

SPECTRES INFRAROUGES
DES ALCOOLS ORDINAIRES ET DEUTERES
DANS LE GROUPE HYDROXYLE

par

P. TARTE et R. DEPONTHIERE (Liège)

Extrait du « Bulletin des Sociétés Chimiques Belges » N° 66, 1957

LOUVAIN
IMPRIMERIE CEUTERICK
1957

SPECTRES INFRAROUGES
DES ALCOOLS ORDINAIRES ET DEUTERES
DANS LE GROUPE HYDROXYLE

par

P. TARTE (*) et R. DEPONTHIERE (**) (Liège)

SUMMARY

A series of simple alcohols were deuterated in the hydroxyl group, and the Infrared spectra of both non-deuterated and deuterated alcohols were comparatively studied in the spectral range $2000-600\text{ cm}^{-1}$.

The results (which should give a correct assignment for the OH in-plane bending vibration) are by no means simple and three cases are encountered: when deuterating an alcohol,

- 1° one band disappears, and one new band appears by deuteration
- 2° two bands disappear, and two new bands appear.
- 3° two bands disappear, but one new band only appears.

These results are tentatively explained either by rotational isomerism or by coupling of some vibrational levels.

RÉSUMÉ

Nous avons préparé quelques alcools deutérés dans le groupe hydroxyle et nous avons procédé à une étude comparée des spectres de ces alcools et de leurs correspondants non deutérés, et ce, dans la région spectrale allant de 2000 à 600 cm^{-1} . Nous avons constaté les faits expérimentaux suivants: par deutération, selon la bande considérée:

- 1° une seule bande disparaît et une seule bande d'absorption disparaît,
- 2° deux bandes distinctes disparaissent et il apparaît deux bandes nouvelles,
- 3° deux bandes distinctes disparaissent et une seule bande apparaît.

INTRODUCTION

On attribue généralement ⁽¹⁾ trois degrés de liberté au groupe hydroxyle des alcools et on les répartit comme suit: un degré de liberté correspond à la vibration de valence (fréquence ν_{OH}), un autre à la vibration de déformation dans le plan (fréquence δ'_{OH}) (l'atome d'hydrogène se déplace dans le plan COH à peu près perpendiculairement à la liaison CO), le troisième correspond au mouvement de déformation en dehors du plan (fréquence δ''_{OH})

(*) Chef de travaux à l'Université de Liège.

(**) Assistante à l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.

(l'atome d'hydrogène se déplace à peu près perpendiculairement au plan COH et à la liaison CO).

La vibration de valence ν_{OH} a fait l'objet de nombreux travaux, notamment en ce qui concerne les effets de la formation de ponts hydrogène. Des revues de ces travaux ont été faites par M. M. Davies (2), par L. Kellner (3), par Bellamy (4) et par P. Tarte (5); nous ne reviendrons donc pas sur cette question.

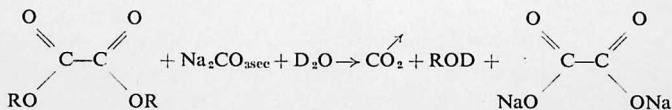
Le problème de l'attribution de δ''_{OH} a été envisagée par Ch. Courtoy (6) pour l'alcool méthylique et par Sutherland (1), pour les alcools en général. Quant à la vibration δ'_{OH} il n'y a pas d'accord général sur la région dans laquelle elle doit se trouver: [un aperçu de l'évolution de la question est donné par Bellamy (7)]; certains auteurs (8) (9) (10) (11) (12) et (1) proposent d'attribuer à δ'_{OH} une bande située dans le domaine allant de 1300 à 1400 cm^{-1} , d'autres (13) (14) (15) et (16) proposent le domaine de 1000 à 1100 cm^{-1} .

D'autre part, une étude de Mecke et Rossny (17) sur le phénol et ses dérivés, conduit à attribuer à la vibration δ'_{OH} deux bandes: l'une située à 1170, l'autre à 1340 cm^{-1} ; elles sont remplacées après deutération par une seule bande à 940 cm^{-1} . Nous avons tenté d'éclaircir cette question de la vibration δ'_{OH} en employant la méthode de la substitution isotopique [méthode déjà utilisée pour les alcools primaires par deux chercheurs (12)] et en l'appliquant aussi bien aux alcools secondaires et tertiaires qu'aux alcools primaires.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

Préparation des alcools deutérés

a) par hydrolyse des oxalates



Le séchage du carbonate se fait sous vide, en chauffant à 200°C pendant 48 heures. L'hydrolyse s'effectue à pression atmosphérique et en présence d'un excès d'oxalate pour éviter la présence d'eau lourde qui gênerait lors de la prise du spectre de l'alcool;

b) par hydrolyse des alcoolates d'aluminium.

On place l'aluminate sous vide pendant 1/2 heure environ,

avant de procéder à l'hydrolyse; celle-ci doit se faire en présence d'un excès d'alcoolate (cf. méthode de l'oxalate);

c) par hydrolyse des alcoolates sodiques.

On prépare l'alcoolate en faisant réagir Na (décapé) avec l'alcool en grand excès (cet excès est ensuite distillé lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé).

L'hydrolyse se fait comme pour l'alcoolate d'aluminium;

d) à partir de ROMgX ,

par les réactions suivantes :

1) $\text{EtMgX} + \text{ROH} \rightarrow \text{ROMgX} + \text{EtH}$ (éthane);

éliminer l'éther en chauffant à 50°C sous vide pendant un jour.

2) $\text{ROMgX} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{ROD} + \text{MgX-OD}$.

Les méthanol, éthanol et propanol deutérés ont été préparés par la première méthode; les 2-butanol, 2-propanol et tert.butanol par la deuxième; l'alcool amylique tertiaire et l'iso-butanol ont été obtenus par le troisième procédé; l'alcool allylique par le quatrième.

RÉSULTATS

Une vue d'ensemble de nos résultats est donnée par la fig. 1. Les spectres détaillés sont repris dans les figures 2 à 9. Enfin, les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau 1.

