

0376
1972
56

N° D'ORDRE : 319

50376
1972
56

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de DOCTEUR TROISIEME CYCLE

(Chimie Organique Physique)

par

Jean-Paul SEGUIN

Maitrise de chimie

DEA



TRANSMISSION DES EFFETS DE SUBSTITUTION

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

DE CETONES AROMATIQUES CONJUGUEES

Membres du Jury

MM. GLACET

Président

DOUCET

Rapporteur

LABLACHE-COMBIER

Examineur

soutenue le 23 juin 1972

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON,
CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY,
P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF,
LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL,
NORMANT, PARISELLE, 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
Directeur de l'Institut de
Biologie Maritime et Régionale de
Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique

M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DEFRETIN René	Biologie Marine
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. JOLY Robert	Biologie Animale (Amiens)
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

M ^{lle} MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUICHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Fénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M ^{lle} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M ^{lle} LEGRAND Denise	Mathématiques
M ^{lle} LEGRAND Solange	Mathématiques (Calais)
M ^{lle} 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	Sciences Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

Me MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MANBRINI Jean	Biologie
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MUSSCHE Guy	Sciences Economiques
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OLIVEREAU Jean-Michel	Biologie
M. OUZIAUX Roger	Technologie des Machines
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
Me RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SALMER Georges	Radio-Electricité Electronique
M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie

A mes parents,

A ma femme,

témoignage d'affection

AVANT-PROPOS

--

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique Physique de l'U. E. R. des Sciences exactes et naturelles d'Amiens.

Nous exprimons à Monsieur le Professeur DOUCET notre profonde gratitude pour avoir bien voulu diriger avec bienveillance nos recherches ; qu'il soit assuré de notre reconnaissance pour les conseils qu'il nous a prodigués tout au long de l'accomplissement de ces travaux.

Nous remercions Monsieur le Professeur GLACET d'avoir aimablement accepté la présidence du Jury et le prions de croire à notre profond respect.

Que Monsieur le Professeur LABLACHE-COMBIER, qui nous a fait l'honneur d'examiner ce travail, veuille bien accepter nos vifs remerciements.

Nous ne saurions oublier nos camarades de laboratoire, en particulier Monsieur BEAUPERE pour son étroite collaboration. Nos remerciements vont également au personnel technique, en particulier Monsieur RONDARD, pour l'aide efficace apportée lors de la réalisation de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	
<u>CHAPITRE I</u> : Etude polarographique de la réduction de composés carbonylés aromatiques.....	6
A) ETUDE THEORIQUE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX	
I - Aspect expérimental de la polarographie..	7
II - Schéma réactionnel.....	8
III - Résultats expérimentaux.....	12
B) INTERPRETATION DES RESULTATS, ETUDE DES RELATIONS LINEAIRES D'ENERGIE LIBRE	
I - Interprétation d'ensemble	
a) La réduction, propriété du carbonyle...	16
b) Influence de la substitution et de la conjugaison.....	17
II - Interprétation des résultats au moyen des relations linéaires d'énergie libre	
a) Influence des substitutions sur le noyau.....	22
b) Influence des substitutions sur le carbone du carbonyle.....	29
c) Conjugaison croisée, influence réci- proque des substitutions de part et d'autre du carbonyle	34
d) Relation entre $E_{1/2}$ et ρ_X	43

C) PSEUDO-ADDITIVITE DES EFFETS.....	43
D) FORMULE DE CALCUL DES POTENTIELS DE 1/2 VAGUE...	50
E) APPROCHE QUANTIQUE	
I - Résultats antérieurs.....	55
II - Choix des paramètres de calcul.....	57
III - Corrélation : potentiel de 1/2 vague, énergie de la plus basse orbitale libre.....	59
 <u>CHAPITRE II</u> : Transmission des effets de structure à travers une liaison éthylénique.....	62
A) ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	63
B) METHODE DE CALCUL DU COEFFICIENT DE TRANSMISSION, RESULTATS EXPERIMENTAUX	
I - Méthode de calcul.....	67
II - Détermination du coefficient de transmission	
a) Mesure de la basicité en milieu acide..	68
b) Mesure de la basicité par spectroscopie infra-rouge.....	78
c) Etude de la réduction polarographique..	84
d) Etude de la vibration de valence du groupement carbonyle.....	87
 C) DISCUSSION ET INTERPRETATION	
I - Précision des mesures.....	88
II - Comparaison des résultats obtenus.....	89

<u>CHAPITRE III</u> : Influence de la substitution au niveau du noyau phényle et de la liaison éthylénique.....	92
---	----

A) ETUDE DE SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE

I - Résultats expérimentaux.....	94
II - Etude de la conjugaison croisée.....	99
III - Influence de la double liaison.....	100
IV - Influence de R sur les effets de substitution.....	102

B) ETUDE DE STYRYLCETONES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I - Résultats expérimentaux.....	107
II - Interprétation qualitative des effets de structure	
a) Système comportant une conjugaison croisée.....	110
b) Identité des effets quelle que soit la nature de R.....	112
III - Représentation quantitative des effets de structure.....	114
CONCLUSION.....	120
ANNEXE.....	123
BIBLIOGRAPHIE.....	126

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

L'atténuation des effets de substitution à travers une liaison éthylénique dans une chaîne insaturée est généralement considérée comme faible. Peu d'études ont été menées dans le but de chiffrer cette atténuation, seules quelques mesures pour des réactions de dissociation et d'estérification ou par spectroscopie infra-rouge ont été effectuées. Mais ces résultats, non concordants, donnent encore lieu à des controverses.

Dans ce travail, nous tenterons d'évaluer la valeur de ce coefficient de transmission pour une liaison éthylénique, c'est-à-dire le facteur d'atténuation des influences, en confrontant, pour une même série de molécules, diverses approches physico-chimiques.

Cette analyse est menée en comparant les influences structurales subies, du fait de la substitution au niveau du carbonyle dans deux sous-populations homologues :



Dans ce cadre, deux buts seront retenus :

- la nature de R influe-t-elle sur l'effet propre de X et sur l'atténuation due à la liaison C = C ?

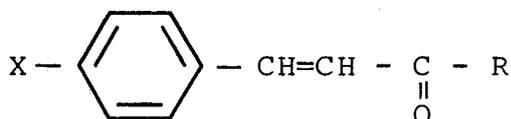
- l'atténuation est-elle indépendante de la propriété choisie pour mesurer les influences au niveau du carbonyle ?

Le choix des différentes structures étudiées est effectué en fonction des buts de notre étude.

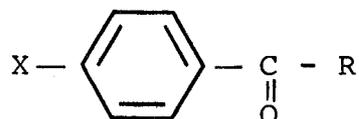
La population de cétones utilisée s'organise en 11 familles A_i et B_i .

La mesure du coefficient de transmission d'une liaison éthylénique sera réalisée en comparant terme à terme les sous-populations A_i et B_i

Sous-population A_i



Sous-population B_i



R donné et X variable

X = NO₂, Cl, H, Me, OMe, Me₂N

R = H, Me, tBu, Ø (familles $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2, B_3, B_4$)

(Pour un même i, les structures diffèrent seulement par l'adjonction d'une liaison C = C dans la chaîne).

Les composés des familles A_5^i, B_5^i et B_6^i R = Ø-OMe, CH = CH - Ø et CH = CH - Ø - Me ont également été préparés pour étudier :

- l'additivité des effets
- la conjugaison croisée entre les groupements Ø - CH = CH, C = O, Ø - Y.

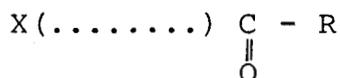
Plusieurs méthodes d'analyse des effets de substitution au niveau du carbonyle seront choisies.

En parallèle à une étude menée par ailleurs sur la basicité de ces cétones conjuguées (mesure des pK en milieu acide, mesure de la basicité par complexation avec un donneur commun : le phénol), nous consacrerons une partie importante de ce travail à une analyse détaillée de la réduction polarographique, pour laquelle les quelques résultats bibliographiques relevés ne forment pas un ensemble homogène.

La description des effets de substituants sera interprétée au moyen des relations linéaires d'énergie libre et par un calcul quantique selon la méthode L C A O H M O.

Nous examinerons successivement :

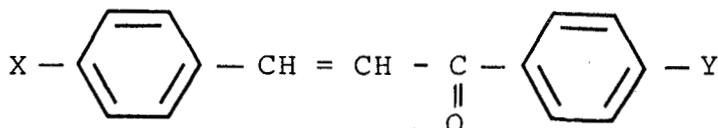
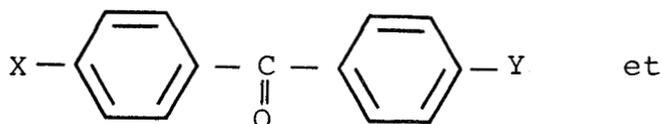
- la sensibilité des maillons \emptyset et \emptyset - CH = CH à un perturbateur X



- la sensibilité aux substituants R

- l'influence réciproque d'un perturbateur sur la sensibilité à l'autre perturbation (effet de conjugaison croisée).

Nous envisagerons également l'étude de l'additivité des effets pour les structures :

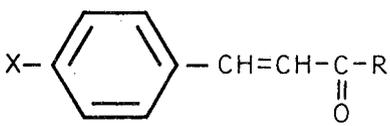
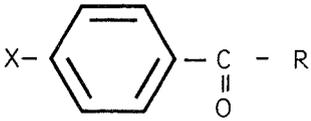


Un calcul par la méthode L C A O H M O de l'énergie de la plus basse orbitale libre et des densités de charge sur les différents carbones nous conduira à interpréter les résultats obtenus.

En complément, des études de spectroscopie ultraviolette et de résonance magnétique nucléaire nous permettront de caractériser le blocage des effets de substitution pour des systèmes comportant une conjugaison croisée et d'examiner l'influence de R sur la sensibilité du système vinylique ou de tout le système conjugué $\emptyset - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ ou $\emptyset - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ aux effets de X.

TABLEAU I

POPULATION ETUDIEE

Sous-population	Structure	Familles	R	Noms
A		A ₁	H	cinnamaldéhydes
		A ₂	Me	benzalacétones
		A ₃	tBu	benzalpinacolones
		A ₄	∅	-4 chalcones
		A' ₅	∅ - OMe	-4(OMe-4' chalcones
B		B ₁	H	benzaldéhydes
		B ₂	Me	acétophénones
		B ₃	tBu	pivalophénones
		B ₄	∅	benzophénones
		B' ₅	CH=CH-∅	-4' chalcones
		B' ₆	CH=CH-∅-Me	-4'(Me-4 chalcones)

X = NO₂, Cl, Br, H, Me, OMe, N(Me)₂

Le symbole ' a été attribué aux familles n'ayant pas d'homologues dans l'autre sous-population A ou B.



C H A P I T R E I

ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA REDUCTION DE COMPOSES CARBONYLES AROMATIQUES

-0-

Les études relatives à la transmission des influences structurales ont généralement été conduites à l'aide des mesures de réactivité (¹) c'est-à-dire qu'elles peuvent seulement caractériser une différence entre un état initial et un complexe activé, sans pouvoir distinguer dans l'information globale obtenue la part respective de chacun.

Devant cette ambiguïté, il paraît nécessaire d'envisager l'étude de la transmission des influences pour une population donnée de composés et au moyen de diverses techniques physico-chimiques, afin de mesurer ces influences isolément au niveau de l'état fondamental des systèmes et même de caractériser les perturbations relevées au niveau de certaines de leurs orbitales moléculaires.

En complément des études de basicité du groupement carbonyle dans les styrylcétones, études poursuivies à la fois par des mesures de basicité en milieu acide (réactivité) et par formation de liaison hydrogène (propriété relative à l'état fondamental), nous avons entrepris une étude polarographique

afin de caractériser, pour ces molécules, le comportement de la plus basse orbitale vide.

A - ETUDE THEORIQUE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - ASPECT EXPERIMENTAL DE LA POLAROGRAPHIE

La polarographie est une méthode électrochimique basée sur l'électrolyse d'une solution au moyen d'une électrode à goutte de mercure (²).

Nous avons utilisé un montage à trois électrodes

- électrode à goutte de mercure ou électrode de travail
- électrode de platine ou électrode auxiliaire
- électrode au calomel ou électrode de référence

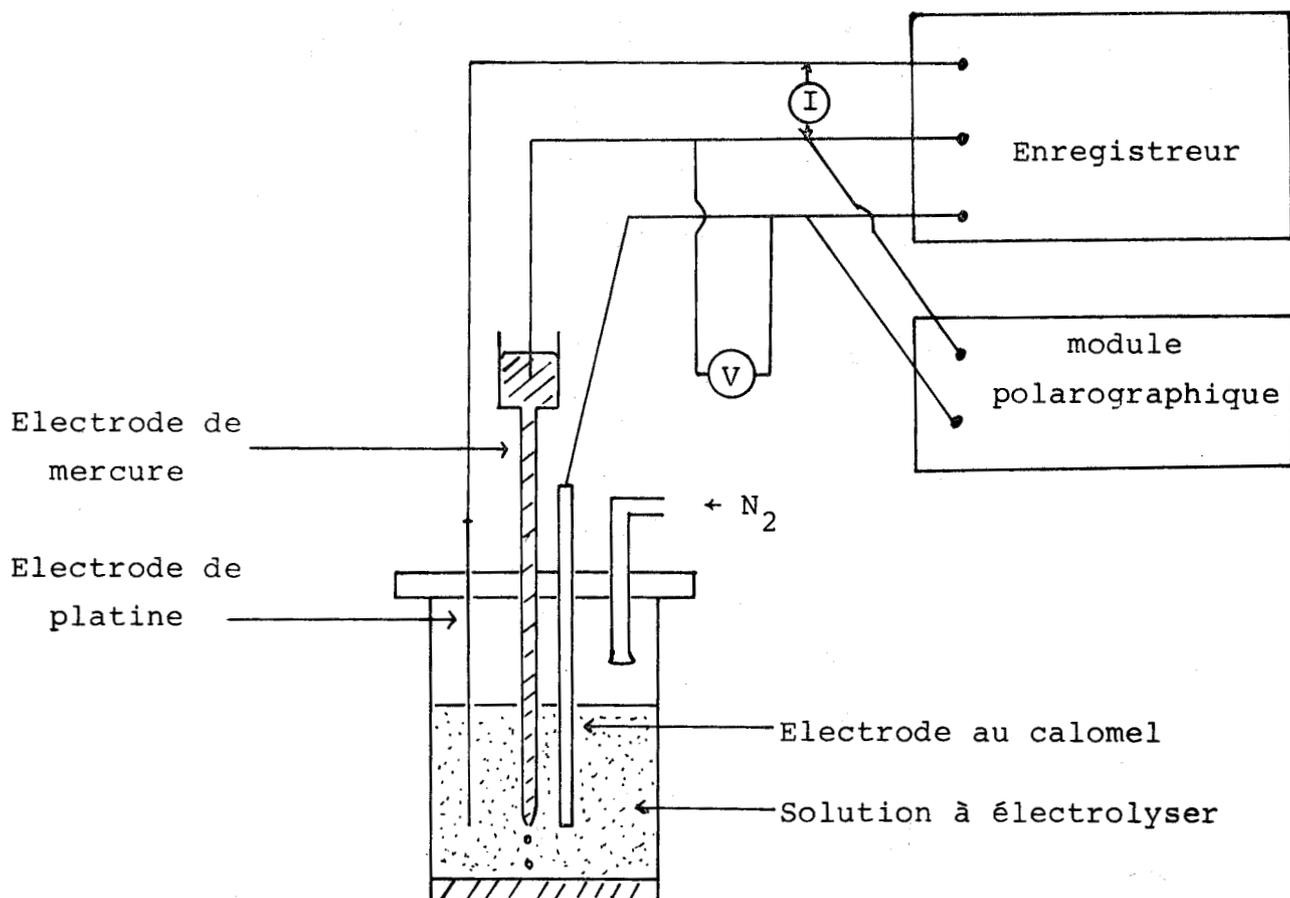


FIG. I - Schéma du montage polarographique à trois électrodes

La différence de potentiel est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence ; l'intensité est mesurée entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail.

L'intensité est une fonction du potentiel appliqué ⁽³⁾, la courbe ainsi obtenue est appelée polarogramme.

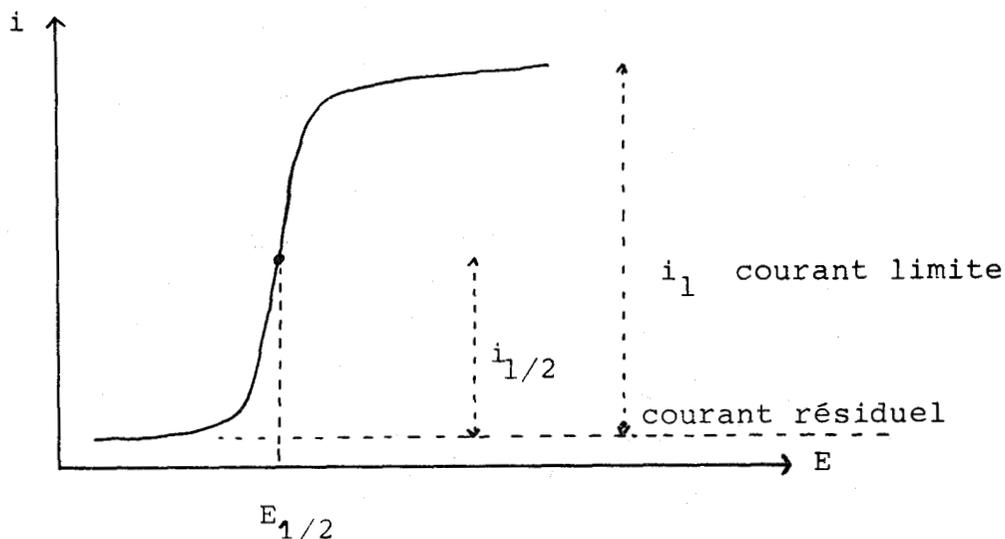


FIG. II - Polarogramme

Le potentiel de 1/2 vague $E_{1/2}$ est la valeur du potentiel pour laquelle un point de la courbe atteint la valeur moitié du courant limite. Ce potentiel est caractéristique des composés électrolysés au même titre que le maximum d'absorption en spectroscopie ultra-violette. L'intensité dépend de la concentration, elle est comparable à l'absorbance.

II - SCHEMA REACTIONNEL

De nombreux résultats concernent la réduction de cétones en milieu protique. P. ZUMAN, notamment, a envisagé quelques études afin d'examiner les effets de substitution (séries de benzophénones méta et para substituées ⁽⁴⁾, de benzyl phényl cétones ⁽⁵⁾ substituées en α du carbonyle). Ces résultats sont

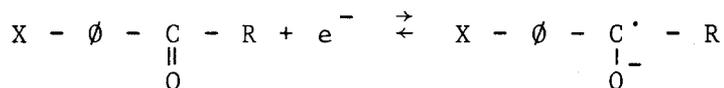
peu exploitables en raison de l'influence du milieu acide. La plupart de ces études menées surtout pour élucider les cinétiques des réactions électrochimiques n'ont que rarement trait à l'influence des substitutions, en outre, l'interprétation est dans ce cas compliquée par l'intervention des ions H^+ , ce qui conduit à des résultats dépendant fortement du pH du milieu ; de plus, la diversité des solvants rend difficile toute comparaison.

A notre connaissance, une étude d'ensemble s'intéressant à la fois à des substitutions sur le noyau aromatique et à des modifications de la chaîne conjuguée, les populations étant étudiées dans des conditions expérimentales identiques, n'a jamais été envisagée.

Les discussions sont plus faciles en milieu aprotique (le diméthylformamide par exemple) ou en solution fortement basique sauf pour les cétones possédant un hydrogène en α , qui peuvent dans ce milieu s'énoliser.

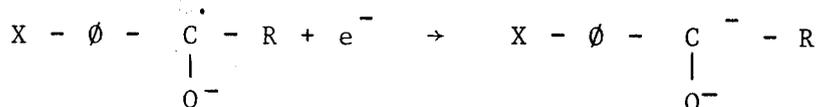
Un schéma général de la réduction électrochimique a, dans ce cas, été proposé par SIMONET (6) : la réduction s'effectue en deux stades consommant chacun un électron.

La première vague correspond à la formation d'un radical anion



En réalité, il y a délocalisation de ces différentes charges sur toute la molécule.

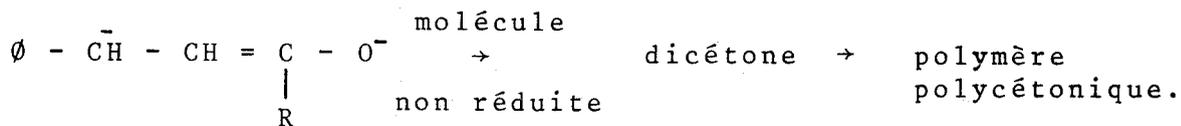
L'étape suivante conduit, par fixation d'un second électron sur ce radical, à un dianion.



Pour les styrylcétones, SIMONET (8) indique également un schéma de réduction en deux stades successifs consommant chacun un électron :



Conformément à l'étude de WAWZONEK et GUNDERSEN (9), il semble que l'on puisse envisager la réaction du dianion sur une molécule non réduite

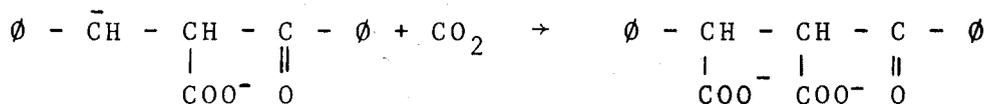
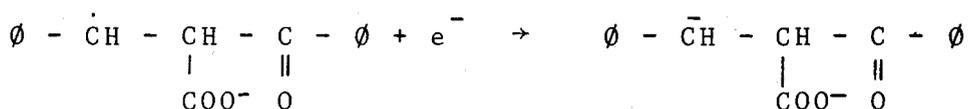
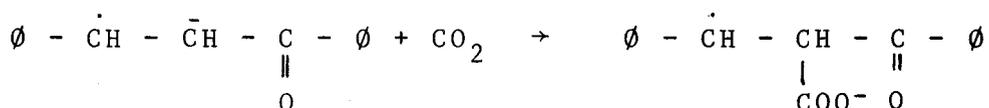
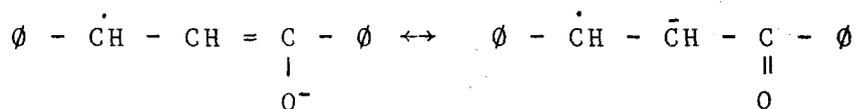


Ce polymère a pu être isolé dans le cas de la réduction de la benzalacétophénone.

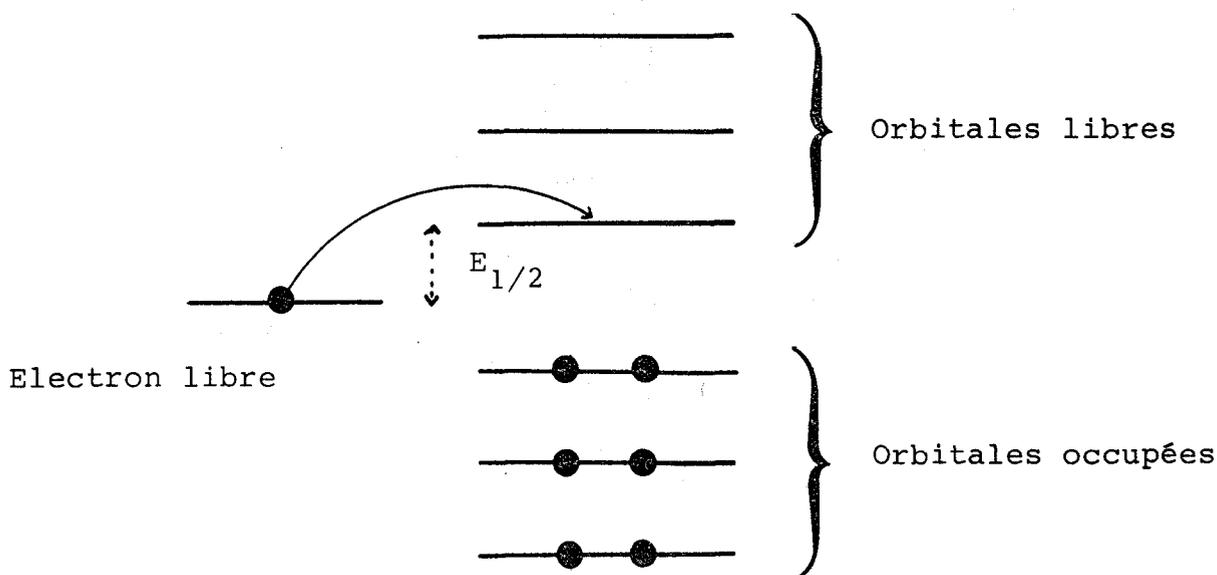
De tels résultats ont été vérifiés en électrochimie préparative à potentiel contrôlé (8).

$\emptyset - \text{CH} = \text{CH} - \overset{\cdot}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - R$	Produits isolés	Rendement en dicétone (%)
R = CH ₃	polymère	0
R = nC ₃ H ₇	polymère + dicétone	25
R = tC ₄ H ₉	dicétone	95

L'existence de ce radical anion comme intermédiaire de réduction a été mise en évidence par une électrolyse en présence d'iodure de potassium et de gaz carbonique (9). L'iodure de potassium utilisé comme sel support limite la réduction au premier stade. Dans ces conditions, un acide est isolé sous forme de son sel.



Dans les deux cas, la première vague de réduction correspond à la fixation d'un électron sur la molécule, cet électron va se fixer sur l'orbitale libre de plus bas niveau. On peut donc, par cette méthode, obtenir des informations sur l'énergie de cette orbitale.



Cette voie d'accès aux perturbations transmises par la chaîne, au groupe réductible carbonyle, sera justifiée dans la mesure où, pour l'ensemble des structures étudiées, les termes de solvation pourront être tenus pour constants.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les potentiels de 1/2 vague, pour le premier stade de réduction, sont rassemblés dans le tableau II.

Le solvant utilisé est le diméthylformamide purifié selon les techniques habituelles (distillation sous azote à pression réduite et séchage sur tamis moléculaire).

Le sel support, utilisé en concentration de 0,1 M, est l'iodure de tétraméthylammonium ou de tétrabutylammonium (purifié par recristallisation dans l'acétate d'éthyle).

Les cétones ont été distillées ou recristallisées dans l'éthanol et séchées dans une étuve à vide. Elles sont utilisées à une concentration de 10^{-3} M.

Les polarogrammes ont été enregistrés sur appareil "Heathkit" (hauteur de mercure 50 cm, soit un débit de 1 goutte par 5 secondes) (fig. III et IV).

Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturé avec une précision de 20 mV.

Quelques valeurs du potentiel de 1/2 vague ont déjà été signalées dans la littérature (¹⁰), (¹¹), (¹²) et (¹³). Dans tous les cas, elles concordent avec nos résultats lorsqu'il y a identité de solvant.

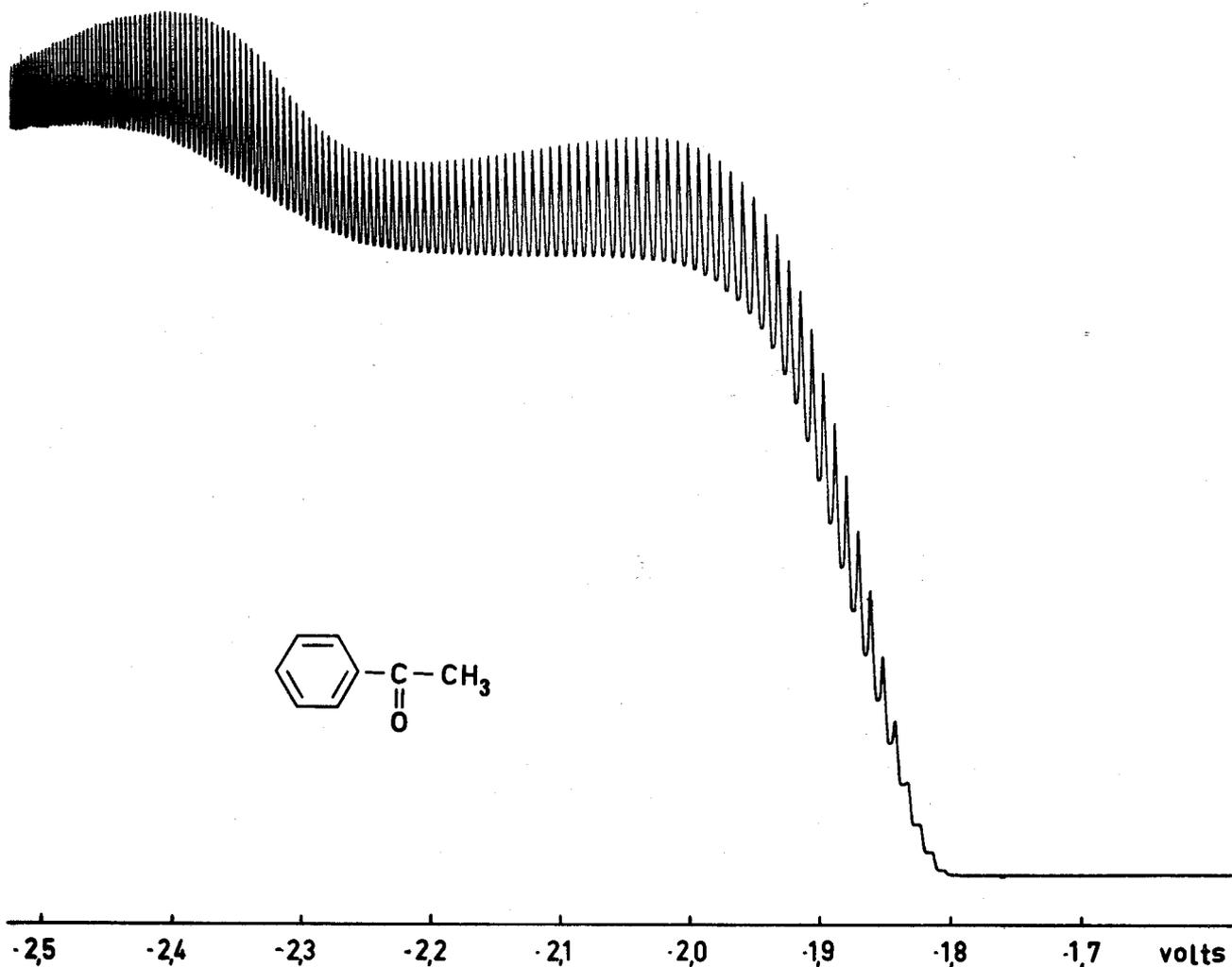


FIG. III - polarogramme de l'acétophénone
dans le D M F anhydre



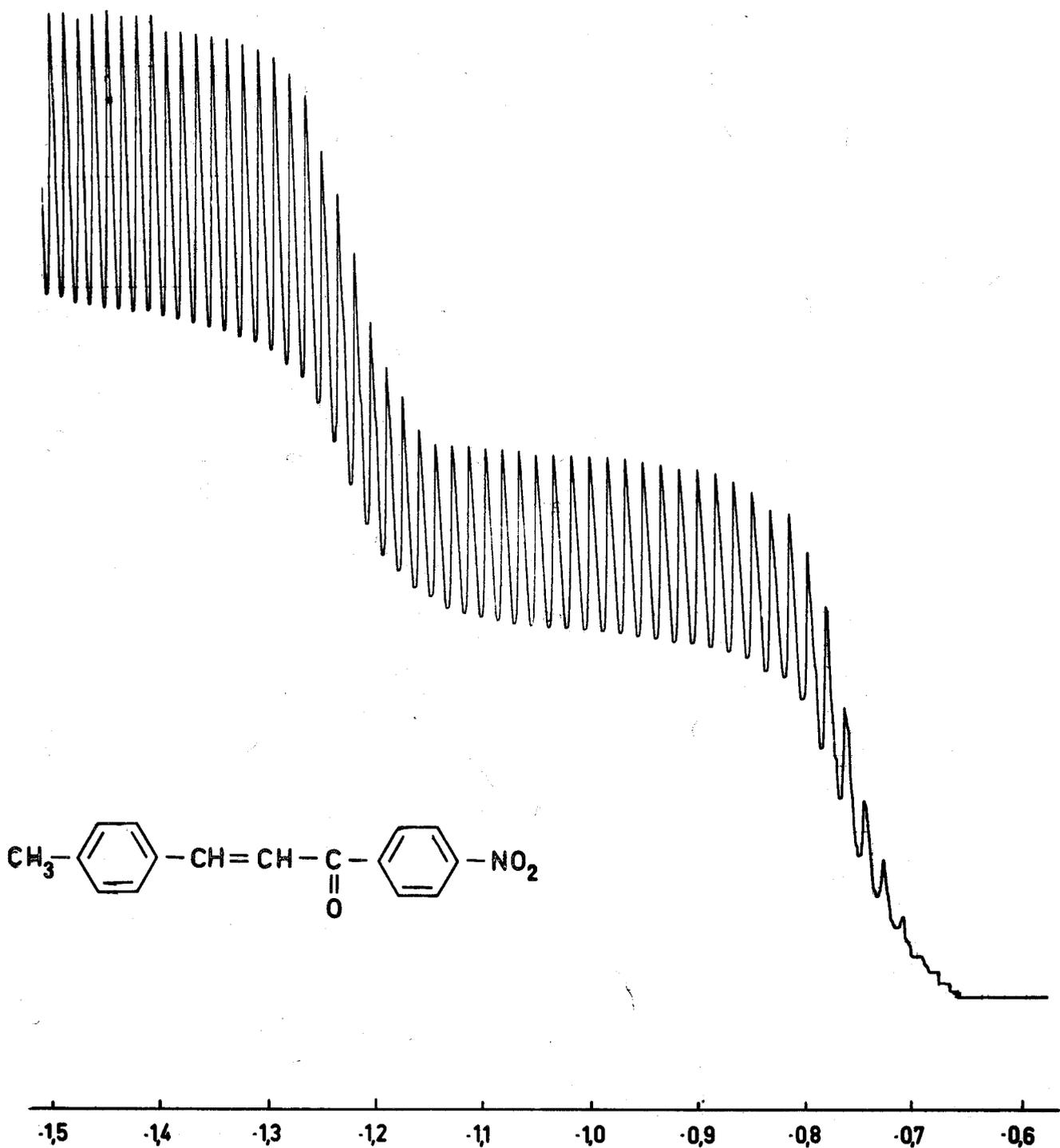


FIG. IV - polarogramme de la méthyl 4 nitro 4' chalcone dans le D M F anhydre



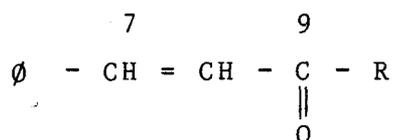
B - INTERPRETATION DES RESULTATS, ETUDE DES RELATIONS LINEAIRES
D'ENERGIE LIBRE

I - INTERPRETATION D'ENSEMBLE

a) La réduction, propriété du carbonyle

Ainsi qu'il a été indiqué, la première vague de réduction correspond à la fixation d'un électron sur la molécule. Compte-tenu de la structure conjuguée de ces composés, il y a évidemment délocalisation des charges apparues, mais un calcul d'orbitale moléculaire par la méthode L C A O H M O confirme que l'orbitale vide de plus basse énergie est fortement localisée sur le carbone du groupement carbonyle (environ 50 % pour les composés de structure $\emptyset - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R}$).

