

50376
1972
139
N° D'ORDRE 296

50376
1972
139

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur 3ème Cycle option Chimie Organique Physique

par

PATRICK DECOCK



SPECTROCHIMIE UV DES BENZYLALKYL CETONES

NOUVELLE SYNTHÈSE A PARTIR DU CYCLOHEPTATRIÈNE

Jury : MM. G. LAMATY
P. GOUDMAND
A. LABLACHE COMBIER
H. SLIWA

soutenue le 23 février 1972

UNIVERSITE DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FRIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISSELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Botanique
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale - Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Électricité et Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique

.../...

Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VAILLAND Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er cycle
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M. SAVART Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Zoologie
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CAREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique

M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNAL Gérard	Physique Appliquée
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Gestion
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. PAQUET Jacques	Géotechnique
M. PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M. RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique

.../...

M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M. TREANTON Jean-René	Psychologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MES PARENTS

A MA FEMME.

Ce travail a été commencé au laboratoire de Chimie organique II de l'Université des Sciences et Techniques de Lille où Madame R. DRAN, Professeur l'a inspiré et dirigé avec bienveillance et un intérêt constant. J'aurais aimé lui témoigner ma profonde reconnaissance.

La partie spectrochimique a été effectuée au laboratoire de Physico-chimie des états excités et des radicaux libres de la même Université. Que Monsieur le Professeur P. GOUDMAND qui m'a permis de l'accomplir soit assuré de toute ma reconnaissance et de mon sincère attachement.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur G. LAMATY de l'Université de Montpellier pour m'avoir fait l'honneur de s'intéresser aux résultats de mes recherches et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur A. LABLACHE COMBIER et Monsieur le Professeur H. SLIWA qui acceptent de juger ce travail.

Que Monsieur le Professeur M.H. DURAND de la Faculté des Sciences d'Orléans, qui m'a aidé pour la rédaction de ce travail, soit assuré de toute ma gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'Ecole de Chimie de Lille et à Monsieur le Professeur J. NICOLE de m'avoir permis d'utiliser leur spectrophotomètre.

Mes remerciements vont également à Monsieur B. VIDAL, Maître Assistant qui m'a fait profiter de son expérience et à tous mes camarades de laboratoire pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée.

S O M M A I R E

INTRODUCTION.

PARTIE I - SYNTHÈSE DES BENZYLALKYL CÉTONES.

I - Préparation à partir du cycloheptatriène 1,3,5

II - Mécanisme de la réaction

III - Comparaison avec les autres méthodes de synthèse.

1) Impossibilité de synthèse à partir du cyanure de benzyle

2) Synthèse organocadmienne

Partie expérimentale.

PARTIE II - INTERACTION DES DEUX CHROMOPHORES NON CONJUGUÉS DES BENZYLALKYL CÉTONES - CONSÉQUENCES STRUCTURALES.

Chapitre I - Etude bibliographique de la pseudoconjugaison et de l'hyperconjugaison - Conséquences structurales pour les benzylalkylcétones.

I - Interaction de deux chromophores non conjugués : pseudoconjugaison.

A - Interaction dans les composés aromatiques pontés

B - Interaction dans les dérivés carbonylés.

II - Hyperconjugaison - Conséquences structurales pour les benzylalkylcétones.

A - Hyperconjugaison des composés carbonylés

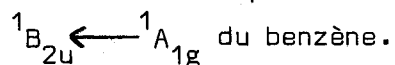
B - Généralisation de l'effet hyperconjugatif

C - Positions respectives des groupements carbonyle et aromatique des benzylalkylcétones.

Chapitre II - Partie expérimentale.

Chapitre III- Discussion des résultats expérimentaux pour les chromophores benzénique et carbonyle.

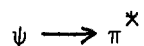
I - Etude du chromophore benzénique : transition de type



- 1) Structure vibrationnelle
- 2) Déplacement de la transition

II- Etude du chromophore carbonyle.

- 1) Attribution de la bande à 280 m μ a une transition



A - Structure vibrationnelle

B - Pseudoconjugaison

- 2) Evolution du maximum d'absorption en fonction de l'allongement de la chaîne alkyle
- 3) Evolution de l'indice de structure fine en fonction de l'allongement de la chaîne alkyle.

Chapitre IV - Relation entre ϵ_{max} et les conformations de la chaîne alkyle des benzylalkylcétones.

I - Stéréochimie des chaînes aliphatiques : étude bibliographique

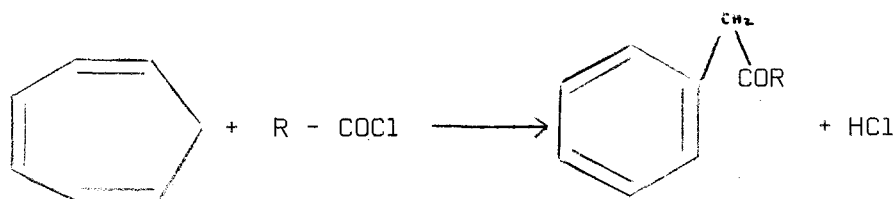
II- Stéréochimie des benzylalkylcétones.

CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE.

I N T R O D U C T I O N

Dans le programme de recherche de notre laboratoire sur la réactivité du cycloheptatriène 1,3,5 nous avons étudié le comportement de ce corps devant l'acylation de FRIEDEL et CRAFTS. Ces travaux ont montré qu'il subit une transposition conduisant aux benzylalkylcétones $\text{Ph CH}_2\text{COR}$. Les rendements compris entre 60 et 70% quels que soit les groupes R, ramifiés ou linéaires en font une excellente méthode de préparation.



L'étude de cette nouvelle synthèse a permis d'obtenir la série très complète d'homologues. L'investigation des variations des propriétés spectrales en fonction du nombre de carbone de la chaîne aliphatique s'est révélée particulièrement intéressante dans le domaine de l'ultraviolet. En effet les chromophores phényle et carbonyle ne sont pas conjugués mais présentent des interactions de pseudoconjugaison. Ce phénomène s'apparente aux effets transannulaires des paracyclophanes. Il se traduit, dans les benzylalkylcétones, par une modification de la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle et en particulier par une très forte augmentation du coefficient d'extinction molaire de la transition. Cette nouvelle transition que nous appellerons $\psi \rightarrow \pi^*$ est très sensible aux effets stériques de la chaîne aliphatique et nous avons pu, en nous appuyant sur le principe de l'hyperconjugaison relier ϵ_{max} à la structure des longues chaînes aliphatiques que portent les benzylcétones.

1ère PARTIE

SYNTHÈSE DES BENZYLALKYLCÉTONES

Le cycloheptatriène 1,3,5 a fait l'objet de nombreux travaux depuis 1960 bien qu'il soit connu depuis 1883 (1).

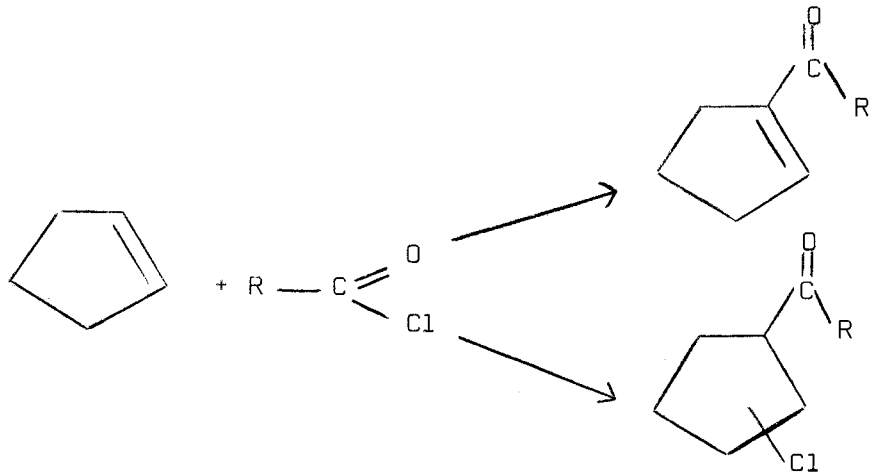
Il était intéressant d'étudier son comportement vis à vis de la réaction d'acylation de FRIEDEL et CRAFTS. Cette étude nous a permis de préparer des benzylalkylcétones

Afin de vérifier la structure des produits obtenus et leur pureté, nous avons voulu préparer les benzylalkylcétones par une synthèse indépendante. Une étude bibliographique nous a incités à utiliser les organocadmiums. Nous avons comparé les rendements des deux réactions.

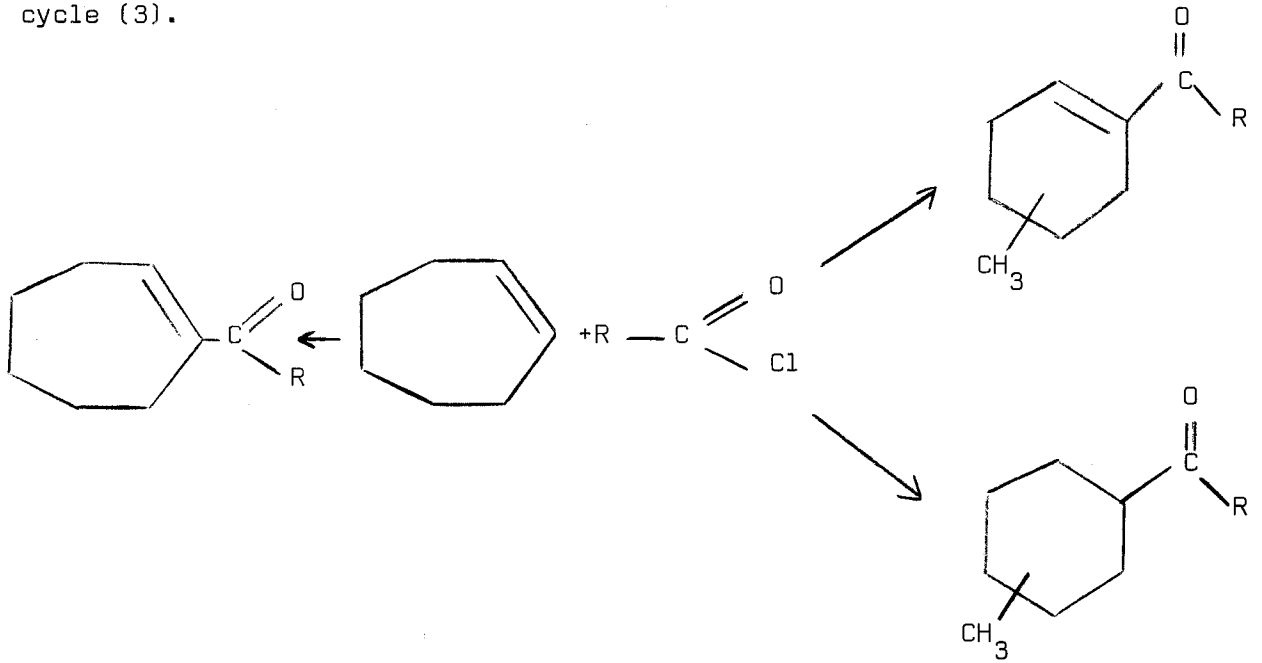
I - PREPARATION A PARTIR DU CYCLOHEPTATRIENE 1,3,5.

La condensation des chlorures d'acides sur les composés aromatiques, en présence d'acides de LEWIS, découverte par FRIEDEL et CRAFTS (2), est l'une des plus importantes réactions de substitution. Cette réaction a été, par la suite, étendue à de nombreux types de produits organiques ; c'est ainsi que des exemples de substitution des cyclooléfines sont décrites dans la littérature, les résultats diffèrent selon les conditions opératoires.

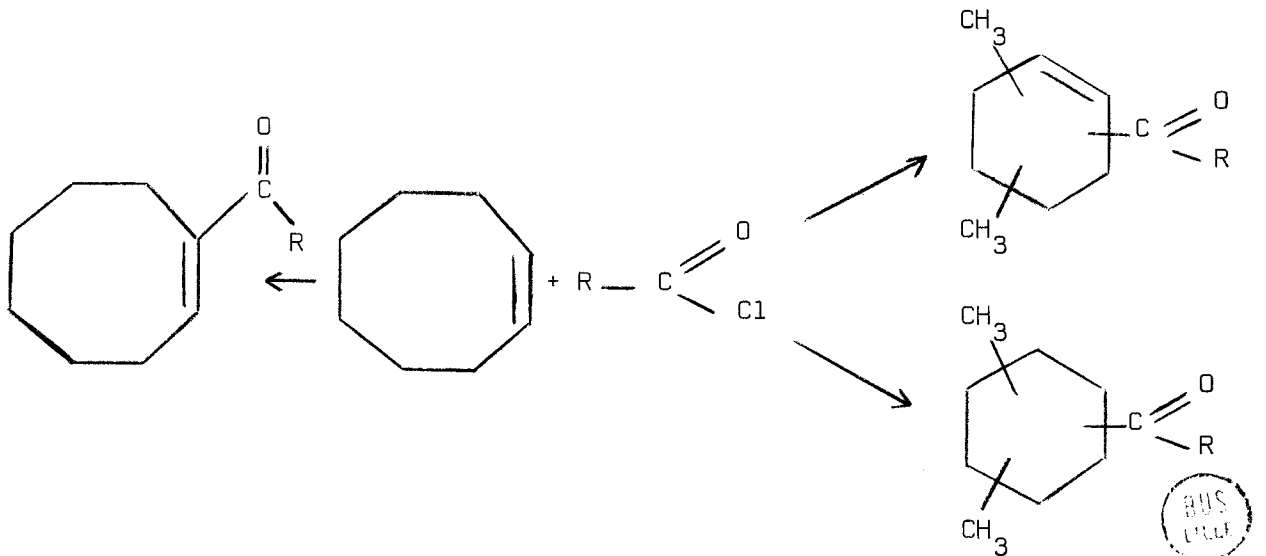
Le cyclopentène et les chlorures d'acide en présence de différents acides de LEWIS et dans différents solvants, conduisent d'une part au produit de substitution l'acétyl-1 cyclopentène-1 d'autre part au produit d'addition l'acétyl-1 chloro-2 cyclopentane (3).



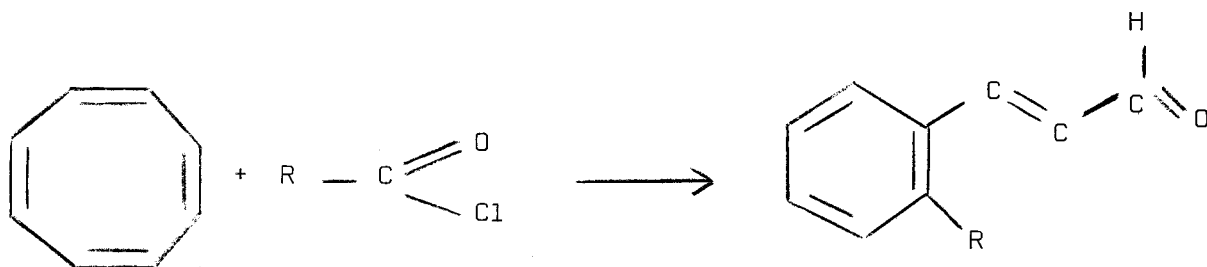
Dans le cas du cycloheptène, W.TAUB et J. SZMUSHOVIEZ obtiennent l'acétyl-1-cycloheptène 1 tandis que S.L. FRIESS et R. PINSON observent une réduction de cycle (3).



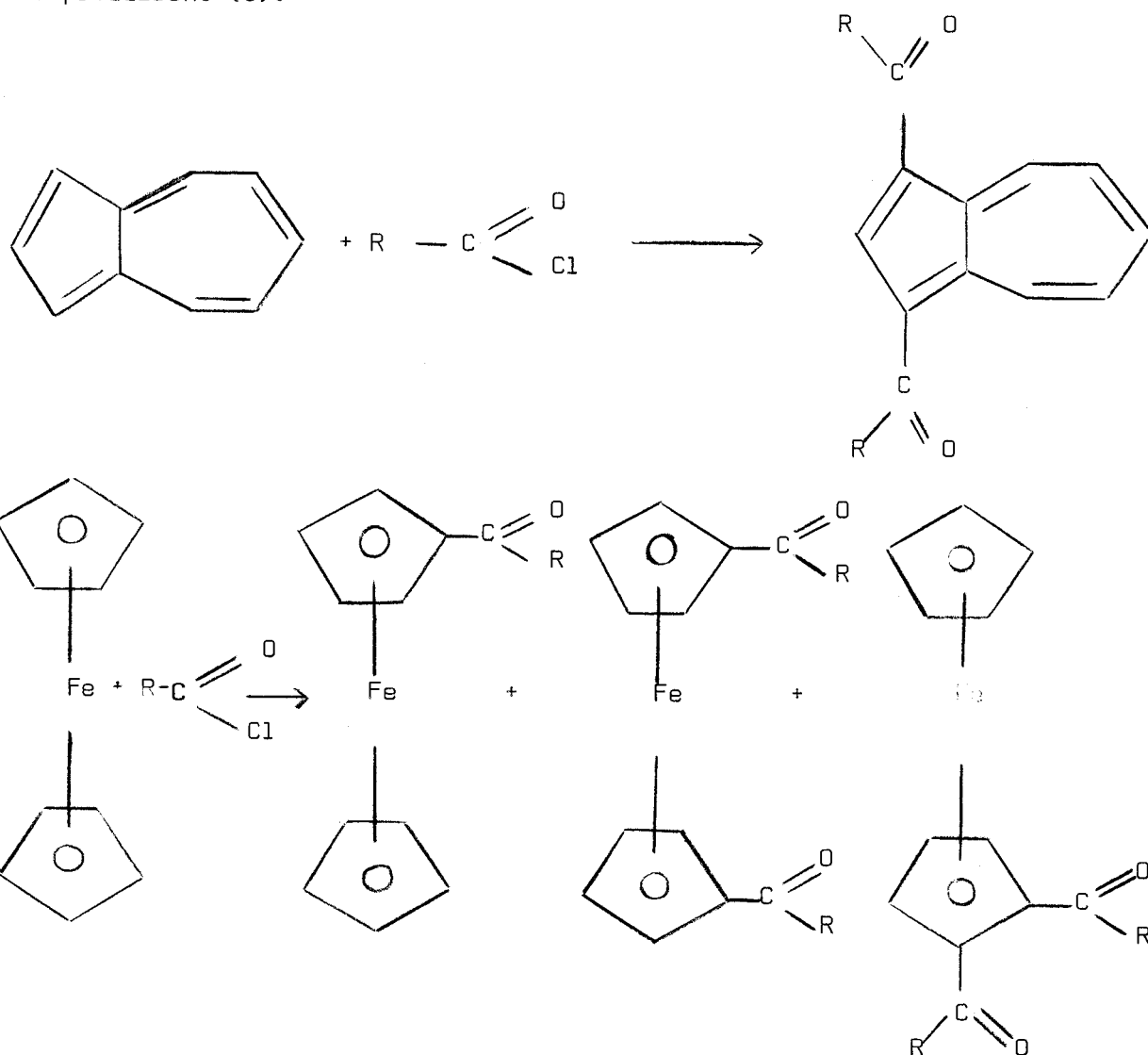
Il en est de même pour le cyclooctène (3).



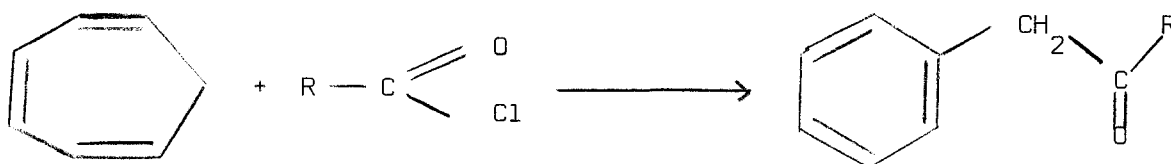
D'autres études ont porté sur les cycles conjugués non benzéniques dont les réactions sont plus ou moins comparables à la fois aux systèmes aromatiques et aux oléfines. A. COPE, T.A. LESS et O.S. SMITH (4) obtiennent le réarrangement du système cyclooctatétrène.



Dans les azulènes et les ferrocènes les réactions de substitution attendues se produisent (5).



Nos travaux ont porté sur l'acylation du cycloheptatriène 1,3,5. Nous avons toujours observé, quelles que soient les conditions expérimentales, une régression de cycle et la formation de benzylcétones. Cette réaction nous a permis de préparer efficacement (rendements de 60 à 70%) et rapidement en une seule étape toute une série de benzylalkylcétones.



Les meilleurs résultats sont obtenus en opérant dans les conditions expérimentales préconisées par ELBS (6) lors de ses travaux sur la réaction de FRIEDEL et CRAFTS en série benzénique. Nous avons utilisé comme acide de LEWIS le chlorure de zinc, le chlorure d'aluminium, le chlorure stannique et comme solvant le benzène, le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone. Les meilleurs rendements sont obtenus dans les conditions les plus douces, chlorure stannique et sulfure de carbone, car plus le milieu est acide, plus le cycloheptatriène 1,3,5 se polymérise.

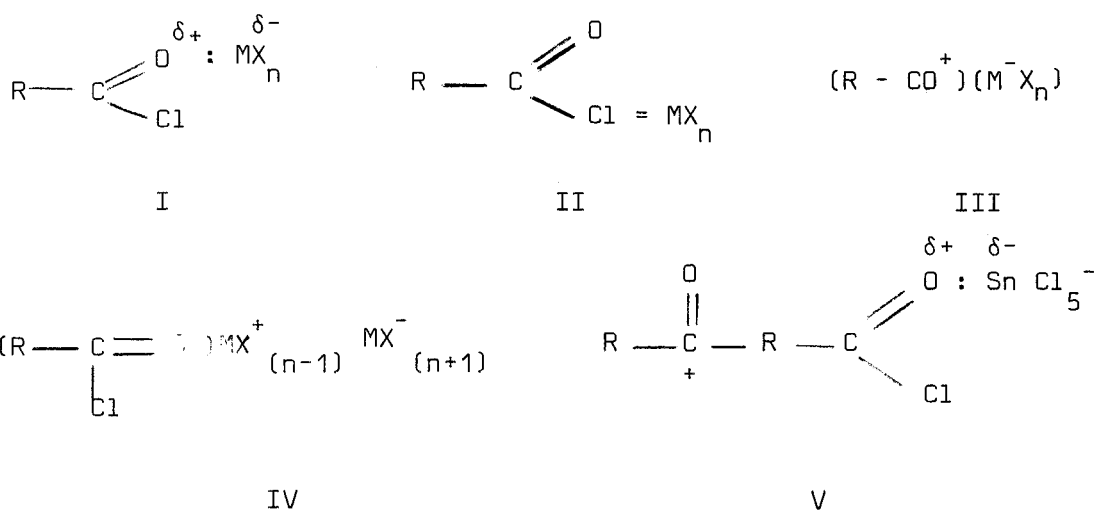
Les spectres de résonance magnétique nucléaire, infrarouge, ultra violet et les microanalyses sont en excellent accord avec les structures proposées.

Toutes les semicarbazones ont été synthétisées hormis celle correspondant à la benzyl sec-butylcétone que nous n'avons pas pu obtenir cristallisée.

Dans les mêmes conditions, la réaction de l'anhydride acétique nous a donné la benzylméthylcétone avec un rendement de 40%.

II - MECANISME DE LA REACTION.

Le mécanisme des réactions d'acylation des composés aromatiques reste très controversé. La connaissance de la structure du complexe d'addition en solution est essentielle. Un certain nombre de structure (I,II,III,IV et V) a été proposé pour ces composés d'addition.

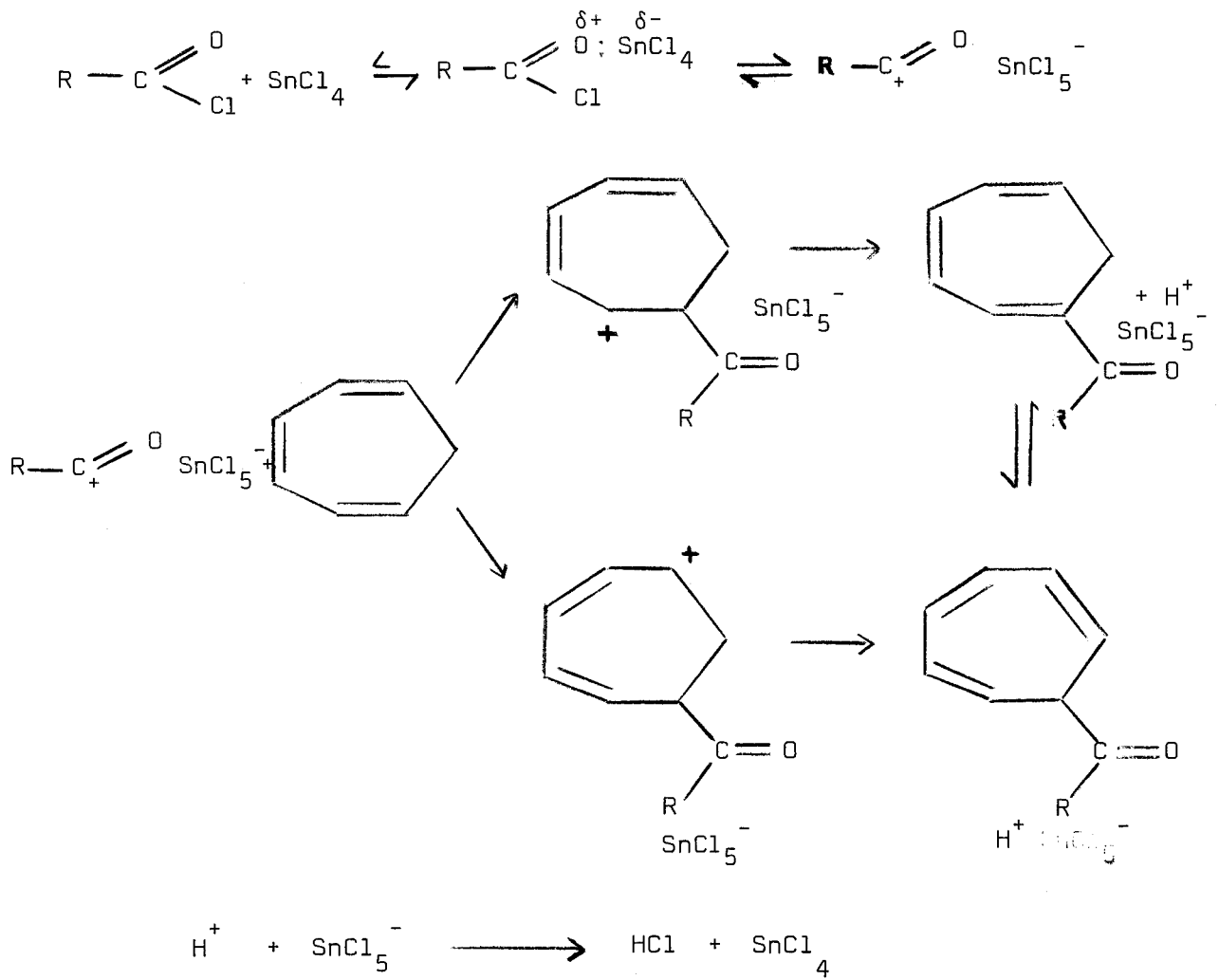


La structure I proposée par P. PFEIFFER en 1927 (7) resta ignorée de nombreuses années tandis que III proposée par H.MERVEIN (8) fut généralement admise. En 1951 N.N. LEBEDEV (9) proposa la structure IV. Les travaux actuels tendent à prouver que le complexe existe sous les formes I, V ou III. En effet N.N. LEBEDEV (9) en comparant les spectres d'absorption U.V. des complexes des bromures d'acide et des cétones avec le bromure d'aluminium trouve des résultats similaires ce qui lui permet d'exclure la structure II. D'autre part l'étude de ces complexes par spectroscopie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire (10) permet d'éliminer la structure IV et tend à prouver l'existence de la structure I. Depuis 1954, la structure de nombreux complexes a été établie (10) elle est toujours du type I.

