

ENTHALPIES DE COMPLEXATION DE QUELQUES PHOSPHORAMIDES AVEC LE CHLORURE D'ANTIMOINE(V). INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LE NOMBRE DONNEUR SELON GUTMANN

JEAN-CLAUDE BOLLINGER, GERMAINE YVERNAULT et THÉOPHILE
YVERNAULT

*Laboratoire de Chimie Générale et Analytique, Faculté des Sciences, Université de Limoges,
87060 Limoges Cédex (France)*

(Reçu le 3 juin 1982)

ABSTRACT

Complexation enthalpies for various compounds with SbCl_5 have been calorimetrically determined in dilute dichloro-1,2 ethane solution at 25°C . In the case of 22 organo-phosphorylated compounds $\text{OPX}_x\text{Y}_{3-x}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{NHEt}, \text{N} \triangleleft, \text{N} \diamond, \text{N} \square, \text{N} \text{hexagon}$, OEt ; $x = 0, 1, 2, 3$), our calorimetric results allow a characterization of Lewis basicity variations (as Gutmann's donor number DN) against the nature of substituents at the phosphorus atom. Within this scale, many compounds are more basic than HMPA $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ whose DN is, according to our results, greater than currently admitted; if no systematic effects are noted, the influence of conformation may, however, explain the DN variations in each series (for X and Y given, x varying from 0 to 3). Moreover, thanks to conductometric measurements, an instantaneous reaction of triethylamine with the solvent is evidenced.

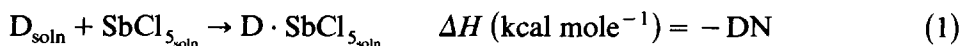
RÉSUMÉ

On a déterminé par calorimétrie les enthalpies de complexation avec SbCl_5 d'une série de composés, en solution diluée dans le dichloro-1,2 éthane à 25°C . Pour 22 composés organophosphorés du type $\text{OPX}_x\text{Y}_{3-x}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{NHEt}, \text{N} \triangleleft, \text{N} \diamond, \text{N} \square, \text{N} \text{hexagon}$, OEt ; $x = 0, 1, 2, 3$), les résultats calorimétriques permettent de caractériser l'évolution de la basicité de Lewis (nombre donneur DN selon Gutmann) en fonction de la nature des substituants. De nombreux composés sont nettement plus basiques, dans cette échelle, que le HMPT $\text{OP}(\text{NMe}_2)_3$ pour lequel nous avons obtenu d'ailleurs une valeur plus élevée que celle habituellement admise; si aucun effet systématique n'est observé, l'influence de la conformation peut permettre d'expliquer la variation de DN dans chaque série (X et Y donnés; x variant de 0 à 3). D'autre part, on a mis en évidence, à l'aide de mesures conductométriques, une réaction instantanée de la triéthylamine avec le solvant.

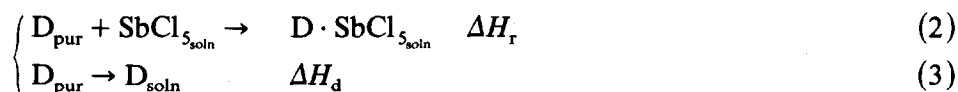
INTRODUCTION

La réactivité des composés organophosphorés est liée à d'importants processus biologiques; d'autre part, le mode d'action et le devenir des pesticides organophosphorés sont le sujet de divers travaux. On est donc amené à chercher à relier de façon quantitative leur activité à leur structure, par l'intermédiaire de paramètres judicieusement choisis.

