

- [7] *R. Pummerer & E. Prell*, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 3105 (1922); *R. Pummerer & G. Huppmann*, *ibid.* 60, 1442 (1927); *R. Pummerer, M. Dally & S. Reissinger*, *ibid.* 66, 792 (1933).
[8] *E. Browning & R. Adams*, J. Amer. chem. Soc. 52, 4098 (1930); *P. R. Schildneck & R. Adams*, *ibid.* 53, 343 (1931).
[9] *B. W. Birrell, R. Buchan & O. C. Musgrave*, Chem. Commun. 1969, 1341.
[10] *H. Musso, U. v. Gizycki, U. I. Záhorszky & D. Bormann*, Liebigs Ann. Chem. 676, 10 (1964).
[11] *H. Musso & S. v. Grunelius*, Chem. Ber. 92, 3101 (1959).
[12] *W. F. Baitinger, P. v. R. Schleyer & K. Mislow*, J. Amer. chem. Soc. 87, 3168 (1965).
[13] *M. C. Kloetzel, R. P. Dayton & B. Y. Abadir*, J. org. Chemistry 20, 38 (1955).
[14] *K. Brunner*, Mh. Chem. 34, 913 (1913).

100. Vibrations de valence C-H dans les hydrocarbures et les halogénures de butyle

par **M. Avanessoff** et **T. Gäumann**

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

(8 III 71)

Summary. The valence vibrations C-H and C-D of a number of alkanes and of $(\text{CH}_3)_3\text{CX}$ are studied using compounds deuterated in specific positions. For the methyl and the methylene groups an experimental model of group frequencies is proposed, which allows some general conclusions to be drawn concerning the assignation of the frequencies. The methyl group always shows a *Fermi* resonance between ν_s and $2\delta_{\text{as}}$ in the region of 2930-2870 cm^{-1} . In consequence the unperturbed $\nu_s\text{CH}_3$ frequency may be situated at $\sim 2915 \text{ cm}^{-1}$ and the absence of a coupling with other groups can be checked. The vibrations of the methylene group adjacent to a methyl group have higher frequencies than those of CH_2 groups further removed. The coupling of the methylene group with other groups is always strong and may amount to 10 cm^{-1} . For a chain of methylene groups, the coupling is the larger the longer the chain; being relatively small for symmetrical modes ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$), its value can be as large as 15 cm^{-1} for the antisymmetric mode. A correlation is found between protonated and deuterated groups which leads to isotope effects comparing well with recorded values.

1. Introduction. - Si l'étude des spectres infrarouges des hydrocarbures est déjà ancienne [1], une solution globale pour leur interprétation n'a été donnée qu'assez récemment par *Snyder* et coll. [2]. Dans les faits, on constate deux approches différentes au problème de la vibration: les fréquences normales et les fréquences de groupes.

Ceci correspond à deux conceptions différentes de l'analyse des vibrations, qui se complètent et qui sont basées l'une sur le mode normal de vibration, et l'autre, sur le mode local (lié au groupe). Si seule la première approche permet une étude complète des vibrations d'une molécule, elle est toutefois d'un intérêt pratique limité en raison de la particularité de chaque problème, de la complexité de sa solution malgré l'utilisation de techniques de calcul modernes, et du fait de l'impossibilité de tenir compte de la présence de bandes harmoniques et combinaisons et des perturbations que ces bandes entraînent. De plus l'utilisation de cette première approche est basée sur une connaissance à priori d'un champ de force et consiste le plus souvent à ajuster aux fréquences expérimentales les valeurs des fréquences calculées à l'aide de ce champ de

force (ou, ce qui revient au même, à ajuster aux données expérimentales un champ de force).

Dans l'ensemble cette méthode donne de bons résultats, en permettant de nombreuses interprétations qui cependant sont tributaires du champ initial. D'où de graves divergences dans les attributions de certaines vibrations, en particulier pour les vibrations de valence C-H, très souvent perturbées par des résonances. La seconde conception ne permet, quant à elle, que des analyses très fragmentaires, mais elle a l'avantage de la transférabilité et de la simplicité.

Le présent travail a pour but de proposer un modèle de groupe pour les fréquences des vibrations de valence des groupes CH_2 et CH_3 . En particulier, ce modèle permet de vérifier les attributions des vibrations de valence généralement admises pour les groupes CH_2 et CH_3 , et d'en proposer de nouvelles; de comparer aux fréquences normales de la littérature les fréquences de groupes, et donc de voir dans quelle mesure ces fréquences sont mieux adaptées à la description de ces vibrations. Il met surtout en évidence des perturbations qui modifient profondément le spectre du groupe méthyle en produisant quatre bandes au lieu des trois prévues. Enfin, il permet d'évaluer ces perturbations et les couplages, tant à l'intérieur d'un groupe qu'entre groupes voisins, et d'étudier les effets isotopiques.

2. Partie expérimentale et résultats numériques. - Les spectres étudiés sont ceux de la série des n -alcane du butane à l'undécane (cf. tableau 1), de quelques alcane ramifiés permettant plus particulièrement l'étude du groupe méthyle, comme les néopentane, méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane, diméthyl-2,3-butane et diméthyl-2,4-pentane (cf. tableau 2). Pour compléter l'étude du groupe méthyle, une série d'halogénures de t -butyle est étudiée, soit les iodure, bromure et chlorure de t -butyle et le bromure- D_6 -1,3 (cf. tableau 3). Enfin de nombreux spectres d'échantillons marqués au deutérium ont été relevés, aussi bien pour l'étude des groupes CH_2 , CH_3 que pour celle des groupes CD_2 , CD_3 . Le tableau 4 regroupe les résultats des mesures concernant les hexanes deutériés dans les positions suivantes: D_6 -1,6, D_2 -1,6, D_1 -1, D_4 -2,5, D_2 -2, D_1 -2, D_4 -3,4, D_2 -3, D_1 -3, D_{10} -1,3,4,6, D_{12} (H_2 -2,5), D_{14} , D_7 -1,2,3, D_5 -1,3 et D_4 -2,4. Le tableau 5 concerne la série de n -alcane D_6 -1, ω avec 5, 7, 8 et 10 atomes de C.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre *Perkin-Elmer* 521. Les fréquences ont été mesurées à l'aide d'une courbe d'étalonnage [3]. Sauf indication contraire, toutes les mesures ont été effectuées sur des solutions de 2 à 20% (v/v) dans CCl_4 , avec des cellules de 30, 60 ou 80 μm d'épaisseur. Les mesures effectuées en phase liquide pure rapportées dans les tableaux concernent des bandes trop faibles pour être mesurées en solution. Les spectres des solides à basse température ont été relevés à l'aide d'une cellule permettant de condenser une couche mince sur une fenêtre en AgCl . Cette fenêtre est maintenue à une température constante d'environ -160° , mesurée par un thermocouple dans la fenêtre. Si ces spectres correspondent pour la plupart bien à des solides cristallisés, certains cependant correspondent à des solides amorphes, en particulier ceux des hydrocarbures à bas points de fusion.

3. Attribution des bandes aux vibrations de valence des groupes CH_2 et CH_3 .

3.1. Le modèle de groupe de CH_2 prévoit 2 vibrations de valence: ν_a à $2926 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et ν_s à $2853 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Les spectres de la série des n -alcane (cf. tableau 1) montrent en effet un net renforcement des bandes à 2928 cm^{-1} et à 2857 cm^{-1} , avec l'allongement de la chaîne. La confirmation est apportée par la série des n -alcane D_6 -1, ω (cf. tableau 5) qui montre deux bandes vers 2926 et 2860 cm^{-1} .

On admet généralement que le groupe CH_3 donne lieu à 2 bandes: ν_{as} à $2962 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et ν_s à $2872 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ [4]. En fait le modèle de groupe de CH_3 prévoit 3 vibrations de valence, dont une est doublement dégénérée si le groupe possède la symétrie C_{3v} : $\nu_{as}(\text{E})$ et $\nu_s(\text{A}_1)$. Lorsque le groupe CH_3 a la symétrie C_s (c'est-à-dire

quand il appartient à une molécule qui ne lui conserve pas l'axe d'ordre 3), on observe 3 vibrations: $\nu_s'(A')$, $\nu_a(A'')$ et $\nu_s(A')$ [5]. Cependant, certains auteurs [5] [6] mettent l'attribution de ν_s en doute, et de fait un grand nombre d'autres auteurs, sans poser ce problème, proposent des attributions différentes [7]-[13].

