

L'échelle pK_{HB} de la diméthynitramine, des vinylogues de nitramine et des nitramides

Aurélie Chardin¹, Christian Laurence^{1*}, Michel Berthelot¹, David G Morris²

¹ Laboratoire de spectrochimie, Faculté des sciences et des techniques,
Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes cedex 03, France;
² Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, UK

(Reçu le 9 février 1996; accepté le 22 mars 1996)

Résumé — L'échelle pK_{HB} de basicité de liaison hydrogène a été étendue à la diméthynitramine, aux vinylogues de nitramine et aux nitramides (pK_{HB} est le logarithme de la constante d'équilibre de formation du complexe entre le 4-fluorophénol et une base dans CCl_4). Les corrélations entre les valeurs pK_{HB} et les déplacements, par association, des fréquences $\nu(OH)$ du 4-fluorophénol et du méthanol ont été établies. L'utilisation du dichlorométhane comme solvant a permis de traiter les nitramides zwitterioniques qui sont insolubles dans CCl_4 . Le très fort effet électronique donneur du substituant $R_3\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{N^-}$ confère aux nitramides la plus forte basicité du groupe nitro connue à ce jour. Les vinylogues de nitramine sont plus basiques que la diméthynitramine et la séquence de pouvoir donneur des substituants est : morpholino < diméthylamino < pipéridino < diéthylamino < pyrrolidino.

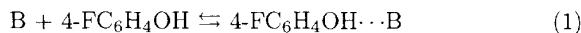
échelle de basicité / liaison hydrogène / nitramine / nitramide

Summary — The pK_{HB} scale of dimethylnitramine, nitramine vinylogues and nitramides. The hydrogen-bond basicity scale pK_{HB} (logarithm of the formation constant of 4-fluorophenol-base complexes in CCl_4) has been measured for dimethylnitramine, nitramine vinylogues and nitramides, and correlated to the infrared shifts, on complexation, of the $\nu(OH)$ vibrators of 4-fluorophenol and methanol. The use of dichloromethane enables us to overcome the insolubility of zwitterionic nitramides in CCl_4 . In 1:1 complexes, oxygen and not nitrogen complexation is observed. On account of the electron donating power of the substituent $R_3\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{N^-}$, nitramides are the strongest nitro bases known. Nitramine vinylogues are more basic than dimethylnitramine in the sequence of the electron releasing substituent: morpholino < dimethylamino < piperidino < diethylamino < pyrrolidino.

basicity scale / hydrogen bonding / nitramine / nitramide

Introduction

Nous construisons actuellement [1-7] une nouvelle échelle de basicité, l'échelle pK_{HB} de basicité de liaison hydrogène, qui repose sur l'équilibre de formation d'une liaison hydrogène entre une base B et un donneur de liaison hydrogène de référence, dans des conditions standard de solvant, de température et de stoechiométrie. Reprenant une idée originale de Gurka et Taft [8], nous mesurons cette échelle à partir de la formation de complexes 1:1 du 4-fluorophénol dans CCl_4 à 298 K [équations 1-3]. Le choix de ces conditions permet d'obtenir



$$K_{HB}/dm^3 \text{ mol}^{-1} = [\text{Complexe}]/[B] [4-FC_6H_4OH] \quad (2)$$

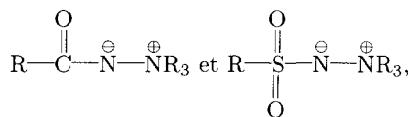
$$pK_{HB} = \log_{10} K_{HB} \quad (3)$$

l'échelle pK_{HB} avec précision dans une large gamme de basicité s'étendant d'environ -1 (bases extrêmement faibles) à plus de +4 (bases très fortes). L'intérêt d'une échelle de basicité de liaison hydrogène a été largement démontré en chimie des solutions, chimie pharmaceutique et chromatographie [9, 10].

