

## 167. Liaisons intra- et intermoléculaires étudiées dans l'Infra-rouge proche. Conséquences chimiques<sup>1)</sup>

par J. Errera.

(18. IX. 37.)

I. Les mouvements d'oscillation-rotation des atomes formant des radicaux déterminés des molécules, tels que C-H, O-H, N-H, C-Cl, etc., lorsqu'ils entraînent des variations du moment électrique de la molécule entière, donnent naissance à des bandes d'absorption bien localisées dans l'Infra-rouge proche.

Le «reste» de la molécule peut faire sentir son influence de manière fort variable sur l'intensité et aussi la position de la bande caractéristique d'un radical qui, pour être étudié à l'état «normal» devrait l'être dans des molécules bi-atomiques ou dans des radicaux «libres» qui ont une courte durée de vie, mais nous pouvons déjà considérer un radical comme normal, lorsque cette influence du reste de la molécule sera très minime. Dans certains cas, ce sont même les radicaux des molécules voisines qui peuvent modifier les vibrations caractéristiques d'un radical d'une autre molécule et, par suite, sa bande d'absorption.

Je voudrais vous parler de certaines de ces modifications d'origine inter- ou intramoléculaire, que subissent les radicaux normaux, en insistant sur les études qui ont été faites dans notre laboratoire. Ces modifications peuvent même aller jusqu'à la non apparition de la bande d'absorption d'un radical à sa place habituelle, le radical est alors pourrait-on dire complètement «masqué», et elles sont dues à des liaisons de ce radical qui devraient provoquer la bande avec, dans le cas le plus simple, un atome d'un autre radical, ce qui peut modifier très profondément le système oscillant. Ainsi il existe une bande caractéristique du radical O-H, mais si l'H de ce radical est lié à un atome X d'un autre radical et forme avec lui un système O-H ← X, on voit que la vibration O-H peut être modifiée et ce d'autant plus profondément que la liaison avec X est plus forte.

Dans les cas étudiés, la liaison se fait très généralement comme ci-dessus par un atome d'hydrogène (ou aussi un métal) et le deuxième partenaire de la liaison, le X de la formule, est un oxygène ou un azote. On l'appelle dans ce cas liaison d'hydrogène (hydrogen bond). On peut se représenter une telle liaison par mise en commun d'électrons par les deux atomes. Pour l'expliquer *Sidgwick*<sup>2)</sup> avait d'abord

<sup>1)</sup> Conférence faite à l'assemblée d'été de la Société suisse de chimie, le 28 août 1937, à Genève; publiée avec l'autorisation spéciale du Comité de rédaction.

<sup>2)</sup> *N. V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency. Oxford University Press 1927.*

parlé de covalence coordinative, définissant ainsi la liaison par apport de 2 électrons par l'un des atomes. Il était parti des conceptions classiques de *Lewis* qui ne s'occupe que de la distribution des paires d'électrons, sans entrer dans le mécanisme qui provoque le changement d'état électronique qui a la liaison comme conséquence.

Une méthode plus rationnelle, mais beaucoup plus difficile, à cause de l'outil mathématique compliqué qu'elle utilise, consiste à tenter de calculer les forces entre les atomes constituant la liaison. Ainsi *Pauling*<sup>1)</sup> a montré que dans certains cas, il valait mieux considérer surtout des forces électrostatiques, tandis que *Bernal* et *Megaw*<sup>2)</sup> calculent ces liaisons avec les forces d'échange.

Mais on sait qu'il n'est possible de déterminer de façon précise une liaison entre atomes que dans des cas très simples et ce n'est que dans ces cas-là, comme  $H_2$  et même  $H-H-H$  que le calcul est rigoureux. Dans les cas plus complexes, il y a de nombreuses indéterminations et un calcul n'est possible qu'en faisant des approximations. Les différentes méthodes connues (résonance quantique, etc.) se distinguent justement par ces approximations, c'est-à-dire les points que l'on décide de négliger.

En tout cas, quel qu'en soit le mécanisme précis, cette liaison, lorsqu'elle est suffisamment forte, a pour résultat que la bande caractéristique du radical n'apparaît plus à sa place habituelle: le radical, du point de vue du spectre infra-rouge, est masqué,

Nous allons, pour la classification, distinguer: 1<sup>o</sup> les liaisons entre radicaux d'une même molécule, phénomène *intramoléculaire* et 2<sup>o</sup> celles entre radicaux de molécules différentes, et pour cette dernière classe de phénomènes *intermoléculaires*, les subdiviser, selon que ce sont des molécules identiques ou des molécules différentes.