Du tableau général précédent, nous pouvons tirer les constatations suivantes :

a) dans tous les spectres des alcools ordinaires (non deutérés) nous trouvons, aux environs de 1200 cm^{-1} , une bande, généralement sans structure définie et qui disparaît par deutération; elle se situe aux environs de 1230 cm^{-1} dans les alcools primaires à chaîne droite 1210 cm^{-1} pour l'alcool allylique, 1245 cm^{-1} dans les alcools secondaires et 1140 cm^{-1} dans les alcools tertiaires; la disparition de cette bande par deutération dans le groupe hydroxyle ne fait aucun doute (contrairement à ce que disent Quinam et Wiberley); la bande peut donc être mise en relation avec le groupement hydroxyle des alcools. C'est d'ailleurs à cette conclusion que Sutherland et Stuart⁽¹⁸⁾ étaient arrivés en comparant les spectres des alcools gazeux; liquides et dissous.

b) dans tous les spectres des alcools deutérés, on trouve, aux environs de 880 cm^{-1} , une bande qui n'existe pas dans les alcools non deutérés. Elle est située aux environs de 840 cm^{-1} pour l'alcool

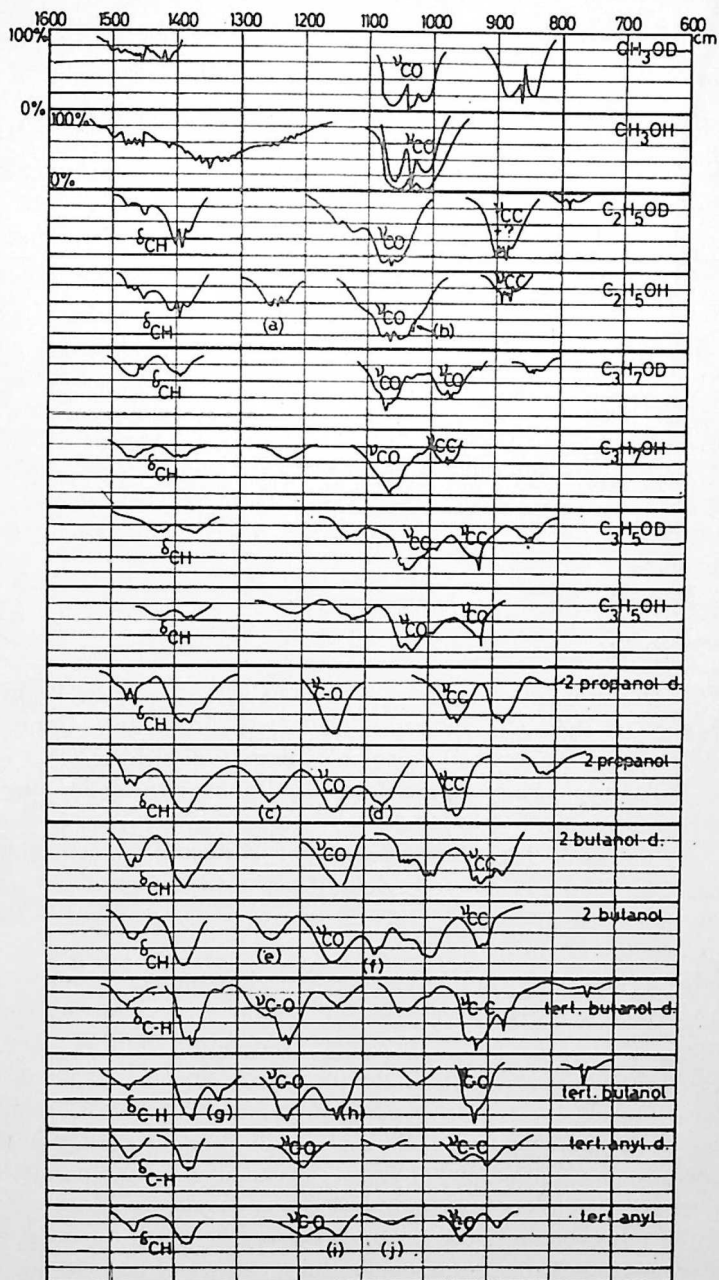


Fig. 1

TABLEAU 1

Tableau général des spectres (maximum d'absorption)

	Alcool ordinaire	Alcool deutéré
Ethanol	$\left\{ \begin{array}{l} \approx 1231 \\ 1243 \\ \approx 1252 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 1017 \\ 1030 \\ 1040 \end{array} \right.$ $\nu_{\text{CO}} : 1058 - 1068 - 1077$	$\left\{ \begin{array}{l} 875 \\ \approx 893 \\ 902 \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 804 \\ 790 \\ 778 \end{array} \right.$ 1057 - 1067 - 1076 bande à $\approx 11,27, \approx 1152$
Propanol	$\left\{ \begin{array}{l} \approx 1128 \end{array} \right.$ $\nu_{\text{CO}} : ? - 1067 - 1053$	$\left\{ \begin{array}{l} 851 \\ 842 \\ 834 \end{array} \right.$ 1087 - 1071 - 1056 mod. des pics s/l'aile basse fréq.
2-Propanol	$\left. \begin{array}{l} 1253 \\ 1073,5 \end{array} \right\}$ $\nu_{\text{CO}} : 1154$	885 1157
2-butanol	$\left. \begin{array}{l} 1243 \\ 1084,5 \end{array} \right\}$ $\nu_{\text{CO}} : 1144$	885 1144
Propénol	1210 ± 5 $995 (?)$ $\nu_{\text{CO}} : 1030$	$\left\{ \begin{array}{l} 842 \\ 852 \end{array} \right.$ 1035
Butanol tert.	$\left\{ \begin{array}{l} \approx 1320 \\ 1330 \\ 1349 \\ \approx 1143 \end{array} \right.$ $\nu_{\text{CO}} : 1218 - 1227$	$\left\{ \begin{array}{l} 867 \\ 878 \\ 883 \\ 825 \\ 842 \\ ? \end{array} \right.$ 1218 - 1227 + bande à 1258-1244-1230

propylique, 860 pour l'alcool méthylique et 880 cm^{-1} pour l'alcool éthylique ainsi que pour les alcools secondaires et tertiaires.

