

# EVALUATION QUANTITATIVE DES TAUTOMERES PHENOLIQUE ET QUINONIQUE DANS DES SALICYLIDENEAMINES PAR DIPOLEMETRIE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. INFLUENCE DES GROUPEMENTS R SUR LA TAUTOMERIE

KONE Soleymane<sup>1</sup>, BAMBA El-Hadji Sawaliho<sup>1\*</sup>,  
MEGNASAN E. E. Eugène<sup>2</sup> et N'GUESSAN Yao Thomas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie organique structurale de l'UFR SSMT  
Université de Cocody Abidjan 22 BP 582 Abidjan 22.

<sup>2</sup>UFR des Sciences Fondamentales et Appliquées  
de l'Université d'Abobo-Adjamé 02 BP 801 Abidjan 02.

(Reçue le 09/04/2002 – Révisé le 22/07/2002)

---

*Summary: The influence of electrodonnor or electroattractor groupement R and their position us the temperature are examine on the tautomerism of salicylideneamines. It result of this work, the presence of the groupement R us his caractor of donnor or attractor influence and their position less the tautomerism of the salicylideneamines.*

*But the temperature has a considerable effet on the tautomerism of salicylideneamines when the groupement R are in the para position.*

*Key words : tautomerism ; salicylideneamine ; dipole moment ; molecular polarisability*

---

## I – INTRODUCTION

Depuis quelques années, les salicylidèneamines, pour leur thermochromie et leur photochromie sont au centre de nos préoccupations de recherche. Cet intérêt est d'autant accru que les paramètres moléculaires, à la base de ces propriétés physiques sont loin d'être élucidées. De sorte que nos préoccupations, à l'instar de plusieurs équipes de recherche, portent précisément sur les facteurs chimiques ou les phénomènes physiques qui favorisent la thermochromie ou la photochromie de ces composés.

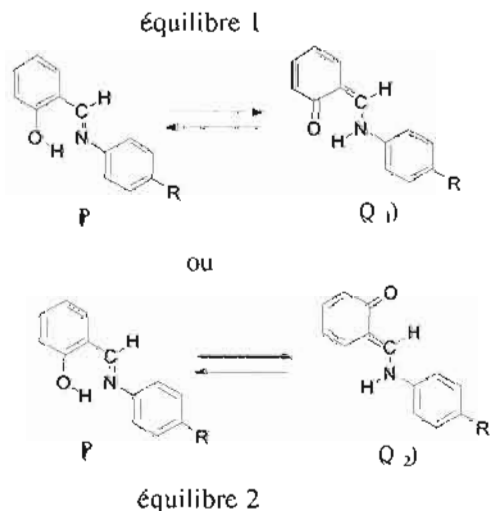
---

\* Auteur de correspondance

Les travaux de CARLES *et al.*<sup>[1,2]</sup>, de LINDEMAN<sup>[3]</sup>, ainsi que ceux de MANSILA -KOBLOVI *et al.*<sup>[4]</sup>, ont montré par des études de cristallographie et de spectroscopie IR que la thermochromie ou la photochromie des salicylidèneamines est liée à l'existence d'un équilibre tautomère entre les formes phénolique (P) et quinonique (Q) de ces composés.

Par ailleurs, F MILIAI<sup>[5]</sup>, HADJLOUDIS *et al.*<sup>[6]</sup>, s'appuyant sur des études de spectrométrie d'infrarouge (IR) et d'absorption à l'état solide, ont montré sur des salicylidèneamines dihydroxylés que le transfert de proton de la forme phénolique s'accompagnerait de la rotation du noyau salicylidène autour de la liaison C<sub>ar</sub>-C<sub>iminique</sub> d'angle de 180°.

Suite à ces travaux et pour vérifier cette dernière hypothèse, on peut envisager lier la thermochromie ou la photochromie des salicylidèneamines à l'existence d'un des équilibres 1 et 2 ci-dessous :



Ces différents travaux ont mis en évidence la difficulté de la spectrométrie IR dans l'identification des tautomères, tant les vibrations les plus caractéristiques à savoir  $\nu_{C=O}$  et  $\nu_{C=N}$  ont des propriétés semblables.

Afin d'apporter une solution à ces difficultés, nous avons dans un travail récent<sup>[7]</sup> montré l'efficacité de la dipolemétrie dans l'identification et l'évaluation quantitative des tautomères de l'équilibre.