Pour la sous-population A

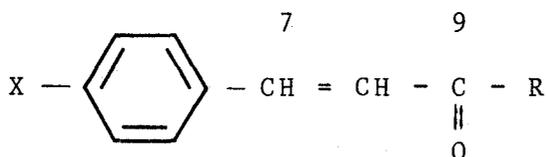


l'orbitale apparaît comme localisée pour environ 25 % sur le carbone 7 et 25 % sur le carbone 9. Il apparaît difficile dans ce cas de déterminer le centre de l'attaque nucléophile. Pourtant une étude des densités de charge pour ces mêmes carbones (tableau III) nous montre que de ces deux sites réactifs, le carbone du carbonyle est le plus positif ; donc bien que l'orbitale soit localisée à pourcentage égal sur ces deux carbones, l'attaque de l'électron doit se faire sur le carbone 9, centre porteur de la charge la plus positive.

Remarque : Pour des composés aromatiques nitrés, la réduction du groupement NO_2 est observée à un potentiel variant de 0,7 à 0,9 volt (¹⁴). De même, nous enregistrons pour nos différentes structures la réduction de ce groupement à un potentiel voisin de 0,7 volt (fig. IV) donc très nettement avant la réduction du carbonyle.

TABLEAU III

DENSITE DE CHARGE SUR LES CARBONES 7 et 9 POUR LA STRUCTURE

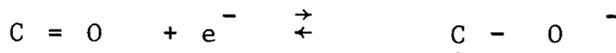


X	R	Densité sur le carbone 7	Densité sur le carbone 9
H	CH ₃	0,9034	0,6662
OMe	CH ₃	0,9023	0,6679
H	∅	0,9080	0,7535
H	tBu	0,9063	0,6144
OMe	tBu	0,9052	0,6159

La réduction polarographique est donc une propriété caractéristique du carbonyle ; pour la sous-population B l'orbitale vide sur laquelle va se fixer l'électron est localisée pour moitié sur ce groupement fonctionnel, pour la sous-population A le carbone 9 est le plus positif.

b) Influence de la substitution et de la conjugaison

En accord avec le schéma réactionnel suivant :



On vérifie que :

1) la présence de substituants donneurs à proximité du carbonyle ou susceptibles d'interaction avec lui par effet mésomère relève en valeur absolue le potentiel de 1/2 vague ; pour les substituants attracteurs, l'effet est inverse.

Le tableau IV nous permet de vérifier cette constatation pour les composés d'une même famille différemment substitués sur le noyau benzénique.

TABLEAU IV

INFLUENCE DU SUBSTITUANT SUR LE POTENTIEL DE 1/2 VAGUE

FAMILLE	X = OMe	X = H	X = NO ₂
$\phi - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{H}$	-1,97	-1,79	-1,35
$\phi - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	-2,08	-1,89	-1,48
$\phi - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \phi$	-1,45	-1,35	-1,13
$\phi - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	-1,68	-1,58	-1,23

Plus le potentiel de réduction est élevé en valeur absolue, plus la réduction est difficile ⁽²⁾ ; c'est ce que nous constatons lorsque les substituants sont donneurs. Ceci est en accord avec le caractère électrophile du carbone du

carbonyle. La liaison C = O étant polarisée dans le sens $\text{C}^{+\delta} - \text{O}^{-\delta}$

un substituant donneur va diminuer la charge positive de ce carbone donc diminuer la facilité d'attaque de l'électron qui est dans ce cas l'agent nucléophile.

Une confirmation de ces observations peut être recherchée en comparant les potentiels de 1/2 vague et la densité de charge sur le carbone 9 (fig. V). Si on observe une variation monotone ($E_{1/2}$, d), l'absence de corrélation stricte peut être due à une évaluation approchée de la densité électronique pour les dérivés nitrés. La méthode de calcul L C A O H M O utilisée pour obtenir ces valeurs tient compte surtout des effets mésomères. Ceci est peu important sur des composés pour lesquels l'effet inductif est faible devant l'effet mésomère, mais dans le cas du substituant Cl et NO₂ où l'effet inductif est voisin de l'effet mésomère, cette lacune n'est plus négligeable. Nous pouvons obtenir une idée de ces effets en comparant les valeurs de σ_i (¹⁵) caractérisant l'effet inductif à celles de σ_R (effet mésomère) (tableau V).

TABLEAU V

Substituants	σ_i	σ_R
NO ₂	+ 0,63	+ 0,49
Cl	+ 0,47	- 0,30
Me	- 0,05	- 0,21
OMe	+ 0,23	- 1,00

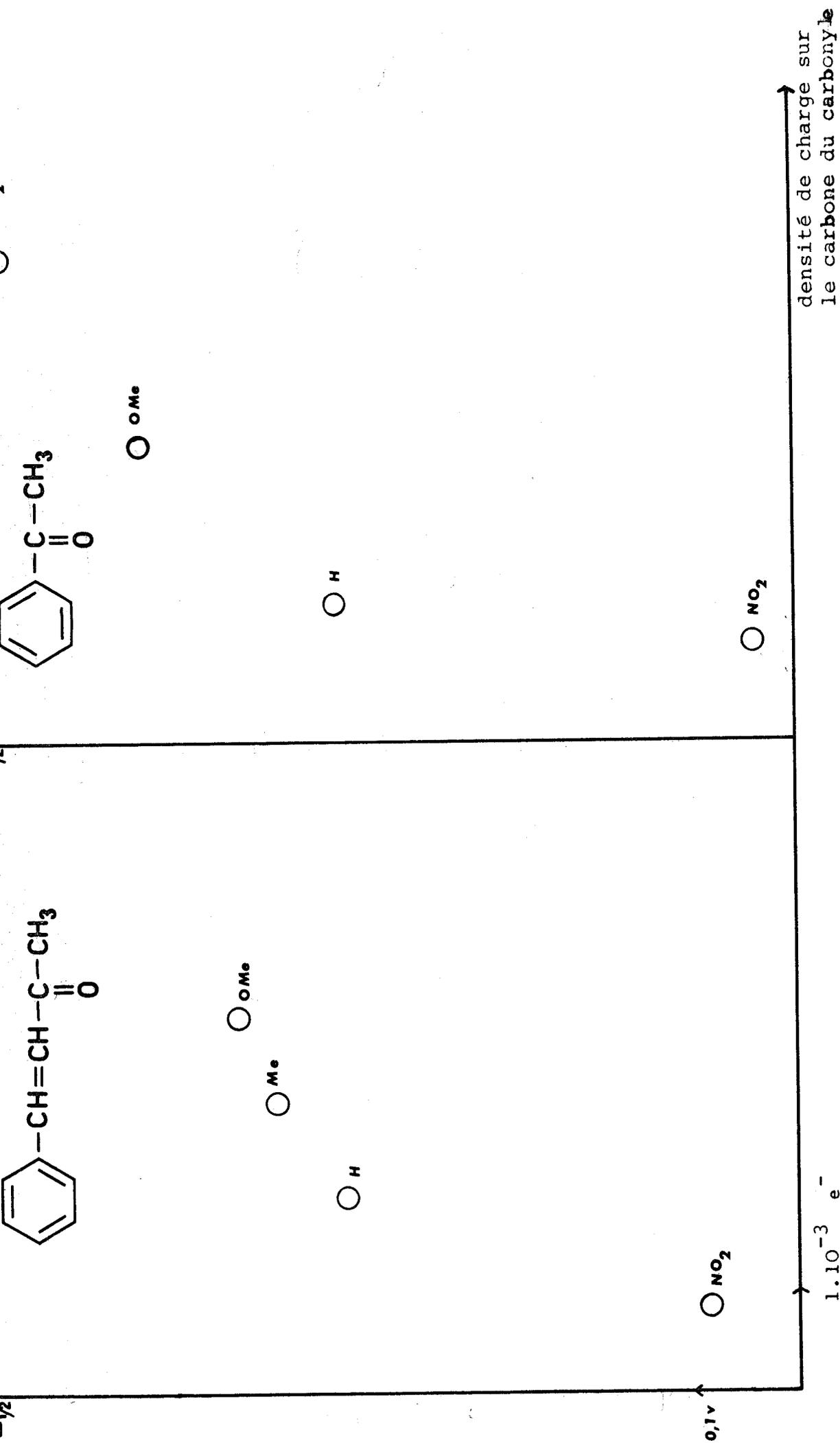


FIG V - Corrélation entre le potentiel de 1/2 vague et la densité de charge sur le carbone du carbonyle



De même pour les sous-populations A et B (R variable, X fixe) la présence de substituants donneurs à proximité du carbonyle relève en valeur absolue le potentiel de réduction.

Sous-population B		Sous-population A	
Structure	$E_{1/2}$	Structure	$E_{1/2}$
$\phi - \text{C}(=\text{O}) - \text{H}$	-1,79	$\phi - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{H}$	-1,46
$\phi - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$	-1,89	$\phi - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$	-1,58
$\phi - \text{C}(=\text{O}) - \text{tBu}$	-2,05	$\phi - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{tBu}$	-1,63

2) Parallèlement un accroissement du territoire de conjugaison, qui permet une stabilisation plus grande du radical anion entraîne un abaissement en valeur absolue du potentiel de 1/2 vague.

Structure	$E_{1/2}$
$\phi - \text{C}(=\text{O}) - \text{H}$	-1,79
$\phi - \text{C}(=\text{O}) - \phi$	-1,73
$\phi - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \phi$	-1,35

Avant d'aborder un essai de corrélation par les méthodes de la chimie quantique, les résultats seront discutés au moyen des relations linéaires d'énergie libre.

Seront envisagées successivement :

- l'influence des substituants portés par le noyau aromatique ou directement portés par le carbonyle

- l'influence mutuelle d'une de ces substitutions sur la sensibilité relative à l'autre type de perturbation.

II - INTERPRETATION DES RESULTATS AU MOYEN DES RELATIONS LINEAIRES D'ENERGIE LIBRE

a) Influence des substitutions sur le noyau

La description des effets électroniques des substituants au niveau des propriétés physiques ou chimiques pour des systèmes aromatiques substitués a été interprétée au moyen de relations linéaires d'énergie libre ($\rho_X \sigma_X$) utilisant les constantes de substituants σ_X de HAMMETT pour un grand nombre de systèmes (¹⁶).

Dans cette écriture :

σ_X est une constante qui traduit les effets électroniques du substituant X

ρ_X mesure la sensibilité du système aux perturbations créées par les substituants.

Les valeurs des σ_X de HAMMETT (¹⁷) ont été déterminées au moyen d'une réaction témoin : mesure de la constante de dissociation des acides benzoïques. Il a été posé, par définition pour cette réaction de dissociation dans des conditions données (solvant : eau à 25°C), $\rho = 1$. On a donc

$$\log K_X - \log K_H = \sigma_X$$

K étant la constante de dissociation.

Ceci permet de définir une échelle de σ pour les substituants

TABLEAU VI

Valeurs des σ de HAMMETT

(:)
(Substituants :)
(en position 4 :	σ
(:)
(-----	-----
(:)
(NO ₂ :	0,78
(:)
(Cl :	0,22
(:)
(H :	0
(:)
(Me :	-0,17
(:)
(OMe :	-0,27
(:)
(:)

A l'intérieur de chacune des sous-populations A_i et B_i , les potentiels de 1/2 vague sont reliés aux constantes σ de HAMMETT des substituants introduits sur le noyau aromatique.

D'autres jeux de constantes de substituants ont été définis (σ^+ de BROWN (¹⁸), σ^- (¹) etc..). Ils s'appliquent à des réactions où le rôle respectif des effets mésomères et inducteurs diffère profondément de celui qu'il joue dans la réaction de dissociation des acides benzoïques utilisée pour la définition de σ (exemple : importance des interactions de résonance dans les réactions de solvolysse).

Dans notre cas, on remarque en particulier que l'emploi des constantes de substituants σ^+ de BROWN conduit, dans les mêmes conditions, à des corrélations distinctes pour des substituants attracteurs ou donneurs d'électron.

De même l'emploi des σ^- pour le groupement NO_2 ainsi que le propose P. ZUMAN (¹⁹) $1,27 < \sigma_p^- < 1,40$ ne se révèle pas plus satisfaisant.

Si l'utilisation des paramètres σ de HAMMETT semble ainsi plus intéressante, le traitement du groupe Me_2N présente quelques difficultés, la valeur σ_p pour ce substituant est encore mal définie.

Ainsi ZUMAN indique

$$- 0,21 < \sigma_p \text{ NMe}_2 < - 1,05 \quad (19)$$

On remarquera que l'ensemble de nos résultats semble cohérent avec la valeur

$$\sigma_p = - 0,60$$

qui est d'ailleurs celle retenue par JAFFE (¹) dans une revue extensive de l'emploi des relations $\rho \sigma$.

Le faisceau de ces corrélations :

$$-E_{1/2 X} = - \rho_X \sigma_X + \text{Cte} \quad (a)$$

$$\text{Cte} = -E_{1/2 H} \quad \text{potentiel de 1/2 vague du dérivé non substitué}$$

est indiqué dans les figures VI et VII et les diverses valeurs de ρ_X ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau VII.

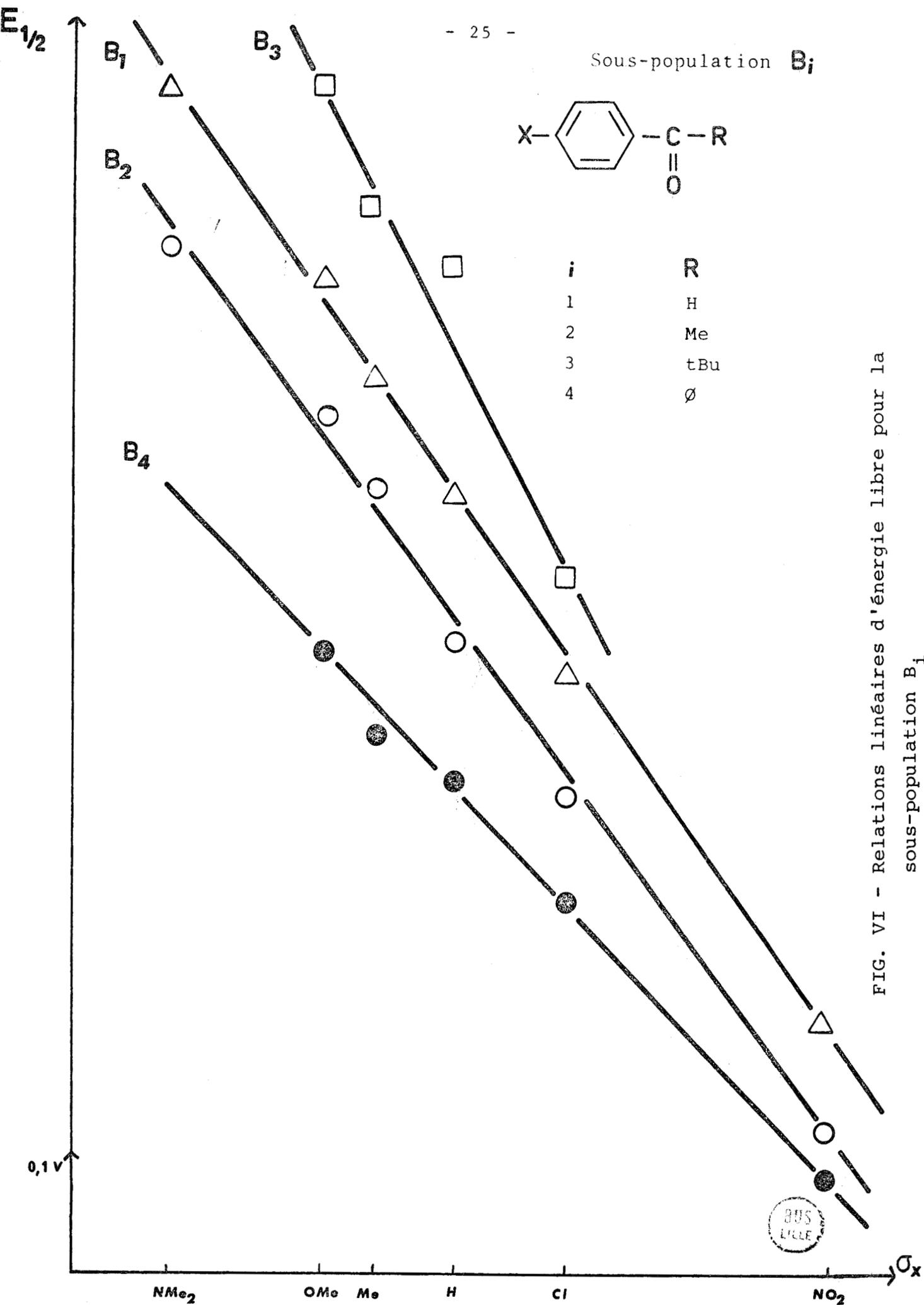
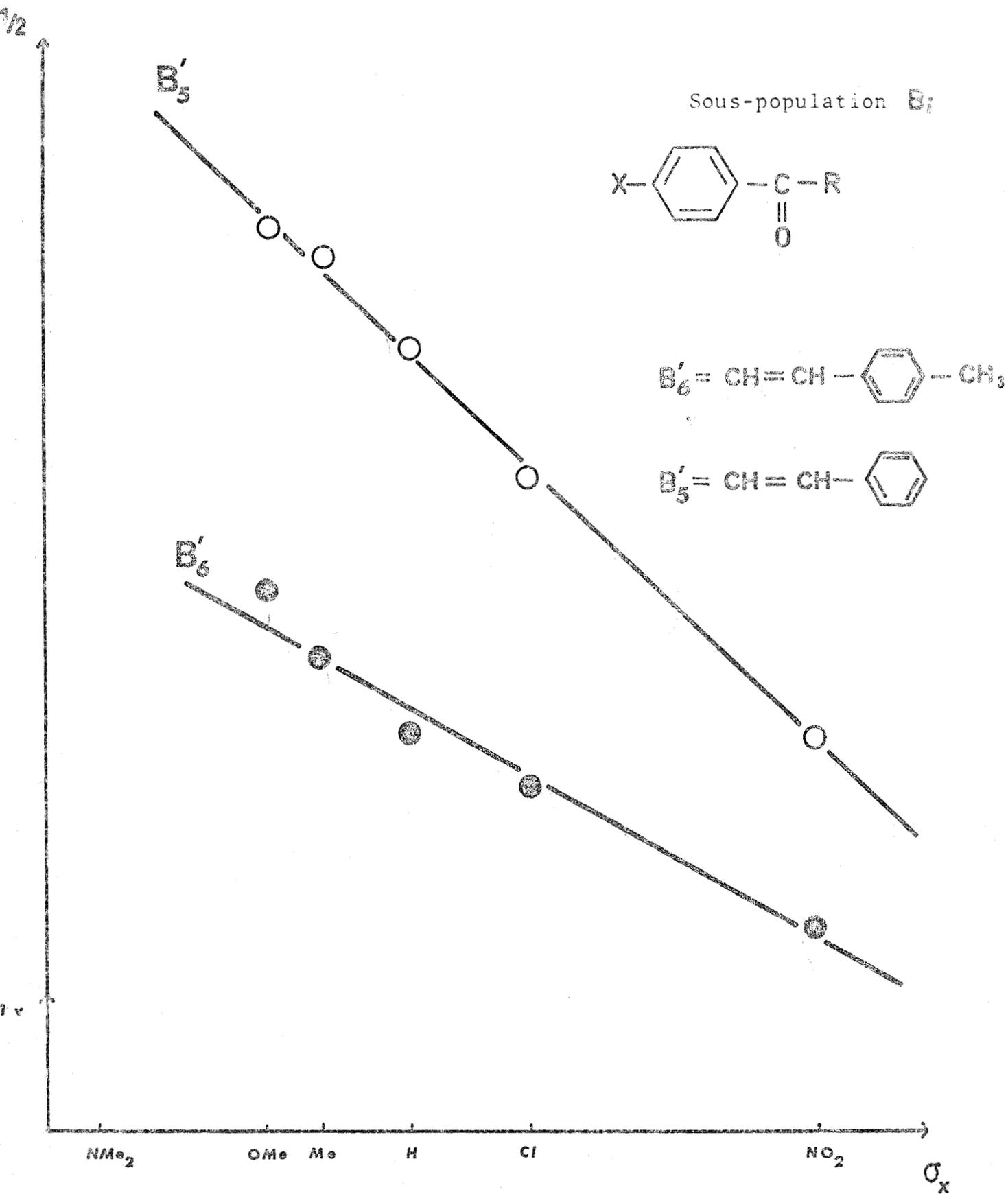


FIG. VI - Relations linéaires d'énergie libre pour la sous-population B_i



BUS
LILLE

FIG. VI bis - Relations linéaires d'énergie libre pour la sous-population B_i .

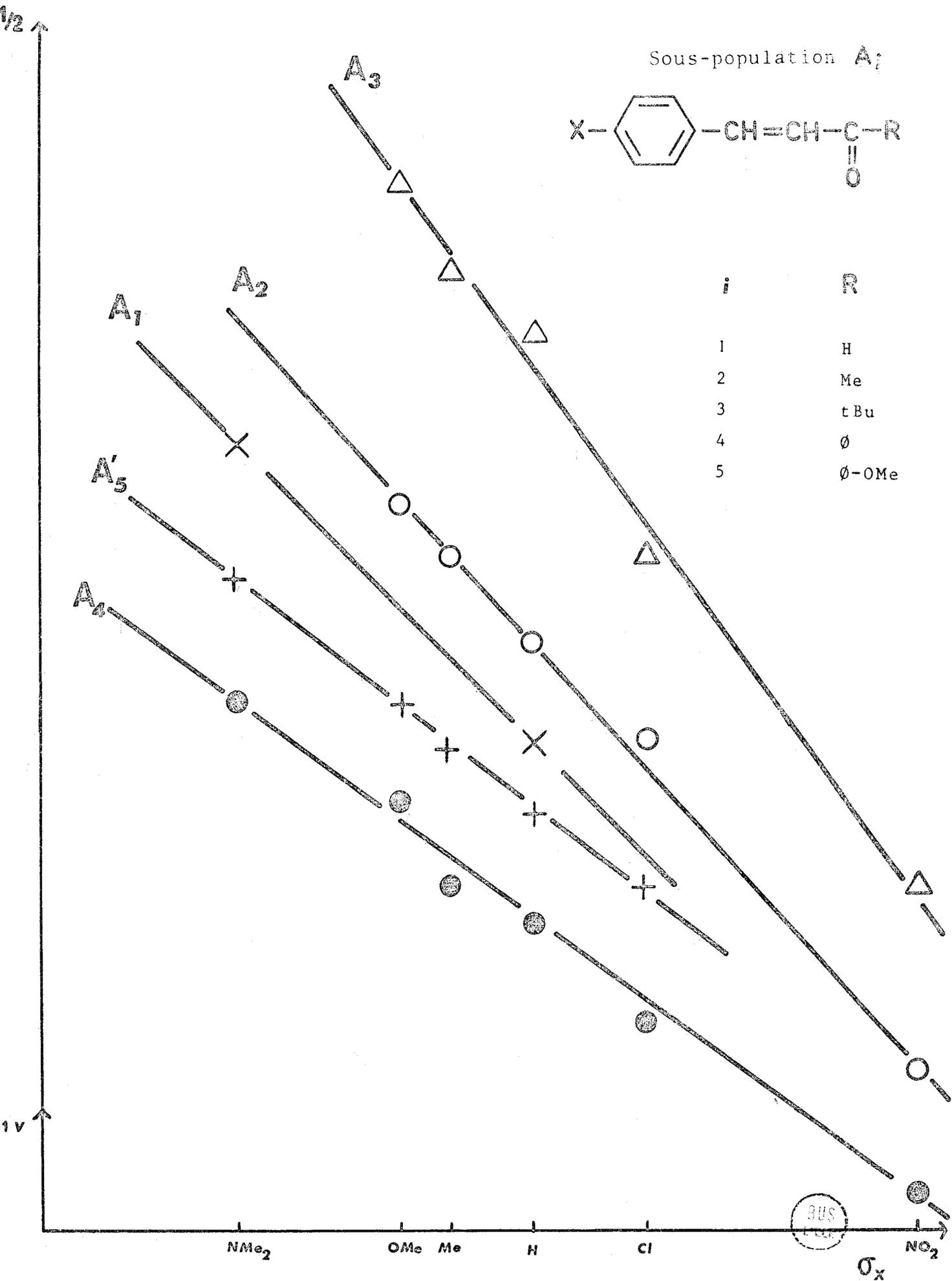
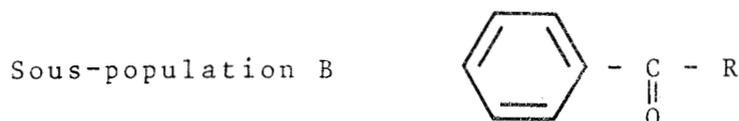
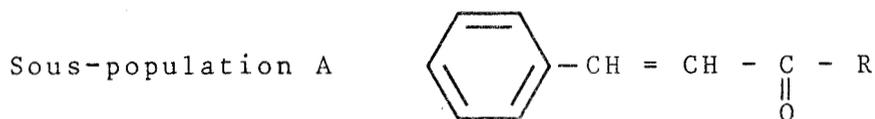


FIG. VII - Relations linéaires d'énergie libre pour la sous-population A_i .

TABLEAU VII

Relations ρ_X σ_X



Familles	R	ρ_X	Coefficient de corrélation	Nombre de points
A ₁	H	0,40		2
A ₂	Me	0,435	0,996	5
A ₃	tBu	0,545	0,996	5
A ₄	∅	0,294	0,994	6
A' ₅	∅ - OMe	0,304	0,998	4
B ₁	H	0,578	0,998	6
B ₂	Me	0,552	0,997	6
B ₃	tBu	0,779	0,975	4
B ₄	∅	0,408	0,997	5
B' ₅	CH = CH - ∅	0,380	0,999	5
B' ₆	CH = CH - ∅ - Me	0,235	0,983	5

Remarque : Des corrélations ($E_{1/2}$, σ_X) ont déjà été relevées, dans plusieurs cas, par ZUMAN, en milieu aqueux (¹⁹).



On remarquera que les valeurs des paramètres de réaction obtenues au cours de cette étude dans le D M F anhydre sont supérieures aux valeurs relevées dans les milieux protiques. La sensibilité aux effets de substitution apparaît donc exaltée dans le milieu aprotique, considéré ici.

Toute discussion détaillée sur les valeurs de ρ_X est difficile puisqu'il faut tenir compte aussi du sel support.

Aucune étude systématique n'a été envisagée, toutefois en milieu aqueux, ZUMAN relève pour les benzalacétones

X - \emptyset - CH = CH - C - Me, les résultats suivants :

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

$\rho_X = 0,20$	en présence de	BrN(Me) ₄	0,25 M
et $\rho_X = 0,40$	"	de Cl NH ₄	0,25 M

Dans notre cas

$\rho_X = 0,43$	Br N(Et) ₄	0,1 M
-----------------	-----------------------	-------

Les résultats numériques sont trop fragmentaires pour autoriser une discussion où interviennent :

- la nature du solvant
- le pH
- le sel support

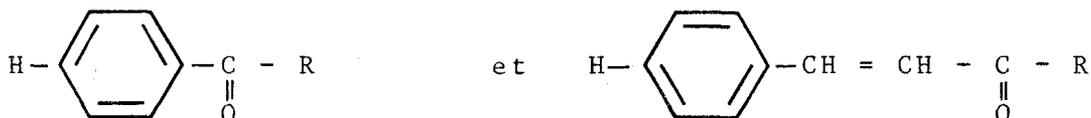
Nous nous bornerons donc à discuter seulement nos résultats relatifs à des conditions expérimentales identiques dans un solvant où les influences de pH n'interviennent pas.

b) Influences des substitutions sur le carbone du carbonyle

Parallèlement aux influences exercées par les substituants portés par le noyau aromatique, les interactions avec les

groupes liés au carbone du carbonyle affectent de façon sensible les potentiels de 1/2 vague.

Ces influences peuvent être étudiées à X constant dans les sous-populations A et B, par exemple au niveau des dérivés non substitués



R : variable

L'importance des effets stériques étant faible pour toutes les molécules considérées, même pour R = tBu, ainsi que le prouvent les spectres d'absorption ultra-violette et de plus, l'agent nucléophile, l'électron, étant très petit, nous pouvons conduire l'analyse en se référant uniquement aux effets polaires des groupes R.

