50376
1977
189

N° d'ordre : 370

50376
1977
189

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Patrick DECOCK

RECHERCHE SUR LES INTERACTIONS LONGUE DISTANCE ENTRE CHROMOPHORES INSATURES

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE
Section de SCIENCES
LILLE

Membres du Jury

MM.	M.	DELHAYE	Président
	P.	GOUDMAND	Rapporteurs
	H.	LABHART †	
	O.	HENRI-ROUSSEAU	
	B.	VIDAL	
	G.	LAMATY	Examinateurs
	M.	LUCQUIN	
	M.	SCARTAZZINI	Invité

D 030 142832 2

Soutenue le 26 Février 1977

VERSITE DES SCIENCES
TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

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

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M.	BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BILLARD Jean	Physique du Solide
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	DECUYPER Marcel	Géométrie
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique
M.	DERCOURT Michel	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GABILLARD Robert	Electronique
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie

.../...

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Probabilités.
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

.../...

M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
Mle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Me EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mle KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Me N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologique Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

.../...

M.	THERY Pierre	Electronique
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M.	TREANTON Jean-René	Sociologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILLETTE Michel	Mécanique
M.	WALLART Francis	Chimie
M.	WERNIER Georges	Informatique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme	ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A mes parents

en témoignage de reconnaissance

A ma femme

A mes enfants

en témoignage d'affection

Je voudrais évoquer avec émotion et regret la mémoire de Madame Raymonde DRAN, Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE prématurément disparue en Juin 1970. Madame DRAN a guidé mes premiers pas dans la Recherche et dans l'Enseignement et a su me faire partager son enthousiasme pour les deux.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physicochimie des états excités et des radicaux libres de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur GOUDMAND. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour les encouragements constants qu'il m'a prodigués et les nombreux conseils dont il m'a fait bénéficier.

Que Monsieur le Professeur M. DELHAYE, qui a bien voulu accepter la présidence du Jury, veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur O. HENRI-ROUSSEAU pour l'honneur qu'il m'a fait en jugeant ce mémoire.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur H. LABHART de m'avoir fait l'honneur de s'intéresser aux résultats de mes recherches et d'avoir bien voulu les juger.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur G. LAMATY pour ses précieux conseils et pour avoir accepté de faire partie de mon Jury de Thèse.

Je remercie respectueusement Monsieur le Professeur M. LUCQUIN qui a bien voulu me faire l'honneur de se joindre aux membres du Jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur H. SCARTAZZINI qui a bien voulu participer à l'examen de ce travail.

Que Monsieur le Docteur B. VIDAL trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour l'aide amicale qu'il m'a accordée. Il a en particulier guidé mes premiers pas dans le domaine de la Spectrochimie et m'a permis de mener ce travail à son terme.

Je remercie également Madame REMI du Centre de Calculs numériques de l'Université de LILLE I pour les conseils qu'elle m'a prodigués avec beaucoup de patience pour m'initier à la programmation.

Je ne saurais oublier mes camarades de Laboratoire, en qui j'ai toujours trouvé une aide amicale et efficace et plus particulièrement Madame CALONNE à qui incomba la tâche ingrate de dactylographie.

SOMMAIRE

page

Chapitre I : INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre II : INTERACTIONS DE STABILISATION DANS LES CONFORMERES DES DERIVES INSATURES.

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE 10

1.1 INSATURATIONS DE TYPE ALDEHYDIQUE 10

1.2 INSATURATIONS DE TYPE CETONIQUE 12

1.3 L'HYPOTHESE HYPERCONJUGATIVE 13

2 - POSSIBILITES D'EXTENSION DE L'HYPOTHESE HYPERCONJUGATIVE 14

2.1 ACIDES ET DERIVES 14

2.2 OLEFINES 14

2.3 DERIVES AZOTES 16

3 - JUSTIFICATIONS THEORIQUES DE L'HYPOTHESE HYPERCONJUGATIVE 16

3.1 METHODES DE CALCUL 17

3.2 RESULTATS ET DISCUSSION 17

3.2.1 Discussion des résultats relatifs à l'éthanal

3.2.2 Discussion des résultats relatifs au propène et au nitrosométhane

4 - CONCLUSION 25

Chapitre III : SPECTROCHIMIE DES BENZYLALCOYL ET DES PHENETHYLALCOYLCETONES

Influence de l'allongement de la chaîne sur l'interaction de pseudoconjugaison.

1 - INTRODUCTION 33

2 - POSITION RESPECTIVE DES GROUPEMENTS CARBONYLE ET AROMATIQUE DES BENZYLALCOYLCETONES 34

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX 37

4 - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 39

4.1 ETUDE DU CHROMOPHORE BENZENIQUE : TRANSITION DU TYPE "$^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ DU BENZENE" 39

4.2 ETUDE DE LA TRANSITION $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$ 40

4.2.1 Attribution de la bande à 280 nm à une transition $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$ 40

4.2.1.a Structure vibrationnelle de la transition 40

4.2.1.b Effet de pseudoconjugaison 42

4.2.2 Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique 42

4.2.2.a Stéréochimie des chaînes aliphatiques 43

4.2.2.b Cas particulier des benzylalcoylcétones linéaires 44

4.2.2.c Benzylalcoylcétones ramifiées 49

4.2.2.d Phénéthylalcoylcétones 51

5 - CONCLUSION

Chapitre IV : INFLUENCE D'UN TRANSFERT DE CHARGE SUR L'INTENSITE DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$

1 - INTRODUCTION 56

2 - METHODE DE CALCUL 56

2.1 EVALUATION DES INTEGRALES 57

2.1.1 Intégrales de recouvrement 57

2.1.2 Intégrales de Coulomb et d'échange 57

2.2 EVALUATION DU COUPLAGE ENTRE π_2 et p_n 58

3 - RESULTATS ET DISCUSSION 60

3.1 BICYCLO [2,2,2] OCTENONE 60

3.2 BENZYLCETONES 62

3.3 COMPARAISON BENZYLCETONES-DIBENZYLCETONES 64

3.4 UTILISATION DE L'INTEGRALE DE TRANSFERT DE CHARGE 65

3.5 DISCUSSION DES APPROXIMATIONS 65

4 - INTENSITE DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$ DES CETONES $\beta\gamma$ INSATUREES DANS DES STRUCTURES TENDUES 66

5 - CONCLUSION 70

Chapitre V : EXTENSION SIMPLIFIEE DU CALCUL DES INTENSITES DES TRANSITIONS PSEUDO $n \rightarrow \pi^*$ DANS LES CETONES βγ INSATUREES.

1 - INTRODUCTION 73

2 - CETONES βγ INSATUREES : INSATURATION ALCENIQUE 73

2.1 METHODE DE CALCUL 73

2.2 RESULTATS ET DISCUSSION 76

2.2.1 bicyclo [2,2,2] octénone 76

2.2.2 bicyclo [3,3,0] octaène-2 one-8 76

2.2.3 cyclohexénone 76

2.2.4 buténe-3 al 76

3 - CETONES βγ INSATUREES : INSATURATION BENZENIQUE 79

3.1 MODIFICATION DE LA METHODE 79

3.2 RESULTATS ET DISCUSSION 80

4 - CETONES βγ ET β'γ' INSATUREES : INSATURATIONS BENZENIQUES 80

4.1 MODIFICATION DE LA METHODE 80

4.2 RESULTATS 81

5 - CONCLUSION

Chapitre VI : ETUDE DE LA MODULATION DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES.

1 - INTRODUCTION

2 - MODULATION GLOBALE DE LA BANDE SECONDAIRE DU CHROMOPHORE 86

BENZENIQUE EN FONCTION DES SUBSTITUANTS 87

2.1 METHODE D'OBTENTION D'INDICE DE MODULATION GLOBALE 87

2.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX 87

2.3 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 89

3 - TRAITEMENT INFORMATIQUE DE LA STRUCTURATION D'UNE TRANSITION ELECTRONIQUE 92

3.1 ELABORATION D'UNE METHODE 92

3.1.1 première méthode 92

3.1.2 deuxième méthode 94

3.1.3 troisième méthode 96

3.1.4 quatrième méthode 97

3.1.5 cinquième méthode 98

3.1.6 comparaison de ces méthodes 98

3.2 OPTIMISATION DE L'ECART ENTRE CHAQUE VALEUR DISCRETE DE L'INFORMATION INITIALE 98

3.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX 99

3.4 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX 101

3.4.1 Etude de la structuration de la bande secondaire des dérivés substitués du benzène 101

3.4.2 Etude de la structuration de la transition $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$ des benzylalcoylcétones en fonction de la nature de la chaîne aliphatique 102

3.4.3 Conclusion 104

4 - PARAMETRES STRUCTURAUX DEDUITS DE L'ETUDE DE LA BANDE D'ABSORPTION 104

4.1 DEFINITIONS DES PARAMETRES 105

4.1.1 forte d'oscillateur 105

4.1.2 section efficace d'absorption 105

4.1.3 durée de vie de l'état excité 106

4.1.4 moment de transition électronique 106

4.1.5 coefficient d'extinction molaire corrigé 108

4.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX 108

5 - EFFET DE SOLVANT

5.1 TRAVAUX ANTERIEURS

5.1.1 transitions dépourvues de structuration et transitions intensément modulées 109

5.1.2 transitions identiquement modulées 109

5.2 METHODE GENERALE PROPOSEE POUR DEFINIR UN NOMBRE D'ONDE REFLETANT L'EFFET DE SOLVANT 110

6 - CONCLUSION 110

Chapitre VII : EFFET SUR LA STRUCTURE DE LA "BANDE SECONDAIRE" DE LA TETRALINE D'UNE PERTURBATION ELECTRONIQUE APPORTEE PAR UN GROUPEMENT CARBONYLE NON CONJUGUE

1 - INTRODUCTION 115

2 - ETUDE DES TRANSITIONS DE LA β-TETRALONE DANS LE PROCHE U.V. 105

2.1 ABSORPTION ISSUE DU CARBONYLE 116

2.1.1 structuration de la transition 116
2.1.2 intensité de la transition 117
2.2 ABSORPTION ISSUE DE "LA BANDE SECONDAIRE" 118
2.2.1 comparaison des systèmes de bandes 118
2.2.2 comparaison des indices de structuration 118
3 - ELABORATION D'UN SPECTRE SYNTHETIQUE DE LA -TETRALONE 119
3.1 METHODE DE CALCUL 119
3.2 RESULTATS 119
3.3 DISCUSSION DES RESULTATS 120
3.3.1 position des bandes calculées 120
3.3.2 intensités des bandes calculées 121
3.3.3 indice de structuration 121
4 - CONCLUSION

Chapitre VIII : INFORMATIONS STRUCTURALES D'ORIGINE VIBRATIONNELLE ISSUES DE L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA TRANSITION $^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$
1 - INTRODUCTION 125
2 - PRINCIPES THEORIQUES 126
2.1 INTEGRALES DE RECOUVREMENT ENTRE LES NIVEAUX VIBRATIONNELS DE DEUX ETATS ELECTRONIQUES 127
2.2 DETERMINATION DES RAIES DE LA PROGRESSION n'← o" 128
2.3 DETERMINATION DES PARAMETRES RELATIFS AUX INTENSITES DES RAIES DE LA PROGRESSION n'← o" 129
2.4 OBTENTION DU SPECTRE THEORIQUE D'ABSORPTION 129
3 - RESULTATS 130
4 - CONCLUSION 130

CONCLUSION GENERALE 133

/ CHAPITRE I /

INTRODUCTION

La spectroscopie d'absorption ultraviolette a essentiellement été utilisée pour étudier les phénomènes de conjugaison (1 à 3). A la limite les produits où interviennent des interactions faibles, dont l'étude est le but de ce travail, peuvent être également considérés comme faisant intervenir une conjugaison faible.

Nous nous proposons de rappeler de façon succincte l'évolution des travaux dans ce domaine de la spectroscopie. Les premiers essais, destinés à établir des relations quantitatives entre la structure et la couleur datent de 1885 (4) et dès 1907 J.T. HEWITT et H.V. MITCHELL (5) établissent un lien entre la coloration des molécules et la longueur de leurs insaturations.

En 1945 R.N. JONES (6) distingue déjà quatre types d'effets spectraux : ceux dus à la conjugaison, aux effets stériques, aux substituants auxochromes ainsi que les effets de structuration des transitions.

Parmi les travaux principaux sur la conjugaison, en relation avec la structure, citons ceux de G.N. LEWIS et M. CALVIN (7), L.N. FERGUSON (8) et W.T. SIMPSON (9) sur l'énergie de transition en fonction du nombre de chromophores conjugués dont la généralisation revient à K. HIRAYAMA (10).

L'importance de la position dans l'espace des chromophores conjugués a été établie par R.S. MULLIKEN (11) à partir des formes cis et trans du butadiène puis par D.M. VOITLE et R.B. TURNER dont les travaux ont porté sur les cyclénones. Signalons l'importance des études de E.A. BRAUDE et F. SONDHEIMER qui ont systématisé ces résultats (13).

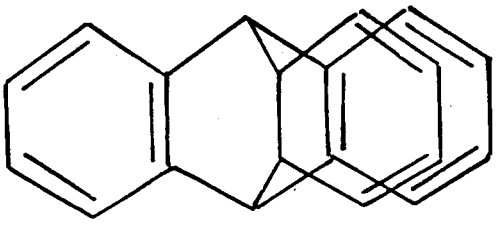


Fig. 1

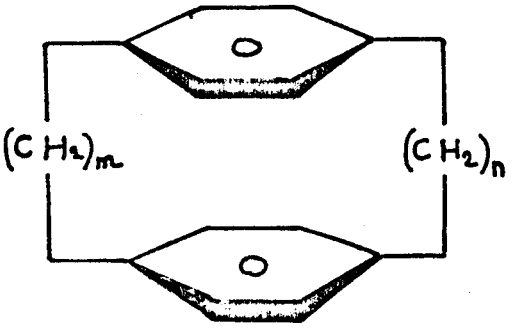


Fig. 2

BUS
LILLE

Vers 1950 les travaux de P.D. BARTLETT et E.S LEWIS (14) qui portent sur le triptycène (fig. 1), où les cycles sont disposés favorablement pour un recouvrement d'orbitales π, mettent en évidence une possibilité d'interaction entre chromophores non conjugués. Pour certaines positions dans l'espace les chromophores peuvent agir les uns sur les autres. Cette interaction se traduit par un nouveau spectre qui ne correspond pas à la superposition des spectres des deux chromophores isolés ni au spectre du système où les deux chromophores sont conjugués.

La découverte des paracyclophanes (fig. 2) est une étape importante dans la compréhension de ce phénomène de pseudoconjugaison (15 à 18). Le déplacement des bandes d'absorption de ces produits par rapport aux bandes du benzène s'explique par la déformation des cycles benzéniques et par les interactions électroniques transannulaires. Lorsque les pontages sont courts, les deux effets interviennent simultanément tandis que, pour les pontages plus longs, seul le second effet se produit.

L.L. INGRAHAM (19-20) étudie, parmi les premiers, ce problème. Il considère le paracyclophane(2,2) comme deux noyaux benzéniques substitués en para et il compare son spectre avec celui des benzènes dialcoylés en 1,4. Il est conduit à observer trois types d'anomalies :

1) Une disparition de la structure vibrationnelle que l'auteur explique par l'interpénétration des nuages d'électrons π des deux noyaux.

2) Un déplacement de la bande de type $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène vers les grandes longueurs d'onde. La tension dans les cycles benzéniques du paracyclophane (2,2) augmentant l'énergie des orbitales liantes et diminuant celle des orbitales antiliantes implique moins d'énergie d'où un glissement de la transition vers les plus grandes longueurs d'onde.

3) La formation d'épaulements vers 240 et 300 nm que l'auteur explique en considérant un simple modèle L.C.A.O. du paracyclophane (2,2).

Afin d'interpréter ces résultats, D.S. Mc CLURE (21) émet l'hypothèse que la structure particulière des paracyclophanes résulte d'un dédoublement de niveaux d'énergie de l'état excité accompagné d'une diminution de leur intervalle énergétique avec l'état fondamental. Chacune des deux transitions électroniques

des noyaux aromatiques est dédoublée dans le paracyclophane (2,2) et en même temps elles subissent un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes.

Par la suite on a montré qu'il existe une possibilité d'interaction de deux doubles liaisons comme, par exemple, dans le bicycloheptadiene étudié par C.F WILCOX, S. WINSTEIN et W.G. MILLAN (22).

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

La transition $n \rightarrow \pi^*$ des composés carbonylés est interdite par les régles de symétrie et, en général elle est caractérisée par une intensité très faible de l'ordre de 10 à 25. Il existe cependant toute une classe de composés, les cétones β,γ insaturées qui contient de nombreux exemples de corps dont la transition $n \rightarrow \pi^*$ est de 10 à 100 fois plus intense. Cette bande bien que ne présentant pas toutes les caractéristiques d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ a pu néanmoins y être rattachée.

R.C. COOKSON et N.S. WARIYAR (23) ont montré expérimentalement qu'une condition nécessaire pour que l'intensité de cette transition soit exaltée est la non coplanarité de la double liaison π et de la liaison carbonyle ; ainsi les cyclopenténones ne présentent pas ces effets car ce sont des molécules planes.

Un exemple significatif de cet effet stérique est fourni par les cyclohexénones à double liaison substituée d'une part et les cétones cyclohexéniques pontées d'autre part. Dans la première classe, ε est de l'ordre de 30 à 80 tandis que dans la seconde, de l'ordre de 300 à 500. La seule différence entre ces deux familles de produits est l'obligation pour les cétones pontées de se mettre dans une conformation bateau. On voit que cette structure permet un meilleur recouvrement des orbitales π et n. Dans les cyclohexénones non pontées, la conformation chaise plus stable tend à éloigner l'une de l'autre les orbitales du carbonyle et de la double liaison.

H. LABHART et G. WAGNIERE (24) ont montré que dans la bicyclo (2,2,2) octénone, il y a recouvrement de l'orbitale p non liante de l'oxygène avec l'or-

bitale p du carbone c et à un degré moindre, avec l'orbitale p du carbone d.

Remarquons que les effets de substituants auxochromes sur la bande d'absorption d'un chromophore ne sont par contre étudiés que tardivement en fonction de la structure moléculaire.

Les auteurs tels que R.B. WOODWARD (25.26) puis L.F. FIESER et M. FIESER (27) qui étudient les énones et P. MARONI et J.E. DUBOIS (28 à 31) dont les travaux portent sur les cétones aliphatiques n'abordent ce problème que dans une optique incrémentale. Seul R.C. COOKSON (32) dégage une relation justifiée théoriquement par JULG (33) entre la longueur d'onde d'absorption et la position des substituants halogénés des cyclohexanones. Ce n'est qu'en 1972 que J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBI (34 à 36) analysent l'influence de l'environnement moléculaire sur l'effet bathochrome des substituants alcoyles des cétones saturées.

L'objet de ce travail est de contribuer à l'étude des intéractions chromophoriques faibles et à celle de l'influence structurale des groupements auxochromes sur les transitions électroniques tant au plan de l'intensité que de la structuration vibrationnelle.

Pour ce faire, nous étudions préliminairement la validité de la notion d'hyperconjugaison et son aptitude à rendre compte des structures conformationnelles des dérivés insaturés.

Ayant démontré que cette notion est applicable aux cétones bien que sa généralisation à d'autres types de double liaisons puisse être sujette à discussion, nous l'utilisons pour interpréter de façon qualitative les variations d'intensité de la transition cétonique des benzylalcoylcétones et des phénéthylalcoylcétones, en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique (troisième chapitre).

Le quatrième chapitre est consacré à la justification théorique des intensités des cétones β,γ insaturées dont les benzylalcoylcétones sont un exemple.

Le chapitre suivant est relatif aux calculs des géométries les plus probables d'un certain nombre de cétones β,γ insaturées non figées dans une géométrie particulière et à l'élaboration d'une méthode simple de détermination, à partir de ces géométries des intensités des transitions cétoniques de ces molécules.

Nous abordons ensuite l'étude de la structuration des transitions électroniques en fonction de l'environnement structural des substituants auxochromes (sixième chapitre).

Le chapitre suivant a trait à l'influence de deux chromophores non conjugués sur la structuration de leur transition respective.

Après avoir étudié les phénomènes relatifs aux intensités et à la modulation globale des transitions impliquées dans des interactions faibles, nous nous proposons dans le dernier chapitre d'accéder à partir des spectres expérimentaux aux informations structurales d'origine vibrationnelle.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. SUZUKI
Electronic Absorption spectra and geometry of organic molecules, Academic Press, N.Y., London (1967)

(2) C. GRABE et C. LIEBERMANN
Ber. Chem. Ges. 1, 106, (1868)

(3) O.N. WITT
Ber. Chem. Ges., 9, 522, (1876)

(4) C. LIEBERMANN et St VON KOSTANECKI
Ber. CHem. Ges., 18, 2145, (1885)

(5) J.T. HEWITT et H.V. MITCHELL
J. Chem. Soc. 91, 1251, (1097)

(6) R.N. JONES
J. Amer. Chem. Soc. 67, 2127, (1945)

(7) G.N. LEWIS et M. CALVIN
Chem. Rev. 25, 273, (1939)

(8) L.N. FERGUSSON
Chem. Rev. 43, 385, (1948)

(9) W.T. SIMPSON
J. Chem. Phys. 16, 1126, (1948)

(10) K. HIRAYAMA
J. Amer. CHem. Soc. 77, 373, (1955)

(11) R.S. MULLIKEN
J. CHem. Phys. 7, 121, (1939)

(12) R.B. TURNER et D.M. VOITLE
J. Amer. Chem. Soc. 73, 1403, (1951)

(13) E.A. BRAUDE et F. SONDHEIMER
J. Chem. Soc. 3754, (1955)

(14) P.D. BARTLETT et E.S. LEWIS
J. Amer. Chem. Soc. 72, 1005, (1950)

(15) D.J. CRAM et H. STEINBERG
J. Amer. Chem. Soc. 73, 5691, (1951)

(16) D.J. CRAM, N.L. ALLINGER et H. STEINBERG
J. Amer. Chem. Soc. 76, 6132, (1954)

(17) K.C. DEWHIRST et D.J. CRAM
J. Amer. Chem. Soc. 80, 3115, (1958)

(18) D.J. CRAM et K.C. DEWHIRST
J. Amer. CHem. Soc. 81, 5963, (1959)

(19) L.L. INGRAHAM
J. Chem.Phys. 18, 988, (1950)

(20) L.L. INGRAHAM
J. Chem. Phys. 27, 1228, (1957)

(21) D.S. Mc CLURE
"Solid state physics" vol. 8 Academic Press

(22) C.F. WILCOX, S. WINSTEIN et W.G. Mc MILLAN
J. Amer. Chem. Soc. 82, 5450, (1960)

(23) R.C. COOKSON et N.S. WARIYAR
J. Chem. Soc. 2302, (1956)

(24) H. LABHART et G. WAGNIERE
Helv. Chim. Acta 42, 2219, (1959)

(25) R.B. WOODWARD
J. Amer. Chem. Soc. 63, 1123, (1941)

(26) R.B. WOODWARD
J. Amer. Chem. Soc. 64, 76, (1942)

(27) L.F. FIESER et M. FIESER
Natural Products related ot Phenanthrene Reinhold Publishing Corp. N.Y. (1849)

(28) P. MARONI et J.E. DUBOIS
J. Chim. Phys. 51, 402, (1954)

(29) P. MARONI et J.E. DUBOIS
C.R. Acad. Sci. 243, 138, (1956)

(30) J.E. DUBOIS
Bull. Soc. Chim. Fr. 1058, (1956)

(31) P. MARONI
Thèse Paris 1958

(32) R.C. COOKSON
J. Chem. Soc. 282, (1954)

(33) A. JULÉ
J. Chim. Phys. 53, 453, (1956)

(34) J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBI
Spectrochimica Acta 28 A, 523, (1972)

(35) J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBI
Spectrochimica Acta 28 A, 539, (1972)

(36) J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBI
Spectrochimica Acta 28 A, 561, (1972)

/ CHAPITRE II /

INTERACTIONS DE STABILISATION DANS LES CONFORMERES DES DERIVES INSATURES

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 INSATURATIONS DE TYPE ALDEHYDIQUE

1.2 INSATURATIONS DE TYPE CETONIQUE

1.3 L'HYPOTHESE HYPERCONJUGATIVE

2 - POSSIBILITES D'EXTENSION DE L'HYPOTHESE HYPERCONJUGATIVE

2.1 ACIDES ET DERIVES

2.2 OLEFINES

2.3 DERIVES AZOTES

3 - JUSTIFICATIONS THEORIQUES DE L'HYPOTHESE HYPERCONJUGATIVE

3.1 METHODES DE CALCUL

3.2 RESULTATS ET DISCUSSION

3.2.1. Discussion des résultats relatifs à l'éthanal

3.2.2. Discussion des résultats relatifs au propène et au nitrosométhane

4 - CONCLUSION

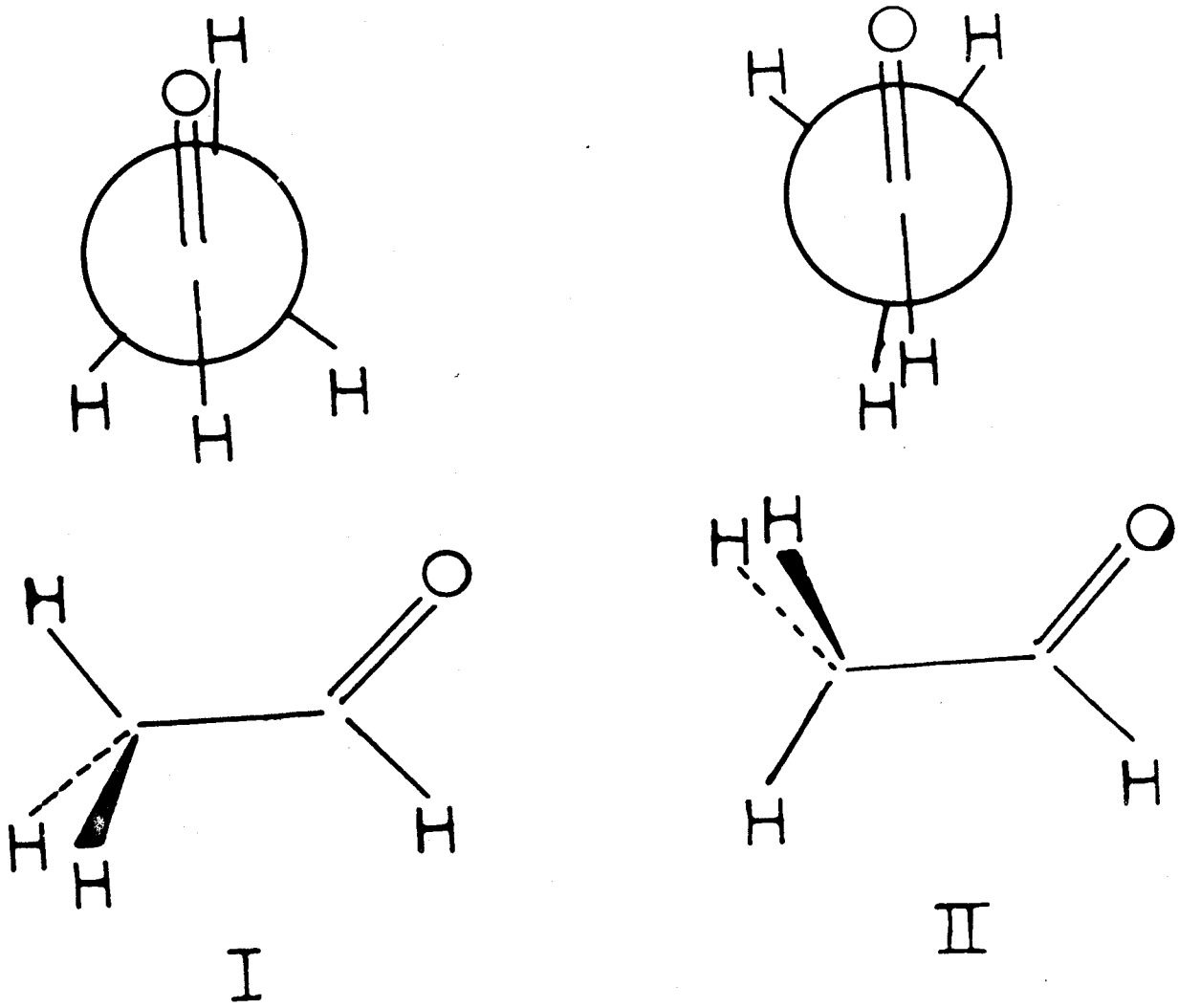


Fig. 1 - Conformations privilégiées de l'éthanal

BUS LILLE

/ CHAPITRE II /

INTERACTIONS DE STABILISATION DANS LES CONFORMERES DES DERIVES INSATURES

1 - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

L'existence de barrières de rotation autour d'une liaison simple a été mise en évidence pour la première fois en 1936 par K.S. PITZER (1), qui a observé à cette époque que les propriétés thermodynamiques expérimentales de l'éthane différaient de celles calculées sur la base de rotations libres internes. Depuis on sait que les alcanes dans lesquels interviennent des liaisons entre carbones tétraédriques ont une plus grande stabilité dans leur conformation "étoilée". Il est logique de supposer qu'il en est de même dans les composés carbonylés aliphatiques, quand on considère la position des différentes liaisons en α de la fonction cétonique par rapport à cette dernière. Ayant, par exemple, observé une barrière de rotation dans l'acétone, J.D. SWALLEN et C.C. CONSTAIN (2) ont aussitôt attribué son maximum à la conformation dans laquelle une liaison C-H se trouvait dans le plan du carbonyle. Ceci était d'autant plus admis, que sur des données thermodynamiques, H.C. BROWN (3) avait vérifié le caractère destabilisant d'une liaison éclipsant le carbonyle,et différents auteurs admettaient ces résultats (4, 5). Dans le même temps parurent des études, tant par Résonance magnétique nucléaire, Infrarouge, Raman, diffraction électronique ou spectroscopie hertzienne qui montrèrent qu'au contraire, la conformation stable des dérivés carbonylés correspond à l'éclipse de la liaison C=O par un groupement alcoyle ou par une liaison C-H.

1.1 INSATURATIONS DE TYPE ALDEHYDIQUE

En 1957, R.W. KILB, C.C. LIN et E.B. WILSON (6) ont établi, par spectroscopie hertzienne, que l'acétaldéhyde possède une barrière de rotation d'ordre trois autour de la liaison carbone-carbone, et que la conformation d'énergie minimale correspond à celle (I) décrite dans la figure 1. La barrière de rotation est

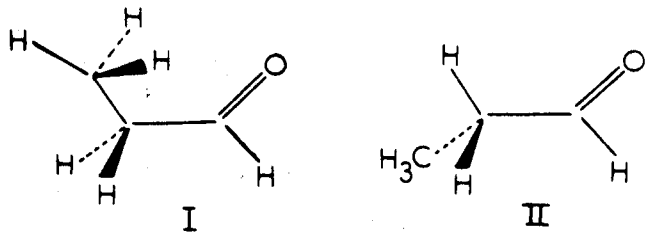


Fig. 2 - Aldéhyde propionique

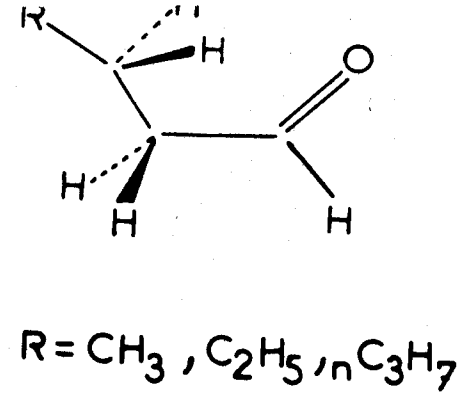


Fig. 3 - n-alcoylacétaldéhyde

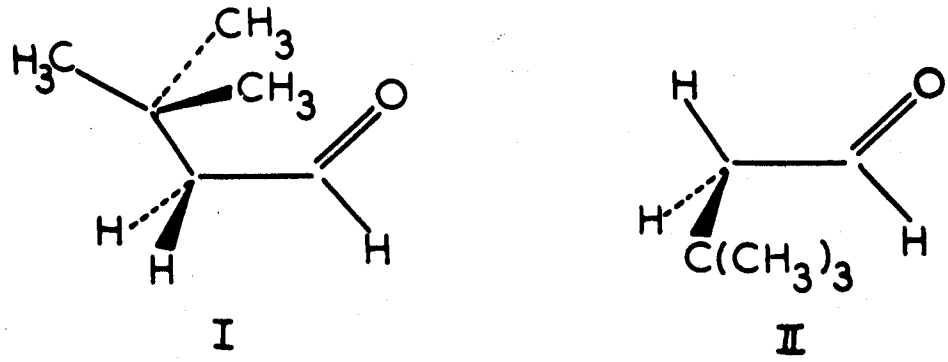


Fig. 6 - terbutylacétaldéhyde

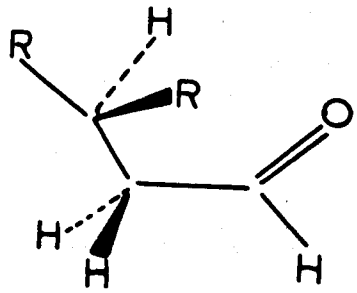


Fig.4-β,β' di n-alcoylacétaldéhyde

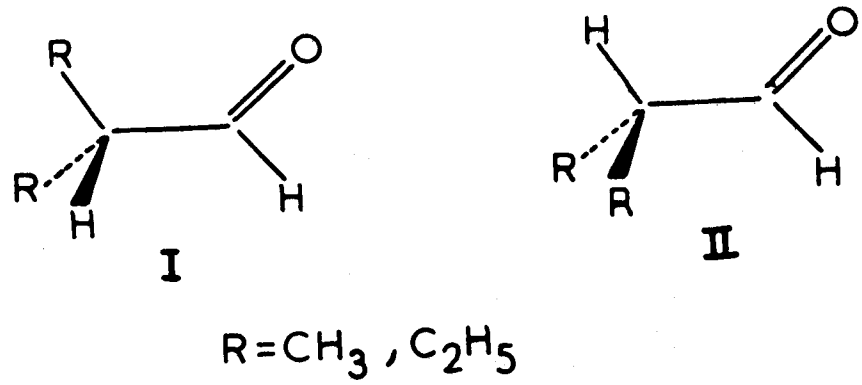


Fig. 7

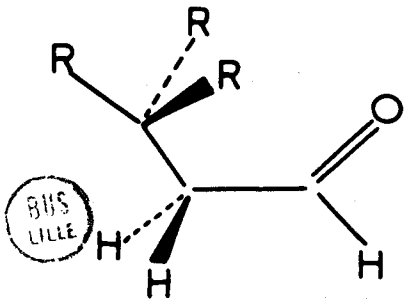


Fig.5-β, β',β" tri n-alcoylacé-
taldéhyde

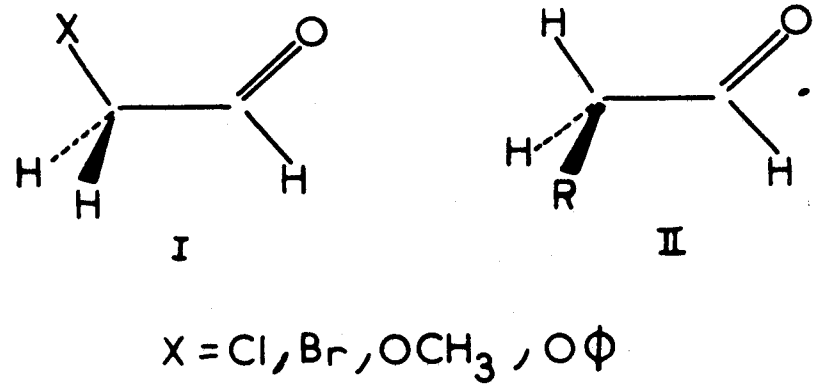


Fig. 8

faible (7), 1100 ± 60 cal/mole. En fait, la structure I n'est pas parfaitement éclipsée, on a montré que la liaison C-H fait un angle de 9° environ avec le plan du carbonyle.

Si l'un des hydrogènes, porté par le carbone tétraédrique, est remplacé par un groupement alcoyle, la stabilité relative des conformères de rotation est modifiée. L'aldéhyde propionique, par exemple, dans sa conformation I où le méthyle éclipse le carbonyle (fig. 2), est stabilisé d'environ 900 cal par rapport à II (8, 9).
On constate, qu'en substituant au méthyle un groupement n-alcoyle plus important, le rotamère I représenté dans la figure 3 n'est pratiquement pas destabilisé. On peut remarquer en effet que ce groupement, reste éloigné du carbonyle; les interactions stériques ne le défavorisent pas. La stabilisation diminue d'environ 100 cal par méthyle additionnel (10). Cet effet est du même ordre que celui relatif aux substituants axiaux et équatoriaux des n-alcoylcyclohexanes.
Si le carbone en β est disubstitué, l'un des groupements alcoyles se trouve à proximité du carbonyle et cet effet stérique diminue plus fortement la stabilité du conformère éclipsé (fig. 4), tandis qu'une trisubstitution de ce carbone β défavorise légèrement le rotamère éclipsé (fig. 5) par suite des interactions non liantes alcoyles-oxygène (10). C'est ainsi que le rotamère II du terbutylacétaldéhyde est favorisé d'environ 250 cal/mole par rapport au conformère I (fig. 6).

On a pu également constater que le conformère, où l'un des groupements alcoyles éclipse le carbonyle, est encore favorisé lorsque le carbone tétraédrique de l'acétaldéhyde est disubstitué. L'isobutyraldéhyde, par exemple, étudié par L.S. BARTELL et J.P. GUILLORY en diffraction électronique (11) et par G.J. KARABATSOS et N. HSI en R.M.N. (10) est plus stable dans sa conformation I (fig. 7). Il en est de même pour le diéthylacétaldéhyde dont la conformation préférentielle est analogue (10).

La présence d'un hétéroatome, fixé au carbone sp_3 de l'acétaldéhyde, ne modifie en général pas les résultats précédents. Le conformère I est plus stable que II (fig. 8). Mais dans ce cas, les résultats sont plus difficiles à analyser car dans ce type de produit la polarité du solvant intervient si l'on travaille en solution et il faut aussi admettre que, pour certains, les interactions entre atomes non liés peuvent être attractives.
Nous avons reporté dans le tableau I les principaux résultats de la littérature concernant les aldéhydes.

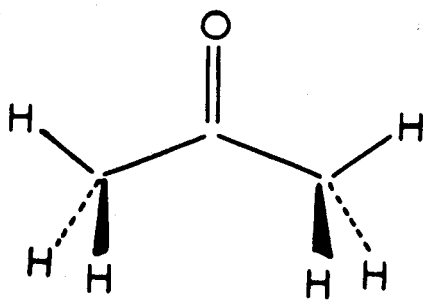


Fig. 9 - conformation privilégiée de l'acétone

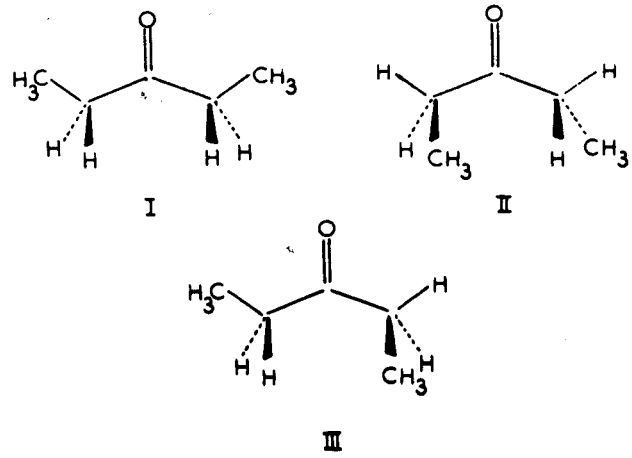


Fig. 10 - conformations privilégiées de la diéthylcétone

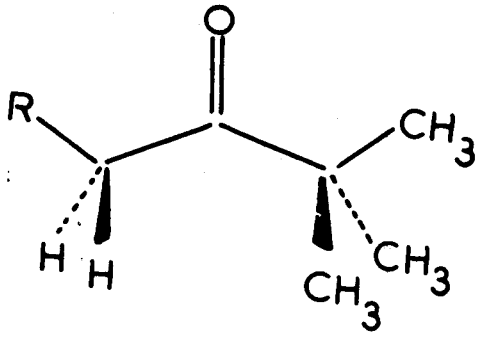


Fig. 11 - conformations privilégiées des tertiobutyl-alcoylcétones

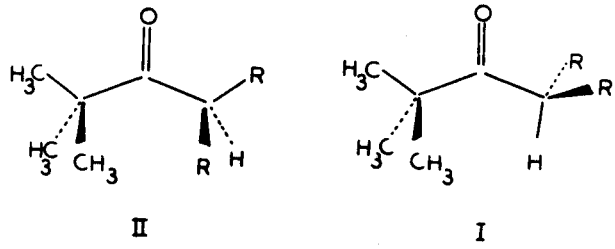


Fig. 12 - dialcoyltertiobutylcétones

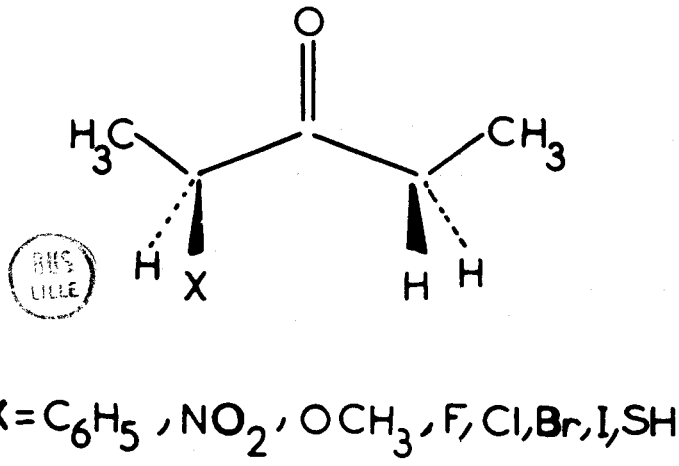


Fig. 13 - pentanones substitués en α

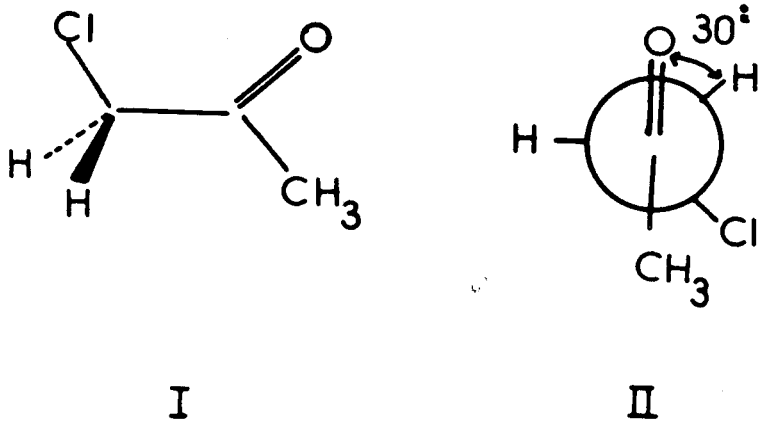


Fig. 14 - chloroacétone

1.2 INSATURATIONS DE TYPE CETONIQUE

Les études conformationnelles, moins nombreuses du fait de la complexité plus grande des molécules, ont également porté sur les cétones et on a pu établir, par exemple, que la conformation privilégiée de l'acétone est celle où deux hydrogènes tendent à éclipser le carbonyle (fig. 9) (16, 17, 22 à 34). La barrière de rotation est de l'ordre de 780 cal/mole.

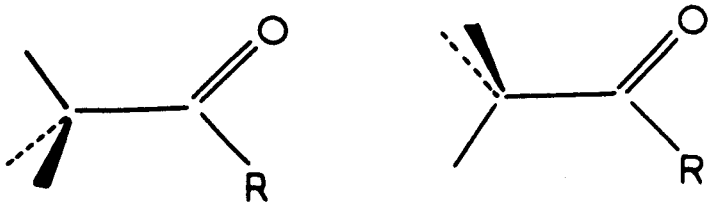
Pour la diéthylcétone, étudiée par diffraction électronique (35), on a montré que la conformation la plus stable est celle où les deux méthyles éclipsent le carbonyle (fig. 10 I). Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux obtenus pour le propionaldéhyde. Il faut pourtant remarquer que les travaux de R.N. JONES et K. NOACK (36) en I.R. et Raman tendent plutôt à considérer II comme le rotamère le plus stable tandis que G.J. KARABATSOS et coll. (37) en R.M.N. confirment la plus grande stabilité du conformère I et de plus trouvent que le rotamère III est plus stable que II.

Ces derniers auteurs (37) ont également montré que la tertiobutylalcoylcétone existe principalement dans la conformation où le groupement alcoyle éclipse le carbonyle (fig. 11).

Les dialcoyltertiobutylcétones ne semblent pas obéir à la régle générale, en effet, dans cette série, la forme partiellement bissectée I est favorisée par rapport à la forme diéclipsée II (fig. 12) (37).

Dans les pentanones substituées en α du carbonyle par un groupement X, tel que C_6H_5, NO_2, OCH_3, F, Cl, Br, I, SH, les rotamères prépondérants sont tels que les méthyles éclipsent tous deux le carbonyle (fig. 13) (38).

En 1953, MIZUSHIMA et coll. (39), en publiant leurs travaux sur la chloracétone, concluent que les deux isomères I et II (fig. 14) sont prépondérants et que II est plus stable que I en phase gazeuse tandis qu'en phase liquide, les proportions de I et II deviennent égales. Il faut cependant remarquer qu'ici les interactions entre atomes non liés doivent être importantes et sont certainement un facteur prépondérant dans l'équilibre rotationnel. Des travaux plus récents sur les fluoro (40), bromo (41) et iodoacétone (41) ont été interprétés de façon identique, de même que les travaux sur les syn difluoro (42), syn dichloroacétones (43), α chloroacétophénones (44) et ses dérivés monosubstitués ou disubstitués sur le carbone en α (45).



I II

Fig. 15

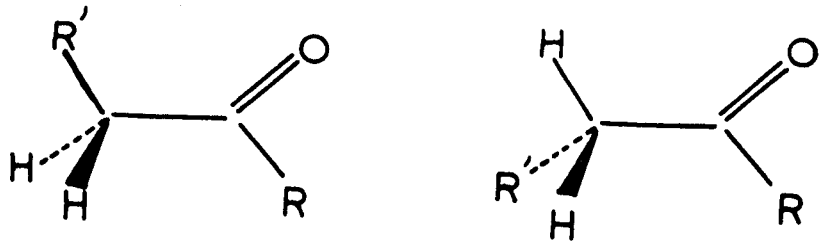
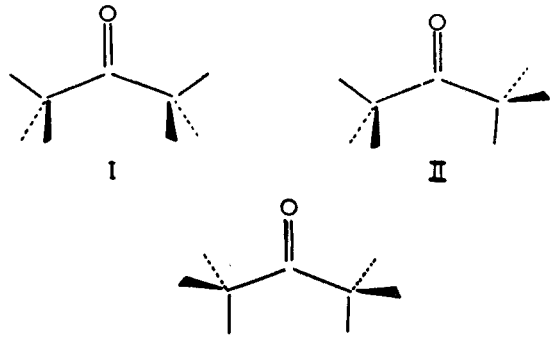


Fig. 16

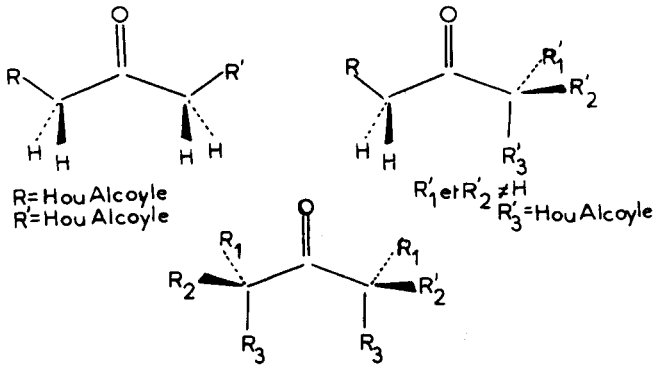
I II

$R' \neq H$



I II III

Fig. 17 - équilibre conformationnel dans les cétones



BUS LILLE

Fig. 18

Ces résultats conduisent à poser deux questions :

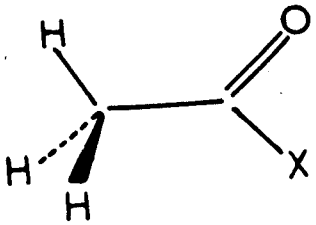
1) pour quelles raisons, dans les dérivés carbonylés, les conformations éclipsées dans les aldéhydes, ou diéclipsées dans les cétones, sont-elles préférentielles ? (fig. 15).

2) pour quelles raisons les rotamères, où les groupements importants se mettent en position éclipsée par rapport au carbonyle, sont-ils favorisés ? (fig. 16).

1.3 HYPOTHESE HYPERCONJUGATIVE

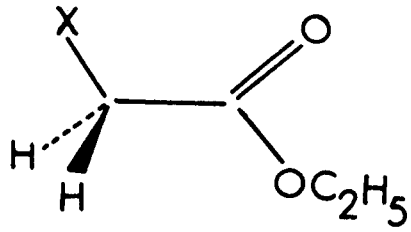
En réponse à ces questions P. GENESTE et G. LAMATY (46-47) ont développé une idée émise par W.D. COTTERILL et M.J.C. ROBINSON (48) ; dans les dérivés carbonylés, l'éclipse du carbonyle par un hydrogène ou un radical alcoyle n'est pas stabilisante par elle-même. La stabilisation aurait, d'après ces auteurs, pour origine les hydrogènes décalés situés en α. Ces hydrogènes occupent une position favorable pour un recouvrement des orbitales "σ" des liaisons C-H, agissant comme une orbitale pseudo π, et de l'orbitale π du carbonyle (hyperconjugaison).

Les travaux récents, portant sur un grand nombre d'aldéhydes et de cétones aliphatiques saturés, de J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBI (49)montrent l'existence d'un équilibre conformationnel entre trois conformères : diéclipsé I, monoéclipsé II et dibissecté III (fig. 17) suivant l'encombrement stérique des groupements aliphatiques substituant le carbonyle. Ces résultats expérimentaux, puisqu'ils supposent une barrière de rotation d'ordre six, sont en désaccord avec les hypothèses émises par G.J. KARABTSOS et N. HSI (10), J.M. LEHN et J.J. RIEHL (50) et M. HIROTA, T. HAGIWARA et H. SATONAKA (51), mais par contre rentrent tout à fait dans le cadre de l'hypothèse de P. GENESTE et G. LAMATY. Si l'on suit ces auteurs, on peut admettre que dans l'acétone et dans les cétones alcoylées en α et α', l'hyperconjugaison a la possibilité de s'exercer au maximum puisque la présence de deux hydrogènes en α et en α' permet la constitution d'un système pseudoconjugué entre le carbonyle, les deux carbones en α et α' et les hydrogènes qu'ils portent. Cet effet est, dans ce type de molécule, prépondérant sur les interactions stériques : il régit l'équilibre conformationnel et I (fig. 18) est prépondérant. On peut admettre, que lors de l'allongement des chaînes alcoyles, la diminution de stabilité de ce conformère provient d'une augmentation de possibilité de gêne stérique de celles-ci au niveau du carbonyle. Si l'un des carbones en α est au moins disubstitué, il devient impossible du côté du carbonyle de former une orbitale pseudo-π puisqu'il n'existe plus qu'un seul hydrogène. Ce sont maintenant les effets stériques et les interactions entre atomes non liés

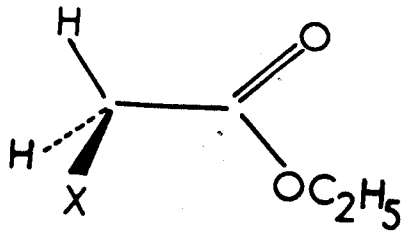


X = OH, OCH_3, C≡N

Fig. 19 - acides et dérivés



I

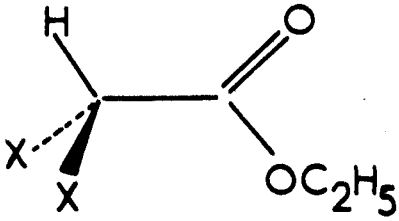


II

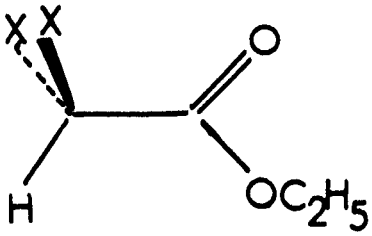
X = F, Cl, Br

Fig. 20 - halogénoacétates

Fig. 21
dehalogénoacétates

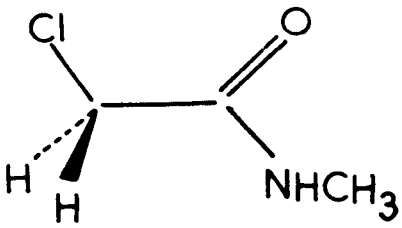


I



II

X = F, Cl



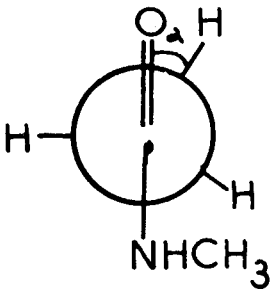
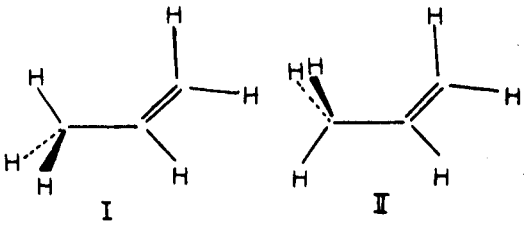
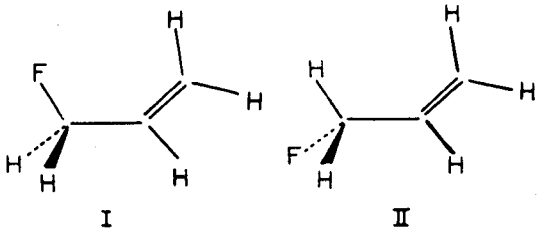


Fig. 22

I N-méthylchloroacétamide II

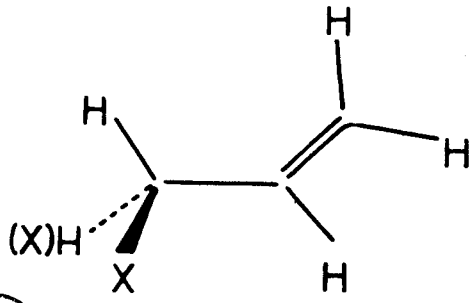


I propène II

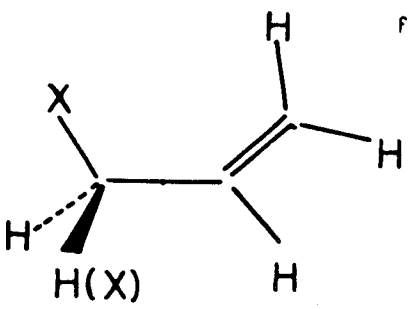


I fluoro 3 propène II

Fig. 23



I



II

Fig. 24

BUS LILLE

qui régissent l'équilibre conformationnel. Le rotamère II (fig. 18) devient le plus stable. La structure III (fig. 18) des dérivés carbonylés encombrés de chaque côté s'explique par un raisonnement analogue.

2 - POSSIBILITES D'EXTENSION DE L'HYPOTHESE HYPERCONJUGATIVE

Nous nous sommes proposés de vérifier, sur des exemples fournis par la littérature, si l'interprétation de P. GENESTE et G. LAMATY pour les composés carbonylés de l'éclipse d'une double liaison quelconque, se révèle être le cas général.

2.1 ACIDES ET DERIVES

- Cela semble être le cas pour les chlorures d'acides (tableau I)

- Les acides et leurs dérivés ont également tendance à privilégier l'éclipse lorsqu'ils sont peu encombrés. C'est le cas pour l'acide acétique (58), l'acétate de méthyle (59) et le cyanure d'acétyle (25) (fig. 19). Dans les halogénoacétates la conformation I est plus stable que II (fig. 20) (60). Les α,α'-dihalogénoacétates d'éthyle ont comme rotamères favorisés I et II (fig. 21) approximativement en équilibre (60) ce qui est logique puisque ce n'est plus l'hyperconjugaison qui régit l'équilibre conformationnel. Les conformères I et II (fig. 22) représentent les conformations les plus stables de la N-méthylchloroacétamide (61). Pour ces exemples, la théorie de P. GENESTE et G. LAMATY s'applique parfaitement et semble plus attrayante que les explications faisant intervenir des interactions dipole-dipole (61) ou des résonances (62).

2.2 OLEFINES

L'éclipse est également de règle dans les oléfines. La spectroscopie hertzienne du propène (63) et du fluoro-3-propène (64) indique pour ces produits que les structures éclipsées sont effectivement stabilisées (fig. 23).
A.A. BOTHNER-By et ses collaborateurs ont étudié les stabilités relatives d'un certain nombre d'oléfines substituées diversement en 3, leurs résultats sont consignés dans le tableau II. Ils montrent que l'éclipse de la double liaison induit toujours le conformère le plus stable (fig. 24) mais il apparaît aussi que parmi les formes éclipsées la plus stable est celle où un hydrogène éclipse la double liaison. Nous nous trouvons donc devant un choix : admettre que l'hyperconjugaison s'exerce encore mais qu'elle ne suffit pas dans ce type de molécule à contrebalancer les répulsions entre atomes non liés (C=C<—>X) où admettre que l'origine

TABLEAU I

Energies de stabilisation des dérivés
à insaturations de type aldéhydique
(conformère I - conformère II)

	molécule	énergie de stabilisation	références
CH_3-CHO	acétaldéhyde	1160	6, 7, 12 à 18
CH_3-CFO	fluorure d'acétyle	1040	1, 15, 18 à 20
CH_3-CClO	chlorure d'acétyle	1300	21, 22
CH_3-CBrO	bromure d'acétyle	1300	15, 23
CH_3-CIO	iodure d'acétyle	1300	24
CH_3-CCNO	cyanure d'acétyle	1210	18, 25, 26
M_e CH_2-CHO	méthylacétladéhyde	900	8, 10, 14, 18, 19
Et CH_2-CHO	éthylacétaldéhyde	700	10
n P_r CH_2-CHO	n propylacétaldéhyde	600	10
n But CH_2-CHO	n butylacétaldéhyde	500	10
i P_r CH_2-CHO	iso propylacétaldéhyde	400	10
t But CH_2-CHO	tri butylacétaldéhyde	-250	10
$(M_e)_2$ CH_2-CHO	diméthylacétaldéhyde	500	10
$(Et)_2$ CH_2-CHO	diéthylacétaldéhyde	-250	10
$(t\ But)_2$ CH_2-CHO	diterbutylacétaldéhyde	-1100	10
ϕ CH_2-CHO	aldéhyde phenylacétique	300	10
— CHO	cyclohexane carboxaldéhyde	400	10
— CHO	cyclopentane carboxaldéhyde	0	10
CHO	cyclobutane carboxaldéhyde	150	10
— CHO	cyclopropane carboxaldéhyde	0	10, 11, 27
Cl CH_2-CHO	chloracétyle	300-2100	28
Br CH_2-CHO	bromacétyle	0-1500	28
Cl CH_2-CClO	chlorure de chloroacétyle	1000	29, 52, 53, 54
Cl CH_2-CBrO	bromure de chloroacétyle	1000	29
Br CH_2-CBrO	bromure de bromacétyle	1000	29
F CH_2-CFO	fluorure de fluoroacétyle	910	30
CH_3O CH_2-CHO	méthoxy acétaldéhyde	400 à 1500	31
ϕ O CH_2-CHO	phenoxy acétaldéhyde	400 à 1500	31
CH_3S CH_2-CHO		-500 à -1000	31
Cl_2CH-CHO	dichloro acétaldéhyde	+1400 à -300	52
Br_2CH-CHO	dibromo acétaldéhyde	+500 à -50	52
Cl_2CH-ClCO	chlorure de dichloro acétaldéhyde	-200	55
— ClCO	chlorure de carboxy cyclopropane	-200	27, 56
— CFO	fluore de carboxy cyclopropane	200	27, 56
Cl_3C-ClCO	chlorure de trichloroacétyl	+	54
$(CH_3)_2$ BrC-CBrO	bromure de méthyl, bromo$_2$ propionique acide	+	55, 57

BUS LILLE

TABLEAU II

ENERGIES DE STABILISATION DES DERIVES ALCENIQUES

Dans la colonne 2 sont indiquées les barrières de rotation entre les formes I et II (fig. 24). Le signe est positif si l'isomère de rotation II est le plus stable.

