

50376
1973
11

50376
1973
11

Deuxième Thèse :

présentée

**A L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE**

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES



par

Bernard VIDAL

Interaction de pseudo-conjugaison. Etude expérimentale.

Deuxième thèse

INTERACTION DE PSEUDO-CONJUGAISON.

ETUDE EXPERIMENTALE.

Influence d'un groupement alcoyle sur une interaction
de pseudo-conjugaison entre les chromophores benzène et carbonyle.

par

Bernard VIDAL

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur P. GOUDMAND et sous sa direction. Nous le remercions pour nous avoir fait part de ses connaissances scientifiques et pour l'aide qu'il nous a apportée.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur G. LAMATY de l'Université des Sciences et Techniques de Montpellier qui a bien voulu nous conseiller pendant la réalisation de ce travail. L'intérêt qu'il a porté à notre recherche a été pour nous un puissant encouragement.

Que Monsieur le Professeur P. GENESTE de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, qui nous a initié à l'analyse conformationnelle veuille bien trouver ici un témoignage de gratitude.

Enfin, nous tenons à remercier Monsieur P. DECOCK pour sa participation aux divers stades de ce travail et plus particulièrement pour la synthèse et la purification des benzylcétones.

INTRODUCTION

La pseudo-conjugaison concerne l'interaction de deux chromophores non conjugués qui peuvent, en raison de leur position dans l'espace, avoir une influence l'un sur l'autre. Les premiers travaux ont porté sur des dérivés aromatiques aussi ce phénomène a-t-il parfois été désigné par les termes d'"interaction transannulaire"

La pseudo-conjugaison se traduit par la modification des propriétés spectroscopiques de chacun des groupes fonctionnels : le spectre d'absorption ultraviolet ne correspond plus à la superposition des spectres des deux chromophores isolés, de nouvelles bandes peuvent apparaître, des rapports d'intensité peuvent être changés; il ne correspond pas, non plus, au spectre du système où les deux chromophores seraient conjugués.

Cette pseudo-conjugaison a fait l'objet d'un certain nombre d'études mais peu ont été effectuées de manière systématique au sein de séries homologues.

Parmi les premiers travaux concernant l'interaction intramoléculaire de noyaux aromatiques, on relève ceux de P.D.BARTLETT et E.S.LEWIS (1) qui ont porté sur le triptycène. Dans ce type de composés pontés, les noyaux aromatiques sont disposés favorablement pour qu'il y ait recouvrement des orbitales π . Une influence peut ainsi s'exercer d'un cycle à un autre.

La série des cyclophanes étudiée par D.J.CRAM et ses collaborateurs présente des exemples très intéressants d'interaction transannulaire (2). Les paracyclophanes, molécules constituées de deux cycles benzéniques dans des plans parallèles et reliés par deux chaînes aliphatiques en position para, ont soulevé un intérêt considérable, notamment du point de vue spectroscopique. Les bandes d'absorption ultraviolette correspondant à la transition ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ du benzène sont déplacées vers les grandes longueurs d'ondes et sont élargies : ceci s'explique par la déformation des cycles, la distorsion des liaisons et des angles et par les interactions des deux systèmes π . Dans les paracyclophanes à pontages courts, les deux effets interviennent simultanément tandis que pour les pontages plus longs la structure devient moins rigide, l'effet de déformation disparaît mais la pseudo-conjugaison persiste.

C.F.WILCOX (3) a étudié le comportement spectral des doubles liaisons non conjuguées du bicycloheptadiene, tandis que l'interaction azote-carbonyle dans des cycles(4) a surtout retenu l'attention de N.J.LEONARD.

Si un atome d'azote, possédant une paire d'électrons libres est situé favorablement dans une molécule il peut y avoir recouvrement partiel de cette paire d'électrons avec le système π du carbonyle. Le degré d'interaction se mesure en spectroscopie infrarouge par les modifications apportées à la fréquence de vibration de la liaison C=O. Les spectres ultraviolets (4b) présentent, pour certaines de ces molécules, une bande d'absorption qui a été attribuée à une interaction $N \leftrightarrow C=O$ mais dont la nature n'a pas été déterminée. Cette bande est vraisemblablement une bande de transfert de charge.

M.R.BELL et S.ARCHER (4c) ont étudié les possibilités d'interaction entre l' azote et le carbonyle dans des molécules où ces deux groupes ne sont pas situés dans un même cycle.

Un plus grand nombre d'auteurs s'est intéressé à l'influence d'une double liaison ou d'un noyau benzénique sur un carbonyle dans le cas principalement des cétones cyclaniques (5) . L'interaction de pseudo-conjugaison entre les deux chromophores provoque, pour des molécules de structure bien déterminée, une modification de l'intensité du massif correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$. A.LBHART et G.WAGNIER (5g) ont donné une interprétation de ce phénomène. Nous l'expliquerons en détail dans la suite de cet exposé.

Nos travaux expérimentaux ont porté sur l'interaction d'un carbonyle et d'un noyau aromatique dans des structures moins tendues. Nous avons voulu surtout étudier de manière systématique, quelle pouvait être l'influence de l'allongement de la chaîne aliphatique, adjacente à l'un des chromophores, sur la pseudo-conjugaison.

En effet les chaînes aliphatiques peuvent se replier et prendre, pour des longueurs précises, des conformations pseudo-cycliques qui confèrent à certains atomes une réactivité particulière : Ces atomes occupent une position privilégiée au sein de la molécule leur permettant d'intervenir sur un centre fonctionnel. Les travaux effectués jusqu'à présent dans ce domaine, et que nous examinerons plus loin, ont surtout porté sur les propriétés chimiques, notamment les propriétés cinétiques des molécules.

Il nous a paru intéressant d'utiliser la conjugaison de deux chromophores pour étudier spectroscopiquement la géométrie des chaînes. La pseudo-conjugaison entre deux groupes fonctionnels dont la position, l'un par rapport à l'autre, n'est pas complètement figée paraît être une propriété très sensible aux influences stériques exercées par le reste de la molécule.

Pour cette étude expérimentale nous avons choisi les benzylalcoylcétones car dans ces composés les deux chromophores non conjugués sont relativement proches et toute la série homologue peut être accessible par une synthèse nouvelle applicable à chaque terme (6).

Un effet transannulaire n'est possible que si la conformation de la molécule permet la non coplanarité des deux chromophores. Il importe alors d'examiner les effets de l'hyperconjugaison sur les dérivés carbonylés et en particulier son influence sur les positions respectives des groupements carbonyle et aromatiques des benzylalcoylcétones.

1)-STABILISATION DES DERIVES CARBONYLES PAR
HYPERCONJUGAISON.

Les électrons des liaisons C-H ont la possibilité de se délocaliser vers des orbitales insaturées adjacentes (hyperconjugaison). Un méthyle peut être décrit de manière analogue à CN avec un pseudo-atome H_3 ; les pseudo-orbitales π formées à partir des orbitales σ se conjuguent avec celles du système insaturé.

Un phénomène analogue permet de justifier l'existence de la conformation stable non décalée des composés carbonyles. Dans cette conformation étudiée par divers auteurs (7 à 11) il y a éclipse du groupe carbonyle par une liaison C-H ou un groupe alcoyle (Fig. 1). P. GENESTE et G. LAMATY (12) (13) ont développé une idée émise par W. D. COTTE RILL et M. J. T. ROBINSON (14) : la stabilisation provient du fait que l'éclipse permet à des hydrogènes situés en α de se placer en position favorable pour qu'il y ait recouvrement de l'orbitale σ de la liaison C-H avec le système insaturé du carbonyle.

Cette interprétation rend compte d'une manière générale de l'éclipse d'une double liaison par un groupement quelconque. Nous relèverons le cas de divers types de molécules allant du propène au bromure de bromoacétyle (15 à 20).

L'isomère de rotation 2 des composés carbonyles est prépondérant comme l'ont montré les travaux de G. J. KARABATSOS et N. HSI (7). Nous considérerons dans la suite de cet exposé que la liaison $C_{\alpha}^F-C_{\beta}$ de la chaîne aliphatique des alcoylbenzylcétones est préférentiellement en position éclipse par rapport au groupement C=O.

Un problème supplémentaire se pose dans le cas des hydrogènes situés entre le noyau aromatique et la fonction cétone. Rien n'indique à priori qu'ils peuvent s'hyperconjuguer avec le carbonyle plutôt qu'avec le groupement benzénique. Nous étudierons dans le paragraphe suivant ces deux possibilités.

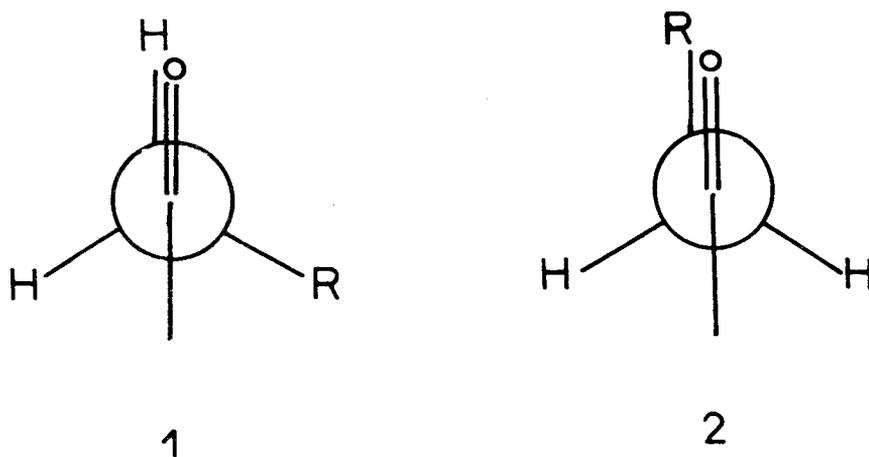


Figure 1 Conformations stables des composés carbonylés

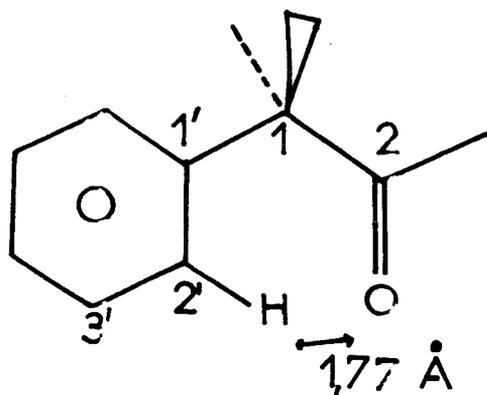


Figure 2 Position de l'oxygène et d'un hydrogène ortho dans une des conformations planes (non favorisée) des benzylcétone.