Cette bande toujours très nette, semble donc pouvoir être

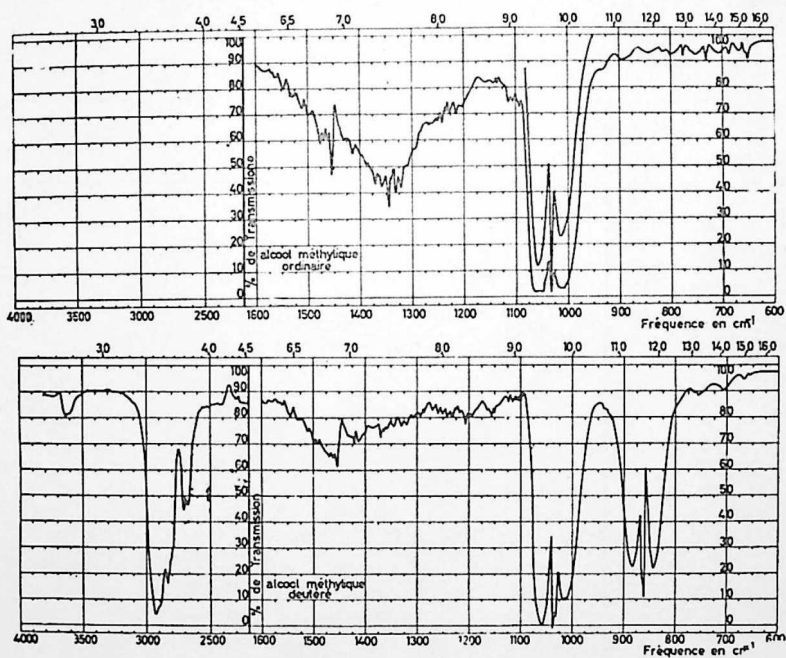


Fig. 2

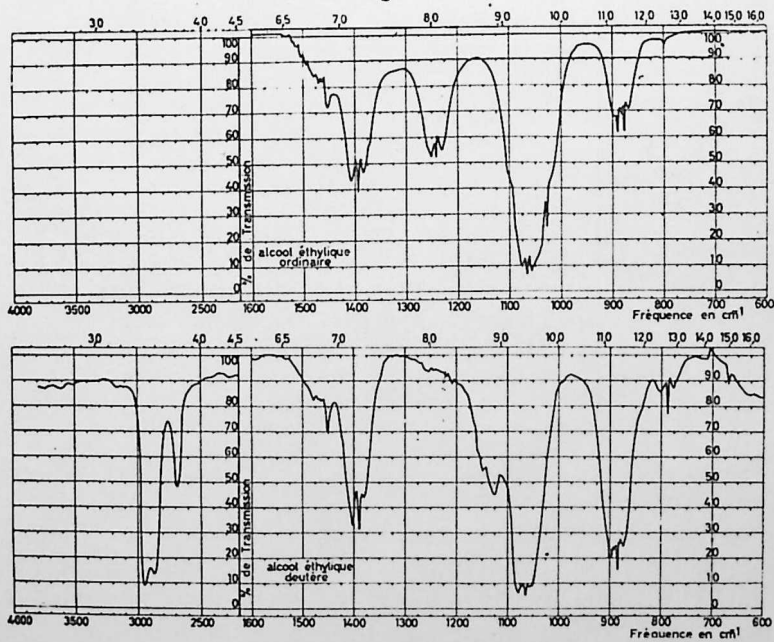


Fig. 3

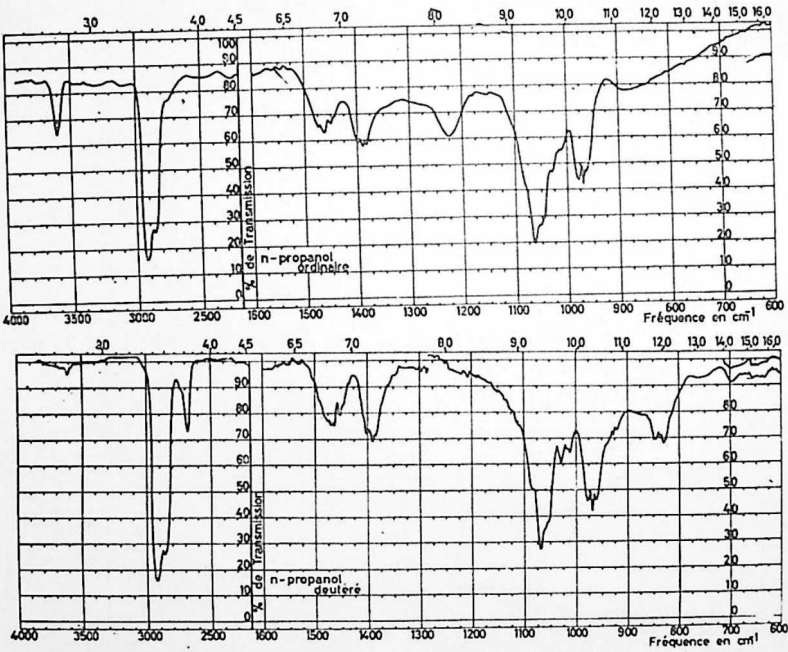


Fig. 4

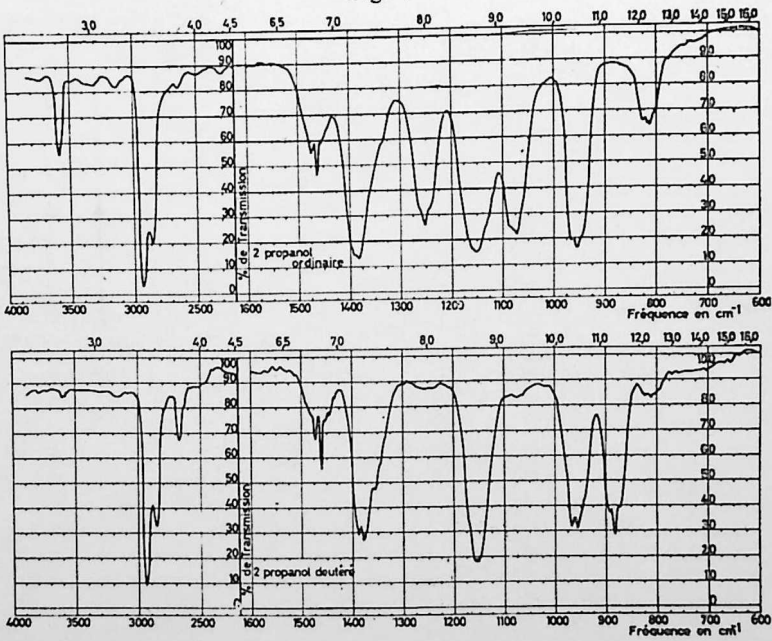


Fig. 5

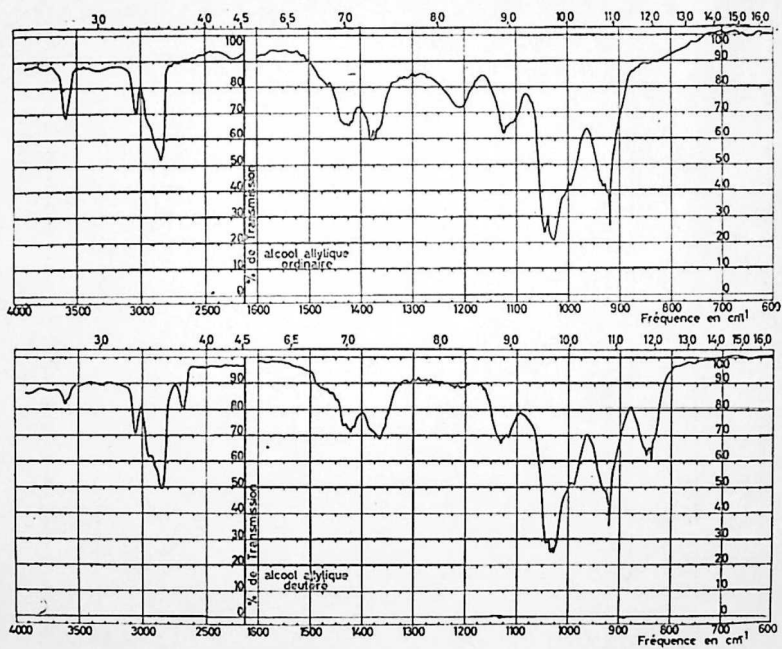


Fig. 6

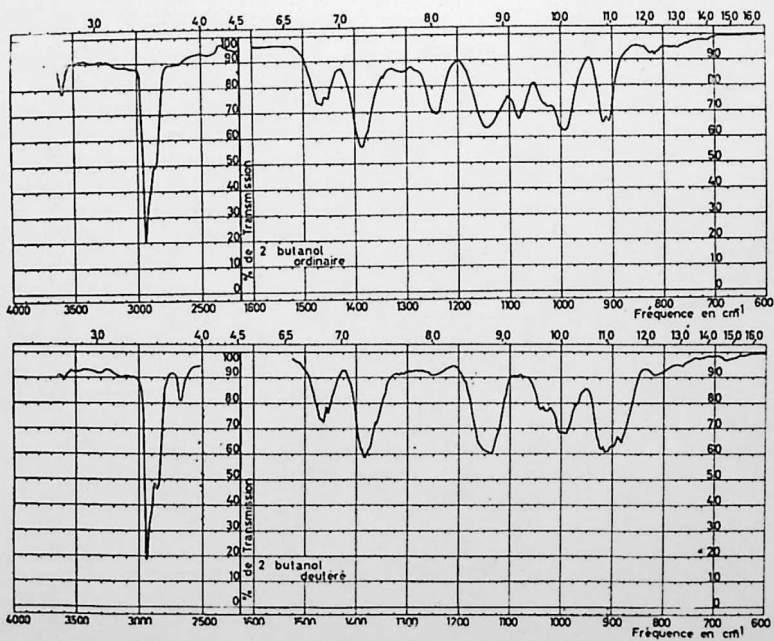


Fig. 7

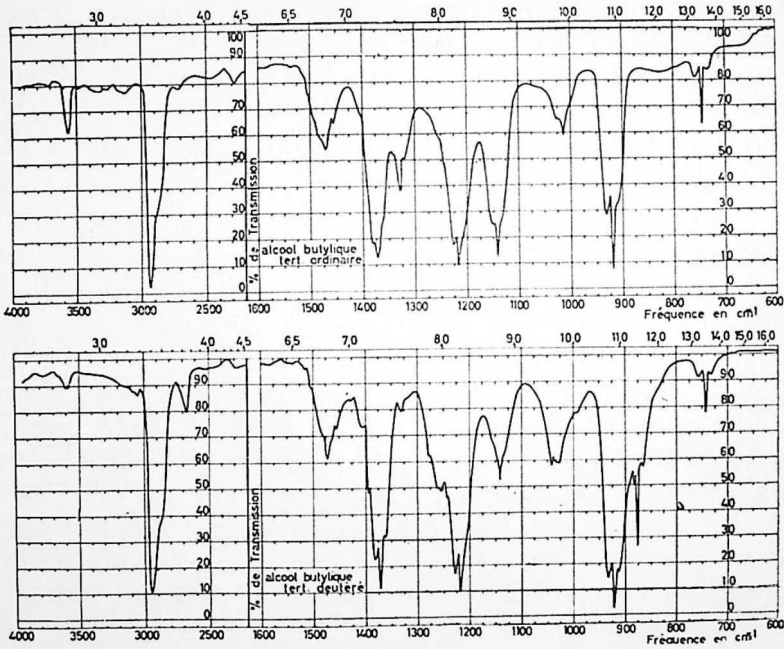


Fig. 8

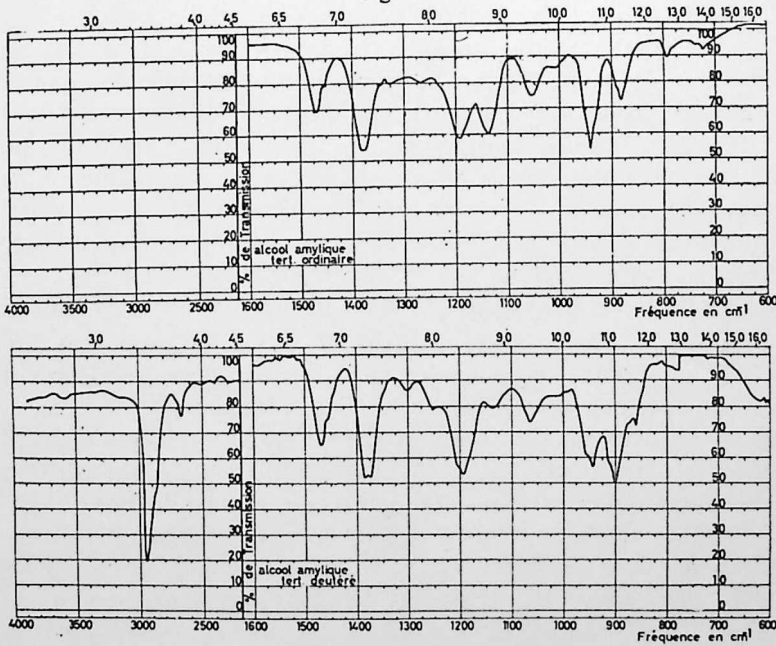


Fig. 9

attribuée au groupement OD. Une solution se présente directement à l'esprit : attribuer à δ'_{OH} la fréquence de 1230 cm^{-1} (1140 pour les alcools tertiaires), fréquence qui acquiert la valeur de 880 cm^{-1} lorsqu'il s'agit de δ'_{OD} .

Le rapport de ces fréquences est de $1230/880$ ($1140/880$) = 1,41 (1,30) soit $\sqrt{2}$ $\sqrt{1,7}$.

Les autres phénomènes observés seraient alors attribués à des « phénomènes parasites ». Toutefois, dans certains cas (alcools secondaires et alcool butylique tertiaire) l'ampleur des « phénomènes parasites » est telle qu'il ne nous semble guère possible de les considérer comme tels.