Parmi les paramètres empiriques caractérisant la basicité de Lewis des solvants, le nombre donneur DN a été défini par Gutmann et al. [1] comme la variation d'enthalpie, exprimée en kcal mole⁻¹ * et changée de signe, pour la réaction de complexation du solvant D avec un acide de Lewis choisi comme référence, le chlorure d'antimoine(V), en solution dans un solvant considéré comme inerte, le dichloro-1,2 éthane (DCE)



Il résulte donc de mesures calorimétriques; en fait on opère habituellement en deux étapes



d'où

$$\Delta H = \Delta H_r - \Delta H_d \quad (4)$$

Malgré certaines discussions concernant le choix du DCE et de SbCl₅ comme références pour la mesure du pouvoir donneur [2-4], le nombre donneur de Gutmann a montré son intérêt général, par exemple pour la corrélation avec les mécanismes réactionnels [5] ou divers paramètres issus de mesures spectroscopiques [6]. C'est pourquoi, étant donné que nous disposons d'une série de 22 phosphoramides OPXYZ (Tableau 1) voisins de l'hexaméthylphosphotriamide (ou HMPT) OP(NMe₂)₃, il nous a paru intéressant de déterminer calorimétriquement leurs DN, afin d'étudier l'influence de la nature des substituants X, Y, Z sur la basicité de Lewis de cette famille de composés.

PARTIE EXPERIMENTALE

























Produits

Le DCE Merck p. spectro. et SbCl₅ Merck p. synth. sont utilisés sans purification complémentaire.

* Tout au long de cet article, 1 cal_{th} = 4,184 J.

TABLEAU 1

Structure des composés organophosphorés OPXYZ étudiés

No.	X	Y	Z	M ^a	ρ_{25} (g ml ⁻¹)	Réf. synthèse et purification
1	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂	179,20	1,020	7
2	NMe ₂	NMe ₂	OEt	180,19	1,025	8
3	NMe ₂	OEt	OEt	181,17	1,040	8
4	OEt	OEt	OEt	182,16	1,064	8
5	NMe ₂	NMe ₂	NHEt	179,20	1,017 ^b	9
6	NMe ₂	NHEt	NHEt	179,20	1,027 ^b	9
7	NHEt	NHEt	NHEt	179,20		9
8	NMe ₂	NMe ₂		205,23	1,057	9
9	NMe ₂			231,27	1,089	9
10				257,30	1,115	9
11			NEt ₂	259,32	1,059	9
12		NEt ₂	NEt ₂	261,33	1,009	9
13	NEt ₂	NEt ₂	NEt ₂	263,35	0,966	9
14	NMe ₂	NMe ₂		177,19	1,070	10
15	NMe ₂			175,17	1,128 ^b	10
16				173,16	1,226 ^b	10
17	NMe ₂	NMe ₂		191,21	1,061	Ce travail
18	NMe ₂			203,22	1,103 ^b	Ce travail
19				215,23		Ce travail
20				299,40		Ce travail
21	NMe ₂	NMe-CH ₂ -CH ₂ -NMe		177,18	1,082	Ce travail
22	NMe ₂	NMe ₂	NEt ₂	207,26	1,001	Ce travail

^a Masse molaire calculée sur la base de C = 12.^b Mesures à l'état surfondu.

Le HMPT 1 Prolabo est purifié selon [7]; la synthèse de la plupart des phosphoramides étudiés ici, et leur purification en vue d'études physicochimiques, ont été décrites précédemment pour les composés 2-4 [8], 5-13 [9] et 14-16 [10].

Les composés azétidinylés 17-19 [11] sont synthétisés à partir d'azétidine

préparée selon [12], et le "cyclo-HMPT" **21** par réaction de $\text{OPCl}_2(\text{NMe}_2)$ sur de la *N,N'*-diméthyl éthylène diamine Aldrich (cf. réf. 13); le produit **22** est obtenu par réaction de la diéthylamine sur $\text{OPCl}(\text{NMe}_2)_2$ (cf. réf. 9). Ils sont purifiés par la méthode générale mise au point antérieurement [9]. Le tri(piperidinyl)phosphine oxyde **20** est un solide cristallisé, hygroscopique, d'origine Aldrich (98% pureté), qui a été utilisé tel quel.

Nous avons déterminé les propriétés physiques suivantes pour le "cyclo-HMPT" **21**, à 25°C: $n_D = 1,47200$; $\epsilon = 32,89$; $\mu_\infty = 4,23$ D (cyclohexane); $\Delta\delta_{\text{CHCl}_3} = 1,70$ ppm (techniques expérimentales: voir réf. 9).