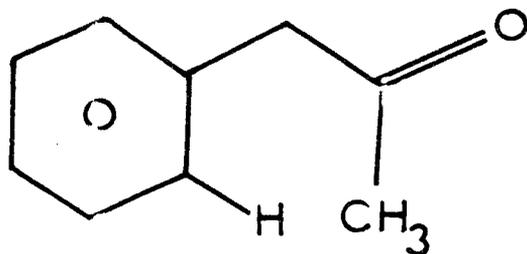


Figure 3 Position du méthyle et d'un hydrogène ortho dans une des conformations (non favorisée) des benzylcétone.

II)- POSITIONS RESPECTIVES DES GROUPEMENTS
CARBONYLES ET AROMATIQUES DES BENZYLALCOYLKETONES.

Il est nécessaire d'examiner quelles peuvent être les conformations stables des groupements carbonyle et benzénique, l'un par rapport à l'autre, puisque l'interaction transannulaire dépend de leur position.

Le facteur déterminant qui intervient sur l'orientation respective des deux groupements est l'hyperconjugaison des "hydrogènes intercalés" entre le noyau aromatique et le carbonyle. Ces hydrogènes s'hyperconjuguent préférentiellement avec le noyau aromatique, puisqu'ils ne participent pas à l'hyperconjugaison avec le carbonyle, comme l'ont établi G. LAMATY et J. P. ROQUE (24) par une étude d'effets isotopiques sur la benzylméthylcétone. Ils sont donc situés de part et d'autre du plan benzénique : la liaison C_1-C_2 tend à éclipser la liaison $C_{11}-C_{12}$, (Fig.2).

La liaison C_1-C_{11} , ne peut éclipser la liaison $C=O$ du fait des interactions répulsives qui s'exercent entre ces deux liaisons d'une part et entre un hydrogène ortho et l'oxygène quand les plans du carbonyle et du benzène sont confondus (Fig.2) (distance 1,77 Å). Pour des raisons analogues la conformation de la figure 3 n'est pas stable. L'ensemble des liaisons $O=C-CH_3$ occupera une position moyenne de moindre interaction, le CH_3 toujours situé plus loin de l'hydrogène ortho que l'oxygène en raison de son encombrement supérieur.

La figure 4 représente une conformation proche de la structure la plus stable, compte tenu qualitativement des barrières de rotation et des répulsions internucléaires. Cette structure est analogue à celle proposée par J. P. ROQUE (24) pour la dibenzylcétone. Si nous calculons la distance entre l'oxygène et le carbone 1' on obtient approximativement 2,5 à 3 Å.

Etant donné la proximité relative de ces deux groupements fonctionnels nous avons voulu vérifier l'existence d'un effet transannulaire et l'influence que peut avoir sur cette interaction l'allongement d'une chaîne aliphatique adjacente au carbonyle.

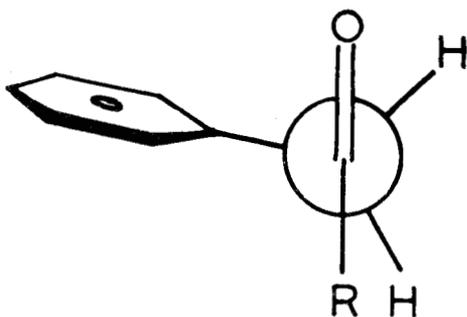


Figure 4 Conformation
des benzyl-n-alcylcétones.

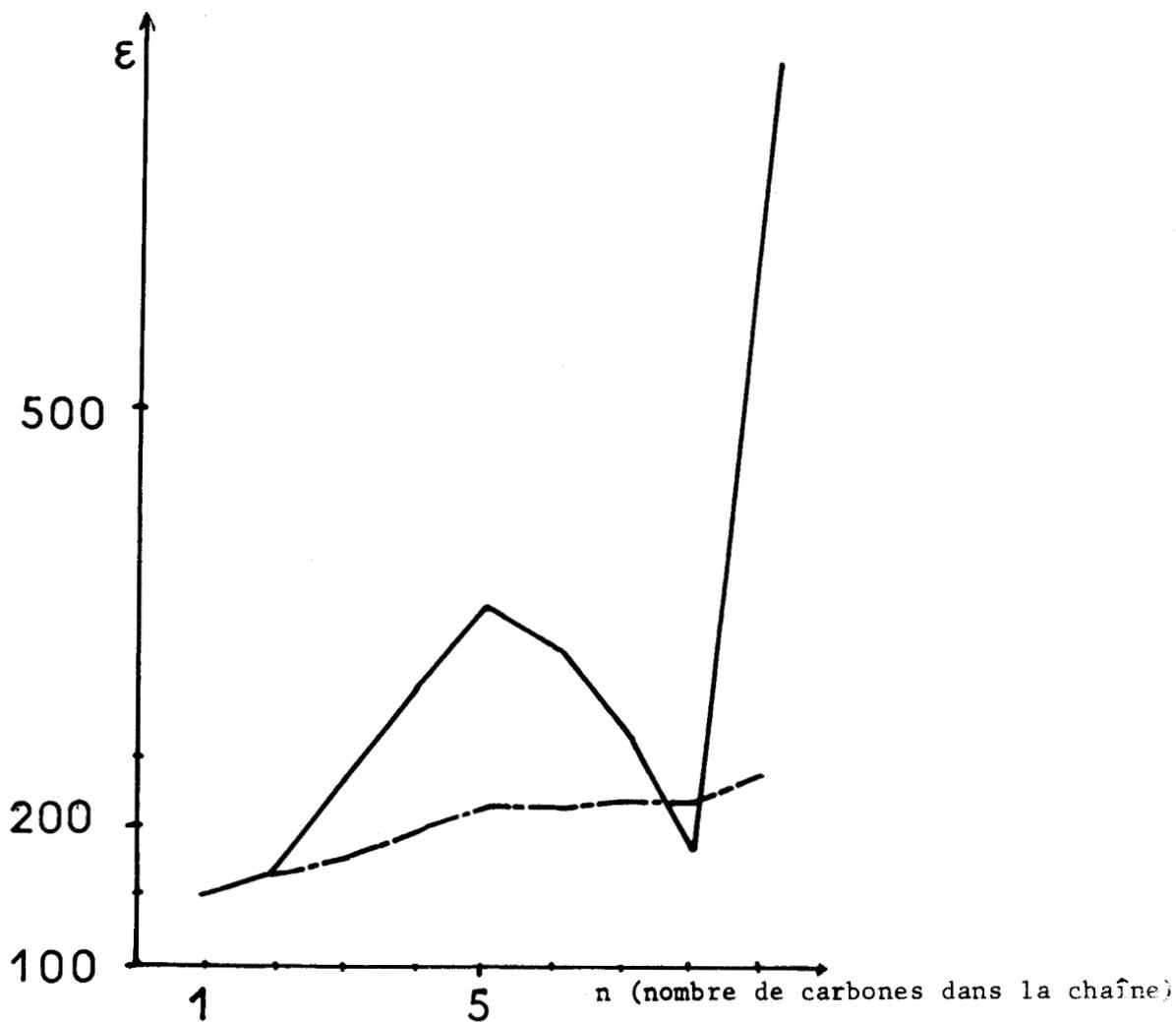


Figure 5 Evolution de ϵ . Traits pleins: benzylcétones; pointillés: méthylcétones. Pour ces dernières les ϵ sont multipliés par 9,554. Solvant: méthanol.



III)- RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Nos travaux ont porté sur une série de 13 benzylalcoylcétone, neuf d'entre elles sont linéaires. Les résultats expérimentaux des spectres d'absorption ultraviolette, étudiés jusqu'à 225 m μ , ont été consignés dans les tableaux I, II, III. Les ϵ (coefficients d'absorption) ont été mesurés au maximum d'absorption.

Les valeurs relatives aux coefficients d'extinction molaire de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des méthylalcoylcétone ont été consignées dans le tableau III. Nous avons effectué les mesures dans les mêmes conditions expérimentales que pour les benzylalcoylcétone. En effet, les ϵ des méthylalcoylcétone, sauf pour les tout premiers termes de la série ne se trouvent pas dans la littérature, et même pour ceux-là les valeurs sont très variables d'un auteur à l'autre.

Dans le tableau I nous avons porté les longueurs d'onde d'absorption en m μ des benzylalcoylcétone étudiées dans deux solvants de polarités différentes (cyclohexane, méthanol). Dans le méthanol la structure du massif de bandes centré sur 286 m μ n'apparaît pas. Les longueurs d'onde ont été relevées au maximum d'intensité, le maximum étant très large il n'est pas possible de le donner avec précision. Le tableau II contient les données relatives au groupement carbonyle des benzylalcoylcétone (bandes situées vers 286 m μ). Pour chaque solvant nous avons porté dans la première colonne les coefficients d'absorption molaire. Nous avons ensuite porté les rapports de ces coefficients pour deux cétones consécutives dans la série linéaire : $\epsilon_{n+1}/\epsilon_n$. Dans le tableau III sont relevés les λ_{\max} et ϵ pour les méthylalcoylcétone.

La figure 5 représente les variations de $\epsilon(\lambda \neq 286 \text{ m}\mu)$ en fonction de l'allongement de la chaîne, dans le méthanol. Nous avons tracé dans la figure 6 les spectres dans le méthanol de quelques unes des benzylcétone linéaires à la même concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ moles par litre et dans la figure 7 les spectres des méthyl, éthyl et octylbenzylcétone aux concentrations respectives de 3,28 - 2,70 et $3,11 \cdot 10^{-3}$ mole/l dans le cyclohexane.

Figure 6 a) Spectres dans le méthanol
des benzyl-n-alcoylcétones par ordre d'absorp-
tion croissante:méthyl,éthyl,propyl,butyl et
pentyl.