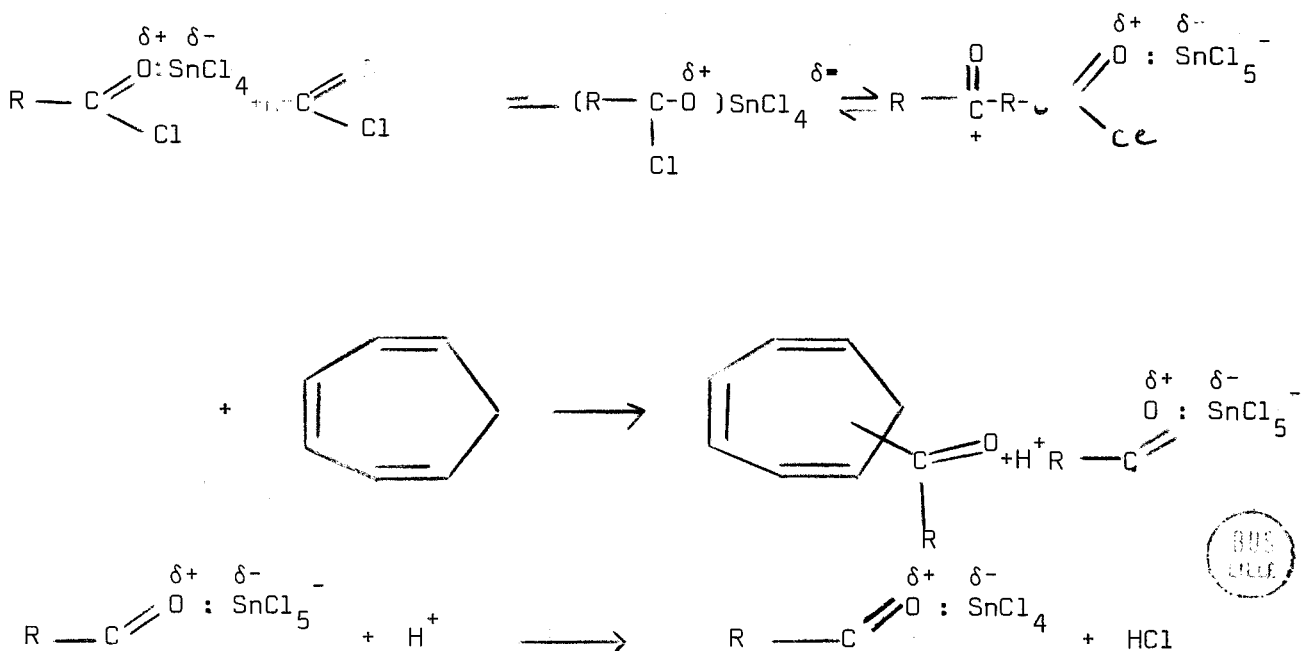
D.N.N. SATCHELL a étudié l'acylation en présence de chlorure stannique et ses résultats cinétiques mettent en évidence l'existence des structures I, III et V (11).

Deux mécanismes peuvent être envisagés pour décrire la régression du cycle cycloheptatriénique : attaque initiale soit sur un carbone sp_2 soit sur le carbone sp_3 . Le premier nous semble le plus probable, en effet, le carbone sp_3 du cycloheptatriène 1,3,5 a tendance à acquérir une charge positive en présence de chlorure stannique (12) ; il est donc improbable que l'addition du complexe puisse se faire en cet endroit. Il faut alors envisager une attaque sur un carbone sp_2 .

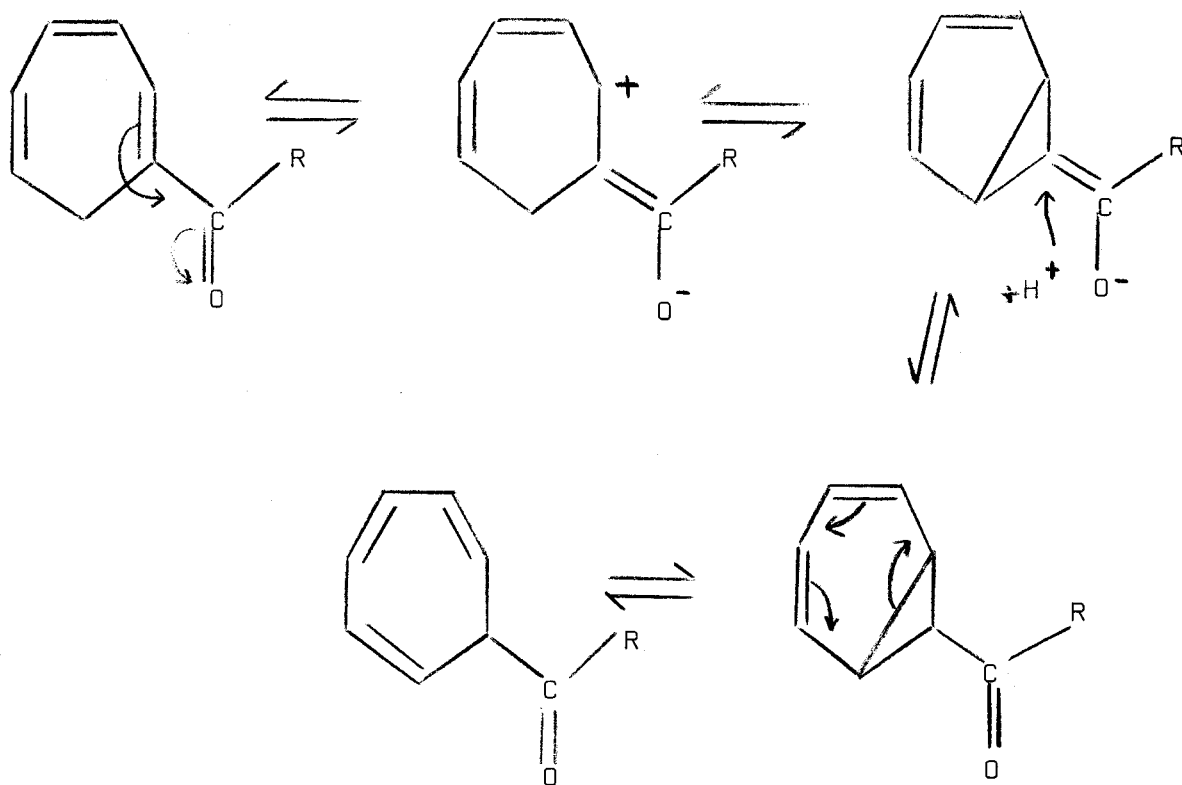
A priori les réactions de FRIEDEL et CRAFTS sur les cyclooléfines peuvent être considérées comme des substitutions ou des additions. Dans le cas du cycloheptène et du cyclooctatétrène cette réaction qui se termine par une régression de cycle est une substitution. Nous avons donc supposé, étant donné que nous n'avons pas isolé d'intermédiaire qu'il en est de même pour le cycloheptatriène.



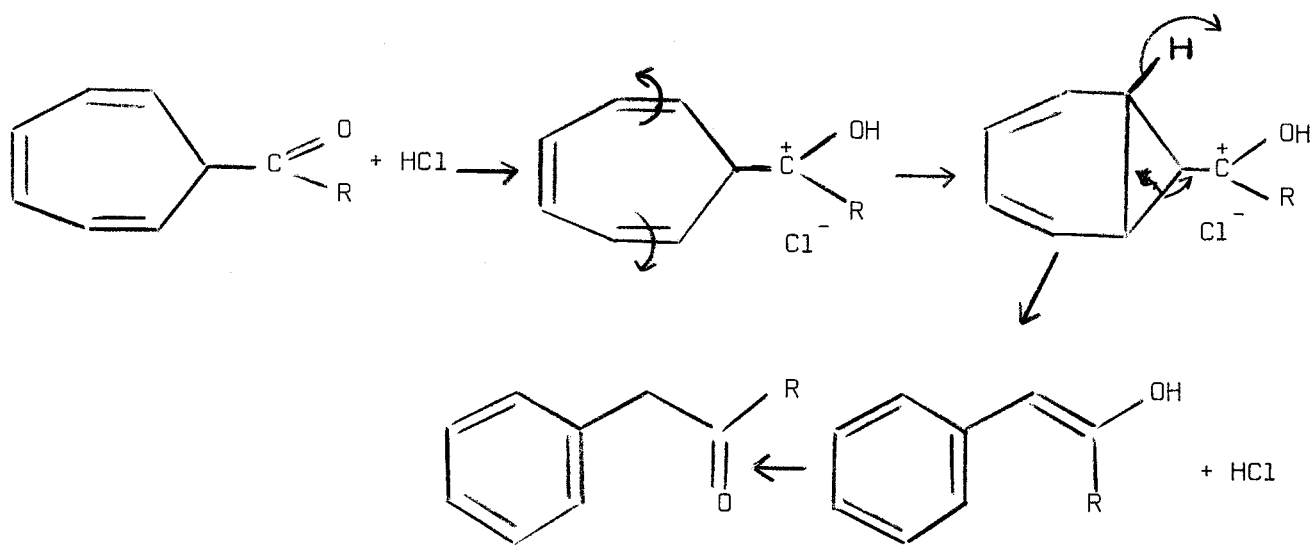
On obtiendrait les mêmes résultats avec les autres formes complexantes de l'étain.



Pour expliquer l'équilibre entre le cycloheptatriène substitué en 7 et 1, on peut postuler l'intermédiaire de la structure norcaradiénique. Les travaux de E. CIGANEK montrent qu'un équilibre tautomérique de valence est possible pour les dérivés du cycloheptatriène et du norcaradiène (13). Cet équilibre est plus ou moins déplacé dans l'un ou l'autre sens selon les substituants.

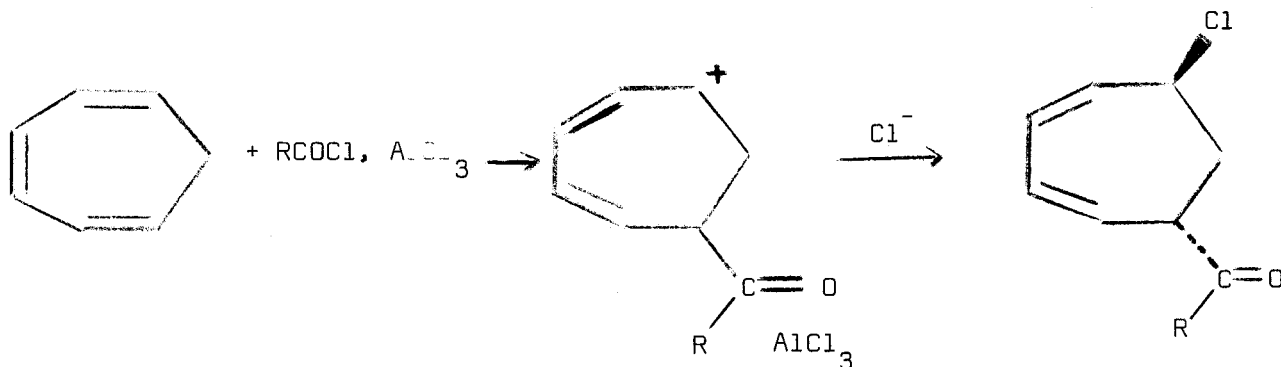


La réaction se termine par une transposition de cette cétone car nous sommes en milieu acide (14)



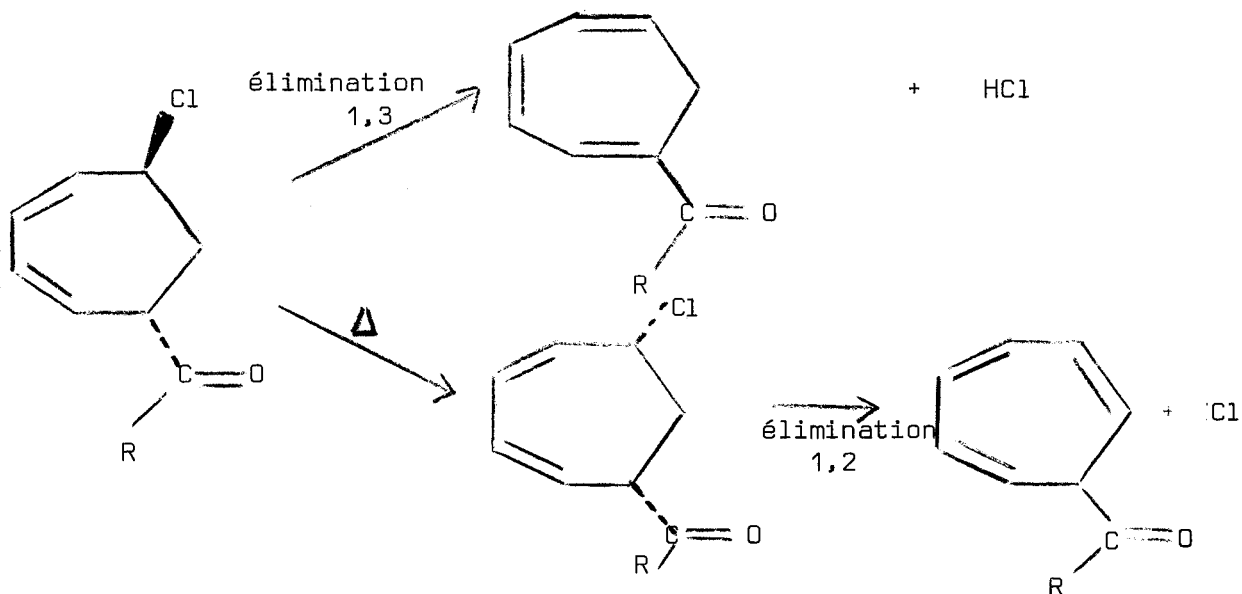
Il faut noter que la première étape de la transposition est une cyclisation disrotatoire permise par les règles de WOODWARD HOFFMANN.

Récemment (14b) J.A. BLAIR et C.J. TATE, en réalisant cette réaction à température plus basse, avec le chlorure d'aluminium, ont mis en évidence la présence d'une chlorocétone trans instable résultant du carbocation 1,6.

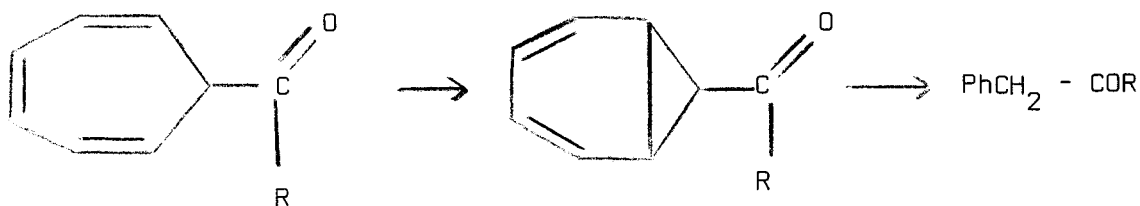


Cette chlorocétone trans subit préférentiellement une élimination de HCl en 1,3 pour donner le cycloheptatriène substitué en 1.

Si la réaction se fait à plus haute température les auteurs postulent le passage à la forme cis qui favorise une élimination 1,2 conduisant au cycloheptatriène substitué en 2.



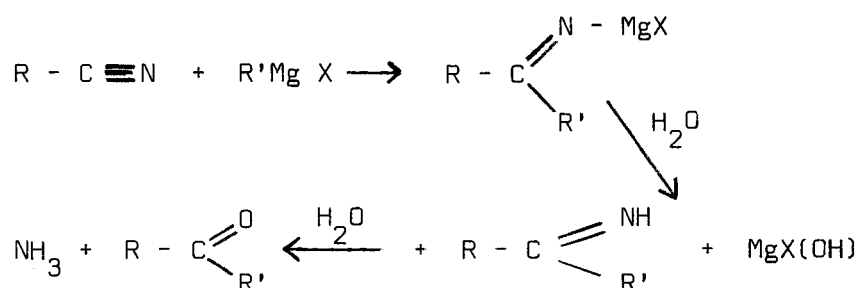
Le cycloheptatriène substitué en 7 n'a pas été isolé car il se transpose spontanément en benzylcétone en milieu acide comme nous l'avons indiqué précédemment.



Il semble donc qu'il n'y a pas d'équilibre possible entre les cycloheptatriènes substitués en position 1 et 2.

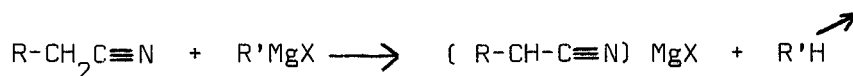
III - Comparaison avec les autres méthodes de synthèse.

Afin de vérifier la structure et la pureté des produits obtenus à partir du cycloheptatriène 1,3,5 nous avons synthétisé les benzylalkylcétone par voie organocadmienne, la plus apte à aboutir à de bons rendements dans notre cas.

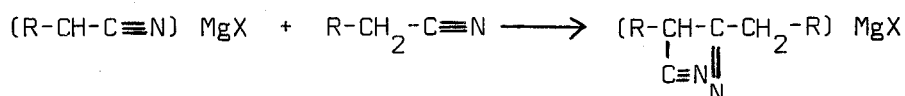


Mais cette réaction n'est pas générale. S'il est exact qu'il se forme une cétone comme produit principal au dépend d'un nitrile de type R-C≡N il n'en est pas nécessairement ainsi lorsque le nitrile possède des atomes d'hydrogène en α. Dans ce cas on obtient l'hydrocarbure correspondant au réactif de GRIGNARD et le nitrile sous forme de dimère. Aucune trace de cétone n'est décelée (16). Ce phénomène, peut être décrit par les réactions suivantes :

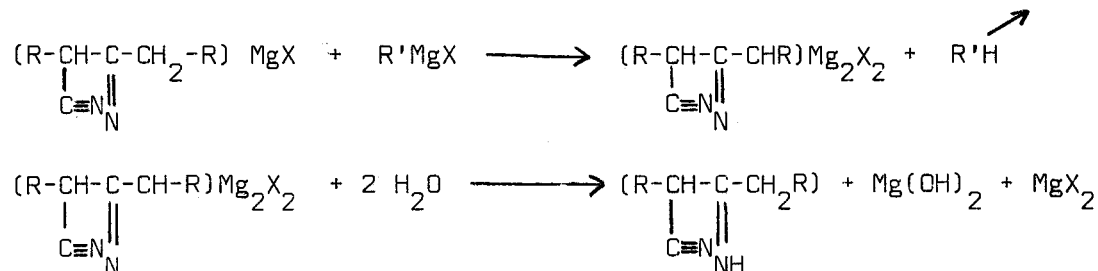
Le nitrile décompose d'abord l'organomagnésien en le transformant en sel.



Le sel s'additionne ensuite sur une nouvelle molécule de nitrile.



Le produit d'addition est susceptible de détruire une nouvelle quantité d'organomagnésien et l'on obtient un iminonitrile dimère du produit de départ.



Dans le cas du cyanure de benzyle les rendements en cétones sont très faibles ou nuls (17) comme l'indique le tableau ci-dessous.

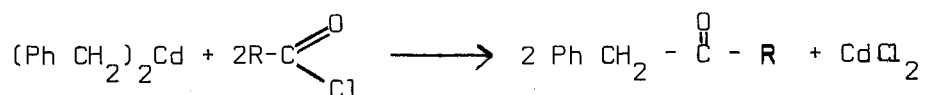
R'MgBr	Rend.en cétone
Phényl	33%
méthyl	8%
ter butyl	0
éthyl	0
isopropyl	0
n butyl	0

Il nous fallait donc envisager une autre voie de synthèse.

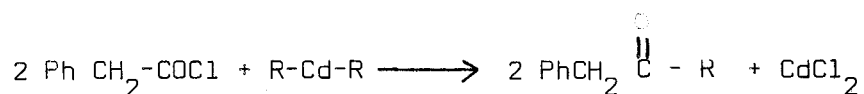
2) Synthèse organocadmiène :

La littérature indique que les chlorures d'acide réagissent sur les organozinciques (18) ou sur les organocadmiens (19). Le chlorure de zinc est très déliquescent donc difficilement conservable. L'emploi d'organozinciques, qui en présence d'éther forment des esters éthyliques avec les chlorures d'acide, nécessite de substituer à l'éther du toluène et de l'acétate d'éthyle en cours de réaction. Nous préférons employer un halogénure de cadmium, afin d'éviter ces inconvénients, le chlorure plutôt que le bromure ce dernier étant trop "volumineux".

Nous avons maintenant deux voies : la réaction du dibenzylcadmium sur les chlorures d'acide :



ou bien la réaction du chlorure de l'acide phénylacétique sur les cadmiens aliphatiques :



Nos essais par la première voie n'ont donné que de faibles rendements de l'ordre de 5 à 10% ce qui est en accord avec les travaux de J. CASON (20) et H. GILMAN (19).

Nous avons donc choisi la seconde voie en faisant réagir le chlorure de l'acide phénylacétique, préparé normalement par action du chlorure de thionyle sur l'acide, (21) sur les bromures d'alkylmagnésium. On utilise les bromures afin d'obtenir les réactifs de GRIGNARD avec de meilleurs rendements et l'on évite les iodures à cause des réactions parasites de duplication.

Les rendements avoisinent 50-60% pour les chaînes linéaires mais ils sont beaucoup plus faibles dans la série des chaînes ramifiées. Il faudrait dans ce dernier cas utiliser les organomagnésiens plus réactifs mais il se produit alors des réactions secondaires, telles que la réduction du chlorure d'acide en alcool primaire ou celle de la cétone formée en carbinol secondaire (22).

La préparation des benzylalkylcétones, à partir du cycloheptatriène 1,3,5, se fait avec un meilleur rendement. En effet, si dans le cas des chaînes linéaires le rendement n'est que peu amélioré, par contre dans le cas des bromures encombrés le rendement est comparable à celui obtenu pour les chaînes linéaires et donc nettement supérieur à celui de la préparation organocadmienne.

D'autre part, un intérêt nettement moins scientifique, mais qu'il faut prendre en considération est d'éviter l'utilisation de l'acide phénylacétique dont l'odeur est très désagréable et très tenace.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION A PARTIR DU CYCLOHEPTATRIENE 1,3,5

Au mélange refroidi à -10° de 0,3 moles de cycloheptatriène 1,3,5 et 0,3 moles du chlorure d'acide choisi, dans 200 cm^3 de sulfure de carbone, nous ajoutons sous agitation mécanique vigoureuse 0,3 moles de tétrachlorure d'étain anhydre à une vitesse telle que la température reste inférieure à 0° . Après agitation pendant six heures, à température ambiante, nous additionnons au mélange, refroidi à -10°C , 150 cc d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% en maintenant la température inférieure à 0° . Après douze heures à température ambiante, on filtre la solution. Le filtrat est lavé à l'eau et au carbonate de sodium dilué. Après séchage sur sulfate de magnésium et évacuation du solvant, on obtient une huile rouge brunâtre qui donne par distillation sous vide la benzylalcoylcétone correspondante. Les rendements sont de l'ordre de 60 à 70% quel que soit le degré de substitution du chlorure d'acide.

II - PREPARATION ORGANOCADMIENNE.

Dans un tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'une agitation mécanique efficace, on introduit sous atmosphère d'azote, 0,25 atg de magnésium en tournure. Après séchage de l'appareillage à l'air chaud puis refroidissement, on ajoute 40 cc d'éther anhydre, puis goutte à goutte une solution de 0,25 mole de dérivé halogéné choisi dans 100 cc d'éther anhydre. On laisse à reflux au bain marie une demi-heure après la fin de l'addition. On ajoute alors 21 g de chlorure de cadmium sec (laissé à l'étuve à 120°C) et on laisse la réaction se terminer au bain marie et sans agitation jusqu'à ce que le test de GILMAN pour les réactifs de GRIGNARD soit négatif. De noire la solution est devenue gris clair.

Nous additionnons alors goutte à goutte une solution de 0,2 mole du chlorure de l'acide phénylacétique dans 50 cc d'éther anhydre. On laisse à reflux au bain marie et sous agitation jusqu'à ce que la suspension devienne vert clair et très visqueuse.

Après hydrolyse prudente par 150 cc d'eau glacée et 30 cc d'acide sulfurique la couche étherée est lavée plusieurs fois à l'eau et au carbonate de sodium dilué. Après séchage sur sulfate de magnésium et évacuation du solvant, on obtient une huile qui après distillation sous vide donne la benzylalcoylcétone correspondante.

Les rendements avoisinent 50-60% dans le cas des organocadmiens primaires mais dans le cas des produits ramifiés les rendements deviennent faibles.

III - CARACTERISATIONS .

Des essais de caractérisation de ces cétones sous forme de dinitro 2,4 phénylhydrazones n'ont abouti que pour les deux premiers. Il est probable que l'encombrement au niveau du carbonyle pour les termes supérieurs, que nous mettrons en évidence dans les chapitres suivants, est responsable de cette impossibilité.

Par contre toutes les semicarbazones ont été synthétisées hormis celle correspondant à la benzyl sec butylcétone que nous n'avons pas pu obtenir cristallisées. Leurs points de fusion sont portés dans le tableau I où l'on trouvera aussi les températures d'ébullition, et les indices de réfraction des cétones. Dans le tableau II sont consignées les analyses élémentaires quantitatives des cétones obtenues à partir du cycloheptatriène 1,3,5 et de leurs semicarbazones.

