

UNIVERSITE DE LIEGE
Faculté des Sciences

La spectroscopie des complexes par transfert de charge peut contribuer à l'interprétation du premier potentiel d'ionisation du donneur (éthylènimine, oxyde d'éthylène, sulfure d'éthylène)

Thèse annexe présentée pour l'obtention du grade de docteur
en Sciences Chimiques par
Robert (Paul) LOCHT
1971

Nous voudrions exprimer nos remerciements à Monsieur le Professeur L.
D'OR pour l'intérêt qu'il n'a cessé de manifester à notre travail.

Que Monsieur J. MOMIGMY, Professeur associé, veuille trouver ici nos plus
sincères remerciements pour l'attention qu'il a accordée dans la poursuite de ce
travail.

Nous exprimons notre plus sincère gratitude à Monsieur J. COLLIN, Chargé
de cours associé, et à Monsieur R. CAHAY, Premier assistant, pour les nombreuses et
fructueuses discussions que nous avons eues.

Que Monsieur le Professeur V. DESREUX et Monsieur Cl. HOUSIER,
Premier assistant, veuillent trouver ici l'expression de notre profonde gratitude
pour avoir permis l'utilisation du spectrophotomètre ZEISS, utilisé au cours de ce
travail.

INTRODUCTION.

A. Généralités.

La formation, par l'iode, de solutions différemment colorées suivant la nature du solvant utilisé, attira très tôt l'attention. Ce n'est toutefois que depuis 1947 que l'investigation systématique de ces solutions a été entreprise.

Dès 1948, BENESI et HILDEBRAND ^(1,2) ont observé dans l'ultraviolet une nouvelle bande d'absorption très intense dans le spectre des solutions d'iode dans les solvants aromatiques. Ces observations ont été confirmées et généralisées à de nombreux solvants donneurs ^(3,4).

L'étude de ces solutions par les méthodes spectroscopiques a apporté des données précieuses à l'élaboration et au développement des théories qui ont tenté d'interpréter de manière qualitative, et dans certains cas quantitative, des faits expérimentaux.

Dès 1949, des théories sont élaborées dans le but d'interpréter les nombreux faits expérimentaux. Très tôt, BRACKMANN ⁽⁵⁾ fit appel au mécanisme d'interaction acide-base, dans le sens d'un transfert électronique entre un accepteur d'électron "A" (ou acide de Lewis) et un donneur d'électron "D" (ou base de Lewis). La bande d'absorption, située dans l'ultraviolet, que présentent les solutions d'iode dans les solvants aromatiques, fut d'abord considérée comme caractéristique des complexes formés par les hydrocarbures aromatiques et fut attribuée à une transition déplacée du solvant donneur aromatique ⁽²⁾.

Au contraire, selon BAYLISS ^(6,7), la bande d'absorption ultraviolette de la solution de complexe, n'est autre que la bande d'absorption ultraviolette de l'halogène gazeux, fortement déplacée vers le rouge. Cette théorie n'explique pas le déplacement de la bande visible de l'iode vers le violet.

Dans une première théorie MULLIKEN ⁽⁸⁾ considère que l'absorption dans l'ultraviolet de la solution de complexe n'est autre que la bande d'absorption du solvant. Dès 1952, ce même auteur ⁽⁹⁾ montre que la bande ultra violette de la solution est caractéristique du complexe, et non de ses constituants.

Cette dernière hypothèse a donné naissance à la "théorie des complexes par transfert de charge" et a suscité de très nombreux travaux qui ont permis d'approfondir nos connaissances sur la nature des liaisons intermoléculaires.

Outre les travaux consacrés aux solutions d'iode, qui sont de loin les plus nombreux ^(10,11), de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude des solutions d'autres accepteurs ⁽¹⁰⁾.

Si les complexes intermoléculaires ont d'abord été étudiés en ordre principal

par spectroscopie d'absorption dans le visible et l'ultraviolet , de nombreuses autres méthodes d'investigation seront bientôt appliquées à leur étude, notamment la spectroscopie infrarouge ^(12,13) (pour une mise au point au sujet de ces travaux, voir notamment les références 10,11,13).

B. But du travail.

Sur la base de la théorie de MULLIKEN ⁽⁹⁾, HASTINGS ⁽¹⁴⁾ et McCONNELL ⁽¹⁵⁾ ont montré l'existence d'une relation entre les fréquences des bandes d'absorption des complexes par transfert de charge et le potentiel d'ionisation des donneurs. Ces travaux ont été à l'origine de nombreuses études étendues à d'autres accepteurs tels le 1,3,5 trinitrobenzène ^(16,17), le chloranile ^(16,19,21) et le tétracyanoéthylène ⁽²⁰⁾.

Sur la base de l'une de ces relations ⁽¹⁴⁾, COLLIN ⁽²²⁾ a tenté de prévoir la fréquence de la bande d'absorption des complexes par transfert de charge d'un certain nombre de composés dont les potentiels d'ionisation furent déterminés par impact électronique. Les écarts constatés lors de la comparaison entre les fréquences d'absorption expérimentales et théoriques furent discutés en termes des potentiels d'ionisation adiabatiques et verticaux ⁽²³⁾.

Ultérieurement, plusieurs auteurs ^(48,50) ont eu recours à l'étude des complexes par transfert de charge en vue de la détermination du potentiel d'ionisation des donneurs et dans le but d'interpréter les potentiels d'ionisation déterminés par photoionisation et par la spectroscopie des photoélectrons. A partir du spectre d'absorption des complexes par transfert de charge, il est en effet possible de discuter de l'origine de l'électron transféré ce qui, par l'utilisation d'une relation $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ permet d'obtenir des informations en vue de l'interprétation des potentiels d'ionisation.

Au cours d'un travail récent, PROUVEUR ⁽²⁴⁾ a étudié le cyclopropane, l'oxyde d'éthylène et l'éthylènimine par impact photonique et par la spectroscopie des photoélectrons. De la discussion, relative à l'attribution des potentiels d'ionisation que propose cet auteur, il ressort que si il est raisonnable d'attribuer le premier potentiel d'ionisation à l'enlèvement d'un "pseudo-électron π " dans le cas du cyclopropane, les deux techniques ne permettent pas de décider de la nature de l'électron en cause lors de l'ionisation de l'oxyde d'éthylène et de l'éthylènimine.

Par l'utilisation de la spectroscopie ultraviolette appliquée aux complexes par transfert de charge, nous avons tenté :

1° de faire une critique générale des relations proposées entre les fréquences d'absorption par transfert de charge et les potentiels d'ionisation des donneurs impliqués dans ces complexes.

2° dans les cas particuliers des complexes entre l'éthylènimine, l'oxyde d'éthylène et

le sulfure d'éthylène et l'iode,

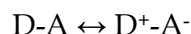
- a) de corréler la fréquence de la bande ultraviolette des complexes par transfert de charge et le potentiel d'ionisation des donneurs respectifs,
- b) d'établir la nature de l'électron impliqué dans le transfert et l'électron participant à l'ionisation.

CHAPITRE I

LA RELATION ENTRE LA FREQUENCE DE LA BANDE D'ABSORPTION PAR TRANSFERT DE CHARGE ET LE POTENTIEL D'IONISATION DES DONNEURS.

Introduction.

La théorie simplifiée des complexes par transfert de charge, proposée par MULLIKEN ^(9,11), décrit ces systèmes en termes d'hybrides de résonance entre une structure non-liante et une structure dative



A l'état fondamental N^(*), la structure d'un complexe du type 1:1, formé à la suite de l'interaction d'une molécule donneur D et d'une molécule accepteur A, est exprimée en première approximation par la relation

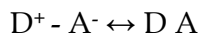
$$\Psi_N = a\Psi_0(D,A) + b\Psi_1(D^+-A^-) \quad (I, 1)$$

où Ψ_0 est la fonction d'onde décrivant la structure non-liante. Elle fait intervenir les interactions de Van der Waals entre dipôles et dipôle-dipôle induit ainsi que les forces de dispersion de London;

où Ψ_1 , représente la fonction d'onde décrivant la structure dative et exprime la répartition des charges électroniques dans l'état ionique D⁺ - A⁻ où un électron du donneur D est transféré vers l'accepteur A; cette fonction contient les interactions coulombiennes (**); a et b sont les coefficients exprimant le poids de la structure non-liante et de la structure dative respectivement. Dans la plupart des cas, et en particulier dans les complexes faibles, la structure non-liante est prépondérante à l'état fondamental. Dans l'expression (I, 1) de Ψ_N

$$a \gg b$$

A l'état excité V^(*) la fonction d'onde représentative du système



est donnée par

$$\Psi_V = a^*\Psi_1(D^+ - A^-) - b^*\Psi_0(D.A) \quad (I, 2)$$

où a^* et b^* représentent les contributions des fonctions Ψ_1 et Ψ_0 respectivement,

^(*)Nous respectons les notations utilisées par MULLIKEN pour désigner l'état fondamental "N" et l'état excité "V".

^(**)MULLIKEN ⁽¹¹⁾ a récemment reconsidérer le problème de l'importance relative des forces électrostatiques (Coulombienne et de polarisation) et les forces "transfert de charge" c'est-à-dire les forces impliquées dans la stabilisation du complexe par résonance.

Ψ_0 et Ψ_1 , sont les fonctions d'onde représentatives de la structure non-liante et de la structure dative respectivement.

A l'état excité, la structure dative est prépondérante

$$a^* \gg b^*$$

Suite à un développement théorique, basé sur les relations (I, 1) et (I, 2), MULLIKEN décrit qualitativement les spectres des complexes par transfert de charge. Si cette théorie, dont nous n'analyserons qu'un seul aspect dans la suite de ce travail, a fait l'objet de plusieurs critiques ⁽¹³⁾, celles-ci sont aujourd'hui incluses dans le cadre d'une théorie plus générale (voir référence 11, pp. 163). En particulier MULLIKEN envisage l'interaction qui donne lieu au complexe par transfert de charge entre molécules isolées (voir référence 11, pp. 217 et 301), ce qui n'est rigoureusement réalisé qu'en phase gazeuse.

§ 1. Schéma énergétique de l'interaction intermoléculaire par transfert de charge.

Au cours de ce paragraphe, nous allons considérer la formation d'un complexe faible du type 1:1, suite à l'interaction de deux molécules neutres D et A.

Dans le cadre de la théorie simplifiée, proposée par MULLIKEN ⁽⁹⁾, nous considérons que le complexe formé constitue un hybride de résonance entre la structure dative [représentée par $\Psi_1 (D^+ - A^-)$] et une structure non-liante [représentée par $\Psi_0 (D, A)$].

Sur la figure (I,1) nous avons représenté un schéma de courbes d'énergie potentielle relative à un complexe entre une molécule D et une molécule A ⁽²⁵⁾.

A distance infinie, l'énergie d'interaction mutuelle entre D et A est nulle. Le niveau d'énergie totale du système est donné par W_∞ .

A un rapprochement des deux molécules D et A à la distance intermoléculaire d'équilibre $R_{(D,A)eq}$, l'énergie de formation est donnée par :

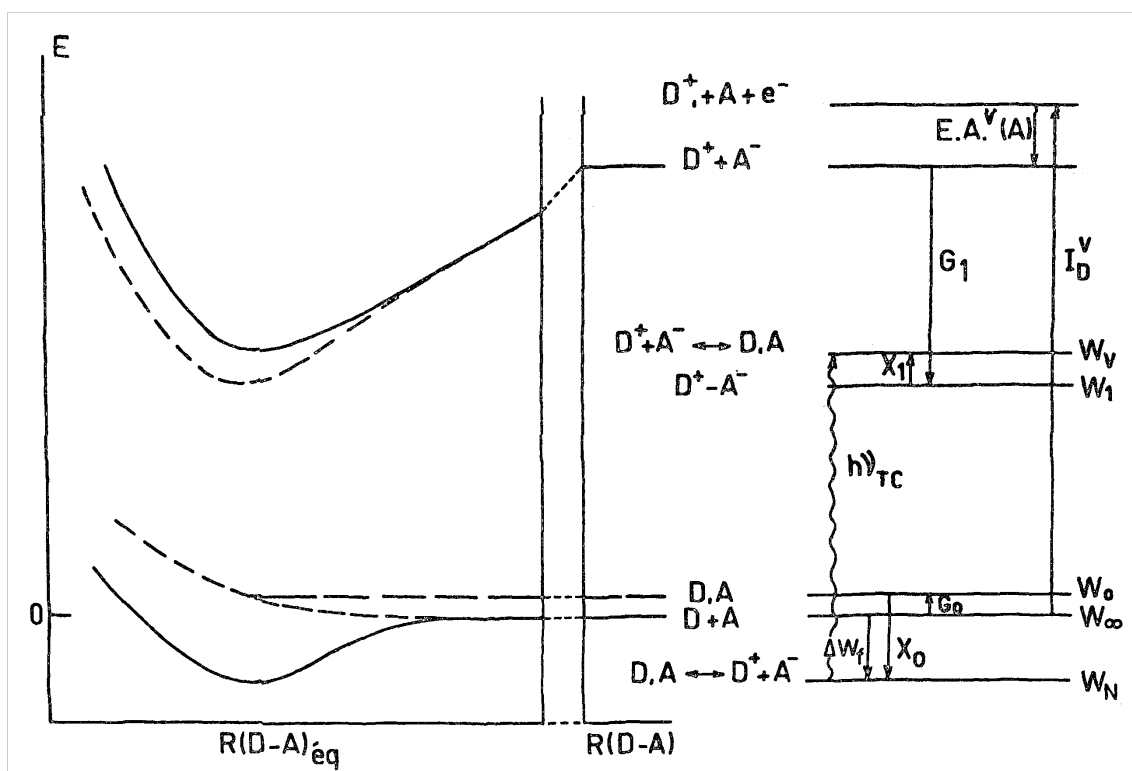
$$\Delta W_f = X_0 + G_0 \quad (I, 3)$$

où G_0 représente l'énergie d'interaction entre les deux molécules D et A lorsque celles-ci sont rapprochées l'une de l'autre dans la configuration non-liante Ψ_0 . Lorsque $R_{(D,A)eq}$ est inférieur aux rayons de Van der Waals, G_0 est positif, correspondant à une répulsion des deux molécules. Généralement G_0 est faible pour des complexes faibles ; X_0 est l'énergie de résonance résultant de l'interaction entre les structures non-liante et dative. Il a été montré que ⁽¹¹⁾

$$X_0 = - \frac{\beta_0^2}{\Delta} \quad (I, 4)$$

où β_0 est l'élément matriciel

FIGURE I. 1



$$\beta_0 = W_{01} - W_0 S_{01} = \int \psi_0^* H \psi_1 dv - \int \psi_0^* H \psi_0 dv \int \psi_0 \psi_1 dv$$

et Δ est la différence

$$W_1 - W_0 = \int \psi_1^* H \psi_1 dv - \int \psi_0^* H \psi_0 dv$$

Le niveau d'énergie W_N associé à l'état fondamental N, peut être représenté par (voir figure I, 1)

$$W_N = W_\infty + \Delta W_f = W_\infty + X_0 + G_0 = W_0 + X_0 \quad (I, 5)$$

Il ressort de la figure (I, 1) que le niveau d'énergie W_V , de l'état excité V du complexe, donnant lieu au transfert de charge, est donné par

$$W_V = W_\infty + I_D^V - EA_A^V + G_1 + X_1 = W_1 + X_1 \quad (I, 6)$$

où I_D^V est le potentiel d'ionisation vertical du donneur,
 EA_A^V est l'électroaffinité verticale de l'accepteur,
 G_1 représente l'énergie d'interaction entre la molécule donneur et la molécule

accepteur dans l'état transfert de charge. La structure dative étant prédominante, le terme G_1 contient principalement l'énergie d'attraction coulombienne entre les deux composantes du complexe^(*)

$$G_1 = \frac{q_D^+ q_A^-}{R_{D^+A^-}} + V \approx \frac{q_D^+ \cdot q_A^-}{R_{D^+A^-}} = E_C \quad (I,7)$$

où q_D^+ et q_A^- sont respectivement la charge positive et la charge négative localisées sur le donneur et l'accepteur, $R_{D^+A^-}$ est la distance qui sépare les centres de gravité des charges positives et négatives à l'équilibre, V est l'énergie de formation d'une liaison autre qu'électrostatique dans la structure dative $\Psi_1 (D^+A^-)$. Cette énergie est négligeable dans les complexes faibles, X_1 est l'énergie de résonance due à la contribution de la structure non-liante à l'état excité V . On montre que, dans les complexes faibles⁽¹¹⁾.

$$X_1 \approx \frac{\beta_1^2}{\Delta} \quad (I,8)$$

$$\text{où } \beta_1 = W_{01} - W_1 S_{01} = \int \Psi_0^* H \Psi_1 dv - \int \Psi_1^* H \Psi_0 dv \int \Psi_0 \Psi_1 dv$$

Suite à l'absorption d'une radiation d'énergie $h\nu$ par le complexe, un électron du donneur est transféré vers l'accepteur. Cette absorption donne naissance à une bande, dite de transfert de charge, caractéristique du complexe.

$$h\nu_{TC} = W_V - W_N \quad (I,9)$$

et par les relations (I, 5) et (I, 6), (I, 9) devient :

$$h\nu_{TC} = W_V - W_N = I_D^V - EA_A^V + G_1 - G_0 + X_1 - X_0 \quad (I,10)$$

qui est la relation entre la fréquence d'absorption par transfert de charge et les paramètres énergétiques du complexe.