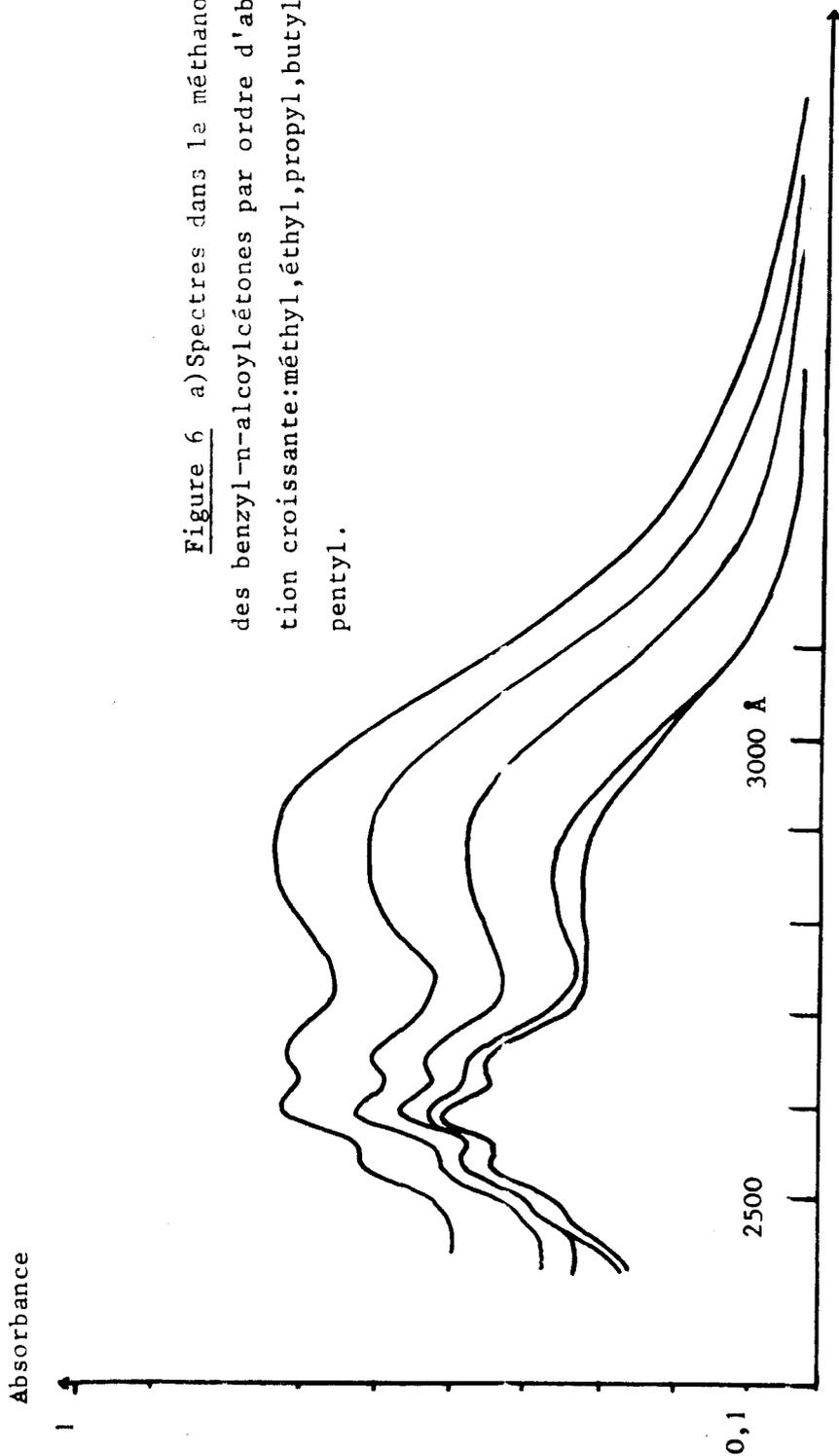
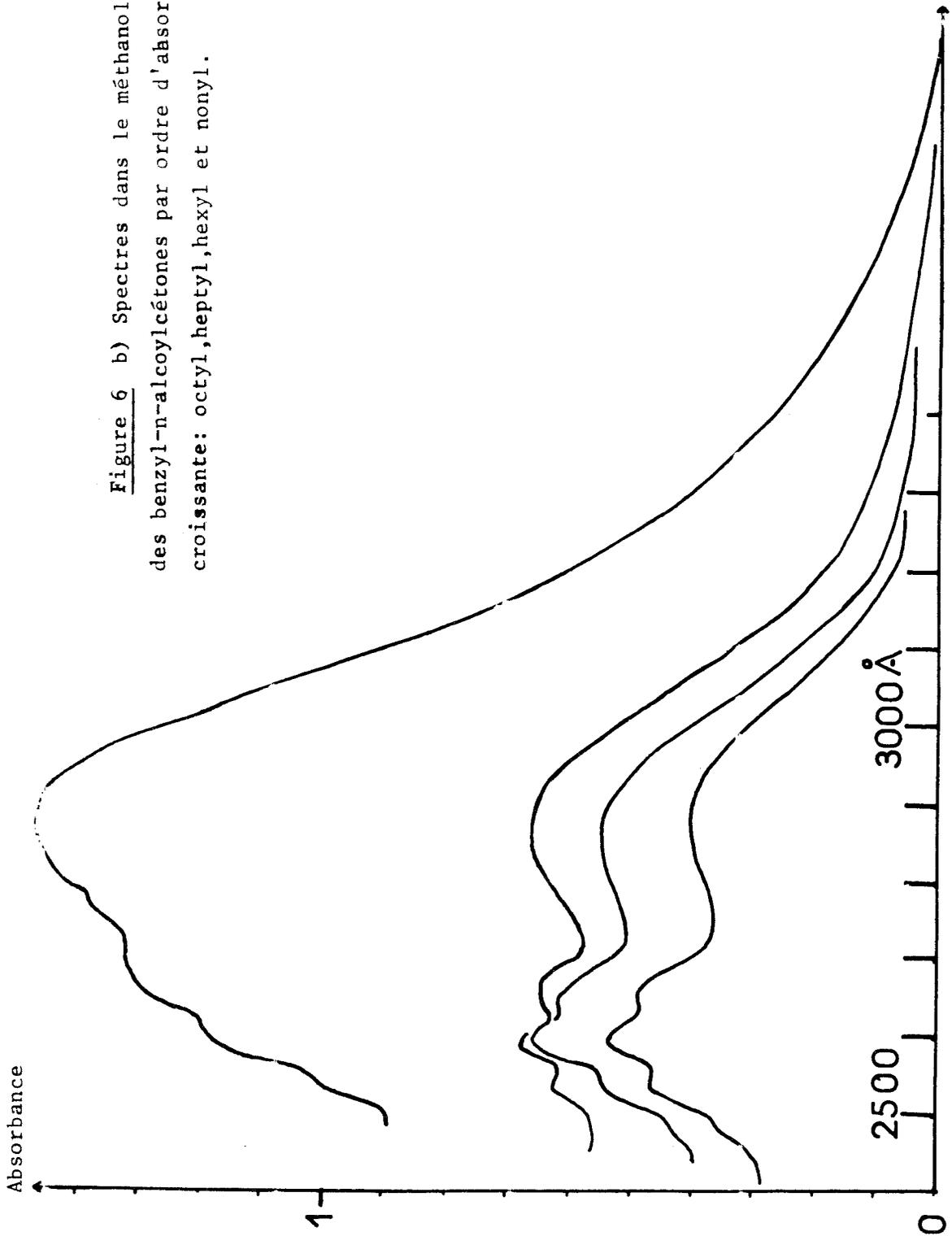


Figure 6 b) Spectres dans le méthanol
des benzyl-n-alcoylcétones par ordre d'absorption
croissante: octyl,heptyl,hexyl et nonyl.



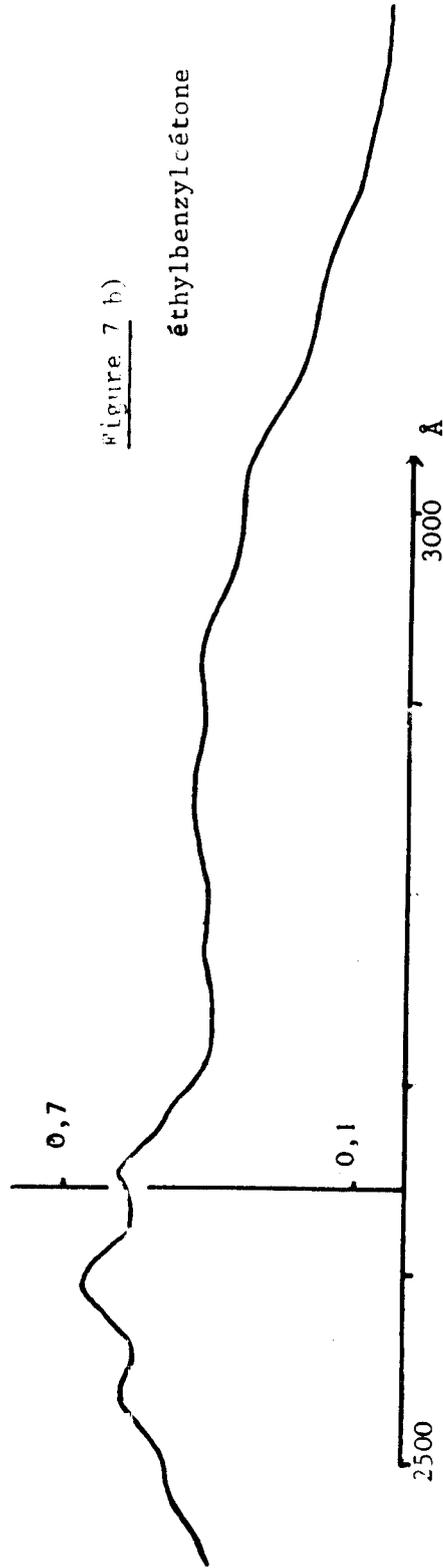
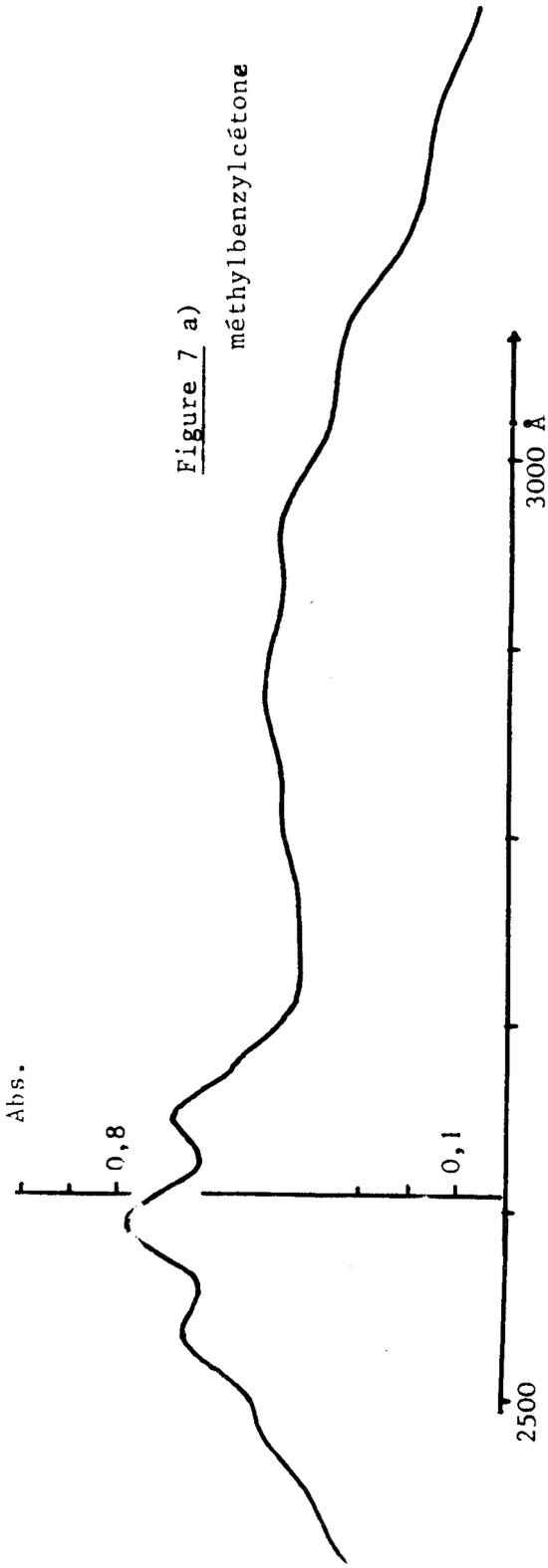


Figure 7 . Spectres dans le cyclohexane.