CH_3-CH=CH_2	- 1993	89
M_e CH_2-CH=CH_2	- 400	65, 66
n P_r CH_2-CH=CH_2	- 400	65, 66
i P_r CH_2-CH=CH_2	- 400	67, 66
t But CH_2-CH=CH_2	- 1000	67
$(M_e)_2$ CH-CH=CH_2	- 400	67, 66
$(t\ But)_2$ CH-CH=CH_2	- 1000	68
ϕ CH_2-CH=CH_2	- 100	68
CN CH_2-CH=CH_2	0	69
F CH_2-CH=CH_2	+ 170	64, 70
Cl CH_2-CH=CH_2	- 100	71, 72
Br CH_2-CH=CH_2	- 500	68, 72
I CH_2-CH=CH_2	- 1000	68, 72
CH_3O CH_2-CH=CH_2	+ 115	71
F_2 CH-CH=CH_2	- 1000	70
Cl_2 CH-CH=CH_2	- 800	71
$(CH_3O_2)_2$CH-CH=CH_2	+ 110	71

BUS LILLE

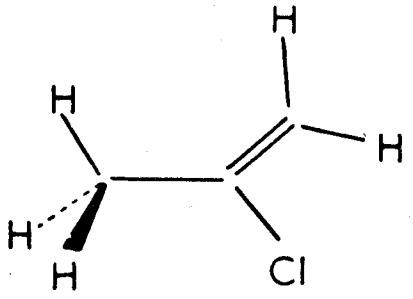


Fig. 25

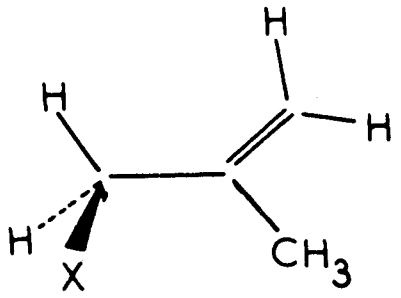
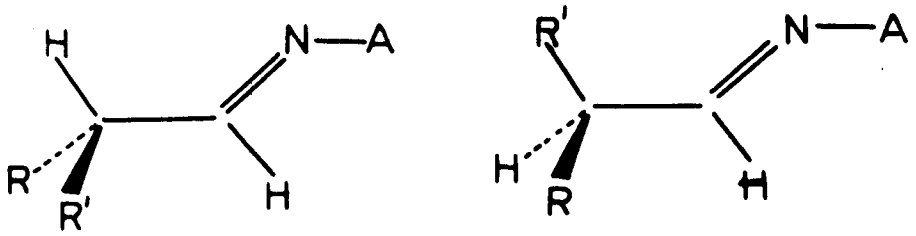


Fig. 26



A = CH_3, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, $NCH_3\Phi$, OH, OCH_3

R = H, Me, Et, iPr, tBu, ▷, ⬠, ⬡

R' = Me, Et, nPent, iPr, tBut, Φ

Fig. 27

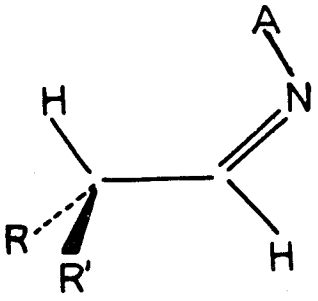


Fig. 28

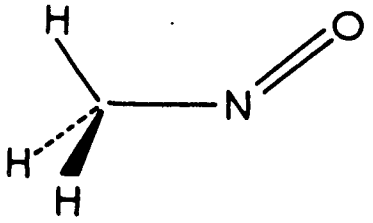


Fig. 29 - nitrosométhane

BUS LILLE

de l'éclipse ne prend pas sa source dans un phénomène hyperconjugatif.

Les propènes substitués en position 2 ont été peu étudiés, notons cependant que le chloro-2 propène a une conformation d'énergie minimale telle que celle décrite dans la figure 25 (73) tandis que les travaux sur le chloro-3 méthyl-2 propène pourraient impliquer la configuration de la figure 26 comme structure privilégiée (62).

2.3 DERIVES AZOTES

- Les composés imino syn ont pour conformation préférentielle le rotamère éclipsé II (fig. 27) (46, 74 à 78) par contre il semblerait que pour les composés imino anti disubstitués sur le carbone tétraédrique la conformation de la figure 28 soit la plus stable (66, 75 à 80).

- Signalons aussi le cas du nitrosométhane stable également dans sa forme éclipsée (fig. 29) (81).

Les résultats expérimentaux exposés ci-dessus, nous montrent que d'une façon générale, lorsque les interactions stériques n'interviennent pas, les doubles liaisons sont préférentiellement en position éclipsée. Cette éclipse se fait, le plus souvent, dans le cas où cette double liaison est un carbonyle, par le groupement le plus encombrant ce qui vérifie l'hypothèse de P. GENESTE et G. LAMATY Lorsque cette double liaison n'est plus un carbonyle, cette hypothèse semble plus difficile à justifier.

3 - JUSTIFICATIONS THEORIQUES DE L'HYPOTHESE HYPERCONJUGATIVE

Récemment, W.J. HEHRE et L. SALEM (82-83), J.P. LOWE (84) et NGUYEN TRONG ANH (85) ont également proposé une interprétation faisant intervenir l'hyperconjugaison et rendant compte qualitativement des phénomènes. Ces hypothèses se placent dans le cadre des théories approchées de la liaison où il est possible d'isoler un ensemble π. Il nous a paru intéressant de vérifier par le calcul, comment se décompose électroniquement cette description hyperconjugative en fonction des produits.

Pour cela, nous comparons les résultats obtenus pour trois corps différents : l'acétaldéhyde, le propène et le nitrosométhane qui offrent un échantillonnage de double liaisons différentes et qui ont l'avantage d'être isoélectroniques.

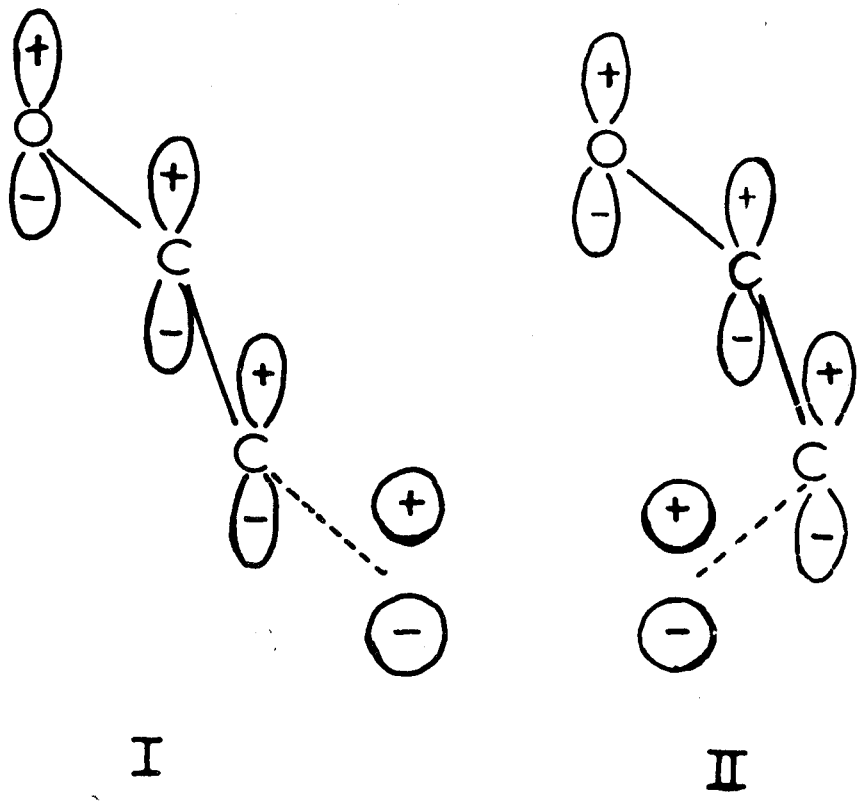


Fig. 30 - système π des structures I et II de l'éthanal

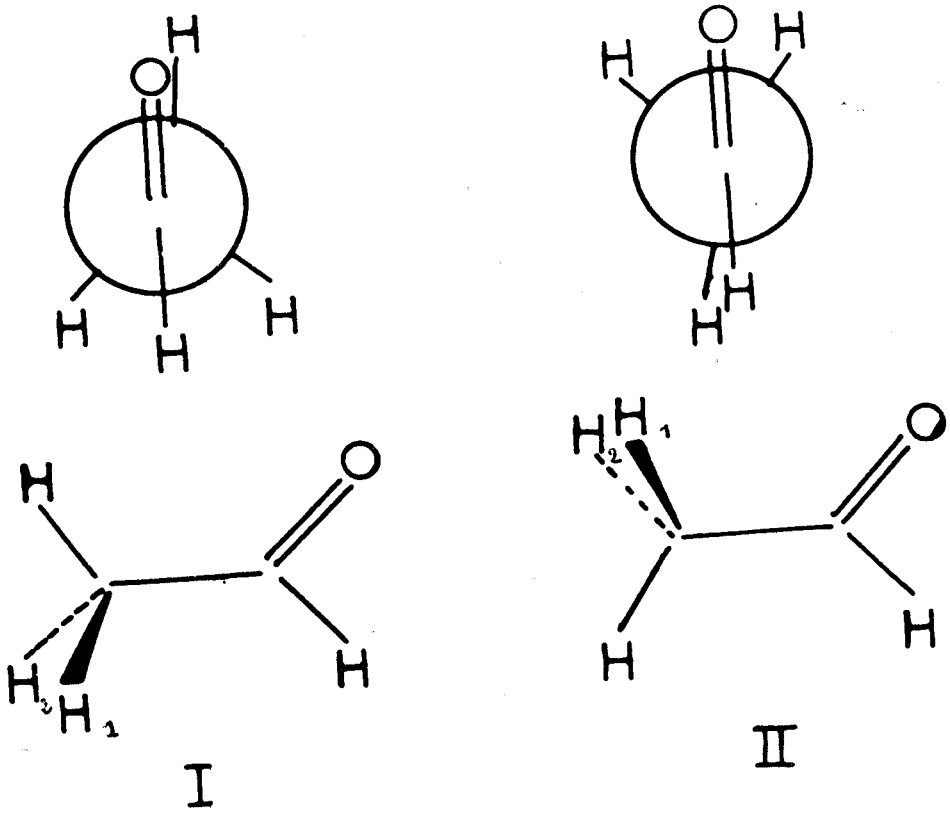


Fig. 31 - conformations privilégiées de l'éthanal

BUS LILLE

3.1 METHODES DE CALCUL

Pour comparer l'origine de la stabilisation du conformère éclipsé dans ces molécules, nous employons une méthode S.C.F. ab initio tenant compte de toutes les orbitales du système.

Afin de mieux visualiser l'hypothèse hyperconjugative nous procédons aussi, dans la mesure des possibilités de paramétrisation, dans un cadre L.C.A.O. simple n'introduisant pas dans le calcul des raffinements dépassant le modèle schématique utilisé.

Nous utilisons la méthode L.C.A.O. - W.M.H. (86)qui, tenant compte des divers recouvrements et des résonances permet de différentier les énergies des conformères I et II. HEHRE et SALEM ont utilisé qualitativement pour l'éthanal deux fragments de molécule qui se perturbent (système π du carbonyle et pseudo π du méthyle). Dans notre calcul, nous préférons faire intervenir quatre orbitales atomiques, ou pseudo-atomiques, qui entrent en combinaison (fig. 30). En effet, les orbitales atomiques p_z (perpendiculaires au plan de la molécule dans la figure 30) des atomes O, C et C' ainsi que l'orbitale de symétrie N (h_1-h_2) appartiennent à la même classe A" de groupe C_s décrivant la symétrie des conformations I et II de l'éthanal (h_1 et h_2 orbitales des atomes $H_{(1)}$ et $H_{(2)}$). Il est donc possible d'établir une combinaison dans laquelle entrent ces quatre orbitales telles qu'elles sont représentées dans la figure 30.

Dans la méthode S.C.F. ab initio, nous employons une base minimale avec pour exposants de Slater les exposants proposés par J.A. POPLE (87). Le programme utilisé est le programme ATMOL 2 mis au point par le Laboratoire ATLAS (CHILTON, DIDCOT Grande Bretagne).

Les paramètres géométriques de l'éthanal sont ceux déterminés expérimentalement par R.W. KILB et coll (6) ; pour le propène ceux de D.R. LIDE (88, 89) et pour le nitrosométhane ceux de D. COFFEY (81).

3.2 RESULTATS ET DISCUSSION

3.2.1 Discussion des résultats relatifs à l'éthanal

Les déterminants W.M.H. établis pour les conformations I et II (fig.31) de l'éthanal ne diffèrent que par les intégrales relatives à l'interaction entre l'oxygène et les deux hydrogènes, c'est-à-dire β_{14} et S_{14}. Toutes les autres

TABLEAU III

Fonctions d'onde WMH et énergies des niveaux relatifs au système pseudo π de l'éthanal (énergies en u.a 1 u.a = 827,52 Kcal/mole).

Orbitales :	$p_z o$	$p_z c$	$p_z c'$	$N(h_1-h_2)$	Energies
Conformère I {	0,885	0,179	- 0,249	- 0,222	- 0,42395
	0,270	0,276	0,503	0,441	- 0,48931
Conformère II {	0,859	0,171	- 0,269	- 0,229	- 0,42163
	0,293	0,276	0,495	0,437	- 0,49065

TABLEAU IV

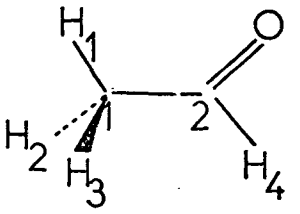
Energies des niveaux électroniques de l'éthanal
obtenues par la méthode S.C.F. ab initio
(en unités atomiques *)

Orbitales	Conformère I	Conformère II
10a'	- 0,32990	- 0,32903
2a"	- 0,40703	- 0,40571
9a'	- 0,49552	- 0,49437
8a'	- 0,54186	- 0,54507
1a"	- 0,56999	- 0,56976
7a'	- 0,80778	- 0,80735
6a'	- 0,74262	- 0,74216
5a'	- 0,97454	- 0,97460
4a'	- 1,34052	- 1,34038
3a'	-11,21584	-11,21576
2a'	-11,27163	-11,27153
1a'	-20,56897	-20,56837

* 1 u.a = 627,52 Kcal/mole

BIBLIOTHEQUE

BIBLIOTHEQUE



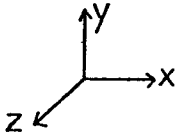


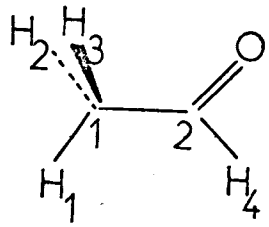
TABLEAU V

FONCTIONS D'ONDE DES ORBITALES OCCUPEES DU CONFORMERE I DE L'ETHANAL

OBTENUES PAR LA METHODE SCF AB INITIO

Tous les coefficients sont multipliés par 10^7

	$1s_{H_3}$	$1s_{H_1}$	$1s_{H_2}$	$1s_{H_4}$	$1s_{C'}$	$1s_C$	$1s_O$	$2s_{C'}$	$2s_C$	$2s_O$	$2p_{x_{C'}}$	$2p_{y_{C'}}$	$2p_{z_{C'}}$	$2p_{x_C}$	$2p_{y_C}$	$2p_{z_C}$	$2p_{x_O}$	$2p_{y_O}$	$2p_{z_O}$
1 a'	1339	- 524	- 524	- 1334	113	3341	-9967298	- 1052	46141	- 156107	- 515	- 3548		22954	34281		22932	33795	
2 a'	1304	- 1748	1748	43685	10674	-9953571	468	- 34979	215709	- 40620	- 27724	- 2094		4237	6968		7920	11236	
3 a'	47788	48171	48171	416	-9948963	4659	71	- 253308	41003	- 931	- 4265	491		- 31011	768		1743	- 392	
4 a'	73852	42573	42576	293689	- 195895	-1189221	-2089793	518855	2781495	7678834	271396	11281		812521	1273052		- 934037	-1355281	
5 a'	1412001	1516966	1516966	608054	-1960733	- 834272	574837	5785927	2447623	-2414743	480254	- 85352		-1685771	- 681470		- 382120	- 50157	
6 a'	-1551343	-1005508	-1005508	3248866	710983	-1537463	783252	-2295069	5199980	-3743716	1894047	- 645899		781973	-2244054		- 211833	-2185448	
7 a'	1213656	-2080917	-2080917	-1819162	202884	- 520632	500498	- 731655	1873297	-2646999	2596819	2849792		-2575024	2943026		-4218813	- 80779	
1 a"		-3764556	3764556										5324386			2376469			1599581
8 a'	-3783393	452734	452734	- 782726	79169	12114	- 478215	364804	56619	2740865	3023451	-3417719		-3863844	- 634319		- 581667	4297219	
9 a'	2969398	-1974455	-1975566	2211503	- 12983	115973	- 532009	26121	- 330061	3177155	1133569	3596243		-4291274	-3427745	1	3356026	4112271	1
2 a"	1	1928604	1928603									1	1995395			-5567650	1		-6850395
10a'	760059	653744	653745	3578380	315288	46440	13156	-1485050	- 228924	- 97656	-3362069	- 59751		1599121	- 907473	- 1	-7110869	4796218	- 1



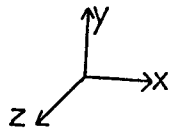


TABLEAU VI

FONCTIONS D'ONDE DU CONFORMERE II DE L'ETHANAL OBTENUES PAR LA METHODE SCF AB INITIO

Tous les coefficients sont multipliés par 10^7

	$1s_{H_3}$	$1s_{H_1}$	$1s_{H_2}$	$1s_{H_4}$	$1s_{C'}$	$1s_C$	$1s_O$	$2s_{C'}$	$2s_C$	$2s_O$	$2p_{x_{C'}}$	$2p_{y_{C'}}$	$2p_{z_{C'}}$	$2p_{x_C}$	$2p_{y_C}$	$2p_{z_C}$	$2p_{x_O}$	$2p_{y_O}$	$2p_{z_O}$
1 a'	231	- 63	- 63	1335	- 90	3342	9967295	852	- 46142	156114	569	2852		- 22955	- 34262		- 22957	- 33799	
2 a'	- 709	- 1957	- 1957	- 43662	10222	9953570	467	- 35114	215728	- 40629	- 27731	- 1374		4165	7057		7330	11295	
3 a'	47948	48086	48086	85	-9948954	4175	48	- 253340	41130	- 785	- 4305	- 174		- 30963	651		1573	- 299	
4 a'	- 28272	- 58567	- 58567	- 293849	195858	1189763	2089494	- 518942	-2783477	- 767704	- 271709	- 11057		- 810317	-1275704		935311	1355889	
5 a'	1521524	1465297	1465297	604605	-1980853	- 833642	575161	5784943	2445837	-2416040	481989	- 69357		-1666090	- 675542		- 381244	- 57486	
6 a'	- 787448	-1440265	-1440265	3550005	710339	-1537873	784542	-2295293	5201874	- 374973	1900213	- 662694		773100	-2244824		- 221014	-2171507	- 1
7 a'	-3186550	126445	126445	- 184537	206603	- 522674	504501	- 745467	1885036	-2674132	2577739	2852830		-2537213	2975699		-4167769	- 155261	- 1
1 a"		3742750	-3742750						49391		- 1		-5325315			-2397965			-1733525
8 a'	1949402	-2403241	-2403242	- 809277	71692	11840	- 457737	- 309981	285453	2625177	2980667	-3424480		-3844922	- 534156		- 755041	4241892	1
9 a'	3611633	-1263434	-1263432	-2128047	6638	- 107003	544074	967	- 1	-324213	-1257836	-3534203	1	1499037	3415189		-3421242	-4183045	- 2
2 a"		-1915256	-1915256							2	1		2088333	- 1	- 1	-5561688	2	1	-5645735
10a'	607179	710747	710747	3617561	309993	45391	13807	-1454566	- 222510	- 100423	-3375114	184102		1603377	- 919366		- 100423	4824355	- 1

BIBLIOTHEQUE

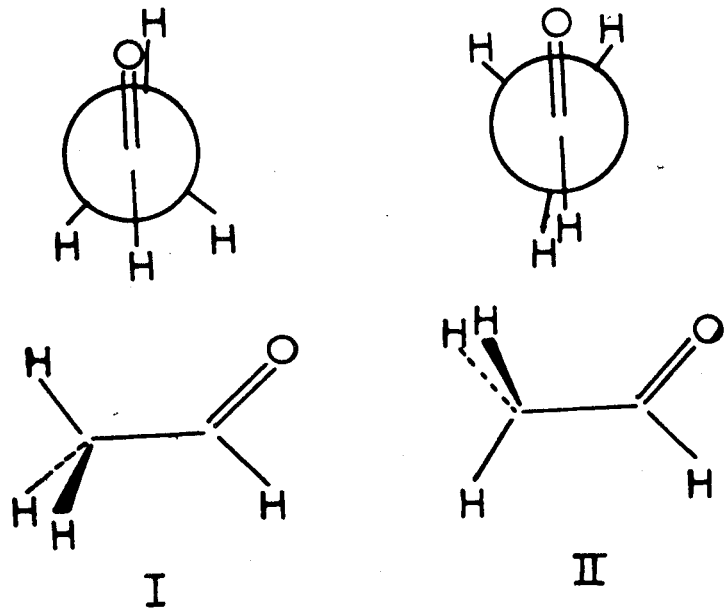


Fig. 32 - conformations privilégiées
de l'éthanal

BUS
LILLE

grandeurs n'étant pas modifiées, la différence énergétique, entre les valeurs propres des deux structures obtenues par ce calcul W.M.H., est significative, même si les paramètres de départ sont approchés. On trouve dans le tableau III les fonctions d'ondes et les énergies des deux orbitales occupées à l'état fondamental dans chacun des cas. La différence énergétique entre les systèmes π, ou plus exactement pseudo π des deux structures, conduit à la stabilisation orbitalaire suivante :

Structure II - Structure I = 1,23 Kcal/mole

La conformation éclipsée possède donc le système pseudo π le plus stabilisant.

Pour évaluer l'incidence de l'indétermination des paramètres de base sur la différence de stabilité, nous les astreignons à des variations de plus ou moins 10% ce qui conduit à des énergies de stabilisation orbitalaires comprises entre 0,9 et 1,5 au lieu de 1,23 Kcal/mole.

L'hypothèse hyperconjugative suppose que seul le système pseudo π apporte la stabilisation, l'intervention du système σ devant être négligeable. Les résultats ci-dessus vont dans ce sens : toutefois l'influence σ existe, puisque la seule stabilisation par potentiels d'interaction stérique entre "atomes non liés", à l'exclusion des interactions des hydrogènes 1 et 2 avec l'oxygène qui sont comprises dans le système pseudo π, est de 0,2 Kcal/mole . Donc plutôt que de considérer le bon accord quantitatif du résultat avec la valeur expérimentale de 1,16 Kcal/mole (90), il convient de voir dans le modèle une description qualitative satisfaisante de la réalité dans la mesure où il repose essentiellement sur une paramétrisation.

Il est possible de comparer ces résultats à ceux obtenus par la méthode S.C.F. ab initio. Cette dernière indique une stabilisation du conformère I de 1,3 Kcal/mole par rapport au conformère II. Une telle valeur est cohérente avec le calcul précédent et les résultats expérimentaux.

Les énergies des niveaux occupés sont consignées dans le tableau IV et les coefficients des fonctions d'onde dans les tableaux V pour le conformère I et VI pour le conformère II.

L'orbitale moléculaire 10a', participant au squelette de la molécule correspond en première approximation à l'orbitale "non liante" de l'oxygène. Les

TABLEAU VII

Origine des stabilisations des conformères du type I (Kcal/mole) (*)

		éthanal	nitrosométhane	propène
stabilisation électronique orbitalaire	π	1,93	- 0,59	2,20
	σ	0,69	0,79	6,21
staiilisation électronique non orbitalaire		4,61	14,44	- 0,30
Répulsions nucléaires		- 5,87	- 13,51	- 6,51
Barrière de rotation		1,34	1,13	1,60

(*) Les énergies sont affectées du signe positif lorsqu'elles stabilisent le conformère I.

BUS LILLE

orbitales 1a" et 2a" représentent le système pseudo π de la molécule. Elles font bien intervenir une combinaison linéaire entre les atomes d'hydrogène 2 et 3 et les orbitales p_z des atomes lourds. Ces orbitales moléculaires sont séparées par deux orbitales .

Le tableau IV montre que le niveau ε_i des deux orbitales π est abaissé pour le conformère I. Il en est de même pour la plupart des orbitales σ à l'exception principalement de l'orbitale 8a'. Les hypothèses précédentes ne rendent donc que partiellement compte des origines de la conformation préférentielle. La stabilisation provenant du seul abaissement énergétique des valeurs ε_i est pour des niveaux doublement occupés de 2,83 Kcal/mole en faveur du conformère I. Cette stabilisation se répartit de la manière suivante : + 1,93 Kcal/mole proviennent des niveaux π, + 1,09 Kcal/mole de 10a' (système σ faiblement liant principalement constitué des orbitales p_x et p_y de l'oxygène), - 4,08 Kcal/mole de 8a' et + 3,62 Kcal/mole pour l'ensemble du système σ restant. Si l'on répartit tous les niveaux en π et σ, le système π stabilise de 1,93 Kcal/mole et le système σ de 0,69 Kcal/mole. Les deux orbitales moléculaires de symétrie A" apportent donc dans le cadre des ε_i une plus grande stabilisation que les 10 orbitales de symétrie A'. Le changement de stabilité des orbitales a" dans les deux conformères provient de la participation différente des hydrogènes 2 et 3 au système du carbonyle ainsi que le proposent G. LAMATY et P. GENESTE (46, 47).

Nous reportons, de manière séparée du reste de l'énergie électronique, dans le tableau VII, ces stabilisations issues de l'abaissement énergétique des orbitales afin de mettre leur contribution en évidence. L'énergie électronique restante porte la différence totale à 7,23 Kcal/mole en faveur du conformère I. Cependant, une partie de la stabilisation est éliminée par l'énergie de répulsion des charges nucléaires qui est plus élevée pour le premier isomère de 5,87 Kcal/mole. La somme de ces deux différences conduit à la valeur de la barrière de rotation indiquée plus haut.

Si l'on schématise pour avoir une représentation physique approchée du phénomène, on peut conclure que l'abaissement énergétique des niveaux du type π a une influence trois fois plus élevée sur la stabilisation du conformère I que l'abaissement dû aux niveaux σ. Cela dans la mesure où les orbitales "dites n" sont assimilées au système σ car elles constituent une part importante de la stabilisation apportée par celui-ci.

3.2.2 Discussion des résultats relatifs au propène et au nitrosométhane

Le calcul précédent montre que les orbitales pseudo-π jouent un rôle

TABLEAU VIII

Energies des niveaux électroniques du nitrosométhane
obtenues par la méthode S.C.F. ab initio
(en unités atomiques)

Orbitales	Conformère I	Conformère II
10a'	- 0,30402	- 0,30225
2a"	- 0,44673	- 0,44486
9a'	- 0,48657	- 0,48872
8a'	- 0,58030	- 0,58386
1a"	- 0,58878	- 0,59111
7a'	- 0,61403	- 0,61008
6a'	- 0,80936	- 0,80885
5a'	- 1,01947	- 1,01977
4a'	- 1,45240	- 1,4239
3a'	-11,24448	-11,24512
2a'	-15,66840	-15,66825
1a'	-20,64144	-20,64057

BUS
LILLE

TABLEAU IX

Energies des niveaux électroniques du propène
obtenues par la méthode S.C.F. ab initio
(en unités atomiques)

Orbitales	Conformère I	Conformère II
2a"	- 0,30302	- 0,30145
10a'	- 0,44291	- 0,44011
9a'	- 0,47583	- 0,47660
8a'	- 0,53297	- 0,53503
1a"	- 0,53530	- 0,53511
7a'	- 0,59622	- 0,59571
6a'	- 0,71478	- 0,71334
5a'	- 0,89052	- 0,89054
4a'	- 1,01818	- 1,01757
3a'	-11,16485	-11,16402
2a'	-11,18261	-11,18175
1a'	-11,20304	-11,20229

BUS LILLE

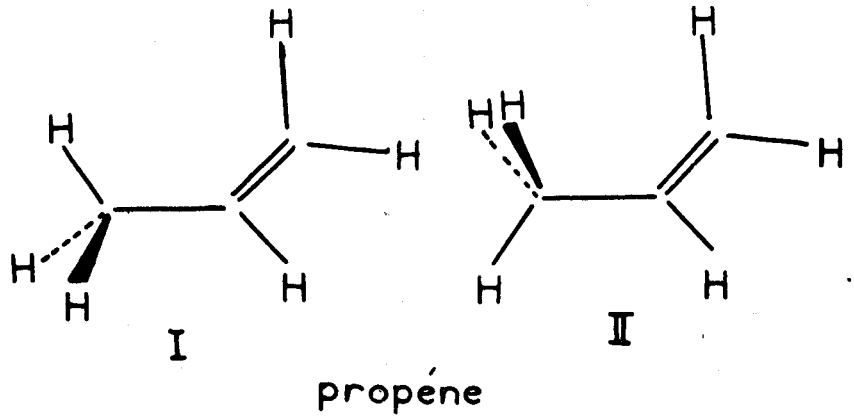


Fig. 33 - conformations privilégiées du propène

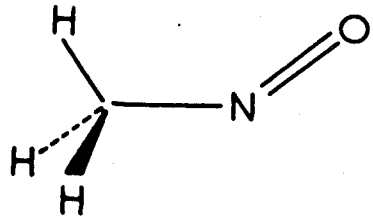


Fig. 34 - conformations privilégiées du nitrosométhane

BUS LILLE

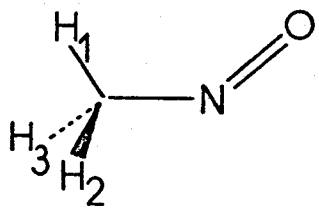
non négligeable dans la stabilisation, mais que celle-ci peut avoir des origines multiples. Il est difficile de concevoir, à priori, que les diverses influences qui concourent à la stabilisation n'évoluent pas d'un système chimique à un autre. Pour étudier leurs modifications éventuelles, nous avons choisi le nitrosométhane, isoélectronique de l'éthanal et qui a une stabilisation du même ordre de grandeur pour le conformère I : 1,137 Kcal/mole (81), et le propène dont la barrière est cependant un peu plus élevée : 1,995 Kcal/mole (89). On ne devrait s'attendre qu'à de faibles modifications, comme le préconisent W.J. HEHRE et L. SALEM (82), or ce n'est pas le cas.

Dans les tableaux VIII et IX, on consigne les énergies relatives aux niveaux occupés du nitrosométhane et du propène et nous comparons dans le tableau VII les résultats des calculs relatifs à ces trois molécules. Dans les tableaux X et XI sont rapportés les coefficients des fonctions d'ondes occupées des conformères I et II du nitrosométhane et dans les tableaux XII et XIII ceux du propène.

L'abaissement énergétique des orbitales pour des niveaux doublement occupés du nitrosométhane provoque une stabilisation du conformère I de + 0,20 Kcal/mole alors que dans le cas de l'éthanal elle était de 2,63 Kcal/mole. Cette différence provient de ce qu'au lieu d'agir dans le même sens que précédemment, les orbitales π ont ici une influence légèrement destabilisante de - 0,59 Kcal/mole. Les orbitales σ ont une contribution allant dans le même sens et du même ordre de grandeur que pour l'acétaldéhyde : + 0,79 Kcal/mole. L'énergie électronique restant apporte + 14,44 Kcal/mole en faveur du conformère I. La destabilisation par répulsion nucléaire de ce même conformère est de -13,51 Kcal/mole. Ceci conduit à une stabilisation totale de 1,13 Kcal/mole en bon accord avec le résultat expérimental (81).

Il ressort de ce dernier calcul qu'il n'y a pas de stabilisation orbitalaire notable dans le nitrosométhane. La quasi totalité de la stabilisation prend son origine dans l'importance relative des différences des autres facteurs électroniques par rapport aux différences des répulsions nucléaires .

La comparaison des résultats précédents avec nos calculs pour le propène montre, que dans ce dernier cas, la stabilisation du conformère I par rapport au conformère II provient d'un schéma énergétique encore différent. On re-



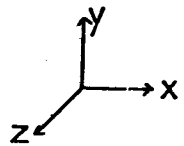


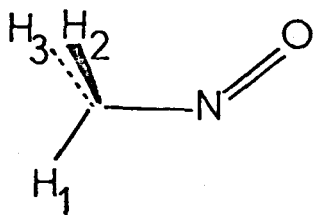
TABLEAU X

FONCTIONS D'ONDE DES ORBITALES OCCUPEES DU CONFORMERE I DU NITROSOMETHANE

OBTENUES PAR LA METHODE SCF AB INITIO

Tous les coefficients sont multipliés par 10^7

	$1S_{H_1}$	$1S_{H_2}$	$1S_{H_3}$	$1S_C$	$1S_N$	$1S_O$	$2S_C$	$2S_N$	$2S_O$	$2p_{x_C}$	$2p_{y_C}$	$2p_{z_C}$	$2p_{x_N}$	$2p_{y_N}$	$2p_{z_N}$	$2p_{x_O}$	$2p_{y_O}$	$2p_{z_O}$
1 a'	2379	- 77	- 77	- 114	- 3264	-9968554	- 981	37335	- 144223	568	- 851		12440	29571		14145	32357	
2 a'	1684	80	80	3324	9965316	2331	- 31769	164040	- 38420	- 27104	- 3497		- 15502	37654		11224	20818	
3 a'	- 47848	- 48116	- 48116	9949967	3152	262	244914	- 34908	- 519	- 2271	- 277		23920	397		909	504	
4 a'	94197	52427	52427	- 270816	-1341877	-1857604	599136	4221981	6676427	316190	38148		215524	1685622		- 759998	-1474475	
5 a'	1101166	1201488	1201488	-1745463	- 990042	1043894	5119311	3811376	-4547477	700953	- 31562		-2035300	- 728569		- 546944	- 265073	
6 a'	-1837133	-1560051	-1560051	1153334	-1461593	1059433	-3675593	6252030	-5080979	2083818	- 252587		209633	- 454646		- 599968	-2442571	
7 a'	2031225	-2015399	-2015399	127330	314189	55962	- 382904	-1549872	- 289754	1935475	3550039		-3464433	2369609		-4515071	1876745	
1 a"		3529143	-3529143					1	1			5249852		- 1	2973407	2	1	2261931
8 a'	3028168	- 163348	163348	1007008	449192	625883	257502	- 311512	-3439096	-2882454	2767830		3448843	2773569		62538	-4928955	
9 a'	-3253469	1929968	1929968	40466	133762	238986	- 222389	-2277529	-1481042	- 769968	-3632299	1	- 528964	4379306	1	-5204196	-1847221	1
2 a"		-2261531	2261531									-2404959			5517703			6397871
10a'	-1326208	-384034	- 384034	- 402738	652640	- 29685	1859481	-3719752	37675	3495090	- 70301		-3854278	4085480		6406552	-3784329	



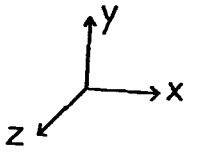


TABLEAU XI

FONCTIONS D'ONDE DES ORBITALES OCCUPEES DU CONFORMERE II DU NITROSOMETHANE
OBTENUES PAR LA METHODE SCF AB INITIO

	$1s_{H_1}$	$1s_{H_2}$	$1s_{H_3}$	$1s_C$	$1s_N$	$1s_O$	$2s_C$	$2s_N$	$2s_O$	$2p_{x_C}$	$2p_{y_C}$	$2p_{z_C}$	$2p_{x_N}$	$2p_{y_N}$	$2p_{z_N}$	$2p_{x_O}$	$2p_{z_O}$	$2p_{z_C}$
1 a'	411	556	556	- 154	- 3264	-9968550	- 621	37330	- 144224	470	164		12452	29826		14176	32368	
2 a'	111	726	726	3307	9965317	2327	- 31642	164037	- 38393	- 27168	- 3060		- 15562	37660		11206	20619	
3 a'	47777	48140	48140	-9949962	- 3145	- 310	- 244924	34842	819	2212	- 621		- 23912	- 442		- 1256	835	
4 a'	- 45387	- 75560	- 75560	270999	1342681	1856677	- 599540	4226045	-6671976	- 317659	- 39562		- 211954	-1688147		761552	1475513	
5 a'	1160314	1169763	1169762	-1746003	- 987384	1044638	5118081	3800398	-4549485	702042	- 11322		-2035094	- 719990		- 544651	- 255888	
6 a'	-1435019	-1726512	-1726513	1153615	-1461973	1062735	-3681817	6254805	-5097301	2094364	- 255020		194230	- 405051		- 518453	-2431555	
7 a'	3238695	- 593068	- 593065	- 130107	- 332229	- 33764	388491	1033428	177743	-1995321	-3519001	- 2	3559308	-2414960	- 1	4533470	-1990453	
1 a"	2	3556185	-3556186						1	- 1	- 2	5200437	1	- 1	2967920			2303324
8 a'	1433035	-2050801	-2050800	84991	- 47427	- 608122	- 190735	297971	3339959	2787841	-2917798	- 1	-3368417	-2709905		- 176725	4833899	
9 a'	3559532	-1481229	-1481227	25857	420518	272089	- 161542	-2212658	-1656171	- 937019	-3531056	- 1	- 423041	4368711		-5307471	-2013554	
2 a"		-2235789	-2235790									-2484493		- 1	5533539	- 1	1	5391234
10 a'	75324	968840	968840	397613	- 657043	29726	-1799953	3749363	- 37600	-3520862	323233		3861038	-4399230	- 1	-6372330	3837548	- 1

BIBLIOTHEQUE

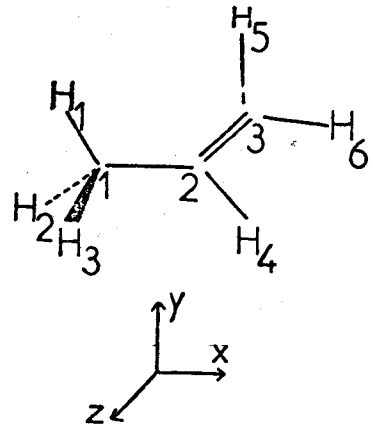


TABLEAU XII

FONCTIONS D'ONDE DES ORBITALES OCCUPEES DU CONFORMERE I DU PROPENE

OBTENUES PAR LA METHODE SCF AB INITIO

Tous les coefficients sont multipliés par 10^7

	$1s_{H_1}$	$1s_{H_2}$	$1s_{H_3}$	$1s_{H_4}$	$1s_{H_5}$	$1s_{H_6}$	$1s_{C_1}$	$1s_{C_2}$	$1s_{C_3}$	$2s_{C_1}$	$2s_{C_2}$	$2s_{C_3}$	$2p_{x_{C_1}}$	$2p_{y_{C_1}}$	$2p_{z_{C_1}}$	$2p_{x_{C_2}}$	$2p_{y_{C_2}}$	$2p_{z_{C_2}}$	$2p_{x_{C_3}}$	$2p_{y_{C_3}}$	$2p_{z_{C_3}}$
1 a'	- 47821	- 47088	- 47088	- 554	- 569	371	9949432	24514	- 3179	249569	- 30652	- 181	- 705	415		30243	- 293		- 1091	1937	
2 a'	157	1319	1319	46584	1758	1492	18357	-9947339	- 287151	37995	- 234986	456	28616	1469		- 6545	- 8396		- 16783	- 27950	
3 a'	- 1041	165	165	977	- 46151	- 46815	3954	-283723	9947173	1548	- 59608	240	- 661	490		- 19255	- 28407		- 7392	- 10846	
4 a'	-828919	- 766557	- 766657	- 975274	- 746980	- 704835	1259803	1639795	1244442	-3610701	-4465856	- 3372	-654874	- 57629		89146	- 615662		602752	775985	
5 a'	1430449	1531078	1531078	- 332005	-1128487	-1328911	-1628605	403759	1427723	4912337	-1159173	- 4097	- 439818	- 125203		-1844305	-1004148		38526	205494	
6 a'	-1494337	- 760443	2853248	-2853248	-2317226	-1772810	498721	-1324961	1005543	-1614076	4293682	- 3245	-1819824	- 673954		349559	-1847738		- 765234	-2088165	
7 a'	-1028715	1623777	1623777	1930956	-1031629	3334352	- 123411	328154	- 174900	420991	-1049809	6999	-1697426	-2549883		1455532	-2828479		3867256	10871	
1 a"		3980836	-3980836												-5520321			-1792295			- 550585
2 a"	3235793	- 415384	- 415384	- 346082	-3446712	788489	- 37131	15271	16857	143899	- 255532	- 2795	-2560592	3002910		2882633	1768949		835628	-2031321	
3 a"	-3198708	2410589	2410581	-2018806	- 630744	-2036155	62025	9940	- 289504	- 206998	-271990	8707	-1802356	-4028677		1923790	3070465		-2507140	-2347930	
4 a"	1859109	496519	496519	3543523	3149596	-2941744	247805	121075	30957	-1017102	- 515240	- 1485	-3760212	778626		3524184	-2288149		-2593103	1953894	
5 a"		-1686386	1686386												1320484			-6006068			-8410525

marque l'importance de la stabilisation provenant des niveaux ε_i .

Afin d'avoir une représentation plus imagée de l'hypothèse hyperconjugative, nous avons, comme pour l'acétaldéhyde, fait un calcul portant sur la description simplifiée qui dépend uniquement de la symétrie globale de la molécule. Il conduit à une stabilisation du conformère I de 3,4 Kcal/mole, plus élevée que la valeur expérimentale, mais dans le même sens. Compte tenu de la rusticité de la méthode, le résultat pourrait paraître probant. Il convient cependant d'être prudent car ce résultat devrait être plus proche de la valeur expérimentale que dans le cas de l'acétaldéhyde car le propène nécessite une moins grande diversité de paramétrisation.La barrière obtenue par la méthode " rustique " l'a été en supposant, comme pour l'acétaldéhyde, une interaction, du fait de la symétrie globale de la molécule, des hydrogènes " jumeaux " avec le seul système π. Or ces hydrogènes, comme le montre la forme analytique des orbitales S.C.F., participent aussi aux autres orbitales moléculaires assimilées au système σ. La description simplifiée fait en effet abstraction des symétries locales. Puisque les hydrogènes "jumeaux" sont à l'origine de la stabilisation, si l'on restreint leur rôle au système pseudo π, dans le modèle simplifié, il est normal que cette stabilisation soit assumée par ce seul système et c'est uniquement sur cette base restrictive que se justifie l'hyperconjugaison.

3- CONCLUSION

Les résultats obtenus et discutés dans ce travail ne permettent pas d'analyser complétement les origines de la stabilisation du conformère I des trois dérivés. Pour cela, il faudrait pouvoir séparer les termes polyélectroniques en π et σ, ce que nous nous proposons de faire dans une deuxième étape. Cela nous permettra d'accéder aux énergies pures h_i des orbitales et donnera un élément supplémentaire de discussion. Quels que soient les résultats de la suite de ce travail, on doit noter, et c'est là un point important, que si la stabilisation du conformère I peut éventuellement être décrite dans les trois cas à l'intérieur du même schéma hyperconjugatif, c'est à dire en faisant intervenir un abaissement énergétique du système pseudo π (niveau des orbitales pseudo π + interactions électroniques assimilables au système π), cet abaissement, comme le montrent nos calculs, n'est pas atteint de la même manière pour chaque produit. Il en résulte que le comportement de ces composés n'est semblable qu'en première approximation. L'hyperconjugaison est cependant un outil intéressant pour interprèter qualitativement, dans un cadre LCAO simple, certaines barrières de rotation, bien qu'elle recouvre sous un aspect systématique des facteurs multiples dont les grandeurs relatives peuvent varier d'un corps à un autre.

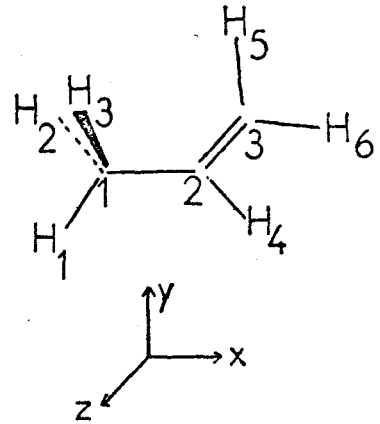


TABLEAU XIII

FONCTIONS D'ONDE DES ORBITALES OCCUPEES DU CONFORMERE II DU PROPRENE

OBTENUES PAR LA METHODE SCF AB INITIO

Tous les coefficients sont multipliés par 10^7

	$1s_{H_1}$	$1s_{H_2}$	$1s_{H_3}$	$1s_{H_4}$	$1s_{H_5}$	$1s_{H_6}$	$1s_{C_1}$	$1s_{C_2}$	$1s_{C_3}$	$2s_{C_1}$	$2s_{C_2}$	$2s_{C_3}$	$2p_{x_{C_1}}$	$2p_{y_{C_1}}$	$2p_{z_{C_1}}$	$2p_{x_{C_2}}$	$2p_{y_{C_2}}$	$2p_{z_{C_2}}$	$2p_{x_{C_3}}$	$2p_{y_{C_3}}$	$2p_{z_{C_3}}$
1 a'	47548	47002	47002	209	1436	-274	-9949413	-23086	2947	-249665	38740	-24	664	743		-30209	-81		303	[illegible]	
2 a'	264	1267	1267	46583	1742	1498	16919	-9947306	288042	37710	235032	-45652	28648	602		-6485	-8407		-18237	-27839	
3 a'	-105	-480	-480	981	-46225	-46822	3641	-284619	9947131	1713	-59620	240356	614	106		-19239	-28384		-2003	-10721	
4 a'	-773890	-794153	-794153	-976185	-745382	-70511	1261192	1640533	1242876	-3614823	-4458115	-3367570	-656633	-31294		92607	-618006		801808	770039	
5 a'	-1597635	-1446575	-1446575	-332638	1129524	1327398	1626765	-405057	-1428467	-4906070	1162722	4098534	441004	150143		1837649	1005943		-420[illegible]	-3[illegible]	
6 a'	941044	1216399	1216399	-2854603	2318175	1801776	-505139	1326491	-1010773	1641342	-4298992	3264571	-1826007	599386		-350937	1635883		754772	2[illegible]	
7 a'	-2597228	368962	368961	-2079839	1012698	3278809	106921	-317546	161803	-346830	1017718	-649859	1702424	2575732		-1432373	2855797		-3818528	-17224	
1 a"		3973850	-3973850												-5518221			-1784235			-3944[illegible]
8 a'	1742236	-2088130	-2088130	371825	3455997	-529535	45589	-21849	-10820	-189476	-249965	250488	2444286	-3051265		-2755889	-1711845		-1049786	3859931	
9 a'	-4183019	1188781	1188781	1670359	500721	2260048	-87966	-19006	272331	338388	327189	-805307	2283208	3832114		-2315503	-2305785		2809880	2344014	
10a'	383152	-1554214	-1554214	-3772799	-3171331	2773559	-235659	-118977	-52593	959831	485703	219316	3617104	-1312032		-3305885	2479543		2376008	-2127350	
2 a"		-1669721	1669721												1405519			-6014887			-54[illegible]

BIBLIOGRAPHIE

(1) a) J.D. KEMP et K.S. PITZER
J. Chem. Phys. 4, 749, (1936)

b) J.D. KEMP et K.S. PITZER
J. Amer. Chem. Soc. 59, 53, (1937)

(2) - J.D. SWALLEN et C.C. CONSTAIN
J. Chem. Phys. 31, 1562, (1959)

(3) - H.C. BROWN, J.H. BREWSTER et H. SCHECHTER
J. Amer. Chem. Phys. 31, 1562, (1959)

(4) - E.L. ELIEL
Stereochemistry of carbon compounds Mc Graw - Hill Book Company Inc
N.Y. 245 (1962)

(5) - N.L. ALLINGER, J. ALLINGER et M.A. DAROOGE
J. Amer. Chem. Soc. 76, 467, (1954)

(6) - R.W. KILB, C.C. LIN et E.B. WILSON Jr
J. Chem. Phys. 26, 1695, (1957)

(7) - P.H. VERDIER et E.B. WILSON Jr
J. Chem. Phys. 29, 340, (1958)

(8) - S.S. BUTCHER et E.B. WILSON Jr
J. Chem. Phys. 40, 1671, (1964)

(9) - R.J. ABRAHAM et J.A. POPLE
Mol. Phys. 3, 609, (1960)

(10) - G.J. KARABATSOS et N. HSI
J. Amer. Chem. Soc. 87, 2864, (1965)

(11) a) L.S. BARTELL, B.L. CARROLL et J.P. GUILLORY
Tetrahedron Letters, 705, (1964)

b) L.S. BARTELL et J.P. GUILLORY
J. Chem. Phys. 43, 647, (1965)

(12) - W.G. FATELY et F.A. MILLER
Spectrochim. Acta. 17, 857, (1961)

(13) - R.W. KILB et C.C. LIN
Bull. Am. Phys. Soc. 1, 198, (1956)

(14) - N.L. ALLINGER, J.A. HIRSCH, M.A. MILLER et I.J. TYMINSKI
J. Amer. Chem. Soc. 91, 337, (1969)

(15) - R.B. DAVIDSON et L.C. ALLEN
J. Chem. Phys. 54, 2828 , (1971)

(16) - C. KATO, S. KONAKA, T.I.I. JIMA et M. KIMURA
Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2148, (1969)

(17) - N.L. ALLINGER, M.T. TRIBBLE et M.A. MILLER
Tetrahedron 28, 1173, (1972)

(18) - J.A. POPLE et M. GORDON
J. Amer. Chem. Soc. 89, 4253, (1967)

(19) - L. PIERCE et L.C. KRISHER
J. Chem. Phys. 31, 875, (1959)

(20) - L. PIERCE
Bull. Amer. Phys. Soc. 1, 198, (1956)

(21) - K.M. SINNOTT
Bull. Amer. Phys. Soc. 1, 198, (1956)

(22) - K.M. SINNOTT
J. Chem. Phys. 34, 851, (1961)

(23) - L.C. KRISHER
J. Chem. Phys. 33, 1237, (1960)

(24) - M.J. MOLONEY et L.C. KRISHER
J. Chem. Phys. 45, 3277, (1966)

(25) - L.C. KRISHER et E.B. WILSON Jr
J. Chem. Phys. 31, 882, (1959)

(26) - L.C. KRISHER
J. Chem. Phys. 33, 804, (1960)

(27) - R.N. SCHWENDEMAN et H.N. VOLLTRAUER
Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy, Columbus, Ohio sept. (1966)

(28) - G.J. KARABTSOS et D.J. FENOGLIO
J. Amer. CHem. Soc. 91, 1124, (1969)

(29) - I. NAKAGANA, I. ICHISIMA, K. KURATANI, T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCHI et S. MIZUSHIMA
J. Chem. Phys. 20, 1720, (1952)

(30) - E. SAEGEBARTH et E.B. WILSON Jr
J. Chem. Phys. 46, 3088, (1967)

(31) - G.J.KARABATSOS et D.J. FENOGLIO
J. Amer. Chem. Soc. 91, 3577, (1969) et références citées dans cet article

(32) - R. NELSON et L. PIERCE
J. Mol. Spectry. 18, 344, (1965)

(33) - J.D. SWALEN et C.C. COSTAIN
J. Chem. Phys. 31, 1562, (1959)

(34) - W.G. FATELY et F.A. MILLER
Spectrochim. Acta 18, 977, (1962)

(35) - C. ROMERS et J.E.G. CREUTZBERG
Rec. Trav. Chim. 75, 331, (1956)

(36) - R.N. JONES et K. NOACK
Can. J. Chem. 39, 2214, (1961)

(37) - G.J. KARABATSOS, G.C. SONNICHSEN, N. HSI et D.J. FENOGLIO
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5067, (1967)

(38) - T.E. GOUGH, W.S. LIN et R.G. WOOLFORD
Can. J. Chem. 45, 2529, (1967)

(39) - S. MIZUSHIMA, T. SHIMANOUCHI, T. MIYAZAWA, I. ICHISHIMA, J. KURATANI, I. NAKAGAWA et N. SHIDO
J. Chem. Phys. 21, 815, (1953)

(40) - G.A. CROWDER et B.R. COOK
J. Chem. Phys. 47, 367, (1967)

(41) - B.R. COOK et G.A. CROWDER
J. Chem. Phys. 47, 1700, (1967)

(42) - G.A. CROWDER et B.R. COOK
J. Mol. Spectry. 25, 133, (1968)

(43) - L.W. DAASCH et R.E. KAGARISE
J. Amer. Chem. Soc. 77, 6156, (1956)

(44) - L.J. BELLAMY, L.C. THOMAS et R.L. WILLIAMS
J. Chem. Soc. 3704, (1956)

(45) - R.N. JONES et E. SPINNER
Can. J. Chem. 36, 1020, (1958)

(46) - P. GENESTE
Thèse Montpellier (1967)

(47) - P. GENESTE et G. LAMATY
Bull. Soc. Chim. Fr. 669, (1968)

(48) - W.D. COTTERILL et M.J.C. ROBINSON
Tetr.Lett. 26, 1833, (1963)

(49) - A. COSSE-BARBI
Thèse Paris (1971)

(50) - J.M. LEHN et J.J. RIEHL
J. Chim. Phys. 62, 573, (1965)

(51) - M. HIROTA, T. HAGIWARA et H. SATONAKA
Bull. Chem. Soc. Japan. 40, 2439, (1967)

(52) - G.J. KARABTSOS, D.J. FENOGLIO et S.S. LANDE
J. Amer. Chem. Soc. 91, 3572, (1969)

(53) - Y. MORINO, K. KUCHITSU et M. SUGIURA
J. Chem. Soc. Japan. 75, 721, (1954)

(54) - L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS
J. Chem. Soc. 3465, (1958)

(55) - A. MIYAKE, I. NAKAGAWA, T. MIYAZAWA, I. ICHISHIMA, T. SHIMANOUCHI et S. MIZUSHIMA
Spectrochim. Acta. 13, 161, (1958)

(56) - L.S. BARTELL, J.P. GUILLORY et A.T. PARKS
J. Phys. Chem. 69, 3043, (1965)

(57) - G.A. CROWDER et F. NORTHAM
J. Mol. Spectry. 26, 98, (1968)

(58) - W.J. TABOR
J. Chem.Phys. 27, 974, (1957)

(59) a) E.B. WILSON Jr
The Problems of barriers to internal Rotation inmolécules in Advances Chemical Physics 2 I. Pregogineed Interscience, N.Y. 1959, p.367-396

b) R.F. CURL
J. Chem. Phys. 30, 1529, (1959)

(60) - T.L. BROWN
Spectrochem. Acta. 18, 1615, (1962)

(61) - S. MIZUSHIMA, T. SHIMANOUCHI, I. ICHISHIMA, T. MIYAZA, I. NAKAGAWA et T. ARAKI
J. Amer. Chem. Soc. 78, 2038, (1956)

(62) - G.J.KARABATSOS et D.J. FENOGLIO
Topics Stereochem. 5, 187, (1970)

(63) - D.R. HERSCHBACH et L.C. KRISHER
J. Chem. Phys. 28,728, (1958)

(64) - E. HIROTA
J. Chem. Phys. 42, 2071, (1965)

(65) - A.A. BOTHNER-BY, C. NAAR-COLIN
J. Amer. Chem. Soc. 83, 231, (1961)

(66) - G.J.KARABATSOS et R.A. TALLER
Tetrahedron. 24, 3923,(1968)

(67) - A.A. BOTHNER-BY, C. NAAR-COLIN et H. GUNTHER
J. Amer. Chem. Soc. 84, 2748, (1962)

(68) - A.A. BOTHNER-BY et H. GUNTHER
Discussions Faraday Soc. 34, 127, (1962)

(69) - M. BARFIELD et D.M. GRANT
J. Amer. Chem. Soc. 85, 1899, (1963)

(70) - A.A. BOTHNER-BY, S. CASTELLANO et H. GUNTHER
J. Amer. Chem. Soc. 87, 2439, (1965)

(71) - A.A. BOTHNER-BY, S. CASTELLANO, S.J. EBERSOLE et H. GUNTHER
J. Amer. Chem. Soc. 88, 2466, (1966)

(72) - K. RADCLIFFE et J.L. WOOD
Trans. Faraday Soc. 62, 2038, (1966)

(73) - M.L. UNLAND, V. WEISS et W.H. FLYGARE
J. Chem. Phys. 42, 2138, (1965)

(74) - G.J.KARABATSOS et S.S. LANDE
Tetrahedron 24, 3907, (1968)

(75) - G.J.KARABATSOS et R.A. TALLER
Tetrahedron 24, 3557, (1968)

(76) - G.J.KARABATSOS et K.L. KRUMEL
Tetrahedron 23, 1097, (1967)

(77) - G.J.KARABATSOS et R.A. TALLER
Tetrahedron 24, 3347, (1968)

(78) - G.J.KARABATSOS et N. HSI
Tetrahedron 23, 1079, (1967)

(79) - G.J.KARABATSOS et S.S. LANDE
Tetrahedron 24, 3907, (1968)

(80) - G.J.KARABATSOS et C.E. OSBORNE
Tetrahedron 24, 3361, (1968)

(81) - D. COFFEY Jr, C.O. BRITT et J.E. BOGGS
J. Chem.Phys. 49, 591, (1968)

(82) - W.J. HEHRE et L. SALEM
Chem. Comm. 754, (1973)

(83) - W.L. JORGENSEN et L. SALEM
The Organic Chemit's book of Orbitals, Acad. Press N.Y. (1973)

(84) - J.P. LOWE
J. Amer. Chem. Soc. 92, 3799, (1970)

(85) - N. GUYEN TRONG ANH
L'actualité chimique 1, 9, (1974)

(86) - S.P. Mc GLYNN, L.G. VANQUICKENBORN, M. KINOSHITA et D.G. CARROLL
"Introduction to Applied Quantum Chemistry" chez Holt-Rinehart et Winston Inc N.Y. (1972)

(87) - J.A. POPLE
Accnts Chem. Res. 3, 217, (1970)

(88) - D.R. LIDE Jr et D. CHRISTENSEN
J. Chem. Phys. 35, 1374, (1961)

(89) - D.R. LIDE Jr et D.E. MANN
J. CHem. Phys. 27, 868, (1957)

(90) - D.R. HERSCHBACH et L.C. KRISHER
J. Chem. Phys. 18, 1338, (1950)

/ CHAPITRE III /

SPECTROCHIMIE DES BENZYLALCOYL ET DES PHENETHYLALCOYLCETONES

Influence de l'allongement de la chaîne sur l'interaction de pseudoconjugaison

==========

1 - INTRODUCTION

2 - POSITION RESPECTIVE DES GROUPEMENTS CARBONYLE ET AROMATIQUE DES BENZYLALCOYLCETONES

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

4 - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 ETUDE DU CHROMOPHORE BENZENIQUE : TRANSITION DU TYPE "$^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ DU BENZENE"

4.2 ETUDE DE LA TRANSITION $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$

4.2.1. Attribution de la bande à 280nm à une transition $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$

4.2.1.a Structure vibrationnelle de la transition

4.2.1.b Effet de pseudoconjugaison

4.2.2. Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique

4.2.2.a Stéréochimie des chaînes aliphatiques

4.2.2.b Cas particulier des benzylalcoylcétones linéaires

4.2.2.c Benzylalcoylcétones ramifiées

4.2.2.d Phénéthylalcoylcétones

5 - CONCLUSION

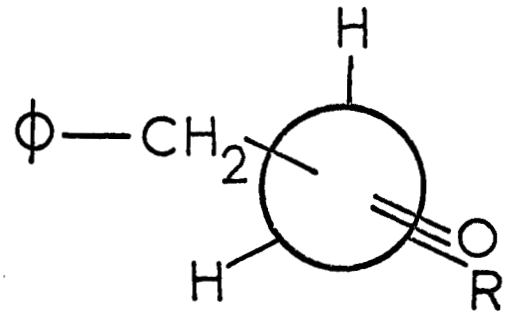


Fig.1 Position éclipsée de la chaîne par rapport au groupement carbonyle dans les benzylalcoylcétones.