En vertu des relations (I, 4) et (I, 8) l'équation (I, 10) peut s'écrire

$$h\nu_{TC} = I_D^V - EA_A^V + G_1 - G_0 + \frac{\beta_1^2 + \beta_0^2}{\Delta} \quad (I,11)$$

où

$$\Delta = W_1 - W_0$$

et d'après la figure (I, 1), nous voyons que :

^(*)voir remarque au bas de la page 6.

$$\Delta = W_1 - W_0 = I_D^V - EA_A^V + G_1 - G_0 \quad (I,12)$$

Compte tenu de la relation (I, 12), l'équation (I, 11) peut s'écrire sous la forme

$$h\nu_{TC} = I_D^V - C_1 + \frac{C_2}{I_D^V - C_1} \quad (I,13)$$

$$C_1 = EA_A^V - G_1 + G_0 \text{ où } EA_A^V$$

où EA_A^V est une constante pour un accepteur donné,

$$C_2 = \beta_1^2 + \beta_0^2$$

Outre une relation entre $h\nu_{TC}$ et I_D^V , MULLIKEN ⁽¹¹⁾ a établi une relation entre $h\nu_{TC}$ et le potentiel d'ionisation adiabatique (I_D^{ad}) du donneur. Si nous posons

$$C_1' = (I_D^{ad} - I_D^V) + EA_A^V - G_1 + G_0 \quad (I,14)$$

nous pouvons écrire

$$h\nu_{TC} = I_D^{ad} - C_1' + \frac{C_2}{I_D^{ad} - C_1'} \quad (I,15)$$

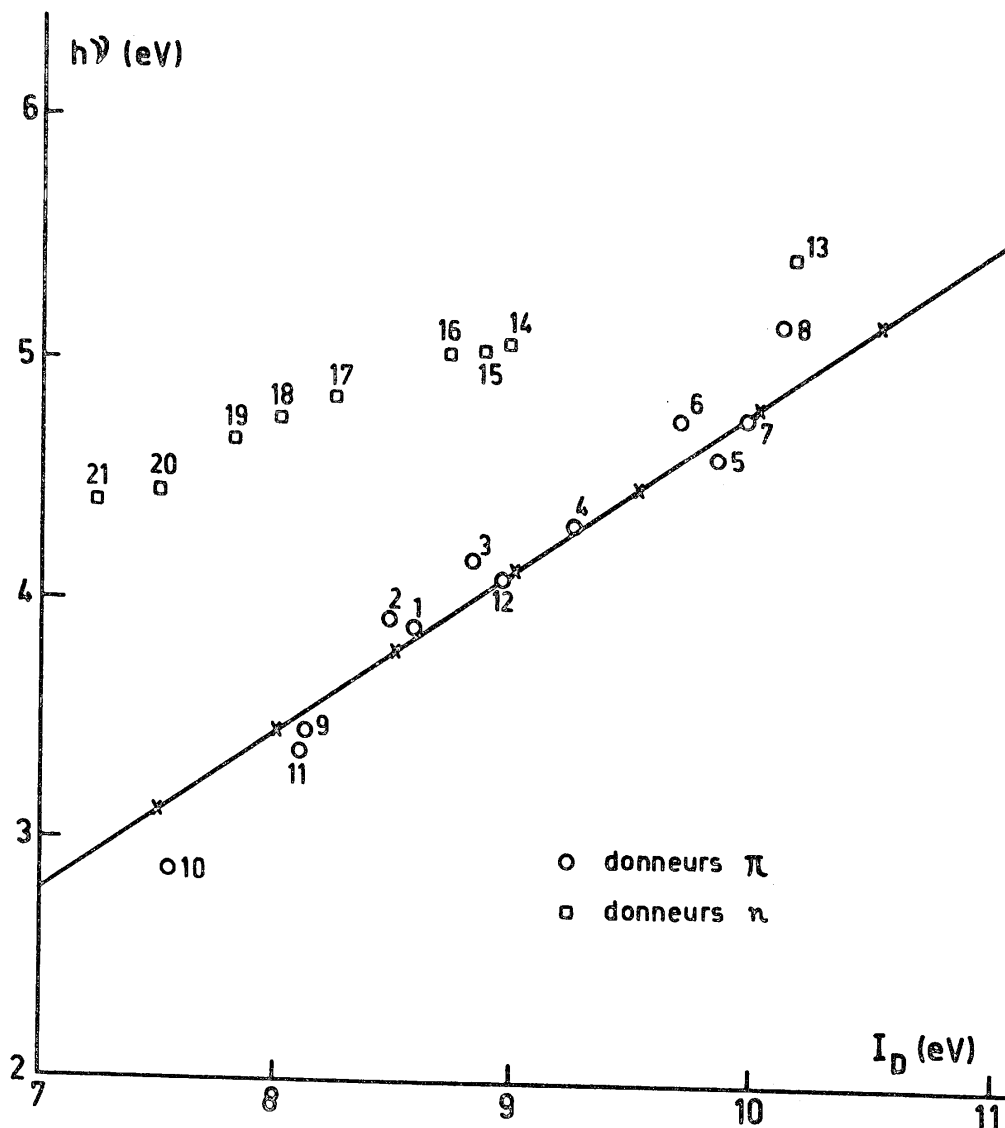
Ainsi que nous l'avons signalé plus haut de nombreux auteurs ont tenté d'établir une relation du type $h\nu_{TC} = f(I_D)$, et ce pour différents accepteurs. La plupart des travaux sont cependant consacrés à l'iode comme accepteur. C'est sur la base de ces derniers que nous poursuivons la discussion des relations (I, 11) et (I, 15).

§2. Faits expérimentaux. Relations empiriques de $h\nu_{TC} = f(I_D)$.

Sur la base des observations expérimentales, différentes relations empiriques, entre les maxima des bandes d'absorption par transfert de charge ($h\nu_{TC}^{max}$) et le potentiel d'ionisation (I_D) des donneurs, ont été proposées. Au cours de ce paragraphe nous discuterons :

- 1° le domaine de validité de ces relations,
- 2° le choix des potentiels d'ionisation des donneurs,
- 3° l'interprétation des potentiels d'ionisation sur la base des données de la spectroscopie ultraviolette des complexes par transfert de charge

FIGURE I. 2



A. Les relations empiriques $h\nu_{TC}^{\max} = f(I_D)$.

Parmi les relations empiriques proposées jusqu'à ce jour, nous distinguerons trois types d'équations :

1° la relation de McCONNELL, HAM et PLATT ⁽¹⁵⁾ qui furent les premiers à établir une relation linéaire simple entre $h\nu_{TC}^{\max}$ et I_D , de la forme

$$h\nu_{TC}^{\max} = aI + b \quad (I, 16)$$

qui peut être obtenue à partir des équations (I, 13) et (I, 15) lorsque

$$I_D - C_1 \gg C_2$$

Sur la figure (I,2) nous avons tracé la droite proposée par McCONNELL et ses collaborateurs, où

$$a = 0,67 \text{ et } b = -1,9 \text{ eV}$$

FIGURE I. 3

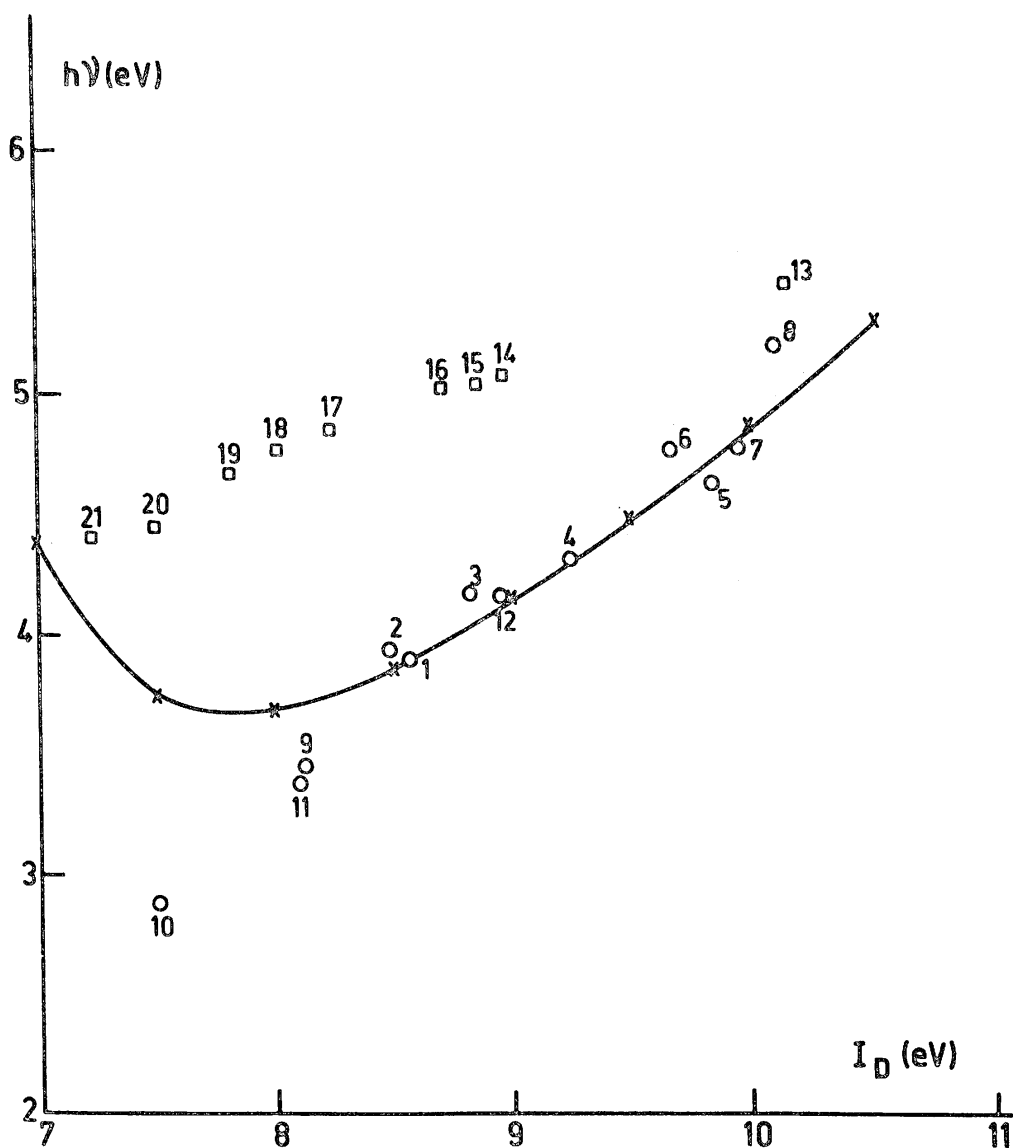
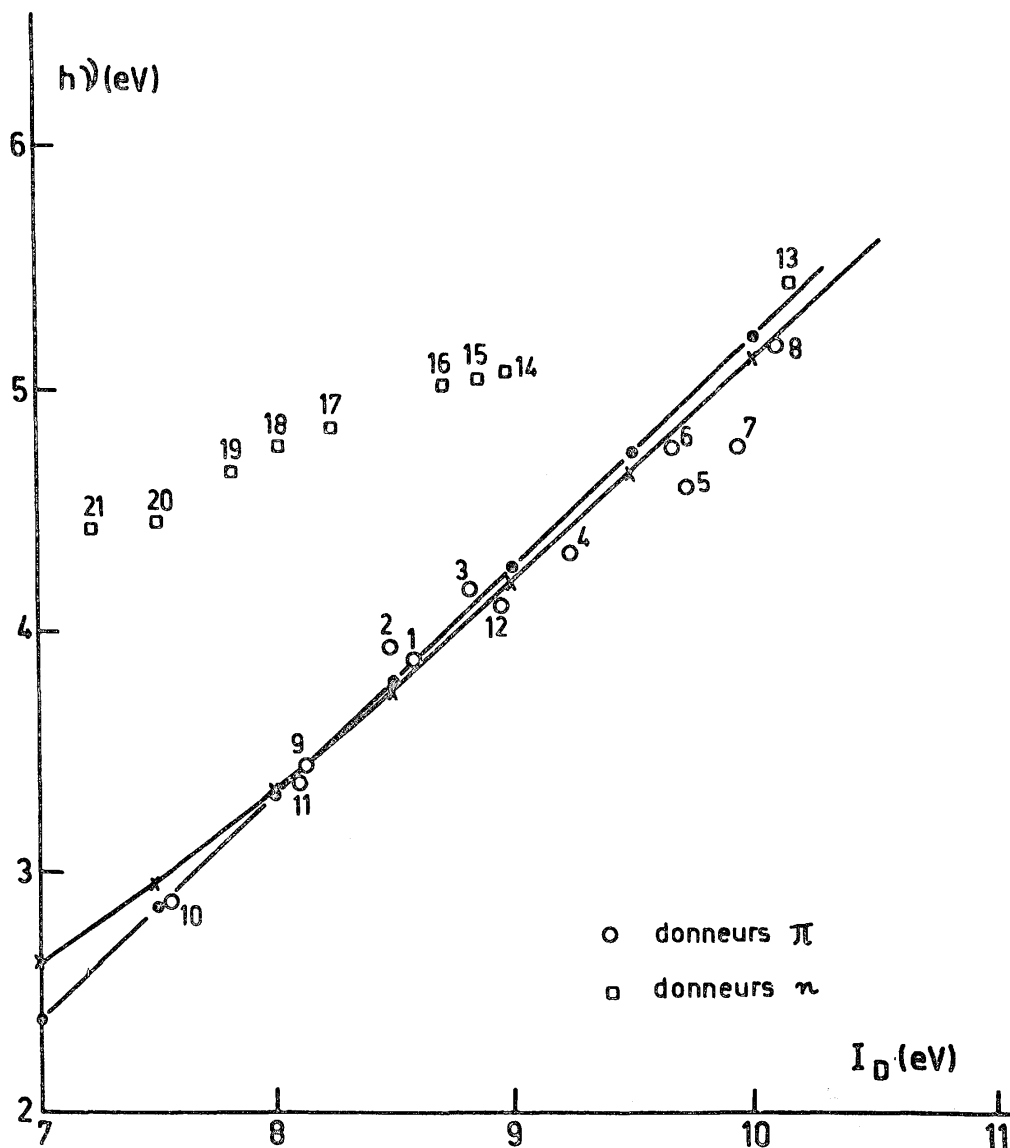


FIGURE I. 4



Dans le but de confronter cette relation avec les données expérimentales, nous avons porté quelques valeurs de $h\nu_{TC}^{max}$ en fonction de I_D pour des complexes par transfert de charge entre I_2 et différents donneurs. Pour ces derniers, nous avons adopté les valeurs les plus récentes des potentiels d'ionisation. Ces données expérimentales sont consignées dans le tableau (I, 1).