Toxicité des produits

Divers rapports, en particulier ceux de Ashby et al. [14] par une méthode de transformation de cellules in vitro, ont montré le caractère cancérigène potentiel des composés **1**, **13**, **16** et **20** ainsi que l'influence de la structure des phosphoramides sur cette propriété. D'autre part, le caractère toxique, irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires, tant des dérivés de l'antimoine que du DCE, sont bien connus [15]; de plus, ce dernier a été récemment reconnu comme un agent cancérigène vis-à-vis des rats et souris [16].

Appareillage

Conductométrie

Les mesures de conductivité sont réalisées dans un récipient de titrage Metrohm, thermostaté à $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ par circulation; le conductomètre Tacussel CD 7A est équipé d'une sonde de mesure modèle CM05-55G à électrodes en platine, platinées selon Jones et Bollinger [17], et calibrée avec une solution de KCl aqueux 10^{-2} mole l^{-1} [18].

Calorimétrie

Les déterminations d'enthalpies de réaction ou de dissolution sont réalisées avec un système calorimétrique de précision L.K.B., modèle 8700-1, qui est la version commerciale de l'appareil décrit par Sunner et Wadsö [19]; la pièce est thermostatée à $24 \pm 1^\circ\text{C}$, et un préthermostat Lauda S 8/12 permet de maintenir la température du bain à $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$. La cellule en verre (de capacité 25 ml) est remplie de DCE, pur ou contenant env. $3-5 \times 10^{-2}$ mole SbCl_5/l ; le donneur étudié (env. 50-100 μl) est contenu dans une ampoule cylindrique en verre mince, de volume 1 ml env., fermée par un bouchon en caoutchouc siliconé et scellée par de la cire d'abeille. Nous avons utilisé la vitesse d'agitation "rapide" (600 trs min^{-1}).

L'évolution de la température, au cours des étalonnages électriques ou de la réaction, est suivie sur un enregistreur "Servotrace" Sefram; le dépouillement des résultats est réalisé graphiquement sur ces enregistrements, selon la méthode de Dickinson [20].

Les pesées sont effectuées à 10^{-5} g près sur une balance monoplateau Mettler H20T; elles sont corrigées de la poussée d'Archimède de l'air, à partir des masses volumiques rassemblées Tableau 1.

Etalonnage du calorimètre: dissolution du TRIS dans HCl 0,1 M. Une série de déterminations de l'enthalpie de dissolution du Tris(hydroxyméthyl)aminométhane (ou TRIS) dans HCl 0,1 M aboutit à la valeur $\Delta H = -(29756 \pm 37)$ J mole $^{-1}$ [21], en excellent accord avec les valeurs récemment retenues (réf. 22 et réf. citées).

Corrections dues au bris de l'ampoule et à l'évaporation du solvant. Le bris de l'ampoule contenant le donneur s'accompagne d'une variation d'enthalpie due essentiellement [20,23] à l'évaporation du liquide calorimétrique (ici, le DCE avec ou sans SbCl_5) et au flot du liquide pénétrant dans l'ampoule brisée. Nous avons déterminé cette correction, soit par mesure lors du bris d'ampoules scellées ne contenant que de l'air, dans le DCE avec ou sans SbCl_5 ($(-129 \pm 65) 10^{-3}$ J/ampoule), soit par le calcul (cf. réf. 20) à partir de la valeur de la pression de vapeur du DCE [24] (-122×10^{-3} J/ampoule); ces deux valeurs, en bon accord, sont très faibles par rapport aux variations d'enthalpie mesurées. D'autre part, dans la mesure où l'on s'intéresse ici à la différence $\Delta H_r - \Delta H_d$ [cf. formule 4], le terme correctif dû à l'ampoule disparaît; c'est pourquoi on n'en a pas tenu compte dans les valeurs de ΔH_r et ΔH_d du Tableau 3.