Les rendements obtenus par les deux synthèses différentes sont portés dans le tableau III.

TABLEAU I

Constantes physiques des benzylalkylcarbonates

	E (°C mm Hg)	n_D^{20} trouvé	n_D^{20} littérature	F de la semi carbazone-°C
$\text{-CH}_2\text{-C(=O)-}$				
Methyl1	113-115/35	1,5161	1,0166 (23)	181,5 - 182,5
Ethyl1	109-112/35	1,5116	1,1515 (24)	113 - 114
Propyl1	67-69/0,9	1,5052		122,3 - 123,6
Isopropyl1	49-50/0,08	1,4946		138,7 - 139,3
Butyl1	57-59/0,1	1,4992		112,1 - 113,2
Isobutyl1	53-55/0,06	1,4983		84 - 85
Sec butyl1	50-53/0,07	1,4998	
Ter butyl1	74-76/15	1,5002		142 - 142
Pentyl1	60-62/0,05	1,4982		122,5 - 123,5
Hexyl1	90-91/0,1	1,4958		121 - 122
Heptyl1	100-104/0,3	1,4933		110 - 111
Octyl1	113 - 115/0,5	1,4908		106,5 - 107,5
Nonyl1	128-131/0,6	1,4923		102 - 103



TABLEAU I'

Températures de fusion des semicarbazones relevées dans la littérature

199-199,5 197-198 194-195 191-193 188-189 187-188 184-185 183-184 180	-CH ₂ -C- -Methyl	-Ethyl		-Propyl		-Iso propyl		-Iso butyl		-Hexyl	
	(25)	156	(34) (25)	120-121	(37)	140-141	(41)	80	(33)	202	(43)
	(26) (27)	154-155	(35) (31b)	84	(40)	138-139	(42)				
	(28)	153	(36)	82	(33)	126	(33)				
	(29)	152	(37)								
	(30)	146	(38)								
	(31)	135,5	(33)								
	(23)	118	(39)								
	(32)										
	(33)										



TABLEAU II

Analyses élémentaires quantitatives

	Cétones			Semi carbazones						
	C cal	C trouvé	H cal	H trouvé	C cal	C trouvé	H cal	H trouvé	N cal	N trouvé
⁰ -CH ₂ -C - Méthyl	80,7	80,9	7,5	7,4	62,9	62,9	6,9	6,8	22,0	21,8
Ethyl	81,2	80,6	8,2	8,2	64,4	64,4	7,4	7,1	20,5	20,3
Propyl	81,6	81,0	8,7	8,5	65,8	66,0	7,8	7,7	19,2	19,0
Isopropyl	81,6	81,5	8,7	8,6	65,8	65,8	7,8	7,9	19,2	19,4
n butyl	81,9	81,4	9,2	9,0	67,0	67,0	8,2	7,9	18,0	18,0
Isobutyl	81,9	82,1	9,2	9,0	67,0	67,0	8,2	8,2	18,0	18,1
sec butyl	81,9	81,6	9,2	9,0						
ter butyl	81,9	81,6	9,2	9,0	67,0	67,2	8,2	8,1	18,0	18,1
pentyl	82,2	82,1	9,5	9,5	68,1	68,0	8,6	8,8	17,0	17,2
hexyl	82,4	82,3	9,9	9,9	69,1	69,0	8,9	8,9	16,1	16,1
heptyl	82,6	82,5	10,1	10,0	69,8	69,9	9,1	9,0	15,2	15,2
octyl	82,8	82,8	10,3	10,4	70,6	70,7	9,3	9,4	14,5	14,5
nonyl	82,9	83,0	10,6	10,6	71,3	71,2	9,6	9,6	13,7	13,8



TABLEAU III

Rendements moyens

	Rendement % à partir du cyclohepta- triène 1,3,5	Rendement % par organocadmien
$\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{Méthyl}$	65	
Ethyl	55	60
Propyl	60	50
Isopropyl	55	25
Butyl	60	45
Isobutyl	55	20
Sec butyl	60	20
Ter butyl	60	7
Pentyl	50	41
Hexyl	55	50
Heptyl	55	45
Octyl	60	55
Nonyl	65	50



Les résultats expérimentaux des spectres de résonance magnétique nucléaire, enregistrés sur Varian A 60, ont été reportés dans le tableau IV et les spectres infrarouges, sont pris sur spectrophotomètre Perkin Elmer 337 ; le tableau V donne les longueurs d'onde d'absorption exprimées en cm^{-1} des vibrations de valence des groupements carbonyles des benzylalkylcétones.

Spectres R.M.N. des benzylalkylcétones : δ en ppm

Protons aromatiques (a)	Protons méthylènes intercalés (b)	Protons de la chaîne alcoyle		
		d	e	c
7,2	3,5	2H		1,9(s) 3H
7,2	3,5 ₅	2H		1,0 ₅ (t)J=6,5 3H
7,1	3,5	2H	1,4(m)	0,7 ₅ (t)J=7 3H
7,2	3,6	2H		0,9 ₅ (d)J=7 6H
7,2	3,5	2H	1,3 ₅ (m)	0,7 ₅ (t)J=6 3H
7,2	3,5	2H	2,2 ₅ (m)	0,8(d)J=7 6H
7,2	3,6	2H		1(m) 8H
7,1	3,6	2H		1,0 ₅ (s) 9H
7,2	3,5	2H	2,2 ₅ (t)J=6,5 2H	0,7 ₅ (t)J=4,5 3H
7,1	3,5	2H	2,3(t)J=6,5 2H	0,8(t)J=4,5 3H
7,2	3,5 ₅	2H	2,3 ₅ (t)J=6,5 2H	0,8 ₅ (t)J=4,5 3H
7,1	3,5	2H	2,2 ₅ (t)J=6,5 2H	0,8 ₅ (t)J=4,5 3H
7,2	3,5 ₅	2H	2,3 ₅ (t)J=6,5 2H	0,9 ₅ (t)J=4,5 3H



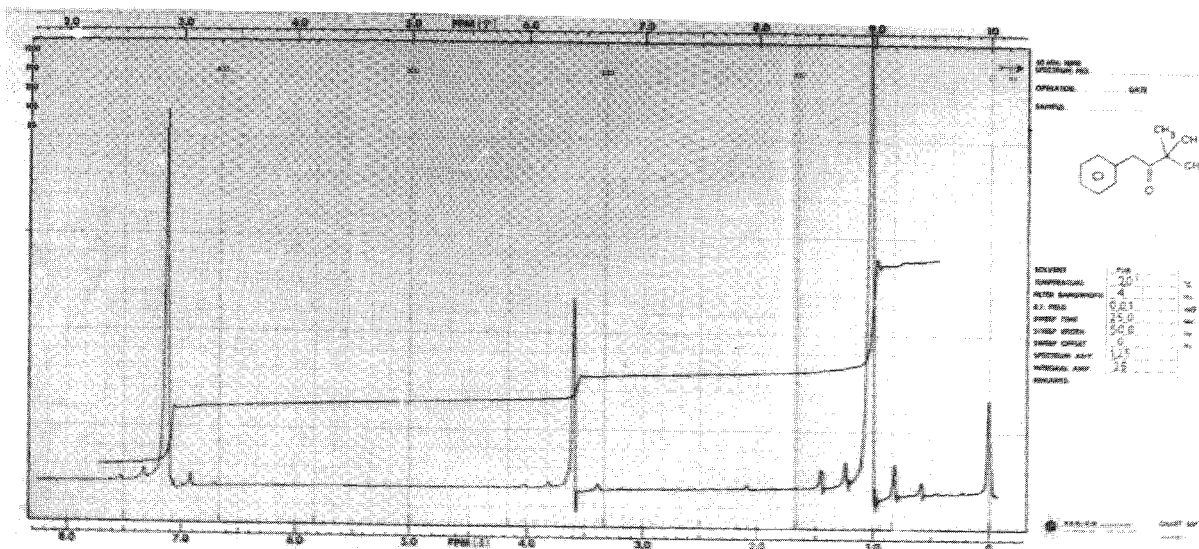
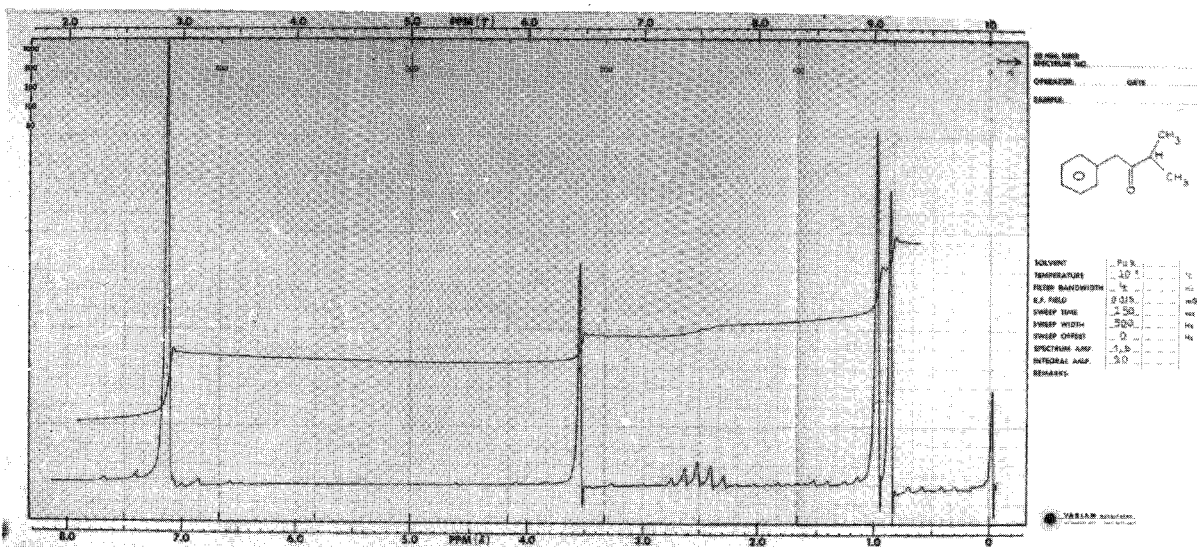
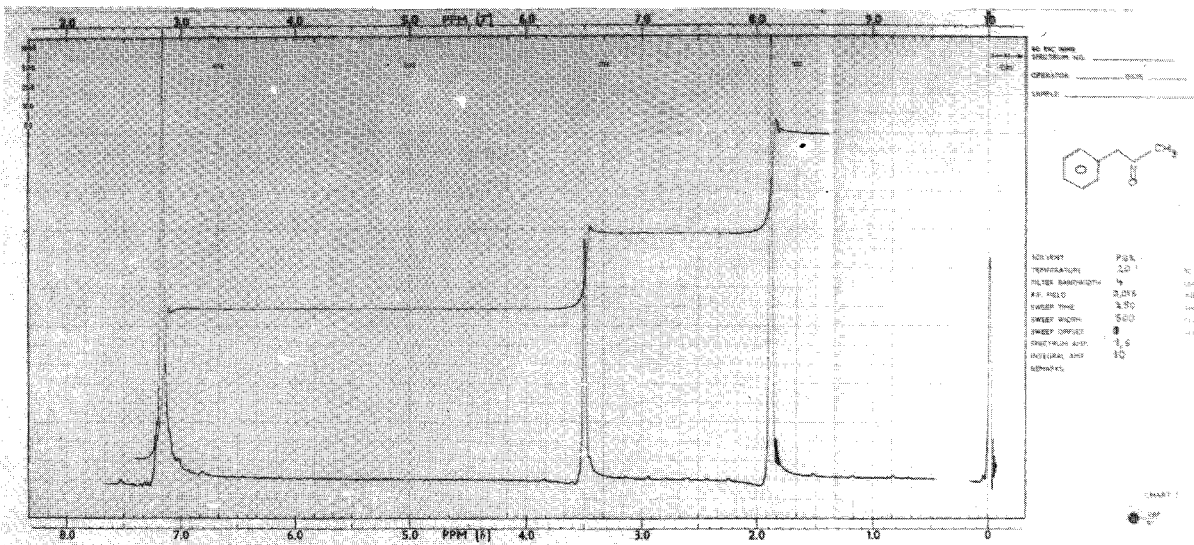


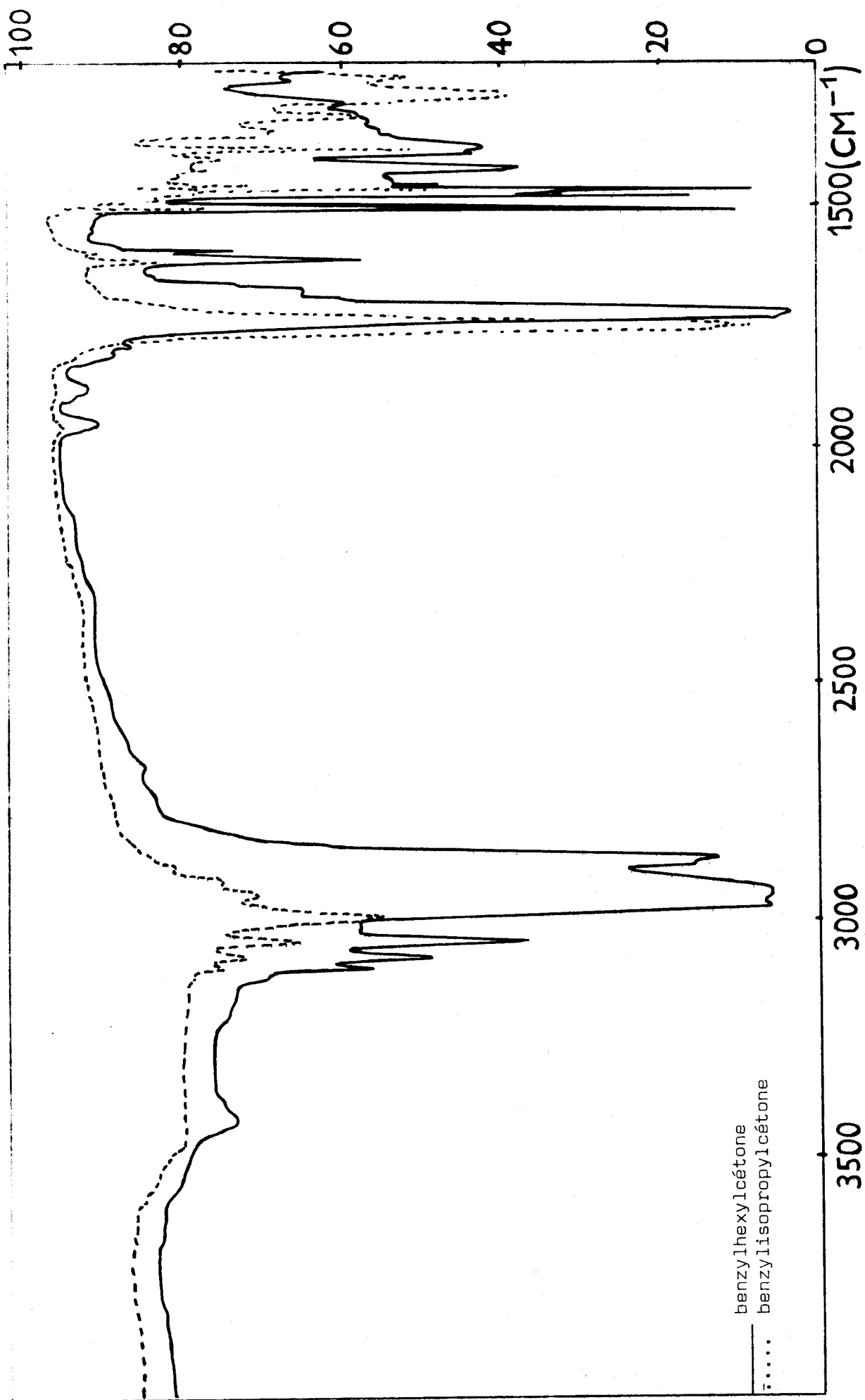
TABLEAU V

v DES VIBRATIONS DE VALENCE DES GROUPEMENTS

CARBONYLES EN CM^{-1}

$\varphi - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{Méthyl}$	1715
Ethyl	1715
Propyl	1715
Isopropyl	1735
Butyl	1715
Isobutyl	1705
Sec Butyl	1715
Ter butyl	1715
Pentyl	1715
Hexyl	1705
Heptyl	1710
Octyl	1715
Nonyl	1710





: Spectres IR de l'isopropyl et de l'hexylbenzylcétone .



SECONDE PARTIE

INTERACTION DES DEUX CHROMOPHORES NON CONJUGUES DES BENZYLALKYLCETONES

L'interaction de deux chromophores non conjugués a fait l'objet d'un certain nombre d'études mais peu ont été effectuées de manière systématique au sein de séries homologues.

Parmi les premiers travaux concernant l'interaction intramoléculaire de noyaux aromatiques, on relève ceux de P.D. BARTLETT et E.S. LEWIS qui ont porté sur le tryptycène (44). La série des cyclophanes étudiée par D.J. CRAM et ses collaborateurs (45) présente des exemples très intéressants d'interaction transannulaire. C.F. WILCOX (46) a étudié le comportement spectral des doubles liaisons non conjuguées du bicycloheptadiène tandis que l'interaction azote carbonyle a surtout retenu l'attention de N.J. LEONARD (47).

Un plus grand nombre d'auteurs s'est intéressé à l'influence d'une double liaison ou d'un noyau benzénique dans le cas principalement des cétones cyclaniques.

Nous avons étudié, en spectroscopie ultra-violette l'interaction du carbonyle et du noyau aromatique dans les benzylalkylcétones où les structures ne sont pas rigides. Nous avons voulu surtout étudier de manière systématique quelle pouvait être l'influence de l'allongement de la chaîne aliphatique adjacente au chromophore carbonyle.

Le premier chapitre de cette seconde partie porte sur les travaux antérieurs de l'interaction de deux chromophores non conjugués et sur les positions respectives des groupements aromatique et carbonyle des benzylalkylcétones que nous déterminons à partir des données de l'hyperconjugaison. Dans le chapitre suivant sont exposés les résultats expérimentaux de l'étude par spectroscopie ultraviolette ; les troisième et quatrième chapitres ont pour objet la discussion de ces résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA PSEUDOCONJUGAISON ET DE L'HYPERCONJUGAISON
CONSEQUENCES STRUCTURALES POUR LES BENZYLALKYLKETONES.

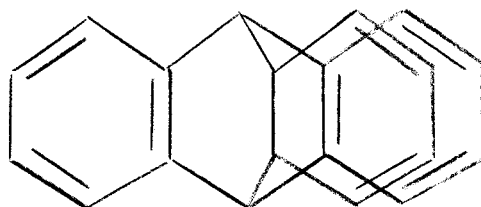
I - INTERACTION DE DEUX CHROMOPHORES NON CONJUGUÉS : PSEUDOCONJUGAISON.

La pseudoconjugaison concerne des chromophores non conjugués qui peuvent en raison de leur position dans l'espace agir l'un sur l'autre soit dans l'état fondamental soit dans l'état excité soit dans ces deux états. Cette interaction se traduit par un nouveau spectre qui ne correspond pas à la superposition des spectres des deux chromophores isolés ni au spectre du système où ces deux chromophores seraient conjugués.

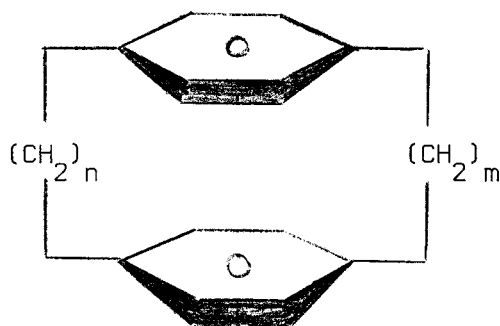
Ce type d'interaction a été mis en évidence dans les composés aromatiques pontés où peut intervenir l'interpénétration des nuages électroniques de deux noyaux benzéniques et dans les cétones insaturées non conjuguées à structure rigide.

A - Interaction dans les composés aromatiques pontés.

Parmi les premiers travaux concernant l'interaction intramoléculaire de noyaux aromatiques non conjugués, on relève ceux de P.D. BARTLETT et E.S. LEWIS (44) qui portent sur le triptycène où les cycles sont disposés favorablement pour un recouvrement d'orbitales π .

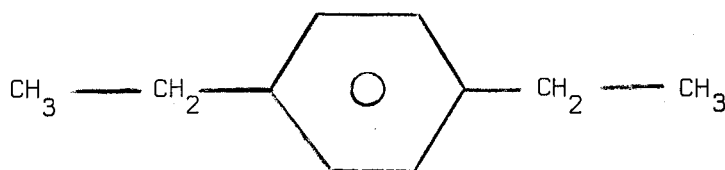


Plus importante est la découverte des paracyclophanes (n,m), molécules ayant deux cycles benzéniques dans des plans parallèles. Elle soulève un intérêt considérable, non seulement du point de vue synthèse mais aussi du point de vue spectroscopique (45).



Le déplacement des bandes d'absorption ultraviolette des paracyclophanes (n,m) par rapport aux bandes du benzène s'explique par la déformation des cycles benzéniques et par les interactions électroniques transannulaires. Dans les paracyclophanes (n,m) à pontage court, les deux effets interviennent simultanément tandis que pour les pontages plus longs, seul le second effet se produit.

L.L. INGRAHAM (46) étudia, parmi les premiers, ce problème. Il considère le paracyclophane (2,2) comme deux noyaux benzéniques substitués en para et il compare son spectre avec celui des benzènes dialcoylés en 1,4.



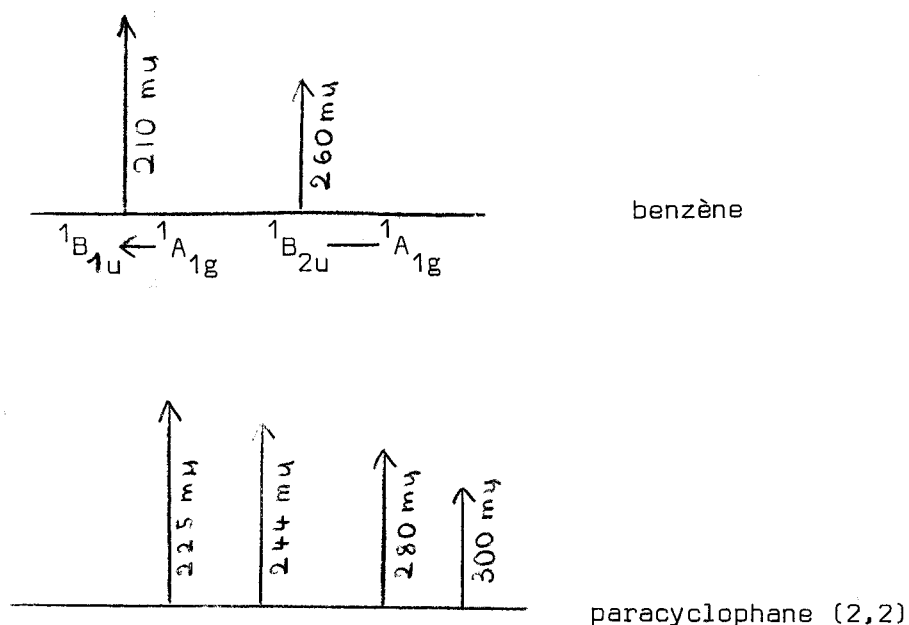
Cela le conduit à observer quatre types d'anomalies en absorption ultraviolette.

1) Une disparition de la structure vibrationnelle : l'auteur démontre que le parallélisme et la proximité des noyaux aromatiques du paracyclophane (2,2) entraînent une distorsion des liaisons et des angles ce qui permet aux nuages d'électrons π des deux noyaux de s'interpénétrer, tandis que dans les para alcoylbenzènes cette déformation n'existe pas.

2) Un déplacement de la bande ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène à 260 m μ vers les grandes longueurs d'onde. Cette absorption classique à 260m μ des cycles benzéniques non déformés est à associer à la promotion d'un électron d'une orbitale liante vers une orbitale non liante. La tension dans les cycles benzéniques du paracyclophane (2,2) augmente l'énergie de ses orbitales liantes (c'est-à-dire leur donne un caractère moins liant) et diminue l'énergie des orbitales antiliantes (caractère moins antiliant). La transition électronique entre de telles orbitales nécessite moins d'énergie d'où un glissement de cette transition vers de plus grandes longueurs d'onde.

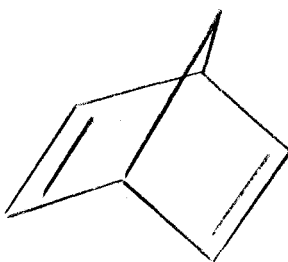
3) La formation d'épaulements vers 240 m μ et 300 m μ . A partir d'un modèle LCAO du paracyclophane (2,2) l'auteur calcule que les niveaux d'énergie inférieurs et supérieurs sont respectivement au-dessus et au-dessous de ceux du benzène. Les solutions de ces équations indiquent la présence de bandes nouvelles à ± 43 m μ de la bande de référence du benzène à 260 m μ .

Afin d'interpréter ces résultats, D.S. MAC CLURE (49) émet une autre hypothèse à savoir que la structure particulière des paracyclophanes résulte d'un dédoublement de niveaux d'énergie de l'état excité accompagné d'une diminution de leur intervalle énergétique avec l'état fondamental.



Chacune des deux transitions électroniques des noyaux aromatiques est dédoublée dans le paracyclophane (2,2) et en même temps elles sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes.

Pour compléter cette revue des effets transannulaires dans les dérivés hydrocarbonés, on peut signaler la possibilité d'interaction de deux doubles liaisons comme, par exemple, dans le bicycloheptadiène étudié par C.F. WILCOX, S. WINSTEIN et W.G. MC MILLAN (46).

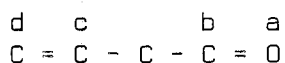


B - Interaction dans les dérivés carbonylés.

Ce type d'interaction, surtout étudié au début dans les paracyclophanes, a aussi été mis en évidence dans les cétones insaturées non conjuguées où les deux chromophores sont maintenus dans une structure rigide.

Quoique l'intensité de la bande $n \longrightarrow \pi^*$ des composés carbonylés soit telle que leur coefficient d'absorption ϵ varie entre 10 et 30, il existe cependant toute une classe de composés, les cétones β, γ insaturées, qui contiennent de nombreux exemples de corps dont la bande $n \longrightarrow \pi^*$ est de 10 à 100 fois plus intense. Cette bande bien que ne présentant pas toutes les caractéristiques d'une transition $n \longrightarrow \pi^*$ a pu néanmoins y être rattachée.

