

RELATIONS STRUCTURE-RÉACTIVITÉ GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE PROTONATION D'HÉTÉROCYCLES SATURÉS ET NON SATURÉS

MARIE-JOSÉ BLAIS, OCTAVIAN ENEA ET GUY BERTHON

Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie de l'Université, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 8 octobre 1976)

ABSTRACT

Proton ionisation thermodynamical quantities of two series of heterocyclic compounds were determined at 25°C, in an aqueous medium of constant ionic strength 0.5M KNO₃.

The first series consists of some saturated molecules, e.g., imides (pyrrolidine, thiazolidine, 2,4-thiazolidinedione, hydantoin, thiohydantoin, succinimide, parabanic acid, barbituric acid), the second one of azoles (imidazole, benzimidazole, pyrazole, thiazole, 1,2,4-triazole, benzotriazole).

The influence of the structure of these molecules on their reactivity towards the hydrogen ion was discussed, on the basis of the related ΔH° and ΔS° functions.

RÉSUMÉ

Les grandeurs thermodynamiques de protonation de deux séries d'hétérocyces ont été déterminées à 25°C, en milieu aqueux de force ionique 0,5M KNO₃.

La première série se compose de molécules saturées, imides par exemple (pyrrolidine, thiazolidine, 2,4 thiazolidinedione, hydantoïne, thiohydantoïne, succinimide, acide parabanique, acide barbiturique), la seconde d'azoles (imidazole, benzimidazole, pyrazole, thiazole, 1,2,4 triazole, benzotriazole).

L'influence de la structure de ces molécules sur leur réactivité vis à vis du proton a été discutée sur la base des fonctions ΔH° et ΔS° correspondantes.

INTRODUCTION

Dans une série d'études récentes, nous avons analysé quantitativement l'influence des effets de divers substituants sur la réactivité des groupements $\equiv N$ pyridiniques¹⁻³ et $=N$ pipéridiniques^{4, 5} vis à vis du proton et de l'ion Ag⁺. Nous avons ainsi pu faire la part des effets de substituants d'ordre électrique (inductif, champ, résonance...) par rapport à ceux modifiant les équilibres de solvation des espèces considérées⁶.

En vue de recherches ultérieures sur la coordination de molécules de structures plus complexes, incluant en particulier plusieurs centres réactionnels de natures différentes et susceptibles d'engager une paire d'électrons libres dans une liaison, il nous a semblé judicieux d'étendre ces travaux à l'examen des relations structure-réactivité des groupements $\equiv N$ et $=NH$ placés dans un tel environnement.

Nous avons ainsi choisi d'étudier dans le présent travail la réactivité vis à vis du proton de deux séries de ligands cycliques multidentés, de structures voisines qu'apparentées de manière à faciliter l'interprétation de l'évolution de leurs grandeurs thermodynamiques réactionnelles.

La première série est composée de pentacycles saturés, la plupart de type imidique. Il s'agit de la pyrrolidine, de la thiazolidine, de la 2,4 thiazolidinedione, de l'hydantoïne, de la thiohydantoïne, de la succinimide et de l'acide parabanique, l'acide barbiturique, hexacyclique, y figurant à titre de comparaison.

La seconde est également composée de pentacycles, mais possédant des liaisons π et appartenant à la série des azoles, à savoir, l'imidazole, le benzimidazole, le pyrazole, le 1,2,4 triazole, le benzotriazole et le thiazole.

L'ensemble de ces substances n'a jusqu'alors fait l'objet d'aucune étude systématique de ce type⁷⁻¹¹ et, outre l'intérêt fondamental du présent travail, une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des molécules considérées présente une utilité certaine, un grand nombre d'entre elles intervenant dans des processus ou des applications d'ordre biologique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Produits

Toutes les substances étudiées étaient de marque Aldrich, excepté le pyrazole, de marque Koch-Light, l'ensemble ayant la qualité pour analyses.