RESULTATS ET DISCUSSION

Cas de la triéthylamine

Certaines valeurs des nombres donneurs ont été récemment contestées [6], en particulier pour le HMPT et pour la triéthylamine. C'est pourquoi nous

TABLEAU 2

Conductivité de quelques solutions dans le DCE (25°C; fréquence 1000 Hz)

	$10^6 \chi$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)		$10^6 \chi$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
25 ml DCE	0,65	25 ml DCE + 150 μl SbCl_5 + 75 μl NEt_3	190
25 ml DCE + 70 μl NEt_3 (5×10^{-4} mole)	0,66	25 ml DCE + 13 μl SbCl_5 + 70 μl NEt_3	80
25 ml DCE + 150 μl SbCl_5 (10×10^{-4} mole)	0,95	25 ml DCE + 96 mg Et_4NCl ($5,8 \times 10^{-4}$ mole)	161

avons réalisé une série de mesures calorimétriques avec de la triéthylamine Merck p. synth., purifiée selon [25]; nous n'avons pas observé, sur les enregistrements de nos déterminations calorimétriques, de phénomènes particuliers suggérant une quelconque réaction secondaire, à moins qu'elle ne soit instantanée. Nous obtenons les résultats suivants: $-\Delta H_r = (200,84 \pm 9,2) 10^3 \text{ J mole}^{-1}$, et $-\Delta H_d = -(1,87 \pm 0,05) 10^3 \text{ J mole}^{-1}$; ce qui donnerait $DN = 48,4$ alors que la valeur habituellement citée est 61,0 (réf. 1c; origine incertaine, voir réf. 6) et que des mesures calorimétriques récentes (à -55°C dans le dichlorométhane) conduisent Taft et coll. à adopter la valeur 30,7 [6]. Signalons aussi la valeur 50,7 estimée à partir de corrélation entre DN et des mesures par spectroscopie IR [26].

TABLEAU 3

Résultats des mesures calorimétriques: complexation avec SbCl_5 dans le DCE à 25°C

Produit ^a	$-\Delta H_r^b$ (10^3 J mole^{-1})	$-\Delta H_d^b$ (10^3 J mole^{-1})	$-\Delta H^c$ (10^3 J mole^{-1})	DN ^d ($10^3 \text{ cal mole}^{-1}$)
1	218,7 ± 1,8	8,24 ± 0,08	210,5	50,3
2	203,6 ± 1,4	6,30 ± 0,18	197,3	47,2
3	127,8 ± 1,8	4,20 ± 0,04	123,6	29,5
4	104,1 ± 1,4	3,68 ± 0,02	100,4	24,0
5 ^c	217,1 ± 3,5	-6,15 ± 0,27	223,3	53,4
6 ^e	209,9 ± 0,8	-10,23 ± 0,01	220,1	52,6
7 ^f	232,2 ± 0,8 ^g	-24,17 ± 0,32	256,4	61,3
8	223,6 ± 0,8	9,75 ± 0,20	213,8	51,1
9	216,4 ± 0,2	9,69 ± 1,0	206,7	49,4
10 ^c	240,9 ± 2,0	11,70 ± 0,65	229,2	54,8
11	240,3 ± 2,5	9,38 ± 0,04	230,9	55,2
12	226,1 ± 0,3	8,03 ± 0,03	218,1	52,1
13	204,5 ± 2,4	6,03 ± 0,28	198,5	47,4
14	270,1 ± 0,2	6,28 ± 0,01	263,8	63,0
15	270,1 ± 0,7	3,82 ± 0,01	266,3	63,6
16 ^e	387 ± 1 ^g	4,15 ± 0,06	383	91,5
17	233,3 ± 2,5	10,31 ± 0,15	223,0	53,3
18	240,9 ± 0,5	11,74 ± 0,01	229,2	54,8
19 ^f	220,4 ± 3,5	-12,8 ± 1,1	233,2	55,7
20 ^e	~ 229 ± 4	~ 6,53 ± 0,09	222	53
21	232,6 ± 0,4	4,30 ± 0,30	228,3	54,6
22	212,1 ± 1,5	7,35 ± 0,07	204,8	49,0

^a Structure des produits: voir Tableau 1.

^b Valeur moyenne ± écart expérimental (au moins trois mesures).

^c $\Delta H = \Delta H_r - \Delta H_d$.

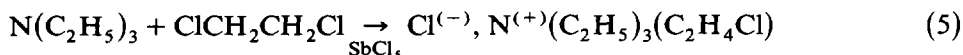
^d $DN = -\Delta H$ en kcal mole⁻¹; 1 cal_{th} = 4,184 J.

