

50376
1972
58

50376
1972
58

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

EN CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE

par



Daniel BEAUPERE

MAITRE-ES-SCIENCES

D.E.A.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU POUVOIR
NUCLEOPHILE DU CARBONYLE DANS
UNE CHAINE AROMATIQUE CONJUGUEE

Membres du Jury

MM. GLACET

Président

DOUCET

Rapporteur

LABLACHE-COMBIER

Examineur

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. BEAUFILS 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 ^{le} 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. BKOUCHE 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. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
M ^{le} KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M ^{le} LEGRAND Denise	Mathématiques
M ^{le} LEGRAND Solange	Mathématiques (Calais)
M ^{le} 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. SEQUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{le} 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 grands-parents,

A mes parents,

A ma femme,

A mon fils

AVANT-PROPOS

--

La réalisation de ce travail s'est effectuée 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, toute notre reconnaissance et notre gratitude pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et pour la confiance qu'il a bien voulu nous accorder en nous acceptant au début de ces recherches et tout au long de leur accomplissement.

Nous remercions Monsieur le Professeur GLACET d'avoir aimablement accepté la présidence du Jury ; qu'il soit assuré de notre profond respect.

Nos remerciements vont également à Monsieur le Professeur LABLACHE-COMBIER qui nous a fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Que Monsieur ODIER, Professeur à l'U. E. R. de Médecine et de Pharmacie d'Amiens, soit assuré de notre profonde reconnaissance pour toute la compréhension qu'il a témoignée pendant la réalisation de cette thèse.

L'étroite collaboration de Monsieur SEGUIN, la sympathie de tous nos camarades de laboratoire ainsi que l'aide efficace du personnel technique, en particulier de Monsieur RONDARD, ont contribué à l'élaboration de ce travail.

--

	Pages
INTRODUCTION	
<u>CHAPITRE I</u> - PROTONATION DES CETONES EN MILIEU ACIDE	
A/ Introduction	1
B/ Théorie	
I/ Relation d'HAMMETT	3
II/ Choix de la base	5
C/ Techniques - Mesures	
I/ Mesure de $\frac{[BH^+]}{[B]}$	6
II/ Mesure de H_o	10
a) validité des tables de H_o	
b) emplois de nos cétones comme indicateurs	
III/ Choix du solvant	16
IV/ Isomérisation	16
V/ Partie expérimentale	18
D/ Résultats	19
E/ Interprétations	
I/ Effets de substitution	23
II/ Rôles joués par la double liaison	28
a) augmentation de la conjugaison	
b) affaiblissement des effets de substitution	
III/ Influence du radical R	29
a) effet inducteur	
b) effet mésomère	
c) effet stérique	
IV/ Additivité	34

	Pages
<u>CHAPITRE II</u> - ETUDE DES LIAISONS HYDROGENE ENTRE LE CARBONYLE ET LE PHENOL	
A/ Introduction	40
B/ Bibliographie	42
C/ Etude des liaisons hydrogène	
I/ Techniques d'expérimentation	47
a) enregistrement des spectres	
b) préparation des solutions	
c) conditionnement de la température	
II/ Analyse des spectres obtenus	
a) rôle de la température	49
b) analyses physiques	50
α) au niveau des vibrations fondamentales	
β) au niveau des harmoniques	
c) analyse mathématique	55
α) équation à résoudre	
β) restriction des données	
γ) utilisation des données	
D/ Résultats	62
E/ Interprétation des résultats	
I/ Effets de substitution	64
II/ Rôle de la double liaison	68
a) augmentation de la conjugaison	
b) atténuation des effets de substitution	
III/ Influence du radical R	70
a) effet inducteur de R	
b) effet mésomère de R	
c) effet stérique de R	
IV/ Additivité	74
V/ Origine des $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$	74

CHAPITRE III - ETUDE DE LA VIBRATION DE VALENCE DU
CARBONYLE

A/ Introduction	78
B/ Analyse des spectres	
I/ Technique	79
a) pour l'obtention des vibrations fondamentales	
b) pour l'obtention des harmoniques	
II/ Isomérisation	79
C/ Résultats	85
D/ Interprétation	
I/ Effets électroniques des substituants	88
II/ Additivité des effets de substitution	91
a) pour les chalcones	
b) pour les benzophénones	
III/ Remarque	92

CHAPITRE IV - COMPARAISON DES METHODES D'APPROCHE DE LA
BASICITE

A/ Comparaison $pK_{BH^+} - \Delta\nu_{O-H}$	
I/ Relation $pK_{BH^+} = f(\Delta\nu_{20^\circ})$	96
II/ Utilisation de cette relation	100
III/ Comparaison avec la littérature	101
IV/ Relations entre les pK_{BH^+} et les $\Delta\nu_1$ et les $\Delta\nu_2$	102
B/ Comparaison $pK_{BH^+} - \nu_{C=O}$	105
C/ Relation $\Delta\nu_{O-H} - \nu_{C=O}$	108

CONCLUSION

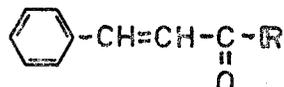
ANNEXE

INTRODUCTION

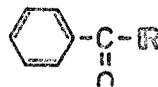
Ce travail est consacré à l'étude du caractère nucléophile de l'oxygène du groupe carbonyle dans une série de cétones aromatiques et, à ses variations en fonction de la structure de la chaîne et des substituants portés par les noyaux phényle .

Les structures étudiées dans ce but, se rangent en deux sous-populations correspondant aux formules :

A



B



Le choix de R et des familles envisagées (tableau N°I) nous permettra de caractériser quantitativement :

- Effets électroniques des substituants au sein d'une même famille .
- Influence de la double liaison entre le centre réactionnel et le site de substitution.
- Influence de l'environnement du carbonyle (rôles électroniques , stérique du radical R lié au carbonyle) .

Diverses propriétés physico-chimiques ont été utilisées parallèlement dans cette étude :

- Equilibre de protonation en milieu acide.
- Aptitude à la formation de liaisons hydrogène avec un donneur de proton (le phénol en l'occurrence) .
- Vibration de valence du carbonyle .

D'une revue bibliographique détaillée, il découle que:

- Aucune étude systématique n'a encore été entreprise dans ce domaine mais , de nombreux résultats ponctuels ont déjà été publiés.

- La grande diversité des publications nous oblige à envisager une étude très stricte des conditions expérimentales et du sens des mesures effectuées.

Ainsi:

I// Dans l'étude des équilibres de protonation (chapitre N°I) beaucoup de divergences existent sur les valeurs du pK_{BH^+} pour un même produit ; la littérature nous indique au moins cinq valeurs différentes de la basicité de l'acétone(1).

Afin de déterminer les causes d'une telle diversité , nous préciserons les conditions expérimentales , nous vérifierons la validité de la formule permettant le calcul de pK_{BH^+} et , nous discuterons de l'emploi des échelles de H_0 définissant l'acidité du milieu .

Nous essaierons , ainsi , de fournir une série de résultats cohérents nous permettant d'envisager , en outre, une représentation à l'aide des paramètres de substituants .

II// L'étude de l'association avec le phénol (chapitre N°II) sera conduite en I.R. au niveau de la vibration ν_{O-H} du phénol et , la force de cette association sera notée par :

$$\Delta \nu_{O-H} = \nu_{O-H} \text{ (phénol libre)} - \nu_{O-H} \text{ (phénol associé)}$$

La littérature fera apparaître un sérieux problème :

- L'unicité de la complexation .

et , malgré une série d'articles de FRITZSCHE s'échelonnant sur une dizaine d'années, le problème de la nature du complexe formé et de son unicité n'a jamais été sérieusement envisagé dans de telles études .

Ceci nous amènera à analyser la forme de la courbe d'association et, à trouver une méthode mathématique permettant d'aboutir à des mesures sans équivoque de l'aptitude , pour nos cétones, à former des liaisons hydrogène .

Nous envisagerons une représentation des effets de substitution à l'aide des relations linéaires d'énergie libre et , par une étude comparative (chapitre N°IV) des ΔV_{O-H} et des pK_{BH^+} , nous tenterons de trouver une relation simple entre les différentes réactivités du carbonyle .

III// La vibration du carbonyle a été envisagée comme représentant le caractère éthylénique du carbonyle , donc sa polarité.

Cette constante structurale , déjà maintes fois étudiées dans la littérature , sera revue dans un but essentiel :

- Tenter de relier (chapitre N°IV) cette caractéristique à la basicité du carbonyle.

Nous vérifierons les représentations des résultats en fonction de divers paramètres de substitution et, nous étudierons en même temps que le problème de l'isomérisation s-cis \leftrightarrow s-trans ,

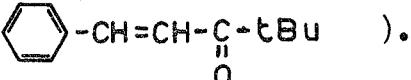
le cas des styrylcétones encombrées ().

TABLEAU N° I
POPULATION ETUDIÉE

Sous-po- pulation	Structure	Familles	R	Noms
A		A _I	H	cinnamaldéhydes
		A ₂	Me	benzalacétones
		A ₃	tBu	benzalpinacolones
		A ₄		-4 chalcones
		A' ₅	-OMe	-4(OMe-4' chalcones)
B		B _I	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 .



CHAPITRE I

PROTONATION DES CETONES
EN MILIEU ACIDE CONCENTRE

P L A N

CHAPITRE I : Protonation des cétones en milieu très acide.

- A/ Introduction
- B/ Théorie
 - I/ Relation d'HAMMETT
 - II/ Choix de la base
- C/ Techniques - Mesures
 - I/ Mesure de $\frac{[BH^+]}{[B]}$
 - II/ Mesure de H_o
 - a) Validité des tables de H_o
 - b) Emploi de nos cétones comme indicateurs
 - III/ Choix du solvant
 - IV/ Isomérisation
 - V/ Partie Expérimentale
- D/ Résultats
- E/ Interprétations des Résultats
 - I/ Effets de substitution
 - II/ Rôles joués par la liaison éthylénique
 - a) Augmentation de la conjugaison
 - b) Affaiblissement des effets de substitution
 - III/ Influence du radical R
 - a) Pouvoir inducteur
 - b) Effet mésomère
 - c) Effet stérique
 - IV/ Additivité

A - INTRODUCTION

D'après les théories de BRØNSTED - LOWRY (4) (5) ou de LEWIS (6), les composés ayant un hétéro-atome porteur d'un doublet électronique sont des bases.

Nos cétones sont ainsi protonables au niveau du carbonyle, mais ce sont des bases très faibles qui demandent pour se protoner des concentrations en acide extrêmement fortes.

De l'équilibre obtenu :



(B étant la base ; $A^{-}H^{+}$ l'acide) c'est la constante thermodynamique :

$$pK_{BH^{+}} = - \log K_{BH^{+}}$$

qui représente la force de la base ; on préfère donc généralement présenter la force de l'acide conjugué BH^{+} et savoir que plus BH^{+} sera fort, plus B sera faible.

Depuis 1909, beaucoup d'études ont été réalisées sur les dérivés carbonylés, mais il apparaît certaines contradictions flagrantes ; ainsi pour le $pK_{BH^{+}}$ de la benzophénone on note les valeurs de :

-6,18 (7) ; -6,41 (8) ; -4,6 (9)

et pour celui de la chalcone :

-5,73 (10) ; -5,68 (11) ; - 5,17 (12) ; -4,32 (13) .

On peut ajouter à ces divergences, une grande diversité des résultats due à plusieurs facteurs tels que :

- incertitude expérimentale ; on ne peut espérer une précision supérieure à $\pm 0,1$ unité pK.

- emploi d'acides différents ; bien que SO_4H_2 ait été le plus souvent retenu.

- choix du milieu ; si les milieux aqueux sont les plus employés, on peut faire intervenir des solvants organiques et il est parfois

nécessaire pour des raisons de solubilité de réaliser des mélanges tels que eau-dioxanne (14) (parag. I-C/III).

- détermination de l'acidité du milieu ; nous étudierons en détail (parag. I-C/II) ce problème de définition des fonctions d'acidité h_o .

Certains résultats de la littérature, obtenus dans des conditions expérimentales semblables aux nôtres, ont pu être utilisés. Lors de la discussion nous ferons références aux données de YATES et STEWART (38)(36) sur les benzaldéhydes et les acétophénones, ainsi qu'aux travaux de STEWART (7) et de YATES et SCOTT (8) sur les benzophénones.

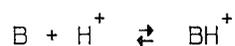
De leur côté, NOYCE et JORGENSON (12) ont étudié des composés tels que les chalcones ; il sera tenu compte des résultats qu'ils présentent et nous utiliserons même la OMe-4 chalcone comme point de départ de nos mesures. Cependant, étant données les diverses valeurs proposées pour la basicité de la chalcone, nous avons préféré mesurer à nouveau les pK de toutes ces cétones. Ceci nous permettra en outre d'obtenir une meilleure cohésion interne dans la mesure des basicités.

TSUKERMAN (15) et son équipe se sont intéressés également aux styrylcétones, mais là encore le choix de l'acide et du solvant nous ont fait écarter ces mesures.

B - THEORIE

I/ RELATION D'HAMMETT

Le caractère nucléophile de l'oxygène permet, en milieu acide, la capture d'un proton :



(BH^+ étant l'acide conjugué de la base B)

Il est exclu d'employer les méthodes classiques pour mesurer la force de B, car les protonations ne se font qu'en milieu très acide. En outre, l'utilisation de ces milieux concentrés fait intervenir les activités des entités en présence.

Ainsi la constante thermodynamique s'écrira :

$$K_{BH^+} = \frac{a_B a_{H^+}}{a_{BH^+}} \quad \text{eq. B}_1$$

(a_B , a_{H^+} , a_{BH^+} étant les activités respectives de B, H^+ , BH^+ .)

Par définition $a_i = f_i [i]$ (16)

- $[i]$ étant la concentration de i dans la solution.
- f_i étant le coefficient d'activité de i.

On trouve ainsi :

$$K_{BH^+} = \frac{f_B a_{H^+} [B]}{f_{BH^+} [BH^+]} \quad \text{eq. B}_2$$

HAMMETT, le premier (17), introduit une nouvelle fonction d'acidité pour ces milieux fortement concentrés.

Si l'on pose :

$$h_o = \frac{f_B}{f_{BH^+}} a_{H^+}$$

l'équation B₂ devient :

$$K_{BH^+} = h_o \frac{[B]}{[BH^+]} \quad \text{eq. B}_3$$

équation généralement mise sous sa forme logarithmique

$$pK_{BH^+} = - \log K_{BH^+} = - \log h_0 - \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

ou encore :

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

eq. B₄

en définissant $H_0 = - \log h_0 =$ nouvelle échelle d'acidité du milieu.

H_0 veut représenter l'aptitude du milieu à fournir un proton et constitue donc une nouvelle échelle d'acidité ; c'est la succession de l'échelle des pH à laquelle elle se raccorde. Elle n'est différente de cette dernière que par l'introduction des coefficients f_i or, la définition de ces coefficients implique :

$$f_i \rightarrow 1 \text{ lorsque } [\text{acide}] \rightarrow 0$$

On comprend ainsi la continuité qui existe entre l'échelle des pH et celle des H_0 :

$$H_0 = - \log \left(\frac{a_{H^+} f_B}{f_{BH^+}} \right) \xrightarrow{\text{lorsque } [H^+] \rightarrow 0} - \log [H^+] = \text{pH}$$

A part leur définition de convergence, les coefficients f_i sont difficilement mesurables et, par suite, le rapport :

$$\frac{f_B}{f_{BH^+}} a_{H^+} = h_0 \quad \text{l'est également (18) (19).}$$

Seule l'équation B₄ permet d'accéder plus facilement aux différentes valeurs de H_0 (11) ; lorsque le pK_{BH^+} d'une base est connu, le rapport $\frac{[B]}{[BH^+]}$ est mesuré spectrophotométriquement (parag. I-C/I).

II/ CHOIX DE LA BASE

Les produits qui permettent d'étalonner les milieux très acides sont appelés "indicateur ou base de HAMMETT".

La construction d'une échelle d'acidité (définie par des valeurs H_0 pour différents milieux) a été réalisée à partir de l'équation (B_4) en utilisant comme indicateur des bases dont les pK sont connus. La détermination est en fait réalisée de proche en proche - à partir de l'échelle des pH avec des bases de plus en plus faibles -

On doit vérifier que l'échelle ainsi réalisée est indépendante du choix de l'indicateur, c'est-à-dire que pour celui-ci la relation entre $\log \frac{(BH)^+}{(B)}$ et H_0 est linéaire et de pente $m = -1$ (voir parag. I-C/II).

En outre, l'emploi des pK_{BH^+} ainsi défini pour représenter l'équilibre de protonation suppose implicitement que le substrat considéré se comporte effectivement lui aussi comme une base de HAMMETT, c'est-à-dire que la formule B_4 est également respectée pour l'échantillon étudié.

Cette vérification indispensable sera effectuée pour nos cétones où nous trouverons une relation linéaire entre $\log \frac{[BH^+]}{[B]}$ et H_0 de pente $m \approx -1$ (parag. I-C/II). Ceci justifie la procédure de calcul des pK et leur emploi pour discuter des influences structurales sur le carbonyle.

On remarquera qu'il résulte de tout cela que H_0 et pK_{BH^+} sont deux grandeurs indissociables et qu'il faut connaître l'une pour trouver l'autre ; ainsi la mesure de nos basicités ne pourra être effectuée qu'après une connaissance exacte des fonctions d'acidité pour les milieux utilisés.

C - TECHNIQUES - MESURES

 I/ MESURE DE $\frac{[BH^+]}{[B]}$

Pour mesurer ce rapport, il faut être capable de distinguer la forme basique de la forme protonée et ce, par une propriété quelconque.

La conductivité, méthode classique pour obtenir des constantes d'ionisation, ne donne pas de résultats cohérents (20) ; de son côté la R.M.N. ne peut nous fournir une bonne précision (21).

Pour les cétones étudiées, les formes B et BH⁺ présentent des différences d'absorption dans la région de l'U.V. ou du visible et chacune de ces formes peut être repérée par son λ max.

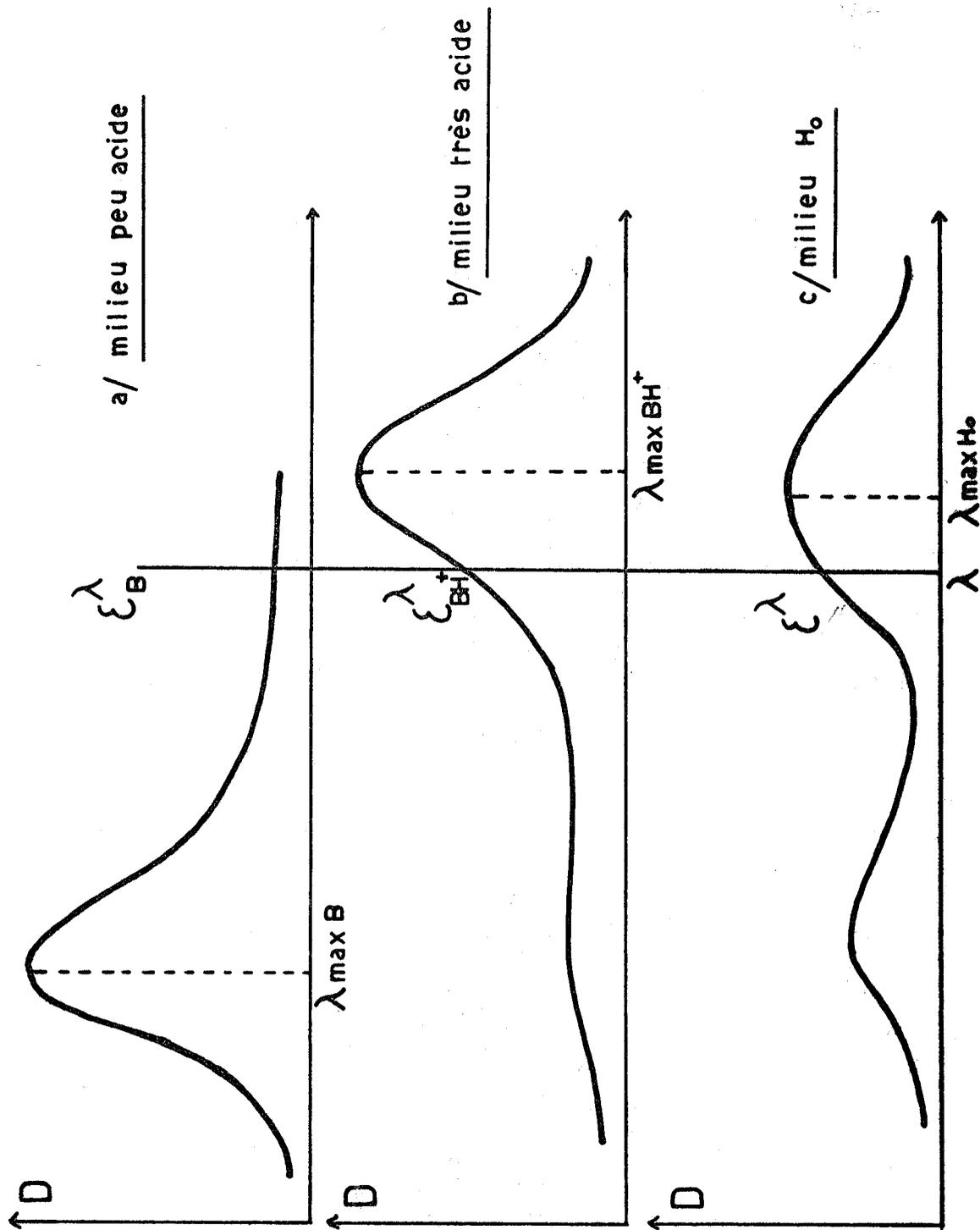
La mesure du rapport $\frac{[BH^+]}{[B]}$ sera toujours réalisée en trois étapes :

- isolement de la forme B dans une solution peu acide (fig. Ia) ;
 $H_0 - pK_{BH^+} > 2$
- isolement de la forme BH⁺ dans une solution très acide (fig. Ib) ;
 $pK_{BH^+} - H_0 > 2$
- protonation partielle de B dans un milieu d'acidité H₀ connue (fig. Ic) ; $H_0 \approx pK_{BH^+}$

Afin d'évaluer le rapport $\frac{[\text{acide conjugué}]}{[\text{base}]}$ dans le milieu H₀, on opère à longueur d'onde fixe λ ; la loi de LAMBERT-BEER nous permet de déterminer les coefficients d'extinction des espèces en solution :

- ϵ_B^λ celui de la forme basique seule
- $\epsilon_{BH^+}^\lambda$ celui de la forme acide seule
- ϵ^λ celui obtenu dans le milieu H₀

Figure N°1 : ALLURE DU COUPLE ACIDE-BASE SUIVANT L'ACIDITE DU MILIEU



En fonction de ces trois valeurs, on écrit :

$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{\epsilon^\lambda - \epsilon_{\text{B}}^\lambda}{\epsilon_{\text{BH}^+}^\lambda - \epsilon^\lambda} \quad \text{eq. B}_5$$

Cette équation étant valable quelle que soit la longueur d'onde λ choisie, il est toujours intéressant de se placer dans une région où l'une des absorptions est négligeable ; ainsi pour nos cétones les mesures ont été pratiquées au voisinage du $\lambda_{\text{max BH}^+}$, c'est-à-dire dans la zone d'absorption de l'acide conjugué. Alors la base n'absorbe plus et $\epsilon_{\text{B}}^\lambda = 0$.

L'équation B₅ devient :

$$\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = \frac{\epsilon^\lambda}{\epsilon_{\text{BH}^+}^\lambda - \epsilon^\lambda} \quad \text{eq. B}_6$$

Cette théorie présente une équation indépendante de λ ce qui suppose que ϵ à une longueur d'onde fixée soit fonction seulement des concentrations des espèces présentes (c'est-à-dire que ϵ , ϵ_{BH^+} , ϵ_{B} ne dépendent pas des conditions expérimentales) ; cependant l'expérience montre que les variations de concentration en acide modifient considérablement la solvataion du milieu. Il en résulte des déplacements d'absorption pour une même espèce (très visible, par exemple, sur la figure 2).

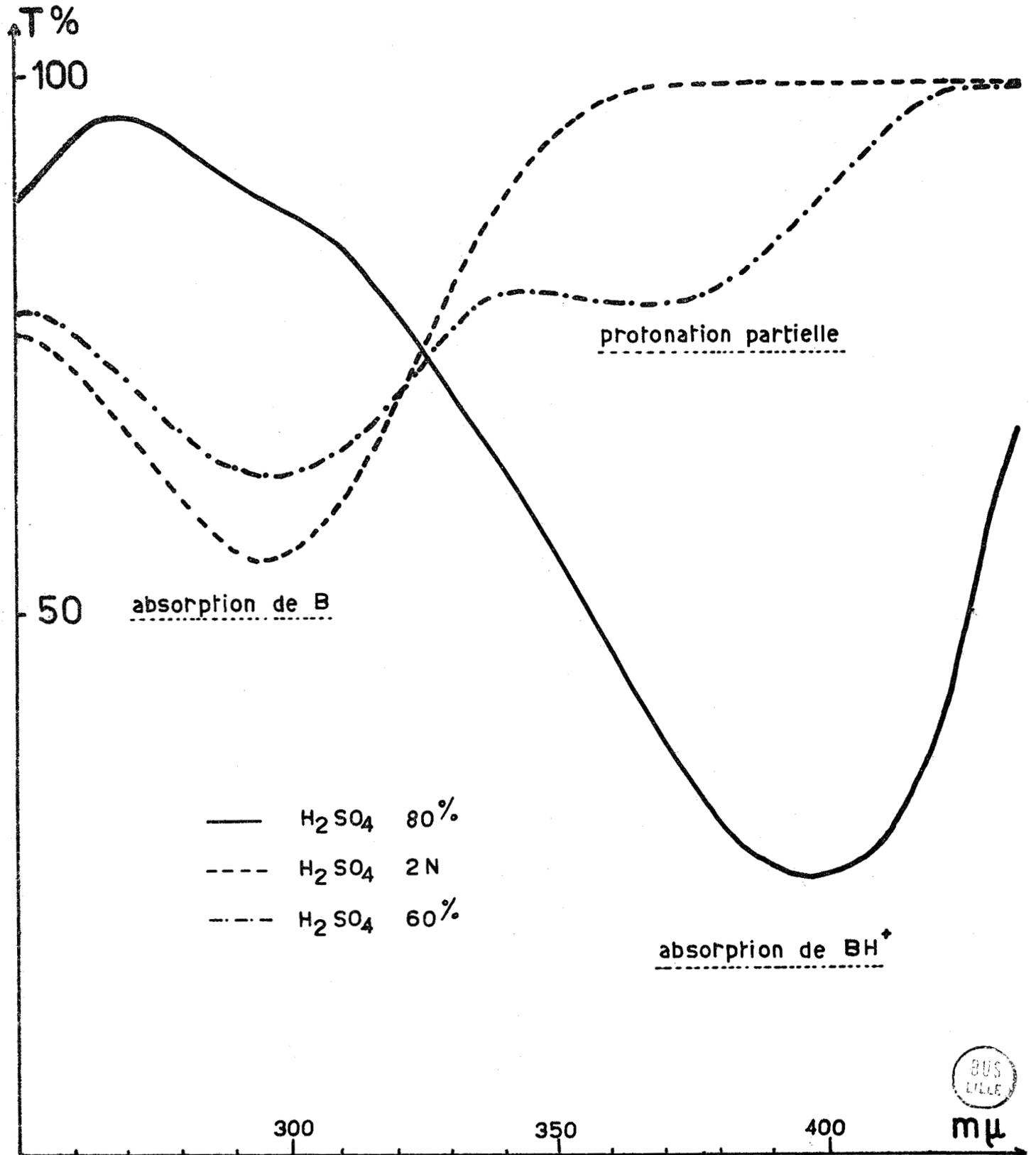
Plusieurs méthodes de calcul, pour tenir compte de ces variations, sont proposées ; la plus connue, proposée par DAVIS-GEISSMAN (22), consiste à opérer à deux longueurs d'onde, l'une dans la zone d'absorption de BH^+ , l'autre dans celle de B.

De notre côté, nous résolvons ce problème par une moyenne réalisée sur plusieurs longueurs d'onde ; ainsi les résultats énoncés plus loin (parag. I-D) tiennent compte de deux longueurs d'onde appropriées :

- $\lambda_{\text{max H}_0}$ (fig. I)

- $\lambda_{\text{max BH}^+}$ (fig. I)

Figure N°2 : CHALCONE ($2 \cdot 10^{-5}$ M) DANS 5% DIOXANNE ,95% D' H_2SO_4



Nous avons vérifié que la moyenne des calculs faits sur ces λ_{\max} donne des valeurs concordantes et cohérentes avec celles de la littérature pour les cétones dont les pK_{BH^+} sont connus sans ambiguïté.

II - MESURE DE H_0

a) Validité des tables de H_0

Pour un acide donné dans un solvant fixé, il existe des tables H_0 - Concentration en acide. Mais ces tables sont basées sur des indicateurs de structures particulières, dont les pK_{BH^+} ne sont pas toujours parfaitement connus.

C'est ainsi que pour la p nitro aniline, base généralement employée dans la détermination de proche en proche (10), le pK a connu des valeurs diverses avant d'être fixé à + 0,99.

Les travaux les plus récents (23) (24) emploient également des amines ou anilines primaires comme indicateurs ; or la structure de nos cétones est bien différente de celle des anilines et rien ne laisse penser, à priori, qu'une échelle d'acidité soit définie pour toutes les structures.

Pour que H_0 soit indépendant de l'indicateur, il faut que le rapport $\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ le soit également ($H_0 = - \log \frac{a_{H^+} f_B}{f_{BH^+}}$).

Ainsi que l'indique COUSSEMANT, on peut penser intuitivement que cela se réalise, l'apport d'un proton ne modifiant pas tellement la structure d'une base (16), le rapport est fixé pour une concentration d'acide donnée.

Cependant - contrairement à cette hypothèse - les résultats montrent explicitement que la nature de l'indicateur peut, à lui seul, modifier la valeur de H_0 . C'est ainsi qu'ARNETT et MACH (24) en utilisant des anilines primaires et tertiaires, définissent des échelles différentes.

De leur côté, BONNER et PHILLIPS (25) ont établi une nouvelle échelle d'acidité, basée sur les benzophénones. On pouvait penser utiliser

cette échelle pour nos cétones, nous l'avons volontairement évitée, car elle semble établie à partir d'une mauvaise utilisation des indicateurs.

Ces travaux montrent bien la dépendance de H_0 vis-à-vis de la structure de l'indicateur.

Etant donné que toutes les cétones étudiées ici ont des structures semblables, il nous a paru préférable d'étalonner avec certaines d'entr'elles les solutions utilisées. Notre but étant de réaliser des études comparatives, nous avons pris arbitrairement la OMe-4 chalone comme point de départ de notre détermination de pK_{BH^+} proche ; le pK_{BH^+} de cette cétone est donné par NOYCE et JORGENSON (12) avec des normes expérimentales semblables aux nôtres.

b) Emploi de nos cétones comme indicateurs

L'échelle de H_0 que nous avons déterminée est en fait proche de celle émise par PAUL et LONG (10) ; la vérification est possible en mesurant le pK de certaines de nos cétones simultanément avec référence à notre échelle d'acidité et avec celle de PAUL et LONG. Les résultats sont concordants pour des concentrations comprises entre 50 et 80 % d'acide.

Ainsi, il nous est possible de dire que l'échelle des H_0 de PAUL et LONG est parfaitement utilisable pour nos cétones.

Avec cette dernière échelle, nous pouvons vérifier que nos produits étaient bien des bases de HAMMETT ; la vérification se fait en portant $\log \frac{[BH^+]}{[B]}$ en fonction de H_0 et la pente de cette corrélation m doit être égale à -1.

Les résultats regroupés dans le tableau n° 2 conduisent aux deux conclusions :

- m est constant à l'intérieur de chaque famille
- $m \approx -1$ pour toutes les familles

Tableau n° 2 : VALEURS DE m DANS $\delta \log \frac{[BH^+]}{[B]} = m \delta H_o$

composé	- m
chalcone	0,90
Me-4 chalcone	0,95
benzalpinacolone	1
OMe-4 benzalpinacolone	1,08
Pivalophénone	0,85
OMe-4 Pivalophénone	0,90
acétophénone	0,90*
benzaldehyde	0,98*
OMe-4 benzophenone	0,90

* valeurs tirées de la réf. 26 et rapportées à PAUL et LONG

Si la valeur de m n'est pas strictement égale à -1, on peut en voir une raison dans l'imprécision de cette pente qui doit être chiffrée à $\pm 0,2$. Cette imprécision est due surtout à :

- l'effet de solvant qui déplace les λ_{\max}
- la détermination de la protonation totale et de son $\epsilon_{BH^+}^{\lambda}$ correspondant.

Cependant, dans la relation :

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

on voit que pour $m \approx -1$, des écarts de $\pm 0,2$ n'ont qu'un faible rôle dans la détermination des pK_{BH^+} , surtout si $\frac{[BH^+]}{[B]}$ est voisin de 1.

C'est pourquoi nous nous sommes généralement placés à la demi-protonation par une détermination en deux temps :

- obtention d'une valeur approchée du pK_{BH^+} à l'aide d'une solution d'acidité H_0 quelconque
- affinement de la mesure par une seconde protonation dans un milieu d'acidité $H_0 \approx pK_{BH^+}$ précédent.

Ces variations faibles de m par rapport à la valeur théorique -1 autorisent par ailleurs l'emploi des pK ainsi définis pour l'étude des équilibres de protonation.

Pour les composés de structure B auxquels nous avons fait appel et qui ont déjà, pour la plupart, été cités dans la littérature, il est donné des valeurs $m \approx -0,8$ (27) sauf pour la benzophénone au sujet de laquelle les divergences abondent.