Tableau 1. Fréquences en cm^{-1} des vibrations de valence de la série d'hydrocarbures non ramifiés du butane à l'undécane

butane			pentane		
solide	solution	attributions	solide	solution	attributions
2957 <i>s, b</i> ^{a)}	2962 <i>s, b</i> ^{a)}	ν_s' et $\nu_a \text{CH}_3$	2962 <i>s</i> ^{a)}	2961 <i>s</i> ^{a)}	ν_s' et $\nu_a \text{CH}_3$
2933 <i>Sh</i>	2935 <i>m, b</i>	$\nu_s \text{CH}_3$ ^{b)}	2956 <i>s</i>		
2927 <i>m, b</i>	~2927 <i>Sh</i>	$\nu_a \text{CH}_2$	2933 <i>m</i>	2930 <i>s</i>	$\nu_s \text{CH}_3$ ^{b)} , $\nu_a \text{CH}_2$
2873 <i>m</i>	2875 <i>m</i>	$2\delta_{as} \text{CH}_3$ ^{b)}	2912 <i>s, b</i>		
2860 <i>w</i>	2865 <i>m</i>	$\nu_s \text{CH}_2$	2874 <i>m</i>	2874 <i>m</i>	$2\delta_{as} \text{CH}_3$ ^{b)}
2828 <i>vw</i>		comb.	2854 <i>m</i>	2863 <i>m</i>	$\nu_s \text{CH}_2$
2808 <i>vw</i>		comb.	2730 <i>w</i>	2734 <i>c)</i> <i>w</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$
2751 <i>vw</i>		comb.			
2726 <i>w</i>	2731 <i>vw</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$			
<i>hexane</i>			<i>heptane</i>		
2963 <i>s</i>	2960 <i>s</i>	ν_s' et $\nu_a \text{CH}_3$	2961 <i>s</i>	2960 <i>s</i>	ν_s' et $\nu_a \text{CH}_3$
2853 <i>s</i>			2954 <i>s</i>		
2930 <i>Sh</i>	2930 <i>s</i>	$\nu_s \text{CH}_3$ ^{b)} , $\nu_a \text{CH}_2$	2930 <i>w Sh</i>	2929 <i>s</i>	$\nu_s \text{CH}_3$ ^{b)} , $\nu_a \text{CH}_2$
2918 <i>s, b</i>			2920 <i>s, b</i>		
2897 <i>Sh</i>			2897 <i>Sh</i>	2871 <i>m</i>	2874 <i>m</i>
2871 <i>m</i>	2875 <i>m</i>	$2\delta_{as} \text{CH}_3$ ^{b)}	2856 <i>s</i>	2859 <i>s</i>	$\nu_s \text{CH}_2$
2853 <i>m</i>	2861 <i>m</i>	$\nu_s \text{CH}_2$	2850 <i>s</i>		
2726 <i>vw</i>	2734 <i>c)</i> <i>w</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$	~2731 <i>vw</i>	2733 <i>c)</i> <i>w</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$
<i>octane</i>			<i>nonane</i>		
2964 <i>s</i>	2960 <i>s</i>	ν_s' et $\nu_a \text{CH}_3$	2961 <i>s</i>	2960 <i>m</i>	ν_s' et $\nu_a \text{CH}_3$
2954 <i>s</i>			2953 <i>s</i>		
2918 <i>s, b</i>	2929 <i>s</i>	$\nu_s \text{CH}_3$ ^{b)} , $\nu_a \text{CH}_2$	2919 <i>s, b</i>	2928 <i>s, b</i>	$\nu_s \text{CH}_3$ ^{b)} , $\nu_a \text{CH}_2$
2899 <i>Sh</i>			~2893 <i>w Sh</i>		
2871 <i>m</i>	2875 <i>m</i>	$2\delta_{as} \text{CH}_3$ ^{b)}	2871 <i>m</i>	2874 <i>m</i>	$2\delta_{as} \text{CH}_3$ ^{b)}
2852 <i>s</i>	2858 <i>s</i>	$\nu_s \text{CH}_2$	2855 <i>s</i>	2857 <i>m</i>	$\nu_s \text{CH}_2$
~2726 <i>vw</i>	2732 <i>c)</i> <i>w</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$	2849 <i>s</i>		
			~2726 <i>vw</i>	2732 <i>c)</i> <i>w</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$
<i>décane</i>			<i>undécane</i>		
2963 <i>m</i>	2960 <i>m</i>	ν_s' et $\nu_a \text{CH}_3$	2961 <i>s</i>	2960 <i>m</i>	ν_s' et $\nu_a \text{CH}_3$
2953 <i>s</i>			2954 <i>mw</i>		
2918 <i>s, b</i>	2928 <i>s, b</i>	$\nu_s \text{CH}_3$ ^{b)} , $\nu_a \text{CH}_2$	2918 <i>ms, b</i>	2928 <i>ms, b</i>	$\nu_s \text{CH}_3$ ^{b)} , $\nu_a \text{CH}_2$
~2890 <i>w Sh</i>			~2898 <i>w Sh</i>		
2871 <i>m</i>	2874 <i>m</i>	$2\delta_{as} \text{CH}_3$ ^{b)}	2872 <i>vw</i>	2874 <i>mw</i>	$2\delta_{as} \text{CH}_3$ ^{b)}
2849 <i>s</i>	2857 <i>m</i>	$\nu_s \text{CH}_2$	2849 <i>m</i>	2857 <i>m</i>	$\nu_s \text{CH}_2$

a) *s* = forte (strong), *m* = moyenne (medium), *w* = faible (weak), *v* = très (very), *b* = large (broad), *Sh* = épaule (shoulder), comb. = combinaison ou harmonique.

b) Bande perturbée par une résonance de *Fermi*.

c) Bande mesurée dans le liquide pur.

Tableau 2. Fréquences des vibrations de valence d'hydrocarbures ramifiés

néopentane			méthyl-2-pentane		
solide	solution	attributions	solide	solution	attributions
2954 s, b ^{a)}	2957 s, b ^{a)}	$\nu_{as} CH_3$	2964 w, Sh ^{a)}	2959 s, b ^{a)}	ν'_s et $\nu_a CH_3$
2912 w	2913 w	$\nu_s CH_3^b)$	2956 s, b		
2892 m	2896 m	$2\delta_{as} CH_3^b)$	2932 w, Sh	2929 m, b	$\nu_s CH_3^b)$, $\nu_a CH_2$
2862 m	2867 m	$2\delta_{as} CH_3^b)$	2927 ms, b		
2750 vw		comb.	2897 mw	2901 mw	C(2)-H
2710 w		comb.	2873 ms	2874 m	$2\delta_{as} CH_3^b)$
			2862 Sh		
			2843 m	2847 mw	$\nu_s CH_2$
diméthyl-2,3-butane			diméthyl-2,4-pentane		
2958 ms, b	2960 ms, b	ν'_s et $\nu_a CH_3$	2965 m	2959 s, b	ν'_s et $\nu_a CH_3$
~2929 m, b	~2936 m, b	$\nu_s CH_3^b)$	2958 ms		
2872 m	2874 m	$2\delta_{as} CH_3^b)$	2951 ms		
méthyl-3-pentane			~2938 Sh	2936 m, b	$\nu_s CH_3^b)$
2962 s, b	2963 s, b	ν'_s et $\nu_a CH_3$	~2927 w, b	2929 Sh	
2932 w, Sh	2930 m, b	$\nu_s CH_3^b)$	2907 m, b	2905 m	$\nu_a CH_2$
2916 ms, b	2921 s, Sh	$\nu_a CH_2$	2898 w		
2874 ms	2877 m	$2\delta_{as} CH_3^b)$	2868 m	2871 m	$2\delta_{as} CH_3^b)$
2855 m	2860 s, Sh	$\nu_s CH_2$	2840 w	2840 w	$\nu_s CH_2$

a) et b) cf. Tableau 1.

Tableau 3. Fréquences des vibrations de valence des halogénures de t-butyle

iodure de t-butyle			bromure de t-butyle- <i>D</i> _{6-1,3}		
solide	solution	attributions	solide	solution	attributions
2985 s ^{a)}	2985 s ^{a)}	$\nu'_s CH_3$	2987 s ^{a)}	2986 ms ^{a)}	$\nu'_s CH_3$
2964 m	2964 s	$\nu_a CH_3$	2963 s	2966 ms	$\nu_a CH_3$
2958 s			2920 s	2920 ms	$\nu_s CH_3^b)$
2940 m	2935 m	comb.	2864 s	2864 m	$2\delta_{as} CH_3^b)$
2916 s, b	2916 s	$\nu_s CH_3^b)$	2829 vw		
2887 s	2890 s	comb.	2736 w		$2\delta_s$
~2876 s, Sh	2873 m	comb.	2240 s	2239 ms	$\nu'_s CD_3$
2858 m	2857 m	comb.	2218 s	2220 ms	$\nu_a CD_3$
bromure de t-butyle			2170 m	2172 w	$2\delta_s CD_3$
2984 s	2988 s	$\nu'_s CH_3$	2155 m	2154 w	comb. ($\delta_{as} + \delta_s$)
2969 s	2970 s	$\nu_a CH_3$	2139 w		
2965 s			2107 m	2108 w	$\nu_s CD_3^b)$
~2942 m	2942 m	comb.	2061 s	2063 m	$2\delta_{as} CD_3^b)$
2924 ms, b	2924 ms	$\nu_s CH_3^b)$	chlorure de t-butyle		
~2916 Sh			2987 mw	2987 s	$\nu'_s CH_3$
2900 m	~2900 m, b	comb.	2975 mw	2975 s	$\nu_a CH_3$
2888 w	~2894 Sh	comb.	2950 w	2947 m	comb.
2861 m	~2868 s, Sh	comb.	2931 w	2928 m	$\nu_s CH_3^b)$
			2904 w	2901 m	comb.
			2867 w	2867 mw	comb.

a) et b) cf. Tableau 1.

