

Avant-propos

Cet ouvrage consiste en une mise au point sur les complexes moléculaires ou d'addition : sujet d'importance croissante et en rapide évolution. Le texte est composé de 7 chapitres; une importante bibliographie avec références est donnée à la fin de chaque chapitre, arrêtée à 1966, elle couvre une période de 70 ans environ. Les différentes classes de complexes moléculaires considérés sont définies dans un premier chapitre où l'on trouve aussi une revue générale concernant la formation des complexes de ce type. Le chapitre suivant est consacré aux liaisons et à l'énergie de formation de ces dernières. Y sont discutées les diverses théories relatives à la formation des complexes moléculaires, en particulier celles de Mulliken-Orgel et en mécanique quantique, l'interprétation des complexes par transfert de charge (complexes σ et π). Le chapitre 3, le plus important de l'ouvrage, traite des méthodes et des techniques utilisées pour déterminer la composition et la stabilité des complexes moléculaires. Y sont indiqués les procédés employés pour mesurer les propriétés moléculaires macroscopiques qui permettent d'obtenir des informations sur le comportement caractéristique des complexes moléculaires. Les propriétés physiques des complexes, en particulier les spectres, les moments magnétiques et dipolaires sont discutés dans le chapitre 4. L'effet des états excités du donneur sur les bandes de transfert et de charge est également envisagé à la lumière des théories modernes. Le chapitre 5 est une analyse détaillée de l'influence des structures des donneurs et des accepteurs sur la formation des complexes. L'avant-dernier chapitre contient une discussion sur l'importante classe des complexes formés par les éléments du groupe III avec ceux des groupes V et VI de la classification périodique, ainsi qu'avec des donneurs aromatiques. Un intérêt particulier est accordé aux complexes moléculaires formés par le trichlorure et le trifluorure de bore. Enfin dans le dernier chapitre, l'application des complexes moléculaires à un grand nombre de domaines est envisagé : les sujets s'étendent de la médecine à la chimie dans leurs aspects les plus divers.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont permis d'écrire cet ouvrage. J'exprime également toute ma gratitude au Professeur J. C. Robb et au Docteur J. K. Brown du département de Chimie de l'Université de

Avant-propos

Cet ouvrage consiste en une mise au point sur les complexes moléculaires ou d'addition: sujet d'importance croissante et en rapide évolution. Le texte est composé de 7 chapitres; une importante bibliographie avec références est donnée à la fin de chaque chapitre, arrêtée à 1966, elle couvre une période de 70 ans environ. Les différentes classes de complexes moléculaires considérés sont définies dans un premier chapitre où l'on trouve aussi une revue générale concernant la formation des complexes de ce type. Le chapitre suivant est consacré aux liaisons et à l'énergie de formation de ces dernières. Y sont discutées les diverses théories relatives à la formation des complexes moléculaires, en particulier celles de Mulliken-Orgel et en mécanique quantique, l'interprétation des complexes par transfert de charge (complexes σ et π). Le chapitre 3, le plus important de l'ouvrage, traite des méthodes et des techniques utilisées pour déterminer la composition et la stabilité des complexes moléculaires. Y sont indiqués les procédés employés pour mesurer les propriétés moléculaires macroscopiques qui permettent d'obtenir des informations sur le comportement caractéristique des complexes moléculaires. Les propriétés physiques des complexes, en particulier les spectres, les moments magnétiques et dipolaires sont discutés dans le chapitre 4. L'effet des états excités du donneur sur les bandes de transfert et de charge est également envisagé à la lumière des théories modernes. Le chapitre 5 est une analyse détaillée de l'influence des structures des donneurs et des accepteurs sur la formation des complexes. L'avant-dernier chapitre contient une discussion sur l'importante classe des complexes formés par les éléments du groupe III avec ceux des groupes V et VI de la classification périodique, ainsi qu'avec des donneurs aromatiques. Un intérêt particulier est accordé aux complexes moléculaires formés par le trichlorure et le trifluorure de bore. Enfin dans le dernier chapitre, l'application des complexes moléculaires à un grand nombre de domaines est envisagée : les sujets s'étendent de la médecine à la chimie dans leurs aspects les plus divers.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont permis d'écrire cet ouvrage. J'exprime également toute ma gratitude au Professeur J. C. Robb et au Docteur J. K. Brown du département de Chimie de l'Université de

