\circ, d_4^{20^\circ} = 0,8684, n_D^{20^\circ} = 1,4929)$$

f_2	d_{12}	ε_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,023992	0,8779	2,288	0,3421 ₆	0,369
0,043416	0,8769	2,290 ₅	0,3432 ₃	0,371
0,068308	0,8764	2,293	0,34368	0,365
0,118350	0,8770	2,295 ₇	0,3439 ₅	0,365

(*) Il est préférable de comparer le corps étudié du durénol plutôt que d'un alcool aliphatique car les moments induits par μ_{COH} sont alors absolument comparables.

$$p_{2\infty} = 0,377 \pm 0,003 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 50,5 \pm 0,25 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD mes.}} = 44,83 \text{ cc.}, \quad R_{\text{MD cal.}} = 44,78 \text{ cc.}$$

$$\mu = 0,52 \pm 0,01 \text{ D}$$

II. — *P. tertio-butyl-phénol* ($F = 98^\circ$).

f_2	d_{12}	ε_{12}	p_{12}	P_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0086398	0,8803	2,327 ₈	0,3485 ₀	0,694
0,016517	0,8808	2,349 ₇	0,3523 ₀	0,703
0,023628	0,8820	2,375 ₄	0,3564 ₀	(0,687)
0,030086	0,8836	2,407	0,3603 ₀	0,710
0,035601	0,8842	2,426 ₈	0,3645 ₄	0,696

$$p_{2\infty} = 0,70 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 105 \pm 1,5 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc.}} = 46,304 \text{ cc.}$$

$$= 1,68 \pm 0,02 \text{ D}$$

III. — *Tertio-butyl-2, méthyl-4-phénol*.

$$(\text{Eb } 1,8 \text{ mm.} = 123-4, \quad d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0,9699, \quad n_D^{20^\circ} = 1,5225)$$

f_2	d_{12}	ε_{12}	p_{12}	P_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0078597	0,8795	2,300 ₄	0,3443 ₆	0,56 ₆
0,013235	0,8799	2,319	0,3470 ₆	0,54 ₆
0,018866	0,8810	2,334	0,3494 ₃	0,55 ₈
0,0233472	0,8817	2,350	0,3519 ₅	0,58
0,029337	0,8829	2,373	0,3556 ₀	0,58 ₅

$$p_{2\infty} = 0,53 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_2 = 87 \pm 1,6 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD mes.}} = 51,6 \text{ cc.}, \quad R_{\text{MD calc.}} = 50,922 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,31 \pm 0,02 \text{ D}$$

IV. — *Ditertio-butyl 2,4, phénol* ($F = 57^\circ$).

f_2	d_{12}	ε_{12}	p_{12}	P_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0063984	0,8796	2,301	0,3438 ₆	0,51 ₁
0,0077477	0,8796	2,303	0,3443 ₃	0,50 ₄
0,0096528	0,8796	2,308 ₆	0,3453 ₀	0,51 ₂
0,017720	0,8809	2,329	0,3485 ₃	0,50 ₇

$$p_{2\infty} = 0,51 \pm 0,005 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 105 \pm 0,5 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc.}} = 64,776 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,39 \pm 0,01 \text{ D}$$

V. — *Dilertiobutyl 2,6 méthyl 4 Phénol* ($F = 70^\circ$).

f_2	d_4	ε_{12}	P_{20}	P_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,0053228	0,8789	2,298	0,3436 ₃	0,54 ₃
0,009572	0,8799	2,321 ₄	0,3475 ₁	0,58 ₃
0,012870	0,8803	2,329	0,3487 ₄	0,55 ₉
0,015788	0,8808	2,337	0,3507 ₆	0,56 ₆
0,018271	0,8811	2,344 ₄	0,3511 ₇	0,54 ₆

$$p_{20} = 0,58 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{20} = 127,6 \pm 2 \text{ cc}$$

$$R_{\text{MD calc}} = 69,394 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,68 \pm 0,02 \text{ D}$$

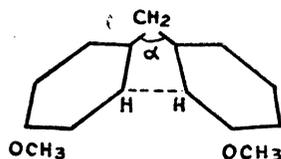
BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. H. STILLSON, D. W. SAWYER et G. K. HUNT, *J. Am. Chem. Soc.* 67 303. (1945).
- [2] G. H. STILLSON, *ibid.*, 68, 722 (1946).
- [3] N. D. COGGESHALL *ibid.* 69, 1620 (1947).
- [4] R. J. W. LE FÉVRE et Mrs K. LE FÉVRE, *J. Chem. Soc.* 480 (1935).
- [5] J. N. PEARCE et L. F. BERHENCKE, *J. Phys. Chem.*, 39, 1005 (1935).
- [6] R. H. BIRTLES et G. C. HAMPSON, *J. Chem. Soc.*, 10 (1937).
- [7] P. RUMPF et M. SEGUIN, *Bull. Soc. Chim. France* (1950), note complémentaire concernant les cryptophénols.

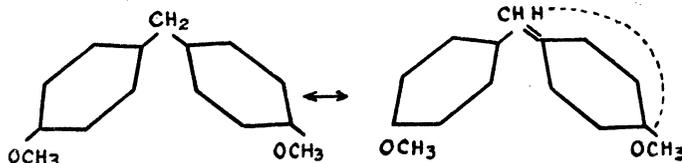
CHAPITRE VII.

SÉRIE DU DIPHENYLMÉTHANE

Nous n'avons étudié qu'un seul corps de cette série : le dianisylméthane.



Discussion. — L'angle α est pris = à $115^\circ \pm 5^\circ$ [1]. D'après l'étude effectuée précédemment (chap. V) les groupes OCH_3 effectuent des rotations restreintes autour des axes respectifs C—O . Les probabilités des configurations planes (et voisines de la planéité de chaque partie OCH_3 , C_6H_4) étant plus grandes.



La rigidité négligeable des liaisons $\text{C}_{ar}—\text{C}_{ar}$ permet donc des librations aisées des cycles; la rotation complète étant en réalité impossible par suite du recouvrement des sphères de Van der Waals, des H en ortho.

L'effet inductif de CH_2 crée un petit moment σ différence d'électronégativité entre le C de CH_2 (sp_3) et des C aromatiques (sp_2) sur les liaisons $\text{C}_{al}—\text{C}_{ar}$ auquel s'ajoute un petit moment dû à l'hyperconjugaison des électrons σ de CH_2 avec les cycles. Ce moment est celui du diphenylméthane $\mu = 0,24 \text{ D}$ [1].

Les dipôles OCH_3 occupent donc, du fait de la mobilité des liaisons $\text{C}_{al}—\text{C}_{ar}$ et C—O , toutes les orientations possibles (*). L'espace de configuration étant couvert en totalité, nous devons nous attendre à attendre à l'accord entre μ calc. sur la base de la libre rotation (*) et μ exp. (cf. *fig. 1*).

(*) Le double mouvement autour de C—C (libre) et de C—O (restreint) accroît en effet beaucoup le désordre dans l'orientation mutuelle des dipôles OCH_3 .

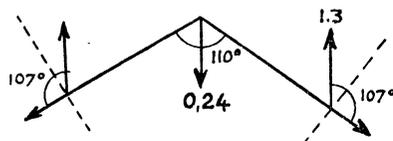


FIG. 1

On calcule μ par application de la formule $\overline{\mu^2} = \sum \mu_i^2 + 2 \sum \sum \mu_i \mu_j$ aux 3 vecteurs μ_1, μ_2 et μ_3 . En prenant $\mu_1, \mu_2 = 1,3$ D [2], $\theta = 107^\circ$ [3] on trouve μ calc. = 1,77 D en assez bon accord avec le moment expérimental ($\mu = 1,87 \pm 0,02$ D).

Partie expérimentale. — Le moment a été déterminé en sol.benzénique à 20° : $\mu = 0,0128 \sqrt{(P_{2z} - 1,1 \text{ RMD}) T}$ D.

f_2	d_{12}	ε_{12}	P_{12}	P_2
0	08785	2,283	0,34100	—
0,010670	0,8823	2,331 ₅	0,3484 ₂	0,65 ₃
0,008251	0,8854	2,359 ₇	0,3522 ₅	0,63 ₅
0,016111	0,8864	2,377 ₆	0,3550 ₃	0,62 ₆
0,023101	0,8911	2,413 ₅	0,3594 ₁	0,64 ₈
0,032496	0,8940	2,461	0,3665 ₃	0,62 ₇

$$p_{2z} = 0,65 \pm 0,01 \text{ cc.}, \quad P_{2z} = 148 \pm 2 \text{ cc.}$$

$$\text{RMD calc.} = 67,554 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,87 \pm 0,02 \text{ D}$$

Dét. antérieure : $\mu = 1,61$ D. DONLE et VOLKERT, Z. Phys. chem. B. 8, 60, (1930).

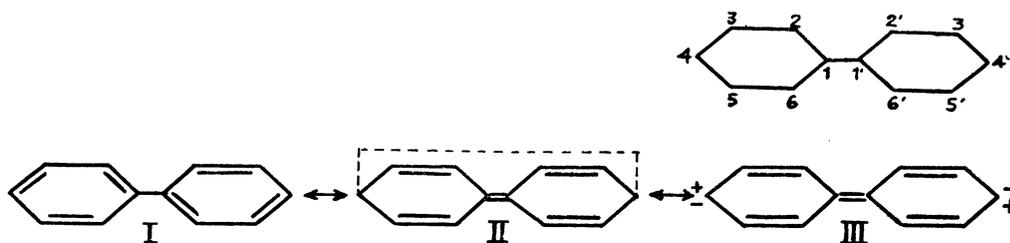
BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. C. HAMPSON, R. H. FARMER et L. E. SUTTON, Proc. roy. soc. (London) A 143, 147 (1933).
 [2] Moment de l'Anisol = 1,28 D. cf. K. EVERARD et L. E. SUTTON, J. Chem. Soc. (London) 2312 (1949).
 [3] J. N. PEARCE et L. BERTHENCKE, J. Phys. chem., 39, 1005, (1939).

CHAPITRE VIII

ÉTUDE DE LA SÉRIE DU DIPHÉNYLE [1]

I. — Structure du diphényle et des dérivés substitués en ortho. — Examinée aux rayons X [2] [3], la molécule de diphényle apparaît formée de deux cycles coaxiaux, coplanaires*. La distance des Carbones 1-1', 1,48 Å est intermédiaire entre celle de 2 carbones aromatiques (1,39 Å) et celle de deux carbones aliphatiques (1,54 Å dans le diamant). Ce qui fait pressentir une résonance entre des schémas possédant une double liaison effective entre les carbones 1 et 1'



Nous ne représentons qu'un seul schéma de chacun des types I, II et III.

L'étude des spectres d'absorption ultra-violette confirme ce type de résonance. Cette résonance est en étroite relation avec la coplanéité des cycles car elle tend à disparaître dans les dérivés o-o' disubstitués pour lesquels la coplanéité est impossible pour des raisons d'encombrement stérique [6, 7, 8]. Selon les calculs quantiques de PAULING et SHERMANN [9] l'énergie de résonance du diphényle est de 3,77 eV, elle excède donc de 0,35 eV (soit 9 k cal/mol) la somme des énergies de résonance propre à chaque phényle. Ce supplément énergétique (en. de conjugaison entre les cycles) est évidemment dû à la contribution des schémas II et III (*). Il en résulte que l'énergie requise pour produire une distorsion de la molécule de 90° est de l'ordre de 9 k cal/mol. La petitesse relative de cet incrément explique la possibilité de rotation, même à température moyenne des cycles autour de la liaison commune(**) la plupart des molécules ont pourtant à un instant donné la configuration plane privilégiée. L'absence de moment polaire du diphényle et des dérivés *p*—*p'* disubstitués appuie la thèse d'une structure coaxiale et s'oppose absolument à l'ancienne formule à cycles superposés de Kauffer.

(*) De petites librations autour de la liaison commune sont admises par divers AA. BASTIANSSEN a montré (1948) à la diff. électron. que la molécule de diphényle libre (étude du gaz) a une configuration non plane (angle de distorsion 45°).

(**) Cf. réf. 8, p. 92.

Par contre, le dédoublement optique d'un grand nombre de composés 2, 2' disubstitués et 2, 2'-6, 6' tétrasubstitués montre l'empêchement stérique de rotation [10]. La collision des groupes lors de la rotation a été vérifiée aux rayons X [11].

II. — Interprétation des moments polaires des dérivés *o*—*o'* substitués. — Pour un dérivé *o*—*o'* disubstitué le moment polaire est compris entre les moments des configurations planes *cis* et *trans* :



Si l'on supposait la configuration plane *cis*, il faudrait admettre pour retrouver le moment exp. une déflexion considérable des angles valenciels, ce qui est très peu probable (*cf.* p. 62). Enfin les considérations énergétiques développées plus haut sont en faveur d'une distorsion de la molécule (*). Le moment expérimental indique, soit :

1° Un mélange des formes *cis* et *trans*, hypothèse à écarter naturellement (**);

2° Des oscillations de la molécule entre la configuration *trans* et une configuration voisine de la structure *cis*;

3° Une configuration distordue rigide.