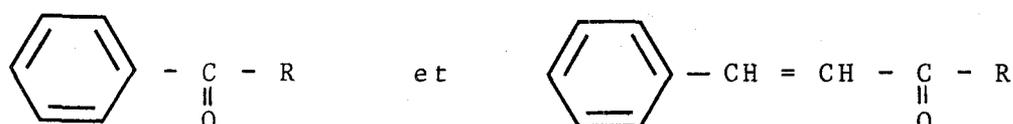
Ainsi, pour cinq structures du type $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ en milieu protique, ZUMAN (²⁰) avait proposé une relation linéaire entre les potentiels de 1/2 vague et les constantes σ^* de TAFT (²¹) des groupes R.

R = Me

Et, nPr, iPr (groupements alcoyles voisins)

∅

Nos résultats, relatifs à des solutions dans le DMF, conduisent à des corrélations semblables à la fois pour les structures



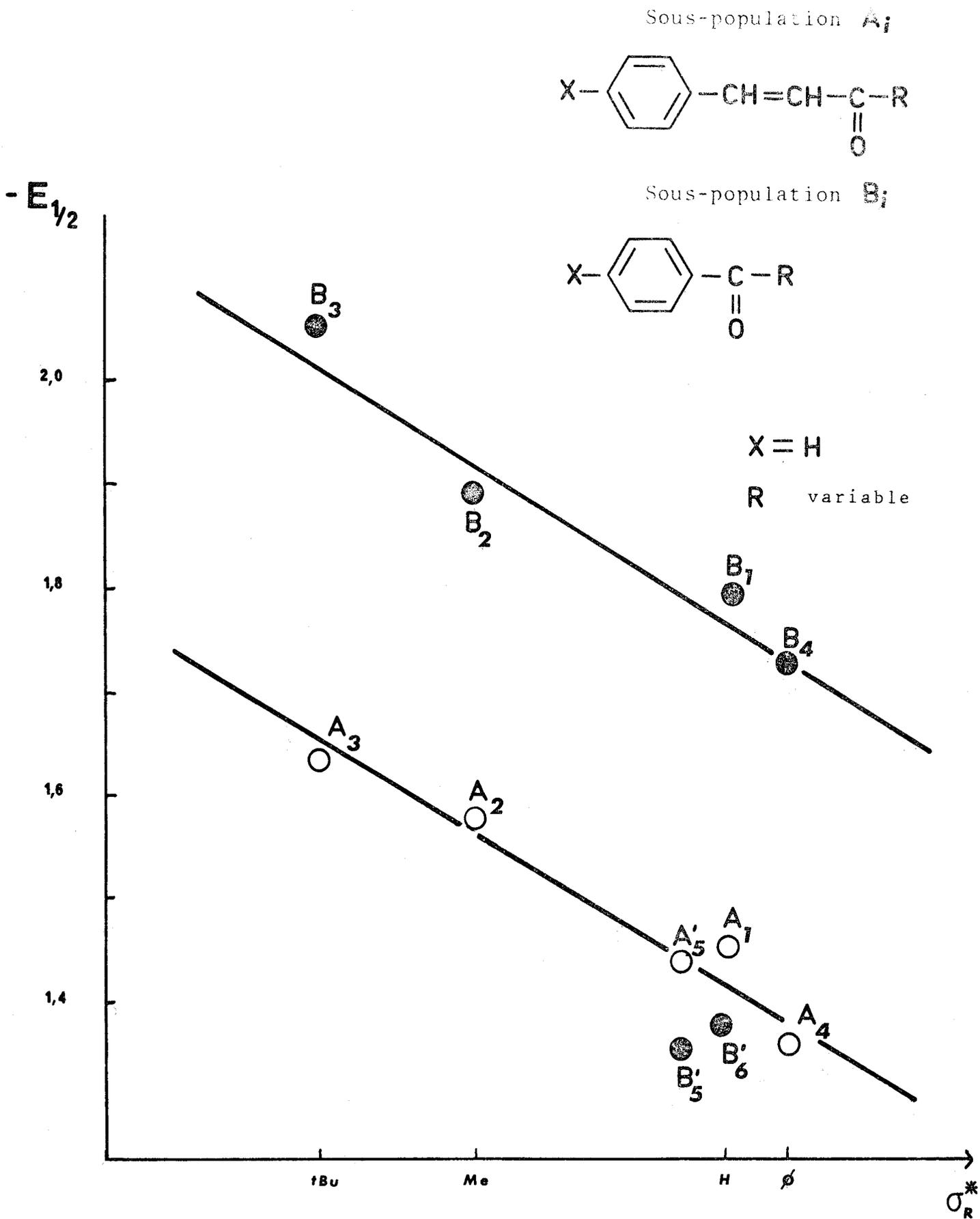
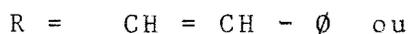


FIG. VIII - Relations linéaires d'énergie libre

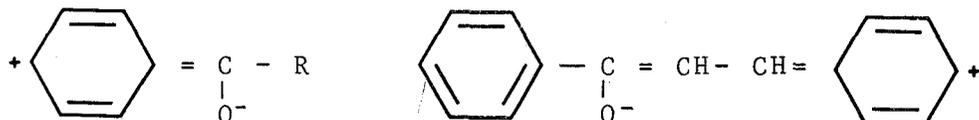


On remarquera cependant que la relation ($E_{1/2}, \sigma^*$) établie pour les dérivés de la sous-population A ($\text{O} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} - \text{R}$)
 \parallel
 O
 est valable pour l'ensemble des structures R = méthyle, alcoyle ou phényle. Au contraire, pour la population B ($\text{O} - \text{C} - \text{R}$), la
 \parallel
 O
 relation établie pour R = alcoyle ou phényle est en défaut si



Ce comportement n'est pas surprenant ; en effet, dans le premier cas, la conjugaison est toujours moins efficace entre le radical R et le carbonyle qu'entre le groupe $\text{CH} = \text{CH} - \text{O}$ et le carbonyle.

Dans le deuxième cas, au contraire, la conjugaison s'effectue préférentiellement avec le groupement R puisque ce groupement augmente le nombre de sites de conjugaison



Une confirmation de ces résultats a été recherchée en considérant simultanément les substitutions de part et d'autre du carbonyle, dans une relation ($E_{1/2}, \Sigma \sigma^*$) pour des composés de structure $\text{X} - (\text{D}) - \text{C} - (\text{D}') - \text{Y}$
 \parallel
 O

$$\Sigma \sigma^* = \sigma_{\text{D}}^* + \sigma_{\text{D}'}^*$$

L'ensemble des points figuratifs se répartit alors sur deux corrélations distinctes, de pente identique (fig. IX).

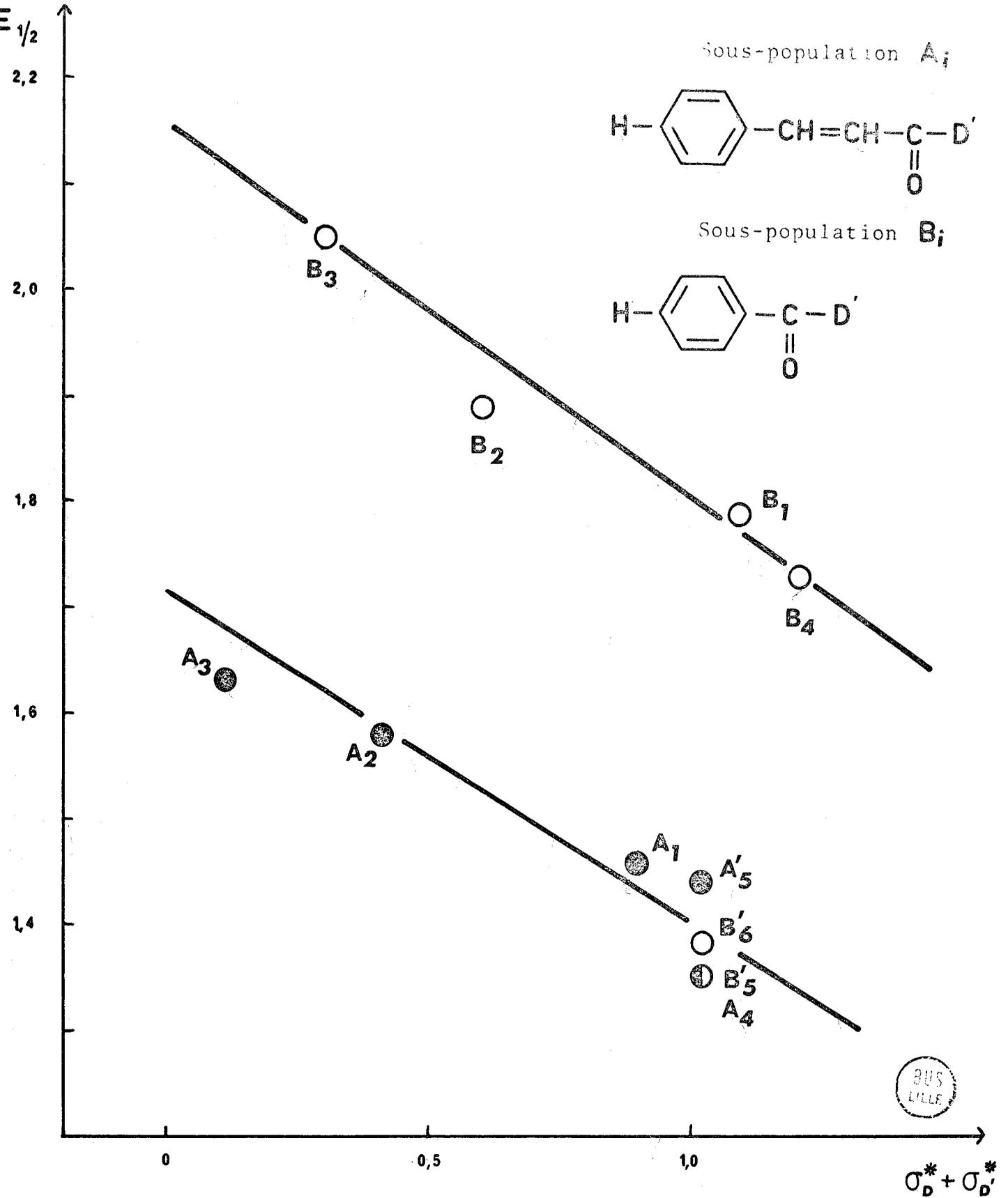
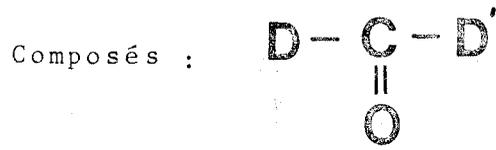


FIG. IX - Relations linéaires d'énergie libre

L'une, pour les dérivés comportant seulement un système benzoyle (points B₁, B₂, B₃, B₄) l'autre, pour les dérivés du type cinnamoyle, c'est-à-dire contenant l'enchaînement $\text{C} = \text{C} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ (points B'₅, B'₆, A₁, A₂, A₃, A₄, A'₅).

Les deux droites obtenues peuvent être représentées par deux équations linéaires :

$$- (E_{1/2})_H = 2,15 - 0,33 (\sigma_D^* + \sigma_{D'}^*) \text{ pour les composés comportant un système benzoyle}$$

$$- (E_{1/2})_H = 1,70 - 0,33 (\sigma_D^* + \sigma_{D'}^*) \text{ pour les composés comportant un système cinnamoyle}$$

Nous pouvons regrouper ces deux équations en une seule dans laquelle nous allons introduire un terme d'existence δ_1 .

$$\begin{aligned} \delta_1 &= 1 \text{ s'il existe un maillon cinnamoyle dans le composé} \\ \delta_1 &= 0 \text{ s'il n'existe pas de maillon cinnamoyle} \end{aligned}$$

$$- (E_{1/2})_H = (2,15 - 0,45\delta_1) - 0,33 (\sigma_D^* + \sigma_{D'}^*) \quad (b)$$

c) Conjugaison croisée, influence réciproque des substitutions de part et d'autre du carbonyle

Cette influence peut être décelée :

- soit au niveau de la sensibilité aux substituants R, lorsque la partie aryle de la molécule est modifiée ;
- soit au niveau de la sensibilité aux perturbations introduites sur le noyau selon la nature de R.

Pour une structure $\text{X} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R}$, la sensibilité à la

variation des effets de substitution par X est caractérisée par ρ_X , la sensibilité à la nature de R est notée par ρ_R^* .

ρ_X = pente des corrélations $E_{1/2}$, σ_X à R constant

$$\rho_X = \left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \sigma_X} \right)_R$$

ρ_R^* = pente des corrélations $E_{1/2}$, σ_R^* à X constant

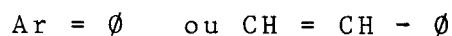
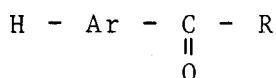
$$\rho_R^* = \left(\frac{\partial E_{1/2}}{\partial \sigma_R^*} \right)_X$$

Nous examinerons successivement l'influence de :

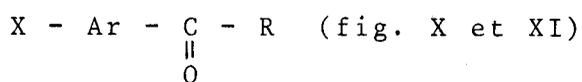
X sur ρ_R^*
R sur ρ_X

1) Influence de X sur la sensibilité aux perturbations introduites par le groupement R

De même que pour les composés :



on aboutit à des corrélations : $(E_{1/2})_X = \rho_R^* \sigma_R^*$ pour les composés



X fixe, R variable

On constate, après examen du tableau VIII qui rassemble les valeurs des paramètres de réaction ρ_R^* ainsi obtenus, une variation faible pour les modifications effectuées sur la partie aryle.

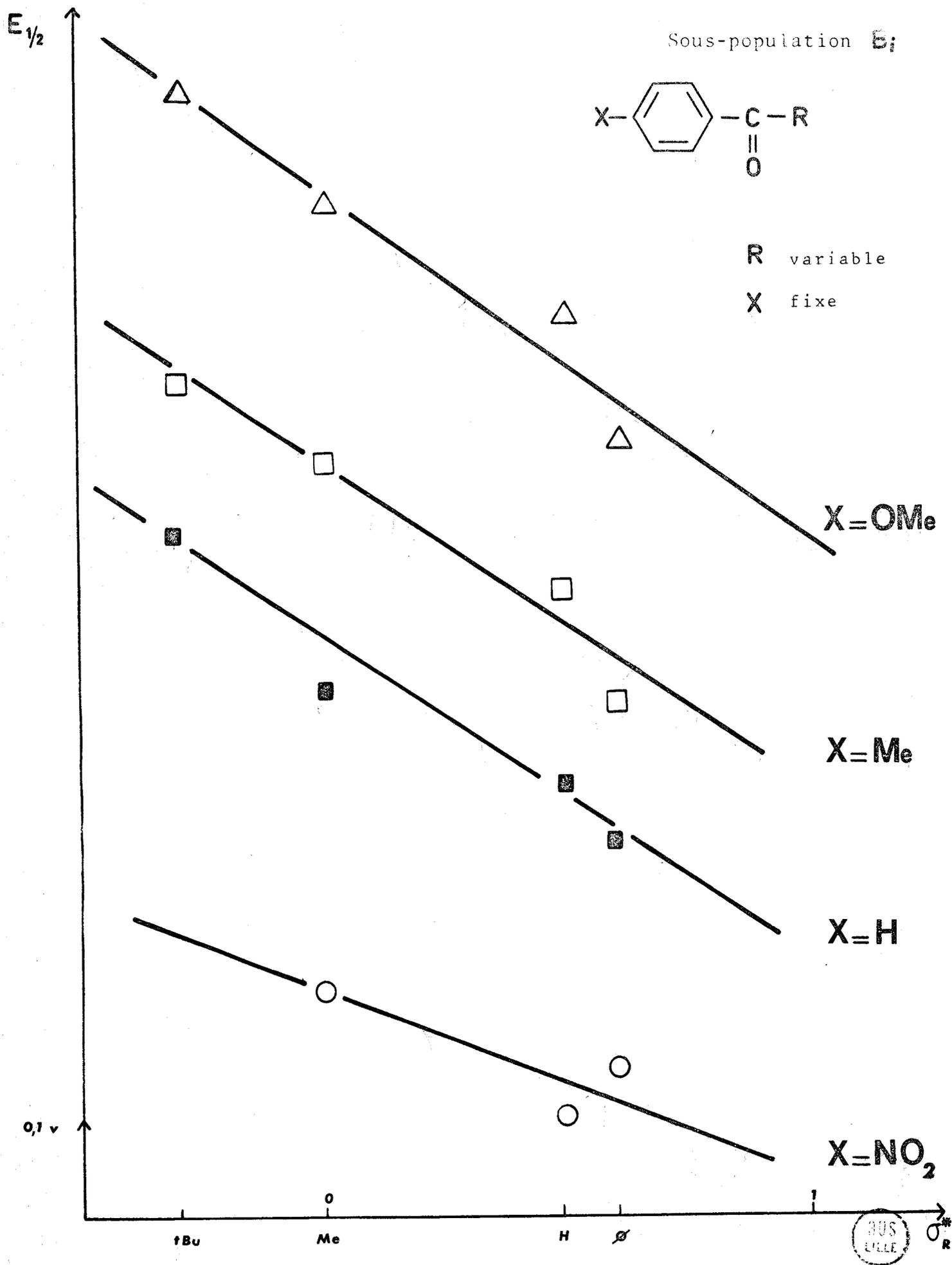


FIG. X - Relations linéaires d'énergie libre

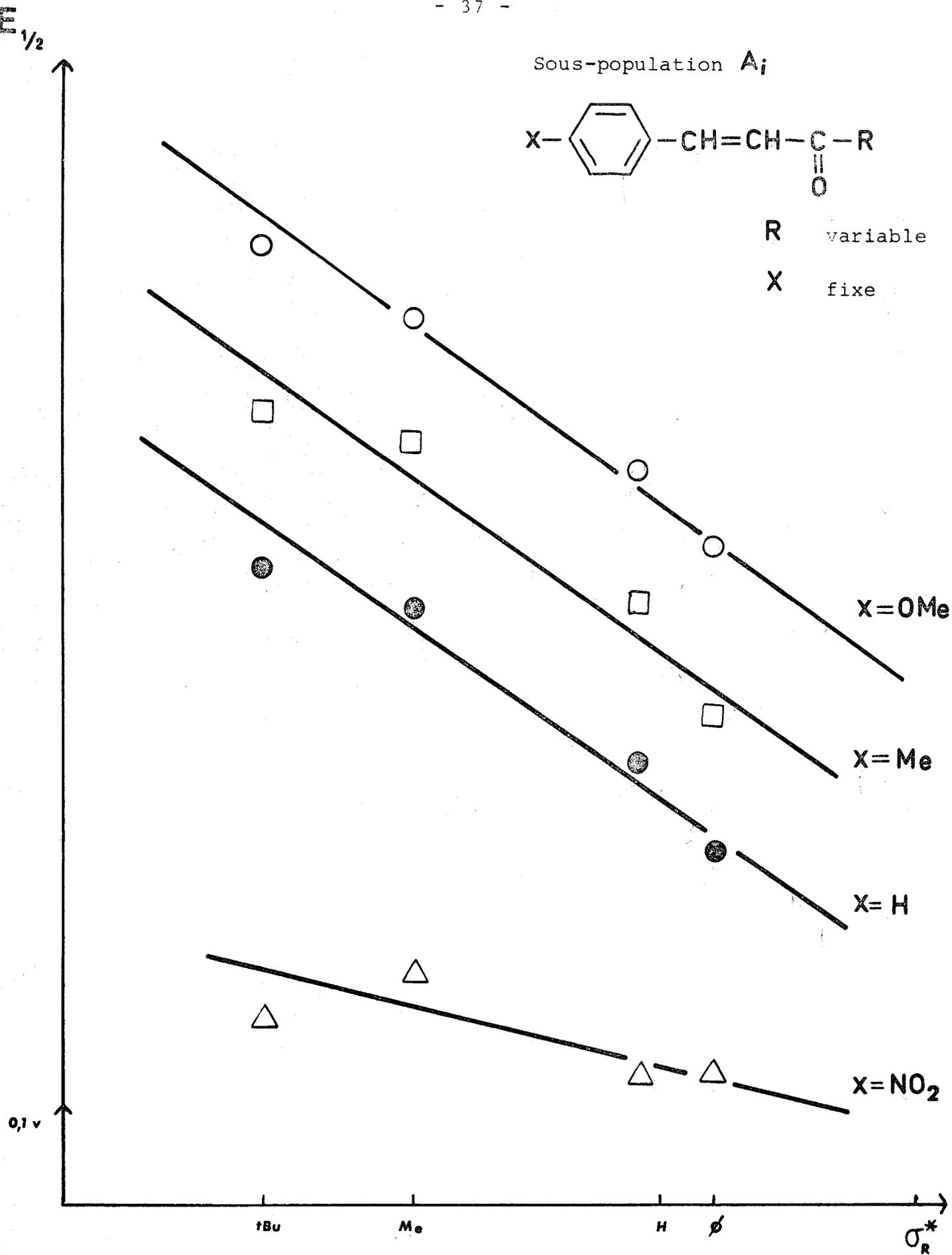


FIG. XI - Relations linéaires d'énergie libre

TABLEAU VIII

Valeurs des paramètres ρ_R^*
pour les composés X - Ar - C(=O) - R

X	Ar = \emptyset		Ar = CH = CH - \emptyset	
	ρ_R^*	Coefficient de corrélation	ρ_R^*	Coefficient de corrélation
OMe	0,36	0,96	0,33	0,99
H	0,33	0,98	0,31	0,98
NO ₂	0,20	0,84	0,11	0,80

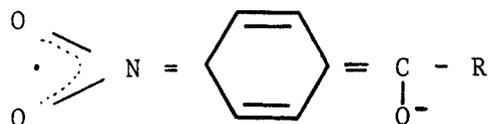
Ainsi ρ_R^* est très voisin pour :



De même ρ_R^* diminue très peu entre X = OMe et X = H

Plus spectaculaire est l'écrasement de la sensibilité ρ_R^* pour le substituant attracteur, X = NO₂.

Pour ce substituant, la forme mésomère suivante peut apparaître :



La branche X - C(=O) va donc stabiliser très fortement

le radical anion formé, l'influence de l'autre branche va donc

avoir un effet beaucoup plus faible.

L'oxygène étant moins basique que l'azote, une telle délocalisation n'a pas lieu pour le groupement OMe.

2) Influence de R sur la sensibilité aux perturbations introduites sur le noyau aromatique

Pour une structure donnée de la chaîne conjuguée ($\emptyset - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ ou $\emptyset - \text{CH} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$), l'influence du radical R lié au

carbonyle sur la sensibilité aux perturbations introduites dans le noyau est, au contraire des exemples précédents, très importante. On vérifie sur le tableau VII que le paramètre de réaction ρ_X augmente avec le caractère électrodonneur de R.

Une bonne corrélation linéaire apparaît entre les paramètres ρ_X et les constantes σ^* du substituant R lié au carbonyle pour les composés de la sous-population A (fig. XII).

Pour le sous-ensemble B, une telle tendance à la corrélation est aussi manifeste (fig. XII). Mais on note un écart important si $R = \text{CH} = \text{CH} - \emptyset$. Ceci peut être expliqué comme précédemment (§ b) par une possibilité de conjugaison préférentielle du CO avec le groupement R diminuant ainsi les interactions dans l'enchaînement X - Ar - CO.

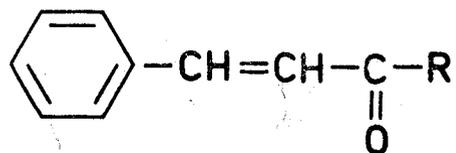
Nous pouvons mettre en équation cette influence de R sur les paramètres de réaction ρ_X caractérisant la sensibilité aux perturbations introduites sur le noyau.

Nous avons pour les composés X - Ar - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - R

$$\rho_X = 0,45 - 0,29 \sigma_R^* \quad (c) \quad \text{pour les familles } A_i$$

$$\rho_X = 0,60 - 0,39 \sigma_R^* \quad (d) \quad \text{pour les familles } B_i$$

Sous-population A_i



Sous-population B_i

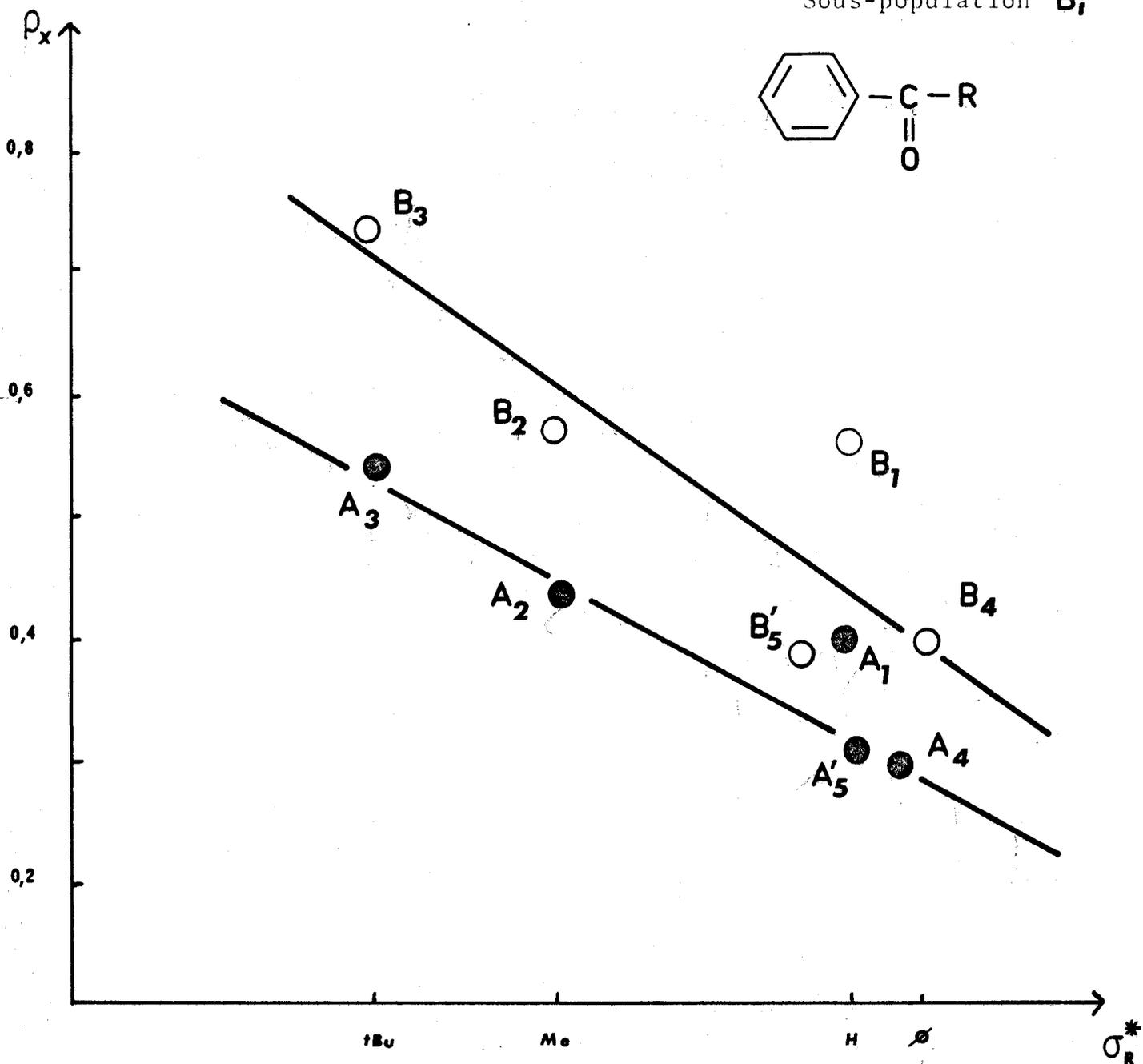
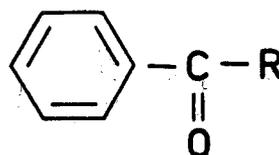


FIG. XII - Corrélations entre la sensibilité aux effets de substituants X et les valeurs des σ^* de TAFT

L'ordonnée à l'origine pour ces corrélations est la valeur de ρ_X pour la famille A_2 dans la relation (c) et celle pour la famille B_2 dans la relation (d). Il est normal de constater un rapport de 0,75 entre ces deux valeurs, de même qu'entre les pentes de ces corrélations ainsi que nous l'établirons dans le chapitre II relatif à la transmission des influences.

En tenant compte de ces remarques, nous pouvons définir une relation unique qui nous permettra de déterminer la valeur de ρ_X pour une famille quelconque.

$$\rho_X = 0,60 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_2) - 0,39 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_2) \sigma_R^* \quad (e)$$

δ_1 étant l'existence du groupe cinnamoyle

et $\delta_2 = 1$ si l'effet de substitution traverse la double liaison

$\delta_2 = 0$ " " ne traverse pas la double liaison.

3) Interprétation des effets : conjugaison croisée

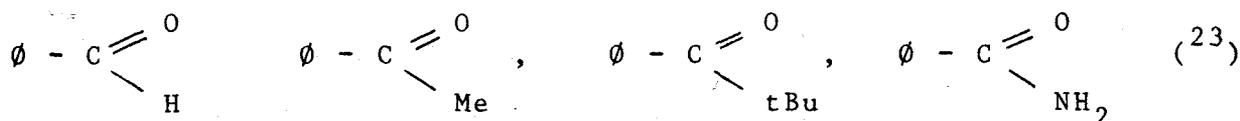
Nous avons établi que :

ρ_X croît avec le caractère donneur de R

ρ_R^* varie peu avec la nature de X, mais il chute sensiblement si X est électroaccepteur ($X = NO_2$)

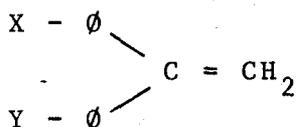
Ces résultats sont assez surprenants. En effet dans tous les exemples de conjugaison croisée, on a admis jusqu'alors qu'il n'y avait pratiquement aucune influence mutuelle des groupes non formellement conjugués (ici D et D' dans la structure D - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - D') (22).

Ainsi en absorption U.V., les effets de structure dans la série :



sont pratiquement constants entre le noyau et le groupe C = O, indépendamment de l'autre groupe lié au carbonyle.

Il en est de même dans la série des diphényléthylènes



où les groupes X et Y agissent au niveau des protons vinyliques indépendamment ⁽²⁴⁾ ainsi que l'a établi l'étude R. M. N.

D'ailleurs la non-additivité des effets décelée en bromation est imputable à l'ion carbonium formé, et non à l'état fondamental, et elle résulte de la compétition entre répulsions stériques et stabilisation par résonance ⁽²⁵⁾.

Nos résultats s'interprètent facilement si l'on admet que la stabilisation du radical anion formé peut s'effectuer selon les deux directions de développement issues du carbonyle.

Ainsi l'introduction d'un groupe NO₂ en X favorise la stabilisation par conjugaison (CO, Ar) ; l'influence de R sur le carbonyle est alors amoindrie d'où la sensibilité ρ_R^* plus faible de $(E_{1/2})_{\text{NO}_2}$ aux variations de R.

De même le passage R = H à R = CH = CH - O dans les structures $\text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R}$ se traduit par un accroissement de la conjugaison (R, C = O) au détriment de la conjugaison (O, C = O). Les interactions (O, C = O) étant moins efficaces, la sensibilité ρ_X aux perturbations introduites sur le noyau décroît. On explique de même l'exaltation de ρ_X lorsque le caractère donneur de R croît.

d) Relation entre $E_{1/2}$ et ρ_X

Pour des dérivés substitués du benzène X - \emptyset - A, ZUMAN (²⁶) a mis en évidence une tendance à la corrélation entre $(E_{1/2})_H$ pour les dérivés H - \emptyset - A et la sensibilité de A aux perturbations X dans la réaction de réduction.

