

50376
1979
142

50376
1979
142

N° d'ordre : 779

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

Spécialité : Spectrochimie et méthodes d'analyse

par

Guy BASTAERT

**ETUDE DES INTERACTIONS LONGUE-DISTANCE
ENTRE LE CHROMOPHORE BENZENIQUE ET UN
SUBSTITUANT EN β DANS DES MOLECULES
DU TYPE BENZYLIQUE OU TETRALINIQUE**



Soutenu le 28 septembre 1979 devant la Commission de Jury

Président	M.	P. GOUDMAND
Rapporteur	M.	B. VIDAL
Examineur	Mlle	O. DESSAUX
Examineur	M.	M. BRIDOUX

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

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

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Dariel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
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. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
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. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

.../...

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M.	COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUBRULLE Alain	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	MACKÉ Bruno	Physique
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	PARSY Fernand	Mécanique
Mle	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	RIETSCH François	Chimie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M.	SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme	SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie

Mlle SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. WALLART Francis
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Informatique
Biologie
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Chimie
Algèbre

Ce travail a été effectué à l'université des Sciences et Techniques de Lille dans le laboratoire de Physicochimie des états excités et des radicaux libres dirigé par Monsieur le Professeur P. GOUDMAND.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur GOUDMAND pour avoir su, par son enseignement, susciter mon orientation vers la spectrochimie. Je le remercie aussi pour m'avoir accepté dans son laboratoire.

Monsieur le Professeur M. BRIDOUX m'a fait l'honneur de juger ce travail. Je tiens à l'assurer de respectueuse gratitude.

Je tiens aussi à remercier Mademoiselle O. DESSAUX, maître-assistante à l'université des Sciences et Techniques de Lille, qui a bien voulu participer à ce jury.

Monsieur B. VIDAL, maître-assistant à l'université des Sciences et Techniques de Lille, a dirigé ce travail. Il a su me faire bénéficier de son expérience et me soutenir de ses encouragements. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire dont l'aide m'a été précieuse.

Mademoiselle M.J. WATRELOT s'est chargée de la tâche ingrate de la frappe du manuscrit, qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

A MES PARENTS

en témoignage d'affection

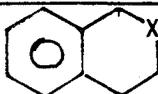
et de reconnaissance

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1	<u>GENERALITES SUR LA BANDE SECONDAIRE DU CHROMOPHORE</u>
	<u>BENZENIQUE</u>
I INTRODUCTION	3
II INTENSITE D'UNE TRANSITION ELECTRONIQUE	
II-1 Définition	4
II-2 Utilisation des propriétés de symétrie	5
II-3 Interactions vibrationnelles	6
III APPLICATIONS A LA TRANSITION ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ DU BENZENE	
III-1 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états excités	7
III-2 Etude de la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$	9
IV STRUCTURE DE LA BANDE SECONDAIRE DANS LES DERIVES BENZENIQUES	
IV-1 Origine de la levée d'interdiction de la transition	14
IV-2 Origine de la structure vibrationnelle	15
CHAPITRE 2	<u>INFLUENCE DU CARACTERE ELECTROATTRACTEUR DE DIFFERENTS AUXOCHROMES</u>
X	<u>SUR LA BANDE SECONDAIRE DANS DES COMPOSES DU TYPE </u>
I INTRODUCTION	18
II HYPOTHESES D'INTERPRETATION	19
III ETUDE DANS LE CYCLOHEXANE	21
IV ETUDE DU COMPORTEMENT SPECTROSCOPIQUE DES DERIVES HALOGENES	29
V ETUDE DANS LE METHANOL	34
VI ETUDE EN MILIEU METHANOL + ACIDE	44
CHAPITRE 3	<u>MODIFICATIONS SPECTROSCOPIQUES DU CHROMOPHORE BENZENIQUE DUES</u>
	<u>AUX EFFETS DE SOLVANT SUR DIVERSES FONCTIONS AMINES SITUÉES EN</u>

I	RESULTATS EXPERIMENTAUX	46
II	COMPORTEMENT DES PHENYLALCOYLAMINES A CHAINE LINEAIRE	
II-1	Etude du comportement dans le cyclohexane	48
II-2	Etude du comportement dans le méthanol	51
II-3	Etude du comportement dans l'eau	55
II-4	Etude du comportement en milieu acide	58
III	COMPORTEMENT DES BENZYLAMINES A AZOTE INTRACYCLIQUE	61
IV	ETUDE DU COMPORTEMENT SPECTROSCOPIQUE DES AMINES AROMATIQUE EN FONCTION DE L'ACIDITE DU MILIEU	
IV-1	Etablissement de la loi de variation théorique	
$\epsilon_{\infty} = f(\text{Ph})$		72
IV-2	Cas des n-phénylalcoylamines	75
IV-3	Cas des benzylamines à azote tertiaire	77
V	ESSAI DE NORMALISATION DES COURBES CQ DANS LE CAS DES N-PHENYLALCOYLAMINES	80

CHAPITRE 4 ETUDE , PAR SPECTROSCOPIE U.V. , DES INTERACTIONS LONGUE-DISTANCE
ENTRE LE CHROMOPHORE BENZENIQUE ET UN SUBSTITUANT X DANS DES
COMPOSES DU TYPE



I	RESULTATS DES MESURES SPECTROSCOPIQUES	84
II	ORIGINES DE L'INTENSITE DE LA BANDE SECONDAIRE DANS LA TETRALINE	87
III	ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN AUXOCROME EN β SUR L'INTENSITE	
III-1	Hypothèses d'interprétation	92
III-2	Elaborations des spectres synthétiques	92
III-3	Influence de l'auxochrome situé en β	
a)	étude dans la série tétralinique	99
b)	étude comparative de l'influence d'un auxochrome en β entre la série tétralinique et la série benzylique	101
IV	ORIGINES DU PHENOMENE D'ELARGISSEMENT DES BANDES VIBRATIONNELLES	108

CHAPITRE 5 PARTIE EXPERIMENTALE

I	OBTENTIONS ET TRAITEMENTS DES PRODUITS	111
II	APPAREILLAGE	113

CONCLUSION GENERALE

114

BIBLIOGRAPHIE

115

INTRODUCTION

L'intensité et la structure de la " bande secondaire " (transition électronique du type ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) du chromophore benzénique sont fortement influencées par la présence dans la même molécule de groupements insaturés ou d'hétéroatomes .

Les influences dues à des auxochromes en position α par rapport au noyau aromatique , ont fait l'objet de nombreuses études du fait des fortes perturbations au niveau de la symétrie du nuage π : Dans ce cas précis d'interactions , c'est surtout le phénomène de conjugaison entre les orbitales π ou non liantes de l'auxochrome en α et le nuage π du noyau benzénique qui est habituellement invoqué .

Les perturbations dues à des groupements , séparés du chromophore benzénique par un ou plusieurs carbones , donnent lieu à des modifications beaucoup plus faibles de la structure et de l'intensité de la "bande secondaire" . L'influence se transmet, soit par recouvrement des nuages électroniques des systèmes π , soit directement à travers la chaîne aliphatique. Le premier type d'interaction a fait l'objet d'un certain nombre de travaux (16 et réf. citées) . Par contre les perturbations lointaines s'exerçant à travers un squelette σ , bien qu'elles puissent induire quelques modifications dans la structure vibrationnelle , ne conduisent pas en général à des variations sensibles de l'intensité ; elles ont donc peu retenu l'attention.

Les études relatives à ce type de composés portent en général sur les attributions vibrationnelles des systèmes de bandes qui se superposent à la transition électronique (11) (12) (13). Beaucoup d'auteurs se sont intéressés aux influences perturbatrices de divers substituants non conjugués avec le noyau aromatique mais ils se sont souvent attachés à l'étude des déplacements chimiques des systèmes vibrationnels induits par les interactions.

D'une manière générale ce sont surtout les spectres UV en phase vapeur qui ont servi de support à ces études.

Par contre du fait des interactions avec le solvant les spectres en solution présentent une structure souvent diffuse. La nature même du milieu peut modifier la géométrie du nuage π (effet de champ) ou changer les propriétés physicochimiques de l'auxochrome (effet de solvation, liaison type pont hydrogène...). La perte de résolution et la complexité de certaines interactions soluté - solvant font que les spectres UV en phase liquide ont généralement peu retenu l'attention.

Nous proposons ici une étude spectroscopique des interactions longue-distance entre le chromophore benzénique et un substituant en position β . Afin de couvrir une large gamme d'effet électroattracteur, nous avons choisi différents types d'auxochromes tels que -Cl, -Br, -I, -NH₂, -O, -CO₂H, -CO intervenant dans des composés du type benzylique. Les mesures spectroscopiques ont été effectuées dans différents milieux afin d'observer les modifications provoquées par les effets de solvant possibles.

Dans une deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à des dérivés de la tétraline du type  dans lesquels X est un hétéroatome ou un groupement fonctionnel.

Ces composés permettent d'étudier l'effet que peut avoir sur la bande secondaire l'interaction lointaine quand elle se transmet de façon dissymétrique et par deux voies différentes.

C H A P I T R E I

GENERALITES SUR LA "BANDE SECONDAIRE" DU CHROMOPHORE BENZENIQUE

I - INTRODUCTION

Du fait de la symétrie élevée du benzène, la configuration qui correspond à l'excitation d'un électron de l'une des orbitales π occupées de plus haute énergie vers une orbitale π^* antiliante de plus basse énergie, donne lieu à 3 états électroniques : ${}^1E_{1u}$, ${}^1B_{1u}$ et ${}^1B_{2u}$. Les transitions qui en résultent (${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ et ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) se produisent dans des domaines spectraux distincts : 180 nm, 200 nm et 260 nm. Elles présentent des intensités très différentes selon leur degré d'interdiction.

La transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$, parfois appelée "bande secondaire", est électriquement interdite mais apparaît néanmoins du fait de certaines interactions vibrationnelles (chap. I,2,3) : Son intensité reste faible ($\epsilon \approx 200$) et elle présente une structure très développée (fig. 3).

Etant interdite, la "bande secondaire" est très sensible aux influences perturbatrices de l'environnement électronique du noyau aromatique. Ainsi dans les dérivés benzéniques les interactions entre substituant et noyau qui ont pour effet d'abaisser la symétrie du nuage π , peuvent rendre moins rigoureux le caractère interdit de cette transition (Chap. I,4,2) : l'intensité et la structure de la "bande secondaire" dépendent du degré d'interaction entre noyau et substituant. D'autre part sa situation dans le très proche U.V. ainsi que sa nette séparation avec la transition voisine (${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) la rendent facilement accessible à l'expérience.

Cela justifie notre choix de la "bande secondaire" du chromophore benzénique comme support à l'étude par spectroscopie UV des interactions longue-distance.

L'interprétation des évolutions en intensité et en structure de la bande secondaire, sous l'effet des interactions avec l'environnement, nécessite le rappel de quelques données relatives aux origines d'une transition électronique et aux règles qui la régissent.

II - INTENSITE D'UNE TRANSITION ELECTRONIQUE

II-1 Définition

L'intensité d'une transition électronique est par définition donnée par la relation :

$$I) \quad I = \epsilon \nu \quad \text{ou } \epsilon \text{ est le coefficient d'extinction molaire}$$

$$\nu \text{ la fréquence du rayonnement absorbé (ou émis).}$$

MULLIKEN (1) a montré que l'intensité d'une transition résultant de l'excitation d'un électron d'un niveau électronique i vers un niveau supérieur f était proportionnelle au carré du vecteur moment de transition R .

$$II) \quad I \sim R^2 = \left(\int \psi_{ei}^* \vec{M} \psi_{ef} d\tau \right)^2 = \langle \psi_{ei} | \vec{M} | \psi_{ef} \rangle^2 \quad (\text{notation de DIRAC})$$

où ψ_{ei} et ψ_{ef} sont les fonctions d'onde électronique de l'état initial i et de l'état final f

et M : le vecteur moment dipolaire défini par $\vec{M} = \sum_i q_i \vec{r}_i$
 (q_i : charge d'un e et r_i distance interélectronique)

La relation II peut se décomposer en une somme de 3 termes.

$$\text{III) } I \sim R^2 = R_x^2 + R_y^2 + R_z^2 = \langle \psi_{ei} | M_x | \psi_{ef} \rangle^2 + \langle \psi_{ei} | M_y | \psi_{ef} \rangle^2 + \langle \psi_{ei} | M_z | \psi_{ef} \rangle^2$$

La relation III nous permet d'énoncer les règles suivantes :

1) Une transition sera électroniquement interdite si $I=0$ donc si les 3 composantes du moment de transition (R_x , R_y et R_z) sont nulles.

2) Une transition sera électroniquement permise ($I \neq 0$) si au moins une des composantes (R_x , R_y ou R_z) n'est pas nulle.

II-2 Utilisation des propriétés de symétrie

La théorie des groupes permet en général de simplifier ce genre de calcul intégral en utilisant les propriétés de symétrie de la molécule et donc des fonctions d'ondes qui lui sont associées.

Ainsi pour que l'une des intégrales de la relation III ne soit pas nulle, il faut et il suffit que l'un des produits $\psi_{ei} \cdot M_{(x,y \text{ ou } z)} \cdot \psi_{ef}$ soit symétrique pour toutes les opérations de symétrie propres à la molécule. En termes de théorie des groupes, l'énoncé précédent peut être transposé de la manière suivante :

1) Une transition sera électroniquement permise si au moins un des produits directs des représentations irréductibles $\Gamma_{\psi_{ei}} \times \Gamma_{M_{(xy \text{ ou } z)}} \times \Gamma_{\psi_{ef}}$ appartient à la classe totalement symétrique dans le groupe de la molécule. Autrement dit, il faut et il suffit que le produit direct $(\Gamma_{\psi_{ei}} \times \Gamma_{\psi_{ef}})$ appartienne à la même classe de symétrie que l'une des représentations Γ_{M_x} , Γ_{M_y} ou Γ_{M_z} .

2) De la même manière une transition sera électroniquement interdite si le produit $(\Gamma\psi_{ei} \times \Gamma\psi_{ef})$ appartient à une classe de symétrie différente de celles des représentations Γ_{M_x} , Γ_{M_y} et Γ_{M_z} .

II - 3 Intéactions vibrationnelles

Les règles de sélection précédemment énoncées s'appliqueraient strictement si les centres nucléaires restaient fixes au cours de la transition électronique, or ce n'est jamais le cas et nous devons en toute rigueur considérer les fonctions d'onde de vibration. Nous négligerons les fonctions d'onde de rotation et de spin.

Soit $\psi_{ev} = \psi_v \times \psi_e$ (dans l'approximation de BORN-OPPENHEIMER)

La relation III doit désormais s'écrire

$$I \sim R^2 = \langle \psi_{vi} \psi_{ei} | M | \psi_{ef} \psi_{vf} \rangle^2$$

ou encore en développant

$$I \sim R^2 = \langle \psi_{ei} \psi_{vi} | M_x | \psi_{ef} \psi_{vf} \rangle^2 + \langle \psi_{ei} \psi_{vi} | M_y | \psi_{ef} \psi_{vf} \rangle^2 + \langle \psi_{ei} \psi_{vi} | M_z | \psi_{ef} \psi_{vf} \rangle^2$$

où ψ_{vi} et ψ_{vf} sont respectivement les fonctions d'onde de vibration dans l'état électronique initial et final.

On voit ainsi qu'une transition électroniquement interdite ($\langle \psi_{ei} | M | \psi_{ef} \rangle = 0$), peut néanmoins apparaître si la molécule possède des modes de vibration dont les symétries sont telles que le produit direct $(\Gamma\psi_{vi} \times \Gamma\psi_{vf})$ appartienne à la même classe de symétrie que celle d'un des produits $(\Gamma\psi_{ei} \times \Gamma_{M_{(xyouz)}} \times \psi_{ef})$.

L'expérience montre que de telles transitions existent bien par ce processus. C'est le cas dans le benzène de la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ qui est à l'origine de la "bande secondaire".

III - APPLICATIONS A LA TRANSITION ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ DU BENZENE

III-1 Configurations électroniques de l'état fondamental et des états excités

La molécule de benzène appartient au groupe de symétrie D_{6h} et les 6 électrons p, n'entrant pas dans le squelette σ , se répartissent, dans l'état électronique fondamental, dans des orbitales moléculaires (O.M.) dont le classement énergétique et les expressions, calculés dans le cadre de la théorie L.C.A.O. simple, ainsi que leurs symétries sont données dans la figure 1.

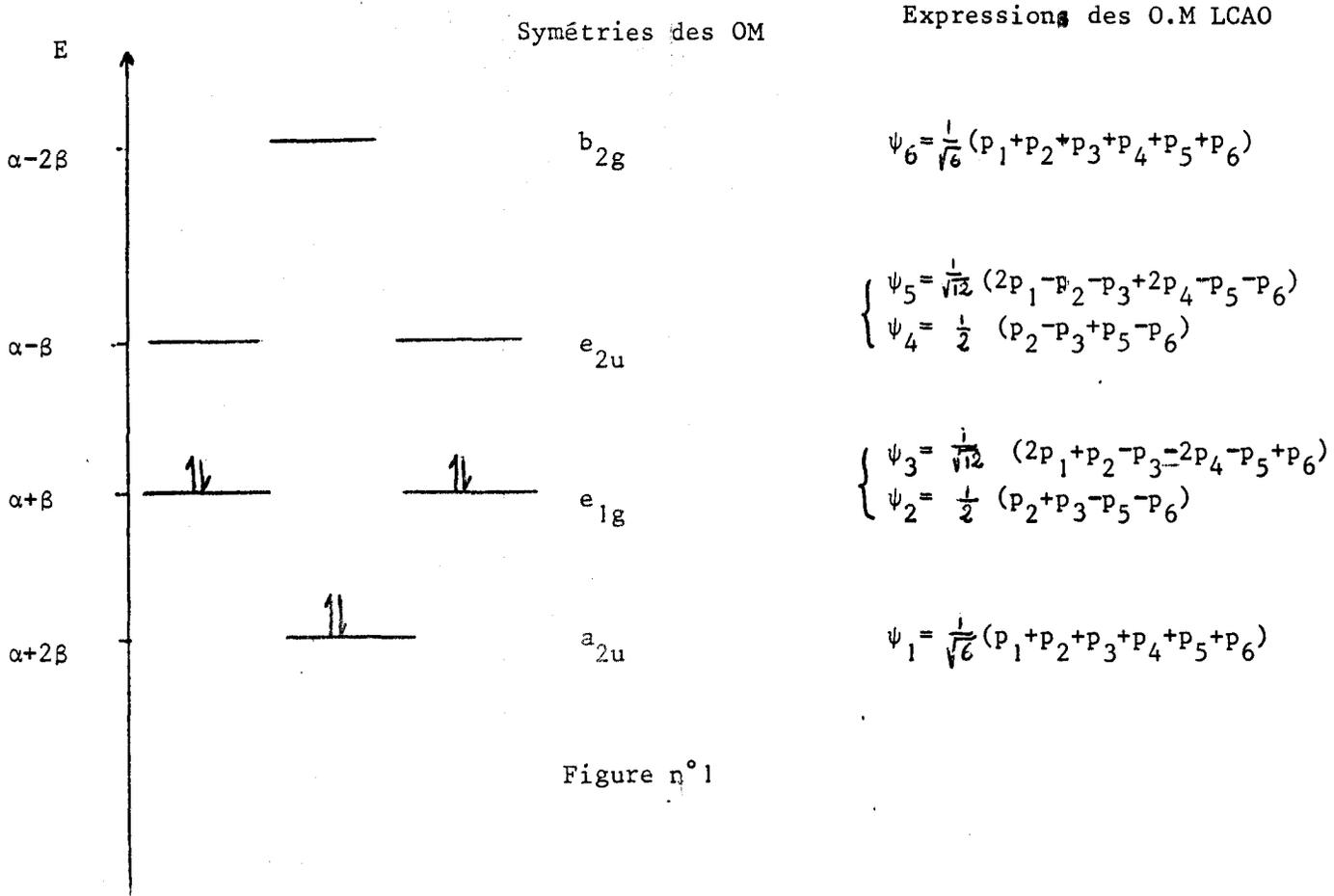


Figure n°1

L'état électronique fondamental possède donc la configuration $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2$ dont la symétrie est donnée par le produit $(a_{2u})^2 (e_{1g})^2 (e_{1g})^2$ qui si on l'effectue dans le groupe D_{6h} , conduit à la classe totalement symétrique A_{1g} . Comme les orbitales sont complètement occupées, l'état fondamental sera donc un état singulet que l'on peut symboliser par ${}^1A_{1g}$.

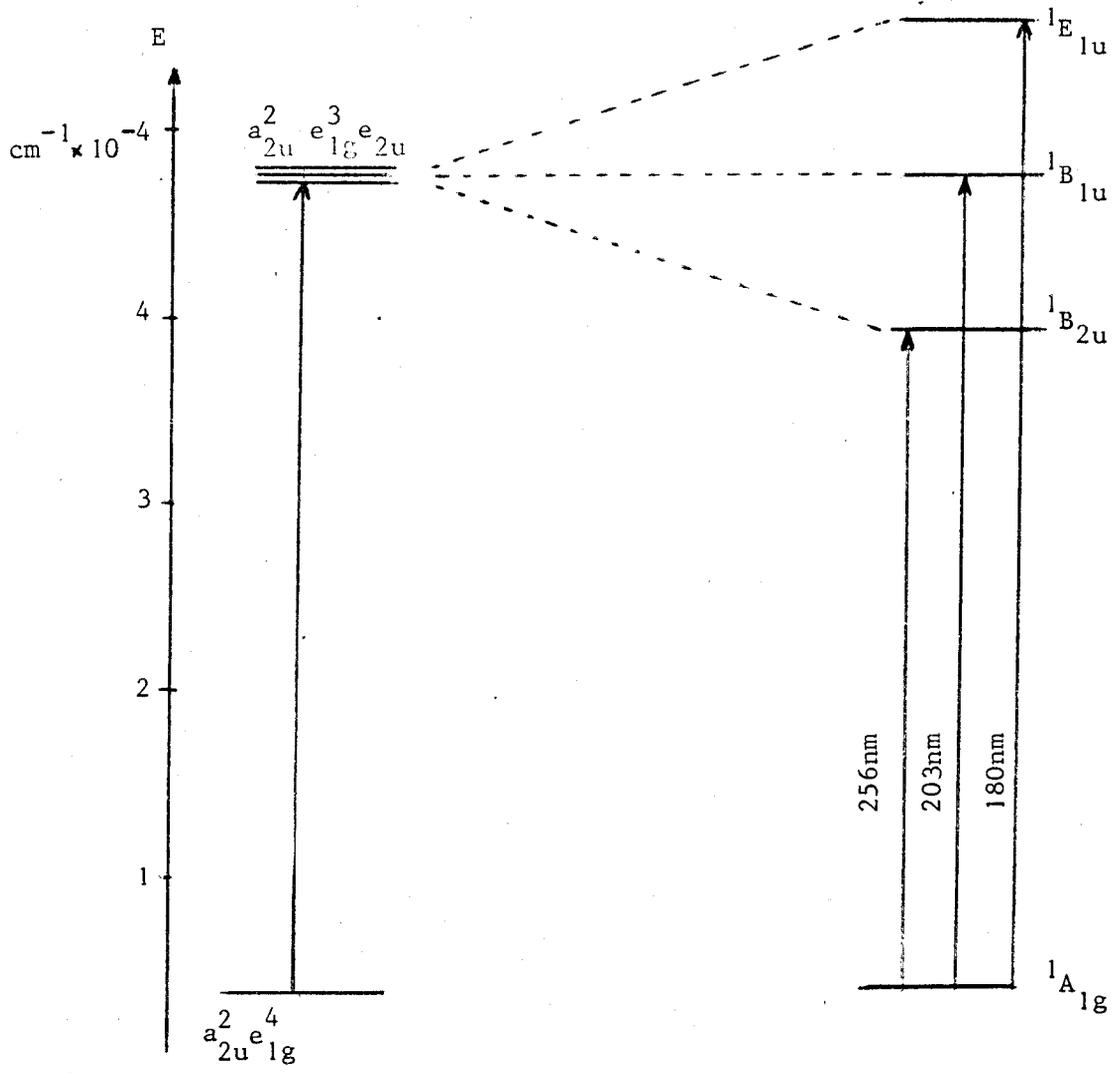
La promotion d'un électron d'une orbitale π de symétrie e_{1g} vers une orbitale π antiliante de symétrie e_{2u} conduit à quatre configurations possibles de l'état excité :

$$\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3 \psi_4, \quad \psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3 \psi_5, \quad \psi_1^2 \psi_2 \psi_3^2 \psi_4 \quad \text{et} \quad \psi_1^2 \psi_2 \psi_3^2 \psi_5$$

correspondant à la même représentation $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 e_{2u}$. Or la théorie des groupes montre qu'il s'agit là d'une représentation dite "réductible" qui, dans le groupe D_{6h} , peut être décomposée en 3 représentations "irréductibles" entrant dans les classes de symétrie B_{1u} , B_{2u} et E_{1u} .

Du fait des règles de sélection interdisant les transitions électroniques entre états de multiplicités différents, les trois états excités, ainsi obtenus, sont nécessairement des états singulets que l'on symbolise par ${}^1E_{1u}$, ${}^1B_{1u}$ et ${}^1B_{2u}$.

Expérimentalement, le spectre d'absorption du benzène présente bien trois bandes distinctes : une bande vers 180 nm (transition ${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) une bande à 203 nm (transition ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) et une bande à 256 nm appelée "bande secondaire" (transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) (voir schéma 2).



(a) Figure n°2 (b)

- a) dans l'approximation de HÜCKEL
- b) en tenant compte des répulsions électroniques

III-2 Etude de la transition $1B_{2u} \leftarrow 1A_{1g}$

D'après les règles de sélection (II-2) la transition $1B_{2u} \leftarrow 1A_{1g}$ est électroniquement interdite puisque les produits directs suivants appartiennent à des classes non totalement symétriques.

$$\Gamma_{\psi_{ei}} \times \Gamma_m \times \Gamma_{\psi_{ef}} = \Gamma_{\psi_{ei}} \times \Gamma_m \times \Gamma_{\psi_{ef}} = A_{1g} \times E_{1u} \times B_{2u} = E_{2g}$$

et $\Gamma_{\psi_{ei}} \times \Gamma_m \times \Gamma_{\psi_{ef}} = A_{1g} \times A_{2u} \times B_{2u} = B_{1g}$



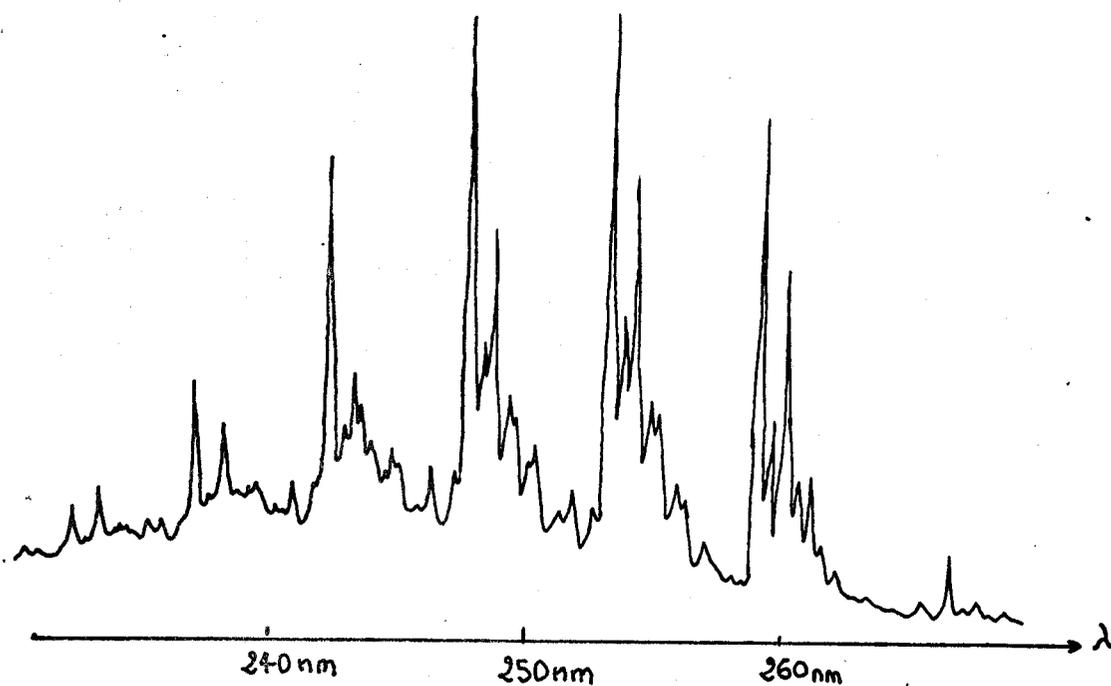


Figure n° 3

Spectre du benzène en phase vapeur

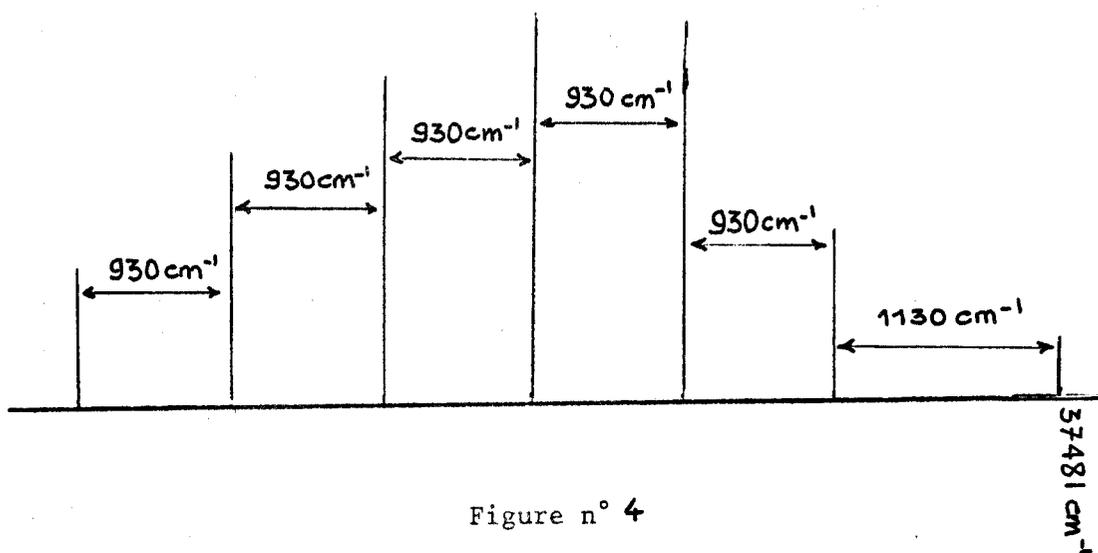


Figure n° 4

Schéma de la structure vibrationnelle de la bande secondaire du benzène

Pour que cette transition puisse apparaître par interactions vibrationnelles, il faut que la molécule de benzène possède des modes de vibration, dans l'état électronique fondamental et excité, telles que $(\Gamma_{vi} \times \Gamma_{vf})$ appartienne soit à la classe E_{2g} soit à la classe B_{1g} (voir II-3).

Expérimentalement la "bande secondaire" du benzène présente en phase vapeur une forte structure vibrationnelle (voir fig.1), faisant apparaître une progression principale de bandes de fréquence 930 cm^{-1} en ne tenant pas compte de l'anharmonicité (figure 4).

Les premières données obtenues par spectroscopie RAMAN et Infrarouge (2)(3) montrent qu'il ne peut s'agir que de la vibration totalement symétrique a_{1g} correspondant à un mouvement de respiration du cycle (fig n°6). Cette fréquence est de 995 cm^{-1} dans l'état fondamental ${}^1A_{1g}$ et de 925 cm^{-1} dans l'état électronique excité ${}^1B_{2u}$.

L'écart de fréquence de 1130 cm^{-1} (figure n°4) ne correspond à aucune vibration connue. Comme la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ ne peut être permise que grâce à une mode de vibration non totalement symétrique (e_{2g} ou b_{1g}) SPONER, NORDHEM, SKLAR et TELLER (4) ont émis l'hypothèse que cette levée d'interdiction était due au couplage d'une vibration non totalement symétrique intervenant avec un seul quantum ($V=1$) et de la vibration totalement symétrique a_{1g} dont les différents niveaux vibrationnels ($V=0,1,2,3\dots$) sont à l'origine de la séquence $\nu = 930 \text{ cm}^{-1}$.

En prenant le spectre UV du benzène dans l'hydrogène liquide (17°K) A. KRONENBERGER (5) a mis en évidence la bande o-o faiblement permise grâce aux effets du champ cristallin et éliminer les bandes chaudes en particulier la bande à 37481 cm^{-1} (la 1ère dans le spectre normal).

L'écart mesuré entre la bande 0-0 et sa voisine (la 2ème dans le spectre normal) est d'environ 520 cm^{-1} .

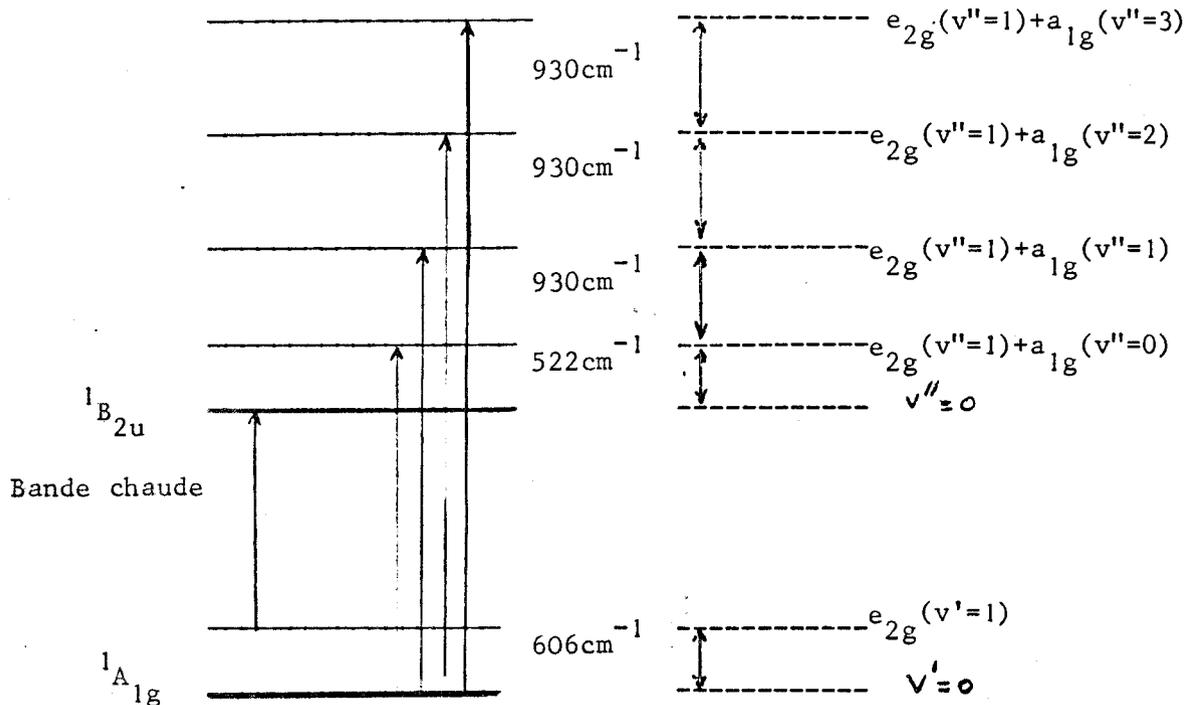
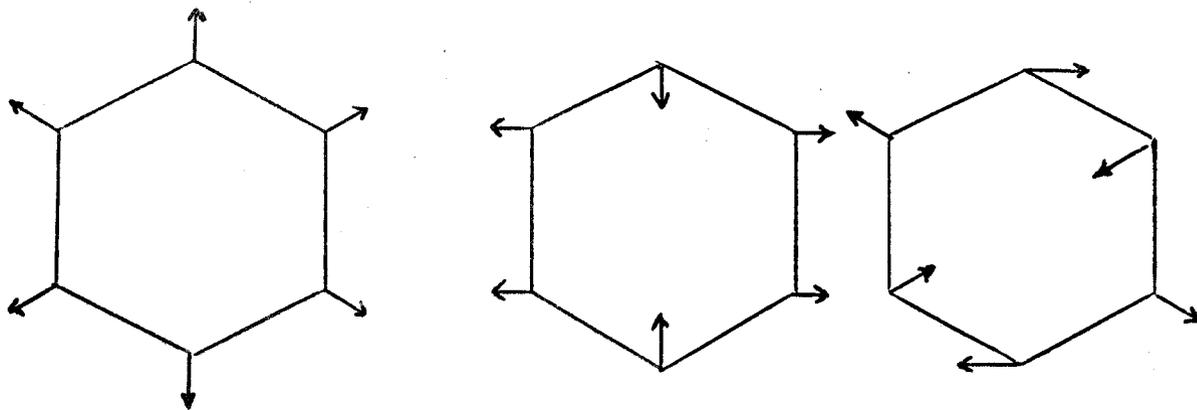


Figure n° 5

Schéma de la structure et de l'attribution vibrationnelle de bande secondaire du benzène



vibration totalement symétrique

a_{1g}

Etat excité ${}^1B_{2u}$ $\nu = 930 \text{ cm}^{-1}$

Etat fondamental ${}^1A_{1g}$ $\nu = 995 \text{ cm}^{-1}$

vibration non totalement symétrique

e_{2g}

Etat ${}^1B_{2u}$ $\nu = 522 \text{ cm}^{-1}$

Etat ${}^1A_{1g}$ $\nu = 606 \text{ cm}^{-1}$

Figure n° 6

D'après H.A. SZYMANSKI " Interpreted infrared spectra " vol.1

PLENUM PRESS , NEW YORK , 1964



La connaissance ultérieure des modes de vibration du benzène (6) a permis de déterminer qu'il s'agissait de la vibration de respiration non totalement symétrique ν_{18} de symétrie e_{2g} (figure n°6) dont la fréquence est de 522 cm^{-1} dans l'état excité ${}^1B_{2u}$ et de 608 cm^{-1} dans l'état fondamental ${}^1A_{1g}$. L'écart de 1130 cm^{-1} entre les deux premières bandes du spectre UV correspond donc à la somme $(522 + 608)$ qui est la différence de fréquence entre la bande chaude $(0-1)_{e_{2g}}$ et la bande $(1-0)_{e_{2g}}$ au cours de la même transition électronique ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$. La détermination d'une vibration e_{2g} est en accord avec les prévisions théoriques.