BUS LILLE

/ CHAPITRE III /

SPECTROCHIMIE DES BENZYLALCOYL ET DES PHENETHYLALCOYLCETONES

Influence de l'allongement de la chaîne sur l'interaction de pseudoconjugaison

1 - INTRODUCTION

La stabilisation des conformères I des composés carbonylés est particulièrement marquée comme nous venons de le voir précédemment. Ceci impose une géométrie bien déterminée entre la fonction C=O et tout substituant éventuel en α, compte tenu des répulsions possibles. Si le substituant est lui même un système insaturé, il peut y avoir une interaction électronique entre les deux chromophores. Cette interaction peut éventuellement être également influencée par les propriétés du substituant en α'.

Nous étudions dans ce chapitre l'interaction d'un carbonyle et d'un noyau aromatique dans des structures peu tendues et l'influence de l'allongement d'une chaîne aliphatique adjacente à l'un des chromophores. Dans ce but, nous avons choisi les benzylalcoylcétones car dans ces molécules les deux chromophores non conjugués sont relativement proches et toute la série homologue peut être accessible par une synthèse nouvelle (1) applicable à chaque terme tant pour les cétones ramifiées que pour les cétones linéaires. Nous envisagerons également le cas des phénéthylalcoylcétones.

Un effet de pseudoconjugaison n'est possible que si la conformation de la molécule permet la non coplanarité des deux chromophores. Il importe donc de connaître les conformations privilégiées dans ce type de molécule. Nous avons vu dans le chapitre précédent, que lorsqu'il n'y a pas d'encombrement stérique, les doubles liaisons et plus particulièrement les carbonyles sont en position éclipsée. Par suite on peut admettre que la liaison $C_\alpha - C_\beta$ de la chaîne aliphatique (fig. 1) des benzylalcoyl et des phénéthylalcoylcétones est préférentiellement en position éclipsée par rapport au groupement C=O.

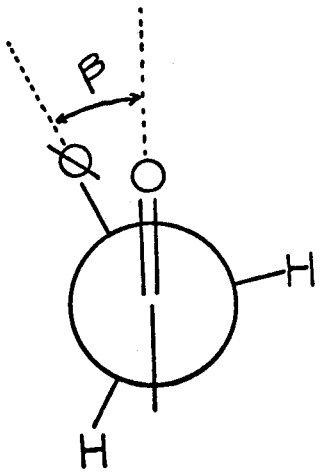


Fig. 2 Définition de l'angle

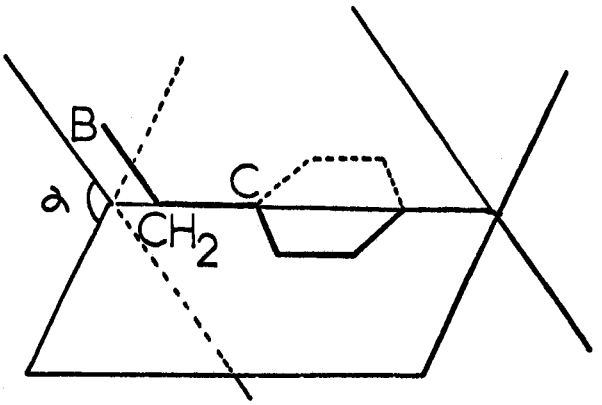


Fig. 3 Définition de l'angle

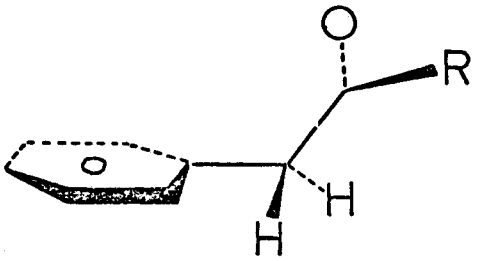


Fig.4

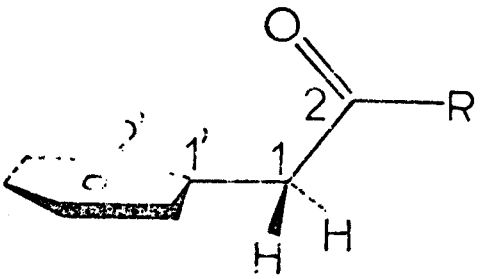


Fig.5

BUS LILLE

Un problème supplémentaire se pose pour les hydrogènes situés entre le noyau aromatique et la fonction cétone. Ils peuvent en effet "s'hyperconjuguer" avec le carbonyle aussi bien qu'avec le groupement benzénique.

2 - POSITION RESPECTIVE DES GROUPEMENTS CARBONYLE ET AROMATIQUE DES BENZYL-ALCOYLCETONES

L'orientation respective des deux chromophores, dans ce type de cétone, peut, à priori, varier en fonction de deux paramètres, les angles α et β. L'angle β est défini dans la figure 2. L'angle α est l'angle que forme le plan C_C-CH_2-C_B avec le plan du benzène (fig. 3).

Afin de connaître approximativement ces deux angles, nous les avons astreints à des variations de 5 en 5 degrés et pour chacune des conformations ainsi obtenues nous avons calculé par la méthode CNDO II l'énergie correspondante de la molécule d'aldéhyde phénylacétique. On observe un puits de potentiel correspondant à la conformation où α=90° et β≈76° (fig. 4).

On peut considérer que le remplacement de l'hydrogène aldéhydique par un groupement alcoyle n'implique pas une variation importante de l'angle α qui reste voisin de 90°. Il n'en est certainement pas de même pour l'angle β.

L'un des facteurs déterminants intervenant sur la valeur de cet angle β est l'hyperconjugaison des "hydrogènes intercalés" entre le noyau aromatique et le radical carbonyle. Ces hydrogènes ne participent pas à l'hyperconjugaison avec le carbonyle comme l'ont établi G. LAMATY et J. . ROQUE (2) par une étude d'effets isotopiques sur la benzylméthylcétone. Ils ont mesuré les vitesses de décomposition des combinaisons bisulfitiques de la benzylméthylcétone, de son homologue pentadeutéré et d'un composé deutéré uniquement sur le méthyle. Les constantes de vitesse leur ont permis de calculer les contributions respectives des protons de chaque groupe à l'hyperconjugaison avec le carbonyle. Ils ont trouvé une contribution négligeable du méthylène, par rapport au méthyle, à cet effet.

Puisqu'il n'y a pas d'hyperconjugaison des "hydrogènes intercalés" avec le carbonyle, la liaison C_1-C_1' (fig. 5) n'éclipse pas la liaison C=O. En

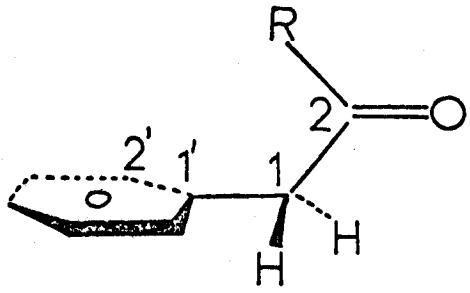


Fig.6

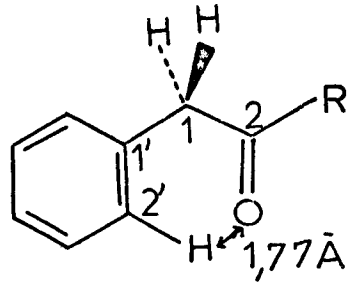


Fig.7

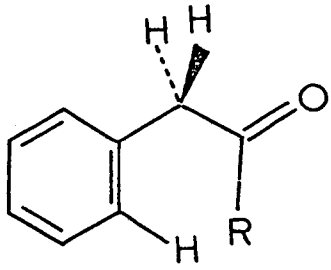


Fig.8

BUS LILLE

effet, à cette conformation correspondrait alors une barrière de rotation. Notre calcul, portant sur l'aldéhyde phénylacétique, confirme les travaux de G. LAMATY et J.P. ROQUE sur la méthylbenzylcétone.
La liaison carbonyle est disposée de telle façon que les interactions stériques soient minimales.

La conformation dans laquelle le carbonyle est rejeté loin du benzène, tout en restant dans un plan perpendiculaire à celui du cycle aromatique, n'est pas non plus une conformation stable, car à la répulsion existant entre les liaisons C_1-C_1' et C_2-C_R (fig. 6) s'ajoute une gêne stérique encore plus considérable entre le méthyle (dans le cas de la benzylméthylcétone, premier terme de la série) et le noyau aromatique.

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

Remarquons également que si l'angle α tend vers une valeur nulle, il n'est guère possible que l'angle β le fasse également. Il existe de fortes intéractions entre un hydrogène ortho (porté par le carbone 2') et l'oxygène quand les plans du carbonyle et du benzène sont confondus. Ces deux atomes ne sont alors séparés que par 1,77 Å (fig. 7) et la gêne stérique est du même ordre que dans le biphényle où la conformation plane est interdite (3).

La conformation dans laquelle le carbonyle est rejeté loin du benzène tout en restant dans son plan n'est évidemment pas non plus stable car la gêne stérique est plus importante encore (fig. 8).

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

BIBLIOTHEQUE

TABLEAU I

Longueurs d'onde d'absorption ultraviolette en nm des benzylalcoylcétones $C_6H_5-CH_2-CO-R$

R	CYCLOHEXANE									METHANOL				
CH_3	248,7	253,8	259,2	265,0	281,2	288,1	296,2	305,4	316,0	247,0	253,0	258,5	264,5	vers 285
C_2H_5	248,5	254,0	259,1	265,1	278	285,2	292,0	301,6	311,1	249,0	253,7	259,0	264,30	vers 285
n C_3H_7	249,0	255,0	260,5	266,3	280,0	287,0	294,0	303,0	311,0	249,0	259,2	264,5		vers 286
n C_4H_9	249,0	254,0	260,0	266,0	280,0	286,5	294,0	303,0	311,0	248,0	253,0	258,5	264,2	vers 286
n C_5H_{11}	250,0	255,0	260,0	266,0		286,0	293,5	302,0		248,0	254,0	259,5	265,0	vers 287
n C_6H_{13}	249,0	255,0	260,0	265,5		286,0	293,0	302,0		248,0	253,5	259,0	265,5	vers 286
n C_7H_{15}	249,0	255,0	260,5	266,5	279,0	286,0	293,6	302,0	312,0	247,5	253,5	258,7	264,5	vers 285
n C_8H_{17}	248,7	253,8	259,2	265,0	279,8	276,3	293,6	302,4	312,5	248,0	254,0	259,0	264,0	vers 287
n C_9H_{19}		255,0	261,0	267,5		286,5	294,0				253,0	260,5	268	vers 288
n $C_{10}H_{21}$	250,0	255,0	260,5	266,0		286,5	293,5	302,0	313	248,0	253,5	259,5	264,5	vers 285
n $C_{11}H_{23}$	250,0	254,0	260,0	266,0		287,0	294,0	302,5	312	248,0	254,0	259,5	265,0	vers 286
n $C_{12}H_{25}$	250,0	254,5	260,0	266,0		287,0	294,0	303	312	248,0	253,5	259,0	264,5	vers 286
n $C_{13}H_{27}$	249,0	253,6	260,0	266,0		287,0	294,0	301		248,0	254,0	259,0	265,0	vers 286
i C_3H_7	247,5	253,0	259,0	265,0	vers 290					247,0	252,0	257,5	263,5	vers 290
i C_4H_9		254,5	260,0	265,5	vers 288						253,0	259,0	264,5	vers 288
s C_4H_9		254,5	260,0	266,0	vers 290					247,0	253,0	258,5	263,5	vers 290
t C_4H_9	248,5	253,5	258,5	264,0	vers 290					247,5	252,5	258,0	263,5	vers 286

TABLEAU II

VALEURS RELATIVES AUX COEFFICIENTS D'EXTINCTION MOLAIRE DES BENZYLALCOYLCETONES ($\lambda \neq 286$ nm)

$C_6H_5-CH_2-CO-R$

R	METHANOL		CYCLOHEXANE	
	ε	$\frac{\varepsilon_{n+1}}{\varepsilon_n}$	ε	$\frac{\varepsilon_{n+1}}{\varepsilon_n}$
CH_3	150		145	
		1,13		1,19
C_2H_5	170		172	
		1,38		1,40
nC_3H_7	235		240	
		1,30		1,27
nC_4H_9	305		305	
		1,18		1,18
nC_5H_{11}	360		360	
		0,92		0,92
nC_6H_{13}	330		330	
		0,80		0,83
nC_7H_{15}	265		275	
		0,72		0,69
nC_8H_{17}	190		190	
		3,84		3,63
nC_9H_{19}	730		690	
		0,21		0,22
$nC_{10}H_{21}$	154		151	
		1,01		1,07
$nC_{11}H_{23}$	156		161	
		1,09		1,06
$nC_{12}H_{25}$	170		171	
		1,32		1,23
$nC_{13}H_{27}$	224		211	
iC_3H_7	12,5		13,5	
iC_4H_9	340		335	
sC_4H_9	165		160	
tC_4H_9	105		110	

BUS LILLE

TABLEAU III

SPECTRES DES METHYLALCOYLCETONES RELATIFS
A LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$

CH_3-CO-R

R	METHANOL λ_{max}	METHANOL ε	METHANOL $\varepsilon_{n+1}/\varepsilon_n$	CYCLOHEXANE λ_{max}	CYCLOHEXANE ε	CYCLOHEXANE $\varepsilon_{n+1}/\varepsilon_n$
CH_3	273	15,7		260	13,5	
			1,14			1,10
C_2H_5	274	17,9		278	16,4	
			1,06			1,03
nC_3H_7	276	19,0		282	16,9	
			1,09			1,14
nC_4H_9	275	20,8		282	19,4	
			1,09			1,02
nC_5H_{11}	276	22,6		282	19,8	
			1,00			1,01
nC_6H_{13}	278	22,7		282	20,0	
			1,01			1,01
nC_7H_{15}	274	23,0		282	20,2	
			1,00			1,00
nC_8H_{17}	277	23,0		282	20,2	
			1,10			1,10
nC_9H_{19}	275	25,2		279	22,3	

TABLEAU IV

Données relatives aux phénéthylalcoylcétones C_6H_5-CH_2-CH_2-CO-R

R										
	CYCLOHEXANE									
CH_3	238,0	244,0	249,0	254,0	255,0	260,0	261,7	265,0	268,5	vers 285
C_2H_5	238,0	244,0	249,0	254,0	255,5	260,0	262,0	265,0	268,6	vers 285
	METHANOL									
CH_3	244,0	249,0	254,0	255,5	259,5	262,0	267,7	268,5	vers 285	
C_2H_5	244,0	249,0	254,0		259,5	261,5	264,7	268	vers 285	

BUS LILLE

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce travail porte sur une série de dix sept benzylalcoylcétones dont treize sont linéaires, sur les deux premiers homologues des phénéthylalcoylcétones et sur neuf méthylalcoylcétones linéaires * .

Il est fondamental d'apporter un très grand soin à la purification des produits. Toutes les cétones liquides sont purifiées par chromatographie préparative sur Varian Aerographe 700, en utilisant dans un premier cycle une colonne DE6S 30% 20'x3/8" W 45/60 puis une colonne de versamide 20% 10'x3/8" W 60/80. Les cétones cristallisées sont purifiées par chromatographie sur colonne d'alumine.

Les spectres ultraviolets des benzylalcoylcétones préparées par deux méthodes de synthèse différentes (1) sont identiques.

Ces spectres sont obtenus sur spectrophotomètre Jouan DF 170 dont la résolution dans le domaine de longueur d'onde utilisée est inférieure à 1 Å, et sur spectrophotomètre Perkin Elmer 137 UV donnant mieux que 5 Å dans cette région. Nous avons comparé les spectres obtenus avec ces deux appareils. Bien que les performances du Jouan DF 170 soient très supérieures à celles du Perkin Elmer, elles ne donnent pas dans notre cas particulier d'informations beaucoup plus précises du fait de la largeur propre des états excités provenant des interactions solvant-soluté. Cependant, le premier appareil cité permet un meilleur étalement et un meilleur enregistrement graphique du spectre.

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

Les figures 10 et 11 représentent les variations de $\varepsilon(\lambda \# 286$ nm) en fonction de l'allongement de la chaîne dans le méthanol et le cyclohexane.

* Nous remercions Monsieur le Professeur CHASTRETTE de l'Université de Lyon qui nous a aimablement fourni ces produits.

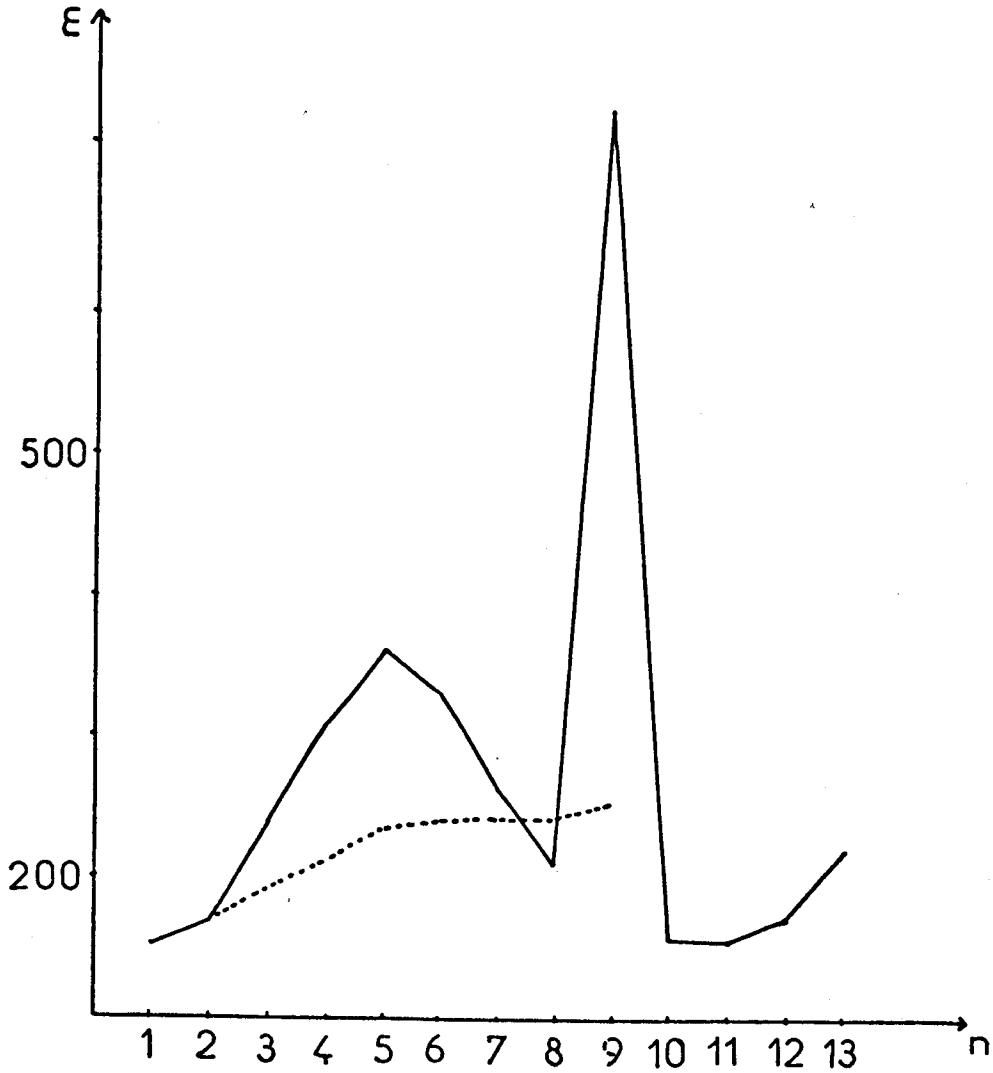


Fig.10 Evolution de ε pour les benzylalcoylcétones (———) et pour les méthylalcoylcétones (-----) en fonction de l'allongement de la chaîne. Pour ces dernières, les valeurs de ε ont été multipliées par 9,554 (solvant : méthanol)

BNS LILLE

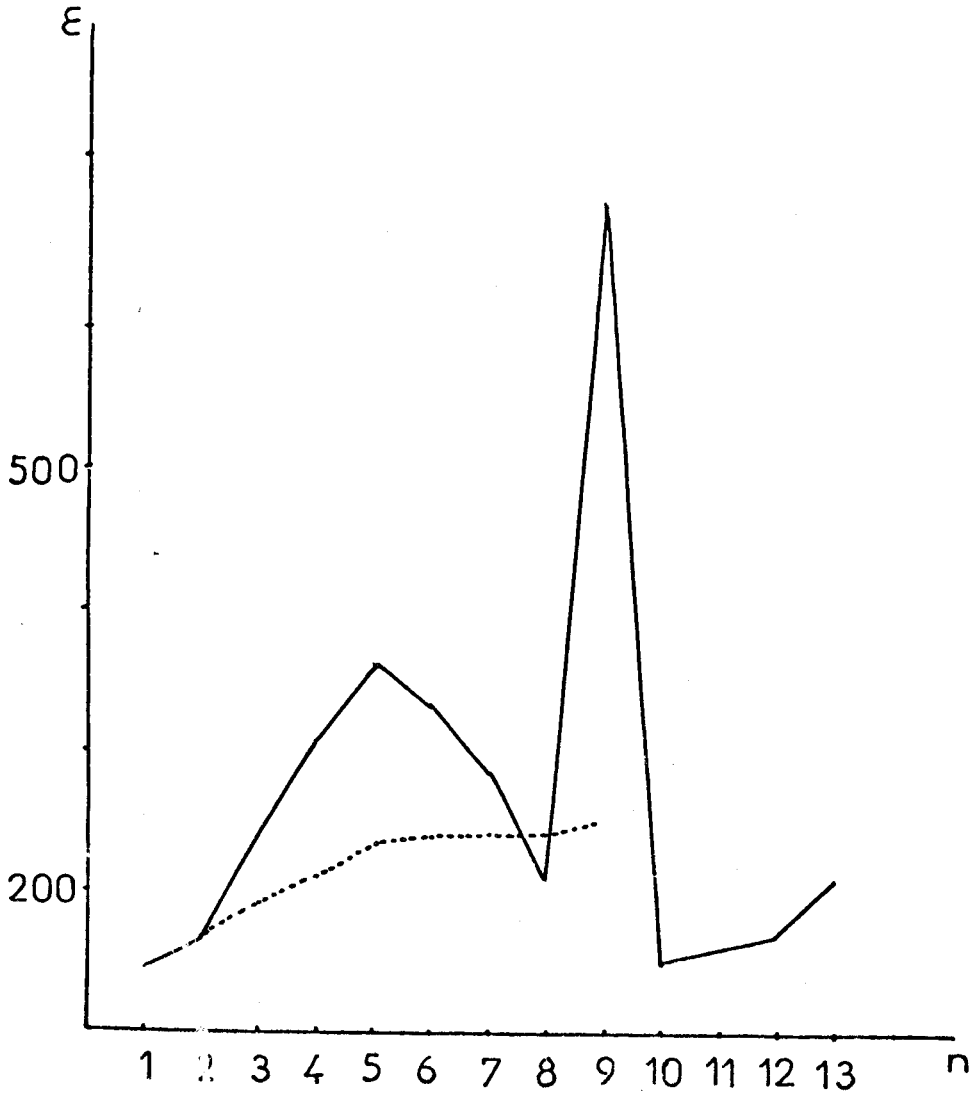


Fig.11 Evolution de ε pour les benzylalcoylcétones (———) et pour les méthylalcoylcétones (----) en fonction de l'allongement de la chaîne. Pour ces dernières, les valeurs de ε ont été multipliées par 10,74 (solvant : cyclohexane).

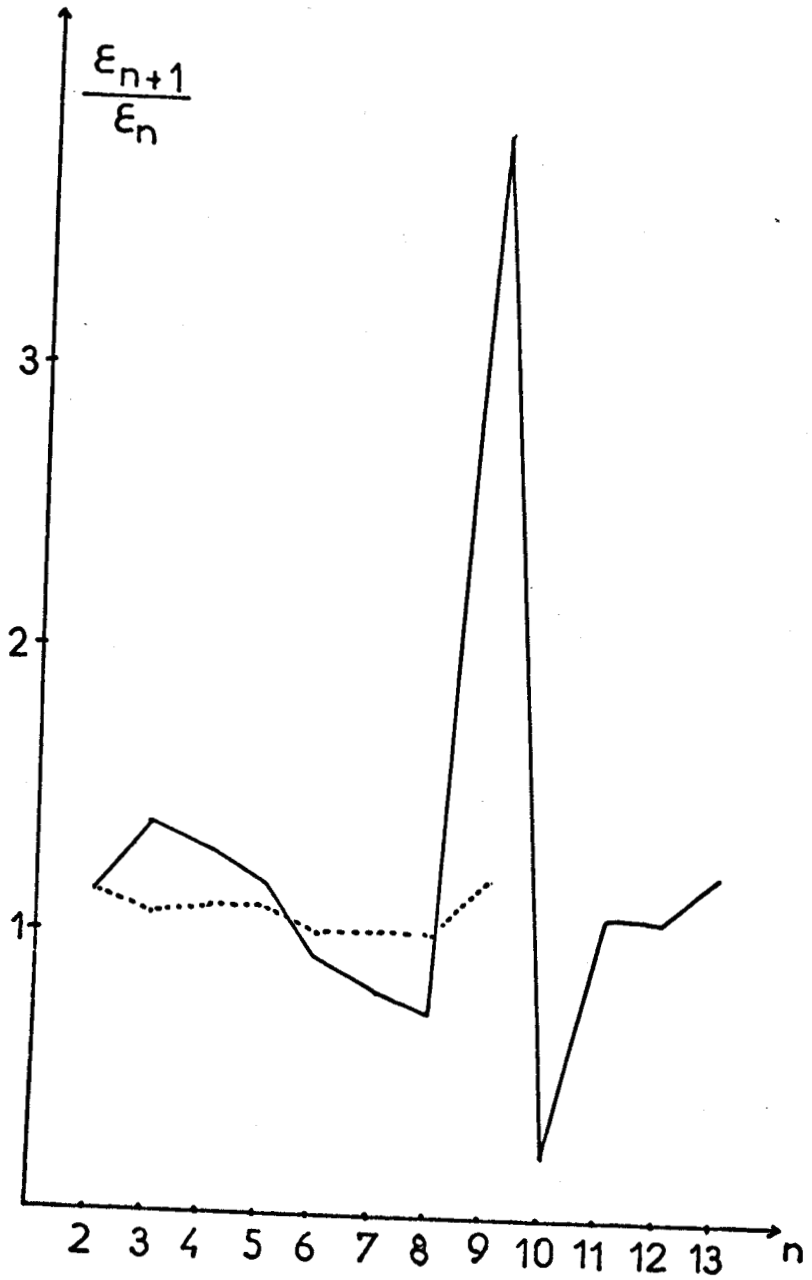


Fig.12 $\varepsilon_{n+1} / \varepsilon_n = f_{(n)}$ dans le méthanol (relatif à $\lambda \simeq 286$nm).

SHS LILLE

Dans la figure 12 nous avons tracé les graphes $\varepsilon_{\pi+1}/\varepsilon_n = f(n)$
Nous avons tracé dans les figures 13 et 14 les spectres dans le méthanol des benzyl n-alcoylcétones.

La figure 15 représente les spectres des méthyl, éthyl et octylbenzylcétones aux concentrations respectives de 3,28 - 2,70 et $3,11.10^{-3}$ moles par litre dans le cyclohexane.

La figure 16 se rapporte aux spectres des benzylalcoylcétones ramifiées dans le cyclohexane.

Dans la figure 17 est représentée l'absorption des phénéthylalcoylcétones dans le cyclohexane.

4 - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 ETUDE DU CHROMOPHORE BENZENIQUE : TRANSITION DU TYPE "$^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$" DU BENZENE

Les bandes des benzylalcoylcétones situées autour de 260 nm (transition $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène) ont une structure vibrationnelle moins marquée que dans le cas du benzène. Ce phénomène peut s'expliquer par une perturbation due à une interaction de pseudoconjugaison analogue à l'interaction transannulaire des paracyclophanes (4) . Si l'on considère la position bien particulière du carbonyle des benzylalcoylcétones à proximité du nuage d'électrons π du benzène, on peut penser qu'une interaction longue-distance 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, dans ce domaine de longueurs d'onde.

La transition v'=0, v"=0 du méthyleet de l'éthylbenzène est située à 267 nm (5a) au lieu de 261 nm pour le benzène (5b). Ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde est normal, il est dû à l'effet inductif du substituant. Le déplacement observé pour les benzylcétones est du même ordre (266 nm) mais l'effet inductif ne peut l'expliquer en ce cas qu'en partie. L'effet induc-

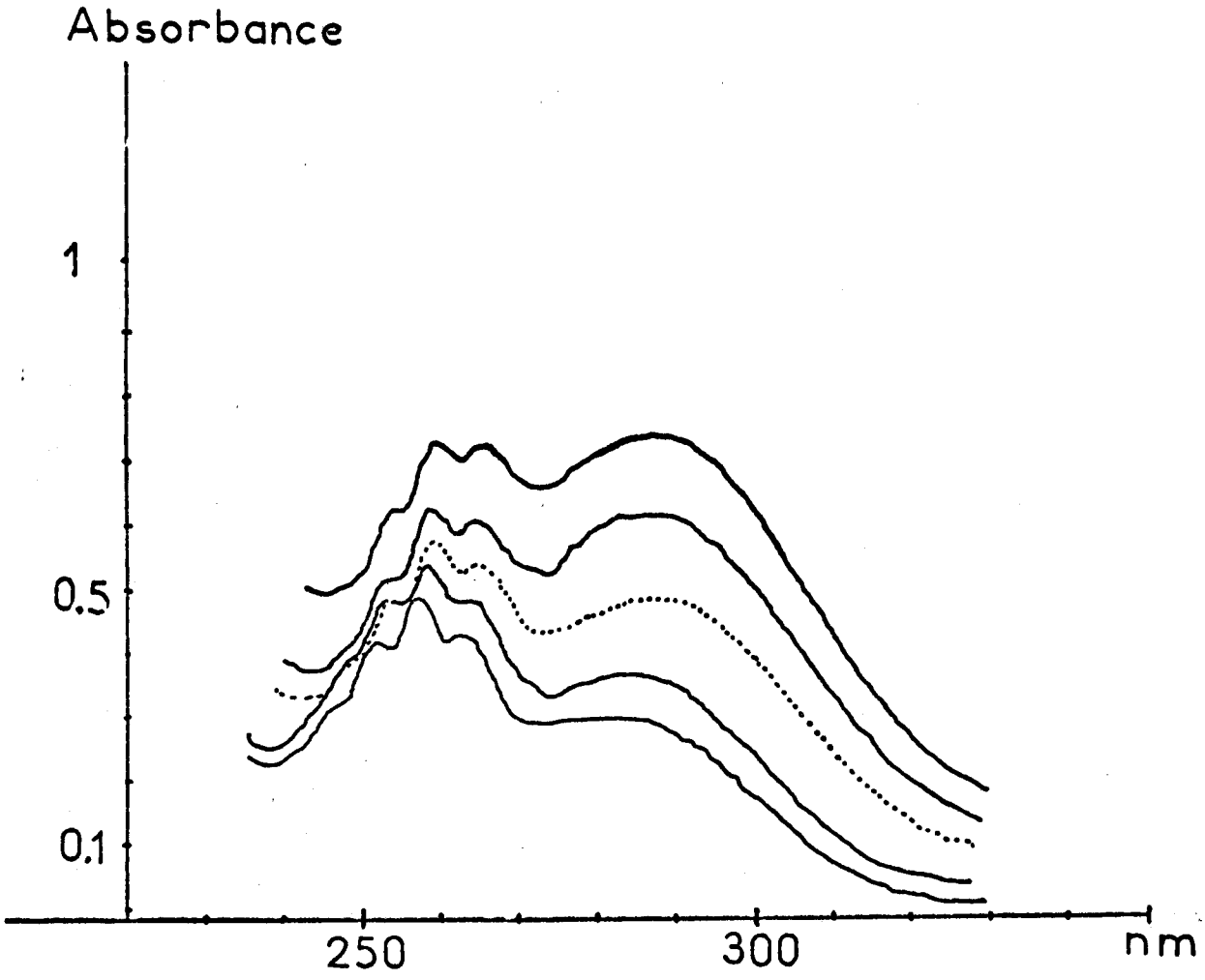


Fig.13 Spectres dans le méthanol, par ordre d'absorption croissante, des méthyl-,éthyl-,propyl-,butyl- et pentylbenzylcétones à la même concentration de 2.10^{-3} moles par litre.

BUS LILLE

tif du groupement $-CH_2-CO-R$ est vraisemblablement faible devant celui d'un éthyle ou d'un méthyle du fait de la présence du carbonyle électroattracteur. Ce déplacement bathochrome est sans doute dû en grande partie à une interaction de pseudoconjugaison (4). On constate que les longueurs d'onde relatives à l'isopropylcétone pour cette transition sont en moyenne légèrement inférieures à toutes les autres.

4.2 ETUDE DE LA TRANSITION $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$

4.2.1 Attribution de la bande à 280 nm à une transition $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$

L'absorption située aux environs de 280 nm se trouve dans la région du spectre où sont habituellement observées les transitions $^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ des cétones plus communément désignées par le symbolisme $n \rightarrow \pi^*$. Elle en a le même aspect étalé sur une centaine de nm.

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

On devrait observer pour une transition $n \rightarrow \pi$ pure, un déplacement vers les grandes longueurs d'onde lorsqu'on diminue la polarité du solvant ; ce déplacement n'est pas net dans notre 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 la disparition de la structure vibrationnelle dans le méthanol ce qui déplace apparemment le maximum.

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

4.2.1.a Structure vibrationnelle de la transition

Cette bande est résolue en structure vibrationnelle dans le cyclohexane. Cette structure correspond à celle observée pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ de

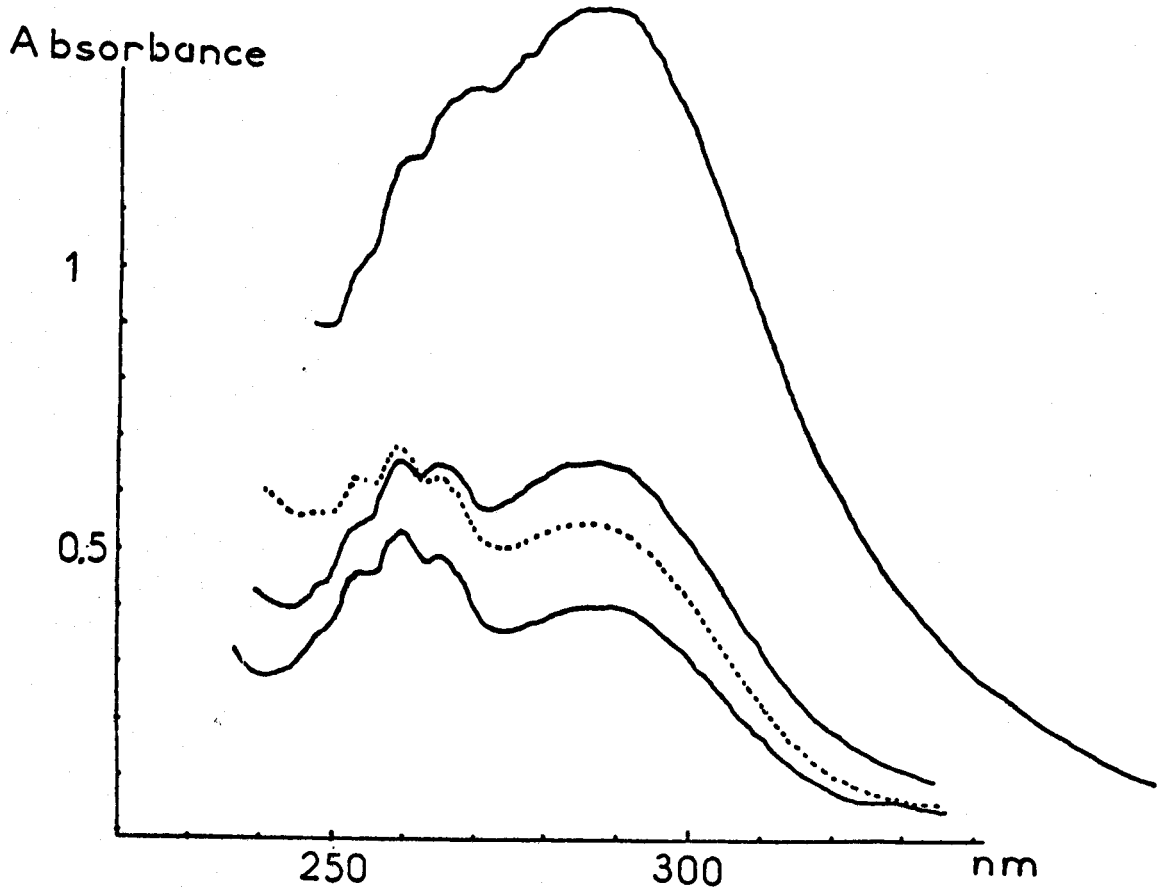


Fig.14 Spectres dans le méthanol, par ordre d'absorption croissante, des octyl-,heptyl-,hexyl- et nonylbenzylcétones à la même concentration de 2.10^{-3} moles par litre.

BUS LILLE

certains composés carbonyles (6) notamment les aldéhydes (7).
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. Considérons en effet l'énergie potentielle de vibration.

$$E = hc\,\omega'_e\,(v' + \tfrac{1}{2}) - hc\,\omega'_e\,x'_e\,(v' + \tfrac{1}{2})^2$$

où v' est le nombre quantique de vibration, ω'_e la fréquence de vibration du premier état excité et x'_e le facteur d'anharmonicité. Cette expression peut se mettre en termes vibrationnels sous la forme :

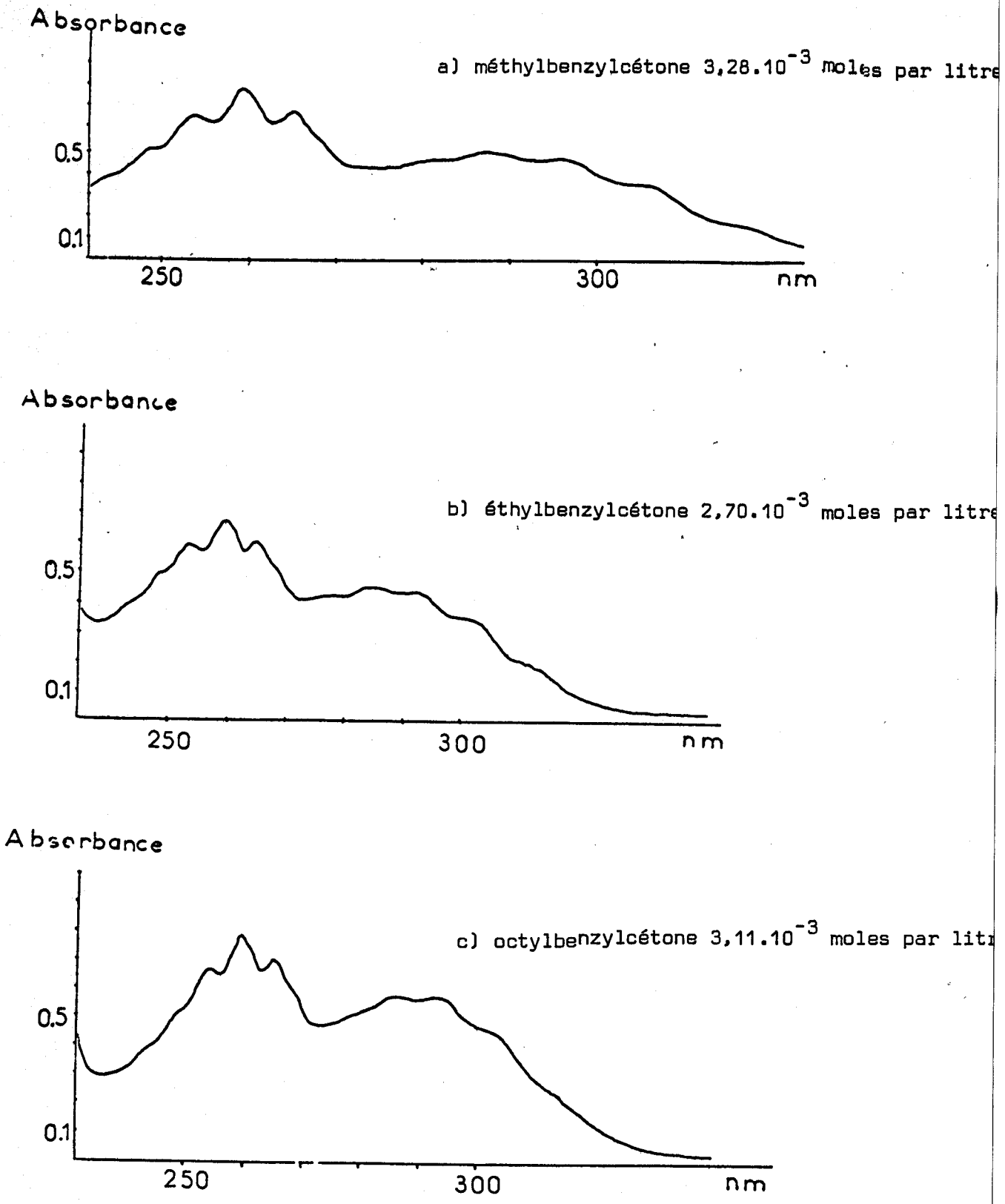
$$G_{(v')} = \frac{E}{hc} = \omega'_e\,(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega'_e\,x'_e\,(v' + \tfrac{1}{2})^2$$

Les niveaux vibrationnels ne sont donc pas équidistants, ils se rapprochent l'un de l'autre lorsque v' croît et leur distance sera :

$$G_{(v'+1)} - G_{(v')} = \omega'_e - 2\,\omega'_e\,x'_e\,(v' + 1)$$

Si l'on tient compte de cette anharmonicité, les différences entre nombres d'onde des bandes successives doivent se reporter sur une droite, dite de BIRGE SPONER. En supposant l'origine de la progression (bande 0-0) aux bandes de faible intensité 316,0 nm (méthyle) 311,3 nm (éthyle) et 312,5 nm (octyle), on obtient pour les trois cétones des valeurs de $\omega'_e\,x'_e$ comprises dans l'intervalle 43 ± 3 cm^{-1} et l'on obtient 1150 ± 30 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} (6, 8, 9).
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 des carbonyles.

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 carbonyles (6, 7), 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 $n \rightarrow \pi^*$.



BUS LILLE

Fig.15 Spectres dans le cyclohexane.

4.2.1.b Effet de pseudoconjugaison

L'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ peut être exaltée dans les cétones $\beta\gamma$ insaturées, 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. Cette condition de non coplanarité est primordiale, ainsi les cyclopentenones, molécules planes, ne présentent pas cet effet. Une telle géométrie permet un recouvrement des orbitales des deux chromophores (y compris l'orbitale non liante de l'oxygène). La transition observée est un mélange de la transition interdite $n \rightarrow \pi^*$ avec une transition de transfert de charge, permise, d'un électron π de la double liaison C=C vers l'orbitale π^* du carbonyle (10).

Ainsi l'absorption à 280 nm des benzylalcoylcétones est due à l'intercombinaison de la transition interdite $n \rightarrow \pi^*_{C=O}$ avec une transition de transfert de charge permise $\pi \rightarrow \pi^*_{C=O}$. L'interdiction sur la transition résultante que nous appelons $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$ est moindre que celle correspondant à $n \rightarrow \pi^*_{C=O}$ pure.

Cette transition fait l'objet d'une étude plus détaillée dans le chapitre suivant.

L'interaction stérique ou autre qui induit un meilleur recouvrement des orbitales des deux chromophores augmente le degré d'interaction entre les deux transitions, la transition résultante acquérant un plus grand caractère $n \rightarrow \pi^*$ ce qui doit se traduire par une exaltation d'intensité.

4.2.2 Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique

L'examen du tableau de résultats II ainsi que celui des figures 10, 11 et 12 indiquent 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 de la méthylbenzylcétone (ε_m = 150 dans le méthanol et 145 dans le cyclohexane) jusqu'à la pentylbenzylcétone (ε_m = 190 dans les deux solvants) pour croître à nouveau pour la nonylbenzylcétone (ε_m = 730 méthanol, 690 cyclohexane). Il se stabilise ensuite vers ε_m = 160 pour les derniers termes de la série.
Ce comportement paraît surprenant à priori, aussi convient-il d'examiner les

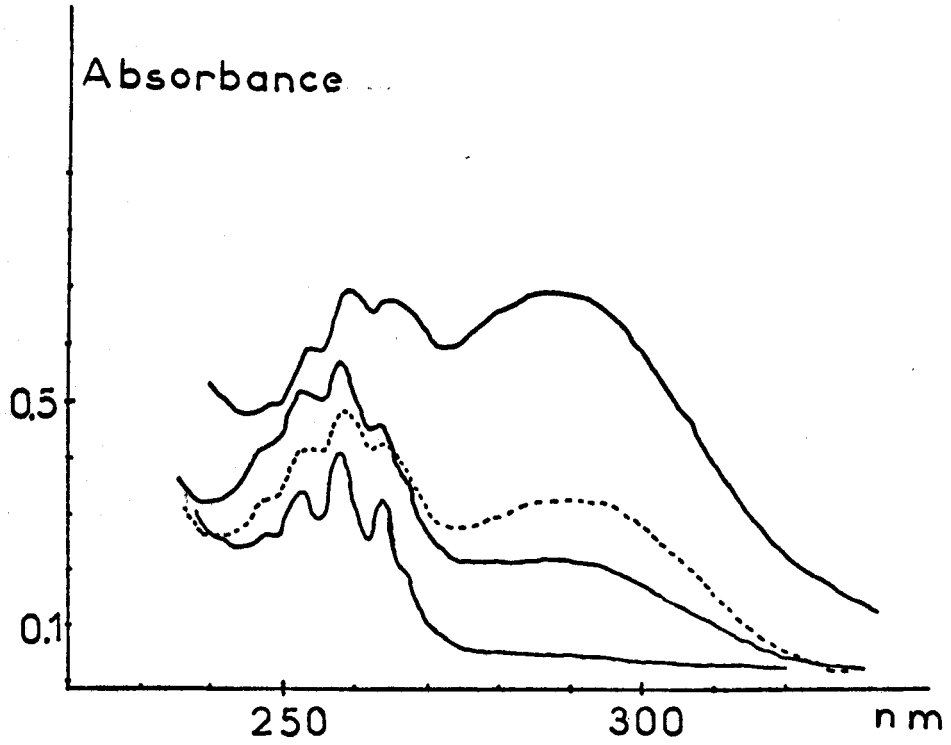


Fig.16 Spectres dans le cyclohexane, par ordre d'absorption croissante, des isopropyl-,sec-butyl-,tert-butyl et isobutylbenzylcétones à la même concentration de 2.10^{-3} moles par litre.

BUS LILLE

différents facteurs qui permettent à la chaîne de modifier la valeur du coefficient d'extinction molaire du groupement carbonyle.

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

Les effets électroniques n'interviennent que pour les premiers termes de la série et peuvent être considérés comme identiques pour des chaînes supérieures à deux carbones. Il est évident que pour les homologues en C_7, C_8 etc...., les effets inductifs de la chaîne sur le carbonyle sont du même ordre. La seule variante est la longueur, donc seule une influence stérique peut intervenir. Etant donné la structure particulière des benzylalcoylcétones où le carbonyle occupe une position privilégiée par rapport au benzène, il est probable que des conformations particulières de la chaîne peuvent apporter des perturbations au niveau de ces deux chromophores.

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

4.2.2.a Stéréochimie des chaînes aliphatiques

P. FRANKLAND en 1899 (11) introduisait pour la première fois la notion de repliement de chaîne.

J.J. DELPUECH (12) envisage qu'à l'intérieur de la cage de solvatation, la chaîne des halogénures d'alcoyle présente une conformation cyclique à six éléments qui est la conformation la plus compacte ne provoquant aucune tension. Dans une telle structure le méthyle terminal plus mobile que l'ensemble de la chaîne peut s'approcher de la liaison C-X et modifier la réactivité ; pour des longueurs plus importantes, un deuxième cycle peut se former permettant au dixième atome de carbone d'intervenir sur le centre réactionnel.

J.F.J. DIPPY (13) et H.A. SMITH (14) 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. H.A. SMITH a montré dans

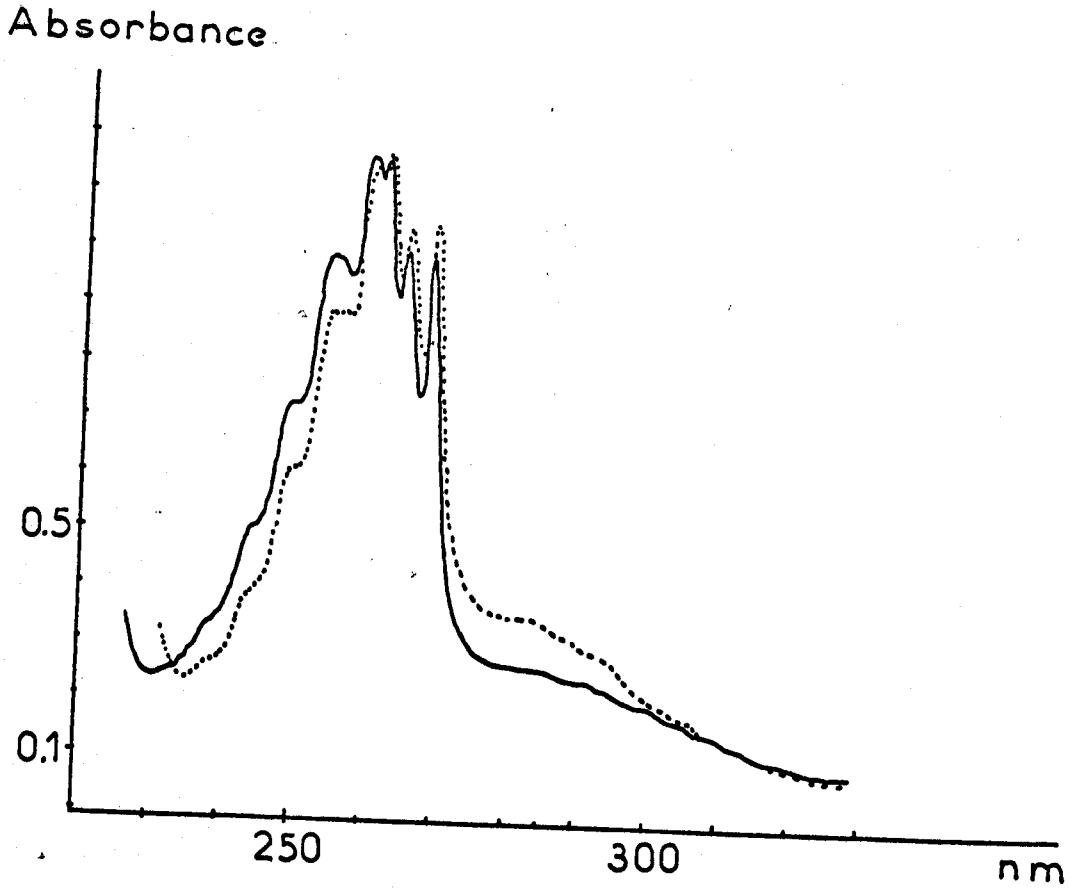


Fig.17 Spectres des phénéthylméthyl- et phénéthyléthylcétones dans le cyclohexane

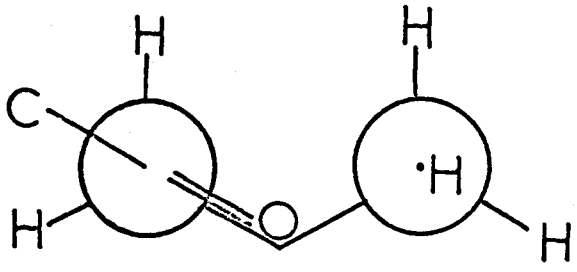


Fig.18

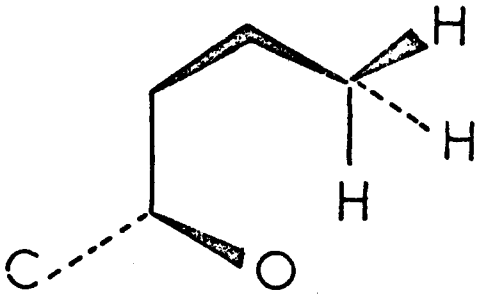


Fig.19

Influence dans les dialcoylcétones du proton en γ.

BIBLIOTHEQUE

des réactions de saponification qu'à partir de l'acide butyrique un tel repliement de chaîne protège la fonction carboxylate d'une attaque éventuelle.

Il en est de même dans le cas des dialcoylcétones où G. LAMATY, P.GENESTE et B. VIDAL (15) ont pu mettre en évidence l'influence du proton γ au sein d'une telle structure cyclique (fig. 18 et 19). J.P. ROQUE (2) a depuis confirmé ces résultats.

4.2.2.b Cas particulier des benzylalcoylcétones linéaires

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

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

La transition $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$ a un certain caractère $n \rightarrow \pi^*$, or la transition $n \rightarrow \pi^*$ est interdite en raison de la symétrie locale du groupement carbonyle. L'interaction stérique de la chaîne en perturbant cette symétrie locale lève une partie de l'interdiction correspondant au caractère $n \rightarrow \pi^*$ (5c). Cet effet n'est plus négligeable comme dans le cas des dialcoylcétones car le carbonyle du fait de sa position particulière ne peut échapper à l'action mécanique de la chaîne.

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

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

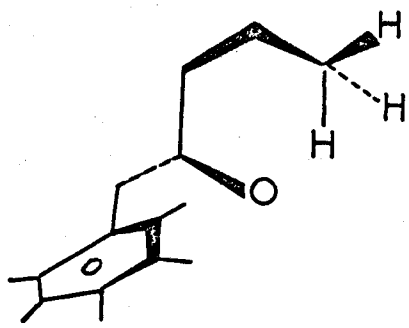


Fig.20 Propylbenzylcétone.

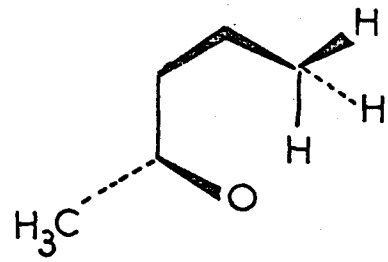


Fig.21 Propylméthylcétone.

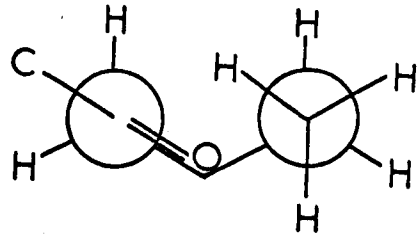


Fig.22a

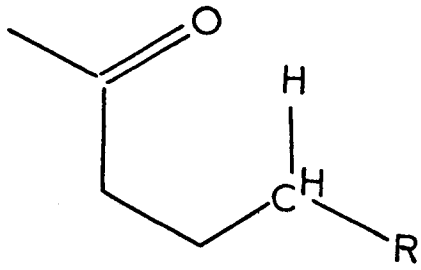


Fig.22b

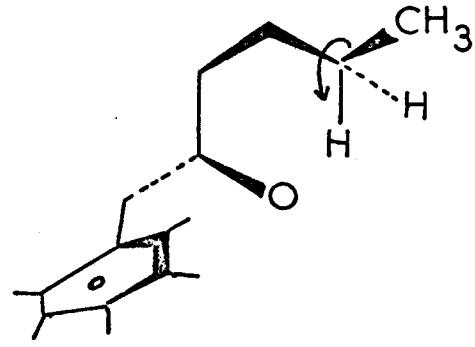


Fig.23 Influence du méthyl de la chaîne en C_4 sur la stabilité du pseudo-cycle.

BUS LILLE

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

On ne relève aucun comportement particulier spécifique aux benzylcétones pour les deux premiers termes de la série. Le rapport $\varepsilon_{n+1}/\varepsilon_n$ est égal à 1,13 dans le méthanol et 1,19 dans le cyclohexane. Ces valeurs sont analogues à celles observées pour les méthylalcoylcétones : 1,14 et 1,21. Une influence stérique ne pouvant être envisagée pour une telle longueur de chaîne, la variation de ε_{max} n'est attribuable qu'aux effets électroniques.

Lorsqu'on passe du deuxième au troisième carbone le rapport $\varepsilon_{n+1}/\varepsilon_n$ pour les benzylalcoylcétones est de 1,38 et 1,40 dans le méthanol et le cyclohexane alors que pour les méthylalcoylcétones il n'est que de 1,06 et 1,03, soit une différence d'environ 30%. Cette différence s'explique par l'importance que peut prendre un hydrogène γ dans les benzylalcoylcétones vis à vis de l'oxygène. Du fait de la conformation "pseudocyclique" à six éléments de la chaîne un proton γ peut, comme nous l'avons envisagé plus haut, venir à proximité de l'oxygène perturber la symétrie locale du carbonyle et repousser le nuage électronique vers le benzène. En effet, pour l'isomère de rotation prépondérant (isomère 2), le noyau d'un proton en γ serait à environ 1,7 Å du noyau de l'oxygène, il peut même s'en approcher à 1 Å par libre rotation autour de C_1-C_2.
Dans les méthylalcoylcétones, une structure cyclique est bien présente (15) mais elle ne peut pas avoir une influence aussi importante que dans le cas des benzylalcoylcétones,d'une part aucun effet de pseudoconjugaison n'intervient, d'autre part la symétrie locale du carbonyle est moins perturbée en raison de la plus grande possibilité qu'a ce groupement de fuir l'action mécanique de la chaîne. Il s'en suit que la formation de structures cycliques dans les méthylalcoylcétones est difficilement perceptible par l'étude des variations de ε_{max}. On peut tout au plus observer un accroissement de cette grandeur avec l'augmentation du nombre de carbones.