R.C. COOKSON et N.S. WARIYAR (50) ont montré qu'une condition nécessaire pour que l'intensité de l'absorption de la bande " $n \longrightarrow \pi^*$ " soit exaltée est la non coplanarité de la double liaison β, γ et de la liaison carbonyle, ainsi les cyclopenténones ne présentent pas ces effets car ce sont des molécules planes, plus exactement l'intensification n'est observée que si les orbitales p des atomes b et c pointent l'une vers l'autre.

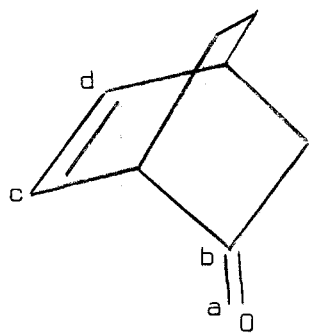


Un exemple significatif de cet effet stérique est fourni par les cyclohexanones à double liaison substituée d'une part et les cétones cyclohexéniques pontées d'autre part. Dans la première classe ϵ est de l'ordre de 30 à 80 tandis que dans la seconde de l'ordre de 300 à 500.



La seule différence entre ces deux familles de produit est l'obligation pour les cétones cyclohexéniques pontées de se mettre dans une conformation bateau. Cette structure permet un meilleur recouvrement d'orbitales, dans les cyclohexénones non pontées, la conformation chaise plus stable tend à éloigner l'une de l'autre les orbitales du carbonyle et de la double liaison.

H. LABHART et G. WAGNIERE (51) ont calculé que dans le cas de la bicyclo (2,2,2) octénone, il y a un recouvrement de l'orbitale p non liante de l'oxygène avec l'orbitale p du carbone c et, à un degré moindre, avec l'orbitale p du carbone d (ou plus exactement avec l'orbitale π de l'état fondamental de la liaison C=O).



C'est sur ce calcul que repose l'interprétation du comportement des cétones β, γ insaturées.

L'intensité de la bande d'absorption à 2800 Å est exaltée par le fait qu'il ne s'agit plus d'une véritable transition $n \rightarrow \pi^*$ interdite. La transition qui intervient est une intercombinaison de la transition interdite $n \rightarrow \pi^*$ avec une transition de transfert de charge, permise, d'un électron π des doubles liaisons C=C vers l'orbitale π antiliante du carbonyle (31).

La condition pour qu'il y ait perturbation de la transition $n \rightarrow \pi^*$ et de la transition de transfert de charge est que l'orbitale dont provient la transition de transfert de charge doit recouvrir à la fois l'orbitale p non liante de l'atome d'oxygène et l'orbitale π du groupe carbonyle. Ainsi, l'absorption à 280 m μ des cétones β,γ insaturées est due à la transition d'un électron d'une orbitale ψ mélangée jusqu'à l'orbitale π antiliante du carbonyle. L'orbitale ψ s'explique comme étant la combinaison

$$\psi = a p(O) + b \phi$$

où $p(O)$ est l'orbitale non liante de l'atome d'oxygène et ϕ l'orbitale "donneur" à partir de laquelle se produit le transfert de charge.

Les travaux que nous avons exposés portent sur l'interaction de pseudoconjugaison de chromophores non conjugués dans des structures rigides.

Nous avons à étudier l'interaction d'un carbonyle et d'un noyau aromatique dans les benzylalkylcétones où les structures sont moins tendues.

On a vu que les positions respectives des deux chromophores influencent la pseudoconjugaison ; aussi, dans une seconde partie, déterminons-nous sur les bases de l'hyperconjugaison la structure conformationnelle des deux chromophores l'un par rapport à l'autre.

II - HYPERCONJUGAISON : CONSEQUENCES STRUCTURALES POUR LES BENZYLALKYLCETONES.

Pour établir la conformation stable des benzylalkylcétones nous examinons les effets de l'hyperconjugaison sur les dérivés carbonylés et en particulier son influence sur les positions respectives des groupements carbonyle et aromatique des benzylalkylcétones.

A - Hyperconjugaison des composés carbonylés.

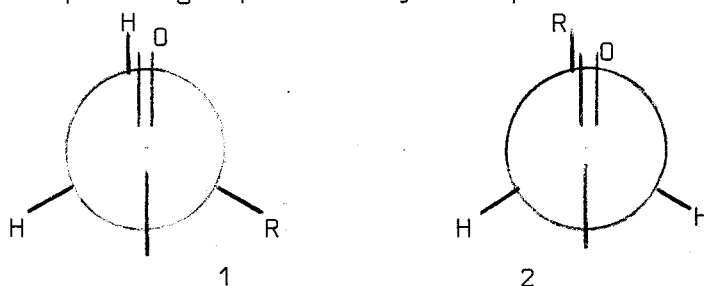
Les alcanes dans lesquels interviennent des liaisons entre carbones tétraédriques ont une plus grande stabilité dans leur conformation "étoilée".

Il est logique de penser qu'il en est de même dans les composés carbonylés aliphatiques quand on considère la position des différentes liaisons en α de la fonction cétonique par rapport à cette dernière.

Ayant par exemple observé une barrière de rotation dans l'acétone (52) les auteurs ont aussitôt attribué son maximum à la conformation dans laquelle une liaison C-H se trouvait dans le plan du carbonyle.

Ceci était d'autant plus admis, que sur des données thermodynamiques, H.C. BROWN (53) avait vérifié le caractère déstabilisant d'une liaison éclipsant le carbonyle et différents auteurs admettaient ces résultats (54-a et b).

C'est alors que différentes études, tant par R.M.N., diffraction électronique, ou spectroscopie hertzienne, (55), ont montré qu'au contraire, la conformation stable des dérivés carbonylés correspond à l'éclipse de la liaison C=O par un groupement alkyle ou par une liaison C-H.



Conformations stables des dérivés carbonylés

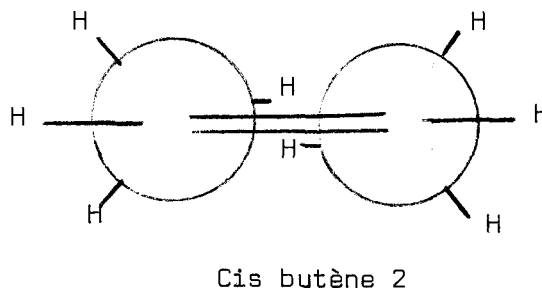
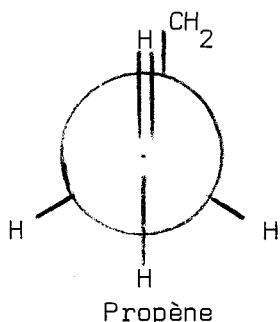
L'isomère 2 est prépondérant (55a)

Les résultats obtenus par G.J. KARABATSOS et N.HSI (55-a) dans une étude des conformations stables d'aldéhydes aliphatiques permirent à P. GENESTE et G. LAMATY (56) de développer une idée émise par W.D. COTTERILL et M.J.J. ROBINSON (37) : la stabilisation provient du fait que l'éclipse permet à des hydrogènes situés en α de se placer en position favorable pour qu'il y ait recouvrement de l'orbitale σ de la liaison C-H avec le système insaturé du carbonyle.

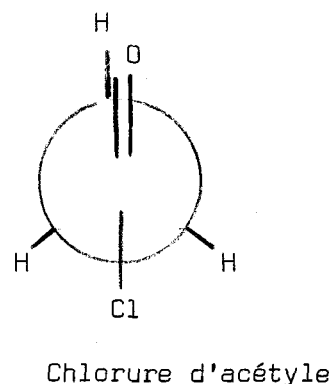
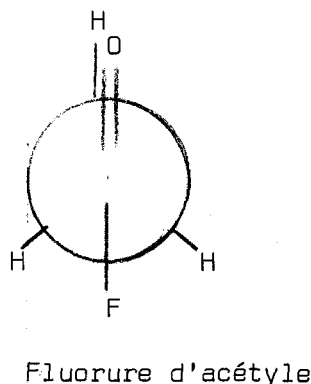
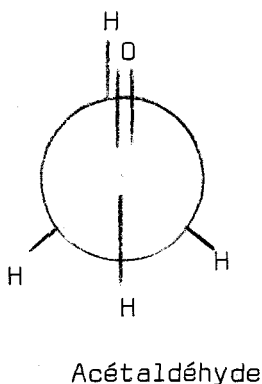
Pour cela, on est conduit à admettre que les deux atomes d'hydrogène situés en α du carbonyle, forment à partir de leurs orbitales atomiques deux nouvelles orbitales (58). Ces deux orbitales ont des axes de symétrie perpendiculaires. La formation d'orbitales moléculaires à partir des orbitales d'un pseudo atome H_2 et des orbitales atomiques du carbone implique la formation de deux orbitales moléculaires de type π à angle droit l'une de l'autre. L'énergie de liaison des électrons dans de telles orbitales moléculaires est relativement faible et de tels électrons peuvent par conséquent se délocaliser facilement, ce qui permet le recouvrement avec le système insaturé du carbonyle.

B - Généralisation de l'effet hyperconjugatif :

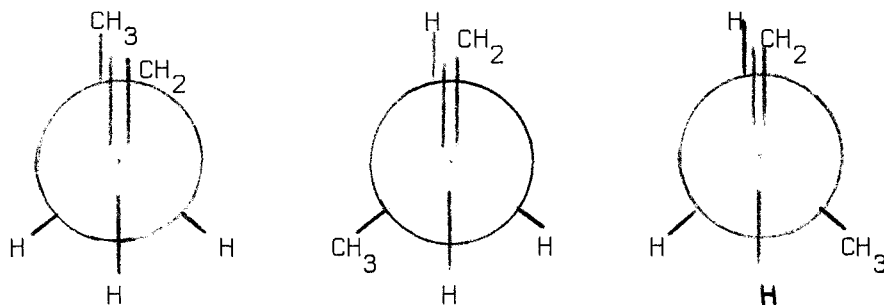
Nous avons pu vérifier sur des exemples fournis par la littérature que l'interprétation de P. GENESTE et G. LAMATY pour les composés carbonylés rend compte d'une manière générale, en fait, de l'éclipse d'une double liaison par un groupement quelconque. Cette éclipse ne se produit que s'il y a des hydrogènes ou un doublet libre en α de la double liaison. C'est le cas du propène dont la conformation stable a été prouvée par spectroscopie hertzienne (59). C'est aussi celui du cis butène 2 (60).



Le fluorure d'acétyle (61) et le chlorure d'acétyle (62) ont des conformations stables analogues à celle de l'acétaldéhyde.

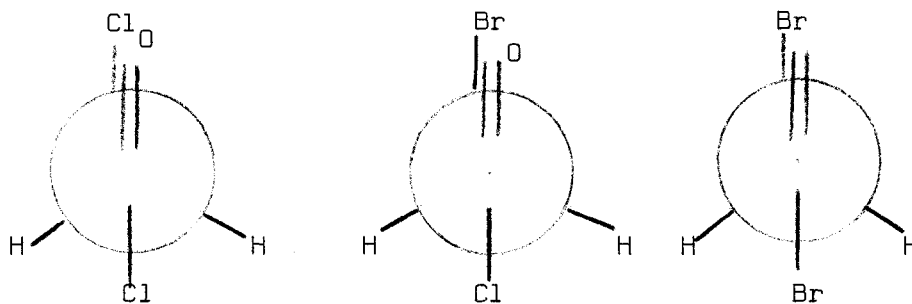


Dans le butène 1 pareillement les 3 conformations éclipsées correspondent à des minimum d'énergie (63).



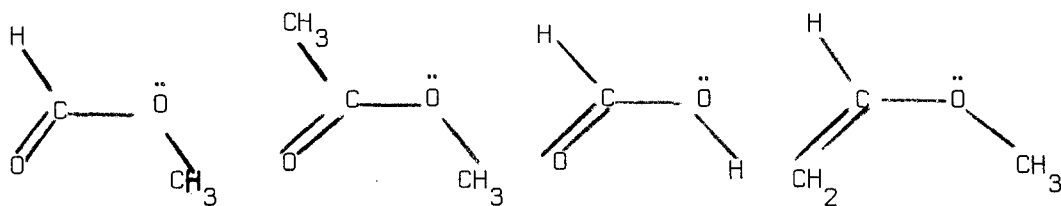
Conformations éclipsées stables du butène 1

Des études par effet Raman et par diffraction électronique ont indiqué des conformations analogues pour le chlorure de chloracétyle, de bromacétyle et le bromure de bromacétyle (64).



Chlorure de chloracétyle Chlorure de bromacétyle Bromure de bromacétyle

La conformation cis, dans laquelle le méthyle est éclipsé par la double liaison (conformation cis) est aussi préférentielle dans le formiate de méthyle comme l'indique les spectres hertziens (65) la diffraction électronique (66) ainsi que la spectroscopie infrarouge (67). Il en est de même pour l'acétate de méthyle (65), l'acide formique (68) et pour l'éther de méthyle et de vinyle (69).



Formiate
de méthyle

Acétate
de méthyle

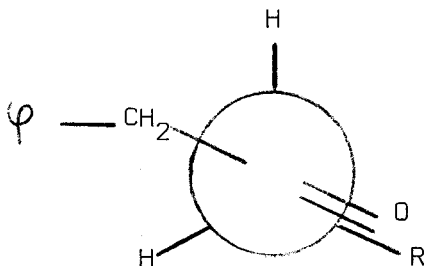
Acide
formique

Ether de méthyle
et de vinyle

Il semble donc que les doublets libres de l'oxygène peuvent jouer le même rôle que les liaisons σ en α .

L'hypothèse de W.D. COTTERILL et M.J.J. ROBINSON, reprise par P. GENESTE et G. LAMATY nous semble tout à fait justifiée puisqu'elle permet seule une interprétation globale des diverses conformations éclipsées stables que l'on rencontre dans le cas des doubles liaisons.

Les travaux que nous venons d'exposer ci-dessus nous permettent de considérer dans la suite de ce travail que la liaison $C_\alpha - C_\beta$ de la chaîne aliphatique des benzylalcoylcétones est préférentiellement en position éclipsée par rapport au groupement carbonyle.



Un problème supplémentaire se pose dans le cas des hydrogènes situés entre le noyau aromatique et la fonction cétone. Ils peuvent donner une hyperconjugaison soit avec le carbonyle soit avec le groupement benzénique. Nous étudions dans le paragraphe suivant ces deux possibilités.

C - Positions respectives des groupements carbonyle et aromatique des benzylalkylcétones.

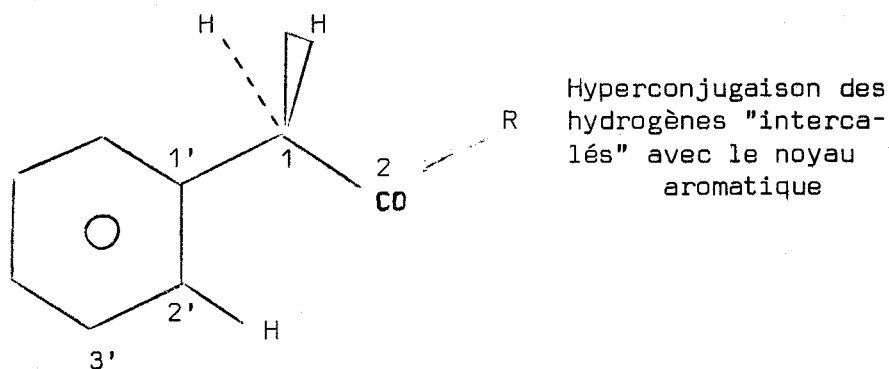
Nous avons vu précédemment que les effets de pseudoconjugaison dépendent de la géométrie des molécules où ils interviennent, il apparaît donc nécessaire d'examiner quelles peuvent être les conformations stables des groupements cétonique et benzénique l'un par rapport à l'autre. Cette orientation est déterminée par l'effet hyperconjugatif des "hydrogènes intercalés" entre le noyau aromatique et le carbonyle et par différents effets stériques : nous examinons successivement ces deux effets.

1) - Effet hyperconjugatif des "hydrogènes intercalés".

Le facteur déterminant qui intervient sur l'orientation respective des deux groupements est l'hyperconjugaison des "hydrogènes intercalés". Ces hydrogènes s'hyperconjugent préférentiellement avec le noyau aromatique puisqu'ils ne participent pas à l'hyperconjugaison avec le carbonyle comme l'ont établi G. LAMATY et J.P. ROQUE (70) par une étude d'effets isotopiques sur la benzylméthylcétone.

Ils ont mesuré les vitesses de décomposition des combinaisons bisulfite de la benzylméthylcétone, de son homologue pentadeutééré et d'un composé deutéré simplement sur le méthyle. Les constantes de vitesse leur ont permis de calculer les contributions respectives des protons de chaque groupe à l'hyperconjugaison avec le carbonyle. Ils ont trouvé une contribution négligeable du méthylène, par rapport au méthyle, à cet effet.

Les deux hydrogènes intercalés sont donc situés de part et d'autre du plan que forme le noyau aromatique ; la liaison C_1-C_2 tend à éclipser la liaison C_1-C_2 .

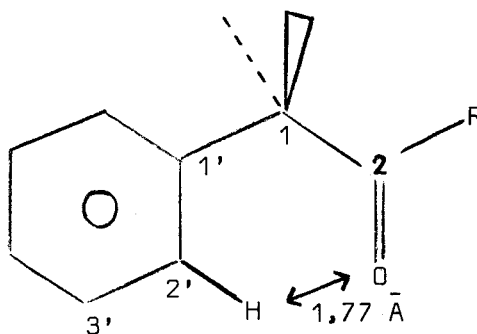


Puisqu'il n'y a pas d'hyperconjugaison des hydrogènes intercalés avec le carbonyle, la liaison C_1-C_1 , n'éclipsera pas la liaison $C=O$. En effet à cette conformation correspondrait alors une barrière de rotation. La liaison $C=O$ sera disposée de telle façon que les interactions stériques soient minimales.

2) - Effets stériques .

On remarque qu'il existe de fortes interactions entre un hydrogène en ortho (sur carbone 2') et l'oxygène quand les plans du carbonyle

et du benzène sont confondus, puisque

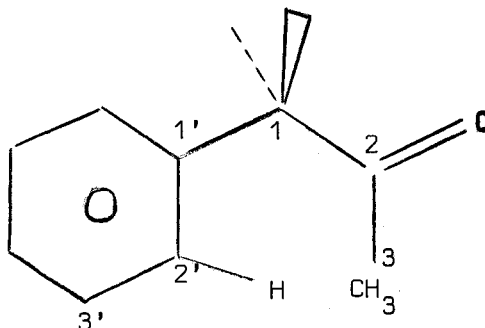


Conformation plane stériquement défavorisée

ces deux atomes ne sont alors séparés que par 1,77 Å.

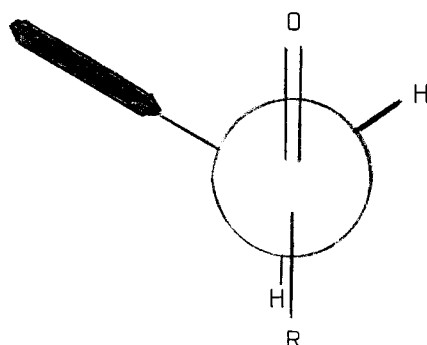
La gêne stérique est donc du même ordre que dans le biphényle où la conformation complètement plane est interdite.

La conformation dans laquelle le carbonyle est rejeté loin du benzène, tout en restant dans son plan, n'est pas non plus une conformation stable, car, à la répulsion existant entre les liaisons $C_1-C_{1'}$, et C_2-C_3 s'ajoute une gêne stérique encore plus considérable entre le méthyle (dans le cas de la benzyl méthylcétone, premier terme de la série) et un hydrogène ortho.



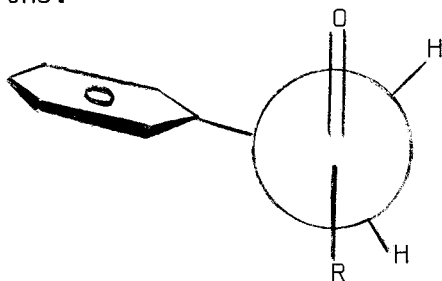
Conformation plane stériquement défavorisée

Nous pouvons donc considérer que l'ensemble des liaisons $O=C-CH_3$ ne peut pas être situé dans le plan du groupement aromatique. Par suite elles occupent une position de moindre interaction, le groupement alkyle étant toujours situé plus loin de l'hydrogène ortho que l'oxygène du fait de son encombrement supérieur.



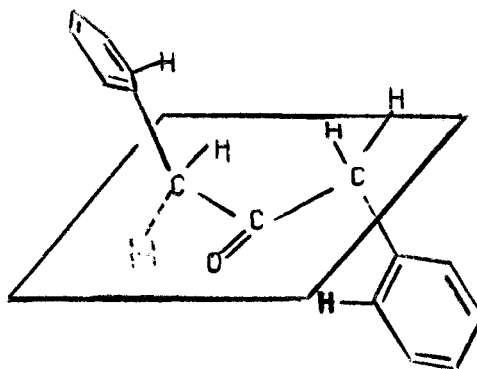
Conformation approchée de la structure stable des benzylalkylcétones

La figure ci-dessus représente une conformation proche de la structure la plus stable. Dans la figure ci-dessous nous avons tenu compte qualitativement de la barrière de rotation créée par l'éclipse des liaisons C_1-H et C_2-C_3 , et nous avons aussi considéré que la liaison C_1-C_2 ne doit pas être tout à fait dans le plan du benzène par suite de la répulsion de l'oxygène et de l'hydrogène ortho.



Conformation stable des benzylalkylcétones

Cette structure est analogue à celle proposée par J.P. ROQUE (70-a) pour la dibenzylcétone.



Structure de la dibenzylcétone proposée par J.P. ROQUE(70a)

Etant donné la proximité relative des groupements carbonyle et benzénique dans cette molécule, nous avons voulu vérifier l'existence d'un effet de pseudoconjugaison et l'influence que peut avoir sur cette interaction l'allongement d'une chaîne aliphatique adjacente au carbonyle. L'étude de ces différents aspects est envisagé dans les chapitres suivants.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Notre travail a porté sur la série des treize benzylalkylcétones, dont neuf sont linéaires et sur une seconde série de neuf méthylalkylcétones linéaires qui nous a été aimablement fournie par Monsieur le Professeur CHASTRETTE.

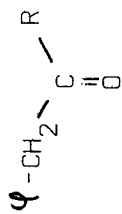
Il est fondamental d'apporter un très grand soin à la purification des produits. Toutes les cétones ont été purifiées par chromatographie préparative sur Varian Aerograph 700, en utilisant dans un premier cycle une colonne DEGS 30%, 20' x 3/8" W 45/60 puis une colonne de versamide 20% 10' x 3/8" W 60/80.

Les spectres ultraviolets des cétones préparées par deux méthodes de synthèse différentes sont identiques.

Ces spectres ont été obtenus sur spectrophotomètre JOUAN DF 170 dont la résolution dans le domaine de longueur d'onde utilisée est inférieure à un angstroen, et sur spectrophotomètre PERKIN ELMER 137 UV donnant mieux que 5 Å dans cette région. Nous avons comparé les spectres obtenus avec ces deux appareils. Bien que les performances du JOUAN DF 170 soient très supérieures à celles du PERKIN ELMER, il ne donne pas dans notre cas particulier d'informations beaucoup plus précises du fait de la largeur propre des états excités provenant des interactions solvant-soluté. Cependant le JOUAN permet un meilleur étalement et un meilleur enregistrement graphique du spectre.

Les valeurs expérimentales des spectres d'absorption ultraviolet, étudiés jusqu'à 225 mμ ont été consignées dans les tableaux I, II et III.