Il ressort clairement de la figure (I, 2) que la relation de McCONNELL $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ est vérifiée pour les complexes du type $b\pi - a\sigma$, elle ne l'est pas pour les donneurs à bas potentiel d'ionisation (entre 7eV et 8eV) ni pour les donneurs n , tels les amines. D'autres valeurs des coefficients a et b de la relation ont été proposées ⁽¹⁶⁾.

2° la relation de HASTINGS et ses collaborateurs ⁽¹⁴⁾ qui ont été les premiers à définir une relation du type

$$h\nu_{TC}^{\max} = I_D - C + \frac{2\beta^2}{I_D - C} \quad (I,17)$$

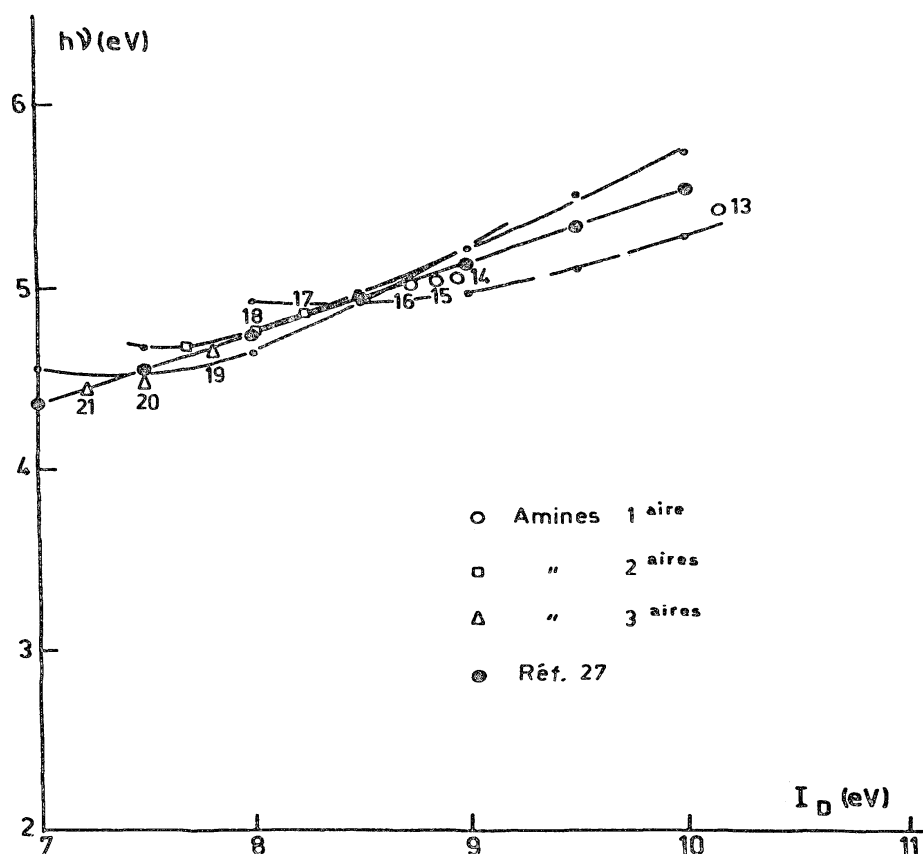
où

$$C = EA_A + e^2 / (R_{DA})_{\text{éq.}}$$

Cette relation n'est valable que si pour un accepteur donné, les valeurs de $(R_{DA})_{\text{éq}}$ et de β sont indépendants de la nature du donneur. En prenant pour β et C , les valeurs de 1,3 eV et 6 eV respectivement, HASTINGS et ses collaborateurs ont pu rendre compte de la plupart des valeurs expérimentales pour de nombreux complexes par transfert de charge entre l'iode et différents donneurs (figure I, 3).

Bien que d'autres relations du type (I, 17) ont été proposées ⁽¹⁶⁾, nous constatons un accord satisfaisant avec l'expérience dans le domaine de 8,5 eV et 10 eV pour les complexes par transfert de charge du type $b\pi - a\sigma$ (figure I, 3 et I, 4). Cependant aucune de ces relations rend compte des points expérimentaux relatifs aux donneurs n tels les amines.

FIGURE I. 5.



3° YADA, TANAKA, NAGAKURA ⁽²⁶⁾ ont étudié en détail les complexes par transfert de charge entre l'iode et certaines amines primaires, secondaires et tertiaires. Ces complexes forts, du type n-σ, sont caractérisés par des valeurs W_1 et de W_0 du même ordre de grandeur. Pour ces complexes, il n'est plus possible d'évaluer l'énergie de résonance dans le cadre de la théorie simplifiée de MULLIKEN ⁽⁹⁾, ce qui a amené YADA et ses collaborateurs à proposer une relation plus générale

$$h\nu_{TC}^{max} = \frac{|(I_D - A)^2 - 4s\beta(I_D - A) + 4\beta^2|^{1/2}}{1 - s^2} \quad (I, 18)$$

applicable au cas particulier des amines. Dans cette équation :

- A représente la somme de l'électroaffinité de l'accepteur et de l'énergie d'attraction entre les deux constituants du complexe.
- s et β sont les intégrales de recouvrement et d'échange entre les orbitales donneur et accepteur d'électrons.

Il faut s'attendre à une décroissance de la valeur de ces trois paramètres, en passant des amines primaires aux amines tertiaires, en raison de l'accroissement de la distance N-I dans les complexes dû au nombre croissant de groupements alkyles. YADA ⁽²⁶⁾ et ses collaborateurs proposent les valeurs suivantes de A, s et β:

	A	s	β (eV)
Amines 1 ^{aires}	9,85	0,327	-2,32
Amines 2 ^{aires}	8,21	0,308	-2,20
Amines 3 ^{aires}	7,60	0,293	-2,09

Sur la figure (I, 5) nous avons tracé les courbes représentatives des équations (I, 18), approximativement vérifiées par les points expérimentaux dont la valeur des coordonnées est consignée dans le tableau (I, 1). Notons qu'à la suite du travail de YADA ⁽²⁶⁾, FOSTER ⁽¹⁷⁾ a déterminé des relations similaires au cours de l'étude des complexes amine-1,3,5-trinitrobenzène.

Si différentes équations ont été proposées, il semble toutefois que les relations linéaires peuvent rendre compte des résultats expérimentaux à condition de noter le caractère spécifique de ces courbes. Ainsi MULLIKEN et PERSON ⁽²⁷⁾ ont proposé, dans le cas particulier des amines, l'équation :

$$h\nu_{TC}^{max} = 0,38 I_D + 1,70 \quad (I, 19)$$

Ces mêmes auteurs⁽¹¹⁾ ont montré que les complexes par transfert de charge entre donneurs n oxygénés et l'iode ont un comportement spécifique et proposent

$$h\nu_{TC}^{\max} = 0,40 I_D + 1,20 \quad (I, 20)$$

qui rend compte des points expérimentaux dont les coordonnées ($h\nu_{TC}^{\max}$, I_D) figurent dans le tableau (I, 2). Les droites représentatives des équations (I, 19) et (I, 20) sont tracées sur la figure (I, 6).

TABLEAU I, 1

Composés	I_D (eV)	Techn.	$h\nu_{\max}$ (eV)	S.L.	Références
Donneurs $b\pi$ et n					
1. O-xylène	8,56	P.I.	3,89	8,88	(33)(2)
2. p-xylène	8,44	P.I.	3,93	8,78	(33)(28)
3. toluène	8,82	P.I.	4,16	9,23	(33)(29)
4. benzène	9,24	P.I.	4,31	9,22	(33)(22)
5. propène	9,72	P.I.	4,59	9,81	(33)(4)
6. cis-	9,65	S	4,75	9,67	(33)(30)
7. trans-dichloro- éthène	9,96	S	4,75	10,00	(33)(31)
8. cyclopropane	10,09	P.I.	5,16	10,53	(33)(4)
9. naphthalène	8,12	P.I.	3,44	8,26	(33)(31)
10. anthracène	7,55	I.E.	2,88	7,55	(33)(31)
11. phénanthrène	8,10	I.E.	3,38	8,10	(33)(31)
12. cyclohexène	8,94	P.I.	4,10	8,95	(33)(32)
13. ammoniac	10,19	S	5,41		(33)(26)
14. méthylamine	8,97	P.I.	5,06		(33)(26)
15. éthylamine	8,86	P.I.	5,03		(33)(26)
16. n-butylamine	8,71	P.I.	5,01		(33)(26)
17. diméthylamine	8,24	P.I.	4,84		(33)(26)
18. diéthylamine	8,01	P.I.	4,76		(33)(26)
19. triméthylamine	7,82	P.I.	4,66		(33)(26)
20. triéthylamine	7,50	P.I.	4,45		(33)(26)
21. n-triisopropylamine	7,23	P.I.	4,41		(33)(26)

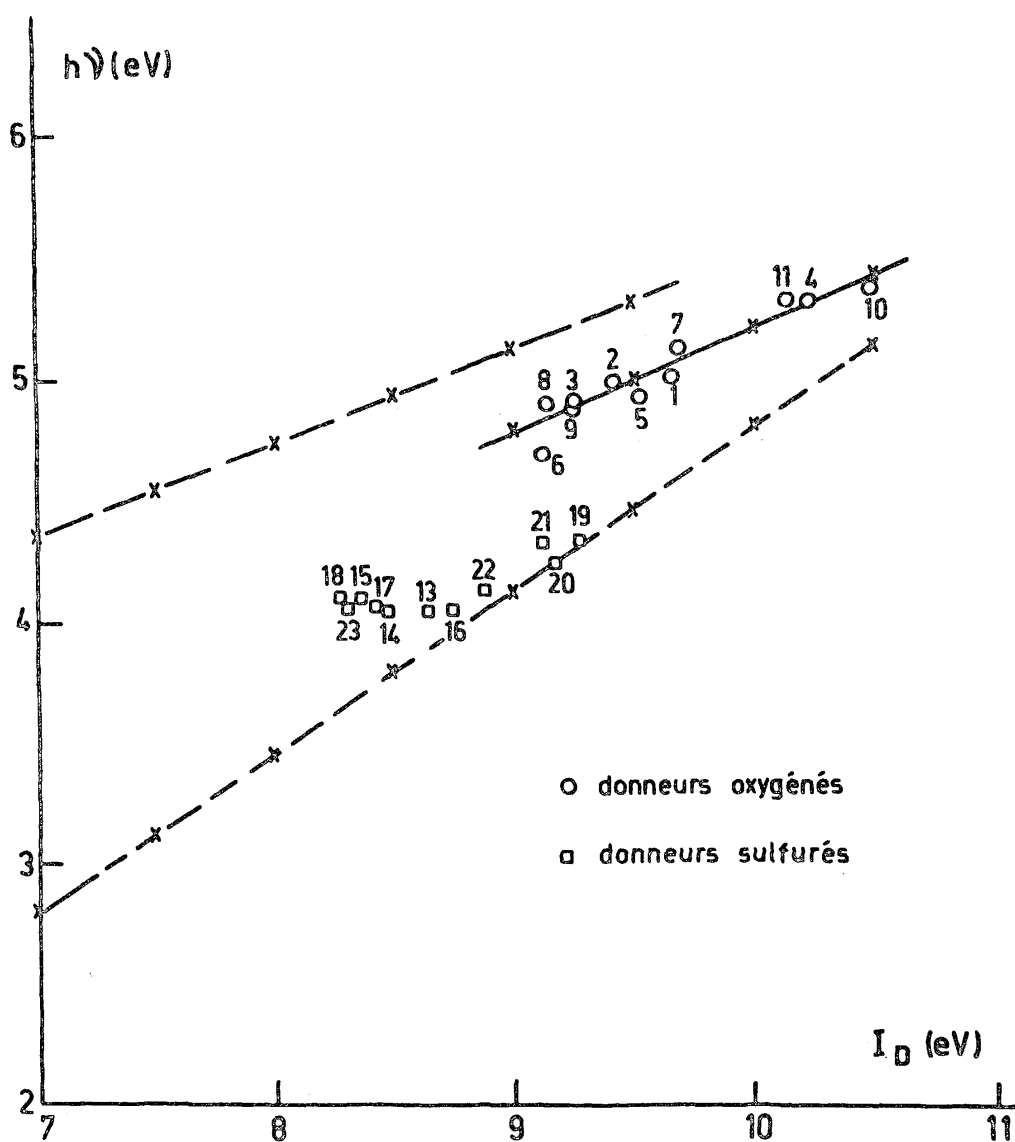
P.I. = photoionisation

S. = spectroscopie

I.E. = impact électronique

S.L. = méthode semi-logarithmique de détermination du potentiel d'ionisation.

FIGURE I. 6



Malgré le nombre relativement restreint de travaux consacrés aux complexes par transfert de charge entre l'iode et les donneurs sulfurés, nous avons rassemblé dans le tableau (I, 2) et sur la figure (I, 6) les données relatives aux composés sulfurés pour lesquels nous disposons simultanément de la fréquence de la bande d'absorption par transfert de charge et des potentiels d'ionisation. Bien que les données soient fragmentaires et peu nombreuses, il est raisonnable de penser que les composés sulfurés ont à leur tour un comportement distinct des composés azotés, oxygénés et des hydrocarbures non-saturés. Le nombre restreint des données expérimentales relatives aux sulfures ne nous permet pas de proposer une valeur des constantes intervenant dans l'équation du type (I, 17).