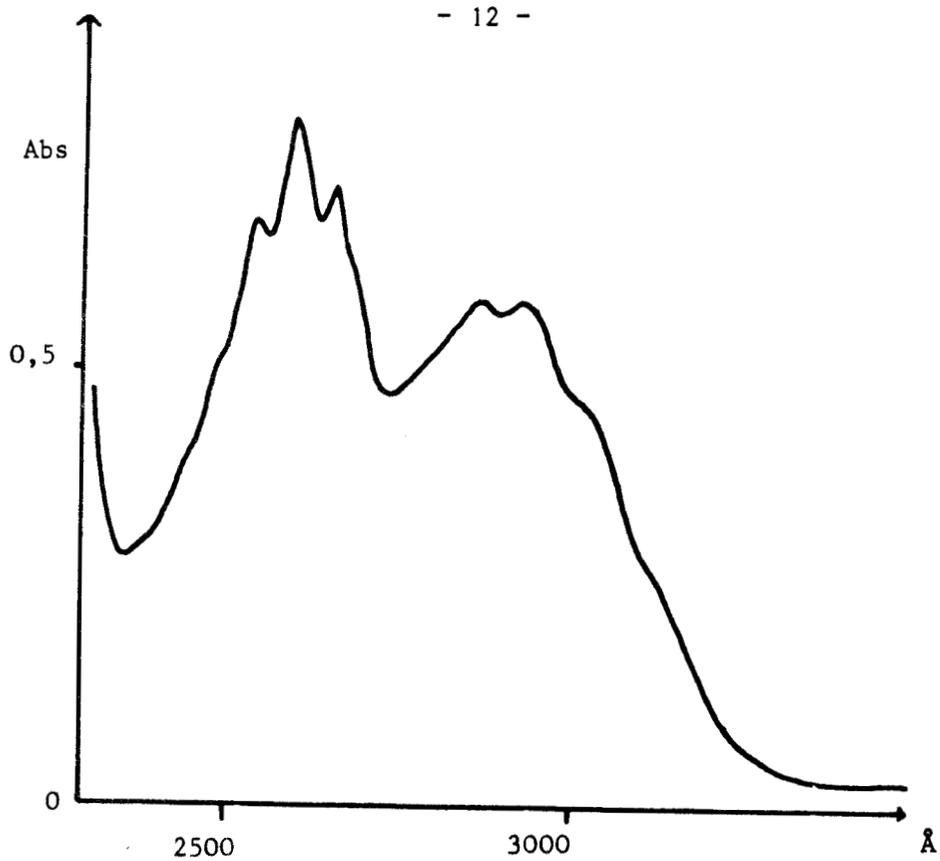


Figure 7 c) octylbenzylcétone.

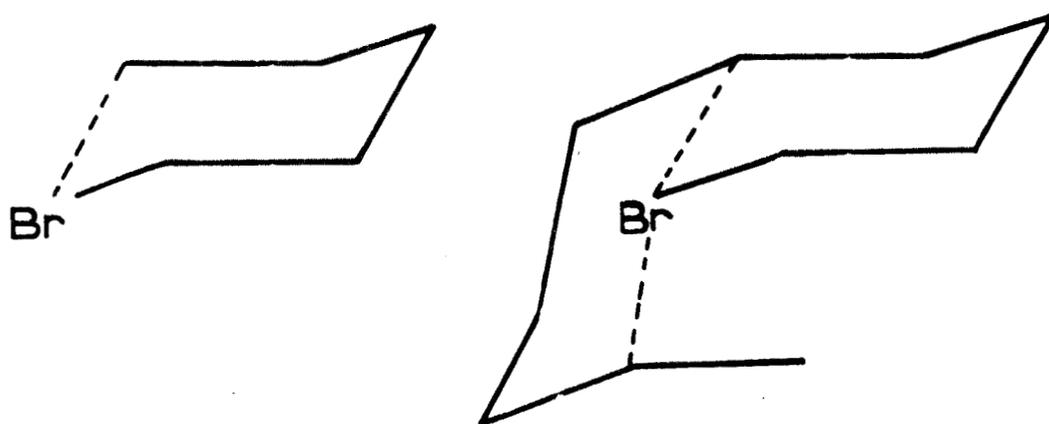


Figure 8 Structure des halogénures d'alcoyle selon J.J.DELPUECH (32)



IV) DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

A) ETUDE DU CHROMOPHORE BENZENIQUE. TRANSITION DU TYPE " ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ " DU BENZENE

Les bandes des benzylalcoylcétones situées autour de 260 μ (transition ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ du benzène) ont une structure vibrationnelle moins marquée que dans le cas du benzène, le substituant peut éventuellement provoquer cette diminution de structure car lorsqu'il est suffisamment complexe l'énergie électronique du noyau peut se convertir plus facilement en énergie vibrationnelle. Il en résulte un élargissement des bandes, puisque la largeur d'un état d'énergie est inversement proportionnelle à la durée de vie de cet état.

Un autre phénomène peut intervenir pour expliquer la résolution du signal ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$: D.J. CRAM et ses collaborateurs (2) ont montré que lorsqu'il y a interaction transannulaire de deux chromophores benzéniques on observe une diminution de la résolution pouvant même aller jusqu'à une perte totale de la structure vibrationnelle. Si l'on considère alors la position bien particulière du carbonyle des benzylalcoylcétones à proximité du nuage d'électrons π du benzène, on peut penser qu'un effet transannulaire est susceptible d'être responsable de l'élargissement des bandes étudiées. En effet l'isopropylbenzylcétone dont on a tout lieu de croire, comme nous l'exposerons plus loin, que les deux chromophores n'interagissent pas, a une structure vibrationnelle plus marquée que ses homologues. Il semble donc que la résolution du système ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ s'explique plus complètement par effet transannulaire que par conversion d'énergie.

La bande 0-0 de l'éthylbenzène et du méthylbenzène est située à 267 μ (25-a) contre 265 μ pour le benzène (25-b). Ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde est normal, il est dû à l'effet inductif du substituant. Le déplacement que nous observons pour les benzylcétones est du même ordre (bande à 266 μ) mais l'effet inductif ne peut l'expliquer dans ce cas qu'en partie. L'effet inductif du groupement CH_3-CO-R est vraisemblablement faible devant celui d'un méthyle ou d'un éthyle du fait de la présence du carbonyle électroattracteur. Par contre ce déplacement bathochrome est sans doute dû à une interaction de pseudoconjugaison. D.J. CRAM (2-a) avait déjà observé

TABLEAU I

Longueurs d'onde d'absorption ultraviolette en $m\mu$ des alcoyles benzyles cétones $\phi\text{-CH}_2\text{-CO-R}$

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



TABLEAU II

Valeurs relatives aux coefficients d'extinction molaire
des benzylalcoylcétone (λ # 286 mμ)

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



TABLEAU III

Spectres des méthylalcoylcétone relatifs à la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($\text{CH}_3\text{-CO-R}$)

R	METHANOL			CYCLOHEXANE		
	λ_{max}	ϵ	$\epsilon_{n+1} / \epsilon_n$	λ_{max}	ϵ	$\epsilon_{n+1} / \epsilon_n$
CH_3	273	15,71,14.....	280	13,51,10.....
C_2H_5	274	17,91,06.....	278	16,41,03.....
n C_3H_7	276	19,01,09.....	282	16,91,14.....
n C_4H_9	275	20,81,09.....	282	19,41,02.....
n C_5H_{11}	276	22,61,00.....	282	19,81,01.....
n C_6H_{13}	278	22,71,01.....	282	20,01,01.....
n C_7H_{15}	274	23,01,00.....	282	20,21,00.....
n C_8H_{17}	277	23,01,10.....	282	20,21,10.....
n C_9H_{19}	275	25,2		279	22,3	



TABLEAU IV

Valeurs relatives aux transitions du type " $n \rightarrow \pi^*$ " de quelques cétones relevées dans la littérature.

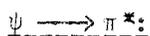
	λ	ϵ	Solvant	Référence
méthyl 4 pentene 4 one 2	: 290 :	80	: isooctane :	39
phényl 3 butanone 2	: 288 :	130	: cyclohexane:	41
méthyl 3 phényl 3 butanone 2	: 296 :	160	: éthanol :	41
méthyl 3 phényl 3 pentanone 2	: 295 :	330	: - :	40
méthyl 4 phényl 4 hexanone 2	: 296 :	260	: - :	40
diphényl 3 3 butanone 2	: 298 :	410	: hexane :	41
diphényl 1 3 acétone	: 294 :	220	: hexane :	41
diphényl 1 1 butanone 2	: 295 :	250	: - :	41



qu'une telle interaction provoque un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la transition $l_{B_{2u}} - l_{A_{1g}}$. Le comportement général des cétones ramifiées quant à cette transition est semblable à celui des cétones linéaires. On constate que les longueurs d'onde relatives à l'isopropylcétone sont en moyenne légèrement inférieures à toutes les autres.

B) ETUDE DE LA TRANSITION $\psi \longrightarrow \pi^*$:

1) Attribution de la bande à 280 $m\mu$ à une transition



L'absorption située aux environs de 280 $m\mu$ se trouve dans la région du spectre où sont habituellement observées les transitions $n \longrightarrow \pi^*$ des cétones ; elle en a le même aspect, étalée sur une centaine de $m\mu$. La position de son maximum est difficile à mesurer, d'ailleurs dans la littérature les longueurs d'onde de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ ne sont données dans les cas les plus favorables qu'à ± 2 ou 3 $m\mu$.

A la transition $n \longrightarrow \pi^*$ des cétones aliphatiques, du fait de son interdiction ne correspondent que des absorptions très faibles de l'ordre de $\epsilon = 10$ à 30. Les valeurs que nous avons relevées pour l'absorption à 280 $m\mu$ des alcoylbenzylcétone sont en moyenne de $\epsilon = 200$ à 300.