Dans chaque famille de bases, nous avons recherché les facteurs structuraux permettant de gravir l'échelle de basicité. Ainsi dans la famille des nitriles le pK_{HB} a augmenté de 0,91 pour l'acetonitrile à 3,24 pour un cyanamide [11] en passant successivement par un benzologue de cyanamide, un cyanamide, un vinylogue de cyanamide et un iminologue de cyanamide [12], comme le montre le tableau I. L'efficacité du mécanisme «push-pull» entre le substituant zwitterionique $R_3\overset{\oplus}{N}\overset{\ominus}{N^-}$ et la fonction nitrile est telle que les cyanamides sont beaucoup plus basiques que les amines (la quinuclidine a un pK_{HB} de 2,63). Cette efficacité a été vérifiée pour

* Correspondance et tirés à part

les fonctions carbonyle et sulfonyle puisque nous avons montré que les amidates [13] et les sulfonamides [14],

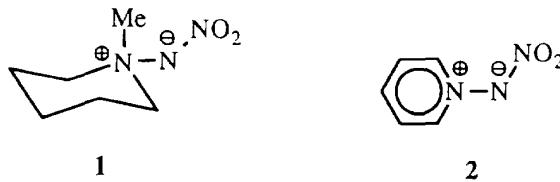


constituent les bases (neutres) carbonylées et sulfonylées les plus fortes connues à ce jour.

Tableau I. Ascension de l'échelle pK_{HB} des nitriles [11, 12].

Composé	pK_{HB}	Type structural
Me-C≡N	0,91	Nitrile
4-Me ₂ N-C ₆ H ₄ -C≡N	1,23	Benzologue de cyanamide
Me ₂ N-C≡N	1,56	Cyanamide
Et ₂ N-C≡N	1,63	Cyanamide
Me ₂ N-CH=CH-C≡N	1,70	Vinylogue de cyanamide
Me ₂ N-CH=N-C≡N	2,09	Iminologue de cyanamide
Me ₂ N-C(Me)=N-C≡N	2,24	Iminologue de cyanamide
R ₃ N [⊕] -N [⊖] -C≡N	3,24	Cyanamidate

Nous nous proposons aujourd'hui de compléter notre connaissance de l'effet électrodonneur exceptionnel du substituant R₃N[⊕]-N[⊖] en étudiant la basicité de liaison hydrogène des nitramides : R₃N[⊕]-N[⊖]-NO₂. Nous avons choisi le nitramide de 1-méthylpipéridinium **1** et le nitramide de pyridinium **2** car leur synthèse est connue [15] et leur richesse en carbone permet d'espérer leur solubilité dans quelques solvants organiques. L'effet «push-pull» sur la basicité du groupe nitro sera également mesuré dans la diméthylnitramine Me₂N-NO₂, le benzologue de nitramine, 4-Me₂N-C₆H₄-NO₂, et trois vinylogues de nitramine, R₂N-CH=CH-NO₂, qui s'ajouteront au benzologue et aux deux vinylogues déjà étudiés dans un travail préliminaire sur les bases nitrées [6].



Outre l'échelle thermodynamique pK_{HB} , nous mesurerons également, par spectrométrie IR, les fréquences d'elongation $\nu(\text{OH} \cdots \text{B})$ des complexes des bases B avec le 4-fluorophénol et le méthanol, qui sont d'autant plus basses que la base est forte. Le déplacement $\Delta\nu(\text{OH}) = \nu(\text{OH})_{\text{libre}} - \nu(\text{OH} \cdots \text{B})$ constitue ainsi une échelle spectroscopique de basicité. Cependant la relation entre échelles thermodynamique et spectroscopique n'est pas générale mais dépend de chaque famille de bases. Il existe ainsi des relations linéaires précises, mais d'équations différentes, entre pK_{HB} et $\Delta\nu(\text{OH})$ pour les

amidines [2], les nitriles [4], les esters [5] ou les thionamides [7]. Dans une série de composés dont certains possèdent plus d'un site basique potentiel, l'obéissance à la même équation constitue alors un outil précieux pour indiquer la constance du site de fixation de la liaison hydrogène.