D'ailleurs même si on trouvait une explication satisfaisante pour phénomènes secondaires, il faudrait encore expliquer pourquoi la bande caractérisant δ'_{OH} est généralement sans structure, alors que celle caractérisant δ'_{OD} présente toujours la structure PQR.

Nous allons considérer, dans la suite, chaque alcool en particulier et nous discuterons dans chaque cas les différentes possibilités d'interprétation. Les phénomènes que nous décrirons ne concernent que le domaine de 2000 à 600 cm^{-1} .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$

On peut admettre qu'à la bande 1243 cm^{-1} dans l'alcool éthylique ordinaire correspond, dans l'alcool deutéré, une bande d'intensité comparable, de structure peut-être différente et située à 893 cm^{-1} (nous considérons, en effet, que l'augmentation d'absorption qui se manifeste à 880 cm^{-1} correspond à la superposition de deux bandes dont l'une existait déjà dans l'alcool ordinaire). Tandis qu'à la bande à 1030 cm^{-1} correspond une bande de même structure, d'intensité comparable et situé à 790 cm^{-1} . Le rapport des fréquences est dans le premier cas de $1243/893 = \sqrt{1,94}$, dans le second de $1030/790 = \sqrt{1,7}$. Or on peut dire que δ''_{OH} se situe dans un domaine de fréquences inférieures à 600 cm^{-1} et que ν_{OH} est bien déterminée (3600 cm^{-1}). Par conséquent les deux bandes situées à 1243 et 1030 cm^{-1} dans l'alcool ordinaire, à 893 et 790 cm^{-1} dans l'alcool deutéré doivent être liées au mouvement de déformation du groupe hydroxyle. Ce dédoublement de la fréquence peut alors s'interpréter par l'existence de deux isomères de rotation. L'examen des modèles moléculaires de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ permet de déterminer deux orientations

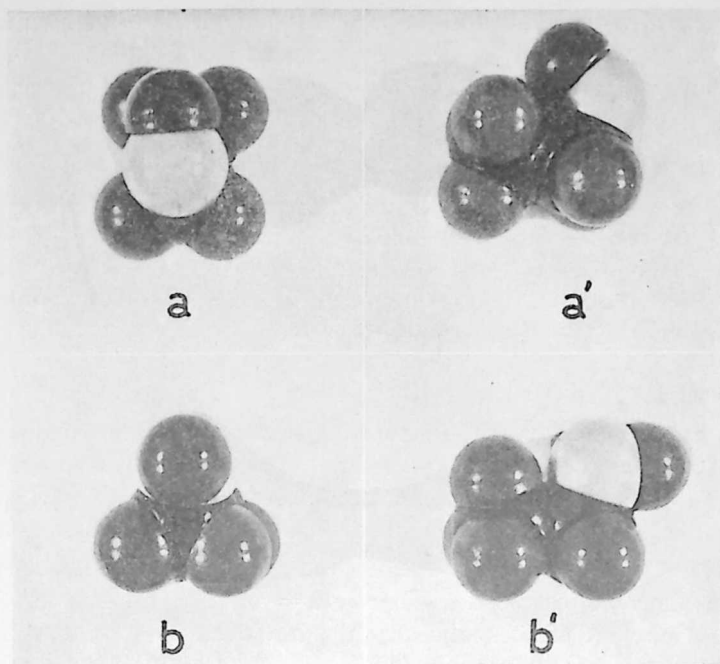


Fig. 10 — Molécule d'alcool éthylique.
a et *a'* : vues d'une des formes isomères.
b et *b'* : vues de l'autre forme isomère.

possibles pour le groupe OH, chacune correspondant à un minimum d'énergie potentielle (voir fig. 10).