Dans le spectre UV du benzène en phase vapeur beaucoup d'autres systèmes de bandes apparaissent (fig n°3) : celles-ci sont soit des bandes chaudes soit des systèmes issus de couplage entre vibrations pouvant également intervenir dans la levée d'interdiction. Beaucoup d'auteurs (7) (8) se sont penchés sur leurs attributions vibrationnelles. Comme ces bandes sont moins intenses que la progression principale et qu'elles affectent peu les spectres en solution, nous assimilerons l'origine de la "bande secondaire" du benzène à une perturbation de la fonction d'onde électronique par un quantum de la vibration non totalement symétrique e_{2g} . Nous attribuerons la structure à une progression de bandes correspondant aux niveaux d'excitation $(V=0,1,2,3,\dots)$ de la vibration totalement symétrique de respiration.

En conclusion, le système vibrationnel précédemment décrit sera désormais appelé "sous-système A" ou "système interdit" et est caractéristique du noyau benzénique non perturbé.

IV - STRUCTURE DE LA "BANDE SECONDAIRE" DANS LES DERIVES BENZENIQUES

IV-1 Origine de la levée d'interdiction de la transition :

Dans le cas des dérivés benzéniques, la symétrie du nuage π n'est plus exactement D_{6h} du fait des perturbations électroniques du (ou des) substituant(s).

Prenons le cas simple des dérivés monosubstitués du benzène dans lesquels les perturbations s'exercent suivant un axe (fig. 7)

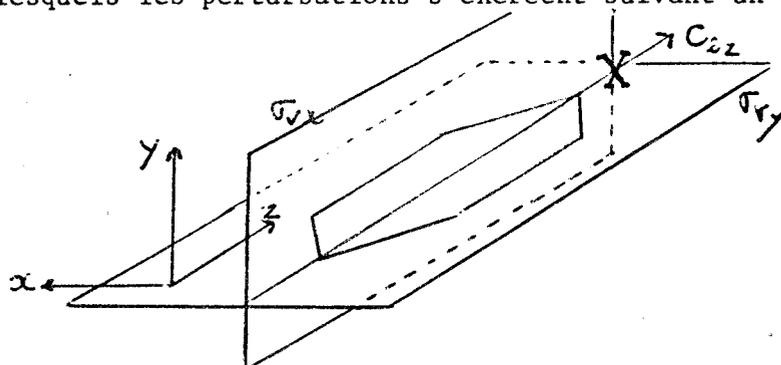


Figure n° 7

Dans ces conditions le nuage π perd sa symétrie D_{6h} au profit d'une symétrie plus basse C_{2v} . Les calculs relatifs aux règles de sélection purement électroniques devant désormais s'effectuer strictement dans le groupe C_{2v} , montrent que la transition devenue ${}^1B_1 \leftarrow {}^1A_1$ est électriquement permise (voir tableau n° 1).

Représentations irréductibles et produits directs	Symétrie dans D_{6h}	Symétrie dans C_{2v}
$\Gamma_{\psi_{ei}}$	A_{1g}	A_1
$\Gamma_{\psi_{ef}}$	B_{2u}	B_1
Γ_{Mx}	E_{2u}	B_1
Γ_{My}	E_{2u}	B_2
Γ_{Mz}	A_{2u}	A_1
$\Gamma_{\psi_{ei}} \times \Gamma_{Mx} \times \Gamma_{\psi_{ef}}$	E_{2g}	A_1
$\Gamma_{\psi_{ei}} \times \Gamma_{My} \times \Gamma_{\psi_{ef}}$	E_{2g}	A_2
$\Gamma_{\psi_{ei}} \times \Gamma_{Mz} \times \Gamma_{\psi_{ef}}$	B_{1g}	B_1

Tableau n° 1

IV - 2 Origine de la structure vibrationnelle

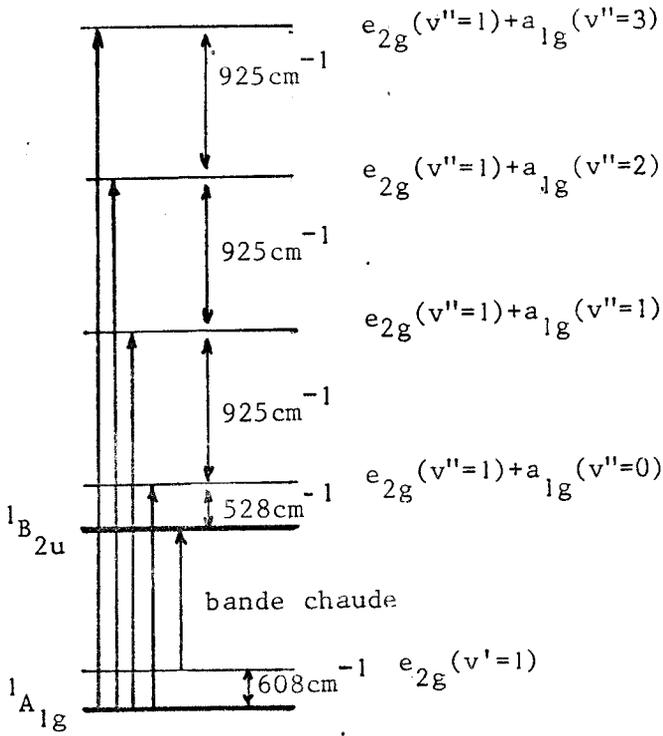
Le léger abaissement de symétrie du nuage π sous l'effet des interactions électroniques permet donc de lever l'interdiction de la transition.

Dans la mesure où les interactions entre noyau et substituant restent faibles (c'est notre cas), 2 mécanismes de perturbation de la fonction d'onde électronique peuvent se superposer (9).

a) En supposant que la symétrie du nuage π reste D_{6h} comme dans le benzène, la perturbation peut se faire par excitation d'un nombre impair de vibrations non totalement symétrique (voir III-2) et dont le produit de symétrie contient la représentation nécessaire pour lever l'interdiction de la transition ${}^1B_{2u} \longleftarrow {}^1A_{1g}$. En d'autres termes on retrouve en partie le système de bande (système A) caractéristique du benzène.

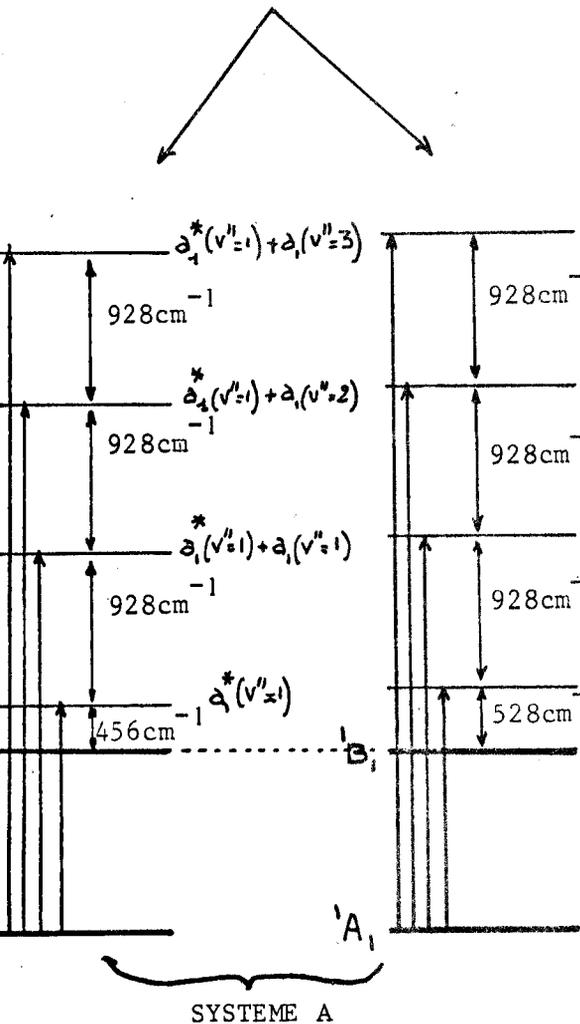
b) En considérant que la symétrie des charges du noyau aromatique est désormais C_{2v} , la transition permise ${}^1B_1 \longleftarrow {}^1A_1$ possède une structure issue de vibrations totalement symétrique a_1 . L'expérience montre que la progression principale a pour origine la bande 0-0 suivie d'une séquence d'environ 930 cm^{-1} qui correspond aux différents niveaux ($V=0,1,2 \dots$) dans l'état excité 1B_1 de la vibration totalement symétrique de respiration du cycle. Cette progression est souvent appelé "système permis" ou système B.

Grâce aux résultats obtenus en spectroscopie RAMAN (10), en fluorescence (11), certains auteurs (12) (13) (14) se sont intéressés à l'attribution vibrationnelle des progressions apparaissant dans la "bande secondaire" de quelques dérivés monosubstitués du benzène. Les spectres d'émission et d'absorption en phase vapeur de ces composés font apparaître d'autres progressions de bandes mais comme dans le cas du benzène, ces systèmes sont de faibles intensités et sont peu visible dans les spectres U.V. en solution.



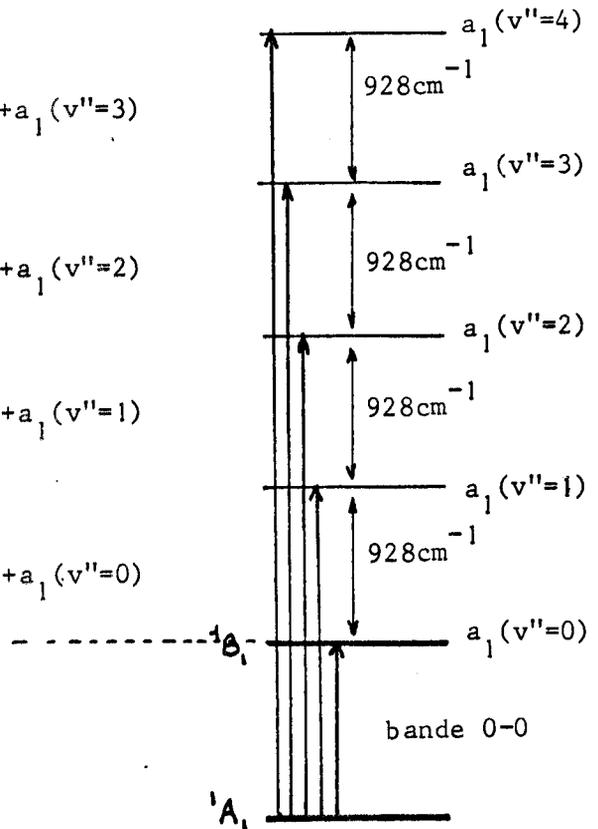
BENZENE

FIGURE N° 8



SYSTEME A

TOLUENE



SYSTEME B



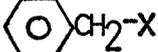
(*) permet de distinguer 2 vibrations

Dans la suite de cette étude nous assimilerons donc la "bande secondaire" dans les dérivés benzéniques comme la superposition du système A (ou système interdit) et du système B (système permis). Le schéma n° 8 relatif au toluène (ΦCH_3) permet d'illustrer l'origine et la structure de la bande secondaire dans les dérivés du benzène.

Quelque soit le composé benzénique étudié, nous supposons que l'intensité du sous-système A reste constante malgré les phénomènes d'élargissement qu'il pourra subir. Par contre, le sous système B verra son intensité varier selon la force de la perturbation exercée au niveau du nuage π . En d'autres termes l'intensité du sous système B sera caractéristique du degré d'interaction entre noyau et substituant.

Nous pouvons préciser dès à présent que nous avons assimilé le sous système A au spectre de la bande secondaire du benzène et le sous système B à celui du fluorobenzène. Cette attribution sera plus amplement justifiée au chap. IV lors de la recombinaison de spectres expérimentaux de la tétraline.

C H A P I T R E I I

INFLUENCE DU CARACTÈRE ÉLECTROATTRACTEUR DE DIFFÉRENTS AUXOCHROMES
X SUR LA BANDE SECONDAIRE DANS LES COMPOSÉS DU TYPE 

II - 1 INTRODUCTION :

Si un auxochrome, situé en β par rapport au cycle benzénique, possède un caractère électroattracteur, il peut annuler en partie ou en totalité la perturbation due aux effets électrodonneur et hyperconjugatif du méthylène α . L'importance de cette annihilation est fonction de la force électroattractrice de l'auxochrome. Sur ces bases, il est possible d'évaluer le pouvoir électroattracteur du centre perturbateur en β au vu de l'intensité du sous système B puisque ce dernier est caractéristique du degré d'interaction noyau \longleftrightarrow subsistant (chap. n° I-IV). La simple mesure par ϵ de l'intensité de la bande o-o suffit en général à rendre compte de ce phénomène dans la mesure où celle-ci n'est pas sujette à un recouvrement trop important avec le reste du spectre.

Dans cette étude nous nous intéresserons à des composés benzyl-iques du type $\Phi\text{-CH}_2\text{-X}$ où X est soit un groupement fonctionnel (C=O , CO_2H , $\text{C}\equiv\text{N}$, OH , NH_2) soit un hétéroatome (Cl , Br , F , I). Chaque spectre est pris dans des milieux différents : cyclohexane, CH_3OH et $(\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+)$.

Nous n'avons pas pris en considération ici le cas de H_2O et $(\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+)$; En effet, ce solvant ne nous permet pas de faire une étude comparative entre les spectres de chaque composé du fait de la trop grande différence de comportement de ces produits dans l'eau :

- soit ils sont insolubles comme les dérivés halogénés et les alcoylbenzènes ce qui rend les mesures quantitatives impossibles.

- soit ils sont solubles et ils sont alors sujet à des interactions soluté-solvant dont la complexité nécessite une étude particulière (cf. Chap. III).

Les résultats des mesures spectroscopiques ont été consignés dans le tableau n° 2

II - 2 : HYPOTHESES D'INTERPRETATION

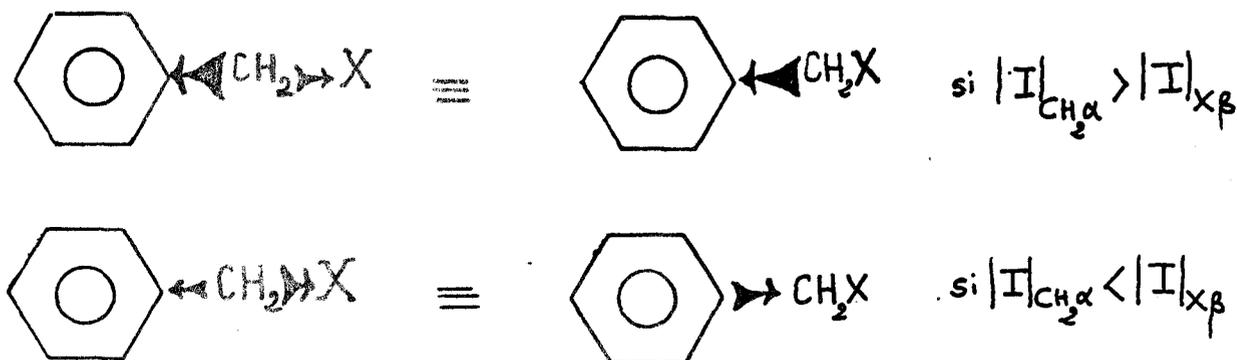
Le but de ce chapitre est d'évaluer l'influence que peut exercer un auxochrome situé en β sur le chromophore benzénique en nous servant des valeurs de l'intensité du sous système B (en fait ϵ_{00}). Il convient donc d'établir une corrélation entre l'évolution de l'intensité de B et le pouvoir électroattracteur de l'auxochrome. Nous distinguons les 3 possibilités d'interaction suivantes :

- Si, en valeur absolue, l'auxochrome en β possède un pouvoir électroattracteur inférieur au caractère électrodonneur et hyperconjugatif du méthylène α , la perturbation, résultant de ces 2 effets antagonistes, sera toujours le fait du $\text{CH}_2\alpha$ mais l'influence de ce dernier sera diminué d'autant. Au niveau de la bande secondaire cela doit se traduire, dans un premier temps du moins, par une diminution de l'intensité du sous système B.

- Si désormais le pouvoir électroattracteur du centre en β permet d'annuler exactement l'effet du $\text{CH}_2\alpha$, plus aucune perturbation ne doit alors s'exercer sur le nuage π qui retrouve ainsi sa symétrie D_{6h} . Pour un tel composé, nous devons observer la disparition complète du sous système B et la bande secondaire doit être analogue à celle du benzène (sous système A).

- Le dernier cas à traiter est la possibilité pour l'auxochrome de posséder un pouvoir électroattracteur non seulement capable d'annuler l'effet du $\text{CH}_2\alpha$ mais d'exercer à son tour une influence résiduelle sur le chromophore par delà le méthylène. Cela doit se traduire par une réapparition du sous système B au niveau de la bande secondaire et par une augmentation de l'intensité de ce dernier en fonction du caractère électroattracteur croissant de l'auxochrome.

La composition des effets électroniques de $\text{CH}_2\alpha$ et de l'auxochrome peut être illustrée par la figure n°9



où $|I|_{\text{CH}_2\alpha}$ est la valeur absolue de l'effet perturbateur (électro-donneur et hyperconjugatif) du $\text{CH}_2\alpha$

et $|I|_{x\beta}$ est la valeur absolue de l'effet électroattracteur de l'auxochrome en β .

La traduction de ce phénomène au niveau de la bande secondaire peut être représentée par une courbe semi-qualitative que nous appellerons CQ (figure n° 10) donnant l'évolution de l'intensité de la bande o-o (ϵ_{00}) en fonction de la perturbation $|I|_{x\beta}$.

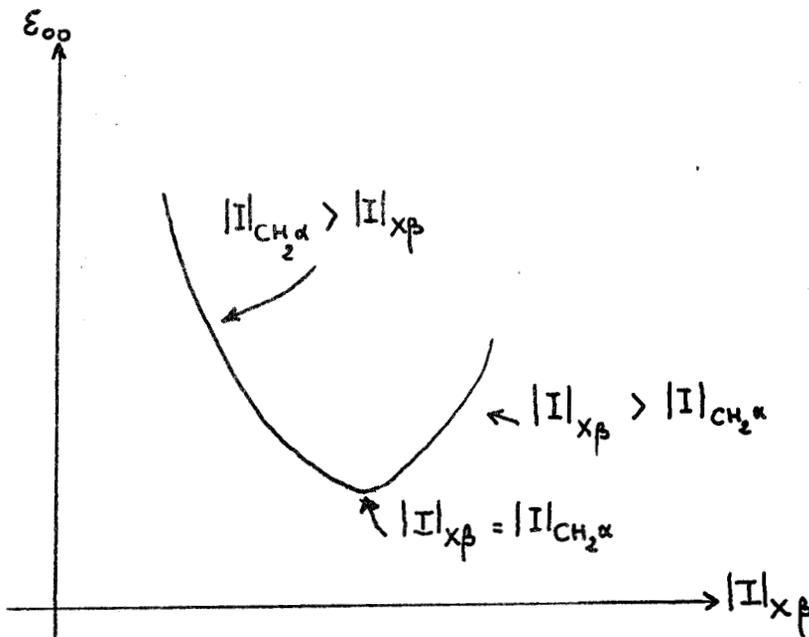


Figure n° 10.

Il convient de noter que cette courbe CQ reste qualitative du fait de la difficulté de trouver un paramètre caractéristique de la perturbation $|I|_{x\beta}$. En effet, les évaluations de $|I|_{x\beta}$ par des grandeurs physiques telles que les potentiels d'ionisations, les longueurs de liaisons $\text{C}_\alpha - \text{X}_\beta$ ou leurs énergies de dissociation, les électronégativités etc..., rendent compte uniquement

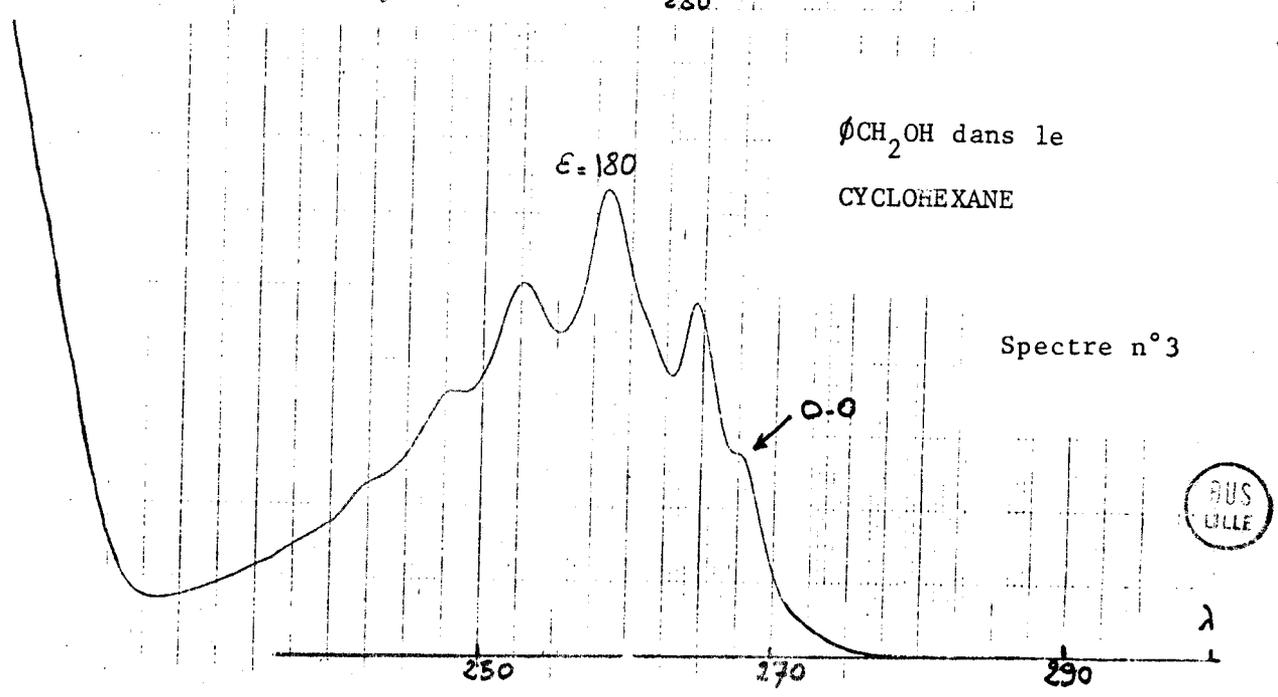
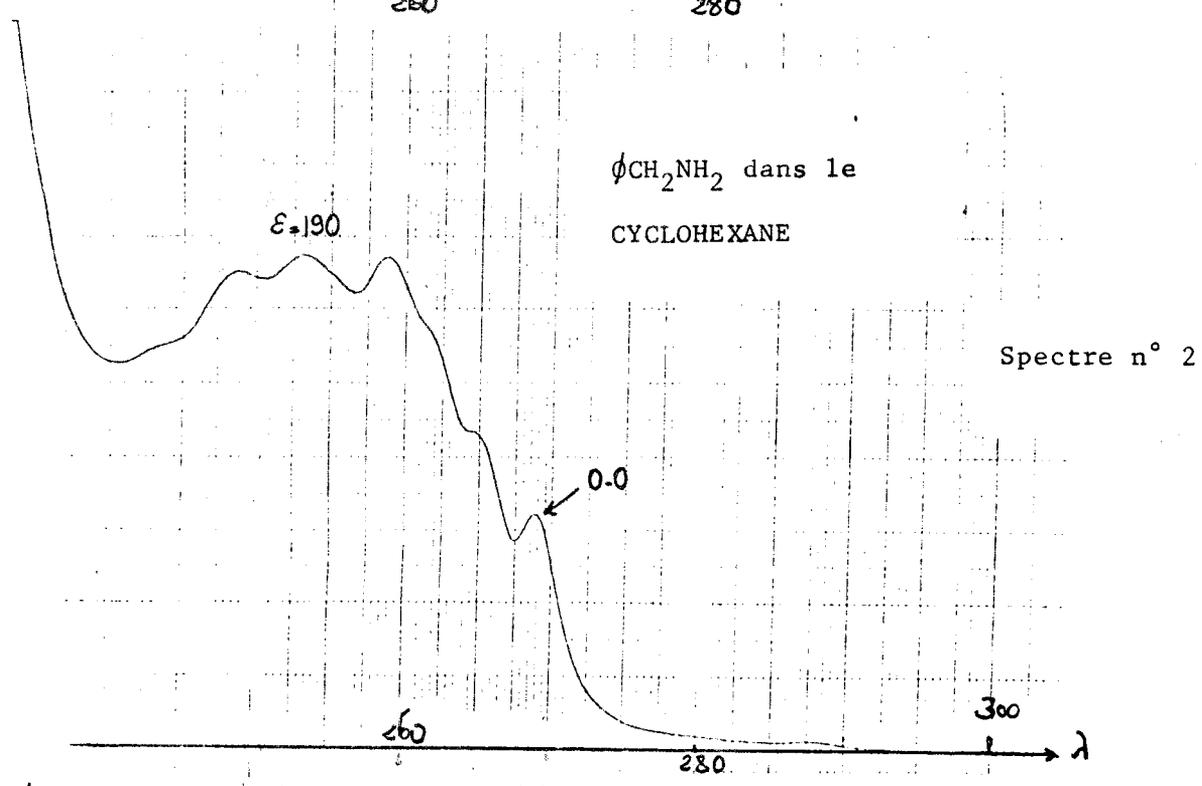
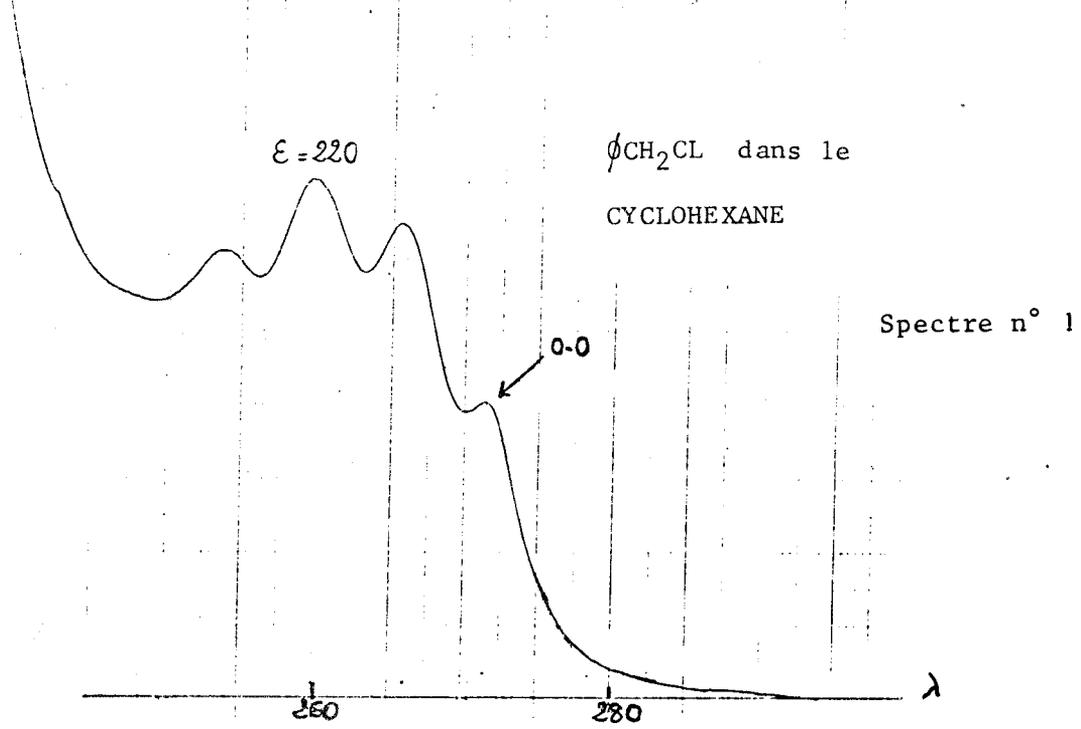
du caractère électroattracteur de l'auxochrome alors que d'autres types d'influence peuvent également intervenir. Ainsi dans la série des groupements fonctionnels étudiés, les systèmes insaturés ($C=O$, CO_2H , $C\equiv N$) peuvent donner lieu à des recouvrements à travers l'espace entre orbitales π de l'auxochrome et du chromophore benzénique ou à une hyperconjugaison des hydrogènes du $CH_2\alpha$ avec le centre insaturé. Ces interactions entrent tout comme l'effet électroattracteur, dans la notion de perturbation $(I)_{X\beta}$ mais ils sont difficilement évaluable par des grandeurs classiques. Ainsi pour ce type d'auxochromes, nous serons obligés d'utiliser la courbe C.Q.

Toutefois dans le cas des groupements $-NH_2$, $-OH$, $-Cl$, $-F$, $-CH_3$ pour lesquels nous ne supposons pas d'interactions autres que l'effet électroattracteur, nous utiliserons l'électronégativité de l'hétéroatome X selon PAULING comme représentation de la grandeur $(I)_{X\beta}$; cette grandeur est une bonne approximation du pouvoir électroattracteur de l'auxochrome dans la mesure où ce dernier n'est pas trop substitué.

II-3 : ETUDE DANS LE CYCLOHEXANE :

Le spectre de référence utilisé pour évaluer le caractère électroattracteur d'un auxochrome en β sera celui de l'éthylbenzène $\Phi-CH_2-CH_3$ dans lequel il n'existe pas a priori d'effets antagonistes à l'influence électrodonneur et hyperconjugative du $CH_2\alpha$. Pour ce composé, le sous système B est très apparent ($\epsilon_{00} = 215$) (15) et nous pouvons évaluer la perturbation due au groupement $-CH_3$ en β par l'électronégativité de l'atome de carbone selon PAULING $X_C = 2,5$.

En parcourant l'échelle des électronégativités dans le sens croissant, nous trouvons les atomes de chlore et d'azote pour lesquels nous avons $X_{Cl} = X_N = 3$. En accord avec nos hypothèses d'interprétation (Chap. II-2), nous observons bien une baisse de l'intensité du sous système B ($\epsilon_{00} = 110$) due à une augmentation du caractère électroattracteur des 2 auxochromes, ainsi qu'une certaine similitude entre les spectres de la benzylamine et du chlorure de benzyle (spectre n° 1 et spectre n° 2). Cependant les groupements $-NH_2$ et

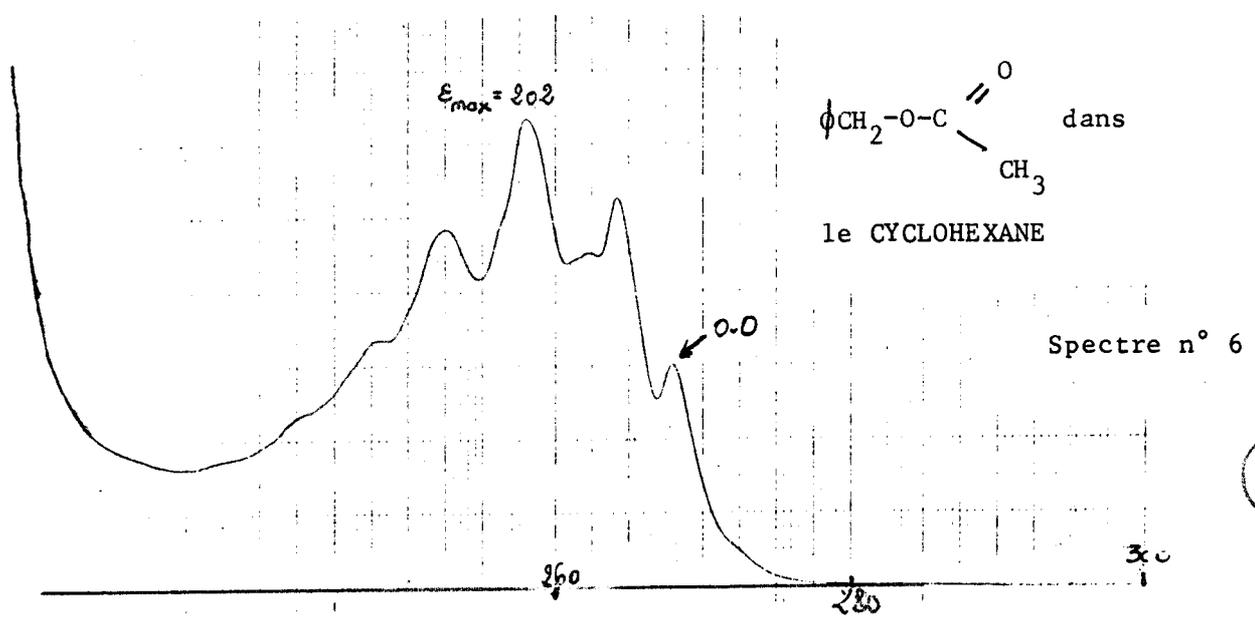
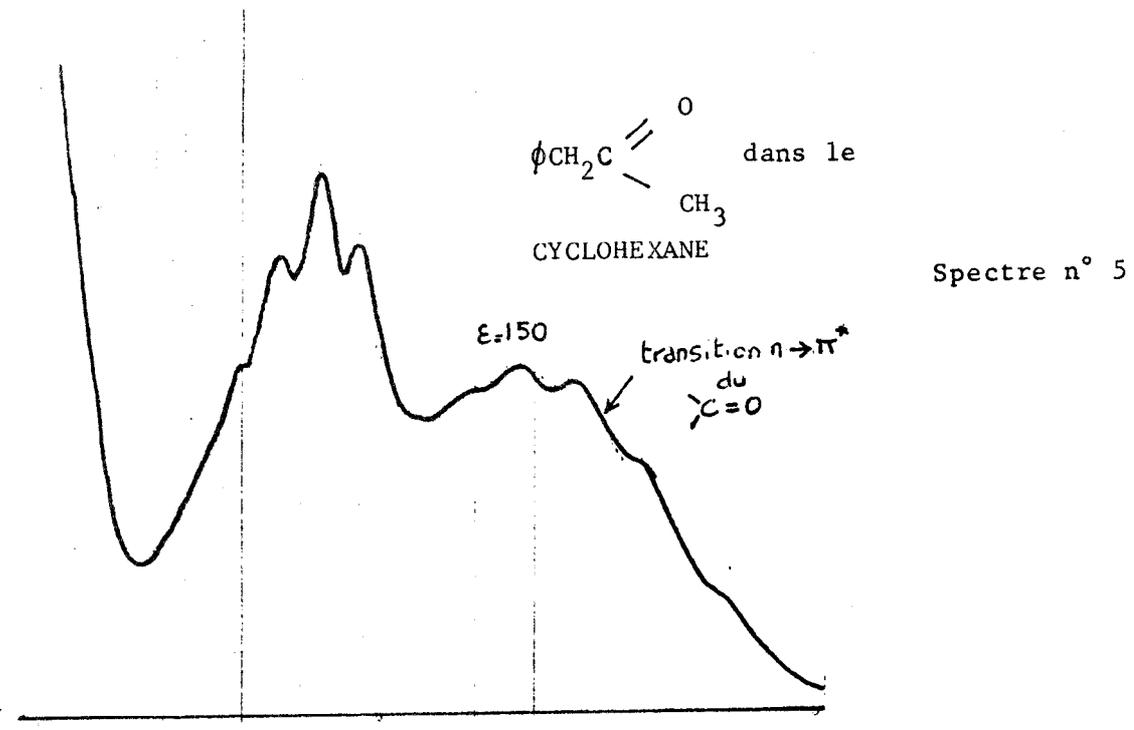
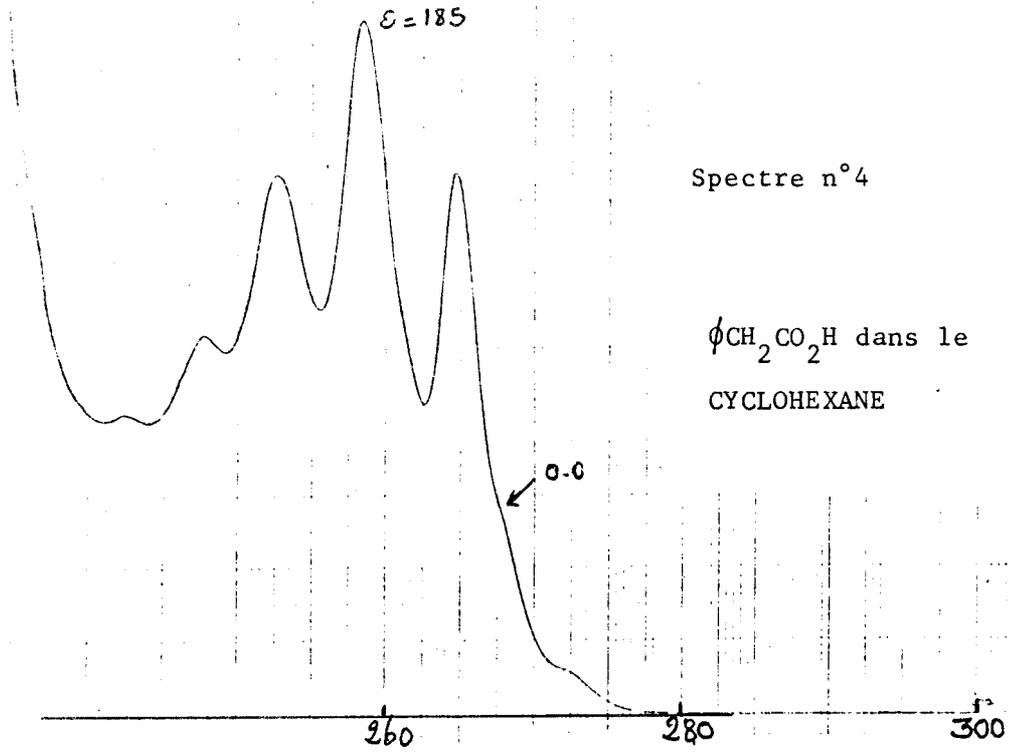


-Cl ne possèdent pas un pouvoir électroattracteur suffisant pour annuler totalement l'effet du $\text{CH}_2\alpha$. Ce qui explique que le sous système B et la bande o-o apparaissent encore nettement dans les spectres de ces 2 composés.