C'est l'hypothèse 3 qui est de beaucoup la plus probable aux températures moyennes ainsi que le montrent les études aux rayons X (sur le dimésityle...) et à la diffraction électronique [5]. Nous montrerons plus loin que l'ensemble des potentiels d'interaction des dipôles tend bien à conférer à ces molécules une configuration privilégiée rigide, non plane.

BERGMANN et ENGEL [12], adoptant implicitement le point de vue 3, ont déterminé l'angle de distorsion de quelques dérivés *o*.disubstitués.

X	μ calc. (cis)	μ mes.	β
NO ₂	6,6 D	5,1 D	77°
NH ₂ *	2,6 D	2,0 D	79°
COOCH ₃ *	3,1 D	2,4 D	79°
OCH ₃ *	1,74 D	1,5 D	60°
Cl	2,6 D	1,7 D	101°

(*) Dans ces calc. les AA. ont supposé les moments de ces gr. axiaux; ce qui est inexact pour la plupart des substituants X du tableau.

(*) En effet, l'énergie nécessaire pour produire une distorsion est certainement beaucoup plus faible que celle requise pour produire une déflexion.

(**) L'existence de la forme *cis* est impossible, celle de la forme *trans* est difficile, en dépit de l'effet stabilisateur de la conjugaison entre les cycles, à cause de l'interférence de R avec l'H en ortho.

III. — Objet du présent travail. — Nous avons complété les études précédentes [13, 14, 15, 16] par l'étude des corps suivants (*cf.* tabl. II). Une attention particulière a été portée à l'étude des phénomènes de résonance et de rotation. C'est ainsi que dans l'étude des dérivés possédant un groupement mobile tel que CH_2Br (V), COOC_2H_5 (X) ... nous avons cherché à déterminer l'angle de distorsion moyen de la molécule en tenant compte des rotations possibles des dipôles.

TABLEAU II

Formule	Moment à 20° (en D)	Formule	Moment à 20° (en D)
	3,82		1,75
	3,18		4,87
	4,39		4,87
	6,28		4,88
	2,81		3,11
	1,57		5,10
	5,86		

IV. — *Discussion.* — Nous interpréterons successivement les moments des dérivés mono, di et tétrasubstitués.

A. Etude des dérivés monosubstitués :

1° Ortho-nitrodiphényle ($\mu = 3,82 \text{ D}$). Notre moment est en bon accord avec les valeurs précédemment obtenues (17,15 *b*). Le modèle moléculaire montre que le groupement NO_2 interfère avec l'hydrogène. En composant

le moment du groupe φ NO_2 avec le moment induit dans le cycle non substitué on observe un accord satisfaisant lorsque les cycles sont perpendiculaires (19 b). Il est intéressant de noter la variation de moment quand on passe du nitrobenzène ($\mu = 4,0$ D en moy.) au 4, nitrodiphényle : $\mu = 4,28$ D [17]. Pour ce dernier l'accroissement de moment par rapport à celui du nitrobenzène s'explique naturellement par un plus grand moment mésomère (la conjugaison de NO_2 étant plus grande avec un diphényle qu'avec un phényle)*. Pour le dérivé nitré en ortho, on devrait s'attendre à un moment de 4,0 D puisque la conjugaison du groupe NO_2 ne peut se faire, du fait de la non coplanéité, qu'avec un seul cycle.

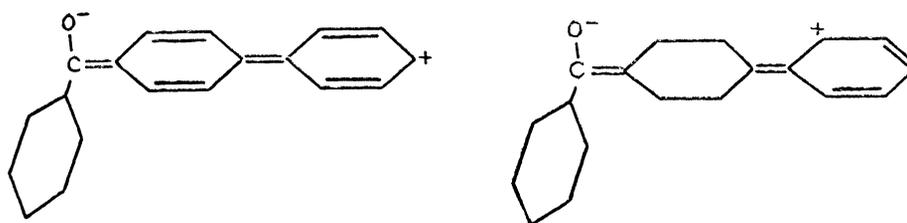
Ce moment prévu (4,0 D) est un peu réduit par suite des moments induits dans le cycle non substitué, mais non par suite d'une conjugaison moindre que celle de NO_2 dans le nitro-benzène.

2° Benzoyl.4 diphényle $\mu = 3,18$ D.

Ce moment est supérieur à celui de la benzophénone ($\mu = 2,99$ D) [18]. On notera l'accroissement régulier du moment lorsqu'on passe de l'acétone ($\mu = 2,74$ D) à l'acétophénone ($\mu = 2,85-90$ D), à la benzophénone et au corps étudié.

Cet accroissement de moment indique une augmentation progressive du taux de conjugaison du substituant dans la suite considérée, ce taux croît en effet avec l'indice de valence libre du carbone substitué.

Pour le benzoyl-4 diphényle, en plus des schémas propres à la mésomérie de la benzophénone, nous pouvons prévoir la contribution des schémas; cette contribution explique bien l'accroissement observé du moment.



3° Méta-nitro-benzoyl-diphényle. $\mu = 4,39$ D. (fig. 1).

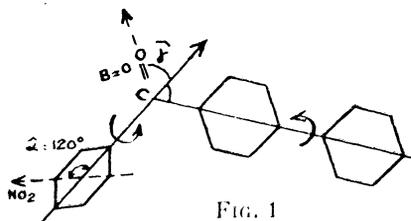


FIG. 1

(*) Et aussi, en partie, par la contribution des moments induits dans le cycle non substitué.

Le moment de $\Phi - C = O$ est pris égal à $\mu = 3,00$ D, il fait un angle de $58-60^\circ$ avec l'axe de la liaison $C - C$, rendue un peu rigide par suite de la conjugaison de $C = O$ avec le cycle benzénique. Le groupe NO_2 , solidaire du cycle 1 effectue une rotation quasi complète autour de l'axe I^* . Le moment calculé sur la base de la libre rotation du cycle I est de μ calc. = 4,36 D, en très bon accord avec μ exp. (L'hypothèse d'une « isométrie » cis trans (p. 65) est à écarter ici, à cause de la faible conjugaison de CO avec les cycles. La non planéité de la molécule tend à réduire notablement cette conjugaison).

B. Dérivés disubstitués du diphenyle :

1° Dinitro 2, 4' diphenyle $\mu = 6,28$ D. L'additivité vectorielle des moments $\mu\Phi - NO_2$ donnerait μ calc. = 6,92 D ($\mu\Phi NO_2 = 4,0$ D puisque les NO_2 ne se conjuguent du fait de la non planéité qu'avec un seul cycle (cf. orthonitro-diphenyle, p. 97).

L'hypothèse d'une réduction mutuelle des taux de conjugaison spécifique de chaque groupe NO_2 par rapport au résonateur diphenylique est séduisante. Elle paraît pourtant devoir être écartée en partie par suite de la non planéité de la molécule, en effet, l'interaction quantique entre les deux groupes NO_2 est de ce fait fortement réduite.

2° Dérivé dibromé du diméthyl 2,2' diphenyle. ($\mu = 2,81$ D).

Nous nous proposons de déterminer l'angle β^* des cycles en tenant compte de la rotation supposée libre de chaque moment partiel $C - Br$ autour des axes des liaisons simples 1 et 2. Soient a et b les moments locaux des liaisons $C - Br$, α , α' , les angles qu'ils font avec leur axe de rotation respectif : $\alpha = \alpha' = 110^\circ$, ou 120° suivant les auteurs. θ désigne l'angle des axes 1 et 2. Pour déterminer l'angle θ nous projetterons les vecteurs unitaires u et v suivant le système d'axes $Oxyz$ (le plan Oxy est le plan du cycle 1).

Les composants de u et de v sont alors, β représentant l'angle des cycles

$$\vec{u} \begin{cases} u_x = -\cos \theta \\ u_y = \sin \theta \\ u_z = 0 \end{cases}, \quad \vec{v} \begin{cases} v_x = \cos \theta \\ v_y = \sin \theta \cos \beta \\ v_z = \sin \theta \sin \beta \end{cases}$$

Par application de la formule IV (page 18).

$$\vec{u} \cdot \vec{v} = -\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \beta$$

$$\mu^2 = 2a^2 + \frac{a^2}{2} \cos^2 \alpha (3 \cos \beta - 1)$$

équation permettant de calculer β .

On trouve : $\beta = 75 - 79^\circ$.

(*) La rotation est quasi complète à cause de l'interférence des H ortho et ortho' (cf. p. 93).

(*) Il s'agit ici d'un angle de distorsion « moyen ».

Le modèle moléculaire, construit avec les données suivantes : (dist. C—C du cycle : 1,42 Å, C₁—C_{1'} = 1,48 Å, C₂—C (de CH₂Br) = 1,54 Å. Rayons du C : 0,77 Å, du Br : 1,13 Å — on suppose les dipôles C—Br localisés au point de contact des sphères C et Br — montre que la distance des dipôles est très supérieure à 3,5 Å (en prenant $\beta = 80^\circ$). Dans ces conditions, le potentiel d'interaction électrostatique des dipôles est très inférieur à 1,4 kcal/mol. La rotation est donc peu restreinte (*cf.* p. 17). Notons que la rotation des tétraèdres polaires CH₂Br réduit ce potentiel, ce qui explique que l'angle de 80° calc. soit voisin de celui du diméthyl 2,2' diphényle calc. à partir du moment (0,66) déjà déterminé [16], ($\beta = 7$ et 9°).

3° Tétraméthyl-N-N-diamino-2,2' diphényle ($\mu = 1,57$ D). L'aniline et ses dérivés substitués sur l'azote, tendent à avoir, par suite de la résonance du doublet non partagé de N avec le cycle, une structure plane. Il en résulte que le moment du groupement N (CH₃)₂ fait avec le plan du cycle (en 1^{re} approximation) un angle de 30-34° [19]. On peut supposer, par conséquent, 4 structures isomères (p. 66).

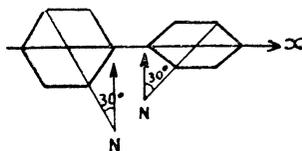


FIG. 2

En adoptant ce point de vue (*fig.* 2) on trouve un angle de distorsion $\beta = 110^\circ$ ($\mu_{\Phi-N(CH_3)_2} = 1,57$ D.

4° Tétraméthyl-N-N diamino 2, 2' diphényle. ($\mu = 1,75$ D). On a pris pour moment local de $\Phi-N(CH_3)_2$: $\mu = 1,80$ D. (*Cf.* p. 33). Le même calcul que précédemment donne $\beta = 110^\circ$.

C. Dérivés tétrasubstitués : dihalogéno 4,4' dinitro 2,2' diphényle. μ der. fluoré = 4,87 D, μ der. chloré = 4,87 D, μ der. bromé = 4,88 D.

Les moments des trois dérivés halogénés sont pratiquement égaux entre eux mais diffèrent sensiblement de celui du dinitro 2,2' diphényle $\mu = 5,1$ D [11]. Ce résultat est intéressant, mais difficile à expliquer. En effet, nous avons vu que les effets d'induction d'un halogène (le Br) sur NO₂ et réciproquement sont petits (*cf.* m.nitro-bromobenzène, page 61). Une modification de l'angle de distorsion du dinitro, 2,2' diphényle est fort peu probable. Il ne s'agit pas d'erreur expérimentale car nos moments sont en très bon accord avec les mesures précédentes de Le Fèvre et Vine [15] (μ der. chloré = 4,90 D, μ dérivé bromé 4,92 D).

Peut-être s'agit-il simplement d'une déformation de la molécule sous l'action du champ électrique, *i. e.* d'un effet de polarisation atomique.

L'angle de distorsion de ces molécules est probablement de 77°.

2° Diéthoxy 4,4', diamino 2,2', diphényle ($\mu = 3,11$ D) (*fig.* 3).

Nous nous proposons de déterminer l'angle β de distorsion de la molécule en tenant compte de la rotation (supposée libre)* des groupements

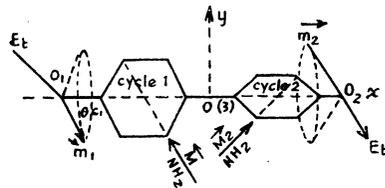


FIG. 3

éthoxyle (cf. fig.) à chaque instant on a : $\vec{\mu} = \vec{m}_1 + \vec{m}_2 + \vec{M}_1 + \vec{M}_2$
 (φ et ψ étant les angles des plans C—O. Et avec le plan du cycle I (plan yo_x) $m_1 = m_2 = m$, $M_1 = M_2 = M$).