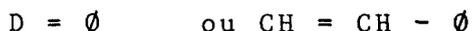
(A est un groupement fonctionnel réductible quelconque)

$$(E_{1/2})_H = f(\rho_X)$$

Dans le cas des composés de notre étude X - D - $\begin{matrix} C \\ || \\ O \end{matrix}$ - D'

$(E_{1/2})_H$ dépend des effets polaires de D et D'.

De même ρ_X dépend de la nature de D et de D'



On peut donc espérer dans ces conditions aboutir à une présentation unitaire dans une corrélation

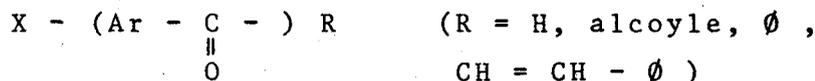
$$(E_{1/2})_H, \rho_X$$

On constate pourtant sur la fig. XIII, l'existence de deux corrélations de ce type, l'une pour les familles A_i et l'autre pour les familles B_i .

L'influence de D' sur les valeurs du paramètre de sensibilité ρ_X est différente pour les sous-populations A et B.

C - PSEUDO-ADDITIVITE DES EFFETS

Après avoir étudié l'influence réciproque des substituants X et R dans les structures



où le substituant R variait largement, il est intéressant d'étudier l'influence des variations plus fines de R. Ceci

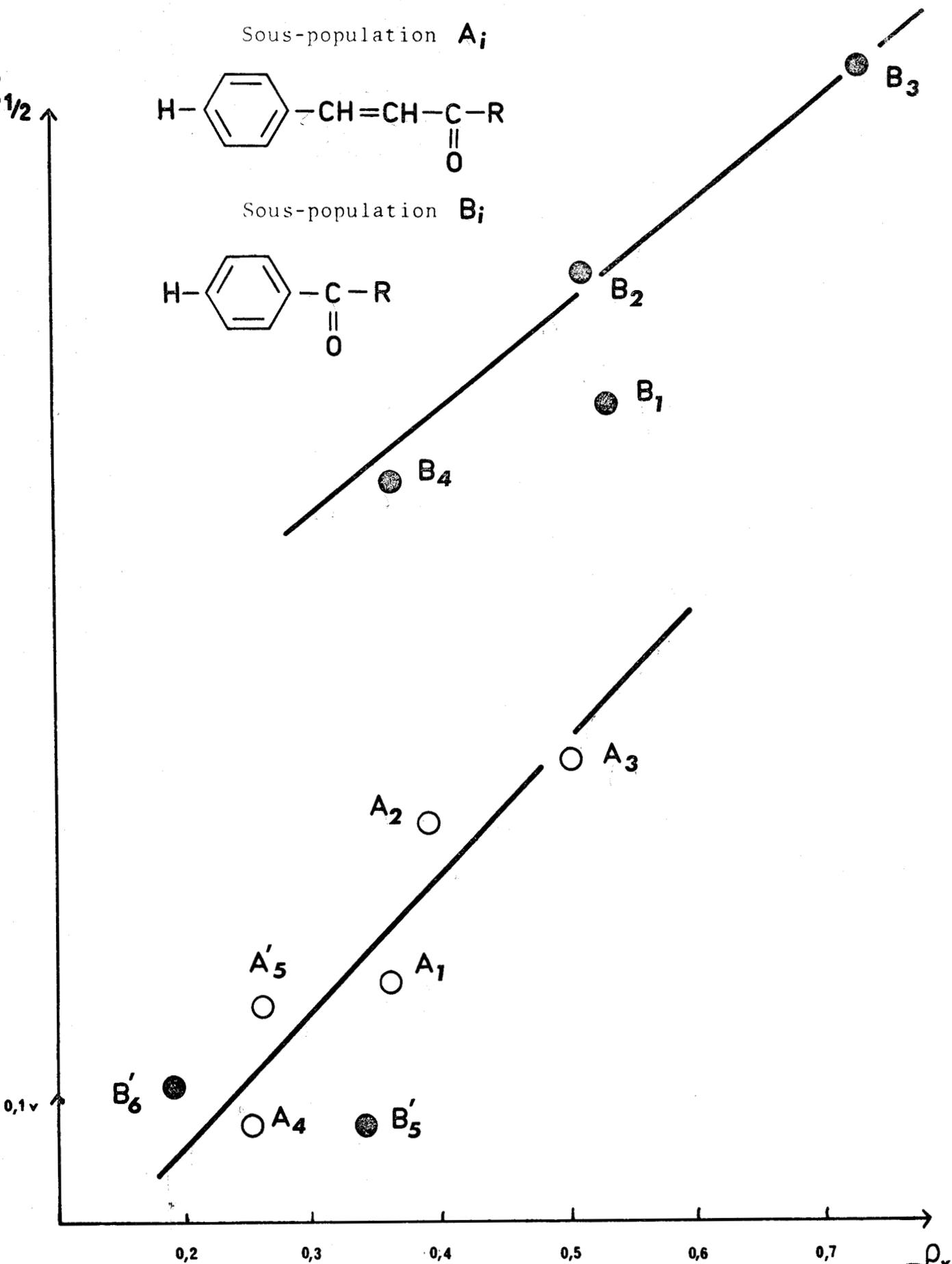
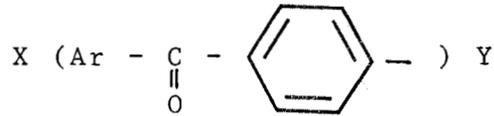


FIG. XIII - Tendence à la corrélation entre le potentiel de 1/2 vague des dérivés non substitués et la sensibilité aux effets des substituants X

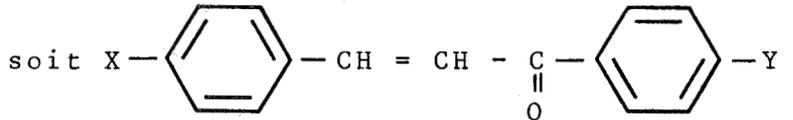
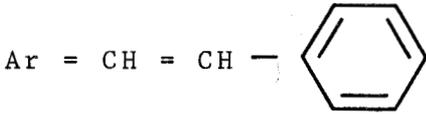
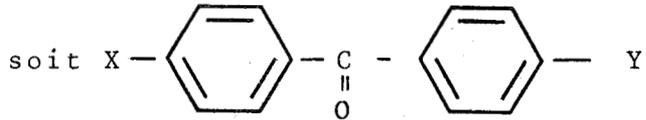
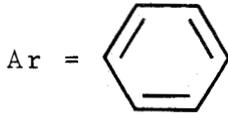


a été effectué en considérant deux autres sous-ensembles définis par un foyer différent.



←----- foyer-----→

X, Y variables

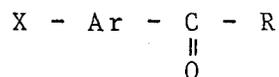


Pour le sous-ensemble défini par Ar = CH = CH - \emptyset , on vérifie que les corrélations $E_{1/2} = f(\sigma_X)$ pour Y constant (famille A₄, A'₅) ou $E_{1/2} = f(\sigma_Y)$ pour X constant (famille B₄, B'₅, B'₆) ont des pentes pratiquement identiques (tableau IX) à l'exclusion des composés comportant un groupement attracteur fort.

TABLEAU IX

Ar = CH = CH - \emptyset			
X fixe	ρ_Y	Y fixe	ρ_X
H	0,380	H	0,294
Me	0,35	OMe	0,304

Ce résultat n'est pas incompatible avec les observations précédentes relatives à des structures du type



où nous avons mis en évidence une variation nette de ρ_X avec σ_R^* . En effet, si Y varie de Y = OMe à Me et H, le paramètre de substituant σ_R^* pour $\emptyset - Y$ n'est que peu affecté

$$\begin{array}{ll} \sigma^* = 0,60 & \text{pour } \emptyset \\ \sigma^* = 0,50 & \text{pour } \emptyset - OMe \end{array}$$

Dans ces conditions, il est justifié d'admettre en première approximation que les substitutions sur les deux noyaux phényles agissent indépendamment.

Compte-tenu de cette additivité des effets, nous avons donc recherché une relation de la forme

$$(E_{1/2})_{XY} = Cte + \rho_X \sigma_X + \rho_Y \sigma_Y \quad \text{entre } E_{1/2} \text{ et les}$$

paramètres de substituants pour les groupes X et Y.

Pour les benzophénones Ar = \emptyset , l'ensemble des points expérimentaux s'ordonne dans la corrélation :

$$(-E_{1/2})_{XY} = 1,73 - 0,40(\sigma_X + \sigma_Y) \quad (\text{fig. XIV})$$

nombre de points : 8 coefficient de corrélation : 0,997

Pour les chalcones Ar = $\emptyset - CH = CH$, la corrélation précédente devient :

$$(-E_{1/2})_{XY} = 1,35 - (0,29 \sigma_X + 0,37 \sigma_Y) \quad (\text{fig. XV})$$

nombre de points : 18 , coefficient de corrélation : 0,994

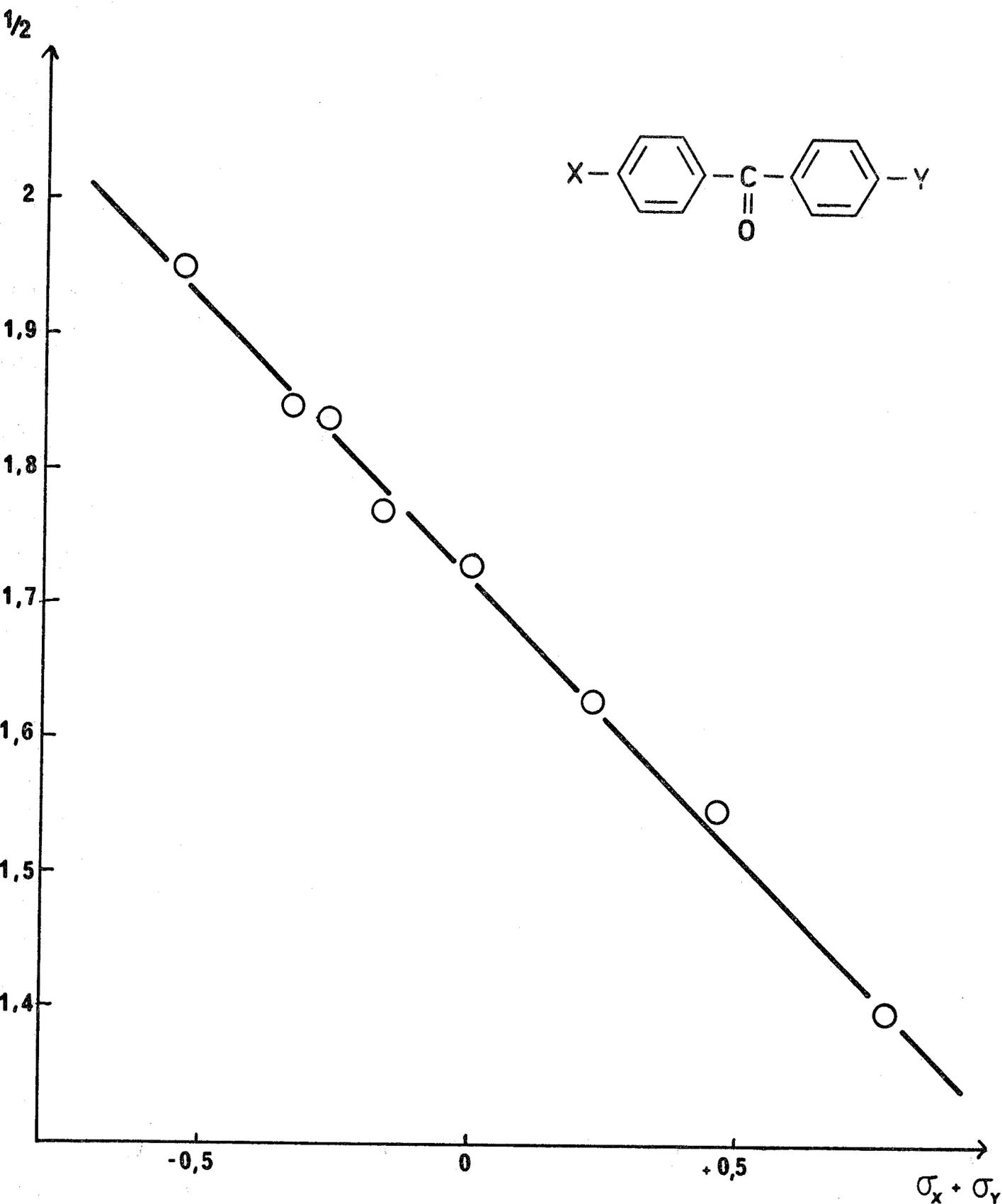


FIG. XIV - Corrélation : $-\log k_{1/2} = 1,73 - 0,40 (\sigma_x + \sigma_y)$



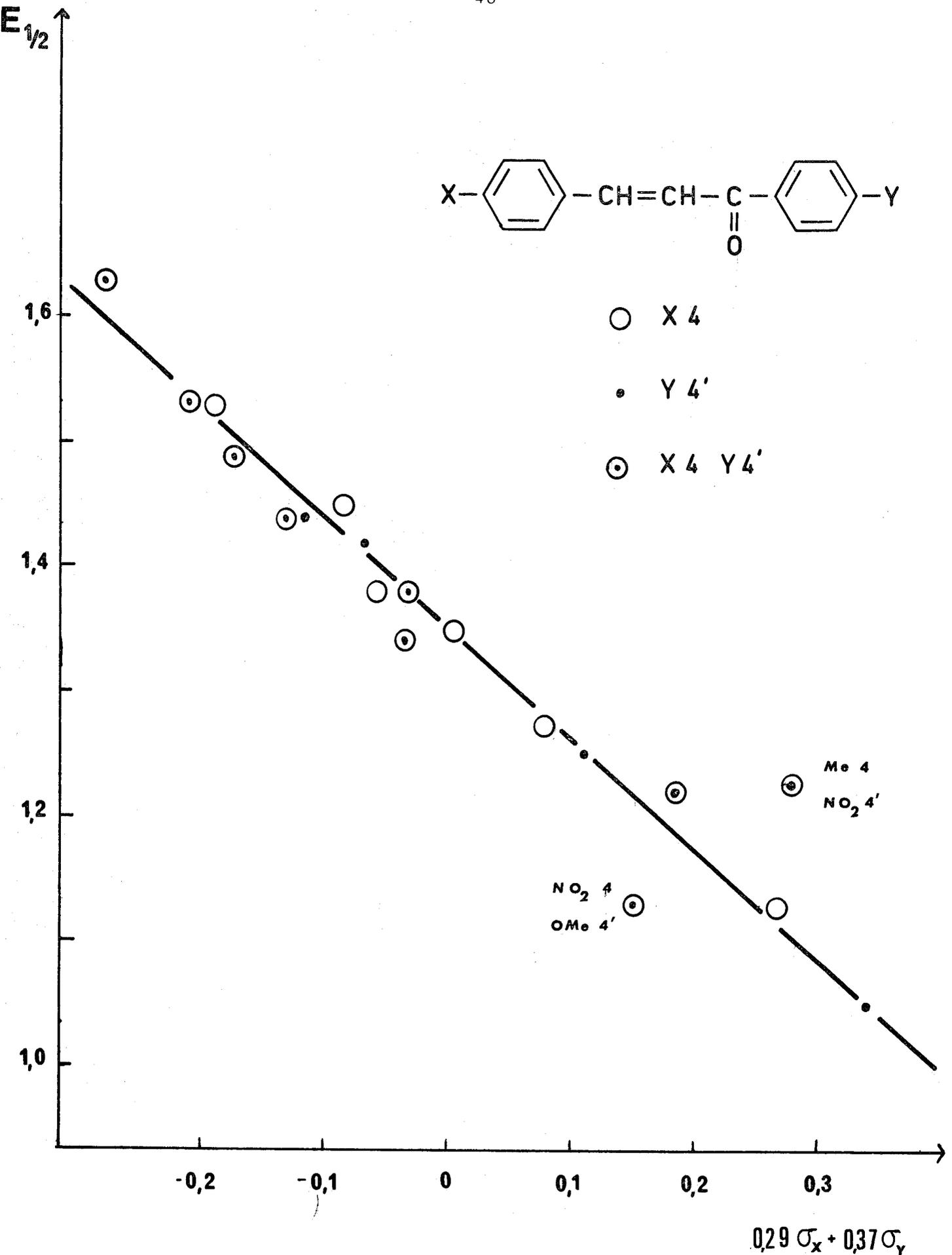


FIG. XV - Corrélation : $-E_{1/2} = 1,35 - (0,29 \sigma_x + 0,37 \sigma_y)$



Cette corrélation s'applique à la fois aux sous-populations

X = H	Y variable
X variable	Y = H
X variable	Y variable

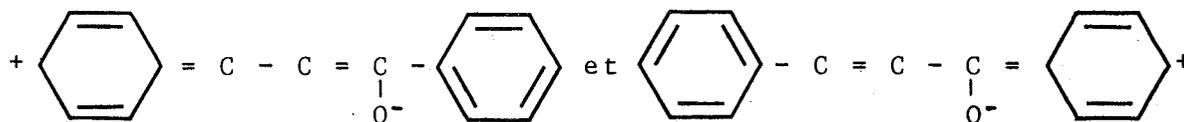
On remarque que les substitutions sur la partie cinnamoyle sont moins efficaces, de 25 % environ, que les perturbations exercées du côté benzoyle. Ce résultat confirme la valeur de 0,75 trouvée pour le coefficient de transmission d'une liaison éthylénique dans un système conjugué (chapitre II).

Par ailleurs, on remarque pour cette corrélation ($E_{1/2}$, $\Sigma \sigma$) la position anormale des points X = NO₂ Y = OMe, X = Me Y = NO₂.

Le radical anion formé peut être stabilisé par résonance avec la partie cinnamoyle ou à un moindre degré avec le benzoyle. L'introduction de X = NO₂ accentue la stabilisation par interaction avec la portion CH = CH - ϕ , la perturbation (Y = OMe) introduite sur l'autre noyau n'est plus efficace, ce qui est vérifié en comparant les potentiels de 1/2 vague pour :

X = NO ₂	Y = H	$E_{1/2} = - 1,13$
X = NO ₂	Y = OMe	$E_{1/2} = - 1,13$

Cette interprétation peut être présentée de façon analogue à celle proposée par SZMANT et BASSO (²⁷) dans l'étude des spectres U.V. des chalcones. On considère deux formes limites avec délocalisation électronique (C = O, ϕ - CH = CH) d'une part, et (C = O, ϕ) d'autre part.



La structure réelle correspond à un hybride de résonance entre ces deux formes.

L'introduction d'un accepteur sur la partie $\emptyset - CH = CH$ favorise cette forme limite dont le poids croît dans la structure réelle, cette interprétation sera plus amplement développée dans le chapitre III lors de l'étude par spectroscopie ultraviolette de nos composés.

D - FORMULE DE CALCUL DES POTENTIELS DE 1/2 VAGUE

Il a été mis en évidence dans les paragraphes précédents des corrélations entre :

- le potentiel de 1/2 vague des composés non substitués et la valeur des σ^* de TAFT

$$- (E_{1/2})_H = A + \rho_R^* \sigma_R^*$$

- le potentiel des dérivés substitués et les valeurs σ de HAMMETT pour une même famille

$$- (E_{1/2})_X = - (E_{1/2})_H - \rho_X \sigma_X$$

- les paramètres de réaction ρ_X et les valeurs σ^* de TAFT

$$\rho_X = B + C \sigma_R^*$$

On en déduit une expression de la forme :

$$- (E_{1/2})_X = A - \rho_R^* \sigma_R^* - (B + C \sigma_R^*) \sigma_X$$

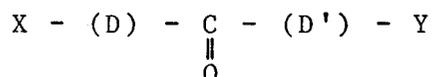
A, B et C étant des constantes que nous déterminerons graphiquement

$$- (E_{1/2})_X = A - \rho_R^* \sigma_R^* - B \sigma_X - C \sigma_R^* \sigma_X$$

Cette formule est beaucoup plus compliquée que les relations linéaires d'énergie libre classiques, mais elle est d'un intérêt plus général car elle tient compte de variations importantes de la chaîne carbonée.

Cette équation peut se subdiviser en trois parties : les deux premières (termes en σ_X et σ_R^*) dépendent respectivement de l'influence du groupement X et du substituant R et la troisième est un terme d'interaction dépendant de σ_R^* et σ_X .

En raison de la pseudo-additivité des effets établie précédemment, nous pouvons écrire pour des composés de structure :



$$- (E_{1/2})_{XY} = - (E_{1/2})_H - \rho_X \sigma_X - \rho_Y \sigma_Y$$

$$- (E_{1/2})_H = A - \rho^* (\sigma_D^* + \sigma_{D'}^*)$$

$$\rho_X = B_X + C_X \sigma_{D'}^* \quad \text{équation f}$$

$$\rho_Y = B_Y + C_Y \sigma_D^* \quad \text{équation g}$$

$$- (E_{1/2})_{XY} = A + \rho^* (\sigma_D^* + \sigma_{D'}^*) - (B_X + C_X \sigma_{D'}^*) \sigma_X - (B_Y + C_Y \sigma_D^*) \sigma_Y$$

L'utilisation des équations établies dans les paragraphes précédents nous permet de déterminer les valeurs des constantes A, ρ^* , B_X , B_Y , C_X , C_Y utilisées dans cette formule :

$$- (E_{1/2})_H = (2,15 - 0,45 \delta_1) - 0,33 (\sigma_D^* + \sigma_{D'}^*) \quad \text{équation b}$$

$$\rho_X = 0,60 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_{2X}) - 0,39 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_{2X}) \sigma_{D'}^* \quad \text{équ. 1}$$

$$\rho_Y = 0,60 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_{2Y}) - 0,39 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_{2Y}) \sigma_D^*$$

δ_1 étant l'existence du groupement cinnamoylé

$\delta_2 = 1$ si l'effet de substitution traverse la double liaison

$\delta_2 = 0$ si l'effet de substitution ne traverse pas la double liaison

$$- (E_{1/2})_{XY} = A - \rho^* (\sigma_D^* + \sigma_{D'}^*) - B_X \sigma_X - C_X \sigma_X \sigma_D^* - B_Y \sigma_Y - C_Y \sigma_Y \sigma_D^*$$

$$A = 2,15 - 0,45 \delta_1$$

$$\rho^* = 0,33$$

$$B_X = 0,60 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_{2X})$$

$$B_Y = 0,60 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_{2Y})$$

$$C_X = - 0,39 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_{2X})$$

$$C_Y = - 0,39 (1 - 0,25 \delta_1 \delta_{2Y})$$

La validité de cette équation peut être vérifiée sur le tableau X qui rassemble les valeurs du potentiel de 1/2 vague calculées et expérimentales et sur la figure XVI qui corrèle le potentiel de 1/2 vague calculé et mesuré pour 45 points expérimentaux.

TABLEAU X

Valeurs absolues des potentiels de 1/2 vague
calculées et expérimentales

X	A ₂		A ₃		A ₄		B ₄		
	Valeurs : calc.	Valeurs : exp.	Valeurs : calc.	Valeurs : exp.	Valeurs : calc.	Valeurs : exp.	Valeurs : calc.	Valeurs : exp.	
OMe	1,69	1,68	1,80	1,75	1,44	1,45	1,84	1,84	
Me	1,65	1,65	1,75	1,68	1,41	1,38	1,81	1,77	
H	1,57	1,58	1,66	1,63	1,37	1,35	1,75	1,73	
Cl	1,48	1,50	1,53	1,45	1,30	1,27	1,66	1,63	
NO ₂	1,23	1,23	1,17	1,18	1,15	1,13	1,46	1,40	
X	B ₁		B ₂		B ₃		B ₅		
	Valeurs : calc.	Valeurs : exp.	Valeurs : calc.	Valeurs : exp.	Valeurs : calc.	Valeurs : exp.	Valeurs : calc.	Valeurs : exp.	
Me ₂ N	2,04	2,13	2,31	2,22					
OMe	1,90	1,97	2,11	2,08	2,24	2,20	1,49	1,44	
Me	1,87	1,89	2,05	2,02	2,17	2,10	1,44	1,42	
H	1,80	1,79	1,95	1,89	2,05	2,05	1,37	1,35	
Cl	1,71	1,63	1,82	1,76	1,90	1,79	1,29	1,25	
NO ₂	1,46	1,35	1,49	1,48			1,03	1,05	
Chalcones disubstituées					Benzophénones disubstituées				
X	Y	Valeurs		X	Y	Valeurs			
		calc.	exp.			calc.	exp.		
Me 4	Me 4'	1,48	1,44	OMe 4	OMe 4'	1,94	1,95		
OMe 4	OMe 4'	1,55	1,53	Me 4	Me 4'	1,87	1,85		
Me ₂ N 4	OMe 4'	1,64	1,63	Cl 4	Cl 4'	1,59	1,55		
Me 4	OMe 4'	1,51	1,49						
Cl 4	OMe 4'	1,41	1,39						
NO ₂ 4	OMe 4'	1,26	1,13						
Me 4	NO ₂ 4'	1,12	1,23						
Me 4	Cl 4'	1,34	1,34						
Br 4	Br 4'	1,21	1,22						



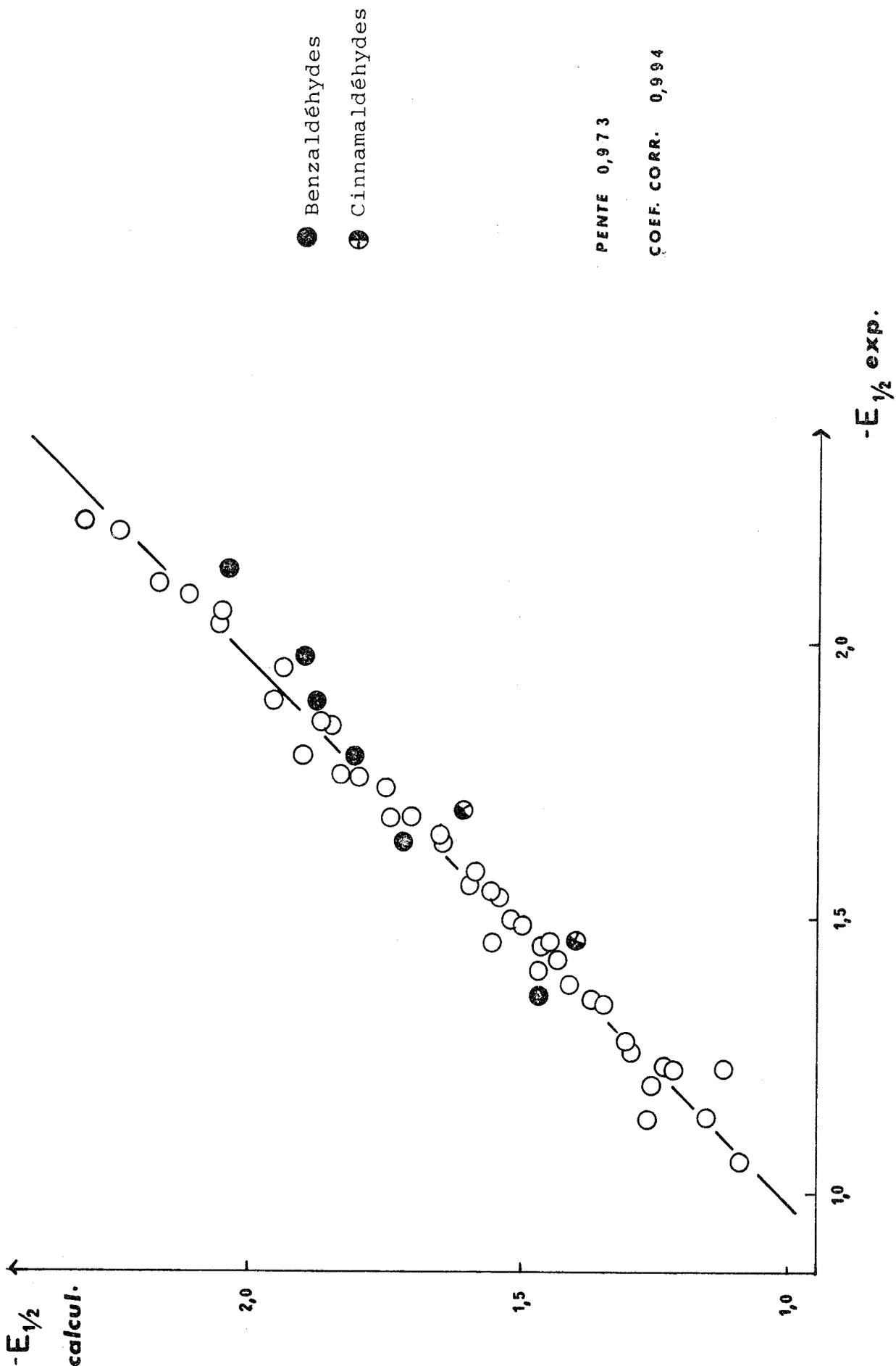


FIG. XVI - Corrélation entre les potentiels de 1/2 vague calculés et expérimentaux



Pour la corrélation ($E_{1/2 \text{ obs.}} / E_{1/2 \text{ calc.}}$), on détermine une pente de 0,973 et un coefficient de corrélation de 0,994.

Les benzaldéhydes et les cinnamaldéhydes s'écartent légèrement de cette corrélation (pour les benzaldéhydes, la valeur de ρ_X est élevée et ce point s'écarte de la relation $\rho_X \sigma_R^*$). On peut rapprocher ce comportement anormal du fait que ces composés ne possèdent pas comme les autres familles étudiées l'enchaînement $C - \underset{\text{O}}{\parallel} C - C$.

Il semble intéressant de vérifier la validité et l'intérêt de cette relation par une extension à des valeurs de potentiel de 1/2 vague relevées dans la littérature. Ainsi, des valeurs de $E_{1/2}$ indiquées par SIMONET pour des produits non envisagés dans notre étude correspondent aux valeurs calculées par la formule avec un décalage systématique de 0,08 volt, différence due certainement aux appareils et que nous avons déjà remarquée lors de la comparaison de produits analysés à la fois par SIMONET et nous-mêmes.

E - APPROCHE QUANTIQUE : RELATION ENTRE LE POTENTIEL DE 1/2 VAGUE ET L'ENERGIE DE LA PLUS BASSE ORBITALE VIDE

La première vague de réduction correspondant à la fixation d'un électron sur la molécule, on peut attendre une relation linéaire entre le potentiel de 1/2 vague et l'énergie de la plus basse orbitale vide, si les termes de solvatation sont constants à l'intérieur de la population.

I - RESULTATS ANTERIEURS

Plusieurs corrélations de ce type ont été proposées dans le cas d'hydrocarbures alternants (²⁹) et dans le cas de cétones et d'aldéhydes (²⁸) et (³⁰) mais seules ont été considérées les modifications du squelette conjugué sans introduction d'autres hétéroatomes que le carbonyle.

TABLEAU XI

AUTEURS	STRUCTURES ETUDIEES	PENTE
<i>STREITWIESER</i> (²⁹)	hydrocarbones aromatiques polycycliques, polyènes	- 2,37
<i>STREITWIESER</i> (²⁸)	benzaldéhyde, cinnamaldéhyde; aldéhydes aromatiques polycycliques	- 2,1
<i>FUENO, MOROKUNA</i> (³⁰)	benzophénone, chalcone, benzalacétone, benzoïne (11 points)	- 2,15
<i>HOTJTINK</i> (³²)	hydrocarbones insaturés	- 2,23
<i>FUENO</i> (³¹)	dérivés du stilbène	- 2,27
<i>ANTHOINE, COPPENS</i> (³⁴)	dérivés aza aromatiques	- 2,12
<i>ANTHOINE, NASIELKI</i> (³³)	benzaldéhyde, aldéhydes aromatiques, polycycliques dans du D M F anhydre	- 2,8

SCHMID et HEILBRONNER(³⁵) trouvent que les potentiels de 1/2 vague d'aldéhydes (benzaldéhyde, cinnamaldéhyde et aldéhydes aromatiques polycycliques) donnent une corrélation satisfaisante avec la différence d'énergie entre l'aldéhyde et le radical.