En remontant toujours dans l'échelle des électronégativités, nous trouvons l'atome d'oxygène ($X_o = 3,5$) qui intervient dans deux auxochromes de la série étudiée : le groupement hydroxyl -OH et le groupement acétate de méthyle - O - COCH_3 . Pour ces deux composés nous constatons une fois encore une diminution de l'intensité du sous système B ($\epsilon_{oo} = 80$ pour $\phi\text{CH}_2\text{-OH}$ et $\epsilon_{oo} = 97$ pour $\phi\text{CH}_2\text{-O-COCH}_3$). Néanmoins la différence sensible entre les deux spectres provient certainement du fait que si la valeur $X_o = 3,5$ est une bonne approximation du caractère électroattracteur du groupement -OH, il n'en est pas de même pour le groupement -O-COCH₃. En effet, dans la fonction acétate de méthyle, l'oxygène subit les fortes influences du carbonyle en α et du méthyle en β : il paraît dans ce cas difficile d'évaluer le caractère électroattracteur de -O-COCH₃ uniquement par la valeur X_o . Nous pouvons toutefois noter que la valeur $\epsilon_{oo} = 97$ pour $\phi\text{CH}_2\text{-OCOCH}_3$ laisse à penser que la fonction -O-COCH₃ possède un pouvoir électroattracteur inférieur à celui de la fonction OH ($\epsilon_{oo} = 80$).

La persistance du sous système B dans le spectre de l'alcool benzylique (spectre n°3) montre qu'avec le groupement -OH le minimum de la courbe CQ n'est pas encore atteint.

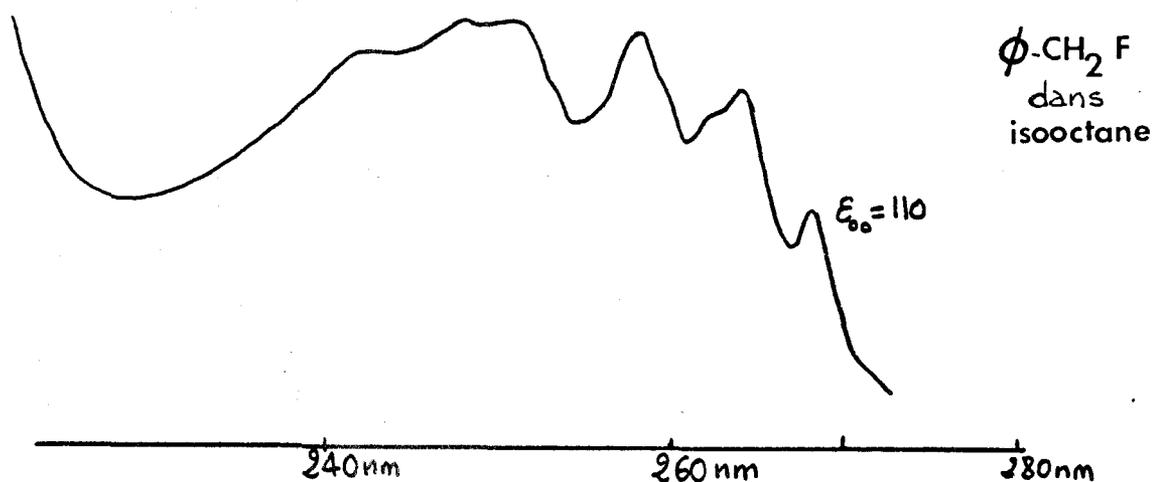
Avec le groupement carboxylique - CO_2H , nous possédons désormais un auxochrome capable d'annuler presque exactement l'effet du $\text{CH}_2\alpha$ puisque, pour l'acide phénylacétique, le sous système B a pratiquement disparu de la bande secondaire. Seul un léger épaulement aux grandes longueurs d'onde témoigne encore de la présence de la bande o-o (spectre n°4). Cette annihilation de l'effet perturbateur du méthylène par le groupement carboxylique permet un nuage π du chromophore benzénique de retrouver sa symétrie D_{6h} . Ceci est d'ailleurs confirmé par la similitude entre les spectres de la bande secondaire de l'acide phénylacétique et celle du benzène (sous système A). Seuls un déplacement bathochrome et un phénomène d'élargissement dus aux interactions solvant-auxochrome, permettent de les distinguer.



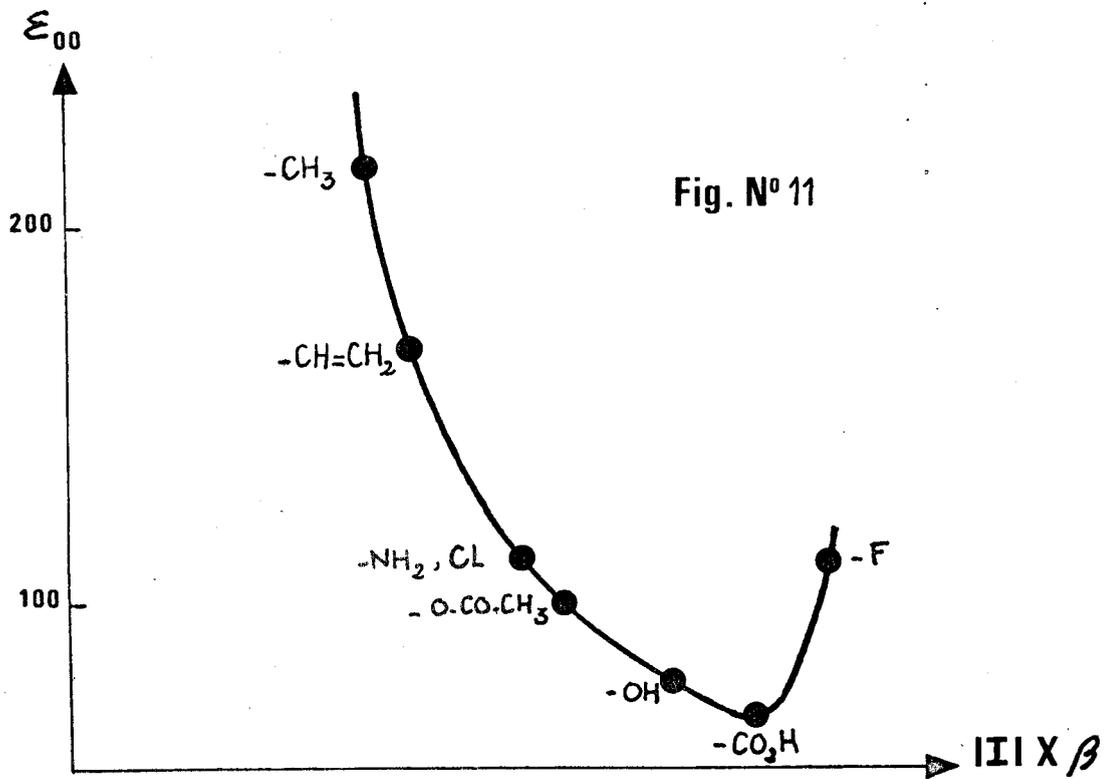
COMPOSES	CYCLOHEXANE		CH ₃ OH		CH ₃ OH + H ⁺	
	$\epsilon_{\text{max.}}$	ϵ_{oo}	$\epsilon_{\text{max.}}$	ϵ_{oo}	$\epsilon_{\text{max.}}$	ϵ_{oo}
$\phi\text{CH}_2\text{OH}$	180	80	182	86	182	86
$\phi\text{CH}_2\text{Cl}$	220	109	235	126	227	126
$\phi\text{CH}_2\text{NH}_2$	190	110	189	97	210	135
$\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	185	72	185	72	212	135
$\phi\text{CH}_2\text{CN}$	(*) INS	INS	179	62	179	62
$\phi\text{CH}_2\text{-O-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	202	97	205	109	205	109

Tableau N°2

(*) INS : Produit insoluble

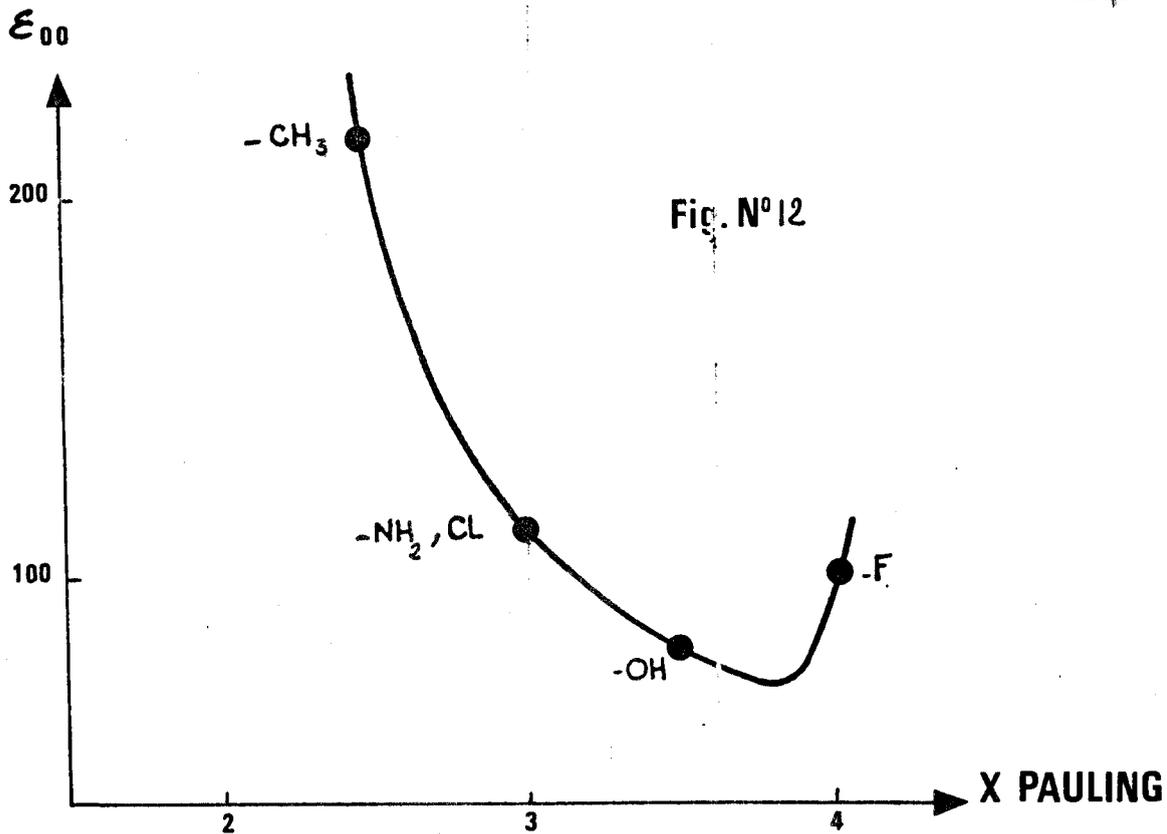
BUS
LILLE

(*) Spectre tiré de : "American Petroleum Institute R.F. 44" n°297.



Courbe CQ dans le cyclohexane

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible pour certains auxochromes d'évaluer l'influence $I_{X\beta}$ par l'électronégativité X selon PAULING de l'élément en β . Il est ainsi possible d'établir une courbe quantitative : $\epsilon_{00} = f(X)$. De la même manière que pour la courbe CQ, la valeur du minimum a été évoluée à partir du spectre du benzène : $\epsilon_{\text{mini}} = 70$



Courbe $\epsilon_{00} = f(X)$ dans le cyclohexane

L'évolution de l'intensité du sous système B semble également atteindre un minimum avec la fonction carbonyle $-C=O$. En effet, dans le cas de la benzylméthylcétone, la bande secondaire semble être réduite au simple sous système A. A l'inverse du précédent composé, nous ne pouvons plus déceler la présence encore possible de la bande $O-O$ puisqu'il y a un fort recouvrement aux grandes longueurs d'onde de la bande secondaire avec la transition $n \rightarrow \pi^*$ du $-C=O$ qui est très intense dans ce type de corps ($\epsilon_{n \rightarrow \pi^*} = 150$) (16). Nous pouvons en déduire que le groupement carbonyle, tout comme la fonction carboxylique, permet de restaurer la symétrie D_{6h} du nuage π . Cela se traduit, ici encore, par la possibilité de superposer les spectres de la bande secondaire de la benzylméthylcétone et du benzène, correction faite de la transition $n \rightarrow \pi^*$ sous jacente.

Il est à noter que pour les deux derniers composés, la simple considération du caractère électroattracteur des auxochromes $-CO_2H$ et $-CO$, ne suffit pas à expliquer le phénomène observé. En effet la littérature s'accorde à attribuer au groupement $-OH$ un pouvoir électroattracteur supérieur à ceux des fonctions CO_2H et CO . Sur la seule base des effets électroinductifs, on s'attendrait donc à une décroissance de l'intensité du sous système B plus faible pour la benzylméthylcétone et pour l'acide phénylacétique que pour l'alcool benzylique. Expérimentalement, nous observons le phénomène inverse.

En fait, lorsque l'auxochrome est un système insaturé, un autre type d'effet peut concourir à diminuer la perturbation que le $CH_2\alpha$ exerce sur le noyau aromatique : c'est la possibilité pour le méthylène α de partager son influence hyperconjugative entre le chromophore benzénique et le groupement fonctionnel insaturé. Bien que ROQUE (17) ait montré que dans le cas de certaines benzylcétone, l'hyperconjugaison se faisait préférentiellement avec le noyau benzénique, une baisse même légère de l'effet hyperconjugatif du $CH_2\alpha$ sur le nuage π aromatique permet d'expliquer le phénomène. Cette interprétation est d'ailleurs étayée par la diminution de l'intensité du système B lorsqu'on passe du *n* propylbenzène $\Phi-CH_2-C_2H_5$ ($\epsilon_{00} = 190$) (15) à l'allylbenzène $\Phi-CH_2-CH=CH_2$ ($\epsilon_{00} = 165$) (18). Dans ces deux composés, seule une différence entre effets hyperconjugatifs du $CH_2\alpha$ peut être invoquée puisque les caractères inductifs de $-C_2H_5$ et $-CH=CH_2$ diffèrent peu.

Bien que nous ne disposions pas du produit, il nous a paru intéressant de rechercher dans la littérature les données du spectre relatif au fluorure de benzyle $\Phi\text{-CH}_2\text{F}$ puisque l'atome de fluor peut être considéré comme l'auxochrome le plus électroattracteur de la série ($X_F=4$). En effet avec le fluor nous passons au seul groupement capable non seulement d'annuler l'influence du $\text{CH}_2\alpha$ mais encore d'exercer par delà le méthylène une perturbation résiduelle sur le chromophore benzénique. Le spectre de la bande secondaire (spectre n° 7) (19) nous montre bien une nette réapparition du sous système B ($\epsilon_{00}=110$). Il convient toutefois de prendre cette valeur avec précaution compte tenu de la pureté de l'échantillon utilisé (95%) : la valeur de ϵ_{00} est certainement plus faible correction faite de l'absorption sous jacente des impuretés apparentes dans le spectre proposé.

Dans ce solvant nous n'avons pu effectuer des mesures spectroscopiques pour les composés suivants :

- $\Phi\text{-CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ à cause de son insolubilité dans le cyclohexane.
- $\Phi\text{-CH}_2\text{I}$ et $\Phi\text{-CH}_2\text{Br}$ à cause du recouvrement total de la bande secondaire avec des transitions propres aux 2 halogènes (Cf II.4).

ELABORATION DES COURBES CQ ET $\epsilon_{00} = f(X)$

La courbe CQ (fig. n° 11) nous permet, malgré son caractère empirique, d'inclure tous les résultats obtenus et d'avoir une vue générale de l'évolution de l'intensité du système B en fonction du degré d'interaction entre le chromophore benzénique et chaque auxochrome β de la série.

Nous précisons que la détermination du minimum de la courbe CQ a été faite à partir de la valeur du coefficient d'extinction molaire ϵ mesurée sur la bande secondaire du benzène (sous système A) dans le cyclohexane et à la longueur d'onde où en moyenne apparaît la bande o-o : $\epsilon = 70$ à $\lambda = 270$ nm.

II - 4 : ETUDE DU COMPORTEMENT SPECTROSCOPIQUE DES DERIVES HALOGENES

La série des halogénures de benzyle présente un comportement spectroscopique particulier qui, dans le cas de bromure et de l'iodure, a rendu toute mesure impossible du fait du recouvrement total de la bande secondaire avec d'autres transitions : Ceci nous a donc amené à nous intéresser à la nature même de ces transitions pour lesquelles plusieurs attributions sont à priori possibles :

HYPOTHESE a) : Il peut s'agir d'une bande de transfert de charges due à la migration d'un électron libre de l'halogène vers une orbitale π^* antiliante du système benzénique.

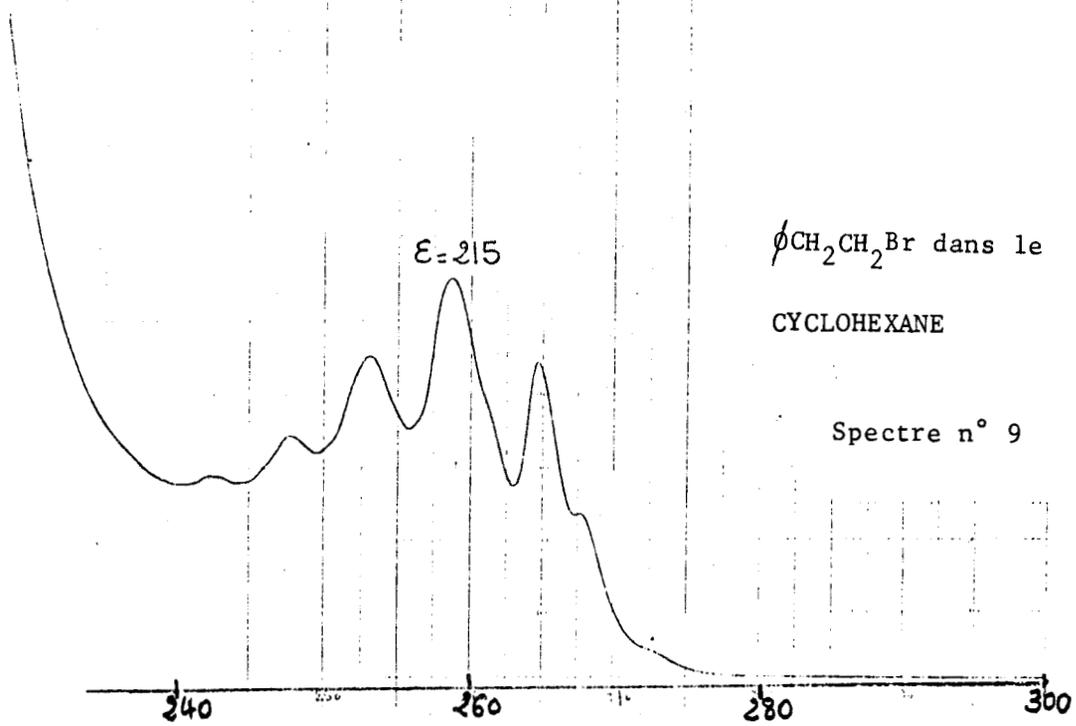
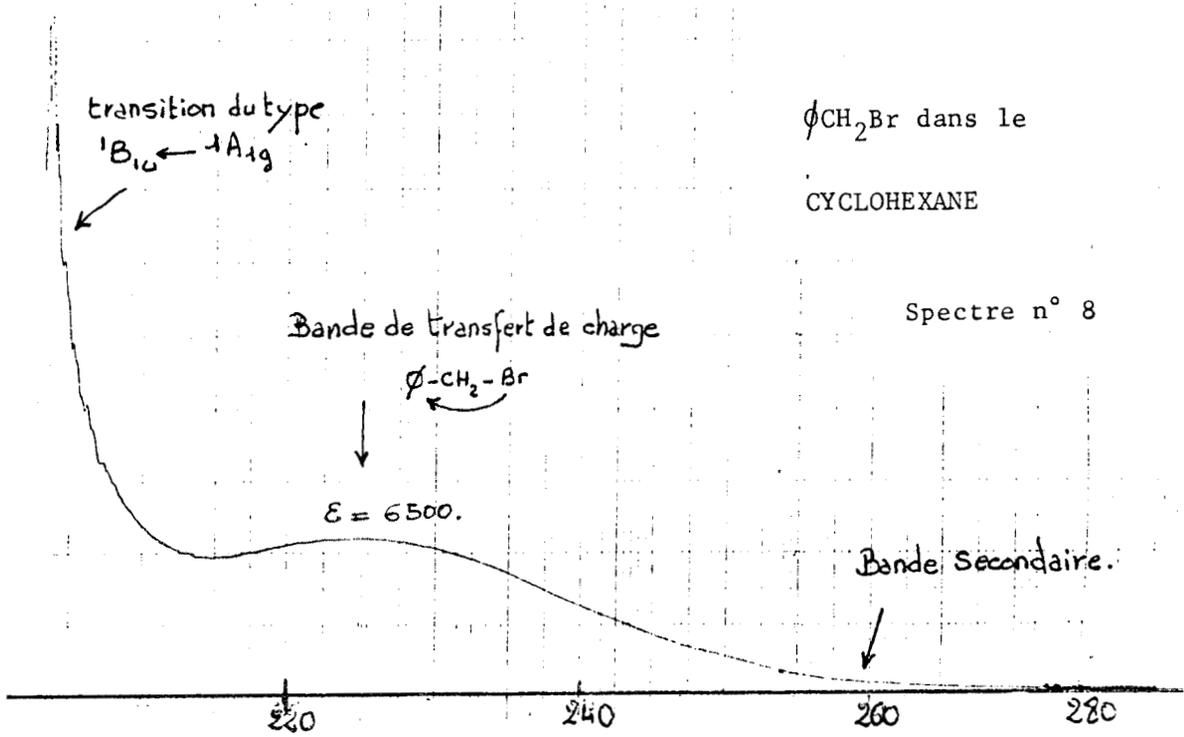
HYPOTHESE b) : Il peut également s'agir d'une transition intraatomique par excitation d'un électron de la couche externe de l'halogène vers une orbitale non occupée d'énergie supérieure.

HYPOTHESE c) : La formation de complexes du type $\Phi \text{CH}_2\text{X} \dots \Phi \text{CH}_2\text{X}$ peut également être à l'origine d'une transition de transfert de charges d'un e^- libre de l'halogène vers le système π mais son processus est différent de celui envisagé dans l'hypothèse a).

HYPOTHESE d) : La dégradation photochimique de ces dérivés peut conduire à la libération de Br_2 et d' I_2 qui absorbent par eux mêmes dans le visible et dans le domaine spectral où nous travaillons. D'autre part leur complexation avec le noyau aromatique $\text{X}_2 \dots \Phi \text{CH}_2\text{X}$ peut également être à l'origine d'une transition de transfert de charges.

CAS DU BROMURE DE BENZYLE

Le spectre de $\Phi \text{CH}_2\text{Br}$ (spectre n° 8) révèle l'existence vers 225 nm d'une bande intense ($\epsilon = 6500$) responsable du recouvrement avec la bande secondaire. Nous pouvons à priori écarter l'hypothèse c) relative à la formation de complexes de transfert de charges du type $\Phi \text{CH}_2\text{BR} \dots \Phi \text{CH}_2\text{BR}$ qui est surtout spécifique des composés iodés.



Nous n'avons pas retenu l'hypothèse d) concernant la dégradation photochimique du bromure de benzyle. En effet, la coloration (brunissement) extrêmement lente de l'échantillon montre que cette décomposition du produit pour donner Br_2 , est négligeable compte tenu de nos conditions expérimentales (l'échantillon utilisé lors de la prise du spectre étant parfaitement incolore).

Le spectre de $\Phi\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ nous a permis d'opter pour l'hypothèse a) (voir spectre n° 9), puisque nous constatons que la transition à 225 nm disparaît avec l'éloignement du chromophore benzénique et de l'atome de brome et que la bande secondaire n'est plus sujette à un recouvrement. Seule une transition relative à un transfert de charges entre l'atome de brome et le système π peut être invoquée.

Notons que si l'hypothèse b) a été écartée dans la détermination de la bande à 225 nm, la transition correspondante se produit très certainement mais à de courtes longueurs d'onde ($\lambda \approx 200$ nm) et avec une intensité faible ($\epsilon = 160$) comme le montre l'absorption des composés $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$. (20.a)

CAS DE L'IODURE DE BENZYLE

Le problème est ici plus compliqué. D'une part le spectre de $\Phi\text{CH}_2\text{I}$ laisse à penser que plusieurs transitions interviennent et d'autre part nous ne pouvons, dans le cas de l'iode, écarter aucune des hypothèses précédemment énoncées.

En effet, le spectre de $\Phi\text{-CH}_2\text{I}$ révèle outre une bande d'absorption intense vers 236 nm ($\epsilon = 5500$) analogue à celle observée vers 225 nm pour $\Phi\text{CH}_2\text{Br}$, un "continuum" d'absorption allant jusqu'à 340 nm.

L'hypothèse a) relative à une transition de transfert de charges due à la migration d'un $\tilde{\epsilon}$ libre de l'iode vers le système π est certainement à l'origine de la bande à 236 nm. Cette même interprétation retenue pour la bande à 225 nm de $\Phi\text{CH}_2\text{Br}$, est d'autant plus valable ici puisque

les électrons libres de l'iode sont moins retenus que ceux du brome et donc plus aptes encore à participer à des transferts de charge. Le déplacement bathochrome observé en passant du dérivé bromé ($\lambda = 225$ nm) au dérivé iodé ($\lambda = 236$ nm) s'explique aisément par la différence entre les potentiels d'ionisation des deux halogènes.

Le recouvrement de la bande secondaire avec une transition (du type envisagé) à l'hypothèse b) est ici très probable puisque les composés alcoyles du type $R-CH_2I$ absorbent vers 260 nm avec une intensité non négligeable ($\epsilon = 500$). MULLIKEN (21) a attribué cette bande à une transition localisée sur l'atome d'iode et due à l'excitation d'un électron non liant 5p vers le niveau 6d.

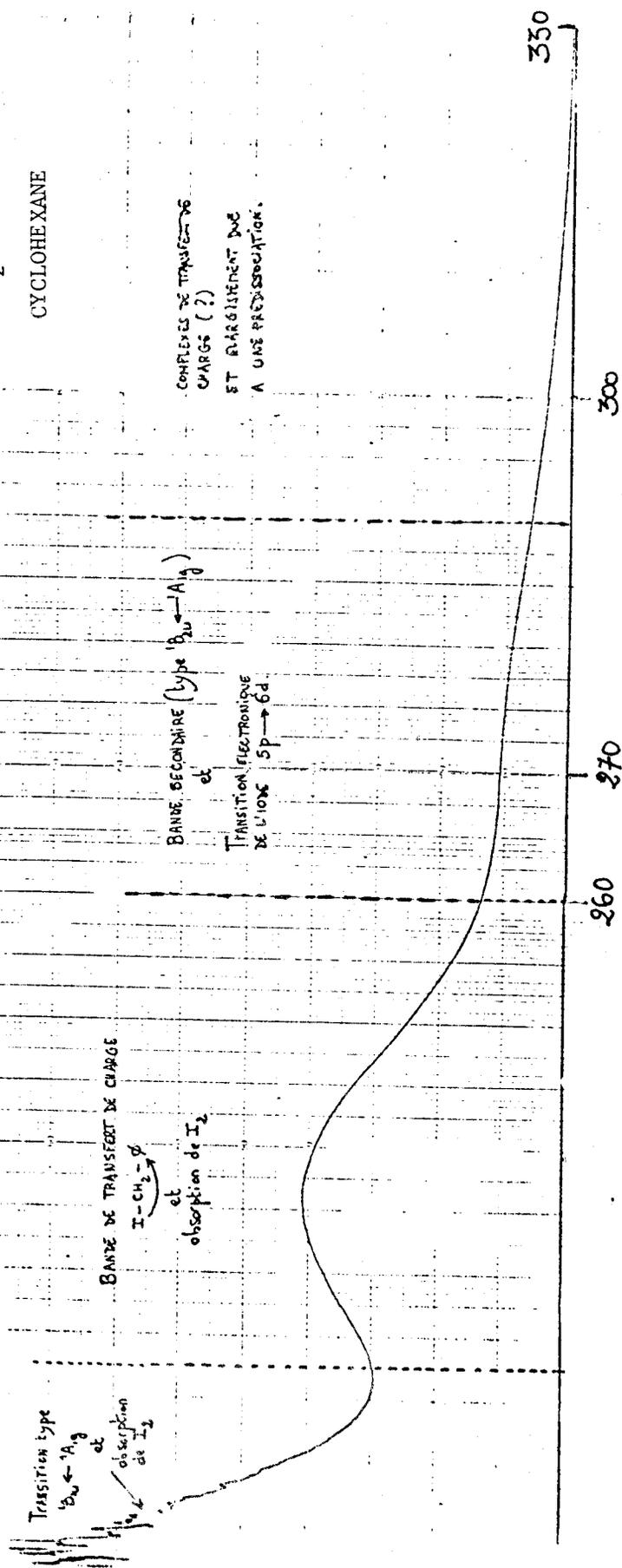
L'hypothèse c) concernant la formation de complexes du type $\phi CH_2I \dots \phi CH_2I$ est peu probable car elle s'appuie uniquement sur le fort pouvoir complexant de l'iode avec les systèmes insaturés en particulier. Néanmoins l'existence de tels complexes pourrait expliquer dans une certaine mesure, le "continuum" d'absorption aux grandes longueurs d'onde puisque c'est dans le domaine spectral (280-300 nm) qu'absorbe le complexe de transfert de charge I_2 -Benzène (22).

La formation d'iode issu de la dégradation photochimique de OCH_2I (hypothèse d) est très probable. En effet cette décomposition peut être à l'origine des fortes modifications du spectre de ϕCH_2I au cours du temps. L'iode présente une courbe d'absorption qui commence vers 300 nm pour croître régulièrement vers l'U.V. lointain. On peut ainsi expliquer que le spectre de ϕCH_2I soit de plus en plus submergé par l'absorption de l'iode en formation.

Cette interprétation peut être d'ailleurs étayée par l'hypothèse émise par PRICE (23) selon laquelle une prédissociation caractérisée par la coupure de la liaison C-I, est responsable du "continuum" d'absorption dans les spectres des composés alcoyles $R-CH_2I$ (20.b)

$\text{I-CH}_2\text{I}$ dans le

CYCLOHEXANE



Spectre n° 10

BUS
LILLE

II - 5 : ETUDE DANS LE METHANOL

A l'inverse du cyclohexane, le méthanol est un solvant polaire et donc susceptible d'interagir avec les molécules de soluté.

Dans le cas du cyclohexane, nous avons en fait implicitement négligé les interactions possibles entre le solvant et le soluté ce qui nous a permis, par exemple, d'évaluer la perturbation due à l'auxochrome par l'électronégativité de l'élément en β . Dans le méthanol cette approximation ne s'avère plus valable dans la mesure où la nature même du groupement fonctionnel peut être affectée par le milieu. Les effets de solvant sont en général très complexes et il est difficile au niveau d'un spectre d'absorption d'attribuer telle ou telle modification à un type d'interaction particulier. Nous pouvons, cependant, en théorie du moins, isoler les principaux effets.

Les molécules de solvant peuvent créer autour du centre β , une cage de solvation dont le volume et la rigidité dépendent de l'aptitude de l'auxochrome à former des liaisons du type hydrogène. Certaines modifications spectroscopiques quand on passe d'un solvant non polaire (cyclohexane) à un solvant polaire (méthanol) peuvent être dues d'une part à un changement des propriétés physiques de l'auxochrome et d'autre part à une perturbation de la cage de solvation sur le nuage π par effets de champ.

Les molécules de solvant peuvent aussi interagir avec le chromophore benzénique par effets du type dipole-dipole. BASU (24) a montré que ce genre d'interaction était surtout visible dans le cas de la transition

$${}^1B_{2u} \longleftarrow {}^1A_{1g}$$

du benzène puisque cela a pour effet de distordre le nuage π et donc de lever partiellement l'interdiction de la transition. La perturbation au niveau du nuage π est d'autant plus grande que le solvant et le soluté sont polaires. Ainsi dans le cas des composés benzéniques étudiés qui sont des dipôles permanents, cela doit se traduire par une augmentation de l'intensité du sous-système B.

Hormis le cas où l'auxochrome en β est très sensible au milieu (ex, groupement, amine, carboxylique, amino-acide ...), les modifications spectroscopiques dues aux types d'interaction précédemment cités sont faibles comparées aux déplacements entre systèmes vibrationnels. En effet la formation d'une cage de solvant autour du chromophore benzénique a pour effet de comprimer le cycle aromatique ("Packing strain effect") et donc de modifier éventuellement les fréquences de vibration. Comme l'écart de fréquence entre le sous-système A et le sous-système B correspond à un quantum de la vibration e_{2g} (voir chap. I.4.2), le passage d'un solvant apolaire à un solvant polaire provoque un déplacement des deux sous-systèmes l'un par rapport à l'autre. Comme la structure vibrationnelle de la bande secondaire résulte de la composition de ces deux systèmes, une variation même légère des fréquences de vibration peut occasionner de fortes modifications spectroscopiques. On voit donc que désormais l'évaluation de l'intensité du sous-système B par la valeur ϵ_{00} est à faire avec précaution puisqu'une variation de ϵ_{00} peut être le simple fait d'un changement de fréquences et non plus d'une modification de l'intensité du sous système B.

Le dernier facteur relatif aux modifications spectroscopiques lors du passage d'un solvant non polaire à un solvant polaire est la perte de structure. Ce phénomène est encore à rapprocher de l'effet de compression exercé par la cage de solvatation qui a une géométrie analogue à celle de l'état électronique fondamental ; la transition électronique vers un état excité de symétrie différente, oblige la cage de solvatation à se réarranger. Pendant le temps de relaxation mis par la cage pour adopter sa nouvelle configuration les modes de vibration de la molécule sont fortement entravés d'où le phénomène d'élargissement des bandes.

Sur ces nouvelles bases, nous proposons ici une étude de l'influence des différents auxochromes en β sur l'absorption du chromophore benzénique en milieu méthanolique.

Comme les spectres des alcoylbenzènes, la bande secondaire de l'éthylbenzène (spectre de référence) semble peu affectée par ce changement de solvant. Tout au plus peut-on noter un léger élargissement des bandes dû à la perte de résolution inhérente au passage à un solvant polaire et également à un rapprochement des deux sous-systèmes A et B.

Avec l'atome de chlore comme groupement fonctionnel en β , compte-tenu de son caractère peu solvatant, nous nous attendons à de faibles interactions entre le solvant et l'auxochrome et les modifications susceptibles d'être observées seront donc le fait d'interactions entre le solvant et le nuage π . Nous constatons une augmentation de l'intensité de la bande 0-0 ($\epsilon_{00} = 126$ au lieu de $\epsilon_{00} = 109$ dans le cyclohexane) qui est due à une diminution sensible de l'écart de fréquence entre les systèmes A et B : $\lambda_{00} = 271,75$ nm dans le cyclohexane contre $\lambda_{00} = 271,25$ nm dans le méthanol. L'exemple du chlorure de benzyle est une illustration de la possibilité d'observer une augmentation de ϵ_{00} sans qu'il y ait pour autant une exaltation du sous-système B (Spectre n° 11).

Le groupement acétate de méthyle $-O-COCH_3$ est un auxochrome apte à former avec le solvant des liaisons de type hydrogène grâce aux doublets libres de l'oxygène en β , en particulier, une fraction de charge positive et par conséquent d'augmenter légèrement le pouvoir électroattracteur de l'oxygène. Alors que nous devrions, sur des bases, attendre une baisse de l'intensité du sous-système B, nous observons le contraire ($\epsilon_{00} = 109$ dans le méthanol au lieu de $\epsilon_{00} = 97$ dans le cyclohexane). Cette augmentation de ϵ_{00} peut s'expliquer par un rapprochement des deux sous-systèmes A et B ($\lambda_{00} = 268$ nm dans le cyclohexane contre $\lambda_{00} = 267,5$ nm dans le méthanol) ainsi que par une exaltation possible du système B due à une interaction par effet de champ entre le chromophore benzénique et la cage de solvant centrée sur l'oxygène β . (Spectre n° 12).

Du fait de son caractère basique, la fonction amine $-NH_2$ est très sensible au pouvoir solvatant du milieu. Nous pouvons donc prévoir une forte interaction entre le solvant et le groupement en β . Alors que pour l'auxochrome précédent, les effets de cage et les phénomènes de déplacement, avaient masqué la modification probable du caractère électro-attracteur de la fonction acétate, ici, par contre, l'augmentation du pouvoir électro-attracteur du groupement amino par solvataion est très visible sur le spectre. Nous observons en effet une diminution de l'intensité du système B ($\epsilon_{00} = 97$ dans le méthanol contre $\epsilon_{00} = 110$ dans le cyclohexane) malgré un fort déplacement hypsochrome de ce système par rapport à l'autre ($\lambda_{00} = 268,75$ nm dans le cyclohexane et $\lambda_{00} = 267,8$ nm dans le méthanol).
Spectre n° 13)

Avec le groupement hydroxyl-OH, nous pouvons faire la même observation qu'avec la fonction acétate. En effet alors que la solvataion de la fonction-OH tendrait à accroître le caractère électro-attracteur de l'auxochrome et devrait donc conduire à une baisse de l'intensité du sous-système B, l'effet de cage semble intervenir au point de provoquer le phénomène inverse puisque l'on passe de $\epsilon_{00} = 80$ dans le cyclohexane à $\epsilon_{00} = 86$ dans le méthanol. Les modifications des fréquences de vibrations peuvent également concourir à une exaltation de l'intensité de la bande O-O puisque l'on constate un léger rapprochement du système B vers le système A : $\lambda_{00} = 267,5$ nm dans le cyclohexane et $\lambda_{00} = 267,25$ nm dans le méthanol. (spectre n° 14).

La fonction carboxylique $-CO_2H$ correspondait dans le cyclohexane à un groupement capable d'annuler presque exactement l'influence du $CH_2\alpha$. Ce qui se traduisait par la disparition quasi-totale du sous-système B. Dans le méthanol au contraire nous n'avons plus exactement l'espèce $-CO_2H$ puisque dans ce solvant l'acide phénylacétique se dissocie partiellement suivant un équilibre $\phi CH_2CO_2H + CH_3OH \rightleftharpoons \phi CH_2CO_2^- + CH_3^+OH_2$. Nous pouvons considérer que dans le méthanol nous avons désormais l'espèce inter-

médiaire - $\text{CO}_2^{-\delta}$ (avec $\delta < 1$) compte tenu du caractère faiblement acide de $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ et de la faible basicité du méthanol. Cette dissociation partielle de la fonction a pour effet de diminuer le caractère électroattracteur de l'auxochrome, ce qui tendrait à faire augmenter le système B. On observe bien une réapparition du sous-système B en passant du cyclohexane au méthanol ($\epsilon_{\text{OO}} = 72$ dans CH_3OH) (spectre n° 15).