Les composants de $\vec{\mu}$ suivant le trièdre Oxyz sont :

$$\vec{\mu} \begin{cases} \xi = 0 \\ \eta = M \sin \alpha (1 + \cos \beta) + m \sin \theta (\cos \varphi + \cos \psi) \\ \zeta = M \sin \alpha \sin \beta + m \sin \theta (\sin \varphi + \sin \psi) \end{cases}$$

$$\overline{\mu^2} = 2 M^2 \sin^2 \alpha (1 + \cos \beta) + 2 m^2 \sin^2 \theta$$

équation permettant de déterminer l'angle β à partir du moment mesuré (3, 11 D.). On trouve $\beta = 76^\circ$ à peu près égal à l'angle de distorsion de l'o—o' diamino diphenyle déjà déterminé $\beta = 79^\circ$ [11].

4° Tétranitro 2,2', diphenyl-dicarboxylate d'éthyle 6,6' ($\mu = 5,10$ D.).

Nous avons déterminé l'angle de distorsion moyen β en supposant les dipôles ϕ CO₂ C₂H₅ mobiles autour de leur axe respectif (*). Les composants du moment résultant sont à chaque instant (φ et ψ ont les mêmes significations que précédemment) (cf. fig. 4).

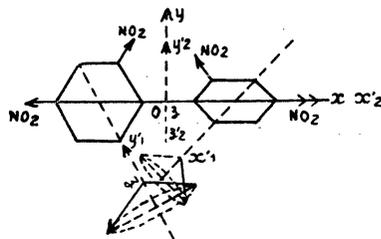


FIG. 4

$$\vec{\mu} \begin{cases} \xi = -1,546 (\cos \varphi + \cos \psi) \\ \eta = 2\sqrt{3} (1 + \cos \beta) - 0,8927 \cos \varphi - 0,5628 + \cos \beta (0,8927 \cos \psi - 0,5628) - 1,786 \sin \psi \sin \beta \\ \zeta = 2\sqrt{3} \sin \beta + 1,786 \sin \varphi + \sin \beta (0,8927 \cos \psi - 0,5628) + \cos \beta (1,786 \sin \psi) \\ \overline{\mu^2} = 16,83 \cos \beta + 23,21 \quad \text{d'où on tire } \beta = 80^\circ. \end{cases}$$

(*) Simplement pour la commodité des calculs (cf. p. 66).

Cet angle est très voisin de l'angle de distorsion de l'*o—o'* dinitrodiphényle [11]; on voit ainsi que c'est l'interaction des deux groupements NO₂ fortement polaires qui fixe d'angle de distorsion de la molécule.

5° Acide tétranitro 2,2' — 4,4' diphényl-dicarboxylique 6,6' ($\mu = 5,86$ D).

Le calcul de l'angle des cycles n'a pas été fait en raison du risque d'association avec le solvant (dioxane). Des liaisons hydrogène entre les carboxyles voisins dans l'espace doivent fortement gêner les rotations. De plus, le moment local du groupement carboxylique est très mal connu.

Les mesures de moment électrique permettent de déterminer l'angle de distorsion des composés diphényliques non plans. Nous pouvons nous demander quelle est l'importance relative de chacune des causes conférant à la molécule la configuration privilégiée révélée en particulier par l'étude des moments. Les différents facteurs à considérer sont les suivants :

a) Facteur mécanique (ou stérique). L'angle imposé par ce seul facteur serait minimum, d'autre part la molécule oscillerait entre la forme plane trans favorisée par la mésomérie entre les deux cycles (difficile néanmoins par suite de l'interférence des groupements R avec les H en ortho (*cf. fig. 5*) structure de l'*o*.nitrodiphényle) et la forme de distorsion minima.

Ce facteur prédomine si les substituants R sont peu polaires (ex R = CH₃, $\mu = 0,66$ D., $\beta = 79^\circ$).

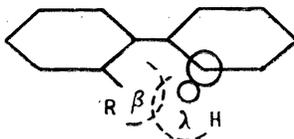


FIG. 5

Le potentiel de répulsion stérique est fort mal connu. L'expression de Born et Meyer ($V_s = be^{-\frac{r}{\rho}}$ [24] (r , distance entre les substituants, b , ρ constantes numériques) est applicable aux ions ($\rho = 0,345, 10^{-8}$). En changeant la valeur de ρ on pourrait l'appliquer aux liaisons covalentes.

b) Potentiel d'interaction électrostatique E (de Keesom). Son expression est bien connue (p. 48). Selon son signe les configurations voisines des structures cis ou trans seront favorisées. Le calcul de ce potentiel est pourtant malaisé car on ne sait pas localiser correctement les dipôles.

Si les dipôles R peuvent tourner (*cf. dérivé dibromé*, p. 100) la répulsion électrostatique est diminuée.

c) Potentiel de dispersion de London : (U). C'est le potentiel attractif entre les dipôles (et les multipôles) instantanés d'un système électronique et les dipôles induits par ceux-ci sur des systèmes polarisables voisins. Son

expression est très complexe. On peut adopter, par ex. l'expression approchée $U_1 = \frac{115 \cdot 10^{-60}}{r^6}$. Ce potentiel s'opposant au potentiel de répulsion électrostatique contribue de façon essentielle à la configuration de la molécule.

d) Potentiel des forces d'induction U_1 . C'est le potentiel d'interaction entre les dipôles inducteur et induit. Par ex. entre deux dipôles R de moment et de polarisabilité α on peut prendre : $U_1 = \frac{2 \alpha \mu^2}{d^6}$ (d distance entre les dipôles).

On peut négliger, en première approximation U_1 devant U_E .

e) L'énergie de conjugaison des cycles (cf. p. 95). Cette énergie tendrait à assurer à la molécule la planéité, mais elle est souvent petite devant U_E et d'autre part elle décroît rapidement avec l'angle de distorsion quand celui-ci dépasse 30° (cf. p. 68).

f) L'énergie thermique : Elle est faible aux températures moyennes devant le potentiel total d'interaction des dipôles U . A température plus élevée, on doit s'attendre à ce que les cycles effectuent des librations l'un par rapport à l'autre. La rotation complète des cycles, en dépit de l'obstacle mécanique apporté par les substituants, est même possible et doit se produire de temps en temps pour les molécules suffisamment activées. On observe en effet un accroissement avec la température de la vitesse de racémisation des énantiomorphes [23].

En supposant que la probabilité de configuration moléculaire soit du type de Boltzmann *i. e.* proportionnelle à $e^{-U/KT}$, U étant une fonction de l'angle de distorsion β , on peut chercher quel est l'angle β qui donne à U sa valeur minimum.

Nous n'avons pas entrepris de recherches dans cette direction à cause de la difficulté d'exprimer les divers potentiels cités et de la complexité des substituants R dans les molécules étudiées. Un essai de calcul de β a déjà été tenté par Hampson et Weissberger sur l'*o-o'* dichlorodiphényle [13]. Après bien des simplifications, plus ou moins légitimes, les auteurs calculent $\beta = 62^\circ$ en accord qualitatif avec β , déduit de μ mes. = 1,91 D [13] égal à 87° .

Ainsi la question de l'interprétation dynamique des structures des composés diphényliques apparaît très complexe. Bien des recherches sont encore nécessaires pour l'élucidation de tous les problèmes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les moments ont été déterminés, sauf indication contraire, en solution benzénique à 20° . $\mu = 0,0127 \sqrt{(P_{22} - R_{MD}) T}$. D

I. — *Ortho-nitro-diphényle*.

f_2	d_{12}	ε_{12}	P_{12}	P_f
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,0038634	0,8816	2,375 ₅	0,3565 ₈	(1,94)
0,0050354	0,8825	2,396	0,3598 ₅	1,83 ₅
0,0081430	0,8838	2,463	0,3709 ₀	1,81 ₄
0,0119570	0,8858	2,545	0,3837 ₅	1,78 ₄

$$P_{2\infty} = 366 \pm 2 \text{ cc}, \quad R_{\text{MD mes.}} = 56,7 \text{ cc}, \quad R_{\text{MD calc.}} = 56,514 \text{ cc.}$$

$$\mu = 3,82 \pm 0,01 \text{ D}$$

II. — Benzoyl, 4 -diphényle.

f_2	d_{12}	ε_{12}	P_{12}	P_f
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,005422	0,8821	2,367	0,3549 ₆	1,12 ₉
0,006961	0,8831	2,395	0,3595 ₃	(1,15 ₉)
0,007381	0,8838	2,401	0,3601 ₂	1,13 ₈
0,009284	0,8854	2,426	0,3639 ₃	1,10 ₄
0,009773	0,8857	2,431	0,3646 ₄	1,08 ₈

$$P_{2\infty} = 294 \pm 3 \text{ cc}, \quad R_{\text{MD mes.}} = 80 \text{ cc.} \quad R_{\text{MD calc.}} = 79,225 \text{ cc.}$$

$$\mu = 3,18 \pm 0,03 \text{ D.}$$

III. — Métnitrobenzoyl-diphényle.

f_2	d_{12}	ε_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,001404	0,8797	2,324	0,3485 ₂	1,64 ₃
0,002661	0,8811	2,359	0,3539 ₉	(1,61)
0,004395	0,8822	2,390	0,3590 ₁	1,66 ₆
0,004540	0,8828	2,421	0,3641 ₂	1,64 ₅

$$P_{2\infty} = 500 \pm 3 \text{ cc.}, \quad R_{\text{MD mes.}} = 92 \text{ cc.}$$

$$\mu = 4,39 \pm 0,04 \text{ D.}$$

IV. — Dinitro 2-4' diphényle.

f_2	d_{12}	ε_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,004366	0,8833	2,549	0,3850 ₄	3,59 ₇
0,005366	0,8840	2,604	0,3944 ₉	3,56 ₆
0,006447	0,8854	2,659	0,4021 ₇	3,41 ₇

$$P_{2\infty} = 895 \pm 5 \text{ cc.}, \quad R_{\text{MD mes.}} = 63,0 \text{ cc.} \quad R_{\text{MD calc.}} = 62,814 \text{ cc.}$$

$$\mu = 6,28 \pm 0,04 \text{ D.}$$

V. — *Dérivé dibromé du diméthyl 2,2' diphényle.*

(F = 91,93°)

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,0013268	0,8805	2,298 ₃	0,3430 ₅	0,68 ₉
0,0022736	0,8821	2,308 ₅	0,3443 ₀	0,66 ₉
0,0027596	0,8831	2,319	0,3458 ₃	0,66 ₁

$$P_{2,2} = 242 \pm 3 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ mes.}} = 75 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 75,18 \text{ cc.}$$

$$\mu = 5,81 \pm 0,03 \text{ D}$$

VI. — *Tétraméthyl-N-N-diamino — 2,2' — diphényle.*

(F = 72,73°)

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,003138	0,8795	2,296	0,3429 ₈	0,54 ₉
0,003592	0,8801	2,299	0,3433 ₀	0,55 ₂
0,005279	0,8809	2,306	0,3443 ₀	0,54 ₆
0,008330	0,8822	2,319	0,3461 ₃	0,54 ₅

$$P_{2,2} = 132 \pm 0,7 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ mes.}} = 81,2 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 79,81 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,57 \text{ D} \pm 0,01 \text{ D}$$

VII. — *Tétra éthyl N-N diamino — 2,2' — diphényle.*

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,0015985	0,8792	2,291	0,3422 ₃	0,54 ₄
0,0020184	0,8794	2,293	0,3425 ₀	0,53 ₈

$$P_{2,2} = 163 \pm 1,5 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 98,28 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,75 \pm 0,02 \text{ D}$$

VIII. — *Difluoro 4,4' -dinitro 2,2' — -diphényle.*

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,002781	0,8820	2,379	0,3570 ₅	2,07
0,004018	0,8829	2,431	0,3658 ₄	2,08
0,004829	0,8839	2,467	0,3715 ₆	2,12
0,005729	0,8845	2,503	0,3775 ₀	2,14

$$P_{2,2} = 566 \pm 3 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ mes.}} = 64,1 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 64,14 \text{ cc.}$$

$$\mu = 4,87 \pm 0,02 \text{ D}$$

IX. — *Dichloro 4,4' dinitro 2,2', diphenyle.*

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,003425	0,8838	2,407	0,3612 ₁	1,82 ₇
0,005609	0,8868	2,487	0,3738 ₄	1,82 ₅
0,007006	0,8886	2,539	0,3815 ₆	1,81 ₅

$$P_{2\%} = 574 \pm 3 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ mes.}} = 74 \text{ cc.} \quad R_{MD \text{ calc}} = 73,751 \text{ cc.}$$

$$\mu = 4,87 \pm 0,02 \text{ D}$$

X. — *Dibromo 4,4' dinitro 2,2', diphenyle.*

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,001622	0,8813	2,339	0,3502 ₁	1,45 ₀
0,002470	0,8836	2,370	0,3548 ₀	1,44 ₀
0,005029	0,8913	2,472	0,3993 ₅	1,45 ₈

$$P_{2\%} = 579 \pm 4 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ mes.}} = 78,5 \text{ cc.} \quad R_{MD \text{ calc.}} = 78,344 \text{ cc.}$$

$$\mu = 4,88 \pm 0,02 \text{ D.}$$

XI. — *Diéthoxy 4,4' diamino 2,2', diphenyle.*

(F = 110-111°)

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,001007	0,8788	2,298	0,3437 ₄	0,912
0,001194	0,8797	2,303	0,3442 ₈	0,91 ₈

$$P_{2\%} = 243 \pm 2 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 80,79 \text{ cc.}$$

$$\mu = 3,11 \pm 0,02 \text{ D}$$

XII. — *Tétrinitro 2,2' — 4,4' diphenyl-dicarboxylate d'éthyle 6,6'*

(F = 130-131°).