Ainsi BONNER et PHILLIPS trouvent dans ce cas une pente très faible, de l'ordre de $-0,67$, et GREIG et JONHSON : $-1,28$. Aussi avons-nous tenu à revérifier ce composé à l'aide de la table des H_0 de PAUL et LONG.

Les diverses expériences sont rassemblées dans le tableau n° 3 et la figure n° 3 montre que la pente m est bien égale à -1 . Les faibles valeurs de BONNER et PHILLIPS s'expliquent par une mauvaise détermination de $\epsilon_{BH^+}^\lambda$ due à une évaluation erronée des effets de solvant utilisé par les auteurs cités.

Pour GREIG et JONHSON, il semble également que la détermination de $\epsilon_{BH^+}^\lambda$ puisse provoquer des écarts de $0,2$ sur m .

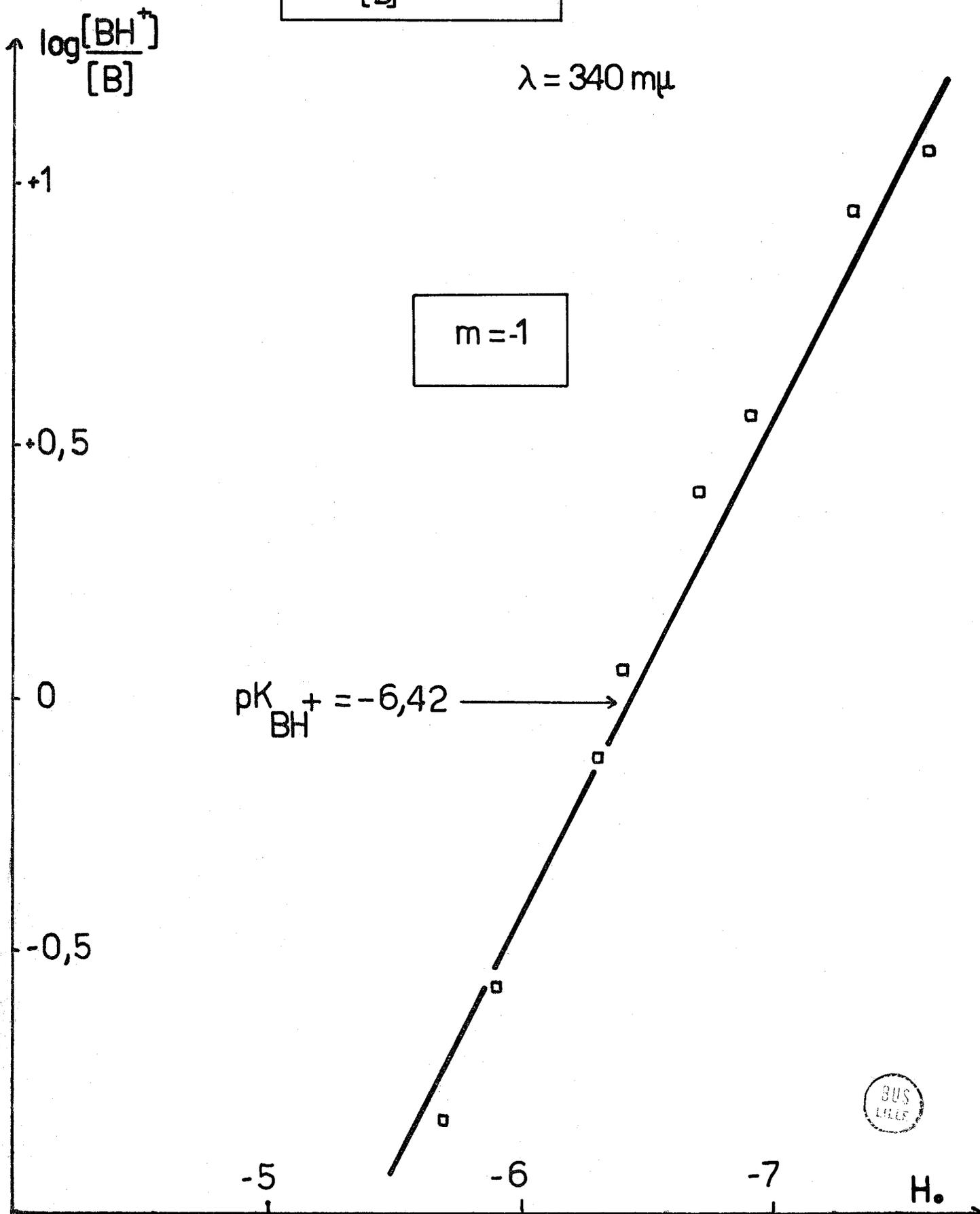
TABLEAU n° 3

Protonation de la benzophénone en fonction de H_0 ($\lambda = 340 \text{ m}\mu$)

% H_2SO_4	$-H_0$	T %	2-log T	$\log [BH^+]/[B]$	% H_2SO_4	$-H_0$	T %	2-log T	$\log [BH^+]/[B]$
98		10,5	0,97		78	6,7	21,5	0,66	0,41
96,1		14	0,85		76	6,4	32,5	0,49	0,06
95		12,5	0,91		75	6,3	30	0,52	-0,11
92,3		12,5	0,91		72	5,9	63	0,20	-0,56
90		12	0,92		71,6	5,8	56	0,25	-0,43
84,1	7,6	14	0,85	1,08	71	5,7	73,5	0,12	-0,82
82,7	7,3	14,5	0,83	0,96	67	5,3	87	0,06	
80	6,9	19	0,72	0,56					



$$\delta \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]} = m \delta H_0$$



III/ CHOIX DU SOLVANT

Deux solvants sont utilisés pour la protonation :

- pour les familles B₁ et A₃ (tableau n° 1), ainsi que pour les bases très faibles que sont les NO₂ - 4 et NO₂ - 4' chalcone, la protonation a eu lieu en milieu aqueux avec H₂SO₄ seul.

- pour les chalcones, étant donné leur faible solubilité, même dans H₂SO₄ concentré, la solution de NOYCE a été choisie. Ainsi pour ces cétones, le solvant sera composé de 95 % d'H₂SO₄ (de concentration voulue) et 5 % de dioxane (solvant de la cétone) ; toutefois, ce solvant aquo-organique présente l'inconvénient de ne pas être utilisable à des concentrations supérieures à 80 % en poids d'acide (au-delà de cette limite, le sel de dioxane précipite en masse).

Il est pourtant souhaitable d'uniformiser les résultats si l'on veut les comparer ; ceci devrait être réalisé directement, vu l'indépendance théorique du pK vis-à-vis du solvant.

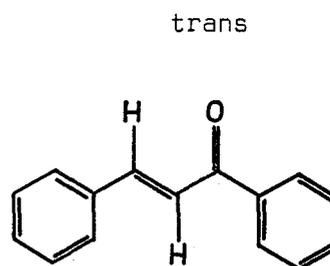
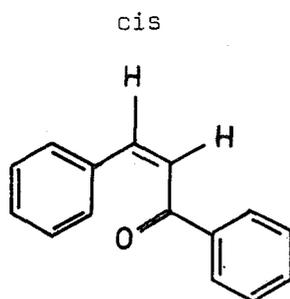
Nous avons vérifié cependant qu'un écart moyen de 0,17 unité pK existait entre les deux solvants :

$$pK (H_2SO_4) = pK (dioxane) + 0,17$$

cet écart, constaté également par NOYCE (12), reste sans doute la conséquence d'une variation de solvatation et de l'apparition dans un cas du dioxane protoné ($pK_{BH^+} \approx -4$) (28).

IV/ ISOMERISATION

C'est un problème qui n'apparaît que pour les styrylcétones. Ces produits de synthèse peuvent exister sous deux formes isomères :



Il est certain que la synthèse donne préférentiellement l'isomère trans, plus stable stériquement ; on a la confirmation par les spectres R.M.N. qui indiquent une constante de couplage voisine de 16 ou 17 hertz (29) (30) (caractéristique des éthyléniques trans).

On pourrait donc penser que nos protonations s'effectuent uniquement sur les composés trans et que les pK_{BH^+} correspondent à ces isomères.

Cependant l'on constate :

- qu'une solution de trans chalcone s'isomérisé à la lumière du jour pour donner un équilibre cis-trans (33) (34).

- qu'il se produit en milieu acide une isomérisation des isomères cis en isomère trans ; la vitesse de cette isomérisation, très bien étudiée par NOYCE et JORGENSON (31) (32), dépend du substituant X sur la chaîne et de la concentration en ions H^+ .

Aussi devons-nous tenir compte de ces deux facteurs pour effectuer les mesures ; des déterminations conduites sans précaution peuvent fournir des valeurs erronées, il est nécessaire d'attendre que le mélange cis-trans s'isomérisé totalement en isomère trans.

Expérimentalement, nous constatons une instabilité des solutions due au passage cis-trans de la styrylcétone considérée ; c'est pourquoi nous laissons nos solutions acides se stabiliser environ 1 heure avant de noter les coefficients d'extinction.

V/ PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre U.V. BAUSCH et LOMB spectronic 600 E.

Les cuves employées sont des cuves en quartz de 10 mm de parcours optique.

Le dioxanne PROLABO sera distillé puis séché sur tamis moléculaire (4 Å) avant usage.

Préparation des solutions :

Nous préparons 50 cm³ de solvant* contenant quelques milligrammes (mesurés à 0,1 mg près) de la cétone choisie ; de cette solution nous prenons 5 cm³ que nous étendons à 100 cm³ avec la solution acide désirée.

D'autre part, la référence est constituée par un volume de 100 cm³ contenant 5 cm³ de solvant et 95 cm³ d'acide sulfurique de même concentration que la précédente.

Par cette méthode, nous éliminons deux erreurs possibles :

a) le solvant, en quantité égale dans les deux cuves, se protone identiquement dans chacune d'elles ;

b) l'erreur sur la pesée est supprimée puisque, la solution mère étant la même pour toutes les concentrations d'acide, nous partons de la même quantité de base à chaque protonation.

* Le solvant est le dioxanne ou H₂SO₄ concentré pour les solutions aqueuses.

Récupération :

S'il y a effectivement protonation et si l'équilibre est bien un équilibre, il est possible de réaliser une déprotonation en récupérant la base de départ ; la méthode préconisée par YATES et SCOTT (8) a été appliquée avec succès sur plusieurs chalcones et composés analogues.

D - RESULTATS

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 4, 5, 6.

TABLEAU n° 4

pK_{BH^+} des chalcones

$pX - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - pY$							
X	Y	$pK_{BH^+}(\text{diox.})$	$pK_{BH^+}(\text{eau})$	X	Y	$pK_{BH^+}(\text{diox.})$	$pK_{BH^+}(\text{eau})$
H	H	-5,19 ^a	-5,02	Me	OMe	-3,38	-3,20
Me	H	-4,73 ^a	-4,58	Me	Me	-4,23	-4,06
OMe	H	-4,25 ^a ^b	-4,07	Me	Cl	-5,18	-4,98
Cl	H	-5,31 ^a	-5,14	Me	NO ₂	-6,57	-6,40
Br	H	-5,36	-5,20	Br	Br	-5,75	-5,58
OH	H	-3,95	-3,80	N(Me) ₂	OMe		1,44(théor.) ^d
NO ₂	H	-6,26 ^a ^b	-6,09	NO ₂	OMe	-4,86	-4,71
NH ⁺ (Me) ₂	H	-5,80 ^c	-5,62	OMe	OMe	-3,00	-2,82
N(Me) ₂	H		-2,67 ^d	Br	OMe	-4,05	-3,87
H	Me	-4,55	-4,38				
H	OMe	-3,85 ^b	-3,68				
H	Cl	-5,36	-5,20				
H	Br	-5,44	-5,25				
H	OH	-3,63	-3,45				
H	NO ₂	-6,52 ^a ^b	-6,35				

a) La référence (12) nous indique : chalcone - 5,17 ; Me-4 -4,79 ; OMe-4 -4,25 ; Cl-4 -5,34 ; NO₂-4 -6,22.

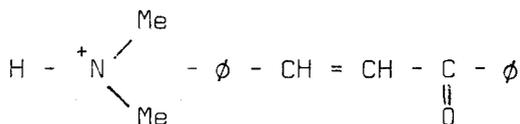
b) Afin de pouvoir protoner complètement la NO₂-4 et la NO₂-4' chalcone, nous avons effectué les mesures dans H₂SO₄ seul sans dioxanne, la valeur dans le dioxanne a été extrapolée mais non mesurée effectivement

$$pK_{\text{eau}} - 0,17 = pK_{\text{dioxanne}}$$

Pour ces mêmes dérivés nitrés, on a le droit de penser que le groupement NO₂ pourrait lui aussi se protoner. Cette hypothèse est exclue car TREFFERS et HAMMETT (35) montrent que le pNO₂ benzène n'est même pas complètement protoné dans H₂SO₄ à 100 % (Son pK ≈ - 11).

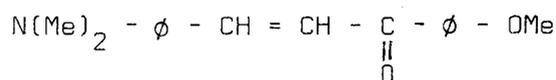
La même objection peut être faite pour les p OMe chalcons où, une protonation sur l'oxygène du OMe peut avoir lieu. STEWART et YATES (36) montrent que l'anisole est moins basique que l'acétophénone dont le pK = -6,15. Ceci exclut donc l'hypothèse précédente.

c) La N(Me)₂-4 chalcone, pourtant préparée par synthèse, n'apparaît pas dans le tableau. C'est que l'azote du groupement diméthylamino, vu son caractère très basique, se protone dès la première goutte d'acide ; le C = O se protone seulement en second mais alors la molécule protonée est :



Cette constatation se trouve dans les travaux de KATZENELLEWBOGEN (37).

d) Pour la chalcone disubstituée



Le calcul théorique du pK_{BH}⁺ est basé sur l'additivité des effets (parag. I-E/IV) et les Relations linéaires d'énergie libre.

La basicité de la N(Me)₂-4 chalcone est obtenue par cette même extrapolation.

TABLEAU N° 5

pK_{BH^+} des benzalpinacolones et pivalophénones

$X - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{tbu}$		$X - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{tbu}$	
X	pK_{BH^+}	X	pK_{BH^+}
H	-5,58	H	-7,66
Me	-5,29	Me	-7,20
OMe	-4,73	OMe	-6,80
Cl	-5,74	Cl	-7,68
Br	-5,75		
$\text{NH}^+(\text{Me})_2$	-6,11		
NO_2	-6,45		

- Les valeurs des pK_{BH^+} sont prises dans H_2SO_4 sans dioxanne.

TABLEAU N° 6

Valeurs issues de la littérature

$X - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$ (36)		$X - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$ (38)		$X - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H}$ ^a		$X - \text{C}_6\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_5$	
X	pK_{BH^+}	X	pK_{BH^+}			X	pK_{BH^+}
H	-6,15	H	-7,10	(-5,78)	-4,40	H	-6,41
Me	-5,47	Me	-6,32			Me	-6,09
OMe	-4,81	OMe	-5,54			OMe	
Cl	-6,52	Cl	-7,26			Cl	-6,64 (7)
NO_2	-7,94	NO_2	-8,45			NO_2	



a) La référence (39) propose une valeur $pK_{BH}^+ = -4,4$ qui semble trop faible et non cohérente ; nous préférons utiliser la valeur trouvée ultérieurement par liaison hydrogène (parag. IV/A) : - 5,78.

Les mesures ont toutes été effectuées à une température de 20° ; les quelques écarts qui ont pu être enregistrés n'influent pratiquement pas sur les résultats (40) ; une tolérance de $\pm 2^\circ$ est admise (16).

Les résultats concernant les benzalacétones ne sont pas représentés dans l'un des tableaux. L'instabilité extrême des solutions ne permet pas d'envisager des mesures par protonation dans H_2SO_4 . Une ébauche d'étude cinétique pour éventuellement dépister une protonation éphémère est restée sans résultat.

Les pK_{BH}^+ de cette série seront déterminés par une autre méthode : celle des liaisons hydrogène (parag. IV-A).

E - INTERPRETATION DES RESULTATS

Les travaux de YATES et SCOTT sur les benzophénones ainsi que ceux de YATES et STEWART sur les benzaldéhydes et les acétophénones, ont montré que les pK_{BH}^+ de ces produits pouvaient être décrits à l'aide de RLEL en utilisant les constantes σ^+ de BROWN de préférence aux σ proposés par HAMMETT (8, 36, 38).

Nous retrouverons ici cette même constatation et nous l'étendons à des familles comme les chalcones, les pivalophénones et les benzalpinacolones. De plus notre étude comparative permettra de préciser des influences particulières comme l'effet stérique, ainsi que le coefficient de transmission d'une liaison éthylénique.

I/ EFFETS DE SUBSTITUTION

Ces effets sont **qualitativement** les mêmes à l'intérieur de chaque famille :

- les substituants donneurs tels que : Me, OMe, accentuent le caractère basique d'une cétone ; le pK_{BH}^+ diminue en valeur absolue.
- les substituants attracteurs tels que : NO_2 , Cl, $NH^+(Me)_2$, augmentent la valeur absolue du pK_{BH}^+ et rendent la base encore plus faible.

Cette influence d'une substitution sur la basicité est facilement interprétable à partir des effets électroniques des substituants si l'on remarque que :

- la protonation se réalise au niveau de l'oxygène du carbonyle ; elle dépend donc du caractère nucléophile de cet hétéroatome.

Ainsi le pK_{BH}^+ est relié directement à la densité électronique sur l'oxygène, si toutefois nous pouvons supposer constants les autres facteurs tels que (par exemple) :

- encombrement stérique
- solvatation

La variation de la basicité, au sein d'une même famille est donc reliée à la contribution électronique apportée par le substituant X au niveau du carbonyle.

La représentation de ces différents effets peut être recherchée à l'aide des constantes σ de HAMMETT qui, déterminées à partir des équilibres de dissociation des acides benzoïques, traduisent les perturbations électroniques dues aux substitutions dans le système aromatique.

Cependant, l'emploi de ces constantes σ ne permet d'obtenir aucune relation linéaire d'énergie libre cohérente (fig. n° 6). On remarque une corrélation pour les substituants donneurs et une autre pour les substituants attracteurs.

Par contre, ces constantes d'équilibre de protonation sont parfaitement représentées par les σ^+ de BROWN et OKAMOTO (41) (fig. 4, 5) ; la détermination même de ces coefficients, à partir de réactions de solvolysse (42), explique que ces valeurs se corrélaient parfaitement avec des réactivités où les interactions de résonance dans la molécule jouent un très grand rôle.

REMARQUE : Pour $X = \text{NMe}_2$, la protonation a lieu d'abord sur l'azote. Le pK mesuré en milieu acide correspond ainsi au cas d'un substituant $X = \text{NH}^+(\text{Me})_2$. La valeur du σ et du σ^+ pour ce groupement n'a pas été trouvée dans les tables ; nous avons dû la déterminer à partir des R.L.E.L. et de leurs pentes. L'ensemble de nos résultats est cohérent avec les valeurs :

$$\sigma^+ = \frac{\text{pK}_X - \text{pK}_H}{\rho^+} = 0,49$$

$$\sigma = \frac{\text{pK}_X - \text{pK}_H}{\rho} = 0,48$$

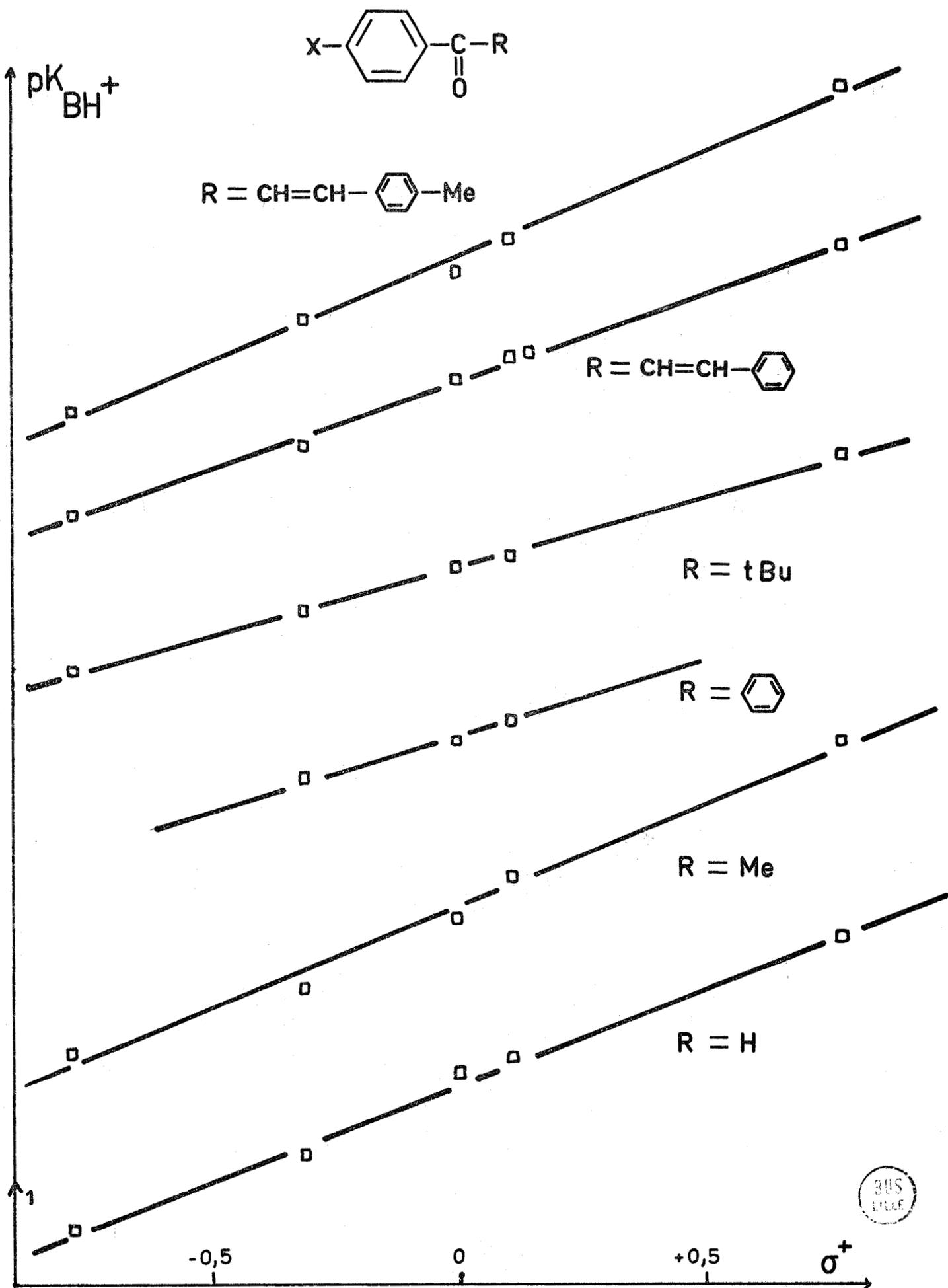
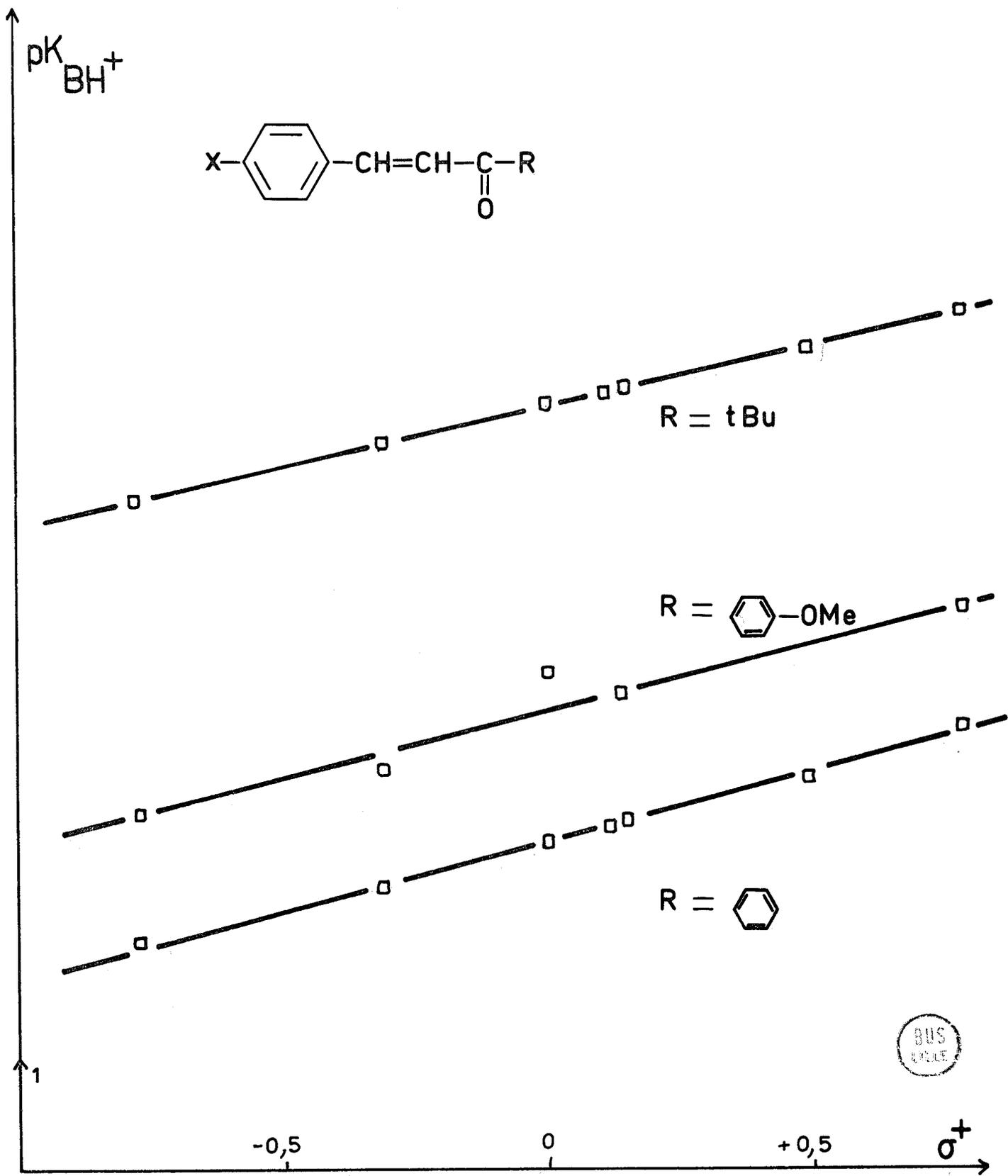
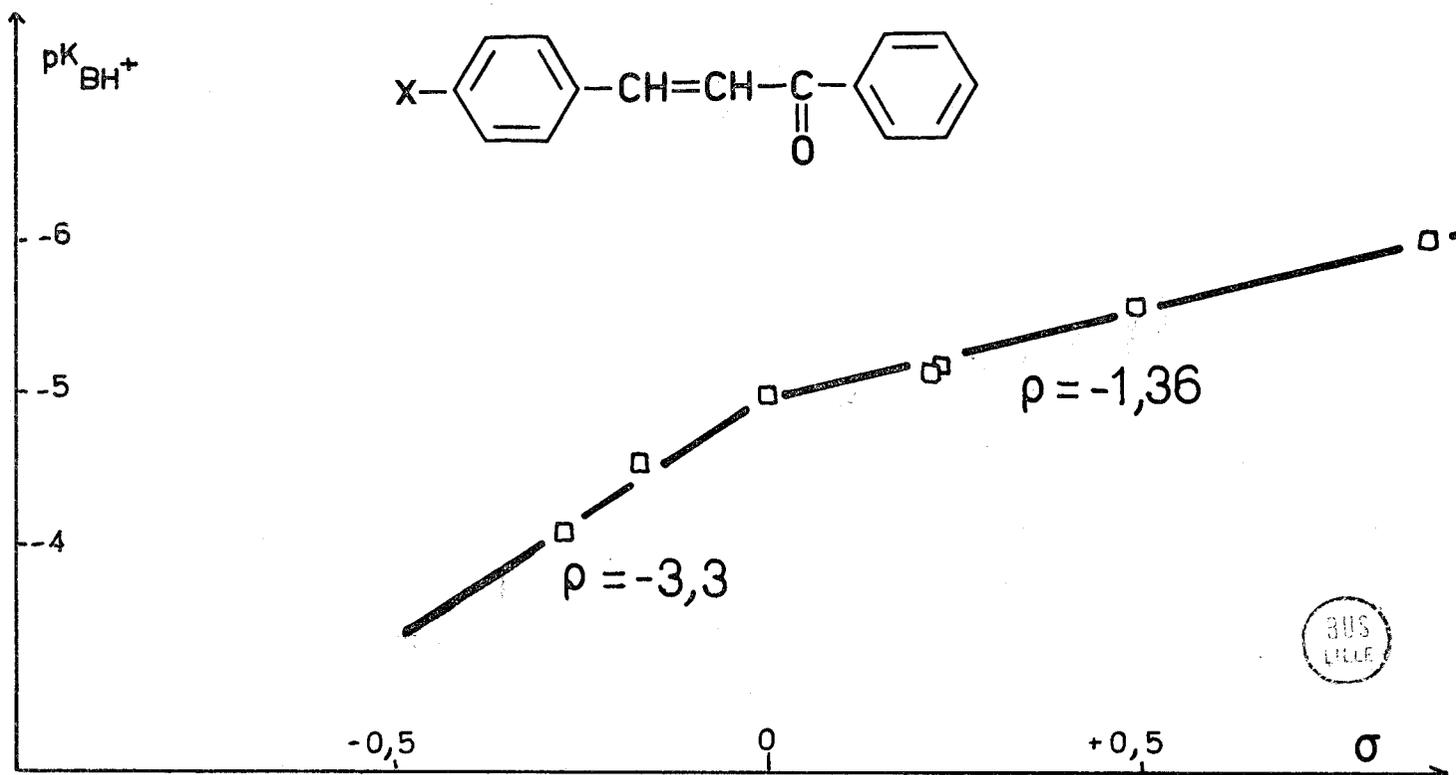
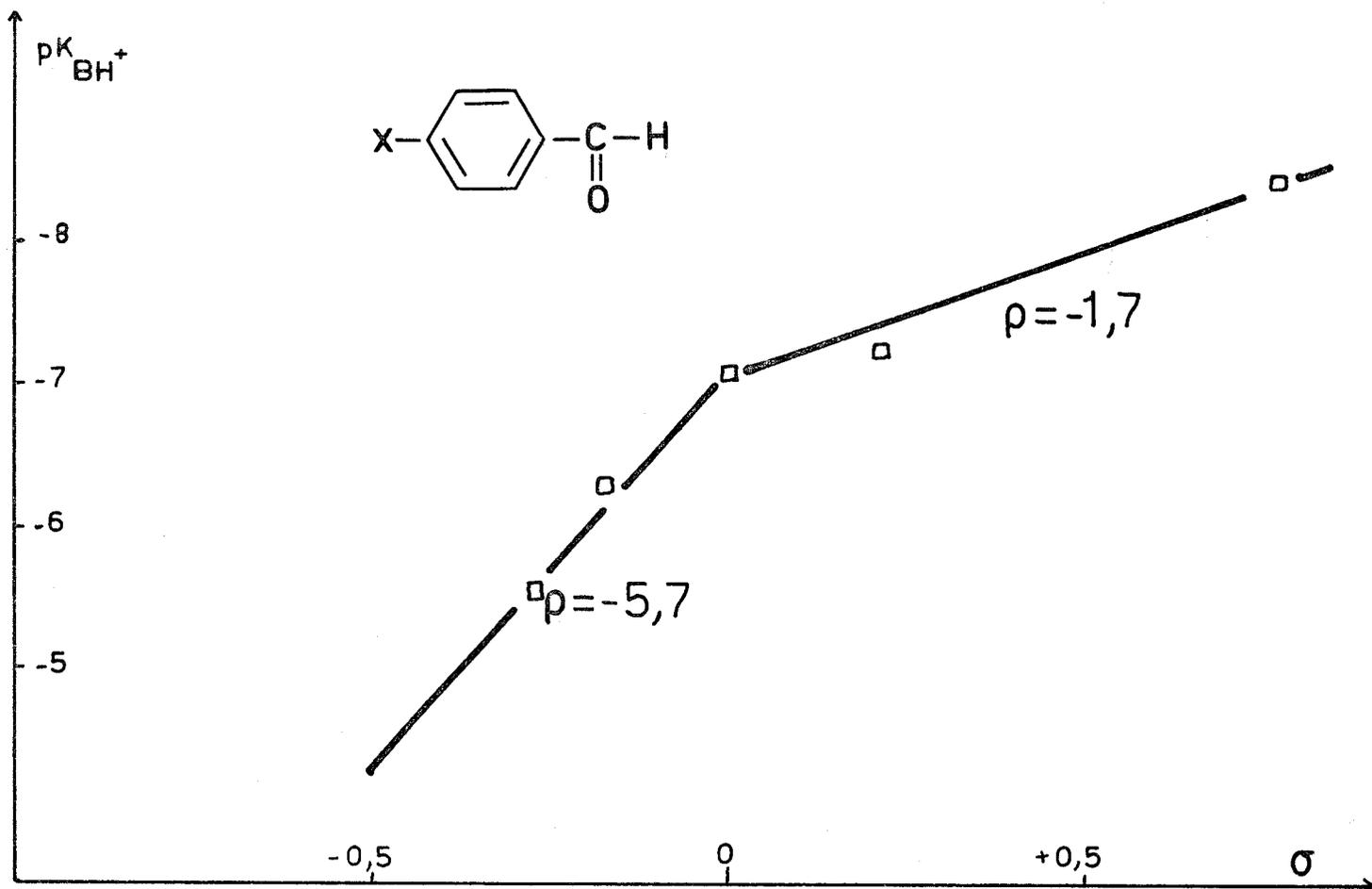


Figure N°5 : RELATION LINEAIRE D'ENERGIE LIBRE





II/ ROLES JOUES PAR LA LIAISON ETHYLENIQUE

L'introduction d'une double liaison entre le centre réactionnel et le site de substitution joue un double rôle.

a) Augmentation de la conjugaison

Elle stabilise les formes de résonance de la molécule en accentuant le caractère basique par l'apport de deux électrons supplémentaires. Le tableau n° 7 indique une différence appréciable de 1,3 unité pK environ entre les structures A_i et B_i.