Le spectre dans le méthanol du cyanure de benzyle que nous n'avons pu étudier dans le cyclohexane à cause de son insolubilité, est analogue à celui de l'acide phénylacétique dans le même solvant (spectre n° 16). Malgré cette forte similitude ainsi que la faible valeur de l'intensité du système B ($\epsilon_{\text{OO}} = 62$), il est difficile d'en déduire qu'en milieu méthanolique, les groupements $-\text{C}\equiv\text{N}$ et $-\text{CO}_2\text{H}$ possèdent le même pouvoir électroattracteur. Il est en effet très possible que la fonction cyanure parvienne non seulement à annuler l'effet du $\text{CH}_2\alpha$ mais à exercer par delà le carbone en α une influence électroattractrice résiduelle : ce qui, dans ce solvant, placerait le point représentatif relatif au groupement $-\text{C}\equiv\text{N}$ sur la partie droite de la courbe CQ. On peut, tout au plus, conclure qu'en valeur absolue les perturbations exercées sur le nuage π par les groupements $-\text{CO}$ et $-\text{CO}_2\text{H}$ sont égales. Seul le spectre de $\phi\text{CH}_2\text{CN}$ dans le cyclohexane nous aurait permis de lever cette indétermination.

Dans le cyclohexane le point représentatif de la fonction carbonyle $-\text{CO}$ était situé au minimum de la courbe CQ. Le passage à un solvant polaire provoque la formation de liaisons de type hydrogène entre les molécules de solvant et les doublets libres de l'oxygène du carbonyle. La solvation de la fonction $-\text{CO}$ donne donc lieu à des modifications physiques du groupement dont les effets sont visibles sur le spectre d'absorption. Les effets de solvant et les modifications spectroscopiques qu'ils induisent peuvent être décomposés de la façon suivante :

A) La cage de solvatation autour de l'auxochrome provoque une compression de la fonction ce qui restreint fortement l'amplitude des vibrations de la liaison -C=O . Cela se traduit par une perte de structure de la transition $n \rightarrow \pi^*$ du carbonyle quand on passe du cyclohexane au méthanol.

B) La formation de liaisons du type hydrogène a pour effet d'abaisser le niveau énergétique des électrons n des doublets libres de l'oxygène. Or comme ce sont ces mêmes électrons qui sont responsables de la transition $n \rightarrow \pi^*$, cela doit se traduire par un déplacement hypsochrome (ou "blue shift") de la transition. C'est bien ce que l'on observe puisque pour le benzylméthylcétone, la transition $n \rightarrow \pi^*$ se déplace de $\lambda_{\text{max}} = 288,1 \text{ nm}$ dans le cyclohexane à $\lambda_{\text{max}} \approx 286 \text{ nm}$ dans le méthanol (16).

C) La participation des doublets libres de l'oxygène dans des liaisons avec les molécules de solvant conduit non seulement à accroître le caractère polaire de la liaison -CO et donc à diminuer son caractère π mais également à détruire la symétrie C_{2v} du nuage électronique (25) (figure n°13).

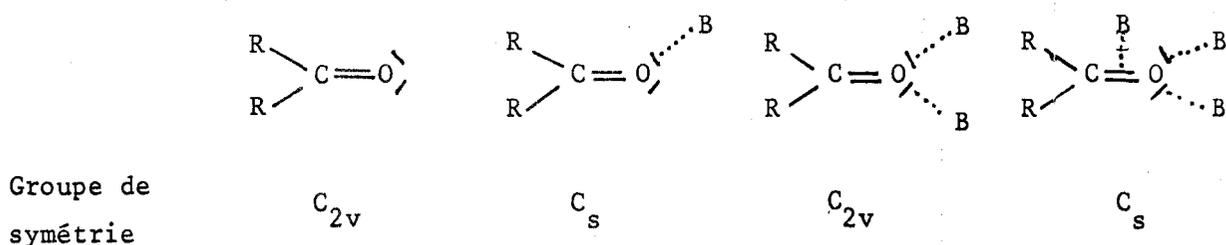


Figure n°13

Comme la transition $n \rightarrow \pi^*$ est électroniquement interdite, l'abaissement de la symétrie a pour effet de lever en partie l'interdiction

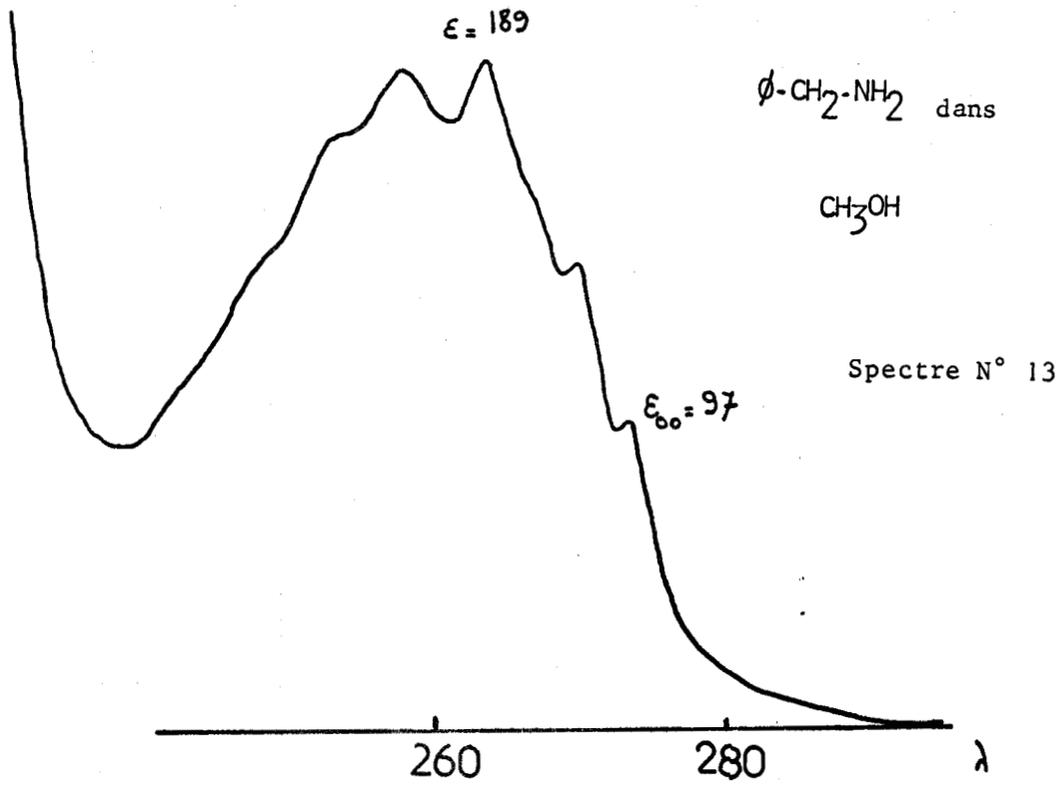
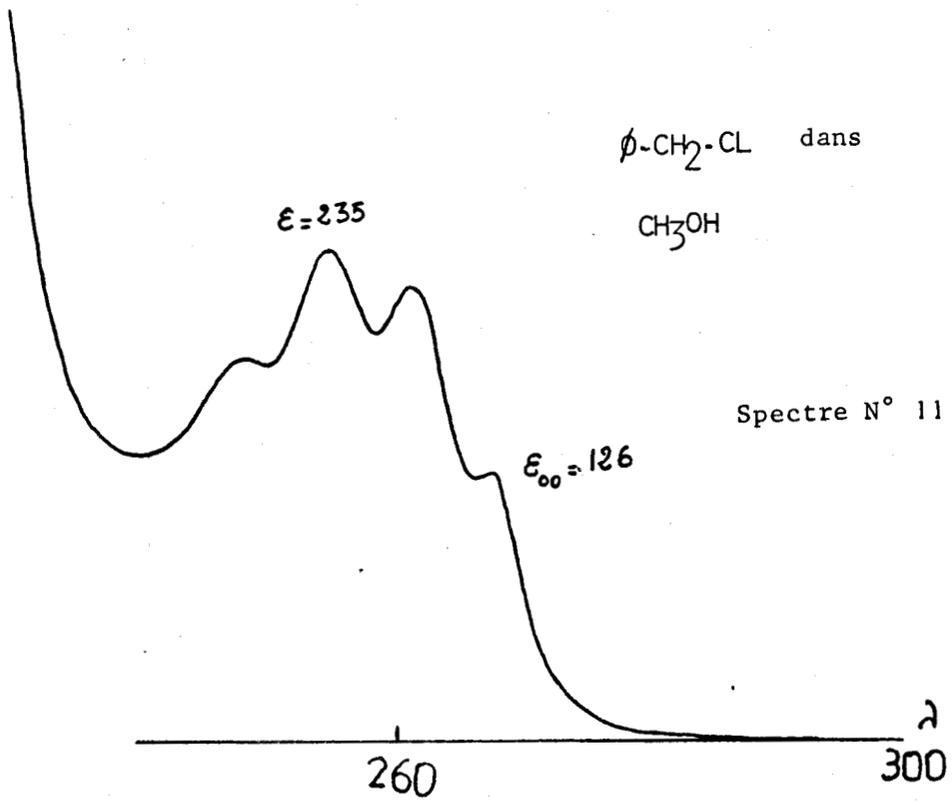
de cette transition. Cela se traduit par une exaltation de l'intensité générale pour les cétones quand on passe du cyclohexane au méthanol (16). Ainsi pour le méthylbenzylcétone $\epsilon_{n \rightarrow \pi}^*$ varie de 145 dans le cyclohexane à 150 dans le méthanol. Néanmoins les modifications spectroscopiques observées restent faibles, ce qui tend à prouver que la solvataion ne provoque pas de changements profonds dans la nature du groupement carbonyle.

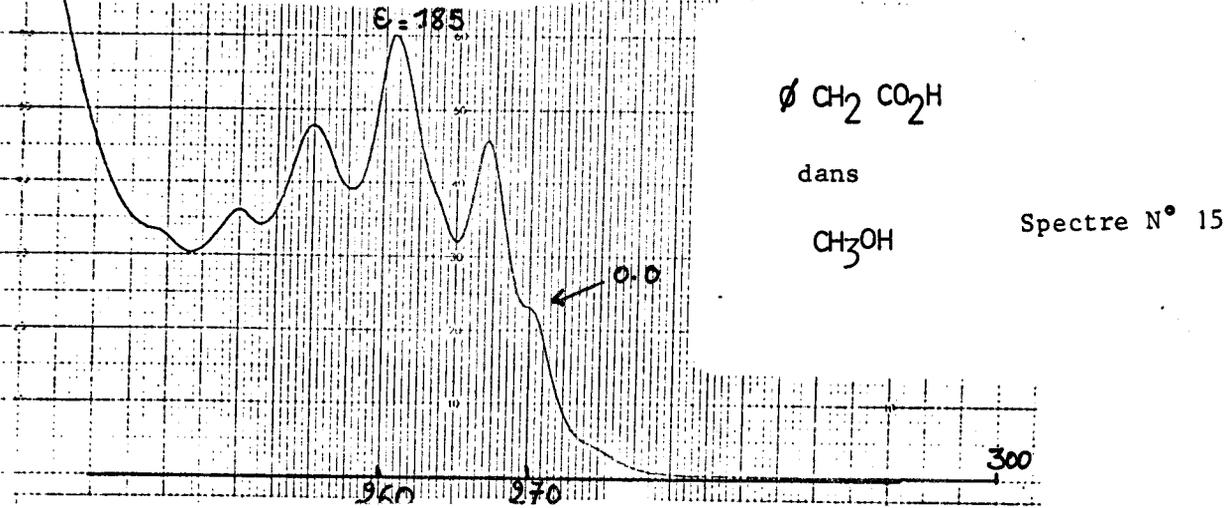
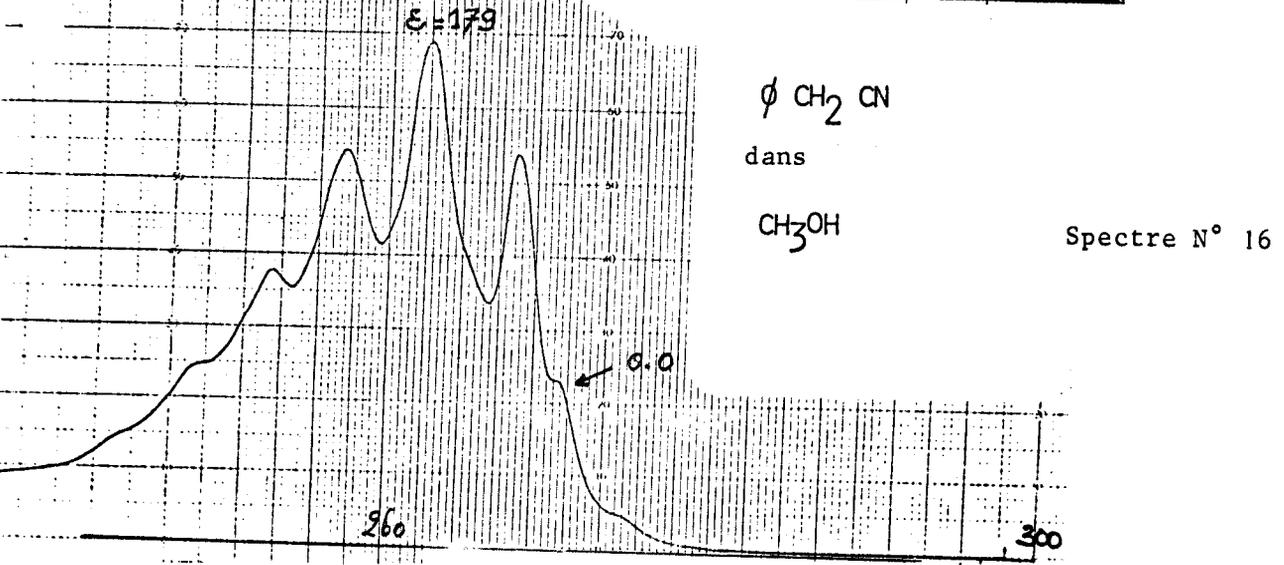
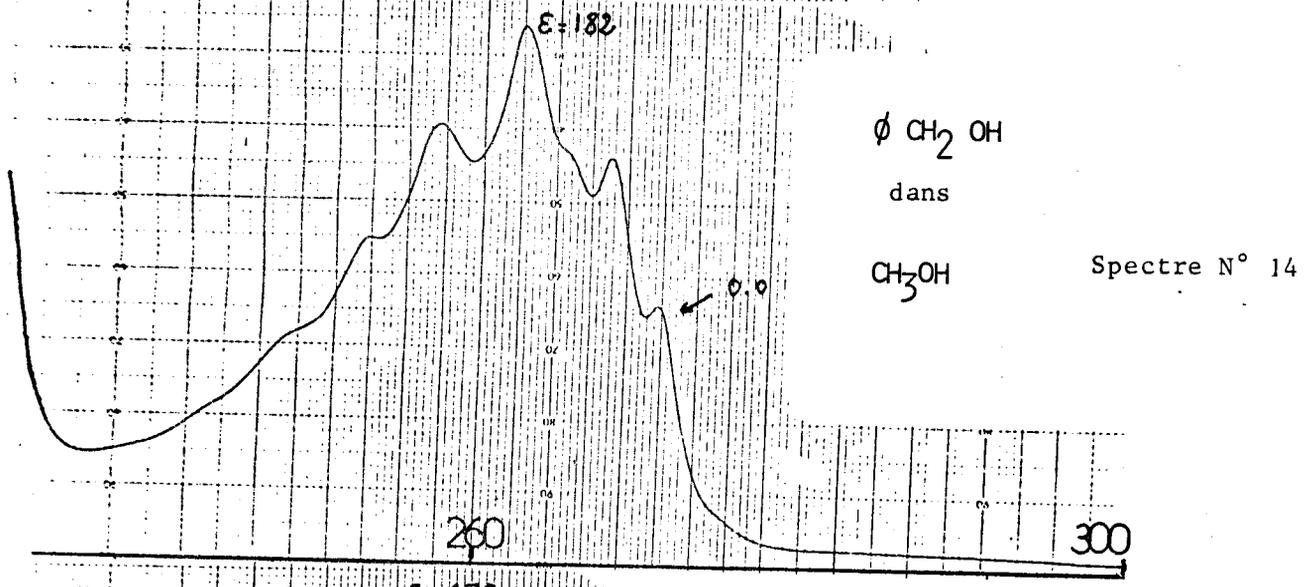
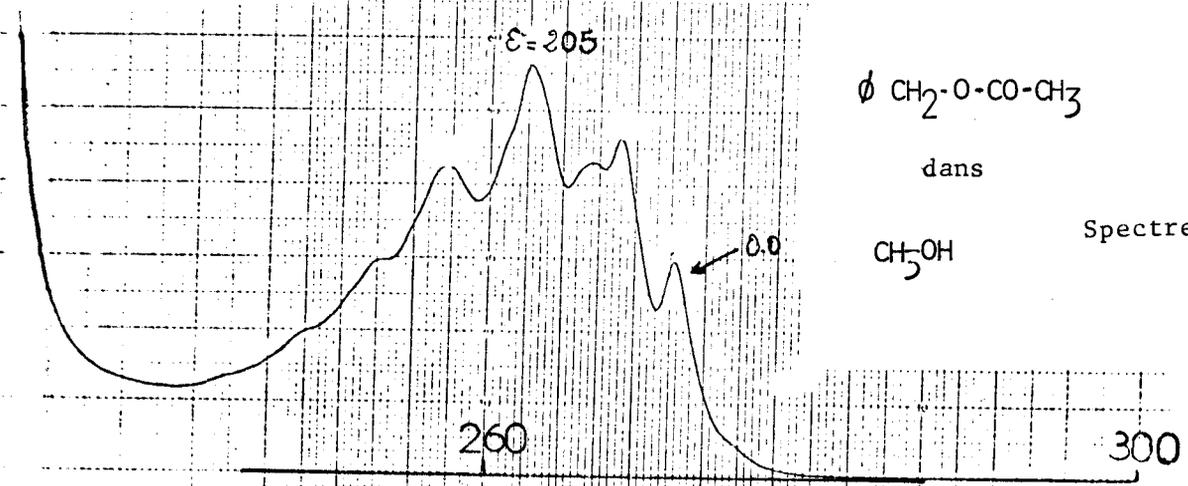
La solvataion de la fonction $-CO$ n'entraînera donc pas des perturbations sensibles de la symétrie du nuage π aromatique. C'est bien ce que nous observons expérimentalement puisque le passage à un solvant polaire ne semble pas affecter ni structure ni l'intensité de la bande secondaire de la méthylbenzylcétone (spectre n° 17).

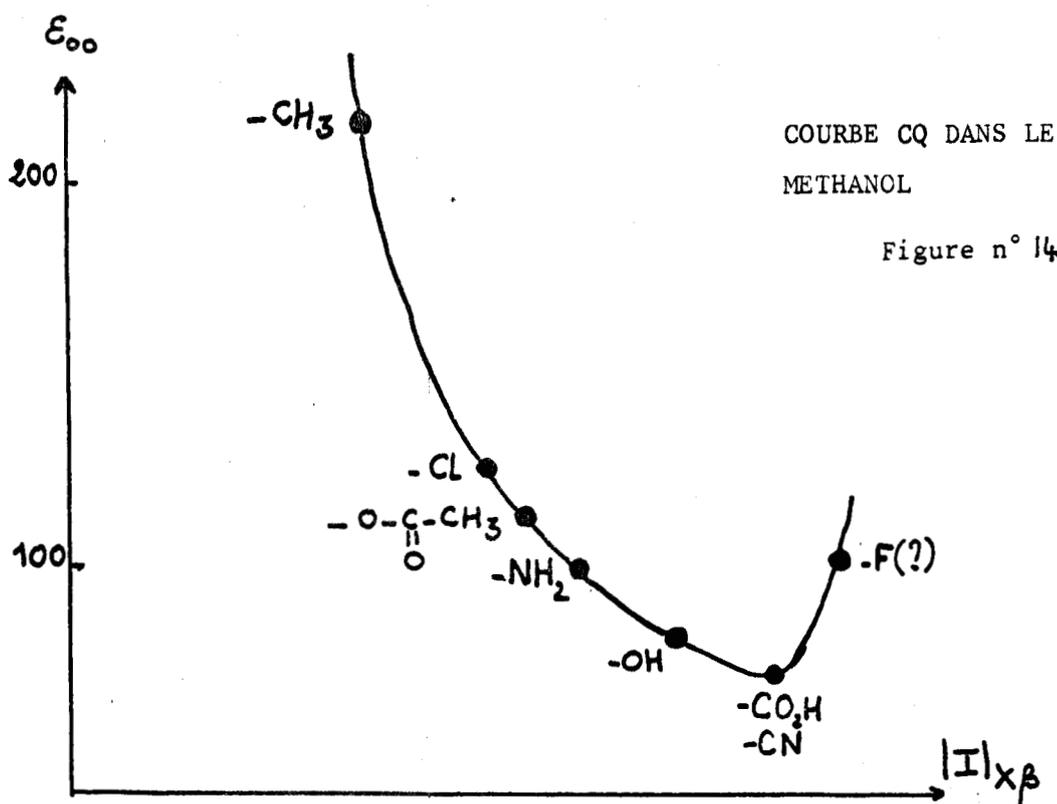
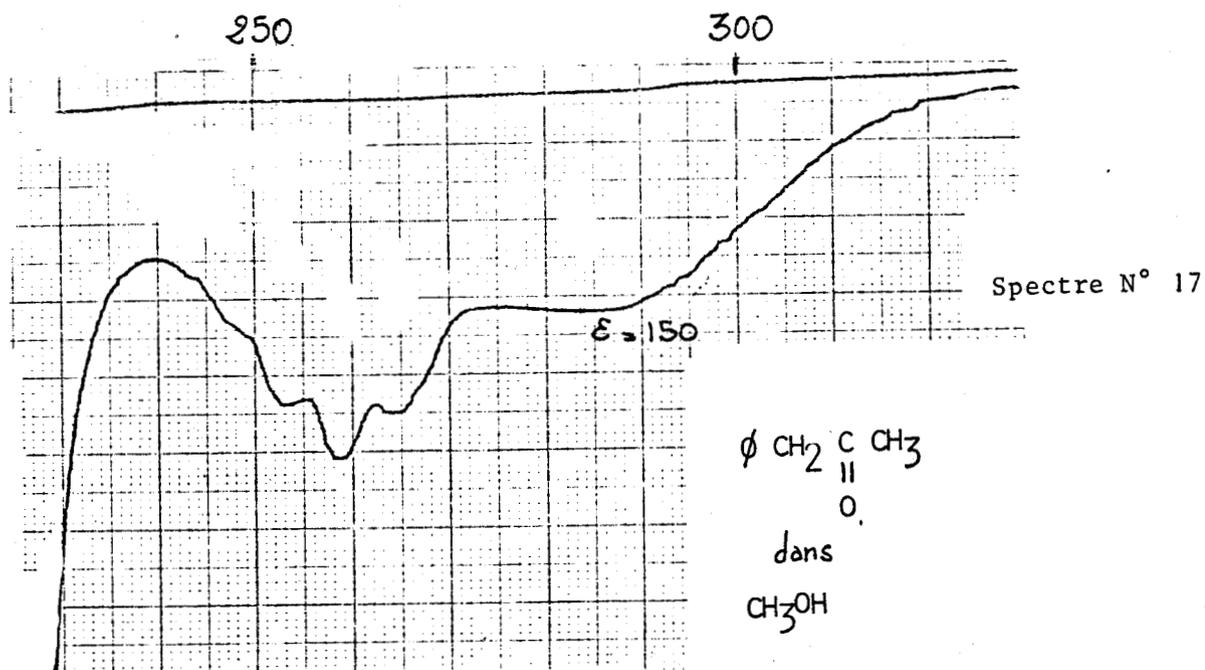
Bien que nous ne disposions pas du spectre du fluorure de benzyle en milieu méthanolique, nous pouvons supposer comme pour le chlorure, que le passage à un solvant polaire ne changera pas le pouvoir électroattracteur de l'auxochrome et que les modifications spectroscopiques susceptibles d'être observées seront le fait d'une variation des fréquences de vibrations tendant à rapprocher les systèmes A et B.

Notons pour conclure cette étude que les spectres de ϕCH_2I et ϕCH_2Br ne paraissent pas notablement affectés par le passage du cyclohexane au méthanol. Ce qui tend à montrer que les groupements halogénés sont relativement insensibles à la polarité du milieu.

Nous pouvons ici encore établir une courbe CQ pour les différents composés étudiés en milieu méthanolique (fig n° 14). Par contre l'élaboration d'une courbe quantitative comme dans le cas de l'étude dans le cyclohexane, se révèle ici impossible: en effet les effets de solvant affectent







directement la nature des auxochromes de façon complexe et difficilement chiffrable. Il apparaît alors impossible d'associer le pouvoir perturbateur d'un groupement à une quelconque grandeur physique.

II-6 ETUDE EN MILIEU METHANOL + ACIDE :

Mis à part le cas de la benzylamine, les spectres des composés étudiés changent très peu lors du passage du milieu méthanol au milieu méthanol + acide. Ceci s'explique aisément par le fait que les auxochromes présentent une faible aptitude à se protoner. Ce qui explique pourquoi nous n'observons pas de modifications spectroscopiques notables quand on opère en milieu acide. Tout au plus peut-on observer, dans certains cas, un faible élargissement dans la structure vibrationnelle du aux déplacements entre les systèmes A et B (voir chap. III)

Seul le spectre de la benzylamine, en milieu acide, semble être profondément modifié dans sa structure et dans son intensité. En effet, de par son caractère nettement basique, le groupement -NH_2 est le seul auxochrome à avoir une forte aptitude à se protoner. En milieu acide c'est désormais l'espèce -NH_3^+ qui intervient et son pouvoir électroattracteur, très supérieur à celui de la fonction -NH_2 , parvient non seulement à annuler l'effet du $\text{CH}_2\alpha$ mais encore à provoquer une perturbation "résiduelle" au niveau du chromophore benzénique. Le passage au milieu méthanol + acide se traduit donc par une variation du point représentatif de la partie gauche de la courbe CQ (voir figure 14) vers la partie droite ($\epsilon_{00} = 135$) (fig. 15).

La benzylamine se révèle donc être très sensible aux effets de solvant ce qui nous a amenés à nous intéresser particulièrement à la fonction -NH_2 dans divers composés du type benzylique $\phi\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_2$ ainsi qu'à des groupements où l'atome d'azote est inclus dans un cycle aliphatique.

Cette étude a fait l'objet du chapitre III.

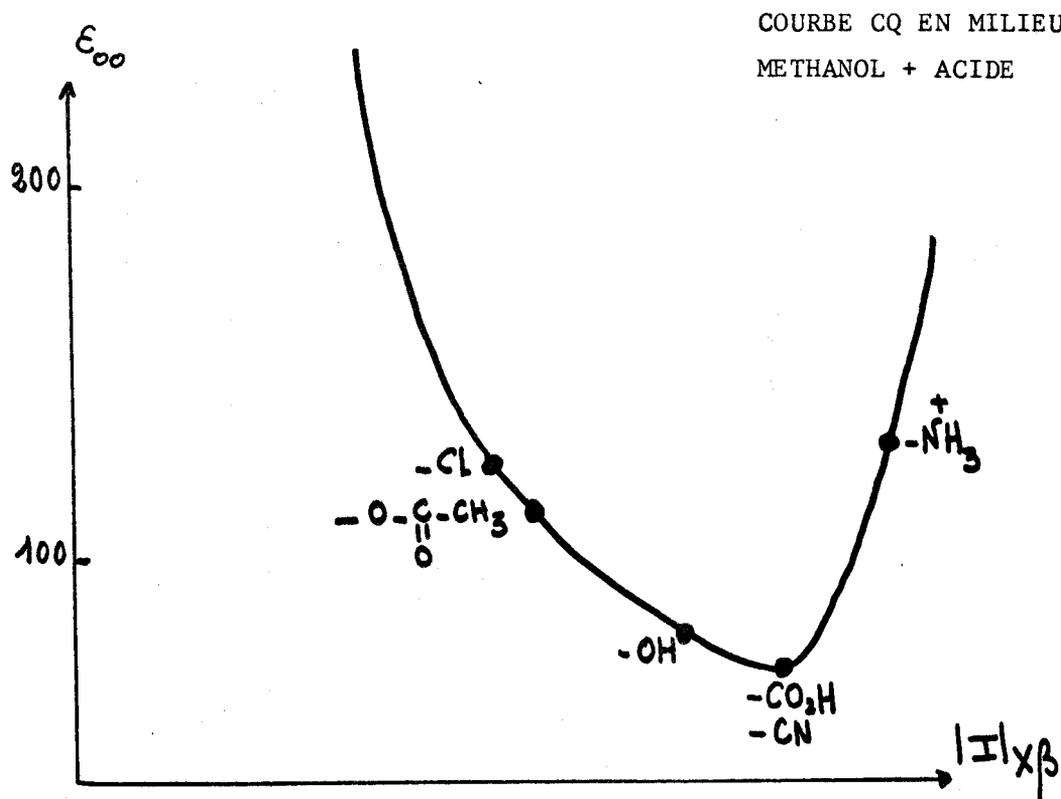


Figure n°15

CHAPITRE III

MODIFICATIONS SPECTROSCOPIQUES DU CHROMOPHORE BENZÉNIQUE
DUES AUX EFFETS DE SOLVANT SUR DIVERSES FONCTIONS AMINES
SITUÉES EN β

Nous exposons ici un travail où est mise à profit la sensibilité au milieu de la fonction amine pour étudier son influence sur le chromophore dans les phényl-n-alcoylamines et dans des amines cycliques comme la N-benzylpipérazine, la N-benzylpipéridine ou la 4-benzylpipéridine. En d'autres termes nous voudrions voir jusqu'à quel point un simple changement dans le caractère solvatant du milieu peut entraîner, par le biais d'une interaction lointaine de l'azote avec le noyau aromatique, des transformations dans le spectre de ce dernier.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres étudiés sont reproduits dans la figure 18. Les coefficients d'extinction molaire significatifs sont consignés dans le tableau n°3. Il convient cependant de noter que, compte tenu des recouvrements, certains ϵ sont uniquement indicatifs et pour discuter de l'intensité des bandes il faudra tenir compte de leur aspect (largeur et recouvrement). Parfois, notamment en milieu acide une faible absorption continue apparaît sous la transition que nous étudions. Comme elle n'a en général qu'un effet négligeable sur la structure vibrationnelle nous n'en avons corrigé les spectres que dans de rares cas (4-benzylpipéridine par exemple). Il ne nous a pas été possible de déterminer si, malgré les soins de purification que nous avons pris, il s'agirait d'une impureté résiduelle qui n'absorberait qu'en milieu

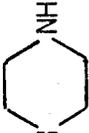
COMPOSES	CYCLOHEXANE		CH ₃ OH		CH ₃ OH + H ⁺		H ₂ O		H ₂ O + H ⁺	
	$\epsilon_{max.}$	ϵ_{00}	$\epsilon_{max.}$	ϵ_{00}	$\epsilon_{max.}$	ϵ_{00}	$\epsilon_{max.}$	ϵ_{00}	$\epsilon_{max.}$	ϵ_{00}
ϕ CH ₂ NH ₂	190	110	189	97	210	135	197(9,8)	101(9,8)	244(3)	127(4)
ϕ (CH ₂) ₂ NH ₂	206	162	200	145	183	86	214(10,3)	148(10)	194(3)	91(3)
ϕ (CH ₂) ₃ NH ₂	228	190	215	178	195	135	225(10)	173(10)	198	136
ϕ (CH ₂) ₄ NH ₂	226	189	225	186	203	163	233	181	217	165
ϕ CH ₂ N  NH	220	75	198	73	310	255	200(10)	80(10)	332(1)	260(1)
ϕ CH ₂ N 	255	98	213	85	267	210	214(10)	100(10)	308(2)	230(2)
ϕ CH ₂ N 	242	87	210	80	280	235	245(10)	100(10)	310(2,5)	225(2,5)

Tableau n°3

Les valeurs entre parenthèses sont les mesures du Ph



acide, ou d'une transition propre aux corps étudiés (26) ou d'une réorganisation moléculaire de ces corps (27).

II - COMPORTEMENT DES PHENYLALCOYLAMINES A CHAINES LINEAIRES

Un point qui apparaît au simple examen des spectres concerne l'aspect général de la "bande secondaire" dans l'eau et dans (eau + acide). Dans ces milieux les spectres semblent différents en nature de ce que l'on peut observer pour les autres solvants. Seule parfois la bande 00 émerge du massif. Cette modification provient d'un élargissement des transitions du fait des propriétés du solvant. Ainsi si l'on procède à une moyenne mobile sur le spectre de la phénylbutylamine dans le méthanol en faisant intervenir cinq points espacés de 0,4 nm l'un de l'autre, afin de simuler arbitrairement le recouvrement des niveaux par élargissement, on obtient un spectre dont l'aspect est analogue à ceux des spectres pris dans l'eau + acide (fig.16). Cet élargissement n'est pas propre aux phénylalcoylamines. Ainsi nous avons par exemple vérifié que le toluène, le tertiobutylbenzène présentent le même phénomène (fig.17). Le benzène est moins affecté par l'élargissement. Ceci est peut-être lié au caractère polaire induit par le substituant au niveau du chromophore et à la nature des espèces protonées que le solvant est susceptible de former (28).

II-1 Etude du comportement dans le cyclohexane

Lorsqu'on remplace le méthyle terminal de l'éthylbenzène par NH_2 on introduit à la place d'un groupe électrodonneur un auxochrome électro-attracteur qui diminue la participation électronique du méthylène α au noyau aromatique. Le nuage π subit donc une perturbation moins grande que dans l'éthylbenzène et se rapproche de la symétrie du chromophore isolé. L'intensité de B décroît comme on le constate facilement au niveau de la bande 00

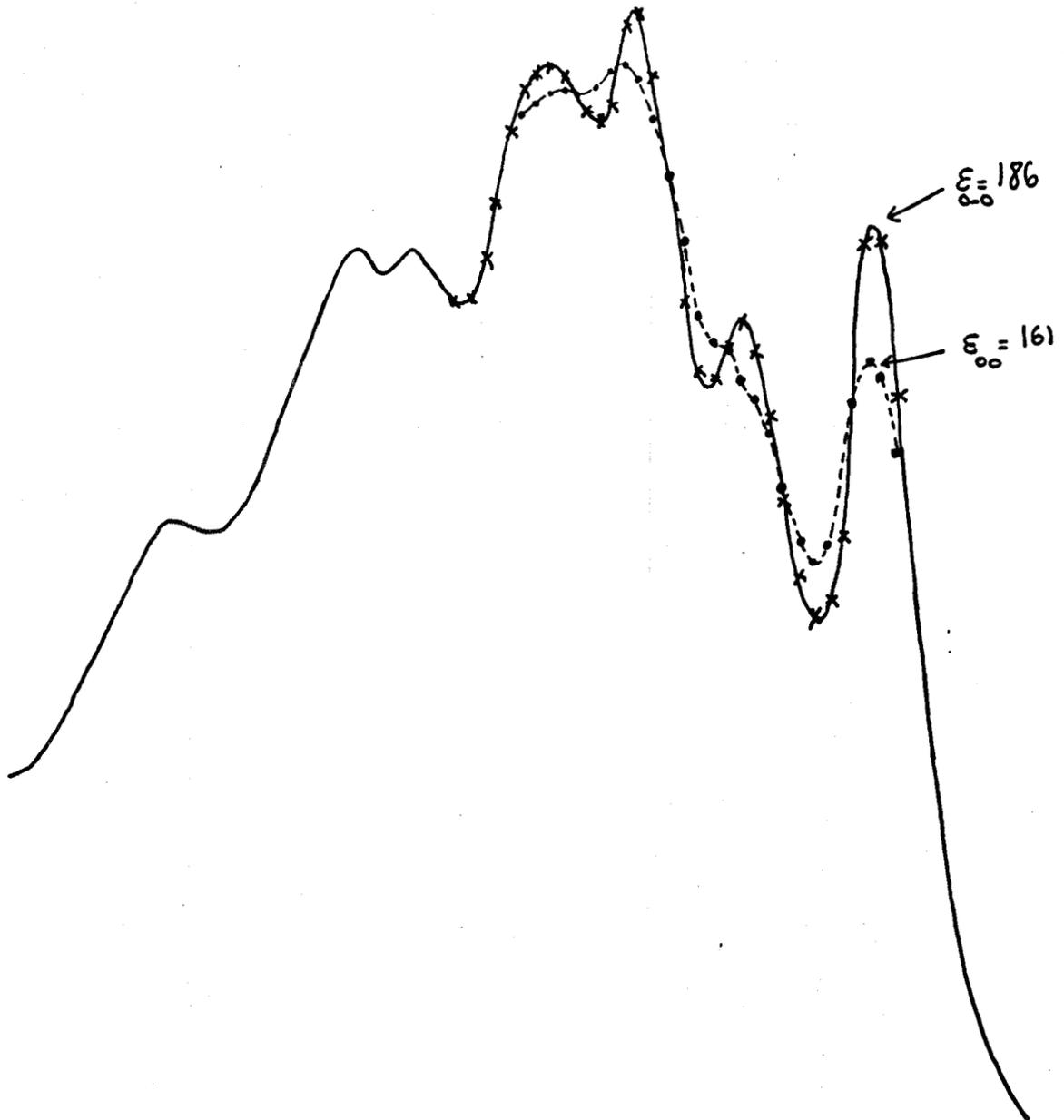


Figure n° 16

Simulation de l'élargissement d'une transition sur le spectre de $\phi(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ dans le cyclohexane.

- x— : Spectre expérimental
 -•-•- : Après Simulation.