On devrait observer pour une transition $n \longrightarrow \pi^*$ pure, un déplacement vers les grandes longueurs d'onde lorsqu'on diminue la polarité du solvant ; ce n'est pas le cas.

Le faible effet inverse parfois observé dans les longueurs d'onde du maximum d'absorption quand on change de solvant ne provient que de l'absence de structure vibrationnelle dans le méthanol ce qui déplace apparemment le maximum.

L'absorption vers 280 $m\mu$ ne peut donc être attribuée à une transition $n \longrightarrow \pi^*$ pure de la fonction C=O. Nous l'attribuerons néanmoins au chromophore carbonyle pour des raisons suivantes :

a) Structure vibrationnelle de la transition.

Cette bande est résolue en structure vibrationnelle dans le cyclohexane (surtout pour les deux premiers termes de la série). Cette structure correspond à celle observée pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ de certains composés carbonylés (29) notamment les aldéhydes (28).

Les nombres d'onde des bandes observées varient linéairement en première approximation, il s'agit donc bien d'une progression. Les défauts de linéarité proviennent de l'anharmonicité du vibrateur. Si l'on tient compte de cette anharmonicité, les nombres d'onde doivent se répartir sur une parabole $\bar{\nu} = -\omega_e x_e (v + 1/2)^2 + \omega_e (v + 1/2) + c$. En supposant l'origine de la progression (bande 0-0) aux bandes de faible intensité 316,0 $\mu\mu$ (méthyle) 311,3 $\mu\mu$ (éthyle) et 312,5 $\mu\mu$ (octyle) on obtient pour les 3 cétones des valeurs de $\omega_e x_e$ comprises dans l'intervalle $43 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ et l'on obtient $1180 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ comme valeur moyenne de ω_e . Cette dernière valeur correspondant à la fréquence d'oscillation de l'état excité du chromophore est comparable à celle retenue pour la liaison C=O dans l'état excité : 1180 à 1200 cm^{-1} (26) (27) (29).

La valeur du produit $\omega_e x_e$ ne varie pas si l'on change l'attribution vibrationnelle car cela revient à faire subir une translation à la droite de BIRGE SPONER sans modifier sa pente. Par contre ω_e croît de quelques dizaines de cm^{-1} chaque fois que l'on change d'une unité cette attribution (1-0, 2-0 etc... au lieu de 0-0 pour la première bande visible de la progression), néanmoins les valeurs obtenues restent toujours compatibles avec celles du C=O; il semble peu probable que l'on ait affaire à une transition du benzène (38).

Le fait que la structure de cette bande soit résolue en une structure analogue à celle de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de nombreux composés carbonylés (28) (29) et qu'elle conduise à une fréquence de vibration similaire nous permet de penser que malgré l'absence des effets de solvants (qui ne sont pas un critère absolu) elle est à rapprocher d'une transition $n \rightarrow \pi^*$.

b) Effet de type transannulaire.

Bien que l'intensité de la bande $n \rightarrow \pi^*$ des composés carbonylés soit de l'ordre $\epsilon = 10-30$ il existe cependant toute une classe de

composés, les cétones β, γ insaturées, qui contient de nombreux exemples de corps dont la bande $n \longrightarrow \pi^*$ est de 10 à 100 fois plus intense. Nous relevons les plus simples dans le tableau IV. Cette bande bien que ne présentant pas toutes les caractéristiques d'une transition $n \longrightarrow \pi^*$ a pu néanmoins y être rattachée. Or, les benzylalcoylcétones que nous étudions sont des composés β, γ insaturés et leur coefficient d'extinction pour les bandes à 2800 Å varient bien pour la plupart de $\epsilon = 150$ à 700 conformément aux données de la littérature pour les cétones de ce type. R.C. COOKSON et N.S. WARIYAR (5-1) ont montré qu'une condition nécessaire pour que l'intensité de l'absorption de la bande " $n \longrightarrow \pi^*$ " soit exaltée est la non coplanarité de la double liaison β, γ et de la liaison carbonyle ; ainsi les cyclopentenones ne présentent pas ces effets car ce sont des molécules planes, plus exactement l'intensification n'est observée que si les orbitales p des atomes b et c ($\overset{d}{C}=\overset{c}{C}-\overset{b}{C}-\overset{a}{O}$) pointent l'une vers l'autre. H. LABHART et G. WAGNIERE (5g) ont montré par le calcul dans le cas de la bicyclo (222) octenone qu'il y avait un recouvrement de l'orbitale p non liante de l'oxygène avec l'orbitale p du carbone c et à un degré moindre avec l'orbitale p du carbone d (ou plus exactement de l'orbitale π de l'état fondamental de la liaison C=O). Sur ces calculs repose l'interprétation du comportement des cétones β, γ insaturées.

L'intensité de l'absorption à 2800 Å est exaltée par le fait que ce n'est alors plus une véritable transition $n \longrightarrow \pi^*$ interdite qui se produit. La transition qui intervient est une intercombinaison de la transition interdite $n \longrightarrow \pi^*$ avec une transition de transfert de charge, permise, d'un électron des doubles liaisons C=C vers l'orbitale π antiliante du C=O (5-n).

La condition pour qu'il y ait perturbation de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ par la transition de transfert de charge est que l'orbitale dont provient la transition de transfert de charge doit recouvrir à la fois l'orbitale p non liante de l'atome d'oxygène et l'orbitale π du groupe carbonyle. Ainsi l'absorption à 280 m μ des cétones β, γ insaturées est due à la transition d'un électron d'une orbitale ψ mélangée jusqu'à l'orbitale π antiliante du C=O. L'orbitale ψ s'explique comme étant la combinaison $\psi = ap(o) + b\phi$ où p(o) est l'orbitale non liante de l'atome d'oxygène et ϕ l'orbitale "donneur" à partir de laquelle se fait le transfert de charge.

Les études de cet effet n'ont porté principalement que sur des molécules où le groupement cétonique est fixé sur un cycle ce qui oriente de manière déterminée les orbitales et permet le recouvrement, or notre travail porte sur des cétones acycliques. Nous avons relevé dans le tableau IV quelques valeurs éparses trouvées dans la littérature, on peut penser que du fait des barrières de rotation que nous avons évoquées la position privilégiée du groupement carbonyle situé au-dessus du nuage d'électrons π du benzène permet effectivement une interaction transannulaire.

2) Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique :

L'examen du tableau de résultats ainsi que celui de la figure 5 indique que le coefficient d'extinction molaire n'est pas constant en fonction de l'allongement de la chaîne ; son comportement est analogue dans le méthanol et le cyclohexane. Il croît (méthanol) de la méthylcétone ($\epsilon = 150$) jusqu'à la pentylcétone ($\epsilon = 360$) décroît ensuite jusqu'à l'octylcétone pour croître à nouveau pour la nonylcétone ($\epsilon = 730$). Ce comportement paraît surprenant à priori, aussi convient-il d'examiner les différents facteurs qui permettent à la chaîne de modifier la valeur du coefficient d'extinction du groupement carbonyle.

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

Les effets électroniques n'interviennent que pour les premiers termes de la série, et peuvent être considérés comme identiques pour des chaînes supérieures à deux carbones. Il est évident que dans les cas extrêmes de l'heptyl, octyl ou nonylcétone les effets inductifs de la chaîne sur le carbonyle sont du même ordre. La seule variante est la longueur. Seule, une influence stérique peut intervenir. Etant donné la structure particulière des benzylalcoylcétones où le C=O occupe une position privilégiée par rapport au benzène, il est probable que des conformations particulières de la chaîne peuvent apporter des perturbations au niveau de ces deux chromophores. Il convient donc d'examiner la stéréochimie des chaînes aliphatiques et le type d'influence qu'elles peuvent avoir sur un centre fonctionnel, en particulier dans le cas des benzylalcoylcétones.

a) Stéréochimie des chaînes aliphatiques.

La stéréochimie des chaînes aliphatiques et son influence sur les propriétés d'un centre fonctionnel adjacent retenait déjà l'attention de P. FRANKLAND en 1899 (30). Cet auteur introduisait pour la première fois la notion de repliement de chaîne.

J.J. DELPUECH (31) se basant sur la réactivité des halogénures d'alcoyle envisage qu'à l'intérieur de la cage de solvatation la chaîne présente une conformation cyclique à six éléments car c'est la conformation la plus compacte qui ne provoque aucune tension. Le méthyle terminal peut, par l'intermédiaire d'une telle structure cyclique pour une longueur de six carbones s'approcher de la liaison C-X et gêner la réaction. En effet, d'une manière générale le méthyle terminal est plus mobile que l'ensemble de la chaîne. Pour des longueurs plus importantes un deuxième cycle peut se former créant une structure du type cis-décalinique. Le dixième atome de carbone peut alors intervenir sur le centre réactionnel. L'auteur constate une augmentation de l'énergie d'activation pour les deux halogénures impliqués. Pour une chaîne de plus de six éléments, ou de plus de dix, la "rigidification" du sixième atome de carbone, ou du dixième, en une structure cyclique stable libère l'espace autour du centre réactionnel. (fig 8 ,page 12)

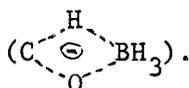
J.F.J. DIPPY (32) et H.A. SMITH (33) ont mis en évidence que, par l'intermédiaire d'une structure cyclique à six éléments, un proton situé en γ d'une fonction carboxylate pouvait interagir avec celle-ci. (fig 9) (page 2). H.A. SMITH a montré dans des réactions de saponification qu'à partir de l'acide butyrique un tel repliement de chaîne protège la fonction carboxylate d'une attaque éventuelle.

Dans le cas des cétones la transposition de MAC LAFFERTY (34) en spectrographie de masse, et les réactions photochimiques du type II de NORRISH (35) mettent en évidence l'existence d'un cycle à six chaînons stériquement favorable à l'abstraction d'un hydrogène γ .

Dans un travail précédent (36) nous avons étudié l'influence de la longueur de la chaîne sur la réactivité des cétones aliphatiques non ramifiées vis à vis de l'ion borohydrure. L'étude cinétique de cette ad-

dition nucléophile a permis de mettre en évidence un ralentissement important de la vitesse de la réaction lorsqu'on allonge une chaîne aliphatique de 2 à 3 carbones alors que le ralentissement est très faible quand on passe d'une chaîne de 3 carbones à 4 carbones.