Ce travail basé sur la simple additivité vectorielle des liaisons et sur l'hypothèse de l'équilibre I, a permis d'identifier les tautomères P et Q dans la N-(2-hydroxybenzylidène) paranitroaniline, la N-(2-hydroxybenzylidène) parachloroaniline, ainsi que dans la N-(2-hydroxybenzylidène) paraéthylaniline.

Cependant, le nombre restreint de composés sur lesquels les mesures du moment dipolaire et la détermination des tautomères ont été faites n'ont pas permis une discussion en profondeur de l'influence de la nature et de la position des groupement, R sur la tautomérie.

Ce travail apporte au précédent des améliorations à plusieurs niveaux.

- **Au niveau des valeurs calculées**, nous avons amélioré et utilisé la méthode de calcul Dipole Induced Dipole (DID). Cette nouvelle méthode DID dite « de l'atome polarisable et de la liaison polarisée » est détaillé dans un précédent travail<sup>[8,9]</sup>

- **Au niveaux des valeurs expérimentales**, le moment dipolaire étant liée à la température, nous avons mesuré à différentes températures entre 278 K et 298 K. Cela nous permet d'élucider l'influence de la température sur la tautomérie.

- **le présent travail** porte sur sept composés au lieu de cinq ayant des groupements R soit en position méta, soit en position para. Ce travail poursuit les objectifs suivants :

- Confirmer l'efficacité de la dipolemétrie dans l'identification des tautomères phénoliques (P) et quinoniques (Q).

- Examiner l'influence de la nature et de la position du groupement R sur la tautomérie.

- Discuter de l'influence de la température sur les différents équilibres tautomères.

- Vérifier en solution la cohérence d'une éventuelle rotation de  $180^\circ$  du noyau salicylidène autour de la liaison  $C_{ar}-C_{iminique}$  dans le transfert du proton phénolique.

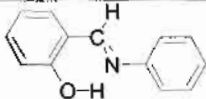
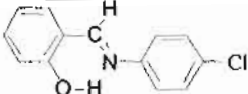
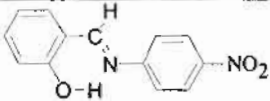
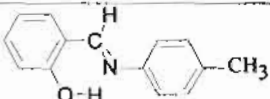
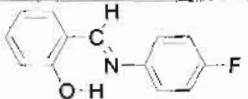
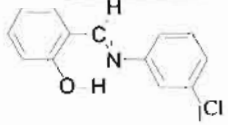
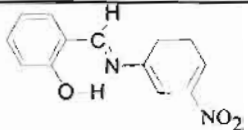
Ce travail sera exposé en quatre parties. Nous présentons la partie expérimentale. Ensuite nous décrivons brièvement notre méthode de calcul de moment dipolaire. La discussion sur la cohérence des valeurs calculées et des valeurs mesurées sera l'objet de la troisième partie. Enfin nous ferons une conclusion indiquant les résultats essentiels obtenus.

## II - PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1 - Synthèse des composés

Les salicylidèneamines sont des composés obtenus par condensation de l'aldéhyde salicylique avec une amine primaire en milieu acide. Le mélange équimolaire est alors chauffé en quelques minutes dans l'éthanol. Les produits de cette condensation sont purifiés par recristallisation jusqu'à obtenir un point de fusion constant. Les points de fusion sont mesurés avec le banc KOFFLER. Les composés synthétisés sont rassemblés dans le tableau I ci-après :

**TABLEAU 1** : *Salicylidèneamines synthétisées, représentées sous leur forme phénolique avec leur point de fusion en degré Celsius et leur aspect physique*

désignation	composés	Aspect physique et point de fusion (°C)
1		Cristaux jaunes (47-48)
2		Paillettes jaunes (100-101)
3		Cristaux jaunes (156-157)
4		Paillettes jaunes (91-92)
5		Feuillets jaunes et blancs (81)
6		Fibres très fines jaunes (92-93)
7		Cristaux jaunes (126-127)

## 2.2 Détermination du moment dipolaire expérimentale à la température T

Les fractions massiques  $w$  sont calculées à l'aide de pesées réalisées sur une balance METLER ayant une incertitude absolue  $\Delta m = 0,0001\text{g}$

Les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre CONVEX avec une incertitude absolue de  $\Delta n = 0,00005$ .