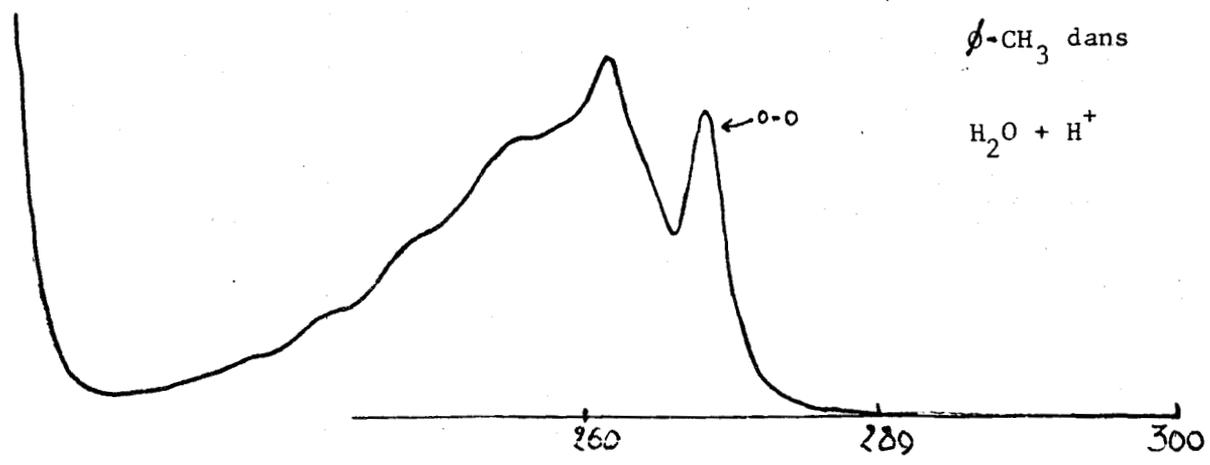
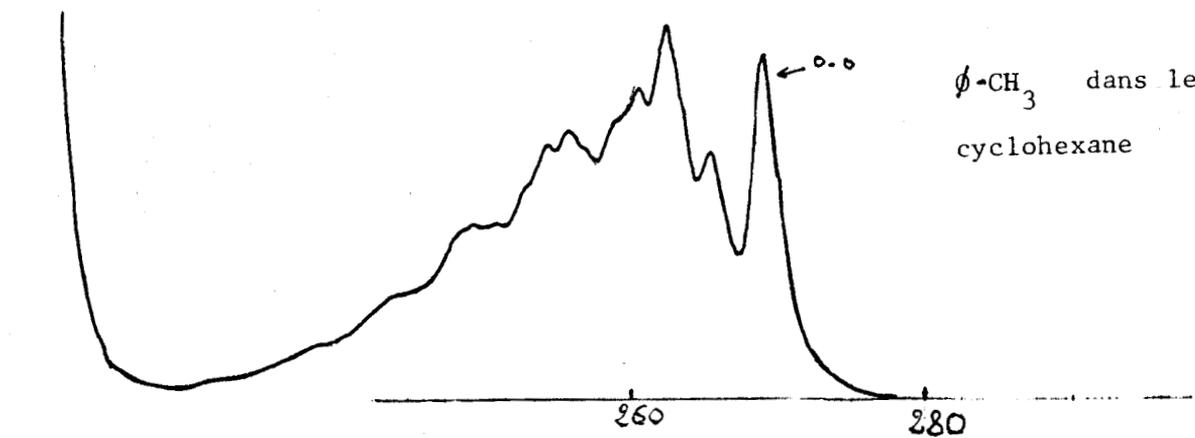
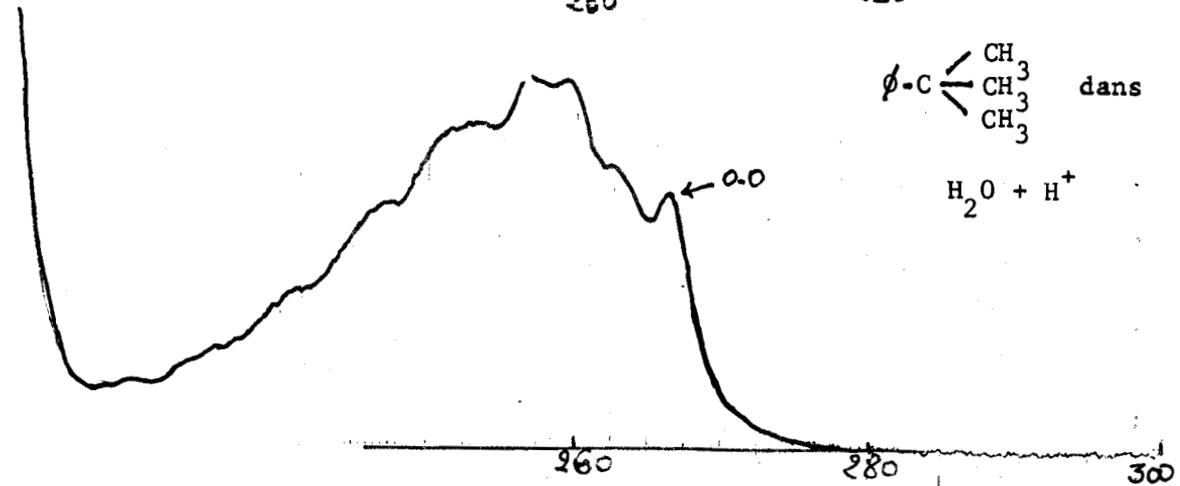
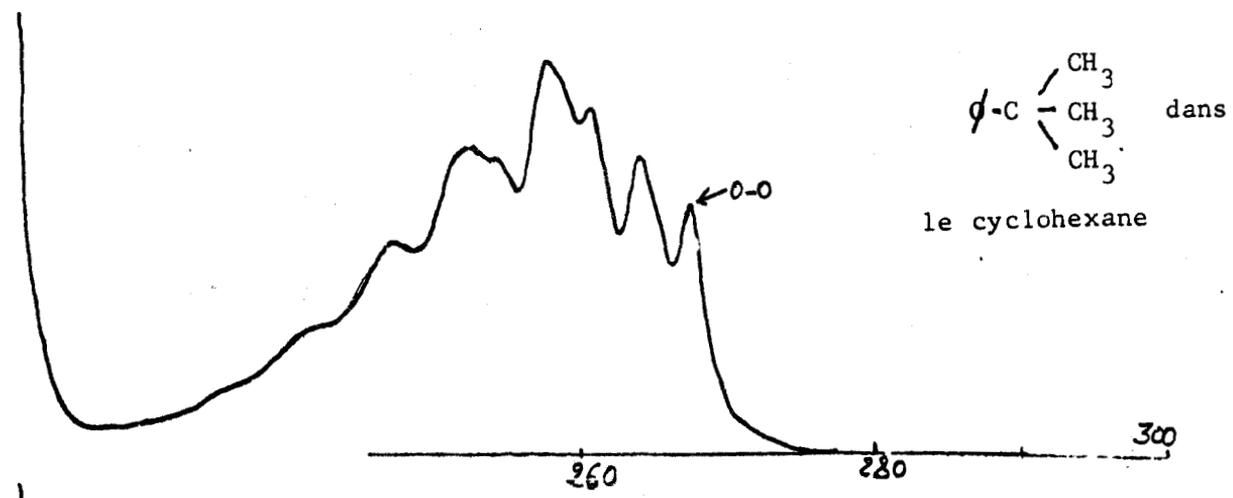


Figure n° 17: Effets de la polarité du solvant sur les spectres des alcoylbenzènes.



dans le cyclohexane : $\epsilon_{00} = 110$. Dans le cas de la 2-phényléthylamine NH_2 est séparé du chromophore par un chaînon de plus. Son effet électroattracteur se fait donc moins sentir sur le méthylène α . Celui-ci peut donc exercer une perturbation plus intense sur le système π que dans le cas précédent. La bande 00 croît donc comme le montre le spectre dans le cyclohexane (fig. 18-b) $\epsilon_{00} = 162$.

Le même phénomène se produit lorsqu'on passe à la 3-phénylpropylamine. La fonction NH_2 étant éloignée d'un chaînon supplémentaire le méthylène α peut exercer un effet donneur, qu'il soit σ ou π , plus intense sur le chromophore, ce qui tend à restaurer la perturbation à ce niveau. Le système B augmente donc : $\epsilon_{00} = 188$. Pour un chaînon de plus on observe une quasi stagnation de l'intensité ($\epsilon_{00} = 190$). La fonction NH_2 atteint ainsi dans le cyclohexane la distance maxima au delà de laquelle elle ne peut plus exercer d'influence sur le méthylène α . L'intensité de la bande 00 atteint alors sensiblement celle relevée pour les alcoylbenzènes de même type (15) (figure 18.i).

II - 2 Etude du comportement dans le méthanol

Ce comportement général s'observe dans le méthanol. On constate une exaltation du système B au fur et à mesure que la fonction amine s'éloigne du méthylène α . Cependant les valeurs observées sont toujours inférieures à celles relevées dans le cyclohexane. On peut attribuer ce phénomène au fait que le méthanol, par sa polarité et son groupe hydroxyle, est plus solvatant que le cyclohexane. Le doublet libre de l'azote est donc en partie mobilisé, ce qui tend à donner un léger caractère positif à la fonction, ou si l'on préfère à diminuer sa densité électronique, et accroît son pouvoir électroattracteur. Ceci lui permet d'être plus efficace pour éliminer les effets du méthylène α sur le noyau. Pour une même longueur de chaîne l'effet perturbateur que ce méthylène exerce au niveau du chromophore est ainsi abaissé par rapport à ce qu'il est dans le cyclohexane. Le système B a donc une intensité qui décroît quand on passe du cyclohexane au méthanol. Par ailleurs l'effet attracteur de la fonction étant plus élevé on devrait observer son influence pour des chaînes plus longues. C'est ce que l'on remarque. La saturation n'est

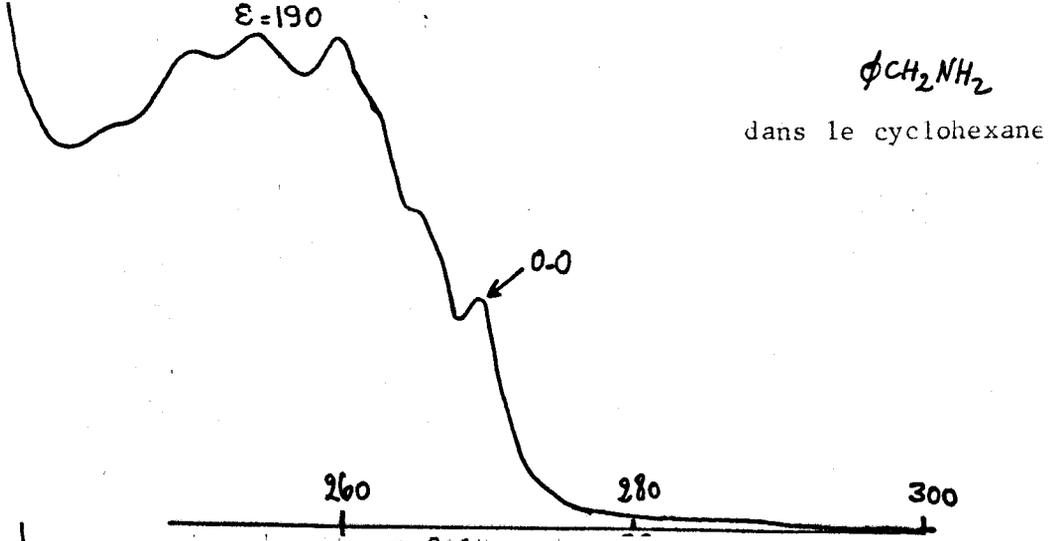


Figure 18-a

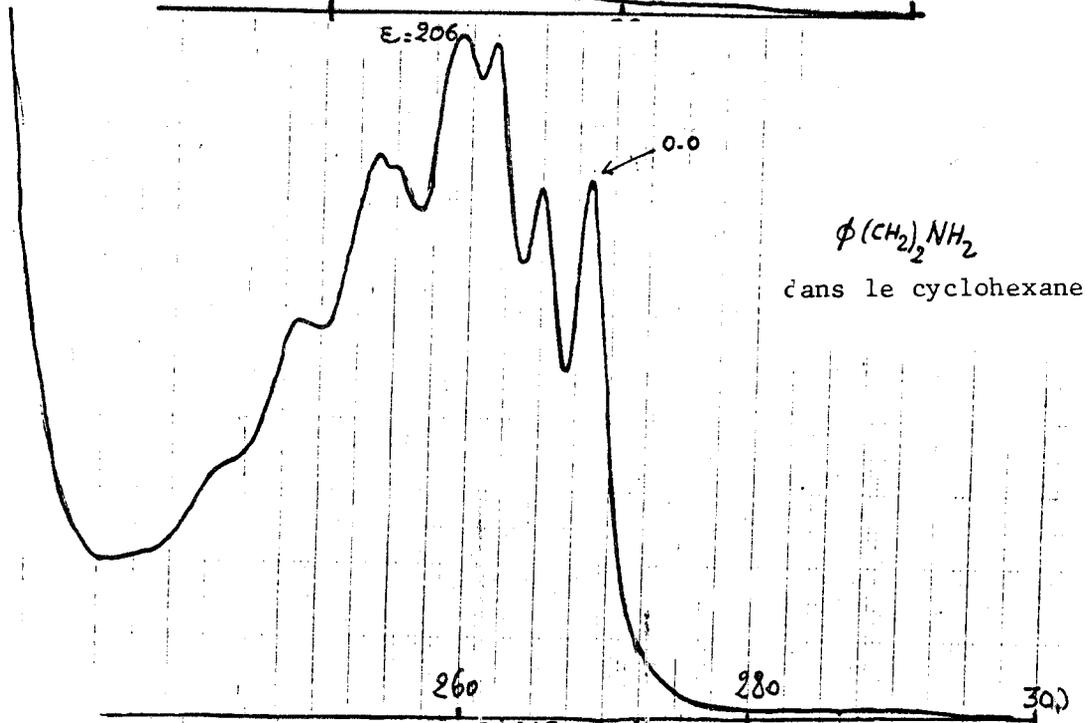


Figure 18-b

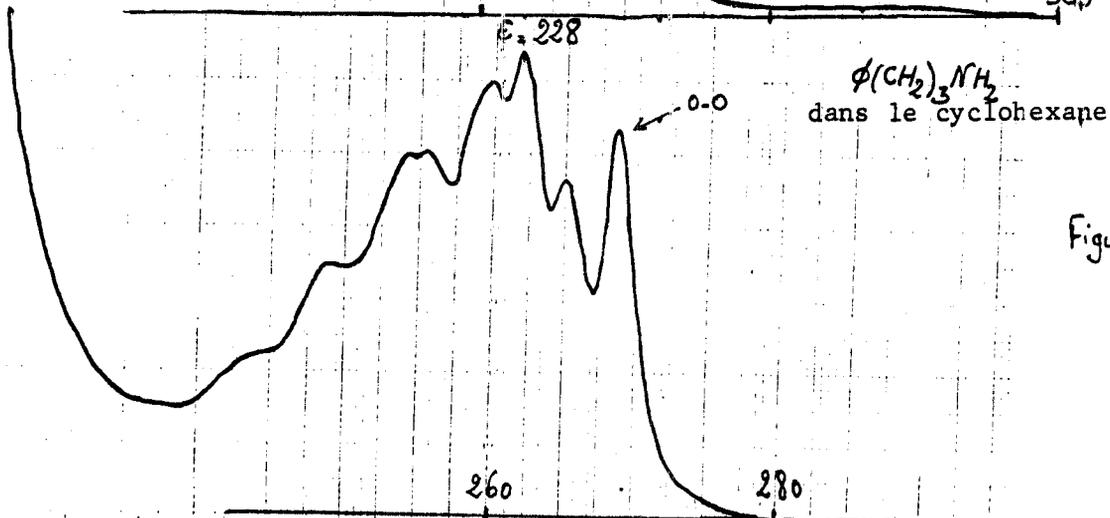


Figure 18-c

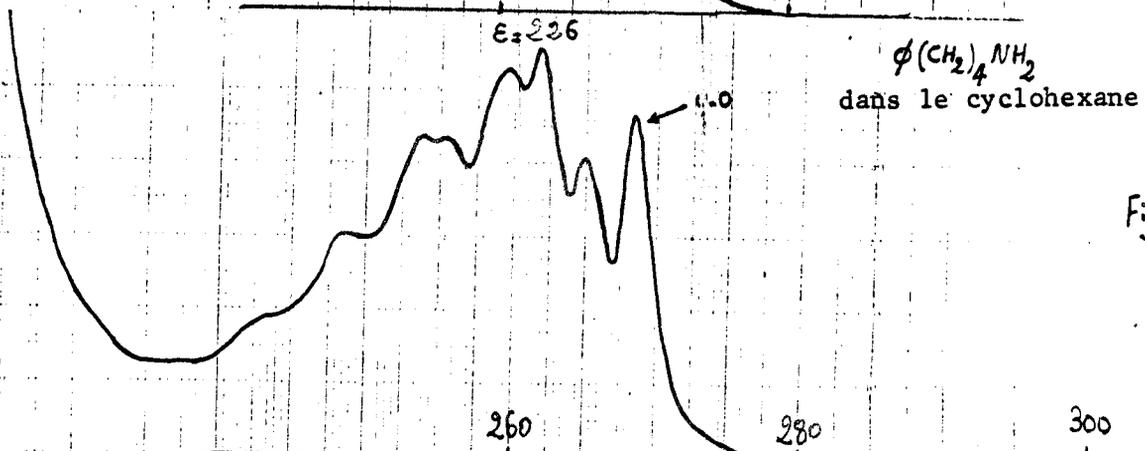


Figure 18-d



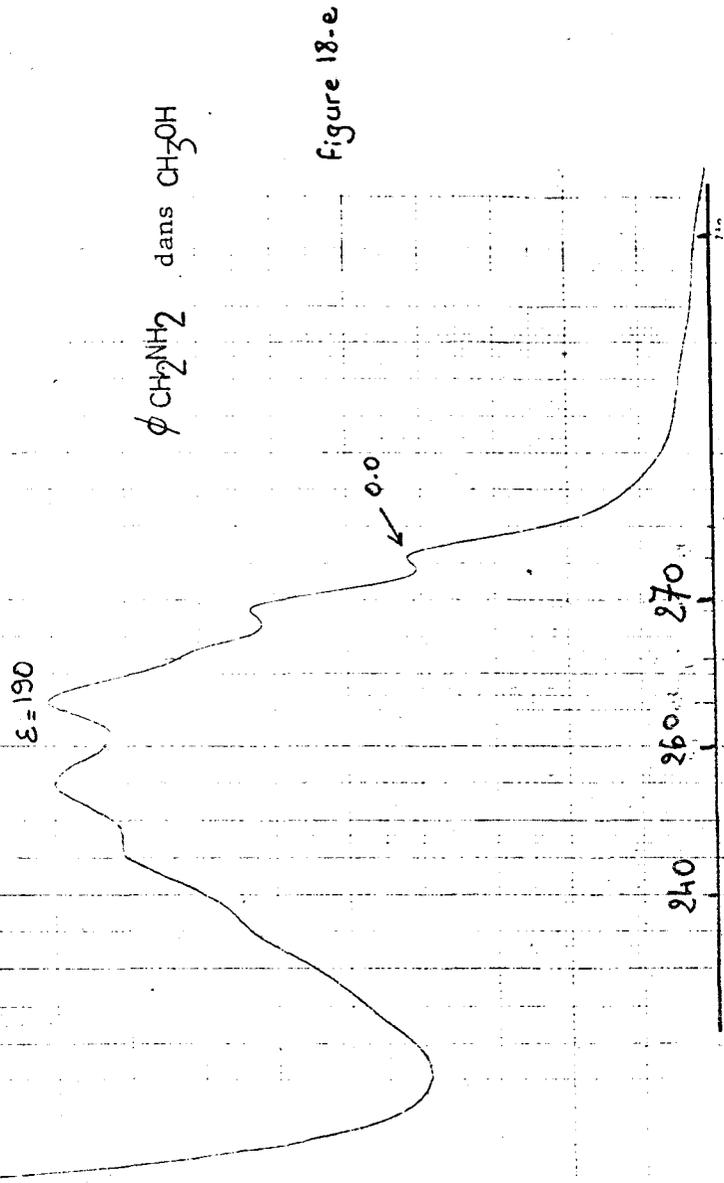


Figure 18-e

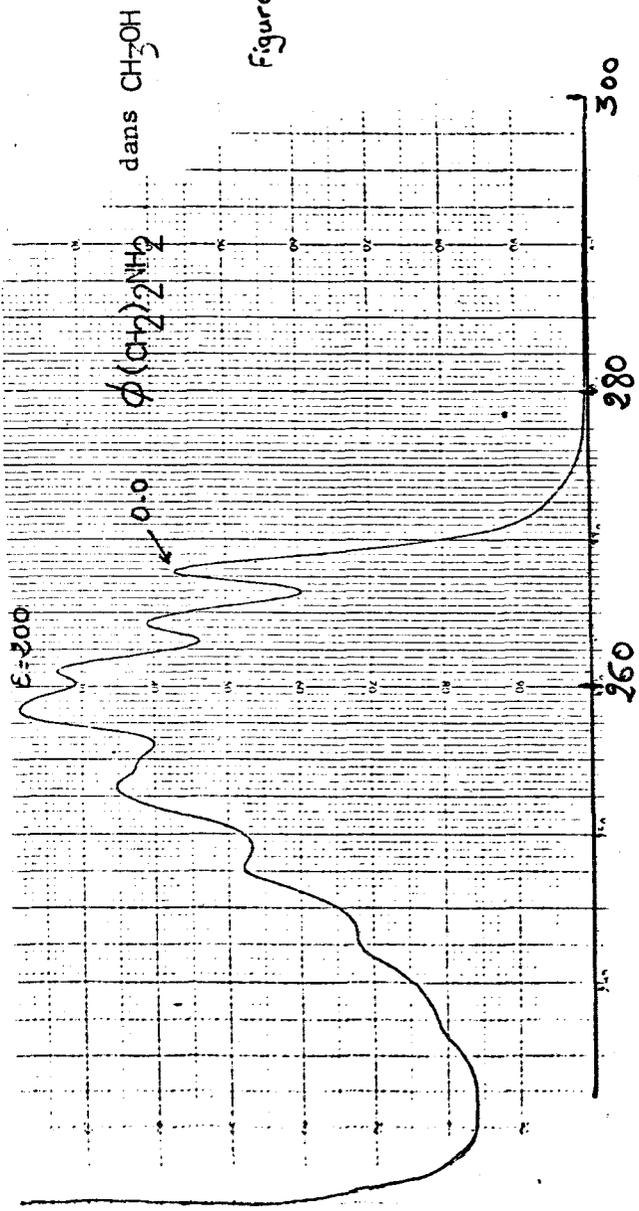


Figure 18-f

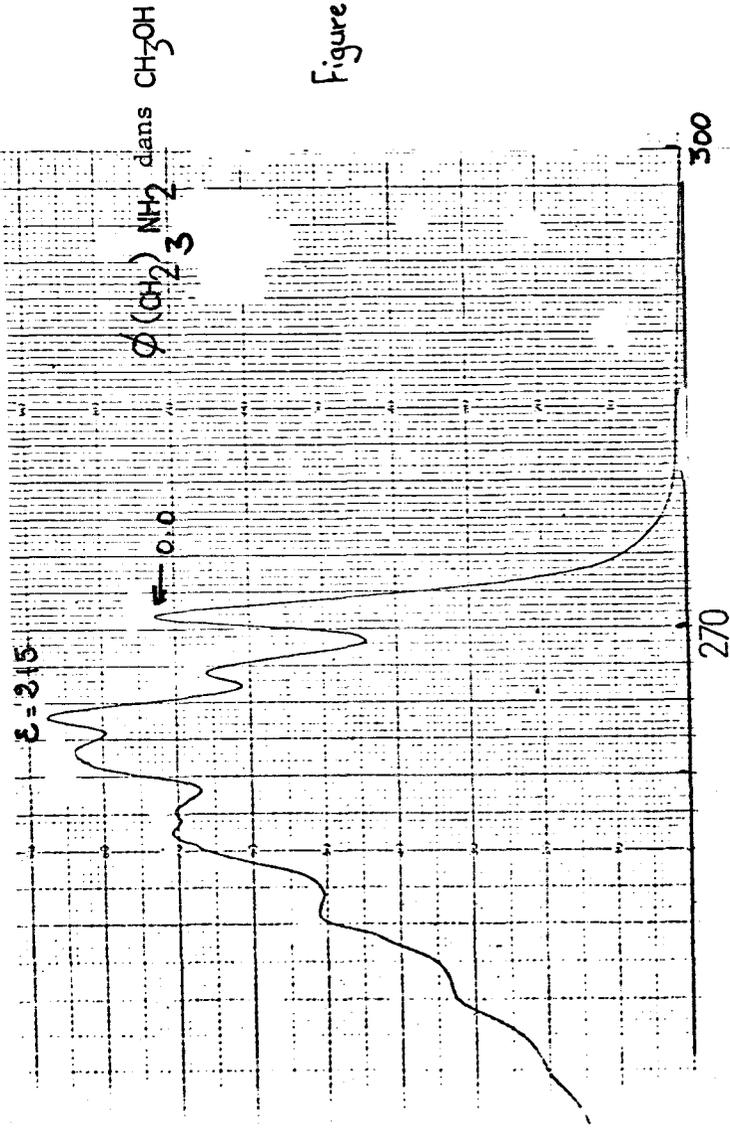


Figure 18-g

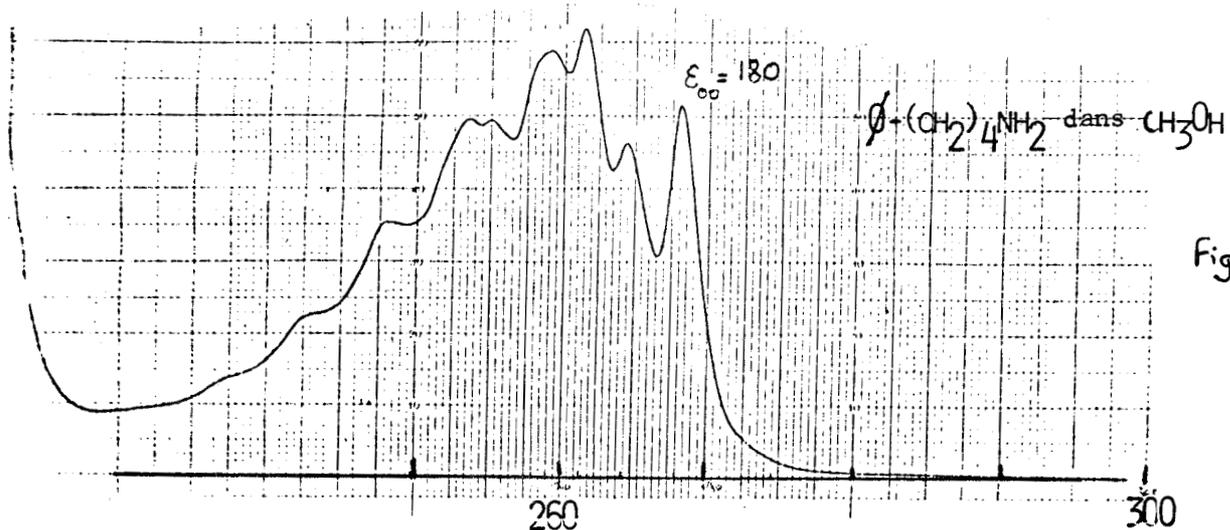


Figure 18-h

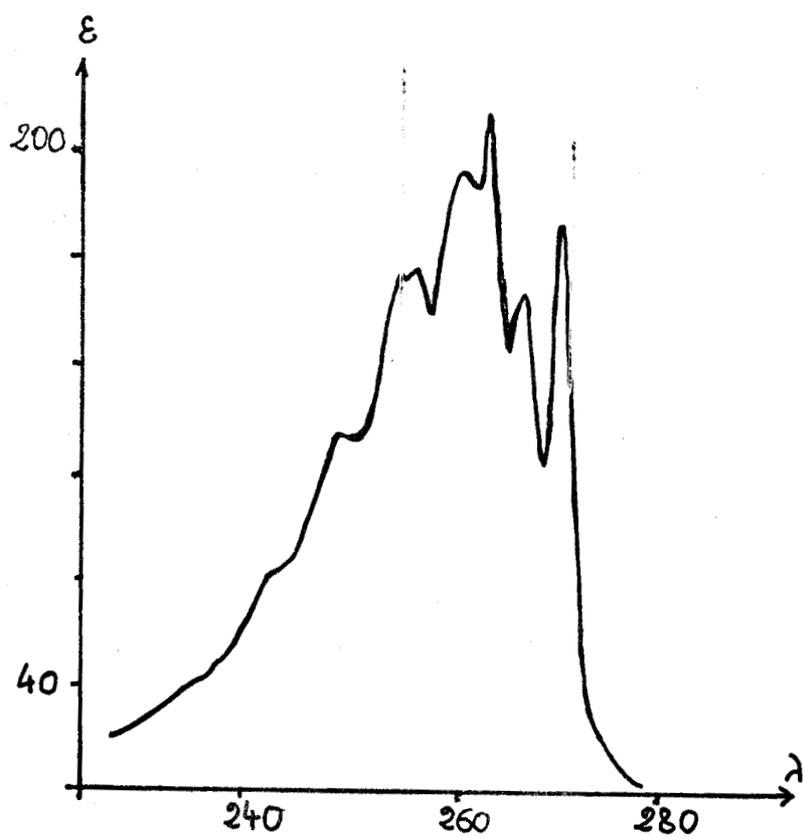


Figure 18-i

Spectre de $\phi\text{-C}_2\text{H}_5$ dans le cyclohexane

atteinte que pour quatre carbones. La différence cependant entre une chaîne en C_3 et une chaîne en C_4 est faible.

II - 3 Etude du comportement dans l'eau

Quelques remarques s'imposent afin de pouvoir comparer, en ce qui concerne la benzylamine tout au moins, les valeurs relevées dans l'eau à celles observées dans le méthanol. En effet on pourrait objecter que la mesure par ϵ de l'intensité du sous-système B. Le recouvrement avec le reste de la transition est très important (fig. 18-j). Pour étayer les valeurs de ϵ_{00} il nous faut observer que l'intensité globale de la transition est légèrement exaltée dans l'eau. Le sous-système A gardant, en première approximation, une intensité constante cette exaltation est attribuable au sous-système B. D'ailleurs dans l'eau la deuxième bande du sous-système B est aussi plus marquée (épaulement à $\lambda = 261$ nm).

L'eau a un pouvoir de solvatation supérieur à celui du méthanol. On devrait donc observer, lorsqu'on passe du méthanol à l'eau, une évolution générale semblable à celle que l'on relève lorsqu'on passe du cyclohexane au méthanol. Il y a bien en effet une croissance de l'intensité de la bande 00 lorsque la fonction amine s'éloigne du méthylène α (fig.). Cependant les valeurs qui correspondent à la benzylamine et à la 2-phényléthylamine sont, dans l'eau, légèrement supérieures à celles relevées dans le méthanol. Certes la différence est peu significative. Mais on s'attendrait à une intensité nettement plus faible. Les deux derniers corps de la série présentent une évolution à priori normale. Ceci conduit les courbes des intensités relatives au méthanol et à l'eau à se recouper à proximité des points correspondant à une chaîne de deux carbones.

Il ne s'agit certainement pas d'un problème dû au pH du milieu car, comme nous le montrerons plus loin (fig. 21) la valeur de ϵ_{00} pour la

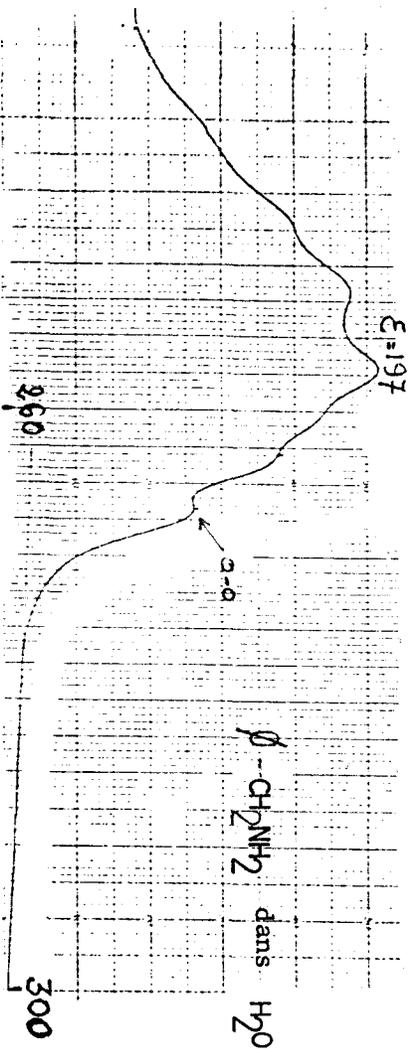


Figure 18. j

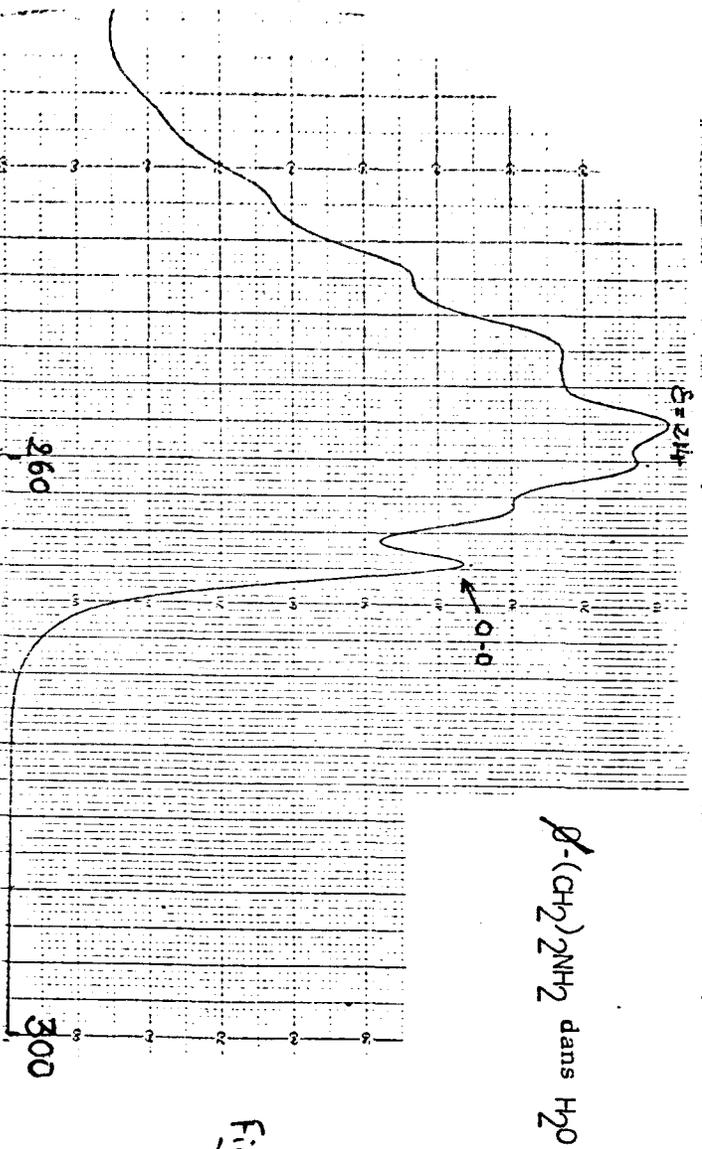


Figure 18. k

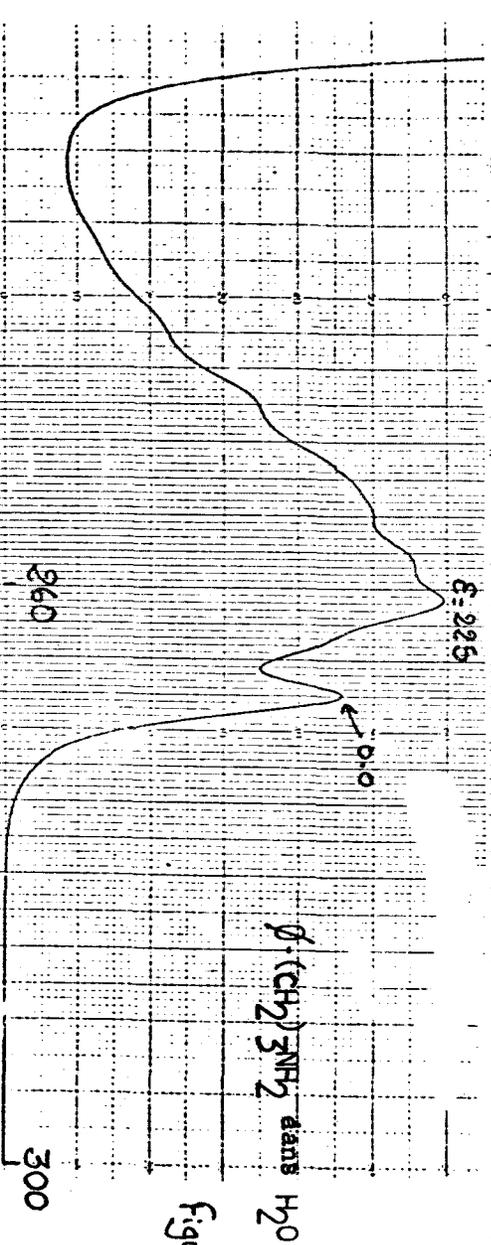


Figure 18. l

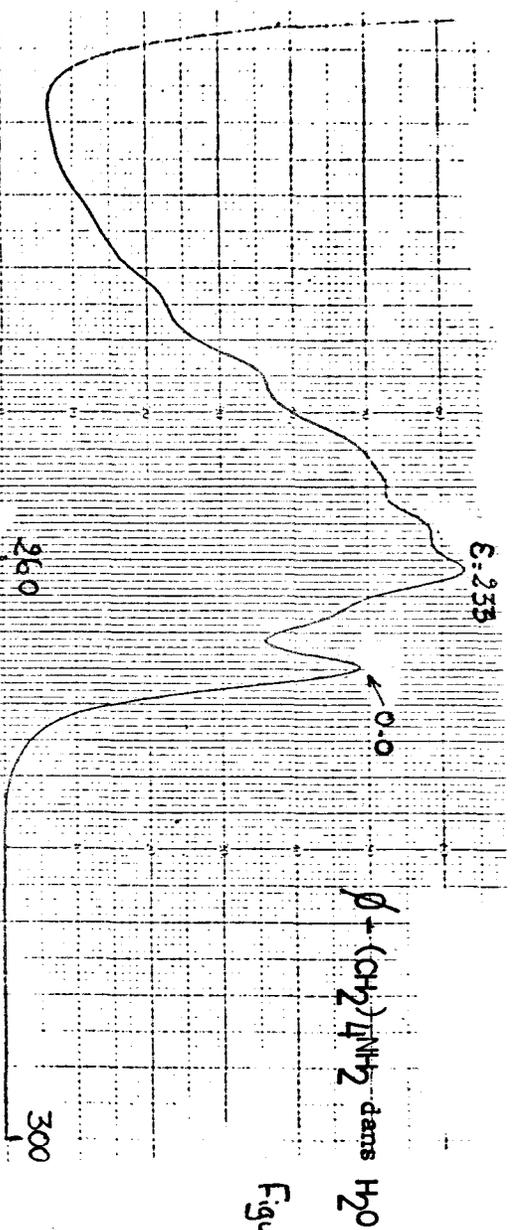


Figure 18. m

benzylamine tend vers une asymptote de 100 dans l'eau par valeurs supérieures quand le pH croît. Cette tendance à une asymptote par valeurs supérieures fait que s'il y a erreur sur la mesure en milieu méthanol la valeur obtenue dans ce solvant est supérieure à la valeur réelle.