Le nitrate de potassium était de marque Merck pour analyses. L'acide nitrique et la potasse, de provenance Prolabo R.P. p.a., ont été dosés avant chaque série de mesures à partir de solutions fraîches d'hydrogénophthalate de potassium Prolabo R.P. p.a.

L'eau désionisée utilisée pour la confection des solutions de potasse était préalablement désaérée par barbotage d'azote U. les solutions étant ensuite maintenues sous cette atmosphère afin de prévenir leur carbonatation.

Appareillage et technique

Toutes les expériences ont été effectuées à $25 \pm 0,05^\circ C$, en présence de KNO_3 0,5M en tant qu'électrolyte-support assurant une force ionique constante.

En ce qui concerne les mesures potentiométriques, l'appareil, la technique et la constitution des cellules électrochimiques utilisées ont été rigoureusement identiques à ceux décrits dans une précédente étude².

Précisons néanmoins que dans le cas de la protonation d'une base neutre



la relation permettant de calculer le nombre de coordination moyen de l'acide conjugué s'écrit:

$$\bar{n} = \frac{C_{H^+} - [H^+] + [OH^-]}{C_A} \quad (2)$$

où un symbole de type C_X représente une concentration totale de X et $[X]$ une concentration d'équilibre de X, tandis que dans le cas de la protonation d'une base chargée négativement



on utilise l'équation

$$\bar{n} = \frac{C_{AH} - C_{OH^-} - [H^+] + [OH^-]}{C_{A^-}} \quad (4)$$

les symboles d'écriture restant les mêmes, avec $C_{A^-} = C_{AH}$.

Pour ce qui est de la partie calorimétrique, les appareils et techniques utilisés sont également identiques à ceux de notre précédente étude².

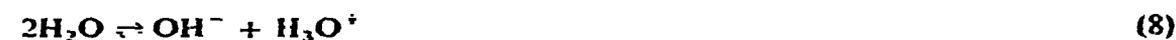
Précisons simplement que lorsque l'acide nitrique est le titrant, cas d'une réaction de type (1) par exemple, l'enthalpie de protonation est calculée directement selon

$$\Delta H^\circ = \frac{Q_c}{(n_{AH^+})_f - (n_{AH^+})_i} \quad (5)$$

Q_c représentant la chaleur mesurée, corrigée des effets de dilution et de formation d'eau, et n_{AH^+} s'obtenant à partir de l'équation

$$C_{H^+} = [AH^+] + [H^+] - [OH^-] \quad (6)$$

Par contre, si le titrant est la potasse, une réaction de type (3) se subdivisant en deux équilibres simultanés



l'équation

$$C_{AH} = C_{OH^-} - [OH^-] + [H^+] + [AH] \quad (9)$$

permet de connaître la variation n_{AH} du nombre de moles d'acide durant le titrage, à partir de laquelle on détermine son enthalpie standard de neutralisation d'après

$$\Delta H_n^\circ = \frac{Q_c}{(n_{AH})_f - (n_{AH})_i} \quad (10)$$

Q_c représentant alors la chaleur dégagée par une réaction de type (7), corrigée des effets thermiques "parasites".

TABLEAU I

RÉSULTATS DES MESURES CALORIMÉTRIQUES (25°C; KNO₃ 0,5 M)