L'effet inductif s'est avéré insuffisant dans l'interprétation des grandeurs cinétiques. Les résultats expérimentaux de la plupart des molécules ont pu s'interpréter en termes d'effets stériques et hyperconjugatifs qui s'ajouteraient à l'effet inductif. Nous avons établi que dans l'état initial de la réaction se forme un système cyclique (fig 10) du type cyclohexanique conformément à la règle des six de M.S. NEWMAN(42). Cette forme cyclique confère aux protons situés en γ une position leur permettant d'intervenir sur le centre fonctionnel. Ils apportent ainsi une gêne stérique au déroulement de la réaction, rendant plus difficile, notamment, le passage d'une hybridation sp_2 ($C=O$) à sp_3 ($CHOH$) du fait du caractère volumineux de l'état de transition



Nous n'avons constaté que peu de changement de réactivité lorsqu'on passe d'une chaîne de 3 à 4 carbones. Effectivement, la structure cyclique reste encore possible.

Ces travaux ont depuis été confirmés par les résultats de J.P. ROQUE (24). Cet auteur a étudié l'effet d'allongement de la chaîne des cétones aliphatiques sur la réactivité vis à vis de l'ion sulfite. Il constate une diminution de réactivité, pour un allongement de la chaîne de 2 à 3 carbones, analogue à celle que nous avons observée dans le cas de BH_4^- , et la stabilisation de l'effet pour des longueurs supérieures.

b) Cas particulier des benzylalcoylcétones.

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

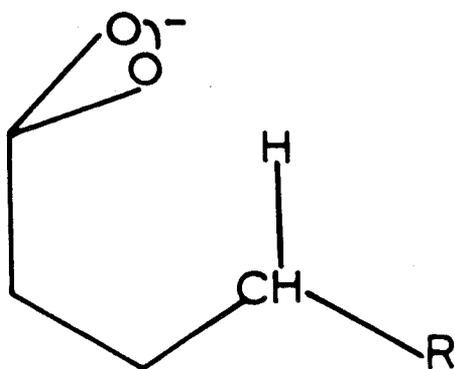


Figure 9 Structure des acides aliphatiques selon DIPPY (33) et SMITH (34).

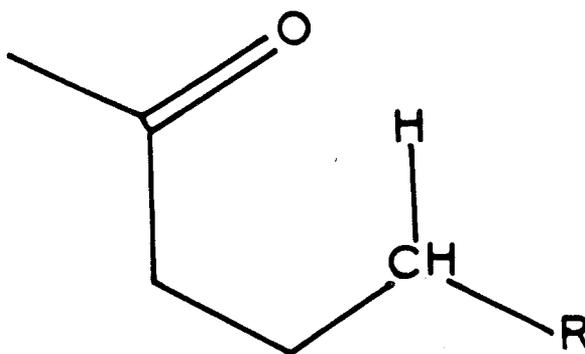
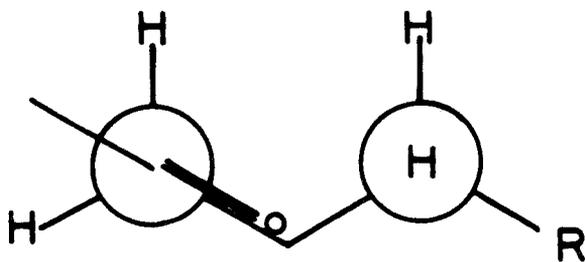


Figure 10 Conformation cyclique des n-alcylcétone en projection de Newman et en formule semi-développée.

a) $R = H$, b) $R = CH_3$, c) $R = C_2H_5$.



Quand un proton ou un méthyle terminal vient à proximité de l'oxygène du C=O il repousse son nuage électronique vers l'orbitale de transfert de charge augmentant ainsi le moment de transition.

La transition $\psi \longrightarrow \pi^*$ a un certain caractère $n \longrightarrow \pi^*$, or le transition $n \longrightarrow \pi^*$ est interdite en raison de la symétrie locale du groupement carbonyle. L'interaction stérique de la chaîne en perturbant cette symétrie locale lève une partie de l'interdiction correspondant au caractère $n \longrightarrow \pi^*$ (25-c). Cet effet n'est plus négligeable comme dans le cas des dialcoylcétones car le C=O du fait de sa position particulière ne peut échapper à l'action mécanique de la chaîne.

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

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

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

Le passage d'une chaîne de un carbone à une chaîne de deux carbones provoque dans le cas des benzylalcoylcétones une variation du coefficient d'absorption telle que $\epsilon_{n+1}/\epsilon_n = 1,13$ dans le méthanol et 1,19 dans le cyclohexane analogue à celle observée pour les méthylalcoylcétones : 1,14 et 1,21. On ne relève donc pour les deux premiers termes de la série aucun comportement particulier spécifique aux benzylcétones. Une influence stérique ne pouvant être envisagée pour une telle longueur de chaîne la variation de ϵ n'est attribuable qu'aux effets électroniques.

Lorsqu'on passe du deuxième au troisième carbone le rapport $\epsilon_{n+1}/\epsilon_n$ pour les benzylcétones est de 1,38 et 1,40 dans les deux solvants alors que pour les méthylcétones il n'est que de 1,06 et 1,03 soit

une différence d'environ 30%. Cette différence s'explique par l'importance que peut prendre un hydrogène γ dans les benzylcétones vis à vis de l'oxygène. Du fait de la conformation "pseudo-cyclique" à six éléments de la chaîne un proton γ peut, comme nous l'avons envisagé plus haut, venir à proximité de l'oxygène perturber la symétrie locale du carbonyle et repousser le nuage électronique vers le benzène. En effet pour l'isomère de rotation prépondérant (isomère 2) le noyau d'un proton en γ serait à environ $1,7 \text{ \AA}$ du noyau de l'oxygène, il peut même s'en approcher de 1 \AA par libre rotation autour de $C_1 - C_2$ (fig 10-a). L'intervention de la chaîne modifie les positions respectives des deux chromophores, le recouvrement n'est alors plus le même entre les orbitales n , π_ϕ et $\pi_\phi, \pi^*_{C=O}$.

Dans les méthylalcoylcétones une structure cyclique est bien présente (36) mais elle ne peut avoir une influence aussi importante que dans le cas des benzylcétones : d'une part aucun effet transannulaire n'intervient, d'autre part la symétrie locale du carbonyle est moins perturbée en raison de la plus grande possibilité qu'à ce groupement de fuir l'action mécanique de la chaîne. Il s'en suit que la formation de structures cycliques dans les méthylalcoylcétones est difficilement perceptible par l'étude des variations de ϵ . On peut tout au plus observer un accroissement de cette grandeur avec l'augmentation du nombre de carbones.

Pour les benzylcétones ϵ croît régulièrement pour une chaîne en C_4 et une chaîne en C_5 . La conformation stable pour une chaîne en C_4 est toujours le pseudo cycle à six éléments avec rejet vers l'extérieur du méthyle terminal (fig 10-b). Cependant la libre rotation encore possible de ce méthyle terminal permet une perturbation plus importante de l'oxygène (H en γ remplacé par CH_3 en γ). Pour une chaîne en C_5 il se passe le même phénomène et la perturbation est ici apportée par un groupement éthyle en γ encore plus volumineux.

La diminution de ϵ lorsqu'on passe à une chaîne à 6 carbones peut s'expliquer par la formation d'un deuxième pseudo cycle à 6 éléments comparable à la structure "pseudo-décalinique" des halogénures aliphatiques envisagée par J.J. DELPUECH (31-g) (fig 11). Contrairement au cycle précédent qui amenait un proton en γ à proximité de l'oxygène la

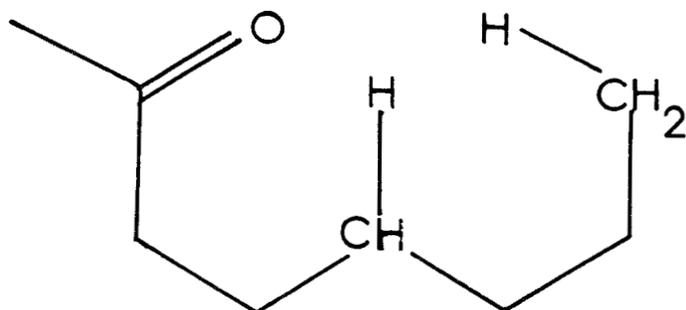


Figure 11 Conformation pseudocyclique de la benzylhexylcétone.

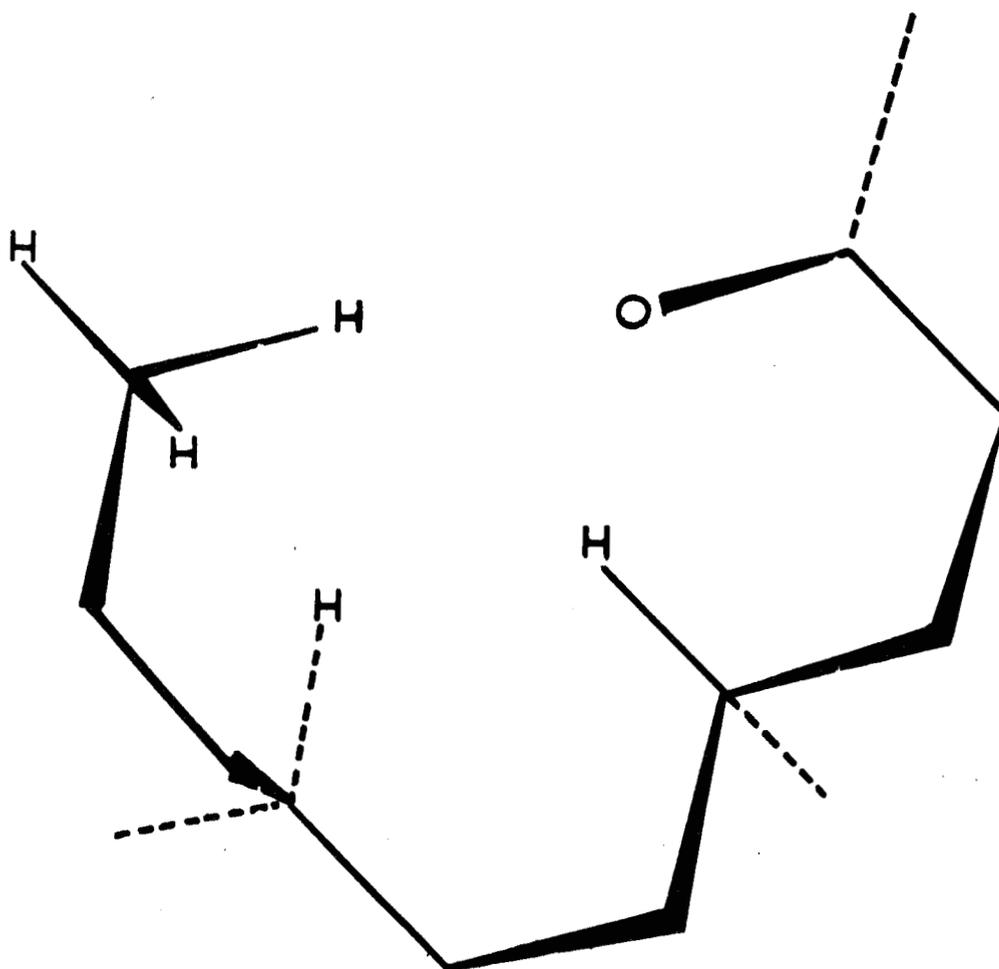


Figure 12 Conformation pseudocyclique de la benzylnonylcétone.



formation de ce deuxième cycle ne peut entraîner une augmentation de la gêne stérique car il stabilise loin du C=O l'élément de chaîne non inclus dans le premier cycle et élimine une partie de l'influence que cet élément pouvait avoir sur l'oxygène. Le méthyle terminal loin du centre fonctionnel ne peut guère avoir d'influence. Il est donc normal que la perturbation locale de l'oxygène diminue pour une chaîne à 6 carbones.