Cette hypothèse de l'isomérisation de rotation a déjà été proposée par Badger et Bauer⁽¹⁹⁾, Ch. Berthelot et J. Cabannes⁽²⁰⁾. Suivant Berthelot, l'isomérisation cis-trans ne devrait pas être détruite par l'association intermoléculaire (alc. liquides ou dissous) ce qui permettrait d'expliquer que Sutherland^(18 p. 562) dans ses expériences sur l'alcool éthylique, observe deux complexes de bandes 1330-1410 et 1110 cm^{-1} ; mais la similitude des spectres de l'alcool éthylique pris à 20°, 80° et 120°C exclut l'existence d'une fonction potentielle de profondeurs différentes, ce qui serait en accord avec les déductions thermodynamiques de G. M. Barrow⁽²¹⁾.

Pendant des expériences sur les spectres des alcools en solution à différentes températures doivent encore être faites afin de permettre de tirer des conclusions définitives à ce sujet.

Cette hypothèse de l'isomérisation de rotation qui semble, à première vue la plus plausible ne permet cependant pas d'expliquer

a) l'absorption intense qui naît sur l'aile de la bande ν_{CO} dans le spectre de l'alcool deutéré;

b) le fait que la bande située à 1243 est beaucoup plus sensible (¹⁸) à une variation d'intensité des ponts H que la bande située à 1030 cm^{-1} . On imagine, en effet, assez difficilement une forme isomère nettement plus sensible que l'autre à l'action des molécules voisines, étant donné les types d'interactions intramoléculaires et intermoléculaires en cause.

$C_3H_7OH - C_3H_7OD$

Si nous négligeons l'apparition d'une très faible bande à 931 cm^{-1} et l'augmentation relative des pics d'absorption à 1030-1012 cm^{-1} dans le spectre de l'alcool deutéré, il semble que nous nous trouvions dans un cas classique: une seule bande correspondant à δ'_{OH} , une seule à δ'_{OD} , le rapport des fréquences étant dans ce cas: $1228/841 = 1,46 = \sqrt{2,14}$. En réalité, les choses ne sont pas si simples qu'il paraît lorsqu'on compare les deux spectres de l'alcool propylique. En effet, nous savons que dans le cas de l'alcool éthylique, à la bande monomère trouvée (en solution) par Sutherland aux environs de 1080 cm^{-1} , correspond la bande d'absorption que nous trouvons en accord avec (²¹) dans l'alcool éthylique gazeux à 1030 cm^{-1} . Or Sutherland trouve également une bande monomère dans cette région pour le cas de l'alcool propylique en solution.

Si l'on veut bien examiner attentivement la bande correspondant à ν_{CO} dans les deux spectres de l'alcool propylique, on s'aperçoit que son aile située vers les grandes fréquences est pratiquement la même dans les deux spectres, tandis que l'aile située vers les faibles fréquences voit sa structure modifiée et ce, dans le sens d'une absorption additionnelle dans le cas de l'alcool ordinaire; et c'est précisément sur l'aile correspondante que se marque, dans l'alcool éthylique, l'absorption OH libre que nous faisons correspondre à la bande monomère à 1080 cm^{-1} . Il y a donc de fortes présomptions pour que, dans le spectre de l'alcool ordinaire, se trouve, aux environs de 1050 cm^{-1} , une bande liée à la présence du groupe hydroxyle.

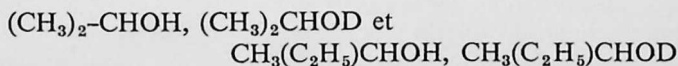
Remarquons qu'on ne trouve dans le spectre de l'alcool

deutéié aucune bande susceptible de lui correspondre; cependant, comme elle doit être faible, elle peut nous avoir échappé. Seule une étude de l'alcool deutéré en solution, ou à l'état gazeux sous plus forte pression nous permettra d'éclaircir la question. Toutefois, même si nous admettons une isomérisation de rotation, autour de l'axe CO, la même remarque que dans le cas de l'alcool éthylique doit être faite au sujet des minima de potentiel: en effet les spectres de C_3H_7OH sont semblables (aux élargissements de bandes près) à 20°, 80° et 120°C.

$C_3H_5OH - C_3H_5OD$

Signalons directement que les conclusions, que nous allons tirer dans ce cas, sont sujettes à caution car le produit deutéré obtenu contenait une assez grande proportion de produit non deutéré. Il semble toutefois que l'alcool allylique ne présente pas de phénomènes particuliers: une seule bande intense disparaît par deutération et une seule bande intense apparaît ($1210 \rightarrow 847 \text{ cm}^{-1}$). D'après le spectre de l'alcool ordinaire à l'état liquide, il ne doit pas y avoir de bande correspondant au groupe hydroxyle aux environs de 1000 cm^{-1} .

Bien que les deux autres bandes situées à 1210 et 847 cm^{-1} (dans les alcools ordinaire et deutéré, respectivement) soient de structure différente, le rapport de leur fréquence est quant même voisin de $\sqrt{2}$, savoir $1210/847 = 1,43 = \sqrt{2,08}$. Dans ce cas-ci, l'examen des modèles moléculaires permet de montrer que, pour chaque disposition spatiale de la chaîne $C=C-CO$ il n'existe, pour le groupe hydroxyle, qu'une seule position à énergie potentielle minima (voir fig. 11). Dans ces deux seules dispositions possibles, les énergies potentielles de l'hydrogène du groupe hydroxyle sont sensiblement équivalentes. On observera donc, non pas un dédoublement de la bande d'absorption, mais, tout au plus, un élargissement de celle-ci.