X Les complexes moléculaires

Birmingham. J'ai particulièrement apprécié la compétence du Docteur M. E. Foss, du Docteur W. J. Geary du département de Chimie et de Métallurgie du « Lanchester College of technology » (Coventry) et du Docteur A. G. Briggs du département de Chimie Appliquée de l'Université de Technologie de Loughborough. J'adresse enfin mes remerciements affectueux à mes fils; Paul L. Rose, B.A. (Oxon) du Collège de Ste Catherine (Oxford) et John A. Rose de l'Université de Birmingham pour les fructueuses discussions à propos de ce travail et pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour les recherches bibliographiques et la correction des épreuves.

Blackburn

Août 1966

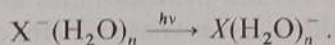
J. ROSE

X Les complexes moléculaires

Birmingham. J'ai particulièrement apprécié la compétence du Docteur M. E. Foss, du Docteur W. J. Geary du département de Chimie et de Métallurgie du « Lanchester College of technology » (Coventry) et du Docteur A. G. Briggs du département de Chimie Appliquée de l'Université de Technologie de Loughborough. J'adresse enfin mes remerciements affectueux à mes fils; Paul L. Rose, B.A. (Oxon) du Collège de Ste Catherine (Oxford) et John A. Rose de l'Université de Birmingham pour les fructueuses discussions à propos de ce travail et pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour les recherches bibliographiques et la correction des épreuves.

Introduction

Le terme complexe moléculaire (ou complexe d'addition) s'applique à une très grande variété de substances diverses; on utilise ce terme, à la fois, pour des composés de coordinations stables et essentiellement ioniques, comme ceux formés entre l'ammoniaque et le trifluorure de bore (1) ou entre la triéthylamine et l'iode (2) et pour des complexes faibles du benzène ou de la nitroaniline autoassociés (3). Il existe, entre ces deux extrêmes, un grand nombre de complexes intermédiaires; signalons, par exemple, ceux des métaux de transition et des systèmes possédant des liaisons π , comme les oléfines (4) ou ceux formés par des composés aromatiques et les halogènes (5). Les complexes moléculaires sont très différents des clathrates et des composés d'occlusion comme, par exemple, les composés entre le cyanure de nickel, l'ammoniaque et le benzène ou entre le méthanol et l'hydroquinone; dans ces composés il n'y a pas d'interaction de type « donneur-accepteur » (6). De plus, les complexes formés par transfert intramoléculaire ou relocalisation de charges électroniques ne seront pas étudiés dans ce livre (1), bien qu'ils donnent des spectres aux absorptions intenses, semblables à ceux des complexes moléculaires. Ainsi les anions polyatomiques, SO_4^{2-} , ClO_4^- , MnO_2^- ou CrO_4^{2-} qui sont des exemples de transfert de charge intraionique, ne sont pas appelés complexes moléculaires; ce terme s'emploie également pour les amines hydratées dans lesquelles la réaction peut être exprimée par la relation (7)

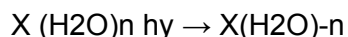


On peut noter que sont également exclus la plupart des complexes, au sens de la chimie des métaux de transition, bien qu'ils soient aussi du type par « transfert de charge » et donnent des spectres aux absorptions très intenses dont le coefficient d'extinction est de l'ordre de 10^4 . D'autre part, Mulliken classe les complexes par pont d'hydrogène parmi les complexes moléculaires du type donneur-accepteur car il existe une très grande analogie entre ces deux types d'interaction (8).