TABLEAU I, 2

Composés	I_D (eV)	Techn.	$h\nu_{\max}$ (eV)	Références
donneurs n				
1. triméthylène oxyde	9,66	S	5,00	(33)(34)
2. tétrahydrofuranne	9,42	S	4,98	(33)(34)
3. tétrahydropyranne	9,25	S	4,90	(33)(34)
4. propylèneoxyde	10,22	P.I.	5,35	(33)(34)
5. éthyl éther	9,53	P.I.	4,92	(33)(34)
6. dioxanne 1-4	9,13	P.I.	4,69	(33)(35)
7. acétone	9,65	P.I.	5,12	(33)(36)
8. cyclohexanone	9,14	P.I.	4,90	(33)(36)
9. cyclopentanone	9,26	P.I.	4,90	(33)(36)
10. éthanol	10,48	P.I.	5,34	(33)(10)
11. propanol-2	10,15	P.I.	5,31	(33)(14)
12. furanne	8,89	S	3,91	(33)(37)
13. thiacyclobutane	8,64	P.I.	4,05	(44)(38)
14. thiacyclopentane	8,48	P.I.	4,05	(44)(38)
15. thiacyclohexane	8,36	P.I.	4,10	(44)(38)
16. dithiane 1,4	8,75	I.E.	4,06	(45)(40)
17. diéthyl sulfure	8,43	P.I.	4,06	(33)(38)
18. éthyl disulfure	8,27	P.I.	4,10	(33)(39)
19. éthanthiol	9,28	P.I.	4,33	(33)(39)
20. propanthiol	9,19	P.I.	4,24	(33)(41)
21. n-butanthiol	9,14	P.I.	4,33	(33)(41)
22. thiophène	8,86	P.I.	4,16	(33)(37)
23. di-n-propylsulfure	8,30	P.I.	4,06	(33)(42)

P.I. = photoionisation; S = spectroscopie; I.E. = impact électronique.

B.Choix du potentiel d'ionisation.

Dans l'équation qui établit une relation entre le potentiel d'ionisation du donneur I_D et la fréquence du maximum de la bande d'absorption par transfert de charge, MULLIKEN fait intervenir de manière explicite le potentiel d'ionisation

vertical du donneur (I_D^V) voir référence 11, pp. 115 et l'équation I, 13).

Dans un travail consacré aux complexes par transfert de charge entre l'iode et plusieurs donneurs, COLLIN ⁽²³⁾ a tenté d'interpréter l'écart de certains points expérimentaux ($h\nu_{TC}^{max}$, I_D) par rapport à la relation proposée par McCONNELL ⁽¹⁵⁾ en fonction de la différence entre la valeur verticale et la valeur adiabatique du potentiel d'ionisation des donneurs. Il a conclu à la relation $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D^{ad})$ dans la mesure où il est permis de considérer que pour un même accepteur, les grandeurs G_0 , G_1 , β_0 et β_1 sont constantes quelle que soit la nature du donneur. Nous avons montré au paragraphe précédent, que cette dernière approximation n'est valable que dans la mesure où nous considérons des donneurs analogues (composés azotés entre eux, ou oxygénés ou sulfurés ou hydrocarbures non-saturés).

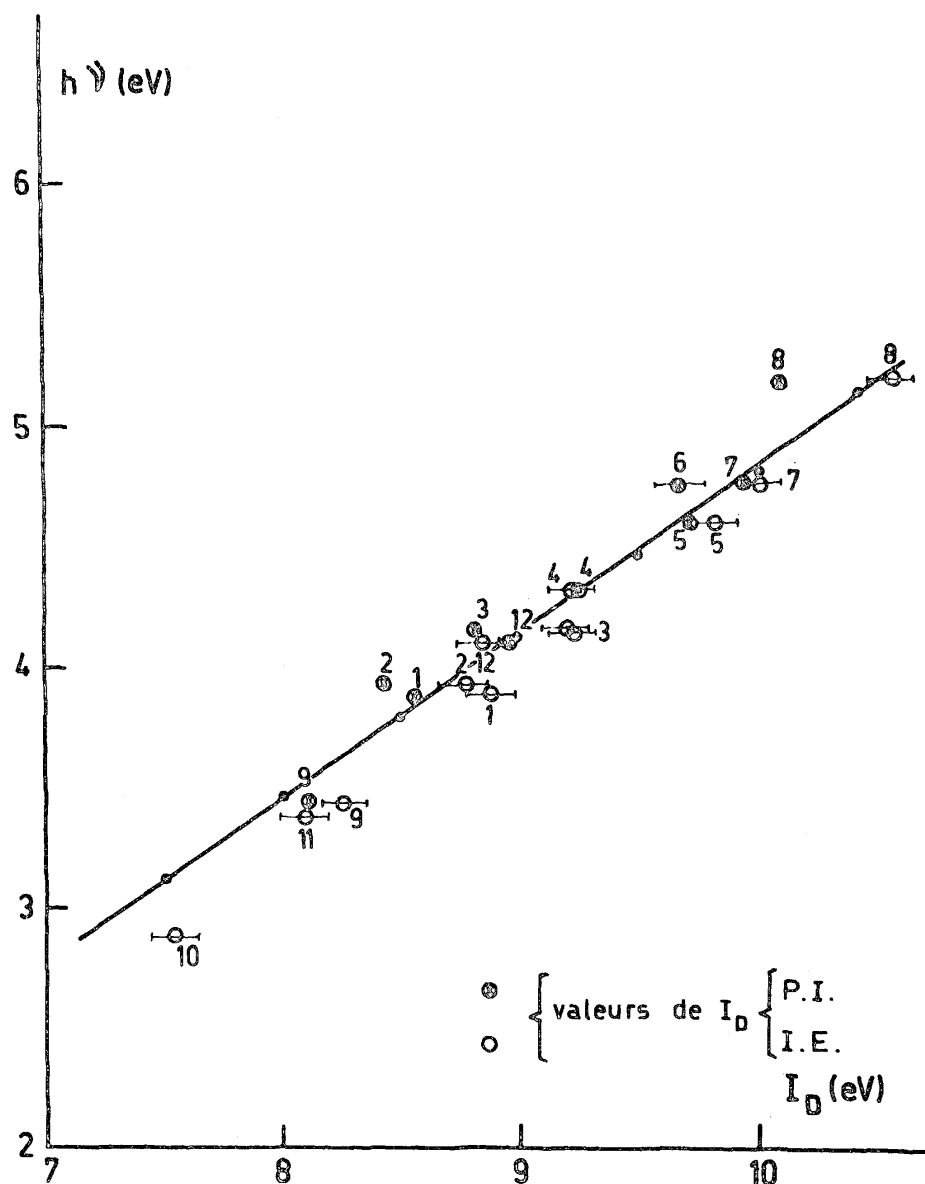
Ainsi que l'a montré MOMIGNY ⁽⁴⁶⁾ le potentiel d'ionisation d'une molécule peut être caractérisée par une valeur verticale (correspondant à la transition, la plus probable entre la molécule et l'ion moléculaire) et par une valeur adiabatique (correspondant à la transition entre les niveaux vibroniques fondamentaux de la molécule et de l'ion moléculaire). Il est admis que l'écart entre les valeurs des potentiels d'ionisation obtenues par impact électronique et par impact photonique (photoionisation, photoélectrons, spectroscopie UV) trouve principalement son origine dans le fait que par impact électronique on mesure le potentiel d'ionisation vertical (I_D^V) tandis que par impact photonique la valeur du potentiel d'ionisation obtenue est voisine de la valeur adiabatique ou égale à celle-ci. Dans certains cas, l'égalité $I_D^V = I_D^{ad}$ est observée.

Nous avons porté dans la figure (I, 7) les valeurs du maximum des bandes d'absorption par transfert de charge pour différents complexes, en fonction des potentiels d'ionisation déterminés par impact électronique et par photoionisation. Notons que dans les figures (I, 1) à (I, 5) nous avons porté $h\nu_{TC}^{max}$ en fonction des potentiels d'ionisation déterminés principalement par photoionisation ou par spectroscopie.

De l'examen de la figure (I, 7), il faut conclure que si un écart notable est constaté entre certaines valeurs de I_D (voir tableau I, 1), la validité de la droite proposée par McCONNELL ⁽¹⁵⁾ n'est pas affectée. Cette conclusion est d'autant plus valable si nous tenons compte du fait que les valeurs de I_D , obtenues par impact électronique sont affectées d'une erreur de 0,1 eV à 0,2 eV.

Nous devons relever ici une deuxième cause qui serait à l'origine de certaines anomalies observées lorsqu'on porte $h\nu_{TC}^{max}$ en fonction du potentiel d'ionisation du donneur : elles pourraient trouver leur origine dans le recouvrement de deux bandes d'absorption par transfert de charge^(20,47).

FIGURE I. 7



En conclusion nous pouvons dire que dans le domaine de la précision des mesures expérimentales du potentiel d'ionisation des molécules et de la fréquence du maximum des bandes d'absorption, il est malaisé de décider que la valeur de I_D intervenant dans les relations empiriques (I, 16 à I, 20), doit être la valeur verticale plutôt que la valeur adiabatique. Il nous est par conséquent impossible de décider si la relation théorique, proposée par MULLIKEN, est vérifiable par l'expérience.

C. Interprétation des potentiels d'ionisation sur la base des données fournies par l'étude des spectres par transfert de charge.

Dans le cas où le donneur est caractérisé par deux (ou plusieurs) potentiels d'ionisation voisins, est-il possible à partir de l'étude des spectres d'absorption par transfert de charge, et notamment à l'aide des relations $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$, d'obtenir une information sur l'origine de l'électron impliqué dans ces processus ? C'est de la réponse à cette question que dépendra la possibilité de résoudre le problème posé par l'interprétation des premiers potentiels d'ionisation du donneur.

Dans le but de discuter du choix du potentiel d'ionisation, et par suite de la nature de l'électron transféré au cours de la formation du complexe, lorsque le donneur présente plusieurs potentiels d'ionisation voisins, nous nous baserons sur les études consacrées aux azines. Dans le tableau (I, 3) figurent les maxima des bandes d'absorption par transfert de charge entre les azines et l'iode, ainsi que les potentiels d'ionisation. Dans le cas des azines nous distinguons un premier potentiel d'ionisation, voisin de 9 eV et un second voisin de 10 eV. Ces deux potentiels d'ionisation pourraient correspondre l'un à l'enlèvement d'un électron "n" de la paire non-liante localisée sur l'atome d'azote, l'autre à l'ionisation du cycle aromatique(π).

TABLEAU I,3

Composés	I_D (eV)	Techn.	λ_{max} (m μ)	$h\nu$ (eV)	Réf.
1. pyridine	9,26;10,5	P.I.	235	5,27	(33)(48)
2. pyrimidine	9,36;10,2	P.I.	237-246	5,23- 5,03	(33)(48)
3. pyrazine	9,29;10,4	P.I.	242	5,12	(33)(48)
4. pyrrole	8,2	P.I.	360-285	3,44- 4,35	(33)(37)

Dans le but d'interpréter les potentiels d'ionisation des azines KRISHNA et CHOWDHURY (48) ont étudié les complexes par transfert de charge entre les azines monocycliques (pyridine, pyrimidine et pyrazine) et l'iode. Exception faite pour la pyrimidine, les bandes d'absorption par transfert de charge entre les azines et l'iode sont larges et caractérisées par un seul maximum. Dans le cas de la pyridine (48,19) la bande d'absorption présente une forte asymétrie vers le visible.

Le parallélisme existant entre les valeurs des constantes de stabilité de ces complexes et le pK_a des donneurs, semble indiquer que les azines sont des donneurs n. Cependant les potentiels d'ionisation obtenus à partir de l'utilisation de la relation $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$, proposée par McCONNELL (15) et HASTINGS (14), ne correspondent pas aux valeurs des premiers potentiels d'ionisation mesurés par

impact électronique pour ces molécules. Les valeurs de ces potentiels, à supposer qu'elles vérifient la relation empirique, seraient de plus classées dans un ordre différent du classement expérimental. KRISHNA et CHOWDHURY ⁽⁴⁸⁾ aboutissent à la conclusion que le premier potentiel d'ionisation, observé au voisinage de 9 eV pour les azines, est relatif à l'ionisation du cycle aromatique.

EL-BAYOUMI et KHALIL ⁽⁵⁰⁾ ont étudié les complexes par transfert de charge de l'acridine et de la phénazine avec l'iode et le chloranile comme accepteurs. L'étude des complexes du type n et π respectivement formés avec ces deux accepteurs, devrait permettre de distinguer les différents potentiels d'ionisation. Par l'utilisation de la relation proposée par HASTINGS ⁽¹⁴⁾, relative à l'iode, et par PETICOLAS ⁽¹⁹⁾ relative au chloranile, ces auteurs attribuent le premier potentiel d'ionisation de l'acridine et de la phénazine à l'enlèvement d'un électron d'une orbitale π du noyau aromatique.

MULLIKEN ⁽⁵¹⁾ a consacré une étude à interprétation détaillée de l'allure de la bande d'absorption par transfert de charge entre la pyridine et l'iode. L'asymétrie de cette bande d'absorption est attribuée au transfert d'un électron π du cycle aromatique. Signalons qu'il a été montré ^(51,52,53) par spectroscopie vibrationnelle et diffraction des rayons X que le complexe pyridine-iode est du type n - σ , par transfert d'un électron non-liant localisé sur l'atome d'azote, vers l'iode.

YENCHA et EL-SAYED ⁽⁵⁴⁾ ont étudié la pyridine et les diazines par photoionisation. Ces auteurs attribuent les potentiels d'ionisation voisins de 9 eV à l'ionisation du cycle aromatique (π) et l'enlèvement d'un électron de la paire non-liante de l'azote (n) correspond aux potentiels d'ionisation voisins de 10 eV. Cette interprétation est confirmée par :

- 1° la convergence de deux séries de Rydberg dans la pyridine, l'une vers 9,25 eV et l'autre vers 10,25 eV ⁽⁵⁵⁾,
- 2° l'observation de la même fréquence de vibration dans la série de Rydberg, observée dans le benzène et la pyridine, convergeant à 9,25 eV.

GOFFART, MOMIGNY et NATALIS ⁽⁵⁷⁾ ont étudié la pyridine par photoionisation et par la spectroscopie des photoélectrons. Ces auteurs attribuent le premier potentiel d'ionisation à l'enlèvement d'un électron π à l'orbitale $1a_2(\pi)$ localisé sur le cycle aromatique. Un argument supplémentaire en faveur de cette interprétation est la détermination d'un deuxième potentiel d'ionisation à 9,56 eV attribué à l'arrachement d'un électron d'une orbitale $2b_1(\pi)$, provenant de la levée de la double dégénérescence de l'orbitale $e_{1g}(\pi)$ caractérisant la molécule de benzène.

Dans un travail récent, DEWAR et WORLEY ⁽⁵⁶⁾ ont étudié les azines par la spectroscopie des photoélectrons. En vue d'interpréter les potentiels d'ionisation, ces auteurs recourent aux méthodes de la chimie théorique. Leurs résultats sont consignés dans le tableau (I, 4).

TABLEAU I, 4

	Théorie		Expérience	
	P.I. (π)	P.I. (n)	P.I. (π)	P.I. (n)
1. pyridine	9,65	9,66	9,31	10,45
2. pyrazine	9,61	9,70	9,36	10,15
3. pyrimidine	10,12	9,70	10,39	9,42

Exception faite pour la pyrimidine, le premier potentiel d'ionisation des azines est attribuée par ces auteurs à l'enlèvement d'un électron π du cycle aromatique. Il est clair que le calcul théorique de différences aussi petites que le centième d'électron-volt ne peut pas permettre une interprétation correcte de potentiels d'ionisation qui diffèrent de près d'un électron-volt. Il convient donc de trouver d'autres arguments sérieux en faveur ou en défaveur des attributions proposées par DEWAR et WORLEY ⁽⁵⁶⁾.

BAKER et TURNER ⁽⁵⁸⁾, suite à l'étude des composés aromatiques hétérocycliques, par la spectroscopie des photoélectrons, interprètent le premier potentiel d'ionisation des diazines par l'enlèvement d'un électron π du cycle.