Tableau 4. Fréquences des vibrations de valence d'hexanes deutériés

<i>D₆-1,6-hexane</i>			<i>D₂-1,6-hexane</i>		
solide	solution	attributions	solide	solution	attributions
2917 <i>s, b</i> ^{a)}	2926 <i>s, b</i> ^{a)}	$\nu_a \text{CH}_2$	2956 <i>s</i> ^{a)}	2954 <i>s</i> ^{a)}	$\nu_a \text{C}(1)\text{H}_2$
2858 <i>s</i>	2862 <i>ms, b</i>	$\nu_s \text{CH}_2$	2948 <i>s</i>		
2847 <i>s</i>			2930 <i>s</i>	2929 <i>s, b</i>	$\nu_s \text{C}(1)\text{H}_2$ et $\nu_a \text{CH}_2$
2246 <i>m</i>			~2239 <i>Sh</i>		
2222 <i>ms</i>	2220 <i>Sh</i>	comb.	2855 <i>ms</i>	2860 <i>m, b</i>	$\nu_s \text{CH}_2$
2206 <i>s</i>	2210 <i>m, b</i>	$\nu_a \text{CD}_3$	2181 <i>m</i>	2179 <i>mw, b</i>	$\nu \text{C}(1)\text{-D}$
2191 <i>w</i>			2173 <i>s, Sh</i>		
~2185 <i>w</i>	~2180 <i>Sh</i>	comb.	2141 <i>vw</i>		
2155 <i>w</i>					
2124 <i>m</i>	2125 <i>w, b</i>	$\nu_s \text{CD}_3^{\text{b)}$	<i>D₁-1-hexane</i>		
2112 <i>s, Sh</i>			2963 <i>ms</i>	2960 <i>s</i>	$\nu_s \text{'et} \nu_a \text{CH}_3, \nu_a \text{C}(1)\text{H}_2$
2081 <i>m</i>	2075 <i>mw</i>	$2\delta_{\text{as}} \text{CD}_3^{\text{b)}$	2954 <i>s</i>		
2070 <i>m</i>			2948 <i>ms</i>	2930 <i>s, b</i>	$\nu_s \text{C}(1)\text{H}_2, \nu_s \text{CH}_3^{\text{b)}$, $\nu_a \text{CH}_2$
2035 <i>w</i>			comb.		
					~2917 <i>s, b</i>
			~2871 <i>m</i>	2861 <i>ms</i>	$\nu_s \text{CH}_2$
			~2854 <i>ms, b</i>	~2733 <i>vw</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$
			~2725 <i>vw</i>	2180 <i>mw, b</i>	$\nu \text{C}(1)\text{-D}$
			2181 <i>m</i>	~2160 <i>Sh</i>	
			2171 <i>mw</i>		
<i>D₄-2,5-hexane</i>			<i>D₂-2-hexane</i>		
2962 <i>ms</i>	2960 <i>s</i>	$\nu_s \text{'et} \nu_a \text{CH}_3$	2962 <i>s</i>	2961 <i>s</i>	$\nu_s \text{'et} \nu_a \text{CH}_3$
2952 <i>ms</i>			2953 <i>s</i>		
2932 <i>m</i>	2929 <i>s, Sh</i>	$\nu_s \text{CH}_3^{\text{b)}$	2930 <i>Sh</i>	~2929 <i>s, b</i>	$\nu_s \text{CH}_3^{\text{b)}$, $\nu_a \text{CH}_2$
~2922 <i>Sh</i>	2917 <i>s, b</i>	$\nu_a \text{CH}_2$	2914 <i>s, b</i>		
2905 <i>ms, b</i>			2874 <i>ms</i>	$2\delta_{\text{as}} \text{CH}_3^{\text{b)}$	2899 <i>ms</i>
2870 <i>m</i>	2874 <i>ms</i>	$2\delta_{\text{as}} \text{CH}_3^{\text{b)}$	2871 <i>ms</i>	2874 <i>ms</i>	$2\delta_{\text{as}} \text{CH}_3^{\text{b)}$
2851 <i>ms</i>	2854 <i>ms</i>	$\nu_s \text{CH}_2$	2854 <i>s, Sh</i>	~2860 <i>ms, b</i>	$\nu_s \text{CH}_2$
	~2733 <i>vw</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$	2849 <i>ms</i>		
~2229 <i>vw</i>	~2220 <i>Sh</i>		~2726 <i>vw</i>	2732 <i>vw</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$
2181 <i>mw</i>	2179 <i>m, b</i>	$\nu_a \text{CD}_2$	~2238 <i>vw</i>	2191 <i>mw, b</i>	$\nu_a \text{CD}_2$
2167 <i>mw</i>			2188 <i>m</i>		
2123 <i>mw</i>			2170 <i>m</i>		
2105 <i>m</i>	2108 <i>m, b</i>	$\nu_s \text{CD}_2$	2133 <i>vw</i>	2175 <i>mw, b</i>	
2078 <i>w</i>			2121 <i>w</i>	2147 <i>w</i>	
			2105 <i>m</i>	2110 <i>m, b</i>	$\nu_s \text{CD}_2$
			2091 <i>w</i>		
<i>D₄-3,4-hexane</i>			<i>D₂-3-hexane</i>		
2963 <i>s</i>	2960 <i>s</i>	$\nu_s \text{'et} \nu_a \text{CH}_3$	2963 <i>ms</i>	2960 <i>s</i>	$\nu_s \text{'et} \nu_a \text{CH}_3$
2954 <i>s</i>			2953 <i>ms</i>		
2932 <i>ms</i>	2931 <i>ms, b</i>	$\nu_s \text{CH}_3^{\text{b)}$ et $\nu_a \text{CH}_2$	2931 <i>m</i>	2930 <i>s, b</i>	$\nu_s \text{CH}_3^{\text{b)}$, $\nu_a \text{CH}_2$
~2914 <i>Sh</i>			2911 <i>m, b</i>		
2903 <i>m, b</i>	2906 <i>m</i>	$\nu_a \text{CH}_2$	2892 <i>w</i>		
~2896 <i>Sh</i>			2871 <i>m</i>	2875 <i>ms</i>	$2\delta_{\text{as}} \text{CH}_3^{\text{b)}$
2871 <i>m</i>	2874 <i>ms</i>	$2\delta_{\text{as}} \text{CH}_3^{\text{b)}$	2858 <i>m, b</i>	2863 <i>ms</i>	$\nu_s \text{CH}_2$
2860 <i>m</i>	2864 <i>m</i>	$\nu_s \text{CH}_2$	~2726 <i>vw</i>	~2733 <i>w</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$
	~2730 <i>w</i>	$2\delta_s \text{CH}_3$			

Tableau 4. - suite

D_4 -3,4-hexane			D_2 -3-hexane			
solide	solution	attributions	solide	solution	attributions	
2184 m	2189 m, b	ν_a CD ₂	2177 mw	} 2171 mw, b	ν_a CD ₂	
2174 mw	~2183 s, Sh		2164 m			
2170 mw			2145 w			
2098 w, b	} ~2086 mw, b	ν_s CD ₂	2128 vw	} ~2106 s, Sh	} ~2097 mw, b	
2080 m						2101 m
~2058 vw						2062 mw
D_1 -2-hexane			D_1 -3-hexane			
2963 s	} 2961 s	ν_s' et ν_a CH ₃	2962 s	} 2961 s	ν_s' et ν_s CH ₃	
2953 s						2953 s
~2930 Sh	} 2922 s, b	ν_s CH ₃ ^b) et ν_a CH ₂	2931 ms	} 2928 s, b	ν_s CH ₃ ^b), ν_a CH ₂	
2914 s, b						2914 s, b
~2897 Sh			2893 m			
2871 ms	2874 ms	2 δ_{as} CH ₃ ^b)	2886 mw			
2854 ms	} 2858 ms, b	ν_s CH ₂	2872 s	2874 ms	2 δ_{as} CH ₃ ^b)	
2849 ms				2857 s, b	2862 ms	ν_s CH ₂
~2726 vw	~2734 vw	2 δ_s CH ₃	2727 vw	~2731 vw	2 δ_s CH ₃	
2180 w			2191 vw			
2165 vw			2145 m			
2146 m	~2149 w, b	ν C(2)-D	2133 m	~2145 w, b	ν C(3)-D	
2130 w			2121 m			
~2110 vw						
D_{10} -1,3,4,6-hexane			D_{12} -hexane (H ₂ -2,5)			
2945 vw	} ~2928 s, Sh	ν_a CH ₂	2944 w	} 2899 s, b	ν C(2)-H	
2929 m						2930 mw
2908 ms, b			2914 s, b			2902 s
2879 vw						2892 s
2860 s	2863 s	ν_s CH ₂				
~2242 vw			2220 s	} 2216 s	ν_s' et ν_a CD ₃	
2220 m, b	2217 s, b	ν_s' et ν_a CD ₃	2213 s			
2195 m	~2195 m	ν_a CD ₂	2185 s, b	2191 ms, b	ν_a CD ₂	
2171 m	~2177 s, Sh		2169 m	2142 m	2148 vw	
2122 m	2124 m, b		ν_s CD ₃ ^b)	2126 m	2124 w	ν_s CD ₃ ^b)
	~2109 s, Sh	ν_s CD ₂	2101 m, b	2103 mw, b	ν_s CD ₂	
2075 ms	2078 m	2 δ_{as} CD ₃ ^b)	2073 m, b	2075 mw	2 δ_{as} CD ₃ ^b)	
D_5 -1,3-hexane			D_4 -2,4-hexane			
2963 m	} 2960 s	ν_s' et ν_a CH ₃	2963 ms	} 2961 s	ν_s' et ν_a CH ₃	
2955 ms						2953 ms
2929 m	} 2926 s, b	ν_s CH ₃ ^b), ν_a CH ₂	2933 m	2931 ms	ν_s CH ₃ ^b)	
2910 ms, b				2918 m	2908 ms	ν_a CH ₂
2892 w			2905 m			
2872 mw	2874 m	2 δ_{as} CH ₃ ^b)	2896 ms			
2860 ms	} 2862 s	ν_s CH ₂	2871 m	2874 ms	2 δ_{as} CH ₃ ^b)	
2849 mw				2859 m	2862 m	ν_s CH ₂
			2849 m			