On ignore encore la nature exacte des forces existant entre les constituants d'un complexe moléculaire; ce sujet fait à l'heure actuelle l'objet de nombreuses controverses. La théorie la plus répandue est basée sur le concept

Introduction

Le terme complexe moléculaire (ou complexe d'addition) s'applique à une très grande variété de substances diverses; on utilise ce terme, à la fois, pour des composés de coordinations stables et essentiellement ioniques, comme ceux formés entre l'ammoniaque et le trifluorure de bore (1) ou entre la triéthylamine et l'iode (2) et pour des complexes faibles du benzène ou de la nitroaniline et associés (3). Il existe, entre ces deux extrêmes, un grand nombre de complexes intermédiaires; signalons, par exemple, ceux des métaux de transition et des systèmes possédant des liaisons π , comme les oléfines (4) ou ceux formés par des composés aromatiques et les halogènes (5). Les complexes moléculaires sont très différents des clathrates et des composés d'occlusion comme, par exemple, les composés entre le cyanure de nickel, l'ammoniaque et le benzène ou entre le méthanol et l'hydroquinone; dans ces composés il n'y a pas d'interaction de type « donneur-accepteur » (6). De plus, les complexes formés par transfert intramoléculaire ou relocalisation de charges électroniques ne seront pas étudiés dans ce livre (1), bien qu'ils donnent des spectres aux absorptions intenses, semblables à ceux des complexes moléculaires. Ainsi les anions polyatomiques, SO_4 , ClO_4 , MnO_4 ou CrO_4 qui sont des exemples de transfert de charge intraionique, ne sont pas appelés complexes moléculaires; ce terme s'emploie également pour les amines hydratées dans lesquelles la réaction peut être exprimée par la relation (7)



On peut noter que sont également exclus la plupart des complexes, au sens de la chimie des métaux de transition, bien qu'ils soient aussi du type par " transfert de charge » et donnent des spectres aux absorptions très intenses dont le coefficient d'extinction est de l'ordre de 10^4 .

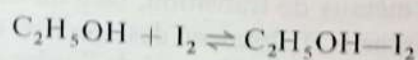
D'autre part, Mulliken classe les complexes par pont d'hydrogène parmi les complexes moléculaires du type donneur-accepteur car il existe une très grande analogie entre ces deux types d'interaction (8).

On ignore encore la nature exacte des forces existant entre les constituants d'un complexe moléculaire; ce sujet fait à l'heure actuelle l'objet de nombreuses controverses. La théorie la plus répandue est basée sur le concept

2 Les complexes moléculaires

de transfert de charge intermoléculaire (9); celui-ci suppose qu'il y a un transfert, partiel ou complet, d'électrons du donneur à l'accepteur. Ce concept est connu sous le nom d'« interaction donneur-accepteur ». En accord avec cette théorie, les fonctions d'onde de tous les complexes moléculaires peuvent être représentées par une équation unique à trois paramètres dont les valeurs dépendent des différents constituants (10). Du fait de la nature mal définie des liaisons dans les complexes moléculaires, on écrira les formules de ceux-ci de la manière suivante : « accepteur-donneur », (ou vice versa), le tiret (—) indiquant simplement l'interaction entre les deux composés sans présumer de la structure réelle de l'ensemble. Pfeiffer (11) a été le premier à montrer que certains hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés se combinent à de nombreux composés organiques ou inorganiques, pour former des complexes moléculaires (12). On a montré que quelques-uns des complexes ainsi formés sont stables et comprennent une molécule de chacun des constituants : on les représente par le rapport molaire 1-1. Selon Pfeiffer, dans le cas de composés aromatiques, la liaison proviendrait des valences secondaires non saturées du noyau. D'un autre côté, Lewis (13) a considéré ces complexes dans les termes de la théorie « acide-base ». On admet maintenant que ces complexes sont du type donneur-accepteur d'électron. Le noyau aromatique donne ou met en commun une charge négative (électrons π) avec la molécule acceptrice; il en est ainsi pour l'anhydride maléique, les quinones ou les composés aromatiques polynitrés (14).

Les complexes moléculaires formés par l'interaction des halogènes avec des composés organiques constituent une classe importante. Lachman (15) a été le premier à observer que les solutions d'iode sont de couleurs différentes suivant les solvants : elles sont marron dans le cas des alcools et des éthers, violettes dans le cas des hydrocarbures aliphatiques ou du tétrachlorure de carbone. Hildebrand et Glascock (16) ont complété cette étude en utilisant une technique cryoscopique et ont montré que dans les solutions marron, l'iode forme un complexe de coordination avec le solvant organique :

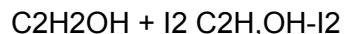


dont la constante d'équilibre est, à 25 °C dans le tétrachlorure de carbone, égale à $1,25 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1}$. Dans les solutions marron l'iode serait, selon Beckman, sous la forme de molécules diatomiques; cette couleur ne peut donc provenir d'aggrégats plus complexes (17). Ces résultats sont en accord avec ceux des auteurs précédents. D'autres travaux (18) confirment ces conclusions et l'existence de complexes de l'iode dans les solutions marron.