Des études similaires ayant déjà été effectuées avec succès, l'originalité de ce travail sera de considérer simultanément une variation dans la chaîne conjuguée et l'introduction d'hétéroatomes autre que le carbonyle.

Bien qu'il s'agisse pour le radical anion formé de structure chargée, nous nous sommes limités, dans cette étude, à l'approximation de HUCKEL.

II - CHOIX DES PARAMETRES DE CALCUL

Les valeurs des paramètres de calcul pour le groupement C = O semblent plus sujettes à caution que pour les autres substituants où les valeurs retenues (²⁸) (tableau XII) ont pu être testées à partir de diverses propriétés physico-chimiques.

TABLEAU XII

hétéroatomes	intégrale de coulomb	intégrale d'échange	nombre d'électrons	nombre d'atomes
Cl	2	0,4	2	1
OMe	2	0,8	2	1
NO ₂			4	3
N	2,2			
O				
C - N	1,4	1,2		
N - O		1,7		
Me \ N	1	0,8	2	1
Me / N				

Les groupements Me et tBu ont été traités par le modèle inductif ; on considère qu'ils perturbent d'une certaine valeur l'intégrale de coulomb du carbone auquel ils sont liés

Me - 0,2
tBu - 0,4

Les paramètres suivants ont été utilisés pour les atomes de carbone du squelette

$\alpha_C = 0$
 $\beta_{C-C} = 1$ pour les noyaux aromatiques
 $\beta_{C-C} = 0,9$ pour les liaisons simples
 $\beta_{C-C} = 1,1$ pour les liaisons éthyléniques

Pour l'oxygène, le choix des paramètres est beaucoup plus ambigu, le tableau XIII regroupe quelques valeurs utilisées par différents auteurs.

TABLEAU XIII

(Intégrale (de coulomb	: Intégrale : d'échange	: Propriétés : envisagées	: Références
(1,35	: 1,1	: polaro, : U.V., CTC	: FIGEYS (36)
(2	: 1,4	: polaro	: FUENO (31)
(1,7	: 1,6	: R P E	: FRANKEL (38)
(1	: 1,4	: basicité	: DEWAR (37)
(1	: 1	: polaro	: STRETWIESER (29)
(2	: 1,4	: polaro	: HEILBRONNER (35)

Il est vrai toutefois que de légères variations des paramètres choisis pour l'oxygène ne perturbent que très faiblement l'énergie de l'orbitale libre la plus basse (²⁸).

Nous avons préféré retenir pour l'oxygène les valeurs proposées par DEWAR dans l'étude de basicité du carbonyle

$$\alpha_O = 1$$

$$\beta_{C-O} = 1,4$$

Ces valeurs des paramètres de calcul semblent utilisables également avec succès pour d'autres interprétations quantiques actuellement en cours :

- spectroscopie ultra-violette
- résonance magnétique nucléaire
- basicité en milieu acide
- complexation par liaison hydrogène
- vibration de valence du carbonyle

III - CORRELATION : $E_{1/2} = f$ (énergie de la plus basse orbitale libre)

Les résultats obtenus donnent une corrélation satisfaisante entre le potentiel de 1/2 vague et l'énergie de la plus basse orbitale vide (fig. XVII)

$$E_{1/2} = 2,17 m - 0,5$$

m étant l'énergie de l'orbitale libre la plus basse

coefficient de corrélation : 0,98 nombre de points : 28

La pente de cette corrélation est proche de celle obtenue dans des représentations de ce type relatives, soit à des aldéhydes aromatiques, soit à des hydrocarbures (tableau XI).

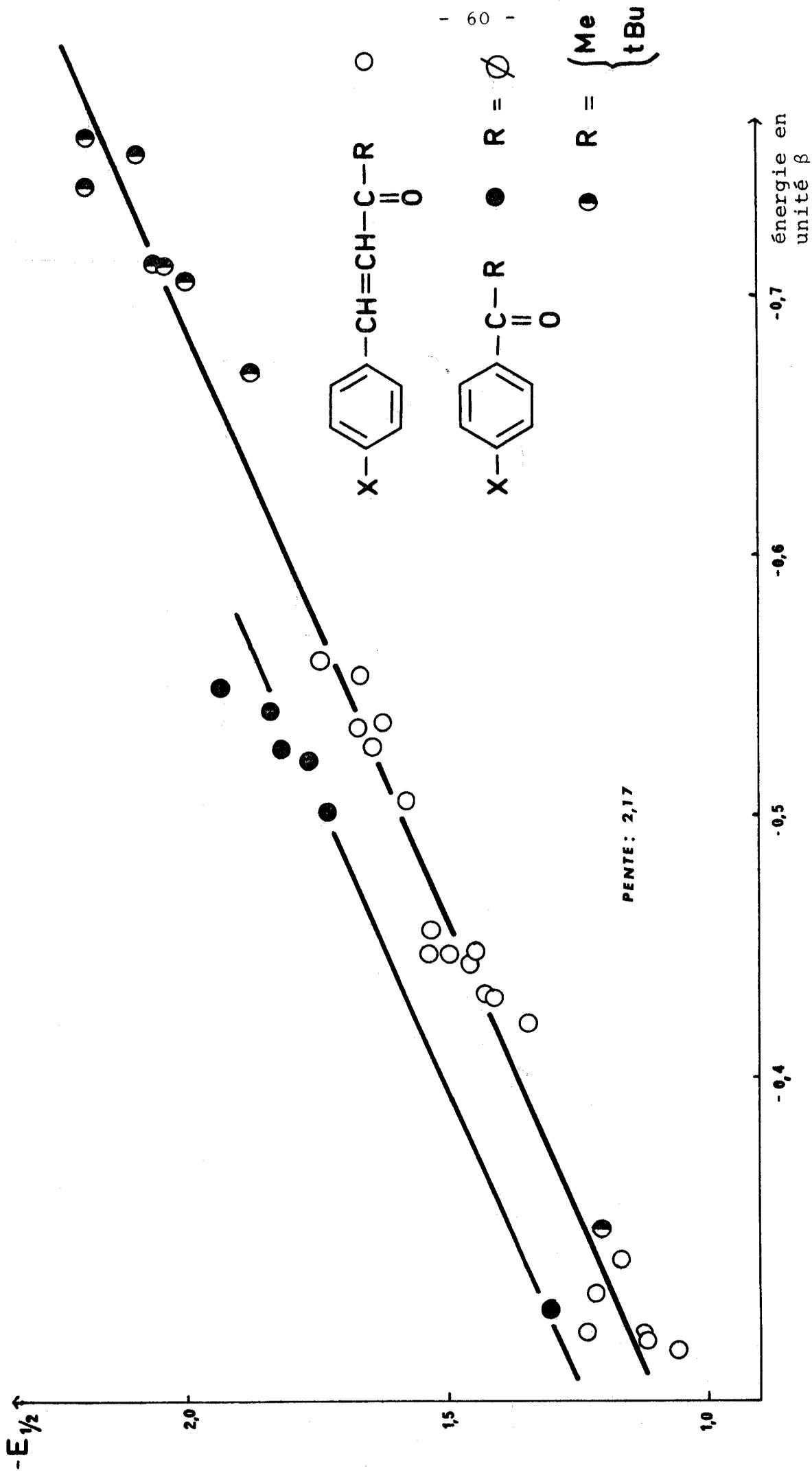


FIG. XVII - Relation entre le potentiel de 1/2 vague et l'énergie de la plus basse orbitale vide



On remarquera que la corrélation couvre l'ensemble des structures étudiées à l'exclusion des benzaldéhydes et cinnamaldéhydes (seules molécules de la population à ne pas posséder un enchaînement $C - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - C$). Une anomalie semblable a déjà été remarquée uniquement pour le benzaldéhyde non substitué par ANTHOINE et NASIELSKI (³³).

Les benzophénones semblent s'ordonner sur une corrélation parallèle à la corrélation principale. Ce résultat n'est pas surprenant, la benzophénone ayant été traitée comme parfaitement plane : une faible diminution de la conjugaison $\phi - C = O$ due à la torsion des noyaux ϕ par rapport au plan du carbonyle suffirait à ramener les points sur la relation principale - On sait que des valeurs de 15° ont été proposées pour cet angle de torsion à partir d'études de spectroscopie ultraviolette.

C H A P I T R E II

TRANSMISSION DES EFFETS DE STRUCTURE A TRAVERS UNE LIAISON ETHYLENIQUE

-0-

Peu d'études quantitatives concernent le coefficient de transmission à travers une liaison éthylénique dans un système conjugué, c'est-à-dire le facteur d'atténuation des influences lorsqu'on introduit une liaison éthylénique entre le site substitué et le centre réactionnel. De plus, les rares résultats publiés ne concordent pas.

Compte-tenu de ces difficultés, il nous a paru intéressant de confronter les informations obtenues par différentes analyses physico-chimiques effectuées sur nos familles de composés :

- mesure de basicité en milieu acide
- mesure de basicité par spectroscopie infrarouge (complexation avec un donneur commun : le phénol)
- étude de la réduction polarographique
- mesure de la fréquence de vibration du carbonyle.

Nous avons sélectionné ces différentes méthodes d'étude afin de chiffrer, de façon précise, la transmission

de ces influences et de comparer les valeurs obtenues suivant que la propriété retenue concerne, soit :

- une différence entre deux états, état initial et complexe activé (mesure de p_K)
- l'état fondamental seul (complexation et vibration du carbonyle)
- ou même les orbitales moléculaires (orbitale libre de plus basse énergie, polarographie).

A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La comparaison des équilibres d'ionisation d'acides benzoïques et cinnamiques d'une part, des réactions d'hydrolyse des benzoates et des cinnamates d'autre part, conduit à une valeur proche de 0,5 pour le coefficient de transmission comme l'indique H. H. JAFFE (¹).

Ces résultats sont en accord avec les travaux de K. BOWDEN (³⁹) sur l'ionisation et l'estérification d'acides carboxyliques et sur l'hydrolyse alcaline d'esters carboxyliques pour lesquels $\tau = 0,440$.

Les études de réactions chimiques simples et d'acidité envisagées sur ces composés laissent ainsi apparaître une valeur du facteur d'atténuation voisine de 0,5.

Au contraire, JUCHNOVSKI et CHRISTOV (⁴⁰) en comparant les pentes des corrélations de la fréquence de vibration fondamentale du carbonyle avec les σ et σ^+ pour les benzaldéhydes et cinnamaldéhydes substitués trouvent un coefficient de 0,85, mais paradoxalement la même comparaison dans le cas de la vibration harmonique du C = O détermine une valeur de 0,55, ce qui conduit ces auteurs à adopter arbitrairement une valeur moyenne de 0,74.

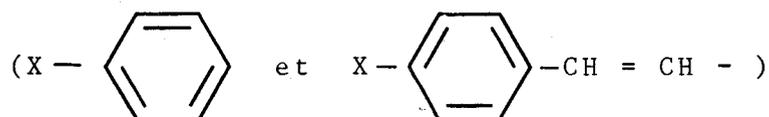
Par contre, à partir des résultats publiés (⁴¹) sur les fréquences de vibration fondamentale du carbonyle pour des acides cinnamiques et benzoïques, nous pouvons calculer une valeur de τ proche de 0,66.

Lorsque le centre réactionnel est un groupe $C = O$ et non un groupe $-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ou $-C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$, peu d'études ont été envisagées, exception faite de quelques mesures relatives aux 4 et 4' chalcones.

Ainsi TSUKERMAN (⁴²) par des mesures de basicité donne une valeur de 0,8 pour le coefficient de transmission. Mais en 1970, N.L. SYLVER et D.W. BOYKIN (⁴³) étudient par spectroscopie infra-rouge la fréquence de vibration fondamentale du groupement carbonyle de ces mêmes composés et fixent une valeur de 0,5 pour ce coefficient de transmission. Toutefois cette attribution semble non rigoureuse car ces auteurs comparent des populations qui diffèrent par la nature de l'autre groupe lié au carbonyle. Ainsi, ils comparent la valeur de la pente de la corrélation $\rho \sigma^+$, obtenue pour les fréquences de vibration du $C = O$ respectivement pour les 4 chalcones et les acétophénones.

Il serait en fait plus exact de comparer ce résultat avec celui trouvé pour les benzophénones ; on remarquera que ceci nous amène alors pour le coefficient de transmission à une nouvelle valeur de 0,78.

Cette diversité des valeurs trouvées (tableau XIV) laisse supposer que le coefficient de transmission n'est pas défini une fois pour toutes, mais qu'il peut varier pour un même enchaînement :



- . avec la réaction étudiée
- . avec le groupement fonctionnel

l'influence de la structure des familles reste encore à envisager.

TABEAU XIV

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

τ	REACTIONS ETUDIÉES	REFERENCES	OBSERVATIONS
0,466	équilibre d'ionisation d'acides benzoïques et cinnamiques	JAFFE (1)	
0,542	hydrolyse de benzoates et cinnamates en milieu basique	JAFFE (1)	
0,85	fréquence de vibration fondamentale du carbonyle pour des benzaldéhydes et des cinnamaldéhydes substitués	JUCHNOVSKI CHRISTOV (40)	variation sur la série faible, mesure peu précise
0,55	fréquence de vibration harmonique du carbonyle de benzaldéhydes et cinnamaldéhydes substitués	JUCHNOVSKI CHRISTOV (40)	variation sur la série faible, mesure peu précise
0,68	fréquence de vibration du carbonyle d'acides benzoïques et cinnamiques		calcul d'après les données proposés par JUCHNOVSKI et CHRISTOV (41)



TABLEAU XIV (Suite)

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

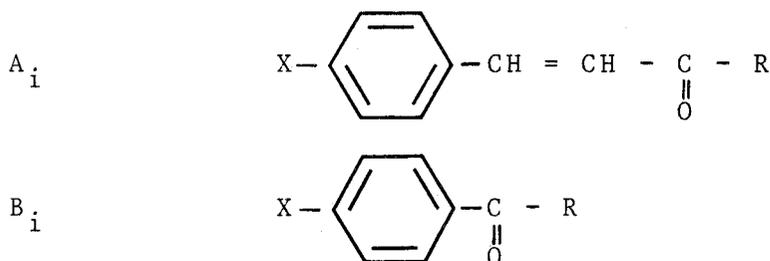
τ	REACTIONS ETUDIÉES	REFERENCES	OBSERVATIONS
0,418	ionisation d'acides benzoïques et cinnamiques	BOWDEN (39)	
0,489	hydrolyse alcaline d'esters carbonyles	BOWDEN (39)	
0,8	mesure de basicité de chalcones	TSUKERMAN (42)	
0,51	fréquence de vibration du carbonyle de chalcones	BOYKIN (43)	compare avec les acétophénones et non avec les benzophénones
0,683	calcul de densité de charge	JAFFE (44)	choix empirique du paramètre inductif auxiliaire



B - METHODE DE CALCUL DU COEFFICIENT DE TRANSMISSION,
 RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - METHODE DE CALCUL

Le coefficient de transmission pour un maillon éthylénique peut être obtenu en comparant les valeurs expérimentales d'une propriété des composés de la famille A_i avec les valeurs de la même propriété pour la famille homologue B_i



On remarquera toutefois que R peut avoir une influence non négligeable sur les informations enregistrées. Ainsi pour la réduction polarographique, nous avons observé une variation de la sensibilité aux perturbations créées sur le noyau avec la nature de R (fig. XII, corrélation ρ_X , σ_R^*). Il est donc à priori absolument nécessaire, sauf motivation justifiée, de comparer terme à terme des populations correspondant à un même groupement R adjacent au carbonyle.

La recherche de la valeur du coefficient de transmission sera effectuée au moyen de corrélations homogènes reliant les valeurs expérimentales d'une propriété physico-chimique des composés de la famille A_i avec les valeurs de la même propriété pour la famille B_i .

Pour les corrélations ainsi obtenues, la pente τ détermine le coefficient de transmission.

Remarque :

Toutefois beaucoup de relations $\rho\sigma$ ont été proposées dans l'étude des propriétés physico-chimiques de ces structures ; ρ caractérise la réponse du système à un perturbateur. Le rapport de ces valeurs pour les familles A_i et B_i est un moyen rapide et commode pour chiffrer la transmission des effets de substitution à travers un maillon.

Bien que les valeurs obtenues par ces deux techniques de calcul, *rapport des pentes ρ ou corrélations homogènes*, soient peu différentes, nous avons préféré utiliser les corrélations homogènes pour lesquelles n'interviennent ni l'ambiguïté du choix des paramètres de substituant (σ de HAMMETT, σ^+ de BROWN, σ^* de TAFT), ni l'imprécision de ces valeurs pour certains substituants (en polarographie dans le cas du Me_2N - $0,21 < \sigma < -1,05$ (¹⁹)).

Les valeurs du coefficient de transmission indiquées seront toujours les valeurs obtenues au moyen de corrélations homogènes.

Les pentes des droites et le coefficient de corrélation ont été calculés par la méthode des moindres carrés sur une machine Olivetti "programma 101".

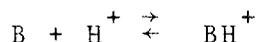
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DETERMINATION DU COEFFICIENT DE TRANSMISSION

a) mesure de la basicité en milieu acide

1) *Principe*

Nos différentes cétones du fait de leur fonction carbonylée peuvent se protoner, placées en milieu acide,

l'équilibre suivant se produit :



On peut donc définir une constante thermodynamique

$$K_{BH^+} = \frac{a_B \cdot a_{H^+}}{a_{BH^+}}$$

a symbolise l'activité des solutions

$[]$ symbolise la concentration

Nos produits étant des bases faibles, elles ne se protonent qu'en milieu très acide, il est donc nécessaire d'introduire les coefficients d'activité :

$$a_B = f_B [B]$$

f_B étant le coefficient d'activité

$$K_{BH^+} = \frac{f_B [B] \cdot f_{H^+} [H^+]}{f_{BH^+} [BH^+]}$$

On définit alors l'acidité H_0 .

$$H_0 = - \log \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}}$$

$$pK_{BH^+} = H_0 + \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Le rapport $[BH^+] / [B]$ est mesuré par spectrophotométrie ultraviolette.

Il existe dans la littérature des tables (PAUL et LONG ⁽⁴⁵⁾ JORGENSON et HARTER ⁽⁴⁶⁾) qui indiquent les valeurs de H_0 en fonction du pourcentage d'acide ; ces tables ont été

déterminées avec des composés de structures très différentes des cétones (amines aromatiques nitrés, amides etc..). Nous avons préféré déterminer les valeurs de H_o pour les différentes solutions utilisées afin d'obtenir une meilleure cohésion interne des valeurs de nos acidités. Nous nous sommes fixés comme point de départ le pK de la OMe-4 chalcone déterminé par NOYCE (⁴⁷) et de proche en proche, nous avons mesuré le H_o de nos solutions acides, ce qui revient à construire une nouvelle échelle de H_o en utilisant des composés de structures très voisines (cétones aromatiques et cétones aromatiques éthyléniques). Nous avons vérifié que notre échelle était très proche de celle de PAUL et LONG, ce qui pouvait être attendu, le pK de notre indicateur de départ ayant été mesuré par rapport à cette échelle.

BONNER et PHILIPS (⁴⁸) ont également construit leur propre échelle d'acidité à partir de la benzophénone, échelle de pente légèrement plus faible que celle de PAUL et LONG, mais une mauvaise évaluation des effets de solvant rend sujet à caution les valeurs ainsi proposées (⁴⁹).

Pour utiliser toute échelle de H_o , nos composés doivent être des bases de HAMMETT ; ceci implique que la valeur de m définie selon l'équation

$$pK_{BH^+} = H_o - \frac{1}{m} \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

soit voisine de 1.

De nombreuses études ont été menées sur la détermination de cette valeur : une comparaison approfondie de ces travaux est publiée dans un autre mémoire (⁵⁰).

Nous avons vérifié, dans notre cas, sur plusieurs composés (benzophénone, chalcone, OMe-4 chalcone, pivalophénone, benzalpinacolone, OMe-4 pivalophénone et OMe-4 benzal-

pinacolone) que cette valeur m , aux erreurs expérimentales près, était proche de -1 (tableau XV).

TABLEAU XV

Valeurs de m pour les composés

(COMPOSES	:	- m)
(-----	:	-----)
(OMe-4 benzophénone	:	0,90)
(Chalcone	:	0,90)
(Me-4 chalcone	:	0,95)
(Pivalophénone	:	0,85)
(OMe-4 pivalophénone	:	0,90)
(Benzalpinacolone	:	1)
(OMe-4 benzalpina-	:	1,08)
(colone	:)
(:)

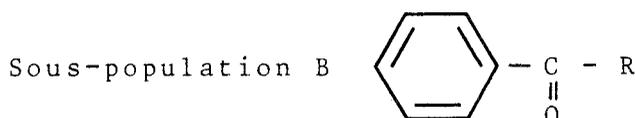
Pour les autres familles, des valeurs proches de l'unité ont déjà été déterminées dans la littérature (⁵¹).

De toute façon une petite variation de m n'a pratiquement pas d'effet sur la valeur qui caractérise la basicité : nous avons utilisé des solutions d'acidité très voisines du pK , dans ce cas, le rapport $[BH^+] / [B]$ est peu différent de 1 et $pK = H_0$.

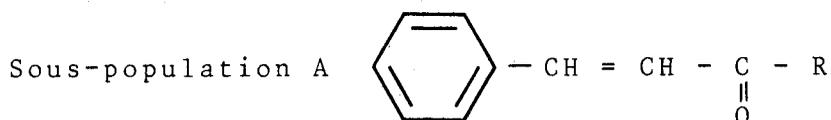
Ces résultats justifient l'emploi des pK comme mesure des influences structurales.

TABLEAU XVI

Valeurs des pK_{BH^+} pour les différentes familles étudiées



	B ₁ R = H	B ₂ R = Me	B ₃ R = tBu	B ₄ R = ∅	B' ₅ CH = CH-∅	B' ₆ CH = CH-∅-Me
NO ₂	-8,45 (e)	-7,94 (b)			-6,35	-6,40
Br					-5,27	
Cl	-7,26 (e)	-6,52 (b)	-7,68	-6,64	-5,19	-4,98
H	-7,10 (e)	-6,15 (b)	-7,66	-6,41 (c)	-5,02	-4,56
Me	-6,32 (e)	-5,47 (b)	-7,20	-6,09 (c)	-4,38	-4,06
OMe	-5,54 (e)	-4,81 (b)	-6,80	-5,1	-3,68	-3,20
Me ₂ N	-3,51 (a)	-2,85 (a)		-3,34 (a)		



	A ₁ R = H	A ₂ R = CH ₃	A ₃ R = tBu	A ₄ R = ∅	A' ₅ R = ∅ - OMe
NO ₂		-6,54 (a)	-6,45	-6,09	-4,71
Br				-5,19	-3,87
Cl		-5,1 (a)	-5,74	-5,14	
H	-5,87 (a)	-4,94 (a)	-5,58	-5,02	-3,68
Me		-4,44 (a)	-5,29	-4,56	-3,20
OMe		-3,95 (a)	-4,73	-4,08 (d)	-2,82
Me ₂ N	-3,23 (a)	-2,52 (a)		-2,85 (a)	

(a) pK mesuré par spectroscopie infra-rouge

(b) réf. 51

(c) réf. 52, 53

(d) réf. 47

(e) réf. 54

2) Résultats expérimentaux

Pour toutes les mesures de pK, nous avons utilisé comme solvant H₂SO₄ à 98 %. Cependant la basicité de certains composés n'a pu être déterminée en milieu acide vu leur instabilité (benzalacétones). De même dans le cas du substituant Me₂N, l'azote se protone avant le carbonyle et l'étude U.V. est relative en fait au substituant Me₂N⁺H (ne possédant pas la valeur du pK pour la sous-population B, ce point ne figure pas sur les corrélations). La basicité a également pu être définie par spectrophotométrie I.R., mesure des $\Delta\nu_{OH}$ d'association avec le phénol, compte-tenu de la relation :

$$pK_{BH^+} = 0,055 \Delta\nu - 16,43$$

établie dans un travail parallèle (⁵⁰) sur une très large population de dérivés carbonylés à structure voisine. Nous avons donc, au moyen de cette relation, déterminé le pK de ces composés.

Le tableau XVI groupe les valeurs de pK pour nos différentes familles, quelques valeurs extraites de la littérature sont indiquées ; toutes les autres mesures ont été effectuées dans notre laboratoire.

3) Discussion et interprétation

Le tableau XVII et la figure XVIII indiquent les valeurs du coefficient de transmission obtenues par comparaison au moyen de corrélations homogènes des sous-populations A_i et B_i ; i = 1, 2, 3, 4.

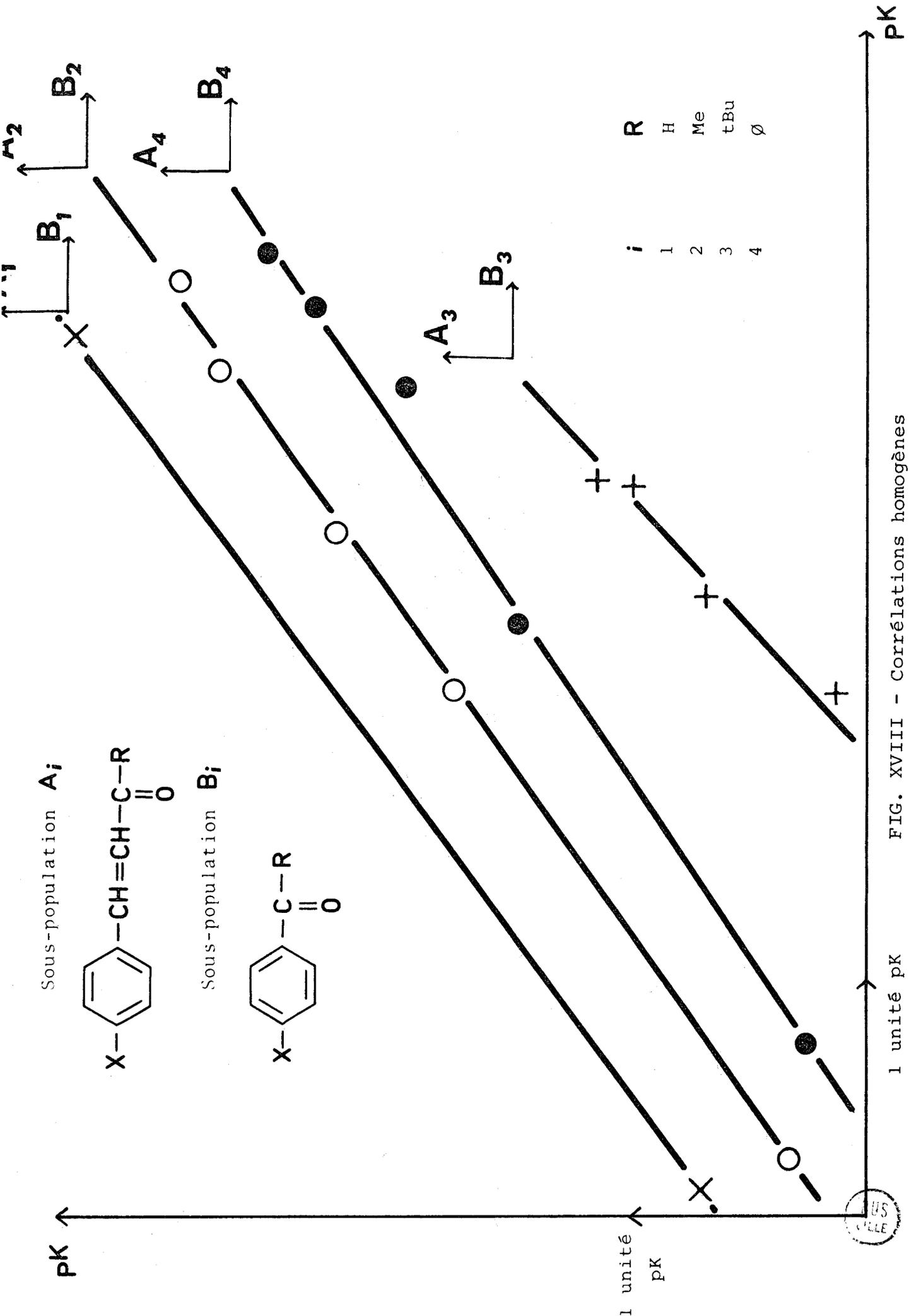


FIG. XVIII - Corrélations homogènes

TABLEAU XVII

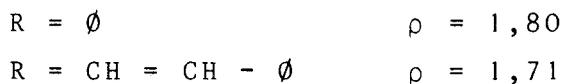
Valeurs des coefficients de transmission

(Familles	: τ	: Coefficient de
(:	(
(:	(
(:	(
(A ₁ /B ₁	: 0,74	: 2 points exp.
(:	(
(:	(
(A ₂ /B ₂	: 0,71	: 0,999
(:	(
(:	(
(A ₃ /B ₃	: 1,00	: 0,981
(:	(
(:	(
(A ₄ /B ₄	: 0,68	: 0,994
(:	(
(:	(

La valeur de τ déterminée pour les familles A₁ et B₁ n'est qu'indicative en raison du petit nombre de points.

Pour les familles A₃/B₃, la valeur de la transmission est anormale par rapport aux autres résultats ; le composé
 $\text{NO}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{tBu}$ n'ayant pas été synthétisé, l'intervalle de variation est réduit, τ est donc très mal défini.

Nous pouvons également comparer les familles A₄/B₅', A₅'/B₅' et A₄/B₆'. Cette comparaison n'est pas à priori très rigoureuse car le groupement R adjacent au carbonyle varie entre les sous-populations A_i et B_i. Toutefois, on peut remarquer que pour ces différents sous-ensembles, le paramètre de réaction ρ , dans les relations linéaires d'énergie libre $\rho\sigma^+$, varie peu avec la nature de R.



De plus si l'on examine la tendance à la corrélation $\rho\sigma^*$, on remarque que la pente de la droite obtenue est faible. La valeur de σ^* pour le groupement R de ces familles varie entre 0,4 et 0,6, ce qui entraîne une variation faible pour le paramètre de réaction. Cette observation, bien que peu rigoureuse, permet donc d'attribuer une signification au coefficient de transmission ainsi défini.

Les différentes corrélations sont représentées sur la figure XIX et le tableau XVIII rassemble les valeurs ainsi obtenues.

TABLEAU XVIII

Valeurs du coefficient de transmission

Familles	τ	Coef. de corrélation
A_4/B'_5	0,75	0,998
A'_5/B'_5	0,71	0,997
A_4/B'_6	0,63	0,996

La transmission des effets de substitution à travers une liaison éthylénique pour la propriété étudiée ici est indépendante de R dans la mesure où ce radical reste identique ou très peu différent dans les sous-populations A_i et B_i .

En conclusion, pour l'étude de réactivité choisie (différence entre un état initial $C = 0$ et une forme protonée $C = O^+ - H$) et pour une population de cétones aromatiques, le coefficient de transmission est voisin de 0,75.