Tableau 4. - suite et fin

<i>D</i> ₅ -1,3-hexane			<i>D</i> ₄ -2,4-hexane		
solide	solution	attributions	solide	solution	attributions
2246 <i>vw</i>		comb.	2203 <i>w</i>	~2200 <i>Sh</i>	
2219 <i>m</i>	2219 <i>m</i>	ν_s' et ν_a CD ₃	2180 <i>mw</i>	} 2175 <i>m, b</i>	ν_a CD ₂
2204 <i>w</i>			2172 <i>mw</i>		
2187 <i>w</i>	} 2179 <i>mw, b</i>	ν_a CD ₂	2160 <i>m</i>		
2171 <i>mw</i>					
2150 <i>w</i>		comb.	2120 <i>vw</i>	2125 <i>s, Sh</i>	
2121 <i>w</i>	2123 <i>mw</i>	ν_s CD ₃ ^{b)}	2107 <i>m</i>	2110 <i>m, b</i>	ν_s CD ₂
2099 <i>m</i>	2100 <i>mw, b</i>	ν_s CD ₂	2099 <i>mw</i>	2102 <i>Sh</i>	
2079 <i>mw</i>	2079 <i>mw</i>	2 δ_{as} CD ₃ ^{b)}	2083 <i>w</i>		
<i>D</i> ₁₄ -hexane			<i>D</i> ₇ -1,2,3-hexane		
2264 <i>vw</i>			2963 <i>ms</i>	} 2960 <i>s</i>	ν_s' et ν_a CH ₃
~2240 <i>Sh</i>			2954 <i>ms</i>		
2220 <i>s</i>	2218 <i>s, b</i>	ν_s' et ν_a CD ₃ , ν_a CD ₃	2930 <i>Sh</i>	} 2928 <i>s, b</i>	ν_s CH ₃ ^{b)} , ν_a CH ₂
2214 <i>s</i>	2205 <i>s, Sh</i>		2924 <i>ms</i>		
2204 <i>s</i>			2910 <i>ms</i>		
2186 <i>s</i>			2891 <i>mw</i>		
2148 <i>mw, b</i>			2873 <i>m</i>	2874 <i>ms</i>	2 δ_{as} CH ₃ ^{b)}
2132 <i>mw</i>	~2131 <i>s, Sh</i>	ν_s CD ₃ ^{b)}	2858 <i>Sh</i>	} 2860 <i>ms, b</i>	ν_s CH ₂
2099 <i>s</i>	2101 <i>s, b</i>	ν_s CD ₂	2852 <i>m</i>		
2091 <i>s</i>					
2071 <i>m</i>	2073 <i>ms</i>	2 δ_{as} CD ₃ ^{b)}	2250 <i>vw</i>	} 2218 <i>s, b</i>	ν_s' et ν_a CD ₃
			2217 <i>ms</i>		
			2211 <i>ms</i>		
			2200 <i>m</i>	} 2183 <i>m</i>	ν_a CD ₂
			2179 <i>Sh</i>		
			2172 <i>m</i>		
			2162 <i>w</i>	} 2147 <i>vw</i>	
			2143 <i>vw</i>		
			2110 <i>m, b</i>	2104 <i>m, b</i>	ν_s CD ₃ ^{b)} , ν_s CD ₂
			2086 <i>ms</i>	2091 <i>mw</i>	
			2073 <i>m</i>	2074 <i>m</i>	2 δ_{as} CD ₃ ^{b)}

^{a)} et ^{b)} cf. Tableau 1.

Les spectres des hexane, pentane, butane, méthyl-2-pentane, méthyl-3-pentane et diméthyl-2,4-pentane montrent clairement que la bande vers 2930 cm⁻¹ ne diminue pas aussi vite que celle vers 2860 cm⁻¹, prouvant ainsi que la bande vers 2930 cm⁻¹ contient également une contribution du groupe méthyle. On a représenté, d'autre part, sur la figure 1 les rapports des intensités relatives des bandes à 2960 et à 2930 cm⁻¹, I_1/I_2 , en fonction du logarithme du rapport CH₃/CH₂ dans une série de paraffines¹⁾: dodécane (-0,70), décane (-0,60), octane (-0,48), heptane (-0,40), hexane (-0,30), pentane (-0,18), butane (0), méthyl-2-pentane (0,18), méthyl-3-pentane (0,18) et diméthyl-2,4-pentane (0,60); le diméthyl-2,3-butane (∞) permet d'évaluer une limite supérieure du rapport des intensités relatives, puisqu'il ne contient pas de

¹⁾ La valeur du logarithme du rapport CH₃/CH₂ est indiquée entre parenthèses pour chaque paraffine.

Tableau 5. Fréquences des vibrations de valence de n-alcane D_6-1, ω

$D_6-1, 5\text{-pentane}$			$D_6-1, 7\text{-heptane}$					
solide	solution	attributions	solide	solution	attributions			
2939 <i>m</i> ^{a)}	2926 <i>s</i> ^{a)}	$\nu_a \text{CH}_2$	2919 <i>s, b</i> ^{a)}	2926 <i>s, b</i> ^{a)}	$\nu_a \text{CH}_2$			
2926 <i>ms</i>			2858 <i>s</i>			2861 <i>s, b</i>	$\nu_s \text{CH}_2$	
2916 <i>s</i>			2848 <i>s</i>					
2887 <i>w</i>	2864 <i>ms</i>	$\nu_s \text{CH}_2$	2246 <i>w</i>	2210 <i>m, b</i>	ν_s' et $\nu_a \text{CD}_3$			
2858 <i>s</i>			2230 <i>w</i>					
2847 <i>m</i>			2215 <i>m</i>					
			2207 <i>ms</i>					
2246 <i>m</i>	~2239 <i>Sh</i>	comb.	2123 <i>w, b</i>	2124 <i>w, b</i>	$\nu_s \text{CD}_3$ ^{b)}			
2223 <i>s</i>	2220 <i>m</i>	$\nu_s' \text{CD}_3$	2073 <i>mw, b</i>	2077 <i>mw</i>	$2\delta_{as} \text{CD}_3$ ^{b)}			
2206 <i>s</i>	2207 <i>m</i>	$\nu_a \text{CD}_3$						
2176 <i>vw, b</i>								
2123 <i>m</i>	2123 <i>w</i>	$\nu_s \text{CD}_3$ ^{b)}						
~2098 <i>w</i>								
2077 <i>ms</i>								
2077 <i>ms</i>	2078 <i>mw</i>	$2\delta_{as} \text{CD}_3$ ^{b)}						
2065 <i>w</i>								
2057 <i>w</i>								
$D_6-1, 8\text{-octane}$			$D_6-1, 10\text{-décane}$					
2918 <i>s</i>	2926 <i>s, b</i>	$\nu_a \text{CH}_2$	2919 <i>s, b</i>	2927 <i>s, b</i>	$\nu_a \text{CH}_2$			
2858 <i>ms</i>			2860 <i>s, b</i>			2858 <i>ms</i>	2857 <i>s, b</i>	$\nu_s \text{CH}_2$
2849 <i>ms</i>						2849 <i>s</i>		
2246 <i>vw</i>	2211 <i>m, b</i>	ν_s' et $\nu_a \text{CD}_3$	2246 <i>vw</i>	2213 <i>m, b</i>	ν_s' et $\nu_a \text{CD}_3$			
~2212 <i>Sh</i>			2221 <i>mw</i>					
2206 <i>mw, b</i>			2207 <i>mw</i>					
2118 <i>vw</i>			2194 <i>w</i>					
2077 <i>w</i>	2077 <i>mw</i>	$2\delta_{as} \text{CD}_3$ ^{b)}	2134 <i>vw</i>	2124 <i>w</i>	$\nu_s \text{CD}_3$ ^{b)}			
			2120 <i>w, b</i>	2075 <i>mw</i>	$2\delta_{as} \text{CD}_3$ ^{b)}			

^{a)} et ^{b)} cf. Tableau 1.

groupe CH_2 . Il en ressort que la bande vers 2930 cm^{-1} a une intensité liée au nombre de groupes CH_3 , indépendamment d'un certain recouvrement des deux bandes. Les intensités relatives de ces bandes sont évaluées par leurs hauteurs, les spectres étant relevés dans les mêmes conditions expérimentales. On montrera plus loin l'existence d'une bande appartenant au groupe CH_3 dans la région de 2900 à 2930 cm^{-1} des spectres du néopentane et des halogénures de *t*-butyle.

3.2. *Le néopentane* (groupe T_d) présente deux vibrations normales triplement dégénérées observables en IR.: $\nu_s(F_2)$ et $\nu_{as}(F_2)$. Le modèle de groupe prévoit lui aussi deux bandes, ν_s et ν_{as} , car le groupe CH_3 garde sa symétrie locale C_{3v} . On observe en fait trois bandes en phase gazeuse et quatre en phase liquide et solide, la bande de plus basse fréquence en phase gazeuse donnant lieu à deux bandes en phase liquide et solide. Le tableau 6 rassemble les principaux résultats concernant l'observation et

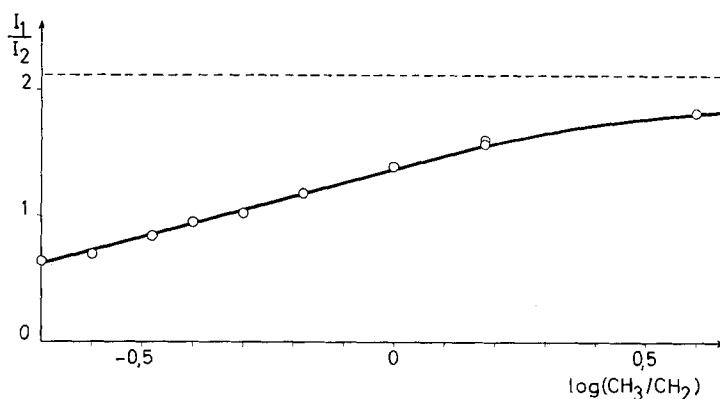


Fig. 1. Intensités relatives des bandes vers 2960 et 2930 cm^{-1} en fonction du logarithme du rapport CH_3/CH_2

La limite supérieure de I_1/I_2 représentée en pointillé et évaluée à l'aide du diméthyl-2,3-butane met en évidence la contribution des groupes méthyle à l'intensité de la bande à 2930 cm^{-1} (cf. 3.1)

Tableau 6. Fréquences des vibrations de valence du néopentane

Présent travail (IR.)		Fréquences observées ^{c)}				Fréquences calculées	
gaz	solution	attributions	Auteurs cités		attributions	[11]	[2]
			[12]	[10] [15]			
2962 s, b ^{a)}	2957 s, b ^{a)}	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2962 g 2955 l	2959 g 2955 l	$\nu_{\text{as}} (\text{F}_2)$ $\nu_{\text{as}} (\text{E})$	2984	2968
2906 w	2913 w 2896 m	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ b) comb. b)	2911 l	2909 l (2896) l	$\nu_{\text{s}} (\text{A}_1)$ comb. (A ₁)	2932	2889
2877 m	2867 m	comb. b)	2876 g	2876 g (2868) l	$\nu_{\text{s}} (\text{F}_2)$ comb. (A ₁)	2932	2889

a) et b) cf. Tableau 1.

c) g: spectre IR. en phase gazeuse, l: spectre Raman en phase liquide.

le calcul des fréquences des vibrations de valence C-H du néopentane. Ce tableau appelle plusieurs remarques:

1) Les bandes observées sont plus nombreuses que prévu, ce qui s'explique par la présence de résonances de *Fermi* avec des harmoniques ou combinaisons des déformations asymétriques [12]. Ces résonances sont probablement plus complexes que dans le cas des halogénures de méthyle, en raison du grand nombre d'harmoniques et de combinaisons qui peuvent intervenir ([14], p. 355).