Hétérocycle (A ou A ⁻)	V (ml)	C _A (ou C _{A⁻}) · 10 ⁴ (mol l ⁻¹)	C _{II} · 10 ² (mol l ⁻¹)	C _{III} · 10 ² (mol l ⁻¹)	C _{III} · 10 ² p _{H₁} (mol l ⁻¹)	p _{H₁}	Q ₀ (cal.)	ΔH ⁰ _{II} (cal mol ⁻¹)	ΔH ⁰ (cal mol ⁻¹)
Pyrollidine (A)	14,3	0,774	0,215		11,47	11,22	0,1744		13077
	14,7	0,753	0,488		11,47	10,68	0,4880		13023
	14,4	0,854	0,285		12,12	12,07	0,3257		13065
	14,8	0,831	0,554		12,12	12,02	0,6930		13010
	15,2	0,809	0,809		12,12	11,97	1,0601		13011
Thiazellidine (A)	14,2	0,766	0,144		9,01	7,19	0,1509		7411
	14,4	0,756	0,285		9,01	6,76	0,3021		7395
	14,4	0,399	0,285		9,99	8,40	0,2937		7409
	14,8	0,172	0,554		9,99	7,84	0,5975		7412
	80	0,302	2,500		9,70	1,20	1,7854		7386
2,4 Thiazolidinedione (A ⁻)	80	1,512	2,500		10,11	1,35	8,9745		7420
	80	0,750		1,069	4,52	11,16	2,2966	7123	6377
	80	0,750		1,069	4,52	11,16	2,2899	7102	6398
	80	3,750		3,741	4,11	5,59	2,0881	7120	6380
	80	3,750		3,741	4,11	5,59	2,0852	7110	6390
Hydantone (A ⁻)	80	1,039	2,500		8,92	2,00	5,3306		6410
	80	1,039	2,500		8,92	2,00	5,3347		6415
	80	0,562		1,069	4,47	11,64	2,6437	5892	7608
	80	0,562		1,069	4,47	11,64	2,6563	5920	7580
	80	2,500		0,371	3,58	8,32	1,6290	5901	7599
Thiohydantone (A ⁻)	80	2,500		0,371	3,58	8,32	1,6412	5945	7555
	80	1,250	2,500		10,97	1,80	7,4672		7561
	80	1,250			10,97	1,80	7,4811		7575
	80	0,591		1,069	5,23	11,58	2,7074	5738	7762
	80	0,591		1,069	5,23	11,58	2,7187	5762	7738
Succinimide (A ⁻)	80	0,591	2,500		10,56	1,77	3,6662		7760
	80	0,591	2,500		10,56	1,77	3,6516		7729
	80	0,875		1,069	5,54	10,90	4,5760	6854	6646
	80	0,875		1,069	5,54	10,90	4,6050	6898	6602
	80	0,875	2,500		11,00	1,86	4,4645		6626
80	0,875	2,500		11,00	1,86	4,4889		6662	

TABLEAU 1 (suite)

Hétérocycle (A ou A ⁻)	V (ml)	C _A (ou C _{A⁻}) · 10 ³ (mol l ⁻¹)	C _{tit.} · 10 ³ (mol l ⁻¹)	Conc. · 10 ³ (mol l ⁻¹)	pH _i	pH _t	Q _e (cml.)	ΔH ₀ (cal mol ⁻¹)	ΔH ^o (cal mol ⁻¹)
Acide paraaminique (A ⁻)	80	0,938	2,500		8,49	1,85	0,0532		71
	80	0,938	2,500		8,52	1,77	0,0495		66
	80	0,938		1,336	2,98	9,00	10,0485	13407	93
	80	0,938		1,336	2,97	9,06	10,0748	13442	58
Acide barbiturique (A ⁻)	80	0,794	2,500		8,42	1,90	0,1963		311
	80	0,794	2,500		8,42	1,90	0,1754		278
	80	0,794		1,336	3,14	11,17	7,4661	13159	341
	80	0,794		1,336	3,14	11,17	7,4910	13203	297
Imidazole (A)	80	0,910	2,500		9,43	1,89	6,5668		9076
	80	0,910	2,500		9,43	1,89	6,5893		9107
	80	0,910	2,500		9,43	1,89	6,5574		9063
	80	0,397	2,500		7,91	1,79	2,2696		7200
Benzimidazole (A)	80	0,397	2,500		7,91	1,79	2,2551		7154
	80	0,198	0,180	1,299	2,76	11,07	1,0055	6334	7166
	80	0,625	2,500		6,47	1,84	1,6943		1677
	80	0,635	2,500		6,47	1,84	1,6735		3632
Pyrazole (A)	80	0,625	2,500		6,47	1,84	1,6832		3653
	80	3,700	2,500		7,27	2,64	4,0219		2212
	80	3,700	2,500		7,27	2,64	4,0937		2251
	80	1,850	2,500		7,14	2,17	2,8014		2336
Thiazole (A)	80	1,850	2,500		7,14	2,17	2,7510		2294
	80	1,000	2,500		6,68	1,90	1,6806		2397
	80	1,000	2,500		6,68	1,90	1,7072		2435
	80	1,000	2,500		6,68	1,90	1,7170		2449
1,2,4-Triazole (A)	80	1,000	2,500		6,68	1,83	3,2171	4083	9417
	80	1,000	2,500		6,68	1,83	3,2331	4078	9422
	80	1,000	1,250	0,957	11,40	6,53	7,2349		9407
	80	1,000	1,250	0,957	11,40	6,53	7,2587		9438
1,2,4-Triazole (A ⁻)	80	0,618		1,299	6,03	11,95	3,0614	6220	7280
	80	0,618		1,299	6,03	11,95	3,0506	6198	7302
	80	0,618		1,299	6,03	11,95	3,0737	6245	7255
	80	0,618		1,299	6,03	11,95			