Dans le diagramme des orbitales moléculaires, obtenu à la suite du calcul théorique de la structure électronique de la pyridine et de la pyrazine, CLEMENTI ⁽⁵⁹⁾ conclut que si dans la pyridine c'est une orbitale π du cycle aromatique qui est à l'origine du premier potentiel d'ionisation, dans la pyrazine par contre, c'est une orbitale non-liante, localisée sur l'un des atomes d'azote, qui est la plus élevée dans les niveaux d'énergie.

Si les travaux consacrés à la photoionisation ^(54,57) et à la spectroscopie des photoélectrons ^(56,58) s'accordent à attribuer le premier potentiel d'ionisation de la pyridine (9,26eV) à l'enlèvement d'un électron π du cycle aromatique, les attributions sont divergentes dans le cas de la pyrimidine et de la pyrazine.

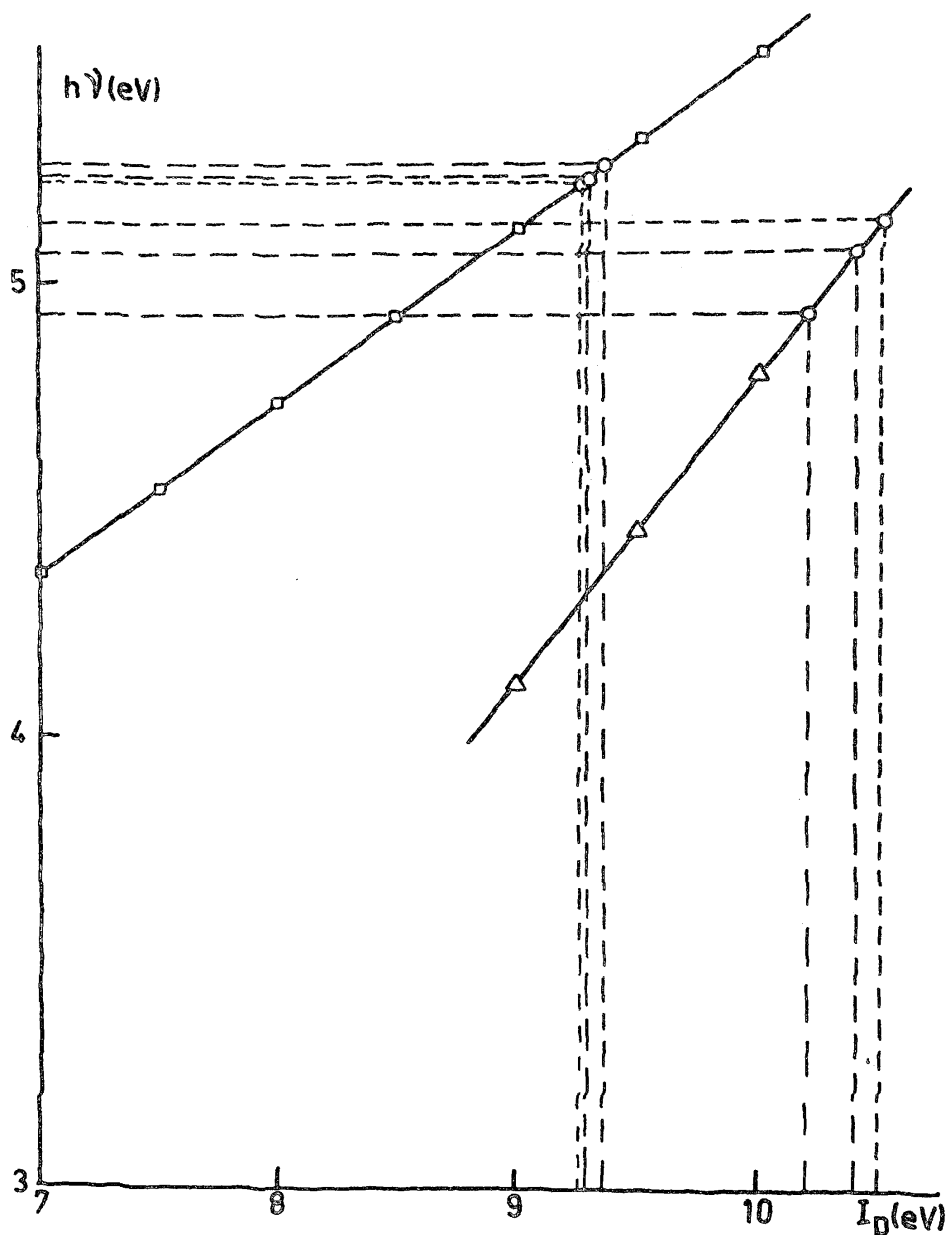
La principale critique que nous formulons à l'encontre des conclusions obtenues par les études des spectres d'absorption par transfert de charge, est l'utilisation par leurs auteurs^(48,50) des seules relations proposées par McCONNELL ⁽¹⁵⁾ et HASTINGS ⁽¹⁴⁾. Dans la suite de la présente discussion, nous réexaminerons les données relatives aux complexes azines-iode à la lumière des conclusions déduites au paragraphe 2, B et relative à la spécificité des relations $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$.

Si nous portons les potentiels d'ionisation de la pyridine (9,26eV), de la pyrazine (9,29eV) et de la pyrimidine (9,36eV), nous obtenons au moyen de la

relation de MULLIKEN ⁽²⁷⁾ relative aux donneurs "n", la position du maximum des bandes d'absorption des complexes entre les trois azines et l'iode (figure I, 8). Les maxima, déterminés de cette manière, sont situés à 5,22 eV ($\lambda = 237 \text{ m}\mu$), 5,23 eV ($\lambda = 236 \text{ m}\mu$) et 5,26 eV ($\lambda = 236 \text{ m}\mu$) respectivement.

Lorsque nous portons les deuxièmes potentiels d'ionisation de ces mêmes composés, soit 10,2 eV (pyrimidine), 10,4 eV (pyrazine) et 10,5 eV (pyridine), et par l'utilisation de la droite proposée par McCONNELL⁽¹⁵⁾ relative aux donneurs " π ", la position des maxima des bandes d'absorption est définie à 4,94 eV ($\lambda = 251 \text{ m}\mu$), 5,06 eV ($\lambda = 245 \text{ m}\mu$) et 5,12 eV ($\lambda = 242 \text{ m}\mu$) (figure I, 8).

FIGURE I. 8



Dans le tableau (I, 5) nous avons rassemblé les mesures expérimentales en regard des prévisions que nous venons d'établir.

TABLEAU I, 5

Composés	1 ^{er} P.I.			2 ^{ème} P.I.		
	P.I. (eV)	$\lambda_{théor.}$ m μ	$\lambda_{exp.}$ m μ	P.I. (eV)	$\lambda_{théor.}$ m μ	$\lambda_{exp.}$ m μ
pyridine	9,26	237	235	10,5	242	**
pyrazine	9,29	236	242(*)	10,4	245	242*
pyrimidine	9,36	236	237	10,2	251	246

* dans le cas de la pyrazine, la valeur de 242 m μ est une valeur de λ moyenne (réf. 48).

** dans le cas de la pyridine on observe un élargissement du côté des grandes longueurs d'onde (réf.51).

Du tableau (I, 5) il apparaît :

1° un accord satisfaisant entre les positions, déterminées expérimentalement, du maximum des bandes d'absorption par transfert de charge relatives à la pyridine, pyrazine et pyrimidine, et les positions déterminées par l'utilisation des relations spécifiques aux donneurs du type n et du type π .

2° un rapprochement des maxima des bandes permettant de rendre compte qualitativement des observations expérimentales. En effet la différence $\Delta\lambda_{TC}^{max}$ décroît de la pyrimidine ($\Delta\lambda = 15$ m μ) à la pyrazine ($\Delta\lambda = 8$ m μ) et à la pyridine ($\Delta\lambda = 5$ m μ). Dans la pyrimidine la séparation $\Delta\lambda$ observée est de 9 m μ . La bande d'absorption, attribuée par MULLIKEN ⁽⁵¹⁾ au transfert d'un électron π , responsable d'une asymétrie observée au côté des grandes longueurs d'onde de la bande à 235 m μ , serait située à 242 m μ .

De plus, le maximum de la bande d'absorption, observée dans la pyrazine a été déterminée à 242 m μ ⁽⁴⁸⁾. Cette longueur d'onde constituerait une moyenne des positions de deux bandes non-résolues. Si nous déterminons la position moyenne de la bande d'absorption à 236 m μ et 245 m μ , nous obtenons une longueur d'onde moyenne de 241 m μ .

A la suite de l'analyse des données fournies par la spectroscopie des complexes par transfert de charge entre les trois azines considérées et l'iode et de l'utilisation des relations $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ appropriées, nous sommes amenés à

conclure que

1° les potentiels d'ionisation voisins de 9,5 eV sont attribuables à l'enlèvement d'un électron localisé principalement sur l'une des orbitales moléculaires non-liantes de l'azote (électron n),

2° les potentiels d'ionisation voisins de 10,5 eV seraient dus à l'enlèvement d'un électron liant provenant du cycle aromatique (électron π).

Dans le cas de la pyridine, les conclusions déduites de notre examen du complexe par transfert de charge pyridine-iode, sont diamétralement opposées aux interprétations données par les travaux théoriques et expérimentaux de photoionisation, de la spectroscopie des photoélectrons et de la spectroscopie UV. Si les interprétations des deux premiers potentiels d'ionisation de la pyrimidine et de la pyrazine par ces mêmes méthodes sont contradictoires, il faut conclure que la spectroscopie par transfert de charge ne permet pas, tout au moins dans le cas précis des azines, de lever l'indétermination.

CHAPITRE II

TENTATIVE D'INTERPRETATION DU POTENTIEL D'IONISATION DE L'ETHYLENIMINE, DE L'OXYDE D'ETHYLENE ET DU SULFURE D'ETHYLENE.

Suite aux discussions faites au cours du premier chapitre et relatives à l'utilisation des relations $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$, nous tenterons de rechercher l'origine du potentiel d'ionisation de l'éthylènimine, de l'oxyde d'éthylène et du sulfure d'éthylène sur la base de l'étude des spectres d'absorption ultraviolet des complexes par transfert de charge formés entre ces composés comme donneurs et l'iode comme accepteur. Nos résultats seront confrontés avec les conclusions des travaux théoriques et expérimentaux antérieurs, par photoionisation et de spectroscopie photoélectronique.

§1. Partie expérimentale.

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre CARL ZEISS RPQ 20A (double faisceau, double passage) entre 650 m μ et 200 m μ . L'instrument est équipé de deux sources lumineuses, une lampe à incandescence (utilisée entre 650 m μ et 350 m μ) et une lampe à hydrogène (utilisée entre 350 m μ et 200 m μ). Les solutions à étudier sont introduites dans des cellules de quartz de 10 mm d'épaisseur, munies d'un bouchon en téflon. Dans les trois cas étudiés nous avons successivement enregistré (i) le spectre du solvant pur, (ii) le spectre d'absorption du donneur en solution, (iii) le spectre de l'iode en solution, (iv) le spectre d'absorption de la solution solvant-donneur-iode et (v) le spectre de ces dernières solutions après dix-huit heures. Au cours des enregistrements des spectres (ii) à (v), le solvant pur a été pris comme référence. Le solvant utilisé au cours de nos expériences, est le n-heptane MERCK pour spectroscopie, séché sur sodium.

Nous avons utilisé de l'iode MERCK bisublimé, pour analyse, conservé sous atmosphère sèche (au moyen de P₂O₅) dans un dessiccateur.

Les donneurs étudiés, l'éthylènimine, l'oxyde d'éthylène et le sulfure d'éthylène, nous ont été fournis par la firme FLUKA A.G. Ces produits ont été purifiés comme suit :

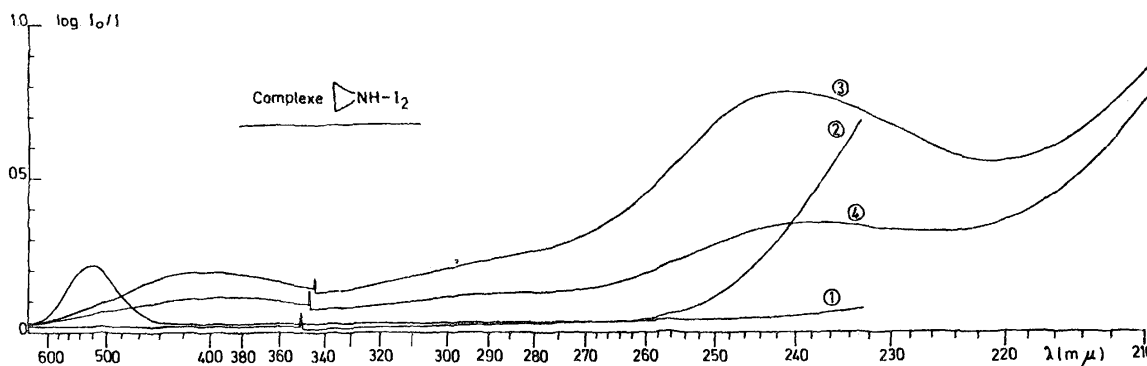
- a) l'éthylènimine, a été distillé sous vide et la pureté du produit de la distillation a été contrôlée par spectrométrie de masse. De manière à maintenir l'échantillon exempt d'humidité, le produit est conservé dans un dessiccateur sur KOH ⁽⁶⁰⁾.
- b) l'oxyde d'éthylène a été distillé sous vide et la pureté du distillat a été vérifiée au spectromètre de masse. L'oxyde, dont la température d'ébullition est de 10,5°C, a été conservé dans la carboglace. Les solutions d'oxyde seront faites à la même température.
- c) le sulfure d'éthylène a été distillé sur colonne avant l'utilisation. La pureté a été vérifiée par spectrométrie de masse. Le produit obtenu, stable durant deux à trois

jours, a été conservé sous dessiccateur.

Des précautions ont dû être prises à l'égard de la contamination des produits par l'humidité. Au cours de leur étude par la spectroscopie d'absorption par transfert de charge dans l'ultraviolet des amines avec l'iode, YADA et ses collaborateurs ⁽²⁶⁾ ont noté que de faibles quantités d'eau sont responsables de l'apparition d'ions I_3^- dont les bandes d'absorption intenses sont situées à 360 m μ et 290 m μ ^(61,62). C'est la raison qui est à l'origine de l'attention particulière que nous avons accordée à l'obtention de produits secs. De plus nous avons veillé à utiliser des ballons jaugés, des pipettes et des cellules de quartz séchés à l'air sec avant utilisation et conservés sous dessiccateur (agent desséchant P_2O_5).

Exception faite pour l'oxyde d'éthylène, nous avons préparé les solutions standards par dissolution d'une quantité, pesée exactement, dans le n-heptane, dans un ballon jaugé de 50 ml. Les solutions sont préparées par prélèvement d'un volume déterminé et par dilution.

FIGURE II, 1
Complexe par transfert de charge Ethylènimine-Iode.



1. solution $3,5 \times 10^{-3}$ mol./l. en éthylènimine dans le n-heptane.
2. solution $1,0 \times 10^{-4}$ mol./l. en iode dans le n-heptane.
3. solution $3,5 \times 10^{-3}$ mol./l. en éthylènimine et $3,5 \times 10^{-5}$ mol./l. en iode.
4. solution $3,2 \times 10^{-3}$ mol./l. en éthylènimine et $1,7 \times 10^{-5}$ mol./l. en iode.