Pour la benzylheptylcétone, si l'on admet toujours la formation de structures à 6 éléments, le méthyle terminal est rejeté hors des cycles dans la conformation la plus stable, comme le méthyle C₄ l'était lui-aussi. Dans sa libre rotation le méthyle C₄ pouvait venir perturber le carbonyle, amenant ses hydrogènes jusqu'à quelques fractions d'Å de l'oxygène. Les hydrogènes du méthyle C₇ peuvent s'approcher par libre rotation autour de C₅ - C₆ jusqu'à environ 2 Å du carbonyle ; ils ne peuvent donc le perturber autant que le faisait le méthyle C₄. Toutefois ce qui est plus important que la perturbation possible de C(7)H₃ au niveau du C=O c'est la gêne stérique que peut apporter ce groupement méthyle au niveau des H en γ avant d'atteindre l'oxygène. Il peut repousser les H_γ du premier cycle provoquant ainsi en partie son ouverture. Ayant la possibilité d'approcher plus près des H_γ (à quelques fractions d'Å) que de l'oxygène sa perturbation sur les H_γ sera plus importante que son interaction sur le C=O : il détruit donc en partie le premier cycle qui apportait une gêne au carbonyle sans introduire une gêne correspondante à ce niveau.

Le passage d'une chaîne en C₆ à une chaîne en C₇ peut donc provoquer une diminution de la perturbation globale de la chaîne sur le carbonyle et entraîner la diminution de ε .

Pour une chaîne en C₈ le phénomène de destruction de cycle amorcé par le méthyle de la chaîne C₇ devient beaucoup plus important du fait de la rotation d'un groupement éthyle plus volumineux autour de la liaison C₅ - C₆, groupement non encore stabilisé en un 3ème cycle. L'ouverture du premier cycle est plus complète ou plus exactement l'éthyle terminal empêche la formation d'une structure ordonnée. La chaîne peut prendre alors une infinité de conformations statistiquement indéterminées sans intervenir plus particulièrement au niveau du carbonyle. Ceci explique la valeur faible de ε

inférieure à celle obtenue pour C_3 où seule intervient la perturbation d'un proton γ .

L'adjonction d'un carbone supplémentaire provoque un brusque accroissement de ϵ impliquant une forte contrainte stérique pour cette longueur de chaîne. La chaîne se stabilise sous forme de trois cycles. Ce phénomène est analogue à celui observé lorsqu'on passe de C_5 à C_6 où le sixième carbone stabilise les deux chaînons précédents (C_4 et C_5) non compris dans le premier cycle, diminuant la perturbation qu'ils provoquent. Le dernier méthyle (C_9) stabilise les carbones C_7 et C_8 en un nouveau cycle, les empêchant de perturber les protons γ et de détruire la structure cyclique ordonnée. Les hydrogènes du méthyle terminal, dans cette structure, sont à environ $2 - 2,5 \text{ \AA}$ de l'oxygène. La structure à trois cycles doit avoir une très grande élasticité en raison de sa longueur ce qui rend très mobile le méthyle terminal. La direction d'approche vers l'oxygène est voisine de l'axe du carbonyle par simple rotation autour de $C_6 - C_7$. La perturbation est alors apportée par l'ensemble du carbone et de ses trois hydrogènes. Le méthyle C_9 du fait de sa grande mobilité peut intervenir en direction du carbonyle avec tout le poids de la chaîne derrière lui et c'est cette action mécanique de l'ensemble de la chaîne qui provoque une perturbation beaucoup plus importante que dans les cas précédents, au niveau du carbonyle (fig 12).

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

Nous avons poursuivi ce travail par l'étude du comportement de chaînes ramifiées. Cette étude a porté sur le s -butyl, l' i sobutyl, la t -butyl et l' i sopropylbenzylcétone.

Les trois premières présentent des absorptions du même ordre que celles des benzylcétone à chaîne linéaire. Le comportement de l' i sobutyle confirme l'hypothèse d'un repliement de chaîne et la possibilité de formation de pseudo cycle. Les hydrogènes en γ appartenant à deux méthyles

peuvent intervenir au niveau de l'oxygène alors que pour la propylcétone, il n'y a qu'un seul méthyle.

En outre, les hydrogènes des deux groupements terminaux peuvent intervenir simultanément de part et d'autre du C=O. Il faut donc s'attendre à une perturbation plus importante dans le cas de l'isobutyle ce qui est vérifié expérimentalement.

Pour la butyle secondaire, nous constatons que l'introduction d'un méthyle en α provoque une diminution du coefficient d'absorption molaire puisque, malgré la possibilité de formation d'un pseudo cycle, la valeur observée n'est que de $\epsilon = 165$ contre respectivement 235 et 340 pour la propyle et l'isobutyle. Ce résultat est surprenant et nous avons voulu vérifier si l'introduction d'un méthyle en α pouvait à elle seule entraîner une telle diminution de ϵ .

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

Il faut remarquer qu'en infrarouge la fréquence d'oscillation du C=O pour toutes les cétones étudiées se trouve aux environs de 1710cm^{-1} alors que pour l'isopropyle seule cette fréquence est de 1735cm^{-1} indiquant une plus grande liberté du C=O. Ceci confirme l'absence d'interaction transannulaire ; en effet N.J. LEONARD (37) a constaté que la fréquence d'oscillation des liaisons C=O augmentait quand l'interaction transannulaire diminuait.

L'absence d'interaction ne peut provenir que d'un changement dans la conformation de la molécule. Il n'y a que trois conformations possibles qui permettent aux deux chromophores de n'avoir aucune interaction. Dans les deux premières, le carbonyle serait situé dans le plan du benzène

et le recouvrement des orbitales n, π est alors nul. Mais nous avons précédemment rejeté cette solution pour des raisons d'encombrement stérique.

La troisième conformation est celle où le plan du carbonyle et des liaisons $C_1 - C_1 - C_2$ est perpendiculaire à celui du noyau aromatique. L'oxygène se trouve situé "au-dessus" du $C=O$, l'orbitale n pointe vers les orbitales p des carbones du benzène : il peut y avoir recouvrement ; par contre les orbitales p participant à la double liaison π du carbonyle ne peuvent se recouvrir avec les orbitales p du benzène car elles sont orthogonales. Dans ce cas la transition de transfert de charge ne peut avoir lieu.

La conformation de la chaîne ramifiée est telle que l'un des méthyles éclipe le carbonyle comme l'a montré J.P. ROQUE dans le cas de la di-isopropylcétone (24-a). Nous ne voyons toutefois pas ce qui provoque ce changement de conformation par rapport aux autres homologues. Pour la tertio-butyle et la *s*-butyle cette modification ne semble plus être que partiel-

CONCLUSION

L'étude spectrochimique des benzylalcoylcétones nous a permis de mettre en évidence un effet d'interaction du type "transannulaire" entre les deux chromophores non conjugués.

La bande située vers 280 μ a pu être attribuée à une transition $\psi \longrightarrow \pi^*$ mélange de la transition $n \longrightarrow \pi^*$, interdite, et de la transition de transfert de charge, permise, d'un électron π des doubles liaisons C=C vers l'orbitale π du C=O.

L'allongement de la chaîne aliphatique provoque d'importantes variations du coefficient d'extinction molaire qui passe, dans le méthanol, pour la méthylcétone de 150 à 730 pour la nonylcétone. Cet allongement s'explique par une organisation particulière de la chaîne. Certaines de ces conformations permettent la perturbation de la symétrie locale du carbonyle levant partiellement l'interdiction sur le caractère $n \longrightarrow \pi^*$ de la transition $\psi \longrightarrow \pi^*$, et repoussent aussi le nuage électronique du C=O vers l'orbitale de transfert de charge ; ces deux influences concourent toutes deux à l'accroissement du coefficient d'extinction molaire.

Nous avons pu mettre en évidence la formation de plusieurs pseudo cycles à six éléments qui confèrent aux protons situés en γ , ζ et η une position leur permettant d'intervenir au niveau du chromophore carbonyle.

Une telle géométrie, correspondant à une répartition non statistique de la chaîne, est en accord avec les données de la littérature. Ces résultats rejoignent ceux que nous avons obtenus dans de précédents travaux sur la structure des méthyl-n-alcoylcétones ; ils confirment l'hypothèse que nous avons émise concernant l'interaction d'un proton en γ du C=O avec ce centre fonctionnel dans les réactions d'addition nucléophile de l'ion BH_4^- .

VI)- PARTIE EXPERIMENTALE

Les benzylalcoylcétones ont été préparés de deux manières différentes soit à partir du cycloheptatriène 1,3,5 soit par une préparation organocadmiène. Ces deux méthodes ont été décrites par P. DECOCK (6)*.

Les méthylalcoylcétones nous ont été aimablement fournies par Monsieur le Professeur CHASTRETTE.

Toutes les cétones ont été purifiées par chromatographie préparative sur Variqon Aerograph 700, en utilisant dans un premier cycle une colonne DEGS 30% 20' x 3/8" W 45/60 puis une colonne de versamide 20% 10' x 3/8" W 60/80.

Les cétones préparées par deux méthodes de synthèse différentes et n'utilisant pas les mêmes produits réactionnels ont donné des spectres identiques.

Les spectres d'absorption ultraviolets ont été enregistrés sur spectrophotomètre Jouan DF 170 et quelques uns d'entr'eux sur Perkin Elmer 137 U V.