2 Les complexes moléculaires

de transfert de charge intermoléculaire (9); celui-ci suppose qu'il y a un transfert, partiel ou complet, d'électrons du donneur à l'accepteur. Ce concept est connu sous le nom d'« interaction donneur-accepteur »>, En accord avec cette théorie, les fonctions d'onde de tous les complexes moléculaires peuvent être représentées par une équation unique à trois paramètres dont les valeurs dépendent des différents constituants (10). Du fait de la nature mal définie des liaisons dans les complexes moléculaires, on écrira les formules de ceux-ci de la manière suivante: «< accepteur-donneur », (ou vice versa), le tiret (-) indiquant simplement l'interaction entre les deux composés sans présumer de la structure réelle de l'ensemble. Pfeiffer (11) a été le premier à montrer que certains hydrocarbures aromatiques et leurs dérivés se combinent à de nombreux composés organiques ou inorganiques, pour former des complexes moléculaires (12). On a montré que quelques-uns des complexes ainsi formés sont stables et comprennent une molécule de chacun des constituants: on les représente par le rapport molaire 1-1. Selon Pfeiffer, dans le cas de composés aromatiques, la liaison proviendrait des valences secondaires non saturées du noyau. D'un autre côté, Lewis (13) a considéré ces complexes dans les termes de la théorie «< acide-base >>. On admet maintenant que ces complexes sont du type donneur-accepteur d'électron. Le noyau aromatique donne ou met en commun une charge négative (électrons π) avec la molécule acceptrice; il en est ainsi pour l'anhydride maléique, les quinones ou les composés aromatiques polynitrés (14).

Les complexes moléculaires formés par l'interaction des halogènes avec des composés organiques constituent une classe importante. Lachman (15) a été le premier à observer que les solutions d'iode sont de couleurs différentes suivant les solvants : elles sont marron dans le cas des alcools et des éthers, violettes dans le cas des hydrocarbures aliphatiques ou du tétrachlorure de carbone. Hildebrand et Glascock (16) ont complété cette étude en utilisant une technique cryoscopique et ont montré que dans les solutions marron, l'iode forme un complexe de coordination avec le solvant organique :



dont la constante d'équilibre est, à 25 °C dans le tétrachlorure de carbone, égale à 1,25 l mole. Dans les solutions marron l'iode serait, selon Beckman, sous la forme de molécules diatomiques; cette couleur ne peut donc provenir d'agrégats plus complexes (17). Ces résultats sont en accord avec ceux des auteurs précédents. D'autres travaux (18) confirment ces conclusions et l'existence de complexes de l'iode dans les solutions marron.

Il est intéressant de signaler, à ce sujet, que la couleur des solutions d'iode dans différents milieux n'est pas directement reliée aux moments dipolaires des solvants. Ainsi, l'iode donne dans le chloroforme, solvant polaire, des solutions violettes, tandis que dans l'éthanol, solvant également polaire, la solution est marron. D'autre part, il conduit dans le benzène, solvant non polaire, à des solutions marron.

Les solutions du chlorure et bromure d'iode sont jaune à orangé pour des solvants dans lesquels l'iode donne des solutions marron; dans le tétrachlorure de carbone les solutions de ces mêmes composés interhalogénés sont marron rouge à rouge (les solutions correspondantes de l'iode sont violettes).

La formation de complexe a généralement lieu en solution et il est difficile d'obtenir des complexes moléculaires à l'état solide. Cependant un certain nombre de complexes solides ont été préparés. La triméthylamine et les trifluorure ou trichlorure de bore forment des produits d'interaction solides qui ont été étudiés au moyen des spectres infrarouges et Raman (33). Le pyrène forme, de même, des composés moléculaires solides avec la benzoquinone-1,4 et ses dérivés, en particulier les composés tétrahalogénés (34).