TABLEAU N° 7

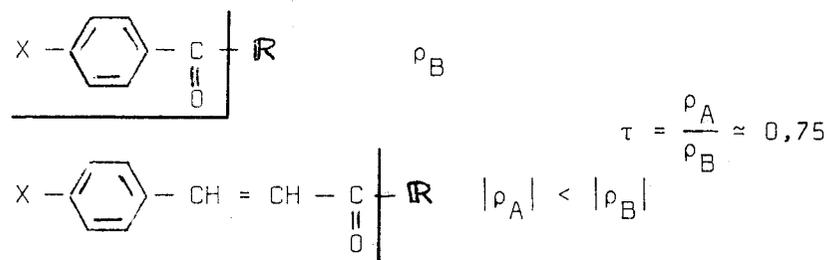
ΔpK pour les dérivés non substitués

Composé A _i	pK _{BH⁺}	Composé B _i	pK _{BH⁺}	ΔpK
chalcone	-5,02	benzophénone	-6,41	1,38
benzalacétone	-4,90 ^a	acétophénone	-6,15	1,25
cinnamaldéhyde	-5,78 ^a	benzaldéhyde	-7,10	1,32
benzalpinacolone	-5,58	pivalophénone	-7,66	2,08
a/ valeur obtenue par liaison hydrogène (parag. IV-A)				

L'écart pour R = tBu est bien supérieur à celui attendu ; pour les pivalophénones ( - C - tBu), à la perte de la conjugaison s'ajoute un encombrement stérique plus important que celui observé pour les benzalpinacolones ; cette augmentation de l'encombrement de la molécule accentue le ΔpK_{BH⁺}.

b) Affaiblissement des effets de substitutions

L'allongement du parcours (site de substitution - centre réactionnel) se traduit par une diminution des sensibilités ou des vecteurs de substitution ρ (page 30, en bas)



On traduit cela par un coefficient de transmission τ affecté à la liaison éthylénique ; ce coefficient obtenu par comparaison des familles A_i et B_i correspondantes est voisin de 0,75 (29).

Ces familles (A_i , B_i) définies par un même radical R_i lié au carbonyle, diffèrent par l'introduction d'une liaison $C = C$ entre le noyau aromatique substitué et la liaison CO .

Signalons que l'étude plus détaillée de cette transmission (29), fait l'objet d'un travail parallèle et montre quelques divergences avec les travaux de JAFFE (43) ($\tau \approx 0,50$ pour le groupe $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ des acides et esters aromatiques).

III/ INFLUENCE DU RADICAL R

La variation du radical attaché au carbonyle dans nos deux structures de base :



nous permet d'étudier l'influence de ce radical sur les caractéristiques structurales.

Cette influence relativement complexe, qui joue sur :

- la réactivité de la molécule
- la sensibilité ou vecteur de substitution *

peut être expliquée par la concurrence de trois facteurs.

a) Un pouvoir inducteur

- sur la réactivité ; un effet donneur du radical polarise la liaison C=O et augmente le pouvoir nucléophile de l'oxygène (tableau n° 6)

- sur le vecteur substitution ; R apporte des électrons à la partie conjuguée de la molécule et augmente la mobilité des électrons π . La polarisabilité augmentant, les effets seront plus élevés au niveau de l'oxygène :

$$|\rho \text{ acétophénone}| > |\rho \text{ benzaldéhyde}| \quad (\text{tableau n° 8})$$

b) Un effet mésomère

- sur la réactivité ; une plus grande délocalisation des électrons augmente les formes polaires du carbonyle : $+\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C} = \text{O}^-$

et la charge \ominus sur l'oxygène étant stabilisée, son pouvoir nucléophile augmente.

- sur le vecteur substitution ; l'adjonction d'un deuxième noyau phényle répartit les électrons sur les deux noyaux et, en règle générale, dans une structure $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ quand R favorise la conjugaison, les

interactions de résonance entre $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4$ et $\text{C}(=\text{O})$ conduisant à des formes

limites du type $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4^+ = \text{C}(=\text{O})^-$ sont affaiblies d'où une sensibilité

moindre aux effets de substitution (tableau n° 8).

* Nous appellerons la pente ρ des corrélations réactivité - σ^+ (ou σ) "vecteur substitution" par analogie avec les vecteurs unitaires \vec{u} utilisés dans la mesure des vecteurs $\vec{V} = k\vec{u}$; ici l'effet d'une substitution est toujours égale à $k\rho$ (k étant le coefficient attribué au substituant).

c) Un effet stérique

- sur la réactivité ; les effets sont considérables et consécutifs à une double action du radical :

- encombrement de structure qui diminue les possibilités de conjugaison

- empêchement de l'approche du réactif.

Nous relevons ici la somme de ces deux effets : Les pivalophénones, sont moins basiques que prévu.

TABLEAU N° 8

Vecteur substitution des RLEL en σ^+

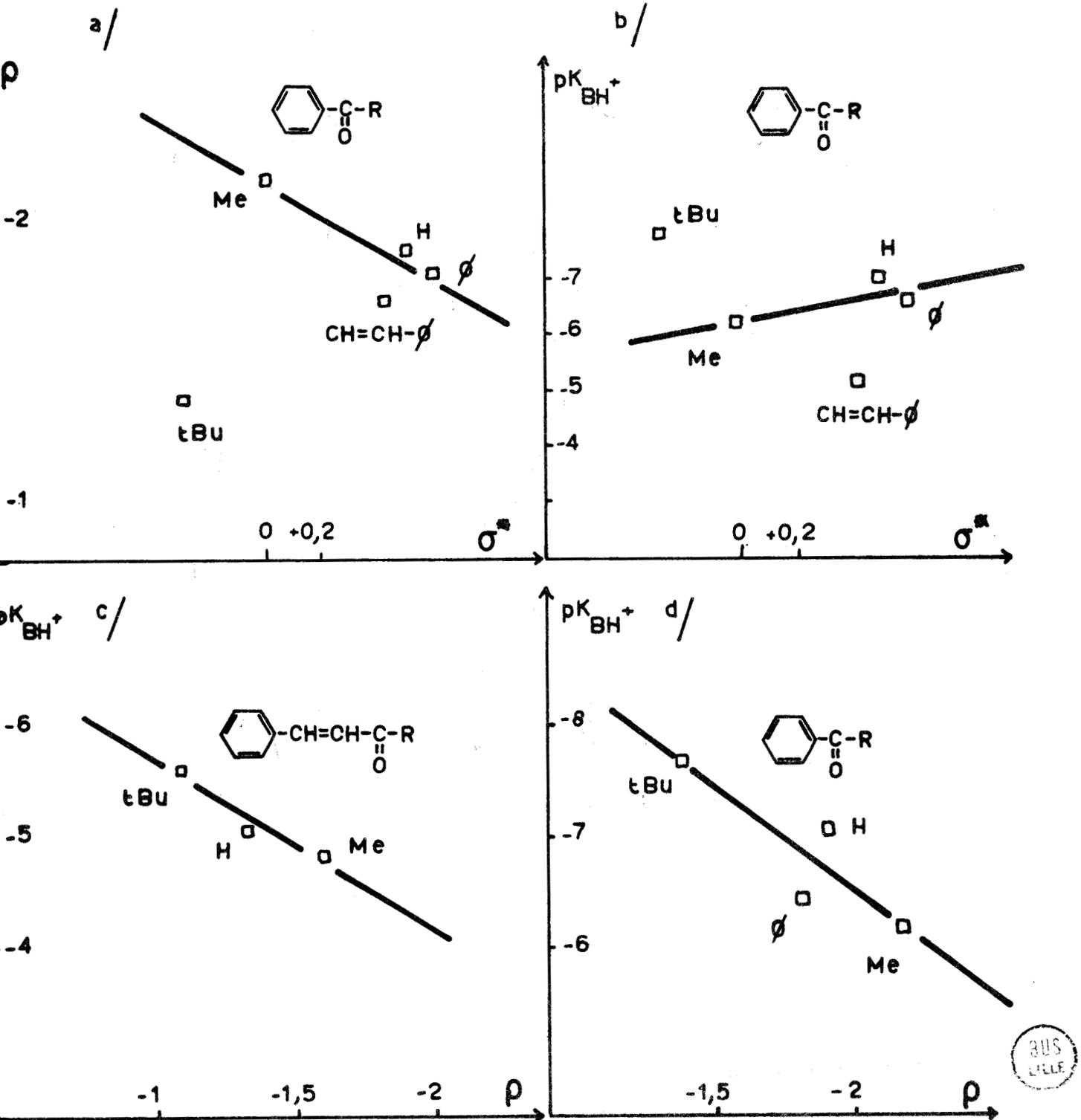
Famille	$-\rho$	Coeff. corr.
4 chalcones	1,31	0,998
4 OMe-4' chalcones	1,25	0,995
4' chalcones	1,71	0,998
4' Me-4 chalcones	2,06	0,996
Benzalpinacolones	1,09	0,999
Benzophénones	1,80	
Acétophénones	2,06 ^a	0,994
Benzaldéhydes	1,90	0,997
Pivalophénones	1,38	0,996
Benzalacétones	1,60 ^b	

a) YATES et STEWART (36) indiquent 2,17 mais sans X = OMe

b) Pente mesurée au paragraphe IV-4



Figure N°7 : a/ INFLUENCE DE R SUR LA SENSIBILITE ρ
b/ INFLUENCE DE R SUR LA REACTIVITE
c,d / RELATION REACTIVITE - SENSIBILITE



- sur la sensibilité ; la torsion de la molécule, occasionnée par le groupe tBu dans les pivalophénones, diminue la conjugaison ; le vecteur substitution est très faible : -1,38 (tableau n° 8).

Des coefficients rendant compte des effets polaires, comme ceux de TAFT (σ^*), traduisent généralement ces différentes influences.

Cependant, la figure n° 7 semble montrer que cela n'est pas le cas pour la basicité ; en fait, il n'existe pas de coefficients rendant compte d'une telle compétition (ci-dessus).

Dans chaque corrélation de la figure 7 a,b, le point correspondant à R = CH = CH - ϕ s'écarte. Pour R = CH = CH - ϕ , la conjugaison s'effectue préférentiellement entre R et CO plutôt qu'entre le système X - ϕ et le carbonyle.

Le rôle perturbateur du groupe tBu se faisant ressentir au niveau de la réactivité et de la sensibilité, nous pouvons espérer avoir une relation "réactivité-sensibilité" ; la figure 7 c,d montre seulement une tendance, mais pas une véritable corrélation.

Conjugaison croisée :

Cette influence du radical R lié au carbonyle, dans une structure X - C - R, sur la conjugaison $\left(\begin{array}{c} X - C - \\ || \\ O \end{array} \right)$ est contraire aux conclusions générales relatives au phénomène de conjugaison croisée (90) qui précise que pour un système X - C - Y les possibilités de conjugaison $\left(\begin{array}{c} X - C - \\ || \\ O \end{array} \right)$ ne sont pas affectées par la nature de Y et vice versa.

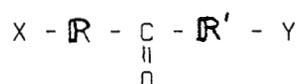
IV/ ADDITIVITE

Nous essaierons dans ce paragraphe d'établir une loi théorique de l'additivité des effets de substitution ; nous regarderons dans un deuxième temps si cette loi s'applique à nos produits.

L'additivité des effets dépend de plusieurs facteurs tels que :

- structure de la molécule substituée
- positions relatives des substitutions.

Nous étudions ici les systèmes biaryliques de structure



substitués en 4 et 4' sur R et R'

Ce système inclut les chalcones, pour lesquelles $R' = \phi$
 $R = CH = CH - \phi$, ainsi que les benzophénones, pour lesquelles
 $R = R' = \phi$.

Pour les dérivés monosubstitués en X ($X - R - \underset{\begin{array}{c} || \\ O \end{array}}{C} - R'$), la réactivité K_X comparée à celle du non substitué K_H s'écrit :

$$K_X = K_H + \rho_X \sigma_X^+ \quad \text{eq. A d 1}$$

$$\Delta K_X = \rho_X \sigma_X^+$$

ρ_X étant le vecteur substitution correspondant à une substitution en para sur R et σ_X^+ le coefficient rendant compte de la perturbation introduite.

Nous écrirons similairement pour les monosubstitués en 4' :

$$K_Y = K_H + \rho_Y \sigma_Y^+ \quad \text{eq. A d 2}$$

$$\Delta K_Y = \rho_Y \sigma_Y^+$$

Si l'additivité des effets est respectée, une structure disubstituée doit avoir un ΔK_{XY} égal à la somme algébrique des deux variations précédentes :

$$\Delta K_{XY} = \Delta K_X + \Delta K_Y$$

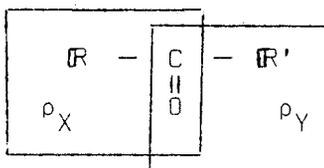
ou

$$K_{XY} = K_H + [\rho_X \sigma_X^+ + \rho_Y \sigma_Y^+] \quad \text{eq. A d 3}$$

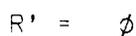
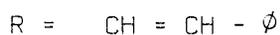
l'éq. A d 3 peut se mettre sous la forme :

$$K_{XY} = K_H + \rho_Y \left[\frac{\rho_X}{\rho_Y} \sigma_X^+ + \sigma_Y^+ \right] \quad \text{eq. A d 4}$$

le terme $\frac{\rho_X}{\rho_Y}$, rapport des vecteurs substitution, rend compte de la différence de transmission entre les deux modules aryliques qui constituent, dans les cas étudiés ici, la molécule :



Ainsi pour les chalcones :



ρ_X/ρ_Y correspond à τ , le coefficient de transmission et vaut 0,75.

pour les benzophénones :



La valeur de ce rapport est donc $1 - 0,25 \delta_1$ (δ_1 valant 1 si la substitution X est transmise au carbonyle par une double liaison et 0 dans le cas contraire).

La figure n° 8 montre que la loi générale :

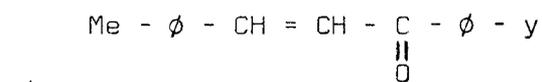
$$K_{XY} = K_H + \rho_Y [(1-0,25 \delta_1) \sigma_X^+ + \sigma_Y^+] \quad \text{eq. A d 5}$$

appliquée à la basicité des chalcones :

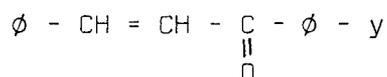
$$pK_{XY} = -5,02 - 1,7 [0,75 \sigma_X^+ + \sigma_Y^+]$$

est parfaitement vérifiée avec des écarts inférieurs à 0,2 unité pK.

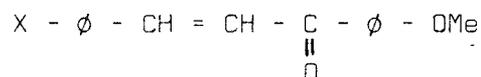
On peut remarquer qu'une telle additivité a pour conséquence l'égalité des vecteurs substitution pour :



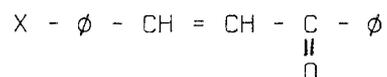
et



ainsi que pour :



et



ceci n'est pas en contradiction avec la dépendance de ρ et R énoncée au paragraphe précédent, car les variations du radical R lié au carbonyle sont ici minimales.

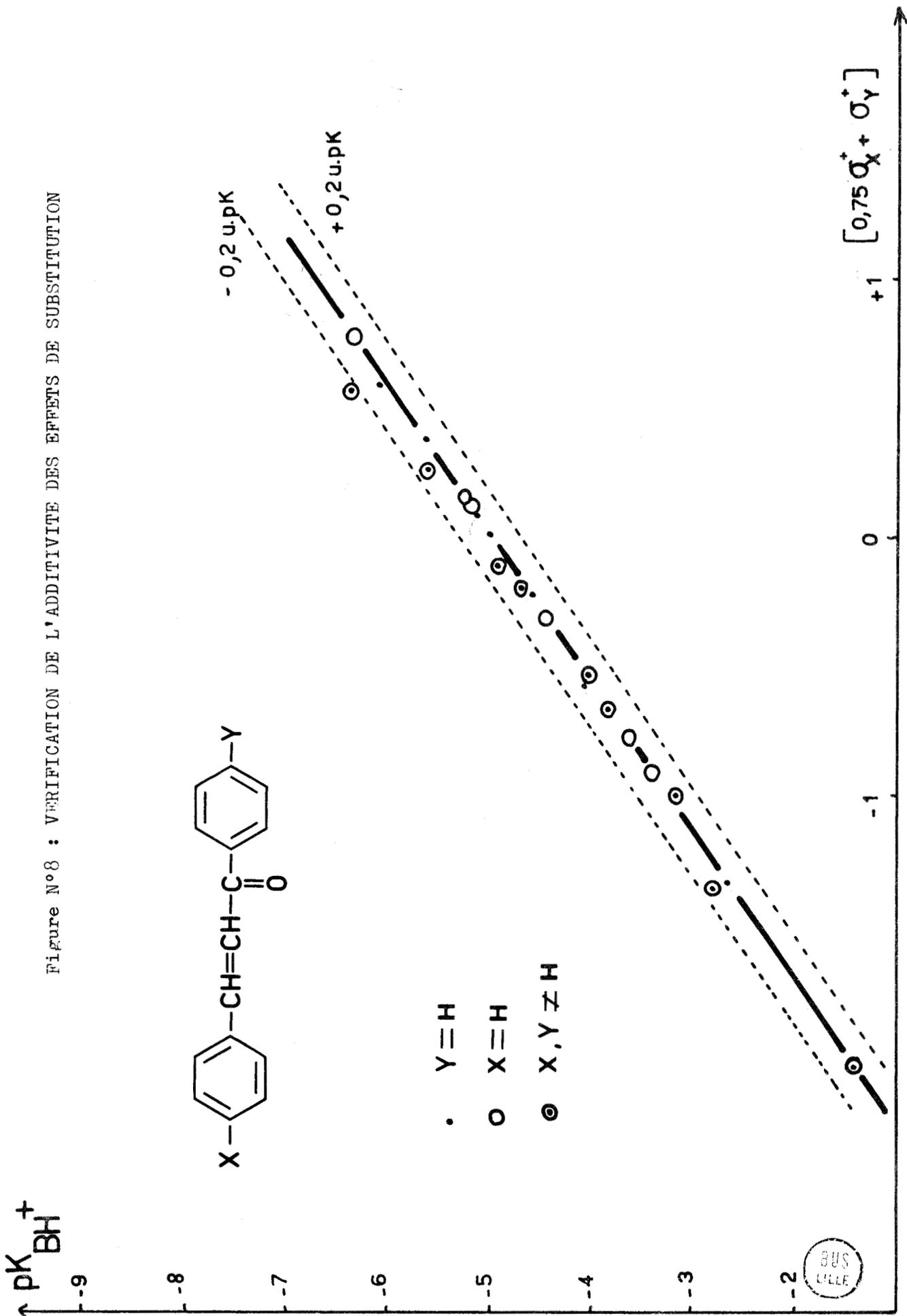
Vu les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés, nous pouvons attendre une telle additivité ; les substituants à chaque bout de la molécule ne peuvent avoir entre eux aucune interférence stérique ou ionique et il est admissible que leurs actions au niveau du carbone soient indépendantes.

Pour les benzophénones, de structure proche de celle des chalcones, l'addition des effets n'a pas fait l'objet de nos travaux, mais nous pensons qu'elle doit être effective dans le cas de substitutions en 4 et 4'. Par rapport à la chalcone, seule la torsion de la molécule crée une différence ; or cette torsion n'influe que sur les vecteurs substitution et n'est pas un obstacle à la vérification de l'équation A d 5.

Cette conclusion est d'autant plus intéressante que la littérature a négligé l'étude de l'additivité.

Nous confirmerons, lors des chapitres suivants (II et III) cette conclusion.

Figure N°8 : VERIFICATION DE L'ADDITIVITE DES EFFETS DE SUBSTITUTION



CHAPITRE II

ETUDE DES LIAISONS HYDROGENE
ENTRE LE CARBONYLE ET LE PHENOL

P L A N

CHAPITRE II : Etude des liaisons hydrogène entre le carbonyle et le phénol.

A/ Introduction

B/ Bibliographie

C/ Etude des liaisons hydrogène

I/ Techniques d'expérimentations

a) Enregistrement des spectres

b) Préparation des solutions

c) Conditionnement de la θ°

II/ Analyse des spectres obtenus

a) Rôle de la θ°

b) Analyses physiques

α) au niveau des vibrations fondamentales

β) au niveau des harmoniques

c) Analyse mathématique

α) équation à résoudre

β) restriction des données

γ) utilisation des données

D/ Résultats

E/ Interprétation des Résultats

I/ Effets de substitution

II/ Rôle de la double liaison

a) Augmentation de la conjugaison

b) Atténuation des effets de substitution

III/ Influence du Radical

a) Effet inducteur

b) Effet mésomère

c) Effet stérique

IV/ Additivité

V/ Origine de $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$

A - INTRODUCTION

Alors que la protonation est le résultat de l'interaction entre une base faible et un acide fort, il existe aussi des interactions entre les bases faibles et les acides faibles, se traduisant par l'apparition de liaisons hydrogène ; toute base jouant le rôle d'accepteur de proton et tout acide celui de donneur.

Notre étude comporte la confrontation d'un donneur de proton commun (le phénol) avec les diverses cétones considérées dans cette étude.

Le spectre d'absorption I.R. d'un tel couple (acide faible - base faible) est caractérisé par des modifications sensibles dans l'absorption du phénol et de la base considérée :

- le phénol voit apparaître, à côté de la vibration "O-H libre", une autre fréquence d'absorption due au vibreur "O-H" du phénol associé ; on peut noter : $\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH} \text{ libre} - \nu_{OH} \text{ associé}$

- la vibration du carbonyle de la base évolue et $\nu_{C=O}$ associé est inférieur au $\nu_{C=O}$ libre ; cependant ces variations sont faibles (66)(57) et les quelques auteurs qui s'y sont intéressés, n'en déduisent pas, semble-t-il, de résultats importants.

Nous n'utiliserons, comme caractéristique de ces liaisons, ni les $\Delta\nu_{C=O}$, ni les constantes thermodynamiques. Seul le $\Delta\nu_{OH}$ sera relevé ; ce choix repose sur deux observations :

- le ν_{OH} semble très accessible
- l'énergie de la liaison O-H est parfaitement bien représentée par son $\Delta\nu_{OH}$ (60) et WOJTKOWIAK montre même que les enthalpies de formation, généralement utilisées, se corrélaient moins bien avec ces $\Delta\nu_{OH}$.

Si l'existence de ces interactions ne reste plus à démontrer, un problème reste entier :

- celui de savoir si elles représentent bien une image de la basicité et si, par leur relation apparente avec la densité électronique de l'accepteur, elles sont un moyen facile d'accès à cette basicité.

Il est apparu que les discussions relatives à cette approche doivent être envisagées avec précaution et cette étude nécessite une bibliographie importante ; les idées qui découlent de cette revue ont pratiquement conditionné le déroulement de notre travail.

B - BIBLIOGRAPHIE

Ayant choisi, pour nos mesures, le phénol comme donneur de proton (parag. II-C), nous nous bornerons à recenser les études sur la complexation avec ce composé. Il est bien entendu que des liaisons hydrogène peuvent être formées avec d'autres composés tels que le méthanol ou d'autres phénols substitués.

Jusqu'en 1951 peu de chercheurs s'intéressent aux liaisons entre les composés carbonylés et le phénol, c'est seulement en 1957 que WIDOW et PHILIPPE (44) étudient certains complexes (tableau n° 9).

Les quelques données publiées par BELLAMY et WILLIAMS (45) en 1960 sont très voisines (tabl. n° 9) mais, quelques valeurs nouvelles sont proposées.

Pour ces deux articles les résultats semblent ne pas souffrir de discussions et être parfaitement acquis ; le complexe formé est noté à l'aide de l'écart observé par rapport au phénol libre pour la vibration de valence ν_{OH} .

C'est alors que FRITZSCHE en 1961 fait paraître un article (46) dans lequel il note une largeur excessive pour la bande due à l'association. En même temps, cet auteur met en doute l'unicité de cette association sans qu'on puisse encore attribuer cette largeur excessive à un type de complexation plutôt qu'à un autre : Il pourrait s'agir, par exemple, de complexe 1-2 ou d'auto-association du phénol.

Si dans le tableau n° 9 on note pour l'acétophénone des valeurs très différentes de $\Delta\nu_{O-H}$, on peut expliquer cela par la dépendance directe entre la position du complexe et la température. Cette évolution, FRITZSCHE est le premier (47) à l'envisager en détail et c'est d'ailleurs par chauffage qu'il tente de mettre en évidence les complexes possibles. Il distingue ainsi l'existence de deux liaisons hydrogène en proposant (toutefois avec une précision peu satisfaisante) deux $\Delta\nu_{OH}$, déterminés mathématiquement à partir de la forme de la bande d'association (tabl. n° 9).

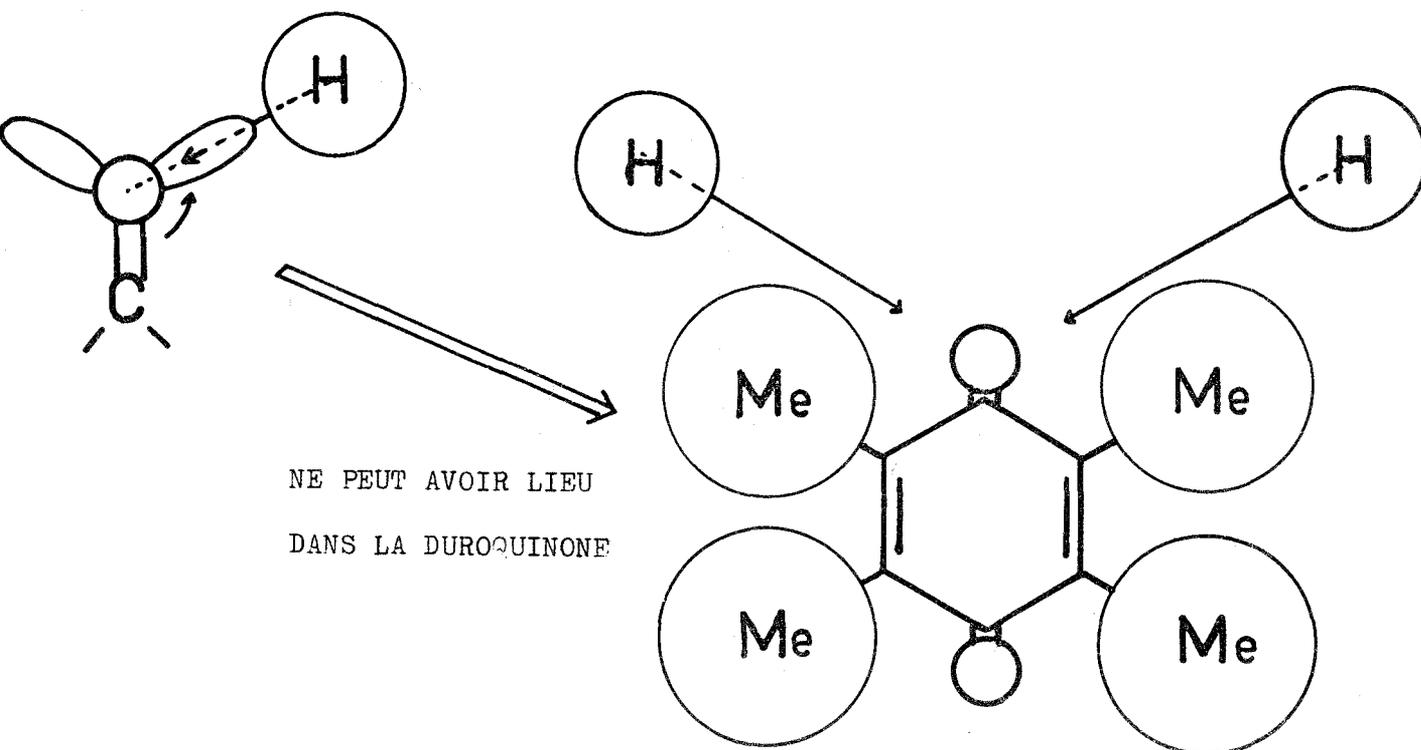
Les vérifications qu'il cherche au niveau de la vibration de valence du carbonyle sont peu significatives. Dans ce même article (47) il ne note pas le dédoublement de la bande associée, comme prévue, pour la duroquinone et cette remarque semble intéressante puisqu'elle sert de point de départ pour expliquer l'origine des deux associations.

C'est ainsi qu'en étudiant l'encombrement stérique au niveau du carbonyle (49), FRITZSCHE indique à propos des para benzoquinones l'observation suivante :

- avec l'augmentation de l'encombrement stérique, par l'adjonction de groupes méthyle en ortho, l'intensité du complexe 2 diminue et finit par disparaître quand on arrive à la duroquinone (tétraméthyle para benzoquinone).

Or dans ce composé, seule la complexation classique à 120° avec les électrons n du carbonyle (fig. n° 9) peut être inhibée stériquement.

Figure N°9 : LA COMPLEXATION AVEC LES ELECTRONS N SELON UNE ATTAQUE A 120° (hypothèse généralement admise (17))



FRITZSCHE publie une série d'articles (46 à 55) dans lesquels il confirme sa position et tire la conclusion suivante :

- le complexe 2 correspond à une liaison avec les électrons n de la cétone

- le complexe 1 correspond à une liaison avec les électrons π de la molécule.

Malgré tous ces articles, beaucoup d'auteurs depuis 1961 semblent ignorer la possibilité des deux liaisons et n'ont visiblement considéré qu'une seule complexation, mesurant ainsi un Δv apparent.

C'est ainsi que NOYCE et JORGENSON (12) mesurent un Δv unique pour les chalcones ; tout comme TSUKERMAN et son équipe (15) en 1970.

Les exemples d'auteurs ne distinguant pas plusieurs complexes éventuels sont fort nombreux et le tableau n° 9 recense, par exemple, les travaux de GRAMSTAD (57) et ceux de YATES et AGOLINI (58).

L'hypothèse de FRITZSCHE semble donc presque systématiquement ignorée et il faut attendre 1968 pour que les premières allusions à ces travaux apparaissent.

RAO et son équipe publient un article très volumineux (59) (310 références) sur les liaisons O--H mais ils contournent la difficulté en ne s'intéressant qu'aux valeurs de ΔH , ΔG , ΔS , sans jamais parler de Δv ; leurs valeurs sont donc des valeurs globales recouvrant, le cas échéant, les deux types de complexation.

L'incertitude continue lorsque SELLIER et WOJTKOWIAK (60), comparant sans précaution des paramètres thermodynamiques relatifs, soit à l'un des complexes, soit à leur ensemble, mesurent des ΔH et des Δv pour des centaines de produits : bien que FRITZSCHE et GRAMSTAD soient cités en référence, ce problème n'est pas évoqué.

Au contraire, ARNETT (61), en s'intéressant aux valeurs thermodynamiques des associations, fait référence aux deux Δv possibles, mais il indique explicitement que l'utilisation d'un Δv moyen, à défaut d'informations plus précises, n'est pas impossible. Cette idée de

conserver un Δv global, tout en admettant la formation des deux associations, apparaît également dans un récent article de BELLAMY (62) en 1971 ; dans cet article où les travaux de FRITZSCHE ne sont pas mentionnés, la constante d'interaction est le Δv mesuré globalement.

Il semble donc que le problème soulevé ne trouve jusqu'à présent, aucune solution définitive et que, seule une étude détaillée peut permettre d'en proposer.

TABLEAU N° 9

 $\Delta\nu_{\text{O-H}}$ de la littérature

Composé	$\Delta\nu$ Globaux	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$
Acétone	266 (44), 251 (45), 213 (57)	135	235 (47)
acétophénone	243 (44), 242 (45), 205 (57)	135	225 (47)
benzophénone	189 (57)	125	195 (47)
p. benzoquinone		75	160 (54)
Duroquinone		137 (54)	
benzaldéhyde	168 (57)	100	185 (54)
Pivalophénone	162 (58)		
Chalcone	207 (12), 206 (15), 209 (57)		
Cl-4 chalcone	205 (12), 197 (15)		
Me-4 "	215 (12), 210 (15)		
OMe-4 "	225 (12), 223 (15)		
NO ₂ -4 "	158 (15)		
OMe-4' "	226 (15)		
Me-4' "	215 (15)		
Cl-4' "	190 (15)		
NO ₂ -4' "	154 (15)		

$$\Delta\nu = \nu_{\text{O-H libre}} - \nu_{\text{O-H associé}} = \Delta\nu_{\text{O-H}}$$



C - ETUDE DES LIAISONS HYDROGENE

De tous les donneurs utilisés généralement :

- CH_3OH , CH_3OD
- X - ϕ - O - H

le phénol a été retenu à cause du caractère acide qu'il représente ($\text{pK}_a = -9,95$) (63). [Le nitrophénol, plus acide, doit conduire à des interactions plus marquées, mais il s'introduit alors des problèmes de solubilité.]

L'obligation de faire varier la température nous a obligé à conditionner un système permettant de thermostatier les solutions.

Le dépouillement des spectres s'est avéré très délicat et seule, une méthode mathématique a pu nous fournir les informations nécessaires.