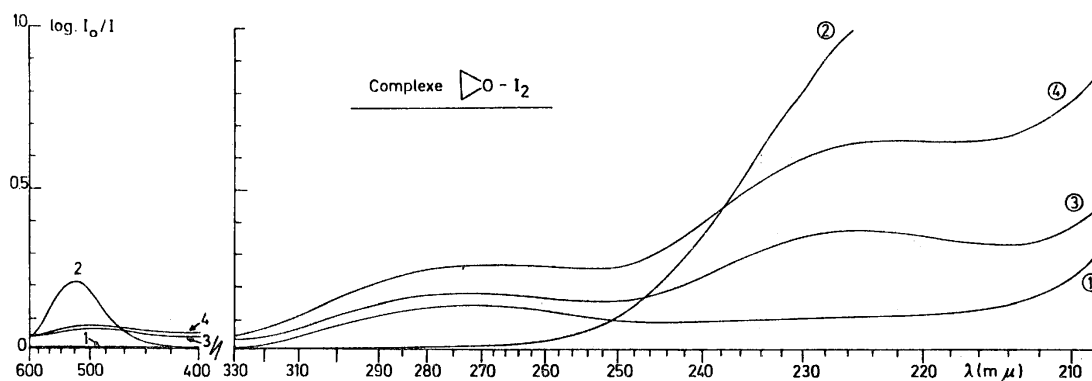
§2. Les résultats expérimentaux et leur discussion.

A. L'éthylènimine (azacyclopropane).

Sur la figure (II, 1) nous avons reproduit le spectre d'absorption du complexe par transfert de charge entre l'éthylènimine et l'iode obtenu dans différentes concentrations des deux constituants composant le complexe (courbes 3 et 4). Les spectres d'absorption du complexe enregistrés après dix-huit heures ne présente plus aucune des bandes d'absorption observées dans le complexe. Une nouvelle bande

d'absorption, caractérisée par un maximum vers 250 m μ apparaît toutefois. Elle serait due à l'existence d'un produit de transformation. L'examen des spectres d'absorption révèle deux caractéristiques :

FIGURE II, 2
Complexe par transfert de charge Oxyde d'éthylène-Iode.



1. solution d'oxyde d'éthylène dans le n-heptane.
2. solution $5,4 \times 10^{-5}$ mol./l. en iode dans le n-heptane.
3. solution $2,0 \times 10^{-5}$ mol./l. en iode et x mol./l. en oxyde d'éthylène.
4. solution $3,6 \times 10^{-5}$ mol./l. en iode et x' mol./l. en oxyde d'éthylène.

a) la bande d'absorption de l'iode dans le visible est considérablement élargie et déplacée vers l'ultraviolet : le maximum de la bande d'absorption de l'iode libre, dans le visible, située à 520 m μ est déplacée de 120 m μ vers les courtes longueurs d'onde

$$(\lambda_{\max}^{\text{vis}} \approx 400 \text{ m}\mu)$$

dans le complexe

Dans leur étude des complexes par transfert de charge entre les amines et l'iode, YADA et ses collaborateurs ⁽²⁶⁾ observent le maximum de la bande d'absorption de l'iode dans le visible à 417 m μ , 410 m μ et 414 m μ pour les amines primaires, secondaires et tertiaires respectivement.

b) l'apparition dans l'ultraviolet, d'une nouvelle bande d'absorption intense, caractéristique du complexe par transfert de charge éthylènimine-iode et dont le maximum d'absorption est situé à $(239 \pm 3) \text{ m}\mu$, correspondant à une énergie de $(5,17 \pm 0,05) \text{ eV}$.

Dans la figure (II, 3) nous avons porté les droites représentatives des relations $h\nu_{\text{TC}}^{\max} = f(I_D)$ proposée par MULLIKEN ⁽²⁷⁾ relative aux amines (courbe 1) et par McCONNELL ⁽¹⁵⁾ relative aux hydrocarbures à caractère aromatique (courbe 3). Lorsque nous portons la longueur d'onde du maximum d'absorption par transfert de

charge du complexe éthylènimine-iode sur les deux droites, nous obtenons $I_D = 9,1$ eV et $10,6$ eV respectivement.

Dans un travail consacré à l'étude du cyclopropane, de l'éthylènimine et de l'oxyde d'éthylène, PROUVEUR ⁽²⁴⁾ a déterminé le premier potentiel d'ionisation de l'éthylènimine à $9,11$ eV et $9,50$ eV par photoionisation et par spectroscopie des photoélectrons respectivement. Le désaccord entre les deux mesures trouve vraisemblablement son origine dans la faible résolution de l'instrument utilisé pour l'analyse des photoélectrons, et par suite, dans le choix du point critique. TURNER ⁽⁶³⁾, par l'utilisation d'un instrument caractérisé par une meilleure résolution, définit le premier potentiel d'ionisation à $9,32$ eV.

Par la spectroscopie des photoélectrons une deuxième bande apparaît à $11,45$ eV ^(24,82).

Le potentiel d'ionisation de $9,1$ eV, déduit de la position du maximum de la bande d'absorption du complexe par transfert de charge et la droite (1) de la figure (II, 3), est proche des valeurs obtenues à partir des deux méthodes précitées. Par suite de cet accord satisfaisant, on est amené à conclure que l'éthylènimine se comporte comme un donneur "n" et que l'électron participant à la première ionisation est principalement localisé sur une orbitale non-liante de l'atome d'azote.

L'examen des résultats expérimentaux, obtenus par LANG ⁽³⁷⁾ et relatifs au complexe par transfert de charge pyrrole-iode, constitue un argument indirect en faveur de cette conclusion.

Le complexe pyrrole-iode présente deux bandes d'absorption dont les maxima sont situés à $3,44$ eV ($\lambda_{\max} = 360$ m μ) et à $4,35$ eV ($\lambda_{\max} = 285$ m μ) respectivement. Un seul potentiel d'ionisation a été déterminé à $8,2$ eV par photoionisation ⁽⁶⁴⁾

Les travaux théoriques de CLEMENTI et ses collaborateurs ^(59,65), consacrés à l'étude de la structure électronique de la molécule de pyrrole, indiquent que l'orbitale moléculaire de niveau le plus élevé est une orbitale du type π . D'autre part, selon WATANABE ⁽⁶⁴⁾ le premier potentiel d'ionisation du pyrrole, situé à $8,2$ eV, impliquerait les électrons de l'orbitale π des doubles liaisons conjuguées du cycle ^(59,65).

Or à partir de la position du maximum de la bande d'absorption par transfert de charge à $3,44$ eV et au moyen de la courbe (3) à la figure (II, 3), nous déterminons un potentiel d'ionisation $I_D = 8,0$ eV, proche de la valeur obtenue par photoionisation.

La similitude du comportement de l'éthylènimine et des amines aliphatiques constitue un deuxième argument en faveur de l'interprétation proposée pour le spectre d'absorption par transfert de charge du complexe éthylènimine-iode.

HUBIN-FRANSKIN ⁽⁶⁶⁾ a étudié l'ammoniac et les deux premiers termes des amines aliphatiques par impact électronique, par photoionisation et par spectroscopie photoélectronique. Cet auteur relève les points suivants :

1° les courbes de photoionisation présentent un lent accroissement du courant ionique en fonction de l'énergie de la radiation incidente, et la structure fine est mal définie ⁽⁶⁶⁾

2° les courbes obtenues par la spectroscopie des photoélectrons de ces composés sont très semblables; une première bande bien isolée précède une série de bandes moins bien résolues, ⁽⁶⁶⁾

3° les spectres d'excitation des molécules neutres par impact électronique des trois composés présentent de nombreuses similitudes,

4° COLLIN ⁽⁶⁷⁾ a fait remarquer la ressemblance considérable existant entre les spectres UV de l'ammoniac et ses dérivés ^(68,69,70). Pour toutes ces molécules le début d'absorption se situe entre 40.000 cm⁻¹ et 47.000 cm⁻¹ et les spectres se caractérisent par une série de bandes diffuses dont l'intensité croît vers l'ultraviolet. HERZBERG ⁽⁷¹⁾ explique cette similitude entre les spectres de NH₃ et de CH₃NH₂, par une excitation localisée sur le groupement NH₂ et plus particulièrement par l'excitation d'un électron localisé sur l'atome d'azote,

5° à l'examen des premiers et deuxièmes potentiels d'ionisation des amines primaires (voir tableau II, 1) on observe que le premier potentiel d'ionisation varie peu lorsqu'on passe de la méthylamine à la butylamine. Le deuxième potentiel d'ionisation par contre est situé au voisinage de celui qui caractérise les hydrocarbures dont elles dérivent.

Ces arguments sont en faveur de l'interprétation selon laquelle le premier potentiel d'ionisation de l'ammoniac et des amines impliquerait un électron de la paire libre localisée sur l'azote ⁽⁶⁷⁾.

L'examen des spectres UV ⁽⁷¹⁾ et photoélectronique ^(24,71) ainsi que de la courbe de photoionisation de l'éthylènimine, nous permet de relever les points suivants :

1° le spectre UV ⁽⁷¹⁾ présente une première bande diffuse vers 46.000 cm⁻¹ suivie d'une bande diffuse plus intense, débutant à 52.000 cm⁻¹

2° les spectres de photoélectrons ^(24,71) présentent une allure très semblable à celle qui est observée pour l'ammoniac et les amines ⁽⁶⁶⁾

3° la courbe de photoionisation de l'éthylènimine présente un lent accroissement du courant ionique en fonction de l'énergie de la radiation incidente. Les détails de structure de cette courbe sont mal définis ⁽⁶⁶⁾, ainsi qu'il a été observé pour les autres amines.

4° le deuxième potentiel d'ionisation de l'éthylènimine (11,45eV) est voisin du potentiel d'ionisation de l'éthane (tableau II, 1).

Ces faits expérimentaux tendent à montrer que l'éthylènimine a un comportement très semblable à celui des amines tant dans la formation des complexes par transfert de charge avec l'iode que lors de l'ionisation dont il semble établi qu'elle implique un électron de la paire libre de l'azote ⁽⁶⁷⁾.

Signalons que ces arguments ne sont pas en accord avec les travaux théoriques consacrés à l'étude de l'éthylènimine,

TABLEAU (II, 1) [66,72]

Composé	1 ^{er} P.I.	2 ^{ème} P.I.	Composé	P.I.
MeNH ₂	9,18	12,16	Méthane	12,99
EtNH ₂	9,19	11,86	Ethane	11,49
Ethylene NH	9,11	11,45		
i-prop.NH ₂	8,86	11,23	i-propane	11,07
n-but.NH ₂	8,75	10,75	n-butane	10,50

a) WALSH ⁽⁷³⁾, suite à une étude de la structure électronique du cyclopropane, et de ses dérivés, conclut qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre le cyclopropane et ses homologues azotés et oxygènes. La substitution de CH₂ par NH ou O n'influence pas le caractère non-saturé prédominant ("pseudo-electron π ") .L'électron participant à l'ionisation serait localisé principalement sur le cycle.

Nous pouvons faire remarquer que, contrairement aux conclusions déduites par WALSH ⁽⁷³⁾, le premier potentiel d'ionisation du cyclopropane et de l'éthylènimine est déterminé à 9,80 eV ⁽²⁴⁾ et à 9,11 eV ⁽²⁴⁾ respectivement. Cependant le deuxième potentiel d'ionisation situé à 11,10 eV et 11,45 eV respectivement, est moins influencé par la substitution de CH₂ par NH.

b) CLARK ⁽⁷⁴⁾ a calculé la succession en énergie des orbitales moléculaires dans l'éthylènimine. Il aboutit à la conclusion que c'est le deuxième potentiel d'ionisation qui est dû à l'enlèvement d'un électron principalement localisé sur l'atome d'azote.

c) Ces résultats théoriques sont confirmés par un récent calcul théorique de BASCH et ses collaborateurs ⁽⁷¹⁾. Le diagramme des orbitales moléculaires qu'ils obtiennent pour l'éthylènimine, présente une orbitale du type π , élevée en énergie et localisée sur le cycle, qui serait responsable du potentiel d'ionisation le plus bas. Sur la base de leurs calculs, BASCH et ses collaborateurs ⁽⁷¹⁾ interprètent (i) le spectre de photoélectrons de l'éthylènimine et (ii) le spectre UV dont les bandes d'absorption observées respectivement à 2200 Å et 1600 Å sont attribuées à des termes de séries de Rydberg $8a'\pi \rightarrow 3s$ et $3p$ respectivement, et non plus à l'excitation d'un électron de la paire libre de l'azote.

B. L'oxyde d'éthylène (oxacyclopropane).

Dans la figure (II, 2) nous avons reproduit le spectre d'absorption de l'oxyde d'éthylène et des complexes par transfert de charge avec l'iode (courbes 3 et 4). En raison du bas point d'ébullition de ce composé, il n'a pas été possible d'enregistrer les spectres dans des conditions de concentration en oxyde bien définies

(l'enregistrement des spectres d'absorption a eu lieu à la température ordinaire). C'est également la raison pour laquelle il n'a pas été possible d'enregistrer les spectres des complexes oxyde d'éthylène-iode après dix-huit heures. Cependant le spectre d'absorption indique:

1° un déplacement de la bande d'absorption de l'iode, située dans le visible, vers de plus courtes longueurs d'onde ($\lambda_{\max}^{\text{vis}} \approx 500\text{m}\mu$). Le déplacement $\Delta\lambda_{\max}^{\text{vis}}$ observé est plus faible que celui noté dans le cas des complexes amines-iode. Dans le cas des éthers cycliques, BRANDON et TAMRES (43) observent la bande d'absorption de l'iode vers $460\text{m}\mu$.

2° l'apparition dans l'ultraviolet, d'une nouvelle bande d'absorption dont le maximum est situé à $(225\pm 3)\text{m}\mu$ correspondant à l'absorption d'une énergie $h\nu_{\text{TC}}^{\max} = (5,50\pm 0,05)\text{eV}$.

Sur la figure (II, 3) nous avons tracé la droite (2) représentative de la relation (I, 20) proposée par MULLIKEN (11) et relative aux composés oxygénés, (tableau 1, 2). Portant l'énergie $h\nu_{\text{TC}}^{\max} = 5,50\text{ eV}$ du maximum d'absorption par transfert de charge sur cette droite, nous déterminons le potentiel d'ionisation de l'oxyde d'éthylène $I_D = 10,70\text{ eV}$. Par la droite (3) à la figure (II, 3), nous obtenons un potentiel d'ionisation $I_D = 11,10\text{eV}$.

L'étude de l'oxyde d'éthylène par la spectroscopie de photoélectrons (23,63,71) et par photoionisation présente un accroissement abrupt du courant ionique au seuil et le potentiel d'ionisation (vraisemblablement adiabatique (24,71)) déterminé est de $10,50\text{ eV}$ et $10,45\text{ eV}$ respectivement. Par la spectroscopie photoélectronique la deuxième bande apparaît à $11,55\text{ eV}$ (24,71).

Le potentiel d'ionisation de $10,70\text{ eV}$, déterminé à partir de la droite (2) de la figure (II, 3) et relative aux composés oxygénés, est en accord satisfaisant avec les résultats de la photoionisation et de la spectroscopie des photoélectrons. Si nous acceptons que les composés tels que les alcools, les éthers oxydes (10) et les cétones (75) se comportent comme des donneurs "n" dans la formation des complexes par transfert de charge avec l'iode, il est raisonnable de conclure que (i) l'oxyde d'éthylène se comporte comme un donneur "n" dans le complexe iode-oxyde d'éthylène, où un électron non-liant, localisé sur l'oxygène, est transféré vers l'iode, et (ii) l'électron participant à l'ionisation proviendrait principalement d'une orbitale non-liante localisée sur l'oxygène.