Nos mesures ont été faites dans CCl₄ et dans CH₂Cl₂. CCl₄ est le solvant standard utilisé pour construire l'échelle pK_{HB} , mais les deux nitramides, le benzologue et deux vinylogues de nitramine n'y sont pas suffisamment solubles et nous avons dû recourir à CH₂Cl₂. En effet, des corrélations existent [16] entre les données mesurées dans les deux solvants, qui permettront de calculer pK_{HB} pour ces cinq bases nitrées.

Partie expérimentale

Les nitramides **1** et **2** ont été synthétisés par la méthode de Epszajn et al [15, 17], les vinylogues de nitramine **3-5** et **7** par la méthode de Faulques et al. [18] et la diméthylnitramine **10** par la méthode de Robson [19]. Le composé **6** est un produit Lancaster. Les autres composés sont des produits Aldrich. Les vinylogues de nitramine ont la configuration *E* [20].

CCl₄, CH₂Cl₂ et MeOH sont des solvants de qualité spectroscopique séchés sur tamis moléculaire. Le 4-fluorophénol est purifié par sublimation.

Les spectres IRTF sont enregistrés sur un spectromètre Bruker IFS 48 à la résolution de 1 cm⁻¹. Ils sont traités par le logiciel Opus incluant la déconvolution de Fourier et un programme de décomposition d'un massif complexe en ses bandes composantes gausso-lorentziennes. Les solutions sont étudiées dans une cellule Infrasil de 1 cm thermorégulée à 25 ± 0,2 °C. Une cellule Infrasil de 4 cm permet de mieux mesurer les déplacements $\Delta\nu(\text{OH})$ des composés faiblement solubles dans CCl₄. L'étude des vibrations du groupe NO₂ est effectuée dans des cellules KBr d'épaisseurs diverses selon la solubilité et la transparence du solvant.

La méthode de détermination des constantes d'équilibre a déjà été décrite [1, 2, 4]. Les solutions sont préparées en boîte sèche. Les faibles concentrations en 4-fluorophénol (~ 10⁻³ M) permettent d'éviter son autoassociation. Les rapports molaires élevés entre les concentrations initiales de 4-fluorophénol et de base nitrée (entre 1/10 et 1/100) rendent négligeable la probabilité que deux groupes OH se fixent sur un NO₂ et, d'une manière générale, l'existence de complexes de stoechiométrie supérieure à 1:1. La reproductibilité des valeurs pK_{HB} est meilleure que ±0,04.

Les déplacements de la fréquence d'elongation O-H du 4-fluorophénol et du méthanol au cours de leur fixation par liaison hydrogène sur la base nitrée sont définis par les équations 4-7 :

$$\Delta\nu_1 = 3644 - \nu_1(\text{OH} \cdots \cdot) \text{ pour les complexes du méthanol dans CCl}_4 \quad (4)$$

$$\Delta\nu_2 = 3614 - \nu_2(\text{OH} \cdots \cdot) \text{ pour les complexes du 4-fluorophénol dans CCl}_4 \quad (5)$$

$$\Delta\nu'_1 = 3625 - \nu'_1(\text{OH} \cdots \cdot) \text{ pour les complexes du méthanol dans CH}_2\text{Cl}_2 \quad (6)$$

$$\Delta\nu'_2 = 3585 - \nu'_2(\text{OH} \cdots \cdot) \text{ pour les complexes du 4-fluorophénol dans CH}_2\text{Cl}_2 \quad (7)$$

Ils sont estimés entre ±1 et ±4 cm⁻¹, selon la sensibilité de la bande $\nu(\text{OH} \cdots \cdot)$ du complexe à la concentration en base [21].

Tableau II. Basicité de liaison hydrogène de bases nitrées. Logarithmes des constantes de l'équilibre (1) ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) et déplacements (cm^{-1}) des vibrations d'elongation O-H du 4-fluorophénol et du méthanol, dans CCl_4 et dans CH_2Cl_2 , à 298 K.