I/ TECHNIQUES D'EXPERIMENTATIONS

a) Enregistrement des spectres

Les mesures d'absorption sont réalisées au moyen d'un spectromètre I.R. UNICAM SP 700 à programme de fente automatique ; pour la région balayée ($3300 - 3650 \text{ cm}^{-1}$) cette largeur de fente varie entre 0,4 et 0,5 mm et correspond à une largeur de bande de l'ordre de 3 cm^{-1} .

L'enregistreur HONEYWELL branché sur le spectromètre possède un déroulement de 90 inch/heure (225cm/heure) : 1 cm de papier équivalant à 20 cm^{-1} ; nous travaillons en absorbance sur une échelle 0-1,1.

b) Préparation des solutions

Pour des raisons de facilité, nous avons utilisé des cellules à épaisseur variable (0 - 10 mm) montées avec des fenêtres en I.R. "grade-silica" ; ces fenêtres présentent tous les avantages des fenêtres classiques en NaCl ou KBr, par exemple la transparence optique dans la région utilisée, mais elles offrent en plus :

- un entretien facilité par l'emploi possible de solvants aqueux.
- une résistance accrue aux fortes variations de température.

Le CCl_4 est retenu comme solvant en raison des propriétés suivantes :

- c'est un solvant inerte, ce qui supprime les interactions possibles avec le soluté
- c'est un solvant qui solubilise assez bien nos cétones ; à part quelques dérivés nitrés
- c'est un solvant qui présente dans la région utilisée, une transparence optique satisfaisante.

La pureté nécessaire de ce solvant est obtenue par une triple distillation du CCl_4 PROLABO RP sur une colonne à remplissage de 40 cm de hauteur. Après séchage sur tamis moléculaire (4 Å), la pureté est vérifiée par comparaison spectrale avec le CCl_4 UVASOL dont les caractéristiques sont plus que satisfaisantes.

Du fait de l'absorption de la cétone vers 3400 cm^{-1} (harmonique de la vibration de valence du carbonyle) l'emploi du double faisceau est nécessaire ; cette technique de compensation oblige une concentration en cétone strictement identique dans l'échantillon et la référence ; ceci est réalisé par les opérations suivantes :

- préparer 25 cm^3 d'une solution de concentration 0,2 M en cétone
- prendre 10 cm^3 de cette solution pour y ajouter 0,02 g de phénol.

L'égalité des titres en cétone ainsi obtenue, nous possédons une concentration en phénol voisine de 0,02 M. Avec ces concentrations, la formation du complexe est suffisante et sa densité optique est mesurable ; en outre nous savons, qu'à ces faibles concentrations, aucune auto-association ni complexe du type 1-2 n'interviennent (64, 65, 66).

c) Conditionnement de la température

L'obtention de températures supérieures ou inférieures à la température ambiante, est possible grâce à la circulation d'un mélange, préalablement chauffé ou refroidi, dans une enceinte en laiton adaptée aux dimensions de la cellule ; ce système permet d'opérer entre -22° et $+70^{\circ}$. Le mélange classique alcool isopropylique-carbo glace, réfrigère facilement jusqu'à -22° (limite que nous n'avons pu dépasser car elle correspond à la solidification du CCl_4). L'emploi de l'eau thermostatée par un bain chauffant nous donne des élévations de température suffisantes pour atteindre $+70^{\circ}$ dans la cellule.

Toutes ces températures ont été contrôlées par un thermo-couple chromel-alumel plongeant directement dans la solution cétone-phénol.

La condensation se produisant sur les fenêtres, et perturbant le faisceau, est supprimée par un courant d'azote circulant dans les compartiments du spectromètre.

II/ ANALYSE DES SPECTRES OBTENUS

a) Rôle de la température

Tous les spectres obtenus présentent une allure identique :

- un pic étroit vers 3610 cm^{-1} , correspondant au phénol libre
- une bande large entre 3300 et 3550 cm^{-1} correspondant au phénol associé.

La position du phénol à 3610 cm^{-1} est légèrement différente de celle proposée par NOYCE et JORGENSON (3627, réf. 12) mais se rapproche de celle admise par BELLAMY (3610, réf. 45) ; ces petits écarts, dus sans doute à l'étalonnage des appareils utilisés, n'ont aucune influence sur nos mesures qui sont des différences :

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

La méthode d'investigation employée sera exposée sur un exemple : la méthoxy-4 benzophénone.



L'enregistrement du spectre correspondant (fig. n° 10) révèle l'allure générale indiquée ci-dessus et présente un complexe dont la largeur de bande à mi-hauteur est supérieure à la moyenne (200 cm^{-1}). Cette constatation (identique à celle de FRITZSCHE) ne peut avoir son origine que dans une multiplicité des associations formées ; mis à part les complexes 1-2 ou les auto-associations qui sont éliminés d'après nos conditions de travail (parag. II-C/1).

Le comportement de ce spectre à différentes températures est significatif ; on note sur la figure n° 10 :

- une variation de l'intensité
- un déplacement du maximum d'absorption apparent.

La variation d'intensité n'est pas étonnante et elle traduit l'évolution des constantes d'association avec la température. Par contre, on comprend mal comment le λ_{max} d'une entité peut varier avec la température dans des proportions aussi considérables ; l'influence de la température sur ce λ_{max} ne peut être mis en cause puisque dans le même temps, la position de la vibration du phénol libre ne varie pratiquement pas.

Il faut superposer deux associations différentes pour expliquer ce phénomène - Le fait qu'à la température ambiante le spectre (fig. n° 10) soit symétrique, contribue à l'erreur commise sur l'unicité de la liaison hydrogène. Cependant, les écarts provoqués ci-dessus par variations de température, nous conduisent à rejoindre les conclusions de FRITZSCHE.

Il nous paraît intéressant de définir plus clairement les deux associations possibles, c'est-à-dire :

- caractériser chacune des complexations par son λ_{max} (parag. II-C)
- trouver l'origine de ces deux complexations (parag. II-E/V)

b) Analyses physiques

a) au niveau des vibrations fondamentales

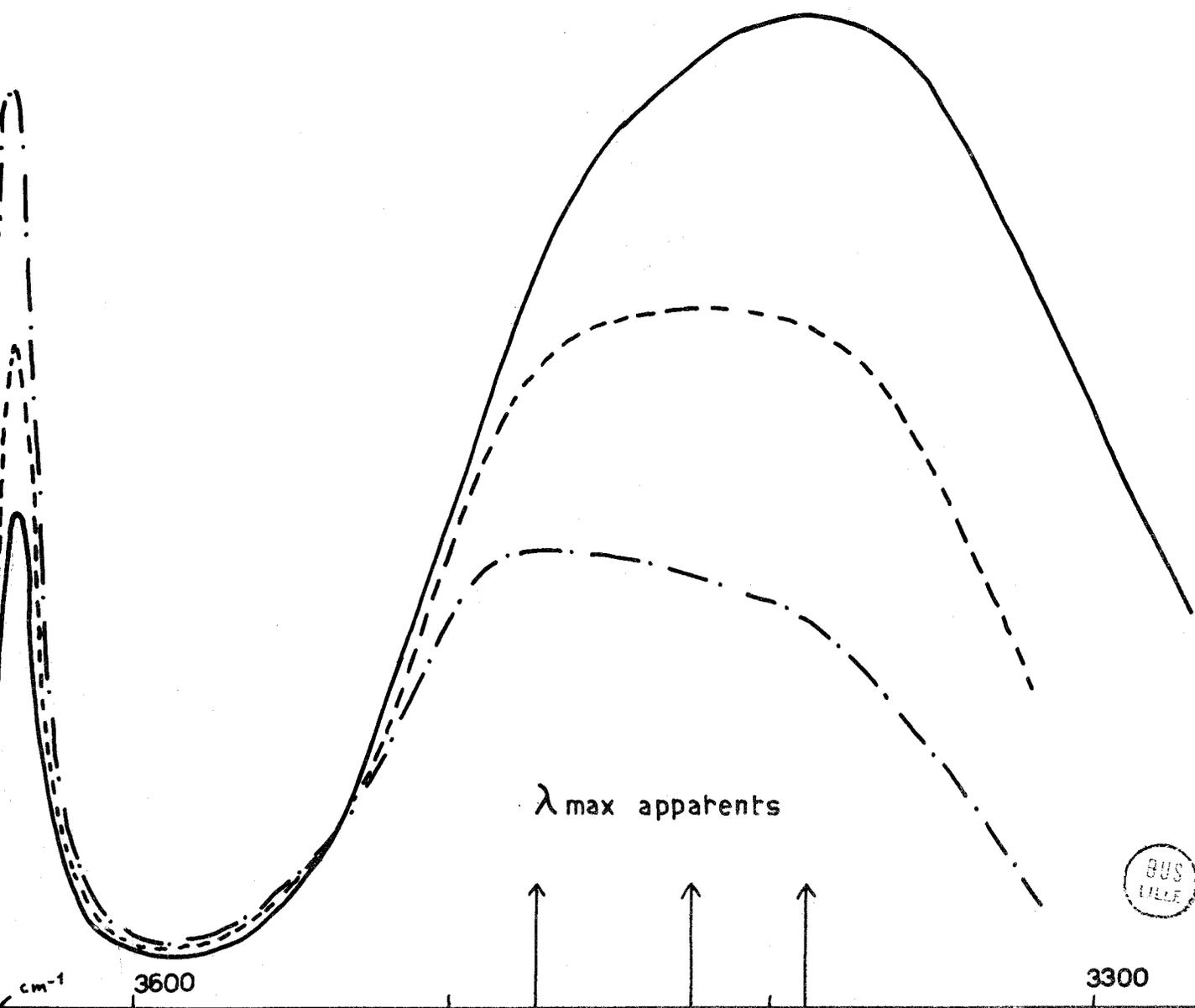
L'idéal serait de pouvoir isoler l'une ou l'autre des associations par un simple effet de température ; cette idée s'est rapidement avérée irréalisable.

AVEC LA TEMPERATURE

temp.	représentation	$\Delta\nu$ apparent (cm^{-1})
-20°	—	250
$+20^\circ$	- - - -	206
$+70^\circ$	- · - · -	155

phénol libre

phénol associé



Les effets de température, dans la gamme étudiée, sont tels qu'ils ne font que favoriser l'un ou l'autre des complexes (fig. n° 10) ; les seules déductions possibles sont les suivantes :

- le complexe le plus proche du phénol libre, que l'on qualifiera de "complexe 1" et que l'on caractérisera par son écart de position $\Delta\nu_1$ (phénol libre - phénol associé), est favorisé par une élévation de température ; le spectre à 70° est voisin de celui de ce complexe seul et le $\Delta\nu$ apparent est proche du $\Delta\nu_1$.

- le complexe le plus éloigné du phénol libre, qualifié de "complexe 2" et caractérisé par $\Delta\nu_2$, est favorisé par un abaissement de la température ; ainsi à -20°, l'allure du spectre se rapproche de celui du complexe 2 seul et le $\Delta\nu$ apparent est voisin du $\Delta\nu_2$.

On pense immédiatement que des effets plus larges de température pourraient séparer plus franchement les deux absorptions. Notre étude préliminaire se heurte alors à des problèmes pratiques :

- chauffer au-delà de 70° est impossible à cause de l'ébullition du CCl_4 (76°) et des pertes de chaleur inévitables.

- descendre en dessous de -20° se heurte à la **solidification du solvant** [CCl_4 : $T_F = -23^\circ$] ; nous avons dû changer de milieu mais les essais successifs avec CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CS_2 se sont soldés par des échecs. Ces échecs sont dus à des absorptions parasites de ces différents solvants et même le sulfure de carbone n'est plus utilisable vers -40°.

Cette étude préliminaire fait donc apparaître l'impossibilité, par un simple effet de température, d'analyser la somme de deux vibrations fondamentales très proches.

β) au niveau des harmoniques

L'étude dans la région de 7000 cm^{-1} présente un double intérêt :

- vérifier que l'apparition des deux complexes se note également dans cette région, et donc, apporter une preuve supplémentaire de leur existence.

- par la définition de l'harmonicité, provoquer un écart double entre les deux absorptions et pouvoir ainsi les séparer.

Des diminutions très nettes d'intensité nous amènent, dans ce cas, à augmenter les concentrations en cétones (0,5 M) et à utiliser une cuve en quartz de 10 cm de parcours optique ; cette cuve est thermostatée par le même procédé qu'au paragraphe II-C/1 (seule l'enceinte doit être réadaptée).

Les résultats de cette étude sont rassemblés sur la figure n° 11 :

- l'hypothèse des deux complexes se vérifie par l'apparition de deux absorptions du phénol associé

- par rapport à l'harmonique du phénol libre (6970 cm^{-1}), les mesures apparentes sont cohérentes avec les résultats de FRITZSCHE (tableau n° 10), mais le chevauchement inévitable des deux absorptions rend la précision très mauvaise ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$) ; cette imprécision est augmentée par le balayage plus serré dans ce domaine spectral, compte tenu de l'appareil employé.

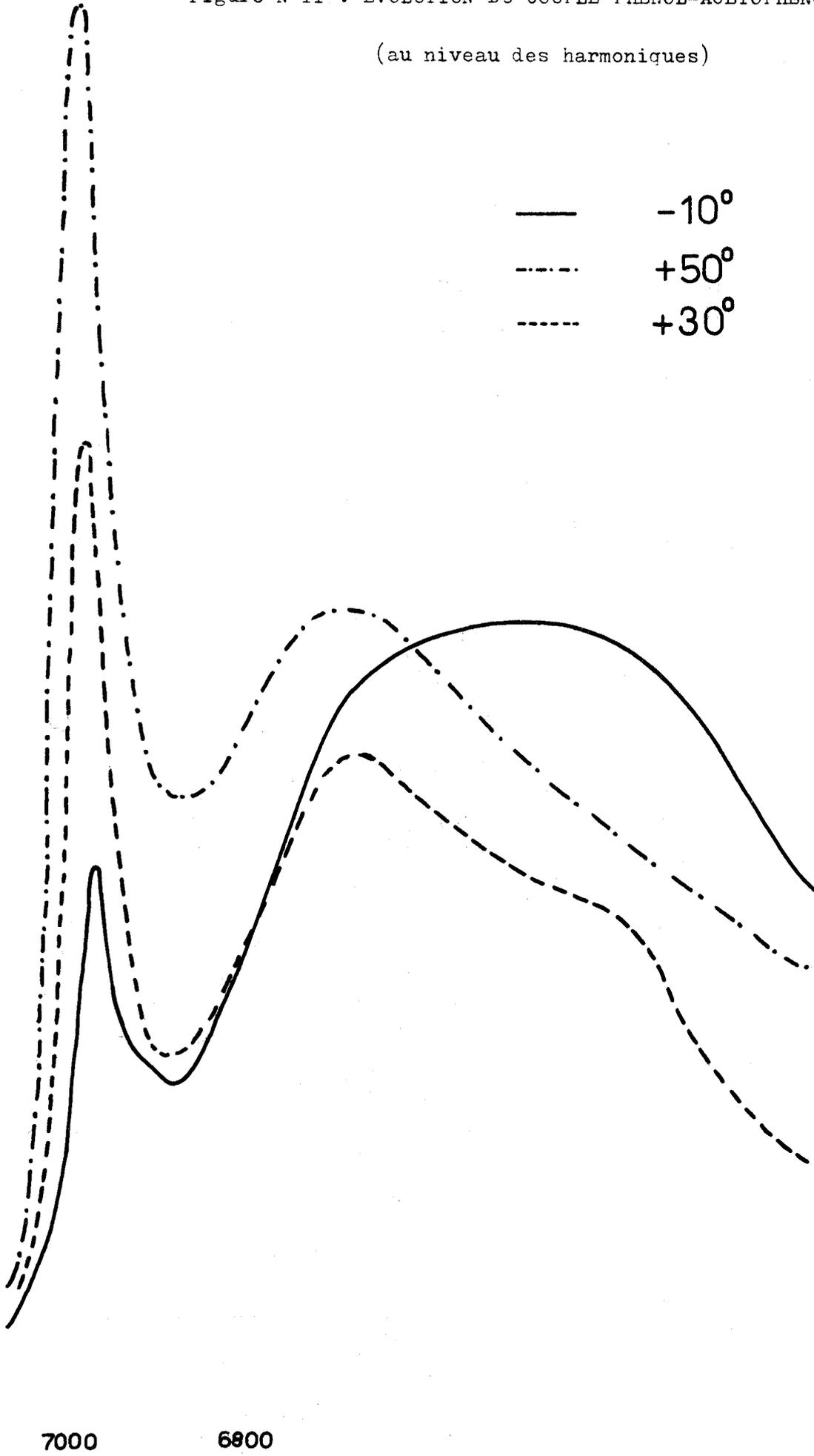
TABLEAU N° 10

Écarts apparents phénol libre - phénol associé au niveau des harmoniques

Composé	t°C	$2\Delta\nu_1$	$2\Delta\nu_2$	FRITZSCHE	
				$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$
acétophénone	70	282	*		
	20	290	480	135	225
	-12	300	500		
benzophénone	70	250	*		
	20	300	490	125	195
	-12	300	500		
* non mesurable à cette température					

Figure N°II : EVOLUTION DU COUPLE PHENOL-ACETOPHENONE

(au niveau des harmoniques)



Nous sommes donc obligés de déduire l'incapacité d'une méthode spectroscopique, I.R. ou visible, à résoudre notre problème. C'est pourquoi nous avons fait appel à une méthode mathématique d'analyse.

c) Analyse mathématique

α) Equation à résoudre

L'allure d'une absorption spectrale est celle d'une courbe de GAUSS et nous sommes ici en présence d'une superposition de deux courbes de ce genre.

La résultante a pour équation :

$$y = A_1 e^{-B^2} + A_2 e^{-C^2}$$

La résolution d'une telle équation est grandement facilitée par une transposition logarithmique ; comme l'indique TANAKA (70) nous transposons nos composantes gaussiennes en composantes logarithmiques.

Alors pour chaque complexe 1 et 2 l'on a :

- les absorptions

$$y_1 = A_1 e^{-B^2}$$

$$y_2 = A_2 e^{-C^2}$$

- les transposées

$$z_1 = \text{Log } A_1 - B^2$$

$$z_2 = \text{Log } A_2 - C^2$$

la résultante devient

$$z = \text{Log } (y_1 + y_2) \neq z_1 + z_2$$

Ce logarithme d'une somme ne rend pas les solutions directement accessibles, mais grâce aux effets de température, nous pouvons faire apparaître une analyse plus simple de la courbe. En effet :

- dans le spectre à 70°, température à laquelle le complexe 1 voit son intensité augmenter, la partie gauche de l'association est principalement formée de ce seul complexe (fig. n° 12a) ; la résultante devient :

$$z = z_1 \text{ de la forme } a_1 + b_1 x^2$$

- dans le spectre à -20°, le complexe 2, d'intensité favorisée, correspond à la partie droite du spectre (fig. n° 12b) ; la résultante devient dans cette région :

$$z = z_2 \text{ de la forme } a_2 + b_2 x^2$$

Pour le spectre à 20° (fig. n° 12c), il apparaît que seule la partie centrale est représentée par le logarithme d'une somme et que les parties droite et gauche correspondent respectivement aux complexes 2 et 1.

8) Restriction des données

Ainsi tronçonnée en trois parties, la courbe présente une portion centrale inutilisable ($\text{Log } [y_1 + y_2]$) et limite nos investigations aux deux parties latérales.

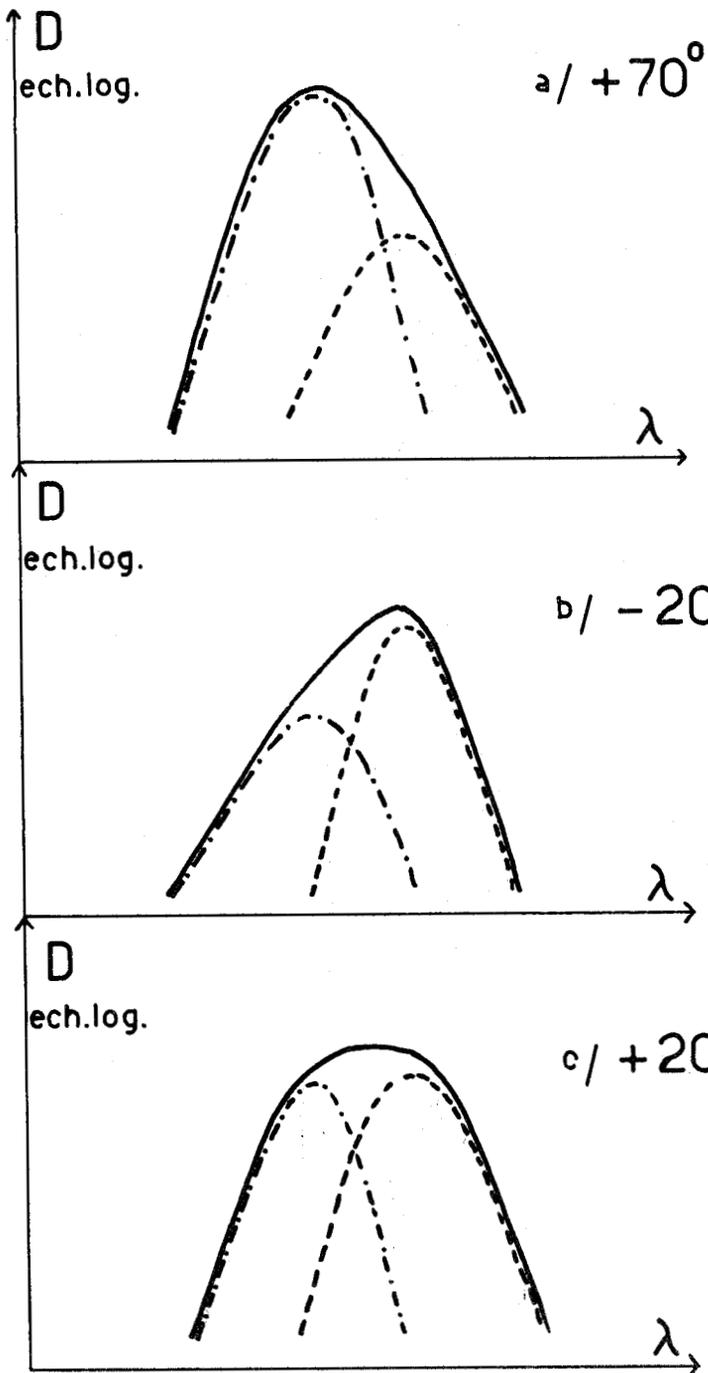
L'utilisation de l'ordinateur, pour dépouiller nos spectres, aurait été possible avec un programme d'analyse de courbe, mais il nous a paru suffisant pour ce problème de faire appel à des méthodes telles que les moindres carrés ou les polynômes orthogonaux de FISHER (67). Nous n'entrons pas ici dans les détails de calcul pour ces techniques et nous nous contentons d'appliquer le deuxième processus précité.

Une OLIVETTI Programma 101, mémorisée par carte magnétique, demande l'envoi des coordonnées de quelques points de la courbe pour nous fournir l'équation de la parabole correspondante.

C'est en quittant l'aspect purement mathématique de la question et en repensant au problème physique que nous sommes obligés d'énoncer une restriction supplémentaire. En effet, pour certaines de nos cétones, l'intensité de l'harmonique du carbonyle est encore suffisante pour créer une absorption parasite ; même l'emploi du double faisceau laisse

Figure N°12 : ANALYSE DE L'ABSORPTION GLOBALE SUIVANT LA TEMPERATURE

---- complexe 2
- - - - complexe 1



apparaître cette perturbation (fig. n° 13). Ainsi la partie droite du spectre n'est plus représentée par y_2 seulement et devient dans ce cas inutilisable.

Les données envoyées à la machine sont choisies exclusivement dans la zone gauche de la courbe (fig. n° 13).

γ) Utilisation des données

On donne un nombre impair de coordonnées en choisissant une origine arbitraire, le programme de calcul fournit les différents paramètres de la parabole dont l'axe de symétrie correspondant au λ_{\max} de l'absorption. Une fois tracée cette première parabole, nous déduisons par "soustraction" de l'enveloppe globale la courbe d'absorption du deuxième complexe et son axe de symétrie (fig. 14, 15). Toutes ces opérations sont menées sur papier semi-logarithmique.

Nous avons considéré qu'il était indispensable, afin de conduire cette analyse sans ambiguïté, d'utiliser, pour chaque composé, les bandes d'absorption relatives à diverses températures. La moyenne des études effectuées entre $+70^\circ$ et -20° permet ainsi d'énoncer des valeurs très satisfaisantes pour $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$.

Le spectre symétrique à $+20^\circ$ révèle des intensités comparables pour les deux absorptions ; ceci reste en accord avec la référence n° 71 sur la somme de deux paraboles. Par contre les travaux de FRITZSCHE montrent une intensité nettement plus forte pour le complexe 2 et ceci ne peut expliquer l'allure symétrique à $+20^\circ$.

Ces divergences influent très légèrement sur les résultats mais, compte tenu de l'erreur due à ce mode de dépouillement ($\pm 5\text{cm}^{-1}$), on note une cohérence parfaite entre nos résultats et ceux de la littérature.

On remarquera que pour les pivalophénones, le rôle stérique du groupe tBu semble gêner la formation du complexe 2 qui possède une intensité inférieure à celle du complexe 1 ; ceci est en accord avec les données de FRITZSCHE sur l'exemple voisin des para benzoquinones substituées (parag. II-B)

Figure N°13 : SPECTRE DU COUPLE PHENOL-Me-4 BENZALPINACOLONE
SUIVANT L'ÉPAISSEUR (e) DE LA RÉFÉRENCE

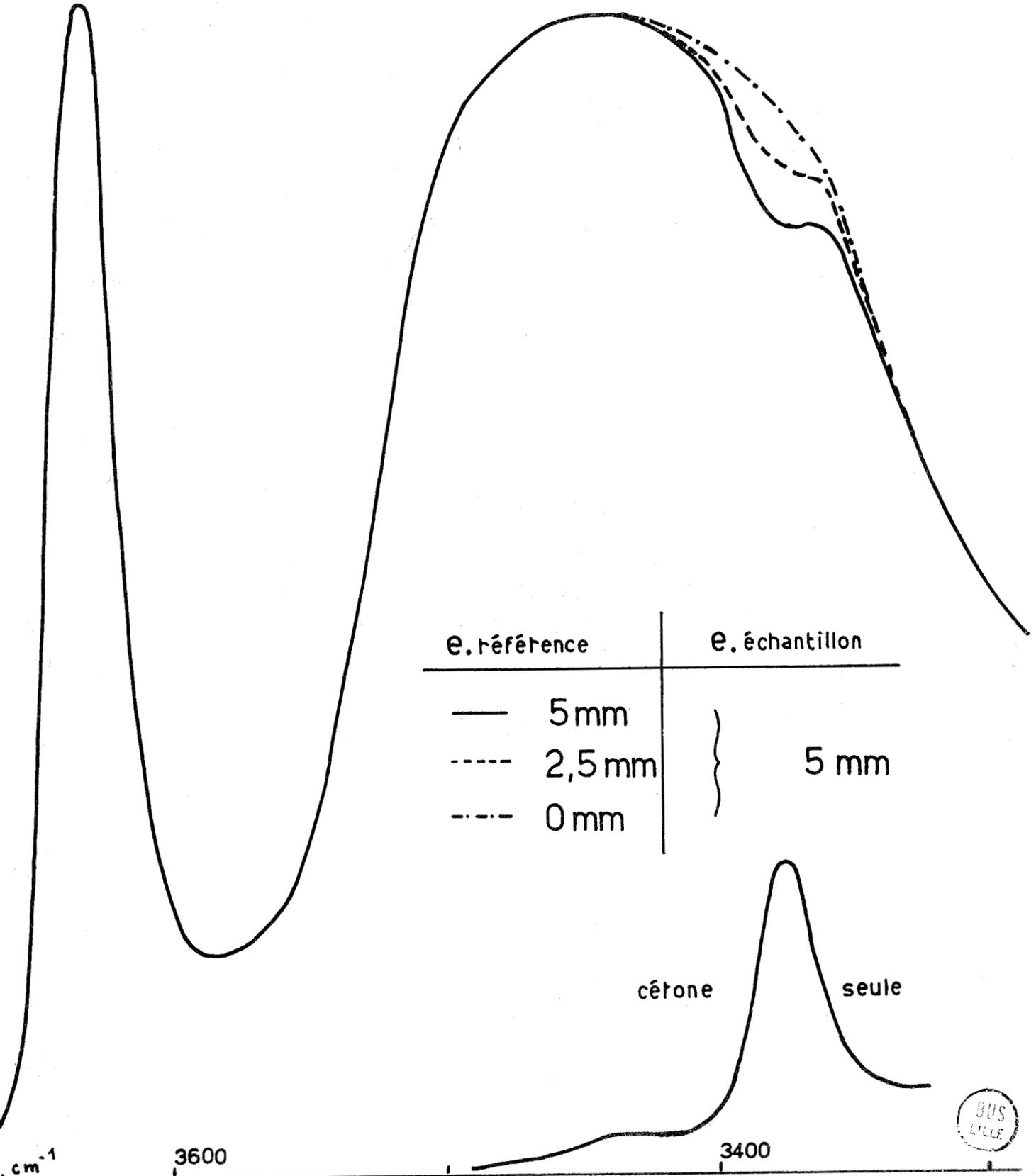
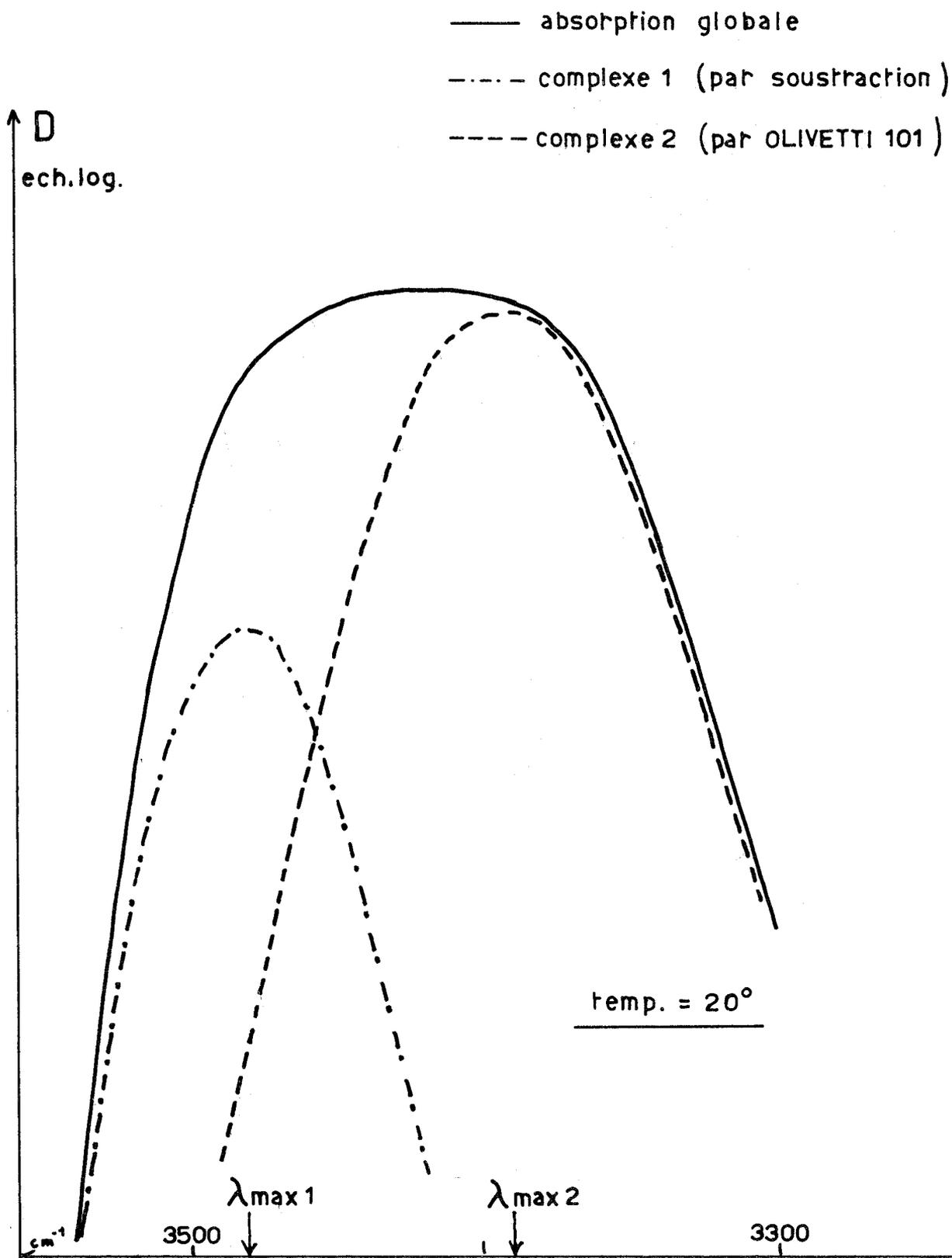
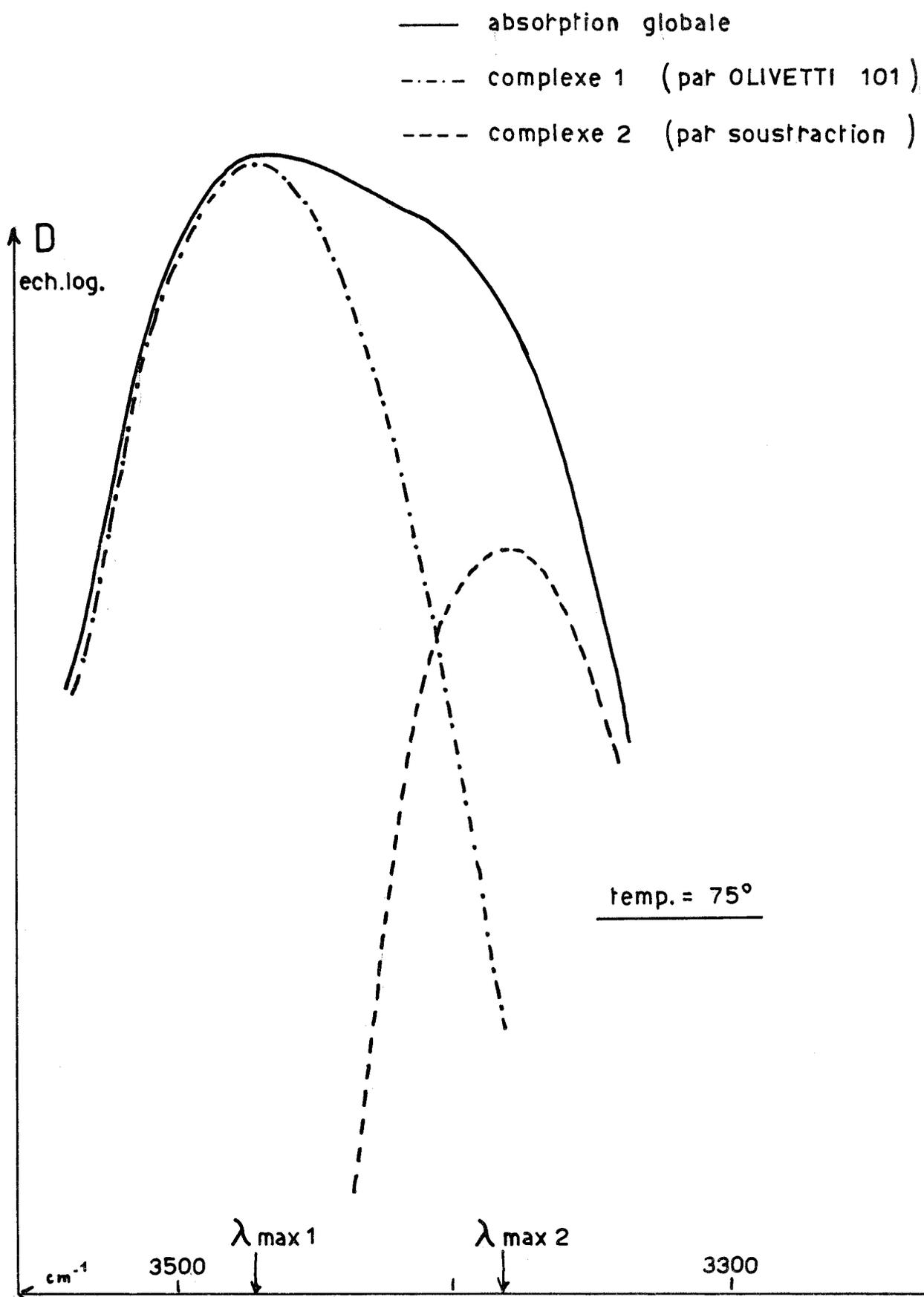


Figure N°I4 : ANALYSE DU COUPLE PHENOL-OMe-4 BENZOPHENONE



BUS
LILLE

Figure N°15 : ANALYSE DU COUPLE PHENOL-OMe-4 BENZOPHENONE



D - RESULTATS

Les différents résultats sont groupés dans le tableau n° 11 ; nous y avons fait figurer (en cm^{-1}) :

- $\Delta\nu_1$ écart phénol libre - complexe 1
- $\Delta\nu_2$ écart phénol libre - complexe 2
- $\Delta\nu_{20^\circ}$ $\Delta\nu$ global déterminé en prenant l'enveloppe totale à $+20^\circ$

Si la méthode décrite plus haut présente l'avantage de résoudre notre problème, elle présente l'inconvénient de ne pas être très précise ; les $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$ sont donnés à $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$.