On peut alors supposer l'interprétation suivante. Dans l'eau le caractère électroattracteur de la fonction augmente. Celle-ci tend en effet à acquérir du fait d'un partage plus efficace de son doublet libre avec le solvant un élément de charge positive plus élevé que dans le méthanol. Cependant du fait même de cette efficacité accrue de la solvation, la bande 00 peut se trouver exaltée. En effet si l'on se réfère à la molécule de benzène on sait que la bande 00, qui est absente en phase gazeuse et dans les solvants non polaires, apparaît avec une intensité faible dans les solvants polaires. Ceci signifie que dans ces solvants la transition est légèrement permise électroniquement. On doit donc en inférer que la symétrie hexagonale du nuage π a été partiellement détruite par le champ que produisent les dipôles de solvant. Ce phénomène n'est certainement pas très marqué mais suffisant pour modifier les fonctions d'onde et affecter l'intensité de la transition (24). On peut même penser que dans le cas des molécules présentes, le noyau aromatique étant déjà lui-même polarisé par le substituant, la perturbation apportée par le solvant n'en sera que plus efficace. On peut d'ailleurs se faire de ce phénomène une image, peut-être peu rigoureuse, mais parlante, et plus géométrique qu'énergétique: Du fait de son efficacité accrue la cage de solvation a un volume plus étendu autour de la fonction. Les molécules qui entourent cette dernière sont plus fermement retenues que celles qui solvatent le chromophore et que nous négligerons pour la commodité de la démonstration. La cage de solvation qui englobe l'azote pourra inclure une partie ou la totalité du chromophore dans le cas des chaînes les plus courtes. Ceci introduit une perturbation sur la symétrie du nuage π . Si le chromophore n'est pas inclus en tout ou en partie dans la cage il peut néanmoins, du fait même de l'accroissement du volume du système constitué par l'auxochrome et son cortège de molécules de solvant, subir aussi des perturbations au niveau de la symétrie de son nuage électronique. Cette altération de la symétrie tendra à exalter

l'intensité du sous-système B. Elle s'opposera donc à l'effet provoqué par l'accroissement du caractère électroattracteur de la fonction azotée. Ces deux tendances se composent et expliquent pourquoi, en ce qui concerne la benzylamine surtout, l'intensité du sous système B est plus grande dans l'eau que dans le méthanol. Cette perturbation provoquée par la partie de cage qui entoure la fonction diminue à mesure que la fonction s'éloigne du chromophore. Pour les termes élevés dans la série, elle n'intervient plus et l'intensité dans l'eau devient inférieure à celle relevée dans le méthanol. Seul subsistant l'effet électroattracteur on observe bien alors que les intensités décroissent dans l'ordre cyclohexane, méthanol, eau.

II - 4 Etude du comportement en milieu acide :

L'évolution des intensités en fonction de l'éloignement du centre fonctionnel change profondément lorsqu'on opère en milieu acide : une décroissance très marquée de l'intensité de B se produit avant d'obtenir l'exaltation que l'on observe lors de l'allongement de chaîne dans les autres solvants (fig.). Du fait du milieu on se trouve désormais en présence de l'espèce NH_3^+ dont le pouvoir électroattracteur est beaucoup plus marqué que celui de NH_2 . La perturbation que le méthylène α exerce sur le nuage π du chromophore aromatique peut ainsi, pour le premier terme de la série du moins, s'annuler puisque ses électrons sont très attirés par le centre fonctionnel. Il reste cependant suffisamment de pouvoir attracteur à la fonction pour exercer, toujours dans le cas de la benzylamine, une influence au delà du carbone α . La fonction peut ainsi être à l'origine d'une déformation de la symétrie du nuage π non plus par caractère électrodonneur (inductif et hyperconjugatif) du substituant, mais par caractère attracteur. Ce qui, du point de vue spectroscopique a, en première approximation et pour ce qui nous concerne, le même effet sur le degré d'interdiction de la transition.

L'intensité du système B doit donc passer par un minimum pour l'annulation des effets du méthylène α . En fait B disparaît, mais comme la bande 00 se recouvre en partie avec la première bande de A il existe toujours

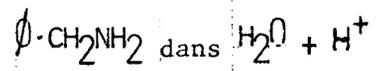


Figure 18-n

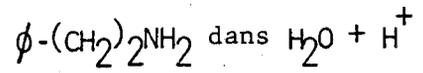
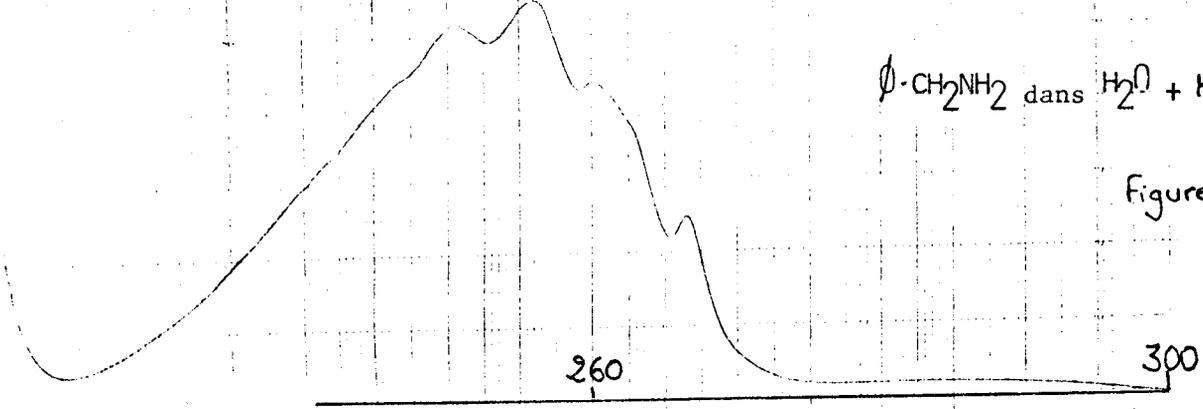


Figure 18-o

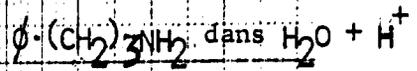
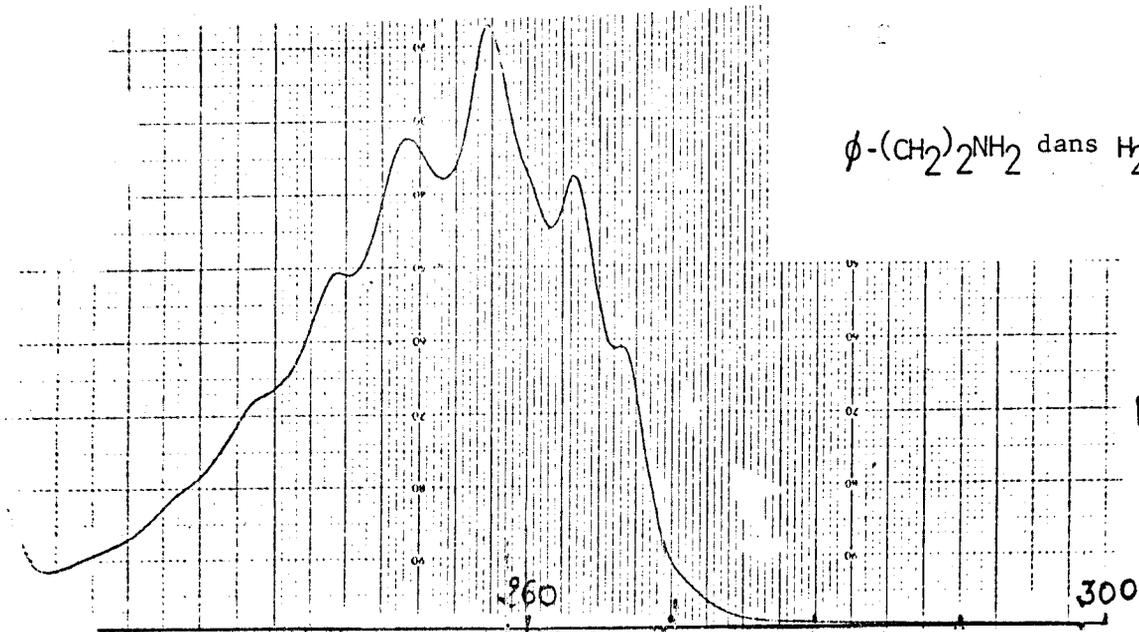


Figure 18-p

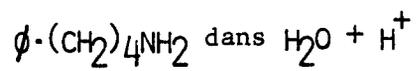
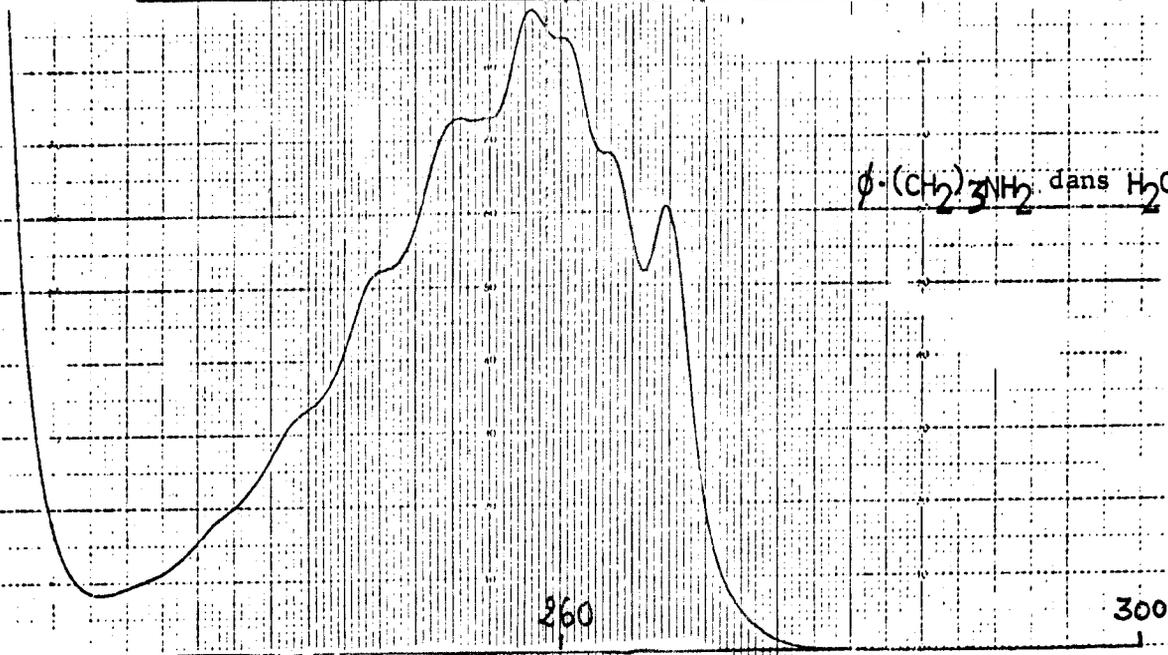
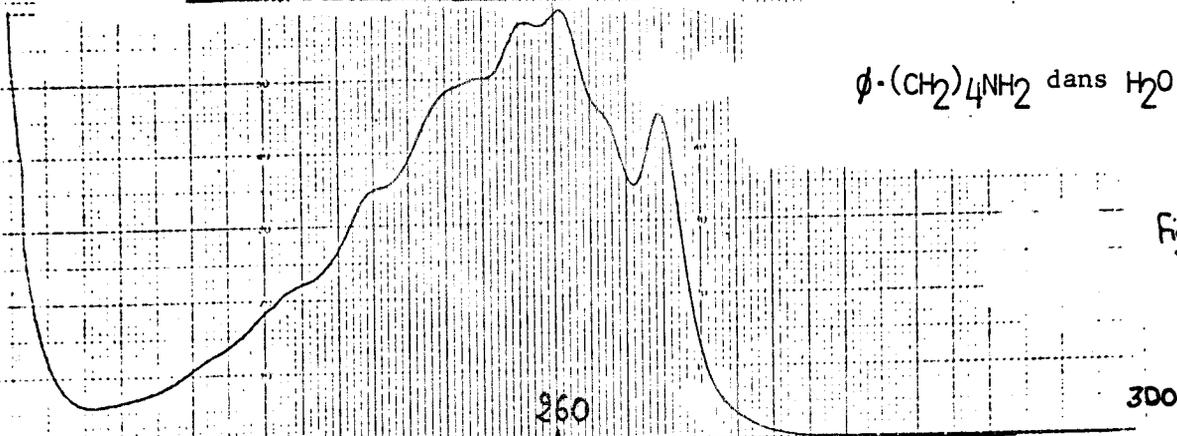


Figure 18-q



une intensité due à A à l'endroit où la bande 00 apparaît. On peut d'ailleurs observer la disparition pratiquement totale de 00 dans le benzylcétones (16) et dans l'acide phénylacétique (29) où seul subsiste le système A. Il est possible ici encore d'utiliser la courbe qualitative CQ (fig. 22) pour représenter de façon schématique l'évolution de l'intensité en fonction du caractère électroattracteur du substituant. Cette courbe est uniquement destinée à servir de support au raisonnement. Nous examinerons plus loin s'il est possible de fixer ses coordonnées. Les points expérimentaux relatifs aux spectres des amines dans le cyclohexane, le méthanol et l'eau sont donc situés sur la branche gauche de la courbe puisque le minimum n'est pas franchi. L'influence du méthylène α n'est en effet pas annulée. Par contre le point représentatif correspondant à $\Phi\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ se trouvera sur la partie droite puisque l'influence du méthylène α est annulée et remplacée par un effet attracteur (figures 22-c et 22-d) .

Lorsqu'on ajoute un deuxième carbone dans la chaîne l'efficacité de NH_3^+ décroît. Le point représentatif du produit se déplace vers la gauche sur CQ. Ce faisant il s'abaisse. L'intensité du système B doit donc décroître. La faible intensité de la bande 00 observée expérimentalement montre que l'on est proche du minimum de la courbe, sans que l'on puisse dire si ce minimum a été ou non dépassé. Ainsi, séparé du méthylène α par un autre méthylène, NH_3^+ annule approximativement l'effet donneur de la chaîne alors que pour l'homologue inférieur la fonction parvenait à exercer un effet résiduel attracteur intense. Dans le cas présent la symétrie du nuage π tend à se rapprocher de la symétrie hexagonale puisqu'il y a annulation des effets électroniques du substituant. Lorsque NH_3^+ recule encore d'un rang, c'est-à-dire pour une chaîne de trois carbones, l'effet électroattracteur diminue, il est trop faible pour annuler l'effet donneur de $\text{CH}_2\alpha$, celui-ci perturbe donc le nuage π et le système B réapparaît. Cette diminution de l'effet électroattracteur correspond à une remontée du point représentatif du produit sur la partie gauche de la courbe CQ . Dans le cas du phénylbutylammonium l'azote s'éloigne encore, donc son influence attractrice diminue, d'où une exaltation supplémentaire de B.

Notons que dans les solvants acides on n'atteint pas pour une chaîne de quatre carbones l'intensité maxima que B devrait présenter, c'est-à-dire l'intensité observée pour l'alcoylbenzène correspondant ($\epsilon_{00} = 190$). Pour les autres solvants, au contraire, cette valeur est pratiquement atteinte. En effet NH_3^+ étant plus électroattracteur que NH_2 son influence s'exercera à des distances plus grandes. Compte tenu de ce que l'on peut observer ici il semblerait qu'il faille au moins une chaîne de six à sept carbones pour que le caractère électroattracteur de la fonction n'affecte plus l'aspect du spectre.

III - COMPORTEMENT DES BENZYLAMINES A AZOTE INTRACYCLIQUE

Dans les phényl alcoylamines que nous venons d'étudier la bande secondaire est peu perturbée par recouvrement avec la transition $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{N-C}}^*$ située à de plus courtes longueurs d'onde. Seule la transition de la benzylamine paraît en être affectée, particulièrement dans le cyclohexane. Le recouvrement diminue d'intensité avec le caractère solvatant du milieu. Il n'y a d'ailleurs plus de transition perturbatrice en milieu acide puisque dans ce dernier cas les électrons forment pleinement une liaison. Le fait cependant que cette absorption ne soit vraiment notable que pour la benzylamine, c'est-à-dire lorsque l'azote est proche du benzène, induit à penser qu'il ne s'agit pas uniquement d'une transition centrée sur l'azote et que la distance $\phi\text{-N}$ a une grande importance. La transition impliquée dans le recouvrement a sans doute un caractère de transfert de charge des électrons vers le benzène. La transition $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{N-C}}^*$ qui apparaîtrait seule pour des distances plus élevées est plus faible, ou plus déplacée vers les courtes longueurs d'onde, et est difficilement isolable de l'absorption de type ${}^1\text{B}_{1u} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ du chromophore séparé.

Lorsqu'on passe à des amines tertiaires telles que la N-benzyl-diméthylamine, la N-benzylpipéridine ou la N-benzylpipérazine le recouvrement de la bande secondaire est très marqué. La transition est même presque totalement noyée, ce qui rend caduques les mesures d'intensité des pics et constitue

une gêne pour l'étude des spectres, du moins dans les solvants peu solvatants car le recouvrement, du fait de la protonation des électrons n disparaît en milieu acide .

La plus grande ampleur du recouvrement doit provenir, au moins en partie, de ce que le potentiel d'ionisation des amines tertiaires étant plus faible que celui des amines primaires (30) le niveau énergétique des électrons n est plus élevé. Ceci, toutes choses étant égales par ailleurs, tend à produire un effet bathochrome.

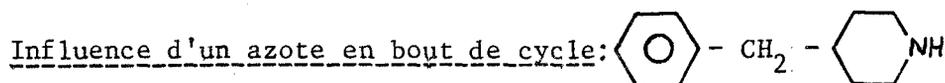
Influence du cycle sur le caractère électroattracteur de l'azote tertiaire en β

Hormis les modifications dues aux variations de recouvrement avec la transition voisine impliquant les électrons de l'azote, la structure de la bande secondaire, dans la diméthylbenzylamine, apparaît peu sensible au changement de solvant : cyclohexane-méthanol-eau. Cette inertie spectroscopique est à rapprocher du fait que la fonction azotée est moins basique que celle de la benzylamine ($pK_a = 8,91$ contre $9,38$ (31)), elle a donc moins d'aptitude à se solvater.

La N-benzylpipéridine a un comportement qui se rapproche du précédent quoique le système B soit plus visible et que son intensité soit plus sensible au changement du milieu. Cette dernière, si l'on en juge par la bande 00, suit un schéma que nous avons précédemment décrit : décroissance de cyclohexane à méthanol, puis croissance de méthanol à eau. La sensibilité légèrement accrue du système B aux solvants peut être rapprochée de l'augmentation de basicité de la fonction due au remplacement de deux méthyles par un cycle cyclohexanique ($CH_3-N(CH_3)_2$: $pK_a = 9,90$ (32),  $N-CH_3$ $pK_a = 10,08$ (31)).

Le point où les spectres de ces composés diffèrent le plus de celui des phénylalcoylamines primaires est l'exaltation considérable du système

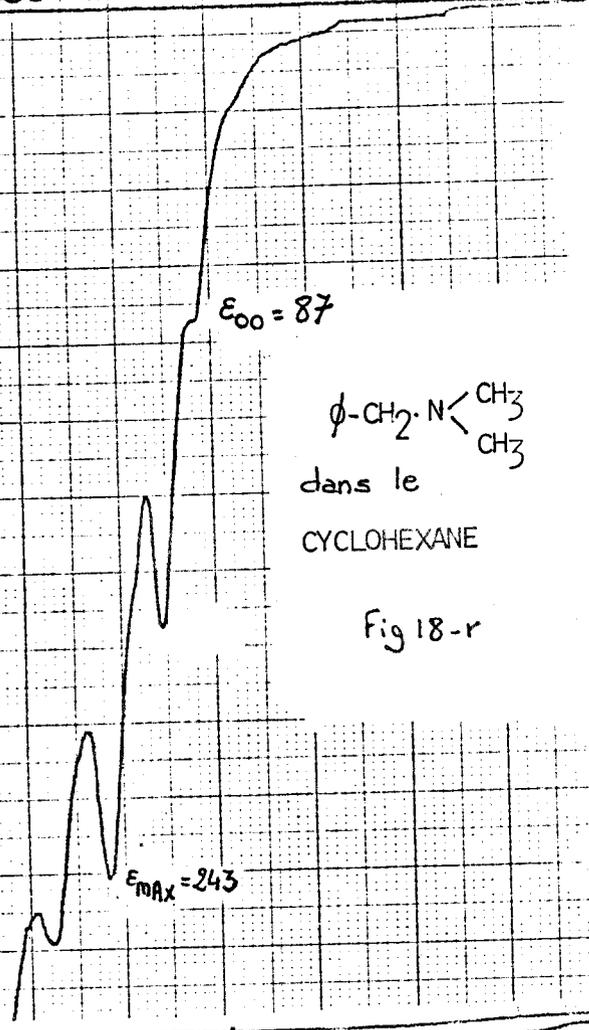
B lorsqu'on acidifie le milieu pour obtenir l'espèce protonée. Ceci est particulièrement net en milieu méthanol plus acide. Or on s'attendrait au contraire, en se basant sur un examen des effets électroattracteurs possibles des fonctions, à des différences peu marquées. L'amplitude de la transformation rend difficile de les attribuer à une simple modification des effets électroniques de la fonction à travers le méthylène α . Peut-être des phénomènes structuraux interviennent-ils directement ou bien permettent-ils une interaction électrostatique à travers l'espace par la charge de l'azote (28). Nous ne voyons cependant pas à quel phénomène précis attribuer cette exaltation importante.



Si au lieu d'avoir un azote tertiaire comme dans la N-benzylpipéridine, l'azote est reporté en bout de cycle, comme dans la 4-benzylpipéridine, il conserve, malgré l'éloignement, une influence notable sur le spectre. Cette influence ne s'observe cependant pas en milieu cyclohexane : la structure de la bande secondaire est analogue à celle du sec-butylbenzène (15) composé voisin. L'influence de l'azote terminal se remarque lors du passage en milieu acide (méthanol + acide) pour former l'espèce protonée ce qui provoque une très nette décroissance du système B. La bande 00 décroît ainsi d'environ 20% en hauteur, plus que pour l'homologue linéaire où ce n'est que de 12% environ. Cette différence peut être attribuée à deux phénomènes. La fonction amine de la 4-benzylpipéridine est sans doute plus basique que celle de la phénylbutylamine puisque le pK_a de la pipéridine est de 11,22 (33) alors que celui de la phénylbutylamine est de 10,39 (34). L'acide conjugué est donc certainement plus électroattracteur dans le composé cyclique et susceptible de faire plus décroître la perturbation due à l'effet donneur de la chaîne. Cependant une autre hypothèse peut être avancée. L'influence de la protonation de l'azote terminal sur le méthylène α se transmettrait mieux par l'intermédiaire du cycle que par la chaîne linéaire. Une telle structure en effet qui a une mobilité conformationnelle plus restreinte qu'une chaîne linéaire pourrait permettre une interaction

250

300



$\epsilon_{00} = 87$

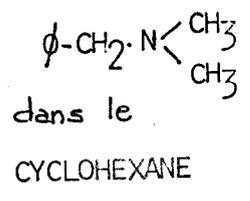
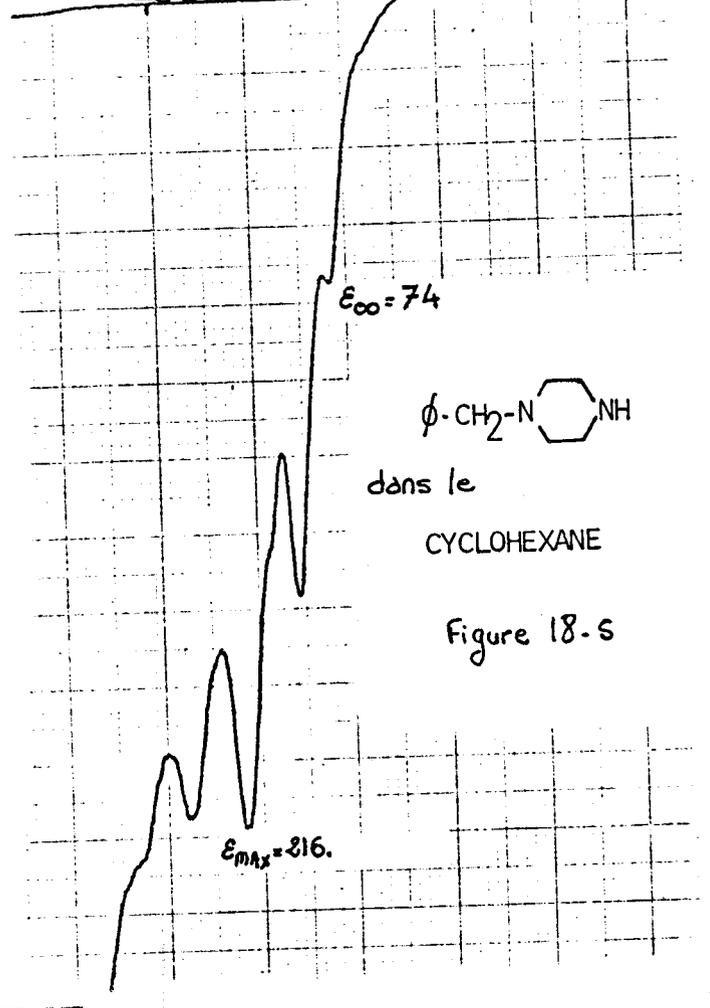


Fig 18-r

$\epsilon_{\text{MAX}} = 243$

250

290



$\epsilon_{00} = 74$

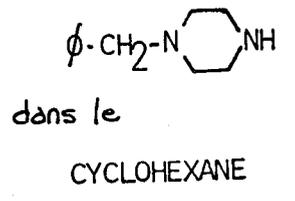
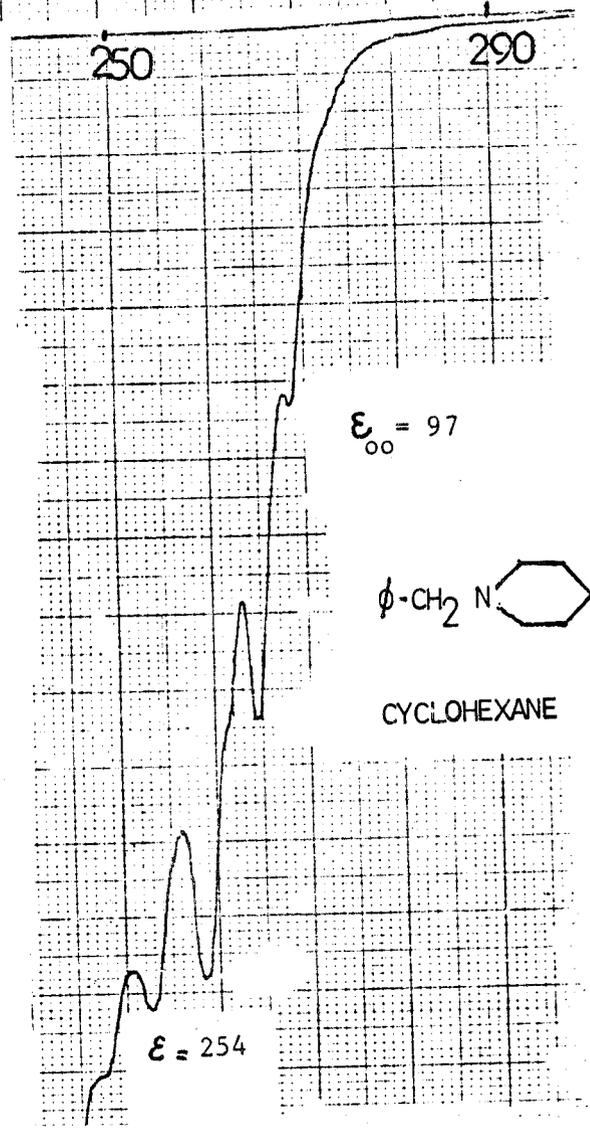


Figure 18-s

$\epsilon_{\text{MAX}} = 216$

250

290



$\epsilon_{00} = 97$

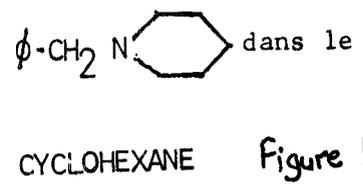
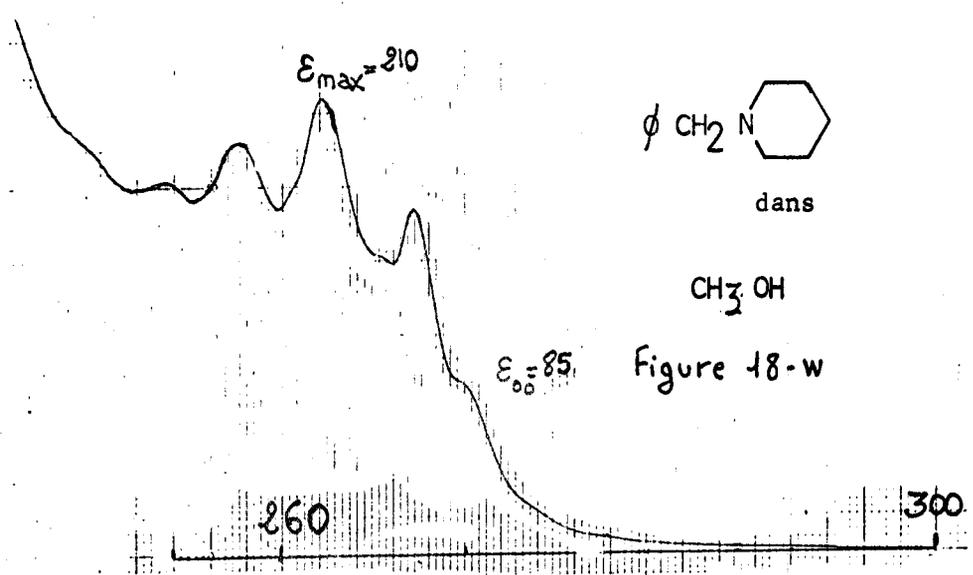
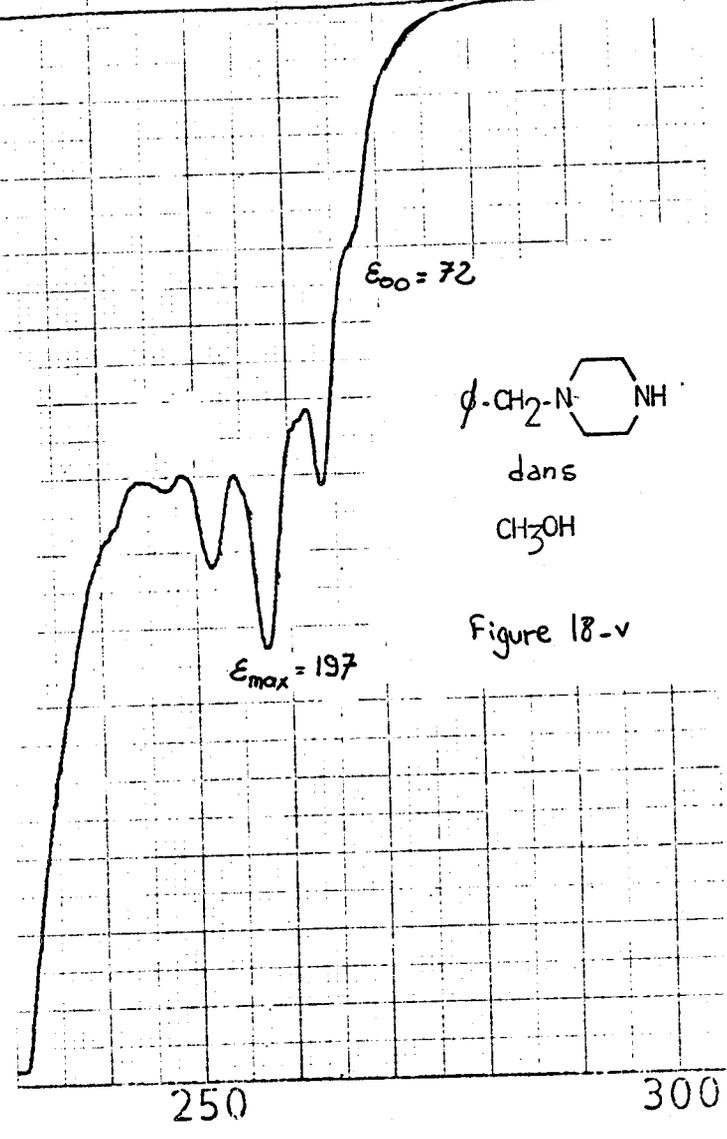
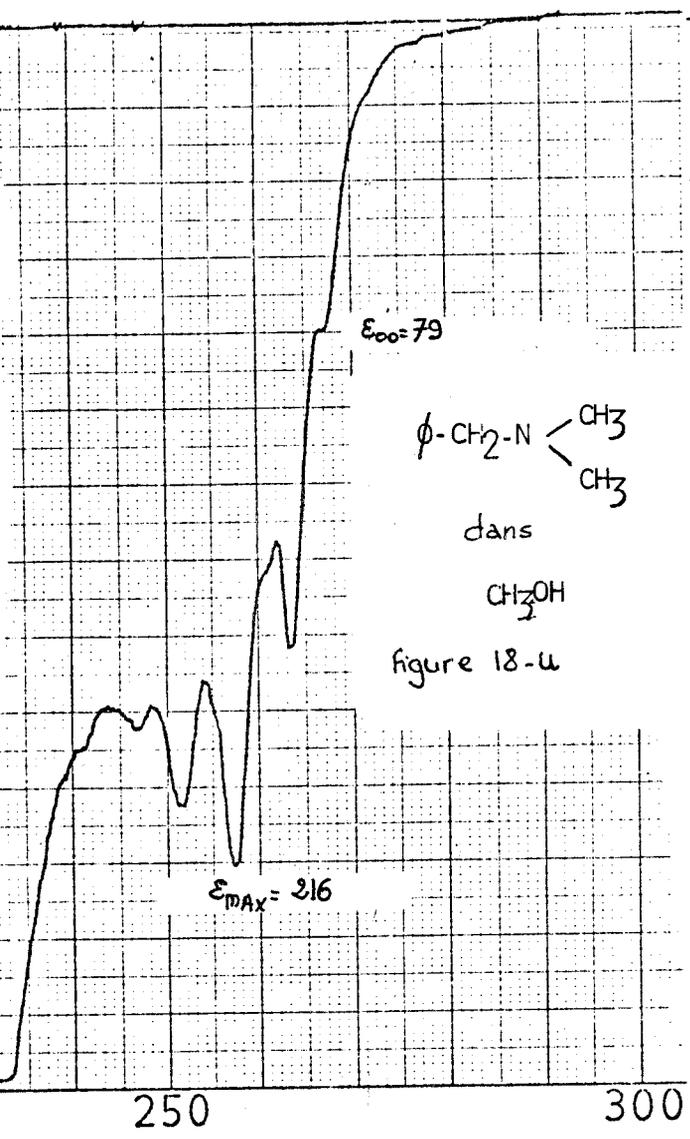
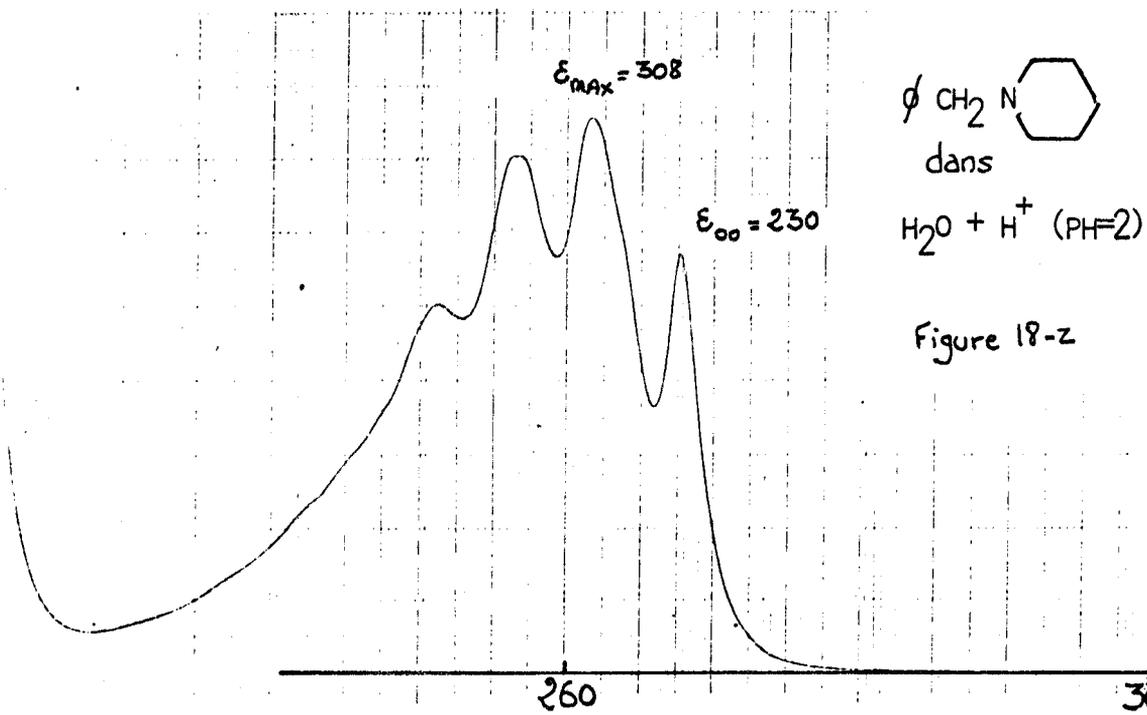
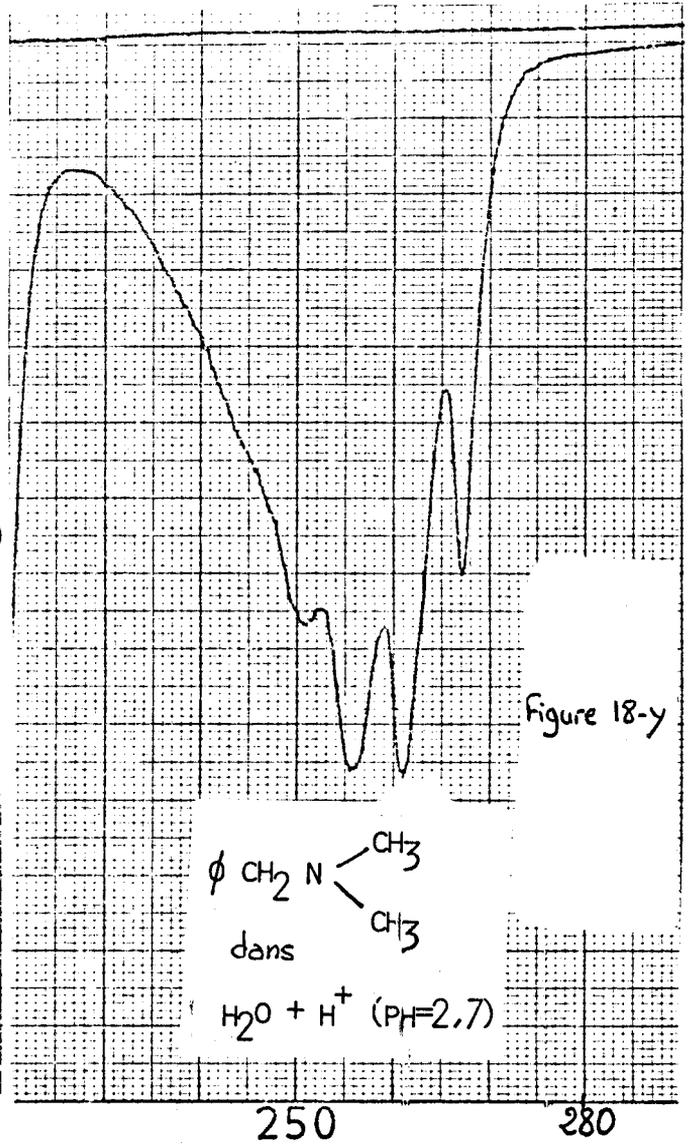
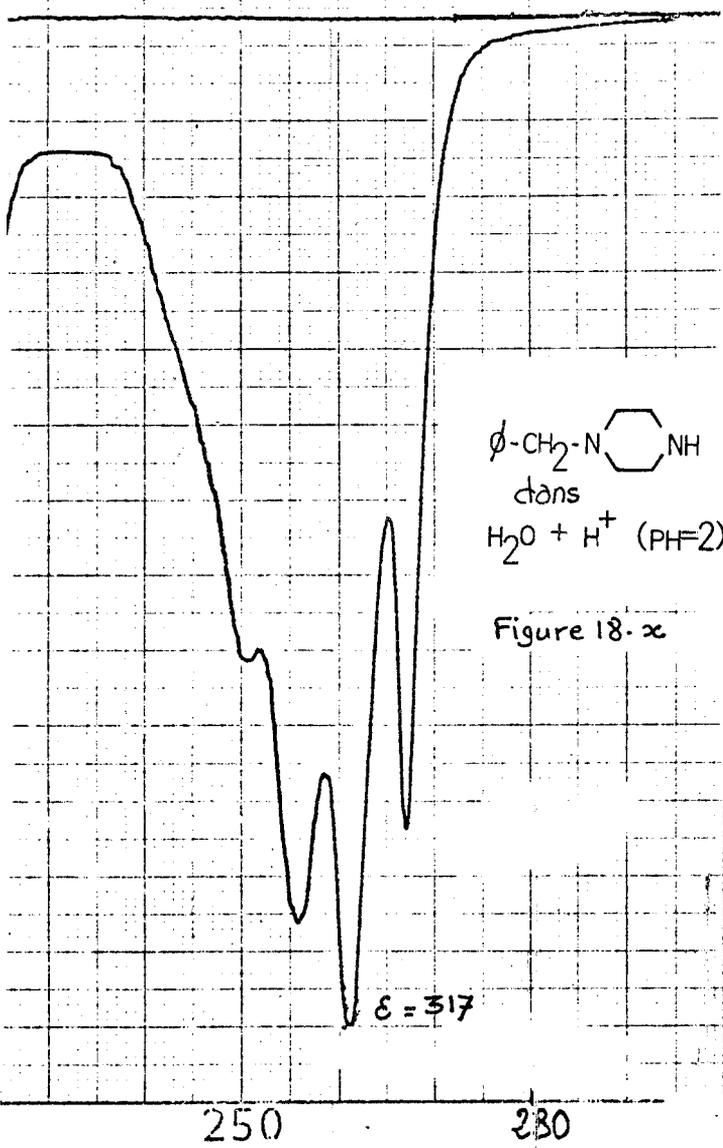