2) Les observations relevées dans la littérature [10] [12] [13] [15] diffèrent sensiblement des nôtres, sans qu'il y ait incompatibilité.

3) Nos attributions sont basées sur les enveloppes du type PQR des deux bandes à 2906 et 2877 cm^{-1} . En effet, *Graham* [14] prévoit pour les molécules tétraméthylées du type $\text{M}(\text{CH}_3)_4$ une bande très large pour ν_{as} (à cause d'une interaction de *Coriolis* avec la rotation interne d'un groupe méthyle) et une bande étroite PQR pour ν_{s} . Cependant, le même auteur indique que le néopentane fait exception ([14], p. 361). Ses

prévisions sont pourtant confirmées par nos observations, à ceci près que nous observons deux bandes PQR, attribuées à une résonance de *Fermi*.

4) Les calculs rendent mal compte des observations à cause de la présence des résonances de *Fermi*.

5) Le spectre *Raman* [15] indique la présence de deux raies moyennes polarisées à 2896 et 2868 cm^{-1} , ce qui laisse supposer la présence de perturbations.

3.3. *Les halogénures de t-butyle* présentent en IR. (groupe C_{3v}) deux vibrations normales symétriques dont une doublement dégénérée ($\nu_s(A_1)$ et $\nu_s(E)$) et trois vibrations normales asymétriques dont deux sont doublement dégénérées ($\nu_{as}(A_1)$ et $2\nu_{as}(E)$). Le modèle de groupe prévoit trois bandes, puisque la molécule ne conserve pas l'axe d'ordre 3 au groupe CH_3 : $\nu_s'(A')$, $\nu_a(A'')$ et $\nu_s(A')$.

La présence d'un groupe CH_3 et de deux groupes CD_3 donne à la molécule du bromure de *t*-butyle- D_6 -1,3 la symétrie C_s et nous permet de proposer une attribution sûre pour le groupe CH_3 . Toutes les vibrations de valence C-H(C-D) et les harmoniques et combinaisons des déformations sont observables en IR. On ne peut donc espérer un spectre simple dans les régions de 3 et 5 μm que dans la mesure où ces combinaisons et harmoniques sont faibles par rapport aux vibrations de valence, ce qui est bien le cas en l'absence de perturbations. Le modèle de groupe prévoit trois bandes pour CH_3 et CD_3 . Or nous observons quatre bandes pour CH_3 et six pour CD_3 (cf. tableau 3). Ceci s'explique à nouveau par des résonances de *Fermi* entre vibrations de valence C-H(C-D) et harmoniques ou combinaisons des déformations asymétriques.

Pour la région des 3 μm , l'attribution proposée est basée sur la présence d'une résonance de *Fermi* entre ν_s et $2\delta_{as}$, ce qui permet d'expliquer la présence de la bande supplémentaire à 2864 cm^{-1} . La localisation de ν_s est faite par l'intermédiaire de celle de $2\delta_{as}$. En effet, l'harmonique $2\delta_s$ permet d'évaluer l'anharmonicité des défor-

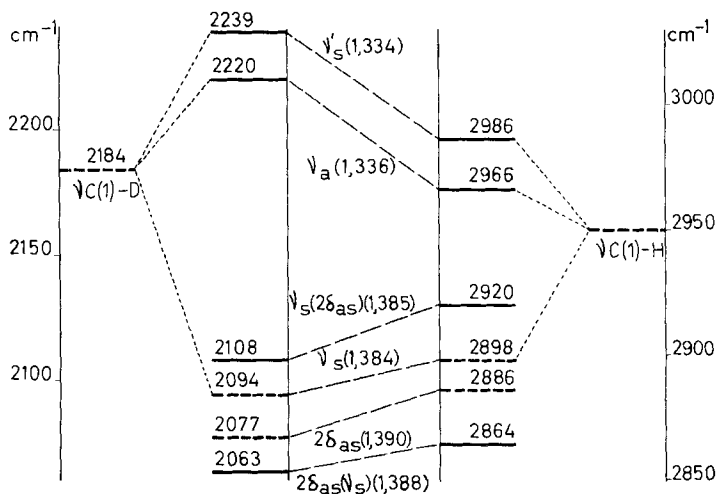


Fig. 2. Groupes méthyle du bromure de *t*-butyle- D_6 -1,3

Nous représentons en traits pleins les fréquences observées, en pointillé les fréquences déduites. Les effets isotopiques sont indiqués entre parenthèses à côté des attributions. Dans la notation C(1)-D le chiffre entre parenthèses indique la position de l'oscillateur dans la chaîne (cf. 3.3)

mations et donc la fréquence de $2\delta_{as}$ non perturbée. Ceci permet de situer ν_s non perturbée vers 2898 cm^{-1} (cf. fig. 2).

La région des $5\text{ }\mu\text{m}$ est plus complexe du fait de la présence de deux groupes CD_3 , mais des résonances du même type ont lieu. On verra d'ailleurs plus loin (iodure, bromure et chlorure de *t*-butyle) des spectres aussi compliqués dans la région des $3\text{ }\mu\text{m}$ dès que plusieurs groupes CH_3 sont présents dans une molécule. L'existence d'une résonance de *Fermi* est en effet nécessaire pour expliquer la bande moyenne à 2063 cm^{-1} , de fréquence trop basse pour être attribuable à ν_s et d'intensité trop forte pour être attribuable à un harmonique ou à une combinaison non perturbés (cf. tableau 3). On peut encore noter que les effets isotopiques sur ν_s et δ_{as} étant très proches (1,398 et 1,403 respectivement [16]), on retrouvera à peu près la même situation dans les régions des 3 et $5\text{ }\mu\text{m}$. L'harmonique $2\delta_s$, qui à cause des effets isotopiques apparaît maintenant entre ν_a et ν_s , permet d'évaluer l'anharmonicité des déformations et donc la fréquence de $2\delta_{as}$ non perturbée. Ceci permet de situer ν_s non perturbée vers 2094 cm^{-1} (cf. fig. 2).

On trouvera dans le tableau 3 les observations et les attributions proposées pour les chlorure, bromure et iodure de *t*-butyle, déduites de celles du bromure de *t*-butyle- D_6 -1,3. Par rapport au spectre de ce bromure de *t*-butyle- D_6 , les spectres se compliquent de deux nouvelles bandes (vers 2940 et 2900 cm^{-1}) que l'on peut attribuer à des harmoniques et combinaisons comme l'ont fait *Evans & Lo* pour le chlorure [9], à condition d'admettre des résonances avec ν_s , étant donné l'intensité de ces bandes. La présence de résonances est confirmée par l'absence de corrélations entre les niveaux calculés des harmoniques et des combinaisons, lorsqu'on évalue l'anharmonicité à l'aide de $2\delta_s$. Etant donné que l'on a maintenant quatre bandes au lieu de deux dans la région de ν_s , l'attribution de ν_s à une de ces bandes n'est pas évidente. En particulier les résonances complexes impliquent que les harmoniques et combinaisons perturbés, et ainsi intensifiés, ont partiellement le caractère de ν_s . La localisation de ν_s perturbée est donc quelque peu académique, et nous proposons seulement une bande principalement à caractère ν_s , les autres le possédant dans une moindre mesure.

3.4. Conclusion. Les attributions des vibrations de valence du groupe CH_3 dans les alcanes sont proposées jusqu'à maintenant par des voies indirectes. Le seul cas tout à fait clair est celui du bromure de *t*-butyle- D_6 -1,3, et il était donc souhaitable d'étudier un alcane deutérié qui, comme ce produit, ne contiendrait qu'un seul groupe CH_3 . Nous avons donc étudié le spectre du D_6 -1,2,3,4-pentane (cf. tableau 7). Le modèle de groupe pour CH_3 prévoit trois bandes, comme c'est toujours le cas pour les groupes méthyle des *n*-alcanes. Or nous observons quatre bandes principales dans le spectre du D_6 -1,2,3,4-pentane solide, ainsi que le prévoient nos attributions. Ceci confirme la présence d'une résonance de *Fermi* entre ν_s et $2\delta_{as}$, et nous proposons donc la même attribution que pour le bromure de *t*-butyle- D_6 -1,3. La localisation de ν_s se fait comme précédemment à partir de celle de $2\delta_{as}$ non perturbée. Nous situons $2\delta_{as}$ non perturbée vers 2890 cm^{-1} et ν_s non perturbée vers 2914 cm^{-1} . Cependant il n'est pas impossible de proposer l'attribution inverse si l'on admet une très faible anharmonicité pour $2\delta_{as}$.

Il ressort de tout ce qui précède que le groupe CH_3 absorbe régulièrement dans la région de 2900 à 2930 cm^{-1} . Cette absorption correspond à sa vibration de valence symétrique plus ou moins perturbée et par là même d'intensité relativement faible.