Les densités sont mesurés avec un densimètre DMA 48 de ANTON PAAR avec une incertitude de  $\Delta d = 0,0001$

Les constantes diélectriques sont mesurées sur un dipolmètre DM01 de WTW.

Les appareils de mesure, le réfractomètre, le densitomètre et le dipolmètre ont été reliés dans un dispositif de thermostat JOLABO F 25-E ; ce dispositif nous permet de faire les mesures à des températures fixes.

Nous avons mesuré les moments dipolaires des composés en solution dans le benzène. Les solutions sont préparées dans le domaine de fraction massique  $w$  variable de 0,01 à 0,001

La valeur expérimentale du moment dipolaire est calculée, à partir de la relation de Hedestrang (HD) [10] déduite des relations de Lorentz-Lorenz (LL) [11,12] et d'Onsager (ON) [13].

$$\mu_2^2 = \frac{9kTM_2}{4\pi N} \left[ a \left( \frac{P_m}{F} \right) - a \left( \frac{R_m^0}{F} \right) \right] \quad (\text{HD})$$

avec

$$F = \frac{(n^2 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + n^2)}$$

$$\frac{P_m}{F} = \frac{1}{d} \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + n^2)^2}{\varepsilon(n^2 + 2)^2(2\varepsilon + 1)} \quad \text{et} \quad \frac{R_m^0}{F} = \frac{1}{d} \frac{3(n^2 - 1)(2\varepsilon + n^2)}{(n^2 + 2)^2(2\varepsilon + 1)}$$

$P_m$ : polarisation moléculaire ;

$k$ : constante de Boltzmann ;

$R_m^0$ : réfraction moléculaire optique ;

$T$ : température absolue (°K) ;

$N$ : nombre d'Avogadro ;

$M_2$ : masse molaire du composé

$d$ : densité ;

$n$ : indice de réfraction ;

$\epsilon$ : constante diélectrique.

$$a(x) = \left( \frac{\partial x}{\partial w} \right)_{w \rightarrow 0}$$

représente les pentes des courbes  $x = f(w)$  avec

$$x = \frac{P_m R_m^0}{F F}$$

Les indices 1 et 2 se rapportent respectivement au solvant et au soluté, les grandeurs sans indice sont relatives à la solution.

L'application de la relation HD conduit aux valeurs expérimentales du moment dipolaire rassemblées dans le tableau II

**TABLEAU II** : Moments dipolaires expérimentaux (en Debye) des salicylidèneamines dans le benzène à différentes températures

Composés	1	2	3	4	5	6	7
$\bar{\mu}$ (D) à 5°C	2,35	2,56	4,08	2,94	2,90	2,57	3,30
$\bar{\mu}$ (D) à 15°C	1,63	2,27	4,69	2,93	2,00	1,58	3,29
$\bar{\mu}$ (D) à 25°C	1,45	2,73	4,79	2,43	1,92	2,27	3,27

### 2.3 - Calcul des moments dipolaires théoriques

#### Description succincte du calcul

Le modèle de calcul est une synthèse positive des aspects cohérents des méthodes de J. Appliquist<sup>[14]</sup>, de J. Thole<sup>[15]</sup>, de R. Birge<sup>[16]</sup> et de Kenneth J. Miller<sup>[17,18]</sup>. Dans ce modèle

- on admet d'emblée le caractère anisotrope du tenseur des polarisabilités atomiques. De sorte que pour chaque atome, la polarisabilité selon la liaison  $\alpha_{ij}$  est supérieure à la polarisabilité perpendiculaire à la liaison  $\alpha_{\perp}$ . Cette disposition s'explique par le fait que dans une liaison entre deux atomes, le nuage électronique est plus dense et plus mobile sur l'axe de la liaison.

- on néglige les interactions entre les atomes liés, qui sont des interactions à courte distance et ne respectent pas les conditions de validité du tenseur des interactions  $T_{ij}$ <sup>[8]</sup>.

Dans ces conditions, l'expression de la polarisabilité moyenne et du moment dipolaire calculé se détermine de la manière suivante :

En général, lorsqu'un atome  $i$  d'une molécule est soumis à un champ électrique externe, son moment total  $\vec{m}_i$  s'écrit :

$$\vec{m}_i = (\alpha_i) \vec{E} + \vec{\mu}_i^*$$

$\vec{\mu}_i^*$  étant l'ensemble des moments créés par l'atome  $i$  sur les liaisons de la molécule et sur les autres atomes. Par ailleurs, le moment peut s'écrire :

$$\vec{m}_i = (\alpha_i^*)(\vec{E} + \vec{F}_a^*)$$

$\vec{F}_a$  est le champ d'interaction

$$\vec{F}_a = \sum_{i \neq j} T_{ij} \vec{m}_j + \sum_l T_{il} \vec{\mu}_l^*$$



Le premier terme de cette expression représente les atomes  $j$  autres que  $i$ . Le second traduit les interactions entre les moments de liaison et l'atome  $i$ .