Pour les benzylalcoylcétones ε_{max} croît régulièrement pour une chaîne en C_4 et C_5. La conformation stable pour une chaîne en C_4 est toujours le pseudocycle à six éléments avec rejet vers l'extérieur du méthyle terminal (fig. 22-23). 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_{max} lorsqu'on passe à une chaîne à six carbones peut s'expliquer par la formation d'un deuxième pseudocycle à six éléments comparable à la structure "pseudo décalenique" des halogénures aliphatiques envisagée par J.J. DELPUECH (12c) (fig. 24-25-26). Contrairement au cycle précédent qui amenait un proton en γ à proximité de l'oxygène, la formation de ce deuxième cycle ne peut entraîner une augmentation de la gêne stérique car il stabilise loin du carbonyle l'élément de chaîne non inclus dans le premier cycle et élimine une partie de l'influence que cet élément pouvait avoir sur l'oxygène. Le méthyle terminal loin du centre fonctionnel ne peut guère avoir d'influence. Il est donc normal que la perturbation locale de l'oxygène diminue pour une chaîne à six carbones.

Pour la benzylheptylcétone, le méthyle terminal est rejeté hors des cycles dans la conformation la plus stable, comme le méthyle C_4 l'était lui-aussi. Les hydrogènes du méthyle C_7 peuvent approcher par libre rotation autour de C_5-C_6 jusqu'à environ 0,2 Å du carbonyle ; ils ne peuvent donc le perturber autant que le faisait le méthyle C_4. Toutefois ce qui est plus important que la perturbation possible de $C_{(7)}H_3$ au niveau du carbonyle c'est la gêne stérique que peut apporter ce groupement méthyle au niveau des H en γ avant d'atteindre l'oxygène. Il fait repousser les H γ du premier cycle provoquant en partie son ouverture. Ayant la possibilité d'approcher plus près des H γ que de l'oxygène, sa perturbation sur les H_γ sera plus importante que son interaction sur le carbonyle : il détruit donc en partie le premier cycle qui apportait une gêne au carbonyle, sans introduire une gêne correspondante à ce niveau. Ceci entraîne une diminution de ε_{max}.

Pour une chaîne en C_8 le phénomène de destruction de cycle amorcé par le méthyle de la chaîne C_7 devient beaucoup plus important du fait de la rotation d'un groupement éthyle plus volumineux autour de la liaison C_5-C_6, groupement non encore stabilisé en un troisième cycle. L'ouverture du premier cycle

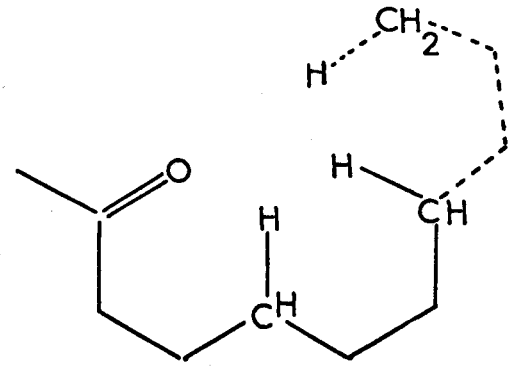


Fig.28

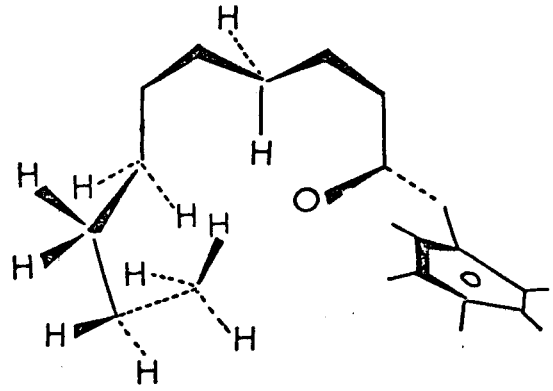


Fig.29 Nonylbenzylcétone.

BUS LILLE

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_{max}, inférieure à celle obtenue pour C_3 où seule intervient la perturbation d'un proton.

La chaîne se stabilise sous forme de trois cycles pour une longueur de neuf carbones. 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) diminuant la perturbation qu'ils provoquent. 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. Cette action mécanique de l'ensemble de la chaîne provoque au niveau du carbonyle une perturbation beaucoup plus importante que dans les cas précédents (fig. 28 et 29), d'où l'augmentation importante de ε.

Le passage d'une chaîne à neuf carbones à une chaîne à dix carbones entraîne un abaissement considérable du coefficient d'extinction molaire ; ε_m décroît de 700 environ à 150. Cette valeur est comparable à celle observée pour les deux premiers termes de la série où il n'y a pas de possibilité de structure cyclique. Il semble donc que l'adjonction d'un dixième carbone détruise toute possibilité de structure ordonnée.
Ce résultat est logique, il s'apparente en effet à l'amorce de destruction des deux pseudocycles de la chaîne en C_6 par l'adjonction d'un septième carbone, ce qui provoque une diminution de ε_{max}. Nous avons précédemment souligné que ce phénomène de destruction de structure ordonnée amorcé par le septième carbone est continué par le huitième ; la valeur de ε_{max} pour cette cétone est alors intermédiaire entre celle de la propylcétone (existence d'un pseudocycle) et celle de l'éthylcétone (pas de cycle).
Dans notre cas, il suffit d'un seul carbone (C_{10}) pour détruire totalement la structure ordonnée, alors que précédemment il fallait deux carbones (C_7 et C_8) pour ne la détruire qu'en partie.

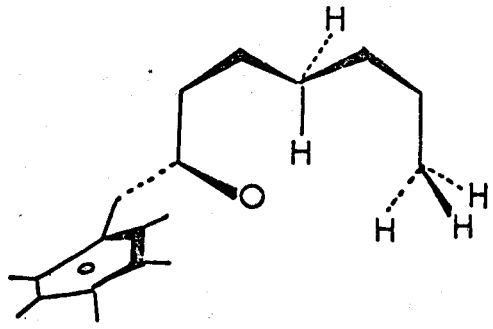


Fig.24 hexylbenzylcétone : possibilité
de formation de deux pseudocycles.

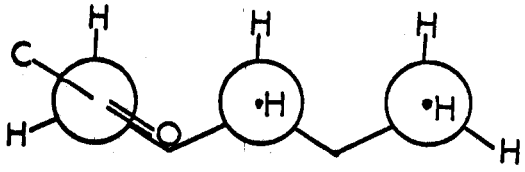


Fig.25

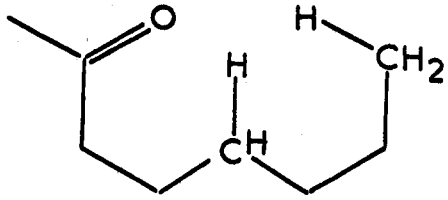


Fig.26

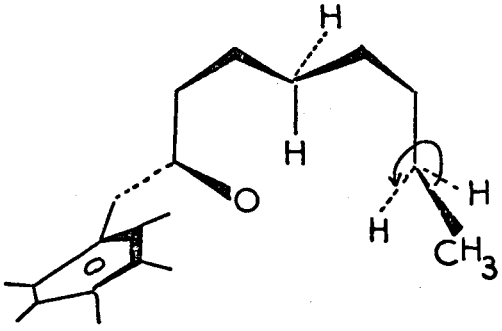


Fig.27 Heptylbenzylcétone.

BUS LILLE

Ceci montre que la structure à trois cycles (C_9), bien qu'intervenant de manière très importante (ε croît de 190 pour la cétyl à 730 pour la nonyl) du fait de sa conformation spatiale au niveau du carbonyle, est plus fragile que les structures ordonnées homologues inférieures.
Le méthyle terminal d'une chaîne en C_{10} peut, par libre rotation autour de la liaison C_8-C_9, repousser l'hydrogène situé sur le sixième carbone et détruire le deuxième cycle. Ceci entraîne, par un mécanisme analogue à celui observé pour C_7 et C_8, l'ouverture du premier cycle.

Le passage d'une chaîne en C_{10} à une chaîne en C_{11} ne doit, à priori, entraîner aucune modification notable du coefficient d'extinction molaire puisque la structure ordonnée est totalement détruite. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

Nous avons voulu vérifier si une structure à quatre cycles pouvait se former et intervenir au niveau du carbonyle. Une telle structure pourrait exister pour une longueur de douze carbones. Or la valeur de ε_{max} est légèrement supérieure mais du même ordre de grandeur que celle observée pour les deux homologues précédents.
La légère augmentation de ε_{max} par rapport à ses homologues voisins ne semble pas significative d'un repliement pseudocyclique. Ce résultat montre que l'adjonction d'un chaînon en C_{12} ne parvient plus à stabiliser la chaîne sous une forme cyclique, contrairement à ce qui se passe dans le cas d'une chaîne en C_3, ou C_6 ou en C_9. Il est en effet peu vraisemblable que la structure à quatre cycles puisse exister, elle n'est sans doute pas stable du fait de la grande mobilité interne des éléments de la chaîne.

La valeur de ε_{max} obtenue pour une longueur de treize carbones (ε= 164) est comparable à celle obtenue pour R=C_{11} et C_{12}. On peut donc penser qu'il ne se produit pratiquement aucun effet particulier pour cette longueur de chaîne.

Pour toutes les benzylalcoylcétones à chaînes non ramifiées que nous avons étudiées, les valeurs de ε_{max} ne sont jamais inférieures à celles observées pour la méthylbenzylcétone. Ceci paraît indiquer qu'il y a pour toutes les

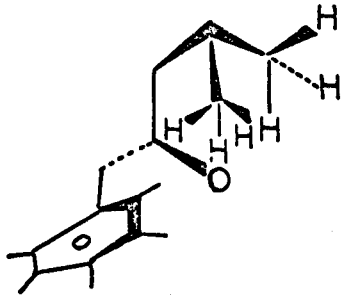


Fig.30 Isobutylbenzylcétone.

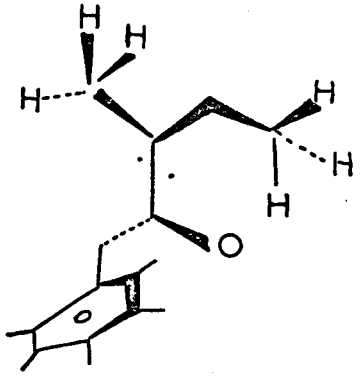


Fig.31 Secbutylbenzylcétone.

SHS LILLE

benzylcétones une interaction de pseudoconjugaison au moins identique à celle du premier homologue de la série. En fait, si l'on considère la courbe de références relative aux méthylalcoylcétones il apparaît que les ε_{max} des molécules (benzylcétones) ayant une chaîne de conformation statistiquement indéterminée (C_8-C_{10}, C_{11}, C_{12}, C_{13}) présentent des valeurs anormalement faibles.
Ce phénomène implique une diminution de l'effet de pseudoconjugaison. Il semble donc que la chaîne, lorsqu'elle n'est pas stabilisée sous une forme ordonnée peut, du fait de la grande liberté de ses mouvements internes, apporter une influence déstabilisante sur l'interaction de pseudoconjugaison.

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

4.2.2.c Benzylalcoylcétones ramifiées

Nous avons poursuivi ce travail par l'étude du comportement de chaînes ramifiées. Cette étude a porté sur les s-butyl, l'isobutyl, la t-butyl et l'isopropylbenzylcétone. Les trois premières présentent des absorptions du même ordre de grandeur que celles des benzylcétones à chaînes linéaires.

Le comportement de l'isobutylbenzylcétone confirme l'hypothèse d'un repliement de chaîne et la possibilité de formation de pseudocycles. Les hydrogènes en γ appartenant à deux méthyles peuvent intervenir au niveau de l'oxygène alors que pour la benzylpropylcétone, il n'y a qu'un seul méthyle. En outre, les hydrogènes des deux groupements terminaux peuvent intervenir simultanément de part et d'autre du carbonyle. Il faut donc s'attendre à une perturbation plus importante dans le cas de l'isobutyle, ce qui est vérifié expérimentalement (fig. 30).

Pour la cétone à radical butylsecondaire, 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 pseudocycle, la valeur observée n'est que de ε_{max} = 165 contre respectivement 235 et 340 pour la propyl- et l'isobutylbenzylcétone. Ce résultat est surprenant et nous avons

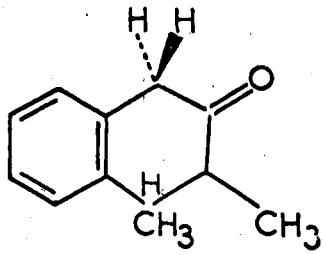


Fig.32

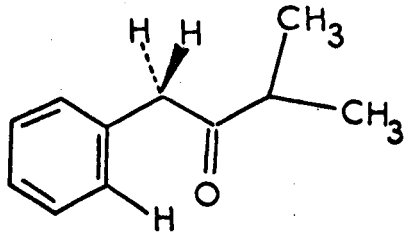


Fig.33

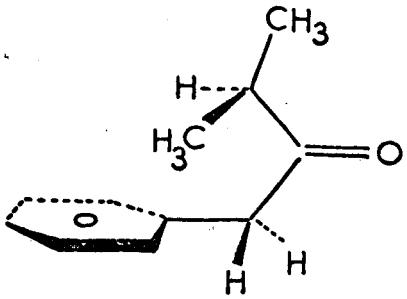


Fig.34

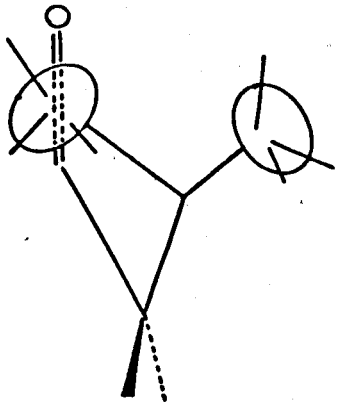


Fig.35

Diverses conformations de l'isopropylbenzylcétone.

BUS LILLE

voulu vérifier si l'introduction d'un méthyle en α pouvait, à elle seule, entraîner une telle diminution de ε_{max}. Cet effet se confirme dans le cas de la tertiobutylbenzylcétone et de l'isopropylbenzylcétone.

Pour cette dernière molécule, la valeur anormalement basse du coefficient d'extinction molaire (ε = 12) analogue à celle des dialcoylcétones indique qu'il n'y a plus d'interaction entre les chromophores benzéniques et cétoniques. Nous constatons aussi ce phénomène par la meilleure résolution des bandes benzéniques du spectre. Il faut remarquer qu'en infrarouge la fréquence d'oscillation du carbonyle pour toutes les benzylcétones se trouve aux environs de 1710 cm^{-1} alors que pour l'isopropyle seule cette fréquence est de 1735 cm^{-1} indiquant une plus grande liberté du carbonyle. Ceci confirme l'absence d'interaction de pseudoconjugaison ; en effet N.J. LEONARD (16) a constaté que la fréquence d'oscillation des liaisons carbonyles augmentait quand l'interaction 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 portant un doublet libre de l'oxygène et du système π du benzène est alors nul. Mais nous avons précédemment rejeté cette solution pour des raisons d'encombrement stérique.

La troisième conformation où le plan du carbonyle et des liaisons adjacentes est perpendiculaire à celui du noyau aromatique (fig. 34-35) implique une forte diminution de l'hyperconjugaison des hydrogènes intercalés entre les deux chromophores avec le benzène. Le recouvrement des orbitales constituant le système π des deux chromophores est impossible dans ce cas. La transition du transfert de charge qui justifie l'exaltation de la transition $n \rightarrow \pi^*$ (10) ne peut alors pas se produire. Nous ne voyons toutefois pas ce qui provoque la diminution de l'hyperconjugaison du méthylène avec le benzène. Pour les cétones à radical tertiobutyle et butyle secondaire, pour lesquelles un pseudocycle est possible, le rejet du carbonyle vers l'extérieur de la molécule, ne semble plus être que partiel, probablement en raison de l'encombrement de la chaîne ramifiée au-dessus du benzène.

4.2.2.d *Phénéthylalcoylcétones*

Il nous a semblé intéressant de comparer l'intensité du phénomène de pseudoconjugaison observé dans le cas des benzylalcoylcétones à celui que l'on pourrait éventuellement observer dans les phénéthylalcoylcétones.

Les orbitales constituant les systèmes π des deux chromophores ϕ et C=O des phénéthylalcoylcétones peuvent éventuellement donner lieu à un recouvrement et, si les deux chromophores ne sont pas coplanaires, il peut s'en suivre une exaltation de l'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ comme dans le cas des cétones β, γ insaturées. Du fait de la plus grande mobilité des deux chromophores l'un par rapport à l'autre, cette augmentation d'intensité doit être plus faible que dans le cas des benzylcétones. Les travaux de S.F. MARSOCCI et S. MACKENZIE (17) donnent une valeur de ε_{max} = 150 dans l'éthanol pour la phénéthylméthylcétone, valeur analogue à celle que nous avons obtenue pour la méthylbenzylcétone ; une telle valeur semble élevée. Ce résultat est infirmé par les travaux de A. COSTANTINO, G. LINSTRUMELLE et S. JULIA (18) qui n'observent aucune absorption pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ de cette cétone. Aucune raison théorique ne justifie cette absence d'absorption. Il nous a paru nécessaire de vérifier la valeur du coefficient d'extinction molaire correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de ce type de cétone.
Les valeurs obtenues (tableau IV) sont beaucoup moins élevées que celles de S.F. MARSOCCI, elles n'indiquent qu'une très faible interaction de pseudoconjugaison, pour la phénéthylméthylcétone tout au moins. Il semblerait que pour la phénéthyléthylcétone l'interaction soit plus marquée. Toutefois la bande d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ est en partie masquée par la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ située entre 240 et 270 nm du noyau aromatique (transition $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène). La transition $n \rightarrow \pi^*$ apparaît comme un épaulement très marqué de la transition benzénique. Nous en avons relevé le coefficient d'extinction molaire à 280 nm. Cette transition ne pouvant être mesurée que de manière peu précise, nous n'avons pas poursuivi l'étude de ce type de cétones γ-δ insaturées, en fonction de l'allongement de la chaîne.

5 - CONCLUSION

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

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

L'allongement de la chaîne aliphatique provoque d'importantes variations du coefficient d'extinction molaire. Ce comportement s'interprète par une organisation particulière de la chaîne. Certaines de ces conformations permettent la perturbation de la symétrie locale du carbonyle levant partiellement l'interdiction sur le caractère $n \rightarrow \pi^*$ de la transition $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$, et repoussant aussi le nuage électronique du carbonyle 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 pseudocycles à six éléments qui confèrent aux protons situés en γ, ξ et ι une position leur permettant d'intervenir au niveau du chromophore carbonyle.

Il s'avère donc intéressant d'étudier l'interaction de pseudoconjugaison elle-même ; ce sera l'objet du chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - P. DECOCK
Doctorat de spécialité, Lille (1972)

(2) - J.P. ROQUE
Thèse, Montpellier (1970)

(3) - H. SUZUKI
Bull. Chem. Soc. Japan. 32, 1340, (1959)

(4) - D.J. CRAM, N.L. ALLINGER et H. STEINBERG
J. Amer. Chem. Soc. 76, 6132, (1954)

(5) - H.H. JAFFE et M. ORCHIN
"Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy"
chez John Wiley N.Y. (1964)
a) p. 253
b) p. 299
c) p. 122

(6) - J.P. DOUCET
Thèse, Poitiers (1964)

(7) - J.G. CALVERT et J.N. PITTS Jr
"Photochemistry"
chez John Wiley N.Y. (1966) p. 368

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

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

(10) - J.N. MURRELL
"The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules"
chez John Wiley (1963)

(11) - P. FRANKLAND
J. Chem. Soc. 347, (1899)

(12) - J.J. DELPUECH
Bull. Soc. Chem. Fr
a) p. 1611
b) p. 1616
c) p. 1233
(1966)

(13) - J.F.J. DIPPY
J. Chem. Soc. 1223, (1938)

(14) - H.A. SMITH
J. Amer. Chem. Soc.
a) 61, 254
b) 1176, (1939)
c) 62, 1136 (1940)

(15) - P. GENESTE, G. LAMATY et B. VIDAL
Bull. Soc. Chim. Fr. 2027, (1969)

(16) - N.J. LEONARD et M. OKI
J. Amer. Chem. Soc. 77, 6425, (1955)

(17) - S.F. MARSOCCI et S. MACKENZIE
J. Amer. Chem. Soc. 81, 4513, (1951)

(18) - A. CONSTANTINO, G. LINSTRUMELLE et S. JULIA
Bull. Soc. Chim. Fr. 907, (1970)

/ CHAPITRE IV /

INFLUENCE D'UN TRANSFERT DE CHARGE SUR L'INTENSITE DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$

1 - INTRODUCTION

2 - METHODE DE CALCUL

2.1 EVALUATION DES INTEGRALES

2.1.1. Intégrales de recouvrement

2.1.2. Intégrales de Coulomb et d'échange

2.2 EVALUATION DU COUPLAGE ENTRE π_2 et p_n

3 - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 BICYCLO[2,2,2]OCTENONE

3.2 BENZYLCETONES

3.3 COMPARAISON BENZYLCETONES-DIBENZYLCETONES

3.4 UTILISATION DE L'INTEGRALE DE TRANSFERT DE CHARGE

3.5 DISCUSSION DES APPROXIMATIONS

4 - INTENSITE DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$ DES CETONES $\beta\gamma$ INSATUREES DANS DES STRUCTURES TENDUES

5 - CONCLUSION

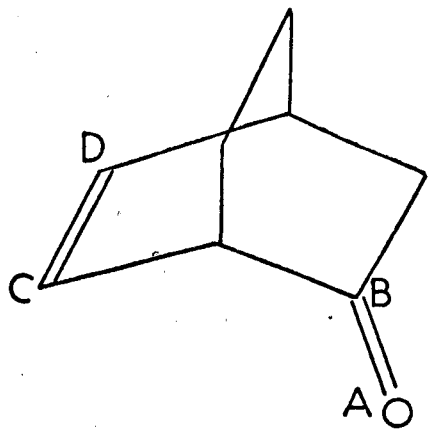


Fig. 1 - bicyclo[2,2,2]octénone

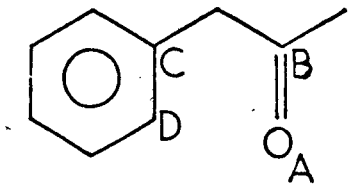


Fig. 2a - benzylcétones

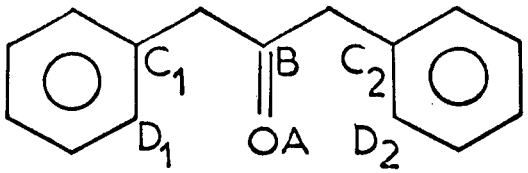


Fig. 2b - dibenzylcétone

BUS LILLE

/ CHAPITRE IV /

INFLUENCE D'UN TRANSFERT DE CHARGE SUR L'INTENSITE DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$

1 - INTRODUCTION

Nous nous proposons dans cette partie de notre travail de confronter les résultats expérimentaux du chapitre précédent aux données théoriques.

R.C. COOKSON et N.S. WARYAR (1) ont montré qualitativement qu'une interaction de pseudoconjugaison dépend du recouvrement des orbitales atomiques p_B et p_C du système c=c-c-c=o. H.LABHART et G. WAGNIERE (2) ont calculé, dans le cas de la bicyclo$\left[\overset{D}{2},\overset{C}{2},\overset{B}{2}\right]oct\overset{A}{\text{é}}$none (fig. 1), les diverses intégrales de recouvrement pour les orbitales atomiques en présence. Assimilant le système π d'un chromophore c=o à celui d'un chromophore c=c, ils ont déterminé, en utilisant la méthode HMO simple, une approximation de la force d'oscillateur pour la transition $n \rightarrow \pi^*$. Leurs calculs montrent que cette transition, en principe interdite, acquiert 10% du caractère d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ permise, ce qui justifie la valeur élevée du coefficient d'extinction molaire (ε_{max} = 108).

Nous exposons un calcul plus quantitatif sur les benzylalcoylcétones et le dibenzylcétone (fig. 2). Ce type de calcul est également appliqué à la bicyclo$\left[2,2,2\right]$octénone.

2 - METHODE DE CALCUL

La taille importante et la structure non figée des benzylcétones néces-

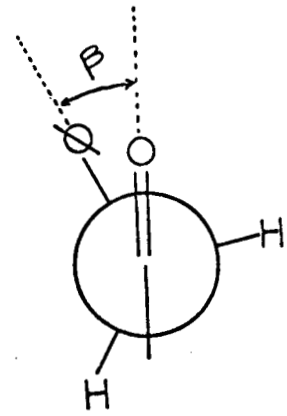


Fig. 3 - définition de l'angle β

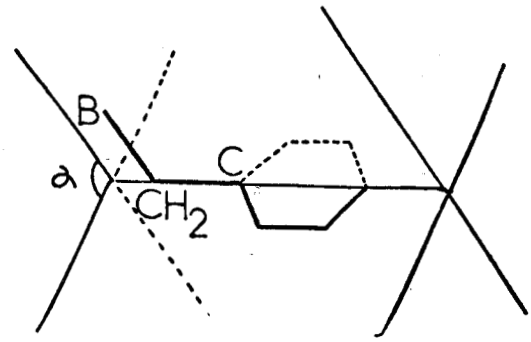


Fig. 4 - définition de l'angle α

BUS LILLE

sitent l'emploi d'une méthode simple limitant le temps de calcul. Nous avons choisi la méthode WMH (3) limitée au système π qui conserve aux deux chromophores leur caractère spécifique. Elle tient compte de toutes les intégrales de recouvrement du système π et permet donc d'étudier les interactions faibles.

2.1 EVALUATION DES INTEGRALES

2.1.1. Intégrales de recouvrement

Les contributions, en fonction des distances, $S_{\sigma\sigma}$ et $S_{\pi\pi}$ aux intégrales de recouvrement ont été calculées à l'aide des formules de Kopineck (4).

Ces grandeurs, $S_{\sigma\sigma}$ et $S_{\pi\pi}$ sont ensuite affectées des corrections trigonométriques dues aux angles des orbitales entre-elles. En appelant θ_i et θ_j les angles que forment les directions des orbitales des atomes i et j avec l'axe internucléaire et γ l'angle formé par les projections des directions des orbitales sur un plan perpendiculaire à l'axe internucléaire, l'intégrale de recouvrement entre les orbitales i et j est de la forme

$$S_{ij} = S_{\sigma\sigma} (R_{ij} \cos \theta_i \cos \theta_j + S_{\pi\pi} (R_{ij}) \sin \theta_i \sin \theta_j \cos \gamma_i$$

La géométrie des benzylcétones peut, à priori, varier en fonction de deux paramètres, les angles α et β. L'angle β est défini dans la figure 3. L'angle α est l'angle fait par le plan $C_C - CH_2 - C_B$ (fig. 4) avec le plan du benzène.

2.1.2. Evaluation des intégrales de Coulomb et d'échange

Les intégrales de Coulomb et d'échange H_r ont été déterminées à partir des niveaux énergétiques expérimentaux des chromophores indépendants, éthylène et acétone, pour la bicyclo[2,2,2]octénone. Par analogie pour les benzylcétones, un chromophore c=c fictif a été utilisé dont les orbitales ont été arbitrairement affectées des énergies des états correspondants du benzène. Les intégrales de résonance découlent de la formule générale.

$$H'_r = H_r (1 + S) S'/(1 + S')S$$

où H_r et S sont des intégrales d'échange et de recouvrement de référence calculées plus haut.

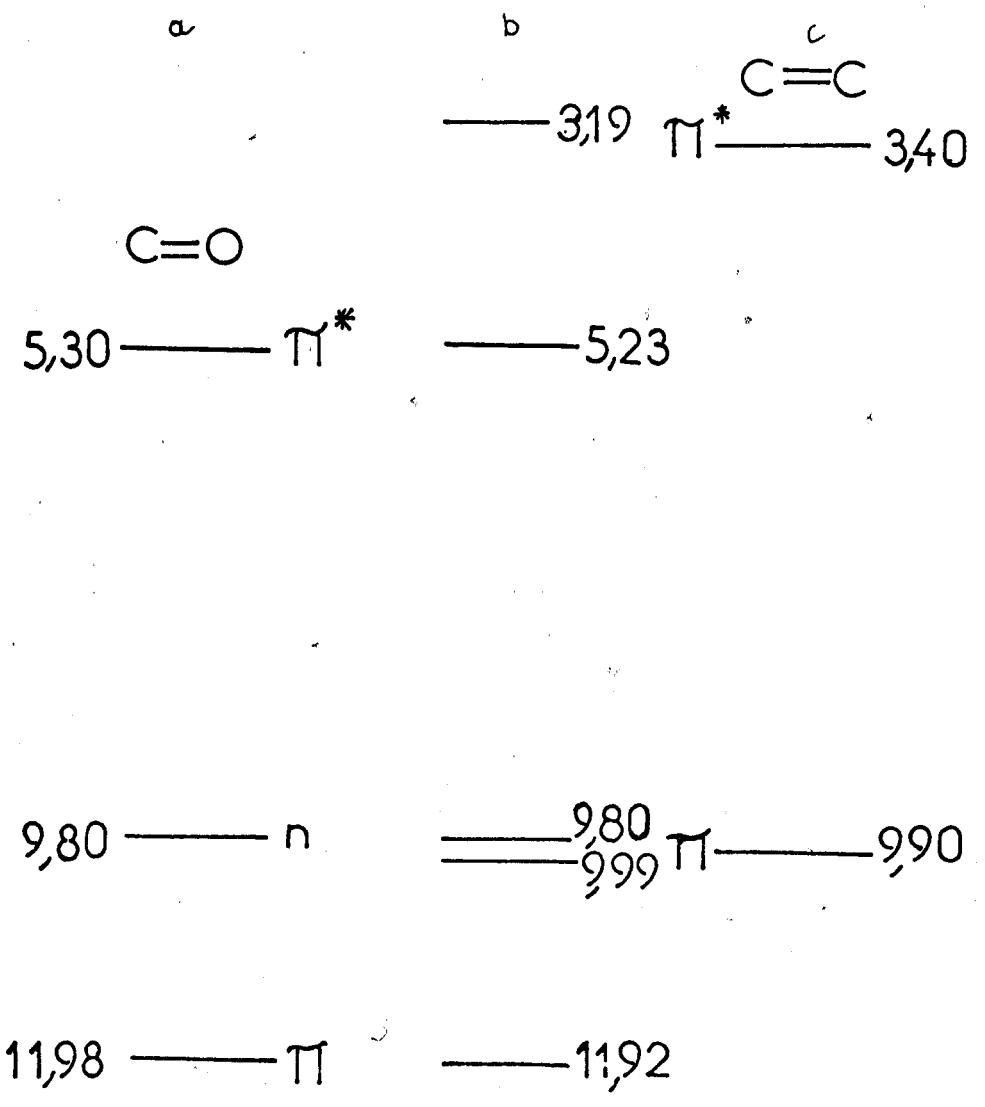


Fig. 5 - Niveaux d'énergie

a) du chromophore carbonyle sans interaction

b) des chromophores c=o et c=c de la bicyclo (2,2,2) octénone

c) du chromophore éthylénique sans interaction

BUS LILLE

Aucun problème de structure ne se pose dans le cas de la bicyclo[2,2,2] octénone. Les valeurs obtenues pour les diverses intégrales de recouvrement des orbitales p sont consignées dans le tableau I. L'orbitale p_n correspond à un doublet non liant de l'atome d'oxygène.

Dans le cas des benzylcétones, la géométrie pouvant varier en fonction des paramètres α et β, nous avons conduit les calculs en faisant varier ces deux paramètres de cinq en cinq degrés dans le domaine de 1 à 86°. Dans le tableau II ont été portées, à titre d'exemple, les intégrales de recouvrement pour cinq conformations différentes.

Les figures 5 et 6 correspondent aux diagrammes énergétiques de la bicyclo[2,2,2]octénone et à quelques géométries des benzylcétones. Les tableaux III et IV contiennent les fonctions d'onde correspondantes.

2.2 EVALUATION DU COUPLAGE ENTRE π_2 ET p_n

Le couplage énergétique entre deux orbitales est mesuré par l'intégrale d'échange H_r. Ce n'est qu'une mesure relative et il est commode de calculer quelle fraction du couplage total elle représente, c'est-à-dire de faire le rapport

$$\rho = \frac{H_r \text{ effectif}}{H_r \text{ couplage total}}$$

Par couplage total nous entendons une participation identique des deux fonctions d'onde dans les phénomènes électroniques où elles interviennent. Nous désignerons dans la suite de cet exposé H_r effectif par H_r et H_r d'un couplage total par H'_r.

L'écart énergétique ΔE entre les deux niveaux obtenus après interaction représente la valeur qu'aurait 2 H_r, dans l'approximation LCAO simple, si le couplage était total. Le rapport ρ devient $\frac{-2H_r}{\Delta E}$. H. LABHART et G. WAGNIERE prennent pour valeur de ΔE, au lieu de l'écart après interaction, l'écart énergétique entre les deux fonctions de départ ce qui suppose un faible couplage. Il semble que ce ne soit pas toujours justifiable. Dans ce travail, ΔE sera considéré comme $\Delta E' + \Delta E''$: $\Delta E'$ représente l'écart énergétique entre les fonctions de départ π_2 et p_n, il vient s'y ajouter $\Delta E''$ effet de l'interaction. Cette dernière valeur

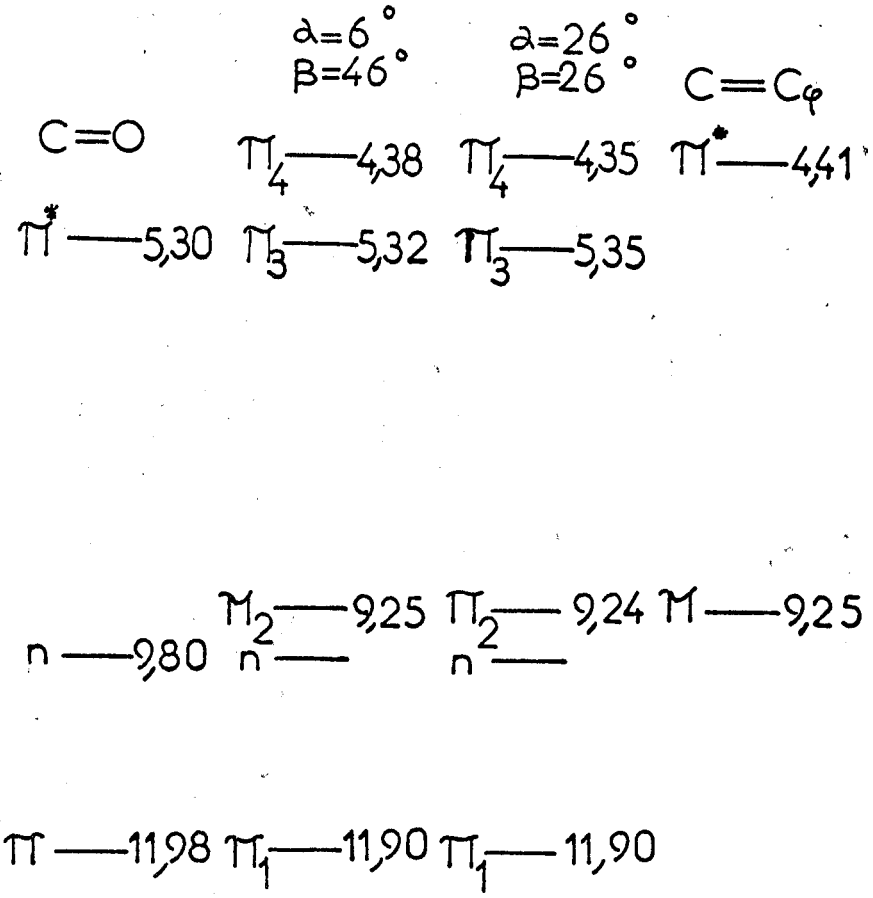


Fig. 6 - Niveaux d'énergie pour deux géométries des benzylcétones comparés à ceux des chromophores isolés

BUS LILLE

est évaluée en la considérant égale à - 2 H_r d'où

$$\rho = \frac{-2H_r}{\Delta E' - 2H_r}$$

D'après H. LABHART ρ serait égal à $\frac{\alpha}{\Delta E'}$ où $\alpha = \frac{\Delta E_{c=c}}{2S_{c=c}}$. S, formule plus approchée.

L'intégrale d'échange H_r est déterminée de manière habituelle en posant

$$H_r = H_{ref}(1 + S_{ref})\ S/(1 + S)\ S_{ref}$$

L'intégrale S est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales π_2 et p_n

$$S = \langle p_n | \pi_2 \rangle = \langle p_n | c_i\ p_C + c_j\ p_D \rangle$$

$$S = c_i \langle p_n | p_c \rangle + c_j \langle p_n | p_D \rangle$$

c_i et c_j sont les coefficients relatifs aux orbitales p_C et p_D de l'orbitale moléculaire π_2 calculés par la méthode WMH.

Le rapport ρ représente une fraction ρ de l'énergie qui serait mise en jeu s'il s'agissait d'un couplage total. ρ représente donc la fraction de couplage entre π_2 et p_n par rapport au couplage total, celui-ci correspond à une importance identique des deux fonctions π_2 et p_n dans la transition. Pour un couplage total, ΔE représente une participation de 50 % de π_2 à la transition $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$. Par conséquent le moment de la transition primitivement $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ acquiert une fraction ρ de la moitié du moment d'une transition $\pi_2 \rightarrow \pi^*_{c=o}$ permise. Il convient de noter que notre définition du couplage - 2 H_r doit conduire, théoriquement, si on utilisait les mêmes approximations, à une valeur double de celle calculée par H. LABHART et G. WAGNIERE Mais ces auteurs considèrent pour un couplage total une participation totale du moment de la transition $\pi_2 \rightarrow \pi^*_{c=o}$, ce qui en définitive revient au même.

Le moment de la transition $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ modifiée serait proportionnel, dans le cas d'un couplage total à : $\langle \pi_2 + p_n | \vec{\mu} | \pi^*_{c=o} \rangle$, ou si l'on considère dans une première étape la transition $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ comme totalement interdite, à : $\langle \pi_2 | \vec{\mu} | \pi^*_{c=o} \rangle$. Si le couplage n'est qu'une fraction ρ du couplage total le moment apparent de la transition $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ sera proportionnel à :

$\rho \frac{\langle \pi_2 | \vec{\mu} | \pi^*_{c=o} \rangle}{2}$ soit en posant $\frac{\rho}{2} = M$ à : $M \langle \pi_2 | \vec{\mu} | \pi^*_{c=o} \rangle$.

TABLEAU I

INTEGRALES DE RECOUVREMENT RELATIVES A LA BICYCLO [2,2,2] OCTENONE

	p_n	p_A	p_B	p_C	p_D
p_n	1	0	0	0,0020	0,000
p_A		1	0,218	0,003	0,000
p_B			1	0,072	0,029
p_C				1	0,268
p_D					1

TABLEAU III

FONCTIONS D'ONDE ET NIVEAUX ENRGETIQUES DE LA BICYCLO [2,2,2] OCTENONE

$E_4 = -\ 3{,}19\text{eV}$ $\quad \pi_4 = -\ 0{,}757p_D + 0{,}829p_c - 0{,}316p_B + 0{,}133p_A$

$E_3 = -\ 5{,}23\text{eV}$ $\quad \pi_3 = -\ 0{,}369p_D + 0{,}101p_c + 0{,}921p_B - 0{,}471p_A$

$E_2 = -\ 9{,}99\text{eV}$ $\quad \pi_2 = \ 0{,}605p_D + 0{,}615p_c + 0{,}117p_B - 0{,}197p_A$

$E_1 = -11{,}92\text{eV}$ $\quad \pi_1 = \ 0{,}056p_D + 0{,}081p_c + 0{,}306p_B + 0{,}878p_A$

BUS LILLE

3 - RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 BICYCLO[2,2,2]OCTENONE

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux I et III. Les calculs effectués pour les intégrales de recouvrement donnent des résultats analogues à ceux de H. LABHART et G. WAGNIERE hormis l'intégrale $<p_B|p_C>$ qui est légèrement supérieure dans notre cas : 0,072 contre 0,057. On peut constater qu'il y a une interaction effective entre ces deux orbitales. La pseudo-conjugaison apparaît non négligeable si on compare $<p_B|p_C>$ à $<p_C|p_D>$, intégrale de recouvrement entre deux orbitales de deux chromophores différents. Le tableau montre que l'interaction entre les deux chromophores s'effectue aussi par l'intermédiaire des orbitales p_B et p_D et plus faiblement par p_A et p_C. Les atomes A et D sont trop éloignés pour qu'il y ait une influence notable. On notera que le recouvrement p_n et p_c quoique faible n'est pas nul.

La condition pour qu'il y ait perturbation de la transition $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ par la transition de transfert de charge $\pi_{c=c} \rightarrow \pi^*_{c=o}$ est que l'orbitale dont provient la transition de transfert, recouvre à la fois l'orbitale p non liante de l'atome d'oxygène et l'orbitale π du groupe carbonyle. C'est bien ce que l'on constate ici.

Dans le calcul de $- 2 H_r$ (ou de α) il convient d'obtenir l'intégrale de recouvrement $<p_n|\pi_{c=c}>$ qui tient compte de l'interaction entre p_n et le système éthylénique. Or il y a interaction entre les deux chromophores, comme nous l'avons montré à l'aide du tableau des recouvrements, il est donc plus juste de faire intervenir π_2, relative à tout le système π, qui correspond à $\pi_{c=c}$ modifiée par la pseudoconjugaison. L'intégrale se limite à 0,6155 $<p_n|p_c>$ puisque $<p_n|p_D>$ = 0,0... et $<p_n|p_B>=<p_n|p_A>= 0$. La valeur est de 0,0012 ce qui conduit à $- 2 H_r$ = 0,0571. Comme la différence énergétique entre p_n et π_2 est de 0,19 eV ceci donne une participation de 0,231 de la moitié de la transition de transfert de charge permise $\pi_2 \rightarrow \pi^*_{c=o}$; soit, si l'on préfère, une participation de M = 0,12 de la transition de transfert. Ceci justifie donc l'exaltation de $\varepsilon_n \rightarrow \pi^*$ qui n'est plus ainsi une transition totalement interdite. ε_{max} correspondant à cette cétone est en effet de 108 (2) ou de 122 (5) selon les auteurs.

Nos résultats concordent avec ceux de H. LABHART et G. WAGNIERE. Ces auteurs obtenaient une valeur de 0,1 pour M. En utilisant leur méthode de déter-

TABLEAU II

INTEGRALES DE RECOUVREMENT POUR QUELQUES CONFORMATIONS DES BENZYLCETONES

$\alpha = 1°$; $\beta = 1°$

	P_n	P_A	P_B	P_C	P_D
P_n	1	0	0	0,0009	0,0029
P_A		1	0,218	0,0062	0,0189
P_B			1	0,0302	0,0170
P_C				1	0,241
P_D					1

$\alpha = 6°$; $\beta = 46°$

	P_n	P_A	P_B	P_C	P_D
P_n	1	0	0	0,0098	0,0147
P_A		1	0,218	0,0014	0,0089
P_B			1	0,0161	0,0075
P_C				1	0,241
P_D					1

$\alpha = 26°$; $\beta = 26°$

	P_n	P_A	P_B	P_C	P_D
P_n	1	0	0	0,0183	0,0237
P_A		1	0,218	0,0010	0,0127
P_B			1	0,0122	0,0003
P_C				1	0,241
P_D					1

$\alpha = 46°$; $\beta = 6°$

	P_n	P_A	P_B	P_C	P_D
P_n	1	0	0	0,0255	0,0260
P_A		1	0,218	0,0024	0,0090
P_B			1	0,0161	0,0023
P_C				1	0,241
P_D					1

BUS LILLE

TABLEAU IV

FONCTIONS D'ONDE ET NIVEAUX D'ENERGIE POUR QUELQUES GEOMETRIES DES BENZYLCETONES

$\alpha = 1° ; \beta = 1°$

$E_4 = -4,348$ eV $\quad \pi_4 = -0,778\, p_D + 0,801\, p_C - 0,244\, p_B + 0,115\, p_A$

$E_3 = -5,327$ eV $\quad \pi_3 = -0,244\, p_D + 0,132\, p_C + 0,974\, p_B - 0,390\, p_A$

$E_2 = -9,246$ eV $\quad \pi_2 = 0,628\, p_D + 0,634\, p_C + 0,049\, p_B - 0,110\, p_A$

$E_1 = -11,910$ eV $\quad \pi_1 = 0,050\, p_D + 0,036\, p_C + 0,198\, p_B + 0,934\, p_A$

$\alpha = 6° ; \beta = 46°$

$E_4 = -4,383$ eV $\quad \pi_4 = -0,797\, p_D + 0,806\, p_C - 0,165\, p_B + 0,077\, p_A$

$E_3 = -5,320$ eV $\quad \pi_3 = -0,157\, p_D + 0,097\, p_C + 0,992\, p_B - 0,403\, p_A$

$E_2 = -9,251$ eV $\quad \pi_2 = 0,633\, p_D + 0,635\, p_C + 0,028\, p_B - 0,052\, p_A$

$E_1 = -11,900$ eV $\quad \pi_1 = 0,023\, p_D + 0,015\, p_C + 0,197\, p_B + 0,938\, p_A$

$\alpha = 26° ; \beta = 26°$

$E_4 = -4,356$ eV $\quad \pi_4 = -0,791\, p_D + 0,794\, p_C - 0,227\, p_B + 0,108\, p_A$

$E_3 = -5,351$ eV $\quad \pi_3 = -0,186\, p_D + 0,164\, p_C + 0,980\, p_B - 0,397\, p_A$

$E_2 = -9,246$ eV $\quad \pi_2 = 0,633\, p_D + 0,635\, p_C + 0,005\, p_B - 0,045\, p_A$

$E_1 = -11,900$ eV $\quad \pi_1 = 0,027\, p_D + 0,014\, p_C + 0,197\, p_B + 0,938\, p_A$

$\alpha = 46° ; \beta = 6°$

$E_4 = -4,359$ eV $\quad \pi_4 = -0,789\, p_D + 0,797\, p_C - 0,226\, p_B + 0,098\, p_A$

$E_3 = -5,346$ eV $\quad \pi_3 = -0,194\, p_D + 0,151\, p_C + 0,980\, p_B + 0,397\, p_A$

$E_2 = -9,248$ eV $\quad \pi_2 = 0,633\, p_D + 0,635\, p_C + 0,018\, p_B - 0,047\, p_A$

$E_1 = -11,899$ eV $\quad \pi_1 = 0,022\, p_D + 0,016\, p_C + 0,197\, p_C + 0,938\, p_A$

BUS LILLE

TABLEAU Va

M DES BENZYLCETONES méthode a

β \ α	1	6	11	16	21	26	31	36	41	46	51	56	61
1	0,0769	0,2123	0,2785	0,3154	0,3373	0,3502	0,3571	0,3597	0,3598	0,3584	0,3561	0,3529	0,3496
6	0,1695	0,2557	0,3019	0,3288	0,3447	0,3534	0,3573	0,3583	0,3576	0,3557	0,3530	0,3497	0,3462
11	0,2241	0,2829	0,3164	0,3363	0,3473	0,3526	0,3549	0,3548	0,3535	0,3511	0,3480	0,3445	0,3408
16	0,2570	0,2993	0,3240	0,3382	0,3455	0,3491	0,3500	0,3492	0,3471	0,3442	0,3408	0,3372	0,3336
21	0,2762	0,3074	0,3256	0,3354	0,3406	0,3427	0,3426	0,3410	0,3384	0,3352	0,3317	0,3266	0,3247
26	0,2859	0,3090	0,3221	0,3294	0,3329	0,3337	0,3328	0,3348	0,3278	0,3244	0,3209	0,3176	0,3143
31	0,2881	0,3050	0,3150	0,3202	0,3222	0,3222	0,3207	0,3182	0,3150	0,3118	0,3080	0,3055	0,3025
36	0,2837	0,2968	0,3044	0,3081	0,3092	0,3085	0,3066	0,3039	0,3006	0,2978	0,2948	0,2919	0,2891
41	0,2750	0,2852	0,2908	0,2934	0,2938	0,2926	0,2905	0,2876	0,2849	0,2822	0,2795	0,2770	0,2745
46	0,2626	0,2706	0,2749	0,2767	0,2764	0,2749	0,2726	0,2727	0,2678	0,2653	0,2631	0,2608	0,2585
51	0,2468	0,2532	0,2566	0,2578	0,2572	0,2554	0,2535	0,2514	0,2492	0,2474	0,2455	0,2434	0,2412
56	0,2290	0,2340	0,2366	0,2373	0,2365	0,2350	0,2333	0,2317	0,2301	0,2285	0,2263	0,2251	0,2229
61	0,2092	0,2135	0,2156	0,2158	0,2152	0,2138	0,2127	0,2116	0,2104	0,2093	0,2086	0,2063	0,2043

TABLEAU Vb

M DES BENZYLCETONES méthode b

β \ α	1	6	11	16	21	26	31	36	41	46	51	56	61
1	0,0436	0,1772	0,3016	0,4098	0,4971	0,5605	0,5995	0,6145	0,6154	0,6068	0,5933	0,5757	0,5573
6	0,1230	0,2509	0,3655	0,4607	0,5325	0,5784	0,6001	0,6067	0,6025	0,5913	0,5757	0,5579	0,5395
11	0,1948	0,3125	0,4132	0,4924	0,5453	0,5740	0,5862	0,5860	0,5786	0,5654	0,5489	0,5311	0,5131
16	0,2547	0,3574	0,4417	0,5010	0,5362	0,5543	0,5593	0,5553	0,5446	0,5299	0,5132	0,4967	0,4805
21	0,2961	0,3829	0,4477	0,4887	0,5123	0,5224	0,5222	0,5143	0,5022	0,4878	0,4727	0,4580	0,4442
26	0,3200	0,3884	0,4343	0,4630	0,4777	0,4813	0,4773	0,4860	0,4563	0,4431	0,4300	0,4176	0,4061
31	0,3261	0,3752	0,4084	0,4271	0,4349	0,4349	0,4290	0,4199	0,4090	0,3975	0,3869	0,3767	0,3674
36	0,3146	0,3507	0,3733	0,3849	0,3887	0,3863	0,3801	0,3715	0,3620	0,3531	0,3445	0,3365	0,3288
41	0,2932	0,3185	0,3333	0,3405	0,3417	0,3385	0,3324	0,3249	0,3176	0,3106	0,3040	0,2978	0,2916
46	0,2651	0,2828	0,2928	0,2970	0,2966	0,2930	0,2875	0,2819	0,2765	0,2712	0,2664	0,2615	0,2565
51	0,2338	0,2462	0,2529	0,2552	0,2540	0,2505	0,2466	0,2425	0,2385	0,2349	0,2313	0,2275	0,2235
56	0,2026	0,2110	0,2154	0,2166	0,2152	0,2127	0,2098	0,2070	0,2045	0,2019	0,1993	0,1964	0,1930
61	0,1726	0,1787	0,1818	0,1822	0,1810	0,1793	0,1776	0,1760	0,1743	0,1727	0,1708	0,1685	0,1657

BUS LILLE

mination du couplage à partir de nos fonctions d'onde et de nos données énergétiques on obtient 0,077.

3.2 BENZYLCETONES

L'examen du tableau II montre qu'il y a interaction de pseudoconjugaison entre les deux chromophores puisque les diverses intégrales mises en jeu ne sont jamais négligeables. Le recouvrement (sauf pour $\alpha=\beta=0°$) entre p_n et le chromophore $\phi(\langle p_n|p_C\rangle$ et $\langle p_n|p_D\rangle \neq 0)$ indique qu'il peut y avoir participation de la transition de transfert de charge $\pi_\phi \rightarrow \pi_{c=o}$ à la transition interdite $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$.

Les différentes chaînes aliphatiques adjacentes au carbonyle peuvent, selon leur conformation, modifier la valeur des angles α et β qui déterminent la géométrie des deux chromophores l'un par rapport à l'autre. Le recouvrement entre les diverses orbitales change alors, modifiant, d'une part la pseudoconjugaison, d'autre part la participation du transfert de charge à la transition $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$; ceci explique les modifications que nous avons observées lors de l'allongement de la chaîne aliphatique.

Seules quelques valeurs de M, afin de ne pas alourdir la présentation, ont été consignées dans le tableau V. Elles ont été obtenues

a) par notre méthode

b) par la formule de couplage de H. LABHART et G. WAGNIERE

à partir des fonctions d'onde et des valeurs énergétiques déterminées dans ce travail. Ces valeurs confirment les observations faites au regard des intégrales de recouvrement. Il faut remarquer que le couplage des deux transitions est notable, même pour de très petits angles α et β. La transition $\pi_\phi \rightarrow \pi^*_{c=o}$ interviendrait pour 8% quand $\alpha=\beta=1°$ (la valeur maximum en fonction de la géométrie ne peut dépasser 36%). Ces résultats justifient qualitativement la valeur élevée du coefficient d'extinction molaire des benzylcétones (ε=150 pour la méthylbenzylcétone).

Si l'on compare les tableaux Va et Vb on s'aperçoit que les approximations qui, dans ce dernier, conduisent à la formule $\frac{\alpha}{\Delta E}$, au lieu de $\frac{-2H_r}{\Delta E'-2H_r}$, comme fraction du couplage total, introduisent une différence qui peut, dans certains cas, atteindre 40%.

TABLEAU VII

M DIBENZYLCETONES

β \ α	1	16	31	46	61
1	0,1011	0,3539	0,3908	0,3906	0,3832
16	0,3005	0,3749	0,3832	0,3782	0,3691
31	0,3221	0,3576	0,3572	0,3494	0,3420
46	0,3062	0,3173	0,3132	0,3079	0,3033
61	0,2523	0,2581	0,2561	0,2556	0,2536

TABLEAU VIII

M DIBENZYL/M BENZYL

β \ α	1	16	31	46	61
1	1,31	1,12	1,09	1,09	1,10
16	1,17	1,11	1,09	1,10	1,11
31	1,15	1,12	1,11	1,12	1,13
46	1,16	1,15	1,15	1,16	1,17
61	1,20	1,20	1,20	1,22	1,24

BUS LILLE

TABLEAU VI

NIVEAUX D'ENERGIE ET FONCTIONS D'ONDE POUR DEUX GEOMETRIES DE LA DIBENZYLCETONE

$\alpha = 1° ; \beta = 1°$	
$E_{4(2)} = -4{,}290eV$	$\pi_{4(2)} = -0{,}530p_{D_1} + 0{,}561p_{C_1} - 0{,}328p_B + 0{,}154p_A + 0{,}561p_{C_2} - 0{,}530p_{D_2}$
$E_{4(1)} = -4{,}410eV$	$\pi_{4(1)} = -0{,}574p_{D_1} + 0{,}574p_{C_1} - 0{,}574p_{C_2} + 0{,}574p_{D_2}$
$E_3 = -5{,}344eV$	$\pi_3 = -0{,}233p_{D_1} + 0{,}123p_{C_1} + 0{,}948p_B - 0{,}371p_A + 0{,}123p_{C_2} - 0{,}233p_{D_2}$
$E_{2(2)} = -9{,}2429eV$	$\pi_{2(2)} = -0{,}439p_{D_1} + 0{,}448p_{C_1} + 0{,}070p_B - 0{,}155p_A + 0{,}448p_{C_2} + 0{,}439p_{D_2}$
$E_{2(1)} = -9{,}2498eV$	$\pi_{2(1)} = -0{,}449p_{D_1} - 0{,}449p_{C_1} + 0{,}449p_{C_2} + 0{,}\ 49p_{D_2}$
$E_1 = -11{,}9225eV$	$\pi_1 = -0{,}050p_{D_1} + 0{,}036p_{C_1} + 0{,}199p_B + 0{,}930p_A + 0{,}036p_{C_2} + 0{,}050p_{D_2}$

$\alpha = 11 ; \beta = 16°$	
$E_{4(2)} = -4{,}3514eV$	$\pi_{4(2)} = -0{,}547p_{D_1} + 0{,}570p_{C_1} - 0{,}249p_B + 0{,}092p_A + 0{,}570p_{C_2} - 0{,}547p_{D_2}$
$E_{4(2)} = -4{,}4097eV$	$\pi_{4(1)} = -0{,}574p_{D_1} + 0{,}574p_{C_1} - 0{,}574p_{C_2} + 0{,}574p_{D_2}$
$E_3 = -5{,}3003eV$	$\pi_3 = -0{,}186p_{D_1} + 0{,}081p_{C_1} + 0{,}971p_B - 0{,}396p_A + 0{,}081p_{C_2} - 0{,}186p_{D_2}$
$E_{2(2)} = -0{,}2498eV$	$\pi_{2(2)} = -0{,}449p_{D_1} - 0{,}449p_{C_1} + 0{,}449p_{C_2} + 0{,}449p_{D_2}$
$E_{2(1)} = -9{,}2742eV$	$\pi_{2(1)} = 0{,}444p_{D_1} + 0{,}447p_{C_1} + 0{,}079p_B - 0{,}084p_A + 0{,}447p_{C_2} + 0{,}444p_{D_2}$
$E_1 = -11{,}9011eV$	$\pi_1 = 0{,}015p_{D_1} + 0{,}020p_{C_1} + 0{,}198p_B + 0{,}937p_A + 0{,}020p_{C_1} + 0{,}015p_{D_2}$

BUS LILLE

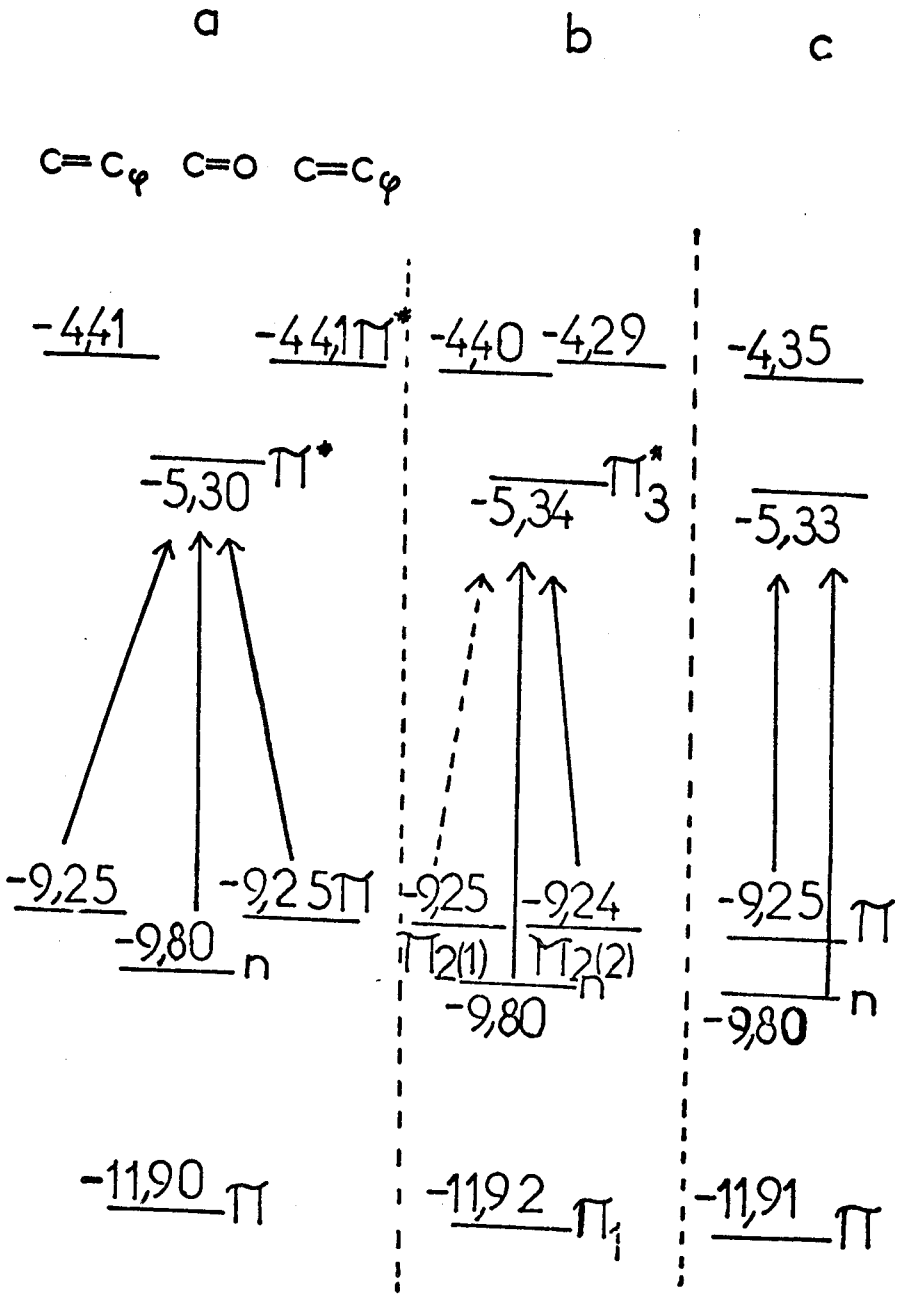


Fig. 7 - Diagrammes énergétiques pour une géométrie α=1° et β=1°

a) dibenzylcétone avec des chromophores sans interaction b) dibenzylcétone c) benzylcétone

BUS LILLE

3.3 COMPARAISON BENZYLCETONES-DIBENZYLCETONES

Compte tenu du caractère approché de la méthode et du nombre de paramètres conformationnels, il n'est pas possible de comparer les géométries des différents termes homologues de la chaîne. Cependant la méthylbenzyl et la dibenzylcétone sont des molécules d'un type analogue. Les deux chromophores benzéniques de cette dernière occupent dans l'espace des positions semblables par rapport au carbonyle (6) (7). On peut faire l'approximation que les angles α et β sont les mêmes dans les deux cétones, ce qui permet de comparer deux conformations locales identiques.