Tableau 7. Fréquences des vibrations de valence du D₆-1, 2, 3, 4-pentane

solide	solution	attributions	solide	solution	attributions
2963 s ^{a)}	2960 s ^{a)}	ν_s' et ν_a CH ₃	2243 vw ^{a)}	2217 s ^{a)}	ν_s' et ν_a CD ₃
2955 s			~2220 Sh		
2930 m			2215 s		
~2918 w	2904 m	comb.	2204 vw	2194 ms	ν_a CD ₂
2901 w			2189 s		
2871 m	2873 ms	2 δ_{as} CH ₃ ^{b)}	2179 w		
2859 vw		comb.	2166 w		
~2850 Sh		comb.	2146 vw		
2823 vw	2828 vw	comb.	2117 m	2116 ms	ν_s CD ₃ ^{b)} et ν_s CD ₂
2729 vw	2732 vw	2 δ_s CH ₃	2107 w		
			2102 w	2100 ms	ν_s CD ₂
			2096 m		
			~2087 Sh		
			2078 w	2072 m	2 δ_{as} CD ₃ ^{b)}
			2065 w		

^{a)} et ^{b)} cf. Tableau 1.

La bande vers 2870 cm⁻¹ correspond à un harmonique 2 δ_{as} déplacé et intensifié par la résonance avec ν_s . La présence de la résonance de *Fermi* est donc très courante dans le cas des vibrations du groupe CH₃, et en particulier elle a toujours lieu dans les alcanes, produisant la bande «caractéristique» à 2872 ± 10 cm⁻¹, qui reste liée à la présence du groupe méthyle puisqu'elle a partiellement un caractère ν_s à qui elle emprunte son intensité. Cette situation simple se complique dans le cas de groupes isopropyle ou *t*-butyle, où l'on ne peut pas mettre en évidence une perturbation mais où des perturbations complexes ont lieu.

4. Etude des vibrations de valence C-H/C-D; proposition d'un modèle expérimental. – Sur la base des attributions des vibrations de valence des groupes CH₃ et CH₂ proposées ci-dessus, nous allons étudier plus en détail les fréquences des vibrations de valence de ces groupes dans une série d'alcane. Il s'agit d'introduire dans un simple modèle de fréquences de groupes des perturbations qui rendent compte des spectres expérimentaux.

Dans un premier temps, nous étudierons donc les fréquences des groupes dans différentes molécules à l'aide d'échanges isotopiques spécifiques. Puis nous proposerons un modèle expérimental élaboré plus particulièrement pour l'hexane, en raison du grand nombre d'hexanes deutériés disponible, mais qui donne quand même une solution d'ensemble du problème de la vibration de valence C-H/C-D.

4.1. Vibrations de valence C-D. – Le groupe CD₃ est étudié à l'aide des spectres de la série des *n*-alcane D₆-1,ω (cf. tableau 5) et des hexanes deutériés suivants: D₆-1,6, D₂-1,6 et D₁-1 (cf. tableau 4). Les deux bandes constituant ν_{as} sont résolues dans les spectres des solutions d'hexane-D₆ et de pentane-D₆, contrairement au cas du groupe CH₃. Ceci est confirmé par les spectres des solides qui présentent tous un doublet. Une perturbation, provoquée par un harmonique ou une combinaison de fréquence supérieure, affecte la composante de plus haute fréquence de ce doublet, dont l'intensité varie dans la série des D₆-1,ω selon la perturbation. Nous admettons, pour l'attribution de ν_s , la présence d'une résonance de *Fermi* avec un harmonique de δ_{as} , car la

bande à 2125 cm^{-1} est trop intense et a une fréquence trop élevée pour être attribuée à un harmonique non perturbé. Quant à la bande à 2075 cm^{-1} , elle pourrait correspondre à un harmonique, mais son intensité est beaucoup trop forte. Ces deux bandes sont donc dues à $\nu_s\text{CD}_3$ en résonance avec $2\delta_{as}$, et le choix de 2125 cm^{-1} comme étant plus caractéristique de ν_s est déduit de la position de $2\delta_{as}$ non perturbée vers 2090 cm^{-1} .

La vibration de valence $\nu\text{C}(1)\text{-D}$, du groupe CH_2D , est observée à 2180 cm^{-1} . La règle de la moyenne [17] appliquée à ν_{as} et à ν_s non perturbée, prévue vers 2110 cm^{-1} (cf. fig. 3), donne la même fréquence. Il n'existe donc pas de couplage notable avec les vibrations extérieures au groupe. Ceci ne fait que confirmer un résultat déjà connu pour le groupe CH_3 [5]. On obtient des couplages peu probables en calculant la moyenne à l'aide des fréquences observées, c'est-à-dire perturbées; ce qui confirme notre attribution. La situation est très sensiblement la même avec les groupes CD_3 des n -alcane autres que l'hexane, comme il fallait s'y attendre.

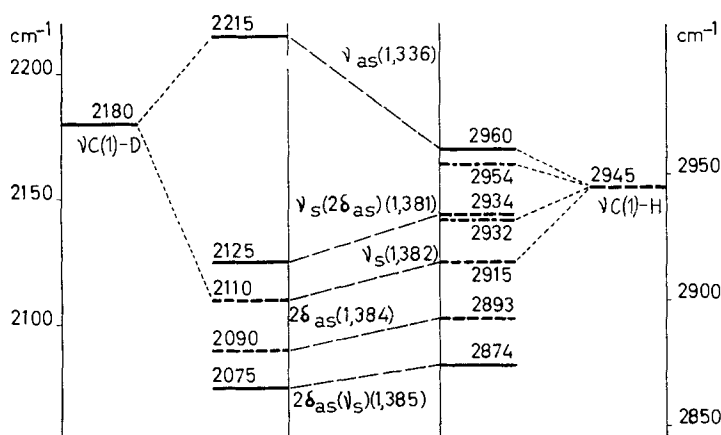


Fig. 3. Groupes méthyle de l'hexane

Mêmes remarques que pour la figure 2. Nous représentons en trait-point les fréquences du groupe CDH_2 dans la région des 2900 cm^{-1}

Les groupes CD_2 ont été étudiés plus particulièrement dans les spectres des hexanes $\text{D}_4\text{-2,5}$, $\text{D}_2\text{-2}$, $\text{D}_1\text{-2}$, $\text{D}_4\text{-3,4}$, $\text{D}_2\text{-3}$ et $\text{D}_1\text{-3}$ (cf. tableau 4). Nous distinguerons deux types de groupes CD_2 selon qu'ils sont ou non voisins d'un groupe méthyle, notés $\text{C}(2)\text{D}_2$ et $\text{C}(3)\text{D}_2$. Les attributions des bandes observées aux vibrations des groupes CD_2 ne posent pas de problèmes dans la mesure où aucune perturbation ne bouleverse le spectre.

Pour le groupe $\text{C}(2)\text{D}_2$, ν_a est dédoublée dans le $\text{D}_2\text{-2}$ -hexane mais non dans le $\text{D}_4\text{-2,5}$ -hexane. La règle de la moyenne appliquée aux fréquences du groupe $\text{C}(2)\text{D}_2$, en prenant la moyenne des fréquences du doublet, indique un décalage de quelque 3 cm^{-1} vers le bas par rapport à la fréquence observée $\nu\text{C}(2)\text{-D}$ (cf. fig. 4). Ceci correspond à un très faible couplage des vibrations de valence C–D avec des vibrations extérieures au groupe, qui ramené au couplage entre les 2 oscillateurs C–D du groupe est d'environ 4%.

La règle de la moyenne appliquée au groupe $C(3)D_2$, étudié dans le spectre du D_2 -3-hexane, donne un décalage de 11 cm^{-1} par rapport à $\nu C(3)-D$ observée, ou de 15% si on le ramène au couplage entre les 2 oscillateurs C-D (cf. fig. 4). Cependant le

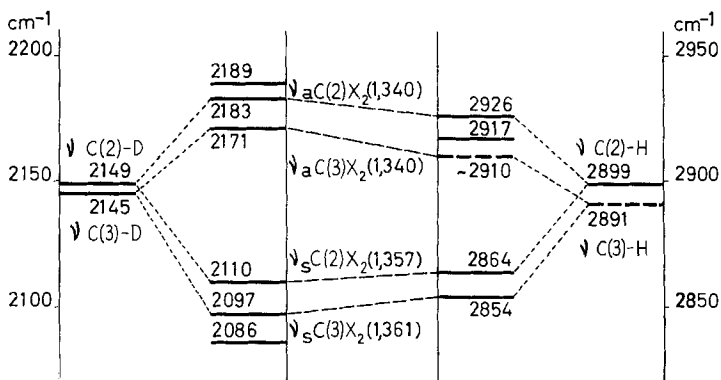


Fig. 4. Groupes méthylène de l'hexane

Mêmes remarques que pour la figure 2. Dans la notation $C(2)X_2$ le chiffre entre parenthèses a la même signification que précédemment, et X est soit H soit D

spectre du D_1 -3-hexane solide montre que la vibration $\nu C(3)-D$ est perturbée. La fréquence observée pour $\nu C(3)-D$ en phase liquide est donc peut-être trop élevée. Le D_4 -3,4-hexane a la particularité de présenter un très grand couplage entre les oscillateurs C-D, c'est-à-dire que ν_a est plus élevée que pour $C(3)D_2$ et ν_s plus faible, contrairement à ce que l'on attendrait d'après le modèle proposé plus loin. Dans le cas d'une chaîne de CD_2 , on observe ν_a vers 2200 cm^{-1} et ν_s vers 2100 cm^{-1} , ce qui correspond à une légère augmentation des fréquences par rapport à celles de $C(3)D_2$, conformément aux prévisions du modèle²⁾.