TABLEAU I



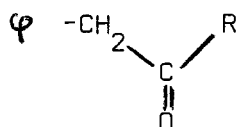
Longueurs d'onde d'absorption ultraviolette en mμ des alcoyles benzyles cétones

	CYCLOHEXANE						METHANOL								
R = CH ₃	248,7	253,8	259,2	265,0	281,2	288,1	296,2	305,4	316,0	247,0	253,0	258,5	264,5	vers	285
R = C ₂ H ₅	-	-	-	-	278,0	285,5	292,5	301,6	311,3	-	-	-	-	-	283
R = nC ₈ H ₁₇	-	-	-	-	279,8	286,3	293,6	302,4	312,5	-	-	-	-	-	286
nC ₃ H ₇ R nC ₉ H ₁₉ sauf R = nC ₈ H ₁₇	-	-	-	-	-	286,5	294,0	303,0	-	-	-	-	-	-	286
R = i C ₃ H ₇	247,5	253,0	259,0	265,0	-	-	vers	290	-	247,0	252,0	257,5	263,5	vers	290
R = i C ₄ H ₉	-	254,5	260,0	265,5	-	-	-	288	-	-	253,0	259,0	264,5	-	288
R = sec C ₄ H ₉	-	254,5	260,0	266,0	-	-	-	290	-	247,0	253,0	258,5	263,5	-	290
R = t C ₄ H ₉	248,5	253,5	258,5	264,0	-	-	-	290	-	247,5	252,5	258,0	263,5	-	286



TABLEAU II

Valeurs relatives aux coefficients d'extinction molaire
des benzylalcoylcétone ($\lambda \neq 286 \text{ m}\mu$)



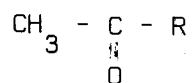
R	METHANOL		CYCLOHEXANE	
	ϵ	$\frac{\epsilon_{n+1}}{\epsilon_n}$	ϵ	$\frac{\epsilon_{n+1}}{\epsilon_n}$
CH ₃	150	1,13	145	1,19
C ₂ H ₅	170	1,38	172	1,40
nC ₃ H ₇	235	1,30	240	1,27
nC ₄ H ₉	305	1,18	305	1,18
n C ₅ H ₁₁	360	0,92	360	0,92
n C ₆ H ₁₃	330	0,80	330	0,83
n C ₇ H ₁₅	265	0,72	275	0,69
n C ₈ H ₁₇	190	3,84	190	3,63
n C ₉ H ₁₉	730		690	
i C ₃ H ₇	12,5		13,5	
i C ₄ H ₉	340		335	
sec C ₄ H ₉	165		160	
t C ₄ H ₉	105		110	



TABLEAU III

Spectres des méthylalcoylcétones relatifs

à la transition $n \longrightarrow \pi^*$



R	METHANOL			CYCLOHEXANE		
	λ_{max}	ϵ	$\epsilon_{n+1}/\epsilon_n$	λ_{max}	ϵ	$\epsilon_{n+1}/\epsilon_n$
CH ₃	273	15,7	1,14	280	13,5	1,10
C ₂ H ₅	274	17,9	1,06	278	16,4	1,03
nC ₃ H ₇	276	19,0	1,09	282	16,9	1,14
nC ₄ H ₉	275	20,8	1,09	282	19,4	1,02
nC ₅ H ₁₁	276	22,6	1,00	282	19,8	1,01
nC ₆ H ₁₃	278	22,7	1,01	282	20,0	1,01
nC ₇ H ₁₅	274	23,0	1,00	282	20,2	1,00
nC ₈ H ₁₇	277	23,0	1,10	282	20,2	1,10
nC ₉ H ₁₉	275	25,2		279	22,3	



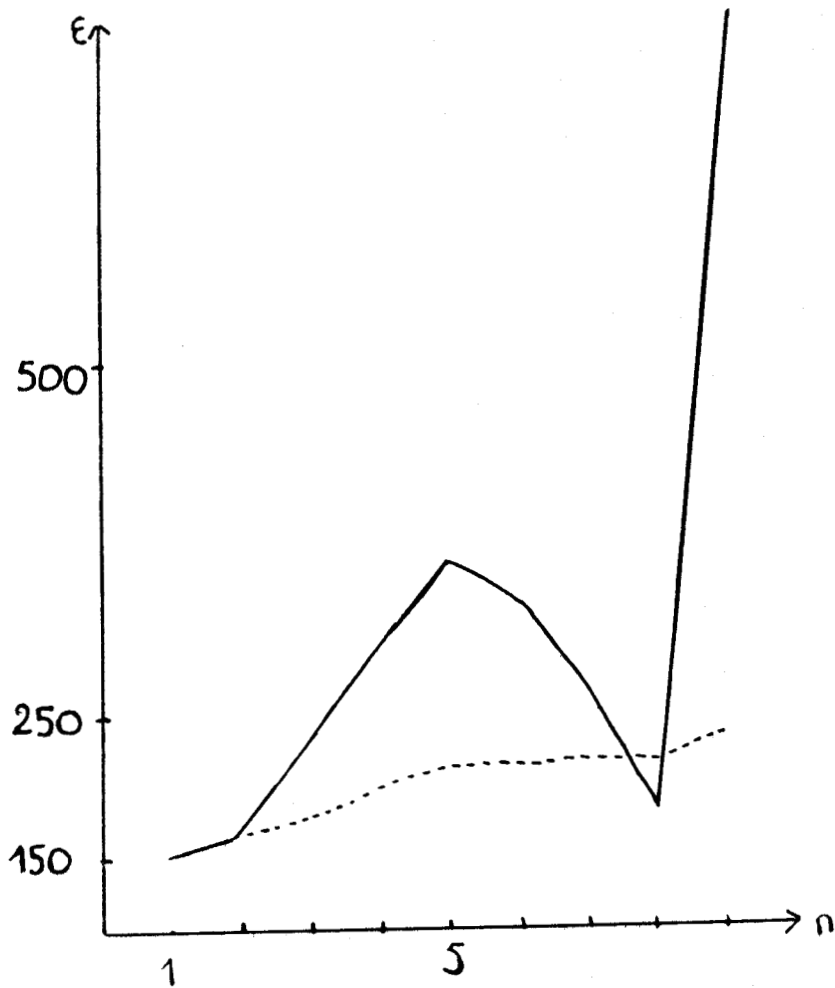
Les figures 1 et 2 représentent les variations de ϵ ($\lambda \neq 286 \text{ m}\mu$) en fonction de l'allongement de la chaîne dans le méthanol et le cyclohexane.

Dans la figure 3 nous avons tracé les graphes $\epsilon_{n+1}/\epsilon_n = f(n)$. Nous avons tracé dans les figures 4 et 5 les spectres dans le méthanol des benzyl n alcoylcétones par ordre d'absorption croissante.

La figure 6 représente les spectres des méthyl, éthyl et octyl benzylcétones aux concentrations respectives de 3,28 - 2,70 et 3,11. 10^{-3} moles par litre dans le cyclohexane.

La figure 7 se rapporte aux spectres des benzylalcoylcétones ramifiées dans le cyclohexane.

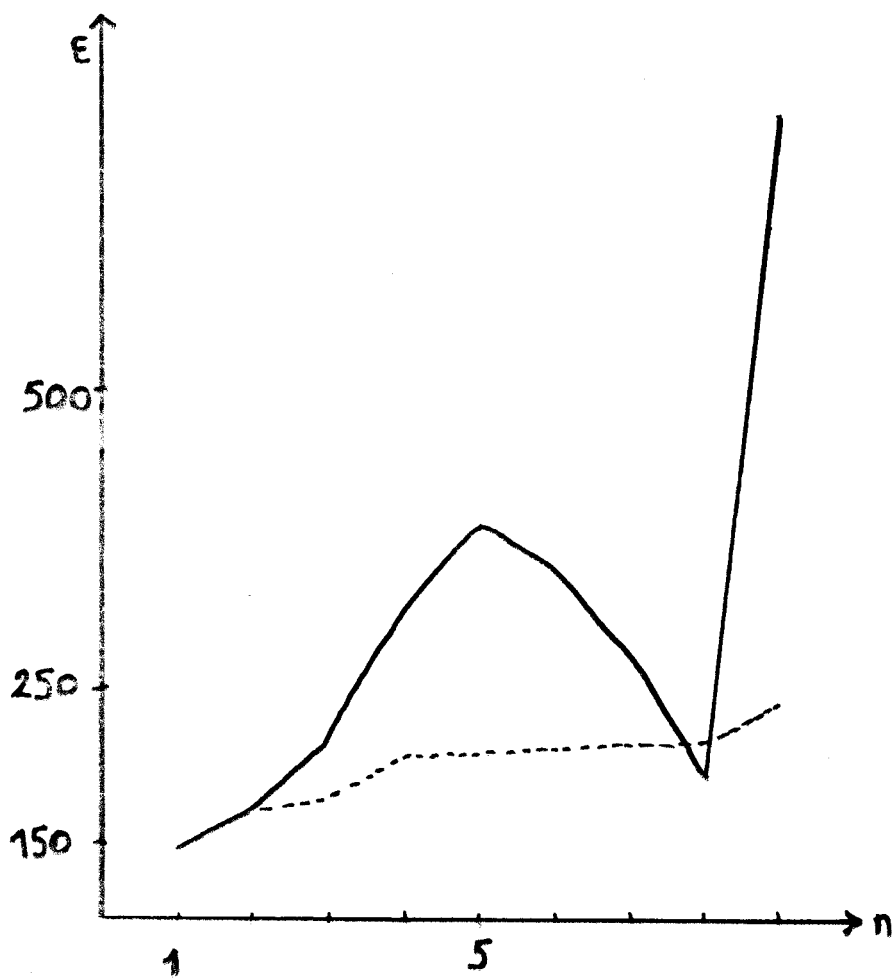
Fig. 1. Variation de ϵ ($\lambda = 286 \text{ m}\mu$) en fonction de l'allongement de la chaîne dans le méthanol.



———— benzylalcoylcétone

----- méthyl alcoylcétone (valeurs multipliées par 9,554)

Fig. 2. Variation de ϵ ($\lambda \neq 286 \text{ m}\mu$) en fonction de l'allongement de la chaîne dans le cyclohexane.



— benzylalcoylcétone

- - - méthyl alcoylcétone (valeurs multipliées par 10,74)



Fig. 3 $\frac{\epsilon_{n+1}}{\epsilon_n} = f(n)$ dans le méthanol (ϵ relatif à $\lambda = 286 \text{ m}\mu$)

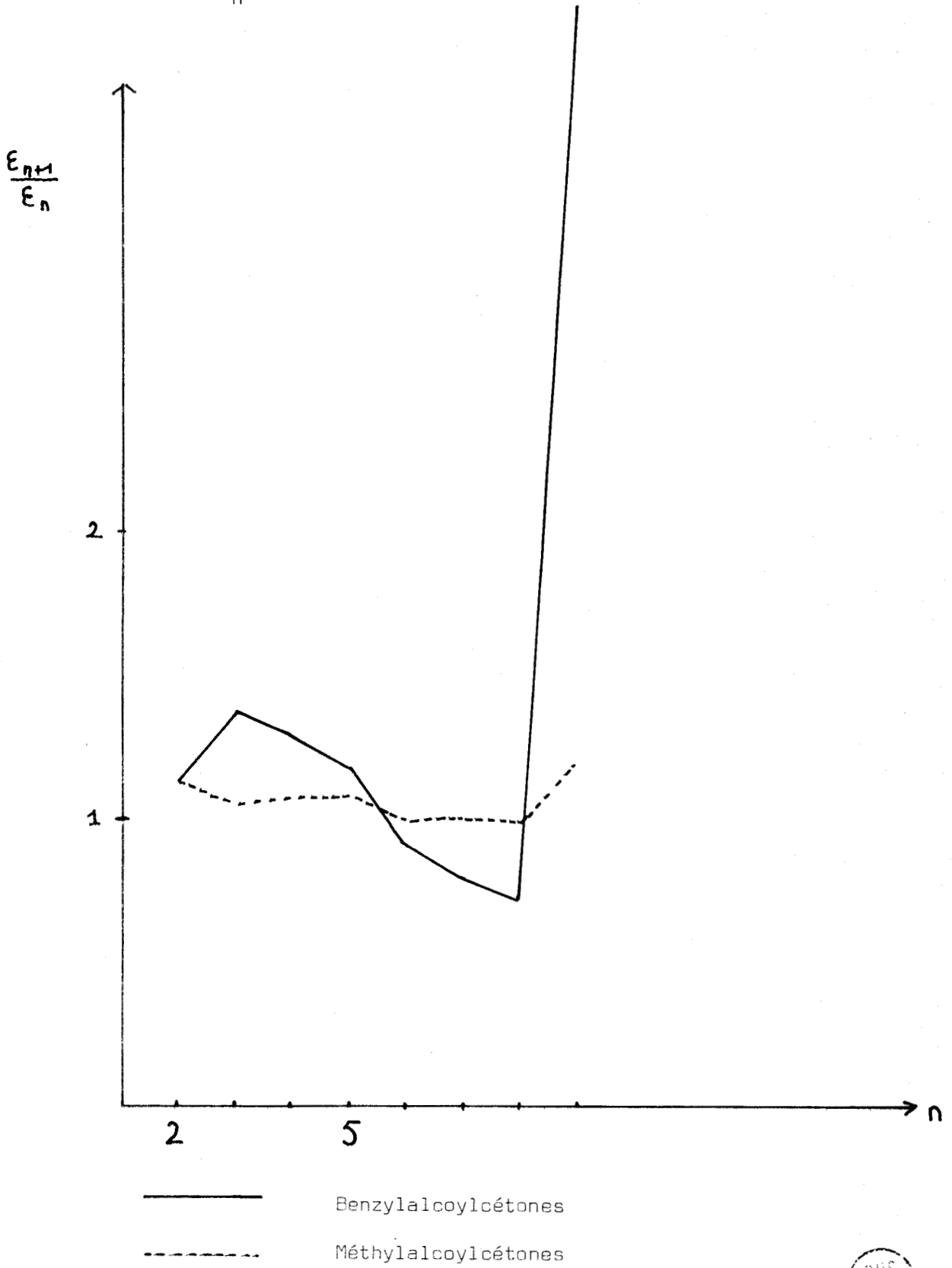
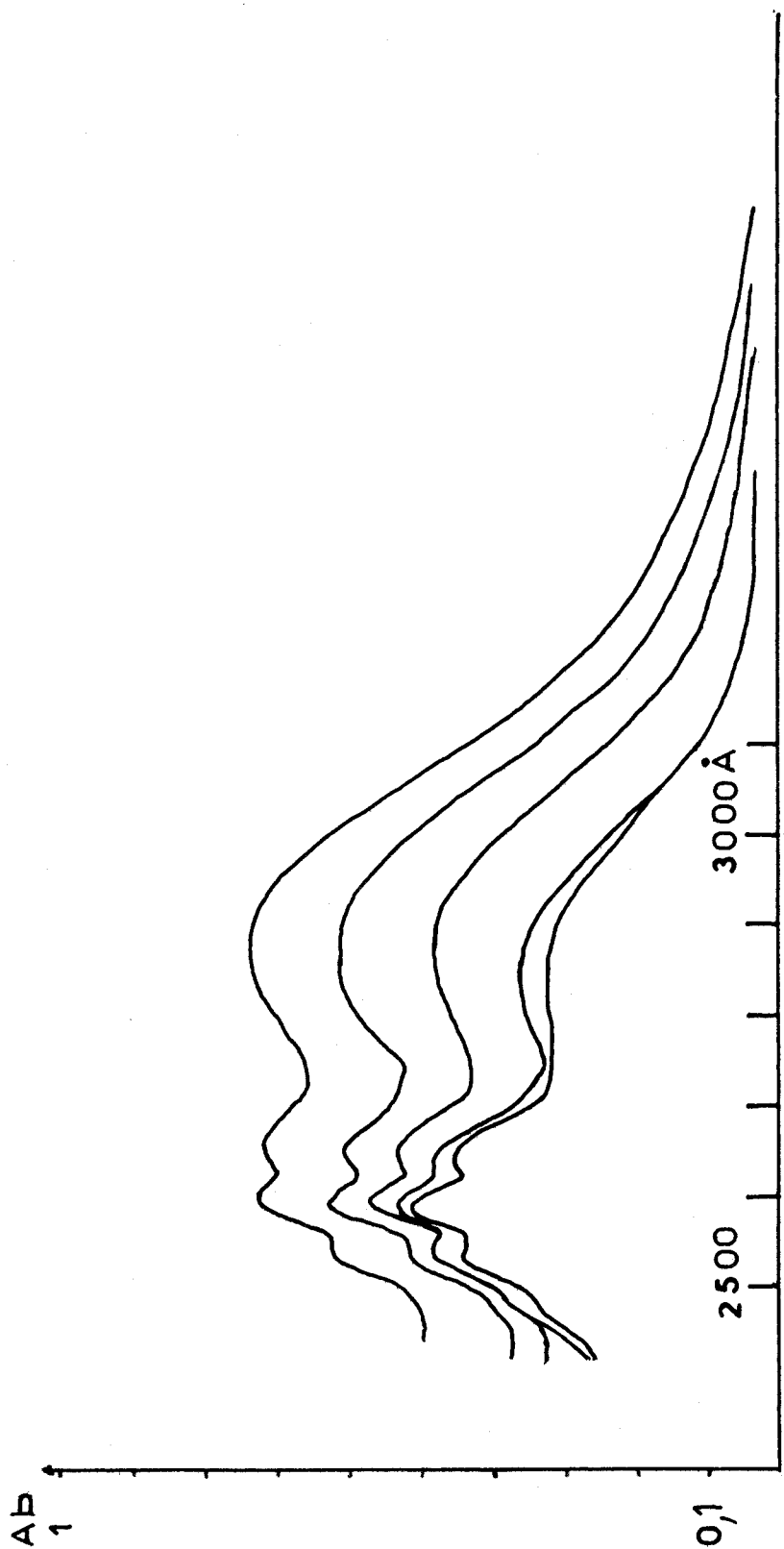


Fig. 4. Spectre dans le méthanol, par ordre d'absorption croissante des méthyl - éthyl - propyl - butyl et pentyl benzylcétanes à la même concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ moles par litre.



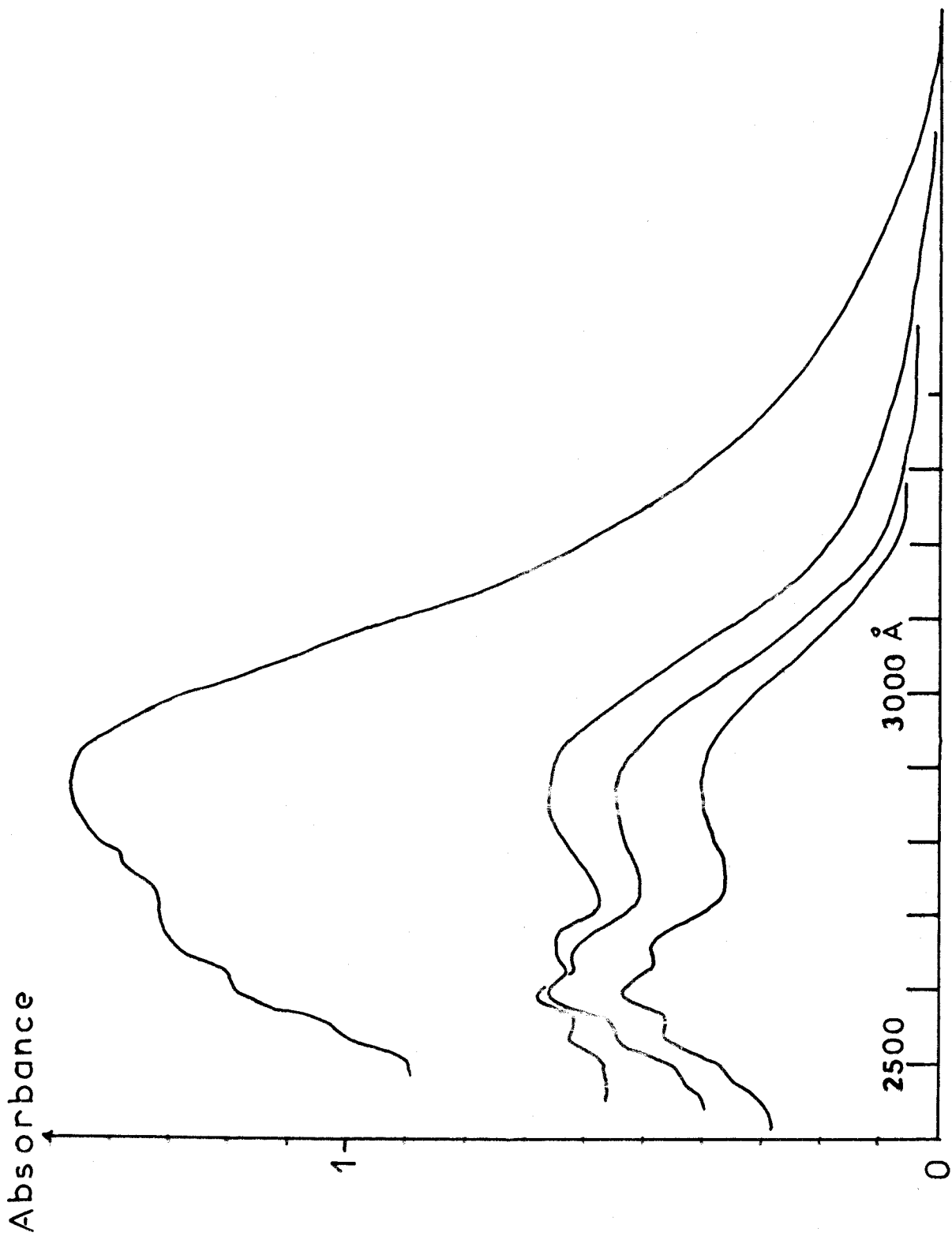


Fig. 5. Spectre dans le méthanol, par ordre d'absorption croissante, des octyl, heptyl, hexyl et nonyl benzylcétones à la même concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ moles par litre.



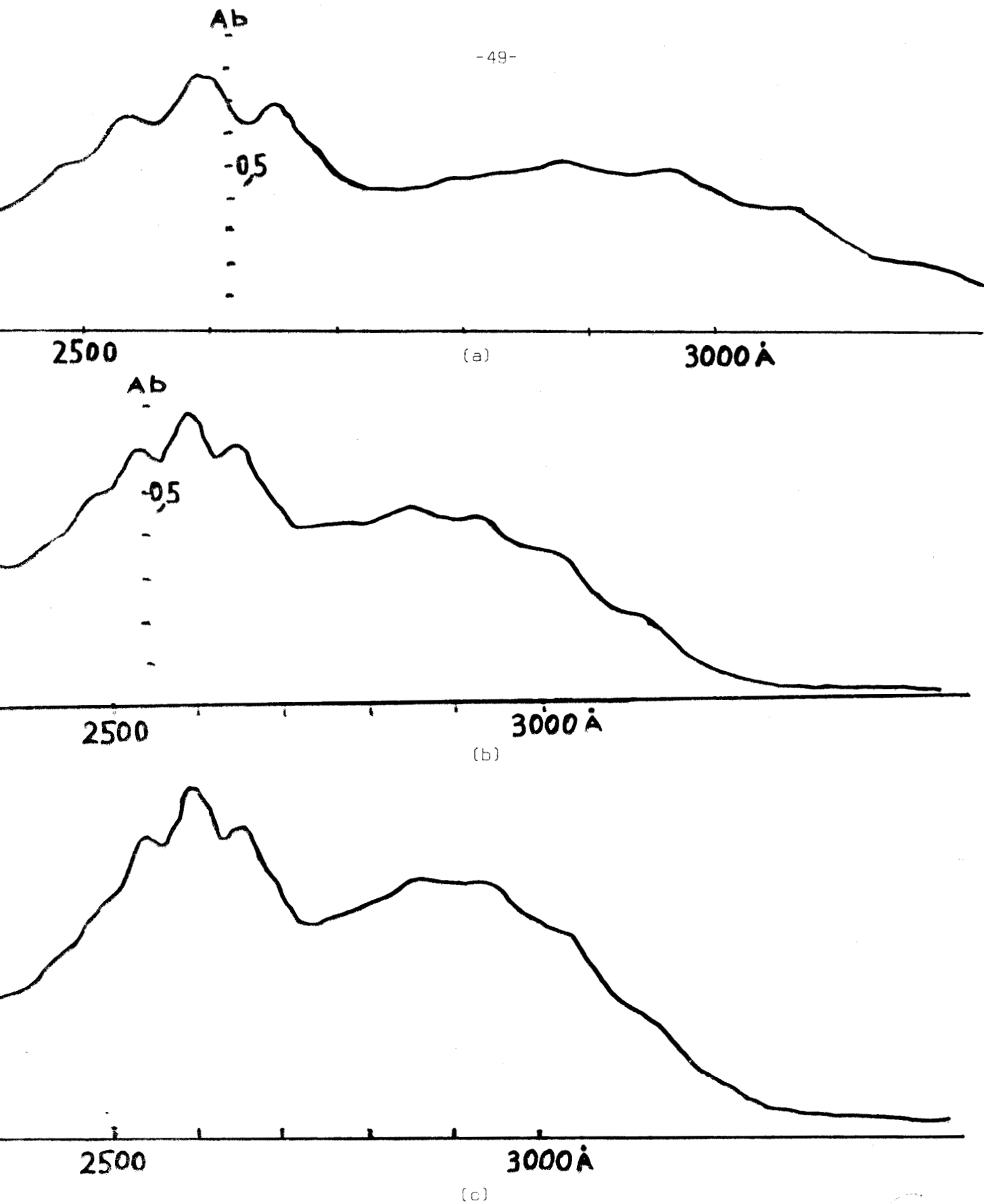
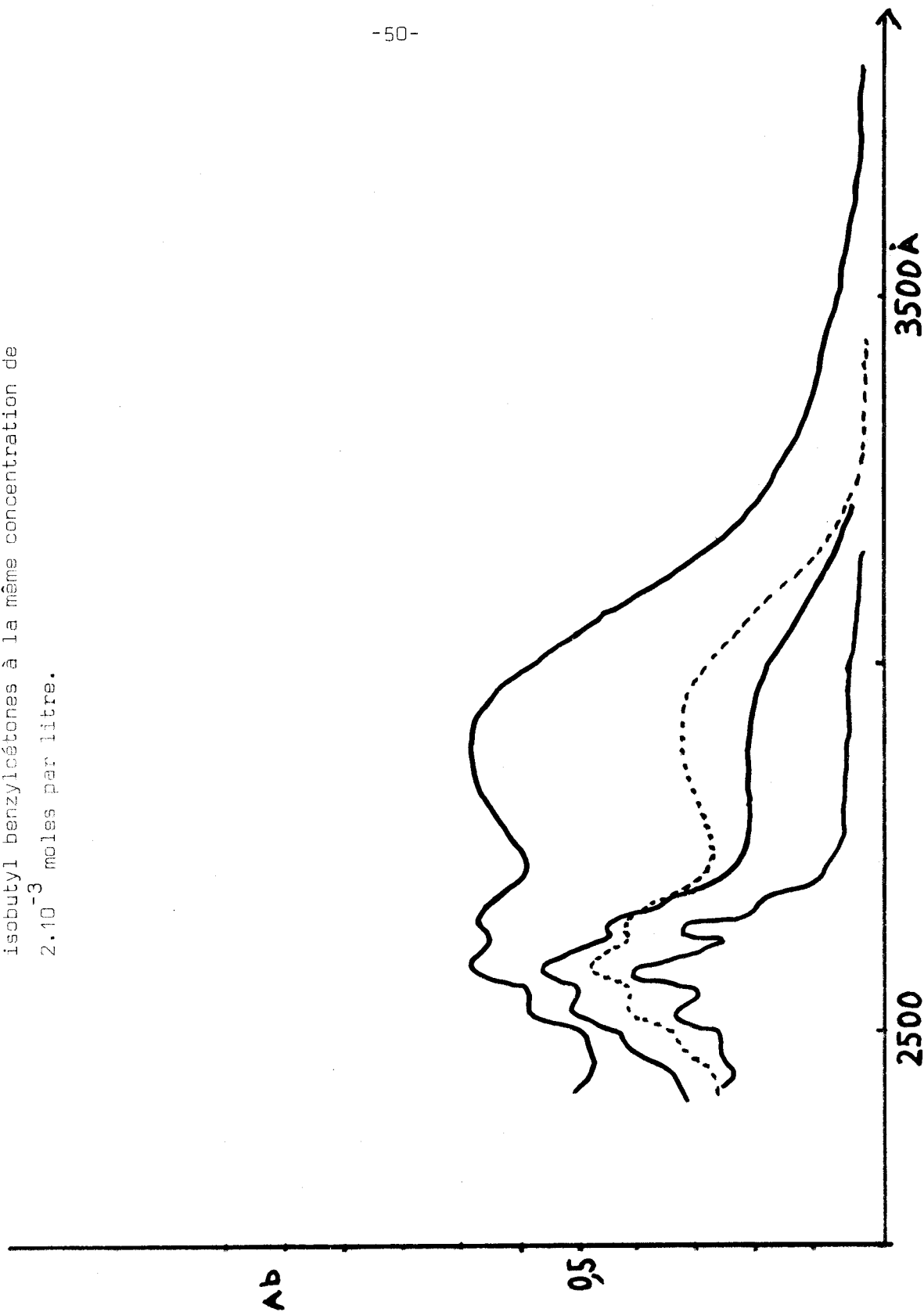


Fig. 6. Spectres dans le cyclohexane

(a) méthyl	$3,28 \cdot 10^{-3}$	moles par litre
(b) éthyl	$2,70 \cdot 10^{-3}$	moles par litre
(c) octyl benzyloétones	$3,11 \cdot 10^{-3}$	moles par litre

Fig. 7. Spectres dans le cyclohexane, par ordre d'absorption croissante, des isopropyl - sec butyl - ter butyl et isobutyl benzylcétones à la même concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ moles par litre.