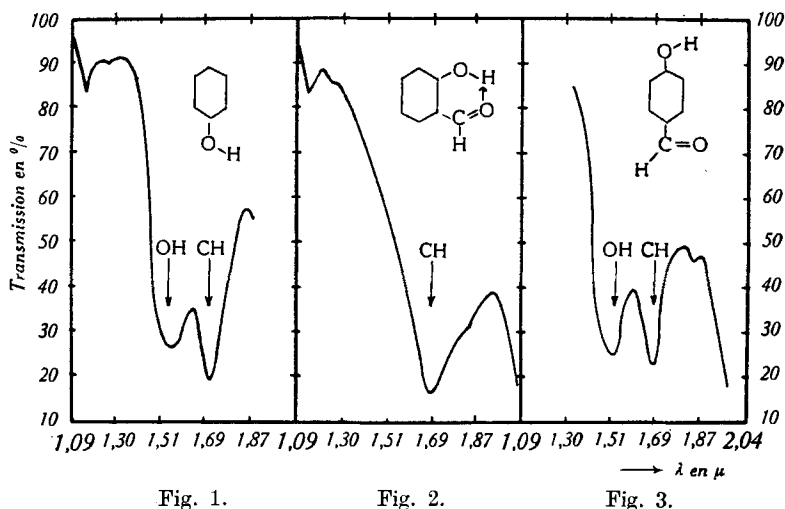
1<sup>o</sup>) En 1935, en collaboration avec *P. Mollet*<sup>3)</sup> nous avons donné des exemples de liaisons intramoléculaires provoquant la disparition d'une bande d'absorption infra-rouge caractéristique du radical O-H. L'aldéhyde salicylique était un cas typique; étant donné la constitution de cette molécule, on s'attend à trouver une bande O-H intense, comme dans le phénol. L'aldéhyde salicylique ne la présente pas même en faisant varier la température, tandis que les dérivés méta et para ont une bande O-H intense. Les 3 figures suivantes illustrent le phénomène dans la région de  $1,5 \mu$  ( $7000 \text{ cm}^{-1}$ ) où se trouve la première harmonique de la fondamentale correspondant au radical O-H, dont l'H pour le dérivé ortho forme une liaison d'hydrogène avec l'O du radical aldéhydique. Récemment, nous

<sup>1)</sup> *L. Pauling*, Am. Soc. **53**, 1767 (1931).

<sup>2)</sup> *S. D. Bernal* et *H. D. Megaw*, Proc. Roy. Soc. Londres [A] **151**, 384 (1935).

<sup>3)</sup> *J. Errera* et *P. Mollet*, J. Phys. **6**, 281 (1935); C. r. **200**, 814 (1935).

avons repris ces mesures à  $3 \mu$  là où se trouve la fondamentale O-H et nous avons confirmé nos résultats sur l'harmonique.



Lorsque la liaison intramoléculaire donne naissance, comme dans la molécule ci-dessus, à un anneau, on parle depuis *Morgan* d'un cas de « chelation »<sup>1)</sup>.

L'évidence spectrale des phénomènes de chelation repose sur des exemples où la liaison se fait par des atomes d'hydrogène des groupes O-H ou N-H avec des atomes d'oxygène ou d'azote des radicaux voisins.

Une telle liaison d'hydrogène sera favorisée par la distance entre les atomes, qui doit être la plus petite possible. Dans l'aldéhyde salicylique, par exemple, la distance de l'hydrogène phénolique à l'oxygène du groupe aldéhyde est de 1,72 Å. Pour les dérivés méta, où la chelation ne se fait plus, elle est de 4,9 Å. Une autre condition de leur formation est que l'anneau qui en résulte ne soit pas sous une tension trop forte et, à ce point de vue, l'anneau formé de 6 atomes est optimal et, de plus, il semble que la présence de doubles liaisons, principalement conjuguées, la favorise.

Nous avons étudié et publié d'autres cas de « chelation » : l'acétyl-acétone énolique, par exemple, et, d'autre part, des molécules où au contraire l'analyse spectrale a démontré que les radicaux se trouvent à l'état normal et pas modifié, comme le faisaient prévoir certaines hypothèses d'autres auteurs; il en est aussi pour la molécule de butyrocine et celle de glycol-chlorhydrine, que nous avons étudiée avec *Bloch* en 1934 dans ce but<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> *G. T. Morgan et H. D. K. Drew, Soc. 117, 1457 (1920).*

<sup>2)</sup> *J. Errera et B. M. Bloch, C. r. 199, 713 (1934).*



malgré que les difficultés expérimentales y soient plus grandes, car les phénomènes sont plus purs sur les fondamentales que sur les harmoniques. En étudiant ces alcools en solution très diluée dans le tétrachlorure et le sulfure de carbone, nous avons trouvé, en collaboration avec *P. Mollet*<sup>1)</sup> une nouvelle bande à  $3640\text{ cm}^{-1}$  qui n'était visible que dans ces solutions très diluées.

La figure 4 nous montre pour l'alcool éthylique dans le tétrachlorure de carbone qu'en passant d'une concentration de 3,33 moles/lit. à 0,02 moles/lit. et en tenant le produit: concentration par épaisseur de liquide traversé, constant, la bande C-H qui en solution laisse apercevoir une structure fine, garde pour ainsi dire sa même intensité à partir d'une certaine dilution 0,33 moles/lit. où la loi de *Lambert* peut être appliquée, tandis que la large bande O-H qui absorbait 90% disparaît complètement et ce déjà à une concentration de 0,02 moles/lit. De plus, l'intensité de la nouvelle bande étroite et bien définie à  $3640\text{ cm}^{-1}$  augmente avec la dilution; son coefficient d'extinction molaire, au lieu de rester constant, comme pour une bande normale, passe de 4 à une concentration de 0,05 moles/lit. à 15 pour une concentration 0,005.