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,2829	0,34100	—
0,001249	0,8815	2,331 ₅	0,3488 ₆	1,36 ₆
0,001938	0,8827	2,357 ₄	0,3529 ₅	1,35 ₈

$$P_{2\%} = 660 \pm 5 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 106,23 \text{ cc.}$$

$$\mu = 5,10 \pm 0,03 \text{ D}$$

XIII. — Acide tétra-nitro 2,2', 4,4' diphényl 6,6' dicarboxylique
(en solution dioxyanique à 20°).

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	1,0330	2,221	0,2802 ₁	—
0,000729	1,0347	2,260	0,2858 ₇	1,90 ₂
0,001828	1,0366	2,318 ₇	0,2945 ₈	1,93
0,002336	1,0386	2,354 ₆	0,2995 ₀	1,92 ₃
0,002817	1,0388	2,365	0,3018 ₁	1,89 ₆

$P_{2\%} = 814 \pm 10$ cc. RMD mes. 88 cc. RMD calc. = 87,022 cc.

$\mu = 5,86 \pm 0,04$ D

BIBLIOGRAPHIE

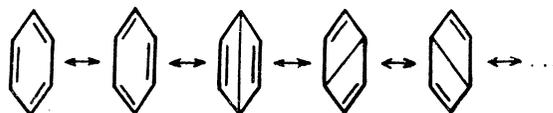
- [1] H. LUMBROSO, Bull. soc. chim. France, *D* 16, 387 (1949).
- [2] J. DHAR, J. Ind. Physics, 7, 43 (1932).
- [3] CLARK et L. PICKETT, J. Am. chem. soc. 53, 167 (1931), *ibid.* p. 3820.
- [4] J. L. KARLE et L. O. BROCKWAY, *ibid.*, 66, 1974 (1944), M. M. JAMISON et M. S. LESSLIE et E. E. TURNER, Ann. Rep. 43, 161 A. KITAIGORODSKY, Acta physico-Chim. URRS 21, 375 (1946) (1943) E. MERCKEL et C. WIEGAND, Naturforsch, 31, 93 (1948).
- [5] O. BASTIANSEN, Om Noem av de forhold som hindrer den fri dreibarhet om en enkeltbinding. A. GARNES'BOGTRYKKERI, Bergen, Norvège (24 nov. 1948).
- [6] L. PICKETT, W. PICKETT, F. G. WALTER et H. FRANCE, J. Am. Chem. Soc. 58, 2296 (1940).
- [7] M. T. O. SCHAUGNESSY et W. H. RODEBUSH, *ibid.*, 62, 2906 (1940).
- [8] G. WHELAND, the Theory of resonance and its applications to organic chemistry, 4^{me} édition, 1947, page 160.
- [9] L. PAULING et J. SCHERMAN, J. Chem. Physics, 1, 606, 679 (1933).
- [10] Liste des corps dédoublés en antipodes optiques, cf. par ex. A. ADAMS et YUAN, Chem. Rev., 12, 261, (1933).
- [11] J. MEISENHEIMER et HORING, Ber. 60, 1425 (1925).
- [12] E. BERGMANN et M. ENGEL, Z. Phys. Chem., B 8, 111 (1930); *ibid.*, B 15, 85.
- [13] A. WESSBERGER, R. SANGEWALD et G. C. HAMPSON, Trans. Far Soc. 30, 884, (1934).
- [14] G. C. HAMPSON et A. WESSBERGER, J. Am. Chem. Soc. 58, 2111, (1936).
- [15] G. G. LEFEVRE et R. G. W. LEFEVRE, J. Chem. Soc., 1879, 1936, *ibid.* 1130.
- [16] R. J. W. et H. VINE, *ibid.* 967 (1938).
- [17] E. NAESHAGEN, Z. Phys. Chem., B 25, 157 (1934).
- [18] O. FUCHS et H. L. DONLE, *ibid.* D 22, 1 (1933).
- [19] E. HERTEL et E. DUMONT, *ibid.* B 30 (1935).
- [20] M. BORN et H. MEYER, Z. Physik, 75, 1 (1932).
- [21] F. LONDON, *ibid.* 63, 245 (1930).
- [22] Id. Trans. Far. Soc. 33, 826 (1937).
- [23] LI et R. ADAMS, J. Am. Chem. Soc., 57, 1565 (1935).

CHAPITRE IX
ÉTUDE DE LA RÉSONANCE DANS
QUELQUES HYDROCARBURES NON SATURÉS

I. — *Le Concept de résonance.* — On sait que l'on ne peut représenter une molécule contenant des liaisons multiples isolées ou conjuguées par un seul schéma (p. 14).

Selon les conceptions actuelles, nous devons considérer que la molécule possède une configuration électronique hybride entre plusieurs schémas de valence de même configuration spatiale, d'énergie voisine et ayant le même nombre d'électrons non appariés.

Le cas du benzène est particulièrement net à ce point de vue. En effet, la molécule possède du point de vue de son comportement physico-chimique, une symétrie senaire qu'aucune des formules développées habituelles ne possède. Par contre, la configuration électronique, résultant de la « fusion » de tous les schémas canoniques, chacun d'eux étant affecté d'un poids de probabilité bien défini, possède bien cette symétrie.



L'hypothèse d'une oscillation de la molécule, d'un schéma à l'autre [1], doit être abandonnée [2], puisqu'il correspond à celle-ci une carte d'isodensité bien définie (révélée par l'analyse fine des clichés de rayons X).

Une configuration électronique statique de la molécule intermédiaire entre ces schémas est beaucoup plus probable [2]. Une conception originale de la résonance a été donnée récemment par G. Wheland (1946). Quoique fort intéressante, elle ne saurait être exposée ici. [3, 4.]

La fonction d'onde de la molécule est une fonction propre de l'opérateur hamiltonien :

(1) $H\psi_0 = W_0\psi_0$. W_0 est l'énergie de la molécule pour l'état fondamental.

Si nous étions capables d'intégrer l'équation de Schroedinger (1) l'idée même de la résonance ne nous serait probablement pas venue : à une expression ψ_0 déterminée on pourrait faire correspondre un schéma déterminé, en inventant éventuellement d'autres symboles que les traits de valence, les petites flèches, les points, etc... En réalité, l'imperfection de nos moyens mathématiques nous contraint d'adopter une méthode d'approximation; nous poserons que la fonction d'onde représentant la molécule

réelle est une combinaison linéaire des fonctions d'onde relatives aux différents schémas « classiques »

$$\Psi_0 = \sum a_{0j} \psi_j$$

La ψ_0 étant naturellement normée nous pouvons écrire $W_0 = \int \psi_0^* H \psi_0 d\tau$, $d\tau$ élément d'espace de configuration.

Les ψ_0 étant supposées à la fois normées et orthogonales, nous avons

$$\sum a_{0j}^2 = 1$$

La résonance apparaît donc comme un théorème de mécanique quantique.

II. — *Etude de la polarité des carbures éthyléniques* [5]. — L'éthylène et les carbures éthyléniques symétriques n'ont pas de moment [6]. Les alcènes non symétriques ont, par contre, un petit moment qui croît avec la longueur de la chaîne et sa ramification. Les résultats antérieurs obtenus par d'autres auteurs ainsi que ceux obtenus par nous-même [5] (astérisques) sont inscrits dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I.

Corps	Moment
Propène C ₃ H ₆	0,37 (7) (8)
Butène 1 C ₄ H ₈	0,5 (9)
Isobutène C ₄ H ₈	0,49 (9)
Amylène C ₅ H ₁₀	0,49 (10)
Méthylbutène	0,50 (11)
*Héxène 1	0,45
Héxylène C ₆ H ₁₂	(0,28) (10)
Octylène C ₈ H ₁₆	0,50 (10)
*Diméthyl 2,5 hexène 2	0,77
*Méthyl 3 heptène 2	0,72
*Ethyl 4 heptène 3	0,70
*Diméthyl 5 heptène 4	0,69
*Diméthyl 2,6 heptène 2	0,81
*Triméthyl 2, 4, 6, heptène 3	0,70
Décylène	0,55 (10)
*Méthyl 5 Nonène 4	0,48
Cyclopentène	0,63 (12)
Cyclo-héxène	0,75 (12)

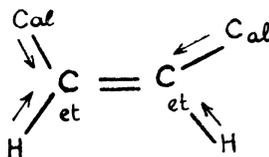
Pour la méthode de mesure utilisée (cf. partie exp.).

Nous expliquerons la polarité des alcènes asymétriques par les considérations suivantes :

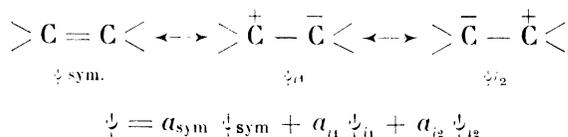
a) Supposons d'abord, pour le moment, que les électrons p_z de la double liaison n'interviennent pas dans le moment, et cherchons quelles peuvent être les autres causes de moment.

(*) Nous ne décrivons pas ici la méthode de calcul des a_{0j}^2 (méthode dite de mésométrie (V. B.)).

Les liaisons $C_{et}-H$ ont un petit moment probablement différent *en grandeur* de celui des liaisons $C_{al}-H$. Le sens du moment de $C-H$ est $H-C$ [13]. Les liaisons $C-C$ sont également un peu polaires (*cf.* page 13) le sens du moment étant $C_{al}^+ - C_{et}^-$. Les 4 petits moments partant des deux carbones éthyléniques ne s'équilibrent pas exactement, en cas de non symétrie de la molécule. Il en résulte un très petit moment, de l'ordre de 0,2, 0,2 D., les moments locaux μ_{CH} et μ_{CC} étant probablement très petits, de l'ordre de 0,2 — 0,3 D. (*fig.* 1).



b) Soit : ψ la fonction d'onde de la molécule. Nous pouvons écrire en termes de résonance



Nous écrirons, pour simplifier, la molécule $R = R'$ avec R' plus compliqué que R (*i. e.* R' est plus condensé en C que R). Soient $\mu_{\text{sym}} = 0^*$, μ_{i_1} et μ_{i_2} les moments des schémas de covalence, ionique I et ionique II ($\mu_{i_1} = -\mu_{i_2} = 1,33 \cdot 10^{-8} \times 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ cgs} = 6,38 \text{ D}$). Le moment de la molécule hybride réelle est, en négligeant l'interaction des différents schémas : $\int \psi_i \psi_j d\tau = 0$.

$$\mu = (a_{i_1}^2 - a_{i_2}^2) \mu_i$$

Nous allons montrer que : $a_{i_1}^2 < a_{i_2}^2$ si $R < R'$

En effet, les stabilités propres des schémas $R^+ - R^-$ et $R^- - R^+$ dépendent de celles des ions R^+ , R^- , R'^+ et R'^- . POLANYI et coll. ont montré que les ions $+$ sont plus stables (donc ont plus de probabilité) que les ions $-$ [14]. D'autre part, un ion $+$ est d'autant plus stable qu'il est en résonance avec un plus grand nombre de schémas ioniques, ce nombre croissant avec le nombre de C . Donc R'^+ est plus stable que R^- . Par suite le schéma $R'^+ - R^-$ est plus probable que le schéma $R'^- - R^+$.

Le petit moment observé des alcènes (0,6 D. en moy.) montre que la différence entre les poids de probabilité des schémas ioniques I et II est de l'ordre de 10 %.

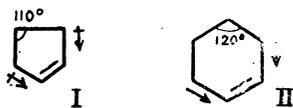
(*) En négligeant les petits moments induits sur la double liaison par les petits dipôles μ_{CC} et μ_{CH} décrits en (a).

c) Certains auteurs ont tenté d'expliquer la polarité des alcènes, par ex. du propène, par un effet d'hyperconjugaison des électrons σ des liaisons C—H du méthyle avec les électrons π de la double liaison [8].

Pourtant, la méthode des orbitales moléculaires montre que la seule hyperconjugaison (voir plus loin), tout en modifiant le caractère des liaisons, ne produit pas de migration de charge dans le toluène. L'analogie du propène avec le toluène, du point de vue de l'hyperconjugaison étant évidente (le pouvoir de conjugaison de la double liaison étant à peu près égal à celui d'un cycle nous pouvons donc conclure que le moment du propène ne peut provenir de cette hyperconjugaison (au sens strict adopté ici) mais de l'hyperconjugaison et de l'effet inductif de CH_3 . (Contribution de I > que celle de II.)