CHAPITRE III

DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LES CHROMOPHORES
BENZENIQUE ET CARBONYLE

Nous examinons dans ce chapitre les transitions dues aux chromophores benzénique d'une part carbonyle d'autre part.

I - ETUDE DU CHROMOPHORE BENZENIQUE. TRANSITION DE TYPE ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ DU BENZENE

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence un affaiblissement de la structure vibrationnelle et un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de l'absorption due à cette transition. Nous examinerons successivement ces deux faits :

1) Structure vibrationnelle :

Les bandes des benzylalcoylcétones situées autour de 260 m μ ont une structure moins marquée que dans le cas du benzène. On peut les corrélérer à la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du C₆H₆. Cette diminution de résolution pourrait s'expliquer par la présence du substituant qui, lorsqu'il est suffisamment complexe, permet une conversion plus facile de l'énergie électronique du noyau en énergie vibrationnelle (71). Il en résulte un élargissement des bandes puisque la largeur de l'absorption à partir d'un état est inversement proportionnelle à la durée de vie de cet état.

Un autre phénomène peut intervenir pour expliquer le peu de résolution du signal ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$: D.J. CRAM et ses collaborateurs (24) ont montré que lorsqu'il y a interaction transannulaire de deux chromophores benzéniques non conjugués, on observe une diminution de la résolution pouvant même aller jusqu'à une perte totale de la structure vibrationnelle.

L.L. INGRAHAM (48) l'explique par l'interpénétration des nuages d'électrons des deux noyaux du fait de leur proximité.

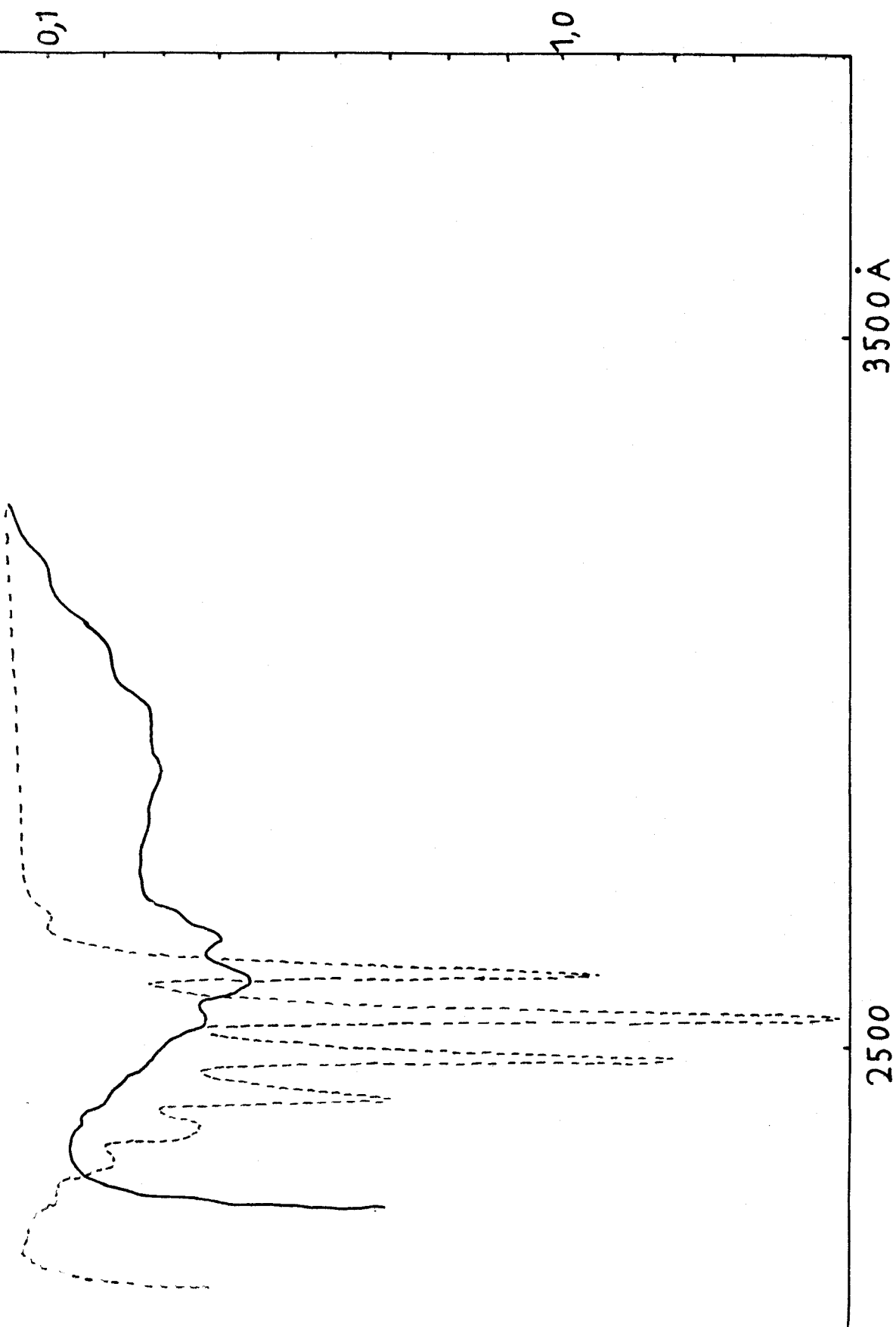
Si l'on considère la position bien particulière du carbonyle des benzylalcoylcétone a proximité du nuage d'électrons du noyau aromatique, il est logique de penser qu'un effet de pseudoconjugaison est susceptible d'être responsable de l'élargissement des bandes aromatiques étudiées. En effet, l'isopropylbenzylcétone dont on a tout lieu de croire comme nous l'exposerons plus loin, que les deux chromophores n'interagissent pas, a une structure vibrationnelle plus marquée que ses homologues.

Il semble donc que la quasi absence de résolution de la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ s'explique plus complètement par un effet de pseudoconjugaison que par conversion d'énergie.

2) Déplacement de la transition.

La transition $v' = 0 \quad v'' = 0$ du méthyl et de l'éthylbenzène est situé à 267 $m\mu$ (52b) au lieu de 261 $m\mu$ pour le benzène (52c). Ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde est normal, il est dû à l'effet inductif du substituant. Le déplacement que nous observons pour les benzylcétone est du même ordre (266 $m\mu$) mais l'effet inductif ne peut l'expliquer en ce cas qu'en partie. L'effet inductif du groupement $-CH_2-\overset{O}{\underset{\parallel}{C}}-R$ est vraisemblablement faible devant celui d'un éthyle ou d'un méthyle du fait de la présence du carbonyle électroattracteur.

Par contre, si l'on admet l'existence d'un effet de pseudoconjugaison, ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde est beaucoup plus compréhensible. D.J. CRAM (45-a) avait déjà observé qu'une telle interaction provoque un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Cette transition du benzène non déformé est à associer avec le passage d'un électron d'une orbitale liante vers une orbitale antiliante. L.L. INGRAHAM (48) admet que les effets transannulaires augmentent l'énergie des orbitales liantes du noyau benzénique tout en diminuant l'énergie des orbitales antiliantes. La transition électronique entre ces orbitales aux niveaux réajustés, nécessite de ce fait moins d'énergie ce qui se traduit par un effet bathochromique.



Spectres superposés du benzène et de la méthylbenzyl cétone

— méthylbenzyl cétone
- - - benzène



Le comportement général des cétones ramifiées quant à cette transition est semblable à celui des cétones linéaires. Il faut cependant constater que les longueurs d'onde relatives à l'isopropylbenzylcétone sont en moyenne légèrement inférieure à toutes les autres.

II - ETUDE DU CHROMOPHORE CARBONYLE.

Dans une première partie, nous attribuons la bande centrée à 280 m μ à une transition que nous appelons $\psi \longrightarrow \pi^*$, puis nous examinons l'évolution du maximum d'absorption et de l'indice de structure fine en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique.

L'évolution du coefficient d'extinction molaire de cette transition $\psi \longrightarrow \pi^*$ est traitée séparément dans le chapitre IV.

1) Attribution de la bande à 280 m μ à une transition " $\psi \longrightarrow \pi^*$ "

L'absorption située aux environs de 280 m μ se trouve dans la région du spectre où sont habituellement observées les transitions ${}^1A_2 \longleftarrow {}^1A_1$ des cétones plus communément désignées par les symboles $n \longrightarrow \pi^*$. Elle en a le même aspect étalé sur une centaine de m μ . La position de son maximum est difficile à mesurer. D'ailleurs dans la littérature les longueurs d'onde de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ ne sont données dans les cas les plus favorables qu'à 2 ou 3 m μ . A la transition $n \longrightarrow \pi^*$ des cétones aliphatiques, du fait de son interdiction, ne correspondent que des absorptions très faibles de l'ordre de $\epsilon = 10$ à 30. Les valeurs que nous avons relevées pour l'absorption à 280 m μ des benzylalkylcétones sont en moyenne de $\epsilon = 200$ à 300. On devrait observer pour une transition $n \longrightarrow \pi^*$ pure, un déplacement vers les grandes longueurs d'onde, lorsqu'on diminue la polarité du solvant : nous l'observons effectivement dans le cas des méthylalkylcétones mais il n'apparaît pas nettement dans les benzylalkylcétones. L'absorption vers 280 m μ ne peut donc être attribuée à une transition $n \longrightarrow \pi^*$ pure de la fonction carbonyle. Nous l'attribuerons néanmoins au chromophore carbonyle pour les raisons suivantes:

A - Structure vibrationnelle de la transition.

Cette bande est résolue en structure vibrationnelle dans le cyclohexane (surtout pour les deux premiers termes et le huitième de la série). Cette structure correspond à celle observée pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ de certains composés carbonylés en phase vapeur (72) et dans les cyclopentanones en solution (73). Les nombres d'onde des bandes observées varient linéairement l'une par rapport à l'autre, en première approximation, il s'agit donc bien d'une progression. Les défauts de linéarité proviennent de l'anharmonicité du vibrateur. Considérons en effet l'énergie potentielle de vibration.

$$E = hc \omega_e(v + 1/2) - hc \omega_e x_e(v + 1/2)^2$$

où v est le nombre quantique de vibration, ω_e la fréquence de vibration de l'état excité et x_e le facteur d'anharmonicité. Cette expression peut s'écrire en termes vibrationnels.

$$G_{(v)} = E/hc = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2$$

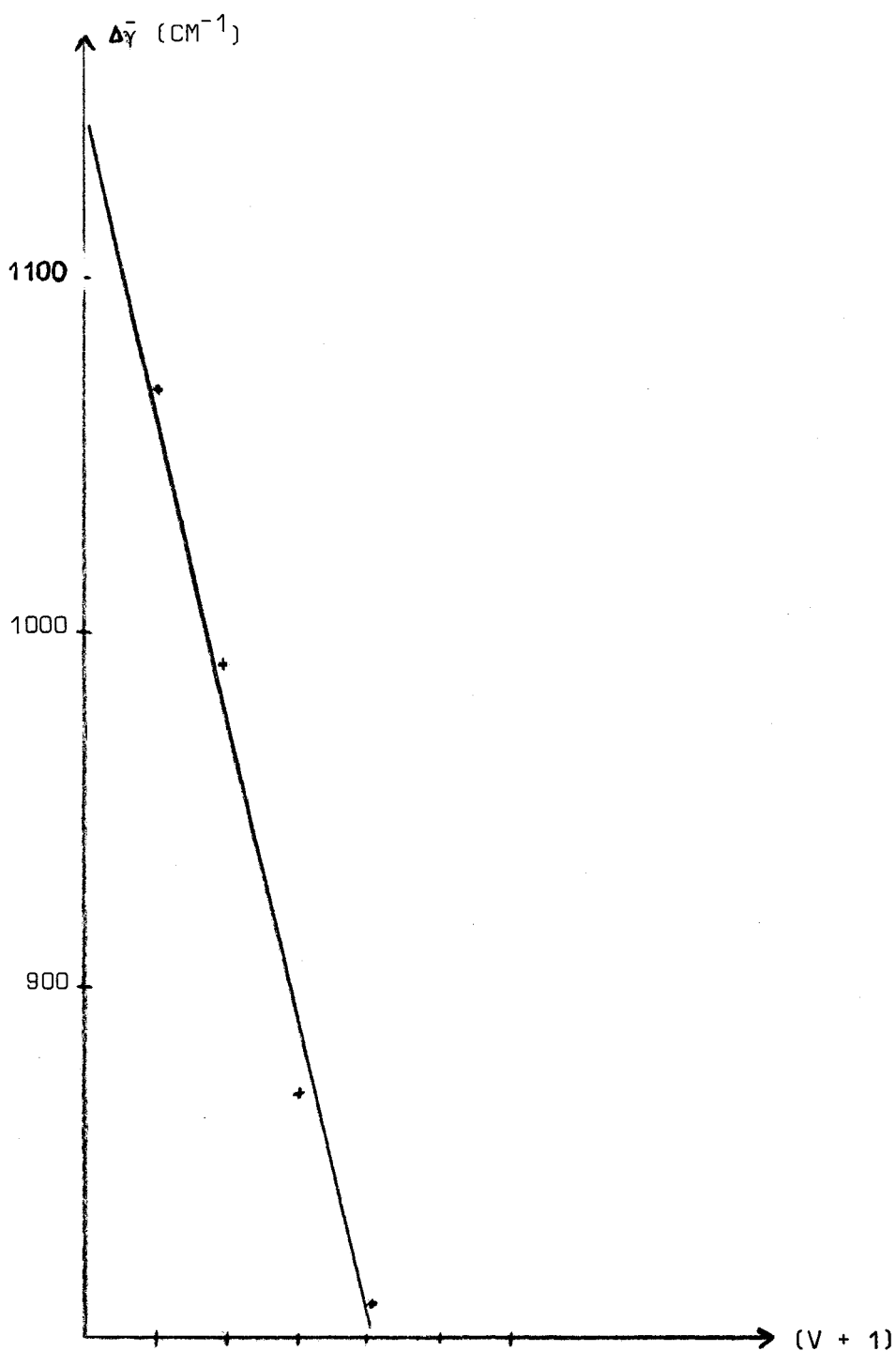
On voit ainsi que les niveaux vibrationnels ne sont pas équidistants, ils se rapprochent l'un de l'autre lorsque v croît, et la distance entre deux niveaux successifs sera :

$$G_{(v + 1/2)} - G_{(v + 1)} - G_v = \omega_e - 2 \omega_e x_e(v + 1)$$

Si l'on tient compte de cette anharmonicité, les différences entre nombres d'onde des bandes successives doivent se répartir sur une droite, appelée droite de BIRGE SPONER. En supposant l'origine de la progression (bande 0-0) aux bandes de faible intensité 316,0 $\mu\mu$ (méthyle) 311,3 $\mu\mu$ (éthyle) et 312,5 $\mu\mu$ (octyle), on obtient pour les trois cétones des valeurs de $\omega_e x_e$ comprises dans l'intervalle $43 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ et l'on obtient $1150 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$ comme valeur moyenne de ω_e . Cette dernière valeur correspondant à la fréquence d'oscillation de l'état excité du chromophore, est comparable à celle retenue pour la liaison C=O dans l'état excité : 1180 à 1200 cm^{-1} (72)(74).

La valeur du produit $\omega_e x_e$ ne varie pas si l'on change l'attribution vibrationnelle car cela revient à faire subir une translation à la droite

de BIRGE SPONER sans modifier sa pente. Par contre on croit de quelques dizaines de cm^{-1} chaque fois que l'on change d'une unité cette attribution ((1-0, 2-0, etc...) au lieu de 0-0 pour la première bande visible de la progression) ; néanmoins aucune des fréquences connues du benzène dans ses états excités (toutes sont inférieures à 1000 cm^{-1} ou supérieures à 3000 cm^{-1}) (75) ne correspond à ces valeurs.



Droite de BIRGE SPONER relative à l'octylbenzylcétone

Le fait que la structure de cette bande soit résolue en une structure analogue à celle de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de nombreux composés carbonylés (9) et qu'elle conduise à une fréquence de vibration similaire nous permet de penser que malgré l'absence des effets de solvants (qui ne sont pas un critère absolu) elle est à rapprocher d'une transition $n \rightarrow \pi^*$.

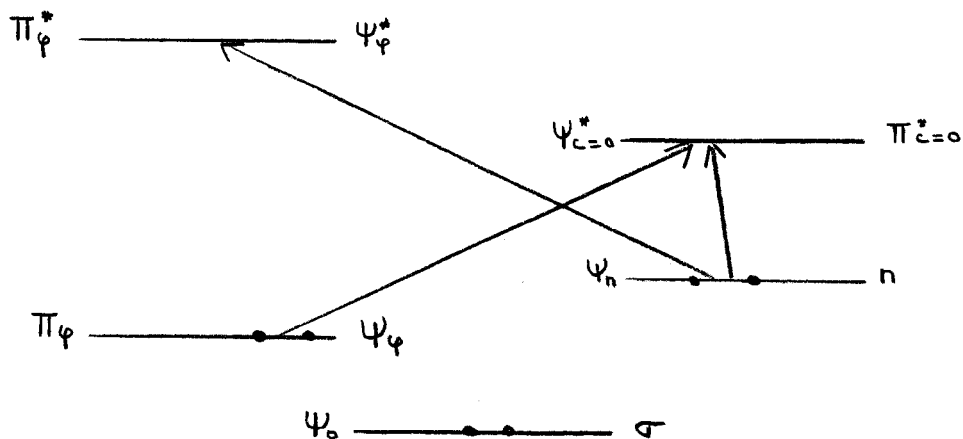
B - Effet de pseudoconjugaison.

Les études de cet effet n'ont porté principalement que sur des molécules où le groupement carbonyle est fixé sur un cycle, ce qui oriente de manière déterminée les orbitales et permet le recouvrement. Notre travail porte sur des cétones acycliques. On peut penser que du fait des barrières de rotation que nous avons évoquées dans le chapitre I, la position privilégiée du groupement carbonyle situé au-dessus du nuage d'électron π du benzène permet effectivement une interaction de pseudoconjugaison. Cette interaction est vérifiée par l'augmentation importante de l'absorption à 2800 Å.

Cette augmentation peut se produire de deux façons : soit par une interaction directe entre les états π_{φ}^* et $\pi_{C=O}^*$ soit par un transfert de charge.

La première possibilité n'est pas envisageable dans notre cas car les états π_{φ}^* et $\pi_{C=O}^*$ sont trop éloignés l'un de l'autre (89). Examinons donc la solution du transfert de charge.

Deux transitions peuvent s'intercombinaer sous l'influence d'une perturbation électronique si elles ont pour état de départ et pour état d'arrivée la même orbitale.



La transition $n \rightarrow \pi_{C=O}^*$ peut se combiner avec $\pi_{\varphi} \rightarrow \pi_{C=O}^*$ et dans ce cas le degré d'interaction dépend du degré de recouvrement des orbitales ψ_{φ} et ψ_n . Elle peut aussi se combiner avec la transition $n \rightarrow \pi_{\varphi}^*$ l'interaction étant alors soumise au degré de recouvrement de ψ_{φ}^* et $\psi_{C=O}^*$.

Il faut que le résultat de cette combinaison conduise à une exaltation de l'intensité correspondant à la transition " $n \rightarrow \pi_{C=O}^*$ ". L'intensité de la transition résultante dépend du degré de participation de la transition qui se combine avec $n \rightarrow \pi_{C=O}^*$. Puisque l'intensité d'une bande de transfert de charge dépend du recouvrement des orbitales des groupes donneur et accepteur nous pouvons en conclure que l'intercombinaison de $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi_{\varphi} \rightarrow \pi_{C=O}^*$ produit une augmentation plus importante que l'intercombinaison de $n \rightarrow \pi_{C=O}^*$ avec $n \rightarrow \pi_{\varphi}^*$.

En résumé cette absorption à 2800 Å ne provient plus d'une transition $n \rightarrow \pi_{C=O}^*$ pure mais d'une intercombinaison de la transition interdite $n \rightarrow \pi_{C=O}^*$ avec une transition de transfert de charge permise d'un électron π des doubles liaisons C=C vers l'orbitale π antiliante du carbonyle. L'interdiction sur la transition résultante que nous appelons $\psi \rightarrow \pi^*$ est moindre que celle correspondant à $n \rightarrow \pi^*$ pure.

L'interaction stérique ou autre qui induit un meilleur recouvrement des orbitales ψ_{φ} et ψ_n augmente le degré d'interaction entre les deux transitions, la transition résultante acquérant un plus grand caractère $\pi \rightarrow \pi^*$ ce qui doit se traduire par l'exaltation de l'intensité absorbée pour la transition $\psi \rightarrow \pi^*$.

2) Evolution du maximum d'absorption en fonction de l'allongement de la chaîne alkyle.

Pour les cétones saturées aliphatiques, P. MARONI (76) a montré que la valeur de λ_{max} , dans un solvant donné, ne dépend que de la structure réduite de la molécule en α et en β du carbonyle. Chaque substitution déplace l'absorption vers les grandes longueurs d'onde de façon caractéristique et il est possible de calculer avec précision la position de λ_{max} .

de toutes les cétones par un système à six

$$\lambda_{\text{calculé}} = \lambda_0 + 1,5 \alpha_1 + 5,5 \alpha_2 + 3,5 \alpha_3 + 2 \beta_1 + 2,5 \beta_2 + 5 \beta_3$$

où λ_0 est le maximum d'absorption de l'acétone dans un solvant donné, α et β sont les substitutions sur les atomes de carbone α et β . Cette loi reste valable lorsque les mesures sont faites dans des solvants différents.

Pour la série des benzylalkylcétones cette loi n'est pas vérifiée et si l'on cherche à établir une nouvelle loi incrémentale, il n'est pas possible de trouver une corrélation applicable quel que soit le solvant. Si les groupements alkyles n'interviennent que par leur effet inductif, ils doivent provoquer un relachement électronique au niveau du carbonyle et donc une diminution de l'énergie de transition : un déplacement bathochrome du maximum d'absorption doit être observé. Cet effet ne doit plus être perceptible pour une chaîne de plus de trois carbones. Il en est bien ainsi dans la série des cétones aliphatiques saturées mais dans les benzylalkylcétones on observe d'une part à la fois des effets bathochromes d'hypsochromes et d'autre part une influence sur λ_{max} des chaînes alkyles de plus de trois carbones.

Il faut donc admettre que la chaîne alkyle intervient par ses effets inductifs mais aussi par ses effets stériques. Il nous semble difficile de relier directement λ_{max} aux conformations de la chaîne, mais nous pouvons dans ce but utiliser les indices de structure fine.

Evolution de λ_{max} en fonction de la chaîne alkyle
 Comparaison avec les cétones aliphatiques saturées.

R	METHANOL				CYCLOHEXANE			
	Maximum de bande		Maximum de l'enveloppe externe		Maximum de bande		Maximum de l'enveloppe externe	
	$\lambda_{\text{obs.}}$	écart	$\lambda_{\text{calc. Maroni}}$	écart	$\lambda_{\text{obs.}}$	écart	$\lambda_{\text{calc. Maroni}}$	écart
Me	285,0	0			288,0	0		
Et	283,0	-2	286,5		285,0	-2	289,5	-2,5
Pr	285,5	0,5	288,5		287,0	-1	291,5	0,5
iso Pr			292,0				295,0	
But	286,0	1	288,5		286,0	-2	291,5	1
iso But	288,0	1	291,0		288,0	0	294,0	0
sec But	290,0	5	294,0		290,0	2	297,0	5
ter But	286,5	4,5	295,0		290,0	2	298,0	2,5
pentyl	286,0	1,5	288,5		286,0	-2	291,5	-1,5
hexyl	286,0	1	288,5		286,0	-2	291,5	-2
heptyl	286,0	1	288,5		286,0	-2	291,5	-2
octyl	286,0	1	288,5		286,0	-2	291,5	1,5
nonyl	286,0	1	288,5		285,0	-3	291,5	-5,5



3) Evolution de l'indice de structure fine en fonction de l'allongement de la chaîne alkyle.

Dans le cyclohexane les benzylalkylcétones présentent une modulation de la transition $\psi \longrightarrow \pi^*$ marquée. Nous avons calculé leurs indices de structure fine. Cette notion, introduite récemment par A. COSSE-BARBI (73) dans l'étude structurale des cétones aliphatiques saturées, est définie par l'expression :

$$SF = \frac{A_c - A_i}{A_i}$$

où A_c et A_i sont les aires des enveloppes externes et internes de la bande d'absorption.

Dans le cas des benzylalkylcétones apparaît une difficulté : pour les longueurs d'onde inférieures à 2750 Å les transitions $\psi \longrightarrow \pi^*$ et celle analogue à ${}^1B_{2u} \longleftarrow {}^1B_{1g}$ du benzène se superposent, il n'est donc pas possible de calculer l'indice total de structure fine. Nous avons admis en première approximation que la courbe d'absorption de la transition $\psi \longrightarrow \pi^*$ est symétrique, ce qui nous permet d'introduire un indice corrigé de structure fine.

$$SF \text{ corrigé} = SF + SF \times 0,41$$

où $SF \times 0,41$ représente l'indice de la partie non apparente de la transition $\psi \longrightarrow \pi^*$.

SF corrigé est l'indice total de structure fine de la transition relative au carbonyle et il est comparable aux indices mesurés par A. COSSE-BARBI.