LANG (37) a étudié le spectre UV du complexe par transfert de charge furane-iode et a observé deux bandes d'absorption situées à $317\text{ m}\mu$ ($h\nu_{\text{TC}}^{\max} = 3,91\text{eV}$) et vers $240\text{ m}\mu$ ($h\nu_{\text{TC}}^{\max} = 5,12\text{eV}$). Ces deux maxima sont attribués par LANG (37) à deux transitions impliquant des électrons des deux orbitales π les plus élevées en énergie.

Par ailleurs WATANABE et ses collaborateurs (64) ont défini un premier potentiel d'ionisation à $8,89\text{ eV}$ qui est attribué à l'enlèvement d'un électron de l'orbitale π du système de doubles liaisons conjuguées du cycle (76,77).

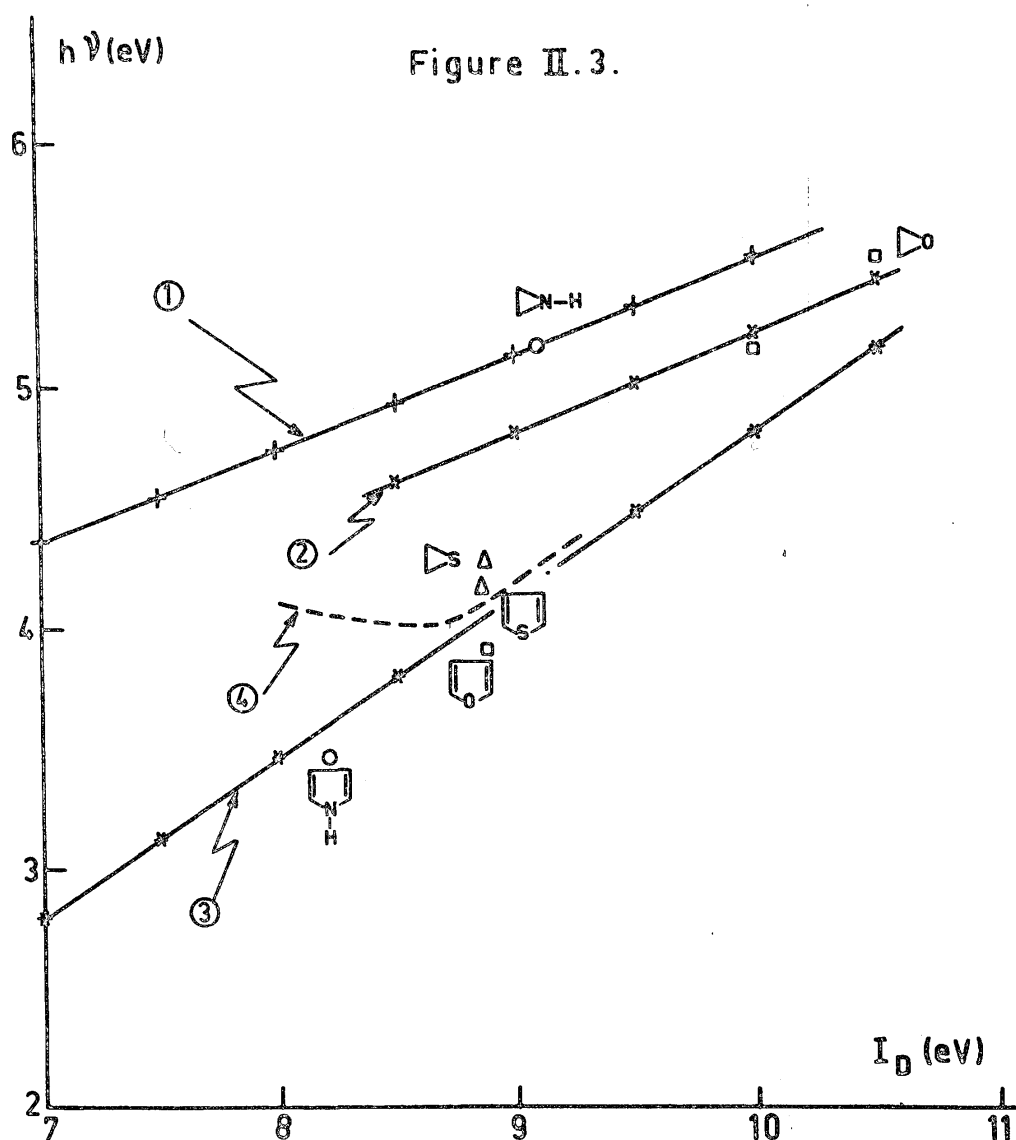
Nous pouvons cependant rendre compte des observations expérimentales de LANG (37) en admettant que les deux bandes d'absorption par transfert de charge

sont dues au transfert d'un électron respectivement du type π et du type n vers l'iode.

En effet, en utilisant les droites (3) et (2) de la figure (II, 3) respectivement, nous attribuons

1° au maximum observé à 317 $m\mu$, le transfert d'un électron π du cycle. Le potentiel d'ionisation correspondant est de 8,7 eV en bon accord avec la valeur de 8,89 eV déterminée par photoionisation.

2° au maximum observé à 240 $m\mu$, le transfert d'un électron d'une orbitale non-liante localisée sur l'atome d'oxygène. Le potentiel d'ionisation déterminé de cette manière (courbe (2) à la figure II, 3) est de 9,9 eV. Par la spectroscopie des photoélectrons, on observe une deuxième bande débutant à 10,1 eV ⁽⁵⁸⁾.



Si nous comparons à présent notre interprétation du spectre d'absorption par transfert de charge de l'oxyde d'éthylène avec les résultats des calculs théoriques, nous constatons tout d'abord que ces derniers sont en désaccord entre eux.

Contrairement à WALSH ⁽⁷³⁾, qui conclut à la participation d'un électron "pseudo π " du cycle à l'ionisation, LAWREY et WATANABE ⁽⁷⁸⁾ montrent que la série de Rydberg, conduisant au premier potentiel d'ionisation, est semblable à celle de l'acétone où le premier potentiel d'ionisation est dû à l'enlèvement d'un électron d'une orbitale non-liante localisée sur l'oxygène.

Selon CLARK ⁽⁷⁴⁾, le deuxième potentiel d'ionisation serait dû à l'arrachement d'un électron provenant d'une orbitale non-liante localisée sur l'oxygène.

Récemment, BASCH et ses collaborateurs ⁽⁷¹⁾, montrent que l'orbitale $2b_2(\pi)$ de l'oxyde d'éthylène, dérivant de l'orbitale $1e''(\pi)$ du cyclopropane, est localisée à 76 % sur l'orbitale $2p$ (de l'oxygène et a un caractère non-liant prononcé. Selon eux, c'est un électron de cette orbitale (non-liante, plus élevée en énergie que l'orbitale σ non-liante, qui est impliquée dans le premier potentiel d'ionisation ⁽⁷¹⁾

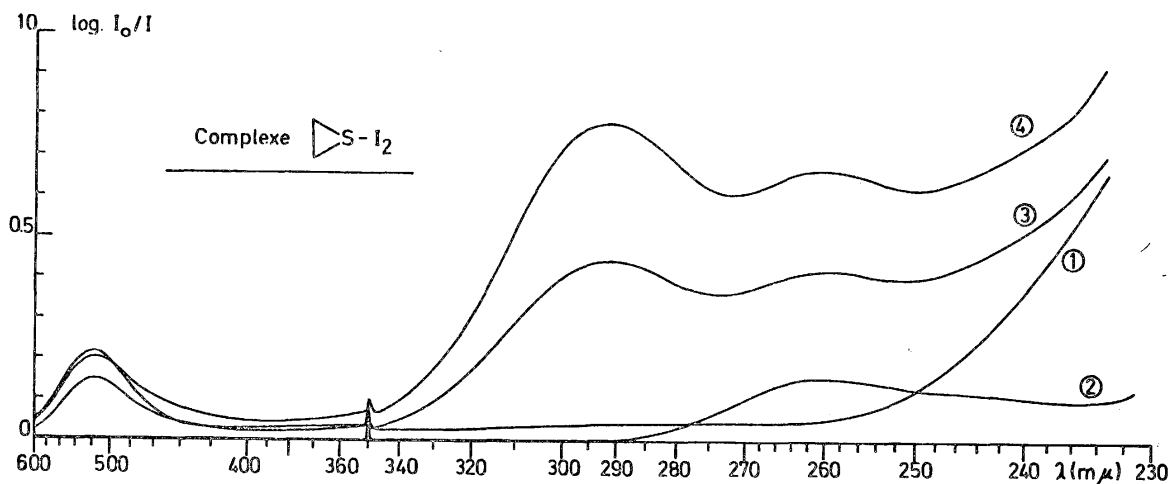
Nous notons enfin que le deuxième potentiel d'ionisation de l'oxyde d'éthylène est situé à 11,55 eV ⁽²⁴⁾ et que nous pouvons le comparer au deuxième potentiel d'ionisation du cyclopropane (11,10 eV) et de l'éthylènimine (11,45 eV).

C. Le sulfure d'éthylène (thiacyclopropane).

Sur la figure (II, 4) nous avons reproduit le spectre d'absorption du complexe par transfert de charge entre le sulfure d'éthylène et l'iode pour des concentrations variables des deux constituants du complexe. Le sulfure d'éthylène en solution dans

FIGURE II, 4

Complexe par transfert de charge du Sulfure d'éthylène-Iode.



1. solution $1,1 \times 10^{-5}$ mol./l. en iode dans le n-heptane.
2. solution $5,0 \times 10^{-3}$ mol./l. en sulfure d'éthylène dans le n-heptane.
3. solution $0,9 \times 10^{-5}$ mol./l. en iode et $5,0 \times 10^{-3}$ mol./l. en sulfure d'éthylène.

4. solution $1,1 \times 10^{-5}$ mol./l. en iode et $7,4 \times 10^{-3}$ mol./l. en sulfure d'éthylène.

le n-heptane présente une bande d'absorption dont le maximum est situé à $260 \text{ m}\mu$, en accord avec la position mentionnée par DAVIS ⁽⁷⁹⁾.

Outre une modification de la bande d'absorption de l'iodure dans le visible, caractérisée par un étalement de la bande vers l'ultraviolet, nous observons dans la région ultraviolette l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à $(291 \pm 2) \text{ m}\mu$, caractéristique du complexe par transfert de charge sulfure d'éthylène-iodure ($h\nu_{TC}^{max} = (4,27 \pm 0,05) \text{ eV}$). Après dix-huit heures les spectres d'absorption présentent la bande d'absorption de l'iodure dans le visible, de faible intensité. Dans l'ultraviolet nous observons les deux maxima à $260 \text{ m}\mu$ et à $\approx 290 \text{ m}\mu$ respectivement. La diminution d'intensité de la bande à $290 \text{ m}\mu$ témoigne de l'existence d'une transformation.

Sur la figure (II, 3) nous avons tracé la courbe (4) que nous avons déduite des résultats expérimentaux consignés dans le tableau (I, 2). Lorsque nous portons l'énergie absorbée par le complexe par transfert de charge entre le sulfure d'éthylène et l'iodure, nous obtenons une valeur $I_D = 9,1 \text{ eV}$. En utilisant la droite (3) représentative de la relation (I, 16), nous obtenons $I_D = 9,2 \text{ eV}$. Les deux valeurs du potentiel d'ionisation du sulfure d'éthylène ainsi obtenues sont très voisines, en raison de la proximité des deux courbes, l'une (4) relative aux donneurs "n" sulfurés et l'autre (3) relative aux donneurs π .

Au sujet de la comparaison de la valeur de I_D ainsi obtenue, avec le potentiel d'ionisation déterminés par d'autres méthodes, nous ne disposons à l'heure actuelle que d'une valeur de $(8,9 \pm 0,2) \text{ eV}$, déterminée par impact électronique.

En vue d'estimer la confiance que nous pouvons accorder à cette valeur, nous avons comparé les valeurs des potentiels d'ionisation des composés sulfurés déterminés par photoionisation (P.I.) (voir tableau I, 2) et par impact électronique (I.E.): nous constatons un accord $\Delta(\text{I.E.}-\text{P.I.}) < 0,1 \text{ eV}$.

La valeur de $(8,9 \pm 0,2) \text{ eV}$ obtenue par impact électronique paraît donc pouvoir être retenue et celle déduite des courbes (3) et (4) de la figure (II, 3) est en bon accord avec elle.

LANG ⁽³⁷⁾ a étudié le complexe thiophène-iodure dont le maximum de la bande d'absorption par transfert de charge est situé à $295 \text{ m}\mu$ ($h\nu_{TC}^{max} = 4,16 \text{ eV}$). Portant cette valeur de $h\nu_{TC}^{max}$ sur les courbes (3) et (4) nous déterminons un potentiel d'ionisation voisin de $9,0 \text{ eV}$, comparable à la valeur de $8,86 \text{ eV}$ obtenue par photoionisation.

Dans le spectre UV du thiophène, PRICE et WALSH ⁽⁷⁶⁾ ont observé des séries de Rydberg convergeant vers le premier potentiel d'ionisation attribué à l'enlèvement d'un électron d'une orbitale π du système de double liaisons conjuguées. HERZBERG ⁽⁸¹⁾ relève la similitude présentée par les spectres, dans l'ultraviolet proche, du thiophène et du benzène.

A la suite de l'étude du thiophène par photoionisation, WATANABE ⁽⁶⁴⁾ interprète le premier potentiel d'ionisation par l'arrachement d'un électron π du cycle. Cet auteur note également que la valeur du premier potentiel d'ionisation du thiophène est très voisine de celle du furanne.

Cependant par la spectroscopie d'absorption par transfert de charge, il ne nous est pas possible de déterminer sans ambiguïté la nature de l'électron transféré dans le complexe thiophène-iode, en raison de la proximité des deux courbes $h \nu_{TC}^{max} = f(I_D)$, relatives aux donneurs n sulfurés et aux donneurs π .

Pour cette même raison, il ne nous sera pas possible de conclure quant à la nature de l'électron impliqué dans le transfert de charge et dans l'ionisation du sulfure d'éthylène.

CONCLUSIONS.

La théorie simplifiée des complexes par transfert de charge, proposée par MULLIKEN, prévoit l'existence d'une relation entre la longueur d'onde d'absorption ou l'énergie absorbée par les complexes par transfert de charge ($h\nu_{TC}^{max}$) et le potentiel d'ionisation du donneur (I_D).

En vue de recourir aux spectres d'absorption par transfert de charge des complexes entre l'iode et l'éthylèneimine, l'oxyde d'éthylène ainsi que le sulfure d'éthylène dans le but d'interpréter l'origine de leur potentiel d'ionisation, nous avons exposé au cours du premier chapitre les principales relations empiriques $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ établies pour les complexes entre l'iode et différents types de donneurs (n et π). L'examen de ces relations nous a amené :

1° à conclure au caractère fondamentalement spécifique de ces relations. Pour un accepteur donné, il n'est pas possible de rendre compte, au moyen d'une relation unique, de la dépendance de I_D et de $h\nu_{TC}^{max}$ pour tous les donneurs. Suite aux travaux de YADA et de MULLIKEN, il est possible de distinguer les relations spécifiques respectivement aux amines, aux composés oxygénés, aux composés sulfurés ainsi qu'aux donneurs à caractère aromatique.