Nous avons porté dans la figure 7 les niveaux énergétiques des chromophores séparés, ceux obtenus pour la dibenzylcétone par le calcul ainsi que ceux de la méthylbenzylcétone, dans le cas d'une géométrie arbitraire. Les deux chromophores Φ de la dibenzylcétone, si on les considère séparément, peuvent chacun être à l'origine d'une transition de transfert de charge vers le carbonyle. En d'autres termes, chacune des orbitales $\pi_{2(1)}$ et $\pi_{2(2)}$ peut être à l'origine d'une transition vers π^*_3. p_n peut interagir avec ces deux orbitales, mais le calcul montre (tableau VI) que la grandeur relative à l'une d'elles est toujours nulle. Le transfert de charge provenant de cette orbitale n'intervient pas dans l'augmentation d'intensité. Compte tenu de la quasi identité énergétique entre les niveaux de ces produits et du fait que les recouvrements sont semblables, il devient possible de comparer directement les grandeurs M de ces deux types de molécules. Le tableau VII correspond aux valeurs M relatives à la dibenzylcétone et dans le tableau VIII se trouvent les rapports $m_{calc} = \frac{M \text{ dibenzylcétone}}{M \text{ benzylcétone}}$ pour quelques géométries. Ce rapport varie en moyenne entre 1,30 et 1,10. Il peut aussi être déterminé expérimentalement. L'intensité d'une transition, ε_{max} en première approximation, est proportionnelle au carré de son moment, donc $m_{exp} = \frac{\sqrt{\varepsilon_{max}} \text{ dibenzylcétone}}{\sqrt{\varepsilon_{max}} \text{ benzylcétone}}$. Dans le méthanol ε=150 pour la benzylcétone et 205 pour la dibenzylcétone. Ce qui conduit à m_{exp}=1,17. L'accord semble satisfaisant.

Ce calcul a été conduit en supposant la transition $n \rightarrow \pi^*$ totalement interdite :

$$\varepsilon_{max} \propto (M\langle\pi_2|\vec{\mu}|\pi^*_{c=o}\rangle)^2 \text{ soit } \sqrt{\varepsilon_{max}} = M_1$$

Expérimentalement ce n'est pas le cas et il convient de corriger M_1 d'une valeur

TABLEAU IX

MT BENZYLCETONES

	1	16	31	46	61
1	0,0018	0,0071	0,0067	0,0036	0,0032
16	0,0062	0,0066	0,0026	0,0020	0,0014
31	0,0071	0,0032	0,0008	0,0022	0,0047
46	0,0048	0,0004	0,0017	0,0049	0,0069
61	0,0023	0,0002	0,0036	0,0061	0,0074

BUS LILLE

M_2 calculée à partir du coefficient d'extinction de $n \rightarrow \pi^*$ pure. La valeur ε_{max} de cette transition est, dans la plupart des cétones aliphatiques, de l'ordre de 10 à 25. On peut ainsi obtenir une valeur M_1 déduite de l'expérience, et un rapport m_{exp} compris entre 1,23 et 1, 29, selon la valeur de $n \rightarrow \pi^*$ choisie. Cette valeur ne diffère que peu de celle obtenue en supposant la transition $n \rightarrow \pi^*$ interdite.

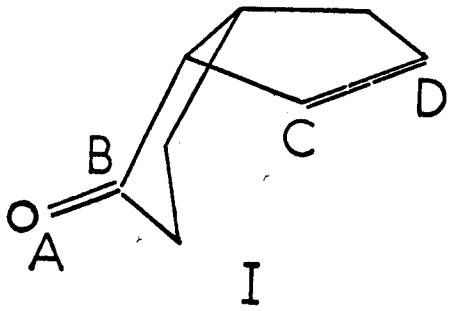
3.4 UTILISATION DE L'INTEGRALE DE TRANSFERT DE CHARGE

Les calculs ont porté sur la participation de la transition de transfert de charge à l'intensité de la bande $n \rightarrow \pi^*$. L'effet est d'autant plus important pour une fraction de couplage donnée que ce transfert est plus intense. On peut considérer que l'augmentation d'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ est due, non plus seulement à M, mais au produit MT, où T est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales donneurs et accepteurs impliqués dans le transfert. Ces calculs conduisent aux valeurs consignées dans le tableau IX. L'intégrale T n'intervient pas dans les rapports entre méthyl et dibenzylcétones, il n'en est pas de même lorsqu'on passe d'une cétone homologue de la série à l'autre. Il faut donc remplacer M_1 par $(MT)_1$.

La nonylbenzylcétone possède la bande $n \rightarrow \pi^*$ la plus intense (ε_{max}=730 dans le méthanol) de toutes les cétones étudiées (18 cétones). La méthylbenzylcétone possède la bande la moins intense ε_{max}=150 dans le méthanol. Le rapport m_{exp} entre ces deux extrêmes est de 2,9, la théorie doit donc prévoir des variations de (MT) dans un rapport au moins égal à 2,9. Le tableau IX montre que c'est possible. Ceci n'implique d'ailleurs pas une modification très importante aux angles α et β. Un changement de quelques degrés par exemple pour des angles α et β faibles peut suffire, encore moins si les angles α et β sont inférieurs à 1°. Il faut cependant remarquer que le ε_{max} d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ pure augmente avec le simple allongement de la chaîne, et il faudrait corriger la valeur ε_{max} relative à la nonylbenzylcétone d'un tel effet, d'autant plus difficile à évaluer que la transition est un mélange. La valeur de ε_{max} s'en trouverait réduite, il en serait donc de même pour la fourchette des valeurs de $(MT)_1$ et par suite pour les modifications angulaires correspondantes.

3.5 DISCUSSION DES APPROXIMATIONS

Nous avons fait pour les benzylcétones l'approximation consistant à remplacer le chromophore Φ par une double liaison $c=c_{\Phi}$. Naturellement, ceci in-



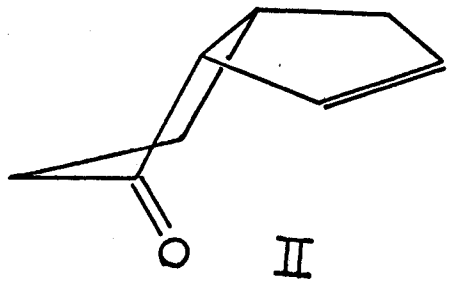


Fig. 8 - Structures I et II de la bicyclo (3,3,0) octaène-2 one-6

BUS LILLE

tervient quant à la précision des résultats quantitatifs obtenus. Il faut toutefois remarquer que les coefficients affectant les orbitales atomiques p_c et p_d dans l'orbitale moléculaire $\pi_{(c=c_\phi)}$ sont de 0,62 si l'on considère les chromophores séparés. Lorsque l'on considère l'interaction avec le carbonyle ils sont légèrement modifiés de la manière indiquée dans le tableau IV. Si, au lieu de considérer le chromophore fictif $\pi_{(c=c_\phi)}$ on fait entrer les deux orbitales atomiques dans une orbitale moléculaire s'étendant à tout le noyau benzénique, le coefficient relatif à chacune des orbitales atmmiques sera diminué du fait de la normalisation. Ceci affecte les intégrales de recouvrement entre les deux chromophores, puisque seules interviennent notablement les orbitales p_C et p_D. En fait ce schéma ne correspond plus à une description du chromophore benzénique, il faudrait faire intervenir les trois orbitales moléculaires occupées dans l'état fondamental. L'exaltation de la transition $n \rightarrow \pi^*$ peut alors puiser son origine dans l'interaction avec chacune de ces trois orbitales moléculaires occupées. Cependant le raffinement apparent de ce modèle serait illusoire. En effet, diverses considérations expérimentales conduisent à penser que les électrons σ, dont le schéma présent ne tient pas compte, peuvent dans certains cas participer à l'exaltation de l'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ (8).

4 - INTENSITE DE LA TRANSITION $n \rightarrow \pi^*$ DES CETONES $\beta\gamma$ INSATUREES DANS DES STRUCTURES TENDUES

Ce paragraphe décrit un traitement pour l'évaluation de l'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones insaturées non conjuguées. Nous l'appliquerons à la bicyclo [2,2,2] octénone et à la bicyclo [3,3,0] octaène-2 one-8 (fig. 8).

Si l'on se place dans le cas de deux fonctions de base dégénérées, c'est-à-dire en couplage total, la différence énergétique, après interaction de ces deux fonctions est donnée par :

$$\Delta E = \frac{-2(H'_r - H_c S)}{1-S^2}$$

où S est l'intégrale de recouvrement entre π_2 et p_n $S = \langle \pi_2 | p_n \rangle$, H_c est une intégrale de Coulomb relative aux fonctions de base. Le ΔE qui apparaît dans cette formule, et que l'on peut postuler provenir d'un couplage total de deux fonctions d'onde de même recouvrement que π_2 et p_n, résulte en fait de l'interaction entre les deux fonctions non dégénérées π_2 et p_n. On calcule sa valeur, dans ce dernier

TABLEAU X

MATRICES DE RECOUVREMENT POUR LE SYSTEME π
DE LA BICYCLO[3,3,0]OCTAENE- 2 ONE-8

	p_n	p_A	p_B	p_C	p_D
			Structure 1		
p_n	1	0	0	0,001	0,000
p_A		1	0,218	0,001	0,000
p_B			1	0,062	0,007
p_C				1	0,268
p_D					1
			Structure 2		
p_n	1	0	0	0,001	0,000
p_A		1	0,218	0,004	0,000
p_B			1	0,056	0,009
p_C				1	0,268
p_D					1

BUS LILLE

TABLEAU XI

FONCTIONS D'ONDE ET ENERGIES RELATIVES AU SYSTEME PSEUDO-CONJUGUE DE LA BICYCLO[3,3,0] OCTAENE-2 ONE-8

		P_D	P_C	P_B	P_A
		Structure 1			
E_4 =- 3,06eV	π_4	- 0,752	+ 0,809	- 0,374	+ 0,160
E_3 =- 5,45eV	π_3	- 0,368	+ 0,180	+ 0,903	- 0,472
E_2 =- 9,95eV	π_2	+ 0,613	+ 0,625	+ 0,085	- 0,136
E_1 =-11,91eV	π_1	+ 0,031	+ 0,061	+ 0,302	+ 0,885
		Structure 2			
E_4 =- 3,15eV	π_4	- 0,767	+ 0,815	- 0,328	+ 0,135
E_3 =- 5,39eV	π_3	- 0,329	+ 0,152	+ 0,921	- 0,479
E_2 =- 9,93eV	π_2	+ 0,616	+ 0,624	+ 0,076	- 0,139
E_1 =-11,91eV	π_1	+ 0,036	+ 0,066	+ 0,302	+ 0,884

BUS LILLE

cas, par la résolution du déterminant WMH faisant intervenir H_r, S et les niveaux énergétiques correspondant aux deux fonctions. La valeur de H_c provenant de deux fonctions hypothétiques en couplage total n'est pas directement accessible, mais comme la valeur absolue de ΔE est faible devant H_c on peut approcher H_c en prenant la moyenne entre les deux niveaux non dégénérés. Ceci conduit à :

$$\frac{H_r}{H'_r} = \frac{-2H_r}{\Delta E(1-S^2)-2H_c S}$$

Les valeurs obtenues par les diverses intégrales de recouvrement des orbitales p de la bicyclo[3,3,0]octaène-2 one-8 sont consignées dans le tableau X. Le tableau XI est relatif aux fonctions d'onde. Les valeurs ΔE et H_c, obtenues par le calcul, relatives aux deux cétones et nécessaires à l'évaluation de M ont été consignées dans le tableau XII. Les calculs conduisent aux valeurs de M = 0,128 pour la bicyclo[2,2,2]octénone et à M = 0,130 et 0,173 pour les structures 1 et 2 de la bicyclo[3,3,0]octaène-2 one-8. Ces valeurs justifient l'exaltation d'intensité observée pour la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Nous avons vu précédemment qu'on ne négligeait pas le moment de la transition $n \rightarrow \pi^*$ pure, transition non complétement interdite; l'on peut croire en première approximation

$$\sqrt{\varepsilon} \neq M_1 + M_2$$

Or la valeur de ε_{max} pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la plupart des cétones aliphatiques est de l'ordre de 10 à 25, ce qui correspond à M_2 compris entre 3,16 et 5,00. Connaissant l'intensité de la bande de transfert de charge pour la bicyclo[2,2,2]octénone de l'ordre de 3000 (ℓ) à λ=220nm, il est possible d'obtenir M_1=7,04. Ce qui conduit à une valeur de ε_{max} comprise entre 104 et 144 soit 125 en moyenne, or expérimentalement cette valeur est de 122 (5).

Dans ce qui suit, afin d'avoir une forme plus manipulable, on emploiera les notations suivantes : $\varepsilon_{n \rightarrow \pi^* \text{ pure}} = \varepsilon$, $\varepsilon_{\text{pseudo } n \rightarrow \pi^*} = \varepsilon'$ (c'est-à-dire $n \rightarrow \pi^*$ exaltée par la participation du transfert de charge) ; l'indice a sera relatif à la bicyclo[2,2,2]octénone, l'indice b à la bicyclo[3,3,0]octaène-2 one-8 ; le coefficient d'extinction relatif à la bande de transfert de charge sera ε^*.

TABLEAU XII

COMPARAISON DE DIFFERENTS PARAMETRES ISSUS DU CALCUL

	Bicyclo [2,2,0] octénone	Bicyclo [3,3,0] octaène-2 one-8	
		structure 1	structure 2
H	- 9,90 eV	- 9,87	- 9,86
ΔE	0,199 eV	0,146	0,201
M	0,128 eV	0,128	0,173
T	0,060 eV	0,043	0,042

BUS LILLE

D'où la formule ci-dessous

$$\sqrt{\varepsilon'} = M_1 + M_2 \text{ se réécrit } \sqrt{\varepsilon'} = M\sqrt{\varepsilon'} + \sqrt{\varepsilon}$$

Si T est l'intégrale de recouvrmeent entre l'orbitale "donneur" et l'orbitale "accepteur" du transfert de charge $\sqrt{\varepsilon} = kT$ (k facteur de proportionalité).
Ceci conduit pour les deux cétones étudiées aux formules suivantes

$$\sqrt{\varepsilon'_a} - \sqrt{\varepsilon} = Ma\ ka\ Ta$$

$$\sqrt{\varepsilon'_b} - \sqrt{\varepsilon} = Mb\ kb\ Tb$$

Soit si l'on suppose ka # kb pour des cétones de type semblable :

$$\boxed{\varepsilon'_b = \left[(\sqrt{\varepsilon'_a} - \sqrt{\varepsilon})\frac{M_b\ T_b}{Ma\ Ta} + \sqrt{\varepsilon}\right]^2}$$

Les valeurs calculées pour les M et les T sont consignées dans le tableau XIII.
Cette formule conduit aux valeurs approchées de 83 et 115 pour les coefficients d'extinction molaire relatifs aux structures 1 et 2 de la bicyclo [3,3,0] octaène -2 one-8.

Dans ce qui précède nous avons pris le massif $n \rightarrow \pi^*$ de la bicyclo [2,2,2] octénone comme référence ; mais il est possible aussi d'utiliser la bande de transfert de charge de cette molécule pour calculer une approximation de l'intensité de la bande de transfert de charge de la bicyclo [3,3,0] octaène-2 one-8 qui permet à son tour de calculer l'intensité de la bande pseudo $n \rightarrow \pi$ de cette molécule.

$$\sqrt{\varepsilon^*_b} = \sqrt{\varepsilon^*_a}\ \frac{Tb}{Ta}$$

Les valeurs de $\sqrt{\varepsilon^*_b}$ sont respectivement de 39,4 et 36,4 (soit une bande de transfert de charge d'intensité ε^*_b = 1600 ou 1300) pour les structures 1 et 2, ce qui conduit à des valeurs de ε^*_b identiques aux valeurs calculées à partir du massif $n \rightarrow \pi^*$ de la bicyclo [2,2,2] octénone. Les grandeurs calculées sont en bon accord avec la valeur expérimentale de 90 (9) du coefficient d'extinction molaire. Celle obtenue pour la structure limite 1 semble en meilleur accord avec la valeur expérimentale.

5 - CONCLUSION

Nous avons établi l'existence d'un effet de pseudoconjugaison dans les benzylcétones, effet que nos résultats expérimentaux nous avait conduit à postuler. L'exaltation de la transition $n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ des cétones β-γ insaturées peut s'interpréter de la manière suivante : la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$ fait intervenir un transfert d'électron d'une orbitale moléculaire de type π surtout localisée sur la liaison carbone-carbone insaturée sur une orbitale π* localisée surtout sur la liaison carbonyle de sorte qu'elle peut être considérée comme une transition $\pi_{c=c} \rightarrow \pi^*_{c=o}$. La structure géométrique de ces molécules peut impliquer un certain recouvrement entre le doublet p_n de l'oxygène et les orbitales atomiques des atomes de carbones insaturés qui se traduit par un "mélange" des fonctions d'onde. Plus ce mélange est important, plus il y a participation du doublet p_n à la transition $\pi_{c=c} \rightarrow \pi^*_{c=o}$ et par conséquence plus la transition $p_n \rightarrow \pi^*_{c=o}$ est exaltée. La participation d'une transition de transfert de charge à la transition $n \rightarrow \pi^*$ relative au chromophore carbonyle, justifie l'exaltation d'intensité de cette dernière. Nous avons comparé les intensités respectives des benzyl et dibenzylcétones et montré la concordance expérimentale et théorique de leur rapport. La nature de l'interaction entre chromophores implique leur non coplanarité, elle peut se justifier par l'existence de déformations très faibles hors du plan, sans toutefois exclure des géométries plus ouvertes.

Par ailleurs, nous avons proposé un nouveau traitement pour évaluer de manière simple l'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cétones insaturées non conjuguées. Il a été appliqué à la bicyclo [2,2,2]octénone et à la bicyclo [3,3,0] octaène-2 one-8. Les valeurs que nous avons obtenues sont cohérentes avec les données expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - R.C. COOKSON et N.S. WARYAR
J. Chem. Soc. 2302, (1956)

(2) - H. LABHART et G. WAGNIERE
Helv. Chim. Acta, 42, 2219, (1959)

(3) - S.P. Mc GLYNN, L.G. WANQUICKENBORNE, M. KINOSHITA et D.G. CARROL
Introduction to Applied Quantum Chemistry, édité par Holt Rinehart et Winston Inc New York (1972)

(4) - H.J. KOPINECK
Z. Naturf 5a, 420, (1950)

(5) - S. GERIBALDI, G. TORRI et M. AZZARO
Bull. Soc. Chim. Fr. 2836, (1973)

(6) - J.P. ROQUE
Thèse, Montpellier 1970

(7) - G. LAMATY et J.P. ROQUE
Tetrahedron Letters 5293, (1967)

(8) - R.C. COOKSON, J. HENSTOCK et J. HUDEC
J. Amer. Chem. Soc. 88, 1060, (1960)

(9) - J.K. CRANDALL et LUAN-HO-CHANG
J. Org. Chem. 32, 533 (1967)

/ CHAPITRE V /

EXTENSION SIMPLIFIEE DU CALCUL DES INTENSITES DES TRANSITIONS PSEUDO $n \rightarrow \pi^*$ DANS LES CETONES βγ INSATUREES

1 - INTRODUCTION

2 - CETONES βγ INSATUREES : INSATURATION ALCENIQUE

2.1 METHODE DE CALCUL

2.2 RESULTATS ET DISCUSSION

2.2.1. bicyclo [2.2.2] octénone

2.2.2. bicyclo [3.3.0] octaène-2 one-8

2.2.3. cyclohexénone

2.2.4. buténe-3 al

3 - CETONES βγ INSATUREES : INSATURATION BENZENIQUE

3.1 MODIFICATION DE LA METHODE

3.2 RESULTATS ET DISCUSSION

4 - CETONES βγ ET β'γ' INSATUREES : INSATURATIONS BENZENIQUES

4.1 MODIFICATION DE LA METHODE

4.2 RESULTATS

5 - CONCLUSION

/ CHAPITRE V /

EXTENSION SIMPLIFIEE DU CALCUL DES INTENSITES DES TRANSITIONS PSEUDO $n \rightarrow \pi^*$ DANS LES CETONES βγ INSATUREES

1 - INTRODUCTION

Dans ce qui précède nous avons développé une méthode permettant de déterminer quantitativement l'intensité des cétones de type βγ insaturées. Nous proposons ici un traitement simplifié ne nécessitant pas l'emploi d'un ordinateur et permettant d'obtenir en bonne approximation l'intensité de ces cétones.

Nous envisageons d'abord le cas des cétones βγ insaturées où l'insaturation est de type alcénique, puis les cétones où l'insaturation est du type benzénique et enfin le cas où deux insaturations de type benzénique se trouvent en βγ et β'γ'. En effet ces trois types de molécules nécessitent, dans le cadre général de la méthode proposée, des approximations spécifiques.

2 - CETONES βγ INSATUREES : INSATURATION ALCENIQUE

2.1 METHODE DE CALCUL

Nous avons vu que la participation du transfert de charge aux transitions $n \rightarrow \pi^*$ dans les cétones βγ insaturées est proportionnelle à ρ/2 où

$$\rho = \frac{-2Hr}{\Delta E(1-S^2)-2H_c S} \qquad (1)$$

Dans cette formule l'intégrale de Coulomb H_c peut être évaluée par

$$H_c = \frac{1}{2}\left(E_{\pi_{\substack{c=c \\ \text{moléculaire}}}} + E_{p_n}\right) \qquad (2)$$

Précédemment pour obtenir ΔE nous faisions interagir l'orbitale $\pi_{c=c}$, modifiée par l'environnement moléculaire, et l'orbitale p_n. Il est possible d'éviter le calcul global de $E_{\pi_{c=c}}$ moléculaire, une bonne approximation consistant à faire interagir $\pi_{c=c}$ et $\pi^*_{c=o}$ uniquement, pour obtenir cette nouvelle énergie. Le

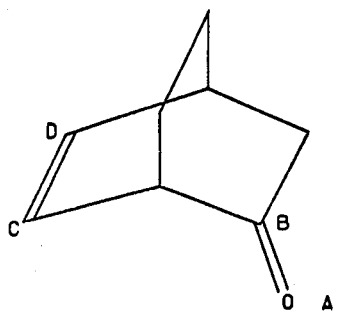


Fig. 1. — Bicyclo[2.2.2]octénone.

BUS
LILLE

calcul de cette interaction nécessite la connaissance de la forme analytique des orbitales $\pi_{C=C}$ et $\pi_{C=O}$. Nous avons obtenu leur fonction d'onde à partir des données énergétiques expérimentales des chromophores séparés. Si A, B, C et D désignent les atomes impliqués fig. 1 on obtient ;

$$\Psi = \Psi_{\pi_{C=O}} = 0,980p_B - 0,504p_A \quad \text{où} \quad E = -5,30 \text{ eV} \qquad (3)$$

$$\Psi = \Psi_{\pi_{C=C}} = 0,628p_D + 0,628p_C \quad \text{où} \quad E = -9,90 \text{ eV} \qquad (4)$$

La forme analytique de l'intégrale de recouvrement entre ces deux orbitales est :

$$T=\langle\Psi|\Psi\rangle=0,6154(\langle p_C|p_B\rangle+\langle p_D|p_B\rangle)-0,3165(\langle p_C|p_A\rangle+\langle p_D|p_A\rangle) \qquad (6)$$

L'intégrale d'échange : $\beta = \langle\Psi|H|\Psi\rangle$ est évaluée en prenant comme référence l'intégrale d'échange de l'éthylène, β', déterminée spectroscopiquement

$$\beta = \frac{\beta'}{\frac{\sigma}{1+\sigma}} \times \frac{T}{1+T} \qquad (8)$$

β' étant égale à - 5,032 eV, σ à 0,268 et T étant faible devant 1 l'expression de β devient

$$\beta = -23,808\ T \qquad (9)$$

L'énergie de l'orbitale $\pi_{C=C}$ modifiée par son interaction avec l'orbitale $\pi_{C=O}$ a pour expression

$$\xi = \frac{1}{2}\left[\frac{E+E^* - 2\beta T - \sqrt{(E-E^*) + 4\beta^2 + 4EE^*T^2 - 4\beta T\ (E+E^*)}}{1 - S^2}\right] \qquad (10)$$

soit en l'exprimant à l'aide de (3), (4) et (9).

$$\xi = -7,6 + 23,81\ T^2 - \sqrt{5,29 + 2,57,41\ T^2} \qquad (11)$$

Cette orbitale, d'énergie ξ, qui représente l'orbitale $\pi_{C=C}$ modifiée par la proximité du carbonyle interagit avec p_n pour aboutir à deux nouveaux niveaux séparés par l'écart énergétique ΔE de la formule (1). L'intégrale de recouvrement entre les orbitales de départ peut s'exprimer à l'aide des recouvrements entre orbitales atomiques

$$S = \langle\Psi|p_n\rangle = 0,628\ (\langle p_C|p_n\rangle + \langle p_D|p_n\rangle) \qquad (12)$$

L'intégrale d'échange H_r se calcule de façon analogue à β pour les niveaux considérés maintenant :

$$H_r = \langle\Psi|H|p_n\rangle = -23,808\ S \qquad (13)$$

TABLEAU III

INTEGRALES DE RECOUVREMENT RELATIVES A LA BICYCLO[2,2,2]OCTENONE

	p_n	p_A	p_B	p_C	p_D
p_n	1	0	0	0,0020	0,000
p_A		1	0,218	0,003	0,000
p_B			1	0,072	0,029
p_C				1	0,268
p_D					1

BUS LILLE

L'écart énergétique ΔE est de la forme

$$\Delta E = \sqrt{\frac{(E_{p_n} - \xi)^2 + 4\,H_r^{\,2} + 4\;E_{p_n} S^2 - 4\,H_r S\,(E_{p_n} + \xi)}{1 - S^2}} \qquad (14)$$

En substituant dans l'équation (14) l'équation (13) et en remplaçant E_{p_n} par sa valeur de - 9,8 eV on obtient ΔE en fonction de l'intégrale de recouvrement et de ξ

$$\Delta E = \sqrt{(\xi + 9{,}8)^2 + S^2(1334 + 56\xi)} \qquad (15)$$

A partir des formules (15) et (1) où l'on néglige comme précédemment S^2 devant 1 et en posant $e = \frac{\Delta E}{S}$ apparaît une expression simple de la participation du transfert de charge à la transition $n \rightarrow \pi^*$

$$e = \sqrt{\left(\frac{\xi + 9{,}8}{S}\right)^2 + 1334 + 56\,\xi} \qquad (16)$$

$$\rho = \frac{47{,}616}{e - \xi + 9{,}8} \qquad (17)$$

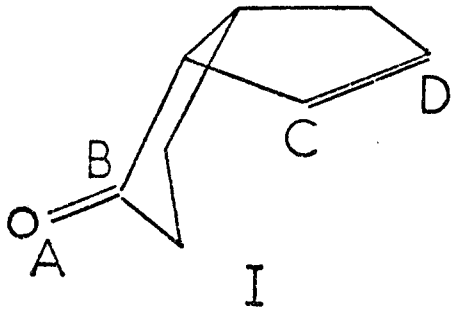
Nous avons vu que pour les cétones $\beta\gamma$ insaturées le coefficient d'extinction molaire peut s'exprimer par

$$\varepsilon = \left[\frac{\rho}{2}\;\frac{\sqrt{\varepsilon_{T_{ref}}}}{T_{ref}}\,T + \sqrt{\varepsilon_{\substack{n \rightarrow \pi^* \\ pure}}}\right]^2 \qquad (18)$$

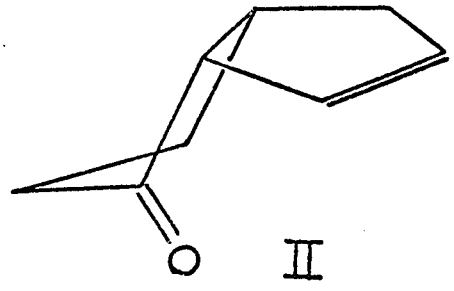
Dans la bicyclo[2.2.2]octénone, que nous utilisons comme référence, l'intensité de la bande de transfert de charge est de 3.000, l'intégrale de recouvrement correspondant aux états impliqués étant de 0,060, le coefficient d'extinction molaire s''xprimera en substituant (16) dans la formule (17) par :

$$\varepsilon = \left[\frac{21834\;T}{e - \xi + 9{,}8} + 4{,}5\right]^2 \qquad (19)$$

Le calcul de l'intensité des cétones $\beta\gamma$ insaturées alcéniques peut donc se faire, connaissant les recouvrements entre les orbitales atomiques impliquées, à l'aide uniquement des expressions (12) (6) (11) (16) et (19).



I



II

BUS
LILLE

Ces recouvrements sont obtenus à partir des formules de KOPINECK (1) discutées dans l'annexe 3. Dans un but de simplification, nous avons tracé dans les figures 2, 3, 4 et 5 les abaques permettant d'obtenir, à partir des distances interatomiques, les contributions suivant les axes σ et π aux maxima de recouvrement $S_{\sigma\sigma}$ et $S_{\pi\pi}$. Il convient d'affecter les recouvrements $S_{\sigma\sigma}$ et $S_{\pi\pi}$ des corrections trigonométriques dues au non parallélisme des axes orbitalaires impliqués, par la formule

$$S = S_{\sigma\sigma} \cos \theta^1 \cos \theta^2 + S_{\pi\pi} \sin \theta^1 \sin \theta^2 \cos \gamma \quad (20)$$

Les distances interatomiques et les angles impliqués dans la formule (20) sont déterminés à partir des angles α et β définis dans le chapitre précédent. Leur formulation figure dans les tableaux 1 et 2.

2.2 RESULTATS ET DISCUSSION

2.2.1. bicyclo [2.2.2] octénone

Le tableau des intégrales de recouvrement entre orbitales interatomiques (tableau III) permet de calculer rapidement S = 0,00125, T = 0,0600, ξ = 10,008, e = 169,314 et finalement ε_m = 130 en bon accord avec la valeur expérimentale de 122 (2).

2.2.2. bicyclo [3.3.0] octaène-2 one-8

Pour cette molécule oscillant entre deux structures limites I et II les calculs aboutissent aux valeurs ε_m = 85 et ε_m = 95 qui encadrent parfaitement la valeur expérimentale ε= 90 (3).

2.2.3. cyclohéxenone

Cette molécule possède également deux structures limites en équilibre : l'une s'apparentant aux structures dites "bateau" de géométrie identique à la bicyclo [2.2.2] octénone, devant donc avoir dans le cadre de notre théorie le même coefficient d'extinction molaire ε_m = 130, l'autre de "structure twiste" conduit à ε = 95. La valeur expérimentale ε = 107 (4) est correctement encadrée par les calculs.

2.2.4. buténe-3 al

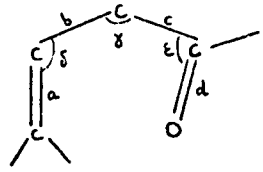
Contrairement aux molécules précédentes le butène-3 al n'est pas figé dans une ou plusieurs structures déterminées. NOus avons déterminé sa structure moléculaire par la méthode SCF ab initio déjà décrite. Ces calculs ont montré l'existence de deux minima de potentiel lors de variations des angles α et β allant de 0 à 180°. D'autres puits de potentiel sont possibles mais ils devraient

ANGLES INTER AXES ORBITALAIRES

$a = 1{,}34$ Å
$b = 1{,}53$ Å
$c = 1{,}51$ Å
$d = 1{,}23$ Å
$\delta = 120°$
$\alpha = 109{,}5°$
$\varepsilon = 120°$

distances inter atomiques

$$d_{BD} = \sqrt{10{,}95 - 3{,}29\cos\alpha}$$
$$d_{BC} = 2{,}485$$
$$d_{AD} = \sqrt{14{,}77 - \cos\beta\,(4{,}40+0{,}82\cos\alpha)+2{,}46\sin\alpha\sin\beta - 4{,}61\cos\alpha}$$
$$d_{AC} = \sqrt{10{,}13 - 3{,}09\cos\beta}$$



angles inter orbitalaires

$$\cos\theta^1_{BD} = \frac{1{,}43\sin\alpha}{d_{BD}}$$

$$\cos\theta^2_{BD} = \frac{1{,}15\sin\alpha\cos\beta - \sin\beta\,(2{,}05+0{,}38\cos\alpha)}{d_{BD}}$$

$$\cos\gamma_{BD} = \frac{\sin\alpha\sin\beta\,(0{,}55\cos\alpha - 6{,}49) + \cos\beta\,(1-10{,}65\cos\alpha + \cos^2\alpha)}{\sqrt{8{,}65-3{,}23\cos\alpha+2{,}02\cos^2\alpha}\,\sqrt{\sin^2\beta(1{,}35-4{,}62\cos\alpha+0{,}15\sin^2\alpha)+\cos^2\beta(9{,}35-3{,}29\cos\alpha+1{,}35\sin^2\alpha)+\sin\alpha\sin2\beta(2+0{,}44\cos\alpha)}}$$

$$\cos\theta^1_{BC} = 0{,}57\sin\alpha$$

$$\cos\theta^2_{BC} = 0{,}58\sin\beta$$

$$\cos\gamma_{BC} = \frac{-6{,}16\cos\alpha\cos\beta - 4{,}09\sin\alpha\sin\beta}{\sqrt{4{,}14+2{,}02\cos^2\alpha}\,\sqrt{\sin^2\beta\,(4{,}06-1{,}27\cos\alpha) + 6{,}15\cos^2\beta + 1{,}92\sin\alpha\sin2\beta}}$$

$$\cos\theta^1_{AD} = \frac{2\sin\alpha + 0{,}35\sin\alpha\cos\beta + 1{,}07\cos\alpha\sin\beta}{d_{AD}}$$

$$\cos\theta^2_{AD} = \frac{\sin\beta\,(2{,}10 - 0{,}40\cos\alpha) - 1{,}20\sin\alpha}{d_{AD}}$$

$$\cos\gamma_{AD} = \frac{A_1D + C_1E}{\sqrt{(E^2+D^2)\,(A_1^2+B_1^2+C_1^2)}}$$

$$\begin{cases} A_1 = 3{,}05\sin\alpha\cos\beta + 3{,}10\cos\alpha\sin\beta - 3{,}10\,\dfrac{\cos\alpha}{\sin\beta} + 1{,}08\,\dfrac{\cos\alpha}{\mathrm{tg}\,\beta} \\ B_1 = -3{,}05\cos\alpha\cos\beta + 3{,}10\sin\alpha\sin\beta - 3{,}10\,\dfrac{\sin\alpha}{\sin\beta} + 1{,}08\,\dfrac{\sin\alpha}{\mathrm{tg}\,\beta} + 1{,}17\cos\beta \\ C_1 = -\dfrac{2{,}14}{\sin\beta} - \dfrac{0{,}38}{\mathrm{tg}\,\beta} + 2{,}14\sin\beta + 1{,}24\,\dfrac{\cos\alpha}{\sin\beta} - 1{,}24\cos\alpha\sin\beta - 0{,}41\sin\alpha\cos\beta \\ D = -2{,}9 + 1{,}01\cos\beta \\ E = 2\cos\alpha + 0{,}35\cos\alpha\cos\beta - 1{,}07\sin\alpha\sin\beta - 1{,}16 \end{cases}$$

$$\cos\theta^1_{AC} = \frac{2\sin\alpha + 0{,}35\sin\alpha\cos\beta + 1{,}07\cos\alpha\sin\beta}{d_{AC}}$$

$$\cos\theta^2_{AC} = \frac{1{,}44\sin\beta}{d_{AC}}$$

$$\cos\gamma_{AC} = \frac{A'_1D' + C'_1E'}{\sqrt{(E'^2+D'^2)\,(A'^2_1+B'^2_1+C'^2_1)}}$$

$$\begin{cases} A'_1 = 2{,}81\sin\alpha\cos\beta + 2{,}39\cos\alpha\sin\beta - 2{,}39\,\dfrac{\cos\alpha}{\sin\beta} + 1{,}08\,\dfrac{\cos\alpha}{\mathrm{tg}\,\beta} \\ B'_1 = 2{,}81\cos\alpha\cos\beta + 2{,}39\sin\alpha\sin\beta - 2{,}39\,\dfrac{\sin\alpha}{\sin\beta} + 1{,}08\,\dfrac{\sin\alpha}{\mathrm{tg}\,\beta} \\ C'_1 = -\dfrac{2{,}14}{\sin\beta} - \dfrac{0{,}38}{\mathrm{tg}\,\beta} + 2{,}14\sin\beta \\ D' = -2{,}23 + 1{,}01\cos\beta \\ E' = 2\cos\alpha + 0{,}35\cos\alpha\cos\beta - 1{,}07\sin\alpha\sin\beta \end{cases}$$

$$\cos\theta^1_{ND} = \cos\theta'_{AD}$$

$$\cos\theta^2_{ND} = \frac{1{,}95+1{,}14\cos\beta - \cos\alpha\,(0{,}95-0{,}19\cos\beta) - 0{,}57\sin\alpha\sin\beta}{d_{AD}\,\sqrt{0{,}09\cos\beta + 0{,}93}}$$

$$\cos\gamma_{ND} = \frac{A_2D + C_2E}{\sqrt{(E^2+D^2)\,(A_2^2+B_2^2+C_2^2}}$$

$$\begin{cases} A_2 = 1{,}8\sin\alpha - 2{,}34\sin\alpha\cos\beta - 1{,}74\cos\alpha\sin\beta \\ B_2 = -1{,}8\cos\alpha + 2{,}34\cos\alpha\cos\beta - 1{,}74\sin\alpha\sin\beta - 0{,}54\cos\beta - 0{,}34 \\ C_2 = -1{,}86\sin\beta - 0{,}95\sin\alpha + 0{,}10\sin\alpha\cos\beta + 0{,}09\cos\alpha\sin\beta \end{cases}$$

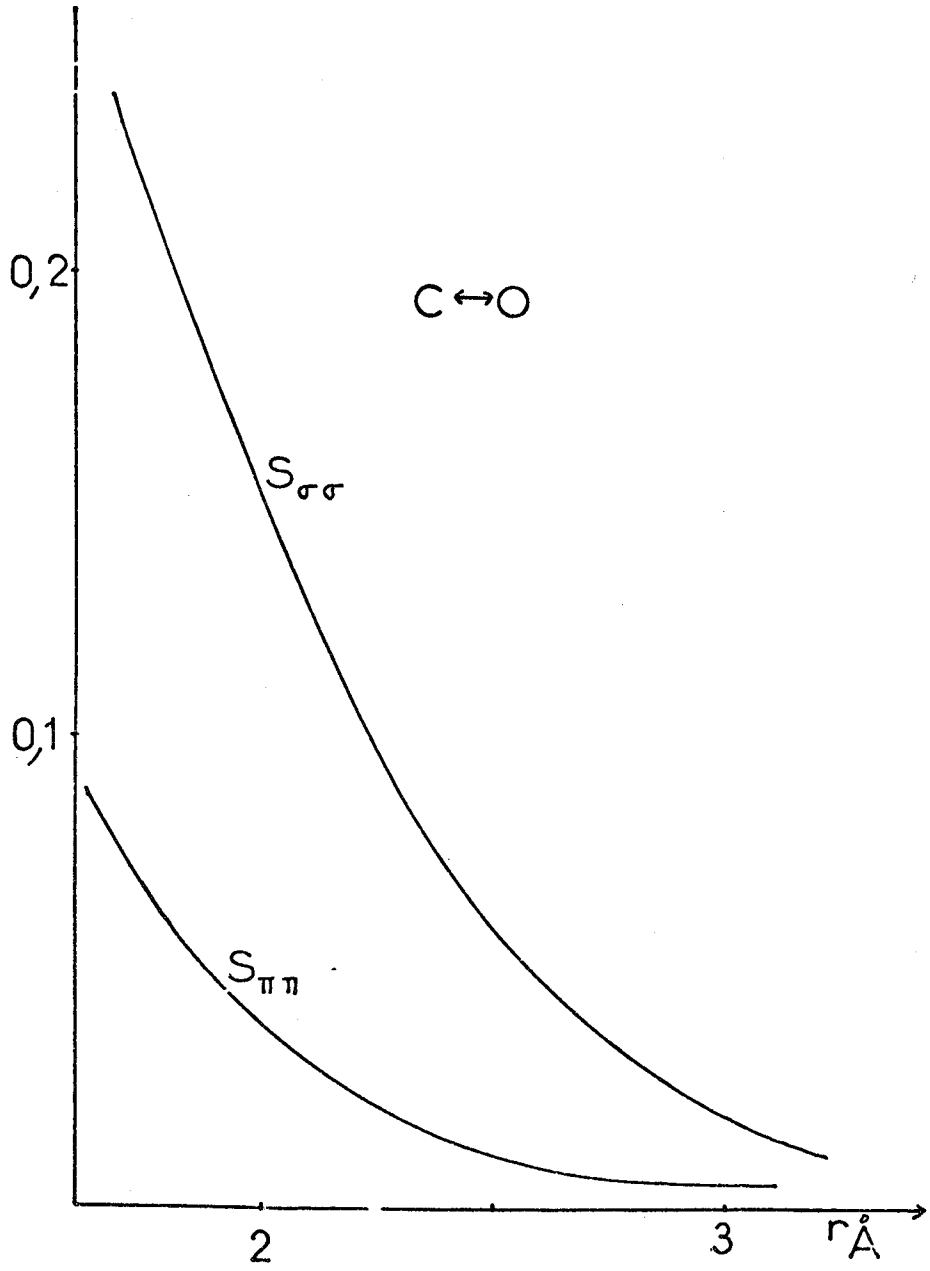
$$\cos\theta^1_{NC} = \cos\theta^1_A$$

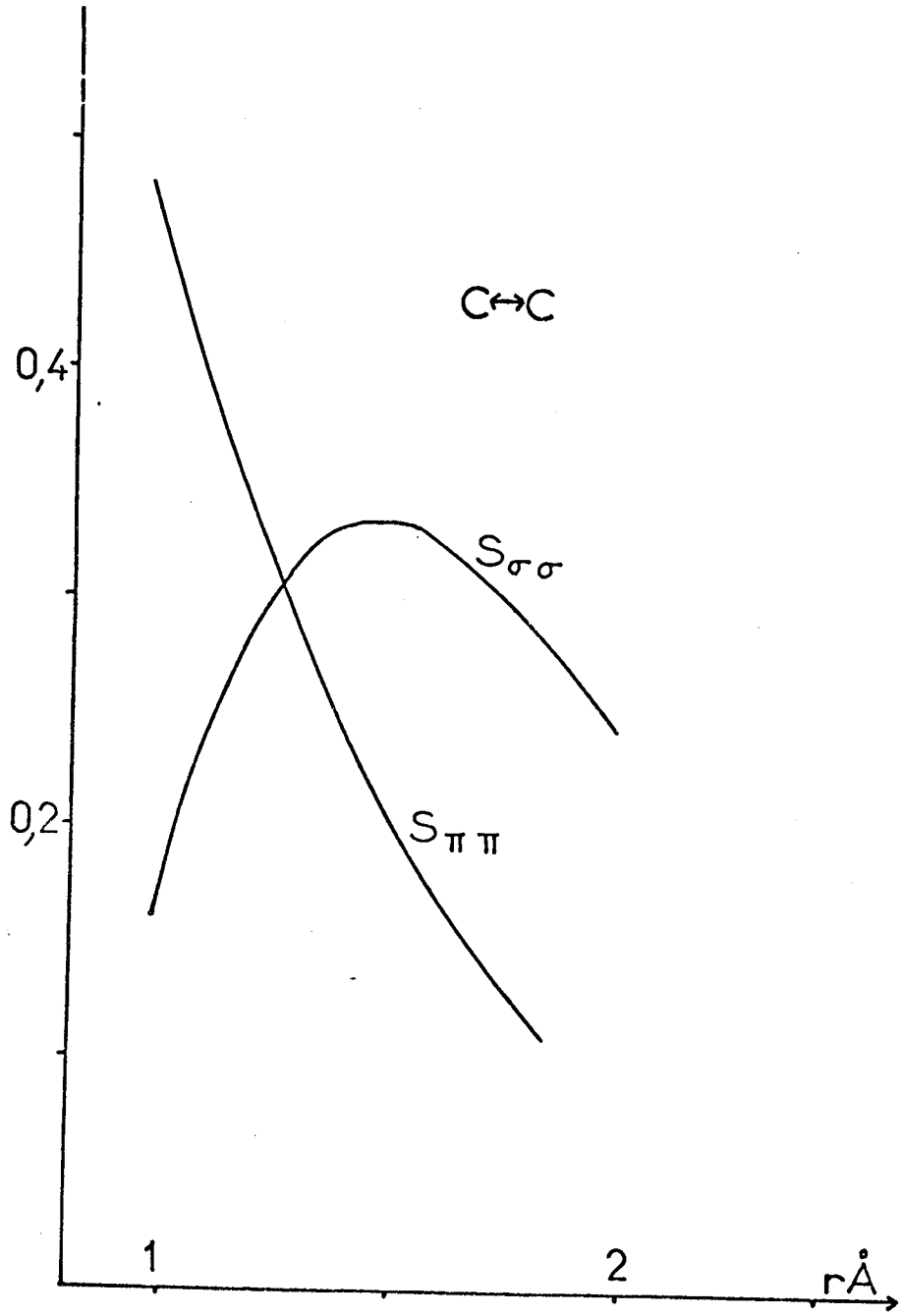
$$\cos\theta^2_{NC} = \frac{1{,}26+0{,}83\cos\beta}{d_{AC}\,\sqrt{0{,}09\cos\beta+0{,}93}}$$

$$\cos\ {}_{NC} = \frac{A'_2D' + C'_2E'}{(D'^2+E'^2)\,(A'^2_2+B'^2_2+C'^2_2}$$

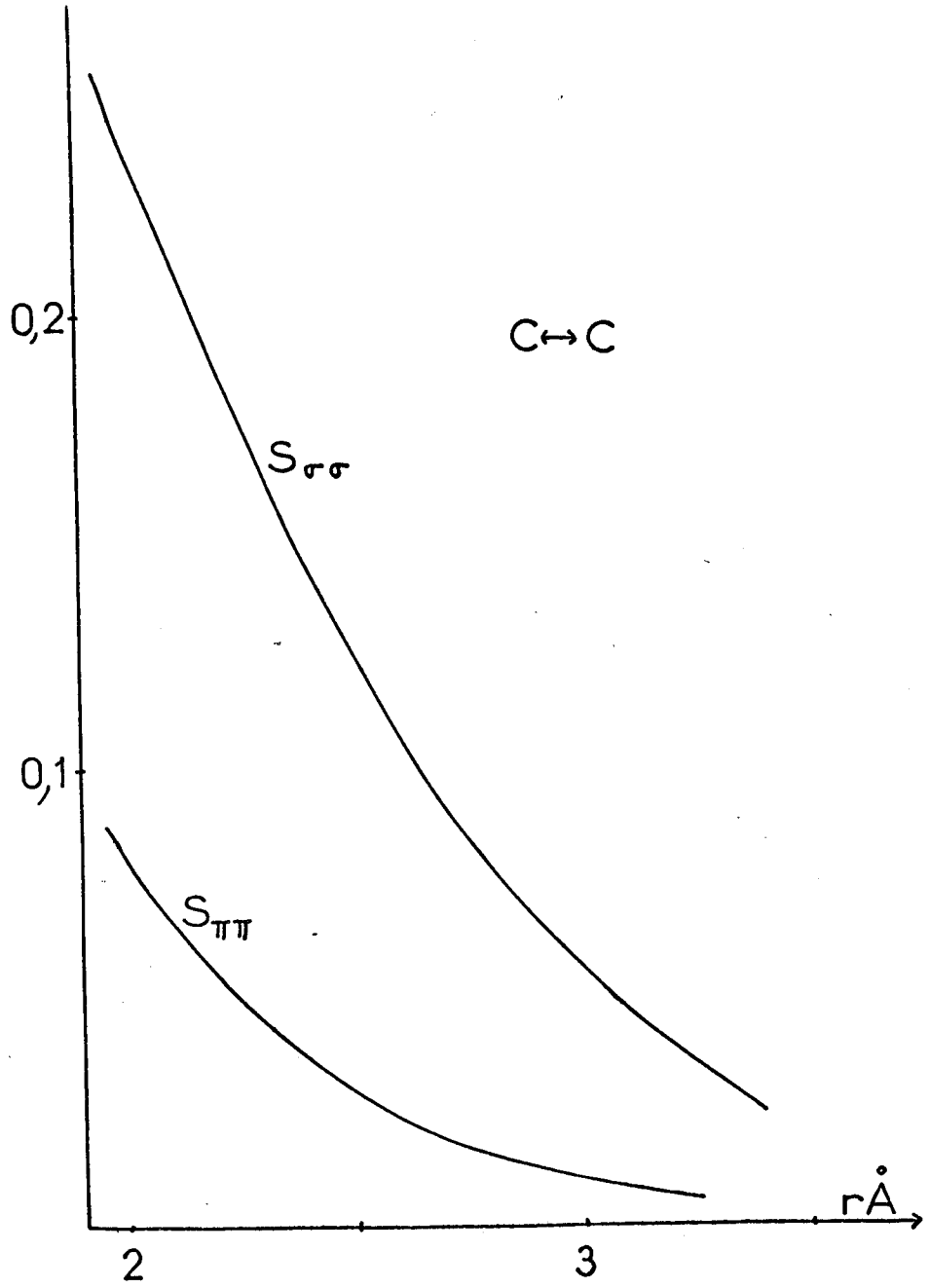
$$\begin{cases} A'_2 = 1{,}25\sin\alpha - 2{,}23\sin\alpha\cos\beta - 1{,}41\cos\alpha\sin\beta \\ B'_2 = -1{,}25\cos\alpha + 2{,}23\cos\alpha\cos\beta - 1{,}41\sin\alpha\sin\beta \\ C'_2 = -1{,}86\sin\beta \end{cases}$$

BUS LILLE


0,2
0,1
C↔O
$S_{\sigma\sigma}$
$S_{\pi\pi}$
2
3
r Å



BUS LILLE



BUS LILLE

être moins importants. Le plus profond correspond aux angles $\alpha = \beta = 115°$ l'autre à $\alpha = 125°$ et $\beta = 0°$. Remarquons toutefois que leur différence énergétique n'est que de l'ordre de 300 à 400 cal.

Dans le premier cas le calcul ne conduit à aucune exaltation puisque nous trouvons $\varepsilon = 20$, dans le second cas le calcul conduit à $\varepsilon = 115$. NOus ne connaissons pas la valeur du coefficient d'extinction de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de cet aldéhyde mais la comparaison avec les valeurs de l'hexène-2 one-5 et de la méthyl-2 pentène-1 one-4 : $\varepsilon = 80$ (5) permet de conclure au bon accord calcul-expérience.

3 - CETONES βγ INSATUREES : INSATURATION BENZENIQUE

3.1 MODIFICATION DE LA METHODE

Le remplacement de la double liaison par un chromophore benzénique nécessite d'autres approximations. Nous ne considérons que la double liaison la plus proche du carbonyle et considérons que le recouvrement entre les deux orbitales atomiques de cette double liaison est identique à celle du benzène ($\sigma = 0,241$). Ce pseudo système π doit avoir la même énergie d'ionisation que la molécule de benzène de manière à se comporter de façon identique au système complet

$$E_{\pi_{c=c}} = -9,25 \text{ eV}$$

$$\Psi = \Psi_{\pi c=c} = 0,6347 p_D + 0,6347 p_C$$

On peut assimiler cette énergie d'ionisation à ξ car le chromophore benzénique, étant un système très étendu, n'est que peu modifié par le carbonyle et donc en particulier par $\pi^*_{c=o}$.

Les formules permettant de calculer les recouvrements entre orbitales atomiques sont évidemment également modifiées et simplifiées.

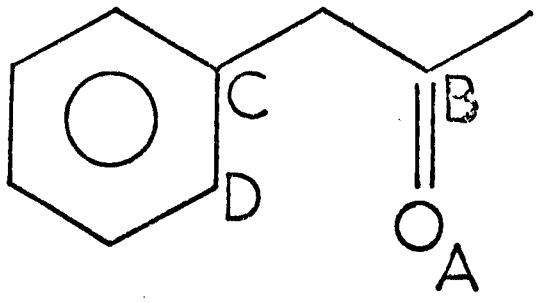
Ces simplifications aboutissent à la formulation suivante :

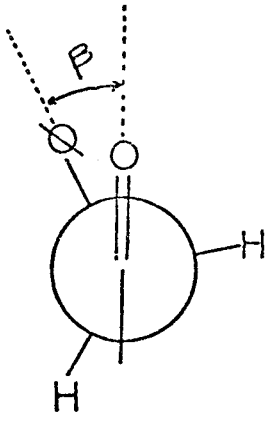
$$\Delta E = \sqrt{0,3025 + 815,71\, S^2} \qquad (21)$$

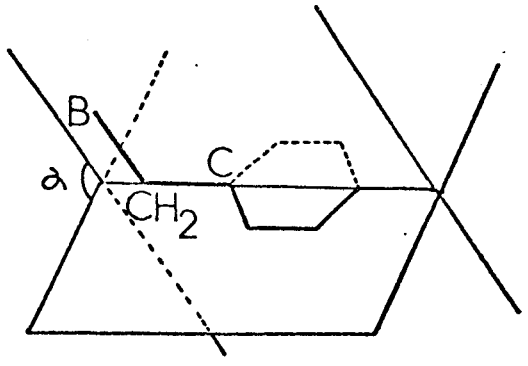
$$e = \sqrt{\left(\frac{0,55}{S}\right)^2 + 815,71} \qquad (22)$$

$$\rho = \frac{47,616}{e+19,05} \qquad (23)$$

$$S = 0,6347\ (\langle pc|pn\rangle + \langle p_D|p_n\rangle) \qquad (24)$$







BUS LILLE

$$T = 0{,}622\ (\langle p_C|p_B\rangle + \langle p_D|p_B\rangle) - 0{,}320\ (\langle p_C|p_A\rangle + \langle p_D|p_A\rangle) \qquad (25)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{21824\ T}{e + 19{,}05} + 4{,}5\right)^2 \qquad (26)$$

3.2 RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons choisi comme molécule l'aldéhyde phenylacétique et pour déterminer sa géométrie nous avons utilisé la méthode CNDO II. Les résultats montrent qu'une des conformations stables de la molécule est telle que $\alpha = 90°$ et $\beta = 76°$, ce qui permet de calculer un coefficient d'extinction molaire $\varepsilon = 115$ peu différent de la valeur expérimentale $\varepsilon = 100$ (6).

On peut admettre que les angles α et β ne sont pas très modifiés lorsque l'on passe de l'aldéhyde phenylacétique à la méthylbenzylcétone. Notre calcul explique donc la valeur expérimentale de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de cette cétone $\varepsilon = 145$.

4 - CETONES $\beta\gamma$ ET $\beta'\gamma'$ INSATUREES : INSATURATIONS BENZENIQUES

En assimilant la géométrie des chromophores benzéniques et cétoniques à celle obtenue par la méthode CNDO II pour l'aldéhyde phenylacétique, et en supposant que les deux noyaux aromatiques sont disposés de façon identique par rapport au carbonyle, il est possible d'estimer de façon grossière l'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la dibenzylcétone.

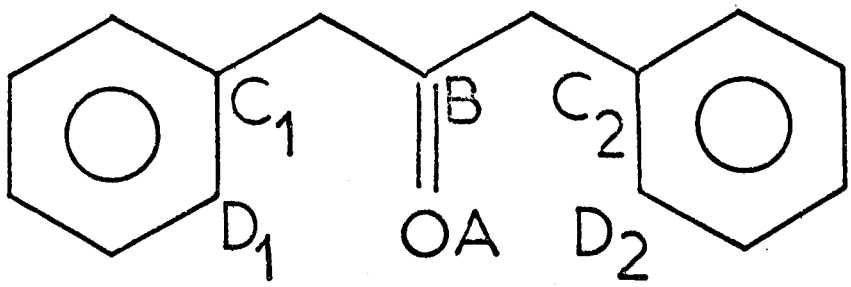
Puisque cette molécule possède deux chromophores $\pi_{C=C\phi}$ on peut admettre que la probabilité de transfert électronique vers l'orbitale antiliante du carbonyle est le double de celle observée pour l'aldéhyde phenylacétique. Ce qui implique un moment de transfert de charge égal à deux fois celui de l'aldéhyde, soit une valeur de $\varepsilon = 280$ supérieure à la valeur expérimentale qui est 225.

Un traitement un peu plus raffiné, dans le cadre de méthode précédente, doit aboutir à une valeur calculée plus proche de la valeur expérimentale.

4.1 MODIFICATION DE LA METHODE

Les fonctions d'onde des deux chromophores identiques $\pi_{C=C\phi}$ que nous appelons π et π' ont pour forme analytique :

$$\pi = \frac{1}{\sqrt{2(1+\sigma)}}\ (p_C + p_D)$$



BIUS LILLE

$$\pi' = \frac{1}{\sqrt{2(1+\sigma)}} (p'_C + p'_D)$$

Par interaction de ces deux chromophores on obtient les fonctions d'onde moléculaire suivantes :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S')}} (\pi + \pi')$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S')}} (\pi - \pi')$$

π et π' étant éloignés l'un de l'autre leur recouvrement S' est négligeable donc :

$$\Psi_1 = \frac{1}{2\sqrt{1+\sigma}} (p_C + p_D + p'_C + p'_D)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{1+\sigma}} (p_C + p_D - p'_C - p'_D)$$

Dans le cadre de notre approximation où les deux chromophores benzéniques occupent des positions identiques dans l'espace par rapport au carbonyle

$$\langle p_C | p_n \rangle = \langle p'_C | p_n \rangle$$

$$\langle p_D | p_n \rangle = \langle p'_D | p_n \rangle$$

Ce qui entraîne

$$\langle p_n | \Psi_1 \rangle = 0,8976 \quad \langle p_C | p_n \rangle + \langle p_D | p_n \rangle) = S$$

L'intégrale de transfert de charge devient

$$T = \langle \Psi_1 | \pi^*_{C=O} \rangle$$

$$= 0,8796 \, (\langle p_C | p_B \rangle + \langle p_D | p_B \rangle) - 0,4978 \, (\langle p_C | p_A \rangle + \langle p_D | p_n \rangle)$$

4.2 RESULTATS

Ces modifications apportées au calcul des intégrales S et T permettent, en utilisant les formules 21, 22, 23 et 26 et en considérant les couples d'angles

α, α' et β, β', qui caractérisent la géométrie de cette molécule, égaux respectivement à 90 et 76°, de calculer un coefficient d'extinction molaire ε = 255 proche de la valeur expérimentale de 225. Cette valeur, compte tenu des approximations faites sur la géométrie moléculaire de cette cétone, est en bon accord avec l'expérience.