L'enthalpie de protonation de la base A^- est finalement obtenue par la relation

$$\Delta H^\circ = \Delta H_c^\circ - \Delta H_a^\circ \quad (11)$$

où ΔH_c° symbolise la chaleur de formation de l'eau dans le milieu considéré, prise ici égale^{1,2} à $-13,50 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Résultats

Le Tableau 1 consigne les résultats des mesures effectuées en calorimétrie sur chacune des bases A ou A^- alternativement considérées, le 1,2,4 triazole existant sous ces deux formes successives.

Le Tableau 2 rassemble les grandeurs thermodynamiques standard de protonation des hétérocycles saturés, le Tableau 3 les grandeurs correspondant aux hétérocycles non saturés de type azole.

DISCUSSION

La discussion sera scindée en deux parties, l'une traitant des hétérocycles saturés, l'autre des hétérocycles non saturés.

Dans la partie ayant trait aux hétérocycles saturés, la pyrrolidine sera d'abord considérée comme base de référence.

En comparaison avec celle-ci, la thiazolidine a une enthalpie de protonation moins négative, l'influence de l'atome de soufre en position 3 se traduisant par un appauvrissement de la densité électronique de l'azote. L'entropie correspondante est moins positive, ce qui dénote une moindre mise en liberté de molécules de solvant au cours de la protonation; le site réactionnel de la thiazolidine est sans doute initialement moins solvaté que celui de la pyrrolidine, en raison du caractère moins polaire de la molécule.

La présence de deux groupements carbonyles dans la 2,4 thiazolidinedione confère à ce composé un caractère acide. Les électrons de l'azote sont en effet vigoureusement attirés par les deux atomes d'oxygène correspondants.

Les grandeurs thermodynamiques de protonation de la base A^- ne sont donc plus comparables à celles des bases A précédentes, mais le sont avec les suivantes.

Pour l'hydantoïne, un azote pyrrolidinique remplace en quelque sorte le soufre de la 2,4 thiazolidinedione. Cet azote étant moins négatif que le soufre, l'affinité de l'azote réactionnel pour l'ion hydrogène augmente, ce qu'indique l'enthalpie de protonation trouvée plus basse. L'entropie est par contre beaucoup plus élevée, l'hydantoïne étant donc finalement beaucoup moins solvatée que la 2,4 thiazolidinedione.