Dans ce nouveau modèle, la liaison n'étant pas polarisable, elle ne peut être le siège de moment supplémentaire d'interactions de sorte que  $\bar{\mu}_i^* = \bar{\mu}_i$  et le champ d'interaction devient :

$$\bar{E}_a = \sum_{j \neq i} T_{ij} \bar{m}_j^* + \sum_1 T_{i1} \bar{\mu}_1$$

Dans ces conditions, l'expression du moment de l'atome d'écrit :

$$\bar{m}_i = (\alpha_i) \left( \bar{E} + \sum_{j \neq i} T_{ij} \bar{m}_j^* + \sum_1 T_{ij} \bar{\mu}_1 \right)$$

$$\bar{m}_i = (\alpha_i) \bar{E} + \sum_{j \neq i} \alpha_i T_{ij} \bar{m}_j^* + \sum_1 \alpha_i T_{i1} \bar{\mu}_1$$

et puisque  $\bar{m}_j^* = \alpha_j \bar{E} + \bar{\mu}_j^*$

$$\bar{m}_i = (\alpha_i) \bar{E} + \left( \sum_{j \neq i} \alpha_i T_{ij} \alpha_j^* \right) \bar{E} + \sum_{j \neq i} \alpha_i T_{ij} \bar{\mu}_j^* + \sum_1 \alpha_i T_{i1} \bar{\mu}_1$$

$$\bar{m}_i = \left[ \alpha_i + \sum_{j \neq i} \alpha_i T_{ij} \alpha_j^* \right] \bar{E} + \sum_{j \neq i} \alpha_i T_{ij} \bar{\mu}_j^* + \sum_1 \alpha_i T_{ij} \bar{\mu}_1$$

On en déduit la polarisabilité atomique  $\alpha_i^*$  et le moment  $\bar{\mu}_i^*$  créés par l'atome  $i$  à savoir respectivement :

$$\alpha_i^* = \alpha_i + \sum_1 \alpha_i T_{ij} \alpha_j^*$$

$$\bar{\mu}_i^* = \sum_{j \neq i} \alpha_i T_{ij} \bar{\mu}_j^* + \sum_1 \alpha_i T_{ii} \bar{\mu}_i$$

Ces grandeurs atomiques ou de liaison permettent d'obtenir la polarisabilité et le moment total moléculaire. Ainsi, le tenseur des polarisabilités et le moment total de la molécule s'écrivent respectivement :

$$\alpha^* = \sum_{\text{atome } i} \alpha_i^* \quad (3)$$

$$\bar{\mu}^* = \sum_1 \bar{\mu}_1 + \sum_i \bar{\mu}_i \quad (4)$$

### 2.3.1 - Calcul du moment dipolaire

Ces calculs programmés dans un logiciel de fortran 77, nous permettent d'obtenir les valeurs calculées du moment dipolaire des molécules. Pour ces calculs, on adopte la géométrie de la molécule obtenue par minimisation de l'énergie par le programme MM2 de Chem 3 Standard. Les résultats des calculs du moment dipolaire pour les tautomères P, Q<sub>1</sub> ou Q<sub>2</sub> de chaque composé sont rassemblés dans le tableau III :

**TABLEAU III :** Valeurs calculées en Debye (D) des moments dipolaires des salicylidèneamines pour les tautomères phénolique (P), quinonique sans rotation (Q<sub>1</sub>) et quinonique avec rotation (Q<sub>2</sub>)