L'étude des complexes moléculaires s'est développée considérablement au cours des vingt dernières années. L'intérêt de ces recherches se manifeste dans le nombre toujours croissant des revues et des publications. En plus des livres de Pfeiffer (11) et de Briegleb (20), plusieurs analyses détaillées en précisent les principaux aspects (Mc Glynn (10)) (21). Un ouvrage contenant des articles de mise au point est paru en 1963 (22). La spectroscopie de complexes moléculaires a fait l'objet de nombreux articles, notamment ceux de Orgel (21), Mc Glynn (10), Briegleb (23), Mason (24), Murrell (25) et ceux parus dans le journal : *Annual Review of Physical Chemistry* (26). Les techniques expérimentales utilisées dans l'étude de la formation des complexes moléculaires ont été discutées par Andrews (21) et Booth (27). Ce sujet a été résumé respectivement en russe et en japonais par Terenin (21) et Tsubomura (28). Les applications biologiques des complexes moléculaires ont été considérées par Mc Glynn (29) et Szent-Györgyi (30) tandis que Andrews et Keefer (31) se sont plus spécialement intéressés aux complexes moléculaires avec les halogènes. Les complexes formés par les composés des éléments du groupe III de la classification périodique, ceux du bore principalement, ont particulièrement retenu l'attention à cause de leur emploi très répandu en synthèse et en catalyse (10, 21, 23, 32) (la référence 21 concerne seulement la mise au point faite par Gerrard et Lappert). Des revues extensives contenant un nombre considérable de références ont été publiées par Andrews (21) (331 références),

Il est intéressant de signaler, à ce sujet, que la couleur des solutions d'iode dans différents milieux n'est pas directement reliée aux moments dipolaires des solvants. Ainsi, l'iode donne dans le chloroforme, solvant polaire, des solutions violettes, tandis que dans l'éthanol, solvant également polaire, la solution est marron. D'autre part, il conduit dans le benzène, solvant non polaire, à des solutions marron.

Les solutions du chlorure et bromure d'iode sont jaune à orangé pour des solvants dans lesquels l'iode donne des solutions marron; dans le tétra- chlorure de carbone les solutions de ces mêmes composés interhalogénés sont marron rouge à rouge (les solutions correspondantes de l'iode sont violettes).

La formation de complexe a généralement lieu en solution et il est difficile d'obtenir des complexes moléculaires à l'état solide. Cependant un certain nombre de complexes solides ont été préparés. La triméthylamine et les trifluorure ou trichlorure de bore forment des produits d'interaction solides qui ont été étudiés au moyen des spectres infrarouges et Raman (33). Le pyrène forme, de même, des composés moléculaires solides avec la benzoquinone-1,4 et ses dérivés, en particulier les composés tétrahalogénés (34).

L'étude des complexes moléculaires s'est développée considérablement au cours des vingt dernières années. L'intérêt de ces recherches se manifeste dans le nombre toujours croissant des revues et des publications. En plus des livres de Pfeiffer (11) et de Briegleb (20), plusieurs analyses détaillées en précisent les principaux aspects (Mc Glynn (10)) (21). Un ouvrage contenant des articles de mise au point est paru en 1963 (22). La spectroscopie de complexes moléculaires a fait l'objet de nombreux articles, notamment ceux de Orgel (21), Mc Glynn (10), Briegleb (23), Mason (24), Murrell (25) et ceux parus dans le journal: Annual Review of Physical Chemistry (26). Les techniques expérimentales utilisées dans l'étude de la formation des complexes moléculaires ont été discutées par Andrews (21) et Booth (27). Ce sujet a été résumé respectivement en russe et en japonais par Terenin (21) et Tsubomura (28). Les applications biologiques des complexes moléculaires ont été considérées par Mc Glynn (29) et Szent- Györgyi (30) tandis que Andrews et Keefer (31) se sont plus spécialement intéressées aux complexes moléculaires avec les halogènes. Les complexes formés par les composés des éléments du groupe III de la classification périodique, ceux du bore principalement, ont particulièrement retenu l'attention à cause de leur emploi très répandu en synthèse et en catalyse (10, 21, 23, 32) (la référence 21 concerne seulement la mise au point faite par Gerrard et Lappert). Des revues extensives contenant un nombre considérable de références ont été publiées par Andrews (21) (331 références),