2° à discuter du choix du potentiel d'ionisation intervenant dans la relation $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$. Dans le domaine des erreurs de mesure dont sont affectés les potentiels d'ionisation, il n'est pas possible de décider si le potentiel d'ionisation intervenant dans les relations empiriques est la valeur verticale ou la valeur adiabatique.

3° à réexaminer l'interprétation des potentiels d'ionisation des azines monocycliques, à l'aide des relations $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ convenablement choisies. Suite à l'accord satisfaisant entre les $h\nu_{TC}^{max}$ caractérisant les bandes d'absorption par transfert de charge, déterminées expérimentalement, et les énergies $h\nu_{TC}^{max}$ prédites par les relations $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ choisies, nous aboutissons à la conclusion que le premier potentiel d'ionisation, voisin de 9 eV, peut être corrélé avec le transfert d'un électron non-liant localisé sur l'atome d'azote.

Si notre conclusion et celles des travaux théoriques et expérimentaux antérieurs sont contradictoires dans le cas des diazines, nous devons souligner que dans le cas de la pyridine nos conclusions déduites des spectres d'absorption par transfert de charge s'opposent aux conclusions obtenues à partir des travaux de spectroscopie UV et de photoionisation.

Nous avons étudié les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des complexes par transfert de charge entre l'iode et l'éthylèneimine, l'oxyde d'éthylène et le sulfure d'éthylène. Suite à l'analyse critique des relations $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ nous avons tenté de rechercher dans quelle mesure l'étude de ces spectres permet d'interpréter les premiers potentiels d'ionisation des donneurs éthylèneimine, oxyde d'éthylène et sulfure d'éthylène. A cette occasion, nous avons tenté d'interpréter les données de la

littérature relatives aux spectres d'absorption par transfert de charge entre l'iode et le pyrrole, le furanne ainsi que le thiophène.

1° l'éthylènimine et le pyrrole : Suite à l'accord satisfaisant observé entre les premiers potentiels d'ionisation du pyrrole et de l'éthylènimine déterminés par photoionisation et par la spectroscopie d'absorption par transfert de charge nous avons conclu : (i) le premier potentiel d'ionisation du pyrrole peut être attribué à l'enlèvement d'un électron π localisé sur le cycle, en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques, et (ii) le premier potentiel d'ionisation caractérisant l'éthylènimine correspond à l'arrachement d'un électron d'une orbitale non-liante localisée sur l'atome d'azote. Cette interprétation est appuyée par de nombreux faits expérimentaux.

Elle n'est cependant pas en accord avec les résultats des calculs théoriques pour lesquels c'est un électron d'une orbitale π du cycle qui serait impliqué dans le premier potentiel d'ionisation de l'éthylènimine.

2° l'oxyde d'éthylène et le furane. L'analyse des données obtenues par les spectres d'absorption par transfert de charge indique que (i) en bon accord avec les résultats de la photoionisation et de la spectroscopie des photoélectrons, le premier et le deuxième potentiel d'ionisation du furane impliquent respectivement un électron d'une orbitale π du cycle et un électron d'une orbitale non-liante localisée sur l'oxygène et (ii) le premier potentiel d'ionisation de l'oxyde d'éthylène peut être corrélé avec le transfert d'un électron d'une orbitale non-liante localisée sur l'atome d'oxygène. Cette conclusion est en accord avec certains travaux théoriques et les travaux expérimentaux consacrés à l'étude de l'oxyde d'éthylène.

3° le sulfure d'éthylène et le thiophène. Dans ces deux cas, les seules données obtenues à partir des spectres d'absorption par transfert de charge ne permettent pas de décider de la nature de l'électron transféré au cours de la formation du complexe et impliqué dans le phénomène d'ionisation du sulfure d'éthylène et de thiophène. Cette situation doit être attribuée à la position respective, très voisine, des courbes $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ relatives aux donneurs "n" sulfurés et aux donneurs " π ".

Si, pour les molécules précitées, il paraît plus aisé d'interpréter les spectres d'absorption par transfert de charge en bon accord avec d'autres travaux, les difficultés, rencontrées dans l'interprétation des spectres d'absorption par transfert de charge des azines, peuvent avoir deux origines :

1° l'intensité des interactions entre les électrons p de la paire libre de l'azote et les électrons π du noyau aromatique. En fait, lors du transfert de charge, ou lors de l'ionisation, la perturbation localisée au voisinage de l'atome d'azote (ou dans le cycle), doit entraîner des modifications dans la molécule toute entière. Cette interaction, qui est vraisemblablement à l'origine de la différence dans l'allure des courbes de photoionisation du benzène et de la pyridine, est vraisemblablement moins intense dans les homologues hétérocycliques du cyclo-pentadiène 1-3 et a fortiori dans les homologues hétérocycliques du cyclopropane.

2° les approximations inhérentes aux relations $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ En particulier les

grandeurs G_0 , G_1 , β_0 et β_1 sont considérées comme constantes pour des composés du même type (azotés, oxygénés, sulfurés et non-saturés). Or les azines (pyridine, pyrimidine, pyrazine) manifestent simultanément des propriétés dérivant (i) du noyau aromatique (électrons π délocalisés) et (ii) de la présence d'un (ou plusieurs) atome(s) d'azote (paire d'électrons libres). De plus, l'utilisation de deux relations $h\nu_{TC}^{max} = f(I_D)$ distinctes revient à séparer ces deux propriétés et, par suite, à ignorer les interactions dont nous avons parlé plus haut.

Nous pensons que cette étude a montré que si la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet par transfert de charge peut constituer une méthode appropriée à l'interprétation des potentiels d'ionisation des molécules, elle ne doit cependant être utilisée qu'avec prudence.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.A. BENESI, J.H. HILDEBRAND, *J.Am.Chem.Soc.* 70(1948) 2382.
- (2) H.A. BENESI, J.H. HILDEBRAND, *J.Am.Chem.Soc.* 71(1949) 2703.
- (3) N.W. BLAKE, H. WINSTON, J.A. PATTERSON, *J.Am.Chem.Soc.* 73 (1951) 4437.
- (4) S. FREED, K.M. SANCIER, *J.Am.Chem.Soc.* 74 (1952) 1273.
- (5) W. BRACKMANN, *Rec.Trav.Chim.* 68 (1949) 147.
- (6) N. BAYLISS, *Nature* 163 (1949) 764.
- (7) N. BAYLISS, *J.Chem.Phys.* 18 (1950) 292.
- (8) R.S. MULLIKEN, *J.Am.Chem.Soc.* 72 (1950) 600.
- (9) R.S. MULLIKEN, *J.Am.Chem.Soc.* 74 (1952) 811.
- (10) G. BRIEGLEG, "Elektronen - Donator - Acceptor Komplexe" Springer Veriag, Berlin (1961).
- (11) R.S. MULLIKEN, W.B. PERSON, "Molecular Complexes" Wiley Interscience New York (1969).
- (12) T. ZEEGERS-HUYSKENS, *Ind.Chim.Belge* 33 (1968) 535.
- (13) R. CAHAY, Thèse de doctorat, Université de Liège (1970).
- (14) S.H. HASTINGS, J.L. FRANKLIN, J.C. SCHILLER, F.A. MATSEN, *J.Am.Chem.Soc.* 75 (1953) 2900.
- (15) H. McCONNELL, J.S. HAM, J.R. PLATT, *J.Chem.Phys.* 21 (1953) 66.
- (16) G. BRIEGLEB, J. CZEKALLA, *Z.Elektrochem.* 63 (1959) 6.
- (17) R. FOSTER, R.K. MACKIE, *J.Chem.Soc.* (1962) 3843.
- (18) R. FOSTER, *Nature* 183 (1959) 1253.
- (19) W.L. PETICOLAS, *J.Chem.Phys.* 26 (1957) 429.
- (20) E.M. VOIGT, C. REID, *J.Am.Chem.Soc.* 86 (1964) 4930.
- (21) R. FOSTER, *Tetrahedron* 10 (1960) 96.
- (22) J. COLLIN, *Bull.Soc.Roy.Se. (Liège)* 11 (1954) 395.
- (23) J. COLLIN, *Z.Elektrochem.* 64 (1960) 936.
- (24) F. PROUVEUR, Mémoire de licence, Université de Liège (1969).
- (25) R.S. MULLIKEN, *J.Chim.Phys.* 61 (1962) 20.
- (26) H. YADA, J. TANAKA, S. NAGAKURA, *Bull.Chem.Soc. Japan* 33 (1960) 1660.
- (27) R.S. MULLIKEN, W.B. PERSON, *Ann.Rev.Phys.Chem.* 13 (1962) 107.
- (28) L.J. ANDREWS, R.M. KEEFER, *J.Am.Chem.Soc.* 74 (1952) 4500.
- (29) J.S. HAM, J.R. PLATT, J. McCONNELL, *J.Chem.Phys.* 19 (1951) 1301.
- (30) L.J. ANDREWS, R.M. KEEFER, *J.Am.Chem.Soc.* 74 (1952) 458.
- (31) R. BHATTACHARAYA, S. BASU, *Trans.Farad.Soc.* 54 (1958) 1286.
- (32) J.G. TRAYNHAM, J.R. OLECHOWSKI, *J.Am.Chem.Soc.* 81 (1959) 571.
- (33) J.L. FRANKLIN, J.G. DILLARD, H.M. ROSENSTOCK, J.T. HERRON, K. DRAXL, "Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gazeous Positive Ions" NSRDS NBS 26 (1969).
- (34) M. TAMRES, M. BRANDON, *J.Am.Chem.Soc.* 82 (1960) 2134.
- (35) J.A.A. KETELAAR, *J.Phys.Radium* 15 (1954) 197.
- (36) D. W0BSCHALL, D.A. HORTON, *J.Am.Chem.Soc.* 87 (1965) 3559.
- (37) R.P. LANG, *J.Am.Chem.Soc.* 84 (1962) 4438.
- (38) M. TAMRES, S. SEARLES, *J.Phys.Chem.* 66 (1962) 1099.
- (39) M. GOOD, A. MAJOR, J. CHOWDHURI, S.P. McGLYNN, *J.Am.Chem Soc.* 83 (1961) 4329.

- (40) J.D. McCULLOUGH, I.C. ZIMMERMANN, *J.Phys.Chem.* 65 (1961) 888.
- (41) S.A. SHCHUKAREV, L.S. LILICH, *Ser.Khim.Nauk.* 11 (1952) *Chem.Abstr.* 50 (1956) 4693 b.
- (42) I.G. ARZAMANOVA, E.N. GUR'YANOVA, *Dokl.Phys.Chem.* 157 (1964) 683.
- (43) M. BRANDON, M. TAMRES, S. SEARLES, *J.Am.Chem.Soc.* 82 (1960) 2129.
- (44) L.D. ISAACS, W.C. PRICE, R.G. RIDLEY, "Vacuum Ultraviolet spectra and Molecular Ionization Potentials. dans *Threshold of Space*" M. ZELIKOFF éd. Pergamon Press (London) 1957 pp. 143.
- (45) G. CONDE-CAPRACE, J.E. COLLIN, *Org. Mass Spectr.* 2 (1969) 1277.
- (46) J. MOMIGNY, *Mem.Soc.Roy.Sc.Liège*, XII, I (1966) pp. 23.
- (47) E.M. VOIGT, *J.Am.Chem.Soc.* 86 (1964) 3611.
- (48) V.G. KRISHNA, M. CHOWDHURY, *J.Phys.Chem.* 67 (1963) 1067.
- (49) C. REID, R.S. MULLIKEN, *J.Am.Chem.Soc.* 76 (1954) 3869.
- (50) M.A. EL-BAYOUMI, O.S. KHALIL, *J.Chem.Phys.* 47 (1967) 4863.
- (51) R.S. MULLIKEN, *J.Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1237.
- (52) T. DAHL, O. HASSEL, K. SKY, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 592.
- (53) R.F. LAKE, H.W. THOMPSON, *Proc .Roy. Soc. (London) A* 297 (1967) 440.
- (54) A.J. YENCHA, M.A. EL-SAYED, *J.Chem.Phys.* 48 (1968) 3469.
- (55) M.A. EL-SAYED, M. KASHA, Y. TANAKA, *J.Chem.Phys.* 34 (1961) 334.
- (56) M.J.S. DEWAR, S.D. WORLEY, *J.Chem.Phys.* 51 (1969) 263.
- (57) C. GOFFART, J. MOMIGNY, P. NATALIS, *Int.J.Mass Spectr.Ion Phys.* 3 (1969) 371.
- (58) A.D. BAKER, D.W. TURNER, *Phil.Trans.Farad.Soc. (London) A* 268 (1970) 131.
- (59) E. CLEMENTI, *Chem.Rev.* 68 (1968) 341.
- (60) A.I. VOGEL, "Practical Organic Chemistry" Longmans, Green and Co (London) 1957 pp. 139.
- (61) J. CANTACUZENE, *J.Chim.Phys.* (1961) 475.
- (62) A.I. POPOV, R.F. SWENSEN, *J.Am.Chem.Soc.* 77 (1955) 3724.
- (63) D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER, C.R. BRUNDLE, "Molecular Photoelectron Spectroscopy" Wiley Interscience, (London) 1970.
- (64) K. WATANABE, T. NAKAYAMA, J. MOTTI, *J.Quant .Spectr. Rad.Transf.* 2 (1962) 369.
- (65) E. CLEMENTI, H. CLEMENTI, D.R. DAVIS, *J.Chem.Phys.* 46(1967) 4725.
- (66) M.J. HUBIN-FRANSKIN, Thèse de doctorat, Université de Liège, (1971)
- (67) J.E. COLLIN, *Extr.Mém.Soc.Roy.Se. Liège*, T XIV,1 (1967).
- (68) G. HERZBERG, R. KOLSH, *Z. Elektrochem.* 39 (1933) 572.
- (69) V. HENRI, W. LAZAREFF, *C.R.* 200 (1935) 829.
- (70) E. TANNENBAUM, E.M. COFFIN; A.J. HARRISON, *.Chem. Phys.* 21 (1953) 311.
- (71) H. BASCH, M.B. ROBIN, N.A. KUEBLER, C. BAKER, D.W. TURNER, *J.Chem.Phys.* 51 (1969) 52.
- (72) M.I. AL-JOUBURY, D.W. TURNER, *J.Chem.Soc.* (1964) 4434.
- (73) A.D. WALSH, *Trans .Farad.Soc.* 45 (1949) 179.
- (74) D.T. CLARK, *Theor.Chim.Acta (Berlin)* 10 (1968) 111.
- (75) J. FOSTER, M. GOLDSTEIN, *Spectrochem. Acta* 24A (1968) 807
- (76) W.C. PRICE, A.D. WALSH, *Proc.Roy.Soc. A* 179 (1941) 201.
- (77) R.S. MULLIKEN, *J.Chem.Phys.* 7 (1939) 339,

- (78) A. LAWREY, K. WATANABE, *J.Chem.Phys.* 28 (1958) 208.
- (79) R.E. DAVIS, *J.Org.Chem.* 23 (1958) 1380,
- (80) E. GALLEGOS, R.W. KISER, *J.Phys.Chem.* 65 (1961) 1177.
- (81) G. HERZBERG, "Molecular Spectra and Molecular Structure" III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules. D. Van Nostrand, Princeton (1966).