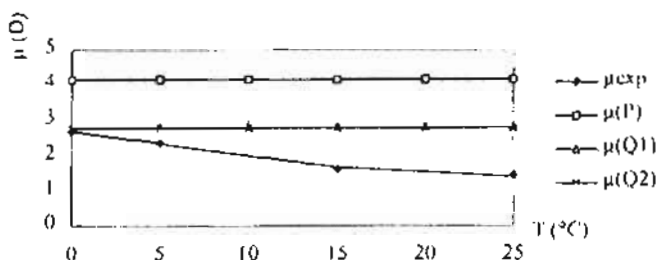
Composés	$\mu$ (D)		
	P	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>
1	4,15	2,81	2,76
2	5,54	3,28	4,36
3	5,55	3,73	3,63
4	3,75	2,41	1,75
5	4,47	3,26	3,38
6	5,09	2,87	3,37
7	5,32	3,01	3,36

#### 2.4 Présentation graphique des valeurs expérimentales et calculées

Afin d'obtenir les zones de température et les proportions des tautomères correspondantes, nous avons regroupé l'ensemble des valeurs calculées et mesurées sur les graphiques 1 à 7. Sur ces figures, sont indiquées les valeurs expérimentales ( $\mu_{\text{exp}}$ ) et calculées  $\mu(P)$ ,  $\mu(Q_1)$  et  $\mu(Q_2)$  du moment dipolaire en fonction de la température.

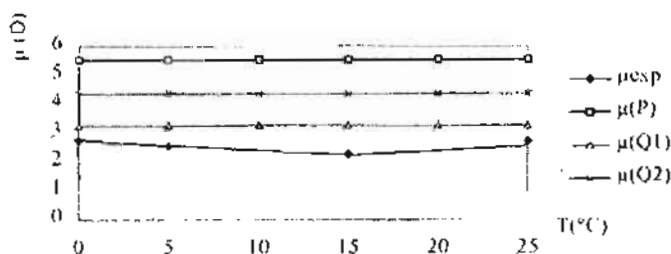
**FIGURE 1**

Moment dipolaire expérimental et calculé du composé 1 et des tautomères P et Q1 en fonction de la température



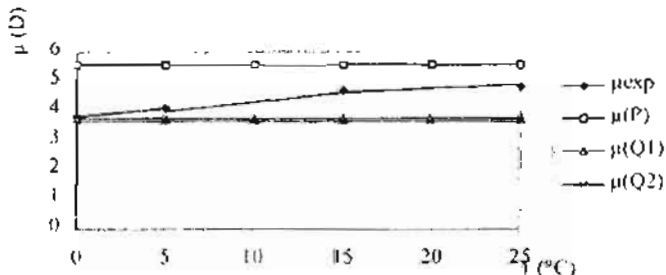
**FIGURE 2**

Moment dipolaire expérimental et calculé du composé 2 et des tautomères P et Q1 en fonction de la température



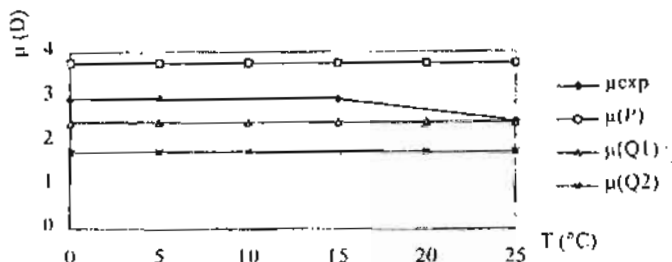
**FIGURE 3**

Moment dipolaire expérimental et calculé du composé 3 et des tautomères P et Q1 en fonction de la température



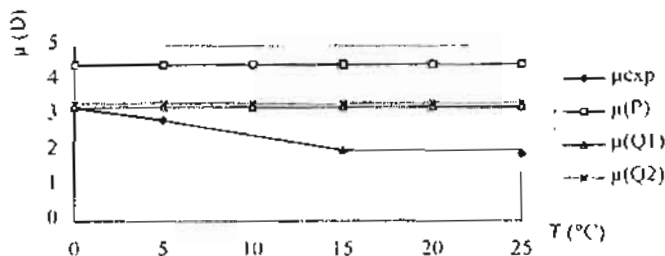
**FIGURE 4**

Moment dipolaire expérimental et calculé du composé 4 et des tautomères P et Q1 en fonction de la température



**FIGURE 5**

Moment dipolaire expérimental et calculé du composé 5 et des tautomères P et Q1 en fonction de la température



**FIGURE 6**

Moment dipolaire expérimental et calculé du composé 6 et des tautomères P et Q1 en fonction de la température