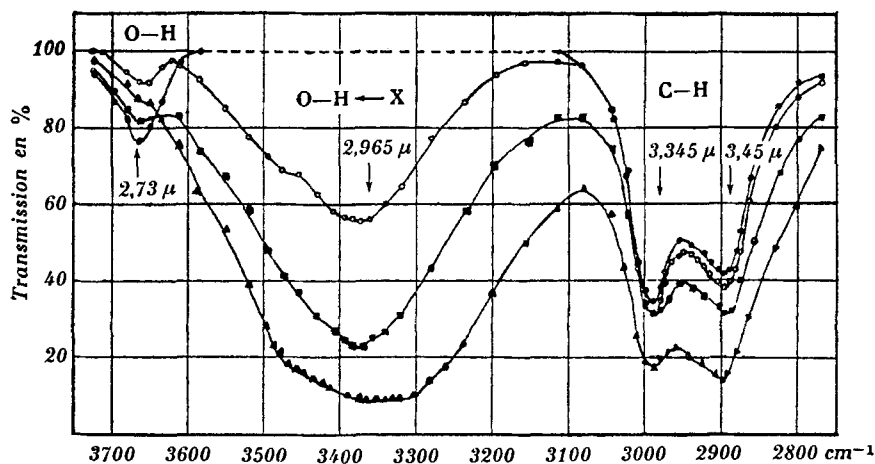


Fig. 4.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in  $\text{CCl}_4$ .

| Concentration $C$ | Épaisseur $d$ |
|-------------------|---------------|
| ●—● 0,02 mol.     | 5 mm          |
| ○—○ 0,1 mol.      | 1 mm          |
| ■—■ 0,33 mol.     | 0,3 mm        |
| ▲—▲ 3,33 mol.     | 0,03 mm       |

Le produit  $C \cdot d = \text{constant}$ .

À notre avis, la bande à  $3640\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration O-H dans la molécule d'alcool isolée. Avec la dilution, le nombre

<sup>1)</sup> *J. Errera et P. Mollet*, *Nature* **138**, 882 (1936); *C. r.* **204**, 259 (1937).

relatif de ces monomolécules, c'est-à-dire le rapport du nombre de monomolécules au nombre total de molécules d'alcool, augmente et ceci explique l'augmentation d'intensité de la bande, puisque l'épaisseur de la couche traversée augmente avec la dilution et ce de telle manière que le nombre total de molécules d'alcool reste constant.

La large bande aux environs de  $3350\text{ cm}^{-1}$  qui disparaît avec la dilution, est, par contre, provoquée par les vibrations O-H intermoléculaires, intermoléculaires en ce sens que c'est l'atome d'H d'une molécule qui vibre aussi avec l'atome d'O d'une autre molécule et vice-versa et qu'un tel système a une bande différente du radical O-H seul. Il y a dans ce cas des liaisons d'hydrogène entre deux ou plusieurs molécules d'alcool, ce qui ferait que le radical «normal» O-H monomoléculaire serait «masqué». Dans le cas de liaison intramoléculaire, nous avons un déplacement tel de la bande que nous ne la retrouvons pas dans la région spectrale voisine étudiée, tandis que dans les cas intermoléculaires (molécules identiques) la bande nouvelle est proche.

La figure 5 nous montre que les expériences faites à différentes températures en solution diluée (0,1 moles/lt.) confirment pleinement notre manière de voir: avec l'élévation de température, l'équilibre doit se déplacer vers les monomolécules et en effet la large bande O-H à  $3350\text{ cm}^{-1}$  disparaît de plus en plus, tandis que l'intensité de la bande monomoléculaire à  $3640\text{ cm}^{-1}$  augmente. Les bandes C-H gardent leur intensité constante.

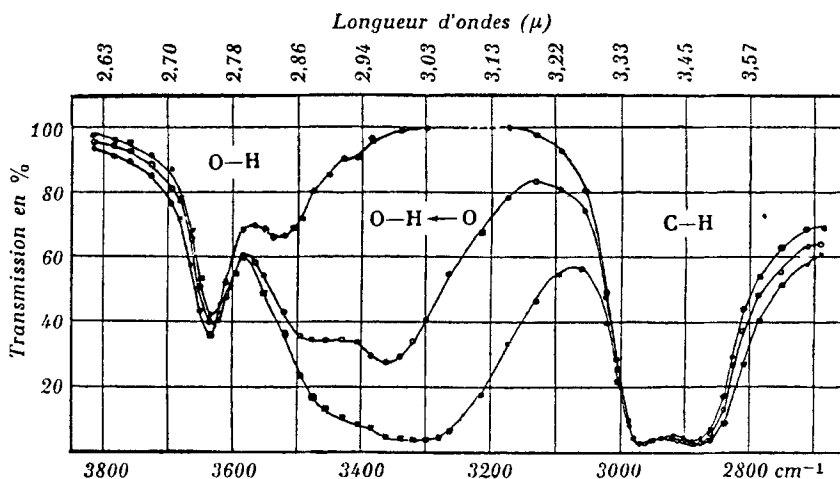


Fig. 5.