5 - CONCLUSION

On a développé une méthode permettant de déterminer en bonne approximation et sans utiliser l'emploi d'un ordinateur les intensités des cétones βγ insaturées. Nous donnons toutes les abaques nécessaires pour effectuer ces calculs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - H.J. KOPINECK
Z. Naturf. 5a, 420, (1950)

(2) - S. GERIBALDI, G. TORRI et M. AZZARO
Bull. Soc. Chim. Fr. 2836, (1973)

(3) - J.K. CRANDALL et LUAN-HO-CHANG
J. Org. Chem. 32, 533, (1967)

(4) - H. LABHART et G. WAGNIERE
Helv. Chim. Acta, 42, 2219, (1959)

(5) - H.F. GRAY, R.S. RASMUSSEN et D.D. TUNNICLIFF
J. Amerc. Chem. Soc. 69, 1630, (1947)

(6) - KUMLER, STRAIT et ALPEN
J. Amer. Chem. Soc. 72, 1463, (1950)

/ CHAPITRE VI /

ETUDE DE LA MODULATION DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

1 - INTRODUCTION

2 - MODULATION GLOBALE DE LA BANDE SECONDAIRE DU CHROMOPHORE BENZENIQUE EN FONCTION DES SUBSTITUANTS

2.1 METHODE D'OBTENTION D'INDICE DE MODULATION GLOBALE

2.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.3 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

3 - TRAITEMENT INFORMATIQUE DE LA STRUCTURATION D'UNE TRANSITION ELECTRONIQUE

3.1 ELABORATION D'UNE METHODE

3.1.1. Première méthode

3.1.2. Deuxième méthode

3.1.3. Troisième méthode

3.1.4. Quatrième méthode

3.1.5. Cinquième méthode

3.1.6. Comparaison de ces méthodes

3.2 OPTIMISATION DE L'ECART ENTRE CHAQUE VALEUR DISCRETE DE L'INFORMATION INITIALE

3.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.4 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.4.1. Etude de la structuration de la bande secondaire des dérivés substitués du benzène

3.4.2. Etude de la structuration de la transition $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$ des benzylalcoylcétones en fonction de la nature de la chaîne aliphatique

3.4.3. Conclusion

4 - PARAMETRES STRUCTURAUX DEDUITS DE L'ETUDE DE LA BANDE D'ABSORPTION

4.1 DEFINITIONS DES PARAMETRES

4.1.1. Force d'oscillateur

4.1.2. Section efficace d'absorption

4.1.3. Durée de vie de l'état excité

4.1.4. Moment de transition électronique

4.1.5. Coefficient d'extinction molaire corrigé

4.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

5 - EFFET DE SOLVANT

5.1 TRAVAUX ANTERIEURS

5.1.1. Transitions dépourvues de structuration et transitions intensément modulées

5.1.2. Transitions identiquement modulées

5.2 METHODE GENERALE PROPOSEE POUR DEFINIR UN NOMBRE D'ONDE REFLETANT L'EFFET DE SOLVANT

6 - CONCLUSION

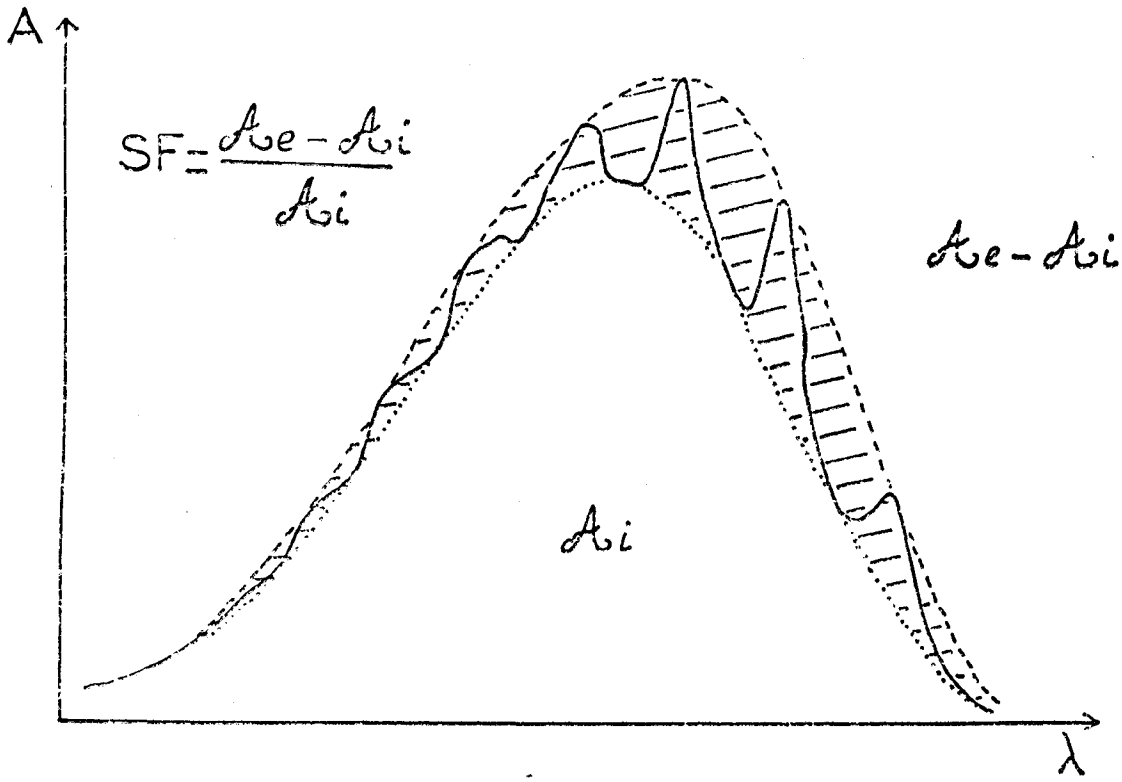


Fig. 1 - Définition de l'indice SF

BUS LILLE

/ CHAPITRE VI /

ETUDE DE LA MODULATION DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

1 - INTRODUCTION

Nous avons étudié l'intensité des transitions $n \rightarrow \pi^*$ des benzylcétones mais cette grandeur ne reflète qu'une partie des informations que les spectres peuvent nous offrir. La modulation globale permet également d'accéder à des informations structurales.

Peu d'auteurs, avant 1972, se sont intéressés à la structure fine des bandes d'absorption U.V., exception faite des travaux de L.B. ARNOLD et G.B. KISTIAKOWSKI (1). Ces auteurs étudient la modulation des bandes en mesurant la demi-largeur de chaque petit pic et ils montrent qu'elle est plus importante dans les transitions $n \rightarrow \pi^*$ des dérivés carbonylés que dans les transitions du type $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ des dérivés aromatiques.

Dans leur étude, sur les dérivés carbonylés, J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBY (2 à 4), afin de rendre moins subjective l'analyse de la modulation, proposent d'attribuer à chaque spectre un indice de structure fine qu'ils définissent par l'expression

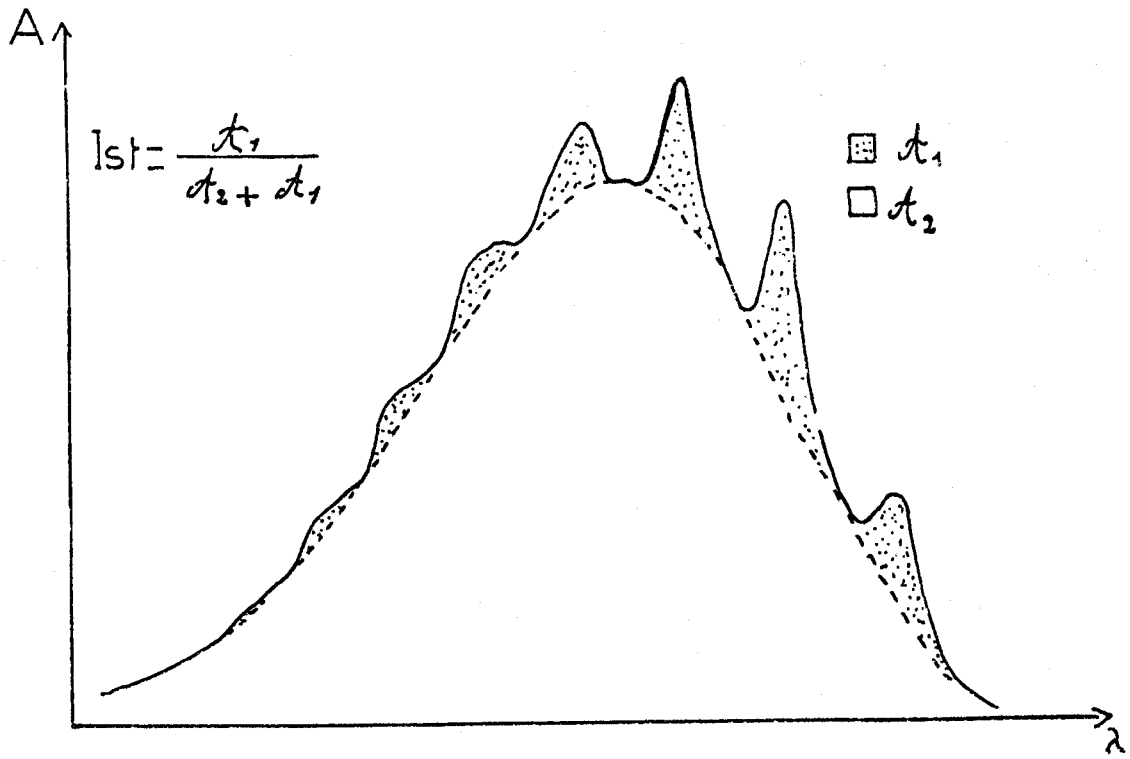
$$SF = \frac{A_c - A_i}{A_i}$$

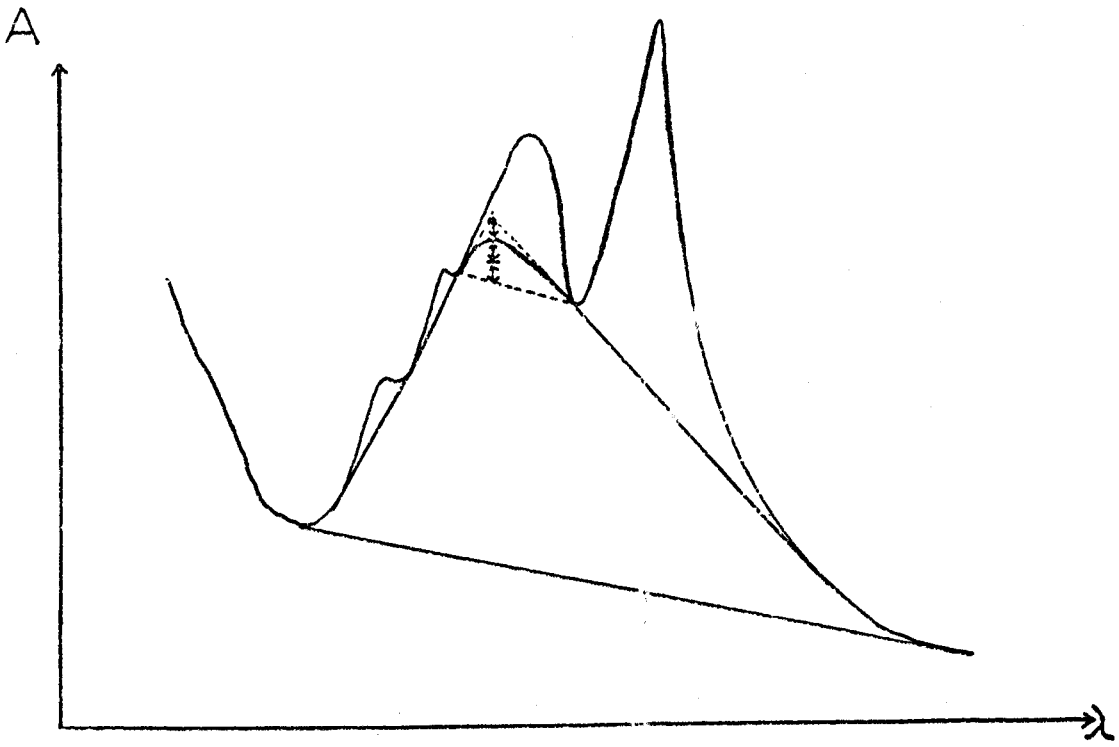
où A_c et A_i sont les aires des enveloppes externes et internes de la bande d'absorption. La figure 1 illustre cette définition.

Dans la première partie de ce chapître nous définissons un indice de structuration que nous appliquons à l'étude de la bande secondaire du chromophore benzénique.

Dans la seconde partie, afin d'éliminer toute trace d'erreur expérimentale, nous proposons un nouvel indice de modulation s'obtenant par un traitement informatique. Il est appliqué aux dérivés benzéniques mais aussi benzylalcoylcétones où il nous permet de mettre en évidence l'influence du repliement de la chaîne alcoyle sur la pseudoconjugaison des chromophores carbonyles et benzéniques.

Nous montrons également que les calculs permettant d'accéder à l'indice de structuration offrent une voie d'accès aux études de solvatochimie et à la connaissance plus approfondie des transitions vibrationnelles de type $n \rightarrow \pi^*$ de molécules en solution.





BUS LILLE

Fig. 2 - Définition de l'indice I_{ST} et méthode d'obtention de l'enveloppe interne pour le calcul de cet indice

2 - MODULATION GLOBALE DE LA BANDE SECONDAIRE DU CHROMOPHORE BENZENIQUE

2.1 METHODE D'OBTENTION D'UN INDICE DE MODULATION GLOBALE

Nous utilisons la notion d'indice de structure fine définie par J.E. DUBOIS et A. COSSE BARBY (2,4) modifié en un indice de modulation globale afin de l'adapter à l'étude de la bande secondaire du chromophore benzénique (transition du type $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène). Nous proposons la définition suivante :

$$I_{ST} = \frac{A_1}{A_1 + A_2}$$

Dans cette formule A_1 représente l'aire comprise entre l'enveloppe interne et la courbe expérimentale, A_2 est l'aire de l'enveloppe interne (fig. 2). Cette formulation a pour avantage de faire tendre vers 1 l'indice de structuration I_{ST} quand la structure tend à être complètement résolue. Afin d'éliminer le plus possible les erreurs expérimentales, le tracé de l'enveloppe interne est approché par des tangentes à la courbe représentative du spectre, appliquées à la base de chaqqe pic. La pente de ces droites doit, pour les segments dont le point de contact inférieur est plus élevé que la mi-hauteur de l'enveloppe, aller en diminuant. Pour éviter un sommet anguleux, on détermine arbitrairement ce sommet comme il est indiqué sur la figure 3.
Il existe un recouvrement entre la bande secondaire du benzène et sa bande primaire comme le montrent les spectres représentés dans ce chapître. Afin de corriger en partie l'erreur résultant d'un tel recouvrement il faut considérer que la ligne de base du spectre est la droite EF explicitée dans la figure 3.

Par ce procédé, l'influence des erreurs expérimentales est fortement minimisée par rapport à la méthode de détermination d'indices de structure fine proposée par J.E. DUBOIS et A. COSSE BARBY (2,4).

2.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cette étude porte sur une population de quarante huit dérivés benzéniques diversement substitués.

Nous avons représenté dans les figures 3a, 3b, 3c et 3d quelques uns des spectres d'absorption ultraviolet correspondant à la transition de type

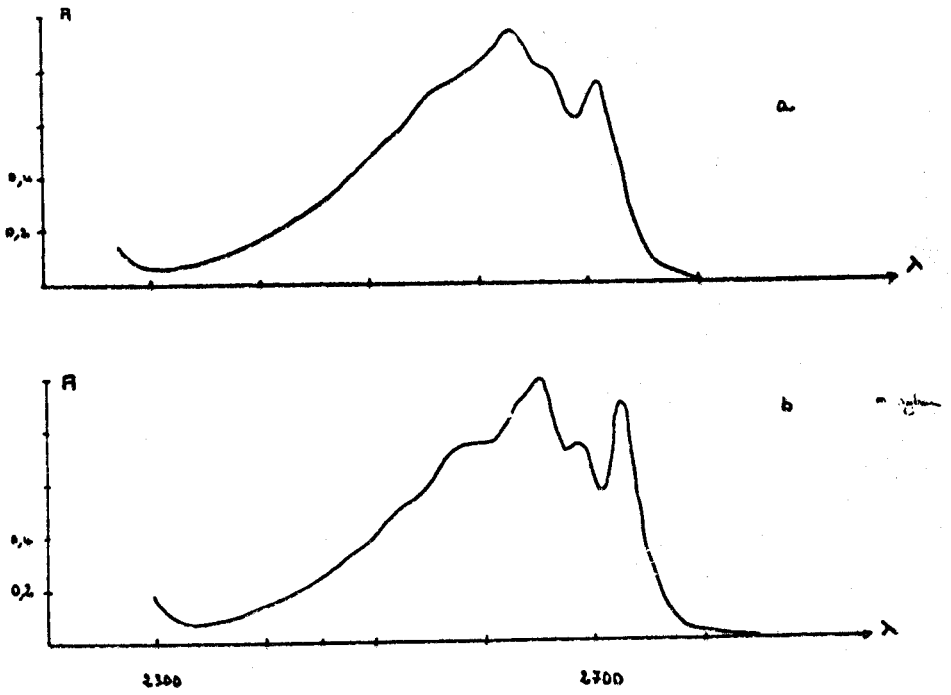


Fig. 3 - Spectre de l'orthoxylène et du métaxylène

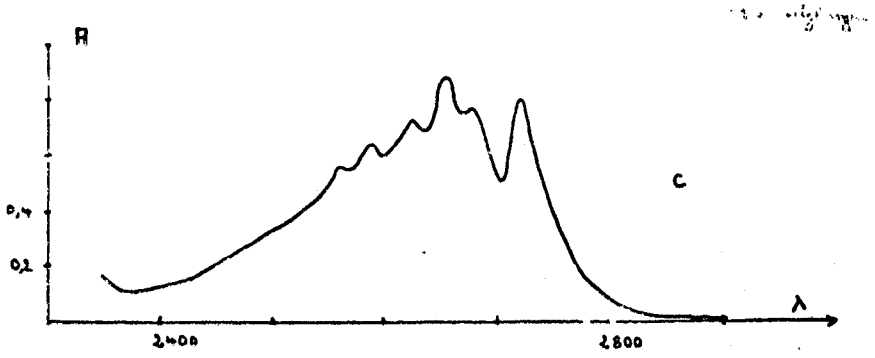


Fig. 3 - Spectre du triméthyl 1,3,5 benzène

BUS
LILLE

TABLEAU I

INDICE DE STRUCTURATION DE LA TRANSITION DE TYPE $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$

D'UNE POPULATION DE QUARANTE SEPT DERIVES BENZENIQUES DIVERSEMENT SUBSTITUES

Composés	I_{ST}	solvant	Composés	I_{ST}	solvant
1 benzène	0,51	C.H.	25 m-méthylterbutyl-benzène	0,15	C.H.
2 toluène	0,185	C.H.	26 triméthyl-1,3,5 benzène	0,12	C.H.
3 p-xylène	0,25	C.H.	27 triéthyl-1,3,5 benzène	0,10	C.H.
4 o-xylène	0,07	C.H.	28 triisopropyl-1,3,5 benzène	0,09	C.H.
5 m-xylène	0,15	C.H.	29 triterbutyl-1,3,5 benzène	0,08	C.H.
6 éthylbenzène	0,15	C.H.	30 p-chlorométhylbenzène	0,28	C.H.
7 isopropylbenzène	0,16	C.H.	31 m-chlorométhylbenzène	0,18	C.H.
8 terbutylbenzène	0,19	C.H.	32 o-chlorométhylbenzène	0,11	C.H.
9 p-diéthylbenzène	0,24	C.H.	33 p-hydroxyméthylbenzène	0,17	C.H.
10 p-diisopropylbenzène	0,23	C.H.	34 m-hydroxyméthylbenzène	0,15	C.H.
11 p-diterbutylbenzène	0,21	C.H.	35 o-hydroxyméthylbenzène	0,12	C.H.
12 o-diéthylbenzène	0,07	C.H.	36 fluorobenzène	0,36	C.H.
13 o-diisopropylbenzène	0,10	C.H.	37 nitrylbenzène	0,31	C.H.
14 m-diéthylbenzène	0,12	C.H.	38 chlorobenzène	0,26	C.H.
15 m-diisopropylbenzène	0,15	C.H.	39 phénol	0,21	C.H.
16 m-diterbutylbenzène	0,11	C.H.	40 acide benzoïque	0,18	C.H.
17 o-méthyléthylbenzène	0,07	C.H.	41 indane	0,28	E.P.
18 o-méthylisopropyl-benzène	0,10	C.H.	42 tétraline	0,21	E.P.
19 o-méthylterbutyl-benzène	0,10	C.H.	43 benzocyclobutène	0,33	C.H.
20 p-méthyléthylbenzène	0,28	C.H.	44 benzocyclopropène	0,15	C.H.
21 p-méthylisopropyl-benzène	0,27	C.H.	45 cis-hydindacène	0,17	H.
22 p-méthylterbutyl-benzène	0,24	C.H.	46 trindane	0,07	E.P.
23 m-méthyléthylbenzène	0,15	C.H.	47 tetrahydro-1,2,3,4 naphto-7,8 cyclopentane	0,13	E.P.
24 m-méthylisopropyl-benzène	0,15	C.H.	48	0	H.

C.H. = cyclohexane

E.P. = éther de pétrole

H = hexane

BUS CLE

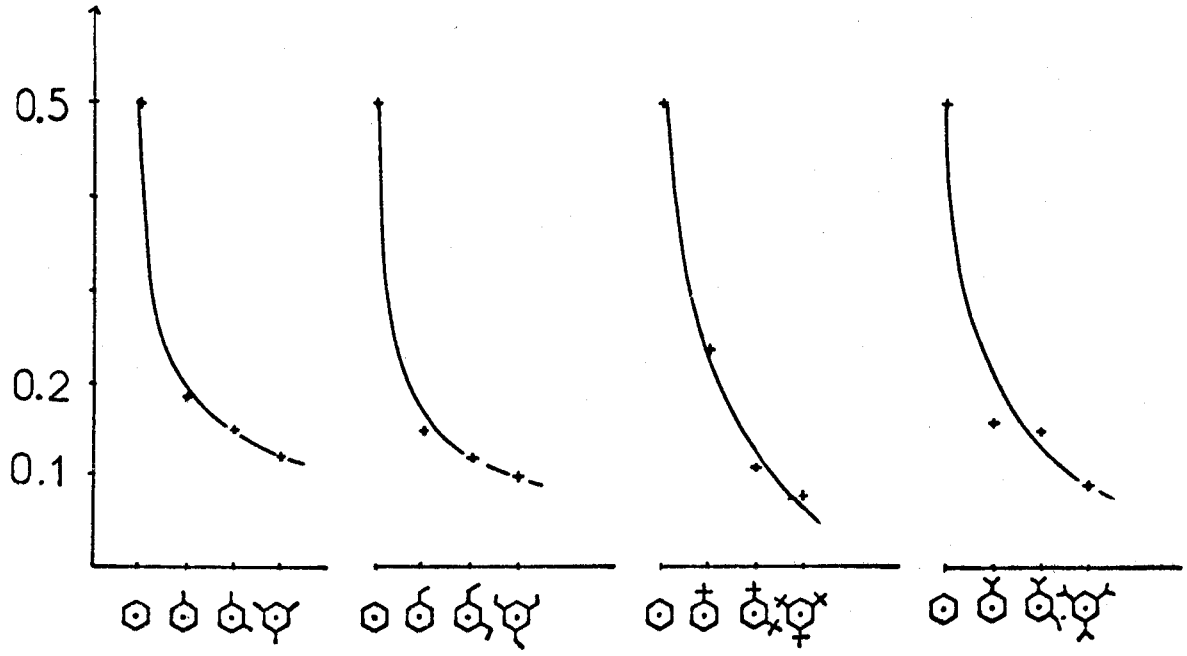


Fig. 4

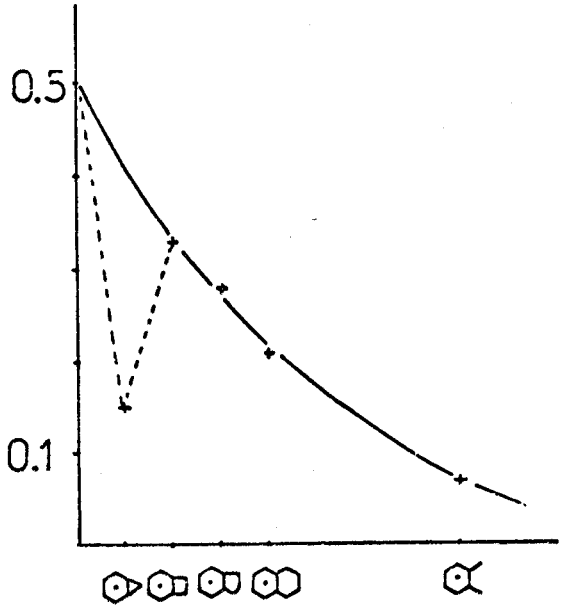


Fig. 5

BUS LILLE

$^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène. Dans le tableau I sont consignés les indices de structuration correspondant à cette transition.

2.3 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans la série des corps figurant en 4a, 4b, 4c et 4d, l'indice de structuration le plus élevé est relatif au benzène car le noyau aromatique ne subit aucune perturbation. L'indice décroît au fur et à mesure que le nombre de substituant, donc de perturbations, augmente. Ces perturbations correspondent à des interactions vibrationnelles et à des effets électroniques. Notons que l'indice de l'isopropylbenzène et celui du terbutylbenzène sont du même ordre de grandeur que celui du toluène. L'influence, sur le niveau global de fond continu, est donc la même, malgré les différences de taille et donc d'effets électroniques ; au-delà de la première liaison, la taille du substituant ne serait donc pas un facteur fondamental. On constate également que l'indice est plus affecté par des perturbations s'appliquant en plusieurs sites du cycle que par une perturbation ponctuelle plus importante.

Pour les dialcoylbenzènes, on constate une décroissance de l'indice quand les substituants se rapprochent. Leur action sur le niveau de fond continu est donc exaltée par leur proximité.

Les dérivés disubstitués en para (p-xylène, p-diéthylbenzène, p-diisopropylbenzène et p-diterbutylbenzène) ont des indices supérieurs à ceux des benzènes monosubstitués. Ceci est dû à une modification de la structure vibrationnelle de la transition. De tels effets de symétrie interviennent naturellement à des degrés divers dans chacune des séries, mais ils peuvent varier régulièrement ce qui empêche une évolution anarchique de l'indice.

On a remarqué que la liaison directement fixée sur le noyau intervient de manière prépondérante. Si dans l'orthoxylène (I_{ST} = 0,07), on limite la mobilité des deux substituants, leur interaction vibrationnelle avec le noyau devrait diminuer, entraînant un accroissement de l'indice ; les indices de la tétraline, de l'indane et du benzocyclobutène ont effectivement pour valeur respective 0,21, 0,285 et 0,33 (fig. 5). D'ailleurs le benzocyclobutène a l'indice le plus élevé des quatre car il a la plus grande rigidité structurale. On peut vérifier cette influence respective des deux cycles sur un autre chro-

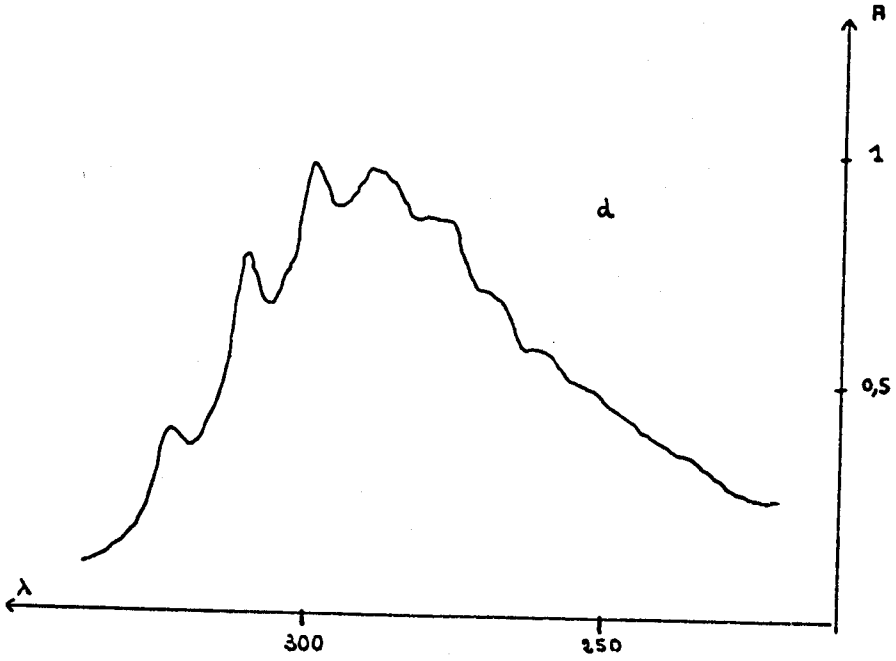
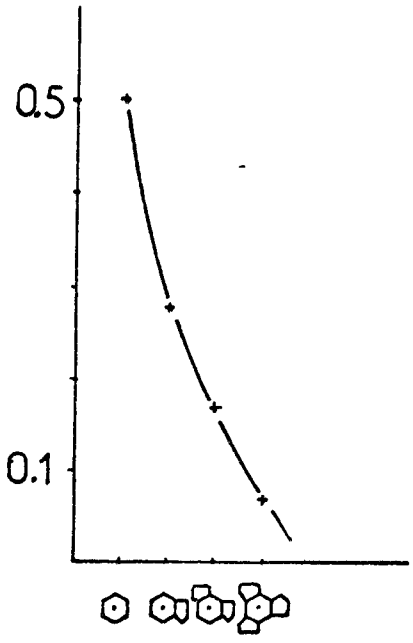


Fig. 3d - Spectre de la cyclopentanone dans le cyclohexane



BUS UCL

Fig. 6

mophore. Les indices relatifs à la transition $^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ de la cyclopentanone et de la cyclohexanone (0,10 et 0,02) présentent une évolution analogue, mais plus tranchée, car l'influence du cycle à six éléments est d'autant plus efficace que le chromophore influencé est petit.

La tension induite dans le noyau aromatique par les cycles à six et cinq éléments est très faible (5). Si elle intervient elle doit faire décroître l'indice en passant du cycle à six éléments à celui n'en ayant que quatre. Ce n'est pas le cas (fig. 5). Ceci est une confirmation de la prépondérance du facteur rigidité des substituants, dans le cas tout au moins où il n'y a qu'une ou deux substitutions voisines. L'indice de l'o-xylène représente alors l'ordre de grandeur de la limite que l'on pourrait atteindre par augmentation de la taille du cycle substituant ; la mobilité des liaisons fixées sur le noyau aromatique serait en effet accrue, dans la mesure où il n'y aurait pas de perturbations internes au sein de la chaîne. Dans l'orthométhylènebenzène par contre les tensions induites prédominent ce qui explique l'indice de l'ordre de 0,15.

Lorsque l'on considère la série constituée par le benzène, l'indane, l'as-hydrindacène et le trindane (fig. 6), dans laquelle, au noyau benzénique, est accolé un nombre croissant de cycles à cinq éléments, on constate un abaissement de l'indice de structuration qui passe de 0,51 à $0,28_5$ puis 0,17 et enfin 0,07. La décroissance dans cette série est moins brusque que dans la série des dérivés alcoylés, mais elle obéit aux mêmes lois ; l'indice décroît lorsque l'interaction croît. Comme la tension d'un cycle cyclopenténique n'intervient pas sur l'indice, le spectre du tridane est très semblable à celui de l'hexaméthylbenzène. Le même phénomène se produit lorsqu'au benzène est accolé un nombre croissant de cycles cyclohexaniques. L'évolution de la symétrie, bien que modifiant la structure vibrationnelle n'a pas ici une influence prépondérante sur l'indice. En effet la symétrie locale du nuage π est D_{6h} dans le benzène, elle est approximativement la même dans le cas du trindane et ce sont cependant les termes qui dans la gérie ont les indices les plus différents.

La disparition de toute structure fine dans la molécule 48 a été attribuée par H. RAPOPORT et G. SMOLINSKY (6) à une déformation du plan du noyau benzénique par un phénomène de tension. Cette interprétation paraît

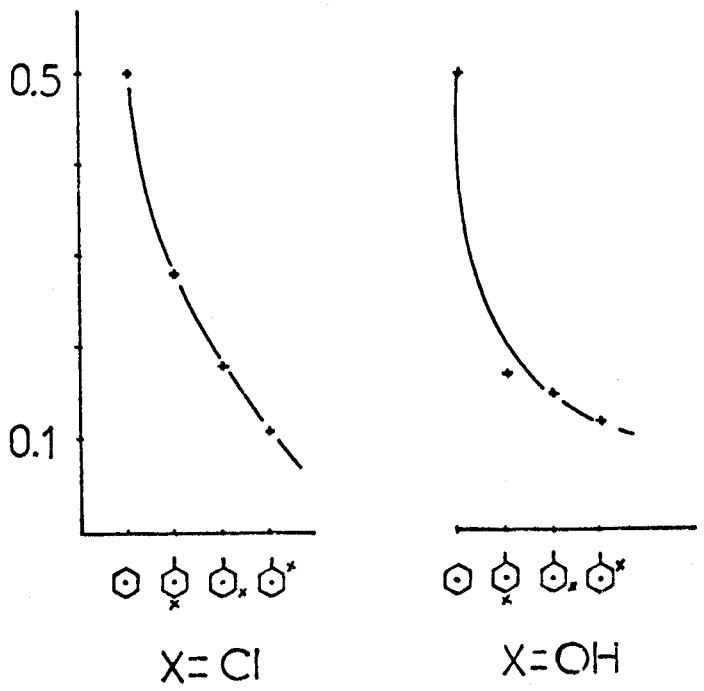


Fig. 7

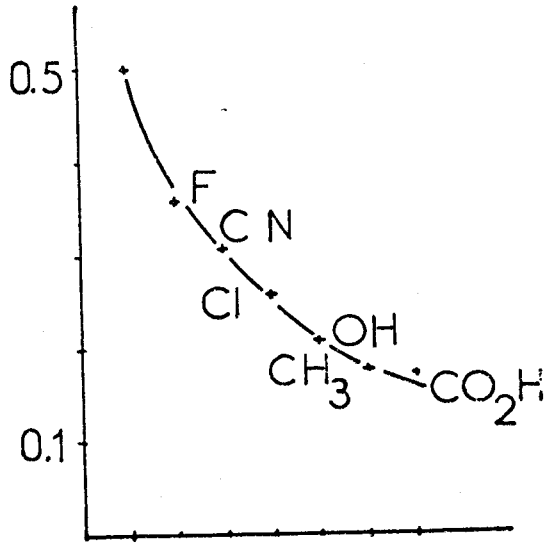


Fig. 8

BUS LILLE

correcte à la lumière des travaux de D.J. CRAM (7).

Le remplacement d'un des cycles à cinq éléments dans l'as-hydrindacène par un cycle à six éléments doit faire décroître l'indice puisque la mobilité de deux des liaisons substituantes est accrue. C'est bien ce que l'on constate : il passe de 0,17 à 0,13. Cette variation est du même ordre de grandeur que celle observée dans le passage de l'indane à la tétraline (rapport des indices 1,3 dans les deux cas).

On observe pour les méthylchlorobenzènes une décroissance de l'indice, analogue à celle observée dans la série des xylènes, en fonction du rapprochement des sites de substitution : 0,28 pour le p-chlorotoluène, 0,18 pour le métachlorotoluène et 0,11 pour l'ortho. Les hydroxytoluènes ont leurs indices déjà régis par la même loi : 0,17, 0,16 et 0,12 (fig. 7).

Remarquons également l'évolution, dans la série des benzènes monosubstitués par des fonctions organiques diverses, où les indices décroissent dans l'ordre : fluorobenzène 0,36, cyanobenzène 0,31, chlorobenzène 0,26, phénol 0,21, méthylbenzène $0,18_5$ et acide benzènique 0,18 (fig. 8).

A la suite de cette étude on peut noter que, la nature des substitutions faisant varier la structure vibrationnelle de la transition, il est préférable de limiter la comparaison d'indices au sein de séries homologues. L'indice de structuration semble être un complément utile dans l'étude des interactions faibles au niveau d'un chromophore et il nous a paru intéressant demettre au point une méthode permettant, à partir d'un spectre ultraviolet, de calculer un indice qui ne serait pas entâché d'erreurs expérimentales.

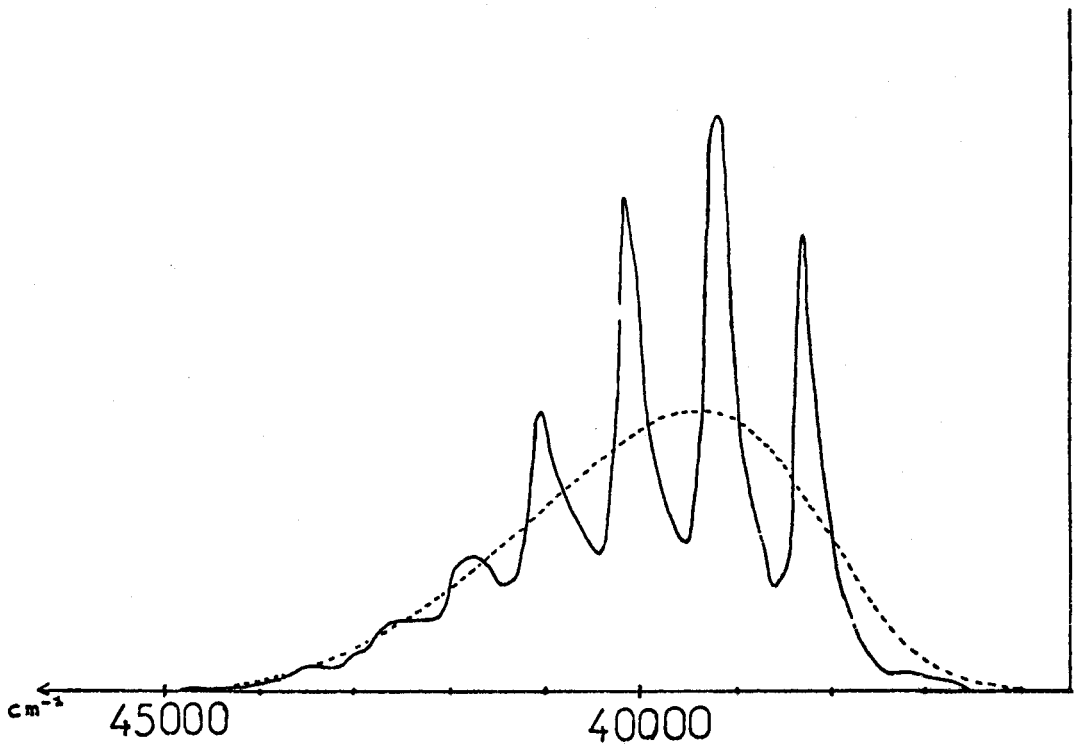


Fig. 9 - Spectre du benzène dans le cyclohexane superposé à son fond continu : méthode 1

BIB LILLE

3 - TRAITEMENT INFORMATIQUE DE LA STRUCTURATION D'UNE TRANSITION ELECTRONIQUE

Nous voulons traiter directement, à la sortie du spectrophotomètre, l'information Intensité <—> Energie des transitions électroniques par une méthode où n'interviennent que des manipulations mathématiques. Un tel traitement doit pouvoir s'appliquer à tous les types de transitions électroniques, peu, moyennement ou fortement structurées et permettre une étude comparative véritablement quantitative de la modulation et des informations supplémentaires pouvant en être issues.

3.1 ELABORATION D'UNE METHODE

Certains spectrophotomètres sont conçus pour travailler en fréquences, d'autres en nanomètres. Seules les fréquences permettent de relier les résultats obtenus aux grandeurs théoriques. Aussi incluons-nous, au début des programmes correspondant à chaque méthode, une possibilité de transformation des nanomètres en cm^{-1}.

3.1.1 Première méthode

Le calcul mathématique d'une enveloppe externe et surtout celui d'une enveloppe interne, à une courbe expérimentale, est très difficile à effectuer. Nous avons préféré transformer l'information, constituant le spectre expérimental, en une information différente correspondant au spectre "complétement perturbé" susceptible d'être assimilée au fond continu de l'information initiale.

Nous avons utilisé la notion d'échelle mobile ; 2eq pointsvoisins, représentatifsdu spectre expérimental, se perturbent deux à deux de telle sorte que les nouvelles intensités I_j et les nouvelles fréquences f_j soient données par les relations

$$I_j = (I_n + I_{(n+1)})/2 \qquad f_j = (f_n + f_{(n+1)})/2$$

$$I_{j+1} = (I_{(n+1)} + I_{(n+2)})/2 \qquad f_{j+1} = (f_{(n+1)} + f_{(N+2)})/2$$

Il est évident que ce traitement n'apporte pas une perturbation suffisante pour obtenir un spectre dépourvu de toute structuration aussi est-il nécessaire de l'itérer un certain nombre de fois. Afin d'optimiser ce nombre d'itera tions, nous avons testé la méthode, en l'appliquant à la transition $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du

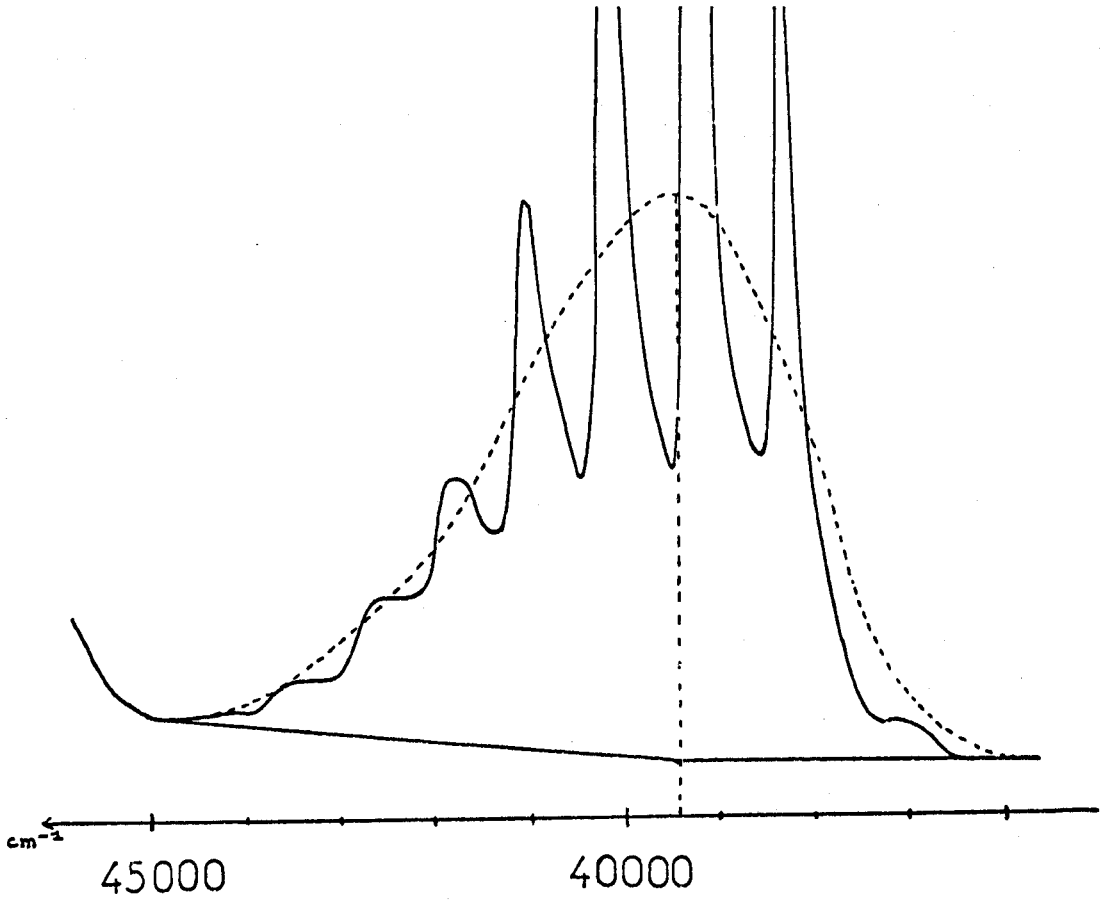
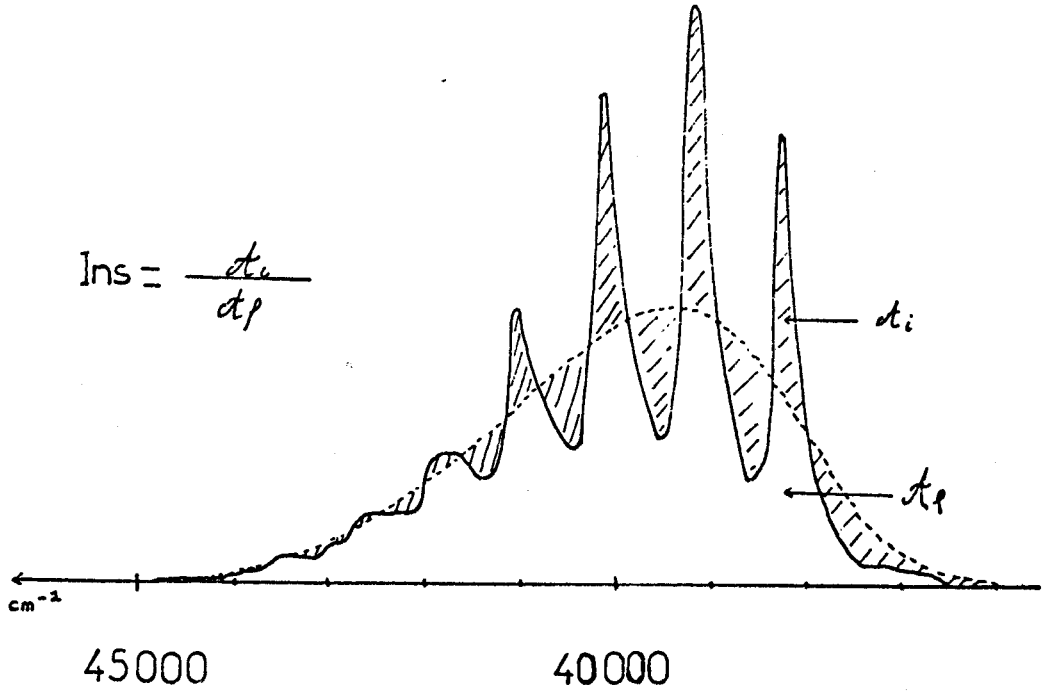


Fig. 10 - Correction de ligne de base : méthode 1



BUS LILLE

Fig. 11 - Définition de l'indice I_{NS}

benzène, dont la structuration en phase liquide, est, à notre connaissance, la plus intense connue. Il s'avère expérimentalement qu'un fond continu parfait est obtenu lorsque le nombre d'iterations est approximativement égal à deux fois le nombre de points expérimentaux. Un tel nombre d'iterations n'est pas utile pour des transitions peu structurées néanmoins, dans un but de généralisation de la méthode nous le considérons toujours égal à cette valeur. Dans la figure 9 sont superposés le spectre expérimental et le fond continu correspondant pour la transition $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène.

Il nous faut également, comme il s'avère nécessaire dans le cas du benzène par exemple, résoudre le problème du recouvrement entre les transitions $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ et $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. Nous avons effectué une correction linéaire en prenant comme valeurs limites ; d'une part l'abcisse du point représentatif où la dérivée de la courbe expérimentale, dans l'intervalle où les transitions se recouvrent, est minimale ; d'autre part l'abcisse du maximum d'un premier fond continu calculé, par moyenne mobile itérée, sur la courbe expérimentale initiale. Cette correction de ligne de base est explicitée dans la figure 10.

Une correction linéaire de ce type n'est certainement pas parfaite mais elle évite l'obligation de connaître dans son intégrité la transition recouvrant en partie la transition étudiée. Dans le cas du benzène, les informations concernant la transition $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ ne peuvent s'obtenir qu'en utilisant un spectrophotomètre adapté à l'ultraviolet lointain.

Cette méthode, reposant sur l'élaboration d'un fond continu, au lieu de consister en un calcul d'enveloppes à une courbe expérimentale, nous a fait choisir, comme définition, pour l'indice de structuration :

$$INS = \sum_i |A_i| / A_f$$

Dans cette formule $\sum_i A_i$ représente la somme, en valeur absolue, des aires comprises entre les spectres expérimental et de fond continu, comme il est indiqué dans la figure 11. A_f est l'aire de la courbe de fond continu.

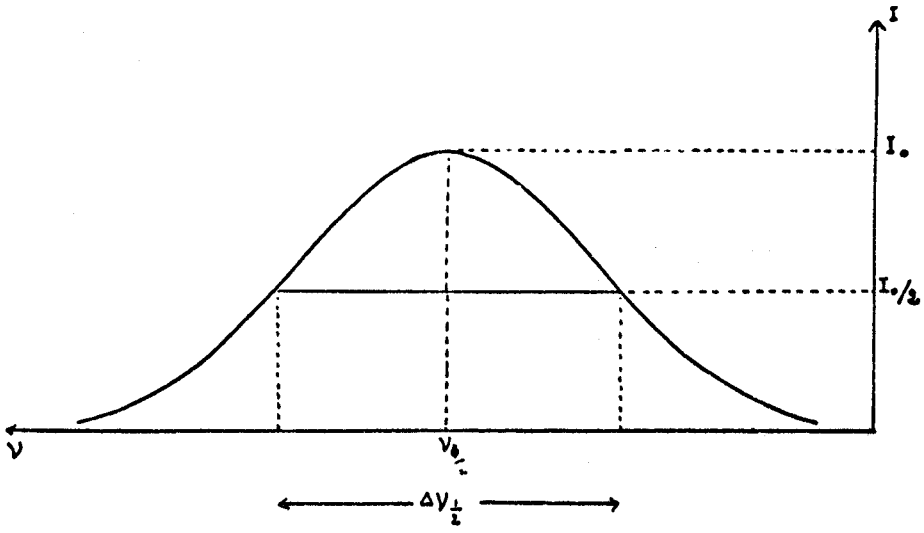


Fig. 12

SUS LILLE

Pour la transition $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène, dans le cyclohexane, cette méthode permet d'obtenir un indice de structuration de 0,38132 et un maximum de fond continu situé à 39413 cm^{-1}.

3.1.2 Deuxième méthode

Elle diffère essentiellement de la précédente dans la définition et donc dans le calcul du fond continu. Au lieu de considérer, comme dans la première méthode, des perturbations purement arithmétiques s'effectuant à l'aide de moyennes mobiles, nous admettons que les intensités expérimentales se perturbent toutes entre elles soit de manière gaussienne, soit de manière lorentzienne ou selon un certain pourcentage des deux. Ce point de vue est plus proche des phénomènes physiques des perturbations. Une intensité lorentzienne est de la forme

$$I_l = I_0 \Big/ 1 + \left(\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu\frac{1}{2}}\right)^2$$

tandis qu'une intensité gaussienne s'exprimera par

$$I_g = I_0\, e^{-2,772\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu\frac{1}{2}}\right)^2}$$

Les différents termes intervenant dans ces deux expressions sont explicités dans la figure 12.

L'intensité du fond continu, en fonction de la fréquence, est obtenue en sommant sur chaque fréquence

$$I_j = N \sum_i I_{0(i)} \left[K \Big/ \left[1 + \left[\frac{2(\nu_j-\nu_{0i})}{\Delta\nu\frac{1}{2}}\right]^2 \right] + (1-K)\, e^{-2,772\left(\frac{\nu_j-\nu_{0i}}{\Delta\nu\frac{1}{2}}\right)^2} \right]$$

On voit que lorsque K est égale à l'unité, la perturbation est de nature purement lorentzienne, si K est nulle, elle est de nature purement gaussienne et toutes les valeurs intermédiaires de K sont possibles. N est un facteur de normalisation déterminé par

$$N = \sum_j I_j / \sum_j I_{0j}$$

La largeur à mi-hauteur se détermine expérimentalement pour que la transition $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène puisse se transformer en un fond continu parfait (fig. 13).

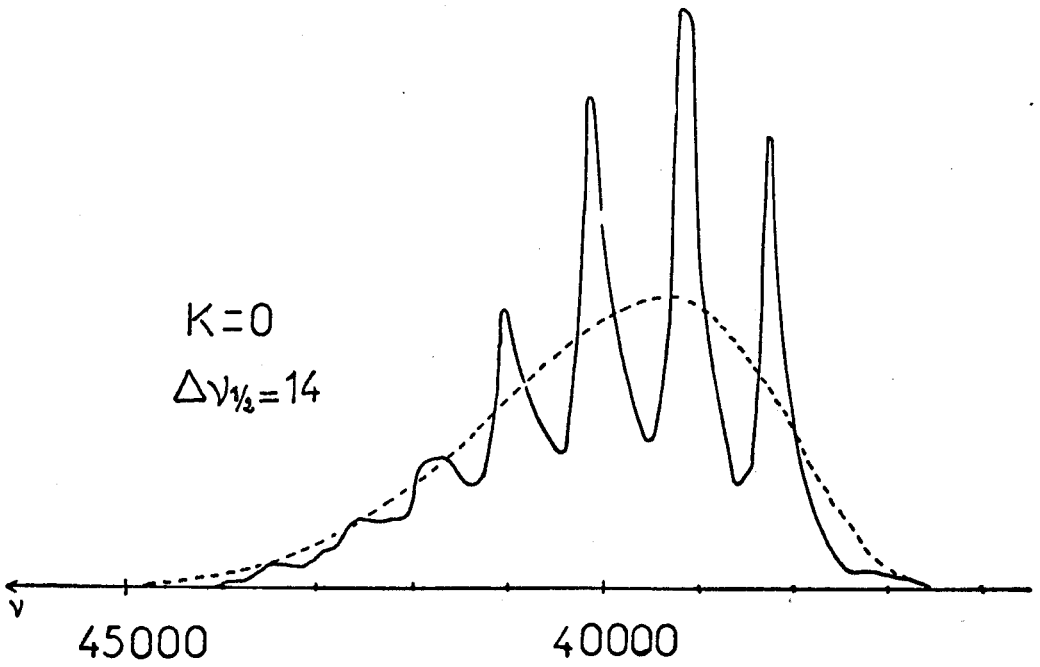


Fig. 13 - Résultats de la seconde méthode appliquée au benzène

BUS LILLE

TABLEAU II

INDICE DE STRUCTURATION ET MAXIMUM DU FOND CONTINU EN CM^{-1}
EN FONCTION DES PARAMETRES K ET $\Delta\nu\frac{1}{2}$

$\Delta\nu\frac{1}{2}$ \ K	1	0,5	0
12	0,45813	0,41061	0,35754
	39496	39332	39251
13	-		0,36351
			39332
14			0,36678
			39332

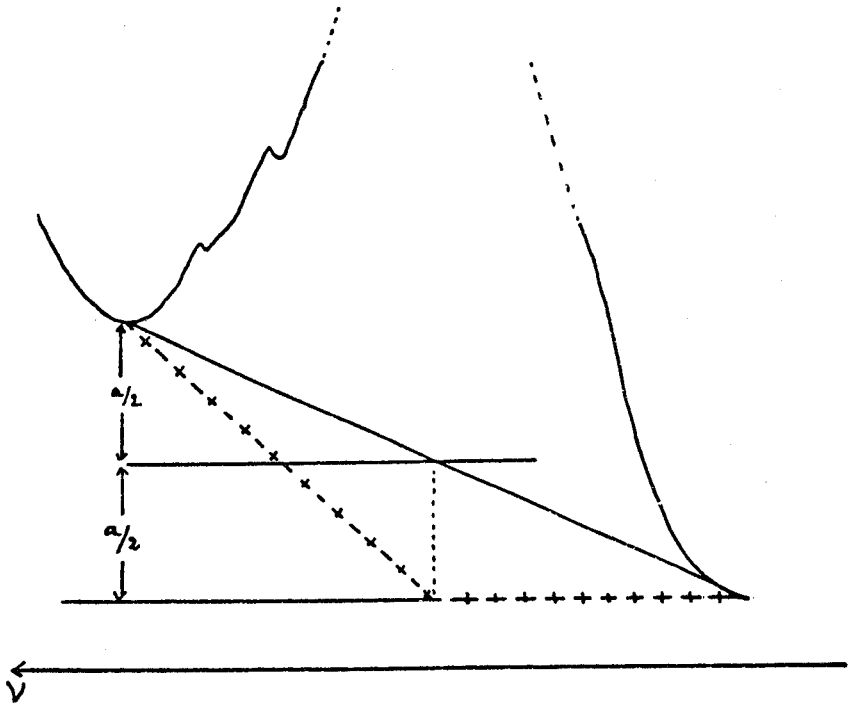


Fig. 14 - Correction de ligne de base : méthode 3

BUS LILLE

Dans le tableau II sont reportés les résultats de cette méthode concernant la bande secondaire du benzène.