^e Mesures à l'état surfondu.

^f Mesures sur le produit solide.

^g Extrapolé à concentration nulle en organophosphoré.

Toutefois, Taft et al. [6] ont envisagé la possibilité d'une réaction de Menschutkin entre la triéthylamine et le DCE, catalysée par SbCl_5 ,



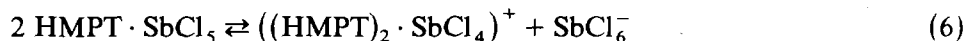
Afin d'éclaircir ce point, nous avons procédé à des mesures conductométriques dans des conditions semblables à celles des mesures calorimétriques. Les résultats, rassemblés dans le Tableau 2, indiquent que la triéthylamine ne réagit pas avec le DCE seul, mais que, dès l'addition d'une très faible quantité de SbCl_5 , on a une réaction instantanée, donnant lieu à une conductivité χ comparable à celle d'une solution de chlorure de tétraéthylammonium $\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ Merck p. synth. dans le DCE. Ceci prouve donc que les résultats obtenus par calorimétrie n'ont pas la signification attendue, et que le DN de la triéthylamine ne peut pas être obtenu par cette technique, sous sa forme utilisée ici.

Cas des composés organophosphorés OPXYZ

Le Tableau 3 rassemble les résultats de nos mesures calorimétriques sur les 22 composés organophosphorés décrits dans le Tableau 1. Les enthalpies molaires de réaction ΔH_r et de dissolution ΔH_d [cf. réactions (2) et (3)] y sont présentées avec l'écart expérimental observé pour au moins 3 mesures; on en déduit l'enthalpie molaire de complexation ΔH [éqn. (4)] et le nombre donneur DN selon Gutmann.

Nous n'avons pas observé en général d'influence de la concentration en donneur organophosphoré sur les valeurs des enthalpies déterminées ici; c'est pourquoi, étant données les concentrations utilisées, nous avons confondu nos résultats avec les enthalpies molaires à dilution infinie. Pour les produits **7** et **16** toutefois, une variation importante de ΔH_r avec la concentration en composé organophosphoré nous a amenés à extrapoler les valeurs expérimentales à dilution infinie. Remarquons d'autre part que la couleur de la solution finale était jaune à brun-rouge, selon les cas.

L'examen de ce Tableau 3 montre une discordance importante dans le cas du HMPT **1**, pour lequel on obtient $\text{DN} = 50,3$ alors que la valeur originale est $\text{DN} = 38,8$ [27]; toutefois notre valeur, obtenue sur un échantillon fraîchement purifié selon [7], est parfaitement reproductible. D'autre part, la conductivité du mélange: 10 ml DCE + 60 μl SbCl_5 + 15 μl HMPT n'est que de $26 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, ce qui rend peu probable l'existence d'une réaction chimique parasite comme dans le cas de la triéthylamine. Des mesures antérieures, en solution dans le nitrobenzène [28], l'acétonitrile ou le nitrométhane [29] ont seulement mis en évidence la formation du complexe $\text{HMPT} \cdot \text{SbCl}_5$, isolable à l'état solide [29,30], et son auto-ionisation [28] selon



Nous avons également étudié la *N*-méthyl pyrrolidone (produit Fluka "purum") pour laquelle nous obtenons: $-\Delta H_r = (123,19 \pm 0,07) 10^3 \text{ J mole}^{-1}$ et $-\Delta H_d = (5,08 \pm 0,02) 10^3 \text{ J mole}^{-1}$, soit $\text{DN} = 28,2$ en bon accord avec la littérature: $\text{DN} = 27,3$ [1c]. Ceci nous conforte dans la validité de nos mesures, d'autant que nous obtenons pour le triéthylphosphate 4: $\text{DN} = 24,0$, valeur très voisine de $\text{DN} = 23,0$ pour le triméthylphosphate et $\text{DN} = 23,7$ pour le tributylphosphate [1c].