4 Les complexes moléculaires

Czekalla (23) (58 références) et Stone (21) (109 références). Terenin (21) a réuni des spectres des complexes moléculaires (147 références). Le vaste domaine des complexes 1-1 est couvert par le dernier ouvrage de Briegleb (20) de 280 pages; 600 auteurs sont cités dans l'index. Les sujets qui n'ont pas été complètement traités par Briegleb sont analysés par Mulliken et Pearson (8) qui se réfèrent à 93 sources différentes.

Références

1. R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 811.
2. H. TSUBOMURA et S. NAGAKURA, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 819.
3. C. A. COULSON et P. L. DAVIES, *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 777; S. C. ABRAHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2693; K. E. SHULER, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1865; id. *ibid.*, 1953, **21**, 765; H. MURAKAMI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1953, **26**, 441, 446; aussi réf. 1.
4. J. CHATT et L. M. VENANZI, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4735; J. CHATT et coll., *ibid.*, 1957, 2496, 3414; S. C. ABRAHAM, ref. 3.
5. H. J. EMELÉUS et A. G. SHARPE, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 3., p. 112, Acad. Press, New York, 1961.
6. F. CRAMER, *Z. Angew. Chem.*, 1952, **64**, 437.
7. E. RABINOWITCH, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 112.
8. R. S. MULLIKEN et W. B. PERSON, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1962, **13**, 107.
9. R. S. MULLIKEN, *Rec. Trav. Chim.*, 1956, **75**, 845.
10. S. P. MCGLYNN, *Chem. Revs.*, 1958, **58**, 1113.
11. P. PFEIFFER, *Organische Molekülverbindungen*, 2nd éd., F. ENKE, Stuttgart, 1937.
12. A. E. HILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, **44**, 1163; C. MAZZETTI et F. DE CARTI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1926, **56**, 34.
13. G. N. LEWIS, *J. Franklin Institute*, 1938, **226**, 293.
14. R. S. MULLIKEN, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 801.
15. A. LACHMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1903, **25**, 50; F. H. GETMAN, *ibid.*, 1928, **50**, 2883.
16. J. H. HILDEBRAND et B. L. GLASCOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1909, **31**, 26.
17. E. BECKMANN, *Ann.*, 1909, **367**, 295.
18. J. H. HILDEBRAND et C. A. JENKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 2180; J. H. HILDEBRAND et R. L. SCOTT, *Solubility of Non-Electrolytes*, 3^e éd., Reinholds Publ. Co., New York, 1950, p. 272; J. KLEINBERG et A. W. DAVIDSON, *Chem. Revs.*, 1948, **42**, 601; H. A. BENESI et J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2832; id. *ibid.*, 1949, **71**, 270; R. S. MULLIKEN, *ibid.*, 1950, **72**, 600.
19. A. E. GILLAM, *Trans Faraday Soc.*, 1933, **29**, 1132; A. E. GILLAM et R. A. MORTON, *Proc. Roy. Soc. (Londres)*, 1931, **A132**, 152.

Czekalla (23) (58 références) et Stone (21) (109 références). Terenin (21) a réuni des spectres des complexes moléculaires (147 références). Le vaste domaine des complexes 1-1 est couvert par le dernier ouvrage de Briegleb (20) de 280 pages; 600 auteurs sont cités dans l'index. Les sujets qui n'ont pas été complètement traités par Briegleb sont analysés par Mulliken et Pearson (8) qui se réfèrent à 93 sources différentes.