Absorption d'une couche de 5 mm d'épaisseur d'alcool éthylique (0,1 mol./lt.) en solution dans du tétrachlorure de carbone. En bas, à  $0^{\circ}$ ; au milieu, à  $20^{\circ}$ ; en haut, à  $70^{\circ}$ .

Un point important était d'étudier le spectre des alcools à l'état de vapeur, puisque dans cet état, il est à prévoir que la bande « monomoléculaire » doit nettement prédominer.

Les courbes de la figure 6 donnent nos résultats pour les vapeurs d'alcool éthylique à 80° et à 3 pressions différentes.

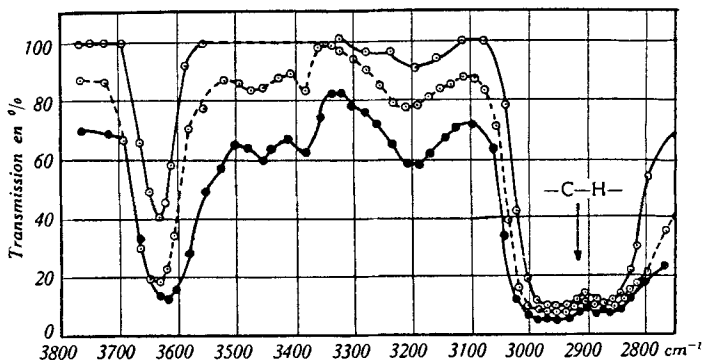


Fig. 6.

Alcool éthylique.

Ep. = 40 cm  $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{---} P = 430 \text{ mm Hg} \\ \circ \text{---} P = 220 \text{ mm Hg} \\ \circ \text{---} P = 120 \text{ mm Hg} \end{array} \right\} t = + 80^\circ \text{ C}$

Nous voyons que notre bande monomoléculaire à 3640  $\text{cm}^{-1}$  apparaît nettement et, pour la pression la plus faible (120 mm), on son absorption est encore de 60%, il n'y a dans toute la région de 3350  $\text{cm}^{-1}$  aucune absorption notable.

A la pression de 420 mm. et 80°, l'absorption dans la région de 3300  $\text{cm}^{-1}$  semble indiquer qu'il y a déjà formation d'associations moléculaires dans la vapeur.

A cette dernière pression dans la vapeur, la concentration des molécules est approximativement la même que celle dans une des solutions diluées, que nous avons étudiées dans le tétrachlorure de carbone, soit 0,02 moles/lit., mais l'épaisseur était 80 fois plus forte, notre tube d'absorption du gaz ayant 40 centimètres de long et la cuvette utilisée pour le liquide ayant une épaisseur de 5 mm. C'est ce qui explique que les bandes observées pour les vapeurs dans la région de 3300  $\text{cm}^{-1}$  n'apparaissent pas dans la solution.

Nous comptons poursuivre ces mesures à des pressions croissantes, pour atteindre des pressions comparables à celles dans les solutions plus concentrées et également faire varier la température. Le même programme s'applique aussi à la vapeur d'eau, que nous avons mesurée en collaboration avec M. Bosschieter<sup>1)</sup> et qui est le deuxième

<sup>1)</sup> G. Bosschieter et J. Errera, C. r. **204**, 1719 et **205**, 560 (1937); J. Phys. **8**, 229 (1937) et J. Chim. Phys. 1937 (sous presse).

exemple de liaison intermoléculaire de molécules identiques, dont je voudrais vous parler.

La difficulté expérimentale est que l'eau n'est pas soluble dès que la concentration augmente dans les solvants « inertes », comme le tétrachlorure et le sulfure de carbone, que nous avons pu utiliser pour les alcools et qui ont le double avantage de ne pas absorber eux-mêmes dans la région spectrale étudiée et de ne pas être susceptibles d'échanger des liaisons d'hydrogène avec les atomes de l'eau.

Voyons donc d'abord les cas les plus simples: celui de l'eau-vapeur et de l'eau en solution très diluée (environ 0,01%) dans le sulfure ou le tétrachlorure de carbone (figure 7).

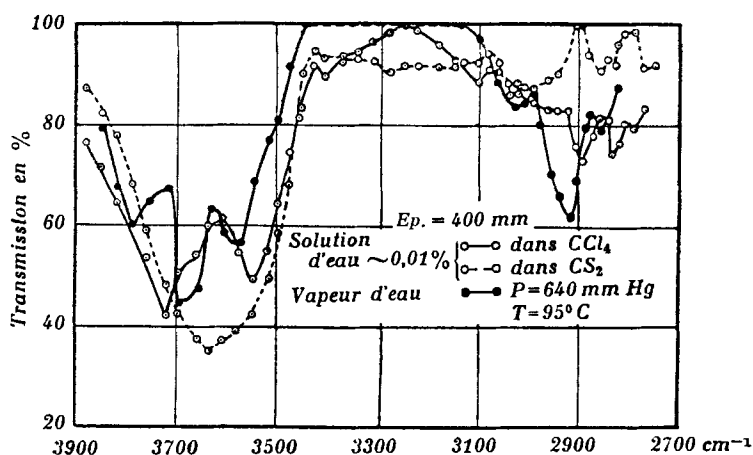


Fig. 7.