Par ailleurs, nos valeurs pour les composés **8**, **9** et **10** sont également en désaccord avec les valeurs publiées (respectivement: $\text{DN} = 38,0$; $45,4$; $47,2$ [31]); nous avons déjà indiqué [9] nos doutes sur la pureté des produits, probablement contaminés par des sels organiques, qui ont servi à obtenir ces derniers résultats.

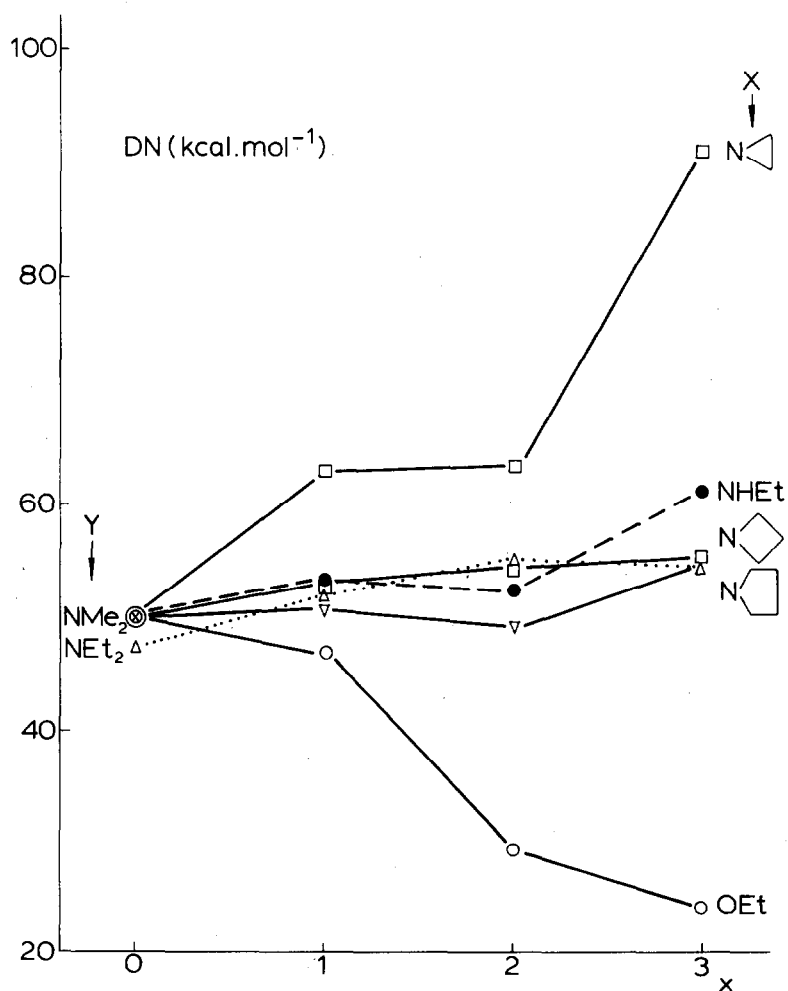
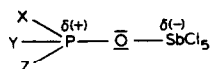


Fig. 1. Influence de la nature des substituents X et Y sur le nombre donneur DN de $\text{OPX}_N \text{Y}_{3-N}$.

On observe, à l'examen du Tableau 3, que la basicité selon Gutmann de plusieurs composés est nettement plus élevée que celle du HMPT: en particulier, le remplacement d'un ou plusieurs groupements NMe_2 par des groupements NHet , $\text{N}\triangleleft$ ou $\text{N}\diamond$ augmente le nombre donneur DN, alors que l'influence des groupements NEt_2 ou $\text{N}\square$ est faible.

Par contre, il n'apparaît pas d'évolution régulière du nombre donneur avec la nature des substituants sur l'atome de phosphore, dans ces séries de phosphoramides (voir Fig. 1). Ceci indique que les effets inducteurs provoqués par les différents substituants ne sont pas seuls déterminants pour la complexation du groupement phosphoryle $\text{P}=\text{O}$ avec SbCl_5 , mais que d'autres effets interviennent et en particulier probablement des effets stériques. L'orientation des substituants autour des liaisons $\text{P}-\text{N}$ (ou $\text{P}-\text{O}$ pour les composés 2, 3 et 4) peut varier en fonction de la nature des substituants, cette orientation étant conditionnée à la fois par l'encombrement stérique et par des interactions électrostatiques; nous avons déjà indiqué [10], à propos de la variation de la constante diélectrique et du moment dipolaire en solution diluée dans un solvant inerte, l'importance de l'orientation des doublets libres des atomes d'azote portés par les substituants dans la série de composés $\text{OP}(\text{NMe}_2)_{3-x}(\text{N}\triangleleft)_x$ ($x = 0-3$; composés 1, 14, 15, 16).