Dans la thiohydantoïne, le remplacement d'un oxygène de l'hydantoïne par un soufre se manifeste par un léger abaissement de l'enthalpie de protonation de la base A^- . le soufre appauvrissant légèrement moins l'azote réactionnel en électrons, puisque moins électronégatif que l'oxygène qu'il remplace. Du point de vue entropique,

TABLEAU 2

IONCTIONS THERMODYNAMIQUES STANDARD DE PROTONATION D'HÉTÉROCYCLES SATURÉS A OU A⁻
(25°C; KNO₃ 0,5M)

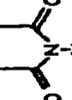
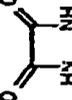
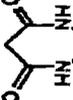
Substance	log K	.IG° (kcal mol ⁻¹)	.IH° (kcal mol ⁻¹)	ΔS° (cal deg ⁻¹ mol ⁻¹)	Structure de la forme neutre
Pyrrolidine (A)	11,48 ± 0,01 11,4 (8)	- 15,66	- 13,04 ± 0,04	8,8 ± 0,2	
Thiazolidine (A)	6,54 ± 0,01	- 8,92	- 7,41 ± 0,02	5,1 ± 0,1	
2,4 Thiazolidine dione (A ⁻)	6,46 ± 0,01	- 8,81	- 6,40 ± 0,02	8,1 ± 0,1	
Hydantoiné (A ⁻)	9,10 ± 0,01 8,93 (7)	- 12,41	- 7,58 ± 0,03	16,2 ± 0,1	
Thiohydantoiné (A ⁻)	8,51 ± 0,01	- 11,61	- 7,75 ± 0,02	12,9 ± 0,1	
Succinimide (A ⁻)	9,59 ± 0,01 9,38 (7)	- 13,03	- 6,63 ± 0,03	21,6 ± 0,1	
Acide parabanique (A)	5,91 ± 0,01	- 8,06	- 0,07 ± 0,02	26,8 ± 0,1	
Acide barbiturique (A ⁻)	4,06 ± 0,01 3,99 (14)	- 5,54 - 5,44 (14) - 5,51 (15)	- 0,30 ± 0,03 - 0,79 (14) - 0,06 (15)	17,5 ± 0,1 20,9 (14) 18,8 (15)	

TABLEAU 3

FONCTIONS THERMODYNAMIQUES STANDARD DE PROTONATION D'HÉTÉROCYCLES NON SATURÉS A OU A⁻
(25°C; KNO₃ 0,5M)

Substance	log K	ΔG° (kcal mol ⁻¹)	ΔH° (kcal mol ⁻¹)	ΔS° (cal deg ⁻¹ mol ⁻¹)	Structure de la forme neutre
Imidazole (A)	7,22 ± 0,01 7,20 (10)	- 9,85 - 9,5 (9)	- 9,08 ± 0,02 - 8,4 ± 0,5 (9)	2,6 ± 0,1 3,8 ± 1,4 (9)	
Benzimidazole (A)	5,77 ± 0,01 5,68 (10)	- 7,87	- 7,17 ± 0,03	2,3 ± 0,1	
Pyrazole (A)	2,56 ± 0,01	- 3,49	- 3,65 ± 0,02	- 0,5 ± 0,1	
Thiazole (A)	2,80 ± 0,01 2,71 (13)	- 3,82	- 2,27 ± 0,06	5,2 ± 0,2	
1,2,4-Triazole (A)	2,42 ± 0,01 2,45 (11)	- 3,30 - 3,31 (11)	- 2,43 ± 0,03 - 2,30 (11)	2,9 ± 0,1 3,5 (11)	
1,2,4-Triazole (A ⁻)	9,99 ± 0,01 10,04 (11)	- 13,63 - 13,68 (11)	- 9,42 ± 0,02 - 7,9 ± 0,2 (11)	14,1 ± 0,1 19,4 (11)	
Benzo(triazole) (A ⁻)	8,35 ± 0,01 8,38 (11)	- 11,39 - 11,43 (11)	- 7,28 ± 0,02 - 7,47 ± 0,05 (11)	13,8 ± 0,1 13,3 (11)	

la valeur enregistrée indique que la thiohydantoïne doit être finalement plus solvatée que l'hydantoïne elle-même.