Par contre, pour les $\Delta\nu_{20^\circ}$, l'erreur n'excède pas $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Pour les dérivés nitrés, leur insolubilité n'a pas permis de noter les $\Delta\nu_{20^\circ}$.

X	X - φ - CO - φ		X - φ - CO-CH ₃			X - φ - CO-tbu			X - φ - CO-H			X - φ - CO-CH=CH-φ		
	Δv ₁	Δv ₂	Δv ₁	Δv ₂	Δv _{20°}	Δv ₁	Δv ₂	Δv _{20°}	Δv ₁	Δv ₂	Δv _{20°}	Δv ₁	Δv ₂	Δv _{20°}
NO ₂	120	195	116	190		130	214		115	195		135	216	
Cl	134	207	130	205	180	130	214	158	115	195	164	154	235	202
H	140	215	135	210	185	133	218	160	118	202	169	155	244	208
Me	143	226	141	220	196	140	228	166	130	215	180	160	257	219
OMe	158	238	143	230	207	150	240	174	139	225	192	170	270	227
NMe ₂			169	265	247						235			

X	X - φ - CH=CH-CO-φ		X - φ - CH=CH-CO-CH ₃			X - φ - CH=CH-CO-tbu			Me-φ - CH=CH-CO-φ-X			X-φ - CH=CH-CO-φ-OMe		
	Δv ₁	Δv ₂	Δv ₁	Δv ₂	Δv _{20°}	Δv ₁	Δv ₂	Δv _{20°}	Δv ₁	Δv ₂	Δv _{20°}	Δv ₁	Δv ₂	Δv _{20°}
NO ₂	130	225	135	234		135	220	180	137	212		142	230	
Cl	153	237	154	248	206	145	232	194	160	250	207	170	265	223
H	155	244	160	255	209	152	235	197	162	250	213	170	270	227
Me	162	250	168	265	218	162	245	200	173	265	223	185	279	236
OMe	170	262	177	273	227	168	255	208	185	279	236	195	290	248
N(Me) ₂	193	275	190	296	253	219	315	228						



E - INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous interpréterons les différents résultats en nous basant sur la relation linéaire entre le $\Delta\nu_{\text{OH}}$ et l'énergie de la liaison hydrogène correspondante. Ainsi que l'indique WOJTKOWIAK et SELLIER (60) :

$$- \Delta H = 0,042 \Delta\nu + 1,86$$

Kcal/mole cm⁻¹

- ΔH , énergie de la liaison formée, est différente de l'enthalpie de formation de cette liaison ; cette relation traduit, par ailleurs, des énergies nettement supérieures à celles admises jusqu'à présent.

Une étude comparative des trois valeurs $\Delta\nu_{\text{OH}}$ du tableau n° 11 nous permet de déduire que :

- qualitativement, les variations de $\Delta\nu_1$, $\Delta\nu_2$ et $\Delta\nu_{20^\circ}$ sont semblables mais leurs amplitudes varient de façon sensible (fig. n° 19).

L'imprécision expérimentale ($\pm 5 \text{ cm}^{-1}$) qui accompagne les $\Delta\nu_1$ et les $\Delta\nu_2$, ajoutée au comportement identique des trois déplacements de bande mesurables (fig. n° 19), fait que nous ne donnerons par la suite qu'une seule interprétation des résultats, basée sur les $\Delta\nu_{20^\circ}$.

Ainsi, alors que seuls les $\Delta\nu_1$ et les $\Delta\nu_2$ représentent véritablement les liaisons hydrogène avec le phénol, l'interprétation des résultats peut être effectuée à partir des $\Delta\nu_{20^\circ}$ qui représentent la complexation globale.

I/ EFFETS DE SUBSTITUTION

Ces effets sont la conséquence de l'influence du substituant sur la densité électronique de la molécule.

Ainsi qu'on peut le noter (tableau n° 11) :

- les liaisons hydrogène sont favorisées par un substituant donneur d'électron ; le $\Delta\nu_{\text{OH}}$ est augmenté en parallèle avec l'énergie de la liaison qui doit être supérieure en valeur absolue.

- les substituants attracteurs ont un effet inverse ; $\Delta\nu_{\text{OH}}$ diminue.

Figure N°17 : RELATION LINEAIRE D'ENERGIE LIBRE

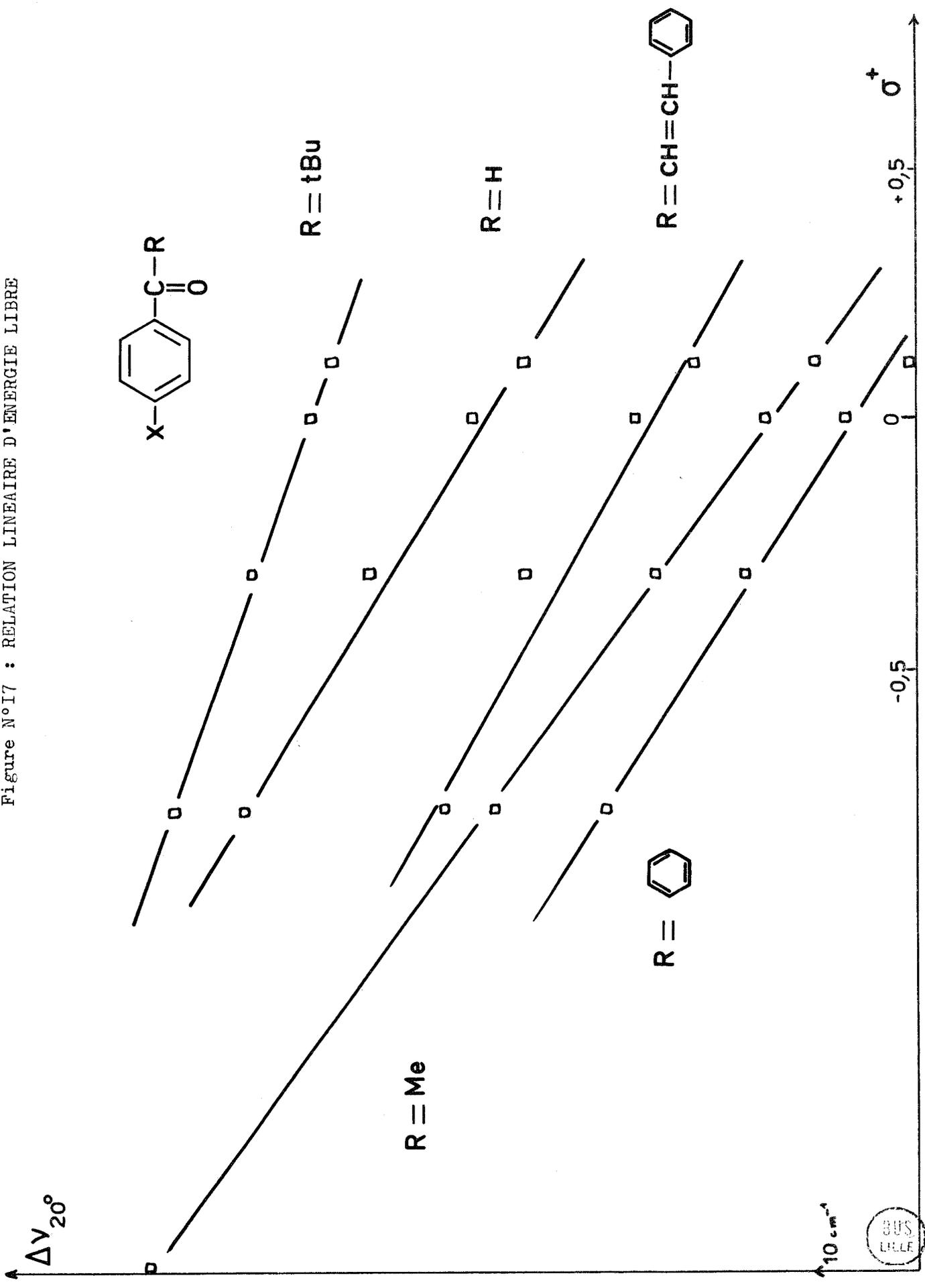


Figure N°18 : RELATION LINEAIRE D'ENERGIE LIBRE

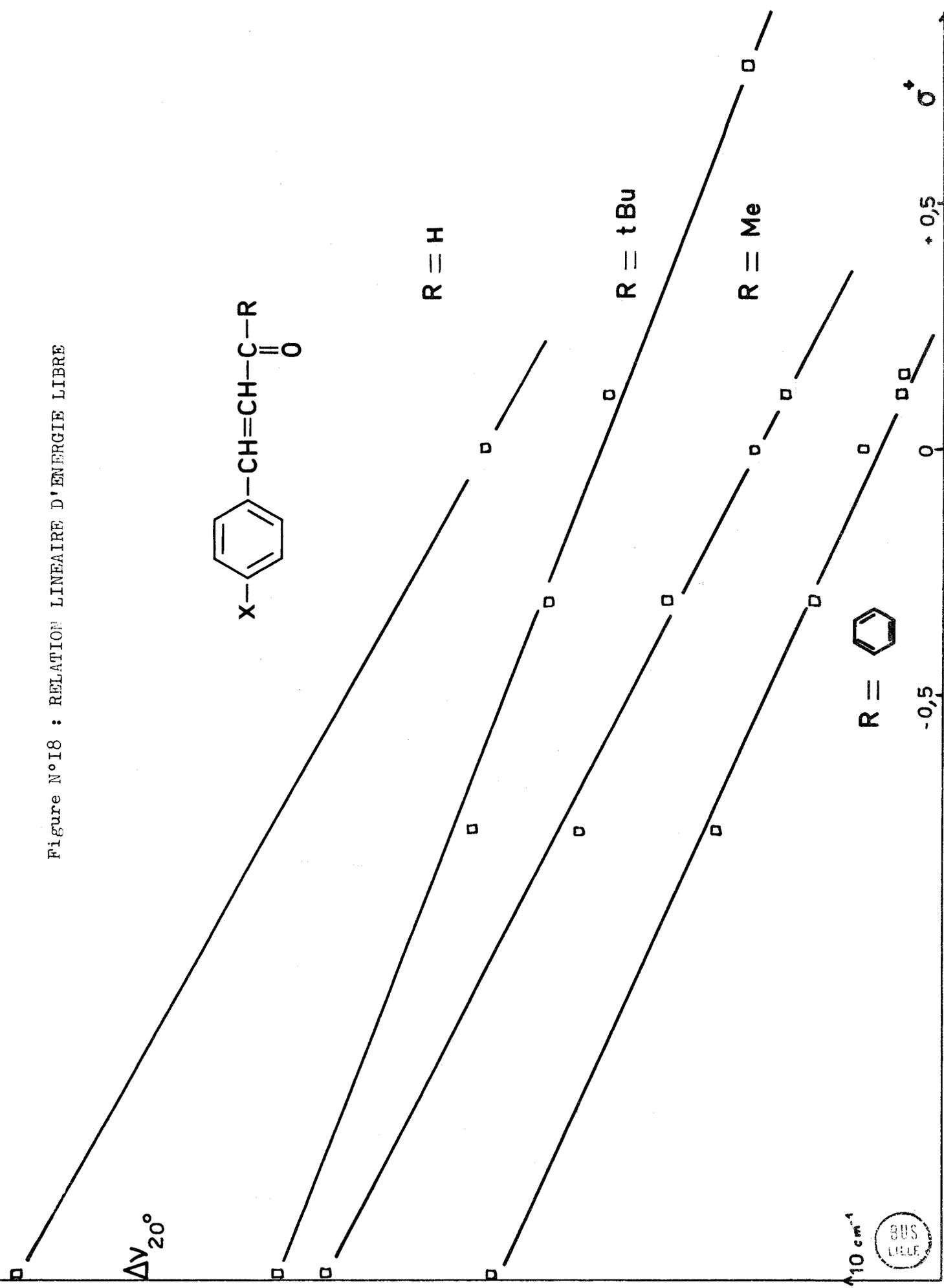
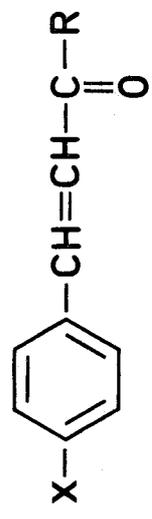
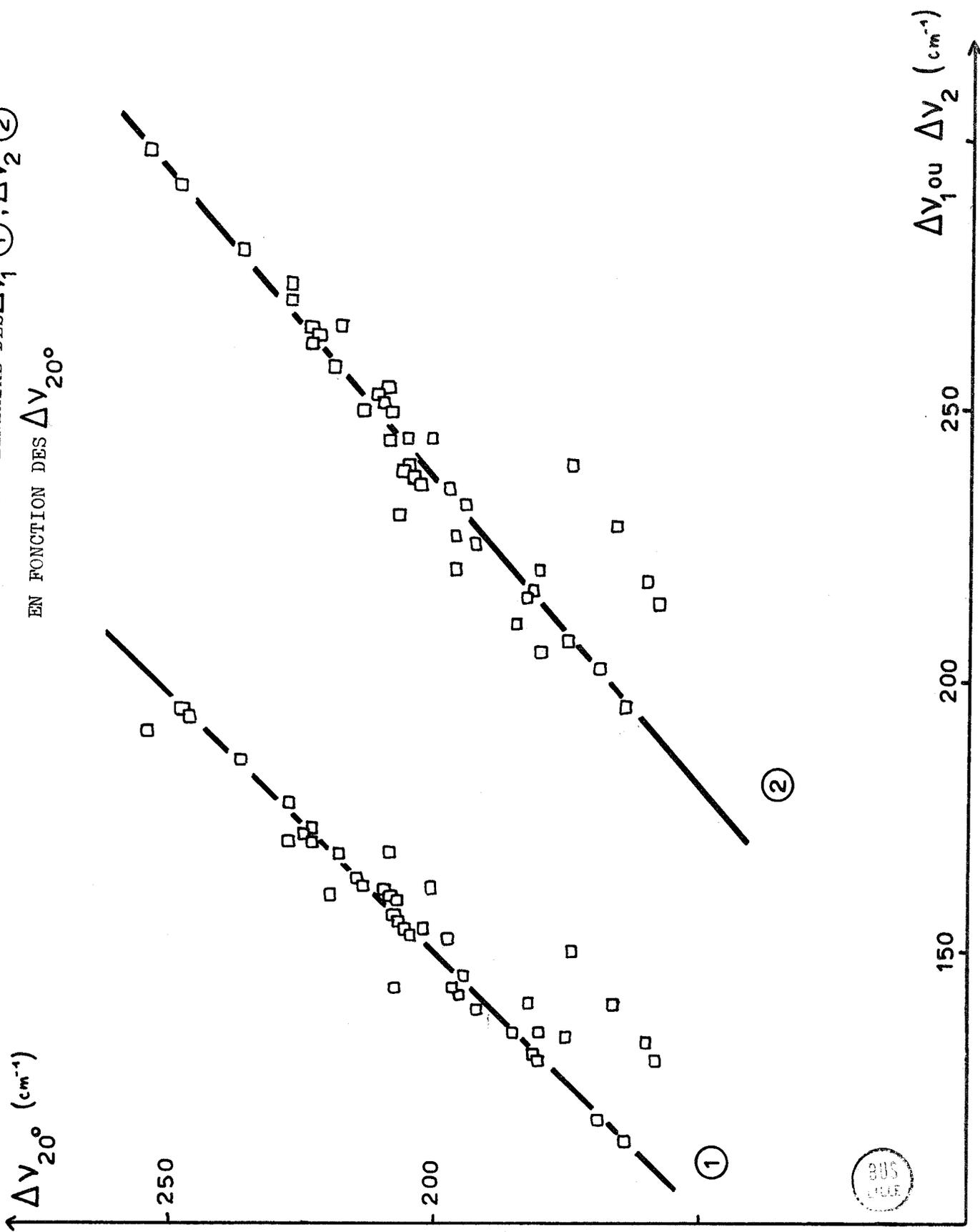


Figure N°19 : COMPORTEMENT LINEAIRE DES ΔV_1 ①, ΔV_2 ②
EN FONCTION DES ΔV_{20°



- Relations linéaires d'énergie libre

L'utilisation de paramètres de substituant appropriés permet de reproduire les variations enregistrées sur les $\Delta\nu_{\text{OH}}$ suivant les substitutions X.

Après les essais successifs des σ , σ^+ (fig. n° 17, 18) et même σ^* (qui traduisent des effets polaires) comme le préconise SCHLEYER, on peut affirmer que les σ^+ sont les plus aptes à reproduire les différentes variations. Il fallait s'attendre à une telle constatation, étant donnée la grande part de la résonance dans nos structures parfaitement conjuguées.

II/ ROLE DE LA DOUBLE LIAISON

a) Augmentation de la conjugaison

Il apparaît, par l'addition d'une double liaison, une plus grande aptitude à former des liaisons avec le phénol ; un écart de 25 cm^{-1} peut être noté entre nos deux structures de base (tableau n° 12).

Cet écart est dû principalement à deux facteurs :

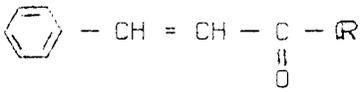
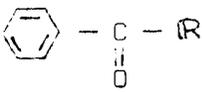
- une conjugaison augmentée qui, favorisant les formes polaires, accentue la polarité du carbonyle dans la structure A

- une coplanarité augmentée ; il est certain que dans le cas du benzaldéhyde, ce facteur n'intervient pas, mais, si dans les benzophénone les noyaux phényle sont inclinés par rapport au plan nodal de la liaison C = O (73), la benzalacétophénone est une molécule plane (74) ; cette planéité favorise les liaisons O--H.

L'écart plus important de 37 cm^{-1} , dans le cas du groupe tBu, s'explique par la participation d'un troisième facteur : l'encombrement stérique. Ainsi, pour les séries avec R = tBu, ce radical gêne l'approche du phénol, mais l'empêchement est supérieur dans les pivalophénone ; cela explique que l'écart soit augmenté par la différence d'empêchement stérique des deux structures.

TABLEAU N° 12

Écarts structuraux

A 	B 
R	$\delta\Delta\nu_{20^\circ} = \Delta\nu_{20^\circ}^A - \Delta\nu_{20^\circ}^B$
H	23 cm ⁻¹
Me	24 cm ⁻¹
	26 cm ⁻¹
tBu	37 cm ⁻¹

b) Atténuation des effets de substitution

Cela apparaît au niveau des sensibilités ρ (tableau n° 13) (pentes des R.L.E.L.). Une comparaison terme à terme des familles A_i et B_i avec R constant, indique une caractérisation de la double liaison par un coefficient de transmission de 0,75 ; cette valeur concorde bien avec celle obtenue lors de l'étude des basicités et se trouve envisagée plus en détail dans un ouvrage parallèle (29).



III/ INFLUENCE DU RADICAL R

Il y a influence identique dans les deux structures, A et B, et cette influence se porte sur :

- la sensibilité de la structure ou vecteur substitution
- la réactivité de la structure.

La triple influence dont nous avons parlé lors de l'étude de la protonation est également à envisager ici.

a) Effet inducteur de R

- sur la réactivité ; si R est donneur électroniquement, il augmente la polarité du carbonyle et favorise le caractère nucléophile de la cétone (tableau n° 11).

- sur la sensibilité ; si R est donneur, il augmente les formes de résonance et tend à introduire, dans la partie conjuguée de la molécule, une plus grande mobilité des électrons. Ainsi, en supposant la planéité de la molécule constante, le vecteur substitution, représentant la polarisation entre le centre réactionnel et le site de substitution, augmente proportionnellement (tableau n° 13).

b) Effet mésomère de R

- sur la réactivité ; une augmentation de la conjugaison augmente les formes mésomères et stabilise la charge sur l'oxygène, ce qui favorise les liaisons avec le phénol (tableau n° 11).

- sur la sensibilité ; une plus grande répartition des électrons à travers la molécule affaiblit le vecteur substitution ; les effets sont moins importants pour un même X (tableau n° 13).

c) Effet stérique de R

- sur la réactivité ; c'est un double effet stérique qu'il faut constater car, non seulement R donne à la molécule une structure encombrée, mais en plus il gêne considérablement l'approche du réactif. Ce double effet rend les pivalophénones bien moins nucléophiles que prévu.

- sur la sensibilité ; un radical comme le tBu contribue à tordre la molécule, donc à diminuer la conjugaison. La pente ρ pour les benzalpinacolones est beaucoup plus faible que celle trouvée pour les benzaldéhydes (tableau n° 13).

La description quantitative de ces trois effets est difficile ; l'emploi des σ^* permettant de transcrire les effets polaires n'est pas très concluant (figure n° 20).

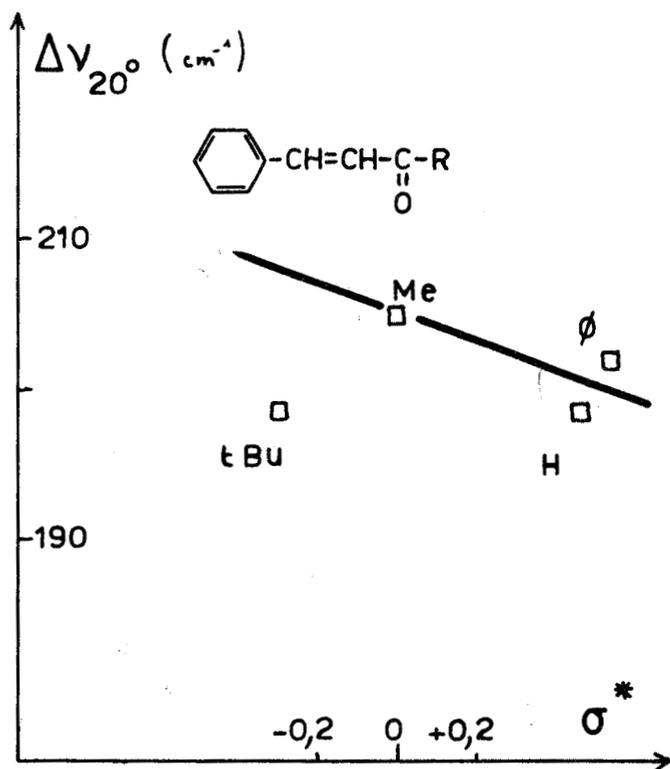
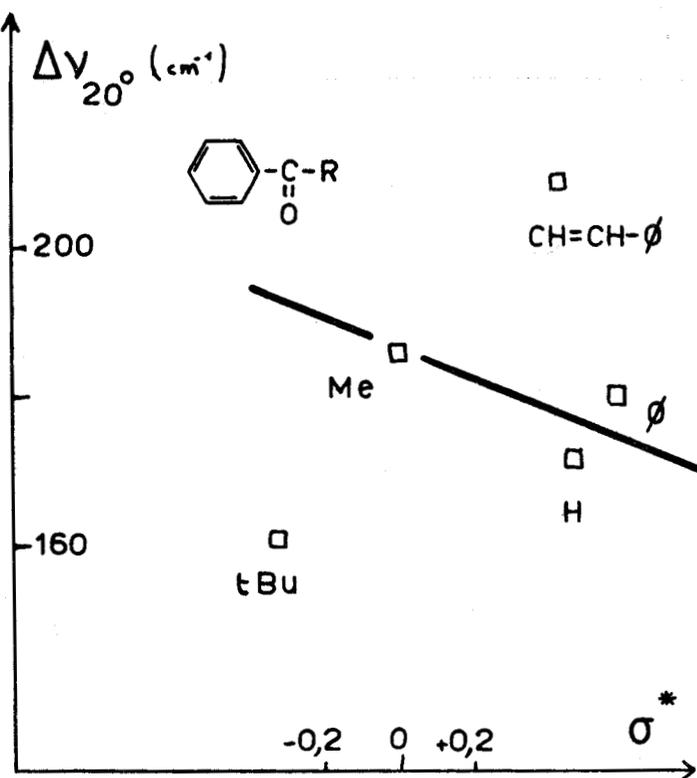
La figure n° 20 rend compte du décalage pour $R = tBu$, que ce soit au niveau de la réactivité ou de la sensibilité ; étant donné le rôle tripartite du radical, il n'existe pas de coefficients reproduisant une telle compétition.

La perturbation du groupe tBu se faisant ressentir au niveau de la réactivité et de la sensibilité, nous pourrions espérer obtenir une corrélation "réactivité-sensibilité"; la figure n° 21 indique seulement une tendance entre les Δv_{20° des non substitués et les pentes des R.L.E.L.

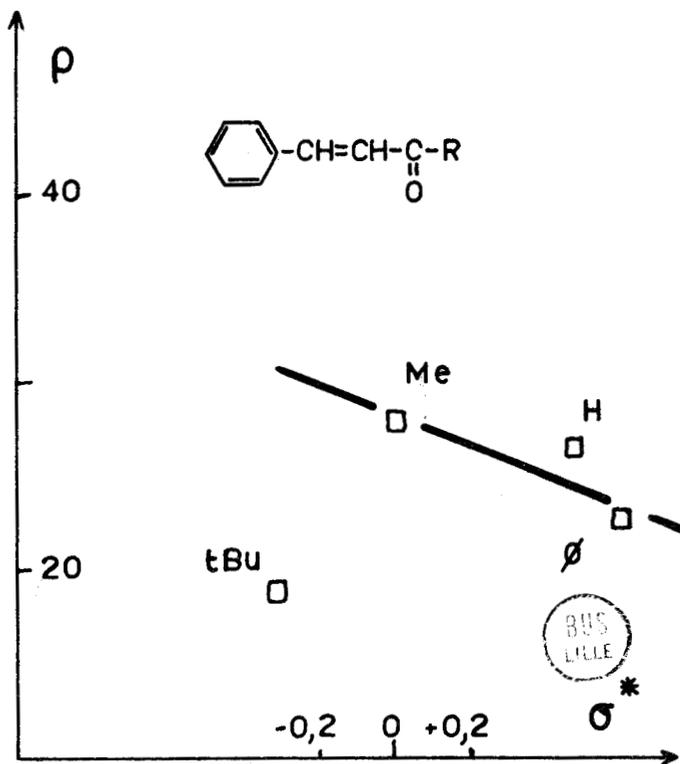
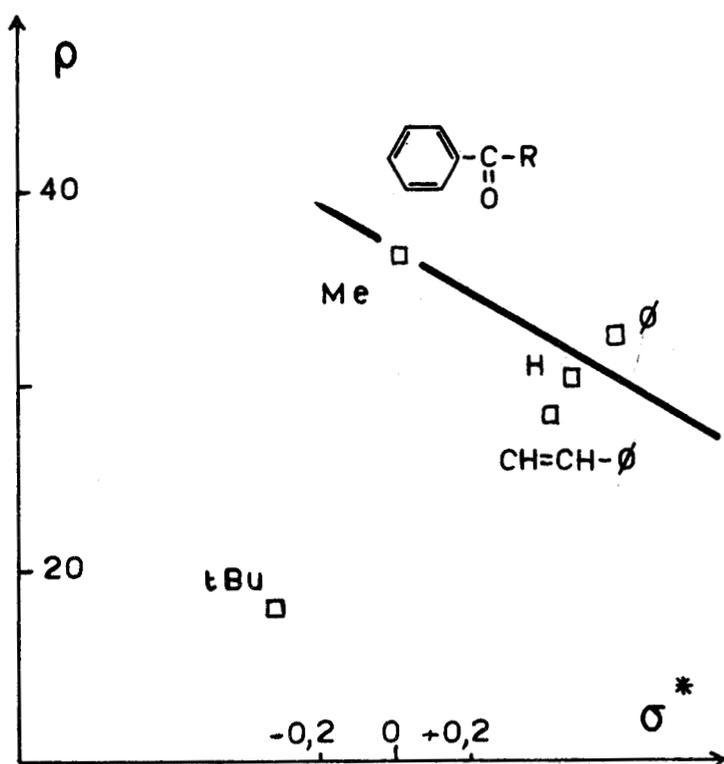
Pour la structure $\phi - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - R$, le point correspondant à

$R = \text{CH} = \text{CH} - \phi$ n'est pas sur la corrélation mais ceci est dû à la conjugaison de la molécule qui se fait alors préférentiellement avec le radical R et non plus avec le noyau phényle.