On remarque la similitude de ces trois courbes, où l'eau est monomoléculaire et dans leur allure et dans l'intensité des coefficients d'extinction molaire, et on verra combien elles diffèrent de celles de l'eau, de la glace et de solvants où il y a possibilité de liaisons d'hydrogène et du point de vue de l'emplacement de la bande (qui se trouve là où il y a un maximum de transmission dans la figure 7) et du point de vue du coefficient d'extinction molaire, qui est environ 100 fois plus fort.

Dans l'eau-vapeur, le spectre de vibration-rotation de la monomolécule d'eau a pu être analysé par Mecke<sup>1)</sup>, en prévoyant les trois modes de vibrations différents de cette molécule simple. Nous considérons que nos bandes dans la région de 3700  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux enveloppes de rotation de la vibration fondamentale de valence  $\nu_o$  et, dans la région de 3000  $\text{cm}^{-1}$ , à la première harmonique de la vibration de déformation  $\delta\pi$ .

<sup>1)</sup> R. Mecke, Z. Phys. **81**, 313 (1933).



Pour augmenter la concentration, on doit passer à des solvants où il y a possibilité de liaison d'hydrogène. Nous donnons comme exemple nos résultats pour le dioxane: aux faibles concentrations (de 0,1 à 3% en volume) il y a une bande dédoublée à  $3550\text{ cm}^{-1}$  correspondant, à notre avis, à la monomolécule d'eau liée par des

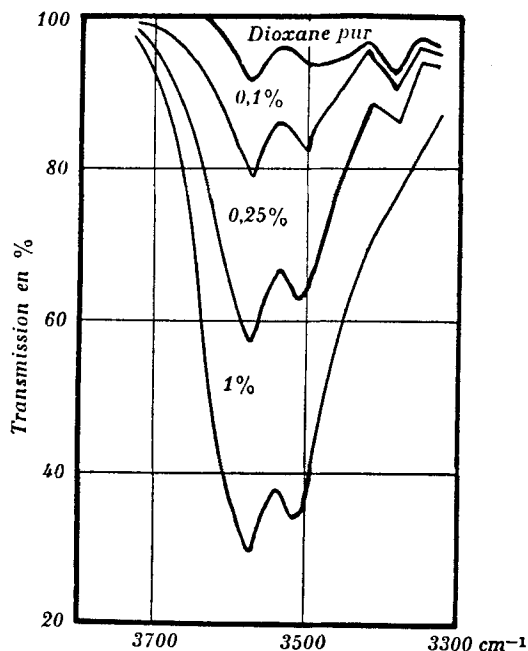


Fig. 8.

liaisons d'hydrogène au dioxane; c'est ce qui explique le déplacement de la bande par rapport aux solvants « inertes ». Si cette supposition est exacte, il faut que la bande O-H des monomolécules d'alcool, qui, dans le sulfure et le tétrachlorure de carbone est à  $3640\text{ cm}^{-1}$ , soit également déplacée dans le dioxane, puisqu'il y a aussi possibilité de liaison d'hydrogène. Nos résultats en collaboration avec *H. Sack*<sup>1)</sup> ont confirmé la chose: la bande est déplacée à environ  $3520\text{ cm}^{-1}$ .

Revenons à l'eau dans le dioxane: A 6%, les deux bandes sont confondues et élargies et une inflexion se dessine à  $3250\text{ cm}^{-1}$ . A 12, 24 et 40%, l'élargissement de la bande principale augmente, et le centre de la bande s'établit à  $3400$  et l'inflexion à  $3250$  s'élargit. Nous attribuons les bandes à  $3400$  aux liaisons d'hydrogène eau-eau des molécules plus rapprochées et celle à  $3250$  également à ces liaisons, mais dans le réseau cristallin; ce sont des liaisons d'hydrogène où chaque oxygène est entouré de 4 hydrogènes, comme le conçoivent *Bernal et Fowler*.

<sup>1)</sup> *J. Errera et H. Sack* (à paraître).

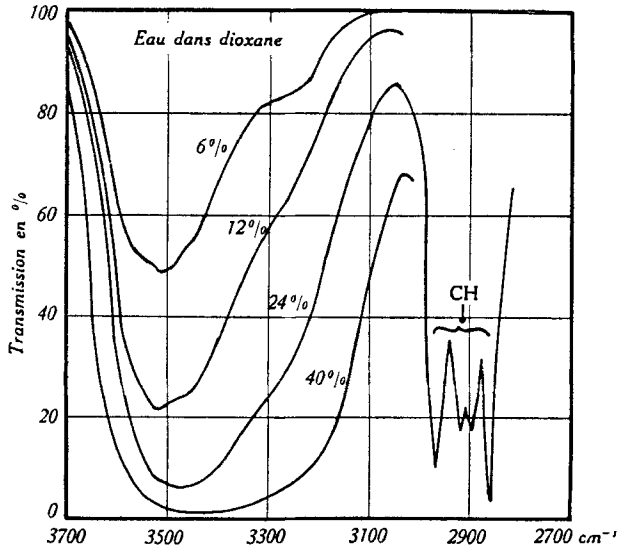


Fig. 9.