4.2. Vibrations de valence C-H. L'étude des vibrations de valence des groupes CH_2 et CH_3 est beaucoup plus compliquée par suite de la superposition des bandes correspondant à $\nu_s CH_3$ perturbée et $\nu_a CH_2$, qui exigerait, pour tourner cette difficulté, la présence exclusive de l'un de ces groupes.

Le groupe CH_3 a quand-même été étudié dans les spectres des D_4 -2,5- et D_4 -3,4-hexanes, puis dans celui du D_9 -1,2,3,4-pentane. Le cas de ce dernier a déjà été discuté (cf. 3.4.) et nous verrons qu'il concorde très bien avec les propositions déduites des spectres des hexanes deutériés. En ce qui concerne les D_4 -2,5- et D_4 -3,4-hexanes (cf. tableau 4), nous attribuons la bande à 2932 cm^{-1} des solides à $\nu_s CH_3$ perturbée. Nous évaluons cette fréquence dans les liquides à 2934 cm^{-1} d'après la fréquence de $\nu_a CH_2$ à 2926 cm^{-1} dans le D_6 -1,6-hexane, et la fréquence de $\nu_a CH_2$ et $\nu_s CH_3$ perturbée à 2930 cm^{-1} dans l'hexane. D'autre part, le D_2 -1,6-hexane permet de contrôler cette évaluation par l'attribution de la bande à 2930 cm^{-1} à $\nu_s C(1)H_2$ dans le spectre du solide. Dans celui du liquide nous évaluons la fréquence de $\nu_s C(1)H_2$ à 2932 cm^{-1} d'après la fréquence de $\nu_a CH_2$ à 2926 cm^{-1} dans le D_6 -1,6-hexane, et celle de $\nu_s C(1)H_2$ et $\nu_a CH_2$ à 2929 cm^{-1} dans le D_2 -1,6-hexane.

²⁾ On observe pour ν_a et ν_s des $n-C_8D_{18}$ et $n-C_{12}D_{26}$ 2199 cm^{-1} et 2099 cm^{-1} respectivement.

La localisation approximative de $\nu_s\text{CH}_3$ non perturbée se fait comme précédemment à partir des localisations de $2\delta_s$ et $2\delta_{as}$ perturbée. Ceci nous permet de proposer comme modèle pour les groupes méthyle de l'hexane (cf. fig. 3): ν_s' et ν_a à 2960 cm^{-1} , ν_s perturbée vers 2934 cm^{-1} (non perturbée vers 2915 cm^{-1}), $2\delta_{as}$ perturbée à 2874 cm^{-1} (non perturbée vers 2893 cm^{-1}), $\nu_a\text{C}(1)\text{H}_2$ à 2954 cm^{-1} et $\nu_s\text{C}(1)\text{H}_2$ vers 2932 cm^{-1} . La règle de la moyenne appliquée à ν_{as} et à $\nu_s\text{CH}_3$ non perturbée donne 2945 cm^{-1} pour $\nu\text{C}(1)\text{-H}$. Pour $\text{C}(1)\text{H}_2$ on obtient 2943 cm^{-1} . La concordance entre les deux moyennes est d'autant meilleure que $\text{C}(1)\text{H}_2$ est légèrement couplé aux groupes voisins, comme les autres groupes CH_2 , et suit dès lors moins bien la règle de la moyenne que le groupe CH_3 . Or les déviations par rapport à cette règle sont toutes observées vers les basses fréquences pour les groupes CH_2 . Nous proposons donc 2945 cm^{-1} pour $\nu\text{C}(1)\text{-H}$, en admettant que les vibrations de valence du groupe CH_3 ne sont pas couplées aux vibrations extérieures au groupe, celles du groupe $\text{C}(1)\text{H}_2$ subissant un très faible couplage externe. Aucune des fréquences perturbées du groupe CH_3 , observée ou déduite, ne permet d'obtenir une fréquence moyenne comparable à celle obtenue à partir de $\text{C}(1)\text{H}_2$. Cette situation est toujours sensiblement la même, aussi bien dans le $\text{D}_9\text{-1,2,3,4-pentane}$ que dans les alcanes, dans la mesure où l'on observe des bandes attribuables au groupe CH_3 .

L'étude des groupes CH_2 souffre des mêmes inconvénients que celle du groupe CH_3 , et seule la série des n -alcanes $\text{D}_6\text{-1},\omega$ et le $\text{D}_{10}\text{-1,3,4,6-hexane}$ satisfont à l'exigence énoncée plus haut puisque ces alcanes deutériés ne contiennent pas de groupes CH_3 . Cependant d'autres hexanes deutériés seront utilisés ici, comme le $\text{D}_4\text{-2,5-hexane}$ et le $\text{D}_{12}\text{-hexane}(\text{H}_2\text{-2,5})$. Tout comme pour les groupes CD_2 , nous distinguerons deux types de groupes CH_2 , notés $\text{C}(2)\text{H}_2$ et $\text{C}(3)\text{H}_2$. La faible différence entre un groupe $\text{C}(2)\text{H}_2$ et un groupe $\text{C}(3)\text{H}_2$ permet d'assimiler à des $\text{C}(3)\text{H}_2$ tous les groupes CH_2 , autres que $\text{C}(2)\text{H}_2$, d'un n -alcane plus lourd que l'hexane.

Le groupe $\text{C}(2)\text{H}_2$, qui est isolé dans le $\text{D}_{10}\text{-1,3,4,6-hexane}$, présente malgré cela un spectre compliqué par une perturbation. En effet nous observons deux bandes pour ν_a . Le même phénomène se retrouve dans le $\text{D}_4\text{-3,4-hexane}$ avec une accentuation de la séparation des deux bandes, en partie due à la superposition avec $\nu_s\text{CH}_3$ perturbée. Quant à l'origine de cette perturbation, on ne peut qu'émettre des hypothèses. Le fait que cette perturbation n'est pas observée dans le spectre du $\text{D}_6\text{-1,6-hexane}$ peut indiquer une participation des groupes CD_2 , sans exclusion pour autant une intervention du premier harmonique de la déformation du groupe $\text{C}(2)\text{H}_2$; et ceci malgré des fréquences observées qui semblent trop élevées pour correspondre à cet harmonique. La fréquence de $\nu_a\text{C}(2)\text{H}_2$ est donc comprise entre les 2 fréquences observées, et notre choix est là encore basé sur la règle de la moyenne. La fréquence de $\nu\text{C}(2)\text{-H}$ est observée à 2899 cm^{-1} et le choix de $\nu_a\text{C}(2)\text{H}_2$ vers 2926 cm^{-1} produit un décalage vers les basses fréquences de 4 cm^{-1} , soit d'environ 6% si on le rapporte au couplage entre les deux oscillateurs C-H (le choix d'une fréquence proche de 2914 cm^{-1} aurait produit un décalage de l'ordre de 18%). La plausibilité de notre proposition est encore renforcée par l'amélioration de la corrélation entre les groupes $\text{C}(2)\text{H}_2$ et $\text{C}(2)\text{D}_2$. Pour $\nu_s\text{C}(2)\text{H}_2$ nous observons une fréquence nettement plus élevée que celle correspondant à une chaîne de CH_2 (cf. fig. 4).

L'étude des groupes $\text{C}(3)\text{H}_2$ se confond avec celle des chaînes de CH_2 dans les n -alcanes, dans la mesure où les intensités des groupes $\text{C}(2)\text{H}_2$ deviennent négli-

geables. Pour un groupe isolé, la règle de la moyenne peut nous permettre d'évaluer les couplages subis par ce groupe. Dans le cas de chaînes ou portions de chaînes de configuration zig-zag plane, les couplages entre oscillateurs de groupes voisins sont mis en évidence par l'observation de vibration déphasées et en phase, en infrarouge et en *Raman* [18]. Nous ne disposons pas d'un groupe $C(3)H_2$ isolé mais de deux groupes voisins dans le $D_4-2,5$ -hexane. D'autre part la série des *n*-alcane D_6-1,ω nous permet d'étudier des chaînes de CH_2 de différentes longueurs.

Pour les vibrations déphasées [2], ν_a est observée en infrarouge à 2917 cm^{-1} dans le spectre du $D_4-2,5$ -hexane et à 2926 cm^{-1} dans la série des *n*-alcane D_6-1,ω . Nous observons une augmentation de la fréquence de la vibration correspondant à un déphasage maximum avec l'allongement de la chaîne. La fréquence de $\nu_a CH_2$ du $D_6-1,5$ -pentane, 2926 cm^{-1} , s'explique par l'importance relative des $C(2)H_2$. Nous pouvons donc admettre qu'inversement $\nu_a C(3)H_2$, pour un groupe isolé, a une fréquence de l'ordre de 2910 cm^{-1} .

De la même façon qu'en infrarouge on observe une augmentation de la fréquence, on observe en *Raman* une diminution de la fréquence de la vibration, correspondant à un déphasage minimum avec l'allongement de la chaîne [19]. Cette fréquence peut être évaluée à environ 2890 cm^{-1} pour une chaîne, puisque des fréquences voisines sont observées dans les spectres du $D_6-1,12$ -dodécane³⁾ [18] et du polyéthylène [20]. On observe donc une augmentation des couplages entre les groupes CH_2 avec l'allongement de la chaîne et un plafond, rapidement atteint, d'environ 30 cm^{-1} .

La vibration de valence symétrique du $D_4-2,5$ -hexane est observée à 2854 cm^{-1} , et celle du $D_6-1,10$ -décane, à 2857 cm^{-1} (la même fréquence est mesurée pour le $D_6-1,12$ -dodécane et est confirmée par [21]). Nous notons donc en infrarouge le même effet que pour ν_a avec toutefois une amplitude plus faible. On relève pour la vibration en phase du $D_6-1,12$ -dodécane la fréquence de 2851 cm^{-1} [18].