N°	Composés	Formule	pK_{HB}	$\Delta\nu_1(OH)$ $\text{MeOH}, \text{CCl}_4$	$\Delta\nu_2(OH)$ $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH}, \text{CCl}_4$	$\log K_{HB}$	$\Delta\nu'_1(OH)$ $\text{MeOH}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\Delta\nu'_2(OH)$ $4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{OH}, \text{CCl}_4$
1	Nitramide de 1-méthylpipéridinium	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{Me})\text{-}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{-NO}_2$	1,91 ^{a,c}	124 ^{a,g}	234 ^{a,h}	1,27	147	292
2	Nitramide de pyridinium	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\overset{\oplus}{\text{-}}\text{N-NO}_2$	1,72 ^{a,c}	112 ^{a,g}	213 ^{a,h}	1,09	132	262
3	1-Nitro-2-pyrrolidinoéthylène	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N-CH=CH-NO}_2$	1,62	e	221	e	e	e
4	1-Diéthylamino-2-nitroéthylène	$\text{Et}_2\text{N-CH=CH-NO}_2$	1,58	104	213	e	e	e
5	1-Nitro-2-pipéridinoéthylène	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N-CH=CH-NO}_2$	1,55	98	205	e	e	e
6	1-Diméthylamino-2-nitroéthylène	$\text{Me}_2\text{N-CH=CH-NO}_2$	1,47 ^f	93 ^f	197 ^f	0,67	109	232
7	1-Morpholino-2-nitroéthylène	$\text{OC}_4\text{H}_8\text{N-CH=CH-NO}_2$	1,24 ^{b,d}	b	176	0,60	101	216
8	N,N-diéthyl-4-nitroaniline	$4\text{-Et}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	0,90 ^f	60 ^f	138 ^f	e	e	e
9	N,N-diméthyl-4-nitroaniline	$4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	0,83 ^{b,d}	b	133	0,04	61	146
10	Diméthyltriméthamine	$\text{Me}_2\text{N-NO}_2$	0,82	55	127	0,14	60	144
11	4-Nitroanisole	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$	0,50 ^f	38 ^f	101 ^f	-0,39	37	98
12	4-Nitro-orthoxylique	$\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-NO}_2$	0,46 ^f	35 ^f	93 ^f	e	32	93
13	2-Nitropropane	$i\text{Pr-NO}_2$	0,41 ^f	30 ^f	86 ^f	e	~29	80
14	Nitrobenzène	Ph-NO_2	0,30 ^f	26 ^f	84 ^f	~ -0,53	~26	79
15	Nitrométhane	Me-NO_2	0,27 ^f	22 ^f	77 ^f	e	~21	68

^a insoluble dans CCl_4 ; ^b insuffisamment soluble dans CCl_4 pour mesurer K_{HB} et $\Delta\nu_1$; ^c moyenne des valeurs calculées par les équations 12, 15 et 16; ^d valeur calculée à partir de l'équation 16; ^e non étudié; ^f valeurs tirées d'un travail précédent [6]; ^g valeurs calculées à partir de l'équation 10; ^h valeurs calculées à partir de l'équation 11.

Résultats

Les échelles de basicité des bases nitrées pK_{HB} et $\Delta\nu(OH)$ (dans CCl_4) et $\log K'_{HB}$ et $\Delta\nu'(OH)$ (dans CH_2Cl_2) sont rassemblées dans le tableau II (le méthanol porte l'indice 1 et le 4-fluorophénol l'indice 2). La corrélation entre ces grandeurs est évidemment très forte, puisqu'elles visent toutes à mesurer la même propriété, la basicité de liaison hydrogène. Son analyse conduit aux résultats suivants.

Nous observons d'abord que les déplacements $\Delta\nu(OH)$ du méthanol et du 4-fluorophénol sont très bien reliés, dans CCl_4 (équation 8) et dans CH_2Cl_2 (équation 9). Ceci montre que l'échelle de basicité peut être construite aussi bien à partir du méthanol que du 4-fluorophénol.

$$\Delta\nu_1 = 0,584 \Delta\nu_2 - 21 \quad (8)$$

$n = 12 \quad r = 0,999 \quad s = 1,4 \text{ cm}^{-1}$

$$\Delta\nu'_1 = 0,562 \Delta\nu'_2 - 19 \quad (9)$$

$n = 12 \quad r = 0,999 \quad s = 2,2 \text{ cm}^{-1}$

Dans ces équations n est le nombre de points, r le coefficient de corrélation et s l'écart-type de l'estimation.