Lors d'une étude par spectroscopies infra-rouge, Raman et de RMN du ^{31}P , Pressl et Schmidt [32] ont montré que les adducts solides $\text{OP}(\text{OMe})_x(\text{NMe}_2)_{3-x} \cdot \text{SbCl}_5$ ($x = 0-3$) existent essentiellement sous la forme-limite



D'autre part, ils ont observé que les variations de la fréquence $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ ainsi que du déplacement chimique du ^{31}P entre les formes libre et liée, présentent une évolution régulière de $x = 0$ à $x = 2$, puis une évolution en sens inverse entre $x = 2$ et $x = 3$; ces résultats seraient probablement dûs plus à la force de la liaison donneur-accepteur qu'à des effets de couplage [32]. Pour expliquer l'évolution de certaines propriétés physiques dans la série $\text{OP}(\text{OEt})_x(\text{NMe}_2)_{3-x}$ ($x = 0-3$) (composés 1 à 4, Tableaux 1 et 3), nous avons déjà évoqué [8] des modifications de conformation privilégiée pouvant résulter à la fois d'effets stériques et des interactions des paires libres des atomes d'oxygène et d'azote; ici, pour ce qui concerne la variation de DN avec la structure, c'est entre $x = 1$ et $x = 2$ que l'on observe un comportement particulier (voir Fig. 1). Il peut s'y ajouter une gêne stérique provenant de SbCl_5 .

La comparaison des DN à l'intérieur de chacune des six séries complètes de composés du type $\text{OPX}_x\text{Y}_{3-x}$ (voir Fig. 1) apporte un argument en faveur

du rôle de la conformation. Le nombre donneur étant une grandeur énergétique, on peut penser que, dans une telle série, ce nombre (ou son logarithme) varierait de façon régulière si seuls intervenaient les effets (essentiellement inductifs ici) des substituants, en vertu de la propriété classique de l'additivité des enthalpies libres par effet inductif. Certaines séries présentent des points anguleux très marqués (voir Fig. 1); nous avons déjà rappelé notre interprétation conformationnelle [10] pour la variation la plus marquée, celle relative à la série $\text{OP}(\text{NMe}_2)_x(\text{N} \triangleleft)_{3-x}$. Il est également intéressant de noter que le dérivé cyclique **21** ("cyclo-HMPT") est légèrement plus basique que le HMPT **1**.

CONCLUSION

L'analyse des résultats précédents montre que la détermination directe, par calorimétrie de dissolution, des nombres donneurs DN selon Gutmann est sujette à quelques limitations. En effet, nous avons mis en évidence par conductométrie la réaction de la triéthylamine avec le solvant (DCE), catalysée par l'acide de Lewis servant de référence (SbCl_5); les amines même tertiaires, ne peuvent donc pas être étudiées par cette technique. Par conséquent, des traces d'amines, présentes comme impuretés dans la base de Lewis étudiée, peuvent perturber la détermination et conduire à une valeur erronée du DN. On conçoit alors l'importance d'une méthode soignée de purification comme celle que nous avons décrite pour les phosphoramides [9]; ceci nous a permis d'obtenir les résultats discutés ci-dessus, que nous estimons donc fiables.

On observe ici que le DN du HMPT est nettement plus élevé que la valeur habituellement retenue. Toutefois, plusieurs des 21 autres phosphoramides étudiés sont encore plus basiques dans cette échelle, en particulier ceux comportant des groupements NHEt , $\text{N} \triangleleft$ ou $\text{N} \diamond$ ainsi que le "cyclo-HMPT"; on ne met cependant en évidence aucune variation systématique de DN en fonction de la nature des substituants sur l'atome de phosphore(V), mais on confirme le rôle important que peut avoir la conformation sur les propriétés physico-chimiques de cette catégorie de composés organophosphorés.