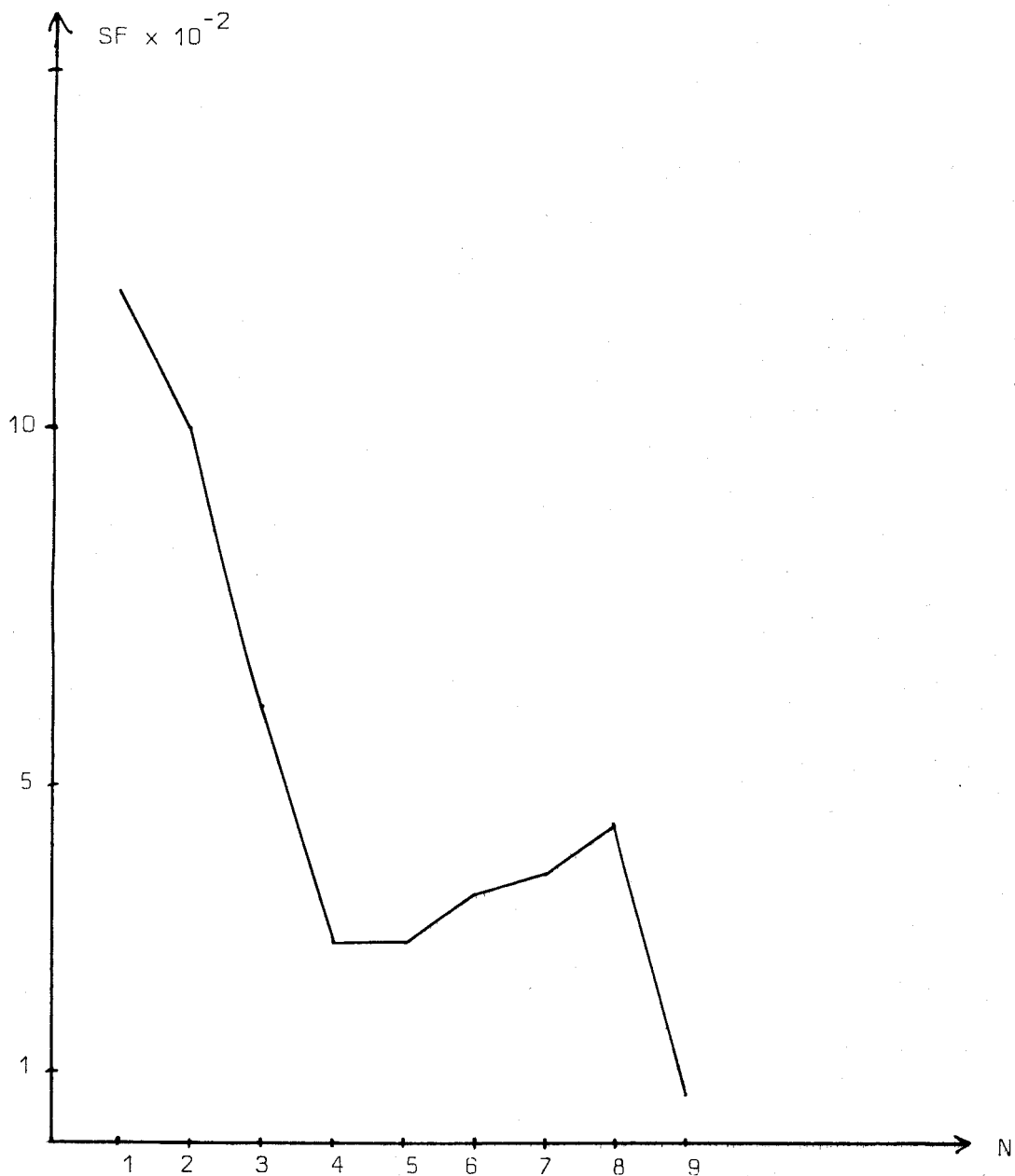
Nous observons pour les benzylalkylcétones des indices beaucoup plus élevés que pour les cétones aliphatiques saturées (73) et contrairement à ce qui se produit pour ces dernières, ils ne restent pas constants lorsque la chaîne alkyle a plus de trois carbones.

INDICE DE STRUCTURE FINE

R	SF x 100 corrigé	SF x 100 non corrigé
Me	11,9	8,4
Et	10,0	7,1
Pr	6,2	4,4
iso Pr	0	0
But	2,8	2,0
isobut	2,0	1,4
secbut	4,9	3,5
terbut	1,7	1,1
pent	2,8	2,0
hexyl	3,5	2,5
heptyl	3,8	2,7
octyl	4,5	3,2
nonyl	0,7	0,5



L'indice SF décroît de la méthyle à la butylbenzylcétone pour croître à nouveau de la pentyle à l'octyle et décroître très nettement pour la chaîne à neuf carbones (fig. 8). On remarque que ces variations sont les inverses des variations de ϵ_{\max} (fig. 1 et 2). SF peut donc se relier à ϵ_{\max} mais il n'est pas aussi précis que ϵ_{\max} et on ne peut l'observer que dans les solvants non polaires, il n'est donc pas une valeur aussi générale que ϵ_{\max} . C'est pourquoi nous avons préféré relier la structure de la chaîne alkyle, à ϵ_{\max} dans le chapitre IV. Nous y expliquons les augmentations de ϵ_{\max} correspondant à un accroissement de la gêne stérique au niveau du carbonyle. L'indice SF se relie donc aussi à la perturbation qu'apporte au carbonyle la chaîne alkyle : Plus le carbonyle est perturbé par la chaîne plus SF est faible, exception faite des deux premiers termes de la série où les effets inductifs interviennent fortement.



N = Nombre de carbones dans la chaîne alkyle

Variation de l'indice de structure fine du benzylalkylcétone
dans le cyclohexane



CHAPITRE IV

RELATION ENTRE ϵ_{MAX} ET LES CONFORMATIONS DE LA CHAÎNE ALKYLE
DES BENZYLALKYLCETONES

L'examen du tableau de résultats VII ainsi que celui des figures 1, 2 et 3 indique que le coefficient d'extinction molaire n'est pas constant en fonction de l'allongement de la chaîne ; son comportement est analogue dans le méthanol et le cyclohexane. Il croit de la méthylcétone ($\epsilon = 150$ dans le méthanol et 145 dans le cyclohexane) jusqu'à la pentylcétone ($\epsilon = 190$ dans les deux solvants) pour croître à nouveau pour la nonylcétone ($\epsilon = 730$ méthanol, 690 cyclohexane). Ce comportement paraît surprenant a priori, aussi convient-il d'examiner les différents facteurs qui permettent à la chaîne de modifier la valeur du coefficient d'extinction molaire du groupement carbonyle.

L'allongement d'une chaîne aliphatique peut faire varier ϵ par ses effets électroniques et par ses effets stériques.

Les effets électroniques n'interviennent que pour les premiers termes de la série, et peuvent être considérés comme identiques pour des chaînes supérieures à deux carbones. Il est évident que dans les cas extrêmes de l'heptyl, octyl ou nonylcétone, les effets inductifs de la chaîne sur le carbonyle sont du même ordre. La seule variante est la longueur, donc seule une influence stérique peut intervenir. Etant donné la structure particulière des benzylalkylcétone où le carbonyle occupe une position privilégiée par rapport au benzène, il est probable que des conformations particulières de la chaîne peuvent apporter des perturbations aux niveaux de ces deux chromophores.

Il convient en conséquence d'examiner la stéréochimie des chaînes aliphatiques et le type d'influence qu'elles peuvent avoir sur un centre fonctionnel et en particulier dans le cas des benzylalkylcétone.

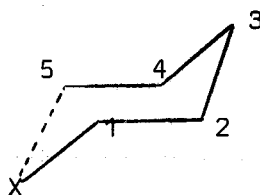
I - STEREOCHIMIE DES CHAINES ALIPHATIQUES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La stéréochimie des chaînes aliphatiques et son influence sur les propriétés d'un centre fonctionnel adjacent retenait déjà l'attention de P. FRANKLAND (77) en 1899. Cet auteur introduisait pour la première fois la notion de repliement de chaîne.

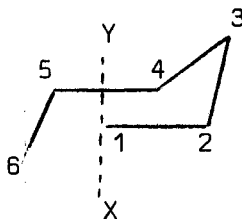
Halogénures d'alkyles.

J.J. DELPUECH (78) en étudiant la réactivité des halogénures d'alkyles dans des réactions SN_2 constate que les énergies d'activation présentent deux maxima, l'un pour les halogénures en C_6 l'autre moins accentué pour C_{10} .

Pour expliquer ces résultats, l'auteur émet l'hypothèse que dans la cage de solvation où est enfermé le complexe activé, la conformation cyclique est la plus probable car elle est la plus ramassée, et, pour être sans tension dans l'état initial, elle est cyclohexanique.

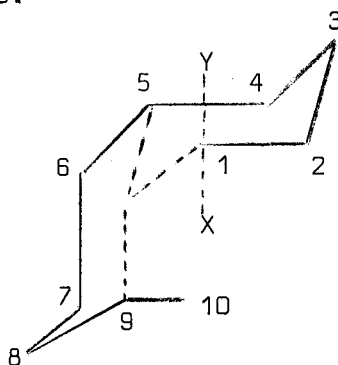


Il n'y a pas de gêne pour une chaîne de longueur inférieure ou égale à cinq carbones. Le méthyle terminal peut, par l'intermédiaire d'une telle structure cyclique, pour une longueur de six carbones, s'approcher de la liaison C-X et gêner la formation de l'état de transition. En effet d'une manière générale le méthyle terminal est plus mobile que l'ensemble de la chaîne. C'est la raison pour laquelle on constate une valeur plus élevée de l'énergie d'activation.



Pour des longueurs plus importantes, un deuxième cycle peut se former, créant une structure du type cis-décalinique et rendent à nouveau libre l'espace autour de C-X. L'énergie d'activation reprend la valeur qu'elle avait pour les premiers chaînons.

Pour une chaîne de 10 carbones le méthyle terminal peut causer une gêne, mais la probabilité d'avoir une conformation ordonnée de dix atomes de carbone est plus faible qu'avec six, l'augmentation de l'énergie d'activation est donc moins importante ; pour une chaîne de 11 carbones le dixième atome se "rigidifie" selon la liaison équatoriale et l'énergie d'activation reprend sa valeur précédente.



Acides et esters carboxylique.

J.F.J. DIPPY (79) a mis en évidence que le graphe donnant la constante d'équilibre de dissociation des acides aliphatiques monocarboxyliques présentait un maximum pour l'acide butyrique, alors qu'elle devrait décroître en fonction de l'allongement de la chaîne.

L'auteur interprète ce résultat par l'existence d'une interaction stabilisante entre un proton en γ et la fonction carboxylate. Cette liaison en stabilisant la base conjuguée augmente la force de l'acide.

Cette structure cyclique ne peut commencer que pour l'acide butyrique et se conserve pour les termes supérieurs.

Cette explication faisant intervenir un repliement de chaîne est parfaitement admise et ces conclusions ont été reprises par BROWN (80) dans l'étude de la basicité des amines aliphatiques.

H.A. SMITH remarque une diminution de réactivité à partir de l'acide butyrique lors d'estérifications dans l'alcool méthylique. L'augmentation ultérieure de la chaîne apporte peu de modification (81). Il explique ces résultats expérimentaux par le fait que le repliement de chaîne, favorisé par la présence d'une interaction stabilisante hydrogène - oxygène, vient protéger la fonction carboxylate d'une attaque éventuelle.

De même, dans les réactions de saponification des esters (81a- 82) l'influence structurale du proton en γ est mise en évidence. Tous ces résultats expérimentaux complétés par M.S. NEWMAN (83) ont permis à ce dernier d'énoncer une règle appelée "règle de six".

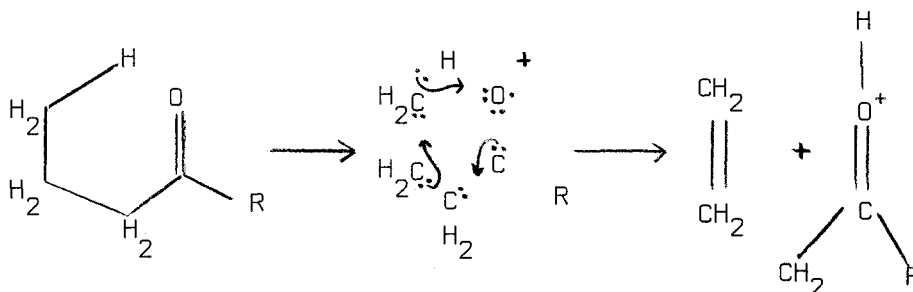
* Les atomes qui exercent le plus de gêne stérique envers une addition sont ceux qui, l'état de transition une fois formé, sont séparés de l'atome attaquant par une chaîne de 4 carbones.

Ce qui implique effectivement la formation d'un cycle à six éléments.

Alkylcétones.

Dans le cas des cétones, la transposition de MAC LAFFERTY (84) en spectroscopie de masse met en évidence l'existence d'un cycle à six chaînons.

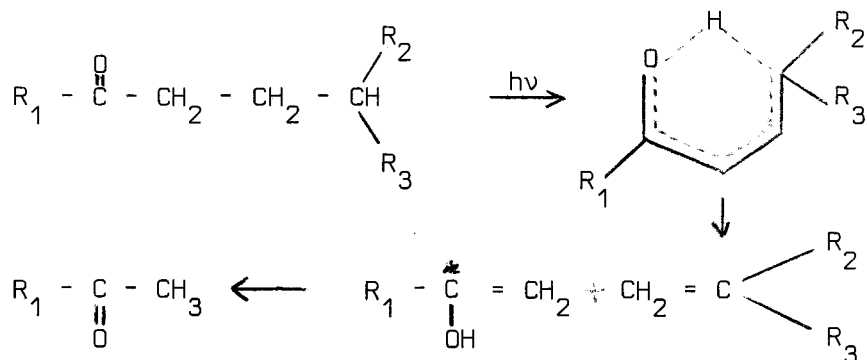
Le mécanisme de cette transposition, impliquant la formation d'un cycle à six atomes, est le suivant :



Cette transposition des protons situés en γ de la fonction ionisée met en évidence la probabilité pour ces protons de venir très près du carbonyle du fait des repliements de chaînes obéissant à la règle des six de NEWMAN.

Les cétones aliphatiques qui possèdent un hydrogène en position par rapport au carbonyle se dissocient photochimiquement pour donner une molécule d'oléfine et une cétone plus légère (85). Cette transposition des protons situés en γ d'une fonction carbonylée a reçu en photochimie le nom de "réarrangement de NORRISH type II".

Cette réaction se produit par l'intermédiaire d'un complexe activé cyclique favorisé par une interaction stabilisante entre l'oxygène du carbonyle et un proton situé en γ (86).



P. GENESTE, G. LAMATY et B. VIDAL ont étudié les conformations stables des dialkylcétone en fonction de l'allongement de la chaîne (87). La forme cyclique qu'ils envisagent, confère aux protons situés en γ une position leur permettant d'intervenir sur le centre fonctionnel.

Ces travaux sur les cétones ont depuis été confirmés par les résultats de J.P. ROQUES (70).

L'examen de ces travaux mettent en évidence, dans divers composés la possibilité d'un repliement de chaîne, et ceci à partir d'un des carbones convenable. Il faut en effet qu'un cycle à six éléments puisse se former.

En particulier dans le cas des benzylalcoylcétone, on peut s'attendre à ce qu'une telle répartition cyclique confère aux protons situés

en γ une position leur permettant d'intervenir sur l'environnement du carbonyle et par suite sur l'effet transannulaire. C'est ce que permettra d'expliquer les variations de ϵ des benzylalcoylcétones.

II - STEREOCHIMIE DES BENZYLALKYLCETONES.

A la lumière des travaux exposés ci-dessus, il semble établi que certains atomes ou groupe d'atomes, des chaînes aliphatiques peuvent intervenir au niveau du centre fonctionnel. Il est donc normal dans le cas des benzylalcoylcétones qu'une perturbation de l'environnement cétonique subissant déjà l'influence du noyau benzénique se produise lors de l'accroissement de la chaîne.

Quant un proton ou un méthyle terminal a la possibilité de venir à proximité de l'oxygène du carbonyle, il repousse son nuage électronique vers l'orbitale de transfert de charge augmentant ainsi le moment de transition.

La transition $\psi \rightarrow \pi^*$ a un certain caractère $n \rightarrow \pi^*$, or la transition $n \rightarrow \pi^*$ est interdite en raison de la symétrie locale du groupement carbonyle. L'interaction stérique de la chaîne en perturbant cette symétrie locale lève une partie de l'interdiction correspondant au caractère $n \rightarrow \pi^*$ (71). Cet effet n'est plus négligeable comme dans le cas des dialcoylcétones car le carbonyle du fait de sa position particulière ne peut échapper à l'action mécanique de la chaîne.

Ces deux influences, d'une part le rapprochement de l'oxygène du nuage d'électrons π du benzène, d'autre part la levée partielle de l'interdiction sur le caractère $n \rightarrow \pi^*$ et $\psi \rightarrow \pi^*$, agissant dans le même sens, ont même origine et concourent toutes deux à l'accroissement du coefficient d'extinction molaire.

Nous nous proposons d'expliquer les variations de ϵ lors de l'allongement de la chaîne en termes d'effets stériques car les effets électrostatiques n'interviennent que pour les homologues inférieurs.

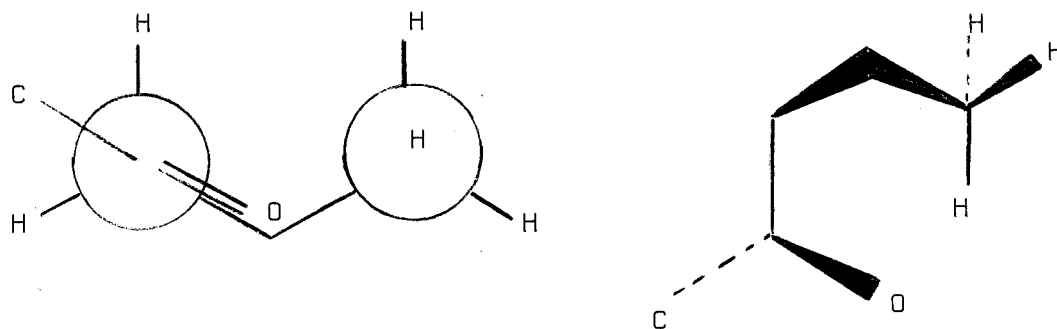
La nomenclature de la chaîne consistera à prendre le carbone en α de la liaison carbonyle comme position 1.

Chaînes de un et deux carbonnes :

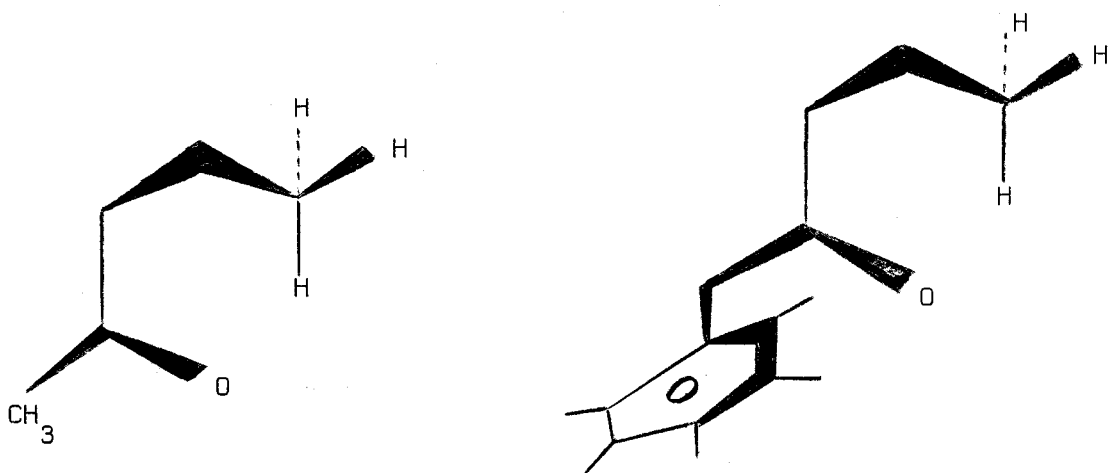
Le passage d'une chaîne de un carbone à une chaîne de deux carbonnes provoque dans le cas des benzylalkylcétones une variation du coefficient d'absorption telle que $\epsilon_{n+1} / \epsilon_n = 1,13$ dans le méthanol et 1,19 dans le cyclohexane analogue à celle observée pour les méthylalkylcétones. Une influence stérique ne pouvant être envisagée pour une telle longueur de chaîne la variation de ϵ n'est attribuable qu'aux effets électroniques (fig. 1-2-3)

Chaîne de trois carbonnes :

Lorsqu'on passe du deuxième au troisième carbone le rapport $\epsilon_{n+1} / \epsilon_n$ pour les benzylalcoylcétones est de 1,18 et 1,40 dans le méthanol et le cyclohexane alors que pour les méthylalcoylcétones il n'est que de 1,06 et 1,03, soit une différence d'environ 30%. Cette différence s'explique par l'importance que peut prendre un hydrogène γ dans les benzylalcoylcétones vis-à-vis de l'oxygène. Du fait de la conformation "pseudocyclique" à six éléments de la chaîne un proton γ peut, comme nous l'avons envisagé plus haut venir à proximité de l'oxygène perturber la symétrie locale du carbonyle et repousser le nuage électronique vers le benzène. En effet pour l'isomère de rotation prépondérant (isomère 2) le noyau d'un proton en γ serait à environ 1,7 Å du noyau de l'oxygène, il peut même s'en approcher à 1 Å par libre rotation autour de C_1-C_2 .

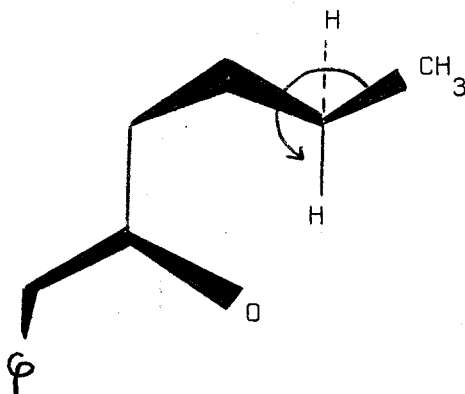


Dans les méthylalkylcétones, une structure cyclique est bien présente (70 - 86 - 87) mais elle ne peut pas avoir une influence aussi importante que dans le cas des benzylalkylcétones d'une part aucun effet transannulaire n'intervient, d'autre part la symétrie locale du carbonyle est moins perturbée en raison de la plus grande possibilité qu'a ce groupement de fuir l'action mécanique de la chaîne. Il s'en suit que la formation de structures cycliques dans les méthylalkylcétones est difficilement perceptible par l'étude des variations de ϵ_{\max} . On peut tout au plus observer un accroissement de cette grandeur avec l'augmentation du nombre de carbones.



Chaînes à quatre et cinq carbones :

Pour les benzylalkylcétones ϵ_{\max} croît régulièrement pour une chaîne en C_4 est toujours le pseudocycle à six éléments avec rejet vers l'extérieur du méthyl terminal.

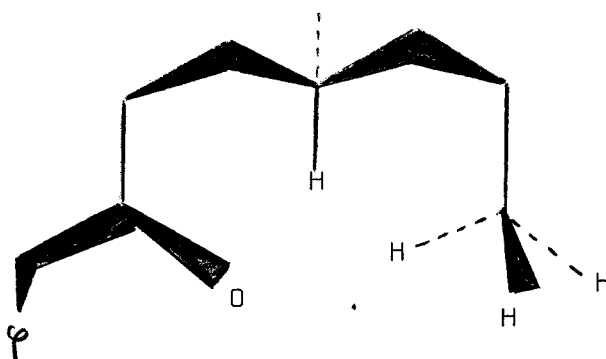


Cependant la libre rotation encore possible de ce méthyle terminal permet une perturbation plus importante de l'oxygène. L'hydrogène en γ peut, par libre rotation être remplacé par un CH_3 en γ .

Pour une chaîne en C_5 il se passe le même phénomène et la perturbation est ici apportée par un groupement éthyle en γ encore plus volumineux.

Chaînes à six atomes de carbone :

La diminution du coefficient d'extinction molaire lorsqu'on passe à une chaîne à six carbones peut s'expliquer par la formation d'un deuxième pseudocycle à six éléments comparable à la structure "pseudo décalinique" des halogénures aliphatiques envisagée par J.J. DELPUECH (78g)

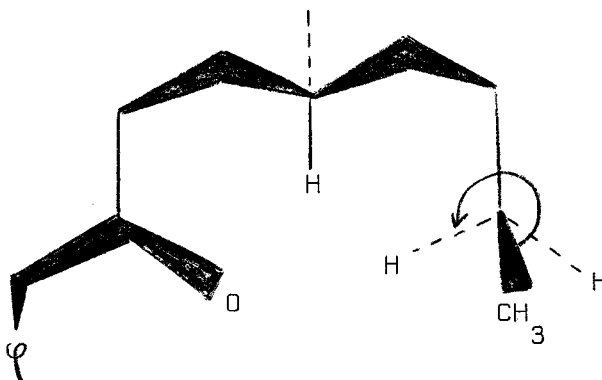


Contrairement au cycle précédent qui amenait un proton γ à proximité de l'oxygène la formation de ce deuxième cycle ne peut entraîner une augmentation de la gêne stérique car il stabilise loin du carbonyle l'élément de chaîne non inclus dans le premier cycle et élimine une partie de l'influence que cet élément pouvait avoir sur l'oxygène. Le méthyle terminal loin du centre fonctionnel ne peut guère avoir d'influence. Il est donc normal que la perturbation locale de l'oxygène diminue pour une chaîne à six carbones.

Chaînes à sept atomes de carbone :

Pour la benzylheptylcétone, si l'on admet toujours la formation de structure à six éléments, le méthyle terminal est rejeté hors des cycles

dans la conformation la plus stable, comme le méthyle C_4 l'était lui aussi. Dans sa libre rotation le méthyle C_4 pouvait venir perturber le carbonyle amenant ses hydrogènes jusqu'à quelques fractions d'Å de l'oxygène. Les hydrogènes du méthyle C_7 peuvent s'approcher par libre rotation autour de C_5-C_6 jusqu'à environ 2 Å du carbonyle, ils ne peuvent donc le perturber autant que ne le faisait le méthyle C_4 .



Toutefois, ce qui est plus important que la perturbation possible de $C_{(7)}H_3$ au niveau du carbonyle c'est la gêne stérique qui peut apporter ce groupement méthyle au niveau des hydrogènes en γ avant d'atteindre l'oxygène. Il peut repousser les hydrogènes γ du premier cycle provoquant ainsi en partie son ouverture. Ayant la possibilité d'approcher plus près des hydrogènes γ (à quelques fractions d'Å) que de l'oxygène sa perturbation sur les hydrogènes γ sera plus importante que son interaction sur le carbonyle : il détruit donc en partie le premier cycle qui apportait une gêne au carbonyle sans introduire une gêne correspondante à ce niveau.

Le passage d'une chaîne en C_6 à une chaîne en C_7 peut donc provoquer une diminution de la perturbation globale de la chaîne sur le carbonyle.