4.3. Modèle expérimental. Ce modèle propose un regroupement des attributions des vibrations de valence des groupes CH_2/CD_2 et CH_3/CD_3 , correspondant aux spectres des solutions dans CCl_4 (cf. fig. 3 et 4). Son caractère systématique a permis de faire des hypothèses dont la vérification a confirmé des attributions douteuses. Tout en conservant l'avantage des modèles de groupe, notre modèle introduit des perturbations qui permettent de mieux approcher les faits expérimentaux. Il met en évidence, d'une part, différents types de couplages et, d'autre part, les effets isotopiques sur les fréquences des vibrations de chaque groupe. Le modèle représente une méthode d'attribution d'autant plus intéressante qu'elle inclut la règle de la moyenne, les ordres de grandeur des couplages et les effets isotopiques, en plus de l'aspect systématique déjà souligné. C'est pourquoi, nous avons procédé de la même manière pour le bromure de *t*-butyle- $D_6-1,3$ (cf. 3.3.). Nous proposons donc pour ses groupes CH_3/CD_3 un modèle analogue, dérivé de celui des alcanes (cf. fig. 2).

Des *couplages de plusieurs types* apparaissent dans le modèle. Les couplages internes mettent en jeu les oscillateurs d'un groupe seulement, ils produisent la séparation des fréquences des vibrations de valence d'un groupe CH_2 , par exemple, en ν_a et

³⁾ Cependant la bande observée n'est pas attribuée à $\nu_a CH_2$ par les auteurs.

ν_s . Les couplages externes relient les oscillateurs d'un groupe à des oscillateurs extérieurs au groupe. Leur effet sur un groupe déterminé est perceptible grâce à la règle de la moyenne. Dans le cas d'une chaîne, ils mettent en jeu des oscillateurs C-H/C-D de différents groupes, et leurs effets sont dispersés le long de la chaîne. Ils se manifestent alors par l'observation des fréquences limites des vibrations déphasées et en phase. Comme la théorie le prévoit, on observe des couplages internes nettement plus forts dans les groupes deutériés. Les groupes CH_3/CD_3 sont beaucoup moins couplés avec les groupes voisins que les groupes CH_2/CD_2 puisqu'aucun couplage externe n'est observable. Ces derniers groupes par contre présentent des couplages externes non négligeables qui peuvent atteindre 10 cm^{-1} , dans le D_2 -3-hexane par exemple. Les couplages entre les groupes d'une chaîne de méthylène sont, quant à eux, de l'ordre de 30 cm^{-1} .

Les effets isotopiques sont calculés à partir des rapports des fréquences indiquées sur les diagrammes (cf. fig. 2, 3 et 4). Ils peuvent fluctuer autour de ces valeurs pour certains groupes, selon les molécules utilisées pour leur calcul. La cohérence à l'intérieur du modèle est bonne, ainsi que la concordance avec les effets habituellement observés, dans la mesure où aucune correction d'anharmonicité n'a été effectuée. En effet, ils sont toujours inférieurs, de 1 à 1,5%, à ceux calculés par *Krim* pour des fréquences harmoniques [16]. Or les anharmonicités des oscillateurs C-H et C-D rapportées à leurs fréquences de vibration respectives diffèrent bien de l'ordre de 1%, ce qui augmente d'autant les effets isotopiques. Le même auteur note d'ailleurs une déviation moyenne de 1,2% dans le cas d'utilisations des fréquences fondamentales dans ses calculs [19]. Les incertitudes sur les effets isotopiques sont de $\pm 0,002$ avec des fréquences mesurées à $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, ce qui correspond à un cas défavorable.

4.4. Conclusion. Ce schéma simple, dans lequel entrent les fréquences des vibrations de valence C-H/C-D, permet de proposer et de contrôler des attributions, de prévoir les spectres des groupes étudiés. C'est pourquoi, en plus des alcanes deutériés utilisés dans le modèle, nous avons étudié un grand nombre d'autres alcanes, dont quelques hexanes rapportés dans le tableau 4. L'accord entre les prévisions du modèle et leurs spectres est très bon, compte tenu des nombreuses superpositions de bandes impliquées par la présence simultanée de certains groupes. Quelques points restent cependant peu clairs; en particulier des perturbations compliquent très souvent les spectres sans qu'il soit toujours possible d'en trouver l'origine, comme c'est le cas pour quelques groupes CH_2 et CD_2 .

Il ressort de ce qui précède et de la comparaison avec les fréquences normales de la littérature [2] [8] [9] [11] [22] que le concept de groupe permet une meilleure description des vibrations de valence C-H/C-D. En effet, aussi bien les couplages, internes ou externes, que les perturbations provenant de résonances avec des harmoniques ou combinaisons, sont relativement plus simples à introduire dans ce type de modèle que dans un modèle de vibrations normales. Le prolongement naturel de ce travail consistera à étudier l'anharmonicité des vibrations de valence C-H/C-D. Plus précisément, il s'agira de déterminer jusqu'à quel point un modèle de groupe peut rendre compte de l'anharmonicité de ces vibrations [23].

Nous remercions sincèrement le *Fonds National* de l'aide accordée pour ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. J. Fox & A. E. Martin*, Proc. Roy. Soc. *A* **175**, 208 (1940); *T. Simanouti & S. Mizushima*, J. chem. Physics **17**, 1102 (1949); *J. K. Brown, N. Sheppard & D. M. Simpson*, Discuss. Faraday Soc. **9**, 261 (1950); *idem*, Trans. Roy. Soc. *A* **247**, 35 (1954).
- [2] *R. G. Snyder & J. H. Schachtschneider*, Spectrochim. Acta **19**, 85, 117 (1963).
- [3] *E. K. Plyler, A. Danti, L. R. Blaine & E. D. Tidwell*, J. Res. Natl. Bureau Standards *A* **64**, no 1 (1960).
- [4] *L. J. Bellamy*, «The IR. Spectra of Complex Molecules», Methuen, London 1964; *C. N. R. Rao*, «Chemical Applications of IR. Spectroscopy», Academic Press, London 1963; *H. A. Szymanski*, «IR. Theory and Practice of IR. Spectroscopy», Plenum Press, New York 1964; *N. B. Colthup, L. H. Daly & S. E. Wiberley*, «Introduction to IR. and Raman Spectroscopy», Academic Press, London 1964.
- [5] *M. T. Forel*, Thèse, Bordeaux 1962.
- [6] *F. Winther & D. O. Hummel*, Spectrochim. Acta **25 A**, 417, 425 (1969).
- [7] *B. Nolin & R. N. Jones*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5626 (1953); *J. P. Perchard, M. T. Forel & M. L. Josien*, J. Chimie physique **61**, 632–667 (1964); *J. C. Evans & H. J. Bernstein*, Canad. J. Chemistry **34**, 1037 (1956); *R. Van Riet*, Bull. Classe Sci. Acad. roy. Belg. **41**, 188 (1955); *R. N. Jones & B. Nolin*, Canad. J. Chemistry **34**, 1392 (1956); *H. L. McMurry & V. Thornton*, J. chem. Physics **19**, 1014 (1951); *C. M. Pathak & W. H. Fletcher*, J. mol. Spectroscopy **31**, 32 (1969); *P. C. Lysne & A. G. Meister*, J. chem. Physics **48**, 918 (1968); *J. P. Perchard & M. L. Josien*, J. Chimie physique **65**, 1834 (1968); *J. P. Perchard*, Spectrochim. Acta **26 A**, 707 (1970); *M. T. Forel & M. Fouassier*, *ibid.* **24 A**, 311 (1968); *P. Mirone, B. Fortunato & P. Canziani*, J. mol. Structure **5**, 283 (1970); *M. T. Forel & M. Tranquille*, Spectrochim. Acta **26 A**, 1023 (1970); *P. Klaboe*, Spectrochimica Acta **26 A**, 977 (1970).
- [8] *G. Dellepiane & J. Overend*, Spectrochim. Acta **22**, 593 (1966).
- [9] *J. C. Evans & G. Y.-S. Lo*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2118 (1966).
- [10] *E. R. Shull, T. S. Oakwood & D. H. Rank*, J. chem. Physics **21**, 2024 (1953).
- [11] *K. Shimizu, H. Murata*, Bull. chem. Soc. Japan **30**, 487 (1957).
- [12] *C. W. Young, J. S. Koehler & D. S. McKinney*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1410 (1947).
- [13] *D. N. Waters & L. A. Woodward*, Proc. Roy. Soc. *A* **246**, 119 (1958).
- [14] *S. C. Graham*, Spectrochim. Acta **26 A**, 345 (1970).
- [15] *D. H. Rank, B. D. Saksena & E. R. Shull*, Discuss. Faraday Soc. **9**, 187 (1950).
- [16] *S. Krimm*, J. chem. Physics **32**, 1780 (1960).
- [17] *W. J. Lehmann*, J. mol. Spectroscopy **7**, 1, 261 (1961).
- [18] *R. N. Jones & R. A. Ripley*, Canad. J. Chemistry **42**, 305 (1964).
- [19] *S. Krimm*, Fortschr. Hochpolym. Forsch. **2**, 51 (1960).
- [20] *J. R. Nielsen & A. H. Woolett*, J. chem. Physics **26**, 1391 (1957).
- [21] *R. N. Jones*, Canad. J. Chemistry **40**, 301 (1962).
- [22] *P. Labarbe, M. T. Forel & G. Bessis*, Spectrochim. Acta **24 A**, 2165 (1968); *S. Lifson & A. Warshel*, J. chem. Physics **49**, 5116 (1968); *B. Stepanov*, Acta physicochim. URSS **22**, 238 (1947).
- [23] *T. Gäumann, Ho Dac Thang & M. Avanesoff*, Helv. **54**, 1013 (1971); *T. Gäumann & M. Avanesoff*, Helv. (à paraître).
-