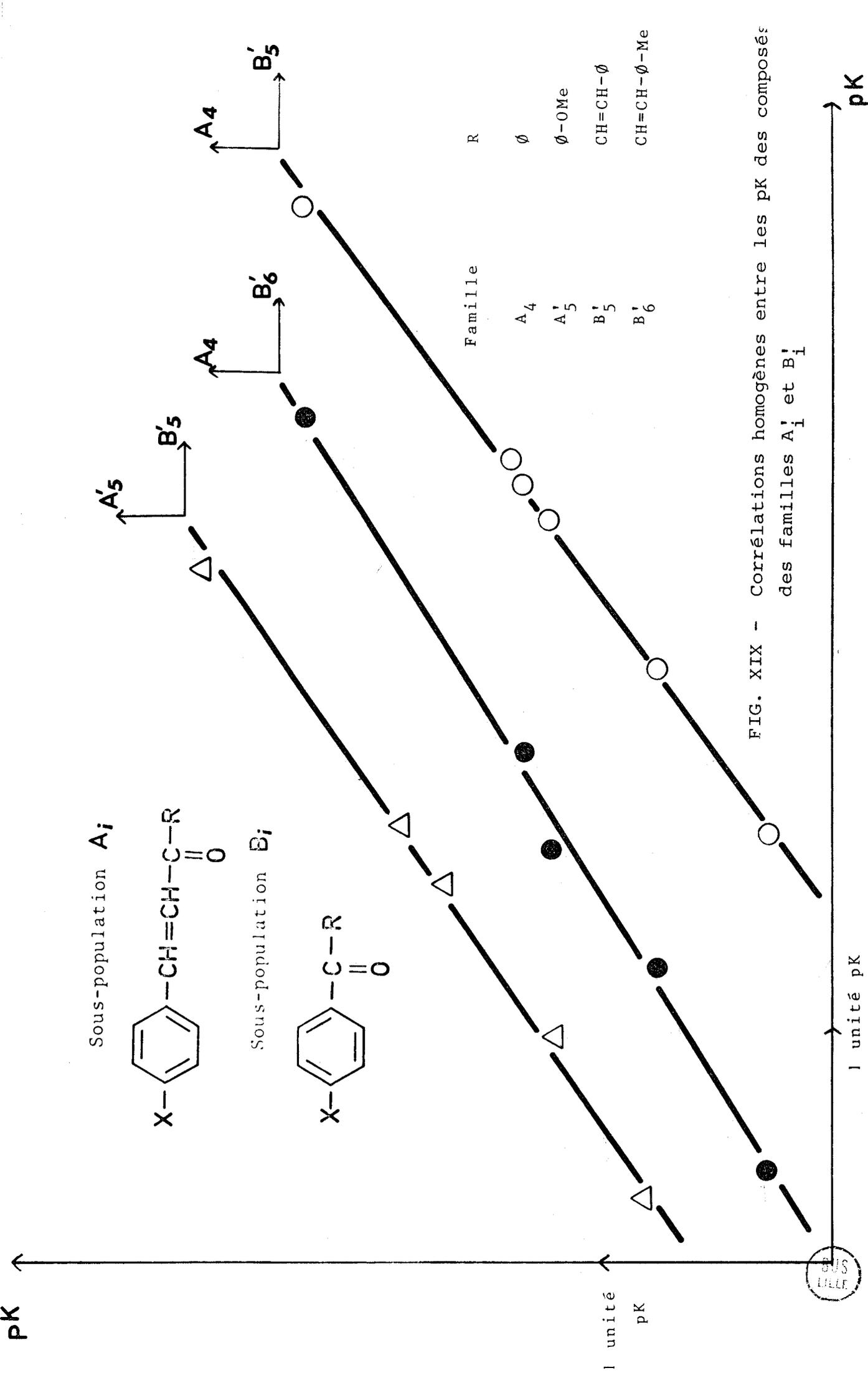


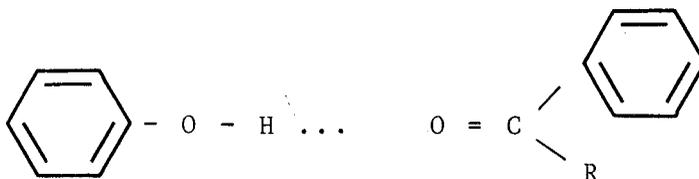
FIG. XIX - Corrélations homogènes entre les pK des composés des familles A'_i et B'_i

b) Mesure de la basicité par spectroscopie infra-rouge

1) *Technique*

Un autre accès à l'étude de la basicité a été envisagé : les variations de fréquence infra-rouge lors de l'association de nos cétones avec un donneur commun, le phénol.

L'information est alors recherchée au niveau de la vibration de valence ν_{OH} . Cette deuxième approche nous a également permis de mesurer le coefficient de transmission pour une liaison éthylénique. La bande large de fréquence $\nu_{OH_{ass.}}$ caractérisant le vibreur OH lié pour l'association :



s'est révélée être la somme de deux composantes relatives à des complexes différents (⁵⁵) et (⁵⁶) de nature très mal définie (⁵⁷).

Une technique d'analyse graphique du contour des bandes pour différentes températures voisines de - 15, 20, 60°C (⁵⁰) nous a permis de déterminer une valeur moyenne du maximum d'absorption de ces complexes, mais la précision sur ces mesures est assez mauvaise de l'ordre de $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

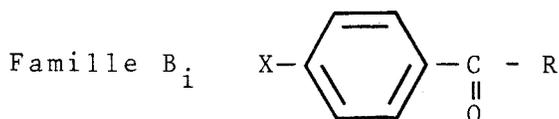
Nous avons donc préféré utiliser pour caractériser la transmission la mesure globale de l'association, de beaucoup plus précise (environ $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) : approximation légitime puisqu'il a été établi par ailleurs que cette donnée caractérise parfaitement la basicité.

Nous avons donc repéré le maximum apparent de la bande ν_{OH} associée et mesuré le $\Delta\nu_{OH}$ global

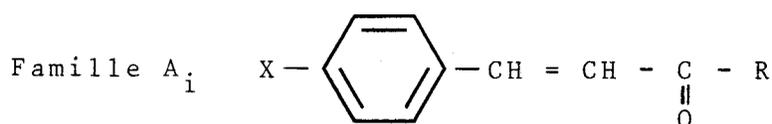
$$\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH_{libre}} - \nu_{OH_{associé}}$$

TABLEAU XIX

Valeurs des $\Delta\nu_{OH}$ globaux pour nos cétones exprimées en cm^{-1}



X	B ₁ R = H	B ₂ R = Me	B ₃ R = tBu	B ₄ R = \emptyset	B' ₅ R = CH=CH- \emptyset	B' ₆ R = CH=CH- \emptyset -Me
Cl	164	180	158	175	202	207
H	169	185	160	182	208	213
Me	180	196	166	193	219	223
OMe	192	207	174	206	227	236
Me ₂ N	235	247		238		



X	A ₁ R = H	A ₂ R = Me	A ₃ R = tBu	A ₄ R = \emptyset	A' ₅ R = \emptyset -OMe
Cl		206	194	204	223
H	192	209	197	208	227
Me		218	200	213	236
OMe		227	208	223	248
Me ₂ N	238	253	228	246	



Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Unicam "SP 700" muni de cellules à épaisseur variable avec des fenêtres en quartz "infra grade silica", utilisé en double faisceau avec en référence une solution cétone- CCl_4 pour compenser l'absorption due à l'harmonique du groupement carbonyle.

Les solutions cétone-phénol ont été effectuées dans du tétrachlorure de carbone "Prolabo", tridistillé, séché sur tamis moléculaire et vérifié aux fréquences utilisées, identique au CCl_4 "Uvasol". La cétone est présente dans la solution à une concentration de 0,2 M, le phénol à environ 0,02 M, afin d'éviter toute possibilité d'auto-association.

Le tableau XIX regroupe les valeurs $\Delta\nu_{\text{OH}}$ globaux pour notre population de cétones, les composés nitrés n'étant pas solubles à température ambiante dans le tétrachlorure de carbone, nous n'avons généralement pas pu obtenir, pour ces composés, de valeurs avec une précision suffisante. De plus, l'emploi d'autres solvants (chloroforme par exemple : son absorption étant partiellement compensée par du double faisceau) s'est révélé être aussi infructueux ; la constante de complexation des dérivés nitrés est très faible à cause de l'effet attracteur fort du substituant NO_2 .

2) Valeurs du coefficient de transmission et discussion

Les corrélations homogènes obtenues par cette méthode pour les sous-populations $i = 1, 2, 3, 4$ sont mentionnées sur la figure XX ; les valeurs du coefficient de transmission sont notées dans le tableau XX

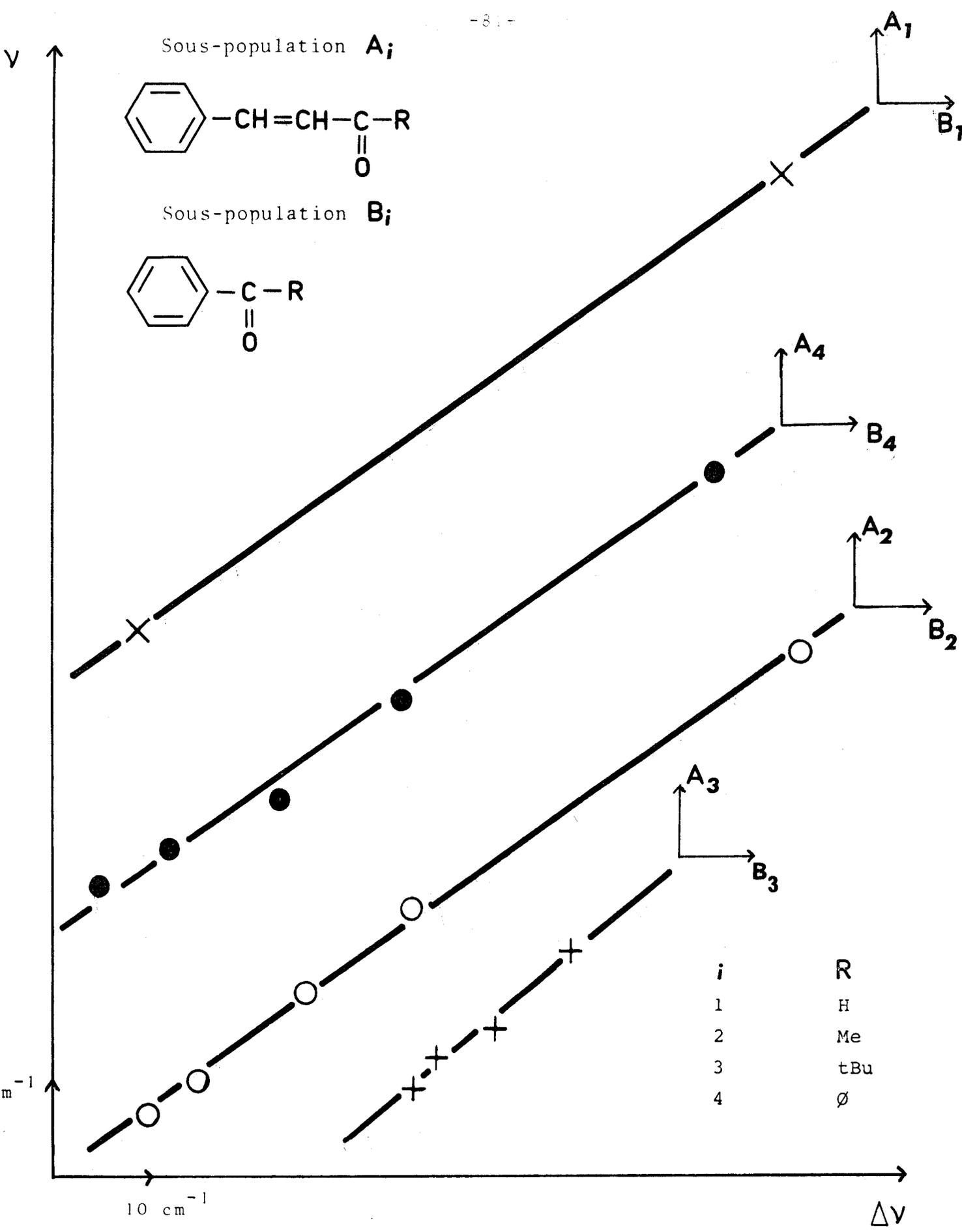


FIG. XX - Corrélations homogènes $\Delta \nu$, ν



TABLEAU XX

Valeurs du coefficient de transmission

Familles	τ	Coefficient de corrélation
A ₁ /B ₁	0,70	2 points exp.)
A ₂ /B ₂	0,78	0,999
A ₃ /B ₃	0,83	0,989
A ₄ /B ₄	0,67	0,993

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour la mesure des pK, une valeur moyenne de 0,75 paraît caractériser l'affaiblissement dû au maillon éthylénique.

Il apparaît donc que le coefficient de transmission est identique pour l'étude de composés à l'état fondamental (mesure de spectroscopie infra-rouge) ou pour le passage de l'état initial à un complexe activé (mesure des pK).

Nous pouvons également comparer les familles A₄/B₅', A₅'/B₅' et A₄/B₆', familles qui ne possèdent pas d'homologues rigoureux dans l'autre sous-population. Cette comparaison est possible ici aussi car les groupements R adjacents au carbonyle sont peu différents et affectent peu la valeur du paramètre de réaction ρ pour les R. L. E. L. $\rho\sigma^+$. Ces valeurs de ρ montrent une tendance à la corrélation avec les σ^* de TAFT ; ces σ^* pour les groupements R envisagés dans les familles ci-dessus varient de 0,4 à 0,6, ce qui entraîne une variation relativement faible de ρ (2 unités environ) ; ceci introduit au niveau du coefficient de transmission une variation du même ordre que l'erreur expérimentale.

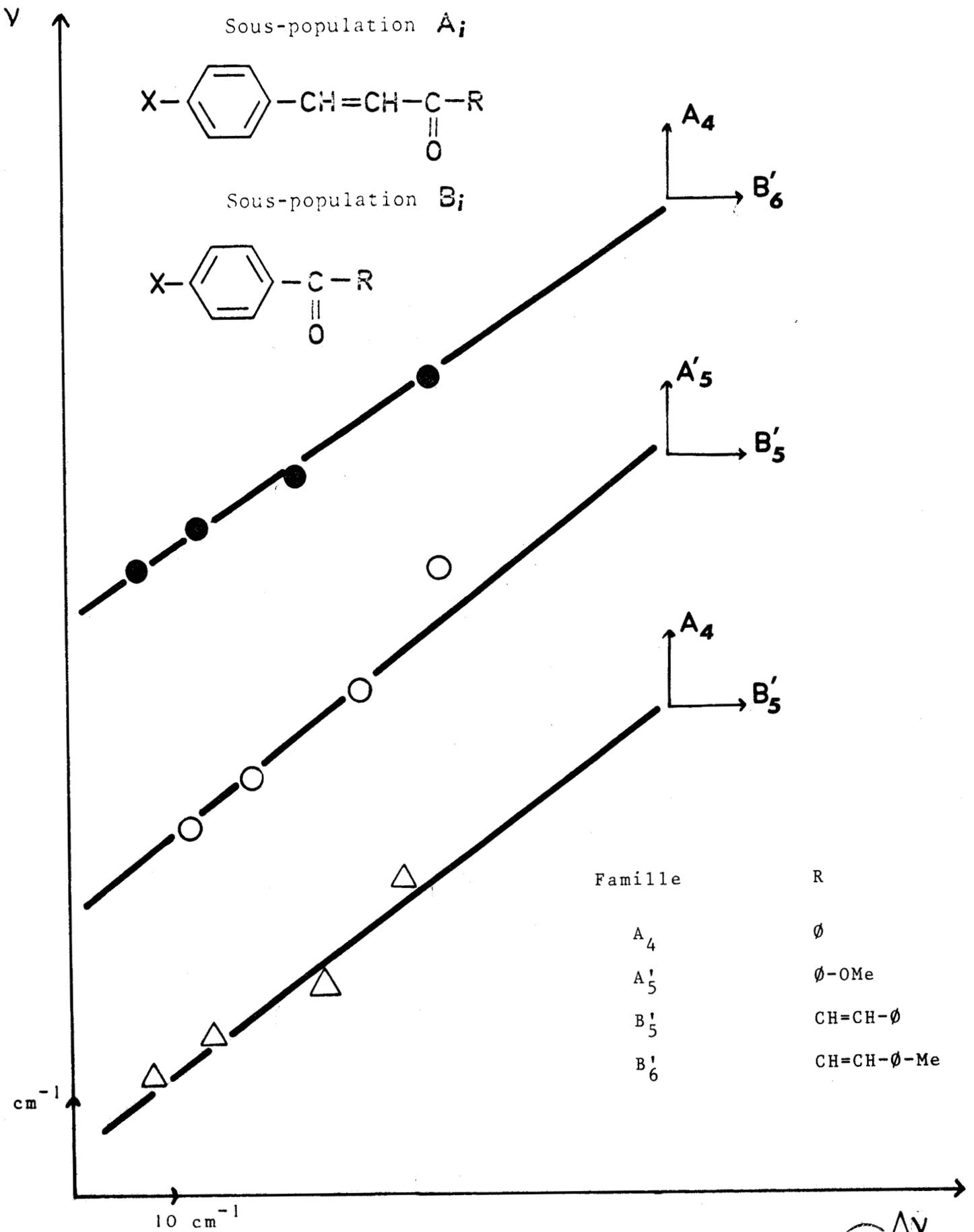


FIG. XXI - Corrélations homogènes $\Delta\theta$, $\Delta\theta$



Le faisceau de corrélations homogènes et les valeurs de l'atténuation due au maillon éthylénique sont indiqués sur la figure XXI et le tableau XXI.

TABLEAU XXI

Valeurs du coefficient de transmission

Familles	τ	Coefficient de corrélation
A_4/B_5'	0,73	0,975
A_5'/B_5'	0,74	0,984
A_4/B_6'	0,69	0,996

Pour les familles A_5'/B_5' , nous avons fait abstraction, dans la corrélation, du composé OMe, la valeur de $\Delta\nu_{OH}$ pour ce composé de la famille B_5' apparaissant comme trop faible (variation entre la Me 4' et OMe 4' chalcone de 8 cm^{-1} alors qu'entre la Me 4 et la OMe 4 benzophénone, la variation est voisine de 12 cm^{-1}).

Les valeurs obtenues pour ces familles sont voisines des valeurs trouvées précédemment.

Nous pouvons donc conclure qu'à l'état fondamental, la liaison éthylénique introduit dans le système conjugué de cétones aromatiques une atténuation des effets d'environ 75 %.

c) Etude de la réduction polarographique

Une autre étude de notre population de cétones a

été également envisagée : la réduction polarographique en milieu neutre et anhydre (développée dans le chapitre I).

Le potentiel de 1/2 vague ainsi obtenu caractérise l'orbitale vide de plus bas niveau ; nous pouvons donc déterminer le coefficient de transmission relatif à cette même orbitale.

Le tableau XXII et la figure XXII nous indiquent les valeurs obtenues pour les sous-populations $i = 1, 2, 3, 4$.

TABLEAU XXII

Valeurs du coefficient de transmission

(Familles	: τ	: Coefficient
(:	de
(:	corrélation
(:)
(A ₁ /B ₁	: 0,70	: 2 pts exp.
(A ₂ /B ₂	: 0,82	: 0,990
(A ₃ /B ₃	: 0,73	: 0,999
(A ₄ /B ₄	: 0,72	: 0,993
(:	:
(:	:

La comparaison des corrélations $\rho \sigma^*$ pour la réduction polarographique et l'association mesurée par I.R. indiquent que la variation relative de ρ par rapport à σ^* est environ trois fois plus élevées pour la polarographie. La variation de 0,2 unité σ^* pour le substituant R va avoir au niveau du paramètre de réaction un effet beaucoup plus important.

Contrairement aux études précédentes, la comparaison de ces familles indique des valeurs erronées pour la transmission.

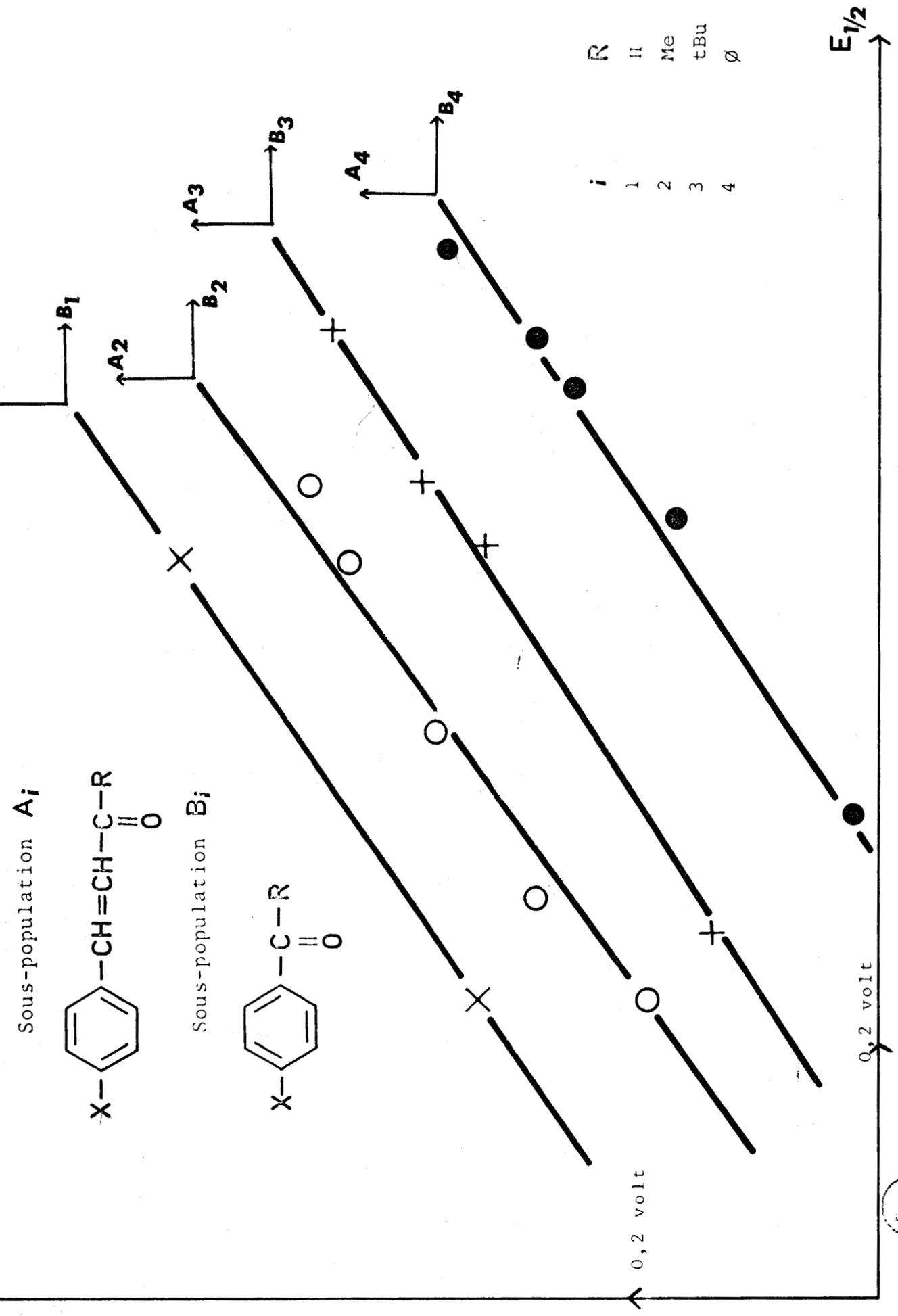


FIG. XXII - Corrélations homogènes entre le potentiel de $1/2$ vague des composés des familles A_i et B_i



Ceci montre l'importance du choix des familles comparées (R doit être rigoureusement identique dans les sous-populations $A_{\bar{i}}$ et B_i).

Les valeurs de τ déterminées par cette méthode d'analyse nous permettent de caractériser la transmission des influences au niveau de l'orbitale vide de plus basse énergie.

Il est intéressant de souligner l'identité des résultats concernant la mesure de pK, les associations par liaison hydrogène et les mesures de réduction par polarographie.

d) Etude de la vibration de valence du groupement carbonyle

La mesure de la fréquence de vibration de valence du carbonyle au niveau de la fondamentale et au niveau de son harmonique peut être également envisagée pour chiffrer le coefficient de transmission ; certains auteurs l'ayant déjà quelquefois utilisée.

Cette méthode s'avère être très imprécise, les pics d'absorption étant masqués par les vibrations de la liaison éthylénique et du noyau aromatique et de plus, les variations pour une même famille sont faibles.

L'erreur expérimentale sur ces valeurs est de l'ordre de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$; la variation globale dans une famille est d'environ 15 cm^{-1} ; nous ne pouvons donc pas utiliser ces résultats pour mesurer avec rigueur un coefficient de transmission.

C - DISCUSSION ET INTERPRETATION

I - PRECISION DES MESURES

Pour chaque propriété physico-chimique, il semble important d'examiner le rapport entre l'erreur expérimentale sur une mesure et la variation de la mesure pour toute la série (tableau XXIII).

TABLEAU XXIII

Erreur expérimentale et variation pour chaque propriété physico-chimique envisagée

Méthode	Erreur expérimentale	Variation entre deux substituants extrêmes
pK	$\pm 0,1$ u pK	2 u pK
$\Delta\nu$	± 2 cm ⁻¹	40 cm ⁻¹
polarographie	$\pm 0,02$ V	0,40 V

Une étude graphique nous permet de déterminer l'erreur commise sur la valeur de τ .

Nous constatons que pour une erreur expérimentale environ 20 fois plus petite que l'échelle des valeurs sur toute la série, une variation de 0,16 est enregistrée au niveau des pentes. Le coefficient de transmission est donc entaché d'une erreur voisine de $\pm 0,08$.

II - COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS

Le tableau XXIV regroupe les diverses valeurs du coefficient de transmission obtenues par les différentes méthodes physico-chimiques envisagées.

TABLEAU XXIV

Valeurs du coefficient de transmission

Familles	τ_{pK}	$\tau_{\Delta v}$	τ_{polaro}	Valeur moyenne
A ₁ /B ₁	0,74	0,72	0,70	0,73
A ₂ /B ₂	0,71	0,78	0,82	0,77
A ₃ /B ₃	3 pts	0,83	0,73	0,78
A ₄ /B ₄	0,68	0,61	0,72	0,67
A ₄ /B ₅ '	0,75	0,73		0,74
A ₅ /B ₅ '	0,71	0,74		0,73
A ₄ /B ₆ '	0,63	0,64		0,64

Il est intéressant de souligner la convergence de ces résultats qui concernent :

- soit une différence entre un état initial et des produits de réaction
- soit une propriété de la molécule à l'état fondamental
- soit une propriété de l'orbitale vide de plus basse énergie.

On peut objecter que ces différentes mesures sont effectuées dans des solvants variables :

- . milieu neutre pour la polarographie et les associations par liaisons hydrogène
- . milieu acide pour la mesure des pK.

La solvataion semble influencer de façon monotone pour tous les substituants puisque nous obtenons des relations linéaires en fonction des valeurs de σ . De plus, les corrélations homogènes éliminent les effets de solvant, si ceux-ci sont identiques pour les familles A_i et B_i , ce qui est très probable, car sinon il faudrait admettre que la convergence des valeurs vers 0,75 résulte de compensations fortuites entre les variations de τ et les effets de solvant.

Ces résultats soulignent la complexité du problème de la transmission des influences ou de la signification dans les R. L. E. L. des paramètres de réaction ρ .

Nos observations sembleraient indiquer que pour un motif structural donné (ici \emptyset ou $\text{CH} = \text{CH} - \emptyset$) le coefficient de transmission dépend peu de la réaction ou de la propriété choisie pour le caractériser, mais il reste très sensible à la fonction chimique envisagée.

Ainsi $\tau = 0,75$ pour le groupement $\text{C} = \text{O}$ des cétones et aldéhydes
 $\tau = 0,5$ pour l'enchaînement $\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{O} \end{matrix}$ - des acides et esters.

Une valeur moyenne de 0,75 semble caractériser le facteur d'atténuation des influences structurales pour une liaison éthylénique introduite entre le centre substitué et le centre réactionnel de cétones aromatiques.

Une étude de la transmission au niveau de l'orbitale occupée de plus haute énergie sera examinée dans un prochain travail par la mesure des potentiels d'ionisation de ces composés.

Nous envisagerons également d'étudier la transmission à travers une liaison éthylénique pour des composés qui possèdent des groupements fonctionnels différents : acides, esters, alcools, alcènes.

C H A P I T R E I I I

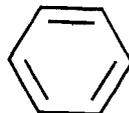
INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION AU NIVEAU
DU NOYAU PHENYLE ET DE LA LIAISON ETHYLENIQUE

-o-

Après l'étude des effets de substitution à travers
un maillon



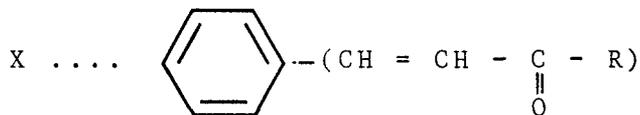
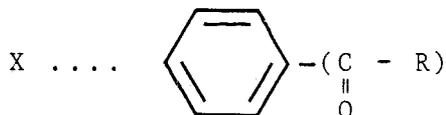
- CH = CH et



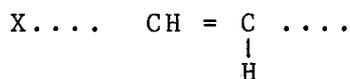
, effets enregistrés

au niveau du carbonyle, nous allons envisager sommairement la
transmission des influences sur d'autres sites caractéristiques
de ces chaînes conjuguées :

. Influence du substituant sur un noyau benzénique
perturbé par un maillon $\text{C} - \text{R}$ ou $\text{CH} = \text{CH} - \text{C} - \text{R}$ (étude par
spectroscopie ultraviolette)

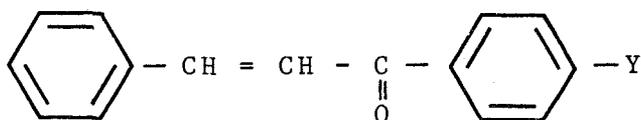


. Influence du substituant sur un système vinylique



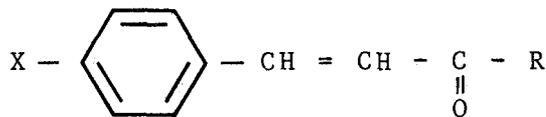
Etude de résonance magnétique nucléaire
 Etude des vibrations I R de la liaison C = C
 Etude des vitesses d'halogénéation du système
 éthylénique.

En particulier l'étude des composés de structure :

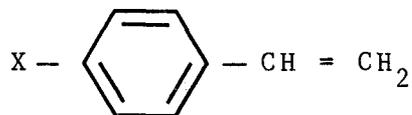


qui possèdent une conjugaison croisée entre les groupements $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}$, $\underset{\substack{|| \\ \text{O}}}{\text{C}}$, $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{Y}$, nous permet de mettre en évidence le blocage de la transmission des effets de substitution par le groupement carbonyle.

Au niveau du noyau phényle, la comparaison des résultats obtenus caractérise l'influence de R ; de même la comparaison des déplacements chimiques des protons du système vinylique pour les styrylcétones



et pour les dérivés aryléthyléniques déjà étudiés (styrènes (⁵⁸))



caractérise l'influence du groupement $\underset{\substack{|| \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{R}$ (R = Me, tBu, \emptyset , \emptyset -OMe, OH).

Nous n'examinerons ici que les deux premières méthodes : études de spectroscopie ultraviolette et de résonance magnétique nucléaire. Les résultats obtenus sont confirmés par quelques données bibliographiques sur des études de chloration (⁵⁹), qu'ultérieurement nous tenterons de développer. Les mesures de spectroscopie infra-rouge pour la liaison éthylénique en raison des faibles variations aux effets de structure et l'imprécision due à la superposition des absorptions ne nous permettent pas une étude précise.

Par contre, la résonance magnétique nucléaire fournit une voie d'accès intéressante à l'étude de transmission d'influence structurale. En effet, la position des signaux de résonance renseigne directement sur la distribution des charges à l'état fondamental.

A - ETUDE DE SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE

Il existe dans ce domaine de nombreux résultats expérimentaux, mais à notre connaissance, l'étude des pivalophénones et des benzalpinacolones n'a pas encore été envisagée. De plus, aucune comparaison rigoureuse de toutes ces familles de composés (étude dans un même solvant) n'a été abordée.