Remarque. — Les moments du cyclopentène et du cyclohexène ($\mu = 0,63$ D et 0,75 D respectivement) sont dus : 1° à la non compensation des petits moments $\text{C}_{\text{sp}^2} - \text{H}$ et $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{H}$; 2° à l'hyperconjugaison et à l'effet inductif des CH_2 . En adoptant pour $\mu\text{CH}_2 - \text{C} =$ et la valeur probable $\mu = 0,4$ (moment du propène) on trouve $\mu\text{I} = 0,76$ D et $\mu\text{II} = 0,69$ D, nombres compatibles avec les moments expérimentaux [12].



III. — *Aperçu sur la méthode des orbitales moléculaires.* — Il ne peut être question dans le cadre de cet exposé, que de donner un aperçu très simple de cette méthode que nous avons appliquée à l'étude de diverses molécules conjuguées. Selon cette méthode, la molécule est considérée comme un système d'atomes fixés de façon rigide dans l'espace, la cohésion du système est assurée par les liaisons σ entre C supposées parfaitement localisées. Les électrons π , par contre, sont complètement délocalisés et leur distribution peut être déterminée par cette méthode.

A chaque électron π est associée une orbitale moléculaire ψ , c'est-à-dire une fonction d'onde représentant l'électron π dans le champ supposé self-consistent de la molécule. Dans la méthode L. C. A. O. ψ est une combinaison linéaire des orbitales atomiques φ_j .

$$\Psi = \sum_{j=1}^{j=n} C_j \varphi_j$$

(pour une molécule à n atomes non saturés) d'autre part on peut écrire $\text{H}\psi = \text{W}\psi$, W étant l'énergie de l'électron π dans le champ de toute la molécule. Les coefficients c_j sont déterminés par la méthode de variation.

Multiplions les deux membres de I par φ_k^* ($k \neq j$) et intégrons dans tout l'espace de configuration, nous obtenons après des transformations non écrites :

$$(II) \quad \sum_{j=1}^{j=n} C_j \int \varphi_k^* H \varphi_j d\tau = W \sum_{j=1}^{j=n} c_j \int \varphi_k^* \varphi_j d\tau$$

Nous supposons les φ_j normées et orthogonales :

$$\int \varphi_j \varphi_j^* d\tau = 1, \quad \int \varphi_j^* \varphi_k d\tau = 0 (j \neq k)$$

On pose d'habitude :

$\int \varphi_k^* H \varphi_j d\tau = \mathfrak{H}_{jk}$: intégrale d'échange entre les C N° j et N° k de la liaison $j-k$.

$\int \varphi_j^* \varphi_k d\tau = \delta_{jk}$: intégrale de recouvrement entre les orbitales j et $k =$ à 0 si les φ_j sont orthogonales.

$\int \varphi_j^* H \varphi_j d\tau = \mathfrak{H}_{jj} = z_j$: intégrale coulombienne d'un électron j sur l'orbitale $2p_x$ d'un C non substitué.

(II) peut alors s'écrire

$$(III) \quad \sum_{j=1}^{j=n} C_j \mathfrak{H}_{kl} - W \sum_{j=1}^{j=n} C_j \delta_{kl} = 0$$

(k variant de l à n).

(III) représente un système de n équations homogènes qui admet n racines réelles $c_1 \dots c_j \dots c_n$ non nulles si le déterminant $\Delta(W)$ du syst. III (dit déterminant séculaire) est identiquement nul.

Ce déterminant Δ s'écrit, si on pose au préalable : $y = \frac{z-W}{\mathfrak{H}}$.

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_{12} &= \mathfrak{H}_{21} = \mathfrak{H}_{23} = \mathfrak{H}_{32} = \dots = \mathfrak{H}^* \\ z_1 &= \dots z_j = \dots z_n = z^* \end{aligned}$$

Approximation de Coulson : on suppose que les intégrales d'échanges entre 2 C non adj. = 0 et que $\delta_{ik} = 0$. On a :

$$\Delta' = \begin{vmatrix} y & l & o & o \dots \dots l \\ l & y & l & o \dots \dots o \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ l & o & o & o \dots \dots y \end{vmatrix}$$

(déterminant du benzène).

H. étant hermitique l'équation $\Delta' = 0$ de degré n admet n racines réelles $y_1 \dots y_j \dots y_n$. A chaque valeur propre de l'énergie W , sol. de $\Delta(W) = 0$ le système III auquel il faut ajouter la condition de normalisation de l'O. M. pour le niveau W considéré permet de calculer le système des c_j pour ce niveau. L'état fondamental est formé par la superposition des plus bas niveaux énergétiques correspondant aux racines négatives de $\Delta' = 0$.

(*) Si toutes les liaisons sont identiques.

(*) Si tous les atomes sont identiques. Si la molécule est formée d'un squelette de C, ceux-ci doivent posséder tous le même état d'hybridation.

Les valeurs de β et α , pour une liaison $C_{\text{benz}} - C_{\text{benz}}$ et pour un atome de C benzénique sont de l'ordre de $\beta_0 = -20 \text{ k cal/mol.}$, $\alpha_0 = -60 \text{ k cal/mol.}$

Remarques : Les paramètres β_{ij} et β_{ji} varient suivant le type de liaison ou d'atome considéré. On peut déduire β_{ij} des distances interatomiques, des constantes de force, etc..., les α_{ij} sont déterminés à partir des potentiels d'ionisation ou des électronégativités de Pauling. On posera toujours :

$$\beta_{ij} = r_{ij} \beta_0, \quad \alpha_j = \alpha_0 + d_j \beta_0,$$

le déterminant séculaire devient maintenant, à un facteur près :

$$\Delta = \begin{vmatrix} y + d_1 & r_{12} & r_{13} & \dots\dots\dots \\ y + d_2 & & & \dots\dots\dots \end{vmatrix}$$

Définition des grandeurs fondamentales : soient W_1, W_2, \dots, W_n les n racines de l'équation $\Delta = 0$. Puisqu'on peut occuper chaque orbitale par deux électrons π de spin opposé (principe de Pauli) l'énergie de l'ensemble des électrons π de la molécule est égale à $2(W_1 + \dots + W_n)$.

La charge π de l'atome j est évidemment : $q_j = 2 \sum c_j^2$ (Σ étant étendue à tous les niveaux d'énergie occupés).

L'indice de liaison est défini par l'expression

$$P_{ij} = 2 \sum c_i c_j$$

Détermination des moments. — Le moment est déterminé immédiatement sur le diagramme des charges : simple problème de recherche des barycentres des charges + et —. Les distances interatomiques sont déduites des valeurs de p_{ij} (courbe de Coulson). Le moment ainsi calculé est le moment résultant de la délocalisation des électrons π ou, pour simplifier, le moment π . Le moment dû à la polarisation éventuelle des liaisons σ ne peut être connu par cette méthode.

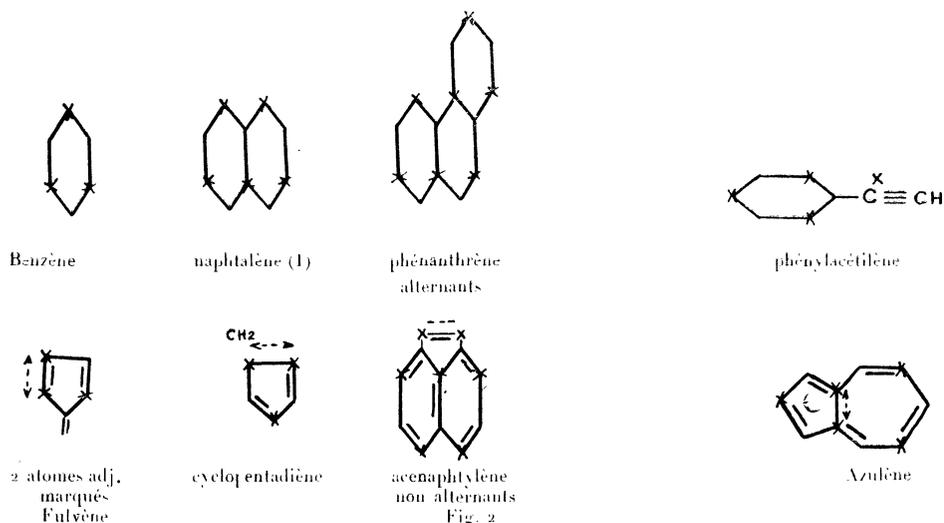
Remarque. — La méthode des O. M. en majorant la contribution des schémas ioniques donne toujours un moment trop grand [15_a]. La méthode de mésomérie inapte à calculer le poids des schémas ioniques ne peut être utilisée dans la plupart des cas dans la détermination théorique des moments π .

IV. — *Etude de la polarité des hydrocarbures conjugués.* — On sait que l'on peut classer les hydrocarbures conjugués en deux groupes [15_a].

a) Les hydrocarbures alternants : pour ces hydrocarbures, le champ de la molécule est rigoureusement self-consistent [15_a]. On démontre que la charge π de chaque C est unitaire.

b) les hydrocarbures non alternants : pour ceux-ci, le champ n'est plus tout à fait self-consistent (il l'est en première approximation) et la charge π n'est pas la même sur tous les C et ce, du seul fait de la mésomérie intramoléculaire *i. e.* en négligeant l'effet inductif en attribuant à tous les C le même α_j . Si la molécule n'a pas de centre de symétrie, il en résulte l'existence d'un moment que la mécanique ondulatoire (méthode O. M.) prévoit.

Pour distinguer ces deux types d'hydrocarbures nous pouvons appliquer la règle très simple dite du starring-process [15_a]. Un examen attentif des formules fait comprendre immédiatement cette règle :

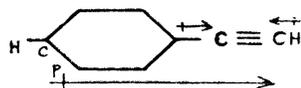


Dans les hydrocarbures cycliques conjugués tous les C ayant le même état d'hybridation ont le même $\alpha_i = \alpha_0$ (pour le cyclo-pentadiène voir plus loin), pour les composés fulvéniques l'intégrale coulombienne du C extracyclique est différente de celle d'un C du noyau pentagonal [16].

1° Etude des hydrocarbures alternants. Leur absence de moment est bien connue (benzène, naphthalène : évidemment, mais ils ont un centre de symétrie). Nous avons déterminé le moment du phénanthrène : $\mu = 0$ D [26] conformément à la théorie.

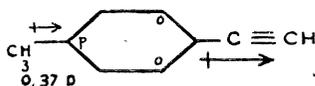
Le phénylacétylène a un moment : $\mu = 0,73$ D [26]. En raison du starring-process, la conjugaison seule des électrons p_x ou des électrons p_y de la triple liaison avec le système d'électron p_z du cycle ne produit pas de migration de charge (confirmation par la construction du diagramme moléculaire en attribuant à tous les C le même $\alpha_i = \alpha_0$; les β_i , n'étant pas nécessairement les mêmes). En réalité les C acétyléniques (sp) sont plus électronégatifs que les C aromatiques (sp^2) il en résulte que la liaison $C_{ar} - C_{ac}$ a un petit moment σ . La liaison CH a également un petit moment μ_{CH} [13] :

$C_{ac}^{\delta^-} - H^{\delta^+}$ à peu près équilibré par $\mu_{C_{ar} - H}$. D'autre part,



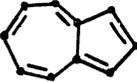
l'effet inductif des C acétyléniques et la conjugaison entre la triple liaison et le cycle (à elle seule *non opérante*) produisent un moment π d'une charge $\pi : \delta^+$ sont les sommets *o* et *p*.

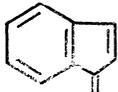
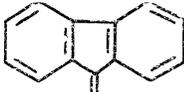
Le sens du moment de la molécule est indiqué par la grande flèche, comme le montre le moment du *p*. méthylphénylacétylène ($\mu = 1.01$ D) [16]. De ce dernier on déduit le moment du phénylacétylène : $1,01$ D — $0,37$ D = $0,74$ D) en parfait accord avec la mesure directe ($0,73$ D).



2° Étude des hydrocarbures non alternants. — Les hydrocarbures non alternants ont été très peu étudiés jusqu'ici du point de vue expérimental. Récemment WHELAND et MANN [17] ont déterminé les moments de trois fulvènes substitués et de l'azulène. Nous avons étudié de notre côté deux dérivés du benzofulvène et un dérivé du dibenzofulvène [18]. Les résultats sont inscrits dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU II.