Le soufre, comme dans les comparaisons précédentes où il intervient, a donc tendance à diminuer l'importance de la désolvatation qui accompagne la protonation des bases A^- .

Cette tendance est encore plus nette vis à vis du cas suivant de la succinimide comparée à la 2,4 thiazolidinedione. L'entropie de protonation de la base conjuguée A^- de la succinimide est en effet beaucoup plus élevée que celle de la 2,4 thiazolidinedione, la différence entre ces deux molécules consistant en le remplacement du soufre par un $-CH_2-$. Du point de vue électrique, l'enthalpie de protonation de la succinimide n'est que légèrement plus basse que celle de la 2,4 thiazolidinedione, l'effet du soufre apparaissant donc faible sur l'entourage électronique de l'azote réactionnel. Il se pourrait cependant que cette variation ne soit qu'apparente, l'accroissement algébrique de l'enthalpie accompagnant la désolvatation masquant une partie de la variation inverse due aux phénomènes électriques.

L'acide parabanique est directement comparable à l'hydantoïne, l'influence de l'addition d'un carbonyle au cycle pouvant alors être facilement analysée. Cette addition renforce le pouvoir acide de la molécule puisque l'enthalpie de protonation de sa base conjuguée A^- est presque nulle. Par contre, elle accroît considérablement la part prise par la désolvatation durant la réaction, l'entropie importante rétablissant la valeur de l'enthalpie libre assez voisine de celle de la 2,4 thiazolidinedione.

Notons encore que l'enthalpie enregistrée n'est pas seulement due à l'effet électrique du carbonyle, mais aussi à la forte désolvatation accompagnant la protonation.

L'acide barbiturique, hexacyclique, a été étudié à titre de comparaison "extérieure", puisque son hydrogène dissociable est fourni par le groupement $-CH_2-$ ¹⁴. L'enthalpie de protonation de sa base conjuguée est néanmoins voisine de celle de l'acide parabanique, seules les entropies diffèrent nettement.

L'influence mutuelle des hétéroatomes sur le centre réactionnel de ce type de molécule est donc suffisamment importante pour qu'il soit difficile d'en opérer la localisation à partir du seul examen des grandeurs thermodynamiques correspondantes.

En ce qui concerne la série des hétérocycles non saturés, il a été récemment montré¹⁶ que l'imidazole, que l'on peut considérer comme base de référence pour cette partie de la discussion, se protone sur l'azote pyridinique.

L'adjonction à sa molécule du radical benzyle, donnant naissance au benzimidazole, provoque un certain déplacement des électrons de l'azote réactionnel vers le cycle, ce qui diminue l'affinité de cet atome pour l'ion hydrogène. C'est ce que montre clairement l'évolution de l'enthalpie de protonation du benzimidazole, trouvée moins négative que celle de l'imidazole. L'adjonction du benzyle n'a d'ailleurs pratiquement pas d'autre influence, d'ordre stérique ou d'interactions soluté-solvant, puisque les entropies de protonation des deux bases sont tout à fait du même ordre.

Pour le pyrazole, par contre, on enregistre à la fois une variation enthalpique et une variation entropique, relativement à l'imidazole. La proximité immédiate de

l'azote pyrrolidinique affaiblit la densité électronique de l'azote pyridinique, donc son affinité pour l'ion hydrogène, ce qu'explique le fort accroissement algébrique de l'enthalpie de protonation. De plus, la désolvatation des espèces initiales au cours de la protonation est moins importante que dans le cas des deux bases précédentes (la variation d'entropie est moins positive), sans doute en raison d'une moindre solvata-tion initiale du pyrazole.

Dans le cas du thiazole, le soufre qui remplace l'azote pyrrolidinique par rapport à la molécule d'imidazole est beaucoup plus électronégatif que celui-ci et abaisse par conséquent l'affinité de l'azote pyridinique pour l'ion hydrogène, comme l'indique l'enthalpie de réaction observée. D'autre part, le protonation provoque une plus forte désolvatation que dans le cas de l'imidazole (entropie de réaction plus positive), ce qui semble être le signe d'une plus grande solvata-tion initiale du soufre relativement à l'azote pyrrolidinique.