Figure N°20 : a/ INFLUENCE DE R SUR LA REACTIVITE



b/ INFLUENCE DE R SUR LA SENSIBILITE ρ



BUS LILLE

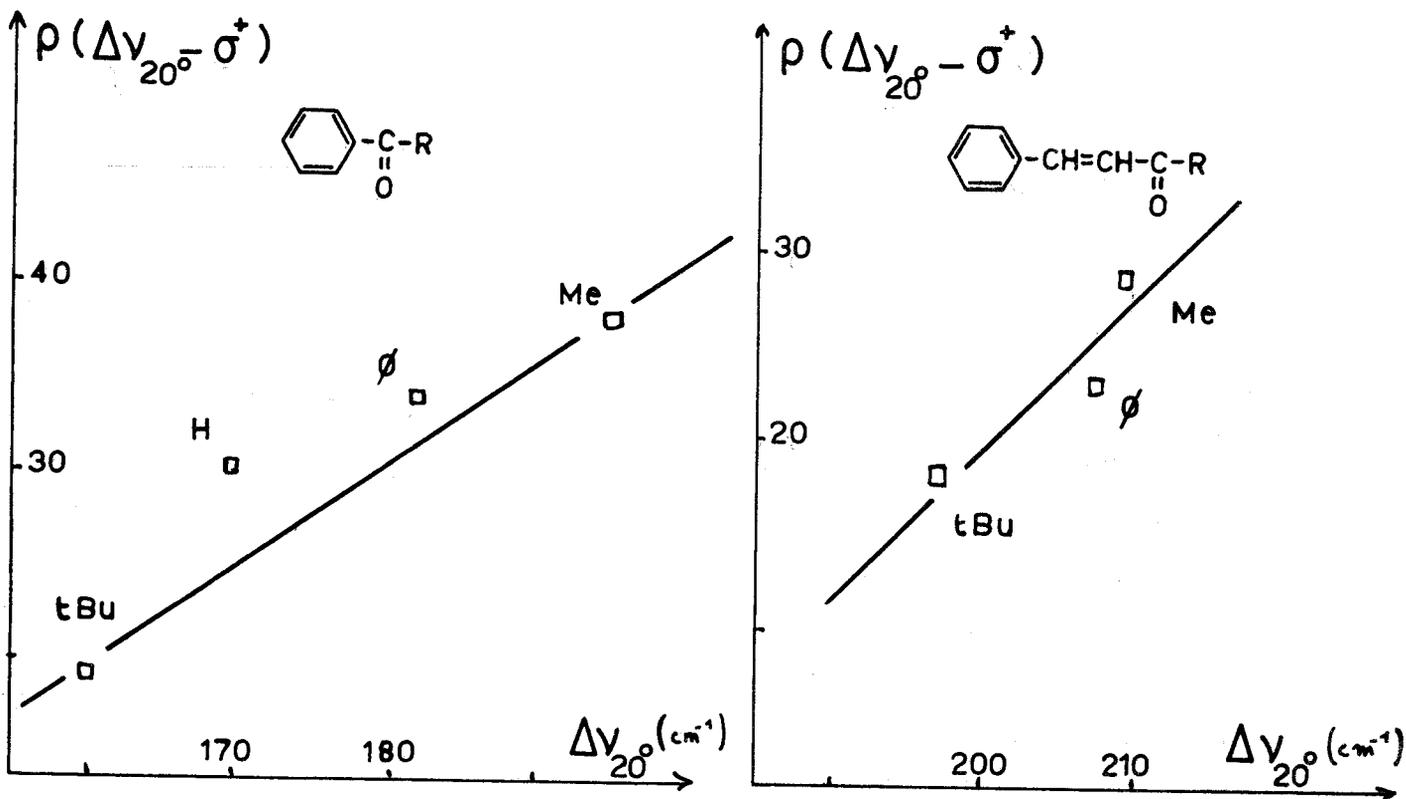


TABLEAU N° 13

PENTES DES R.L.E.L. en σ^+

X - C_6H_4 - $\text{C}(=\text{O})$ - R			X - C_6H_4 - CH = CH - $\text{C}(=\text{O})$ - R		
R	$\Delta\nu_{20^\circ}/\sigma^+$	Coeff. corrél.	R	$\Delta\nu_{20^\circ}/\sigma^+$	Coeff. corrél.
H	31,23	0,994	- H ⁺	27	
Me	37,28	0,996	- Me	28,17	0,993
tbu	18,04	0,999	- tbu	18,85	0,997
C_6H_5	33,97	0,990	C_6H_5	22,78	0,997
- CH = CH - C_6H_5	28,01	0,974			

IV/ ADDITIVITE

La relation énoncée dans l'additivité des pK_{BH}^+ pour les chalcones :

$$K_{XY} = K_H + \rho_Y [0,75 \sigma_X^+ + \sigma_Y^+]$$

se retrouve ici en remplaçant K par Δv_{OH} :

$$\Delta v_{X,Y} = \Delta v_H + \rho_Y [0,75 \sigma_X^+ + \sigma_Y^+]$$

Cette relation se trouve vérifiée (fig. n° 22) avec des écarts inférieurs à 2 cm^{-1} , ce qui traduit de la validité de cette relation d'additivité. Ici encore il n'y a pas contradiction avec la dépendance de ρ et R (même remarque qu'au paragraphe I-E/IV) ; les variations de R étant très petites.

Ainsi on retrouve ici encore l'indépendance de chaque substituant et la non-interaction des deux modules aryles constituant la molécule de chalcone.

V/ ORIGINE DE Δv_1 ET Δv_2

Après avoir admis les deux absorptions distinctes, en accord avec la théorie de FRITZSCHE, il nous a paru intéressant de conclure sur l'origine de ces deux complexes.

De toute notre étude, autant bibliographique qu'expérimentale, nous pouvons tirer trois constatations importantes :

a) Il ne peut y avoir de complexes 1-2, ni d'auto-associations phénolique à l'intérieur de nos solutions et ce, en raison des concentrations relatives des entités en présence (parag. II-C/I).

b) L'étude bibliographique complète (parag. II-B) de la question nous permet de constater, comme FRITZSCHE, que le complexe 2 est gêné par un encombrement stérique du carbonyle ; la duroquinone ne donne qu'un seul complexe 1. Il est à noter que nous retrouvons cet empêchement stérique dans les pivalophénones pour lesquelles l'intensité du complexe 2 est atténuée.

Cette deuxième constatation nous entraîne à voir l'origine de "l'association 2" dans la liaison (phénol - électrons n du carbonyle).

c) Il existe entre les $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ des différences très grandes ; $\Delta\nu_1$ correspondant à la valeur la plus faible. Ceci indique que les deux complexes ne se font pas avec des entités de même pouvoir nucléophile ; comme le $\Delta\nu_1$ traduit d'une énergie de liaison plus faible, nous pensons qu'il pourrait s'agir d'une liaison avec les électrons π , nettement moins basiques que les électrons n.

Cette conclusion est en accord avec les travaux réalisés sur les éthyléniques par WEST (68) et WADA (69), qui indiquent des $\Delta\nu_{OH}$ avec le phénol de l'ordre de 130 cm^{-1} ; cette valeur est très proche de nos $\Delta\nu_1$.

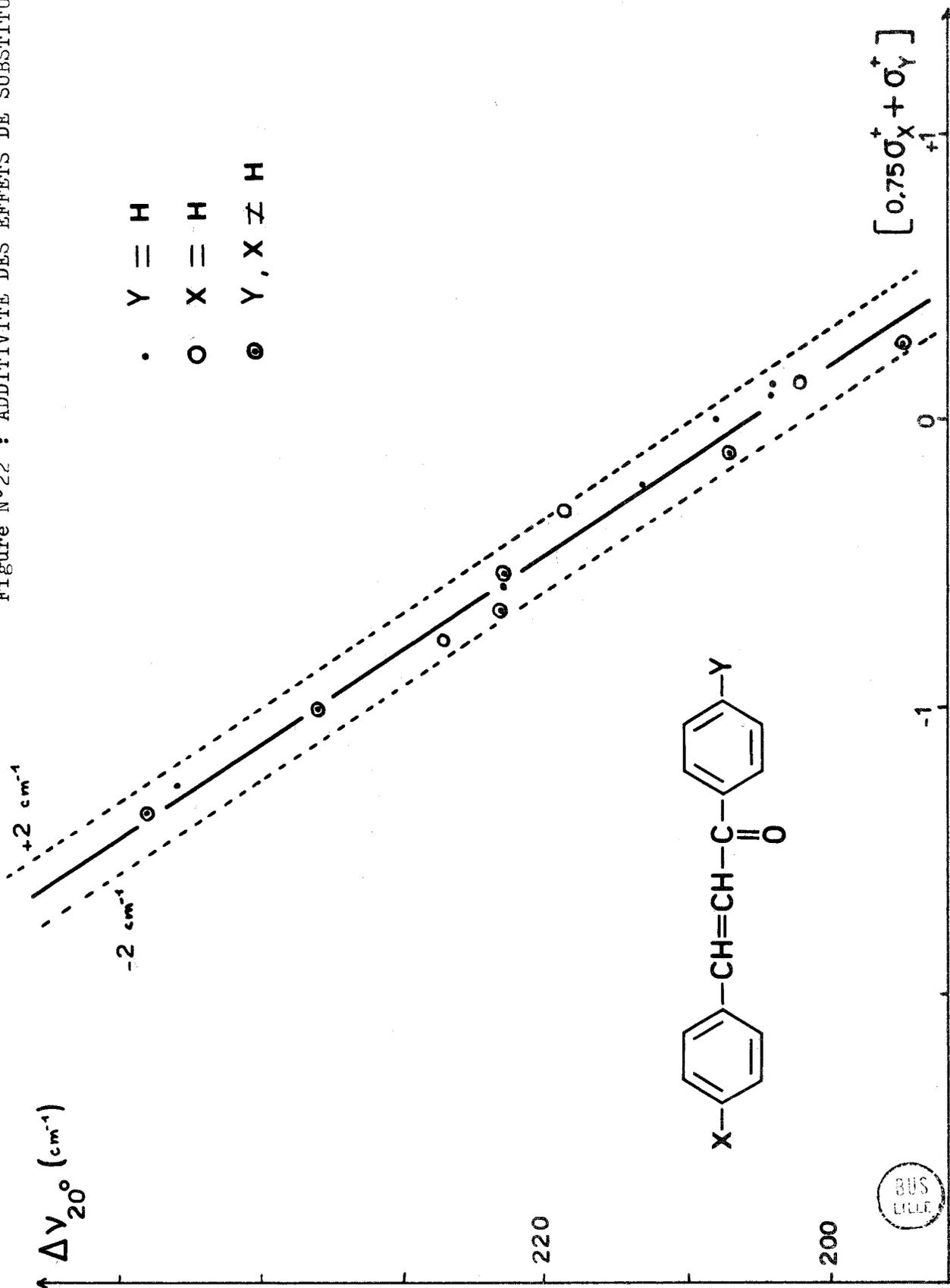
En conclusion :

- le complexe 1 est une association entre le phénol et les électrons π de la molécule.

- le complexe 2 est une association entre le phénol et les électrons n du carbonyle.

Il est cependant à signaler qu'on peut mesurer un $\Delta\nu_{20^\circ}$; notre étude a montré que ce $\Delta\nu_{20^\circ}$ représente bien la réactivité de la molécule. Ceci est en accord avec les mesures récentes de BELLAMY (62).

Figure N°22 : ADDITIVITE DES EFFETS DE SUBSTITUTION



CHAPITRE III

ETUDE DE LA VIBRATION DE VALENCE
DU CARBONYLE DANS NOS CETONES.

P L A N

CHAPITRE III : Etude de la vibration de valence du carbonyle dans nos cétones.

A/ Introduction

B/ Analyse des spectres

I/ Technique

- a) pour l'obtention des vibrations fondamentales
- b) pour l'obtention des harmoniques

II/ Isomérisation

C/ Résultats

D/Interprétations

I/ Effets électroniques des substituants

II/ Additivité des effets de substitution

- a) pour les chalcones
- b) pour les benzophénones

III/ Remarque

A - INTRODUCTION

Dans les chapitres précédents, le carbonyle, centre réactionnel de nos cétones, a été étudié quant à son action sur deux réactifs : le phénol et l'ion H^+ .

Nous avons cherché aussi à caractériser les propriétés de ce groupe en fonction de son environnement, indépendamment de l'approche de toute entité réactionnelle.

Comme propriété structurale de la molécule, nous avons choisi la vibration de valence du carbonyle ; les études de la vibration fondamentale et de son harmonique seront abordées simultanément.

Dans cette approche, des influences telles que :

- influence du radical R lié au carbonyle
- transmission des effets de substitution,

sont omises ; par contre nous avons tenu à aborder ou préciser certains points particuliers. C'est ainsi que :

a) La représentation des effets de structure à l'aide de "paramètres de substituants" et les R.L.E.L. qui en découlent, ne seront pas exposées en détail ; nous vérifierons seulement la validité et la généralité de ces représentations sur quelques familles nouvelles.

b) Nous nous attacherons plus à l'isomérisation des styrylcétones pour le repérage des $\nu_{C=O}$ s-cis et s-trans.

c) La vérification des relations d'additivité, obtenues lors des chapitres précédents, sera de nouveau examinée.

La littérature contient déjà de nombreux résultats, mais le but de cette étude est essentiellement de chercher à comparer (chapitre IV) des constantes structurales avec des mesures de réactivités telles que les pK_{BH^+} ou les $\Delta\nu_{O-H}$.

B - ANALYSE DES SPECTRES

I/ TECHNIQUE

a) Pour l'obtention des vibrations fondamentales :

Les spectres sont réalisés sur un spectromètre I.R. UNICAM SP 100.

Les composés sont dissous dans le CHCl_3 pour obtenir des concentrations voisines de 10^{-3} M.

b) Pour l'obtention des harmoniques :

Nous avons remplacé le chloroforme, étant donné son importante absorption vers 3400 cm^{-1} , par le CCl_4 . Des concentrations plus élevées (0,2 M) sont utilisées pour passage dans un spectromètre UNICAM SP 700.

Cette modification du solvant ne peut avoir d'importance puisque nous nous sommes intéressés aux variations au sein de chaque famille dans un même solvant. (Dans l'exemple voisin d' alcoyl cétones, ces variations de fréquence $\nu_{\text{CHCl}_3} - \nu_{\text{CCl}_4}$ apparaissent d'ailleurs très faibles).

II/ ISOMERISATION

La figure n° 23 présente le spectre d'une styrylcétone ; pour ces composés, on peut noter un dédoublement de la vibration du carbonyle et de la liaison éthylénique.

Différente de la photoisomérisation (parag. I-C/IV) cis-trans, cette isomérisation concerne seulement le composé trans (formé préférentiellement) qui peut exister sous deux conformations possibles :

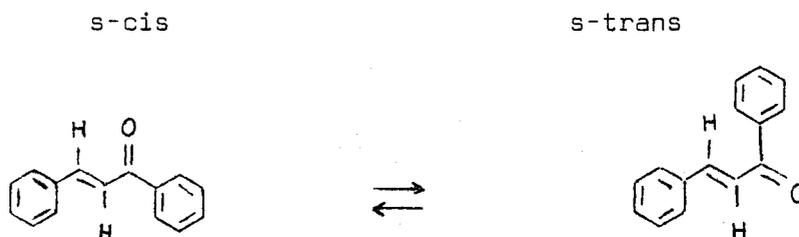
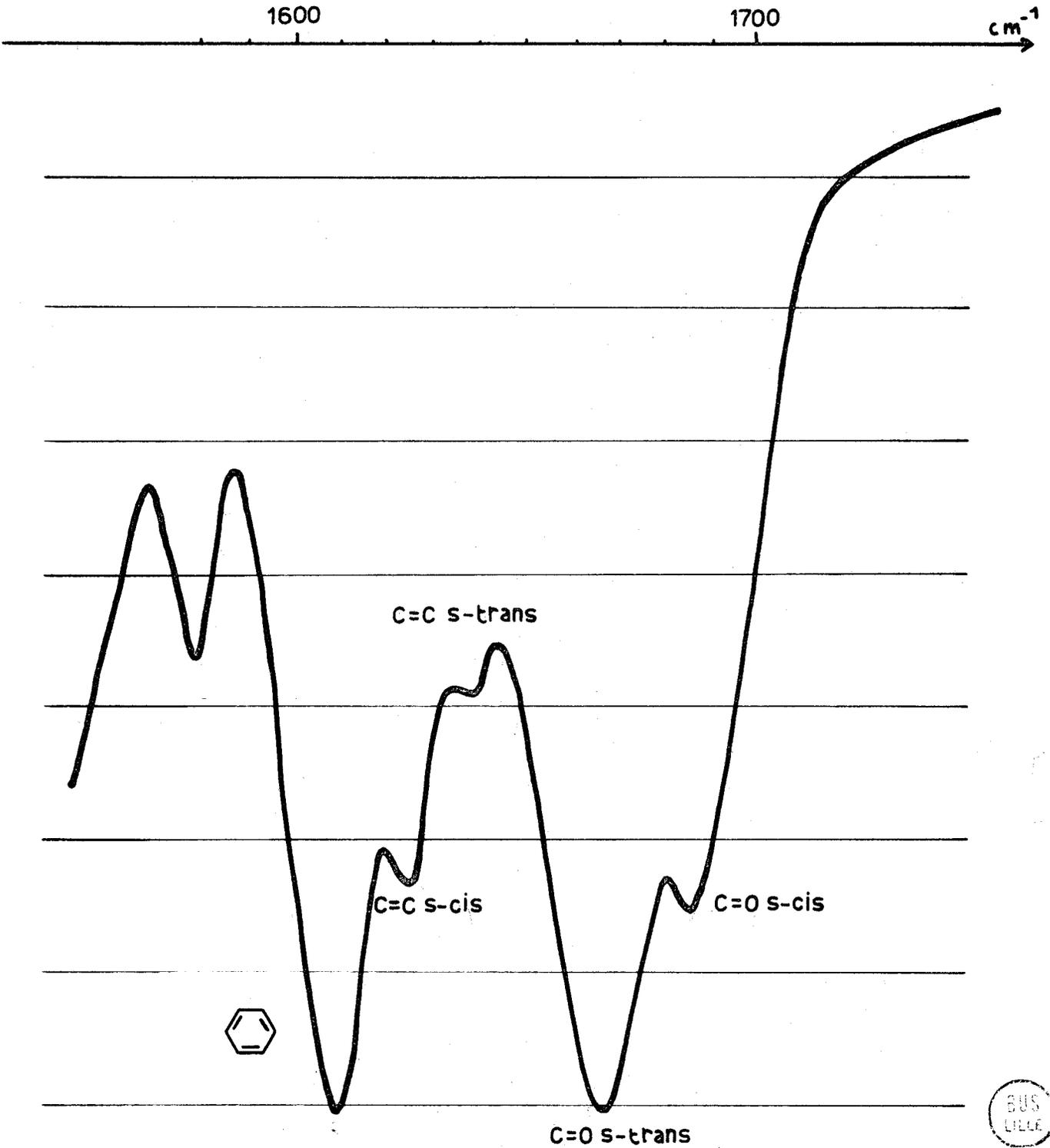
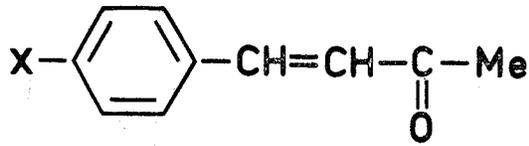


Figure N°23 : SPECTRE I.R. D'UNE STYRYLCEPONE
(dans le chloroforme)



Ni l'étude U.V., ni l'étude R.M.N. (29), ne permettent d'observer cet équilibre qui n'apparaît donc qu'en I.R.

L'existence même de cet équilibre est liée à l'écart énergétique entre les deux niveaux s-cis et s-trans (fig. n° 24), aussi :

- l'existence du seul conformère s-trans dans les cinnamaldéhydes (75)
- l'existence du seul conformère s-cis dans les benzalpinacolones (fig. n° 25)

s'expliquent probablement par un écart d'énergie trop grand entre les deux conformères (fig. n° 24).

L'attribution de chacune des fréquences aux différents isomères a déjà été effectuée et il a été établi (78) que la fréquence la plus faible correspondait au composé s-trans (pour le carbonyle) .

HAVINGA et KRONENBERG (77)(78), dans une étude des influences stériques au niveau du carbonyle, n'observent plus les deux vibrations pour $\phi - CH = CH - C - tBu.$

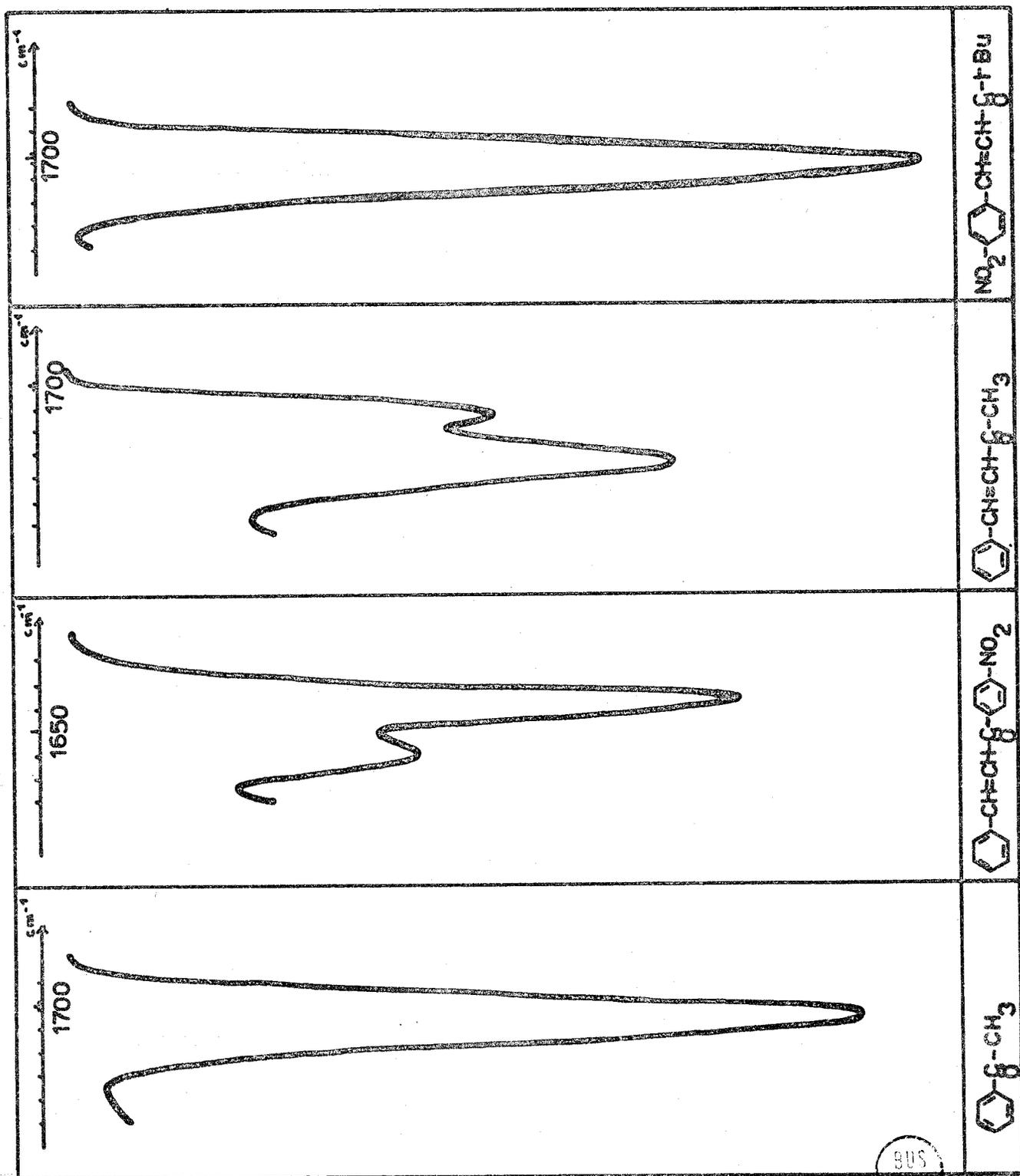
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$$

En se basant sur l'empêchement de la forme s-trans, que confirme l'emploi des modèles moléculaires, ils affectent à la forme s-cis (seule possible ici), la vibration restante (fig. n° 25) correspondant à celle de fréquence plus élevée.

Notre étude au niveau des harmoniques, en accord avec celle de HAYES et TIMMONS (75), confirme la déstabilisation du conformère s-trans pour les benzalpinacolones (fig. n° 26).

Figure N°25 : DISPARITION DE LA VIBRATION FONDAMENTALE DE VALENCE

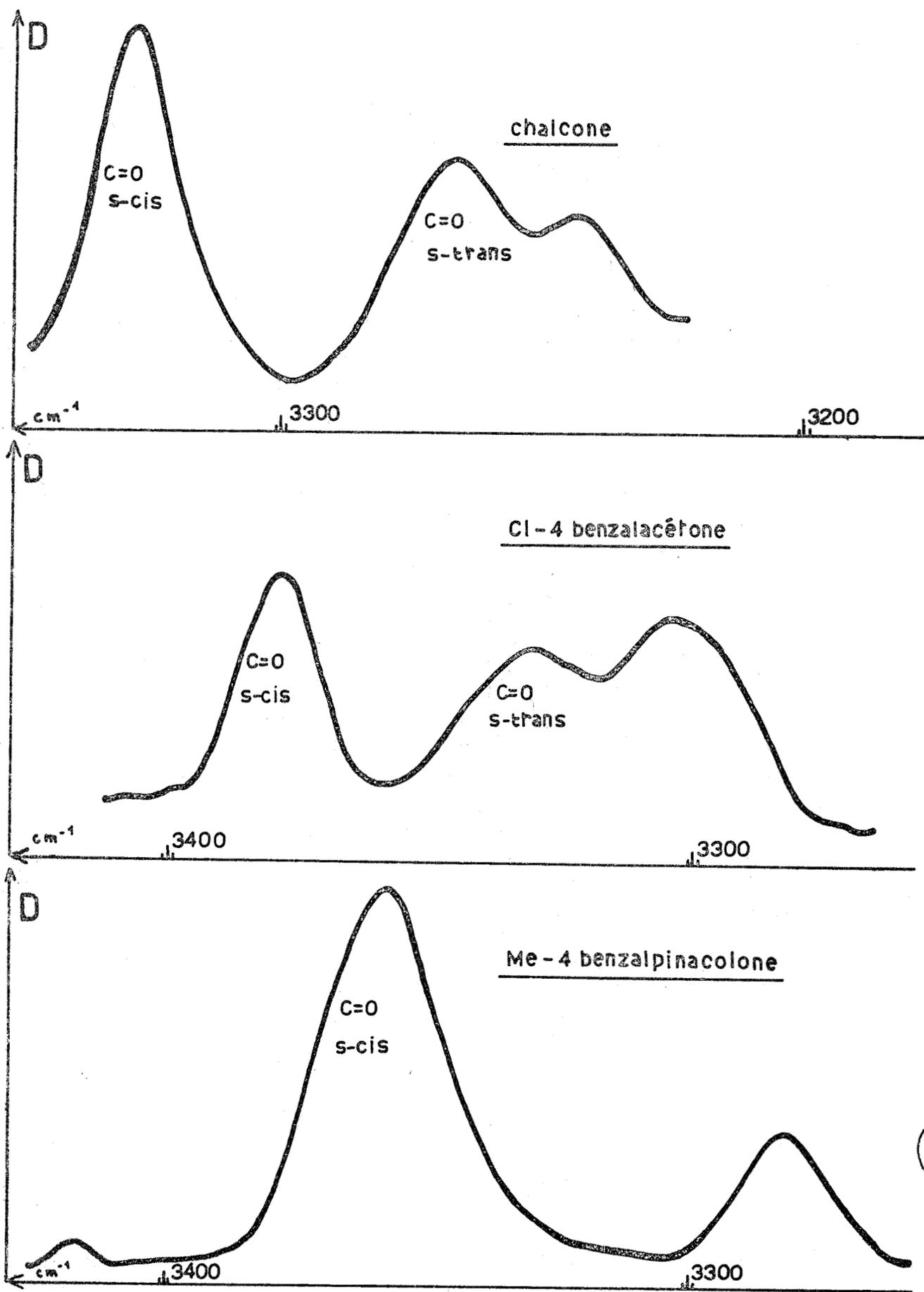
$\nu_{C=O}$ S-TRANS DANS LES BENZALPINACOLONES



SUS
L'ÉLÉ

Figure N°26 : DISPARITION DE L'HARMONIQUE DE LA VIBRATION DE VALENCE

$\nu_{C=O}$ S-TRANS DANS LES BENZALPINACOLONES



C - RESULTATS

Les résultats (en cm^{-1}) apparaissent dans le tableau n° 14 ; nous y avons fait figurer :

- $\nu_{\text{C=O}}$: vibration fondamentale (CHCl_3)
- $\nu_{\text{C=OC}}$: vibration de l'isomère s-cis
- $\nu_{\text{C=Ot}}$: vibration de l'isomère s-trans
- $h\nu_{\text{C=O}}$: harmonique de la vibration fondamentale (CCl_4)
- $h\nu_{\text{C=OC}}$: harmonique de l'isomère s-cis
- $h\nu_{\text{C=Ot}}$: harmonique de l'isomère s-trans

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé par rapport au polystyrène et la précision des mesures est :

- $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$ pour $\nu_{\text{C=O}}$
- $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ pour $h\nu_{\text{C=O}}$

Pour les chalcones, nous avons pu vérifier partiellement la validité de nos résultats à l'aide des travaux de SILVER et BOYKIN (79) (ces auteurs mentionnent seulement les vibrations s-cis). Pour ce qui concerne les dérivés monosubstitués, moyennant un décalage de 4 cm^{-1} dû, probablement, à l'étalonnage de l'appareil, leurs valeurs sont concordantes avec les nôtres ; pour les dérivés disubstitués, la vérification est pratiquement impossible car les composés étudiés par ces auteurs ne font pas partie de notre population (sauf pour la di Me-4,4' chalcone dont la fréquence de vibration $\nu_{\text{C=O}}$ est bien différente (7 cm^{-1}) de notre valeur).

TABLEAU N° 14a - RESULTATS

X	Y	X-φ-CO-φ-Y		X-φ-CO-CH ₃		X-φ-CO-H		X-φ-CO-tBu	
		ν _{C=O}	hν _{C=O}	ν _{C=O}	hν _{C=O}	ν _{C=O}	hν _{C=O}	ν _{C=O}	hν _{C=O}
NO ₂	H	1671	3321	1700 ^c	3380	1715 ^a	3414		
Cl	H	1666 ^b	3313	1692 ^c	3365	1708 ^a	3406	1683	3362
Br	H	1665 ^b	3312	1693 ^c	3365	1709 ^a	3403		
H	H	1664 ^b	3312	1691 ^c	3362	1709 ^a	3402	1675	3337
Me	H	1661 ^b	3307	1687 ^c	3356	1707 ^a	3404	1671	3330
OMe	H	1658 ^b	3300	1684 ^b	3347	1702 ^a	3377	1664	3322
N(Me) ₂	H	1648	3382	1670	3327	1694 ^a	3352		
OMe	OMe	1652 ^b	3390						
Cl	Cl	1667 ^b	3316						
Me	Me	1656 ^b	3300						
N(Me) ₂	N(Me) ₂	1637	3265						

a/ réf. 80
b/ réf. 82
c/ réf. 81

X	Me - φ - CH = CH - CO - φ - X				X - φ - CH = CH - CO - φ - OMe			
	ν _{CO.C.}	ν _{CO.t.}	hν _{CO.C.}	hν _{CO.C.}	ν _{CO.C.}	ν _{CO.t.}	hν _{CO.C.}	hν _{CO.t.}
NO ₂	1665	1646	3330		1664			
Cl	1661	1640	3324	3261	1658		3322	3261
H	1656	1633	3325	3261	1654	1630	3320	3257
Me	1658	1634	3321	3256	1656		3318	3253
OMe	1656		3318	3253	1655		3315	3247



TABLEAU N° 14b - RESULTATS

X	X- ϕ -CH=CH-CO-CH ₃				X- ϕ CH=CH-CO-tbu		X- ϕ -CH=CH-CO-H ^a	
	$\nu_{CO.C.}$	$\nu_{CO.t.}$	$h\nu_{CO.C.}$	$h\nu_{CO.t.}$	$\nu_{CO.C.}$	$h\nu_{CO.C.}$	$\nu_{CO.t.}$	$h\nu_{CO.t.}$
NO ₂	1694	1667	3345	3390	1687	3370	1694	3369
Cl	1686	1668	3329	3381	1686	3363	1689	3361
Br	1686	1665	3330	3381	1682	3363		
H	1685	1662	3330	3380	1681	3361	1688	3354
Me	1682	1660	3327	3377	1679	3358	1687	3352
OMe	1679		3325	3372	1674	3353	1685	3348
N(Me) ₂			3316	3359				

a/ réf. 80 : valeurs dans le CCl₄

X	X- ϕ -CH=CH-CO- ϕ				ϕ -CH=CH-CO- ϕ -X			
	$\nu_{CO.C.}$	$\nu_{CO.t.}$	$h\nu_{CO.C.}$	$h\nu_{CO.t.}$	$\nu_{CO.C.}$	$\nu_{CO.t.}$	$h\nu_{CO.C.}$	$h\nu_{CO.t.}$
NO ₂	1667	1645	3333	3271	1668	1646	3332	
Cl	1661	1639	3329	3268	1662	1640	3326	3265
Br	1662	1637	3331	3266	1662	1639	3325	3265
H	1662	1639	3328	3266	1662	1636	3328	3266
Me	1659	1633	3325	3261	1659	1636	3326	3261
OMe	1658	1630	3320	3256	1657	1630	3320	3257
N(Me) ₂	1652		3321	3225				



D - INTERPRETATIONS

Deux remarques s'imposent :

- les harmoniques nous ont permis de mieux séparer les absorptions, mais ne nous apportent pas d'informations supplémentaires à celles des vibrations fondamentales.

- les variations au sein d'une même famille sont peu importantes (parfois inférieures à 10 cm^{-1}) comparées à l'imprécision de la mesure ($\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$).

Aussi nous baserons-nous uniquement sur les vibrations fondamentales pour interpréter certains points tels que la transcription des effets de substitution et l'additivité de ces effets.

I/ EFFETS ELECTRONIQUES DES SUBSTITUANTS

Les substituants, placés sur le noyau phényle de la molécule, n'influencent pas directement l'environnement du carbonyle mais, par un effet électronique, jouent sur le caractère ionique de la liaison $\text{C} = \text{O}$:

- les substituants attracteurs d'électrons diminuent la polarité du carbonyle et accentuent son caractère "double liaison" : la fréquence de vibration est augmentée.

- par contre, un effet donneur diminuera la fréquence de vibration.

L'interprétation de ces résultats a été recherchée presque exclusivement, semble-t-il, depuis longtemps à partir de R.L.E.L. en utilisant divers paramètres de substituant pour caractériser le pouvoir électro-donneur ou accepteur du groupement introduit sur les noyaux phényle.

C'est ainsi que JONES et son équipe (81) utilisent les σ pour représenter les acétophénones ; avec ces mêmes σ de HAMMETT, FUSON, JOSIEN et SHELTON (82) étudient les benzophénones.