En effet, nous voyons dans la figure 10 nos résultats pour l'eau et la glace sous une très faible épaisseur. L'eau présente une large bande avec maximum à 3400  $\text{cm}^{-1}$  et une inflexion à 3250. La glace a une allure analogue, mais avec un maximum plus prononcé à 3250 et une inflexion dans les régions de 3350 et 3150  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui vient confirmer ce que nous venons de dire pour les solutions concentrées puisque dans la glace la bande correspondant au réseau prédomine.

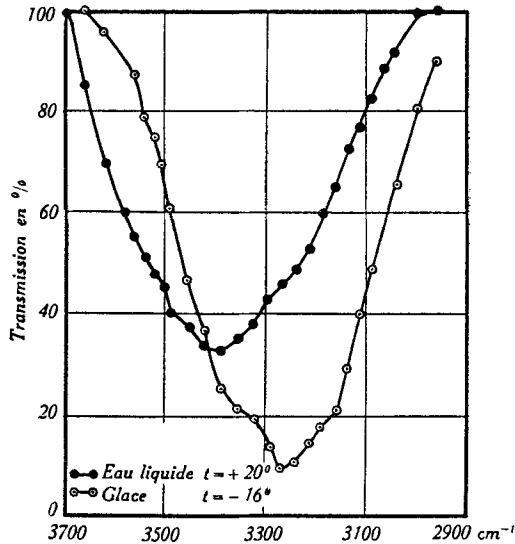


Fig. 10.

Passons maintenant aux liaisons intermoléculaires entre molécules différentes où la spectrographie nous fait apparaître que des radicaux sont « masqués ». Déjà en parlant de l'eau dans les solvants où il y avait possibilité de liaisons d'hydrogène, nous nous étions occupés de cas rentrant dans cette catégorie, mais je veux vous parler des composés oxoniums et ammoniums étudiés par *R.* et *M. Freymann* qui se forment dans les mélanges de molécules, dont l'une porte un radical O-H et l'autre un O ou un N<sup>1</sup>). Lorsque des molécules portant le groupe O-H (différents alcools et phénols) sont dissoutes dans un solvant inerte, comme le tétrachlorure de carbone, elles présentent une bande O-H caractéristique.

Ces mêmes molécules dissoutes dans un solvant dont la molécule porte un O ou un N (l'acétone, l'aniline, le pyrrol, des amines, etc.) ne présentent plus la bande O-H, le radical O-H est masqué par suite d'une liaison d'hydrogène entre l'hydrogène du groupe oxhydryle d'une molécule avec l'oxygène ou l'azote de l'autre molécule.

La figure 11 nous donne l'exemple de l'aniline et du triméthyl carbinol mesuré par les *Freymann*. La courbe 1 correspond à la solution du triméthyl carbinol dans le tétrachlorure de carbone et nous voyons la bande O-H caractéristique, c'est la 3e harmonique à 9674 cm<sup>-1</sup>. La courbe 2 correspond au mélange d'une molécule de carbinol pour 2 d'aniline, la courbe 3 à un mélange équimoléculaire, la courbe 4 à 2 molécules de carbinol pour une d'aniline, le tout à la température ordinaire.

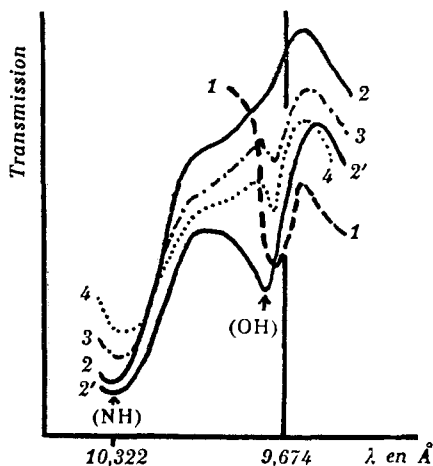


Fig. 11.

- 1 = Triméthylcarbinol dans CCl<sub>4</sub>
- 2 = 1 mol. d'alcool + 2 mol. d'aniline
- 2' = 1 mol. d'alcool + 2 mol. d'aniline à 78° C
- 3 = 1 mol. d'alcool + 1 mol. d'aniline
- 4 = 2 mol. d'alcool + 1 mol. d'aniline.

<sup>1</sup>) *R. Freymann*, C. r. **204**, 41 (1937); *M. Freymann*, id. p. 261.

La courbe 2' correspond à la même concentration que 2, mais à 78°.

Nous voyons que la concentration correspondant à la disparition de la bande O—H dépend de la température; le nombre de molécules fixées par liaisons d'hydrogène diminue donc avec l'élévation de la température.

Passons maintenant aux conséquences d'ordre chimique et physico-chimique du fait qu'un radical est « masqué ».