3.1.3 Troisième méthode

Dans cette méthode, la correction que nécessite le recouvrement des transitions s'effectue comme l'explicite la figure 14 et on postule que la courbe de fond continu est de forme lorentzienne. En chaque point son intensité est obtenue par l'expression

$$I = I_0 / \left[1 + \left[\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}}} \right]^2 \right]$$

ν_0 est la valeur de la fréquence correspondant à la moitié de l'intensité réelle absorbée dans la transition. Elle correspond à

$$\int \varepsilon \text{ (exp corrigé) } d\nu/2$$

L'aire A d'une courbe de forme lorentzienne se calcule en posant

$$x = 2\ (\nu - \nu_0)\ \Delta\nu_{\frac{1}{2}}$$

$$A = I_0\ \Delta\nu_{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \frac{dx}{1+x2}$$

En posant $x = \text{tg}\ \theta$ cette intégrale devient

$$A = I_0\ \Delta\nu_{\frac{1}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta$$

$$A = \frac{\pi}{2}\ I_0\ \Delta\nu_{\frac{1}{2}}$$

La courbe de fond continu est déterminée de façon à ce que sa surface soit identique à celle de la courbe expérimentale, représentant l'intensité réelle absorbée dans la transition, ce qui implique

$$\int \varepsilon \text{ (exp corrigé) } d\nu = A$$

On se fixe une intensité I_0, inférieure à l'intensité maximum du spectre expérimental corrigé I_M ce qui détermine une valeur correspondante de la largeur à mi-hauteur. Il est alors possible de calculer la forme analytique

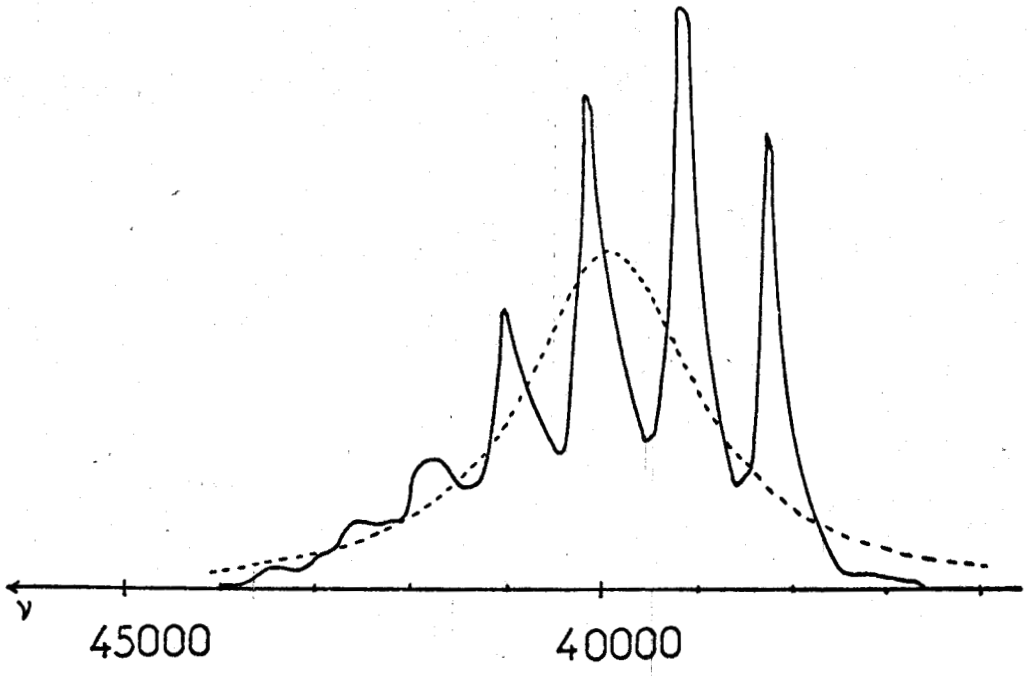
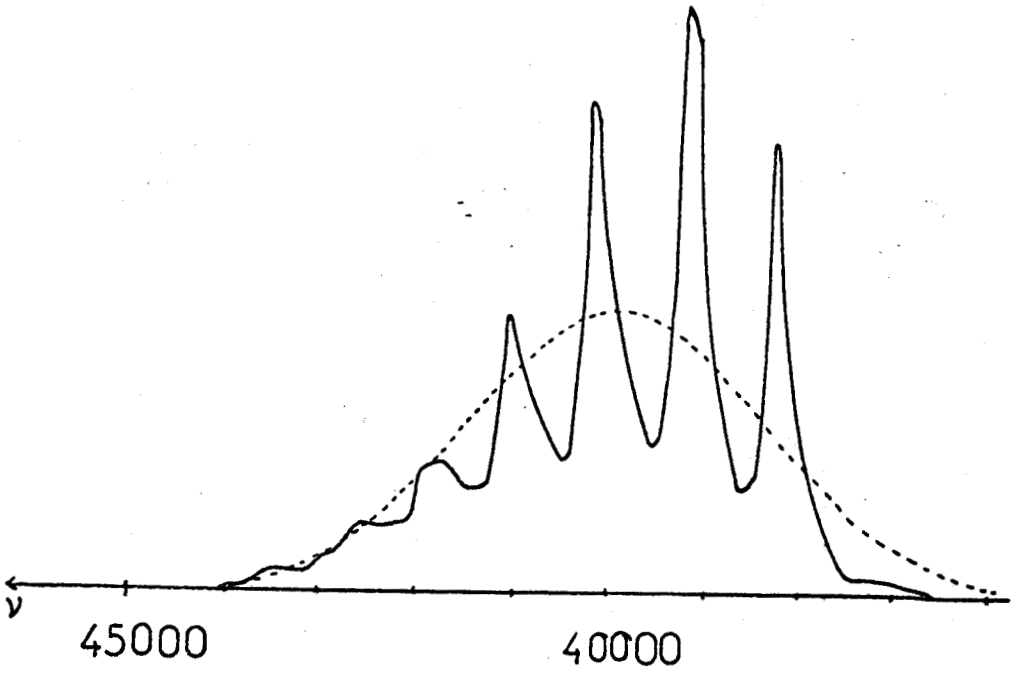


Fig. 15 - Résultats de la troisième méthode appliquée au benzène



BUS LILLE

Fig. 16 - Résultats de la troisième méthode appliquée au benzène

du fond continu lorentzien. M étant le nombre d'informations ponctuelles initiales du spectre expérimental, on itère cette séquence de calcul 3.M fois, en partant de $I_0 = I_M$, avec un pas égal à $2.I_M/9.M$. On choisit parmi tous les fonds continus obtenus celui qui est tel que chacune de ses intensités soit la plus proche de l'intensité correspondante du spectre expérimental corrigé.

La définition de l'indice de structuration reste identique à celle exposée dans les deux premières méthodes.

Les résultats de cette méthode, concernant la transition de la bande secondaire du benzène, donnent les résultats suivants : indice de structuration 0,45814, fréquence de l'intensité maximum du fond continu 39903 cm^{-1}, largeur à mi-hauteur 2192 cm^{-1}. Nous avons représenté dans la figure 15 le spectre de fond continu superposé au spectre expérimental corrigé de cette transition.

3.1.4 Quatrième méthode

Cette méthode est identique en tout point à la méthode précédente hormis l'allure du fond continu que l'on postule de forme gaussienne

$$I = I_0 \, e^{-2,772 \left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu\frac{1}{2}}\right)^2}$$

Pour calculer l'aire d'une telle courbe on pose $x = 2\sqrt{\log 2}\,(\nu-\nu_0)/\Delta\nu\frac{1}{2}$

$$A = I_0 \, \Delta\nu\frac{1}{2} \Big/ \sqrt{\log 2} \times \int_0^\infty e^{-x^2} \, dx$$

$$A = 0,5\sqrt{\pi} \, I_0 \, \Delta\nu\frac{1}{2} \, / \, \sqrt{\log 2}$$

La figure 16 représente le fond continu obtenu par cette méthode pour la bande secondaire du benzène. L'indice de structuration a pour valeur 0,35529 et la largeur à mi-hauteur 3628 cm^{-1}. La valeur de ν_0 est évidemment identique à celle obtenue dans la troisième méthode.

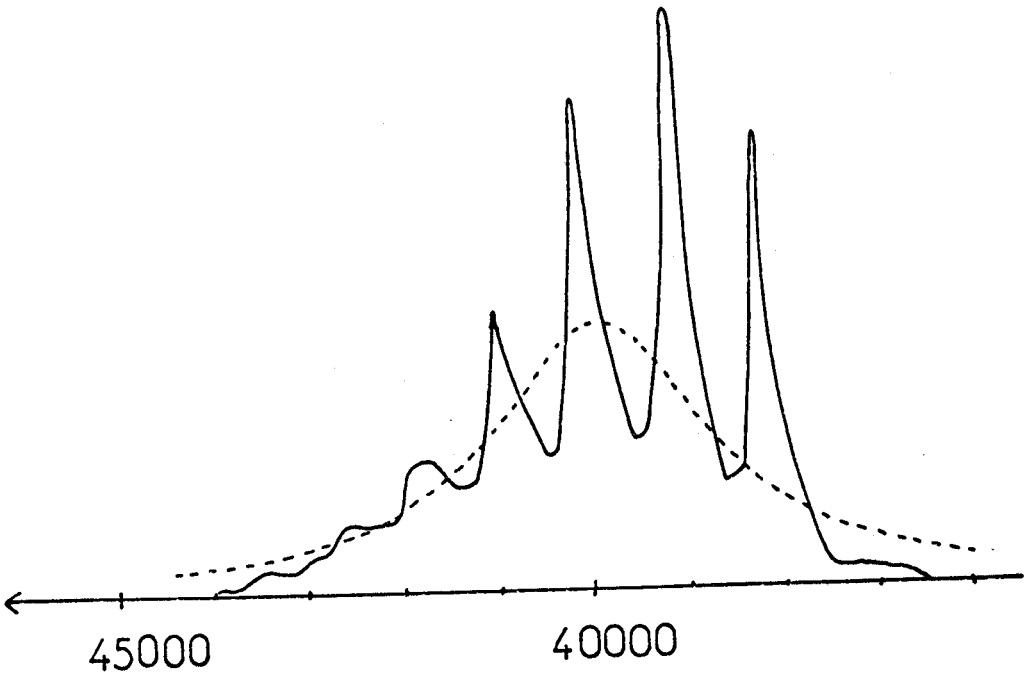


Fig. 17 - Résultats de la cinquième méthode appliquée au benzène

BUS
LILLE

3.1.5 Cinquième méthode

Une transition expérimentale n'est pas de nature purement gaussienne ou lorentzienne, aussi dans cette méthode dérivée des deux précédentes, nous avons postulé que l'un des versants du fond continu est lorentzien tandis que l'autre est gaussien. Le résultat relatif au benzène se trouve dans la figure 17. L'indice de struturation obtenu est égal à 0,44312.

3.1.6 Comparaison de ces méthodes

Les troisième et quatrième méthodes présentent, vis à vis des première et seconde, le désavantage de conduire à un spectre de fond continu symétrique par rapport à son maximum ce qui ne correspond pas à la réalité expérimentale. Nous avons essayé de pallier cet inconvénient dans la cinquième méthode en introduisant une dissymétrie. Par contre les deux premières méthodes présentent le désavantage essentiel de ne pas avoir une intensité réelle absorbée $I_r = \int \varepsilon \, d\nu$ identique pour le fond continu et le spectre expérimental corrigé. Pour cette raison notre choix se porte préférentiellement sur les dernières méthodes. Le raffinement de la méthode cinq n'améliorant pas particulièrement le fond continu, dans le cas de la bande secondaire du benzène, notre choix s'est plus particulièrement dirigé vers l'utilisation de la quatrième méthode dont le spectre de fond continu est plus proche de la courbe expérimentale corrigée. Notons que nous avons, pour fixer ce choix, considéré la transition $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène en solution dans le cyclohexane, un autre solvant aurait pu modifier ce choix.

3.2 OPTIMISATION DE L'ECART ENTRE CHAQUE VALEUR DISCRETE DE L'INFORMATION INITIALE.

Ce choix dépend de l'intensité de structuration de la transition, il est également lié au pouvoir de résolution du spectrophotomètre. Puisque nous appliquons ces méthodes à des transitions dont les états fondamentaux et excités sont perturbés par leur interaction avec le solvant la structuration n'est jamais très importante et le problème du pouvoir de résolution du spectrophotomètre devient secondaire. Il est donc nécessaire de déterminer un écart optimum entre deux valeurs discrètes consécutives du spectre initial qui soit tel que

TABLEAU III

RESULTATS DE LA QUATRIEME METHODE RELATIFS A LA TRANSITION DE TYPE $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ D'UNE POPULATION DE CINQUANTE DERIVES BENZENIQUES DIVERSEMENT SUBSTITUES.

Composés	I_{NS}	ν_{max}	$\Delta\nu\frac{1}{2}$	solvant
1 benzène	0,443	39903	2192	C.H.
2 toluène	0,202	40546	3626	C.H.
3 p-xylène	0,299	39725	3544	C.H.
4 o-xylène	0,137	39900	3591	C.H.
5 m-lylène	0,168	39582	3456	C.H.
6 éthylbenzène	0,180	39925	3402	C.H.
7 isopropylbenzène	0,185	40309	3368	C.H.
8 terbutylbenzène	0,185	39833	3198	C.H.
9 p-diéthylbenzène	0,232	39194	3332	C.H.
10 p-diisopropylbenzène	0,252	38970	3149	C.H.
11 p-diterbutylbenzène	0,201	38973	3278	C.H.
12 o-diéthylbenzène	0,140	39664	3480	C.H.
13 o-diisopropylbenzène	0,143	39279	3255	C.H.
14 m-diethylbenzène	0,156	39124	3300	C.H.
15 m-diisopropylbenzène	0,157	38973	3123	C.H.
16 m-diterbutylbenzène	0,127	38823	3091	C.H.
17 o-méthyléthylbenzène	0,138	39664	3418	C.H.
18 o-méthylisopropylbenzène	0,156	39900	3508	C.H.
19 o-méthylterbutylbenzène	0,113	38822	3151	C.H.
20 p-méthyléthylbenzène	0,293	39650	3545	C.H.
21 p-méthylisopropylbenzène	0,281	39500	3337	C.H.
22 p-méthylterbutylbenzène	0,280	39658	3339	C.H.
23 m-méthylisopropylbenzène	0,184	39430	3322	C.H
24 m-méthylterbutylbenzène	0,174	39654	3364	C.H.
25 triméthyl-1,3,5 benzène	0,152	38223	3072	C.H.
26 triéthyl-1,3,5 benzène	0,129	38077	3000	C.H.
27 triisopropyl-1,3,5 benzène	0,107	38151	3068	C.H.
28 triterbutyl-1,3,5 benzène	0,113	38298	2944	C.H.
29 trisecbutyl-1,3,5 benzène	0,180	38872	3289	C.H.
30 o-hydroxylméthylbenzène	0,178	39244	3121	C.H.
31 m-hydroxyméthylbenzène	0,219	38499	3074	C.H.
32 p-hydroxyméthylbenzène	0,209	38624	3425	C.H.
33 p-hydroxyterbutylbenzène	0,206	38273	3313	C.H.
34 m-hydroxyéthylbenzène	0,220	39090	3179	C.H.
35 nitrylbenzène	0,257	37920	2926	C.H
36 acide benzoïque	0,184	34854	2122	C.H.
37 indane	0,294	40276	3434	E.P
38 tetraline	0,164	37872		E.P.
39 benzocyclopropène	0,154	37288		C.H.
40 benzocyclobutène	0,283	37958		C.H.
41 as-hydrindacène	0,206	36111		H.
42 trindane	0,108	37426		E.P.
43 tetrahydro-1,2,3,4 naphto-7,8 cyclopentène	0,158	37190		E.P.
44	0,055	34912		H.
45 diphenylméthane	0,127	35826	5111	C.H.
46 diphenyl-1,2 éthane	0,139	39206	3149	C.H.
47 diphenyl-1,3 propane	0,156	39751	3385	C.H.
48 diphenyl-1,4 butane	0,150	39438	3263	C.H.
49 diphenyl-1,5 pentane	0,160	40068	3448	C.H.
50 diphenyl-1,6 hexane	0,168	40146	3450	C.H.

C.H. = cyclohexane

E.P. = ether de pétrole

H. = hexane

BUS LILLE

les informations fournies ne soient pas déformées lors des manipulations mathématiques ultérieures.

Il faut cependant remarquer que les deux premières méthodes, en raison du fond continu, ont des résultats qui dépendent du nombre de valeurs discrètes reconstituant l'information initiale. Il est donc nécessaire de fixer un écart constant et invariable si l'on veut comparer les résultats obtenus pour diverses transitions. En utilisant la transition $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène nous avons fait varier, dans le cadre de la quatrième méthode, cet écart jusqu'à ce que l'indice de structuration reste pratiquement constant. Evidement le fait d'augmenter le nombre de points expérimentaux allonge considérablement le temps de calcul aussi avons-nous choisi une valeur intermédiaire raisonnable de 0,5 nanomètre comme écart moyen.

Dans le cas où l'on introduit les informations dans l'ordinateur par cartes perforées et lorsque les transitions sont très peu structurées, il n'est pas utile de faire des relevés aussi rapprochés. Nous avons introduit, dans ce but, en début de chaque programme, une procèdure permettant de faire des interpolations et ainsi de ramener l'écart à 0,5 nanomètre.

BUS LILLE

3.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons reporté dans le tableau III les indices de structuration, les largeurs à mi-hauteur et les fréquences correspondant au maximum d'intensité du fond continu, relatifs à la bande secondaire de cinquante dérivés benzéniques, obtenus par la quatrième méthode.

Les figures 18, 19, 20, 21 et 22 représentent les variations de l'indice de structuration I_{NS} dans diverses séries de dérivés benzéniques.

Les tableaux IV et V sont relatifs aux indices de structure fine SF et de structuration I_{NS} des benzylalcoylcétones.

La figure 23 représente les variations de I_{NS} de ces cétones en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique.

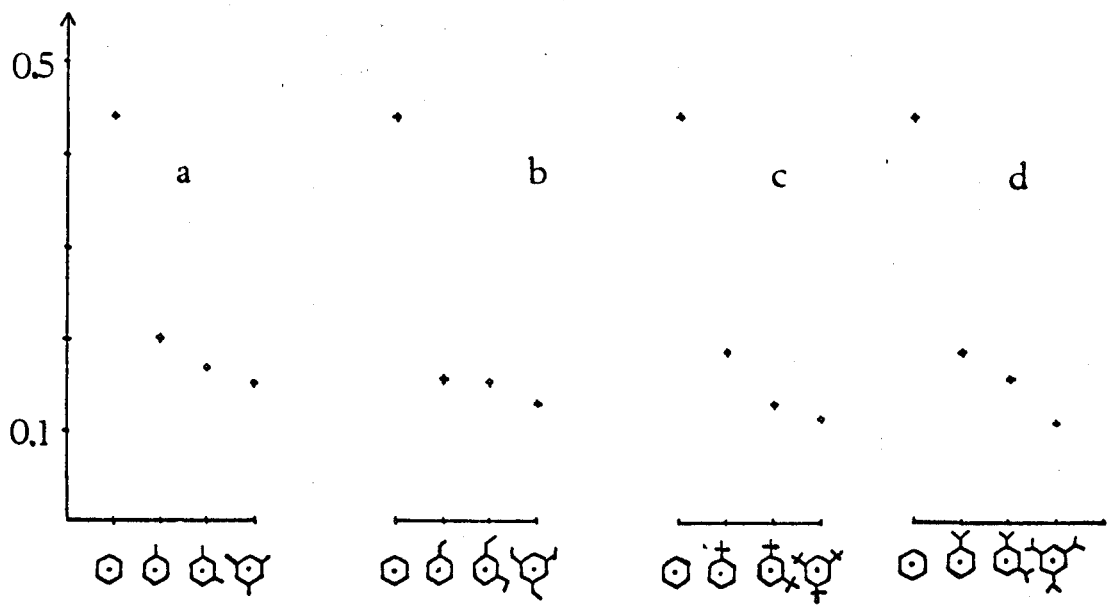
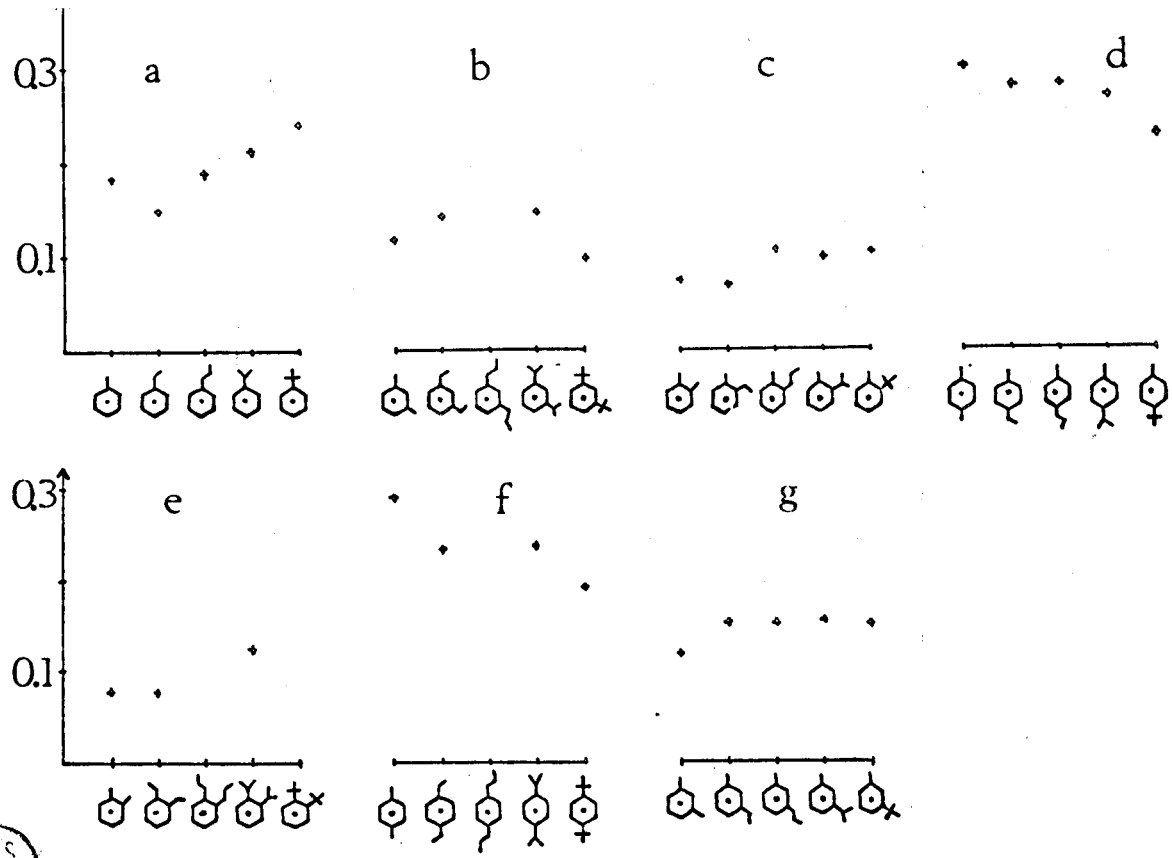


Fig. 18



BUS LILLE

Fig. 19

TABLEAU IV

RESULTATS DE LA QUATRIEME METHODE RELATIFS A LA TRANSITION $n,\pi \rightarrow \pi^*$
DES BENZYLALCOYLCETONES DANS LE CYCLOHEXANE ϕ-CH_2-CO-R

R	I_{NS}	ν_{max}	$\Delta\nu\frac{1}{2}$
méthyl	0,0961	32892	3035
éthyl	0,0827	32912	3055
propyl	0,0787	31683	3365
butyl	0,0701	31506	36107
isobutyl	0,0965	31396	3841
secbutyl	0,0600	32192	3166
terbutyl	0,0657	32119	3189
pentyl	0,0638	31396	3796
hexyl	0,0800	32158	3576
heptyl	0,0816	32904	3380
octyl	0,0851	32337	3243
nonyl	0,1105	30779	4364
decyl	0,0785	31978	3052
undecyl	0,0817	31988	3091
dodecyl	0,0708	32912	3094
tridecyl	0,06610	32085	3095

TABLEAU V

INDICE DE STRUCTURE FINE DES BENZYLALCOYLCETONES

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

BUS LILLE

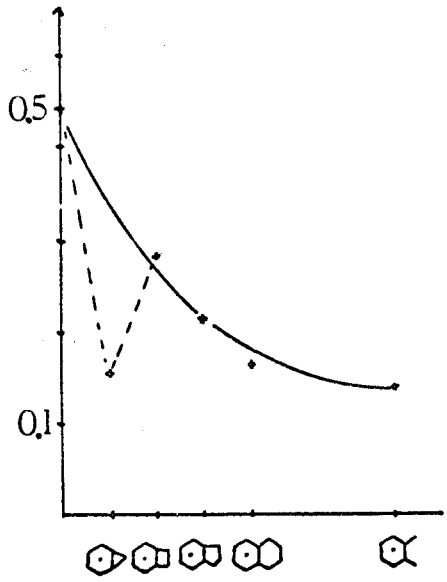


Fig. 20

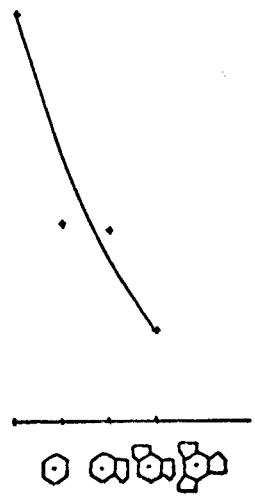


Fig. 21

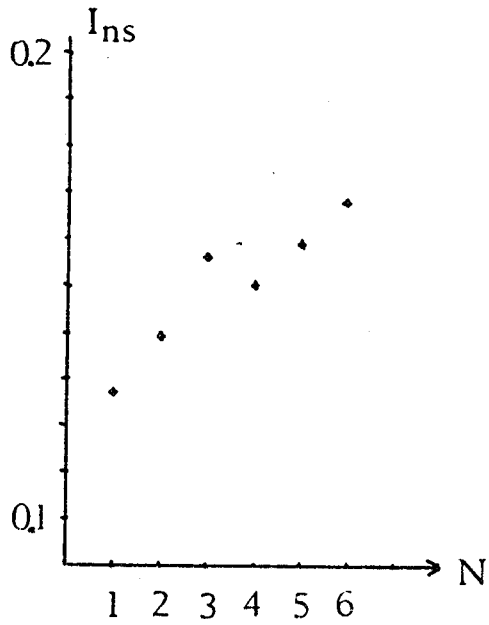


Fig. 22

BUS LILLE

Dans la figure 24 nous avons tracé l'évolution de l'indice SF en fonction du nombre de carbones de la chaîne alcoyle.

Les figures 25 et 26 se rapportent respectivement aux variations de la largeur à mi-hauteur et de la fréquence du maximum de fond continu des benzylalcoylcétones.

3.4 DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.4.1 Etude de la structuration de la bande secondaire des dérivés substitués du benzène

L'utilisation de l'indice de structuration I_{NS} calculé dans le cadre de la quatrième méthode confirme les résultats obtenus à partir de l'indice I_{ST}. Bien que les chiffres obtenus soient différents, on observe une similitude d'évolution de l'indice dans les figures 4 et 18 qui nous permet de confirmer que l'indice est une fonction décroissante du degré de perturbation du cycle benzénique.

Les résultats affinés de I_{NS} par rapport à I_{ST} montrent que des substituants de taille différente, donc d'effets électroniques différents, n'affectent que très peu la valeur de l'indice au-delà d'une longueur de chaîne de deux carbones (fig. 19).

Lorsque l'on observe l'évolution de l'indice I_{NS} dans la série des benzocycloalcènes (fig. 20), il se confirme que le facteur rigidité du substituant est prépondérant.

Il semble, par contre, que la décroissance de l'indice pour les dérivés benzéniques de la figure 21 n'est pas aussi régulière que nous l'indiquait la première méthode.

L'étude de l'indice de structuration en fonction du nombre de carbones reliant, entre eux, les deux cycles benzéniques dans les dérivés diphenylalcoylés montre qu'il évolue, en croissant linéairement, lorsque les substituants phenyles s'éloignent, exception faite de l'indice du diphenyl-1,3 propane dont

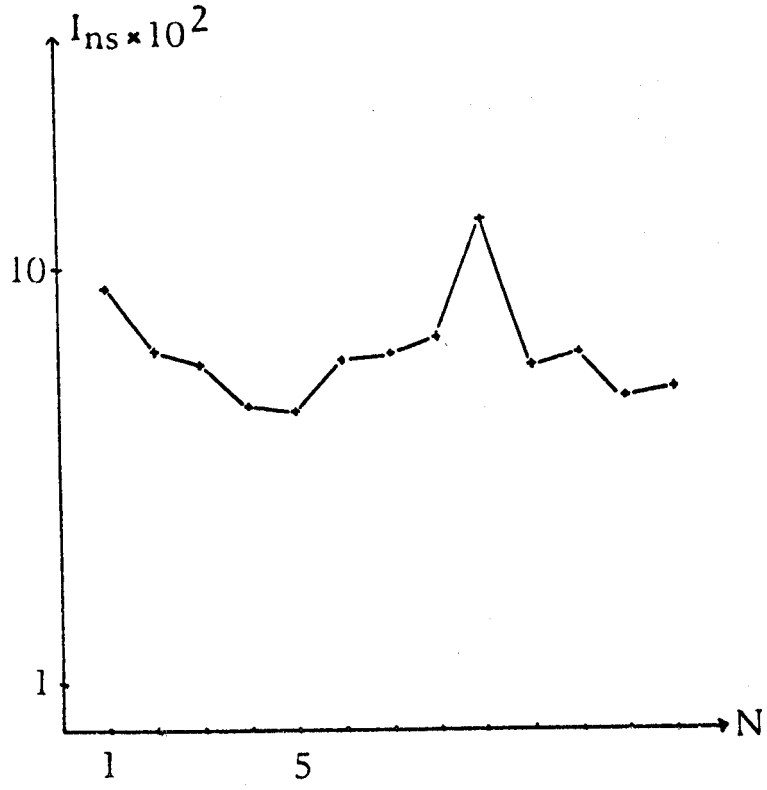


Fig. 23 - Evolution de l'indice I_{NS} en fonction de l'allongement de la chaîne dans les benzylalcoylcétones

BUS LILLE

la valeur est supérieure à celle du diphenyl-1,4 butane (fig. 22).

On peut attribuer cette croissance de l'indice à la diminution de perturbation mutuelle des deux cycles. L'indice du toluène représente alors l'ordre de grandeur de la limite que l'on pourrait atteindre par augmentation de la longueur de la chaîne alcoyle entre les deux substituants benzéniques, dans la mesure où il n'y aurait pas de repliement particulier de la chaîne. Il semble que pour une chaîne comportant trois atomes de carbones, la perturbation mutuelle des cycles soit plus faible que pour une chaîne comportant quatre carbones.

Cet ensemble de résultats indique qu'il est préférable de limiter la comparaison des indices dans le cadre de séries homologues. Afin d'éliminer l'influence éventuelle de variations de la nature de la structure vibrationnelle du chromophore dues à la différence de substituants dans les transitions de type $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène, nous avons appliqué cette étude aux benzylalcoylcétones.

3.4.2 Etude de la structuration de la transition $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$ des benzylalcoylcétones en fonction de la nature de chaîne aliphatique

Ce type de composés où n'intervient dans la transition $(n,\pi) \rightarrow \pi^*$, intensifiée par le transfert de charge avec le chromophore benzénique, qu'un seul système vibrationnel, se prête plus facilement à une étude systématique de structuration, en fonction de l'environnement.

Nous avons calculé sur cette transition l'indice de structure fine SF définie par A. COSSE-BARBY (tableau IV) ainsi que l'indice I_{NS} défini selon notre méthode quatre (tableau V). L'examen de ces deux tableaux ainsi que celui des figures 23 et 24 révèle que les indices de structurations des benzylalcoylcétones sont beaucoup plus élevés que ceux des cétones aliphatiques saturées (224) et contrairement à ce qui se produit pour ces dernières, ils ne restent pas constants lorsque la chaîne alcoyle a plus de trois carbones. Les indices SF et I_{NS} décroissent de la méthyl à la butylbenzylcétone pour croître à nouveau de la pentyle à l'octyle. Pour une chaîne à neuf carbones l'indice I_{NS} croît et l'indice SF décroît par rapport au terme précédent. Ensuite s'observe

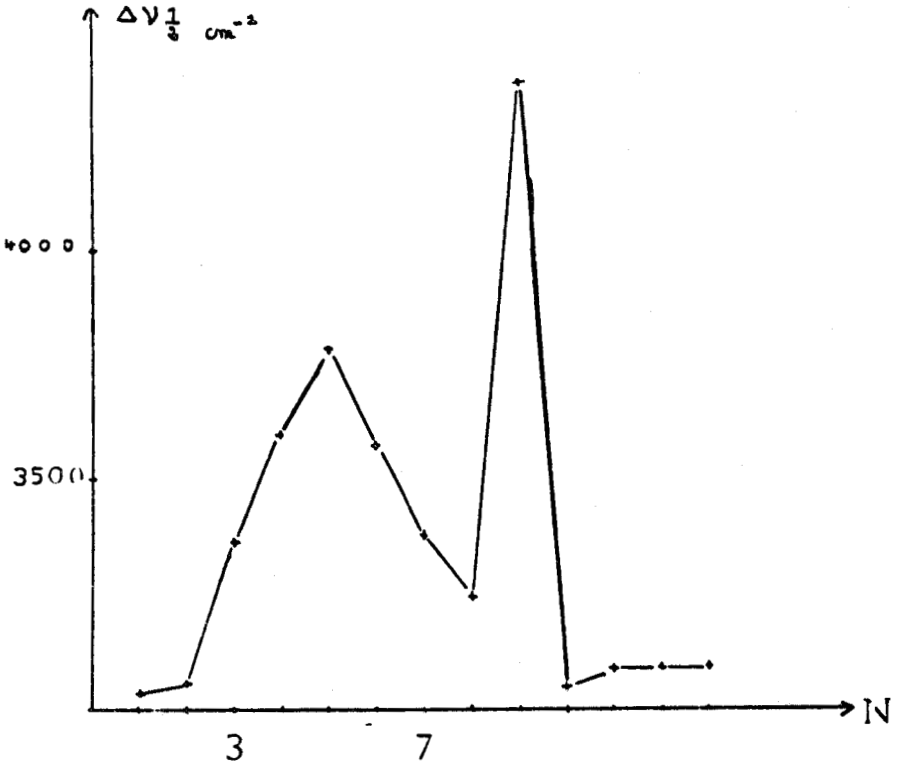


Fig. 25 - Evolution de la largeur du fond continu à mi-hauteur en fonction de l'allongement de la chaîne dans les benzylalcoylcétones

BUS LILLE

une relative stabilité des indices.

Ce comportement peut paraître a priori surprenant par rapport aux résultats de A. COSSE-BARBY sur les cétones aliphatiques et à nos propres résultats relatifs aux dérivés benzéniques alcoylés qui montrent qu'au-delà de deux carbones le taille du substituant n'a guère d'influence sur l'indice. C'est l'influence mutuelle des deux chromophores qui doit régir la valeur de l'indice de structuration.

Le passage du premier au second terme de la série est identique à celui observé du toluène à l'éthylbenzène puisque les rapports $I_{NS_{n+1}}/I_{NS_n}$ sont du même ordre de grandeur 1,16 et 1,18. Cette évolution est imputable aux effets électroniques.

L'évolution, chiffrée par le rapport $I_{NS_{n+1}}/I_{NS_n}$ lorsqu'on passe du deuxième au troisième carbone est de 1,05 pour les benzylalcoylcétones, alors que pour les alcoylbenzènes elle est de 0,97. Ces chiffres traduisent une évolution inverse dans chacune des deux séries. On peut attribuer cette différence de comportement à la possibilité qu'a la chaîne de former pour cette longueur un pseudocycle. Deux effets s'opposent : d'une part l'augmentation d'interaction mutuelle entre les deux chromophores, impliquant une diminution de l'indice, d'autre part une rigidité accrue au niveau du point d'attache sur le chromophore du fait de la formation d'un cycle à six éléments sans tension interne, impliquant un effet inverse.

Lorsque la chaîne est constituée de cinq et six carbones, l'indice doit diminuer puisque l'interaction interchromophorique croît : c'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement.

La diminution de I_{NS} lors du passage à une chaîne à six carbones s'explique très bien par l'apparition d'un second pseudocycle, diminuant la tension de la chaîne ainsi que l'interaction mutuelle entre chromophores. Remarquons ici que les deux effets concourent à une variation dans le même sens.

Fig. 26 - Evolution de la position du maximum de fond continu en fonction de l'allongement de la chaîne dans les benzylalcoylcétones

BUS UCB

Les indices des chaînes à sept et huit carbones s'interprètent de façon identique.

Les résultats contradictoires de SF et I_{NS} semblent plus délicats à interpréter. En fait aucun n'est réellement valable du fait de recouvrement très important pour cette longueur de chaîne entre les deux transitions cétonique et benzénique. On peut remarquer toutefois que la technique de correction de recouvrement utilisée pour calculer I_{NS} n'est plus applicable en vue d'une étude comparative.

Pour les derniers termes de la série, on observe une évolution de l'indice reflétant le degré d'interaction des deux chromophores.

Remarquons les évolutions de la largeur à mi-haut du fond continu (fig. 25) et de la fréquence du maximum de fond continu (fig. 26) en fonction de l'allongement de la chaîne. Elles cadrent parfaitement avec les interprétations précédentes.

3.4.3 Conclusion

L'étude des indices de structuration des dérivés benzéniques nous a permis de confirmer les résultats obtenus par l'indice I_{ST}.

Nous avons pu mettre en évidence, à partir des indices I_{NS}, des longueurs à mi-hauteur et des fréquences du maximum de fond continu des benzylalcoylcétones, les phénomènes de repliement de chaîne et de pseudoconjugaison déjà établis à partir du coefficient d'extinction molaire.

4 - PARAMETRES STRUCTURAUX DEDUITS DE L'ETUDE DE LA BANDE D'ABSORPTION

L'allure de la bande d'absorption permet d'accéder à certains paramètres de structure que nous définissons ci-dessous. Nous calculerons à la fin des programmes précédents et dans le cadre de ces méthodes, la force d'oscillateur, la section efficace d'absorption, la durée de vie de l'état excité, le moment électronique et un cofficient d'extinction molaire corrigé

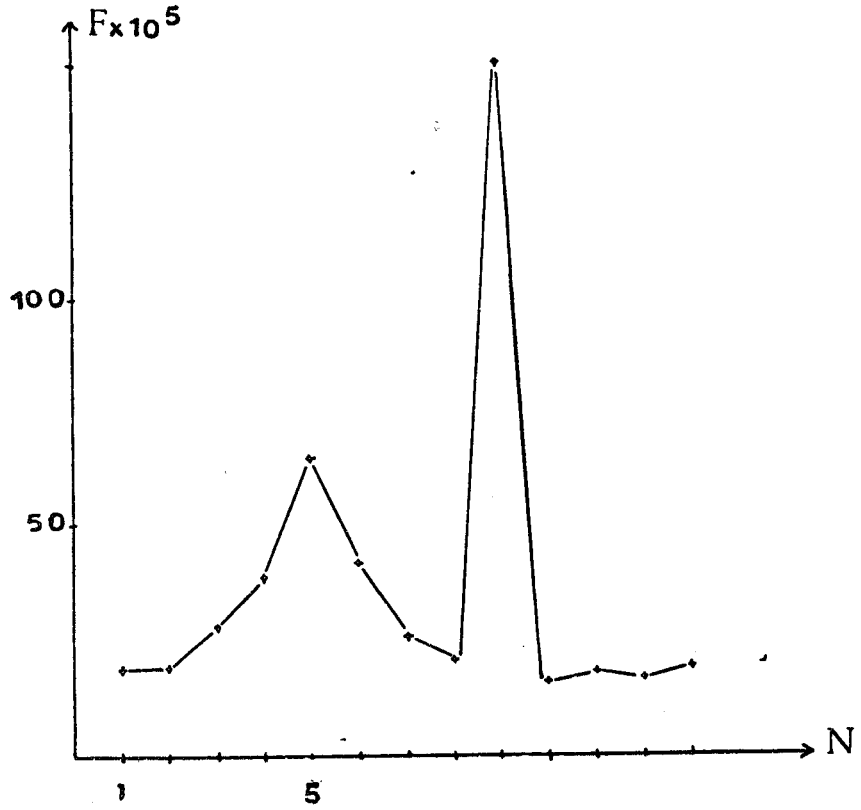


Fig. 27 - Evolution de la force d'oscillateur en fonction de l'allongement de la chaîne dans les benzylalcoylcétones

BUS LILLE

pour les transitions impliquées.

4.1 DEFINITION DES PARAMETRES

4.1.1. Force d'oscillateur

Cette notion a été introduite par R.S. MULLIKEN (8), elle permet de caractériser l'intensité globale d'une transition électronique. Elle se définit par :

$$f = 4,3 \times 10^{-9} \int \varepsilon d\nu$$

où l'intégrale est étendue sur toute la bande d'absorption, ε étant le coefficient d'extinction molaire de la loi de Lambert

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \ c \ \ l$$

La force d'oscillateur est relative, non à une transition déterminée entre deux niveaux quantifiés mais à l'ensemble de la transition électronique. On peut donc la faire intervenir aussi valablement pour les spectres intensément modulés que pour les spectres démunis de structuration. On peut la relier théoriquement au nombre de molécules passant dans l'état excité ce qui permet de statuer sur le caractère d'interdiction ou de permission d'une transition. En effet il a été démontré que f est del'ordre 1 pour une transition permise et de l'ordre de 10^{-4} pour une transition interdite (9 et 10)

4.1.2. Section efficace d'absorption

La loi de Lambert qui définit le coefficient d'extinction molaire ε peut s'écrire sous la forme

$$\text{Log} \frac{I}{I_0} = - s.n.l$$

Dans cette formule, l s'exprime toujours en centimètres et n représente le nombre de molécules par cm^3. Dans ces conditions s est la section efficace d'absorption. Il existe donc une relation immédiate entre la section efficace et le coefficient d'extinction molaire

$$\varepsilon \ (\nu) = 0,87 \times 10^4 \ s(\nu)$$

où s a comme dimension des angstroems au carré. Lorsque la transition est interdite on démontre (11) que la formule précédente doit s'écrire

$$\varepsilon \ (\nu) = 0,87 \times 10^4 \ f.s(\nu)$$

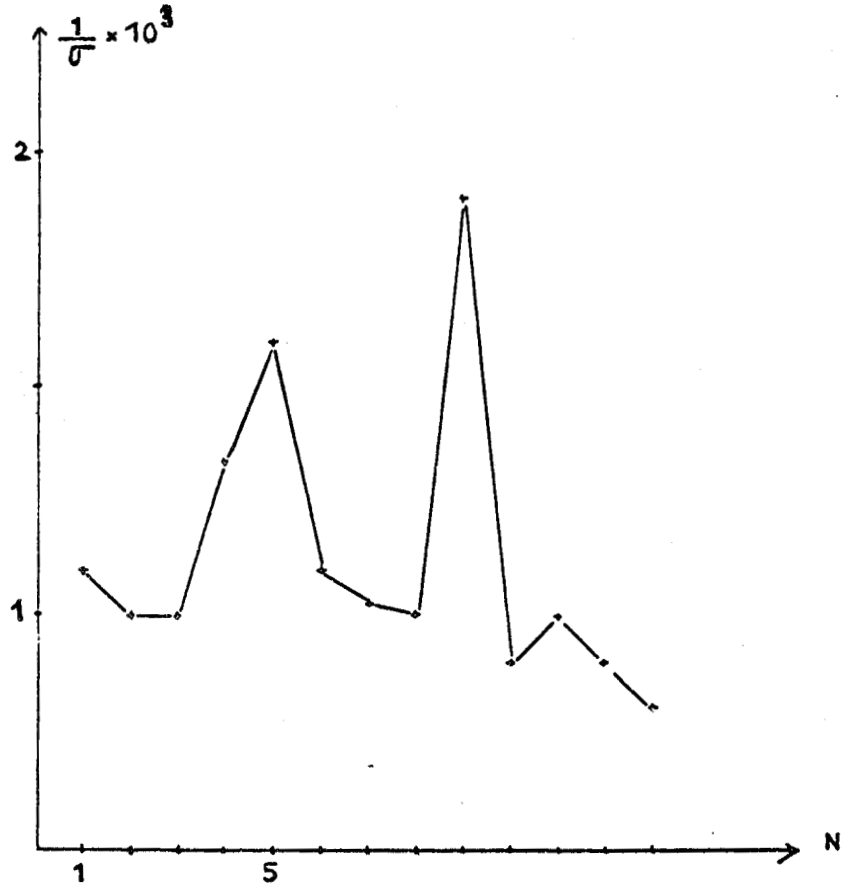


Fig. 28 - Evolution de l'inverse de la section efficace en fonction de l'allongement de la chaîne dans les benzylalcoylcétones

BIB UCL

afin de tenir compte de la concentration en molécules pouvant passer dans l'état excité.

Nous calculons la section efficace pour le nombre d'onde correspondant au maximum d'absorption du fond continu et nous désignons sa valeur par le symbole s_m.

4.1.3. Durée de vie de l'état excité

Il est possible, à partir de la courbe d'absorption, d'atteindre une limite supérieure de la durée de vie d'une transition électronique. Elle est reliée au coefficient de probabilité de transition d'Einstein A (12) par la relation

$$\frac{1}{\tau} = A = \frac{64}{3}\frac{\pi^4}{h}\nu^3 \, |\overline{R}_e|^2$$

Or on peut relier le moment électronique de transition à la force d'oscillateur

$$f = \frac{8\,\pi^2\,\mu\,c\,\nu}{3\,h\,c^2}\,|\overline{R}_e|^2$$

A partir de ces deux relations on obtient

$$\frac{1}{\tau} = 2{,}88.10^{-19}\,\nu^2 \int \varepsilon d\nu$$

Puisque l'on peut espérer n'atteindre qu'une limite supérieure de la durée de vie, nous admettons que ν est peu différent du nombre d'onde correspondant au maximum d'intensité du fond continu

$$\frac{1}{\tau} = 2{,}88 \times 10^{-19}\,\nu_m^2 \int \varepsilon d\nu$$

4.1.4. Moment de transition électronique

L'intensité d'absorption d'une transition s'exprime par

$$I = \frac{8\,\pi^3}{3\,hc}\,I_0\,l\,N_{n''}\,\nu\,R_e^2\,(\int \psi_{n''}\,\psi_{n'}\,dr)^2$$

En utilisant la loi de Lambert, on peut écrire

$$\varepsilon\,(\nu) = 1{,}38\;10^{38}\,R_e^2\,\nu\,(\int \psi_{n''}\,\psi_{n'}\,dr)^2$$

Dans l'approximation de Franck-Condon, on suppose que R_e ne varie pas avec la distance internucléaire r. On peut donc considérer sur toute

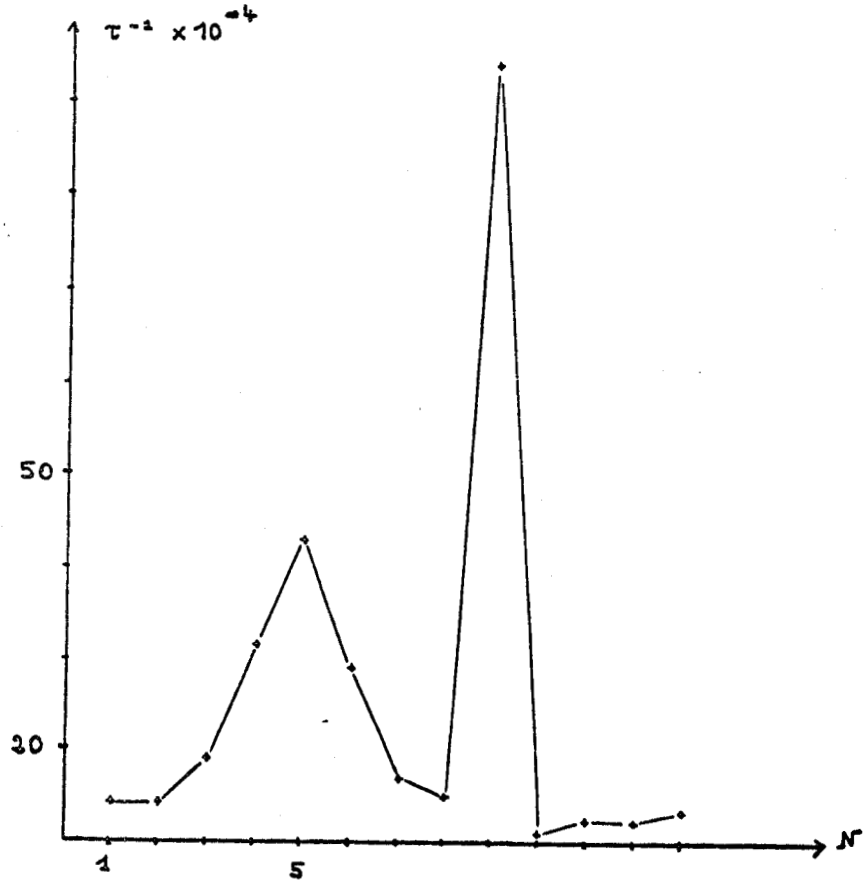


Fig. 29 - Evolution de l'inverse de la durée de vie en fonction de l'allongement de la chaîne dans les benzylalcoylcétones

BUS LILLE

TABLEAU VI

Benzylalcoylcétones dans le cyclohexane

	ε'	$f \times 10^5$	σ	$\tau \times 10^7$	$\overline{R}_c \times 10^{20}$
CH_3	144	19,15	87	72	18,8
C_2H_5	165	19,53	101	70	19,0
C_3H_7	233	28,46	97	52	23,3
C_4H_9	291	39,01	75	30	30,1
i C_4H_9	318	55,81	69	27	32,8
s C_4H_9	159	18,22	101	79	18,5
t C_4H_9	109	10,38	122	139	14,0
C_5H_{11}	349	64,95	64	23	35,4
C_6H_{13}	319	42,31	90	34	28,2
C_7H_{15}	273	26,63	98	56	22,1
C_8H_{17}	199	21,24	103	67	19,9
C_9H_{19}	538	149,64	53	11	54,3
$C_{10}H_{21}$	274	16,24	107	90	17,5
$C_{11}H_{23}$	160	18,25	101	80	18,6
$C_{12}H_{25}$	170	16,89	116	81	17,6
$C_{13}H_{27}$	210	19,48	125	75	19,2

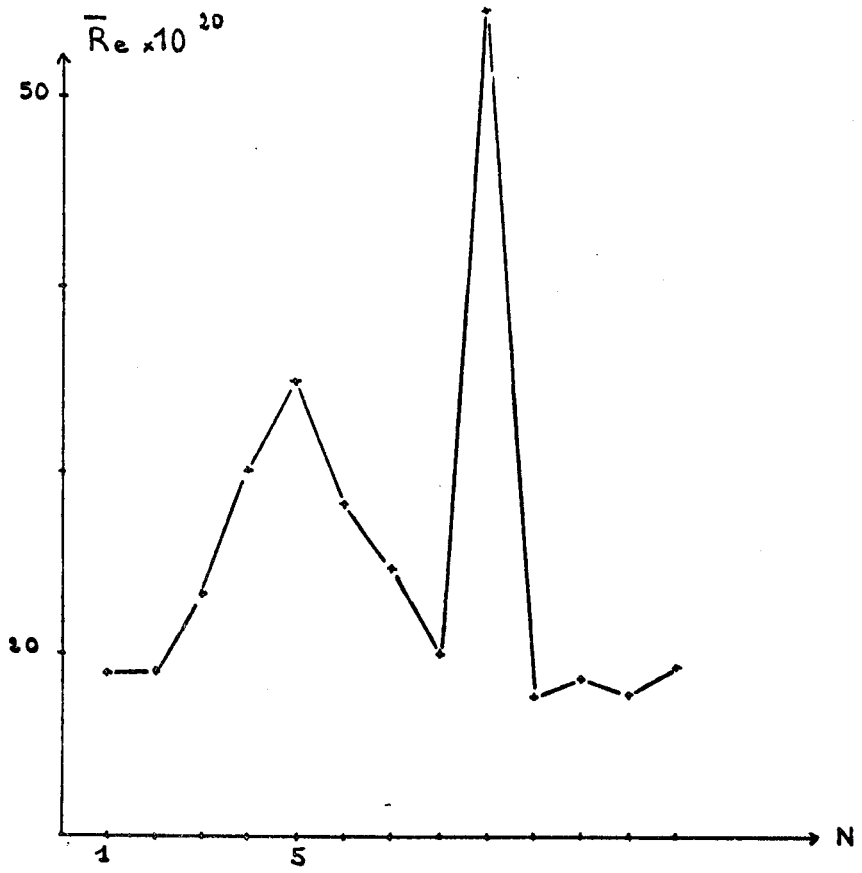


Fig. 30 - Evolution du moment de transition moyen en fonction de l'allongement de la chaîne dans les benzylalcoylcétones

BUS LILLE

l'étendue de la transition une valeur moyenne du moment de transition $\overline{R}_e$. Cette valeur moyenne se calcule facilement à partir de la force d'oscillateur

$$f = 1,65.10^{29}\ \nu_m |\overline{R}_e|^2$$

4.1.5. Coefficient d'extinction molaire corrigé

Il nous a paru intéressant d'introduire un nouveau coefficient d'extinction molaire dont la valeur est en partie corrigée de la modulation de la transition afin de pouvoir plus facilement comparer entre eux les spectres de bandes plus ou moins struturées. En effet lorsqu'une transition est structurée le coefficient d'absorption molaire maximum correspond à une raie déterminée tandis qu'en l'absence de modulation, le maximum ne correspond que de manière aléatoire à une raie. Toute comparaison dès lors est délicate.

Il nous apparaît préférable de comparer entre elles les intensités des maximums des fonds continus et l'on peut définir un coefficient d'extinction molaire corrigé par la relation

$$\varepsilon' = A_{exp} \times \varepsilon / A_{fc}$$

A_{exp} est l'absorbance expérimentale tandis que A_{fc} est l'intensité du maximum de fond continu.
Remarquons que ε' correspond également à une valeur corrigée d'un recouvrement possible avec une autre transition.

4.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats relatifs aux benzylalcoylcétones sont consignés dans la tableau VI.

La figure 27 représente les variations de la force d'oscillateur en fonction du nombre de carbones. Dans les figures 28 et 29 nous avons porté l'inverse de la section efficace et de la durée de vie en fonction des mêmes paramètres. La figure 30 est relative au moment de transition.

Ces résultats reflètent les caractéristiques structurales des benzylalcoylcétones déjà mises en évidence à l'aide des coefficients d'extinction molaire et des indices de structuration.

5 - EFFET DE SOLVANT

L'étude en fonction du solvant des diverses transitions électroniques montre qu'elles se caractérisent par des modulations spectrales diverses. Ce phénomène explique la difficulté de mesurer cet effet par un nombre d'onde en raison de l'inexistence d'une méthode cohérente de comparaison des spectres plus ou moins structurés.

5.1 TRAVAUX ANTERIEURS

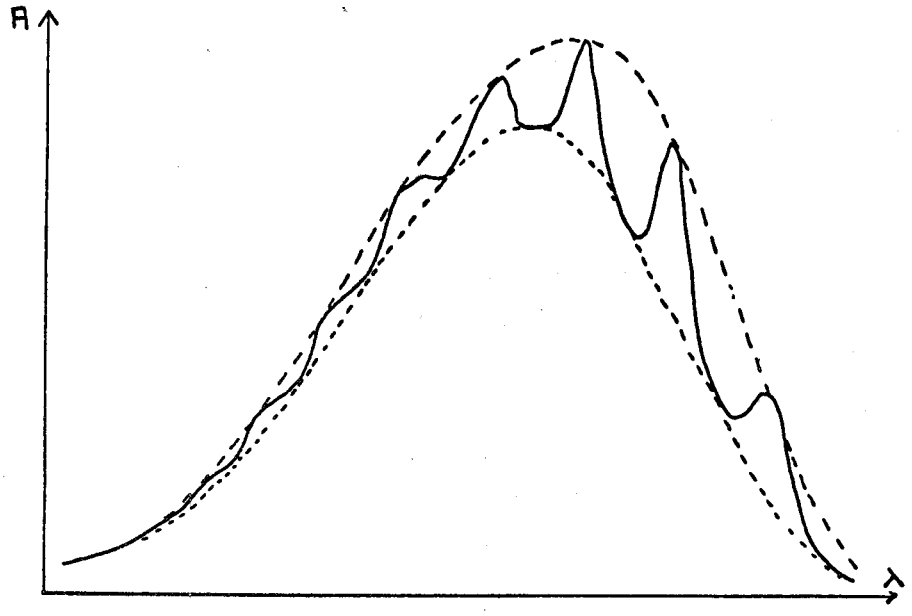
Certains auteurs déterminent ce nombre d'onde en prenant la valeur correspondant au maximum d'une enveloppe interne, externe ou moyenne d'autres relèvent le maximum d'une raie d'absorption.
Une étude bibliographique montre que l'effet de solvant est très différent lorsqu'on compare entre elles, soit des transitions fortement modulées, soit des transitions dont l'une est fortement structurée et l'autre ne l'est pas.

5.1.1. Transitions dépourvues de structuration et transitions intensément modulées

Couramment une transition peu modulée est repérée par la position du maximum de son absorbance tandis qu'une transition très structurée est repérée par le maximum de la bande d'absorption correspondant à l'intensité la plus forte. E.M. KOSOWER et G.S. WU (13) comparent de cette manière la cyclopentanone dans l'hexane et dans l'éthanol. Une telle méthode utilisée également par W.P. HAYE et C.J. TIMMONS (14) n'aboutit pas à des résultats cohérents. En effet, si une bande d'absorption correspond à une transition vibrationnelle définie, il n'en est pas de même d'un massif non structuré dont le maximum ne correspond que de manière aléatoire avec une transition vibrationnelle précise comme l'implique le principe de FRANCK-CONDON (15 à 16).

5.1.2. Transitions identiquement modulées

Les auteurs comparent habituellement les nombres d'onde correspondant aux bandes de plus forte intensité. Cette méthode est peu valable puisque la variation du solvant n'affecte que peu la position des bandes d'absorption (14 et 17), par contre elle affecte fortement la répartition énergétique entre



Cyclopentanone dans le cyclohexane : différence de position des maximums des enveloppes interne et externe

BUS LILLE

les différentes bandes constituant la transition électronique.
L'effet hysochrome perçu, dans la mesure où l'on observe une exaltation des raies situées aux grandes énergies au détriment des raies de faibles énergies, ne peut pas se traduire par une variation correspondante en nombre d'onde puisque la raie de plus forte intensité ne subit que peu de translation.

Pour les cétones ayant des spectres démunis de structure fine, il existe une relation (18) entre le nombre d'onde du maximum et la nature du premier environnement concentrique du foyer $\gtrless$ ccoc $\lessgtr$. L'application de cette relation aux cétones ayant un spectre modulé montre que l'on peut calculer un nombre d'onde théorique, voisin des nombres d'onde du maximum, soit de l'enveloppe interne, soit de l'enveloppe externe. Les auteurs préconisant cette méthode (19) n'ont cependant pas trouvé de critères qui leur permettent de choisir, pour analyser les effets de solvant sur la structure, l'une ou l'autre des deux enveloppes interne ou externe.

5.2 METHODE GENERALE PROPOSEE POUR DEFINIR UN NOMBRE D'ONDE REFLETANT L'EFFET DE SOLVANT

Les cinq méthodes, de calcul d'un fond continu, que nous proposons permettent en repérant la position de ce maximum d'obtenir un nombre d'onde qui reflète parfaitement les variations de l'effet hysochrome perçu en modifiant la nature du solvant. La quatrième méthode, en particulier, qui calcule la fréquence correspondant à l'intégrale $\int \varepsilon d\nu/2$ nous semble de ce fait bien adaptée aux études de solvatochromie.

6 - CONCLUSION

Nous avons proposé un indice de structuration adapté à tous les types de transition et en particulier à la bande secondaire du chromophore benzénique. Il nous a permis de mettre en évidence les lois expérimentales exprimant ses variations en fonction de la nature des substitutions. Il est entâché d'une certaine erreur expérimentale, aussi afin de pallier cet inconvénient nous avons défini un indice excluant toute influence expérimentale. Son application

à l'étude de la transition $(n\pi)\rightarrow\pi^*$ des benzylalcoylcétones nous a permis de corroborer l'interprétation structurale des variations du coefficient d'extinction molaire proposée dans les pages antérieures de ce travail.

Les calculs que nécessite l'obtention de cet indice, nous ont permis un accès facile à diverses grandeurs structurales définies comme la force d'oscillateur, section efficace d'absorption, approximation sur la durée de vie de l'état excité et du moment de transition électronique ainsi qu'un nouveau coefficient d'extinction molaire corrigé de l'influence de la modulation. Les valeurs chiffrées de ces paramètres structuraux, dans le cas des benzylalcoylcétones sont en parfait accord avec les interprétations que nous avons proposées précédemment.

Nous avons montré que le nombre d'onde correspondant au maximum de fond continu est particulièrement adapté aux études de solvatochromie. Il constitue un élément de réponse important aux questions que se posent J.E. DUBOIS et A. COSSE BARBI sur les méthodes permettant de chiffrer les effets de solvant.