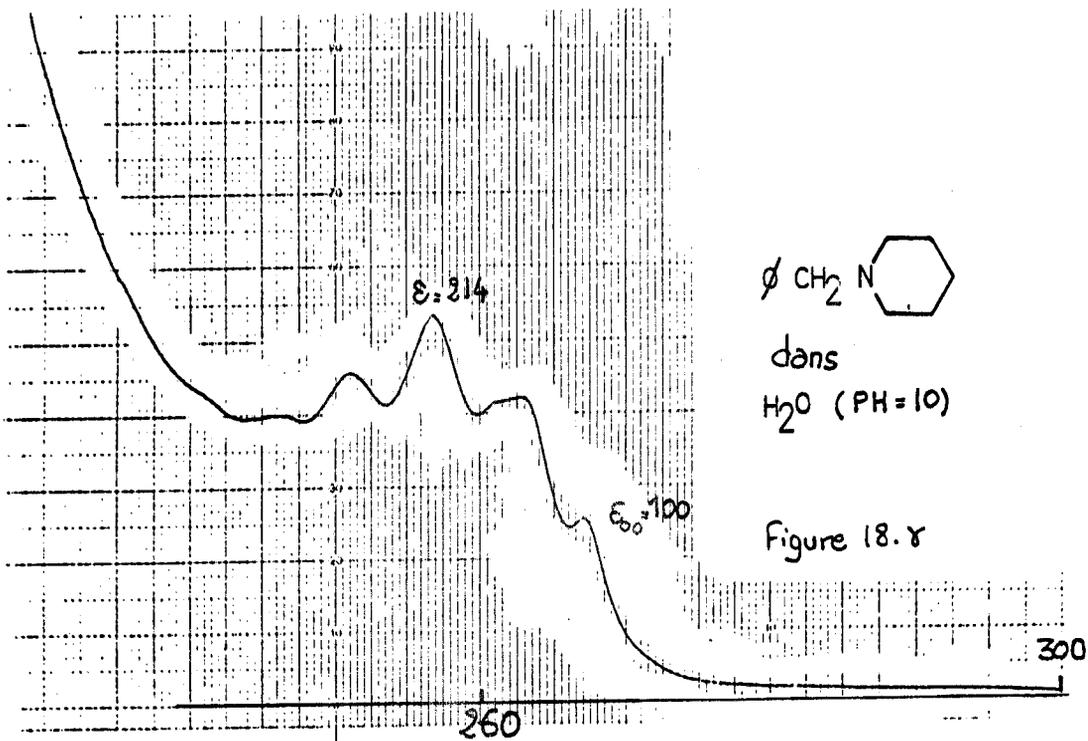
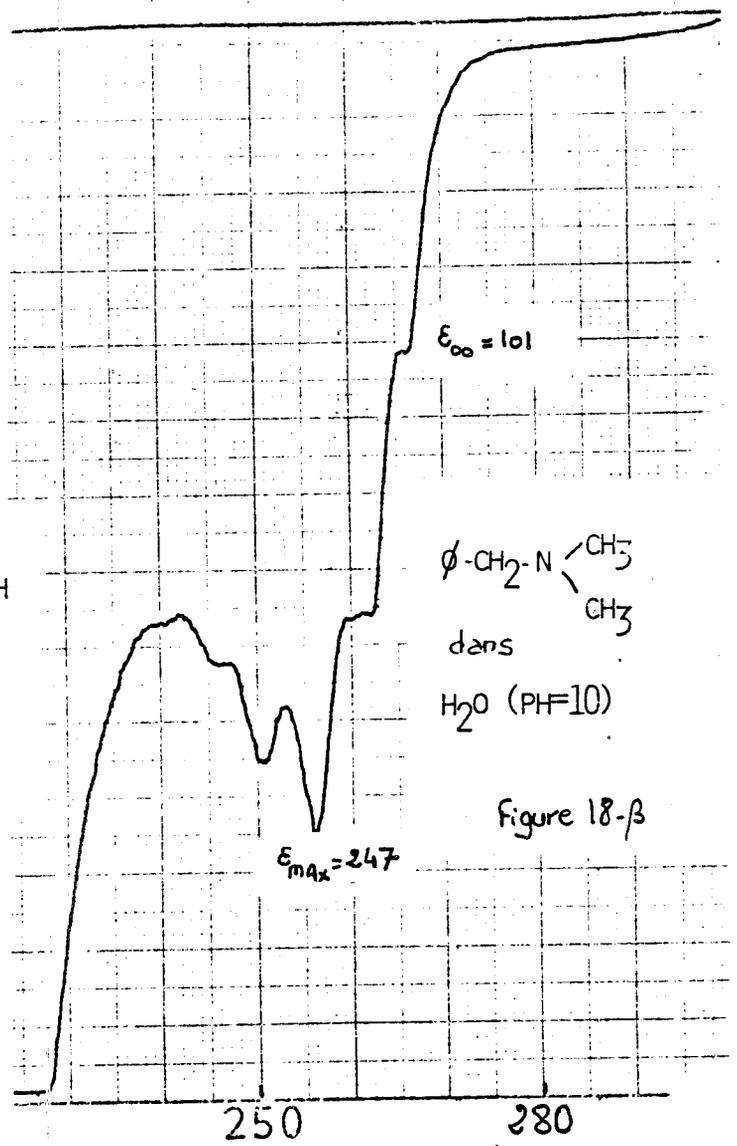
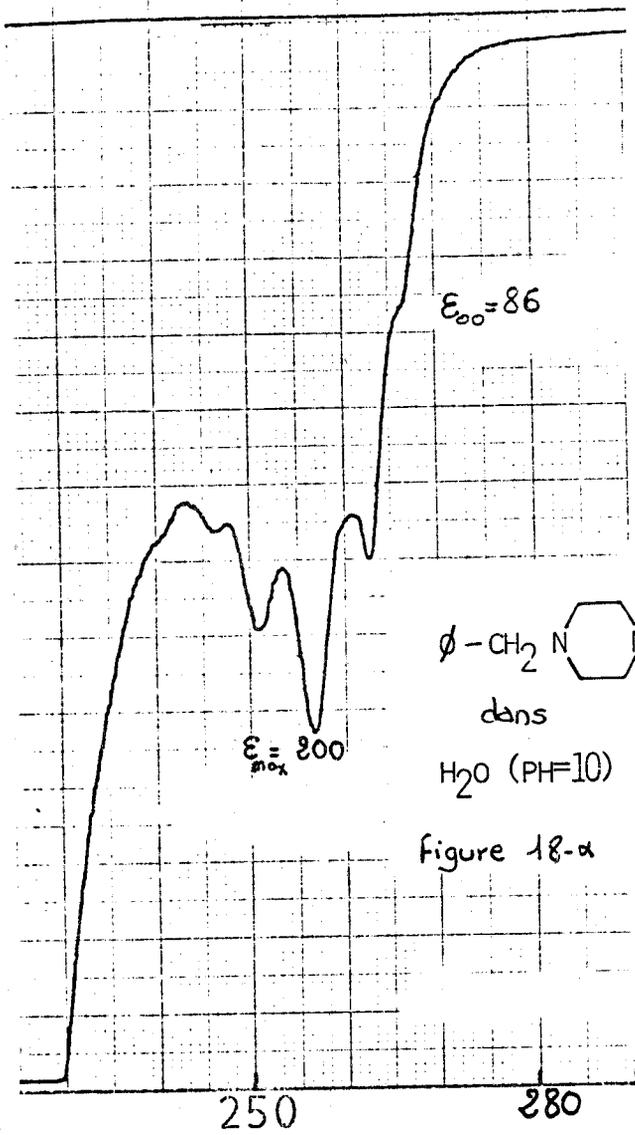
Figure 18-t

$\epsilon = 254$









à longue distance par une sorte d'extension hyperconjugative comme l'avait suggéré HUDEC (35) dans le cas de configurations de chaîne privilégiées. VERHOEVEN (36) a d'ailleurs étudié des interactions longue-distance, dans des structures de ce type, observables spectroscopiquement. Dans notre cas le doublet libre de l'azote a très peu de chance d'intervenir par couplage au sens de HUDEC, au niveau du méthylène α . L'effet électroattracteur de la fonction est à cette distance négligeable et même mieux véhiculé par le cycle que par une chaîne linéaire on peut penser qu'il sera sans influence sur le chromophore. Par contre lorsque l'azote est protoné son influence, nous l'avons vu pour les chaînes linéaires, n'est à cette distance pas nulle. Aussi on peut concevoir que mieux véhiculé par le cycle saturé l'effet électroattracteur pourrait provoquer un phénomène d'une plus grande amplitude. Rien ne permet d'affirmer que cette dernière hypothèse est prépondérante mais elle ne peut être totalement rejetée. Le processus qu'elle implique intervient sans doute de concert, peut-être cependant pour une part faible, avec la modification de basicité de la fonction pour provoquer une plus grande décroissance du système B dans le dérivé cyclique que dans le dérivé linéaire. Il est alors intéressant d'étudier le spectre de la N-benzylpipérazine où deux azote sont en para d'un cycle saturé pour voir qu'elle peut être leur influence jumelée sur la bande secondaire. On pourra déterminer si l'azote en bout de cycle a une influence décelable malgré l'"écran" que pourrait constituer l'azote tertiaire en position d'exercer un effet beaucoup plus considérable.

Composition des influences d'un azote tertiaire en α et d'un azote secondaire en bout de cycle : $\Phi\text{-CH}_2\text{-N}$ 

D'un point de vue général la N-benzylpipérazine a un comportement analogue à celui présenté par la diméthylbenzylamine et la N-benzylpipéridine, puisque, comme on peut s'y attendre, la majeure partie de l'interaction vient de l'azote tertiaire plus proche du noyau aromatique. Cependant les

spectres montrent que l'influence de l'azote en bout de cycle est décelable. Mais contrairement au cas de la 4-benzylpipéridine, où la protonation de cet azote provoque une diminution d'intensité du système B, la protonation du même azote concourt désormais à l'exaltation du système. On constate en effet que l'intensité de la bande 00 est plus élevée que pour la N-benzylpipéridine en milieu acide dans les mêmes conditions. Cette exaltation est d'environ 20% quand on opère en milieu méthanol + acide et d'environ 12% dans eau + acide. (fig.19). Le fait que l'azote en bout de cycle provoque lors de la protonation une décroissance d'intensité lorsqu'il est seul et une augmentation lorsqu'il est associé à l'azote tertiaire peut s'expliquer sur les mêmes bases que précédemment à l'aide de la courbe qualitative CQ. En effet, l'azote terminal dans la 4-benzylpipéridine, assez loin du méthylène α , ne peut annuler l'effet donneur sur le chromophore. Le point représentatif de l'intensité de B (en milieu méthanol) est élevé sur la partie gauche de la courbe. Le passage à une fonction protonée, plus électroattractrice, fait décroître l'intensité de B puisque le point représentatif doit se déplacer vers la droite

La décroissance est faible car l'azote est loin du méthylène α donc un changement de ses caractéristiques a un effet limité. Dans le cas de la N-benzylpipérazine l'azote tertiaire, comme pour $\Phi - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$, ayant une grande influence électroattractrice annule pratiquement l'effet donneur du méthylène α et on ne voit presque plus le système B. Le point représentatif est alors situé près du minimum de la courbe, à un endroit où une variation donnée du caractère électroattracteur fait peu varier l'intensité. On peut supposer que l'azote secondaire aura tendance à se protoner en premier. Sa protonation déplacera le point représentatif vers la droite, mais peu puisque cette protonation n'est susceptible d'avoir qu'une influence restreinte sur le caractère électroattracteur du substituant. Le point reste donc dans la partie basse de la courbe et aucune exaltation d'intensité ne devrait apparaître (fig.19-b). Par contre la protonation de l'azote tertiaire, proche de CH_2 , doit avoir un effet analogue à celui observé pour la N-benzylpipéridine. Mais le point représentatif étant déplacé vers la droite par rapport à ce qu'il était pour ce produit (fig.19.b) on va atteindre pour la diamine un niveau plus élevé que pour

Figure 19-a.
Solvent: Cyclohexane

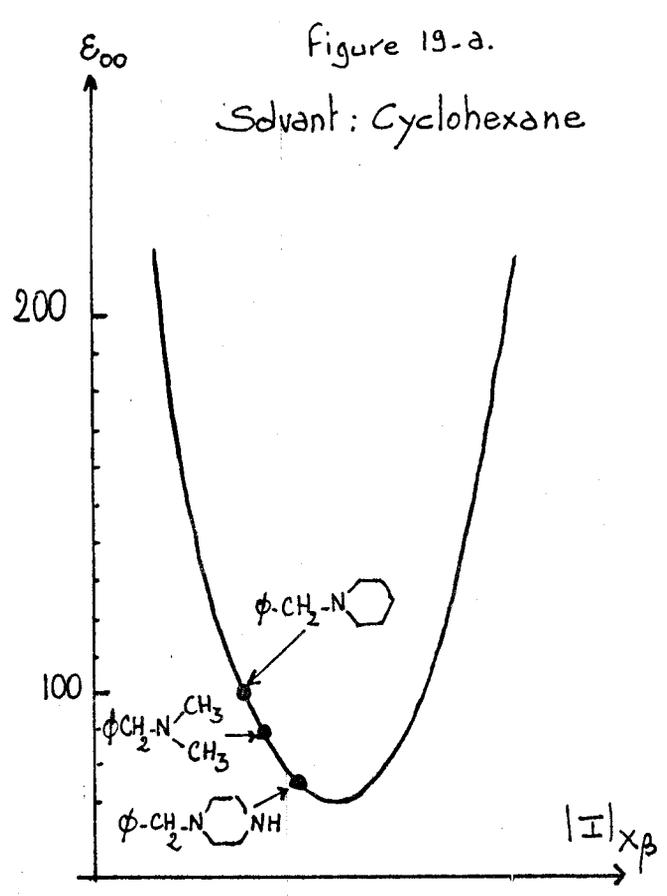


Figure 19-b
Solvent: CH₃OH.

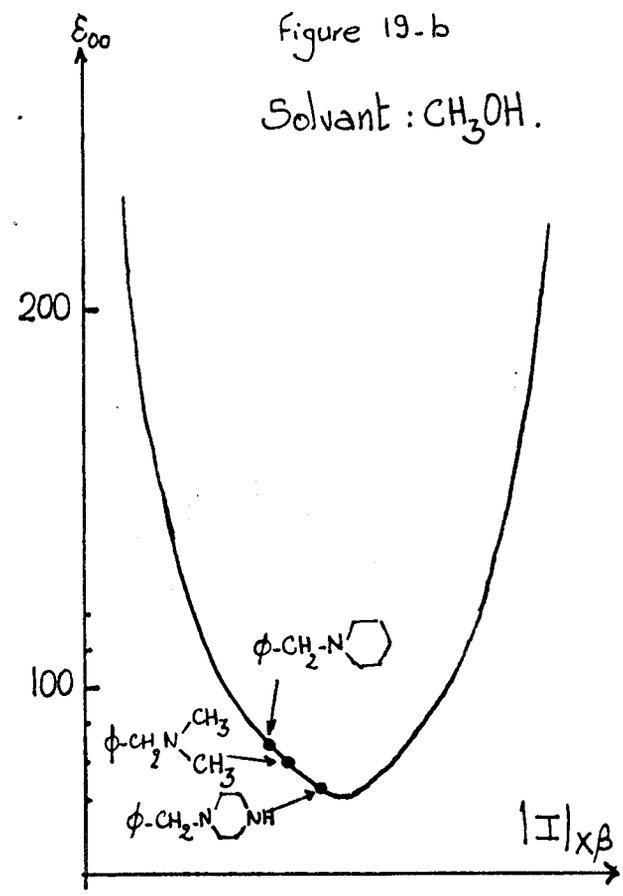


Figure 19.c
Solvent: CH₃OH + H⁺

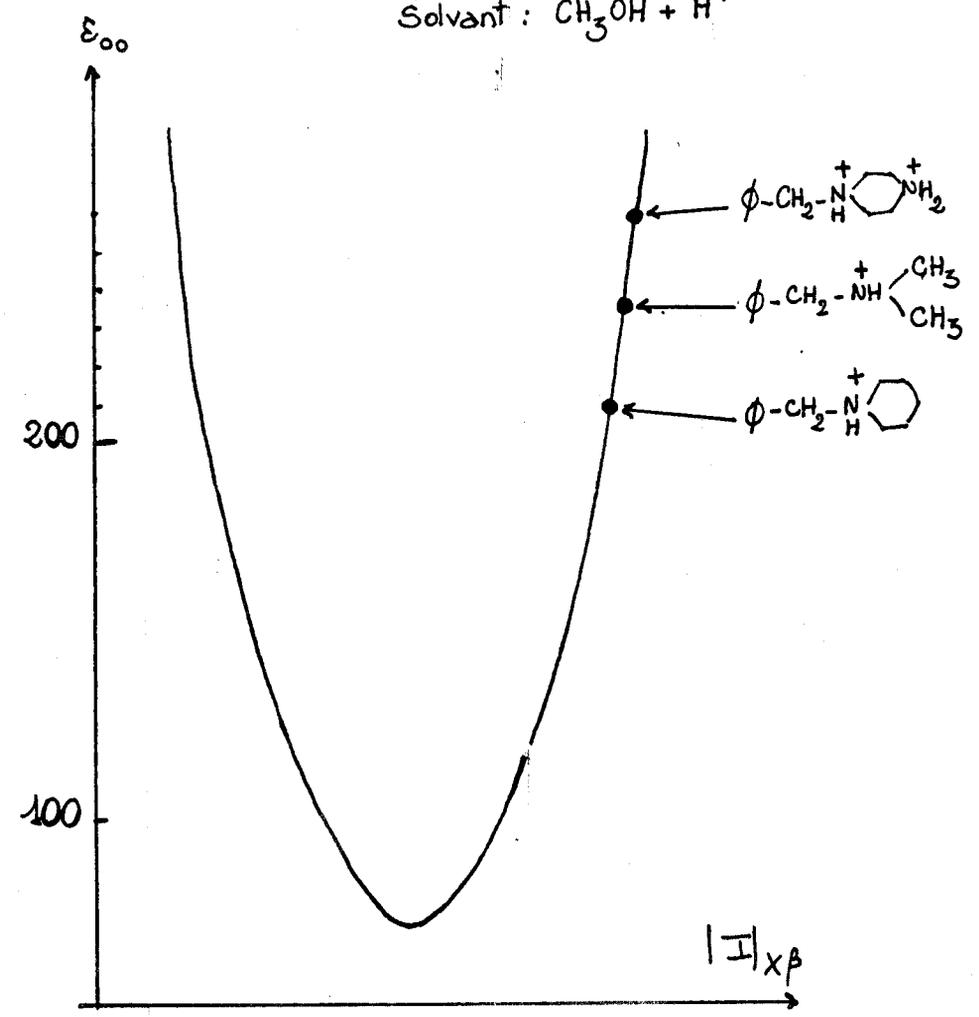


FIGURE 19 d
SOLVANT H₂O (Ph 10)

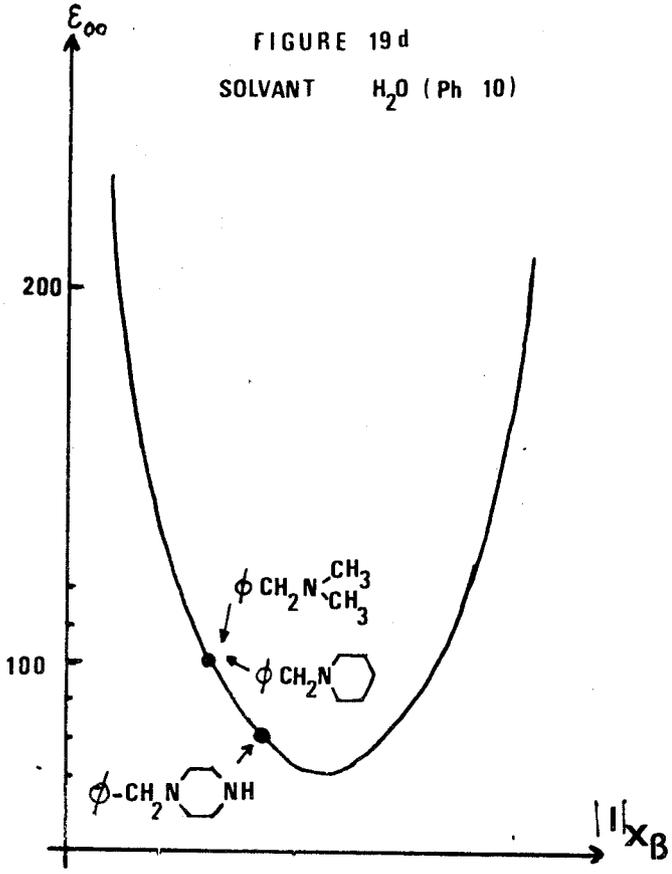
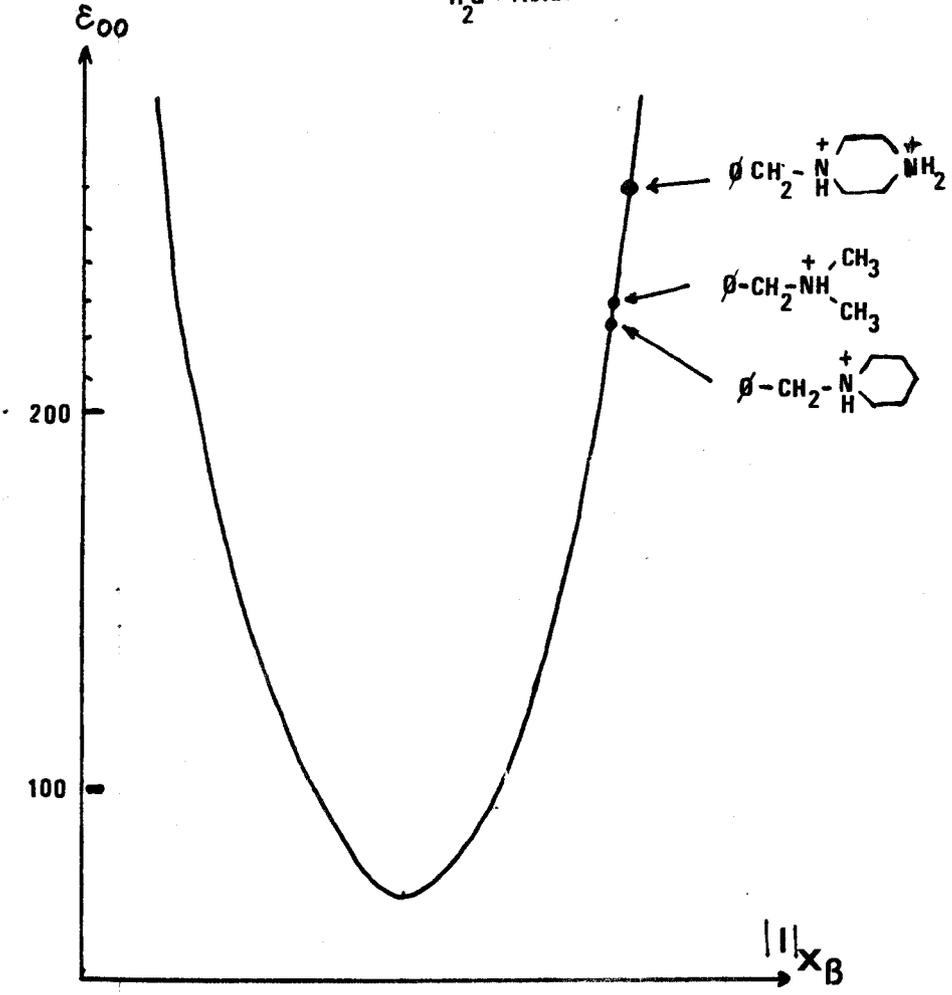


FIGURE 19 e
H₂O + Acide



la molécule qui n'a qu'une amine tertiaire (Fig.19.c). Ainsi dans un cas, pour la 4-benzylpipéridine, l'influence de l'azote lointain sur la bande secondaire se remarque directement lors de la protonation par la diminution de l'intensité de B, alors que dans un autre cas, pour la N-benzylpipérazine, l'effet de la protonation intervient, au niveau du spectre, comme accroissant l'intensité de B, c'est-à-dire exaltant les effets de l'azote tertiaire soumis à la protonation.

La protonation de l'azote secondaire a été séparée de celle de l'azote tertiaire alors que l'on n'a accès jusqu'à présent qu'à l'espèce totalement protonée. Ce découpage du processus procédait d'une démarche démonstrative, les effets des deux azotes étant de toute façon cumulés.

IV - ETUDE DU COMPORTEMENT SPECTROSCOPIQUE DES AMINES AROMATIQUES EN FONCTION DE L'ACIDITE DU MILIEU :

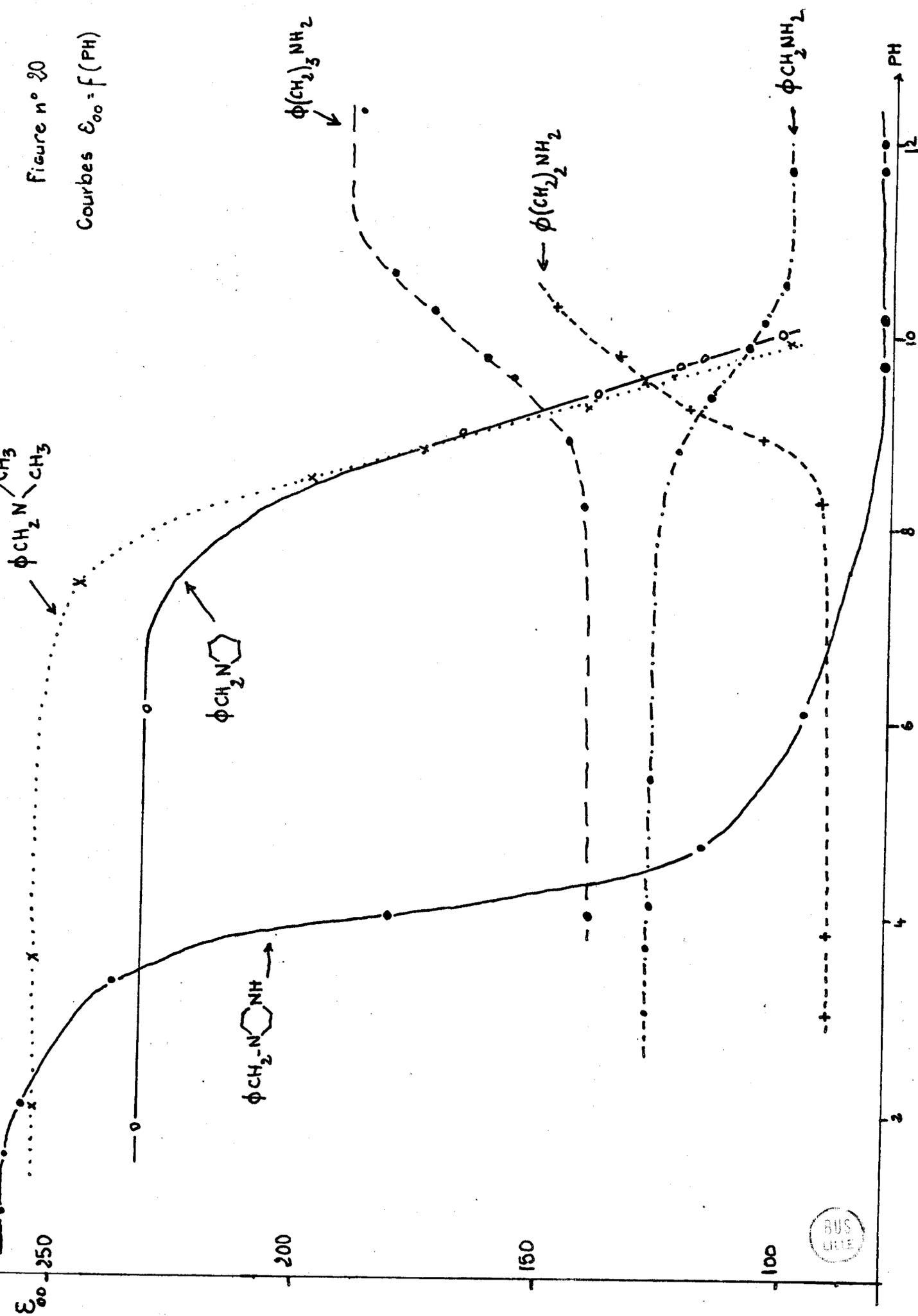
La précédente étude, relative aux n-phenylalcoylamines et aux benzylamines à azote intracyclique, a permis de mettre en évidence les variations spectroscopiques provoquées par le passage du milieu H_2O au milieu $H_2O + H^+$. A ce stade de l'étude, il est apparu intéressant de suivre les modifications spectroscopiques en fonction de l'acidité du milieu.

Nous avons reporté dans la figure n° 20 les évolutions de ϵ_{00} en fonction du Ph pour quelques amines aromatiques. Afin d'interpréter les courbes expérimentales nous avons dû préalablement établir la loi régissant la variation de l'absorbance en fonction du Ph.

IV-1 : Etablissement de la loi de variation théorique $\epsilon_{00} = f(\text{ph})$

L'équation de départ est la suivante :

Figure n° 20

Courbes $\epsilon_{00} = f(\text{PH})$ 

$$I) \epsilon_{00T} = \alpha \epsilon_{00A^-} + (1-\alpha) \epsilon_{00AH}$$

où ϵ_{00T} est l'intensité de la bande 0-0 mesurée à un pH donné.

ϵ_{00A^-} la même intensité relative à l'espèce non protonée A^-

ϵ_{00AH} est relative à la forme acide AH.

α est la constante de dissociation de l'équilibre $AH \xrightleftharpoons{K_A} A^- + H^+$ et définie par la relation.

$$II) \alpha = \frac{1}{1 + \frac{(H^+)}{K_A}} = \frac{1}{1 + 10^{PK_A - Ph}}$$

Nous aboutissons à l'équation finale

$$III) \epsilon_{00T} = \frac{1}{1 + 10^{PK_A - Ph}} (\epsilon_{00A^-} + \epsilon_{00AH} 10^{PK_A - Ph})$$

Nous supposons que nous référant à un pic d'absorption, celui-ci ne se déplace pas sensiblement au cours de la neutralisation.

A partir de la formule III) nous pouvons vérifier que ϵ_{00T} tend bien vers ϵ_{00A^-} pour les grandes valeurs du pH et vers ϵ_{00AH} pour les pH acides.

Outre l'intérêt de pouvoir étudier l'évolution spectroscopique d'une amine aromatique entre ses deux formes extrêmes (protonée et non protonée), l'établissement des courbes $\epsilon_{oo} = f(\text{ph})$ permettent dans certains cas de pallier aux difficultés présentées par les courbes phméttriques dans la détermination des PK_A . En effet, sur les courbes phméttriques, la détermination du PK_A est obtenue par la valeur du ph au point de demi-neutralisation. Or dans le cas de bases faibles (comme certaines de nos amines), la détermination du point de demi-neutralisation est souvent peu précise du fait de l'aplatissement de la courbe phmétrique. Les courbes $\epsilon_{oo} = f(\text{ph})$ permettent dans de tels cas de lever l'incertitude de la mesure puisque, sur les courbes $\epsilon_{oo} = f(\text{ph})$, le PK_A correspond à la valeur du ph pour laquelle nous avons :

$$\text{III}') \quad \epsilon_{ooT} = \frac{\epsilon_{ooA^-} + \epsilon_{ooAH}}{2}$$

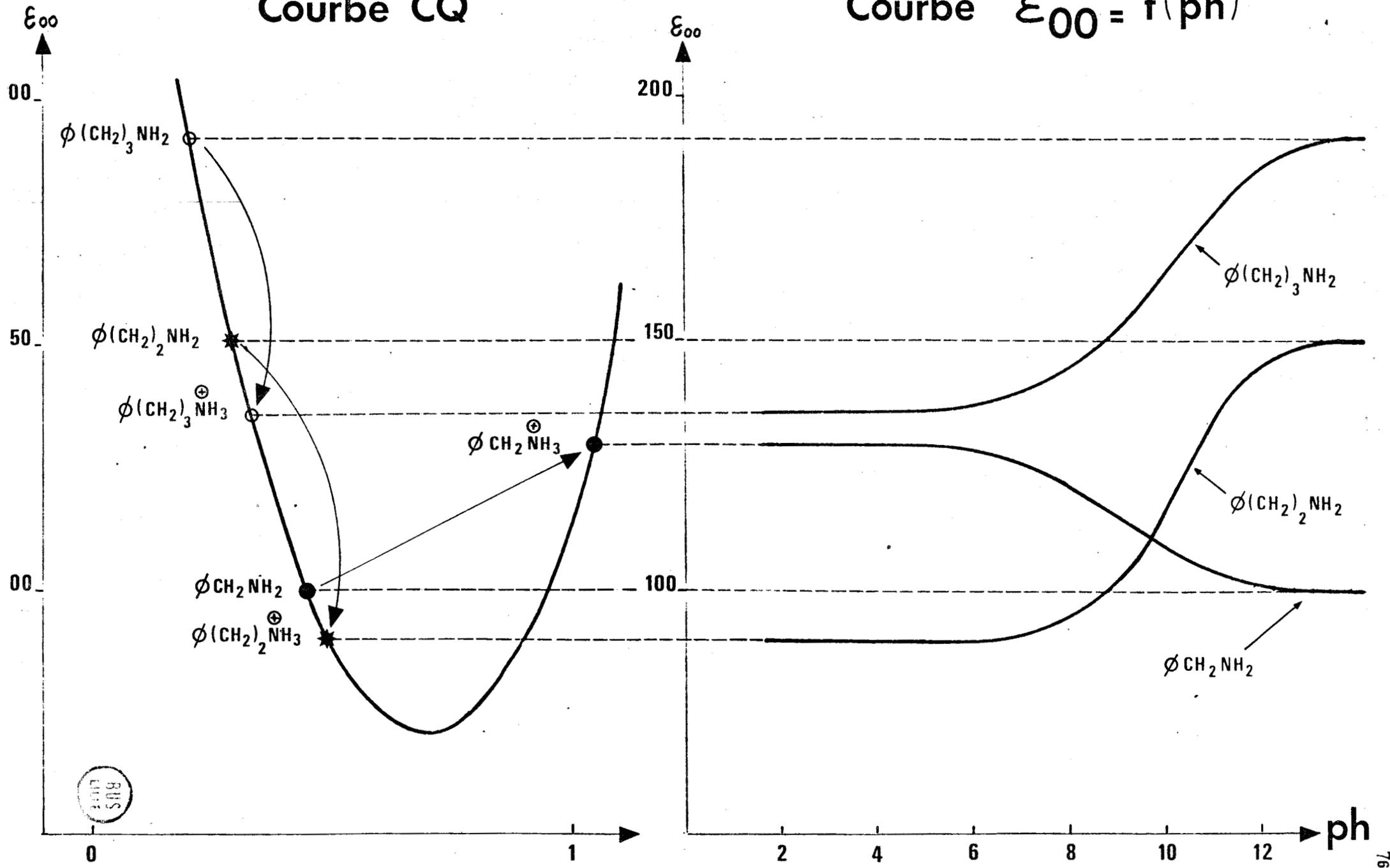
IV-2 : Cas des n-phényl alcoylamines

La courbe $\epsilon_{oo} = f(\text{ph})$ relative à $\phi(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ est déplacée vers le haut par rapport à celle relative à $\phi(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$.³ Les effets de $-\text{NH}_2$ et $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ de la chaîne à C_3 sont moins efficaces² que ceux de la chaîne à C_2 pour éliminer l'effet du $\text{CH}_2\alpha$ sur le noyau. Pour ces deux composés les courbes $\epsilon_{oo} = f(\text{ph})$ ont des allures identiques et nous constatons en particulier que l'intensité du système B croît en fonction de l'augmentation du ph. En effet pour les espèces acides, l'auxochrome $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ n'a pas de pouvoir électroattracteur suffisant pour annuler l'effet du $\text{CH}_2\alpha$ et le passage vers la forme basique $-\text{NH}_2$, encore moins électroattractrice, tend donc à restituer progressivement au $\text{CH}_2\alpha$ sa force perturbatrice (hyperconjugative et inductive). Ce qui se traduit par une augmentation du système B.