Les résultats de la comparaison des spectres de ces alcools peuvent se schématiser comme suit: dans le 2-propanol ordinaire, deux bandes à 1253 et 1073 cm^{-1} disparaissent par deutération et il apparaît une bande à 885 cm^{-1} . Dans le 2-butanol ordinaire, deux bandes à $1243-1084 \text{ cm}^{-1}$ disparaissent par deutération et il

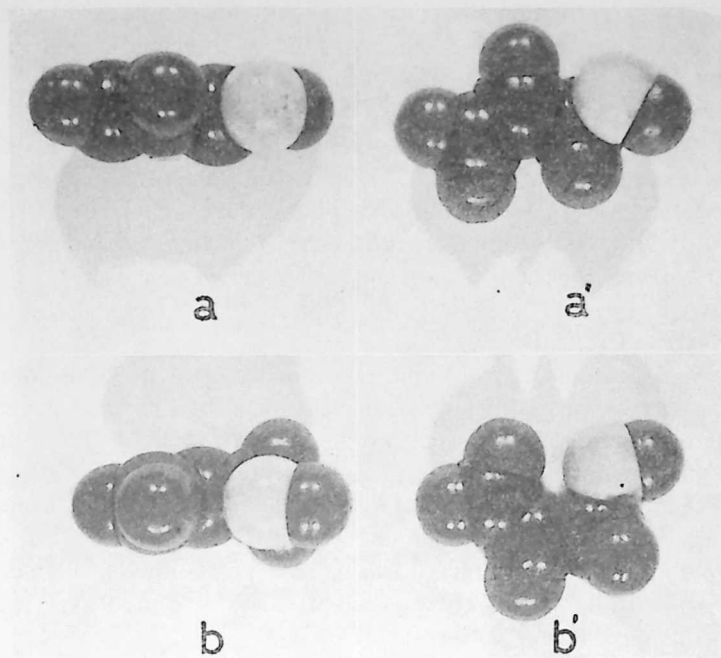


Fig. 11 — Molécule d'alcool allylique
a et *a'* : vues d'une des formes isomères.
b et *b'* : vues de l'autre forme isomère.

apparaît une bande à 885 cm^{-1} . On constate également une augmentation, par deutération, de l'intensité relative (intensité prise par rapport aux autres bandes du spectre dont les fréquences sont indépendantes de la nature du groupe hydroxyle) d'une bande située aux environs de 1145 et 1155 cm^{-1} respectivement, bande que nous pouvons considérer comme étant due à la fréquence ν_{CO} (²²).

L'explication que nous proposons pour ces deux cas est la suivante : admettons que la vibration δ'_{OH} possède approximativement la même fréquence qu'une autre vibration (dont la nature est à rechercher), soit à peu près 1150 cm^{-1} .

Il pourra alors y avoir couplage entre ces deux vibrations, un couplage qui aurait pour résultat immédiat une exaltation de la séparation des deux bandes et qui leur communiquerait ainsi, des fréquences nettement différentes de 1250 et 1080 cm^{-1} . Comme

δ'_{OD} ne vibre pas avec la même fréquence que δ'_{OH} le couplage serait impossible dans les alcools deutérés; l'ex-partenaire du couplage réapparaîtrait à sa fréquence propre (I); or il y a augmentation d'intensité de la bande d'absorption à 1150 cm^{-1} (de l'alcool deutéré par rapport à l'alcool ordinaire) et la bande correspondant à δ'_{OD} apparaît à l'endroit que l'on connaît, soit à 885 cm^{-1} .

On peut alors considérer que le rapport des fréquences caractéristiques est de $1150/885 = 1,3 = \sqrt{1,7}$, valeur très acceptable pour un effet isotopique. Ceci permettrait d'expliquer le fait que les bandes qui disparaissent et celles qui apparaissent par deutération n'ont pas le même contour. En effet, le contour des deux bandes qui proviennent du dédoublement ne doit pas nécessairement respecter le contour premier des deux partenaires initiaux (contour qui réapparaît dans la bande correspondant au groupe OD et située aux environs de 880 cm^{-1}).

Alcool butylique tertiaire

Les spectres de cet alcool pourraient également être interprétés de la même manière que les spectres des alcools secondaires susmentionnés, bien que les fréquences qui entrent en jeu se situent dans des domaines légèrement différents (surtout dans le cas des alcools ordinaires). Le schéma, dans ce cas-ci, serait : deux bandes situées à 1330 et 1143 cm^{-1} sont remplacées dans le spectre de l'alcool deutéré par une bande à 878 cm^{-1} . La moyenne arithmétique de ces deux fréquences est 1236 cm^{-1} , soit à peu près la fréquence de la bande ν_{CO} (²²); et dans ce cas-ci, nous constatons dans le spectre de l'alcool deutéré un léger accroissement d'absorption sur l'aile de ν_{CO} aux environs de 1244 cm^{-1} . Le rapport des fréquences est alors de $1240/880 = 1,41$ c'est-à-dire exactement $\sqrt{2}$.

Alcool amylique tertiaire

Quant à l'alcool amylique tertiaire, nous sommes tout à fait incapables, à l'heure actuelle, de tirer des conclusions significatives à son sujet, les résultats étant aberrants par rapport aux résultats obtenus dans les autres cas (perturbation attribuable à l'impureté — (cétone) — présente dans le produit de départ?).