Par contre, les approches plus récentes utilisent les constantes σ^+ de BROWN. On peut citer ainsi les travaux de :

Figure N°27 : RELATION LINEAIRE D'ENERGIE LIBRE

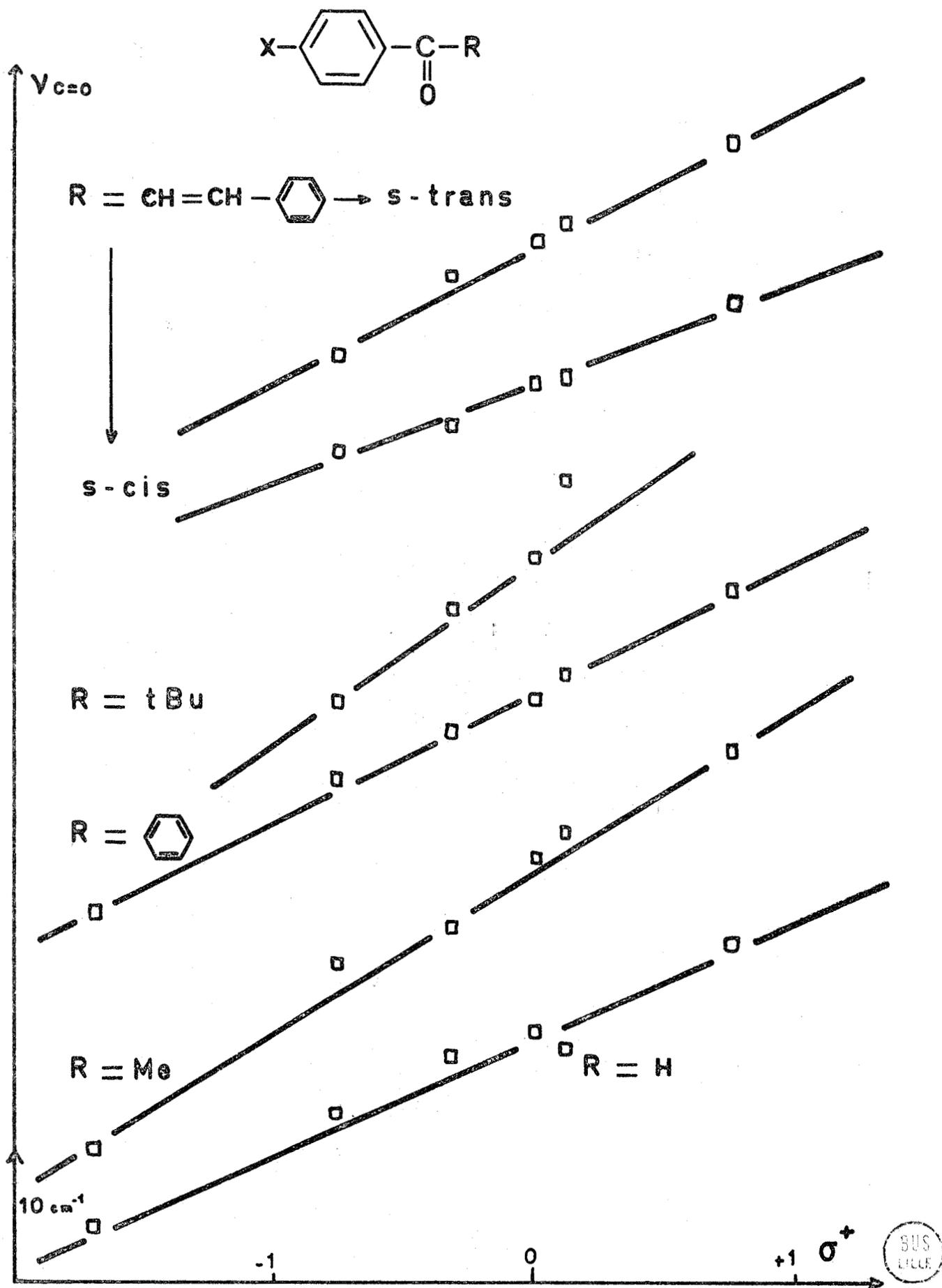
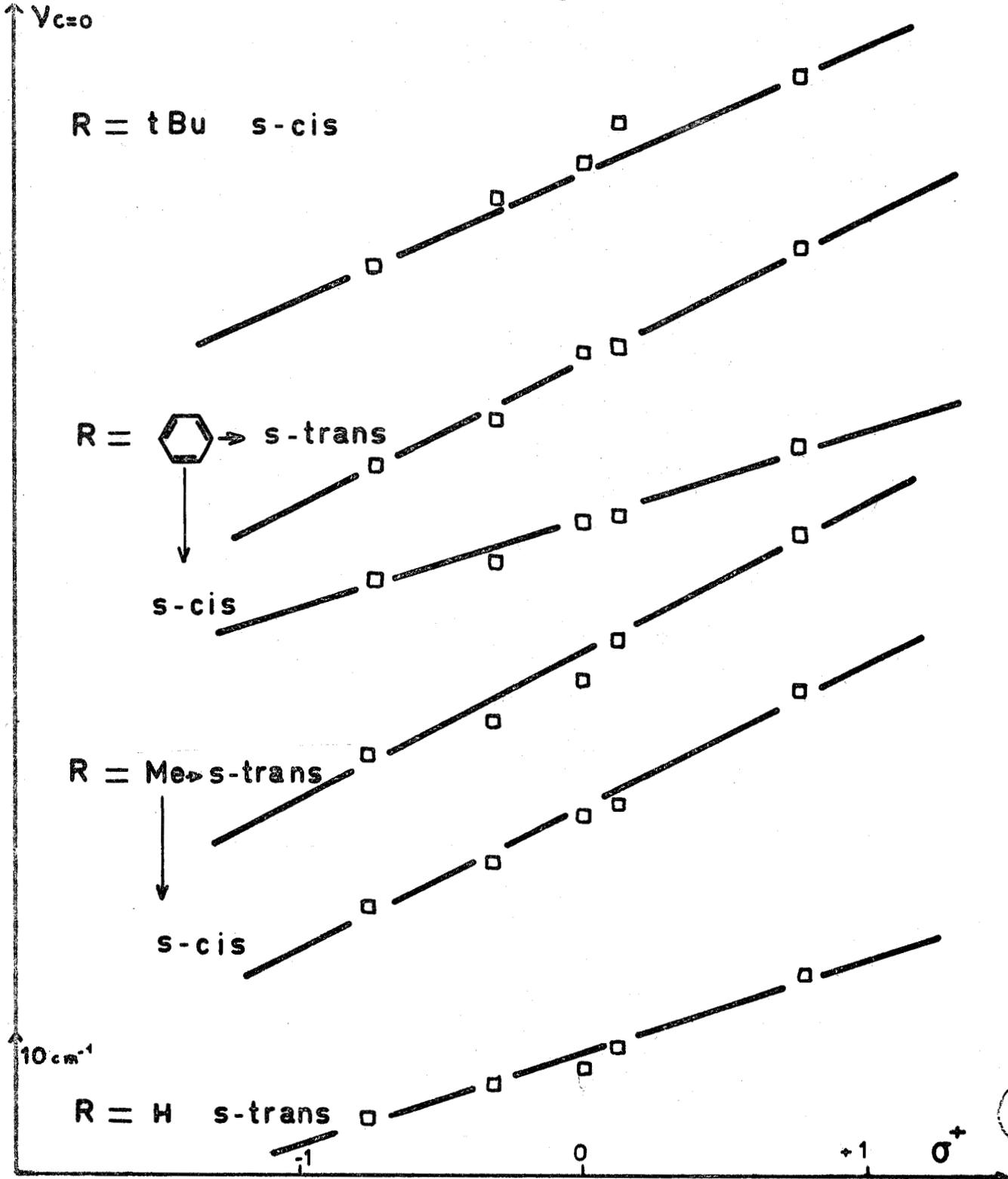
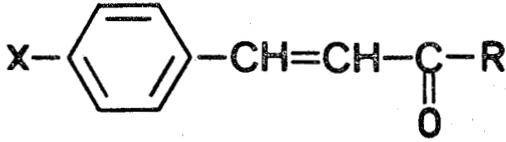


Figure N°28 : RELATION LINEAIRE D'ENERGIE LIBRE



BUS
LILLE

- LEWIS (83) pour les benzaldéhydes
- YUKNOWSKI (80) pour les cinnamaldéhydes
- SILVER et BOYKIN (79) pour les chalcones.

Au niveau de nos cétones, nous sommes en accord avec cette représentation en σ^+ et des familles nouvelles comme $\phi\text{-CH=CH-C-tBu}$ et $\phi\text{-C-tBu}$ vérifient également cette constatation (fig. n° 27, 28).

Il est certain qu'une étude plus approfondie et plus large, comme celle de LAURENCE et WOJTKOWIAK (84) permettrait d'établir des représentations plus strictes, mais pour la discussion envisagée ici, l'emploi des σ^+ apparaît tout à fait satisfaisant (tableau n° 15).

II/ ADDITIVITE DES EFFETS DE SUBSTITUTION

La relation générale (parag. I-E/4) :

$$K_{X,Y} = K_H + \rho_Y [(1-0,25 \delta_1) \sigma_X^+ + \sigma_Y^+] \quad \text{eq. Ad5}$$

peut être vérifiée ici à l'aide des chalcones disubstituées et des benzophénones disubstituées :

a) pour les chalcones

L'équation Ad5 devient (pour les vibrations s-cis) :

$$v_{C=O} X,Y = 1662 + 7,17 (0,75 \sigma_X^+ + \sigma_Y^+)$$

La figure n° 29b indique bien l'additivité des effets tout comme nous l'avons vérifié dans les chapitres précédents (les écarts sont inférieurs à $1,5 \text{ cm}^{-1}$).

Nos résultats divergent totalement de la relation d'additivité de SILVER et BOYKIN (79) qui proposent dans le cas des chalcones une représentation :

$$\Delta v_{A,B} = 1,53 (\Delta v_A + \Delta v_B) - 0,399$$

correspondant donc :

- à une transmission égale des influences de substitution par $-\phi-$ et $-\phi\text{-CH=CH-}$.

- à une exaltation par rapport aux dérivés monosubstitués peu compréhensible puisqu'elle n'est pas cohérente avec le cas A=H ou B=H.

Notre représentation, au contraire, permet de rendre compte :

- de la transmission par la liaison éthylénique
- des effets de substitution dans les dérivés monosubstitués ou disubstitués.

b) pour les benzophénones

Déjà au paragraphe I-E/IV, nous avons étudié un exemple d'additivité chez les benzophénones. Peu d'auteurs s'y étant intéressé, nous avons vérifié ici cette hypothèse.

La relation :

$$\nu_{C=O} X,Y = 1664 + 7,9 (\sigma_X^+ + \sigma_Y^+)$$

est bien suivie sur la figure n° 29b avec des écarts inférieurs à $1,5 \text{ cm}^{-1}$ (On remarquera ici l'identité des effets pour X et Y).

Pour l'ensemble des cas envisagés, il semble donc que l'indépendance des deux modules aryliques soit définitivement établie dans une structure R - C - R' substituée en 4 et 4' sur R et R'.



III/ REMARQUE

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'influence du radical R sur la réactivité et la sensibilité des structures. Nous avons noté que R = tBu perturbait considérablement ces deux caractères et ce, par une double influence de l'encombrement stérique (parag. I-E/III et II-E/III).

L'étude I.R. permet d'éliminer le facteur "empêchement d'approche du réactif". On constate alors que l'encombrement de structure seul ne perturbe que sensiblement les vecteurs substitution (tableau n° 15).

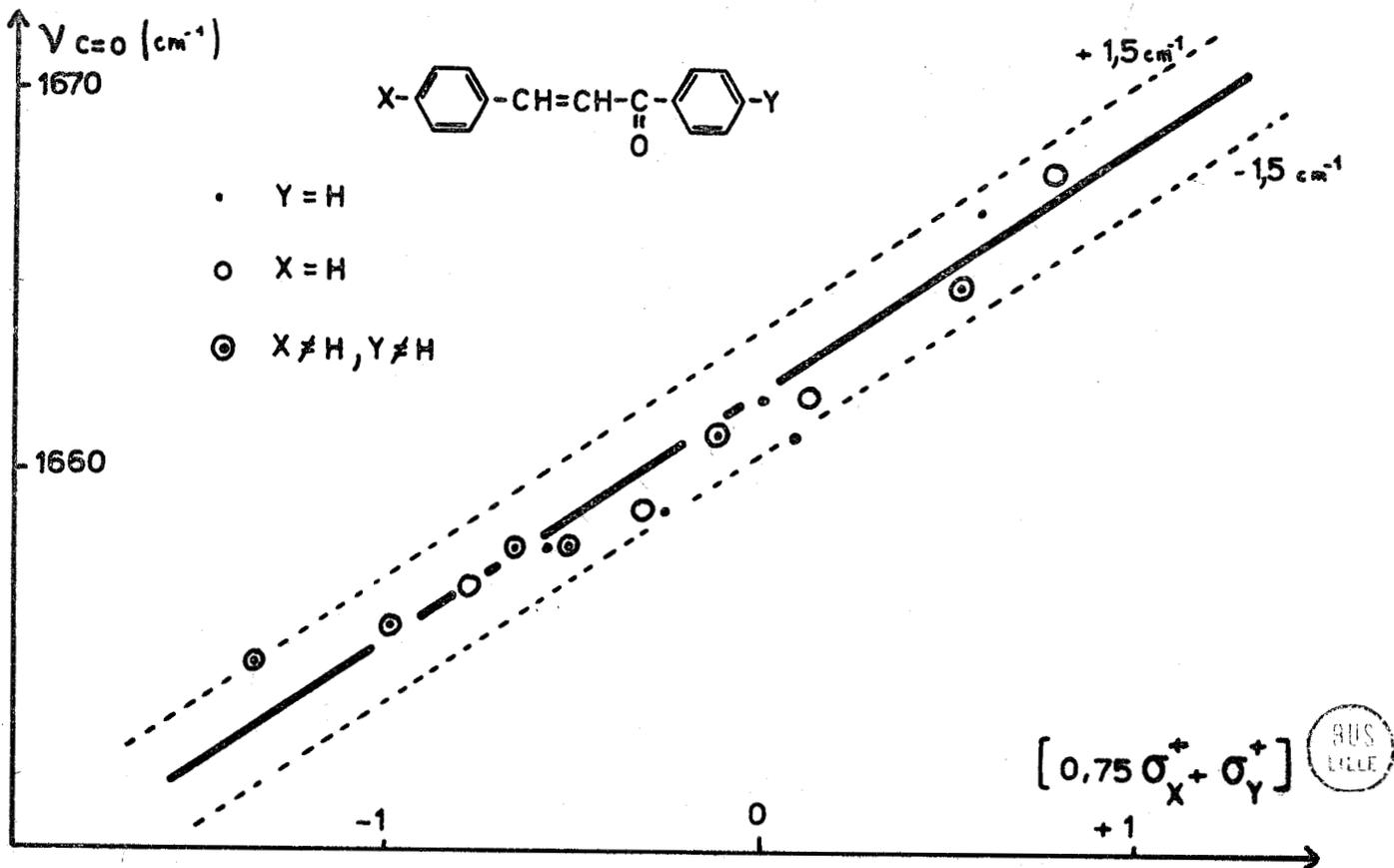
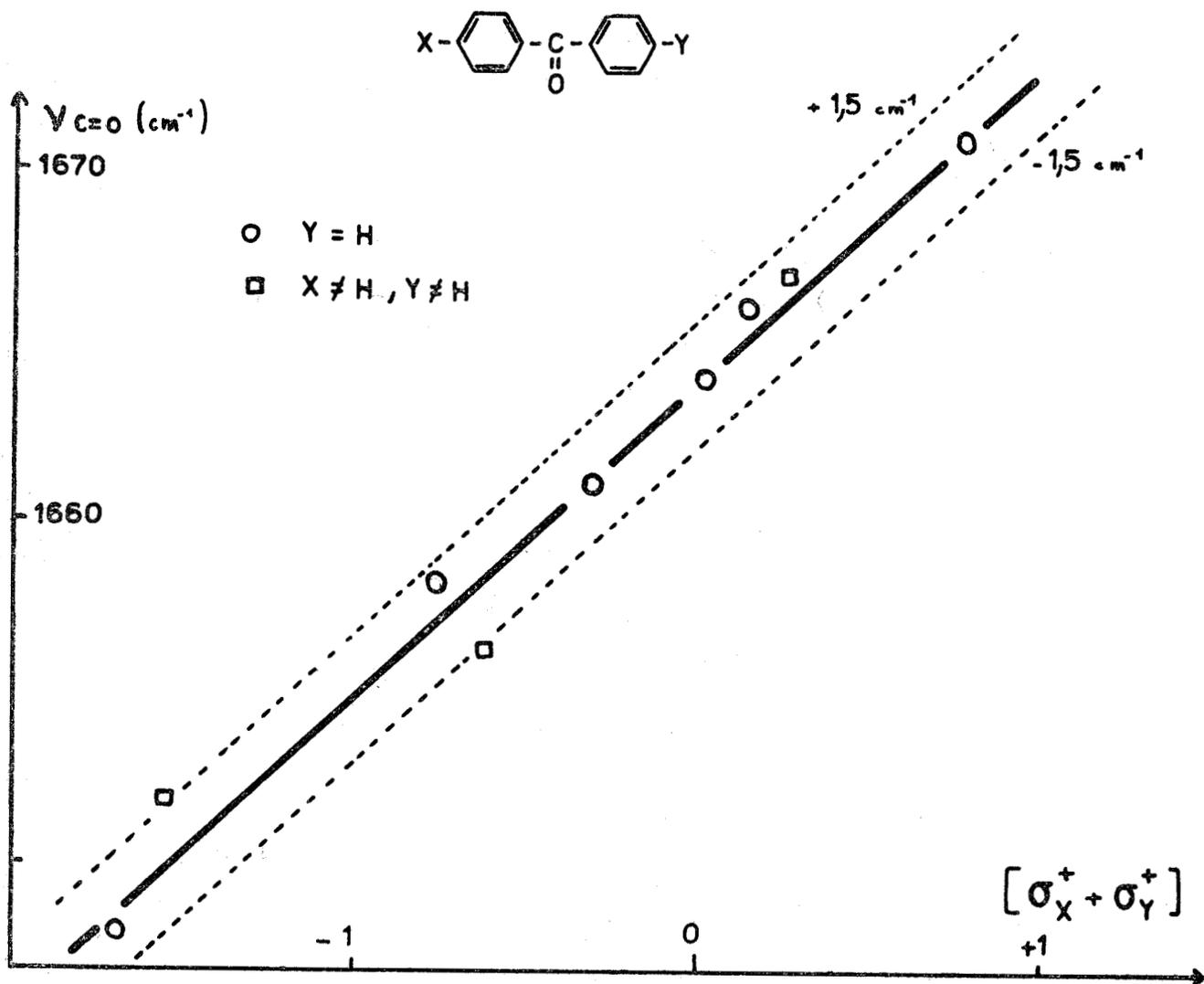
Ainsi, comme on pouvait s'y attendre en tenant compte seulement de considérations électroniques, la pente de la corrélation $\nu - \sigma^+$ relative aux pivalophénones est supérieure à celle des acétophénones ; ceci implique que la torsion de ces molécules soit peu importante. Cette observation recoupe l'étude U.V. des mêmes composés (29).

On peut citer à l'appui de cette observation, la dualité de comportement apparue également dans le cas des amines encombrées pour les mesures de basicité effectuées par M. MARTIN (85) en I.R. et R.M.N.

TABLEAU N° 15 - Vecteurs substitution des R.L.E.L. en σ^+

Famille	ρ	C.Corr.	Famille	νC=O s-cis		νC=O s-trans	
				ρ	C.Corr.	ρ	CO.Corr.
Benzaldéhydes	8,5	0,996	4' chalcones	7,17	0,982	10,1	0,992
Benzophénones	7,9	0,977	4 chalcones	4,5	0,931	10,1	0,968
Acétophénones	10,6	9,991	Benzalacétones	9,7	0,985	10,1	0,975
Pivalophénones	14,4		Benzalpinacolones	9,1	0,928		
			Cinnamaldehydes	6,5 ⁽⁸⁰⁾			

Figure N°29 : VERIFICATIONS DE L'ADDITIVITE DES EFFETS DE SUBSTITUTION



CHAPITRE IV

COMPARAISON DES METHODES D'APPROCHE
DE LA BASICITE

PLAN

CHAPITRE IV : Comparaison des méthodes d'approche de la basicité

A/ Comparaison $pK_{BH^+} - \Delta\nu_{O-H}$

I/ Relation $pK_{BH^+} = f(\Delta\nu_{20^\circ})$

II/ Utilisation d'une telle relation

III/ Comparaison avec la littérature

IV/ Relations entre les pK_{BH^+} et les $\Delta\nu_1$ et les $\Delta\nu_2$

B/ Comparaison $pK_{BH^+} - \nu_{C=O}$

C/ Relations $\Delta\nu_{20^\circ} - \nu_{C=O}$

Dans ce chapitre nous avons cherché à faire un parallèle entre les différentes méthodes envisagées ici pour approcher la basicité du carbonyle.

C'est ainsi que nous trouverons une relation générale entre les $\Delta\nu_{O-H}$ et la protonation réelle correspondant aux pK_{BH^+} .

A - COMPARAISON pK_{BH^+} - $\Delta\nu_{O-H}$

I - RELATION $pK_{BH^+} = f(\Delta\nu_{20^\circ})$

Nous avons pensé relier ces deux aspects de la réactivité du carbonyle et trouver ainsi le rapport pouvant exister entre le pK_{BH^+} et la formation de liaison hydrogène, étant donné que :

- si pK_{BH^+} traduit une protonation, $\Delta\nu_{20^\circ}$ traduit une aptitude à se protoner.

A priori, de nombreuses différences existent :

- pK_{BH^+} est mesuré dans un solvant aqueux et traduit une protonation réelle du carbonyle ; nous avons en fait une caractéristique d'un état excité.

- $\Delta\nu_{20^\circ}$ est mesuré dans un solvant apolaire (CCl_4) et représente l'énergie d'une liaison hydrogène sans apparition de charge sur la cétone ; nous avons ici une caractéristique de l'état fondamental.

Cependant les quelques points communs que notre étude a établis :

- corrélation des effets de substitution avec les σ^+
- relation avec la densité électronique sur l'oxygène dont la perturbation permet d'expliquer les différents effets de substitution,
annoncent l'existence possible d'une relation entre ces deux réactivités.

La figure n° 30 indique la proportionalité qui apparaît entre les pK_{BH^+} et les $\Delta\nu_{20^\circ}$.

Il est intéressant de constater les relations intra-famille, mais il est surtout intéressant de noter la relation générale entre ces différentes familles nous permettant d'annoncer :

$$\boxed{pK_{BH^+} = 0,055 \Delta v_{20^\circ} - 16,43} \quad (C.Corr. = 0,996) \text{ eq. } C_1$$

Etant donné le grand éventail de réactivité couvert (6 unités pK), nous pouvons donc admettre que le Δv_{20° donne bien une valeur de la basicité et que sa mesure rapide permet d'accéder facilement au pK_{BH^+} .

REMARQUE :

L'étude de quelques benzophénones ortho-méthylées (86), étudiées dans des conditions semblables aux nôtres et pour lesquelles les points figuratifs se placent effectivement sur la corrélation C_1 précédemment établie, semble constituer un test intéressant de validité de l'équation C_1 même dans le cas de composés non plans (tableau n° 16).

Nous avons vérifié aussi que la déoxybenzoïne (dont le pK_{BH^+} est donné par FISHER et son équipe (87)) se place également sur la corrélation proposée.

Il apparaît donc - compte-tenu de cet ensemble de résultats expérimentaux - que la relation C_1 constitue une corrélation de portée très générale dans le cas de cétones aromatiques.

Figure N°31 : RELATIONS ENTRE LA BASICITE ET LES $\Delta\nu_1$ (1) ET LES $\Delta\nu_2$ (2)

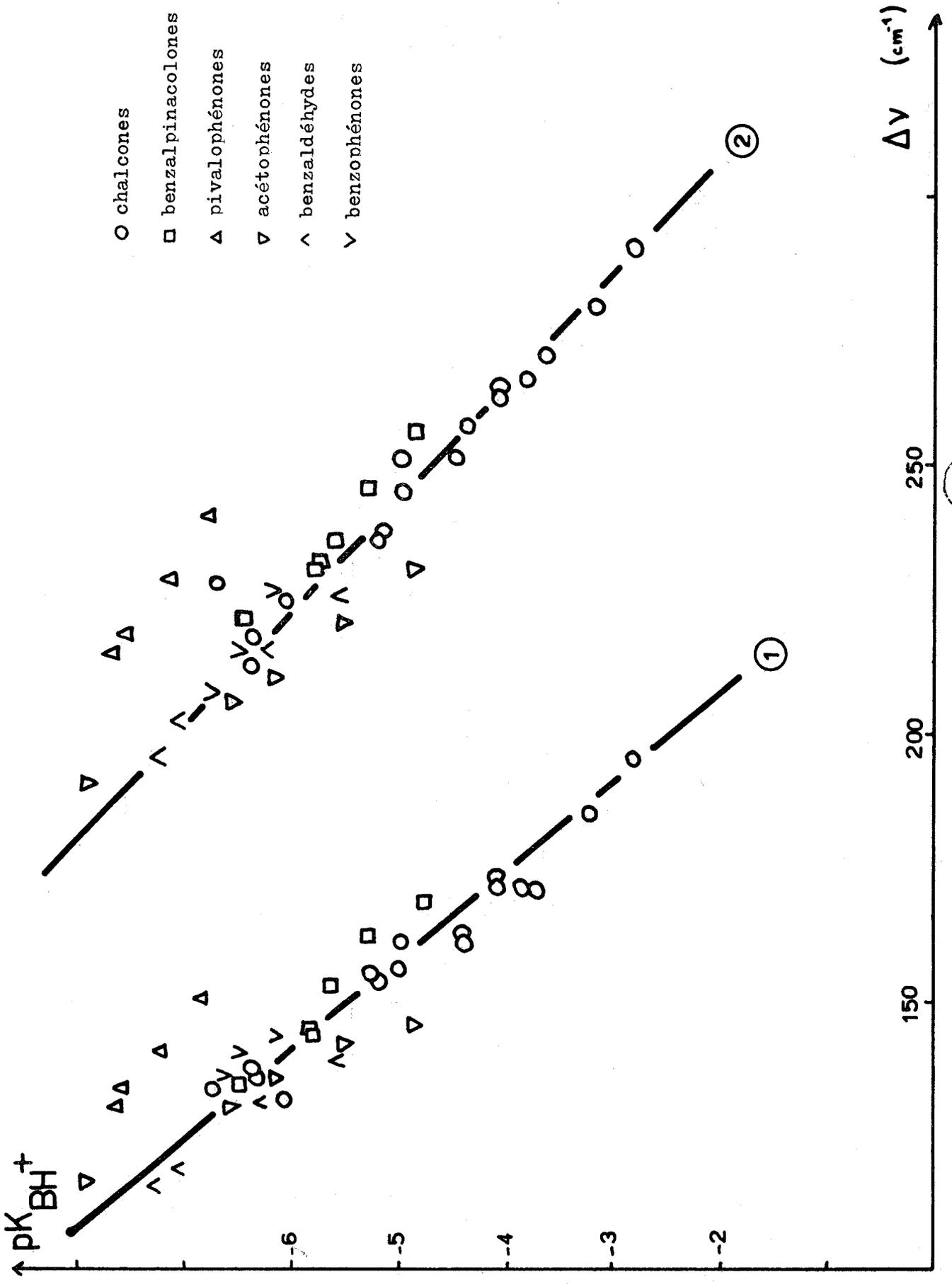
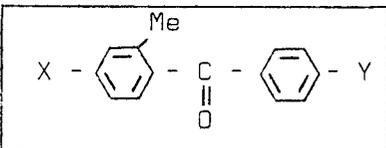
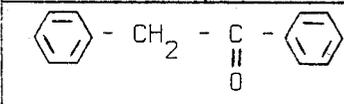


TABLEAU N° 16

COMPARAISON ENTRE LES pK EXPERIMENTAUX ET LES pK CALCULES

				
X	Y	$\Delta\nu_{20^\circ}$	pK _{exp.}	pK _{calculé}
H	H	176	- 6,6	- 6,7
H	Me	187	- 6,0	- 6,0
H	OMe	201	- 5,2	- 5,3
Me	H	184	- 6,1	- 6,3
Me	Me	195	- 5,6	- 5,7
OMe	OMe	210	- 4,75	- 4,8
		169	- 6,92	- 7,1

II - UTILISATION D'UNE TELLE RELATION

L'utilisation est immédiate et le bon coefficient de corrélation (0,997) nous permet de calculer un pK_{BH^+} à partir de son $\Delta\nu_{20^\circ}$ (tableaux n° 16 et 17).

C'est ainsi que pour les benzalacétones, au sujet desquelles (parag. I-D) nous avons signalé la grande instabilité dans H_2SO_4 concentré, nous pouvons énoncer les résultats du tableau N° 17.

Il est à noter que dans ce tableau figurent aussi les cinnamaldéhydes pour lesquels les $\Delta\nu_{20^\circ}$ ont été mesurés afin d'avoir un aperçu de leur basicité et ainsi, une idée de leur sensibilité à la substitution.

REMARQUE :

Les pK_{BH^+} des benzalacétones sont bien représentés par les σ^+ et le vecteur substitution est voisin de -1,60.

TABLEAU N° 17

CALCUL DES pK_{BH}^+ A L'AIDE DES Δv_{OH}

Composé	Δv_{20°	pK_{BH}^+
benzalacétone	209	-4,90
NO_2 - 4 benzalacétone	181	-6,54
Cl - 4 benzalacétone	206	-5,14
Me - 4 benzalacétone	218	-4,45
OMe - 4 benzalacétone	227	-3,95
$N(Me)_2$ - 4 benzalacétone	253	-2,53
Cinnamaldéhyde	192	-5,88
$N(Me)_2$ - 4 Cinnamaldéhyde	238	-3,35

III - COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE

Il n'existe pas dans la littérature, à notre connaissance, de corrélations s'étendant sur une population aussi grande de composés.

NOYCE et JORGENSON (12) ont bien montré, sur un intervalle de réactivité restreint (4 u.pK), une équation du même genre :

$$pK_{BH}^+ = 0,039 \Delta v - 13,23$$

Pour celà, ils se basent uniquement sur les chalcones. Nous avons vérifié que la pente annoncée, très différente de la notre (0,039 au lieu de 0,055), était en fait déterminée seulement par les deux points extrêmes dont la validité reste à préciser :

- la cis NO_2 - 4 chalcone dont l'isolement est délicat
- la trans triméthoxy -2,4,6 chalcone pour laquelle l'encombrement stérique est très important.

A ce terme de notre étude, nous pensons que notre corrélation, portant sur une population beaucoup plus étendue, et couvrant de façon homogène un plus grand éventail de réactivité, permet d'aboutir à une valeur plus exacte de la pente de la corrélation $\Delta\nu - pK$.

IV - RELATIONS ENTRE LES pK_{BH^+} et les $\Delta\nu_1$ et les $\Delta\nu_2$

Pour les $\Delta\nu_{O-H}$, nous avons vu la distinction possible des $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ (parag. II-C/II).

S'il apparaît également des relations linéaires :

$pK_{BH^+} = 0,061 \Delta\nu_1 - 14,60$	0,957
---	-------

$pK_{BH^+} = 0,047 \Delta\nu_2 - 16,63$	0,970
---	-------

On remarquera que ces relations ($pK_{BH^+} - \Delta\nu_1$) et ($pK_{BH^+} - \Delta\nu_2$) sont nettement moins satisfaisantes que celle obtenue avec les $\Delta\nu_{20^\circ}$

Cela est dû :

- à l'imprécision sur la mesure du $\Delta\nu_1$ ou du $\Delta\nu_2$
- au fait que $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ ne représentent qu'une partie de l'association, donc qu'une partie de l'aptitude à se protoner.

Ces équations sont moins générales (fig. n° 31) que C_1 et ne peuvent permettre de calculer valablement pK_{BH^+} .

On remarquera par exemple que les pivalophénones sont bien à l'écart de ces deux corrélations (fig. n° 31) alors qu'elles satisfont à la corrélation C_1 de la figure n° 30.

Ce résultat peut surprendre mais il s'explique fort bien en considérant les intensités relatives des deux complexes 1 et 2.