De plus les équations 10-12 montrent que l'échelle de basicité ne change pas quand CCl_4 est remplacé par CH_2Cl_2 , qu'elle soit spectroscopique (équations 10 et 11) ou thermodynamique (équation 12).

$$\Delta\nu_1 = 0,795 \Delta\nu'_1 + 7 \quad (10)$$

$n = 8 \quad r = 0,998 \quad s = 1,6 \text{ cm}^{-1}$

$$\Delta\nu_2 = 0,704 \Delta\nu'_2 + 29 \quad (11)$$

$n = 10 \quad r = 0,998 \quad s = 3 \text{ cm}^{-1}$

$$pK_{HB} = 0,924 \log K'_{HB} + 0,80 \quad (12)$$

$n = 5 \quad r = 0,988 \quad s = 0,08$

Les équations 13-16 entre échelles thermodynamique et spectroscopique sont les plus utiles. Elles indiquent que les bases **1-15** possèdent un site commun de fixation de la liaison hydrogène (vide infra). Elles permettent aussi de calculer pK_{HB} pour les bases **1**, **2**, **7** et **9** insolubles dans CCl_4 .

$$\log K'_{HB} = 1,469(\Delta\nu'_1/100) - 0,87 \quad (13)$$

$n = 8 \quad r = 0,996 \quad s = 0,07$

$$\log K'_{HB} = 0,839(\Delta\nu'_2/100) - 1,18 \quad (14)$$

$n = 8 \quad r = 0,995 \quad s = 0,07$

$$pK_{HB} = 1,671(\Delta\nu_1/100) - 0,11 \quad (15)$$

$n = 12 \quad r = 0,999 \quad s = 0,03$

$$pK_{HB} = 0,958(\Delta\nu_2/100) - 0,44 \quad (16)$$

$n = 13 \quad r = 0,998 \quad s = 0,04$

D'une manière générale les excellentes corrélations 8-16 indiquent l'homogénéité et la fiabilité des résultats de cette étude.

Discussion

Site de fixation de la liaison hydrogène

Nous possédons trois indications que le groupe nitro constitue le site de fixation majoritaire de la liaison hydrogène dans le cas des bases **1-11** qui possèdent d'autres sites potentiels, oxygène éther (**7** et **11**), azote amino (**3-10**), et surtout azote anionique (**1** et **2**).

La première indication provient des relations 13-16 très précises existant entre échelles thermodynamique et spectroscopique. Seule une famille de complexes structuralement homogènes obéit à ces relations.

L'observation d'une bande $\nu(OH \cdots)$ unique dans la région des elongations O-H indique également un type prépondérant de complexe. On pourrait envisager que cette bande unique soit le résultat d'une superposition de deux bandes voisines correspondant à deux complexes, mais dans ce cas elle serait anormalement élargie, ce que nous n'observons pas : les demi-largeurs de bande croissent régulièrement avec les déplacements de fréquence $\Delta\nu$, comme attendu [22].

Dans le cas du complexe de l'hexafluoroisopropanol avec la diméthylnitramine (le 4-fluorophénol n'a pu être utilisé car ses bandes d'absorption masquent celles de la base), la vibration $\nu_{as}(NO_2)$ à 1534 cm^{-1} est abaissée de 17 cm^{-1} (figure) et la vibration $\delta(NO_2)$ à 610 cm^{-1} [23] est augmentée de 7 cm^{-1} dans le complexe par rapport à la base libre. Ces perturbations vibrationnelles du groupe NO_2 concordent mieux avec une formation de liaison hydrogène sur le groupe nitro que sur l'azote amino. Dans le nitramide **1** les bandes intenses à 1388 cm^{-1} ($\varepsilon = \sim 400 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et 1293 cm^{-1} ($\varepsilon = \sim 600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), qui pourraient être attribuées à $\nu_{as}(NO_2)$ et $\nu_s(NO_2)$, sont également perturbées par la complexation, mais le phénomène est moins clair à cause des bandes voisines. Pour les autres composés les perturbations spectrales de la base sont difficiles à mettre en évidence. Les vibrations du groupe NO_2 semblent peu sensibles à la complexation, ce qu'indique