Ajoutons que si l'on compare les grandeurs thermodynamiques relatives à la protonation du thiazole et de la thiazolidine, on constate que le passage de la forme non saturée à la forme saturée n'affecte strictement que la structure électronique du composé dans son comportement vis à vis de l'ion hydrogène. En effet, l'enthalpie de protonation de l'espèce saturée est trouvée, logiquement, beaucoup plus basse que celle de l'espèce non saturée, mais l'entropie des deux réactions est identique, dans la limite des incertitudes expérimentales.

En ce qui concerne la forme neutre du 1,2,4 triazole, son enthalpie de protona-tion est moins négative que celle du pyrazole, en raison de la présence du troisième atome d'azote qui attire les électrons de celui qui lie l'ion hydrogène. L'entropie, qui rend compte en première approximation des phénomènes d'interactions soluté-solvant correspondants, retrouve alors une valeur semblable à celles relatives à l'imidazole et au benzimidazole.

La présence en position 4 d'un troisième azote dans la molécule du 1,2,4 triazole fait que ce composé acquiert la possibilité d'exister sous la forme basique A^- . Les grandeurs thermodynamiques caractérisant la protonation de cette base chargée négativement ne sont plus comparables avec les précédentes. Notons cependant la grande variation d'entropie, due au fait que le triazole sous la forme A^- est beaucoup plus solvaté que sous sa forme neutre, la protonation de la forme A^- s'accompagnant alors de l'expulsion d'un nombre accru de molécules de solvant.

Enfin, la comparaison entre benzotriazole A^- et triazole A^- conduit à un résultat assez voisin de celle effectuée plus haut entre benzimidazole et imidazole. L'enthalpie de protonation du benzotriazole s'accroît algébriquement par rapport au triazole A^- à cause du "pompage" électronique du cycle benzénique et aussi de la proximité des deux azotes pyridiniques, l'entropie demeurant du même ordre dans les deux cas.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Berthon et O. Enea, *Bull. Soc. Chim.*, 12 (1974) 2793.
- 2 Y. Fuseau, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta.*, 16 (1976) 39.
- 3 G. Berthon, O. Enea et Y. Fuseau, *Thermochim. Acta.*, 16 (1976) 323.
- 4 O. Enea, M. J. Blais et G. Berthon, *Thermochim. Acta.*, 12 (1975) 29.
- 5 G. Berthon, M. J. Blais et O. Enea, *J. Phys. Chem.*, sous presse.
- 6 G. Berthon, B. Beden, B. Angot et O. Enea, travaux en cours.
- 7 E. Campi, G. Ostacoli et A. Vanni, *Gazz. Chim. Ital.*, 95 (1965) 796.
- 8 J. A. Broomhead, H. A. McKenzie et D. P. Mellor, *Austral. J. Chem.*, 14 (1961) 649.
- 9 S. P. Datta et A. K. Grzbowski, *J. Chem. Soc.*, A, (1966) 1059; B, (1960) 136.
- 10 C. J. Hawkins et D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1351.
- 11 E. J. Baca, Jr., *Ph. Diss.*, University of New-Mexico, (1969).
- 12 C. Bianchini, L. Fabbrizzi et P. Paoletti, *Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique. Besançon, Mai 1976.*
- 13 B. Lenarcik, J. Kulig et B. Barszcz, *Rocz. Chem.*, 48 (1974) 2111.
- 14 A. G. Briggs, J. E. Sawbridge, P. Tickle et J. M. Wilson, *J. Chem. Soc.*, B, (1969) 802.
- 15 F. J. Millero, J. C. Ahluwalia et L. G. Hepler, *J. Chem. Eng. Data*, 10 (1965) 199.
- 16 R. J. Sundberg et R. B. Martin, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 471.