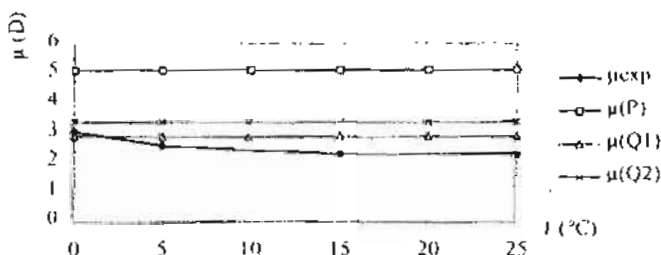
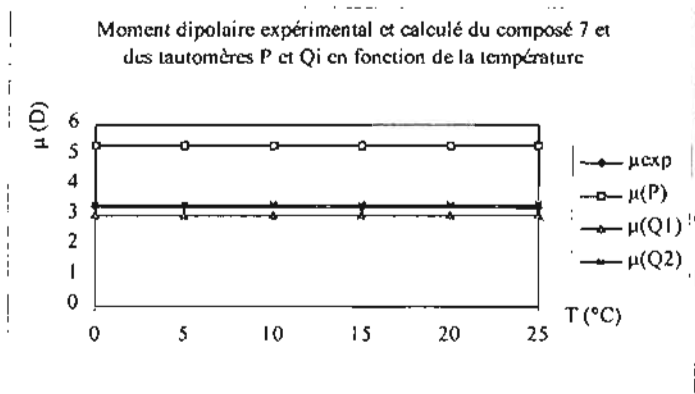


FIGURE 7



### Evaluation des tautomères P et Qi en fonction de la température

La comparaison des valeurs calculées et expérimentales du moment dipolaire sur les différents graphiques permet de déduire les proportions  $p$  et  $q_i$  respectivement des tautomères P et Qi en supposant que le moment  $\mu_{\text{exp}}$  est la moyenne statistique des deux formes tautomères pour chaque équilibre tautomère. Cela revient à résoudre pour chaque équilibre (1 ou 2) le système suivant :

$$\begin{cases} 100\mu_{\text{exp}}^2 = p\mu_p^2 + q_i\mu_{q_i}^2 \\ 100 = p + q_i \end{cases}$$

Les proportions ainsi calculées en fonction de la température sont rassemblées dans le tableau IV.

**TABLEAU IV : Proportions des tautomères en fonction de la température dans les salicylidèneamines étudiées pour les équilibres 1 et 2.**

Composé	Zone de température de l'équilibre 1	pourcentage du tautomère Q <sub>1</sub>	Zone de température de l'équilibre 2	pourcentage du tautomère Q <sub>2</sub>
1, 2 et 5	----	----	----	----
3	0 - 25°C	96,88 - 46,53	0 - 25°C	92,83 - 44,99
4	0 - 25°C	64,94 - 98,83	0 - 25°C	48,75 - 74,16
6	0 - 2°C	93,97- 100	----	----
7	0 - 25°C	90,5 - 91,51	----	----

Les pointillés signifient absence de zone de recouvrement entre valeurs calculées et expérimentales.

Sur les figures 1 et 2, la valeur expérimentale du moment dipolaire indique une tendance des composés 1 et 5 vers les tautomères quinoniques aux basses températures. Par contre aux températures élevées, aucun des deux équilibres n'est envisageable dans ces composés du fait qu'aucune zone de recouvrement n'existe entre la valeur expérimentale du moment dipolaire et les valeurs calculées des moments dipolaires des tautomères P et Q<sub>i</sub> (i = 1 ou 2).

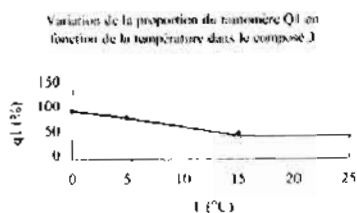
L'équilibre 1 est envisagé dans le composé 6 aux environ de 0° avec une forte proportion du tautomère quinonique.

### III - DISCUSSION : INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES SUR LA TAUTOMERIE

#### 3.1 - Influence de la position du groupement R en fonction de la température

Afin d'examiner cette influence, nous représentons les courbes donnant les pourcentages quinoniques q<sub>1</sub> et q<sub>2</sub> en fonction de la température des composés 3 et 7 sur les figures 8 et 9 pour l'équilibre 1 et la figures 10 pour l'équilibre 2 dans le composé 3.