Cette étude nous permet d'examiner :

- l'influence de la double liaison en comparant les structures $X - \phi - CH = CH - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - R$ et $X - \phi - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - R$
- l'influence de R pour chacune de ces sous-populations.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Par souci d'homogénéité et de cohésion interne, nous avons tenu à effectuer les spectres de nos différents produits dans le même solvant : l'éthanol à 95°.

Notre choix s'est porté sur ce solvant (non inerte) qui a été très utilisé dans la littérature, notamment pour les chalcones (⁴⁷) et les benzalacétones (⁶⁰), (⁶¹). Les enregistrements ont été effectués principalement sur un spectrophotomètre "Unicam SP 700" et en partie sur un spectrophotomètre "Bausch et Lomb spectronic 600 E".

Nous nous sommes uniquement intéressés à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (bande K) dont on peut déterminer le maximum d'absorption avec précision vu son coefficient d'extinction assez élevé.

$\epsilon_{\text{max.}}$ voisin de 10 000 pour la sous-population $\text{O} - \text{C} - \text{R}$
 \parallel
 O

$\epsilon_{\text{max.}}$ voisin de 20 000 pour la sous-population
 $\text{O} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} - \text{R}$
 \parallel
 O

La transition $n \rightarrow \pi^*$ (bande R) est une transition interdite en raison de la dissymétrie des orbitales (ϵ voisin de 200) ; elle n'apparaît pas sur les spectres aux concentrations utilisées ; à fortes concentrations, elle ne forme qu'un épaulement.

Les tableaux (XXV et XXVI) regroupent les résultats obtenus pour notre population de cétones. Pour les chalcones disubstituées, il nous a été impossible de mesurer sans équivoque la valeur de ϵ à cause de la superposition de plusieurs pics.

Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs trouvées dans la littérature (²⁷), (⁴⁷), (⁶¹) et (⁶⁴).

TABLEAU XXV

Nombre d'onde du maximum d'absorption de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$
(exprimé en cm^{-1})

X - ϕ - C(=O)H		X - ϕ - C(=O)CH ₃		X - ϕ - C(=O)tBu		
X	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ
Br	38 250	14 200				
Cl	38 900	14 000	39 540	15 600	39 700	16 800
H	40 400	13 800	41 800	13 000	42 400	12 200
Me	38 700	15 000	39 360	14 100	40 000	11 700
OMe	35 550	17 300	36 370	16 000	37 000	14 800
Me ₂ N	28 900	20 600	29 550	23 200		
X - ϕ - C(=O) ϕ		X - ϕ - C(=O)CH=CH ϕ		ϕ - CH=CH - C(=O)tBu		
	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ
Br			31 800	25 100	34 400	25 900
Cl	38 360	20 200	32 000	26 400	34 400	25 800
H	39 290	19 000	32 300	23 800	34 500	20 700
Me	38 200	18 000	32 200	26 600	33 100	17 000
OMe	34 260	20 200	31 500	26 900	31 200	18 700
Me ₂ N	27 860	24 000			21 800	24 500



TABLEAU XXV (suite)

X- ϕ -CH=CH-C- ϕ		X- ϕ -CH=CH-C-CH ₃	
 O		 O	
X	λ_{max}	ϵ	λ_{max}
			ϵ
Br	31 800	25 800	34 300
Cl	31 800	26 400	34 400
H	32 300	23 800	34 600
Me	31 100	24 200	33 400
OMe	29 200	24 800	31 300
Me ₂ N	23 800	30 400	26 000

TABLEAU XXVI

Nombre d'onde du maximum d'absorption de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$
pour les chalcones disubstituées

X- ϕ -CH=CH-C- ϕ -Y			
 O			
X	Y	λ_{max}	ϵ
Me	Cl	31 300	
OMe	OMe	28 700	
Me	OMe	30 200	22 650
Me ₂ N	OMe	23 500	31 000
Br	OMe	32 700	18 800
Me	Me	30 800	19 000



Remarque :

a) Pour les composés nitrés, la position du maximum d'absorption reste inchangée pour les trois familles de la sous-population B_i bien que la variation enregistrée pour le composé non substitué soit beaucoup plus sensible (tableau XXVII).

TABLEAU XXVII

Comparaison du maximum d'absorption

(λ_{\max} exprimé en μ)

(:	:)
(Structures :	X = H	X = NO ₂)
(étudiées :)
(-----:	-----	-----)
(X- ϕ -C-H :	247	267)
()
(O)
(X- ϕ -C- ϕ :	255	267)
()
(O)
(X- ϕ -C-CH ₃ :	237	267)
()
(O)
(:)
(:)
(:)

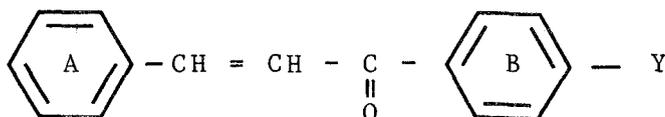
Le nitrobenzène possède dans l'alcool une bande d'absorption à 260 μ . Le maximum d'absorption, observé ici, ne correspond pas en réalité à la bande K mais à la bande du chromophore NO₂ - ϕ , l'autre bande étant masquée.

b) La comparaison de nos résultats dans l'alcool avec ceux de FORBES (⁶²) et (⁶³) dans le cyclohexane met en évidence un effet bathochrome dû au solvant ; cet effet apparaît plus élevé pour les structures polaires (NMe₂, OMe).

Une étude de ces effets de solvant pour notre population de cétones sera envisagée ultérieurement.

II - ETUDE DE LA CONJUGAISON CROISEE

La variation anormalement faible observée pour les 4' chalcones :



33 m μ entre la OMe 4 chalcone et la chalcone

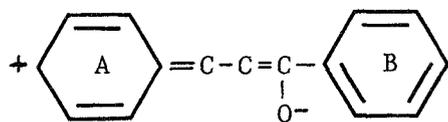
8 m μ entre la OMe 4' chalcone et la chalcone, peut être expliquée par le concept de conjugaison croisée. Comme nous l'observons ensuite pour l'étude de résonance magnétique nucléaire, les effets de substitution sont bloqués au niveau du carbonyle et ne se transmettent pas à l'autre partie de la molécule.

Pour ces structures, les effets de substitution sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ semblent assez complexes ; après une étude préliminaire due à FERGUSON (65), une analyse détaillée a été conduite par SZMANT et BASSO (64).

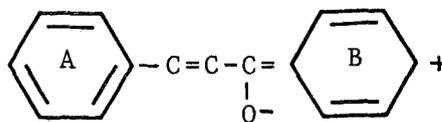


Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de ces auteurs. Les substituants électrodonneurs ont un effet bathochromique sensible s'ils sont introduits sur le noyau A, cet effet est beaucoup plus faible s'ils sont portés par le noyau B. Dans le cas où les deux noyaux sont substitués, les effets ne sont pas additifs, seul semble efficace l'effet du groupe porté par le noyau A.

Ces résultats peuvent être interprétés si l'on considère deux formes d'énergie différentes pour l'état excité atteint :



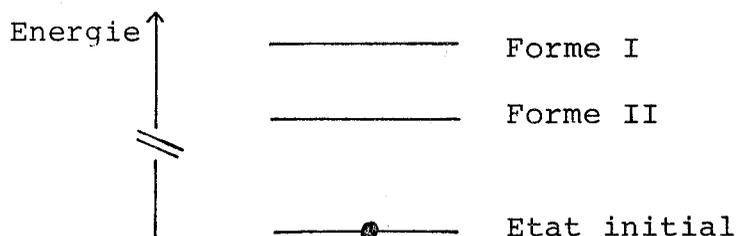
I



II

La forme I est moins stable, les charges sont beaucoup plus séparées.

La forme réelle correspond à un hybride de résonance entre ces deux formes.



L'état excité est stabilisé si l'écart entre ces deux formes diminue, donc si un substituant donneur en A stabilise la forme I, ou si un substituant attracteur en B fait augmenter l'énergie de la forme II.

III - INFLUENCE DE LA DOUBLE LIAISON

On constate, en comparant les maximums d'absorption des bandes K, pour les composés de structure $\text{O} - \text{C} - \text{R}$ et

$\text{O} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} - \text{R}$, un effet bathochrome important dû à la

présence de la liaison éthylénique donc à une augmentation du nombre de site de conjugaison. Cet effet apparaît comme sensiblement constant pour toutes les séries et, voisin de 50 m μ (tableau XXVIII)

$$\lambda_{\text{max}} \text{ de } \text{O} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} - \text{R} = \lambda_{\text{max}} \text{ de } \text{O} - \text{C} - \text{R} + 50 \text{ (en m}\mu\text{)}$$

On peut remarquer que cette valeur de 50 m μ , trouvée ici, est supérieure à celle indiquée par les règles de WOODWARD (⁶⁶) pour les énones. En effet FIESER (⁶⁷) prévoit un effet bathochrome de 30 m μ pour une liaison éthylénique introduite dans une énone et augmentant la conjugaison du système ; une même valeur a été déterminée pour l'introduction d'une double liaison dans un diène conjugué (⁶⁸).

TABLEAU XXVIII

Comparaison des valeurs du maximum d'absorption
pour les composés de structure



X	R	λ_{max} de $X-\emptyset-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}-R$	λ_{max} de $X-\emptyset-CH=CH-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}}-R$	Différence
NMe ₂	CH ₃	339	385	46
OMe	"	275	320	45
Me	"	254	299	45
H	"	239	289	50
Cl	"	253	291	38
OMe	tBu	270	321	51
Me	"	250	302	52
H	"	236	290	54
Cl	"	252	291	39
NMe ₂	\emptyset	360	420	60
OMe	"	292	343	51
Me	"	262	322	60
H	"	255	310	55
Cl	"	261	315	54



La double liaison entraîne donc un effet bathochrome à peu près constant quel que soit le substituant porté par le noyau benzénique.

Toutefois, ceci n'est valable qu'avec une certaine approximation, l'absorption est caractéristique de la fréquence et non de la longueur d'onde. Pour une discussion quantitative, nous avons préféré utiliser les fréquences ν ou les nombres d'ondes $\bar{\nu}$ car pour une grande variation de longueur d'onde λ , la linéarité de la relation $\bar{\nu}$ en fonction de λ n'est plus acceptable.

IV - INFLUENCE DE R SUR LES EFFETS DE SUBSTITUTION

Pour la sous-population B (X - ϕ - C - R), des corrélations homogènes entre les déplacements du maximum d'absorption de la bande conjuguée $\pi \rightarrow \pi^*$ ont déjà été envisagées⁽²³⁾ : les effets du substituant X sur le nombre d'onde de cette absorption dans les séries R = H, ϕ , CHN₂⁽⁶⁹⁾ sont comparés à ceux relevés pour les acétophénones substituées R = Me.

Les résultats concernant les pivalophénones confirment également la validité de cette relation pour R = tBu (Fig. XXII).

De plus, nous mettons en évidence des corrélations de même nature pour la sous-population A_i $\phi - CH = CH - C - R$
 \parallel
 O
(comparaison des familles pour lesquelles R = tBu, ϕ , $\phi - OMe$ avec les benzalacétones substituées R = Me (Fig. XXIII).

Les pentes de ces corrélations, très voisines de l'unité, sont rassemblées dans le tableau XXIX.

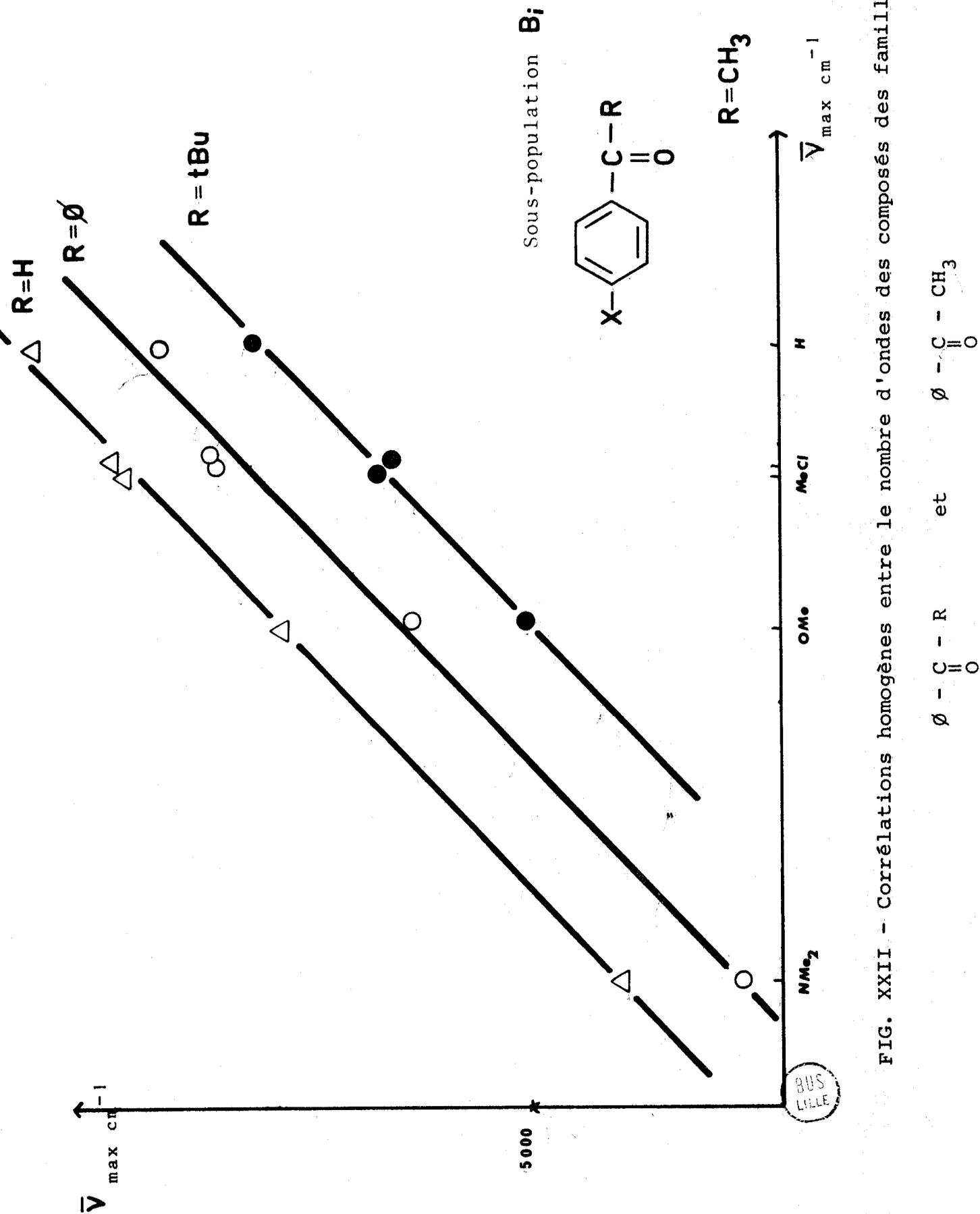


FIG. XXII - Corrélations homogènes entre le nombre d'ondes des composés des familles

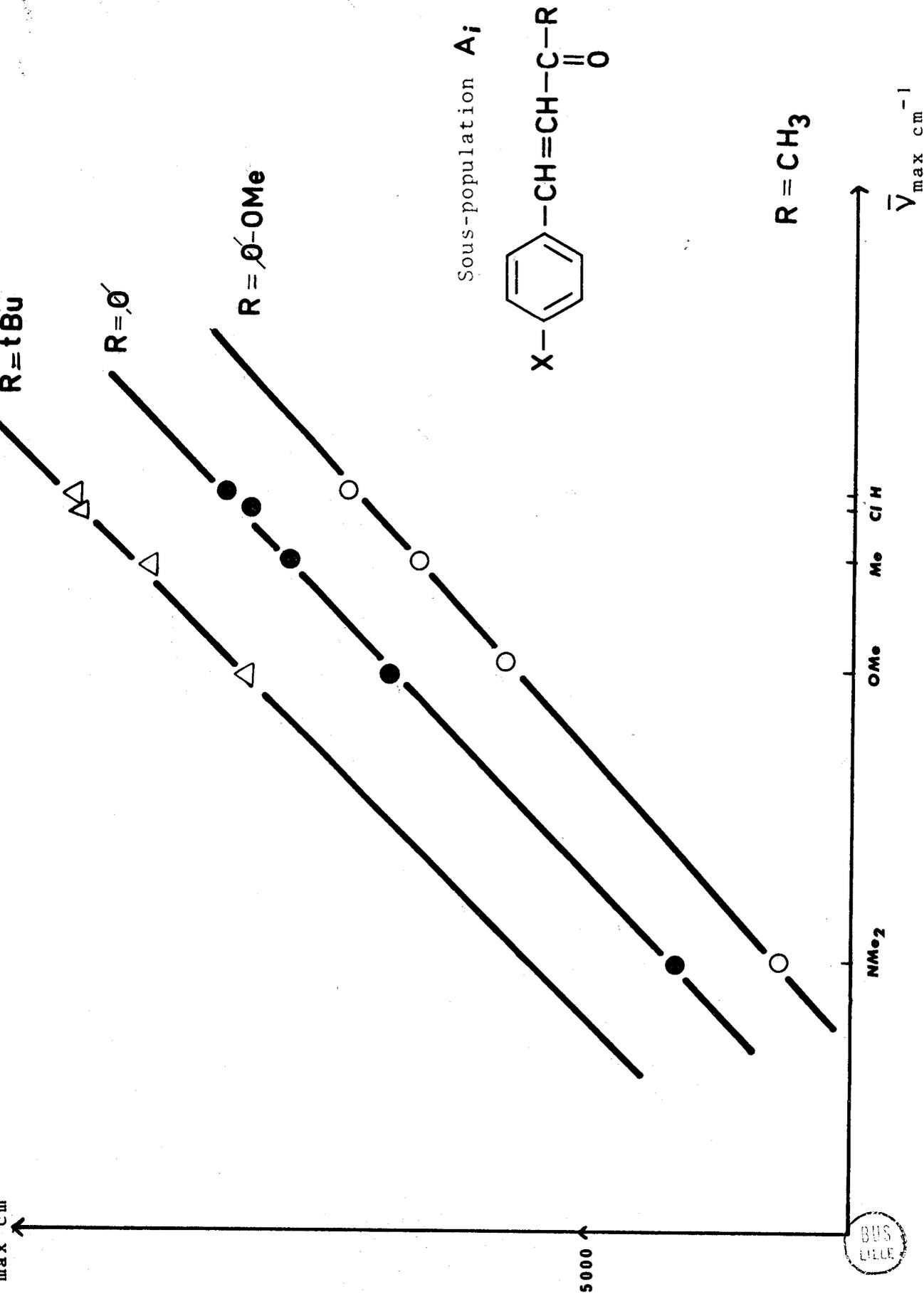


FIG. XXIII - Corrélations homogènes entre le nombre d'ondes des composés des familles $\phi - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}$ et $\phi - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$

TABLEAU XXIX

Valeurs des pentes des corrélations homogènes

FAMILLES		Pente	Coef. de corrélation
$\left. \begin{array}{l} \text{X}-\phi-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \\ \text{X}-\phi-\text{C}-\text{tBu} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \\ \text{X}-\phi-\text{C}-\phi \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right\}$	comparées à $\text{X}-\phi-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O}$	0,98	0,993
		0,95	0,976
		0,97	0,994
$\left. \begin{array}{l} \text{X}-\phi-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{tBu} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \\ \text{X}-\phi-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\phi \\ \parallel \\ \text{O} \\ \\ \text{X}-\phi-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\phi-\text{OMe} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right\}$	comparées à $\text{X}-\phi-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O}$	0,97	0,993
		1,01	0,996
		0,98	0,997

Il apparaît ainsi, quel que soit R, que les effets de substitution sont apparemment identiques à l'intérieur de chacun de ces deux sous-ensembles (A et B) envisagés dans cette étude.

Toutefois on peut se demander si les effets stériques peuvent intervenir; une légère torsion pour $\phi - \text{C}(\text{O}) - \text{tBu}$ a en effet été constatée dans la mesure des pK (50).

En réalité une faible torsion de la molécule n'affecte que de façon sensible le maximum d'absorption de la bande étudiée

mais modifie les valeurs des intensités d'absorption. BRAUDE (70) a ainsi proposé une formule de calcul de l'angle de torsion :

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \cos^2 \theta$$

ϵ_0 : coefficient d'extinction pour un composé où il n'y a pas d'inhibition stérique à la résonance

ϵ : coefficient d'extinction pour la structure envisagée

θ : angle de torsion

Cette méthode est surtout valable pour des études de torsion sur des structures orthosubstituées. Dans notre cas, l'introduction de groupements méthyle ou tertibutyle à la place de l'hydrogène augmente la valeur du ϵ par effet électronique, et cet effet se superpose avec l'effet stérique. Il est donc difficile de faire la part de chacun.

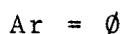
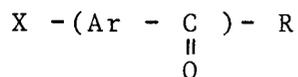
Pour les pivalophénones $\phi - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{tBu}$, l'effet électronique du groupe tBu peut être évalué à l'aide de la sous-population A ($\phi - \text{CH} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{tBu}$ composés plans) ; on constate en réalité, pour cette famille une torsion d'environ 30°.

L'analyse de notre population de cétones par spectroscopie ultraviolette nous permet de mettre en évidence :

- le blocage des effets de substitution par le carbonyle pour des composés possédant une conjugaison croisée entre les groupements (ϕ , $\phi - \text{CH} = \text{CH}$, $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$) , une faible influence du substituant Y pour les 4' chalcones ($\phi - \text{CH} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \phi - \text{Y}$) sur l'absorption caractéristique du noyau phényle non substitué perturbé par le maillon $\text{CH} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$

- la non-influence de R sur les effets de substitution du système conjugué ($\text{Ar} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$) pour chacune des sous-

populations A et B :



B - ETUDE DE STYRYLCETONES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres R M N de nos différents échantillons nous ont été communiqués par B. ANCIAN ; ils ont été effectués au laboratoire du Professeur J.E. DUBOIS sur un spectrophotomètre "Varian DP 60", en solution à 20 % en masse dans du chloroforme deutéré.

Une partie de ces résultats expérimentaux a été utilisée par ailleurs à la définition d'un modèle quantique pour la description fine des effets de substitution (⁷¹).

Les deux protons du groupement éthylénique sont magnétiquement non équivalents ; la différence entre les déplacements chimiques de ces noyaux est du même ordre de grandeur que la constante de couplage ; le système étudié est donc un système A B (⁷²).

Ce système comporte généralement quatre raies d'intensité différente. Pour nos styrylcétones, un pic est masqué par le massif des protons du noyau phényle, on détermine sa position par la méthode des espacements répétés (⁷³).



$$1 - 2 = 3 - 4 = J$$

$$1 - 3 = 2 - 4 = D$$

$$1 + 4 = 2 + 3 = \nu_A + \nu_B$$

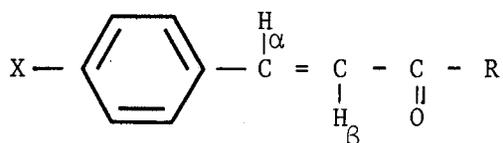
$$\text{et } \nu_A - \nu_B = \sqrt{D^2 - J^2}$$

Ceci nous permet de déterminer les fréquences de résonance des deux protons éthyléniques.

L'ensemble de ces résultats est groupé dans les tableaux XXX et XXXI.

TABLEAU XXX

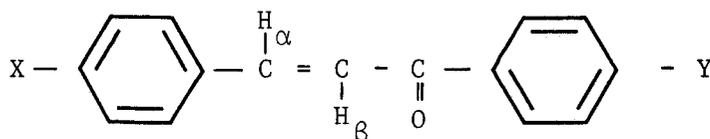
Valeurs des déplacements chimiques



X	R = Me			R = tBu		
	δ_{H_α}	δ_{H_β}	$J_{\text{H}_\alpha \text{H}_\beta}$	δ_{H_α}	δ_{H_β}	$J_{\text{H}_\alpha \text{H}_\beta}$
NO ₂				461,1	438,3	15,4
Cl	444,9	398,8	16,4	456,3	426,3	15,5
Br	443,9	399,8	16,3	455,5	427,1	15,6
H	447,6	400,0	16,4	460,9	428,0	15,6
Me	446,3	397,7	16,4	459,9	425,4	15,6
OMe	445,1	393,0	16,2	458,5	420,9	15,5
NMe ₂	444,4	389,6	16,2			

TABLEAU XXXI

Valeurs des déplacements chimiques



X	Y	H _α	H _β	J _{H_αH_β}
NO ₂	H	474,0	460,5	15,5
Br	H	461,4	448,2	15,7
Cl	H	461,5	446,6	15,7
H	H	465,9	448,8	15,6
Me	H	464,8	446,1	15,7
OMe	H	464,6	442,1	15,3
Me ₂ N	H	465,9	437,5	15,4
H	Br	465,4	445,0	15,8
H	Cl	464,1	444,5	15,8
H	Me	465,4	448,8	15,7
H	OMe	465,5	449,8	16,5
Me	OMe	462,6	448,7	15,6
OMe	OMe	464,7	443,9	15,8
Me ₂ N	OMe	466,7	440,7	15,7
Br	OMe	467,4	444	15,6
Me	Me	466	448	15,5

Les déplacements chimiques sont comptés en hertz vers les champs faibles à partir du T M S utilisé en repère interne.

D'après la valeur de la constante de couplage $J \sim 16$ Hz, nous constatons que tous les composés étudiés possèdent un système éthylénique trans.



II - INTERPRETATION QUALITATIVE DES EFFETS DE STRUCTURE
POUR LE PROTON H_β

La variation des déplacements chimiques pour le proton H_α est très faible. Les résultats antérieurs sur des dérivés voisins (styrènes (58)) montrent que cette variation résulte de la superposition de plusieurs effets :

- effet magnétique dans les systèmes aromatiques (courant d'anneau)
- anisotropie magnétique des liaisons C - X
- effets électrostatiques
- densité électronique au niveau du carbone portant le proton.

Ces effets, pour le proton H_α, sont d'importance comparable, ce qui n'entraîne que des variations faibles (3 ou 4 hertz). En raison de cette superposition, nous n'aborderons pas une étude quantitative de ces variations.

a) Système comportant une conjugaison croisée

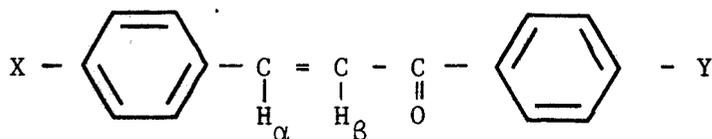
Les déplacements anormalement faibles dans le cas des 4' chalcones $\text{O} - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{Y}$ traduisent le blocage des effets électroniques dû à la conjugaison croisée avec le carbonyle.

L'influence du substituant Y n'est pratiquement pas transmis aux protons éthyléniques.

Ce blocage est également mis en évidence par l'étude de chalcones disubstituées pour lesquelles on note un effet très faible des substituants Y.

TABLEAU XXXII

Valeurs des déplacements chimiques pour le proton H_{β}



(X)	(Y)	($\delta_{H_{\beta}}$)
(H)	(H)	(448,8)
(Me)	(OMe)	(448,7)
(Me)	(H)	(448)
(MeO)	(OMe)	(443,9)
(OMe)	(H)	(442,1)
(Me ₂ N)	(OMe)	(440,7)
(Me ₂ N)	(H)	(437,5)

Remarque : Nous avons également constaté une très faible variation des déplacements chimiques pour une série de phényl-vinylcétone $X - \text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (systèmes possédant également une conjugaison croisée ($\text{C}_6\text{H}_5, \text{C} = \text{O}, \text{CH} = \text{CH}_2$)). Ces composés sont difficilement purifiables vu leur polymérisation rapide même à température ambiante; nous n'avons donc pas pu envisager d'étude détaillée de ces structures.

Des résultats analogues ont été observés par P.W. ROBERTSON pour ses travaux de bromation et chloration (⁵⁹) sur des 4 et 4' chalcones. Les vitesses de chloration en présence

d'acétate de sodium M/40 sont données dans le tableau XXXIII ; les mesures ont été effectuées dans l'acide acétique à 24°.

TABLEAU XXXIII

Vitesses de chloration de chalcones

d'après P. W. ROBERTSON (59)

$\phi - CH = CH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \phi$:	k = 61	::	:	:)		
	:		::	:	:)		
	:		::	:	:)		
$\phi - CH = CH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \phi - Me$	p	:	k = 61	::	$Me-\phi-CH = CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\phi$:	k = 800)
	:			::		:)
	:			::		:)
$\phi - CH = CH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \phi - NO_2$	m	:	$k_2 = 15$::	$mNO_2-\phi-CH = CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\phi$:	k = 0,23)
	:			::		:)
	:			::		:)

b) Identité des effets quelle que soit la nature de R

Nous avons représenté sur la figure XXIV des corrélations homogènes : variations des déplacements chimiques du proton H_β pour chaque structure $X - \phi - CH = CH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - R(\phi-OMe)$ en fonction des variations des déplacements chimiques observés pour ce même proton pour les X-4 chalcones $X - \phi - CH = CH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \phi$.

On observe pour ces trois familles $R = Me, tBu, \phi-OMe$ des corrélations linéaires de pente très voisine de l'unité.

Nous pouvons représenter sur ce même graphique les valeurs des déplacements chimiques pour les acides cinnamiques

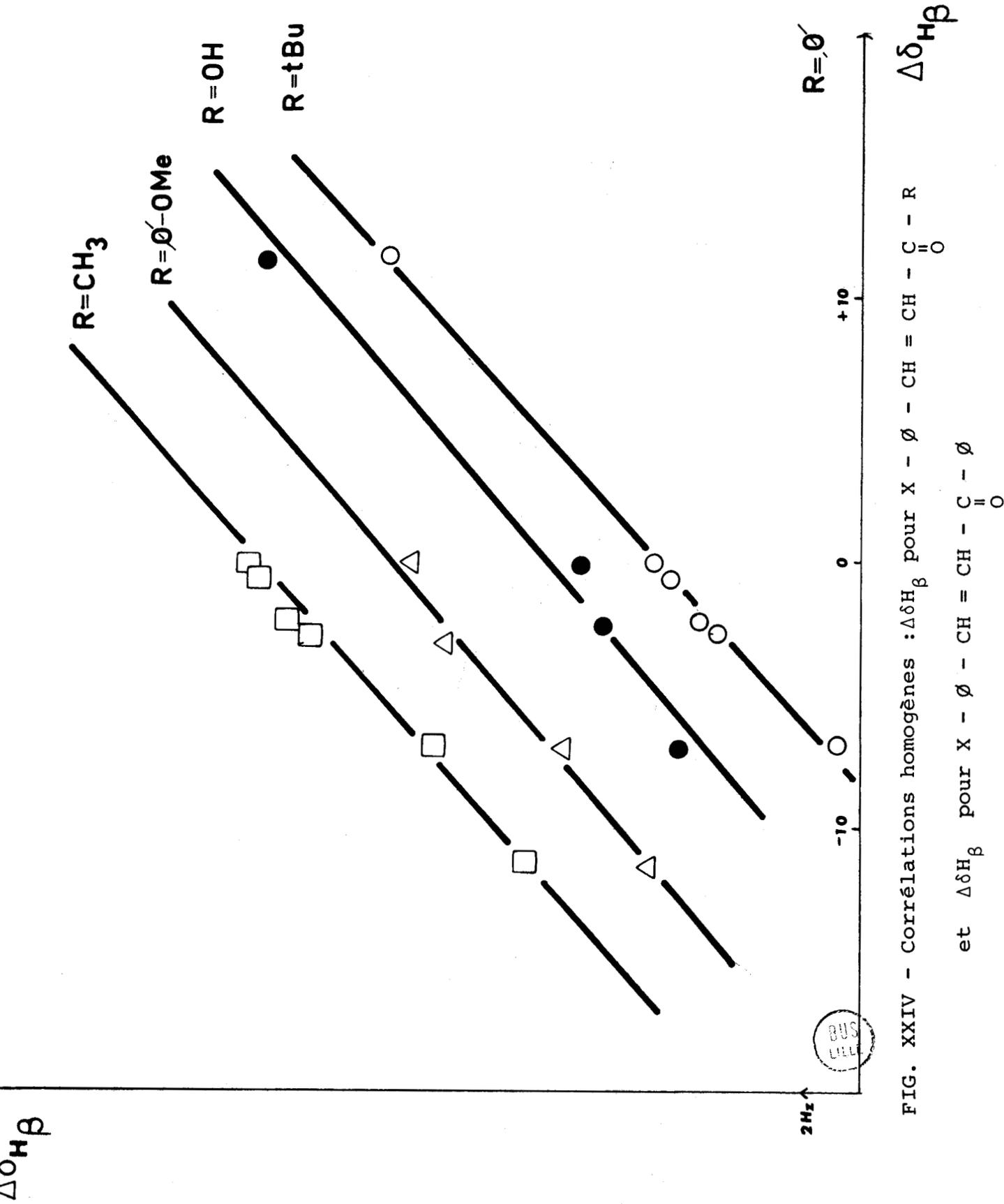


FIG. XXIV - Corrélations homogènes : $\Delta\delta_{H\beta}$ pour X - \emptyset - CH = CH - C(=O) - R
 et $\Delta\delta_{H\beta'}$ pour X - \emptyset - CH = CH - C(=O) - \emptyset

valeurs extraites des travaux de F. W. WEHRLI (⁷⁵). Ces valeurs (exception faite du substituant NMe_2) s'ordonnent également sur une corrélation linéaire de pente unité.