Références

1. R. S. MULLIKEN, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 811.
2. H. TSUBOMURA et S. NAGAKURA, J. Chem. Phys., 1957, 27, 819.
3. C. A. COULSON et P. L. DAVIES, Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 777; S. C. ABRAHAM, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 2693; K. E. SHULER, J. Chem. Phys., 1952, 20, 1865; id. ibid., 1953, 21, 765; H. MURAKAMI, Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, 26, 441, 446; aussi réf. 1.
4. J. CHATT et L. M. VENANZI, J. Chem. Soc., 1957, 4735; J. CHATT et coll., ibid., 1957, 2496, 3414; S. C. ABRAHAM, ref. 3.
5. H. J. EMELÉUS et A. G. SHARPE, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, vol. 3., p. 112, Acad. Press, New York, 1961.
6. F. CRAMER, Z. Angew. Chem., 1952, 64, 437.
7. E. RABINOWITCH, Rev. Mod. Phys., 1942, 14, 112.
8. R. S. MULLIKEN et W. B. PERSON, Ann. Rev. Phys. Chem., 1962, 13, 107.
9. R. S. MULLIKEN, Rec. Trav. Chim., 1956, 75, 845.
10. S. P. MCGLYNN, Chem. Revs., 1958, 58, 1113.
11. P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen, 2nd ed., F. ENKE, Stuttgart, 1937.
12. A. E. HILL, J. Amer. Chem. Soc., 1922, 44, 1163; C. MAZZETTI et F. DE CARTI, Gazz. Chim. Ital., 1926, 56, 34.
13. G. N. LEWIS, J. Franklin Institute, 1938, 226, 293.
14. R. S. MULLIKEN, J. Phys. Chem., 1952, 56, 801.
15. A. LACHMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1903, 25, 50; F. H. GETMAN, ibid., 1928, 50, 2883.
16. J. H. HILDEBRAND et B. L. GLASCOCK, J. Amer. Chem. Soc., 1909, 31, 26.
17. E. BECKMANN, Ann., 1909, 367, 295.
18. J. H. HILDEBRAND et C. A. JENKS, J. Amer. Chem. Soc., 1920, 42, 2180; J. H. HILDEBRAND et R. L. SCOTT, Solubility of Non-Electrolytes, 3^e éd., Reinholds Publ. Co., New York, 1950, p. 272; J. KLEINBERG et A. W. DAVIDSON, Chem. Revs., 1948, 42, 601; H. A. BENESI et J. H. HILDEBRAND, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 2832; id. ibid., 1949, 71, 270; R. S. MULLIKEN, ibid., 1950, 72, 600.
19. A. E. GILLAM, Trans Faraday Soc., 1933, 29, 1132; A. E. GILLAM et R. A. MORTON, Proc. Roy. Soc. (Londres), 1931, A132, 152.

Table des matières

PRÉFACE	VII
AVANT-PROPOS	IX
 1	
INTRODUCTION	1
 2	
LIAISON ET ÉNERGIE DE FORMATION DE LIAISON DANS LES COMPLEXES MOLÉCULAIRES	6
 3	
COMPOSITION ET STABILITÉ DES COMPLEXES MOLÉCULAIRES	29
 4	
PROPRIÉTÉS DES COMPLEXES MOLÉCULAIRES	86
 5	
INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES DONNEURS ET DES ACCEP- TEURS SUR LA FORMATION DES COMPLEXES	121
 6	
COMPLEXES MOLÉCULAIRES FORMÉS PAR LES ÉLÉMENTS DU GROUPE III DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE	137

AVANT-PROPOS

1 Introduction

2 LIAISON ET ÉNERGIE DE FORMATION DE LIAISON DANS LES COMPLEXES
MOLÉCULAIRES

3 COMPOSITION ET STABILITÉ DES COMPLEXES MOLÉCULAIRES

4 PROPRIÉTÉS DES COMPLEXES MOLÉCULAIRES.....

5 INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES DONNEURS ET DES ACCEPTEURS SUR LA
FORMATION DES COMPLEXES.

6 COMPLEXES MOLÉCULAIRES FORMÉS PAR LES ÉLÉMENTS DU GROUPE III DE LA
CLASSIFICATION PÉRIODIQUE...

XII Les complexes moléculaires

7

APPLICATIONS DES COMPLEXES MOLÉCULAIRES	161
INDEX	171

« The reward of a thing well done, is to have done it ».

« La récompense pour une chose bien faite,
est de l'avoir faite ».

RALPH WALDO EMERSON

APPLICATIONS DES COMPLEXES MOLÉCULAIRES .
INDEX.....