Nous avons parlé jusqu'à présent dans notre exposé de radicaux libres, bien connus des spectroscopistes et des chimistes, de radicaux normaux, lorsque l'influence du reste de la molécule est minime, et de radicaux masqués, comme dans l'aldéhyde salicylique. Le champ de force rayonné par chacun de ces trois types de radicaux sera différent. Prenons comme exemple le radical O—H: le radical libre a le champ de force le plus grand et se trouve à l'état le plus réactionnel, d'autant plus qu'il est souvent à un état électronique excité. Le même radical O—H normal placé dans une monomolécule d'alcool R—O—H a encore, à une extrémité, son champ de force qui peut agir, tandis que lorsque le radical O—H est masqué, comme dans R—O—H ← X le champ de force est minimum. Pour le radical masqué, on pourrait dire que les lignes de force sont repliées comme dans un anneau aimanté, tandis que pour le radical libre, le champ des lignes de force est ouvert, comme dans une aiguille aimantée.

Nous comprenons ainsi l'importance que peut avoir le fait qu'un radical est masqué, du point de vue de la réactivité chimique et d'autres propriétés physico-chimiques telles que la solubilité dans des solvants de différents pouvoirs dissociant, l'association moléculaire, la volatilité, etc.

Ainsi l'influence du fait qu'un radical est masqué sur les propriétés physico-chimiques et chimiques d'une molécule est intéressante à étudier, dans le cas des isomères ortho, méta et para d'une même molécule, lorsque l'isomère ortho seul est chelaté, puisque les 3 isomères ont, pour le reste, même formule.

Si l'on compare les dérivés ortho, méta et para du phénol portant un deuxième radical (tel que CHO, COOR, NO<sub>2</sub>) qui comprend un oxygène qui peut donner une liaison d'hydrogène avec le groupe O—H, on constate que les dérivés ortho ne sont pas, ou très peu associés, le champ de leurs radicaux polaires étant refermé par l'anneau qui se forme par « chelation », tandis que les isomères méta et para sont associés. *Auwers*<sup>1)</sup> s'en est rendu compte par des mesures cryoscopiques de détermination du poids moléculaire à différentes concentrations. Comme conséquence, les dérivés ortho sont plus

<sup>1)</sup> K. *Auwers*, Z. physikal. Ch. **42**, 513 (1903).

volatils que les méta et para et plus solubles dans des liquides comme le benzène et le tétrachlorure de carbone et peu solubles dans l'eau. Les isomères méta et para, par contre, sont solubles dans l'eau et presque insolubles dans le benzène et le tétrachlorure de carbone.

Pour ce qui regarde les conséquences de ce fait qu'un radical est masqué, sur les réactions chimiques, nous pouvons remarquer que les dérivés ortho-phénoliques ne donnent pas de composés d'addition caractéristiques bruns avec le chlorure de triphénylméthyle, tandis que les isomères méta et para se comportent comme le phénol et en donnent. Une étude comparative d'autres réactions donne également des différences: ainsi la méthylation du groupe O-H devient très difficile, lorsqu'il est en position ortho, par rapport à un groupe carbonyle, comme dans la 1-hydroxy-anthraquinone, la 1-hydroxy-flavone et les composés des séries des roténones, tandis qu'elle se fait facilement lorsque les deux groupes sont plus éloignés.

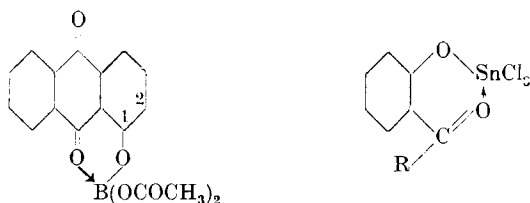
Il y a ainsi en chimie organique tout un ensemble de réactions qui sont comme freinées, lorsqu'il y a un deuxième radical proche de celui qui sans cela réagirait normalement. L'on englobe généralement ces phénomènes sous le nom de cas « d'empêchement stérique », voulant dire par là que c'est le volume occupé par le radical voisin qui empêche la réaction en ne permettant pas l'accès aux molécules extérieures<sup>1)</sup>. On a aussi supposé qu'il y avait une influence purement chimique qui pouvait même prédominer sur cette explication mécanique.

Les exemples classiques de l'empêchement stérique sont la difficulté, lorsqu'il y a un deuxième radical en ortho, de formation d'oxime en partant de quinone, la difficulté de saponification des nitriles, la difficulté d'éthérification des acides carboxyliques aromatiques ortho substitués, et ce aussi bien pour la limite d'équilibre que pour la vitesse de la réaction. Il serait à notre avis très intéressant d'étudier systématiquement les spectres infra-rouges de ces corps, en se basant pour le choix des corps sur les mesures précises des réactions chimiques qui ont été faites, et de voir dans quel cas l'on peut expliquer le phénomène anormal observé par le fait que le radical qui devrait réagir est « masqué » par une liaison intra- ou intermoléculaire.