Il reste à déterminer, pour les deux derniers cas discutés, la

nature de la vibration avec laquelle le couplage se fait, vibration qui peut avoir comme fréquence soit 1150 soit 1230 cm^{-1} suivant la nature de l'alcool. Nous ne croyons pas que cette vibration soit la vibration de valence ν_{CO} puisque la bande que l'on attribue généralement à ν_{CO} (²²) est présente et intense dans l'alcool ordinaire, aussi bien que dans l'alcool deutéré, et que sa fréquence est à peine affectée par un changement de nature du groupe hydroxyle. Nous ne pensons pas non plus qu'elle soit une vibration d'origine C-H, car alors, il faudrait admettre que la nature de la vibration partenaire du couplage, n'est pas la même dans le cas des alcools secondaires que dans le cas des alcools tertiaires. Peut-être y a-t-il couplage de la déformation δ'_{OH} avec un mouvement squelettique?

CONCLUSIONS

La discussion précédente nous a amenés à envisager trois catégories de phénomènes, donc à répartir les alcools étudiés en trois séries : 1^o) cas de l'alcool allylique : pas de possibilité d'isomérisation de rotation; 2^o) cas des alcools éthylique et propylique : possibilité d'existence de deux isomères de rotation, l'un des deux isomères étant nettement privilégié par rapport à l'autre (grande fréquence);

3^o) cas des alcools secondaires et tertiaires : couplage entre la vibration de déformation OH dans le plan COH (δ'_{OH}) avec une autre vibration dont la nature exacte reste encore à déterminer. Remarquons, cependant, que par une argumentation assez spéculative, il est vrai, on pourrait également faire rentrer les alcools propylique et éthylique dans la 3^{me} série. Cette argumentation étant la suivante :

Considérons que les résultats spectraux obtenus pour l'éthanol puissent se schématiser comme suit :

$$\left. \begin{array}{l} 1243 \text{ cm}^{-1} \\ 1030 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{ deutération} \rightarrow 893 \text{ cm}^{-1},$$

et ceux du propanol comme suit :

$$\left. \begin{array}{l} 1228 \text{ cm}^{-1} \\ 1060 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} \text{ deutération} \rightarrow 840 \text{ cm}^{-1}.$$

Pour l'alcool éthylique, la moyenne arithmétique des deux

fréquences qui disparaissent par deutération donnerait 1136 cm^{-1} , or à 1128 cm^{-1} , on trouve une bande d'intensité moyenne qui ne se présente que dans le spectre de l'alcool deutéré et reste inexpliquée par l'isomérisation de rotation. Le rapport de déplacement serait alors de $1130/893 = 1,27 = \sqrt{1,61}$. Dans cette hypothèse, il n'est pas possible de trouver une explication à la présence de la bande à 790 cm^{-1} (alcool deutéré) à moins d'admettre qu'elle soit une harmonique ou une combinaison de vibrations de fréquences très faible (inférieure à 600 cm^{-1} et échappant à notre domaine d'investigation).

Pour l'alcool propylique, la moyenne arithmétique donne 1144 et le rapport de déplacement serait $1144/840 = 1,36 = \sqrt{1,85}$.

Cette façon de voir permettrait d'arriver à une conclusion assez séduisante: les spectres de tous les alcools étudiés (sauf l'alcool allylique) pourraient être interprétés d'une même manière et on trouverait comme valeur de l'hypothétique rapport de déplacement isotopique des chiffres allant de $\sqrt{1,6}$ pour l'alcool éthylique à $\sqrt{2}$ pour l'alcool butylique tertiaire en passant par $\sqrt{1,7}$ pour les alcools secondaires et $\sqrt{1,8}$ pour l'alcool propylique.

En fait, il reste encore de nombreux points à éclaircir et nous pouvons dès à présent dire que le seul espoir d'éclaircir le problème réside en une accumulation de résultats spectraux au sujet d'alcools judicieusement deutérés (deutération non seulement dans le groupe hydroxyle, mais également dans la chaîne carbonée) et judicieusement choisis.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) STUART et SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1977 (1952).
 (²) DAVIES, *Ann. Repts Progr. Chem.* (Chem. Soc. London), **43**, 3 (1946).
 (³) KELLNER, *Repts Progr. Phys.* **XV**, 1 (1952).
 (⁴) BELLAMY, *Infrared Spectra of Complex Molecules* (London: Methuen & Co Ltd; New York: John Wiley & Sons, Inc).
 (⁵) P. TARTE, *Bull. Soc. Roy. Sc. de Liège*, **26**, 40 (1957).
 (⁶) M. Ch. COURTOY, *Ann. Soc. Scient. Brux.* (1947) **I**, 61, 139.
 (⁷) cf (¹).
 (⁸) G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, p. 334.
 (⁹) H. D. NOETHER, *J. Chem. Phys.*, **10**, 693 (1942).
 (¹⁰) RAMSEY et SUTHERLAND, *Disc. Farad. Soc.*, **9**, 274 (1950).
 (¹¹) A. V. STUART et G. B. SUTHERLAND, *J. Phys. Radium*, **15**, 321 (1954).
 (¹²) J. R. QUINAM, S. E. WIBERLEY, *Anal. Chem.*, **26**, 1762 (1954).

- (¹³) cf (⁶).
(¹⁴) A. BORDEN et E. V. BARKER, *J. Chem. Phys.*, **6**, 553 (1938).
(¹⁵) DAVIES, *J. Chem. Phys.*, **16**, 267 (1948).
(¹⁶) cf (¹²).
(¹⁷) R. MECKE et G. ROSSMY, *Zts f. Elektrochem.*, **59**, 9, 866 (1955).
(¹⁸) A. V. STUART et G. B. SUTHERLAND, *J. Chem. Phys.*, **24**, 559 (1956).
(¹⁹) BADGER et BAUER, *J. of Chem. Phys.*, **4**, 711 (1936).
(²⁰) BERTHELOT et CABANNES, *C. R.*
(²¹) G. M. BARROW, *J. of Chem. Phys.*, **20**, 11, 1739 (1952).
(²²) H. H. ZEIS et M. TSUTSUI, *J. A. C. S.*, **75**, 897 (1953).

Nous remercions l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires pour le mandat dont jouit l'un de nous et pour l'aide financière accordée à notre laboratoire.

Institut de Chimie Générale,
UNIVERSITÉ DE LIÈGE.