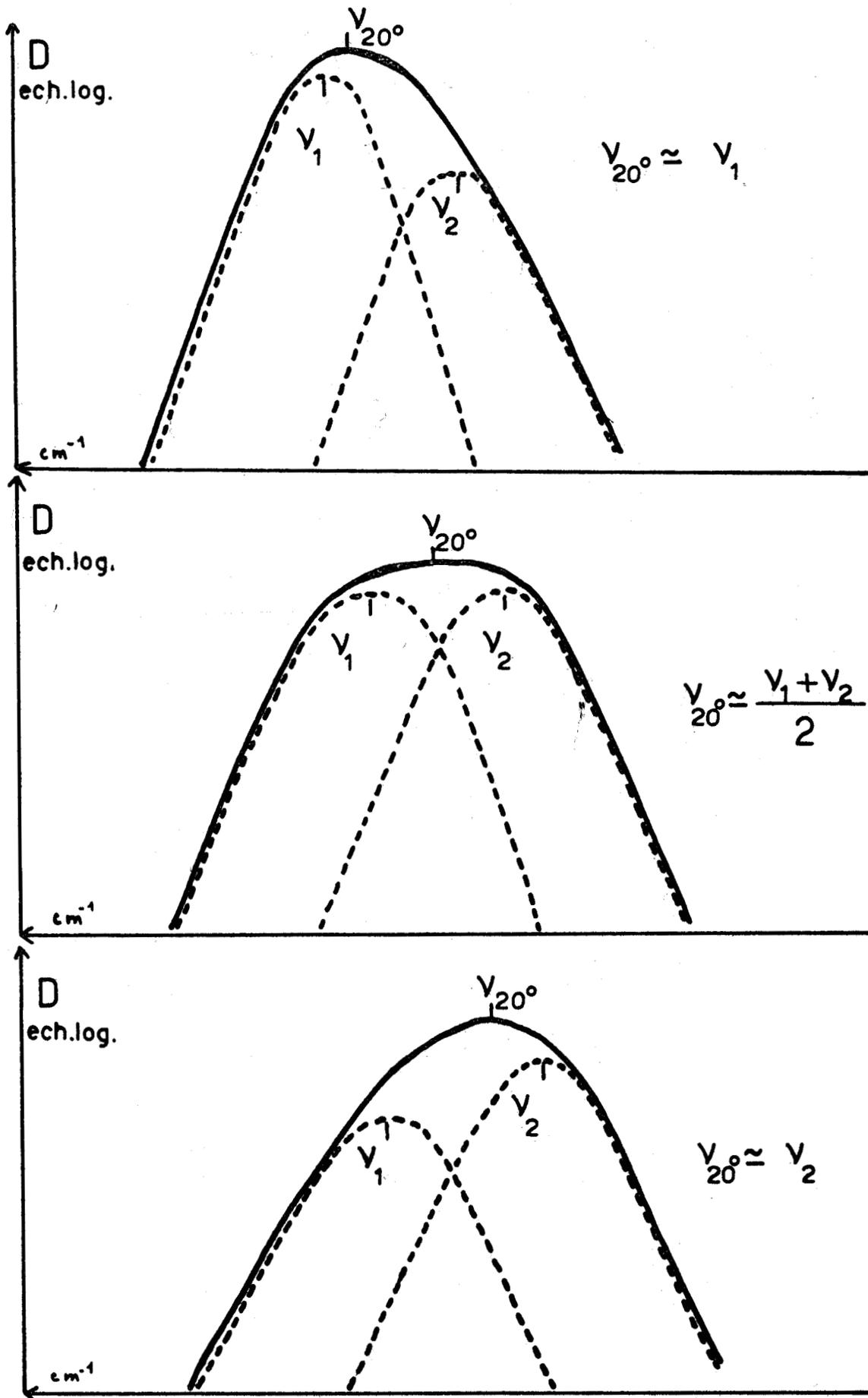
Ainsi, avec la plupart des cétones, nous avons noté des intensités comparables à 20° pour les deux complexes (parag. II-C/II) ; ceci entraîne un $\Delta\nu_{20^\circ}$ (global) voisin de $\frac{\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2}{2}$ (figure n° 32).

S'il en était ainsi pour les pivalophénones, les points seraient décalés également sur la relation $pK_{BH}^+ = f(\Delta\nu_{20^\circ})$ à cause de valeurs trop élevées pour $\Delta\nu_{20^\circ}$.

Or, on constate expérimentalement que le complexe 2, pour ces produits, est affaibli par rapport au complexe 1 (fig. n° 32) (parag. II-E/V) ; de ce fait le $\Delta\nu_{20^\circ}$ se rapproche du $\Delta\nu_1$ (tableau n° 11), ce qui le ramène, peut être de façon fortuite, sur la corrélation générale :

$$pK_{BH}^+ = 0,055 \Delta\nu_{20^\circ} - 16,43$$

Figure N°32 : VALEUR DU V_{20° EN FONCTION DES INTENSITES RELATIVES
DES DEUX COMPLEXES



B - COMPARAISON pK_{BH^+} - $\nu_{C=O}$

Une telle comparaison n'est autre que la recherche d'une relation "Réactivité-Structure".

Le pK_{BH^+} est relié à la densité électronique sur l'oxygène, mais cette densité traduit également le caractère de double liaison du C=O : plus l'oxygène sera négatif, plus la liaison, polarisée, aura un indice de liaison faible (c'est-à-dire ressemblera plus à une seule liaison).

Ainsi donc, on peut penser qu'il existe une relation entre les pK_{BH^+} et les $\nu_{C=O}$; de plus, on peut prévoir que plus la base sera forte, plus sa fréquence de vibration sera faible.

L'examen de la figure n° 33 montre la complexité des relations existantes :

a) On peut constater que les dérivés non substitués se situent sur une seule droite d'équation :

$$pK_{BH^+} = - 0,042 \nu_{C=O} + 64,90$$

Des structures linéaires (acétone ; Me , Et - cétone), ainsi que des structures cycliques (cyclohexanone ; cyclo butanone) se placent aussi sur cette corrélation.

Les benzophénones, ainsi que les pivalophénones, s'écartent de cette droite :

- pour les benzophénones, la conjugaison supplémentaire introduite par le deuxième noyau ϕ diminue considérablement le caractère éthylénique du carbonyle, et diminue sa fréquence de vibration.

- pour les pivalophénones, cet écart est expliqué par la différence existant entre l'encombrement de structure, seul apparent en I.R., et l'encombrement de réactivité (où intervient aussi un empêchement d'approche du réactif).

b) A l'intérieur de chaque famille, les variations causées par un substituant ne se placent pas sur la corrélation citée précédemment, mais par contre nous donne des relations à pentes beaucoup plus fortes ; ces pentes élevées (tableau n° 18) s'expliquent par la grande influence que peut avoir un substituant sur la densité de l'oxygène alors qu'il ne modifie pratiquement pas la structure (les variations du $\nu_{C=O}$ dans chaque famille sont très petites : parag. III-D).

TABLEAU
N° 18

Famille	Relations
Benzophénones	$pK_{BH^+} = -0,12 \nu_{C=O} + 193,2$
Pivalophénones	$-0,10 \nu_{C=O} + 159,8$
Benzalpinacolones	$-0,14 \nu_{C=O} + 229,7$
Acétophénones	$-0,20 \nu_{C=O} + 331$
Benzaldéhydes	$-0,22 \nu_{C=O} + 369$
Chalcones	$-0,22 \nu_{C=O} + 360,7$
Relation entre non substitués	
$pK_{BH^+} = -0,042 \nu_{C=O} + 64,90$	

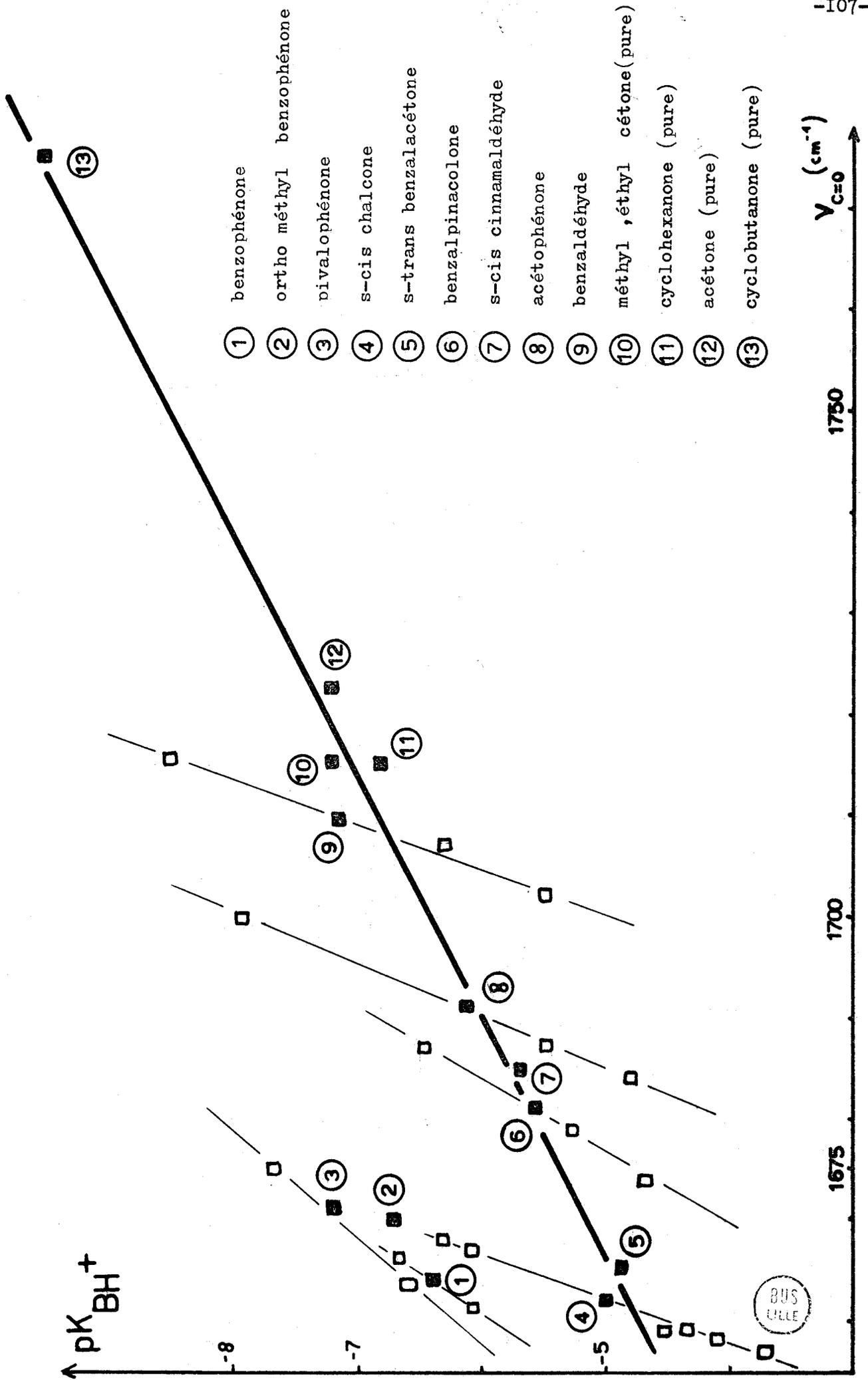
REMARQUE :

- Pour les cétones linéaires, les pK_{BH^+} sont issus de la référence n° 1 et les $\nu_{C=O}$ de la référence n° 88 (ce sont les $\nu_{C=O}$ des produits purs).

- Pour le cinnamaldéhyde, les coordonnées proviennent de la référence n° 80 et du paragraphe IV-A/II.

- Les travaux de LILER (89) sur des dérivés carbonylés (acide benzoïque, arylcétones, benzamide) débouchent sur une corrélation presque identique de pente $\rho \approx 0,050$; notre corrélation comporte certains composés supplémentaires ($\phi - \underset{\text{O}}{\parallel}{C} - tBu$, $\phi - CH = CH - \underset{\text{O}}{\parallel}{C} - tBu$, $\phi - CH = CH - \underset{\text{O}}{\parallel}{C} - H$) et nous avons vérifié que des cétones linéaires se plaçaient sur cette même corrélation.

Figure N°33 : ESSAI DE CORRELATION ENTRE LA BASICITE ET LA STRUCTURE



C - RELATIONS $\Delta\nu_{20^\circ} - \nu_{C=O}$

Après la relation entre les pK_{BH^+} et les $\Delta\nu_{20^\circ}$ ainsi que celles entre les pK_{BH^+} et les $\nu_{C=O}$ on peut être certain d'en trouver une entre les $\Delta\nu_{20^\circ}$ et les $\nu_{C=O}$.

La figure n° 34 apporte la confirmation et les constatations suivantes :

- il existe des relations linéaires par famille (tableau n° 19)
- il n'existe pas de relation générale, mais les non substitués s'alignent sur une même droite d'équation :

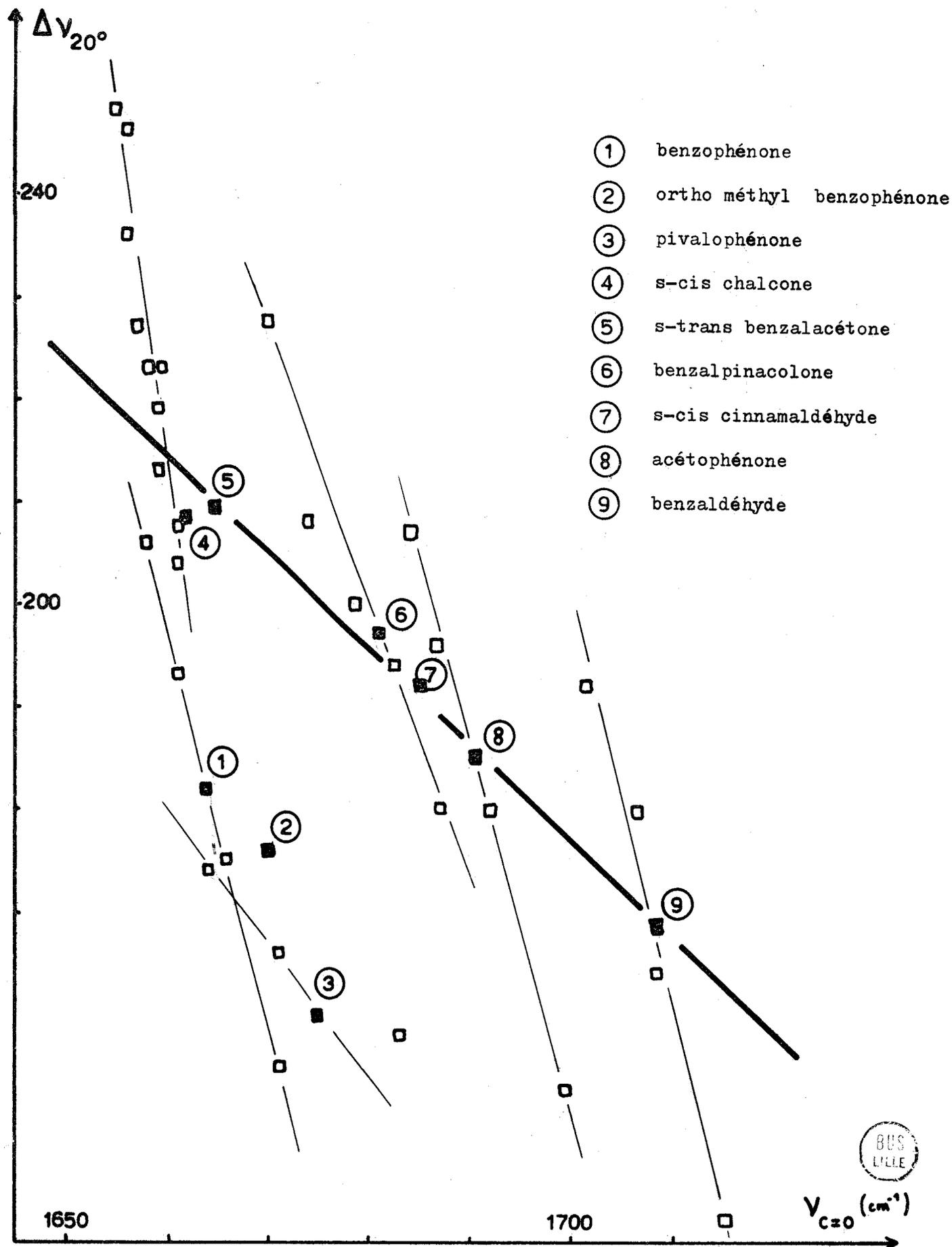
$$\Delta\nu_{20^\circ} = -1,05 \nu_{C=O} + 1959$$

Là encore, les benzophénones et les pivalophénones s'écartent de cette corrélation (pour les mêmes raisons qu'au paragraphe précédent).

TABLEAU N° 19

Famille	Relations
Benzophénones	$\Delta\nu_{20^\circ} = -4 \nu_{C=O} + 6837$
Pivalophénones	$-1,4 \nu_{C=O} + 2505$
Cfalcones	$-6,6 \nu_{C=O} + 11170$
Benzalpinacolones	$-2,7 \nu_{C=O} + 4735$
Acétophénones	$-3,6 \nu_{C=O} + 6270$
Benzaldéhydes	$-3,8 \nu_{C=O} + 6659$
Corrélation des non substitués	
$\Delta\nu_{OH} = -1,05 \nu_{C=O} + 1959$	

Figure N°34 : ESSAI DE CORRELATION ENTRE LA REACTIVITE ET LA STRUCTURE



CONCLUSION

Les différents problèmes qui se sont posés lors des études physico-chimiques du caractère nucléophile du carbonyle ont été résolus et, nous pouvons maintenant tirer les conclusions suivantes :

a/ La mesure du pK_{BH^+} , par protonation de la cétone en milieu acide, est directement lié aux conditions expérimentales et à l'emploi des références utilisées .

Ainsi :

- L'étude détaillée de la formule générale:

$$pK_{BH^+} = H_0 - \frac{1}{m} \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

traduisant le caractère de "base de HAMMETT " lorsque $m = -1$, indique qu'elle reste valable pour toutes nos cétones ($m \simeq -1$) .

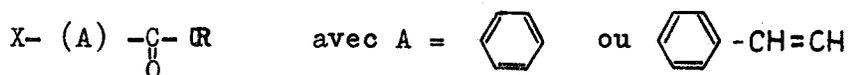
- L'emploi des tables de H_0 est régi par un choix à effectuer :

- utiliser une table définie à partir d'indicateurs de même structure que les produits étudiés (sous entendu que ces indicateurs soient bien des bases de HAMMETT) .

Cependant, l'utilisation pour nos cétones de la table de H_0 produite par PAUL et LONG (10) s'est avérée assez correcte malgré sa définition basée sur des amines aromatiques .

Les pK_{BH^+} expérimentaux obtenus dans cette étude sont assez bien reliés avec les σ^+ de BROWN et , les effets de substitution sont additifs lorsqu'on substitue en chaque bout d'une molécule comme la Chalcone .

Dans les structures étudiées :



l'influence de R sur les vecteurs substitution relatifs à la partie conjuguée $X- (A) \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ est contraire à l'idée généralement admise de la conjugaison croisée (blocage des effets de R au niveau du carbonyle).

b/ dans la complexation de nos cétones avec le phénol, nous pouvons noter, conformément aux hypothèses de FRITZSCHE, une bande d'association anormalement large qui traduit l'existence de deux complexes 1-1.

La caractérisation de ces complexes, recherchée par une variation de température associée à une analyse mathématique du contour de la bande d'association, aboutit aux différentes valeurs $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$.

Les variations des $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$ en fonction de la structure, des substitutions, sont parallèles à celles des $\Delta\nu_{20^\circ}$.

Cette étude a permis, en outre, de confirmer :

- les relations entre les effets de substitution et les σ^+ de BROWN.
- une influence du radical R analogue à celle observée dans l'étude des pK_{BH^+} .
- l'additivité des effets de substitution dans une structure analogue à celle des chalcones.

c/ dans l'étude de la vibration de valence du carbonyle en I.R. nous n'apportons pas de valeurs ponctuelles nouvelles sauf, pour les pivalophénones ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(=O)-tBu}$) et les benzalpinacolones ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-C(=O)-tBu}$)

Nous pouvons confirmer , pour ces familles , les représentations linéaires en fonction des σ ou des σ^+ et nous pouvons même , dans cette étude préliminaire , conclure à une meilleure représentativité des effets de substitution par les σ^+ .

La formule générale sur l'additivité de ces effets de substitution que nous avons établie (chapitre N°I) :

$$K_{X,Y} = K_H + \rho_Y \left[(1 - 0,25\delta_1) \sigma_X^+ + \sigma_Y^+ \right]$$

se trouve , ici , vérifiée pour les chalcones et pour les benzophénonnes para substituées .

d/ l'étude comparative des différents moyens d'approche du caractère nucléophile du carbonyle nous permet maintenant de constater que :

- la relation linéaire qui s'établit entre les pK_{BH^+} et les Δv_{20° :

$$pK_{BH^+} = 0,055 \Delta v_{20^\circ} - 16,43$$

est vérifiée pour plus de quarante cétones aromatiques .

- les caractéristiques structurales telles que les $\nu_{C=O}$, traduisant pourtant le caractère éthylénique du carbonyle donc sa polarité, ne font que refléter la basicité à l'intérieur de chaque famille ; il n'existe pas de relation générale entre les pK_{BH^+} et les $\nu_{C=O}$.

e/ certaines de nos études doivent être développées :

- l'étude I.R. doit être poursuivie et, il est certain que des effets de température sur les vibrations s-cis et s-trans apporteront de précieux renseignements sur l'isomérisation des $\alpha\beta$ éthyléniques cétones .

- la double complexation avec les acides faibles ,étudiée sur une plus grande échelle de température doit préciser la position des deux bandes existantes en les séparant davantage .

A N N E X E

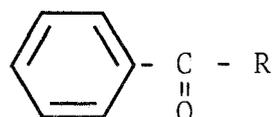
ORIGINE DES CETONES

A N N E X E

ORIGINE DES CETONES

-o-

a) familles B_i

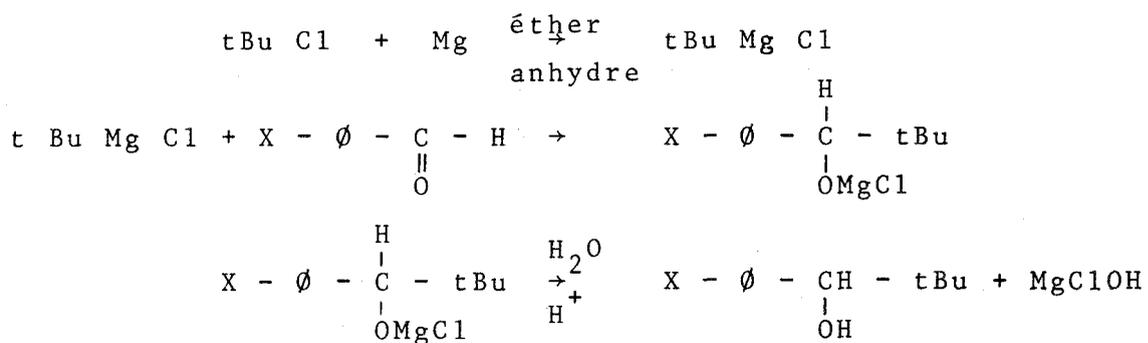


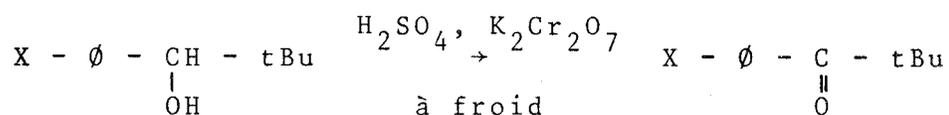
1) Les différents échantillons de benzaldéhydes, d'acétophénones et de benzophénones proviennent des laboratoires Schuchardt.

Seule, la diméthylamino acétophénone est préparée selon une méthode d'alcoylation indiquée dans la littérature. (91)

2) La préparation des pivalophénones substituées ($\text{X}-\phi-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{tBu}$) est réalisée par oxydation des alcools correspondants ($\text{X}-\phi-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{tBu}$)

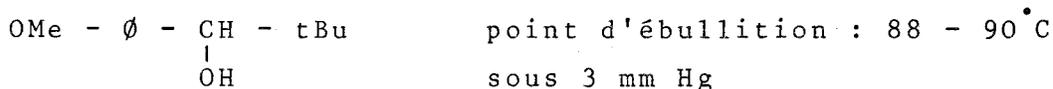
obtenus par une synthèse magnésienne





X = H, Me, OMe, Cl

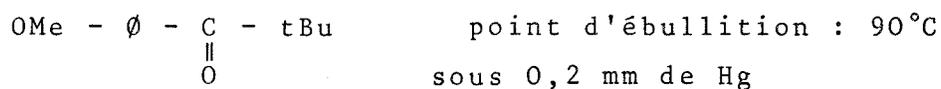
Nous avons utilisé la méthode classique de synthèse magnésienne. L'alcool ainsi préparé est isolé par distillation sous vide et recristallisé dans l'éther de pétrole



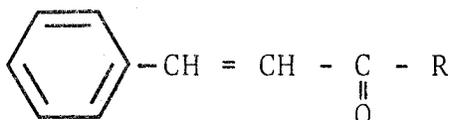
point de fusion : 31 - 33°C

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. (3)

La cétone ainsi obtenue est purifiée par distillation sous vide



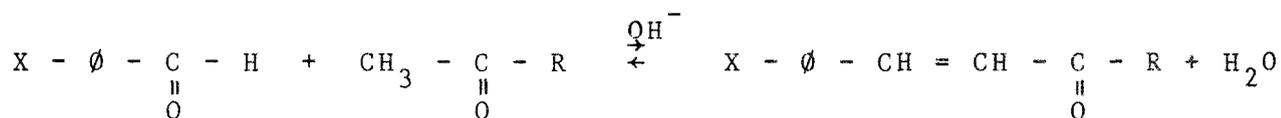
b) Familles A_i



1) Les cinnamaldéhydes utilisés proviennent des laboratoires Schuchardt.

2) Toutes nos styrylcétones sont synthétisées par une conden-

sation de Claisen-Schmidt (2)



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

BIBLIOGRAPHIE

- 1/ Ch. of the Carb. Group. S. PATAI Intersciences 1966, 421
- 2/ Org. Synth. 1941, 1, 77 à 81
- 3/ J.D. ROBERTS, M.C. CASEIRIO - Basic. Principles org. chem. 1965, 401
- 4/ J.N. BRONSTED - Rec. trav. chim. Pays Bas, 1923, 42, 718
- 5/ T.M. LOWRY - Trans. Faraday Soc., 1924, 20, 13
- 6/ G.N. LEWIS, J. FRANK inst. 1938, 226, 293
- 7/ R. STEWART, M.R. GRANGER, R.B. MOODIE, L.J. MUENSTER, Can. J. chem.
1963, 41, 1065
- 8/ K. YATES, B.F. SCOTT - Can. J. chem., 1963, 41, 2320
- 9/ H. LEMAIRE, H.J. LUCAS - JACS, 1951, 73, 5198
- 10/ M.A. PAUL, F.A. LONG - Chem. Revs, 1957, 57, 1
- 11/ E. HOGFELD, J. BIGELEISEN - JACS, 1960, 82, 15
- 12/ D.S. NOYCE, M.J. JORGENSON - JACS, 1962, 84, 4312
- 13/ J.F. THOMAS, G. BRANCH - JACS, 1953, 75, 4793
- 14/ C.A. BUNTON, J.B. LEY, A.J. RHIND-TUTT, C.A. VERNON - J. chem. Soc.,
1957, 2327
- 15/ S.V. TSUKERMAN, V.F. LAVRUSHIN - Zh. obsch. Khim, 1967, 37, 364
- 16/ F. COUSSEMANT, M. HELLIN, B. TORCK - Les f^{cts} d'acidité (Gordon et
Breach), 1969, 3, page 1
- 17/ L.P. HAMMETT, L.P. DEYRUP - JACS, 1932, 54, 2721
- 18/ E.A. GUGGENHEIM - J. Phys. Chem., 1930, 34, 1540
- 19/ E.A. GUGGENHEIM - J. Phys. Chem., 1929, 33, 842
- 20/ M. LILER - Chem. Soc., 1962, 4272
- 21/ G. MAVEL - J. chem. Phys., 1961, 58, 545
- 22/ J. DAVIS et T. GEISSMAN - JACS, 1954, 76, 3507
- 23/ M.J. JORGENSON et D.R. HARTTER - JACS, 1963, 85, 878
- 24/ E.M. ARNETT, G.W. MACH - JACS, 1966, 88, 1177
- 25/ T.G. BONNER et J. PHILLIPS - J. chem. Soc., 1966 (B) 650
- 26/ K. YATES, H. WAI - Can. J. chem., 1965, 43, 2131
- 27/ C.C. GREIG, C.D. JOHNSON - JACS, 1968, 90, 6453
- 28/ E.M. ARNETT - Prog. in Phys. org. chem., 1963, 1, 290
- 29/ J.P. SEGUIN - Thèse Lille, 1972
- 30/ J. ELGUERO, R. JACQUIER, C. HARZIN - Bull. Soc. chim., 1967, 3005

- 31/ D.S. NOYCE, M.J. JORGENSON - JACS, 1963, 85, 2420
- 32/ D.S. NOYCE, M.J. JORGENSON - JACS, 1961, 83, 2525
- 33/ L.V. HAHN, J.F. MIQUEL - Compt. Rend. 1963, 275, 1948
- 34/ B. BLACK, R.E. LUTZ - JACS, 1953, 75, 5990
- 35/ H.P. TREFFERS, L.P. HAMMETT - JACS, 1937, 59, 1708
- 36/ R. STEWART, K. YATES - JACS, 1958, 80, 6355
- 37/ E.R. KATZENELLEWBOGEN, G.E.K. BRANCH - JACS, 1947, 1615
- 38/ K. YATES et R. STEWART - Can. J. chem., 1959, 37, 664
- 39/ J.F. THOMAS, G. BRANCH - JACS, 1953, 75, 4793
- 40/ D.D. PERRIN - Aust. J. chem., 1964, 17, 484
- 41/ M.K. BROWN, Y. OKAMOTO - JACS, 1958, 80, 4979
- 42/ L.M. STOCK, M.C. BROWN - Ad. in Ph. org. chem., 1963, 1, 83
- 43/ H.H. JAFFE - Chem. Revs., 1953, 191
- 44/ J.M. WIDOW, R.J. PHILLIPE, Mc HOBBS - JACS, 1957, 1383
- 45/ L.J. BELLAMY, R.L. WILLIAMS - Proc. Roy. Soc., 1960, A254, 119
- 46/ H. DUNKEN, H. FRITZSCHE - Z. chim. Leipzy, 1961, 1, 127
- 47/ H. DUNKEN, H. FRITZSCHE - Z. chim. Leipzy, 1961, 1, 249
- 48/ H. DUNKEN, H. FRITZSCHE - Z. chim. Leipzy, 1962, 2, 345
- 49/ H. FRITZSCHE - Acta. chem. Hung., 1964, 40, 31
- 50/ H. FRITZSCHE - Acta. chem. Hung., 1964, 40, 37
- 51/ H. FRITZSCHE - Ber. Bun. Phys. chem., 1964, 68, 459
- 52/ H. FRITZSCHE - Z. Naturforschs, 1964, 19, 1132
- 53/ H. FRITZSCHE - Z. Physik. Chem., 1964, 43, 154
- 54/ H. FRITZSCHE - Spectro chem. Acta, 1965, 21, 799
- 55/ H. FRITZSCHE - Zh. Prikl. Spect., 1969, 11, 182
- 56/ W.G. SCHNEIDER - J. of chem. Phys., 1955, 23, 26
- 57/ Th. GRAMSTAD - Sp. chem. Acta, 1963, 19, 497
- 58/ K. YATES et F. AGOLINI - Can. J. chem., 1966, 44, 229
- 59/ C. RAO, N. RAMACHANDRA, A.S.N. MURTHY - Dv. Ap. Spet., 1968, 7, 54
- 60/ G. SELLIER, B. WOJTKOWIAK - J. chem. Phys., 1968, 65, 936
- 61/ E.M. ARNETT, P.V.R. SCHLEYER - JACS, 1970, 92, 2365
- 62/ L.J. BELLAMY, R.J. PACE - Sp. chem. Acta, 1971, 27, 705
- 63/ H.C. BROWN - Det. of org. Str. E.A. Braud, F.C. Nachod ed. 1955
chap. 14
- 64/ D.P. EYMAN, D.J. DRAGO - JACS, 1966, 88, 1617
- 65/ M.G. KRISHNA-PILLAI, K. RAMASWAMY, R. PICHAI - Aust. J. chem.,
1965, 18, 1681

- 66/ S. SRIRAMAN, R. SABESAN - J. of M. Struct, 1970, 6(3) 225
67/ Cours de Stat. Descrip. G. CALLOT, Dunod 1965, 324
68/ R. WEST - JACS, 1959, 81, 1614
69/ S. WADA - Bull. Soc. chim. Japan, 1962, 35, 707
70/ TANAKA S. - J. Fish. Res. Bd Canada - 1962 - 19 (6) - 1143
71/ Analytical Advance, 1970, 3(1), 28-30
72/ A. ALLERHAND, P.V.R. SCHLEYER - JACS, 1962, 84, 1322
73/ R.F. REKKER, W.Th. NANTA - Sp. chem. Acta, 1957, 8, 348
74/ D. RABINOVICH - J. chem. Soc., 1970, 1, 11
75/ W.P. HAYES, C.J. TIMMONS - Spect. Chem. Acta, 1968, 24, 323
76/ R. MECKE, K. NOACK - Angew. chem., 1956, 18, 150
77/ M.E. KRONENBERG, E. HAVINGA - Recueil 1965, 84, 17
78/ M.E. KRONENBERG, E. HAVINGA - Recueil 1965, 84, 979
79/ N.L. SILVER, D.W. BOYKIN - J. org. chem., 1970, 35, 759
80/ I.N. JUCHNOVSKI - CR. Acad. Bull. Sci., 1967, 20, 33
81/ R.N. JONES, W.F. FORBES, W.A. MUELLOR, Can. J. chem., 1957, 35, 504
82/ N. FUSON, M.L. JOSIEN, E.M. SHELTON - JACS, 1954, 76, 2526
83/ G.E. LEWIS - Aust. J. chem., 1964, 17, 814
84/ C. LAURENCE, B. WOJTKOWIAK - Bull. Soc. Chim. France, 1971, 9, 3124
85/ M. MARTIN - Thèse Paris 1964
86/ G. GOETHALS - Comm. Personnelles
87/ A. FISHER, B.A. GRIGOR, J. PACKER, J. VAUGHAN - JACS, 1961, 83, 4208
88/ R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER - Spect. Id. of org. Comp. John Wiley
et sons, 1967, 88
89/ M. LILER - Spectr. Acta, 1967, 23, 139
90/ N.F. PHELAN, M. ORCHIN - Chem. Educ., 1968, 45, 634
91/ J.H. BULMAN, A. RADIKE, B.W. MUNDY - JACS, 1942, 64, 2977