Composés	formule	moment
Diméthylfulvène.	 $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3$	1,48
Diéthylfulvène.	 $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5$	1,44
Diphénylfulvène.	 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$	1,34
Azulène.		1,0

Phénylbenzofulvène,		$\text{H}-\text{C}=\text{C}_6\text{H}_5$	1,32
Diphénylbenzofulvène,		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}_6\text{H}_5$	1,30
Diphényldibenzofulvène,		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}_6\text{H}_5$	1,20

Discussion. — *a*) La comparaison des diagrammes du fulvène et du benzofulvène, construits tous trois avec les mêmes paramètres β_{ij} et α_j [19] montre une décroissance dans la migration des charges allant du C extracyclique vers le cycle, avec l'accroissement des dimensions de la molécule.

b) D'autre part, la longueur du dipole de la molécule croît avec la grandeur de celle-ci.

Dans des molécules ayant mêmes éléments de symétrie, par ex. le fulvène et le dibenzofulvène, les dipôles ont même direction, même sens et des longueurs sensiblement égales (dans les deux cas considérés). Les moments ne dépendent donc pratiquement que de la grandeur du transfert de charge. On a bien, conformément à *a*) μ diphényldibenzofulvène (1,20 D) < μ diphénylfulvène (1,34 D). La comparaison entre les moments du diphénylbenzofulvène et du diphénylfulvène est plus difficile car les dipôles n'ont plus du tout la même longueur.

TABLEAU III

I) diphénylfulvène	$\mu = 1,34 \pm 0,04$ D
II) phénylbenzofulvène	$\mu = 1,32 \pm 0,02$ D
III) diphénylbenzofulvène	$\mu = 1,30 \pm 0,03$ D

Les trois moments sont égaux. Quoique le transfert de charge, depuis le carbone extracyclique vers le cycle pentagonal, soit probablement moindre dans les molécules II et III que dans I, la plus grande longueur de dipole de II et III par rapport à celle de I (direction oblique du dipole par rapport à l'axe du noyau pentagonal dans les cas II et III, et suivant l'axe dans le cas I) explique que les moments de ces trois corps soient sensiblement égaux.

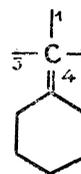
V. — *Théorie de l'hyperconjugaison*. — Moment des alcoylbenzènes. En vertu de la théorie de l'hyperconjugaison, les électrons des liaisons C—H du méthyle ou du méthylène adjacents à un résonateur tel que une liaison multiple ou un cycle aromatique participent de façon « restreinte » à la résonance de la molécule. Dans la théorie des O—M, nous traduirons cette résonance restreinte par l'attribution d'une intégrale d'échange convenable aux liaisons C—H₃ ou C—H₂, $\beta = 2$ ou $2,5 \beta_0$ par ex.

Dans le cas des alcoylbenzènes, l'hyperconjugaison *seule*, calcul fait en supposant que tous les α_j sont les mêmes pour tous les atomes, ne produit pas de transfert de charges dans cette série alternante et ce, en vertu de la règle du starring process.

Si l'on modifie, de façon convenable, dans le toluène, en tenant compte des données expérimentales, certains α_j — le groupe H₃ est assimilé à un seul « atome » et a un α déterminé — on obtient une répartition des charges à laquelle correspond un moment en bon accord avec l'expérience ($\mu = 0,41$).

Les moments des alcoylbenzènes seraient tous les mêmes si tous les groupements alcoyle R possédaient la même électronégativité. On a de fortes raisons de penser qu'il n'est pas ainsi [13]. Comparons par exemple les moments σ du toluène ($\mu = 0,4$ D.) (I) et du tertiobutylbenzène (II) ($\mu = 0,52$ D. en sol. benz. et 0,7 D. en phase vapeur). Par substitution des H du méthyle par des groupements CH₃ moins électronégatifs, on accroît le caractère *s* des valences 1-2-3 engagées par le carbone (cf. fig. 3) [13].

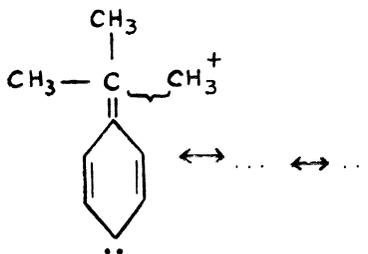
Par contre la valence 4 du carbone extracyclique accroît son caractère *p*; autrement dit le carbone devient moins électronégatif suivant cette valence 4.



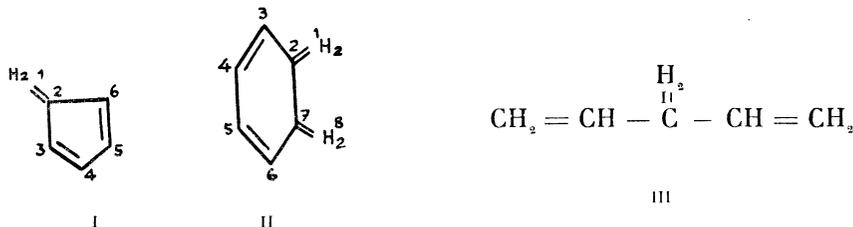
Dans le tertiobutylbenzène, le carbone par suite de son plus fort caractère *p*, suivant la valence 4, par rapport à celui du toluène, tend plus facilement à envoyer des électrons vers le cycle plus électronégatif, ce qui a pour effet d'accroître la polarité de la liaison 4. L'accroissement de moment quand on passe du toluène à son homologue s'explique donc par cet effet.

Comparons maintenant les moments de délocalisation dans ces 2 molécules c'est-à-dire les moments résultant de l'hyperconjugaison des électrons de C_{al}—H dans I et de C_{al}—C_{al} dans II (ce type d'hyperconjugaison spécial a été introduit par BERLINER et BONDHUS (22) pour expliquer la cinétique de la bromation de II, ainsi que le pouvoir orientateur *o*—*p* du t. butylben-

zène). En supposant, ce qui paraît probable, que le taux d'hyperconjugaison de C—H soit supérieur à celui de C—C, le moment de délocalisation est plus grand dans I que dans II. L'ordre des moments 0,37 et 0,52 indique l'importance que joue ici le moment σ .



VI. — *Hyperconjugaison et effet inductif dans les hydrocarbures partiellement saturés* [23]. — Nous avons cherché à estimer les contributions respectives des effets d'hyperconjugaison et inductif au déplacement des charges, donc au moment électrique, dans quelques diènes. Pour ce, nous avons comparé les moments électriques du cyclopentadiène (I), du cyclohexadiène [1, 3] (II) et du divinylméthane (III) calculés successivement :



a) en supposant l'hyperconjugaison seule, tous les α_j étant supposés égaux;

b) en tenant compte à la fois de l'hyperconjugaison et de l'effet inductif du (ou des) méthylène. Tous les α_j ne sont plus égaux. On modifie les α du groupe 1 et du CH_2 .

Les moments des corps I, II et III sont respectivement :

TABLEAU IV.

$$\mu\text{I} = 0,45 \text{ D (en sol. benzénique (8))}$$

$$\mu\text{I} = 0,54 \text{ D (en phase vapeur (24))}$$

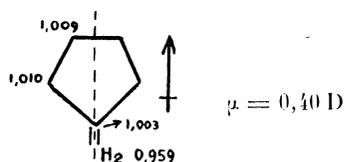
$$\mu\text{II} = 0,38 \pm 0,02 \text{ D (en sol. benzénique à } 20^\circ \text{ (23))}$$

$$\mu\text{III} = 0,39 \pm 0,03 \text{ D (en sol. benzénique à } 10^\circ \text{ (23))}$$

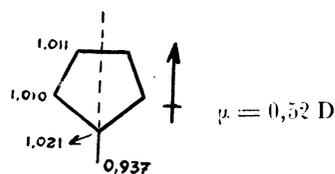
A cause du caractère particulier du noyau pentagonal (non alternant), la seule hyperconjugaison de CH_2 produit un déplacement des charges dans le cyclopentadiène, caractère déjà observé dans l'étude des fulvènes. Nous représentons les deux diagrammes d'hyperconjugaison seule et d'hyperconjugaison + effet inductif (19 b).

DIAGRAMME I.

Soit β l'intégrale d'échange entre deux C éthyléniques de distance (1,33 Å), les intégrales d'échanges β_{ij} adoptées dans le calcul des 2 diagrammes sont, en fonction de β : $\beta_{1,2} = 2 \beta$, $\beta_{2,3} = 0,57 \beta$, $\beta_{3,4} = 0,97 \beta$, $\beta_{4,5} = 0,66 \beta$. α représente l'intégrale coulombienne d'un C éthylénique (cf. Diag. II).



Diag. d'hyperconjugaison seule: $\alpha_1 = \dots = \alpha_j = \dots = \alpha$.



Diag. d'hyperconjugaison + effet inductif
($\alpha_4 = \alpha - 0,1 \beta$, $\alpha_1 = \alpha - 0,02 \beta$, $\alpha_3 = \alpha_4 = \alpha \dots$)

Par analogie structurale du fulvène et du cyclopentadiène, en assimilant $C=H_2$ à $C=CH_2$ d'une part, du dibenzofulvène et du fluorène d'autre part, nous nous attendions à une légère diminution de moment en passant du cyclopentadiène au fluorène. En fait, les moments sont voisins (moment du fluorène $\mu = 0,58$ D) [26]. Quoique la décroissance du taux d'hyperconjugaison de CH_2 soit manifeste dans cette série non alternante quand la surface de la molécule grandit, on ne peut assurer que les longueurs des dipôles du cyclopentadiène et du fluorène soient sensiblement égales, contrairement à ce qui se passe dans l'étude du fulvène et du dibenzofulvène (p. 117). En effet il est probable que le fluorène ne soit pas plan.

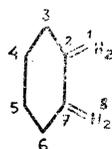
Seul l'effet inductif des CH_2 provoque un déplacement des charges dans le cyclohexadiène 1,3 (hydrocarbure alternant). Nous voyons que le moment du cyclohexadiène (II) est un peu inférieur à celui du cyclopentadiène (I). La comparaison des diagrammes confirme donc nettement le comportement singulier vis-à-vis de l'hyperconjugaison du noyau pentagonal.

Nous avons construit le diagramme des charges du cyclohexadiène 1,3 [23] en tenant compte du recouvrement des atomes adjacents par application de la méthode de WHELAND [22]. Nous supposons que l'intégrale de recouvrement δ_{ij} est proportionnelle à β_{ij} .

DIAGRAMME II.

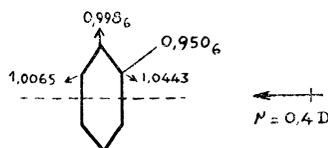
PARAMÈTRES ADOPTÉS

N. B. — Les paramètres d'effet inductif α sont choisis de façon à obtenir une distribution de charge compatible avec le moment expérimental.



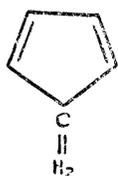
$$\begin{aligned} \beta_{12} &= 2\beta, & \beta_{23} &= 0,57\beta, & \beta_{34} &= 0,97\beta, & \beta_{45} &= 0,66\beta \\ \beta_{56} &= \beta_{34}, & \beta_{78} &= \beta_{12}, & \beta_{27} &= 0,52\beta. \\ \alpha_1 &= \alpha - 0,25\beta, & \alpha_3 &= \alpha_7 = \alpha - 0,05\beta. \end{aligned}$$

Diagramme. (Hyperconjugaison + effet inductif).

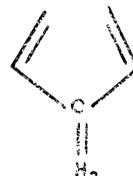


Moment calculé sur ce diagramme: $\mu = 0,4 D$

Le divinylméthane peut, à certains égards, être considéré comme un cyclopentadiène ouvert (fig. 4).



(I) $\mu = 0,5 D$



III $\mu = 0,38 D$

FIG. 4

La comparaison des moments de ces deux molécules est digne d'intérêt. En effet, nous avons vu que le moment de I est dû à l'action simultanée des effets inductif et d'hyperconjugaison, celui de III est dû seulement à l'effet inductif (hydrocarbure alternant). Puisque les effets inductifs dans I et III sont à peu près les mêmes, nous pouvons considérer que le rapport : $\rho = \frac{\mu_I - \mu_{III}}{\mu_I}$ représente la contribution (en %) de l'hyperconjugaison au moment du cyclopentadiène. On trouve ρ de l'ordre de 25 %, nombre, certes beaucoup plus *significatif* que celui déduit de la comparaison des diagrammes de la page 119.

Le diagramme du divinylméthane a été construit en tenant compte du recouvrement, comme précédemment.

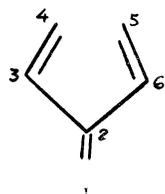
DIAGRAMME III.

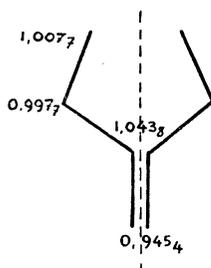
PARAMÈTRES ADOPTÉS

Les α sont ceux du cyclohexadiène car les effets inductifs sont sensiblement les mêmes dans les deux molécules.