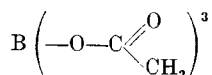
Une autre propriété chimique très caractéristique des molécules qui ont un radical masqué par une liaison d'hydrogène intramoléculaire est que cet hydrogène peut très facilement être remplacé par un métal. Ainsi ces molécules réagissent avec le tétrachlorure stannique pour former des complexes du type suivant:

---

<sup>1)</sup> Empêchement stérique: voir par exemple *W. Hüchel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2e éd. Vol. II. 1935, p. 222. Akad. Verlagsges.



et avec l'anhydride mixte acétique-borique



dans le cas ci-dessus.

Pour ce dernier exemple, si le radical O—H est en 2 au lieu d'en 1 par rapport à l'oxygène (2-oxy-anthraquinone) il n'y a pas de combinaison avec le bore et en général d'aptitude à former des complexes et en chauffant avec l'anhydride mixte acétique borique, le groupe O—H est seulement acétylé. On peut dans certains cas, en introduisant ainsi dans ces molécules chelatées un métal à la place de l'hydrogène, protéger la molécule pendant certaines réactions d'oxydation ou de condensation qui agissent sur le reste de la molécule<sup>1</sup>).

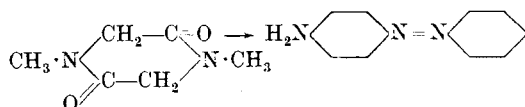
Il y a enfin un dernier exemple des conséquences chimiques de la chelation, dont je voudrais vous parler, qui ressort des travaux de *Pfeiffer*<sup>2</sup>) et de ses élèves, qui interprètent le phénomène de teinture.

Puisque la propriété d'être un colorant dépend de la présence de deux groupes atomiques déterminés de la molécule, chromophore et auxochrome, il était intéressant d'étudier comment la fixation du colorant se fait sur la laine et la soie, par exemple, qui sont formées principalement de protéines qui ont un double caractère d'acides aminés et d'amides. C'est pourquoi *Pfeiffer*, pour déterminer les forces agissant pendant la teinture et le rôle de chacun des deux groupes, a pris comme modèles des molécules d'acides aminés et d'amides et a étudié leur comportement vis-à-vis de différents colorants, en suivant les courbes de fusion. Il a ainsi vu que ces deux catégories de molécules avaient une grande affinité pour les colorants les plus divers et formaient avec eux des composés d'addition dans des rapports stœchiométriques; il a aussi déterminé que le groupe chromophore ne participait pas à la liaison, qui se fait par le groupe auxochrome.

<sup>1</sup>) *S. B. Hendricks, O. R. Wulf, G. E. Hilbert et W. Liddel, Nature, 135, 147 (1935); Am. Soc. 58, 548 et 1991 (1936).*

<sup>2</sup>) *P. Pfeiffer et collaborateurs: J. pr. [2] 126, 101 (1930).*

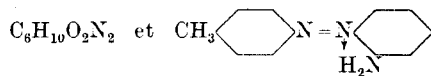
Donnons un exemple étudié par *Pfeiffer*: l'anhydride de sarcosine avec un amino-azo colorant.



La liaison entre colorants d'une part et acides aminés ou amides d'autre part présente toutes les transitions entre la combinaison lâche de molécules, ce qui ne donne qu'une inflexion dans la courbe de fusion, et la combinaison stable, à caractère de sel, qui donne un maximum. Nous comptons par des mesures spectroscopiques dans l'Infra-rouge, suivre également ce phénomène par la disparition plus ou moins complète de la bande d'absorption caractéristique du radical auxochrome.

*Pfeiffer* a encore fait la remarque suivante, qui rentre dans le cadre de notre exposé de phénomènes intramoléculaires: c'est que pour les colorants où le groupe O-H ou N=H<sub>2</sub> des groupes auxochromes se trouvait en position ortho, par rapport à des atomes de N ou de O des groupes chromophores, il n'y avait plus de liaison intermoléculaire avec les acides aminés ou les amides, ou, en tout cas, elle était très atténuée.

Donnons l'exemple suivant également avec l'anhydride de sarcosine où il n'y a pas d'addition:



Nous voyons donc que lorsque le groupe NH<sub>2</sub> (ou O-H) est très voisin d'un atome d'azote (ou d'oxygène) du chromophore il échange des liaisons d'hydrogène intramoléculaires. Il est chélaté et c'est pourquoi le groupe auxochrome étant bloqué, il ne peut participer à la liaison intermoléculaire qui provoquerait la teinture.

*Hilbert, Hendricks, Liddel et Wulf*<sup>1)</sup> ont spectroscopiquement confirmé dans la région de 7000 cm<sup>-1</sup> que pour certains de ces colorants, où le groupe O-H était en position ortho avec un azote du groupe -N=N-, la bande O-H n'apparaissait pas, tandis qu'elle était nette en position para.

J'espère par les quelques exemples vous avoir d'abord montré l'existence réelle, prouvée physiquement, des liaisons intra- et intermoléculaires et ensuite quelques-unes des conséquences chimiques et physico-chimiques de leur présence.

Bruxelles, Laboratoire de Chimie physique polytechnique de l'Université.

<sup>1)</sup> *S. B. Hendricks, O. R. Wulf, G. E. Hilbert et W. Liddel, Nature, 135, 147 (1935); Am. Soc. 58, 548 et 1991 (1936).*