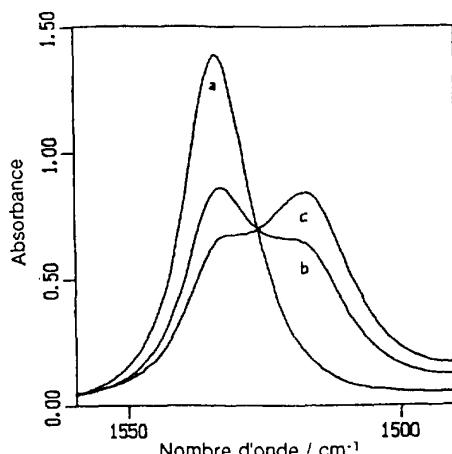
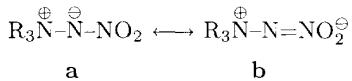


Fig. La fréquence $\nu_{as}(NO_2)$ de Me_2N-NO_2 s'abaisse de 1534 cm^{-1} dans la base libre à 1517 cm^{-1} dans son complexe avec l'hexafluoroisopropanol (HFIP) dans C_2Cl_4 . Me_2N-NO_2 $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ + HFIP (a) 0 M ; (b) 10^{-1} M ; (c) $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$.

l'étude spectroscopique du complexe, pourtant très fort (constante de formation de $341 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [24], comparativement à 1.9 pour le 4-fluorophénol), de l'acide perchlorique avec le nitrométhane [25].

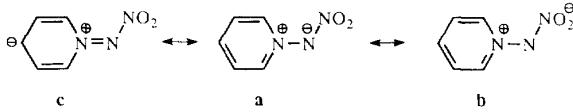
La liaison hydrogène désigne ainsi le groupe nitro comme le site riche en électrons des molécules «push-pull» **1-11**, et conforte l'intuition chimique d'une participation significative à l'hybride de résonance de la forme limite **b** dans les nitramides (par exemple)



Super-basicité des nitramidates

De même que les cyanamidates sont les nitriles les plus basiques [11], les amidates les bases carbonylées les plus fortes [13], et que les sulfonamidates ont les valeurs pK_{HB} les plus élevées des bases sulfonylées [14], de même les nitramidates sont des super-bases dans la famille des bases nitrées puisqu'ils culminent à 1,91 sur l'échelle pK_{HB} de cette famille. Ainsi, quelle que soit la nature du groupe fonctionnel à enrichir en électrons, $\text{C}\equiv\text{N}$, COMe , SO_2Me ou NO_2 , le substituant R_3N^+ dépasse en efficacité les meilleurs groupes (neutres) donneurs d'électrons, que ce soit le substituant Me_2N^+ ou son vinylogue $\text{Me}_2\text{NCH}=\text{CH}^-$.

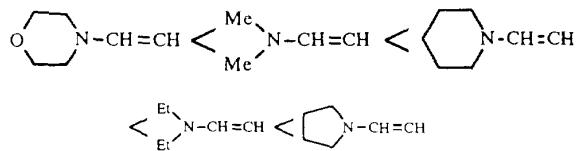
Il faut cependant noter que le nitramide de pyridinium **2** est significativement moins basique ($-0,19$ unité de pK) que son dérivé saturé **1**. L'explication provient probablement d'une délocalisation des paires libres de l'azote anionique avec le noyau pyridinium (forme limite de résonance **c** et ses équivalents avec la charge négative en *ortho*), qui diminue d'autant la contribution de la forme limite **b** à l'hybride de résonance.