L'ensemble de ces résultats indique que l'effet des substituants se transmet du noyau aromatique au proton éthylénique de façon identique quelle que soit la nature du groupement R.

III - REPRESENTATION QUANTITATIVE DES EFFETS DE STRUCTURE : relation avec les densités électroniques

Afin de généraliser pour d'autres structures les résultats antérieurs (⁵⁸) et (⁷⁴) obtenus sur un large ensemble de dérivés aryléthyléniques (styrènes, stilbènes, diphényléthylènes, triphényléthylènes), nous avons comparé les variations des déplacements chimiques à l'intérieur de chaque série étudiée aux charges nettes développées sur les atomes de carbone portant les protons.

Les densités électroniques ont été calculées par la méthode L C A O H M O. Les paramètres de calcul, utilisés pour caractériser les hétéroatomes, sont identiques à ceux employés précédemment pour l'étude de la réduction polarographique.

La figure XXV montre l'existence de corrélations linéaires ($\Delta\delta$, Δq)

$\Delta\delta$: variation du déplacement chimique par rapport au dérivé non substitué de la série

Δq : différence entre la densité électronique sur le carbone C_β et celle sur ce même carbone pour le dérivé non substitué.

Les trois corrélations obtenues ont des pentes voisines (tableau XXXIV).

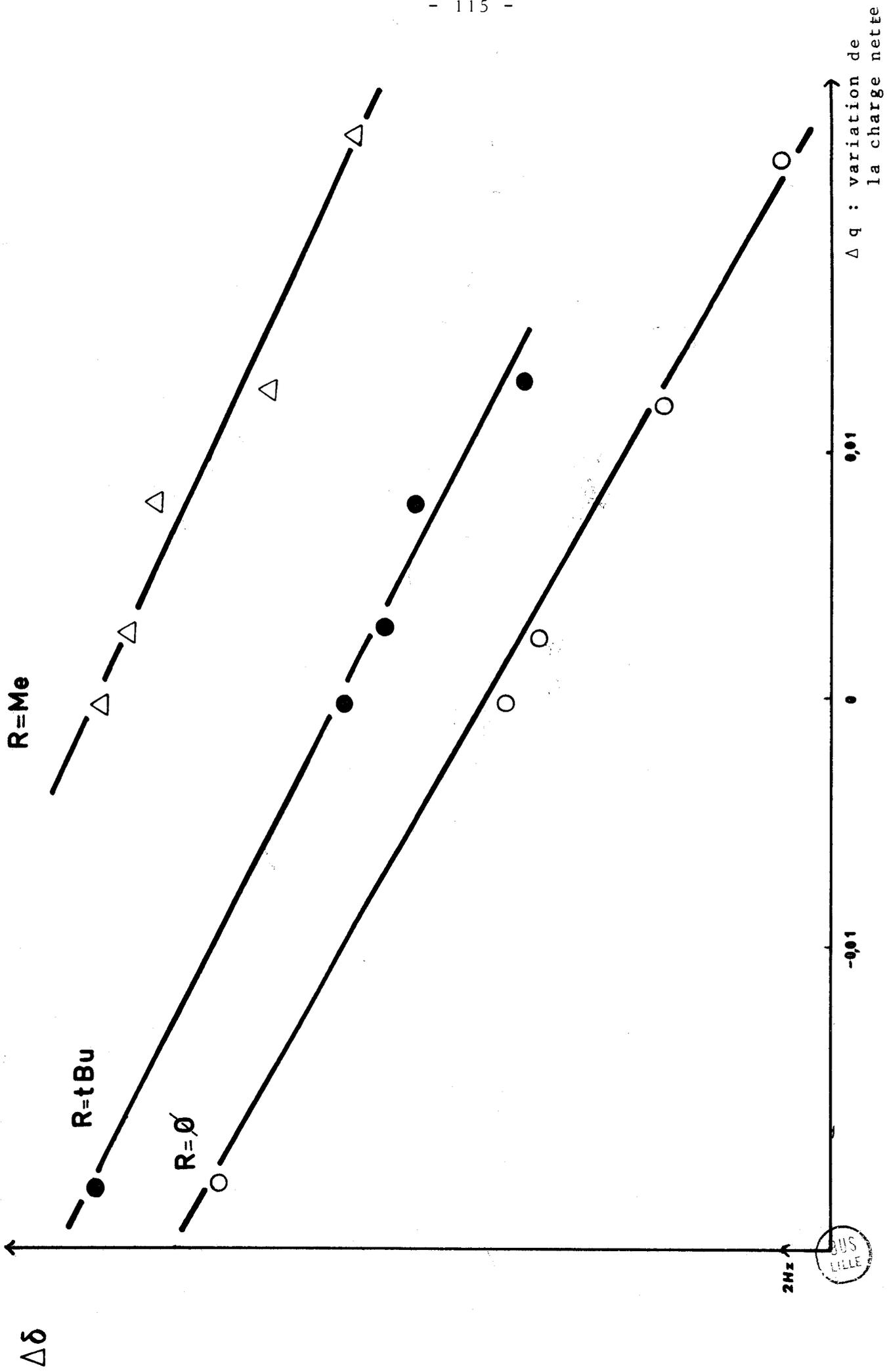


FIG. XXV - Corrélations $\Delta\delta, \Delta q$ pour les structures X - Ø - CH = CH - C = O

TABLEAU XXXIV

Valeurs des pentes pour les corrélations ($\Delta\delta, \Delta q$)

(:	:)
(R	pen- te Hz/e	Coefficient de
(:	:	corrélation
(-----	-----	-----
(Me	484	0,977
(tBu	529	0,979
(\emptyset	550	0,996
(:	:)
(:	:)

On remarque :

- que le calcul des densités électroniques sur les atomes de carbone confirme ainsi l'identité des effets de structure dans les différentes séries quel que soit le groupement R

- que les valeurs des densités de charge sur le carbone C_β pour les 4' chalcones (tableau XXXV) vérifient le blocage des effets électroniques dû à l'existence de la conjugaison croisée pour ces composés.

TABLEAU XXXV

Valeurs des densités de charge sur le carbone C_β
pour les 4' chalcones

(Y	q)
(-----	-----	-----
(H	1,0296)
(OMe	1,0296)
(Cl	1,0296)
(NO ₂	1,0291)
(:	:)

Ces relations ($\Delta\delta$, Δq) ont des pentes comparables, nous pouvons penser les regrouper dans une représentation unitaire.

L'ensemble de ces résultats s'ordonnent de façon correcte autour d'une relation unique :

$$\Delta\delta = - 520\Delta q$$

19 points expérimentaux ; coefficient de corrélation 0,965

La pente de cette corrélation est très voisine de celle obtenue dans l'étude des aryléthyléniques (⁵⁸)

$$\Delta\delta = - 530\Delta q$$

Pour les structures éthyléniques, une correction électrostatique faible, il est vrai, s'est avérée nécessaire pour comparer les protons H_a et H_b liés au même carbone mais dans des situations géométriques différentes par rapport au substituant



Au contraire dans l'étude entreprise ici tous les protons étudiés sont dans une situation géométrique identique par rapport aux substituants. Par conséquent les effets de champs dus à la substitution en para vont être sensiblement constants dans les diverses séries étudiées. D'autre part, à l'intérieur d'une même série, les écarts sont relativement faibles (moins de 1,5 Hertz).

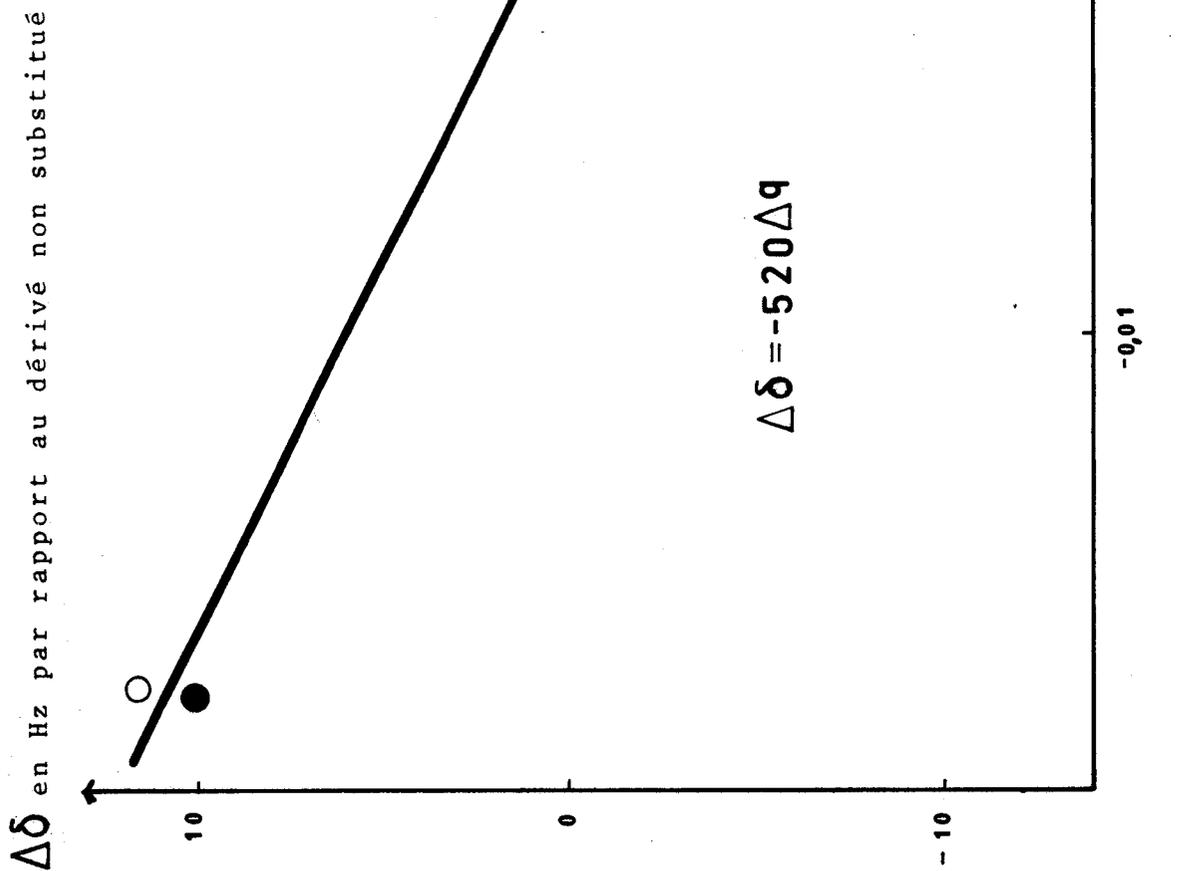


FIG. XXVI - Corrélation $\Delta\delta$, Δq



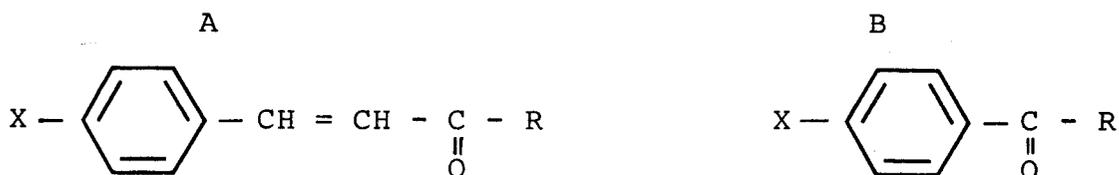
Les résultats obtenus par cette voie d'accès à la transmission des influences, la résonance magnétique nucléaire, confirment ceux obtenus par l'étude de spectroscopie ultraviolette, c'est-à-dire :

- le blocage des effets de substitution au niveau du carbonyle pour les composés comportant de la conjugaison croisée

- la non-influence de R sur la transmission de ces effets.

C O N C L U S I O N

Notre population de cétones conjuguées répartie en deux sous-ensembles A et B



X = NO₂, Cl, H, Me, OMe, Me₂N

R = H, Me, tBu, ∅

nous permet d'étudier la transmission des effets de substitution (X et R) au moyen de la réduction polarographique et de chiffrer le facteur d'atténuation des influences pour une liaison éthylénique.

Le potentiel de 1/2 vague dans un milieu neutre et anhydre : le diméthylformamide, correspond à la fixation d'un électron sur l'orbitale vide de plus bas niveau selon le mécanisme proposé par SIMONET. Cette réduction est une propriété caractéristique du carbonyle.

Ce potentiel de 1/2 vague est très sensible à la structure de la chaîne conjuguée (diminution en valeur absolue avec une augmentation de la conjugaison) et aux effets de substitution (augmentation en valeur absolue due à la présence d'un substituant donneur).

Les relations linéaires d'énergie libre ($\rho_X \sigma_X$) nous permettent de caractériser la sensibilité aux effets de substitution X, de même les relations ($\rho_R^* \sigma_R^*$) notent l'influence de R sur le potentiel de 1/2 vague.

L'étude de ces différentes sensibilités ρ_X et ρ_R^* montre que X influe peu sur la sensibilité aux effets de R sauf pour le substituant X = NO₂, mais qu'au contraire, l'influence de R est très importante sur la sensibilité aux effets de X et nous pouvons caractériser cette influence par une relation :

$$\rho_X = a + b \sigma_R^*$$

Pour les structures X - Ar - $\begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ - Ø - Y Ar = Ø et CH = CH - Ø, de bonnes corrélations

$$(E_{1/2})_{XY} = (E_{1/2})_H + c \sigma_X + d \sigma_Y$$

traduisent l'additivité des effets, compte-tenu de l'atténuation due au maillon CH = CH.

Ces observations nous permettent de définir une formule de calcul du potentiel de 1/2 vague en fonction de σ_X , σ_R^* et d'un terme d'interaction $\sigma_R^* \sigma_X$, cette formule, bien que plus compliquée que les différentes relations linéaires d'énergie libre, traduit des effets plus importants de la chaîne conjuguée.

Les résultats d'un calcul quantique par la méthode L C A O H M O relie avec succès les valeurs expérimentales obtenues à l'énergie de la plus basse orbitale libre pour des systèmes sur lesquels nous faisons varier la conjugaison et la nature d'autres hétéroatomes que l'oxygène du carbonyle.

Pour le calcul du coefficient de transmission, nous avons noté l'importance d'une comparaison terme à terme pour éliminer l'influence du substituant R.

Les différentes méthodes envisagées nous ont permis de chiffrer à 0,75 la valeur du coefficient de transmission pour la double liaison de cétone aromatique α éthylénique. Ce coefficient apparaît être indépendant de la méthode envisagée et de l'état de la molécule considéré (état fondamental, différence entre un état initial et un complexe activé, orbitale moléculaire de plus bas niveau) mais il semblerait varier avec la nature du groupement fonctionnel envisagé.

En complément, l'étude de spectroscopie ultraviolette et de résonance magnétique nucléaire met en évidence :

- le blocage des effets de substitution par le carbonyle qui fait partie d'un système de conjugaison croisée entre les groupements (\emptyset , $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$, $\text{CH} = \text{CH} - \emptyset$)

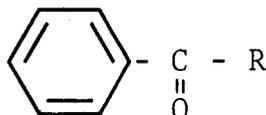
- la non-influence de R sur la transmission des effets de substitution au niveau du système vinylique ou du noyau aromatique conjugué.

A N N E X E

ORIGINE DES CETONES

-o-

a) familles B_i



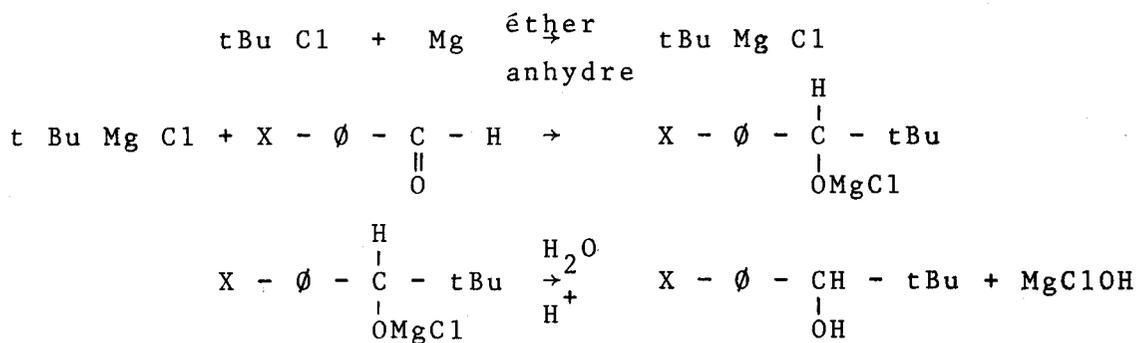
1) Les différents échantillons de benzaldéhydes, d'acétophénones et de benzophénones proviennent des laboratoires Schuchardt.

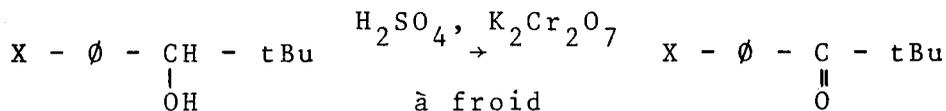
Seule, la diméthylamino acétophénone est préparée selon une méthode d'alcoylation indiquée dans la littérature (76).

2) La préparation des pivalophénones substituées (X-φ-C-tBu)

est réalisée par oxydation des alcools correspondants (X-φ-CH-tBu)

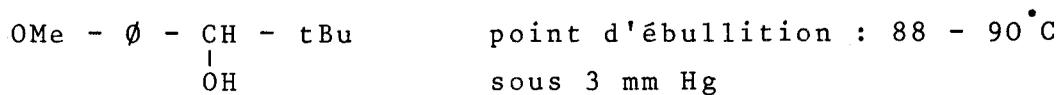
obtenus par une synthèse magnésienne





X = H, Me, OMe, Cl

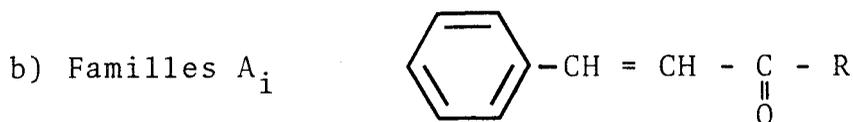
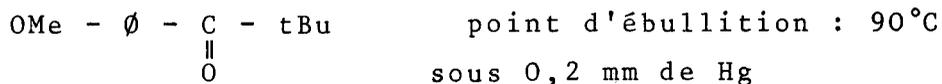
Nous avons utilisé la méthode classique de synthèse magnésienne. L'alcool ainsi préparé est isolé par distillation sous vide et recristallisé dans l'éther de pétrole



point de fusion : 31 - 33°C

Cet alcool est ensuite oxydé par le mélange sulfochromique en maintenant le milieu réactionnel à température ambiante (d'autres oxydants, par exemple CrO₃, auraient pu être utilisés). Cette oxydation doit être très douce pour éviter la coupure de la molécule qui donnerait l'acide benzoïque correspondant (⁷⁷).

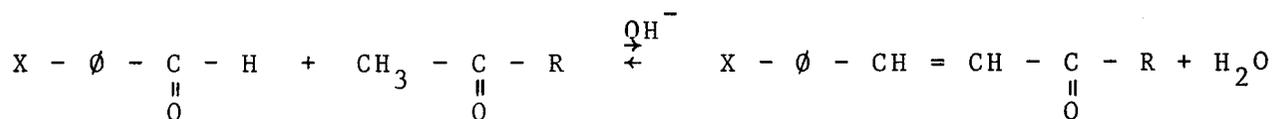
La cétone ainsi obtenue est purifiée par distillation sous vide



1) Les cinnamaldéhydes utilisés proviennent des laboratoires Schuchardt.

2) Toutes nos styrylcétones sont synthétisées par une conden-

sation de Claisen-Schmidt (⁷⁸).



Par cette méthode de préparation, nous aurions dû obtenir l'alcool $X - \phi - \underset{OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - R$, en fait, la

deshydratation se fait automatiquement et l'alcool n'est pas isolable.

Les chalcones ($X - \phi - CH = CH - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{C}} - \phi - Y$) obtenues par précipitation au sein du milieu réactionnel, sont purifiées par des recristallisations dans l'alcool.

Pour les benzalacétones et les benzalpinacolones qui ne précipitent pas, une extraction par le benzène puis une distillation sous vide nous permettent d'isoler la cétone qui est, ensuite, recristallisée dans l'alcool.

Les rendements de ces cétones pures varient entre 60 et 80 %, sauf pour les dérivés nitrés où une valeur plus faible, environ 30 %, a été observée.

Les points d'ébullition, de fusion et les indices de réfraction sont en parfait accord avec ceux indiqués dans la littérature.

La pureté de ces différents produits a été contrôlée par spectroscopie I. R., U.V. et R. M. N.

B I B L I O G R A P H I E

- (¹) H.H. JAFFE, *Chem. Review*, 1953, 53, p. 191
- (²) P. ZUMAN, *Chem. engl. news*, 1968, 116 (13), p. 94
- (³) P. ZUMAN, *Progress in Physical Organic Chemistry*, 1967, 5, p. 81
- (⁴) P. ZUMAN, O. EXNER, R.F. REKKER et W.Th. NAUTA, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun*, 1968, 33 (10), p. 3 213
- (⁵) P. ZUMAN, B. TURCSANYI et A.K. MILLS, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun*, 1968, 33 (10), p. 3 205
- (⁶) J. SIMONET, *Bull. Soc. Chim.*, 1970, 4, p. 153
- (⁷) J. SIMONET, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, 263 (25), p. 1 546
- (⁸) J. SIMONET, *thèse Clermont-Ferrand*, 1965
- (⁹) S. WAWZONEK et A. GUNDERSEN, *J. Electrochim. Soc.*, 1964, 111 (3), p. 324
- (¹⁰) T.A. GEISMAN et S.L. FRIES, *J.A.C.S.*, 1941, 73, p. 389
- (¹¹) P.H. GIVEN et M.E. POVER, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 385
et 1958, p. 2 764
- (¹²) H.L. HOLMES et D.J. CURRIE, *Canad. J. Chem.*, 1969, 47, p. 407
- (¹³) S. WAWZONEK et A. GUNDERSEN, *J. Electrochim. Soc.*, 1960, 107, p. 537
- (¹⁴) P. CLAUCE, *D.E.A. d'électrochimie, Paris*, 1970
- (¹⁵) J.D. ROBERTS et W.T. MORELAND, *J.A.C.S.*, 1953, 75, p. 2 167
- (¹⁶) J.E. LEFFLER et E. GRUNWALD, *Rates and equilibria of organic reactions, John Wiley and sons*, 1963, p. 172
- (¹⁷) D.H. Mc DANIEL et H.C. BROWN, *J. Org. Chem.*, 1958, 23, p. 420
- (¹⁸) Mk BROWN et Y. OKAMOTO, *J.A.C.S.*, 1958, 80, p. 4 979
- (¹⁹) P. ZUMAN, *substituents effects in organic polarography pleneum press*, 1967

- (20) P. ZUMAN, *Advances in Polarography* 3 Pergamon London 1960, 13, p. 812
- (21) R.W. TAFT, *Steric effects in organic chemistry*, John Wiley and sons, New York, 1956, p. 619
- (22) N.F. PHELAN et M. ORCHIN, *J. Chem. Education*, 1968, 45, 10, p. 634
- (23) J.P. DOUCET, *Absorption U.V. du carbonyle*, Monographies de chimie organique, MASSON (à paraître)
- (24) B. ANCIAN et J.P. DOUCET (à paraître)
- (25) J.E. DUBOIS, A.F. HEGARTHY (à paraître)
- (26) ZUMAN, P.J. ELVING et J.T. LEONE, *J.A.C.S.*, 1958 (80), p. 1 021
- (27) H.H. SZMANT et A.J. BASSO, *J.A.C.S.*, 1952, 74, p. 4 397
- (28) A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley and Sons, 1961
- (29) A. STREITWIESER, I. SCHWAGER, *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, p. 2 316
- (30) T. FUENO, K. MOROKUMA et J. FURUKAWA, *Bull. Inst. Chem. Res.*, 1958, 36, p. 96 - Kyoto
- (31) T. FUENO, K. MOROKUMA et J. FURUKAWA, *Bull. Inst. Chem. Res.* 1956, 36, p. 87
- (32) G.J. HOTJTINK, J. VAN SCHOOTEN, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas*, 1953, 72, p. 903
- (33) G. ANTHOINE, J. NASIELSKI et B. WILMET DEVOS *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1969, 78, p. 465
- (34) G. ANTHOINE, G. COPPENS, G. NASIELSKI, J. et VANDER DONCKT *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1964, 73, p. 65
- (35) R.W. SCHMID, E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta.*, 1955, 38, 1453
- (36) H.P. FIGEYS, J. NASIELSKI, *Spectro. Chim. Acta*, 1967, 23 A, p. 465
- (37) M.J.S. DEWAR, *Adv. in Chem. Phys.*, 1963, 8, p. 133
- (38) N. STEINBERGER, G.K. FRANKEL, *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, p. 723
- (39) K. BOWDEN, *Canadian Journal of Chemistry*, 1963, 41, p. 278
- (40) I. JUCHNOVSKI, N. CHRISTOV, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 1969, 20, 1, p. 33

- (⁴¹) I. JUCHNOVSKI, N. CHRISTOV, *Comptes rendus de l'Académie Bulgare des Sciences*, 1969, 22, 12, p. 1 401
- (⁴²) S.V. TSUKERMAN, Y.N. SUROV, V.F. LAVRUSHIN, *Zh Obshch Khim.* 1967, 37, 2, p. 364-367
- (⁴³) N.L. SILVER et D.W. BOYKIN, *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 3, p. 759
- (⁴⁴) H.H. JAFFE, *Journal of Chemical Physics*, 1953, 21, 3, p. 415
- (⁴⁵) M.A. PAUL, F.A. LONG, *Chem. Rev.* 1957, 57, p. 1
- (⁴⁶) M.J. JORGENSEN, D.R. HARTER, *J.A.C.S.*, 1963, 85, p. 878
- (⁴⁷) D.S. NOYCE et M.J. JORGENSEN, *J.A.C.S.*, 1962, 84, p. 4 312
- (⁴⁸) T.G. BONNER et J. PHILIPS, *J. Chem. Soc.*, 1966, B, 650
- (⁴⁹) C.C. GREIG et C.D. JOHNSON, *J.A.C.S.*, 1968, 90, p. 6453
- (⁵⁰) D. BEAUPERE, *thèse Lille*, 1972
- (⁵¹) R. STEWART et K. YATES, *J.A.C.S.*, 1958, 80, p. 6 355
- (⁵²) K. YATES et B.F. SCOTT, *Can. J. Chem.* 1963, 41, 2 320
- (⁵³) R. STEWART, M.R. GRANGER, R.B. MOODIE et L.J. MUENSTER *Can. J. Chem.*, 1963, 41, p. 1 065
- (⁵⁴) K. YATES, R. STEWART, *Can. J. Chem.* 1959, 37, 664
- (⁵⁵) H. FRITZSCHE, *Spectro. Chim. Acta.*, 1965, 21, p. 799
- (⁵⁶) DUNKEN et H. FRITZSCHE, *Z. Chem.*, 1961, 1, p. 127
- (⁵⁷) H. FRITZSCHE, *Z. Physikalische Chemie*, 1964, 43, p. 154-160
- (⁵⁸) J.P. DOUCET, *J. Chim. Phys.*, 1968, 65, p. 1 194
- (⁵⁹) H.P. ROTHBAUM, I. TING et P.W. ROBERSTON, *J. Chem. Soc. part XIII*, 1948, p. 980
- (⁶⁰) A.L. WILDS, L.W. BECK, W.J. CLOSE, C. DJERASSI, J.A. JOHNSON T.L. JOHNSON et C.H. SHUNK, *J.A.C.S.*, 1947, 69, 1985
- (⁶¹) W. GORE et S. BAEZ, *Canad. J. Chem.* 1964, 42, p. 2 580
- (⁶²) W.F. FORBES, W.A. MUELLER, A.S. RALPH et J. TEMPLETON *Canad. J. Chem.*, 1957, p. 1 049
- (⁶³) J.C. DEARDEN et W.F. FORBES, *Can. J. Chem.*, 1958, p. 1 362
- (⁶⁴) E.J. MORICONI, W.F. O'CONNOR et W.F. FORBES, *J.A.C.S.* 1959, 81, p. 5 950
1960, 82, p. 5 454

- (⁶⁵) L.N. FERGUSON et R.P. BARNES, *J.A.C.S.*, 1948, 70, 3 907
- (⁶⁶) R.W. WOODWARD, *J.A.C.S.*, 1941, 63, p. 1 123
1942, 64, p. 72
- (⁶⁷) L.M. FIESER et M. FIESER, *Naturel Products related to phenantrene*, Reinhold, New York, 1949, p. 184
- (⁶⁸) R.B. TURNER et D.M. VOITTE, *J.A.C.S.*, 1951, 73, p. 1 403
- (⁶⁹) L.L. LEVESON et C.W. THOMAS, *Tetrahedron letter*, 1966, 22, 209
- (⁷⁰) E.A. BRAUDE et F. SONDEHEIMER, *J. Chem. Soc.* 1955, 3 754
Part. XI
- (⁷¹) J.P. DOUCET, B. ANCIAN, J.E. DUBOIS, *J. Chim. Phys.*,
1972, 69, 2, p. 188-195
- (⁷²) G. MAVEL, *Théorie moléculaire de la R.M.N.*, Dunod, Paris, 1966
- (⁷³) M.L. MARTIN et G.J. MARTIN, *Manuel de résonance magnétique nucléaire*, Azoulay, Editeur, 1971
- (⁷⁴) J.E. DUBOIS et J.P. DOUCET, *J. Chim. Phys.* 1967, 64, p. 1 145
- (⁷⁵) F.W. WEHRLI, E. PRETSCH et W. SIMON, *Helvetica chimica acta*
1967, 50, 228, p. 2 189
- (⁷⁶) J.H. BULMAN, A. RADIKE, B.W. MUNDY,
J.A.C.S., 1942, 64, p. 2 977
- (⁷⁷) *Organic Syntheses*, 1941, vol. 1, p. 77, 78, 81
- (⁷⁸) J.D. ROBERTS, M C CASEIRIO, *Basic principles org. chem.*
1965, p. 401.