FIGURE 8



Variation de la proportion du tautomère Q2 en fonction de la température dans le composé 3

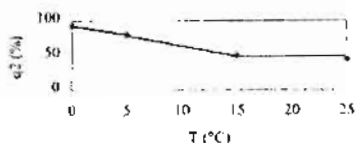


FIGURE 9

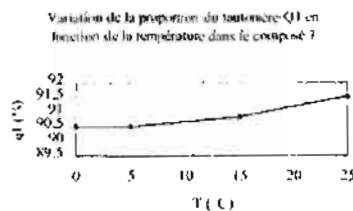


FIGURE 10

Les figures 8 et 10 montrent que le groupement attracteur  $\text{NO}_2$  en position para déplace l'équilibre 1 vers le tautomère phénolique aux températures élevées indépendamment de l'équilibre envisagé. La figure 9 indique que le groupement  $\text{R} = \text{NO}_2$  en position méta déplace l'équilibre vers le tautomère quinonique dans l'équilibre 1.

L'équilibre 2 n'est pas envisageable avec le groupement  $\text{R} = \text{NO}_2$  en position méta.

L'absence d'évaluation des proportions des tautomères dans les composés 2 et 6 ne nous permet pas de nous prononcer pour le cas où  $\text{R}$  est un halogène quelque soit l'équilibre envisagé (1 ou 2).

Au total, la tautomérie dans l'équilibre 1 est fortement déplacée vers le tautomère quinonique indépendamment de la température par le groupement  $\text{R} = \text{NO}_2$  en position méta. Par contre pour un groupement  $\text{R}$  en position para, plus la température augmente, plus l'équilibre est déplacé vers le tautomère phénolique.



### 3.2 - Influence de la nature électronique du groupement R en fonction de la température

L'examen du rapport entre la nature électronique du groupement R et la tautomérie s'appuie sur les figures 8, 10, 11 et 12 ci-dessous.

FIGURE 8

Variation de la proportion du tautomère Q1 en fonction de la température dans le composé 3

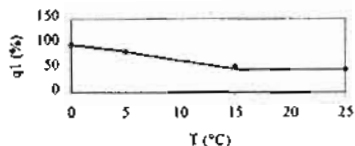


FIGURE 11

Variation de la proportion du tautomère Q1 en fonction de la température dans le composé 4

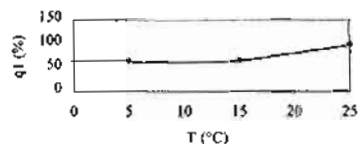


FIGURE 10

Variation de la proportion du tautomère Q2 en fonction de la température dans le composé 3

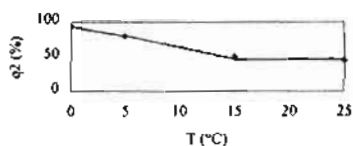
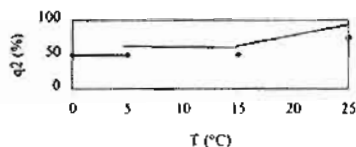


FIGURE 12

Variation de la proportion du tautomère Q2 en fonction de la température dans le composé 4



La figure 8 montre que lorsque la température augmente, le groupement attracteur  $\text{NO}_2$  déplace l'équilibre vers le tautomère phénolique. La figure 12 montre que le groupement donneur  $\text{CH}_3$  déplace l'équilibre 1 vers le tautomère quinonique  $\text{Q}_1$  pour des températures inférieures à  $25^\circ\text{C}$ . Les mêmes tendances sont observées sur la figure 10 et la figure 12 pour l'équilibre 2.

Finalement quelque soit l'équilibre envisagé, le groupement attracteur favorise le déplacement de l'équilibre vers le tautomère phénolique lorsque la température augmente. Au contraire, le groupement donneur déplace l'équilibre vers le tautomère quinonique quelque soit l'équilibre envisagé.

#### IV - CONCLUSION

La dipolemétrie permet de distinguer très nettement les différents tautomères, ce qui fut très rarement le cas pour les méthodes spectroscopiques. De plus, elle permet de discuter de l'influence de la nature du groupement R sur et la tautomérie des salicylidèneamines. Ainsi, les résultats montrent que :

- la position méta des groupements R non halogènes favorise le déplacement de l'équilibre vers le tautomère quinonique indépendamment de la température.
- les groupements R attracteurs non halogènes déplacent l'équilibre vers le tautomère phénolique lorsque la température augmente.
- le groupement R donneur non halogène déplace l'équilibre vers le tautomère quinonique pour une température inférieure à 25°C.