REMERCIEMENTS

Les mesures calorimétriques ont été réalisées par Jean-Claude Bollinger à l'E.N.S.T.A. (Palaiseau). Les auteurs tiennent à remercier le Dr Michel Ducros, groupe de Calorimétrie et Thermochimie, de son accueil amical et de ses conseils avisés pour l'utilisation du matériel.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 (a) V. Gutmann et E. Wychera, *Rev. Chim. Miner.*, 3 (1966) 941.
(b) V. Gutmann, A. Steininger et E. Wychera, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 460.
(c) V. Gutmann, *Electrochim. Acta.*, 21 (1976) 661 et réfs. citées.
- 2 Y.Y. Lim et R.S. Drago, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 202.
- 3 G. Olofsson et I. Olofsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7231.
- 4 R.S. Drago, M.K. Kroeger et J.R. Stahlbush, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 306.
- 5 A.J. Parker, U. Mayer, R. Schmid et V. Gutmann, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 1843.
- 6 R.W. Taft, N.J. Pienta, M.J. Kamlet et E.M. Arnett, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 661.
- 7 J.Y. Gal et T. Yvernault, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 2770.
- 8 J.C. Bollinger, G. Yvernault et T. Yvernault, *J. Solution Chem.*, 7 (1978) 317.
- 9 T. Yvernault, G. Yvernault et J.C. Bollinger, *C.R. Acad. Sci. (Paris) Ser. C*, 287 (1978) 519.
- 10 J.C. Bollinger, G. Yvernault, T. Yvernault, A. Julg et M. Rajzmann, *J. Mol. Struct.*, 69 (1980) 273.
- 11 P.H. Terry et A.B. Borkovec, *J. Agric. Food Chem.*, 21 (1973) 500.
- 12 D.H. Wadsworth, *Org. Synth.*, 53 (1973) 13.
- 13 H. Ulrich, B. Tucker et A.A.R. Sayigh, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1360.
- 14 J. Ashby, J.A. Styles et D. Anderson, *Br. J. Cancer*, 36 (1977) 564.
J. Ashby, J.A. Styles et D. Paton, *Br. J. Cancer*, 38 (1978) 418.
- 15 G.D. Muir (Ed.), *Hazards in the Chemical Laboratory*, Chemical Society, Londres, 2eme éd., 1977.
- 16 National Cancer Institute (U.S.A.), *Bioassay of 1,2-Dichloroethane for Possible Carcinogenicity*, Tech. Rep. No. 55, 1978.
- 17 G. Jones et D.M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 280.
- 18 E. Juhasz et K.N. Marsh, *Pure Appl. Chem.*, 53 (1981) 1841.
- 19 S. Sunner et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959) 97.
- 20 I. Wadsö, *Sci. Tools*, 13 (1966) 33.
- 21 M. Ducros, travaux non publiés: campagne d'étalonnage AFCAT, 1975.
- 22 C.E. Vanderzee, D.H. Waugh et N.C. Haas, *J. Chem. Thermodyn.*, 13 (1981) 1.
- 23 T. Morimoto et M. Kiriki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 3701.
- 24 R.C. Reid, J.M. Prausnitz et T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 3rd éd., 1977.
- 25 J.C. Bollinger et C. Aubineau, *J. Macromol. Sci., Chem.*, 11 (1977) 1159.
- 26 T.R. Griffiths et D.C. Pugh, *Coord. Chem. Rev.*, 29 (1979) 129; voir p. 168.
- 27 V. Gutmann et A. Scherhauser, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 335.
- 28 V. Gutmann et J. Imhof, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 1.
- 29 J.R. Masaguer et J. Sordo, *An. Quim.*, 69 (1973) 1255.
- 30 N. Nishii, Y. Matsumura et R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 59.
- 31 Y. Ozari et J. Jagur-Grodzinski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 295.
- 32 K.D. Pressl et A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 434 (1977) 183.