Cette interaction de résonance du groupe $\text{--}\overset{\oplus}{\text{N}}\text{--NO}_2$ avec le noyau pyridinium a été mise en évidence par mesure de l'intensité intégrée de la vibration de ce noyau à 1619 cm^{-1} et conduit à une valeur $\sigma_{\text{R}}^0 = -0,25$ pour ce groupe [15].

Basicité des vinylogues de nitramine

Nous avons déjà montré que les vinylogues d'amide et de cyanamide étaient plus basiques respectivement que les amides et les cyanamides [12, 13]. Nous montrons ici que les vinylogues de nitramine sont également plus basiques que la nitramine. De plus l'efficacité de cette vinylogie peut être significativement accrue en modifiant la nature du substituant donneur terminal. 0,37 unité de pK peut être gagnée par le groupe NO_2 en passant du substituant morpholino au substituant pyrrolidino, avec la progression suivante :



Au total le pK_{HB} de la fonction nitro augmente de 0,80 unité en passant de $\text{Me}_2\text{N}-\text{NO}_2$ à $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$. La vinylogie s'affirme donc clairement comme un outil structural important pour augmenter la basicité de liaison hydrogène.

Références

- 1 Laurence C, Berthelot M, Helbert M, Sraïdi K, *J Phys Chem* (1989) 93, 3799
 - 2 Raczynska ED, Laurence C, Berthelot M, *Can J Chem* (1992) 70, 2203
 - 3 Le Questel JY, Laurence C, Lachkar A, Helbert M, Berthelot M, *J Chem Soc, Perkin Trans 2* (1992) 2091
 - 4 Berthelot M, Helbert M, Laurence C, Le Questel JY, *J Phys Org Chem* (1993) 6, 302
 - 5 Besseau F, Laurence C, Berthelot M, *J Chem Soc, Perkin Trans 2* (1994) 485
 - 6 Laurence C, Berthelot M, Luçon M, Morris DG, *J Chem Soc, Perkin Trans 2* (1994) 491
 - 7 Laurence C, Berthelot M, Le Questel JY, El Ghomari MJ, *J Chem Soc, Perkin Trans 2* (1995) 2075
 - 8 Gurka D, Taft RW, *J Am Chem Soc* (1969) 91, 4794
 - 9 Abraham MH, *Chem Soc Rev* (1993) 22, 73
 - 10 Abraham MH, *Pure Appl Chem* (1993) 65, 2503
 - 11 Chardin A, Berthelot M, Laurence C, Morris DG, *J Phys Org Chem* (1995) 8, 626
 - 12 Berthelot M, Helbert M, Laurence C, Le Questel JY, Anvia F, Taft RW, *J Chem Soc, Perkin Trans 2* (1993) 625
 - 13 Chardin A, Berthelot M, Laurence C, Morris DG, *J Phys Org Chem* (1994) 7, 705
 - 14 Chardin A, Laurence C, Berthelot M, Morris DG, *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, sous presse
 - 15 Epsztajn J, Katritzky AR, *Tetrahedron Lett* (1969) 4739
 - 16 Joris L, Mitsky J, Taft RW, *J Am Chem Soc* (1972) 94, 3438
 - 17 Epsztajn J, Katritzky AR, Lunt E, Mitchell JW, Roch G, *J Chem Soc, Perkin Trans 1* (1973) 2622
 - 18 Faulques M, René L, Royer R, *Synthesis* (1982) 260
 - 19 Robson JH, *J Am Chem Soc* (1955) 77, 107
 - 20 Chiara JL, Gomez-Sanchez A, Bellanato J, *J Chem Soc, Perkin Trans 2* (1992) 787
 - 21 Baitinger WF, Schleyer PvR, Murty TSSR, Robinson L, *Tetrahedron* (1964) 20, 1635
 - 22 Joesten MD, Schaad LJ, *Hydrogen Bonding* (1974) Dekker, New York
 - 23 Trinquecoste C, Rey-Lafon M, Forel MT, *Spectrochim Acta* (1974) 30 A, 813
 - 24 Belin C, Potier J, *J Chim Phys* (1973) 70, 490
 - 25 Belin C, Potier J, *J Chim Phys* (1972) 69, 1222