L'interprétation des résultats relatifs aux chromophores de type cétonique s'est révélée relativement simple. Il n'en est pas de même pour les transitions issues des groupements benzéniques. Cette complexité provient du fait que le spectre de ce type de chromophore résulte de la supperposition de deux transitions vibrationnelles différentes plus ou moins impliquées lorsque l'environnement structural est modifié. L'étude rigoureuse de ces transitions nécessite d'accéder aux paramètres correspondant à chacune des transitions impliquées.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - L.B. ARNOLD et G.B. KISTIAKOWSKY
J. Amer. Chem. Soc. 54, 1713, (1932)

(2) - J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBI
Spectrochimica Acta 28A, 523, (1972)

(3) - J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBI
Spectrochimica Acta 28A, 539, (1972)

(4) - J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBI
Spectrochimica Acta 28A, 561, (1972)

(5) - C.S. CHEUNG, M.A. COOPER et S.L. MANATT
Tetrahedron, 27, 701, (1971)

(6) - H. RAPOPORT et G. SMOLINSKY
J. Amer. Chem. Soc. 82, 1171, (1960)

(7) - D.J. CRAM, N.L. ALLINGER et H. STEINBERG
J. Amer. Chem. Soc. 76, 6132, (1964)

(8) - R.S. MULLIKEN
J. Chem. Phys. 3, 564, (1935)

(9) - R.S. MULLIKEN
J. Chem. Phys. 7, 22, 121, 364, 570, (1939)

(10) - R.S. MULLIKEN
J. Chem. Phys. 8, 234, (1940)

(11) - G.F. LOTHIAN
Absorption Spectrophotometry - Hilger and Watts - London (1959)

(12) - G. HERZBERG
Molecular Spectra and Molecular Structure I Spectra of diatomic Molecules
D Van NOSTRAND COMPANY INC (1961)

(13) - E.M. KOSOWER et G.S. WU
J. Amer. Chem. Soc. 83, 1259, (1968)

(14) - W.P. HAYE et C.J. TIMMONS
Spectrochim. Acta 21, 529, (1965)

(15) - J. FRANCK
Trans. Faraday Soc. 21, 536, (1925)

(16) - E.U. CONDON et P.M. MORSE
Quantum Mechanics, Mac Graw-Hill - New York (1926)

(17) - H. OSHIMA
Bull. Chem. Soc. Japan 34, 846, (1961)

(18) - J.E. DUBOIS et A. COSSE-BARBI
J. Chim. Phys. 65, 376, (1968)

(19) - A. COSSE-BARBI
Thèse Paris(1971)

/ CHAPITRE VII /

EFFET SUR LA STRUCTURE DE LA "BANDE SECONDAIRE" DE LA TETRALINE D'UNE PERTURBATION ELECTRONIQUE APPORTEE PAR UN GROUPEMENT CARBONYLE NON CONJUGUE

1 - INTRODUCTION

2 - ETUDE DES TRANSITIONS DE LA β-TETRALONE DANS LE PROCHE U.V.

2.1 ABSORPTION ISSUE DU CARBONYLE

2.1.1. Structuration de la transition

2.1.2. Intensité de la transition

2.2 ABSORPTION ISSUE DE "LA BANDE SECONDAIRE"

2.2.1. Comparaison des sytèmes de bandes

2.2.2. Comparaison des indices de structuration

3 - ELABORATION D'UN SPECTRE SYNTHETIQUE DE LA β-TETRALONE

3.1 METHODE DE CALCUL

3.2 RESULTATS

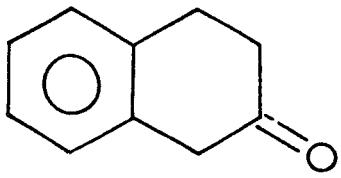
3.3 DISCUSSION DES RESULTATS

3.3.1. Position des bandes calculées

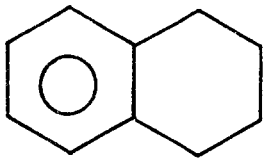
3.3.2. Intensités des bandes calculées

3.3.3. Indice de structuration

4 - CONCLUSION



β tétralone



tétraline

BUS LILLE

/ CHAPITRE VII /

EFFET SUR LA STRUCTURE DE LA "BANDE SECONDAIRE" DE LA TETRALINE D'UNE PERTURBATION ELECTRONIQUE APPORTEE PAR UN GROUPEMENT CARBONYLE NON CONJUGUE

1 - INTRODUCTION

La résolution apparente des spectres électroniques, des molécules à chromophores pseudoconjugués, est en partie liée à la conformation des groupes en interaction. Nous avons abordé cet aspect du phénomène ainsi que les problèmes relatifs aux intensités dans de tels systèmes, dans les chapitres précédents. Toutefois aucune étude n'a été entreprise pour mesurer de manière quantitative les modifications que subit la résolution sous l'influence de processus électroniques longues distances. D.J. CRAM (1 à 5) a surtout étudié l'effet des déformations mutuelles des noyaux aromatiques sur l'aspect de l'absorption ultraviolette des paracyclophanes. Par ailleurs, lorsque les noyaux se déforment, la nature même de la transition électronique impliquée est remise en cause. Aussi nous proposons-nous d'étudier maintenant la modulation globale d'une transition d'un chromophore soumis, sans effet prépondérant de tension, à l'influence perturbatrice d'un système insaturé non conjugué.

Nous avons choisi d'étudier la bande secondaire du chromophore benzénique de la β-tétralone. Dans cette molécule le système aromatique peut être décrit comme un système tétralénique soumis à la perturbation d'un groupement insaturé de petite taille (carbonyle), où l'influence des tensions sur le noyau est réduite au minimum sans que les variations conformationnelles soient trop importantes.

2 - ETUDE DES TRANSITIONS DE LA β-TETRALONE DANS LE PROCHE U.V.

Pour déterminer quantitativement la modulation globale d'une transition électronique nous utilisons l'indice de structuration défini dans le chapi-

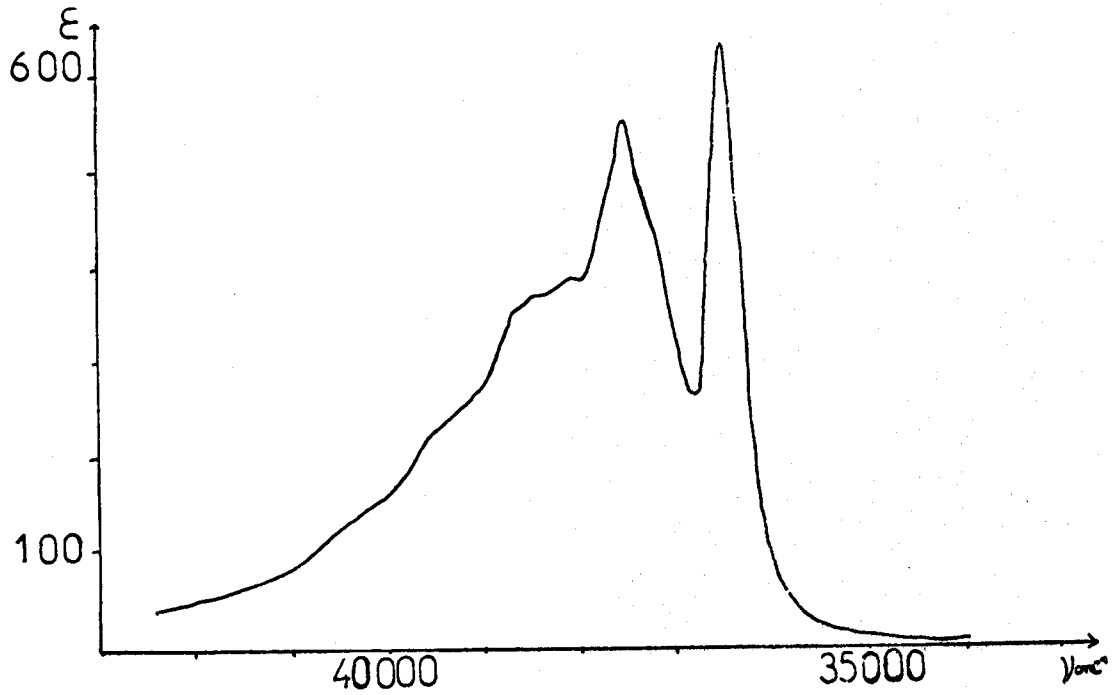


Fig.1 Spectre de la tétraline dans le proche UV.

BUS LILLE

tre précédent. Cet indice permet de mesurer l'intensité relative de la partie vibrationnellement structurée, qui émerge du fond continu, par rapport à l'intensité totale de la transition. Nous avons pu, de cette manière, déterminer une valeur de 0,21 pour l'indice de structuration de la bande secondaire de la tétraline. Nous l'avons interprété sur la base d'interactions vibrationnelles entre le noyau et le substituant.

Les spectres de la tétraline et de la β-tétralone sont consignés respectivement dans les figures 1 et 2.

2.1 ABSORPTION ISSUE DU CARBONYLE

L'absorption de la cétone présente un épaulement très marqué sur la bande secondaire du noyau. Cet épaulement ne peut être identifié à l'une des transitions aromatiques. Son attribution à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la fonction cétone se justifie à l'aide des arguments suivants :

2.1.1. Structuration de la transition

L'examen du spectre (fig. 2) montre que l'épaulement est résolu en un résidu de structure fine. A plus grande concentration, comme indiqué dans la figure 3, on aperçoit nettement des bandes séparées d'environ 1200 cm^{-1}. Cette valeur correspond à la fréquence d'oscillation du carbonyle dans son premier état excité (environ 1180 cm^{-1}) (6). Une telle structure apparaît nettement dans les cétones ayant une mobilité conformationnelle réduite où lorsqu'il existe une interaction de pseudoconjugaison entre la fonction CO et un autre chromophore comme nous l'avons précédemment vu.

La β-tétralone étant une cétone cyclique βγ insaturée présente une conjugaison lointaine et une mobilité réduite. Les fonctions carbonyles de la méthyl et de l'éthylbenzylcétone ont une mobilité conformationnelle importante, or leur absorption $n \rightarrow \pi^*$ est modulée. Cette modulation, n'étant pas liée à des contraintes stériques, peut être attribuée à l'interaction électronique entre les deux chromophores. C'est sans doute aussi là l'origine de l'essentiel de la modulation observée dans le cas de la β-tétralone. L'interaction, plus intense encore dans les cyclénones α,β conjuguées (7), pourrait être, en partie, la source de leur intense structuration, dans la mesure où ce serait l'interaction entre les systèmes π qui provoque la structuration et non l'interaction entre

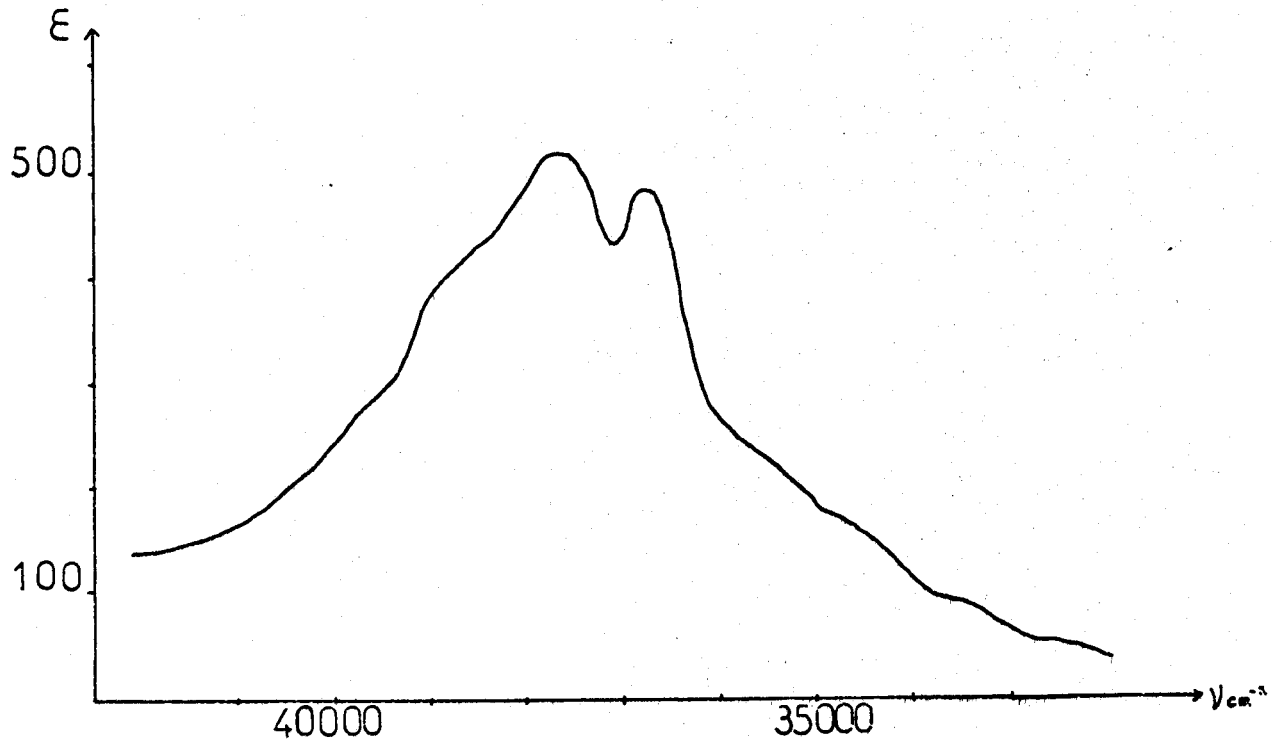


Fig.2 Spectre de la β-tétralone dans le proche UV.

BUS LILLE

le système non liant de l'oxygène et le chromophore éthylénique. En effet cette dernière interaction est nulle dans le cas des sytèmes plans. Notons que la conjugaison longue-distance, comme nous le montrons plus loin, aboutit au contraire dans le cas du noyau aromatique à un nivellement de la structure vibrationnelle.

2.1.2. Intensité de la transition

L'étude quantitative de la structure d'épaulement que présente aux grandes longueurs d'onde le spectre de la β-tétralone conduit donc à une attribution sans ambiguïté aucune. Il reste cependant le problème de l'intensité. L'intensité élevée pour une transition $n \to \pi^*$, interdite par symétrie, prend sa source, comme cela a été observé pour d'autres cétones βγ insaturées (8) (9) (10), dans son mélange avec une transition de transfert de charge permise. Nous avons étudié ce type d'interaction et développé une méthode permettant son évaluation quantitative au niveau des intensités. Un tel calcul est difficilement applicable dans le cas présent, du fait de la mobilité conformationnelle du carbonyle par rapport au noyau aromatique. Il est toutefois possible de comparer cette transition $n \to \pi$ à celle de la cyclohexene-2-one, où le carbonyle a une mobilité semblable par rapport au second chromophore, et à la bicyclo[2.2.2] octénone dont la structure cyclohexénonique est fixée dans l'espace par la présence d'un pontage. Dans les deux cas les intensités sont du même ordre de grandeur, respectivement ε = 107 (11), 122 (9). Il en résulterait pour la transition $n \to \pi^*$ de la β-tétralone un ε élevé. Comme l'intensité observée est néanmoins supérieure à celle que l'on pourrait attendre, il semble qu'une partie doive être attribuée au recouvrement de la transition avec l'absorption sous-jacente de la bande secondaire du benzène.

R.C. COOKSON et N.S. WARIYAR (12) ont étudié la β-tétralone et l'ont comparée à d'autres cétones β,γ insaturées. Ces auteurs n'ont pas publié de spectre. Ils n'indiquent que les relevés de quelques maxima d'intensité accompagnés des longueurs d'onde correspondantes. Leurs relevés ont été effectués sur des données déjà anciennes de la littérature, sur lesquelles n'apparaît pas d'exaltation de la transition $n \to \pi^*$ (13). Cette contradiction entre les études ci-dessus et notre travail ne provient pas de la différence de solvants. Dans les deux cas, il s'agit d'un solvant non polaire. D'ailleurs, des travaux plus récents montrent que la participation d'un transfert de charge à la transition cétonique de la β-tétralone est conservée dans les solvants polaires (14). L'intensité apparaît encore dans ce cas, plus élevée que celle d'une transition

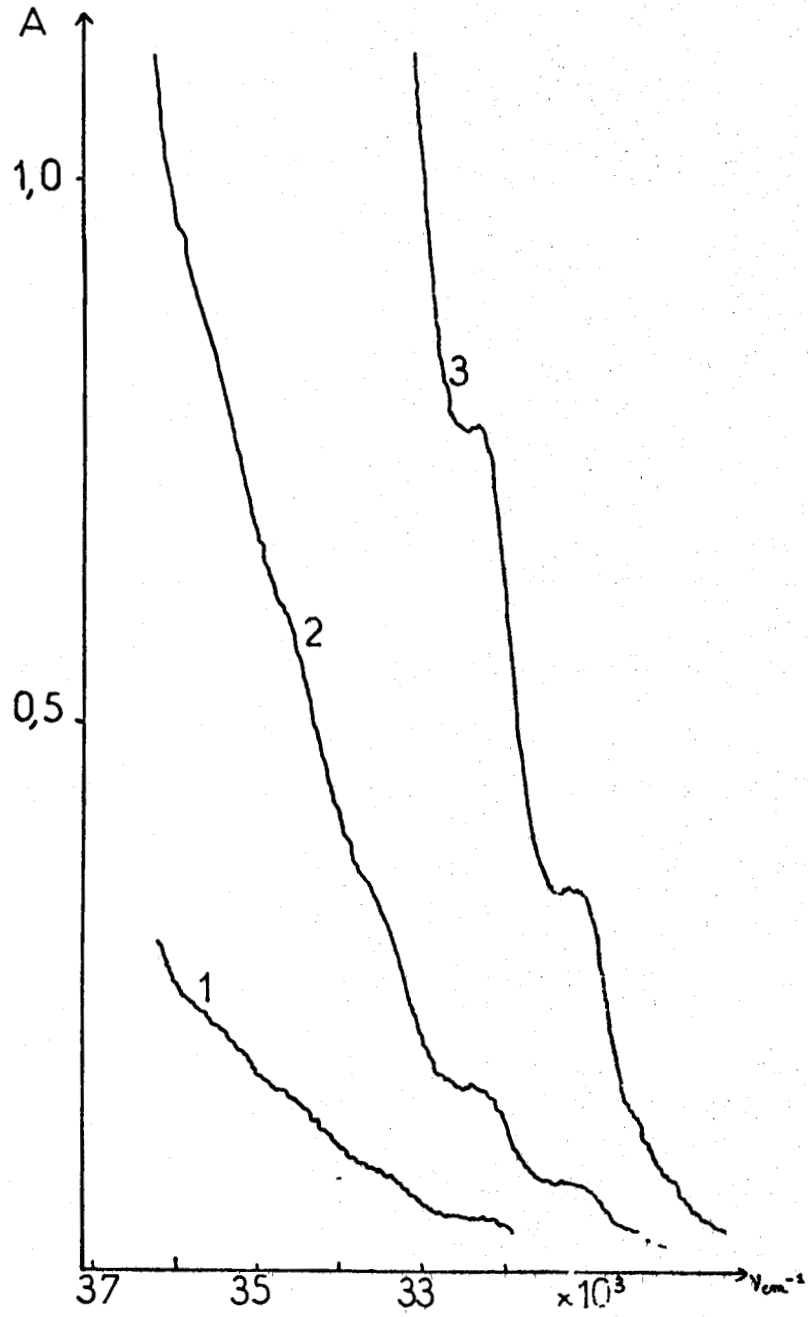


Fig.3 Structure de l'épaulement situé aux faibles énergies dans le spectre de la α-tétralone :

	concentration en mole/litre	longueur de cellule (en cm)
1	2.10^{-3}	0,5
2	2.10^{-2}	0,2
3	2.10^{-2}	1,0

BUS LILLE

$n \rightarrow \pi^*$ interdite par symétrie. L'étude des transitions de la β-tétralone dans de tels solvants est rendue délicate par l'effet hypsochrome que subit le massif d'absorption de la transition $n \rightarrow \pi^*$. Un tel effet provoque un recouvrement plus étroit de ce massif avec la bande secondaire du chromophore benzénique.

2.2 ABSORPTION ISSUE DE "LA BANDE SECONDAIRE"

2.2.1. Comparaison des systèmes de bandes

La comparaison, au niveau de la bande secondaire, de la tétraline et de la β-tétralone, montre que dans ce dernier cas la transition aromatique est fortement perturbée par la fonction cétone. On constate outre un changement des bandes, que la structure vibrationnelle est profondément modifiée. La bande aux fréquences les plus basses, contenant la transition 0-0, diminue d'intensité et ne représente plus le maximum d'absorption. Le coefficient d'extinction du massif principal (situé respectivement à 37.512 et 37.700 cm^{-1}) varie peu, il passe de 550 à 520.

2.2.2. Comparaison des indices de structuration

Pour déterminer l'indice de structuration de la bande secondaire de la β-tétralone, il est nécessaire de corriger le spectre expérimental de la transition $n \rightarrow \pi^*$. Nous avons effectué cette correction en supposant que la position de l'absorption et son intensité sont assez proches de celles de la cyclohexenone. Les indices de structuration ont été calculés à partir de relevés en cm^{-1} au lieu des nanomètres utilisés dans certains de nos travaux précédents (15). Les chiffres obtenus diffèrent donc, puisque les surfaces sous-jacentes à une courbe dans un enregistrement en nm ne coïncident pas avec celles d'un enregistrement en cm^{-1}. Le premier présentant une "compression" du spectre pour les grandes longueurs d'onde par rapport au second. Notons que seules des surfaces calculées avec des fréquences en ordonnée peuvent être reliées à des intensités et donc à des grandeurs théoriques. Selon cette nouvelle définition nous obtenons pour la tétraline 0, 181 et pour la β-tétralone 0,11. Cette évolution de l'indice reflète un nivellement de la structure vibrationnelle, comparable à celui que nous avons déjà observé pour les benzylcétones.

Les changements importants d'intensité relative, que présente la structure vibrationnelle, ne peuvent pas s'expliquer par les modifications qu'in-

troduit le carbonyle dans la symétrie du nuage électronique π du benzène. Nous avons donc construit un spectre synthétique de la bande secondaire de la β-tétralone, à partir de celui de la tétraline, afin de déterminer si le système électronique π du carbonyle pouvait avoir une influence sur la structuration vibrationnelle apparente de cette transition.

3 - ELABORATION D'UN SPECTRE SYNTHETIQUE DE LA β-TETRALONE

3.1 METHODE DE CALCUL

La méthode de calcul utilisée a déjà été décrite. Il s'agit d'une méthode de Hückel étendue aux recouvrements entre atomes non voisins et aux resonances. Le système π étudié (8 orbitales) est en effet suffisamment important pour qu'une méthode simple, utilisant des paramétrisations expérimentales issues de molécules très proches de celle étudiée, conduise à des réponses cohérentes pour les questions spécifiques qui lui sont posées ici. Nous avons considéré les interactions, deux à deux, entre toutes les orbitales. Les intégrales d'échange et de coulomb sont déduites empiriquement des données spectroscopiques des deux chromophores séparés. Pour la paramétrisation des données relatives au noyau aormatique nous avons utilisé la transition primaire de la tétraline (de type $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ pour le chromophore isolé), que l'on peut considéré comme au centre du domaine spectral des absorptions issues des orbitales frontières dégénérées. Pour obtenir les résultats relatifs à la bande secondaire de la β-tétralone, il convient d'affecter les énergies d'absorption du facteur 0,80.479 déterminé à partir du rapport des énergies des bandes primaire et secondaire de la tétraline. Pour repérer ces transitions nous nous sommes basés sur les valeurs de 44.611 et 37.512 cm^{-1}.

Plutôt que d'effectuer plusieurs calculs dans les différentes conformations de la molécule, et de pondérer les résultats obtenus en fonction des probabilités de chaque géométrie, nous avons préféré utiliser une structure moyenne plane. Cette approximation n'est pas cruciale dans la mesure où les calculs n'ont pas pour objet la transition $n \rightarrow \pi^*$.

3.2 RESULTATS

Le calcul montre que l'interaction avec le carbonyle aboutit à la levée de dégénérescence des niveaux électroniques frontières du noyau aromatique. Dans chacun des couples frontières un niveau est très peu affecté par l'interaction,

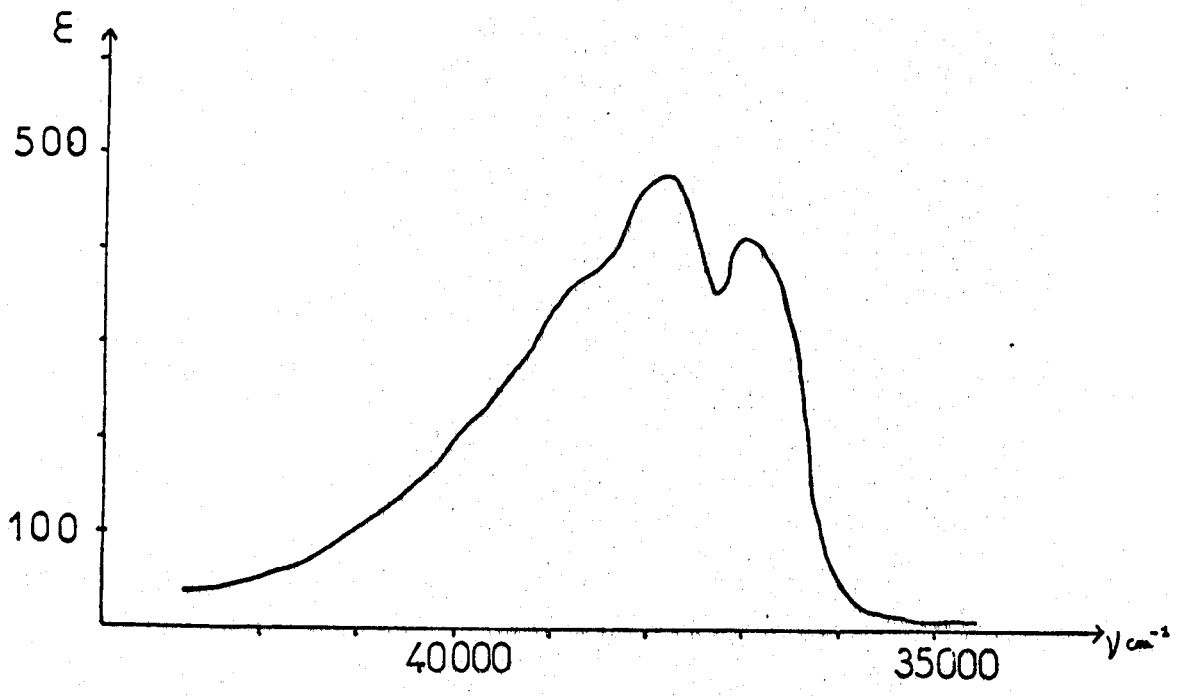


Fig.4 Spectre synthétique de la bande secondaire de la β -tétralone.

BUS LILLE

le deuxième s'écarte de son homologue de l'autre couple. La bande secondaire de la tétraline se transforme donc dans la β-tétralone en quatre transitions très rapprochées. Elles sont situées à 37.512, 37.679, 38.981 et 38.148 cm^{-1}. Leurs intensités sont analogues puisque les transitions sont du même type et que l'on peut négliger les légères modifications qu'apporterait la prise en compte de la différence des fréquences. L'intensité totale est répartie également entre ces quatre transitions.

On obtient la bande secondaire synthétique de la β-tétralone, à partir de celle de la tétraline perturbée par le carbonyle, en recomposant ces quatres transitions pour chaque fréquence.

Notons que ces calculs ne sont valables que si l'on attribue à chacune des transitions U.V. du chromophore benzénique isolé, des états correspondants de structure électronique identique. Ceci permet d'obtenir pour chacun des pseudo-états une levée de dégénérescence.

La théorie utilisée est approchée, notamment au niveau du calcul des paramètres de départ. Nous avons par ailleurs utilisé une structure géométrique plane pour la molécule et ce modèle ne reflète qu'imparfaitement la réalité. Les positions obtenues par le calcul sont donc entâchées d'une légère incertitude. Aussi nous avons précisé les valeurs, afin d'avoir un meilleure recouvrement entre les quatre transitions. Le spectre synthétique que nous reproduisons dans la figure 4 correspond à des transitions situées à 37.512, 37.692, 37.907 et 38.087 cm^{-1}, soit une différence moyenne de 37 cm^{-1} ce qui est très faible en regard de la largeur du domaine spectral.

3.3 DISCUSSION DES RESULTATS

3.3.1. Position des bandes calculées

La position moyenne de la bande secondaire calculée pour la β-tétralone est décalée vers les grandes énergies par rapport à celle de la tétraline, molécule mère. On retrouve dans ce résultat le déplacement que l'on peut observer expérimentalement.

Le sens de ce déplacement pourrait surprendre, puisqu'une augmentation de la conjugaison déplace en général les absorptions $\pi \rightarrow \pi^*$ vers les faibles éner-

gies. Ceci provient du rapprochement des niveaux frontières comme on le constate très facilement dans les polymères linéaires. Cependant, cette description n'est valable que pour les systèmes sans dégénérescence. Dans le cas de niveaux frontières dégénérés, lorsque s'effectue la levée de dégénérescence, deux des niveaux initiaux peuvent se rapprocher, les autres tendent à s'éloigner. L'importance relative de ces variations antagonistes détermine le sens hypsochrome ou bathochrome du déplacement des quatre transitions dont, par recouvrement, résulte la bande secondaire. Pour le phénomène étudié ici deux des niveaux sont peu affectés et deux s'écartent l'un de l'autre ce qui augmente l'énergie moyenne des quatre transitions composantes.

3.3.2. Intensités des bandes calculées

L'intensité du massif principal de la bande secondaire, déterminée à partir du spectre synthétique, est $\varepsilon = 470$. A cette valeur, il convient d'ajouter, à la même fréquence, l'intensité sous-jacente de la bande $n \rightarrow \pi^*$ exaltée. Assimilant la courbe représentative de cette absorption à une courbe gaussienne dont les paramètres sont déterminés conjointement à partir de la cyclohexénone et de la bicyclo[2,2,2]octénone, nous avons pu déterminer très grossièrement une intensité additionnelle comprise entre 40 et 100 ce qui conduit à un ε d'environ 540 ± 30 tout à fait comparable à celui obtenu expérimentalement.

L'abaissement des maxima d'absorption, lorsque le noyau benzénique est perturbé par un carbonyle, ne signifie pas que l'intensité de la transition soit diminuée. L'intensité réelle est mesurée par l'intégrale $\int \varepsilon d\nu$, et c'est cette dernière qu'il faudrait évaluer. Ce n'est pas possible du fait du recouvrement des transitions. On peut cependant constater, qualitativement, que la perturbation élargit le spectre, ce qui compense la diminution de hauteur. L'aire intégrée doit rester sensiblement la même.

3.3.3. INdice de structuration

Le calcul rend compte correctement du niveau élevé du fond continu puisque l'indice de structuration, obtenu à partir du spectre synthétique, est de 0,106, valeur tout à fait comparable à celle déterminée expérimentalement. Il permet aussi de retrouver la structure vibrationnelle de la transition, en respectant l'inversion entre les deux maxima principaux du spectre (abaissement de hauteur du pic situé aux basses fréquences). En effet, dans la tétraline, le

rapport des intensités est de 0,88 alors que dans la β-tétralone il est de 1,06. Dans le spectre synthétique, en tenant compte de l'intensité sous-jacente de la transition $n \rightarrow \pi^*$, il est de 1,10.

Dans ce qui précède nous n'avons pas considéré la mobilité conformationnelle du squelette de la cétone cyclique. Celui-ci pourrait, à priori, avoir une influence sur la résolution de la bande secondaire. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent, que pour une même série de benzènes substituées, c'est le corps dont le substituant présente la mobilité la plus grande, qui a le spectre le moins résolu. Ceci peut provenir soit, de l'interaction vibrationnelle du substituant avec l'énergie électronique de l'état excité (16), soit d'une perturbation croissante de la géométire du noyau benzénique. Cependant la β-tétralone ne nous paraît pas avoir une efficacité vibrationnelle supérieure à celle de tétraline ; un substituant en β semble peu effectif pour augmenter les possibilités de vibration du système et faire ainsi décroître la résolution : les spectres de la tétraline, de la β-méthyle et de la β-éthyle tétraline sont analogues (17). Nous avons dans ce sens précédemment montré que l'influence prépondérante provenait des liaisons directement fixées sur le noyau aromatique.

4 - CONCLUSION

Le fait que l'on retrouve dans le spectre synthétique la structure expérimentale d'apparence vibrationnelle, alors qu'aucune hypothèse concernant les vibrations mises en jeu n'a été faite, montre que la variation de structure est uniquement attribuable à un phénomène de recouvrement entre les transitions issues de la levée de dégénérescence.

Le changement dans la hauteur du maximum d'une absorption sera d'autant plus important, sans l'effet d'une perturbation donnée, que la transition est étroite, car la levée de dégénérescence provoque, à intensité intégrée identique, un étalement du domaine spectral. C'est pourquoi dans le cas présent le pic situé aux faibles fréquences est beaucoup plus modifié que le massif principal.

Ce changement apparent de structure vibrationnelle, par simple effet d'interaction électronique,ne nous semble pas avoir été étudié, ni signalé dans d'autres travaux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - D.J. CRAM, N.L. ALLINGER et H. STEINBERG
J. Amer. Chem. Soc., 76, 6132, (1954)

(2) - D.J. CRAM et H. STEINBERG
J. Amer. Chem. Soc., 73, 5691, (1951)

(3) - D.J. CRAM et M.F. ANTAR
J. Amer. Chem. Soc., 80, 3109, (1958)

(4) - K.C. DEWIRST et D.J. CRAM
J. Amer. Chem. Soc., 80, 3115, (1958)

(5) - D.J. CRAM et K.C. DEWIRST
J. Amer. Chem. Soc., 81, 5963, (1959)

(6) - J.P. DOUCET
Thèse Poitiers (1964)

(7) - A. COSSE-BARBI
Bull. Soc. Chim. Fr. 3321, (1972)

(8) - B. VIDAL, P. DECOCK et P. GOUDMAND
Spectrochimica Acta, 30 A, 317, (1974)

(9) - G. GERIBALDI, G. TORRI et M. ASSARO
Bull. Soc. Chim. Fr., 2836, (1973)

(10) - B. CALAS, J.M. FABRE et L. GIRAL
C.R. Acad. Sci., C 280, 1265, (1975)

(11) - H. LABHART et G. WAGNIERE
Helv. Chim. Acta 42, 2219, (1959)

(12) - R.C. COOKSON et N.S. WARIYAR
J. Chem. Soc., 2302, (1956)

(13) - D. BIQUART
Bull. Soc. Chim. Fr., 8, 55, (1941)

(14) - U.V. ATLAS of ORGANIC COMPOUDS
Butterworths D3/10, (1966)

(15) - B. VIDAL et P. DECOCK
C.R. Acad. Sci., C 279, 145, (1974)

(16) - H.H. JAFFE et M. ORCHIN
"Theory and applications of U.V. Spectroscopy" J. Wiley, New York (1962)

(17) - A.P.I.
Research Project 44, serial n° 751 et 754

/ CHAPITRE VIII /

INFORMATIONS STRUCTURALES D'ORIGINE VIBRATIONNELLE ISSUES DE L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA TRANSITION $^1A_1 \leftarrow {}^1A_2$

1 - INTRODUCTION

2 - PRINCIPES THEORIQUES

2.1 INTEGRALES DE RECOUVREMENT ENTRE LES NIVEAUX VIBRATIONNELS DE DEUX ETATS ELECTRONIQUES

2.2 DETERMINATION DES RAIES DE LA PROGRESSION n' ← o"

2.3 DETERMINATION DES PARAMETRES RELATIFS AUX INTENSITES DES RAIES DE LA PROGRESSION n' ← o"

2.4 OBTENTION DU SPECTRE THEORIQUE D'ABSORPTION.

3 - RESULTATS

4 - CONCLUSION

/ CHAPITRE VIII /

INFORMATIONS STRUCTURALES D'ORIGINE VIBRATIONNELLE ISSUES DE L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA TRANSITION $^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$

1 - INTRODUCTION

Après avoir étudié les problèmes relatifs aux intensités et à la modulation globale des transitions issues des cétones β-γ insaturées, nous nous proposons d'accéder, à partir des spectres expérimentaux, aux informations structurales d'origine vibrationnelle. Pour cela, en nous appuyant sur les données théoriques de la littérature on peut calculer à partir de paramètres approchés, l'enveloppe des transitions vibrationnelles ayant pour origine le chromophore $n \rightarrow \pi^*$ des cétones et par iterations successives faire coïncider cette enveloppe au spectre expérimental. Le but de ce travail diffère donc au sens des travaux de K. MILLER et J.N. MURRELL(1) qui ne calculent que la position des différentes transitions des polyacènes et leurs intensités relatives d'un point de vue uniquement théorique.

Dans ce travail, le fait de considérer l'intensité d'une transition vibrationnelle particulière non plus comme une valeur discrète à l'instar de J.N. MURREL mais comme une surface caractérisée par une certaine largeur à mi-hauteur et une certaine hauteur propre, augmente singulièrement le nombre de paramètres à ajuster. AUssi limiterons nous notre étude aux transitions issues d'un chromophore diatomique dont l'étude est relativement simple en comparaison de celle des molécules polyatomiques. On considère que les parties non chromophoriques interviennent comme une petite perturbation. Afin de pallier cette difficulté due au recouvrement des transitions dans les cétones β-γ insaturées on applique cette méthode, à ce stade du travail à la cyclopentanone.

2 - PRINCIPES THEORIQUES

Rendre compte d'une transition électronique dans ce cadre consiste à placer l'une par rapport à l'autre les courbes de potentiel de l'état fondamental et du premier état excité. Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, les courbes de potentiel sont des paraboles dont la construction ne nécessite que la connaissance de leur pulsation, ω''_e pour l'état fondamental et ω'_e pour l'état excité. La pulsation de l'état fondamental est accessible par spectroscopie infrarouge ou par diffusion raman. Dans l'hypothèse plus élaborée de l'anharmonicité du vibrateur, on peut utiliser comme forme analytique des courbes de potentiel celle proposée par P.M. MORSE (20).

$$U = D_e \left(1 - e^{-\beta(r - r_e)}\right)^2$$

On peut démontrer, qu'en utilisant un potentiel de ce type, l'équation de Schröndinger se résoud rigoureusement et permet d'obtenir l'expression

$$G_{(v)} = \beta \sqrt{\frac{D_e h}{2\pi^2 c\mu}} \left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{h\beta^2}{8c\pi^2\mu} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

dont l'analogie avec la formule classique

$$G_{(v)} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

permet d'exprimer la constante β en fonction de la pulsation

$$\beta = \omega_e \sqrt{2\pi^2 c\mu / D_e h}$$

$$\beta = 0{,}12177\ \omega_e \sqrt{\mu_A / D_e}$$

où la pulsation ω_e et l'énergie de dissociation D_e s'expriment en cm^{-1}, μ_A la masse réduite est en unités atomiques.

On accède à l'énergie de dissociation par la relation (3 et 4)

$$D_e = 0{,}8\ \omega_e^2 / 4\ \omega_e x_e$$

Il est donc nécessaire pour utiliser les potentiels de mase de connaître le coefficient x_e'.

Placer les courbes de potentiel de l'état fondamental et de l'état excité dans un diagramme énergétique nécessite la connaissance de la différence des distances internucléaires à l'équilibre

$$\Delta_r = r'_e - r''_e$$

ainsi que celle de l'énergie de la transition O' ← O" appelée communément ν_{00} qui correspond à une énergie d'excitation électronique pure.

Cette détermination implique, conformément au principe de FRANCK-CONDON (15) le calcul des intégrales de recouvrement entre les niveaux vibrationnels de deux états électroniques.

2.1 INTEGRALES DE RECOUVREMENT ENTRE LES NIVEAUX VIBRATIONNELS DE DEUX ETATS ELECTRONIQUES

Nous considérons dans un premier stade le chromophore diatomique comme un oscillateur harmonique ce qui nous permet d'obtenir des formules de récurence donnant dans ce cadre simplifié, les valeurs des intégrales de recouvrement de CONDON (6)

$$C_{(n',n'')} = \int_0^\infty \psi_{n'} \psi_{n''} \, dr$$

$$C_{(n'+1,n'')} = - \left[n'/(n'+1)\right]^{\frac{1}{2}} k \, C\,(n'-1,n'') + \left[n''/(n'+1)\right]^{\frac{1}{2}} k^+ \, C\,(n',n''-1) - (n'+1)^{\frac{1}{2}} a \, C\,(n',n'')$$

$$C_{(n',n''+1)} = \left[n''/(n''+1)\right]^{\frac{1}{2}} k \, C\,(n',n''-1) + \left[n'/(n''+1)\right]^{\frac{1}{2}} k^+ \, C\,(n'-1,n'') + (n''+1)^{-\frac{1}{2}} b \, C\,(n',n'')$$

Dans ces deux formules les diverses constantes s'explicitent de la manière suivante

$$k^+ = 2\,(\omega_e' \, \omega_e'')^{\frac{1}{2}} / (\omega_e' + \omega_e'')$$

$$k = (\omega_e'' - \omega_e') / (\omega_e' + \omega_e'')$$

$$M = 0{,}172205 \, \mu_A^{\frac{1}{2}} \left[\omega_e' \, \omega_e''/(\omega_e' + \omega_e'')\right]^{\frac{1}{2}} \Delta_r$$

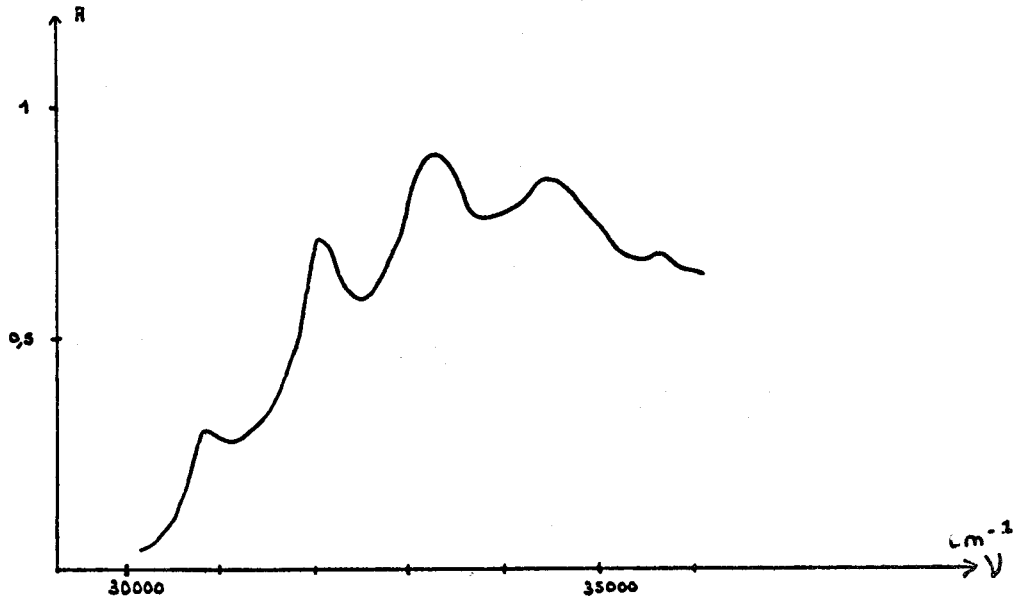


Fig. 1 - Spectre expérimental de la cyclopentanone dans le cyclohexane

BUS LILLE

$$a = M \left[2\, \omega''_e/(\omega'_e + \omega''_e)\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$b = M \left[2\, \omega'_e/(\omega'_e + \omega''_e)\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$C_{(0',0'')} = (k^{+})^{\frac{1}{2}}\ e^{-0,5\, M^2}$$

On fait alors intervenir l'anharmonicité du vibrateur en considérant que son effet est une perturbation du premier ordre dont le résultat est donné par les expressions suivantes (24).

$$S_{(n',n'')} = \left[n'(n'-1)(n'-2)\right]^{\frac{1}{2}}/12 \times C_{(n'-3,n'')} + 3/4 \times (n')^{\frac{3}{2}}\ C_{(n'-1,n'')}$$
$$-3/4 \times (n'+1)^{\frac{3}{2}}\ C_{(n'+1,n'')} - \left[(n'+1)(n'+2)(n'+3)\right]^{\frac{1}{2}}/12 \times C_{(n'+3,n'')}$$

$$L_{(n',n'')} = \left[n''(n''-1)(n''-2)\right]^{\frac{1}{2}}/12 \times C_{(n',n''-3)} + 3/4 \times (n'')^{\frac{3}{2}}\ C_{(n',n''-1)}$$
$$-3/4 \times (n''+1)^{\frac{3}{2}}\ C_{(n',n''+1)} - \left[(n''+1)(n''+2)(n''+3)\right]^{\frac{1}{2}}/12 \times C_{(n',n''+3)}$$

$$\int \psi_{n'}\ \psi_{n''}\ dr = C_{(n',n'')} + x'^{\frac{1}{2}}_e\ S_{(n',n'')} + x''^{\frac{1}{2}}_e\ L_{(n',n'')}$$

La probabilité de transition est chiffrée par le carré de cette intégrale.

2.2. Détermination des raies de la progression n' ← o"

L'élaboration du spectre de fond continu nous a permis de trouver un nombre d'onde ν_m correspondant à son maximum d'intensité, nous admettons qu'il correspond, en bonne approximation, à la probabilité maximum de transition.

Dans l'état excité la différence entre deux niveaux vibrationnels a pour valeur

$$G_{(v+1)} - G_v = \omega'_e - 2\, \omega'_e\, x'_e\, (n'+1)$$

Si l'on sait, que pour une certaine valeur n' = m, la probabilité de transition est maximum il est possible de déterminer l'origine de la progression c'est-à-dire ν_{oo}

$$\nu_{oo} = \nu_m - \left[(m-1)\, \omega'_e + 2\, \omega'_e\, x'_e \sum_{i=1}^{i=m-1} i\right]$$

$$\nu_{oo} = \nu_m - (m-1)\, \omega'_e\, (1 - m\, x'_e)$$

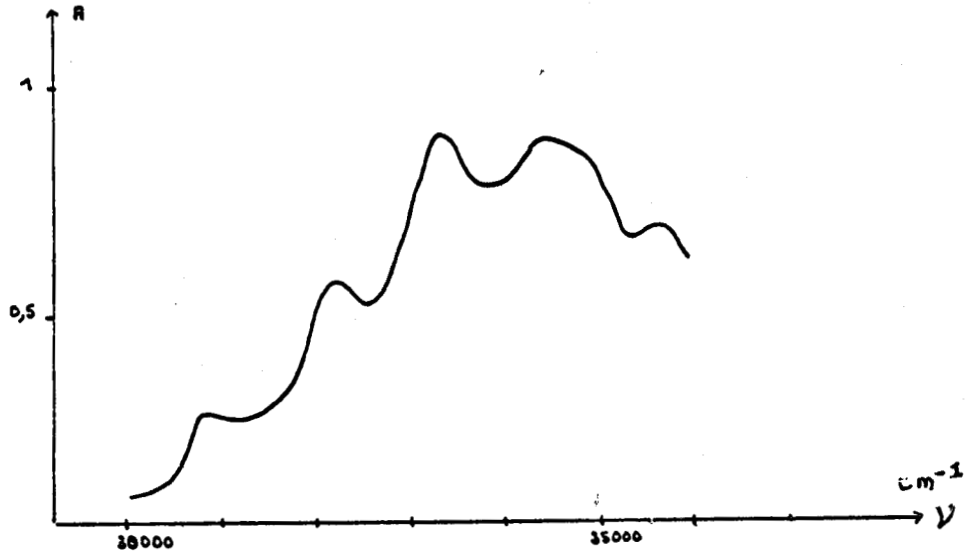


Fig. 2 - Spectre synthétique de la cyclopentanone dans le cyclohexane

BUS LILLE

Le nombre d'onde correspondant à chacune de ces transitions n' ← o" se calcule aisément

$$\nu_{(n',o")} = \nu_{oo} + (n'-1)\,\omega'_e\,(1 - n'\,x'_e)$$

1.3. Détermination des paramètres relatifs aux intensités des raies de la progression n' ← o"

Les intensités $I_{(n',o")}$ de chaque raie sont proportionnelles à l'aire des courbes gaussiennes ou lorentziennes dont le recouvrement constitue le spectre d'absorption. Il est donc nécessaire de déterminer les hauteurs et les largeurs à mi-hauteur de chacune de ces transitions vibrationnelles.
Il est démontré en absorption que l'intensité de chaque transition vibrationnelle est de la forme (8) :

$$I_{(n',n")} = 8\,\pi^3/3hc\; I_o\; \Delta x\; N_{n"}\,\nu_{(n',n")}\,\bar{R}_c^{\,2}\left[\int \psi_{n'}\psi_{n"}dr\right]^2$$

Dans le cas de la transition n' ← o" l'intensité est proportionnelle à la fréquence et à la probabilité de transition

$$I_{(n',o")} = \nu_{(n',o")} \times \left[\int \psi_{n'}\psi_{o"}dr\right]^2$$

On peut donc écrire que

$$\nu_{(n',o")} \times \left[\int \psi_{n'}\psi_{o"}dr\right]^2 = \left[K\frac{\pi}{2}\, I^r_{(n',o")}\, \Delta\nu_{\frac{1}{2}(n',o")} + (1-K)\,0{,}5\sqrt{\pi}\; I^r_{(n',o")}\; \Delta\nu_{\frac{1}{2}(n,o")}/\sqrt{\log 2}\right]$$

En se fixant les valeurs des largeurs on peut donc calculer les hauteurs réelles de chaque bande d'absorption.

Le facteur de normalisation s'obtient en écrivant que la somme des intensités de chaque transition doit être égale à la surface de la courbe expérimentale corrigée du recouvrement.

1.4. Obtention du spectre théorique d'absorption

La valeur de l'absorbance en un point donné du spectre est de la forme

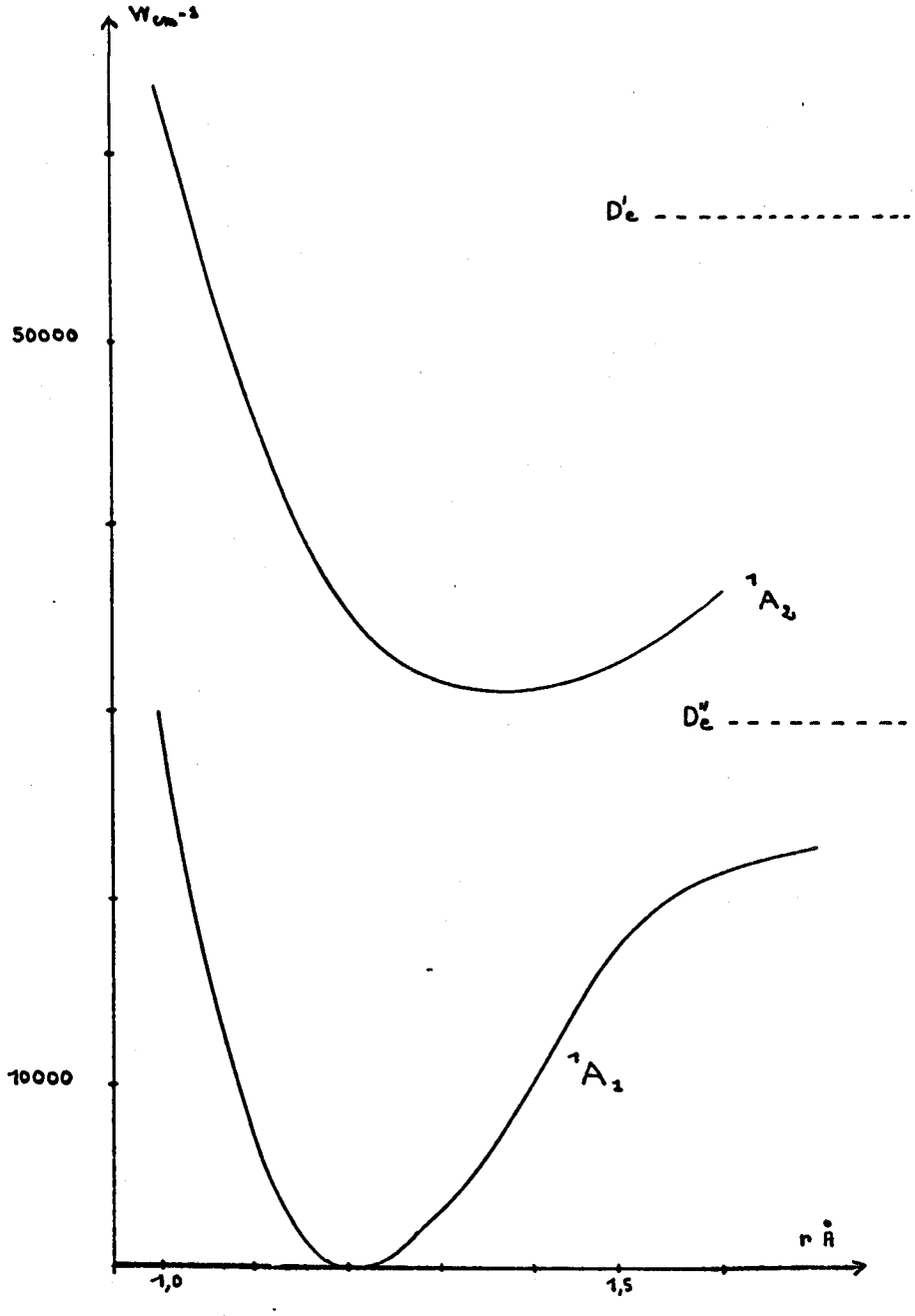


Fig. 3 - COurbes de potentiel calculées pour la cyclopentanone dans le cyclohexane

BUS LILLE

$$A_i = N \sum_{n'=o}^{n'=limite} KI^r_{(n',o'')} \Big/ \left[1 + \left[\frac{2(\nu_i - \nu_{(n',o'')})}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}(n',o'')}} \right]^2 \right] + (1-K) I^r_{(n',o'')} \cdot e^{-2,772 \left[\frac{\nu_i - \nu_{(n',o'')}}{\Delta\nu_{\frac{1}{2}(n',o'')}} \right]^2}$$

En pratique, nous choisissons un jeu de paramètres approchés, ω'_e, x'_e, x''_e, K et les largeurs à mi-hauteur que nous affinons progressivement, de manière à ce que la comparaison des spectres théoriques et expérimentaux, inclue dans le programme soit la plus valable possible .

3 - RESULTATS

La figure 1 représente le spectre expérimental de la cyclopentanone dans le cyclohexane. Dans la figure 2 on a tracé le spectre théorique correspondant. La figure 3 est relative aux courbes de potentiel de l'état fondamental et du premier état excité de la cyclopentanone dans le cyclohexane.

Le bon accord entre les spectres expérimental et théorique prend son origine surtout dans le calcul par approximations successives des largeurs de bande à mi-hauteur, alors que J.N. MURRELL se fixe pour cette variable une valeur donnée lors de l'application de sa méthode aux polyènes. Ce calcul compense certainement la rusticité du calcul des intensités relatives.

L'énergie de transition o' ← o" et l'élongation à l'excitation ont pour valeurs respectives 30.990 cm^{-1} et 0,152 Å pour cette molécule dans le cyclohexane. Ces résultats sont en accord avec les travaux de J.P. DOUCET (9) qui a étudié cette molécule à l'état de liquide pur dans le cadre d'une méthode très simplifiée. Il trouve 30.800 cm^{-1} et 0,16 Å.

4 - CONCLUSION

Nous avons pu accéder à une connaissance plus approfondie de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la cyclopentanone dans le cyclohexane en alliant aux calculs théoriques, qui servent de base d'iteration dans notre programme, le spectre expérimental de cette transition.

Il nous a été possible de cette manière d'approcher les valeurs d'un certain nombre de paramètres vibrationnels, tel est le cas de l'origine de la progression dans l'état excité, de la pulsation, du coefficient d'anharmonicité ainsi que la distance à l'équilibre des deux courbes de potentiel des états excité et fondamental l'une par rapport à l'autre.

(1) - K. MILLER et J.N. MURRELL
Théoret. Chim. Acta 3, 231 (1965)

(2) - P.M. MORSE
Phys. Rev. 34, 57 (1929)

(3) - O. DESSAUX
Thèse Paris 1968

(4) - B. VIDAL
Thèse Lille 1973

(5) - J. FRANCK
Trans. Faraday Soc. 21, 536 (1925)

(6) - C. MANNEBACK
Physica 11-12, 1001 (1951)

(7) - D.R. BATES
Roy. Ast. Soc. 6, 614 (1952)

(8) - G. HERZBERG
Molecular Spectra and Molecular Structure I
Spectra of diatomic Molecules D. Van NOSTRAND Company Inc. (1961)

(9) - J.P. DOUCET
Thèse Poitiers 1964

/ CONCLUSION /

Les principaux résultats acquis dans ce travail peuvent se résumer de la manière suivante.

L'étude des benzylalcoylcétones et des phénéthylalcoylcétones nous a permis de mettre en évidence un effet d'interaction analogue à une conjugaison faible entre les deux chromophores non conjugués. La bande située vers 280nm résulte du mélange de la transition $n \rightarrow \pi^*$ interdite et de la transition de transfert de charge, permise, d'un électron des doubles liaisons C=C vers l'orbitale antiliante du carbonyle.

Nous avons interprété, sur une base structurale, les variations d'intensité de cette transition en fonction de la nature du substituant auxochrome greffé sur le carbonyle. Ce comportement s'interprète par une organisation particulière de la chaîne alcoyle. Certaines de ces conformations permettent la perturbation de la symétrie locale du carbonyle levant partiellement l'interdiction sur le caractère $n \rightarrow \pi^*$ de la transition impliquée et repoussant ainsi le nuage électronique du carbonyle vers l'orbitale de transfert de charge. Ces deux influences concourent toutes deux à l'accroissement du coefficient d'extinction molaire.

La formation de plusieurs pseudocycles à six éléments α été mise en évidence. Ils confèrent aux protons situés en γ, ζ et ι une position statistiquement particulière leur permettant d'intervenir au niveau du chromophore carbonyle.

Cette étude conformationnelle nous a conduit à examiner l'hypothèse hyperconjugative qui interprète la position éclipsée des hydrogènes situés en α d'une double liaison carbonylée.

La mise au point d'une méthode permettant de calculer de façon simple l'intensité des transitions $n \rightarrow \pi^*$ des cétones $\beta\gamma$ insaturées a permis d'établir de façon sure l'origine des intensités pseudo $n \rightarrow \pi^*$ de ces cétones.

L'étude de la modulation globale de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des benzylalcoylcétones nous a conduit à proposer un indice de structuration qui a pu être appliqué à d'autres dérivés benzéniques. Les renseignements qu'il apporte dans le cas des benzylalcoylcétones sont en accord avec l'étude conformationnelle précédente.

Les calculs qui nécessitent l'obtention de cet indice, nous ont permis un accès facile à diverses grandeurs structurales définies comme la force d'oscillateur, la section efficace d'absorption, la durée de vie de l'état excité et le moment de transition électronique ainsi qu'un nouveau coefficient d'extinction molaire corrigé de l'influence de la modulation. Les valeurs chiffrées de ces paramètres structuraux, dans le cas des benzylalcoylcétones, sont en parfait accord avec les interprétations précédentes.

Nous avons montré que le nombre d'onde correspondant au maximum de fond continu, nécessaire à l'obtention de l'indice de structuration, est particulièrement adapté aux études de la solvatochimie.

Il nous a été possible également de recalculer théoriquement la structuration d'une transition électronique perturbée par son interaction avec un autre chromophore. Le fait que l'on retrouve dans le spectre synthétique de la bande secondaire de la β-tétralone la structure expérimentale d'apparence vibrationnelle, alors qu'aucune hypothèse concernant les vibrations mises en jeu n'a été faite, montre que la variation de structure est uniquement attribuable à un phénomène de recouvrement entre les transitions issues de la levée de dégénérescence.

Il nous a été possible, à partir du spectre expérimental d'une cétone comme la cyclopentanone qui possède une transition $n \rightarrow \pi^*$ fortement structurée ne se recouvrant avec aucune autre absorption, d'accéder à la connaissance d'un certain nombre de paramètres vibrationnels du composé en solution. Nous pouvons approcher les valeurs de l'origine de la progression dans l'état excité, de la pulsation et de son coefficient d'anharmonicité ainsi que la distance à l'équilibre entre états excité et fondamental.