L'ensemble de ces résultats montrent l'efficacité de la dipolemétrie dans l'identification et l'évaluation des tautomères des salicylidèneamines.

Comme l'avait déjà fait Ogawa et *al.*<sup>[19]</sup>, ce travail permet également de montrer que l'agitation thermique a une influence considérable sur le transfert du proton phénolique, donc sur le sens du déplacement de l'équilibre tautomère. Aussi toute évaluation des tautomères à une température fixe est sujette à caution.

De plus, la présence des équilibres 1 et 2 montre que la tautomérie en solution dans les salicylidèneamines ne s'explique pas par la rotation du cycle salicylidène. Aussi l'équilibre 1 suffit-il d'expliquer la tautomérie des salicylidèneamines.

Enfin, ce travail montre que les équilibres tautomères 1 et 2 envisagés ne rendent pas compte de la photochromie ou de la thermochromie [20] observées pour les composés où le groupement R est un halogène. Afin d'élucider les paramètres à la base de la thermochromie ou de la

photochromie de ces composés où R est un halogène, nous envisageons d'autres équilibres conformationnels capables de rendre compte de la valeur expérimentale du moment dipolaire.

Dans cette même perspective, le moment dipolaire variant parfois avec le solvant, il nous paraît opportun d'examiner la validité de nos conclusions à la lumière de l'effet du solvant.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] - M. CARLES ; D. ELOY ; L. POJUL *J.Mol Struct.* (1987), 156, 43-58
- [2] - M. CARLES ; F. MANSILLA-KOBLAVI ; A. J. TENON ; Y. T. N'GUESSAN ; H. BODOT *J. Phys. Chem.* (1993), 97, 3721
- [3] - S.V. LINDEMAN ; V. E. SHKLOVER ; T. YU STRUCHKOV ; S. G. KRAVCHENY ; V.M. POTAPOV *Acta Cryst. Struct. Commun.* (1982), 11, 43-47
- [4] - F. MANSILLA-KOBLAVI ; S. TOURÉ ; J. LAPASET ; M. CARLES ; H. BODOT ; *Acta. Cryst.* (1989), C45, 451-453
- [5] - F. MILIA, E. HADJODIS, J.SELIGER *J. Mol Struct.* (1988), 1977, 191-19
- [6] - E. HADJODIS, I. MOUSTAKALI-MAVRIDIS, J.XEXAKIS *J. Israël of Chem* (1979), 18, 202
- [7] - E. H.SAWALIHO BAMBA, S. KONÉ, K. P. GUEU, M. HÉRAIL, Y. T. N'GUESSAN *J. Soc. Ouest-Afr. Chem.* (1998), 005 et 006, 93-104
- [8] - E. E. MEGNASSAN EUGÈNE *Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques Université d'Abobo-Adjamé* (1998).
- [9] - E. E. MEGNASSAN EUGÈNE E. H.SAWALIHO BAMBA, K. PASCAL GUEU *J. Soc. Ouest-Afr. Chem.* 2000, 2, 151-168
- [10] - G. HEDEDSTRAND *Z. Phys. Chem.* (1929), B2, 428
- [11] - LORENZ, 'œuvres scientifiques' *Copenhagen* 1896, 1904, 2, (Revue et annotées par H. Valentiner, 1965, New York. Johnson Reprint Corp).
- [12] - H. A. LORENTZ, *the theory of electrons and its application to the phenomena of light and heat, Leipzig* (1909), 144, (republié en 1952, New York, Dover Publ).
- [13] - L.ONSAGER *J. Am. Chem. Soc.* (1936), 58, 1486

- [14] - J. APPLEQUIST, J. R. CARL, K. K. FUNG *J. Am. Chem. Soc.* (1972), 94, 2952
- [15] - B. T. THOLE, *Chem. Phys.* (1981), 59, 341
- [16] - R. BIRGE, *J. Chem. Phys.* (1980), 72, 5312
- [17] - K. J. MILLER *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 8533-8542
- [18] - K. J. MILLER *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 8543-8551
- [19] - K. OGAWA, Y. KASAHARA, Y. OHTANI and J. HANLA, *J. Am. Soc.*, (1998), 120, 7107-7108
- [20] - C. GUILLAUME KODJO, *Thèse de Doctorat de L'université de Provence (Aix-Marseille I)* 1998