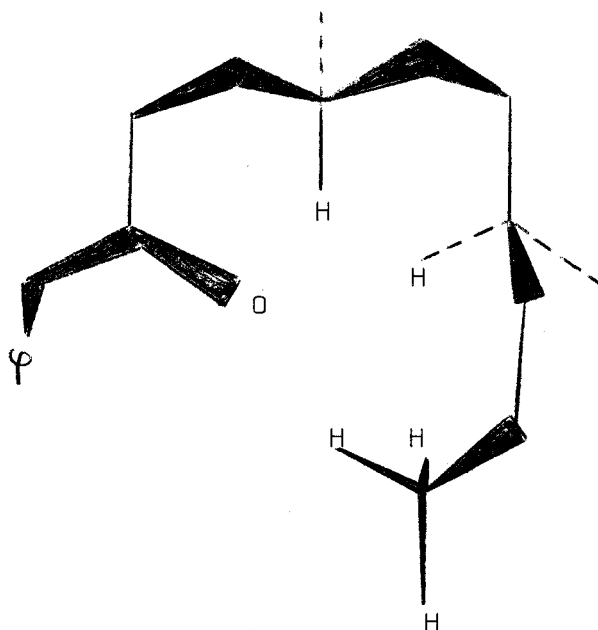
Chaînes à huit atomes de carbone :

Pour une chaîne en C_8 le phénomène de destruction de cycle amorcé par le méthyle de la chaîne C_7 devient beaucoup plus important du fait de la rotation d'un groupement éthyle plus volumineux autour de la liaison C_5-C_6 , groupement non encore stabilisé en un troisième cycle. L'ouverture du premier cycle est beaucoup plus complète ou plus exactement l'éthyle terminal empêche la formation d'une structure ordonnée. La chaîne peut prendre alors une infinité

de conformations statistiquement indéterminées sans intervenir plus particulièrement au niveau du carbonyle. Ceci explique la valeur faible de ϵ inférieure à celle obtenue pour C_3 où seule intervient la perturbation d'un proton .

Chaînes à neuf carbonnes :

L'adjonction d'un carbone supplémentaire provoque un brusque accroissement de ϵ impliquant une forte contrainte stérique pour cette longueur de chaîne. La chaîne se stabilise sous forme de trois cycles.



Ce phénomène est analogue à celui observé lorsqu'on passe de C_5 à C_6 où le sixième carbone stabilise les deux chaînons précédents (C_4 et C_5) non compris dans le premier cycle, diminuant la perturbation qu'ils provoquent. Le dernier méthyle (C_9) stabilise les carbonnes C_7 et C_8 en un nouveau cycle, les empêchant de perturber les protons γ et de détruire la structure cyclique ordonnée. Les hydrogènes du méthyle terminal dans cette structure, sont à environ 2 - 2,5 Å de l'oxygène.

La structure à trois cycles doit avoir une très grande élasticité en raison de sa longueur ce qui rend très mobile le méthyle terminal. La direction d'approche vers l'oxygène est voisine de l'axe du carbonyle par simple rotation autour de C_6 - C_7 . La perturbation est alors apportée par l'ensemble du carbone et de ses trois hydrogènes. Le méthyle C_9 du fait de sa grande mobilité peut intervenir en direction du carbonyle avec tout le poids de la chaîne

derrière lui et c'est cette action mécanique de l'ensemble de la chaîne, qui provoque une perturbation beaucoup plus importante que dans les cas précédents au niveau du carbonyle.

L'hypothèse d'un repliement de chaîne avec formation de pseudocycles à six éléments nous a permis d'interpréter toutes nos données expérimentales relatives aux n alcoylbenzylcétone. Notre interprétation est conforme aux données de la littérature concernant les composés à chaînes aliphatiques.

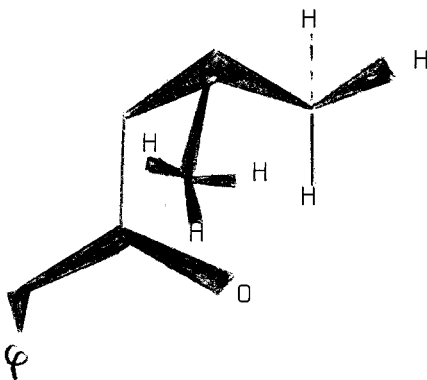
Nous avons poursuivi ce travail par l'étude du comportement des chaînes ramifiées.

Cétones à chaînes ramifiées :

Cette étude a porté sur la s -butyle, l'isobutyl, la ter butyl et l'isopropyl benzylcétone.

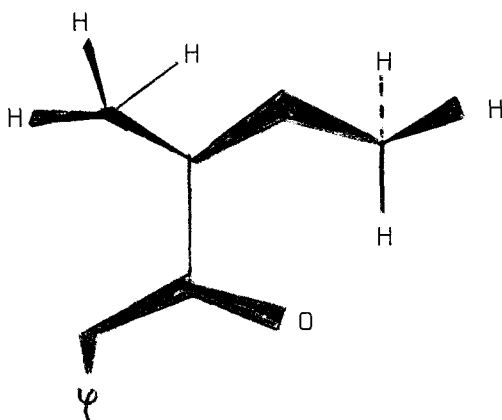
Les trois premiers présentent des absorptions du même ordre que celles des benzylcétone à chaînes linéaires.

Le comportement de l'isobutyle confirme l'hypothèse d'un repliement de chaîne et la possibilité de formation de pseudocycles.



Les hydrogènes en γ appartenant à deux méthyles peuvent intervenir au niveau de l'oxygène alors que pour la benzylpropylcétone, il n'y a qu'un seul méthyle. En outre, les hydrogènes des deux groupements terminaux peuvent intervenir simultanément de part et d'autre du carbonyle. Il faut donc s'attendre à une perturbation plus importante dans le cas de l'isobutyle, ce qui est vérifié expérimentalement.

Pour la butyle secondaire, nous constatons que l'introduction d'un méthyle en α provoque une diminution du coefficient d'absorption molaire presque malgré la possibilité de formation d'un pseudocycle, la valeur observée n'est que de $\epsilon = 165$ contre respectivement 235 et 340 pour la propyle et l'isobutyle.



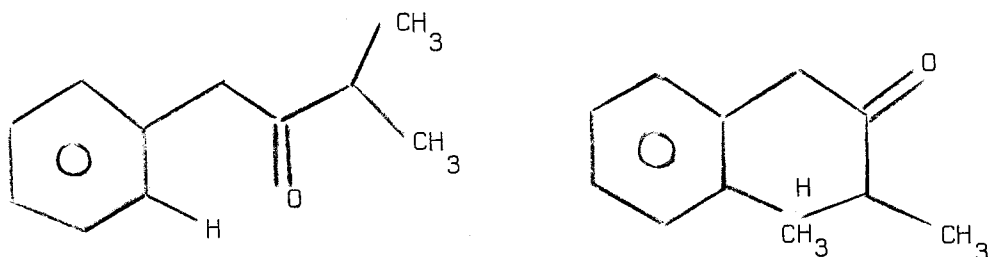
Ce résultat est surprenant et nous avons voulu vérifier si l'introduction d'un méthyle en α pouvait à elle seule entraîner une telle diminution de ϵ .

Cet effet se confirme dans les cas de la tertiobutyle et de l'isopropyle. Pour cette dernière molécule, la valeur anormalement basse du coefficient d'extinction molaire ($\epsilon = 12$) analogue à celle des dialcoylcétones indique qu'il n'y a plus d'interaction entre les chromophores benzéniques et cétoniques. Nous constatons aussi ce phénomène par la meilleure résolution des bandes benzéniques du spectre.

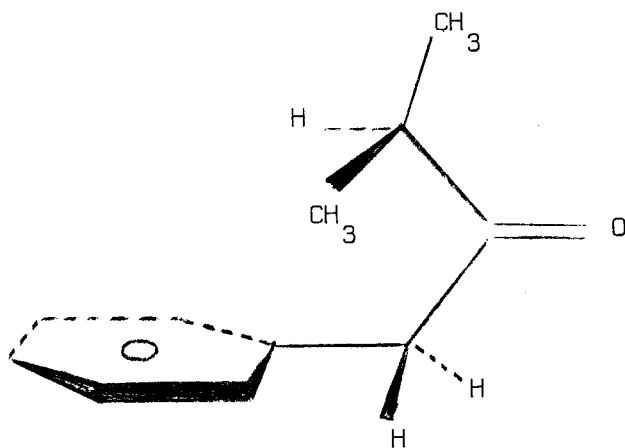
Il faut remarquer qu'en infrarouge la fréquence d'oscillation du carbonyle pour toutes les cétones étudiées se trouve aux environs de 1710 cm^{-1} alors que pour l'isopropyle seule cette fréquence est de 1735 cm^{-1} indiquant une plus grande liberté du carbonyle. Ceci confirme l'absence d'interaction transannulaire ; en effet N.J. LEONARD (88) a constaté que la fréquence d'oscillation des liaisons carbonyles augmentait quand l'interaction transannulaire diminuait.

L'absence d'interaction ne peut provenir que d'un changement dans la conformation de la molécule. Il n'y a que trois conformations possibles qui permettent aux deux chromophores de n'avoir aucune interaction. Dans les deux premières, le carbonyle serait situé dans le plan du benzène et le recouvrement des orbitales est alors nul. Mais nous avons précédemment rejeté

cette solution pour des raisons d'encombrement stérique.



La troisième conformation où le plan du carbonyle et des liaisons $C'_1-C_1-C_2$ est perpendiculaire à celui du noyau aromatique et où l'oxygène est rejeté vers l'extérieur de la molécule, implique une forte diminution de l'hyperconjugaison des hydrogènes intercalés avec le benzène.



Le recouvrement des orbitales semble impossible dans ce cas et la conformation de la chaîne ramifiée est telle que l'un des méthyles éclipe le carbonyle comme l'a montré J.P. ROQUE dans le cas de la diisopropylcétone (39a). Nous ne voyons toutefois pas ce qui provoque la diminution de l'hyperconjugaison du méthylène avec le benzène. Pour la tertio-butyle et la s-butyle, le rejet du carbonyle vers l'extérieur de la molécule ne semble plus être que partiel, probablement en raison de l'encombrement de la chaîne ramifiée au-dessus du benzène.

C O N C L U S I O N

La nouvelle synthèse des benzylalkylcétone à partir du cycloheptatriène 1,3,5 a été mise au point et s'est révélée intéressante au point de vue préparatif surtout en ce qui concerne les chaînes ramifiées difficilement accessibles par voie organo cadmiène.

L'étude par spectroscopie ultraviolette des benzylalkylcétone nous a permis de mettre en évidence un effet de pseudoconjugaison entre les deux chromophores non conjugués.

La bande vers 280 m μ a été attribuée à une transition que nous avons appelée $\psi \rightarrow \pi^*$ et qui est un mélange de la transition $n \rightarrow \pi^*$ interdite et de la transition de transfert de charge, permise, d'un électron π des doubles liaisons C=C vers l'orbitale π^* antiliante du carbonyle.

La structure des benzylalkylcétone ont été déterminée à partir des données de l'hyperconjugaison et à partir du coefficient d'extinction molaire maximum. Les variations de ϵ_{\max} sont importantes ; il varie dans le méthanol de 150 pour la méthylcétone à 730 pour la nonylcétone. Ce comportement s'explique par une organisation particulière de la chaîne. Certaines de ces conformations permettent la perturbation de la symétrie locale du carbonyle levant partiellement l'interdiction sur le caractère $n \rightarrow \pi^*$ de la transition $\psi \rightarrow \pi^*$ et repoussent aussi le nuage électronique du carbonyle vers l'orbitale de transfert de charge ce qui permet un meilleur recouvrement des orbitales moléculaires de chaque état fondamental ; ces deux influences concourent toutes deux à l'accroissement du coefficient d'extinction molaire.

Nous avons pu mettre en évidence l'existence de structures ordonnées préférentielles en solution et plus particulièrement la formation de plusieurs pseudocycles à six éléments qui confèrent aux protons situés en γ , ξ et i^* une position leur permettant d'intervenir au niveau du chromophore carbonyle.

* gamma, dzeta et iota.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A.LADENBURG Ann, 217,115(1883)
- 2 - C.FRIEDEL et J.M.CRAFTS C.R.Acad.Sc.84,1392 (1877)
- 3 - C.D.NENITZESCU et A.T. BALABAN Friedel Crafts and related reactions
édité par G.A.Olah - John Wiley and Sons inc. N.Y; London,Sidney.tome 3
p: 1033 et suivantes
- 4 - A.C.COPE, T.A. LISS et D.S.SMITH J.Amer.Chem.Soc. 79,240 (1957)
- 5 - K.HAFNER et K.L.MORITZ Friedel crafts and related reactions édité par
D.A. Olah John Wiley and Sons inc. N.Y.;London;Sidney,tome 4,p:127 et
suivantes
- 6 - K.J.ELBS J.Prakt Chem. 35,503 (1887)
- 7 - P. PEIFFER, Organische Molekulverbindungen - Ferdinand Enke Stuttgart
(1927)
- 8 - H. MERRVEIN Ann.455,227 (1927)
- 9 - N.N.LEBEDEV J.Gen.Chem.USSR 21 1788 (1951)
- 10 - a)B.P.SUSZ et I.COOKE Helv.Chim.acta 37,1273 (1954)
b)G.A. OLAH, S.K.KUHN, W.S.TOLGYESI et E.BAHEA J.Amer.Chem.Soc. 84
2733 (1962)
- 11 - D.N.P. SATCHELL J.Amer.Chem.Soc. 82,5404 (1961)
- 12 - D. BRYCE-SMITH et N.A. PERKINS J.Chem.Soc. 2320 (1961)
- 13 - E. CIGANEK J.Amer.Chem.Soc. 86 1454 (1967)
- 14-a - C.R. GANELLIN et R. PETIT J.Chem.Soc. 576 (1958)
- 14-b - J.A. BLAIR et C.J. TATE J.Chem.Soc. 1592 (1971)
- 15 - E.E. BLAISE C.R. 132 38 (1901)
- 16 - A. BRUYLANTS et R. FOGUENNE Bull.Soc.Chim. Belg. 62,264 (1953)
- 17 - C.R. HAUSER et W.J. HUMPHLETT J.Org.Chem. 15 359 (1950)
- 18 - a) E.E. BLAISE Bull.Soc.Chim.Fr. 4 9 (1911)
b) MICHAEL J.Amer.Chem.Soc. 41 412 (1919)
c) MAUTHNER J.Prakt Chem. 103 391 (1922)
- 19 - H. GILMAN et J.F. NELSEN Rec.Trav.Chim. 55 518 (1936)

- 20 - a) J.CASON et PRAUT J.Amer.Chem.Soc. 66 46 (1944)
b) J.CASON J.Amer.Chem.Soc. 68 2078 (1946)
c) J.CASON Chem.Rev. 40 15 (1947)
- 21 - P.CRUITT, D.MARK, L.M.LONG et J.JEANES J.Amer.Chem.Soc. 70
- 22 - a) F.C. WHITMORE Rec. 57 562 (1938) 4214 (1948)
b) F.L.GREENWOOD, F.C. WHITMORE et H.M.CROOKS J.Amer.Chem.Soc. 60,2028 (1938)
c) F.C. WHITMORE, A.H. POPKIN, J.S. WHITAKER, K.F. MATTILEt J.D.ZECH J.Amer.Chem.Soc. 60 2458 (1938)
- 23 - O.WALLACH Ann. 332,317 (1904)
- 24 - A.I. VOGEL J.Chem.Soc. 610 (1948)
- 25 - M.TIFFENEAU et H.CAHNMANN Bull.Soc.Chim.Fr. 5 2 1876 (1935)
- 26 - a) Ph.BARBIER et R.LOCQUIN Bull.Soc.Chim.Fr. 4 9 723 (1911)
b) M.PORCHER Bull.Soc.Chim.Fr. 4 31 334 (1922)
- 27 - a) S.DANILOW et E. VENUS-DANILOWA Ber. 60 1067 (1927)
b) M.TIFFENEAU C.R. Acad.Sci. 142 1539 (1906)
c) M. TIFFENEAU Ann.Ch. 10, 356 (1907)
- 28 - Th.ZINCKE et K.KAHN Ber. 43 854 (1910)
- 29 - a) BRUZAU Ann.Chim. 11 1 257 (1934)
b) RAMART-LUCAS et BRUZAU Bull.Soc.Chim.Fr. 5 1 119 (1934)
- 30 - L.WOLFF, P.BOCH, G.LORENTZ et P.TRAPPE Ann. 325 146 (1902)
- 31 - a) R.H. PICKARD et J.KENYON J.Chem.Soc. 105 1124 (1914)
b) G.T.MORGAN, H.D.K. DREW et) (R. PORTER Ber. 58 340 (1925)
- 32 - J.LEVY et M. SFIRAC C.R.Acad.Sci. 184 1337 (1928)
- 33 - a) J.B. SANDERENS C.R.Acad.Sci. 150 1338 (1910)
b) J.B.SANDERENS Bull.Soc.Chim.Fr. 4 7 645 (1910)
c) J.B. SANDERENS Ann.Ch. 8 28 319 (1913)
- 34 - a) J.BLONDEAU C.R. Acad.Sci. 176 1322 (1923)
b) J.BLONDEAU Ann.Ch. 10 2 35 (1924)
- 35 - M.TIFFENEAU et J.LEVY Bull.Soc.Chim.Fr. 14 33 767 (1923)
- 36 - a) D. IVANOFF BuLL.Soc.Chim.Fr. 5 4 682 (1937)
b) M.TIFFENEAU et J.LEVY C.R.Acad.Sci. 146 699 (1908)

- 37 - J. LEVY et D. GOMBINSKA Bull.Soc.Chim. Fr. 4 49 1770 (1931)
- 38 - M. TIFFENEAU Ann.Ch. 8 10 369 (1907)
- 39 - G.G. SMITH J.Amer.Chem.Soc. 75 1134 (1953)
- 40 - E.E. BLAISE C.R. Acad. Sci. 133 1218 (1902)
- 41 - a) E.E. BLAISE C.R. Acad.Sci. 132 480 (1901)
b) J. LEVY Bull.Soc.Chim. Fr. 4 33 1662 (1923)
- 42 - J.A.R. KON et J.F. CHORPE J.Chem.Soc. 115 702 (1919)
- 43 - F. EISENLOHR et L. SCHULZ Ber. 57 1815 (1924)
- 44 - P.D. BARTLETT et E.S. LEWIS J.Amer.Chem.Soc. 72 1005 (1950)
- 45 - a) D.J. CRAM et H.STEINBERG J.Amer.Chem.Soc. 73, 5691 (1951)
b) D.J. CRAM, N.L. ALLINGER et H.STEINBERG J.Amer.Chem.Soc. 76 6132
(1954)
c) K.C. DEWHIRST et D.J. CRAM J.Amer.Chem.Soc. 80 3115 (1958)
d) D.J. CRAM et K.C. DEWHIRST J.Amer.Chem.Soc. 81, 5963 (1959)
- 46 - C.F. WILCOX, S.WINSTEIN et W.G. MC MILLAN J.Amer.Chem.Soc. 82,5450 (1960)
- 47 - a) N.J. LEONARD Record Chem.Progr. 77 6241 (1955)
b) N.J. LEONARD et MOKI J.Amer.Chem.Soc. 77 6239 (1955)
- 48 - a) L.L. INGRAHAM J.Chem.Phys. 18 988 (1950)
b) L.L. INGRAHAM J.Chem.Phys. 27 1228 (1957)
- 49 - D.S. MC CLURE "Solid state physics " vol 8 academic press
- 50 - R.C. COOKSON et N.S. WARIYAR J.Chem.Soc. 2302 (1956)
- 51 - H. LABHART et G. WAGNIERE Helv.Chim.Acta 42 2219 (1959)
- 52 - J.D. SWALLEN et C.C. CONSTAIN J.Chem.Phys. 31 1562 (1959)
- 53 - H.C. BROWN, J.H. BRENSTER et H. SCHECHTER J.Amer.Chem.Phys. 31 1562
(1959)
- 54 - a) E.L. CLEEL Stereochimie of carbon compounds, Mc Graw Hill Book Company Inc. N.Y. 1962 p: 245
b) N.L. ALLINGER, J.ALLINGER et M.A. DARDOGE J.Amer.Chem.Soc. 86,4061
(1964)
- 55 - a) G.J. KARABATSOS et N. HSI J.Amer.Chem.Soc. 87,2864 (1965)
b) C.ROMERS et J.E.G. CREUTZBERG Rec.Trav.Chem. Pays Bas 75 331 (1956)

- c) R.J. ABRAHAM et J.A. POPLÉ Mol.Phys. 3 609 (1960)
d) S.S. BUTCHER et E.B. WILSON Jr. J.Chem.Phys. 40 1971 (1964)
- 56 - a) P. GENESTE Thèse Montpellier 1967
b) P.GENESTE et G.LAMATY Bull.Soc.Chim.Fr. 669 (1968)
- 57 - W.D. COTTERILL et M.J.J. ROBINSON Tetr.Lett. 26 1833 (1963)
- 58 - R.S. MULLIKEN, C.A. RIEHE et W.G. BROWN J.Amer.Chem.Soc. 63 41 (1941)
- 59 - D.R. HERDCHBACH et L.KRISCHER J.Chem.Phys. 28 728 (1958)
- 60 - W.G. DAUBEN et K.S. PITZER, Steric effect in organic chemistry
M.S. NEWMAN, John Wiley and sons, N.Y., 1956, p:8
- 61 - L.PIERCE, Bull.Amer.Phys.Soc. 1,198 (1956)
- 62 - K.M. SINNOT, Bull.Amer.Phys. Soc. 1,198 (1956)
- 63 - A.A. BOTHER-BY, C.NAAR-COLIN et H.GUNTHER, J.Amer.Chem.Soc. 84,2748(1962)
- 64 - I. NAKAGAWA, I.ICHISIMA, K.KURATANI, T.MIYAZAWA, T.SHIMANOUCI et
S.MIZUSHIMA, J.Chem.Phys. 20 1720 (1952)
- 65 - R.F. CURL, J.Chem.Phys. 30, 1529 (1959)
- 66 - J.M. O'GORMAN, W.SHAND et V.SCHOMAKER, J.Amer.Chem.Soc. 72,4222 (1950)
- 67 - a) J.K. WILMHURST, J.Mol.Spectr. 1,201 (1957)
b) T.MIYAZAWA, Bull.Chem.Soc. Japan, 34 691 (1961)
- 68 - T.MIYAZAWA et K.S. PITZER, J.Chem.Phys. 30 1076 (1959)
- 69 - N.L.OWEN et N.SHEPPARD, Pro.Chem.Soc. 264 (1963)
- 70 - a) J.P.ROQUE, Thèse Montpellier 1970, en cours d'impression
b) G.LAMATY et J.P. ROQUE, Tetrahedron letters, 5293 (1967)
- 71 - H.H. JOFFE et M. ORCHIN Theory and application of ultraviolet spectroscopy, John Wiley and sons N.Y. London p: 122
- 72 - J.P. DOUCET Thèse Poitiers 1964
- 73 - A.COSSE-BARBI Thèse Paris 1971
- 74 - a) J.C.D. BRAND J.Chem.Soc. 858 (1956)
b) A.D. WALSH J.Chem.Soc. 2306 (1953)
- 75 - G.HERZBERG, Electronic spectra of polyatomic molecules Van Nostrand
N.Y. 1966 p: 665

- 76 - a) P. MARONI *Ann. Chim.* 13 2 49 (1957)
b) P. MARONI et J.E. DUBOIS *C.R. Acad.Sci.* 243 138 (1956)
- 77 - P. FLANKLAND , *J.Chem.Soc.* 347 (1899)
- 78 - a) A.KIRRMAN et J.J. DELPUECH, *C.R.Acad.Sci.* 257, 127 (1963)
b) J.J. DELPUECH, *C.R. Acad.Sci.* 255 , 2426 (1962)
c) J.J. DELPUECH, *C.R. Acad.Sci.* 259 359 (1964)
d) J.J. DELPUECH, *C.R. Acad. Sci.* 259, 4259 (1964)
e) J.J. DELPUECH, *C.R. Acad.Sci.* 260, 6355 (1965)
f) J.J. DELPUECH, *C.R. Acad.Sci.*260, 6600 (1965)
g) J.J. DELPUECH, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 1223, (1966)
h) J.J. DELPUECH *Bull.Soc.Chim.Fr.* 1611 (1966)
- 79 - J.F.J. DIPPY, *J.Chem.Soc.* 1223 (1938)
- 80 - H.C. BROWN, M.D.TAYLOR et S.SUJISHI, *J.Amer.Chem.Soc.* 73 2464 (1951)
- 81 - a) H.A. SMITH et J.P. REYNOLDS, *J.Amer.Chem.Soc.* 73,2464 (1951)
b) H.A. SMITH , *J.Amer.Chem.Soc.* 61,254 (1939)
c) H.A. SMITH, *J.Amer.Chem.Soc.* 61, 1176 (1939)
- 82 - D.P. EVANS, J.J. GORDON et H.B. WATSON, *J.Chem.Soc.* 1439 (1938)
- 83 - a) M.S. NEWMAN, *J.Amer.Chem.Soc.* 72, 4783 (1950)
b) K.C. LOENING, A.B. TARRETT et M.S. NEWMAN, *J.Amer.Chem.Soc.* 74,3929 (1952)
- 84 - a) F.W. MC LAFFERTY, *Ann.Chem.* 31 82 (1959)
b) J.A. GILPIN et F.W. LAFFERTY, *Ann.Chem.* 29, 990 (1957)
c) G.P. HAPP et D.W. STEWART, *J.Amer.Chem.Soc.* 74,4404 (1952)
- 85 - a) N. DAVIS et N.A. NOYES, *J.Amer.Chem.Soc.* 62,2153 (1957)
b) C.H. BAMFORD et R.G.W. NORRISH, *J.Chem.Soc.* 1504 (1935)
c) W. BRUNET et N.A. NOYES, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 121 (1958)
d) J. HINE, *Physical organic chemistry*, Mc Graw Hill Book Company Inc
N.Y. 1962, p:417
- 86 - G.R. MC MILLAN, J.G. CALVERT et J.N.PITTS, *J.Amer.Chem.Soc.* 86,3602(1964)
- 87 - a) B. VIDAL Thèse de spécialité Montpellier 1967
b) P. GENESTE, G. LAMATY et B. VIDAL, *C.R. Acad.Sci.*266,1387 (1968)
c) P. GENESTE, G. LAMATY et B. VIDAL, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 2027 (1969)
- 88 - N.J. LEONARD et M. OKI, *J.Amer.Chem.Soc.* 77,6425 (1955)
- 89 - J.N.MURREL *The theory of the electronic spectra of organic molecules*
John Wiley and sons Inc. N.Y. p:165 et suivantes.