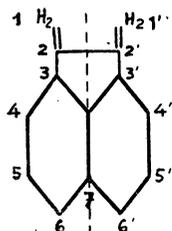
$$\begin{aligned} \beta_{12} &= 2\beta, & \beta_{34} &= 0,99\beta, & \beta_{23} &= 0,57\beta \\ \alpha_1 &= \alpha - 0,25\beta, & \alpha_2 &= \alpha - 0,05\beta \end{aligned}$$

Diagramme (Hyperconjugaison + effet inductif)





VII. — Etude particulière de l'acenaphthène [27]. $\lambda = 0,97$ D. [24].



A cause de la présence d'un noyau pentagonal nous avons d'abord pensé que le *seul* effet d'hyperconjugaison des CH_2 pouvait produire ce moment. Cette hypothèse doit être rejetée comme l'a montré la construction d'un premier diagramme [27] que nous ne reporterons pas ici. Ce qui peut s'expliquer par le caractère presque saturé du noyau pentagonal de l'acenaphthène, donc nettement différent du noyau du cyclopentadiène. L'examen de la molécule montre que tous les C n'étant pas dans le même état d'hybridation possèdent des électronégativités différentes. Ainsi les C tétraédriques des CH_2 ont une électronégativité probablement voisine de celle d'un carbone* adjacent au cycle dans l'éthylbenzène et on peut considérer l'acenaphthène comme un $\alpha\alpha$ diéthylnaphtalène. En adoptant ce point de vue, on calcule le moment de l'acenaphthène : $\mu = 2 \times 0,45 = 0,90$ D nombre compatible avec le moment expérimental. Nous avons construit le diagramme, en adoptant pour paramètres α du groupe I et du C n° 2 les valeurs : $\alpha_1 = \alpha_0 - 0,5 \beta_0$ et $\alpha_2 = \alpha_0 - 0,1 \beta_0$ qui donnent de bons résultats avec le toluène.

Nous exposerons brièvement les calculs effectués à titre d'exemple d'application de la méthode. On sait que le système séculaire III peut être dédoublé si la molécule est symétrique en systèmes symétrique et antisymétrique. Les déterminants de ces systèmes sont obtenus par élimination des coefficients C_j dans le système S pour le symétrique, dans le système As pour l'antisymétrique.

(*) α_0 intégrale coulombienne d'un C benzénique non substitué. β_0 intégrale d'échange entre 2 C benzéniques.

L'équation III (page 112) donne ici, pour le système S (les c_j des atomes primes sont égaux et de même signe que les C_j). On a :

S

$$\begin{aligned}
 k = 1 & \dots\dots\dots c_1 (y - 0,5) + 2c_2 = 0 \\
 k = 2 & \dots\dots\dots c_2 (y - 0,1) + 0,6 c_2 + 0,7 c_3 + 2c_1 = 0 \\
 k = 3 & \dots\dots\dots c_3 y + 0,7 c_2 + c_4 + c_8 = 0 \\
 k = 4 & \dots\dots\dots c_4 y + c_3 + c_5 = 0 \\
 k = 5 & \dots\dots\dots c_5 y + c_4 + c_6 = 0 \\
 k = 6 & \dots\dots\dots c_6 y + c_5 + c_7 = 0 \\
 k = 7 & \dots\dots\dots c_7 y + 2c_6 + c_8 = 0 \\
 k = 8 & \dots\dots\dots c_8 y + c_7 + 2c_3 = 0
 \end{aligned}$$

Le déterminant symétrique développé est :

$S = (y^6 - 11,74 y^4 + 0,245 y^3 + 40,710 y^2 - 0,98 y - 38,25) (y^2 - 1)$ les racines négatives de $S = 0$ sont calculées par la méthode de Graeffe [28] on trouve :

$$-1,20747, -2,0328, -2,4930, -1.$$

Le système As est obtenu à partir de III (p. 112) (les c_j' des atomes primes sont égaux et opposés aux c_j).

As

$$\begin{aligned}
 k = 1 & \dots\dots\dots c_1 (y - 0,5) + 2c_2 = 0 \\
 k = 2 & \dots\dots\dots c_2 (y - 0,1) + 0,7c_3 + 2c_1 - 0,6c_2 = 0 \\
 k = 3 & \dots\dots\dots c_3 y + 0,7c_2 + c_4 = 0 \\
 k = 4 & \dots\dots\dots c_4 y + c_3 + c_5 = 0 \\
 k = 5 & \dots\dots\dots c_5 y + c_6 + c_1 = 0 \\
 k = 6 & \dots\dots\dots c_6 y + c_5 = 0
 \end{aligned}$$

Le déterminant antisymétrique développé est $\Delta As = -y + 1,2y^2 + 7,14y^3 - 3,845y^4 - 12,93y^5 + 1,69y^6 + 3,65$.

Les racines négatives de $\Delta As = 0$ sont

$$-1,76713, -1,40808, -0,55166.$$

Les conditions de normalisation des c_j dans les systèmes S et As sont respectivement, pour un niveau d'énergie déterminée :

$$(S) \quad 2(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_6^2) + c_7^2 + c_8^2 = 1$$

$$(As) \quad 2(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 + c_5^2 + c_6^2) = 1$$

Pour chaque niveau énergétique défini par une racine on calcule les c_j par résolution des systèmes S et As auxquels on ajoute les conditions respectives de normalisation des c_j .

Nous avons admis que l'état fondamental est formé par la superposition des niveaux d'énergie inférieurs ($y \leq 0$).

Vérification du diagramme :

a) On doit vérifier que la somme des charges π de tous les atomes (H_2 est assimilé à un atome) est bien égale à 14.

$$\sum q_i^2 = 13,9999$$

b) Les c_j^2 et les c_{ij} pour un y déterminé doivent vérifier la relation [15b].

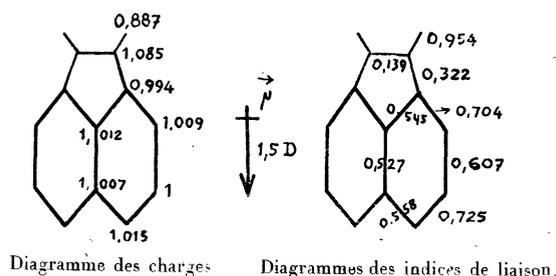
$$[y] = \sum_{j=1}^n c_j^2 \delta_j + 2 \sum_{i < j} \rho_{ij} c_i c_j.$$

TABLEAU V

y	Sommation
1,20747	1,20747
2,03280	2,03283
2,49300	2,49302
1	0,99999
1,76713	1,76710
1,40808	1,40800
0,55166	0,55169

Le diagramme des charges et des indices de liaison est représenté sur le diagramme III.

DIAGRAMME III.



Interprétation du diagramme [27]. — Le moment π calculé sur le diagramme est de 1,5 D, un peu supérieur au moment mesuré (μ gaz = 1,1 μ sol. = 1,1 D). La méthode conduit d'ailleurs à un moment trop grand (15 a). Le petit moment de polarisation des électrons σ demeure inconnu. Ce diagramme est en bon accord avec les propriétés chimiques [27]. La liaison 2—2' ($p_{22'} = 0,1398$) est presque simple et ne résonne pratiquement pas avec le cycle. C'est là un fait particulièrement remarquable qui montre que ce corps se comporte du point de vue physico-chimique comme un dialcoyl $\sigma\alpha$ naphthalène : même comportement chimique, moment électrique du même ordre (cf. p. 121), analogie des spectres d'absorption ultra violette [29], susceptibilité diamagnétique [30] (on observe en effet l'accord entre les susceptibilités mesurées et calculées dans la systématique de PASCAL sans introduire d'incrément de cycle pentagonal).

CONCLUSION. — Les quelques exemples étudiés ici montrent clairement l'intérêt de l'application de la mécanique ondulatoire à l'étude des moments des hydrocarbures. Celle-ci permet de prévoir l'existence de certains

moments (hydrocarbures non alternants), et de découvrir les causes internes de la migration intramoléculaire des charges (effets de conjugaison, d'hyperconjugaison et inductif). Pourtant la construction des diagrammes par la méthode O. M. nécessite la connaissance précise des paramètres spécifiques β_{ij} et α_j des liaisons et des atomes. Ceux-ci peuvent être déduits assez *grossièrement* des données thermodynamiques ou spectroscopiques. De leur connaissance, on peut construire les diagrammes des charges d'où on déduit le moment. Nous pensons qu'il serait avantageux d'effectuer l'opération contraire, *i.e.* de chercher par tâtonnements le système de paramètres donnant le moment π expérimental. Si l'accord a lieu, nous pouvons déduire *exactement* de ce système optimum les caractères spécifiques des liaisons (énergie de liaison, distance interatomique, constante de force...) et des atomes (électronégativité de PAULING, potentiel d'ionisation, etc., qui seront comparés avec les valeurs expérimentales, difficiles à déterminer.

Supposons, par ex., que les données expérimentales nous conduisent à adopter un système S de paramètres β et α compris entre deux limites assez distantes $\bar{\beta}$ et $\underline{\beta}$, $\bar{\alpha}$ et $\underline{\alpha}$. Le système de paramètre $\bar{S} \rightarrow \bar{\mu}$ et $\underline{S} \rightarrow \underline{\mu}$. — Le moment exp. étant compris entre $\bar{\mu}$ et $\underline{\mu}$. On pourra, par des itérations successives, déterminer le meilleur système S donnant μ exp. connu, lui, avec précision. Du système S ainsi calculé on pourra remonter aux grandeurs spécifiques déjà citées, à l'aide de courbes semi-empiriques telles que celle de COULSON, par ex., reliant les distances interatomiques et les indices de liaison, et dont la mesure directe est souvent fort longue. Cette opération est certes possible, du moins si le nombre de paramètres est petit, mais elle est longue et délicate. Nous ne doutons pas cependant qu'elle pourrait être très fructueuse pour l'évaluation précise des grandeurs déjà citées.

Paris, 15 mars 1950.

H. LUMBROSO.

Partie expérimentale.

I. Carbures éthyléniques. — Les moments ont été déterminés par la méthode d'Onsager-Bottcher, en opérant sur le liquide (*cf.* p. 25) n^2 est déduit de R_∞ calc. à partir des réfractions moléculaires pour la raie H_α et H_γ [1] et de la densité.

$$\mu_{20} = 0,22 \sqrt{\frac{M}{D} \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2}} \quad D$$

La méthode conduit souvent à des moments trop élevés, comparables à ceux des gaz. D'autre part, ne disposant que du volume de liquide nécessaire, nous n'avons pu effectuer une distillation avant la mesure.

TABLEAU

 $t = 20^{\circ} \text{ C.}$

Héxène 1.	0,6760	2,065	1,893	0,45
Diméthyl 2,5 héxène 2	0,7321	2,431	1,977	0,77
Méthyl 3 heptène 2.	0,7486	2,436	2,006	0,72
Ethyl 4 heptène 3	0,7908	2,475	2,076	0,70
Diméthyl 2,6 heptène 2	0,7977	2,606	2,092	(0,81)
Diméthyl 2,5 heptène 4	0,7474	2,343	2,000	0,69
Triméthyl 2,4 heptène 3	0,8421	2,293	1,994	0,70
Méthyl 5 nonène 4	0,7671	2,175	2,028	0,48

A titre de vérification, nous avons repris par la méthode de Debye la mesure du moment du diméthyl 2,5 héxène 2.

$t = 20^{\circ} \text{ C. en sol. benzénique : } \mu = 0,69 \text{ D.}$

II. Tous les moments sont déterminés en sol. benzénique à 20° .

$$\mu = 0,0128 \sqrt{(P_{\infty} - R_{MD}) T. D}$$

1°. — Phénanthrène : $F = 100^{\circ}$

f_2	d_{11}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,019195	0,8867	2,306	0,3420 ₅	0,365
0,028614	0,8912	2,321	0,3431 ₂	0,374
0,040242	0,8974	2,339	0,3447 ₀	0,383
0,048851	0,9008	2,352	0,3448 ₈	0,377

$$P_{2\infty} = 0,355 \text{ cc.}, \quad P_{\infty} = 62 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 62 \text{ cc.}$$

$$\mu = 0 \text{ D.}$$

2°. — Phénylacétylène ($E_b = 142^{\circ}$, $d_{4}^{20^{\circ}} = 0,9301$, $n_D^{20^{\circ}} = 1,5488$)

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	P_{12}	P_2
0	0,8785	2,383	0,34100	—
0,030354	0,8805	2,308 ₅	0,3449 ₇	0,44 ₂
0,056921	0,8819	2,334	0,3490 ₀	0,45
0,089076	0,8843	2,360	0,3527 ₂	0,44 ₄
0,11394	0,8849	2,370	0,3543 ₀	0,43 ₃

$$P_{2\infty} = 0,445 \text{ cc.}, \quad P_{\infty} = 45,4 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 34,2 \text{ cc.} \quad R_{MD \text{ calc.}} = 33,5 \text{ cc.}$$

$$\mu = 0,73 \text{ D.}$$

Déterminations antérieures : $\mu = 0$ (E. BERGMANN et M. TSCHUDNOVSKY, Z. Phys. chem. B, 17, 116), $\mu = 0,83 \text{ D}$ (C. P. SMYTH et W. DORNT, J. Am. chem. soc., 53, 545 (1931), $\mu = 0,57$ (ibid.), $\mu = 0,7 - 0,77 \text{ D}$. (YA SYRKIN et E. SHOTT LVOVA, Acta physico-chim. U. R. S. S., 19, 379 (1944).