Nous remercions Monsieur P. DECOCK d'avoir bien voulu effectuer la synthèse de ces produits.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P.D. BARTLETT et E.S. LEWIS, J.Am.Chem.Soc. 72,1005 (1950)
- (2) a) D.J. CRAM, N.L. ALLINGER et H. STEINBERG, J.Am.Chem.Soc.,76,6132 (1954)
b) D.J. CRAM et H. STEINBERG, J.Am.Chem.Soc.,73,5691 (1951)
c) K.C. DEWHIRST et D.J. CRAM, J.Am.Chem.Soc.,80,3115 (1958)
d) D.J. CRAM et K.C. DEWHIRST, J.Am.Chem.Soc.,81,5963 (1959)
- (3) C.F WILCOX, S. WINSTEIN et W.G. MC MILLAN, J.Am.Chem.Soc.,82,5450 (1960)
- (4) a) N.J. LEONARD, Record chem.progr.,17,243 (1960)
b) N.J. LEONARD et M. OKI, J.Am.Chem.Soc.,77,6241 (1955)
c) M.R. BELL et S. ARCHER, J.Am.Chem.Soc.,82,151 (1960)
- (5) a) N.J. LEONARD et F.H. OWENS, J.Am.Chem.Soc.,80,6039 (1958)
b) R.C. COOKSON, R.R. HILL et J. HUDEC, Chem.Ind.,589 (1961)
c) S. WINSTEIN, L. DE VRIES et R. ORLOSKI, J.Am.Chem.Soc.,83,2021 (1961)
d) P.D. BARTLETT et B.E. TATE, J.Am.Chem.Soc.,78,2473 (1956)
e) J. MEINWALD, S.L. EMERMAN, N.C. YANG et G. BUCHI, J.Am.Chem.Soc.,77,4402 (1955)
f) C.H DEPUY et P.R. STORY, J.Am.Chem.Soc.,82,627 (1960)
g) H. LABHART et G. WAGNIERE, Helv.Chim.Acta.,42,2219 (1959)
h) W.B. BENNET et A. BURGER, J.Amer.Chem.Soc.,75,84 (1953)
i) H. BIRNBAUM, R.C. COOKSON et N. LEWIN, J.Chem.Soc.,1224 (1961)
j) R.C. COOKSON et N. LEWIN, Chem.and.Ind.,(1956) 984
k) R.B. WOODWARD et E.G. KOVACH, J.Amer.Chem.Soc.,72,1009 (1956)
l) R.C. COOKSON et N.S. WARIYAR, J.Chem.Soc.,2302 (1956)
m) R.C. COOKSON et S. MACKENZIE, Proc.Chem.Soc.,423 (1961)
n) S.F. MASON, J.Chem.Soc.,3285 (1962)
o) R.C. COOKSON, J.Chem.Soc.,282 (1954)
p) R.C. COOKSON et S.H. DANDEGAONKER, J.Chem.Soc.,352 (1955)

- q) R.C. COOKSON et J. HUDEC, J.Chem.Soc.,429 (1962)
- (6) a) R. DRAN, P. DECOCK et B. DECOCK LE REVEREND, C.R.Acad.Sci.,19,1664 (1971)
b) P. DECOCK thèse de spécialité, LILLE 1972
- (7) G.J. KARABATSOS et N. HSI, J.Amer.Chem.Soc.,87,2864 (1965)
- (8) C. ROMERS et J.E.G. CREUTZBERG, Rec.Trav.Chim.Pays Bas,75,331 (1956)
- (9) R.J. ABRAHAM et J.A. POPLÉ, Mol.Phys.,3,609 (1960)
- (10) S.S. BUTCHER et E.B. WILSON Jr. J.Chem.Phys.,40,1671 (1964)
- (11) H.C. BROWN, J.H. BREWSTER et H. SHECHTER, J.Amer.Chem.Soc.,76,467 (1954)
- (12) P. GENESTE, Thèse Montpellier 1967
- (13) P. GENESTE et G. LAMATY, Bull.Soc.Chim.Fr.,669 (1968)
- (14) W.D. COTTERRILL et M.J.T. ROBINSON, Tetrahedron Letters.,26,1833 (1963)
- (15) D.R. HERSCHBACH et L.C. KRISHER, J.Chem.phys.,28,728 (1958)
- (16) W.G. DAUBEN et K.S PITZER dans "Stéric effect in organic chemistry"
chez M.S. NEWMAN, John WILEY and sons NEW YORK 1956, P 8
- (17) L. PIERCE, Bull.Am.Phys.Soc.,1,198 (1956)
- (18) K.M. SINNOT, Bull.Am.Phys.Soc.,1,198 (1956)
- (19) A.A. BOTHNERBY, C. NAAR-COLIN et H. GUNTHER, J.Am.Chem.Soc.,84,2748 (1962)
- (20) I. NAKAGAWA, I. ICHISIMA, K. KURATANI, T. MIYAZANA, T. SCHIMANOUCI et
S. MIZUSHIMA, J.Chem.Phys.,20,1720 (1952)
- (21) a) R.F. CURL, J.Chem.Phys.,30,1529 (1959)
b) J.M. O'GORMAN, W. SHAND et V. SCHOMAKER, J.Am.Chem.Soc.,72,4222 (1950)
c) J.K. WHILMHURST, J.Mol.Spectr.,1,201 (1957)
- (22) T. MIYAZANA, Bull.Chem.Soc.Japan.,34,691 (1961)
- (23) T. MIYAZANA et K.S. PITZER, J.Chem.Phys.,30,1076 (1959)
- (24) a) J.P. ROQUE, Thèse Montpellier 1970
b) G. LAMATY, J.P. ROQUE, Tétrah.lett.5293 (1967)
c) G. LAMATY, J.P. ROQUE, Tétrah.lett. en cours d'impression.
- (25) H.H. JAFFE et M. ORCHIN : Theory and application of ultraviolet spectroscop

chez John Wiley and Sons N.Y., London.

a) p 253

b) p 299

c) p 122

(26) J.C.D. BRAND, J.Chem.Soc., 858 (1956)

(27) A.D. WALSH, J.Chem.Soc., 2306 (1953)

(28) J.G. CALVERT et J.N. PITTS Jr. chez John Wiley and Sons, N.Y. London
p 368

(29) J.P. DOUCET, Thèse Poitiers 1964

(30) P. FRANKLAND, J.Chem.Soc., 347 (1899)

(31) a) J.J. DELPUECH, C.R.Acad.Sci. 259, 359 (1964)

b) J.J. DELPUECH, C.R.Acad.Sci. 260, 6600 (1965)

c) J.J. DELPUECH, C.R.Acad.Sci. 260, 6355 (1965)

d) J.J. DELPUECH, C.R.Acad.Sci. 259, 4259 (1964)

e) J.J. DELPUECH, C.R.Acad.Sci. 255, 2426 (1962)

f) J.J. DELPUECH, C.R.Acad.Sci. 257, 664 (1963)

g) J.J. DELPUECH, Bull.Soc.Chim.Fr. 1223 (1966)

h) J.J. DELPUECH, Bull.Soc.Chim.Fr. 1611 (1966)

(32) J.F.J. DIPPY, J.Chem.Soc., 1223 (1938)

(33) a) H.A SMITH et J.P MC REYNOLDS, J.Am.Chem.Soc. 73, 2464 (1951)

b) H.A SMITH, J.Am.Chem.Soc., 61, 254 (1939)

c) H.A SMITH, J.Am.Chem.Soc., 61, 1176 (1939)

d) H.A SMITH, J.Am.Chem.Soc., 62, 1136 (1940)

(34) a) F.W. MC LAFFERTY, Anal.Chem., 31, 82 (1959)

b) J.A. GILPIN et F.W. MC LAFFERTY, Anal.Chem., 29, 990 (1957)

c) G.P. HAPP et D.W. STEWART, J.Am.Chem.Soc., 74, 4404 (1952)

d) J.H. BOWIE et D.H. WILLIAMS, J.Org.Chem. 31, 1384 (1966)

e) K. BIERMAN, J. SCIBLE et F. GAPP, J.Am.Chem.Soc., 83, 3795 (1961)

- f) C. DJERASSI, M. FISHER et J.B. THOMPSON, Chem.Comm.,12 (1966)
- (35) a) W. BRUNET et N.A. NOYES, Bull.Soc.Chim.Fr.,121 (1958)
- b) J. HINE, Physical organic chemistry chez Mc Granhill bock company
N.Y. (1962) p 417
- c) W. DAVIS et N.A. NOYES, J.Am.Chem.Soc.,69,2153 (1947)
- d) C.H. BAMFORD et R.G.W. NORRISH. J.Chem.Soc.,1504 (1935)
- e) S. PATAI : the chemistry of the carbonyl group chez John Wiley and sons.
N.Y. (1966) p 841
- f) G.R. MC MILLAN, J.G. CALVERT et N.J. PITTS. J.Am.Chem.Soc.,86,3602 (1964)
- g) R. SRINIVASAN, J.Am.Chem.Soc.,84,2475 (1962)
- (36) a) B. VIDAL, Thèse de spécialité, Montpellier 1967
- b) P. GENESTE, G. LAMATY et B. VIDAL, C.R.Acad.Sci.,266 C,1387 (1968)
- c) P. GENESTE, G. LAMATY et B. VIDAL, Bull.Soc.Chim.2027 (1969)
- (37) N.J. LEONARD et M. OKI, J.Am.Chem.Soc.,77,6425 (1955)
- (38) G. HERZBERG "Electronic spectra of polyatomic molecules" Van Nostrand
N.Y. 1966 p 665
- (39) H.F. GRAY, G. RASMUSSEN et TUNNICLIFF, J.Am.Chem.Soc.,69,1630 (1947)
- (40) D.J. CRAM et J.O. KNIGHT, J.Am.Chem.Soc.,74,5835 (1952)
- (41) N.D. KUMLER, L.A. STRAIT et E.L. ALPEN, J.Am.Chem.Soc.,72,1463 (1950)
- (42) a) M.S. NEWMAN, J.Amer.Chem.Soc.,72,4783 (1950)
- b) K.C. LOENING, A.B. TARRET et M.S. NEWMAN, J.Amer.Chem.Soc.74,3929 (1952)

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION	1
I) STABILISATION DES DERIVES CARBONYLES PAR HYPERCONJUGAISON	4
II) POSITIONS RESPECTIVES DES GROUPEMENTS CARBONYLE ET AROMATIQUE DES BENZYLALCOYLKETONES	6
III) RESULTATS EXPERIMENTAUX	8
IV) DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	13
A) Etude du chromophore benzénique. Transition du type " ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$ " du benzène	13
B) Etude de la transition $\psi - \pi^*$	18
1) Attribution de la bande à 280 μ à une transition $\psi - \pi^*$	18
2) Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique	21
a) stéréochimie des chaînes aliphatiques	22
b) cas particulier des benzylalcoylcétones	23
V) CONCLUSION	32
VI) PARTIE EXPERIMENTALE	33
BIBLIOGRAPHIE	34