(*) Eisenlohr, Phys. Tabellen. Landölt et Bornstein. Aufl. V. p. 985-6.

3°. — Phénylbenzofulvène F = 88°

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,003761	0,8802	2,295 ₇	0,3426 ₇	0,508
0,0062484	0,8810	2,303	0,3437 ₇	0,512
0,011597	0,8834	2,321	0,3461 ₃	0,513

$$p_{2z} = 0,51 \pm 0,005 \text{ cc.} \quad P_{2z} = 104 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 67 \pm 1 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 65,752 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,32 \pm 0,02 \text{ D.}$$

4°. — Diphénylbenzofulvène F = 115°

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,002142	0,8795	2,288	0,3417 ₂	0,43 ₅
0,003489	0,8808	2,296	0,3424 ₅	0,45 ₃
0,004605	0,8816	2,298	0,3426 ₁	0,43 ₉

$$p_{2z} = 0,115 \pm 0,05 \text{ cc.}, \quad P_{2z} = 121,6 \pm 1,4 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 89 \pm 1 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 89,859 \text{ cc.}$$

$$\mu = 1,30 \pm 0,03 \text{ D.}$$

5°. — Diphényldibenzofulvène F = 230°

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	p_{12}	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100	—
0,002336	0,8803	2,290	0,3416 ₉	0,411
0,002451	0,8804	2,291	0,3417 ₁	0,410
0,003211	0,8810	2,292	0,3418 ₀	0,400
0,003958	0,8821	2,296	0,3419 ₁	0,390

$$p_{2z} = 0,41 \pm 0,005 \text{ cc.}, \quad P_{2z} = 135 \pm 1,5 \text{ cc.},$$

$$R_{MD \text{ mes.}} = 105 \pm 1 \text{ cc.}, \quad R_{MD \text{ calc.}} = 105,97$$

$$\mu = 1,20 \pm 0,01$$

6°. — Fluorène (F = 116, 117°)

f_2	d_{12}	ϵ_{12}	$M_2 p_2$
0	0,8785	2,283	26,6
0,01942	0,8854	2,298	59 ₇
0,03348	0,8888	2,316	61,9
0,04321	0,8889	2,323	60 ₇
0,07384	0,9005	2,355	61 ₈

$$P_{2z} = 60 \text{ cc.} \pm 1 \text{ cc.}$$

$$R_{MD \text{ calc.}} = 52,832 \text{ cc.}$$

$$\mu = 0,58 \text{ D.}$$

Autres déterminations : $\mu = 0,28$ D (E. BERGMANN, Z. Phys. Chem., B. 17, 29, (1932). $\mu = 0,82$ D. (HUGHES LE FÉVRE, J. Chem. Soc., 202 (1937), $\mu = 0,53 - 0,65$ (YA SYRKIN et SCHOTT IWOVA, loc. cité).

7°. — Cyclohexadiène 1,3

$$(\text{Eb} = 90^\circ, \quad D_{\perp}^{20^\circ} = 0,8404, \quad n_D^{20^\circ} = 1,4744)$$

f_2	d_{12}	ϵ_{12}
0	0,8785	2,2829
0,028512	0,8783	2,288
0,057678	0,8774	2,293
0,056880	0,8773	2,297
0,077768	0,8762	2,302

p_{12}	p_2	$M_2 p_2$
0,34097	—	26,61
0,3420 ₀	0,375	30,00
0,3433 ₀	0,386	30,8 ₈
0,3440 ₅	0,393	31,4 ₄
0,3454 ₃	0,397	31,7 ₆

$$P_{2\infty} = 30 + 0,5 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD mes}} = 26,80 \text{ cc.}, \quad R_{\text{MD calc.}} = 86,174 \text{ cc.}$$

$$\mu = 0,38 \pm 0,02 \text{ D.}$$

8°. — Divinylméthane (Eb = 26°)

N.-B. — La mesure a été faite à 10°.

f_2	d_{12}	ϵ_{12}
0	0,8882	2,303 ₃
0,08850	0,8585	2,280 ₃
0,14488	0,8541	2,277 ₄
0,16668	0,8521	(2,278)
0,17497	0,8503	2,275

p_{12}	p_2	$M_2 p_2$
0,34101	—	26,60
0,3452 ₃	0,395	26,80
0,3496 ₄	0,208	27,7 ₃
0,3505 ₇	0,405	27,5 ₇
0,3508 ₂	0,404	27,4 ₆

$$p_{2\infty} = 0,405 \pm 0,005 \text{ cc.}, \quad P_{2\infty} = 27,5 \pm 0,3 \text{ cc.}$$

$$R_{\text{MD calc.}} (\text{syst. de Eisenlohr}) = 24,356 \text{ cc.},$$

$$R_{\text{MD calc.}} (\text{« Denbigh}^*) = 24,34 \text{ cc.}$$

$$\mu = 0,38 \pm 0,02 \text{ D.}$$

(*) K. DENBIGH, Trans. Far. Soc., 36, 936 (1940).

9°. — Acénaphène ($F = 95^\circ$)

f_2	$d_{1\lambda}$	$\epsilon_{1\lambda}$	p_2
0	0,8785	2,283	0,34100
0,036332	0,8913	2,349 ₅	0,44 ₃
0,040074	0,8923	2,362	(0,46)
0,044056	0,8975	2,365	0,44
0,054287	0,8985	2,375	0,43

$$p_{2\%} = 0,115 \pm 0,005 \text{ cc}, \quad P_{2\%} = 68,5 \pm 1 \text{ cc.}$$

$$\text{RMD mes.} = 19, + 1 \text{ cc.} \quad \text{RMD calc.} = 18,71 \text{ cc.}$$

$$\mu = 0,97 \text{ D} \pm 0,02 \text{ D.}$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. PAULING, The nature of the chemical bond, 1940, pag. 424 ss. Cf. aussi L. E. SUTTON, Trans. Far. Soc., 30, 793 (1934).
- [2] G. WHELAND, The theory of resonance and its applications to organic chemistry, 1944, pag. 19.
- [3] *Id.* Conference on organic reaction mechanism, Notre Dame U. Sept. 1946.
- [4] *Id.* Advanced Organic Chemistry (2^e édition), J. WILEY et SONS, 1949, page 392.
- [5] H. LUMBROSO, C. R. 228, 77 (1949).
- [6] Cf. par ex. H. E. WATSON et KAMASWAMY, Proc. Roy. Soc. (London) A143, 158, (1934).
- [7] C. P. SMYTH et MAC. ALPINE, J. Am. Chem. Soc., 55, 453, (1933).
- [8] YA SYRKIN et E. SCHOTT LYOVA, Acta, physico-chim. U.R.S.S., 19, 379, 1944.
- [9] H. E. WATSON et KAMASWAMY, Proc. Roy. Soc. (London), A156, 130, (1936).
- [10] C. T. SMYTH et C. T. ZAHN, J. Am. Chem. Soc. 47, 2501, (1927).
- [11] K. HOJENDAHL, Phys. Z., 30, 391, (1929).
- [12] M. PUCHALIK, Acta. Phys. Polonica, 4, 145, (1935).
- [13] A. D. WALSH, Far. Disc. 2, 18, (1947).
- [14] M. POLANYI et C. BAUGHAN et M. G. EVANS, Trans. Far. Soc. 37, 377, (1941).
- [15] Nous citerons par ex. a) C. A. COULSON et R. S. RUSHBROOK, Proc. Camb. Phil. Soc., 36, 193, (1940); b) C. A. COULSON et H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc. A 191, 39 (1947), *ibid.* A 192, 16 (1948); c) *ibid.* Rev. Scient. (15 sept. 1947), etc. Pour les applications, cf. G. BERTHIER et B. PULLMAN, Bull. Soc. Chim. (France) 1948.
- [16] G. WENZKE, J. Am. Chem. Soc., 56, 1314 (1934).
- [17] G. WHELAND et D. E. MANN, J. Chem. Physics, 17, 264 (1949).
- [18] H. LUMBROSO, A. PACAULT, B. PULLMAN, Bull. Soc. Chim. (France), s. presse.
- [19] M^{me} A. PULLMAN et B. PULLMAN, J. Chim. Physique, 46, 212 (1949), cf. aussi
- [20] E. BERGMANN, Chem. Rev., 29, 574 (1941).
- [21] A. D. WALSH, Ann. Rep. Chem. Soc., 44, 32 (1947).
- [22] E. BERLINER et F. G. BONDHUS, J. Am. Chem. Soc., 65, 89 (1943).
- [23] G. BERTHIER, H. LUMBROSO, P. PULLMAN, Bull. Soc. Chim. France, s. presse.
- [24] N. B. HAYNAY et C. P. SMYTH, J. Am. Chem. Soc., 68, 244 (1946).
- [25] B. PULLMAN, Bull. Soc. Chim. France, 15, 546 (1948).
- [26] H. LUMBROSO, C. R. 228, 1425 (1949).
- [27] *Ibid.* C. R. 230, 95 (1950).
- [28] Cf. H. MARGENAU et G. M. MURPHY, The mathematics of physics and chemistry, Van Nostrand C^o N. Y. (Sept. 1948), page 477.
- [29] H. B. KLEVENS et J. R. PLATT, J. Chem. Physics 17, 470 (1949).
- [30] A. PACAULT, Thèse Paris, (1946), page 28.

APPENDICE

Moments de liaison et de groupement(d'après C. P. SMYTH, *J. Phys. Chem.* 41, 209, 1937).

(g) : moment du gaz.

(l) : moment déterminé en solution.

Groupe X	C ₆ H ₅ X	C ₂ H ₅ X	Angle
H.	0 (g)	0 (g)	0°
CH ₃	0,35 (g)	0 (g)	180°
	0,4 (l)	—	id.
OH.	1,56 (l)	1,70 (g)	62°
	—	1,70 (l)	»
OCH ₃	1,25 (l)	1,14 (g)	55°
	—	1,29 (l)	»
F.	1,57 (g)	1,92 (g)	0°
Cl.	1,73 (g)		0°
	1,56 (l)		
Br.	1,70 (g)	2,02 (g)	0°
	1,52 (l)	2,00 (l)	»
I.	1,30 (l)	1,90 (g)	0°
		1,90 (l)	»
NH ₂	1,53 (l)	1,2 (g)	
CHO.	3,00 (g)	2,78 (l)	58°
	2,90 (l)		
COOCH ₃	1,9 (l)	1,74 (l)	70°
NO ₂	4,21 (g)	3,2 (l)	0°
	3,95 (l)		

Tableau de quelques moments locaux.

Liaison	Moment	Liaison	Moment
H—O.	1,53	C = C	0 (alcène sym.)
C _{al} —C _{al}	0	C = C	0 (alcyne sym.)
C—O.	0,86	C—H	0,3?
C = O.	2,4		

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.	7
CHAPITRE PREMIER. — Principe de l'additivité des moments de liaison	9
A Etude des molécules rigides	9
B Etude des molécules flexibles	16
CHAPITRE II. — Principe des mesures; description des appareils	21
A Application des théories de la polarisation diélectrique à la détermination des moments.	21
B Appareils et techniques de mesures	26
CHAPITRE III. — Mesure détaillée des moments	31
CHAPITRE IV. — Etude des moments électriques des alcools aliphatiques	35
CHAPITRE V. — Etude de la rotation des liaisons dans les glycols acétyniques.	48
CHAPITRE VI — Phénomènes de rotation et de résonance en série benzénique.	56
I. Induction et résonance dans les trois isomères bromo-nitrés du benzène.	56
II. Etude de la rotation des groupements polaires dans les dérivés disubstitués en para du benzène	65
III. Influence de la liaison hydrogène sur la structure de quelques dérivés orthodisubstitués.	79
IV. Influence de l'encombrement sur la rotation d'un hydroxyde phénolique.	86
CHAPITRE VII. — Série du diphenylméthane	93
CHAPITRE VIII. — Etude de la série du diphenyle	95
CHAPITRE IX. — Etude de la résonance dans quelques hydrocarbures non saturés.	108
I. Le concept de résonance	108
II. Etude de la polarité des carbures éthyléniques	109
III. Aperçu sur la méthode des orbitales moléculaires	111
IV. Etude de la polarité des hydrocarbures conjugués	113
V. Théorie de l'hyperconjugaison	117
VI. Hyperconjugaison et effet inductif dans les hydrocarbures partiellement saturés.	118
VII. Etude particulière de l'acénaphène	121
CONCLUSION.	123
APPENDICE.	129