FIGURE N° 21

Courbe CQ

Courbe $\epsilon_{00} = f(\text{ph})$



La benzylamine diffère de ses deux homologues par une variation en sens inverse de l'intensité du système B : on observe en effet une décroissance de ϵ_{∞} quand le ph augmente. Pour ce composé l'auxochrome possède, dans la forme acide $\phi \text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, une force électroattractrice suffisante non seulement pour annuler l'effet du $\text{CH}_2\alpha$ mais encore pour exercer par delà le méthylène une influence perturbatrice résiduelle. Le passage vers la forme basique $\phi \text{CH}_2\text{NH}_2$ s'accompagne donc d'une diminution puis de l'annulation de cet effet. Cela se traduit par une diminution du système B.

L'interprétation des courbes $\epsilon_{\infty} = f(\text{ph})$ peut être illustrée par l'intermédiaire des courbes C.Q. (figure n°21). Il est en effet possible (voir chap III-V) dans le cas particulier des n-phényl alcoylamines de normer l'axe des abscisses $|I|_{\text{xB}}$.

Il est à noter que les fortes variations de ϵ_{∞} se produisent dans une même zone de ph ($9,5 < \text{ph} < 10$) ce qui tend à montrer que les n-phényl alcoylamines ont des constantes d'acidité pratiquement identiques (voir formule III'). Les valeurs des PK_A obtenues par les courbes $\epsilon_{\infty} = f(\text{ph})$ rejoignent celles données par la littérature : ainsi pour la benzylamine la courbe $\epsilon_{\infty} = f(\text{ph})$ nous donne $\text{PK}_A \approx 9,4$ contre 9,38 (31).

IV - 3 : Cas des benzylamines à azote tertiaire

Comme pour la série de n-phényl alcoylamines, les courbes $\epsilon_{\infty} = f(\text{ph})$ présentent des différences entre les valeurs asymptotiques de ϵ_{∞} . Ceci provient du fait que les azotes tertiaires en β ne possèdent pas le même pouvoir électroattracteur que ce soit en milieu acide ou que ce soit en milieu basique. Ces différences entre forces électroattractrices entre

espèces protonées d'une part et espèces non protonées d'autre part ont été discutées lors de l'étude de ces composés en milieu eau et en milieu eau + acide.

Par contre, à l'inverse des n-phényl alcoylamines, les grandes variations de ϵ_{00} ne se produisent plus dans la même zone de ph ce qui est à rapprocher des différences entre les PK_A de l'azote tertiaire en β dans les différents composés.

La N-Benzylpipéridine ϕCH_2N  et la diméthylbenzylamine $\phi CH_2N(CH_3)_2$ semblent posséder des constantes d'acidité très voisines puisque les variations de ϵ_{00} s'effectuent pratiquement au même endroit. Nous pouvons déduire des courbes $\epsilon_{00} = f(ph)$ la valeur approximative du PK_A pour ces deux composés : $PK_A \approx 9$. Ce résultat montre qu'un cycle aliphatique a peu d'influence sur la constante d'acidité d'un azote tertiaire. Les valeurs relevées dans la littérature vont d'ailleurs dans ce sens puisque nous avons noté : $PK_A = 9,9$ pour $N(CH_3)_3$ et $PK_A = 10,08$ pour CH_3N  (31)(32).

Le cas de la N-Benzylpipérazine ϕCH_2-N  NH diffère nettement des deux précédents puisque la modification du PK_A de l'azote tertiaire, par rapport à ce qu'il est dans la N-Benzylpipéridine, apparaît ici de façon très nette. La courbe $\epsilon_{00} = f(ph)$ met en évidence l'influence spectroscopique de l'azote secondaire en bout de cycle qui est à l'origine du fort déplacement de la courbe vers les ph acides.

La présence dans la molécule d'une deuxième azote diminue la basicité de la première fonction. Ainsi on peut relever que, dans des conditions données, le PK_A de $C_2H_5NH_2$ est de 10,75 (32), ceux de $NH_2(CH_2)NH_2$ sont de 9,93 et 6,84 (32). Pour le N-Benzylpipérazine si nous déterminons sur la courbe phmétrique les ph des points de demi-neutralisation, nous obtenons $PK_A = 8,9$ pour l'azote secondaire et $PK_A = 4,3$ pour l'azote tertiaire. Cette dernière valeur rejoint d'ailleurs celle obtenue à partir de la courbe $\epsilon_{00} = f(ph)$ qui nous donne $PK_A \approx 4$.

Nous proposons l'interprétation suivante :

La fonction secondaire a tendance à se protoner la première du fait de sa bisicité légèrement plus marquée quand on considère des fonctions isolées. Peut-être n'est-ce pas systématiquement elle qui se protone d'abord. Peut-être les deux azotes interviennent-ils dès le départ dans le processus statistique de protonation mais rien de cela ne transparaît dans l'étude spectroscopique présente. Au premier saut de ph que l'on est en droit de supposer comme principalement dû à la protonation de l'azote secondaire, ne correspond aucune modification notable du système B. Ceci d'une part confirme que l'azote tertiaire est certainement peu affecté - car s'il l'était il provoquerait une modification du spectre - ou tout au moins qu'il ne serait affecté que de façon transitoire et rapide. Ceci confirme surtout notre hypothèse précédente concernant le fait que la protonation de l'azote secondaire de la N-Benzylpipérazine ne conduit à aucun effet spectroscopique nettement observable. Dès que l'azote secondaire est protoné, c'est-à-dire après le premier point équivalent et que l'azote tertiaire commence à se protoner on forme des centre très électroattracteurs près du méthylène α , donc des molécules qui ont un système B intense. L'absorbance croît alors linéairement en fonction des quantités respectives des diverses espèces présentes

dans le milieu. Lorsqu'on arrive au point de neutralisation du deuxième azote, le spectre correspond à celui de la molécule totalement protonée et il ne se modifie plus. Les changements spectroscopiques se produisent donc entre le premier et le deuxième point équivalent.

V - ESSAI DE NORMALISATION DES COURBES CQ DANS LE CAS DES N-PHENYLALCOYLAMINES :

Dans le présent travail, nous avons utilisé une courbe qualitative CQ pour rendre compte de l'évolution des intensités de B en fonction du caractère électroattracteur du substituant. IL est possible cependant de déterminer le tracé de cette courbe si l'on se base sur l'allongement des chaînes linéaires des amines protonées. En effet, on sait que l'influence inductive d'une chaîne aliphatique suit une loi hyperbolique en fonction du nombre de chaînons (34) (37). Nous considérons pour éviter le calcul de coefficients difficiles à évaluer que l'effet électroattracteur de NH_3^+ , au niveau du méthylène α , en milieu méthanol est de 1 dans le cas du benzylammonium. Ceci donne, en première approximation, dans les mêmes conditions, 0,5 comme effet électroattracteur de la fonction, toujours au niveau de $\text{CH}_2\alpha$, pour $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$, 0,33 pour l'homologue suivant et 0,25 pour le dernier. Ces résultats sont exposés dans la figure 22-c où nous avons porté ϵ_{00} en fonction de cette évaluation du caractère électroattracteur. Le minimum de la courbe correspond à l'absorption sous-jacente du système A lorsque la bande 00 a disparu. Il est difficile de chiffrer ce minimum en intensité ; il dépend en effet entre autre de la largeur des bandes de A donc du milieu. Son abscisse est plus facilement accessible puisque les intensités relatives au premier et troisième terme de la série sont identiques. Ceci indique que ces termes se trouvent certainement à égale distance du minimum. On peut alors situer celui-ci pour un caractère électroattracteur de 0,67 (Fig. 22 -c). On considérera que cette courbe est une approximation de ce que l'on peut attendre pour chacun des milieux. Ceci permet de déterminer le caractère électroattracteur du premier terme de chaque série, connaissant ϵ_{00} . Cela donne 0,40-0,45-0,42-0,97 respectivement pour les mesures dans le cyclohexane, méthanol, eau et eau + acide. Il est alors facile de calculer, en utilisant une décroissance hyperbolique, la position des autres points. On peut alors retracer une autre courbe en utilisant toutes les valeurs ainsi déterminées avec quatre points entachés d'une erreur a priori puisque on a supposé que

Figure 22-a

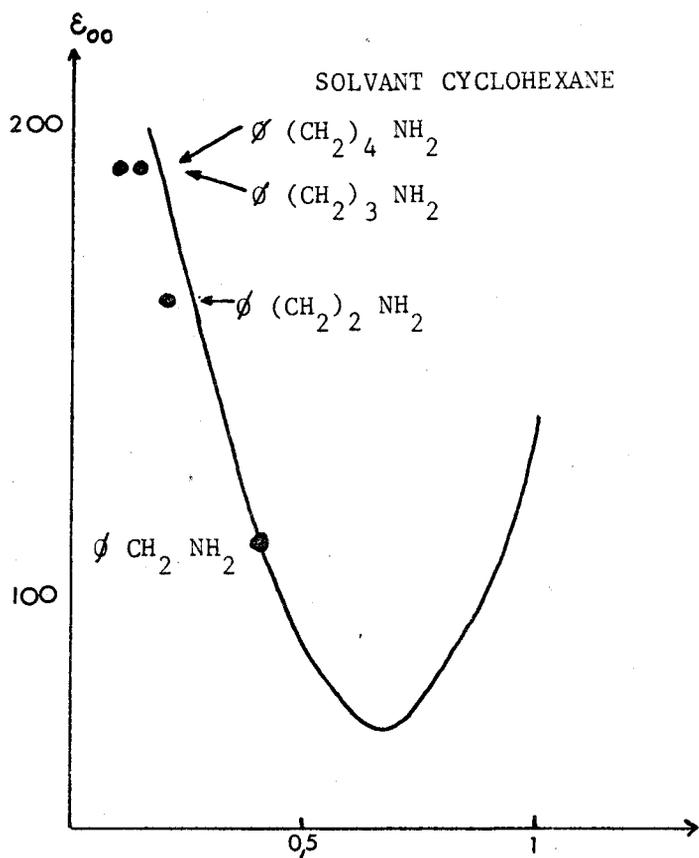


Figure 22-B

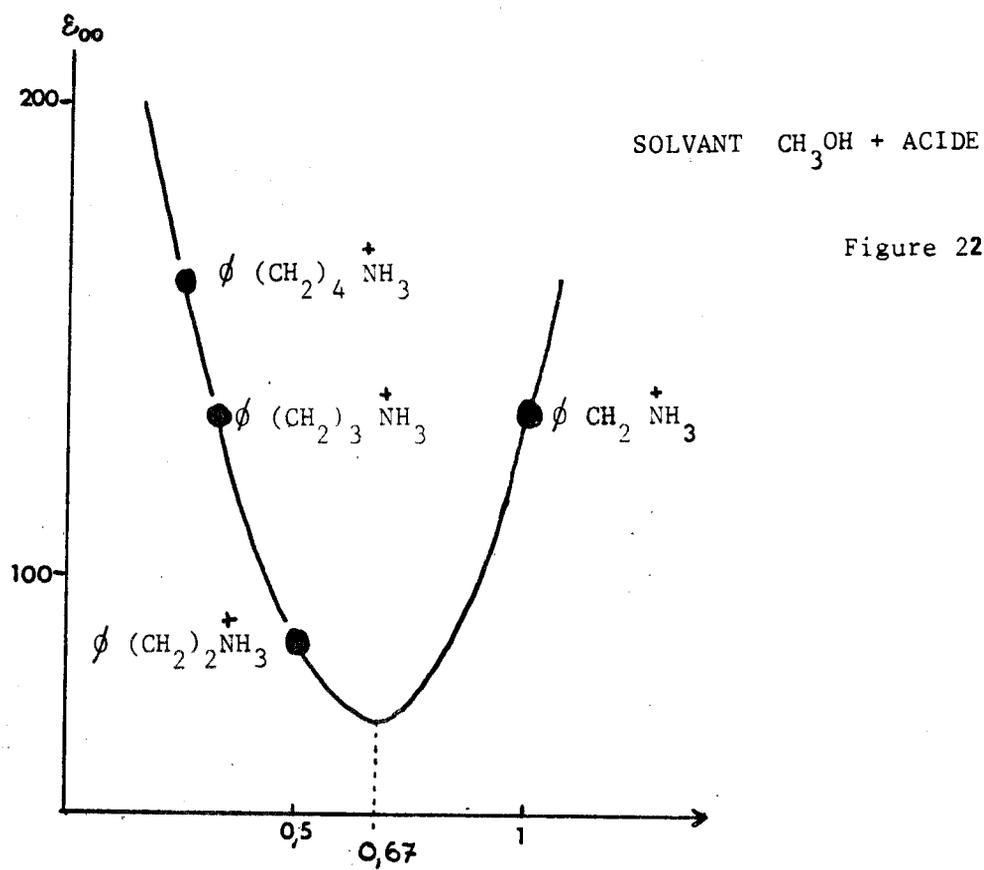
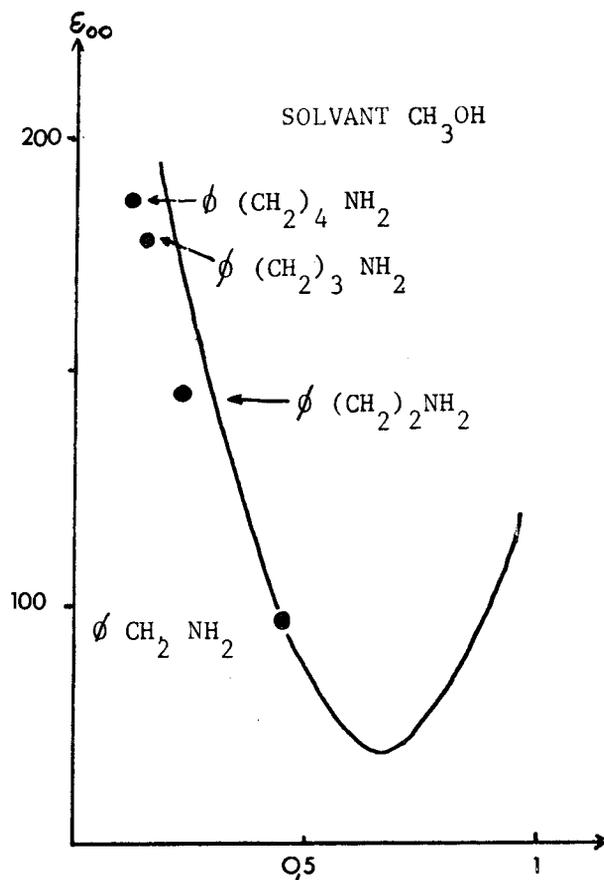


Figure 22-c



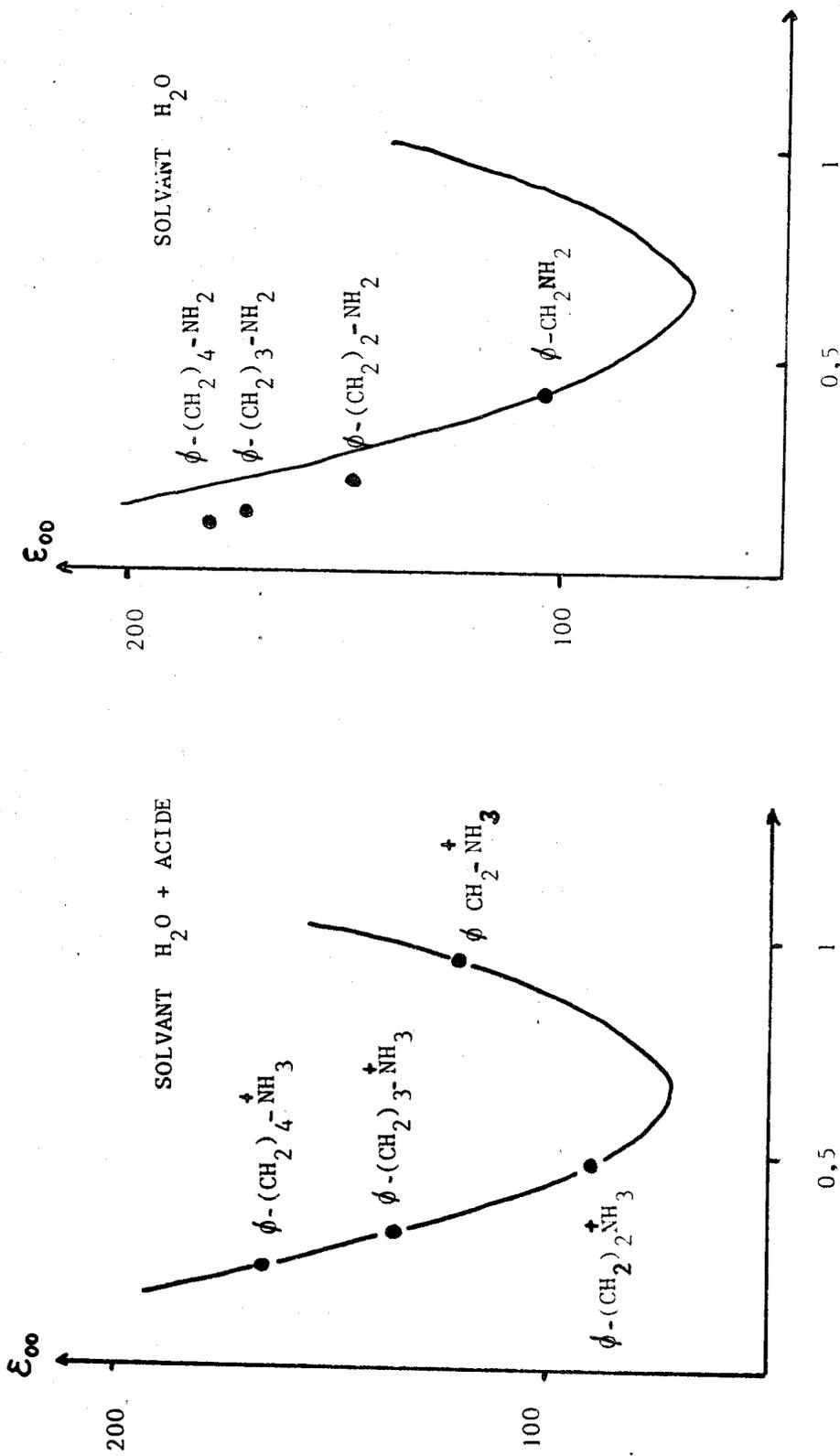


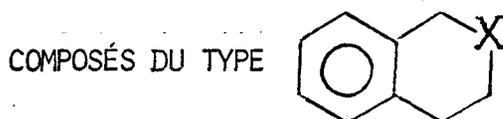
Figure 22-d

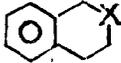
Figure 22-e

pour cela la courbe du caractère électroattracteur en milieu méthanol plus acide était la bonne. Ceci revient à donner un plus grand poids aux points relatifs au milieu méthanol + acide. Mais une fois fixé le premier point de chaque série tous les autres se disposent indépendamment en fonction de cette référence. On obtient alors les courbes des figures 22-a, 22-b, 22-d, 22-e où l'on voit que malgré la rusticité du traitement l'ensemble des points expérimentaux peut s'intégrer dans un schéma.

C H A P I T R E I V

ETUDE , PAR SPECTROSCOPIE U.V. , DES INTÉRACTIONS LONGUE-DISTANCE
ENTRE LE CHROMOPHORE BENZENIQUE ET UN SUBSTITUANT X DANS LES



Les quelques dérivés monosubstitués auxquels on s'est jusqu'à maintenant limité dans ce genre d'études présentent une indétermination conformationnelle qui introduit un facteur aléatoire. Nous proposons donc ici une étude spectroscopique de dérivés bicycliques du type  dans lesquels X est un hétéroatome ou un groupement fonctionnel insaturé fixé en cette position du cycle. La rigidité relative d'un tel système réduit la mobilité du centre perturbateur. Ces composés permettent aussi d'étudier l'effet que peut avoir, sur la "bande secondaire", l'interaction lointaine lorsqu'elle se transmet de façon dissymétrique par deux voies différentes.

La molécule de référence, pour une telle étude, sera la tétraline où l'interaction lointaine est inexistante.

I - RESULTATS DES MESURES SPECTROSCOPIQUES

Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 137 UV et le solvant utilisé a été le cyclohexane. Les résultats ont été reportés dans le tableau n°4 où, pour chacun des composés, nous avons fait figurer les paramètres spectroscopiques suivants :

- ϵ_1 et ϵ_2 sont les coefficients d'extinction moléculaires correspondant aux deux principaux maxima d'absorption.
- λ_1 et λ_2 sont les longueurs d'ondes respectives de ϵ_1 et ϵ_2 .

- I_s et I'_s sont deux paramètres caractéristiques de l'intensité intégrée relative de la "bande secondaire" (la tétraline étant prise comme référence). Ils tiennent compte tous deux d'une correction linéaire de fond continu (voir figure n° 23), dû à la transition $I_{B_{1u}} \leftarrow I_{A_{1g}}$ dont la proximité occasionne, sur la "bande secondaire", une exaltation plus ou moins importante de l'intensité vers les courtes longueurs d'onde.

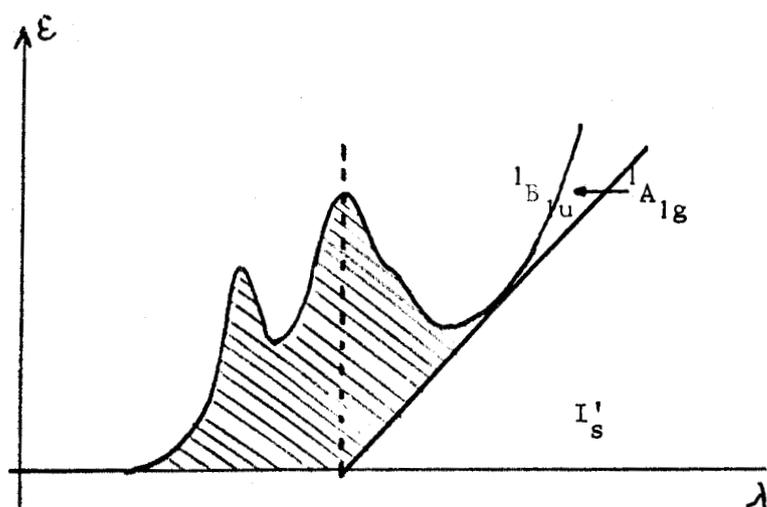
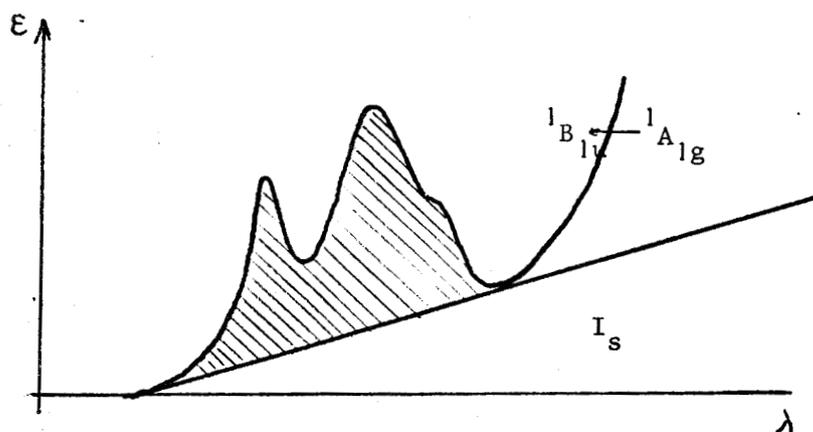


Figure n° 23

En fait, pour certains composés où le fond continu devenait très intense, les valeurs de I_s et de I'_s étaient trop différentes pour que les corrections ainsi effectuées aient encore une quelconque signification.

Ce voisinage de la "bande secondaire" avec une transition intense (car électroniquement permise) ne nous a donc pas permis d'utiliser les valeurs de l'intensité intégrée pour entreprendre une étude précise sur la série de corps considérée.

COMPOSES	I_S	I'_S	ϵ_1	ϵ_2	$\rho = \epsilon_1 / \epsilon_2$	λ_1 (en nm)	λ_2 (en nm)
Tétraline	1	1	540	620	1,15	266,5	273,5
Orthoxylène	0,46	0,47	239	194	0,81	263	270,9
Méthyl-2 (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène)	0,97	0,99	565	680	1,20	266,2	273,3
Ethyl-2 (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène)	0,98	0,96	571	686	1,20	266	273,2
Méthylène-2 (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène)	—	—	515	562,5	1,09	266,5	273,5
β -tétralone	—	0,73	365,7	319	0,87	264,2	270,9
Oxime de la β -tétralone	0,55	0,64	360	332	0,92	265,5	272,8
Isochromane	0,76	0,77	434	496	1,14	265,3	272,3
1,2,3,4 tétrahydro- isoquinoléine	0,59	0,75	487	540	1,11	266,2	273,2
α - tétralol	—	—	336,6	321,3	0,95	265,8	273
Allylbenzène	—	—	210	165	0,79	261,8	268,5
Indanone-2	—	—	1085	1300	1,20	269	274,7
Oxime de la indanone-2	—	—	1135	1540	1,36		

TABLEAU DE MESURES N° 4



* Tous les spectres et les mesures ont été effectués dans le cyclohexane.

II - ORIGINE DE L'INTENSITE DE LA "BANDE SECONDAIRE" DANS LA TETRALINE

La tétraline est un composé disubstitué homologue de l'orthoxylène. En ne considérant que les seuls effets électroniques, on s'attendrait à priori à ce que les spectres de ces deux produits soient très semblables. Ce n'est pas le cas : l'intensité de la transition croît du simple au double lorsqu'on passe du dérivé diméthylé à l'hydrocarbure cyclique. La structure vibrationnelle est également modifiée puisque les rapports entre les intensités des deux principaux pics sont $\rho = \epsilon_1/\epsilon_2 = 1,15$ pour la tétraline et $\rho = 0.81$ pour son homologue.

L'orthodiéthylbenzène ($\rho = 0.82$, $\epsilon = 244$) (38a) a un spectre presque identique à celui de l'orthoxylène. Une absorption analogue est observée pour l'orthodiisopropylbenzène (38b) ($\rho = 0.80$, $\epsilon = 241$). La différence des effets électroinductifs entre les chaînes alcoyles n'entraîne donc pas, au niveau des spectres, de modifications suffisantes pour expliquer l'augmentation d'intensité et la perte de structure dans la tétraline.

Nous avons supposé que la présence d'un cycle pouvait exercer, sur le noyau aromatique, une tension capable de modifier la géométrie du squelette σ et par conséquent celle du nuage π . On s'éloigne donc plus de la symétrie D_{6h} dans la tétraline que dans l'orthoxylène ce qui provoque une exaltation du système B et donc de l'intensité totale.

Les travaux de W.R MOORE et al (39) et les calculs de C.S CHEUNG (40) relatifs à quelques dérivés cycloalcéniques du type  viennent à l'appui de notre interprétation.

Nous avons reporté, dans le tableau n° 5, les paramètres structuraux de chaque composé ainsi que leurs coefficients d'extinction molaires. Nous avons également tenté d'illustrer le phénomène par la figure n° 27.

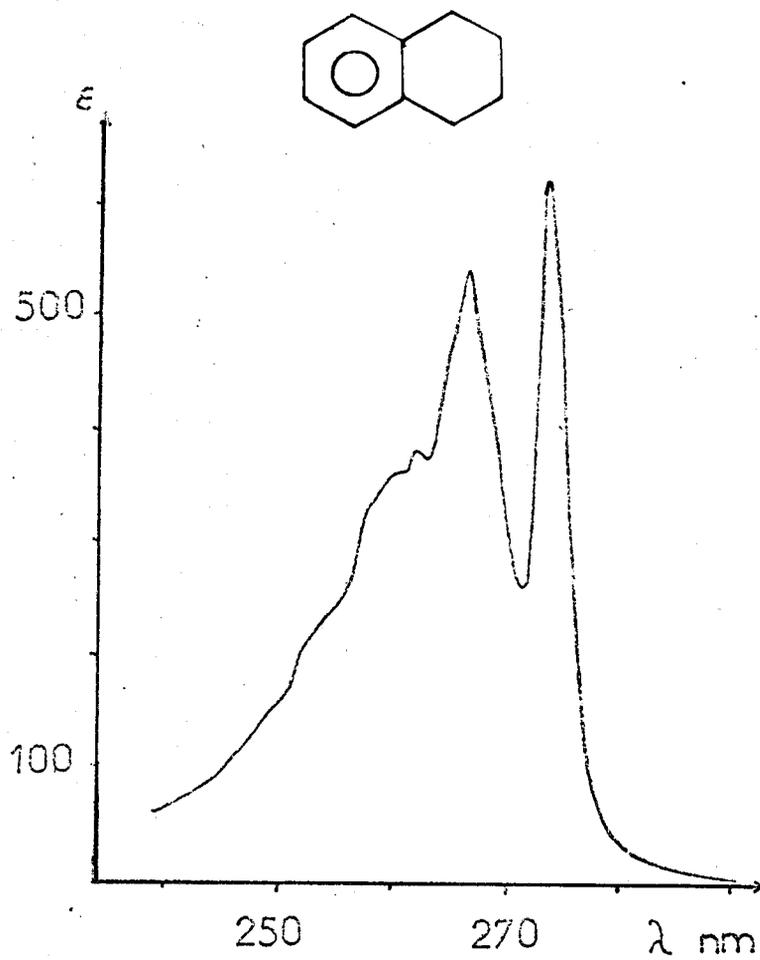


Figure 25

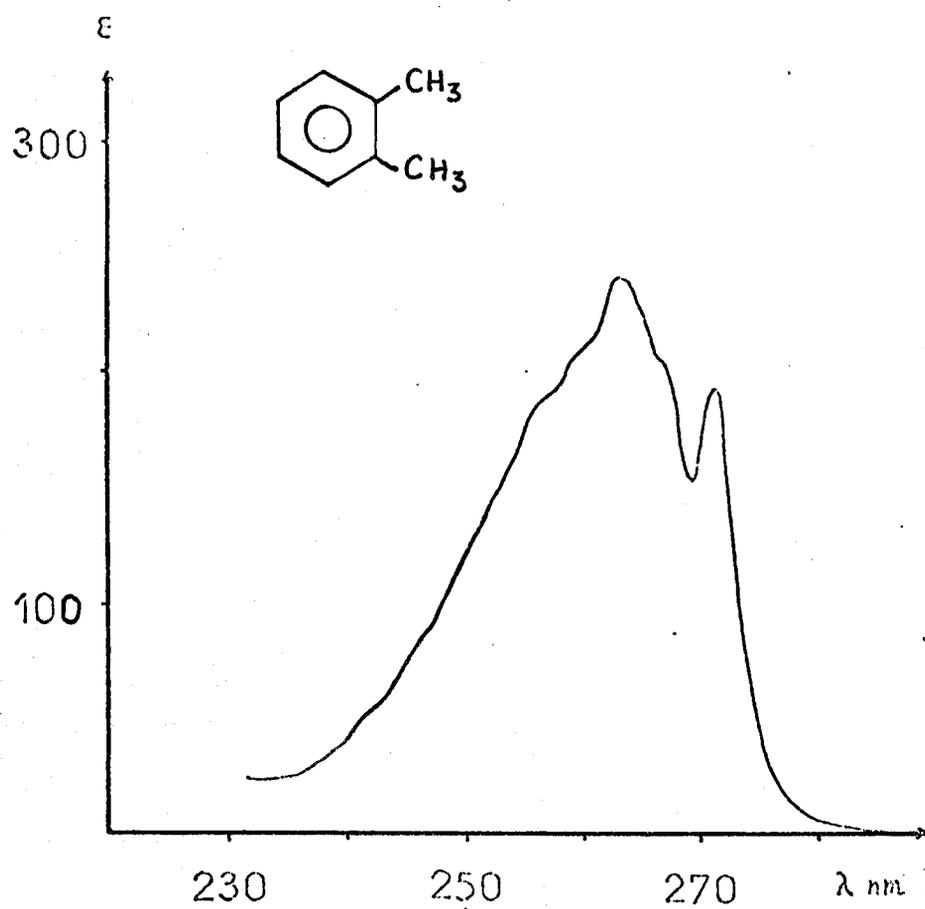


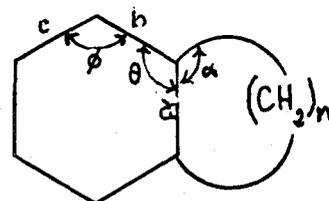
Figure 26

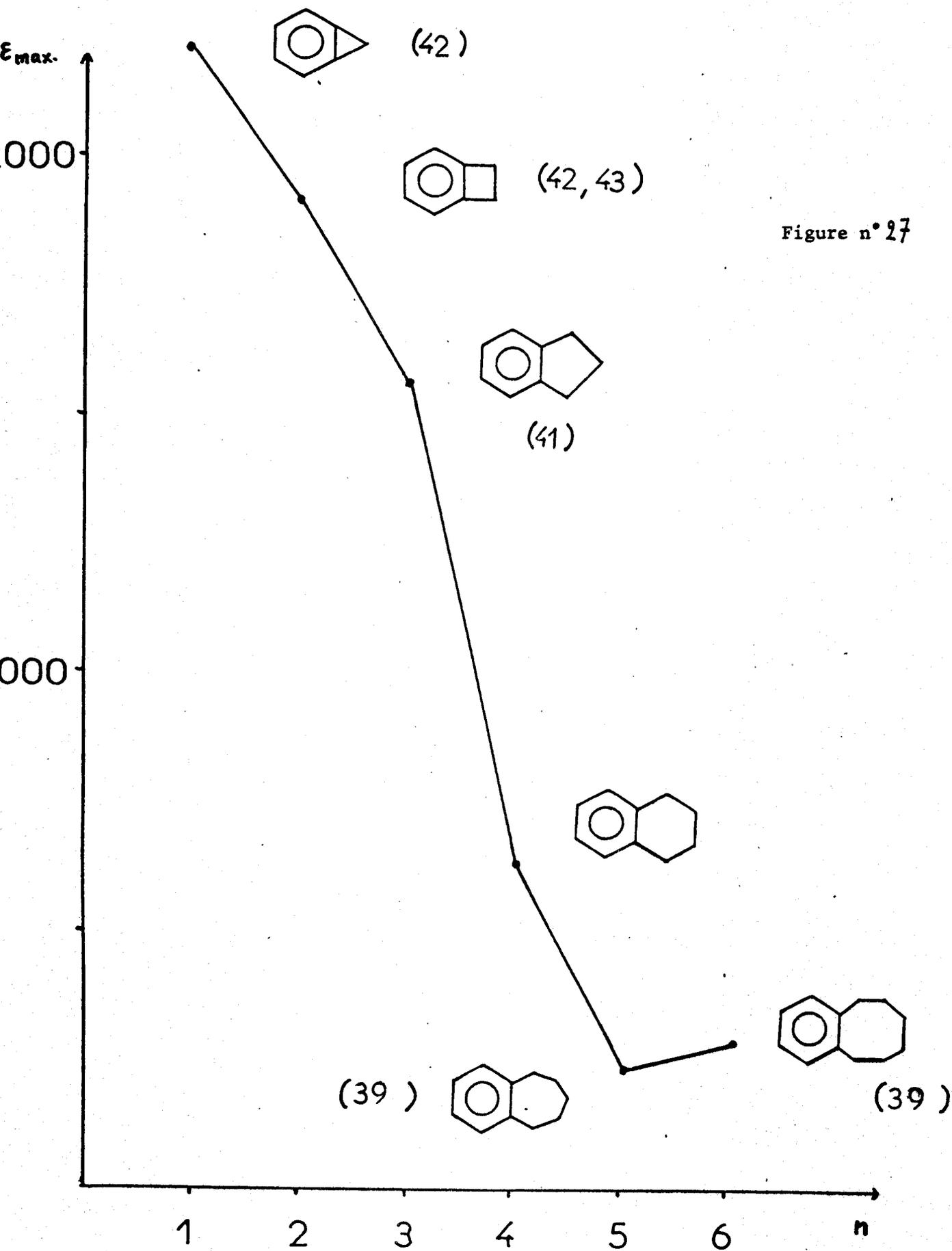
Nous pouvons constater que la contrainte, exercée sur le cycle benzénique, a pour effet d'augmenter considérablement l'intensité de la "bande secondaire". Ainsi lorsqu'on passe de la tétraline (n=4) à l'indane (n=3), l'intensité croît de $\epsilon_1 = 540$, $\epsilon_2 = 620$ à $\epsilon_1 = 1350$, $\epsilon_2 = 1550$ (41). Pour le benzocyclobutène (n=2) où le squelette est encore plus déformé, l'intensité atteint les valeurs $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1900$ (42) (43). La compression du noyau aromatique devient maximale dans le benzocyclopropène (n=1) pour lequel S. KORTE (42) a relevé les valeurs $\epsilon_1 = 2200$ et $\epsilon_2 = 2000$. Nous observons le phénomène inverse quand la tension se relâche ; en effet pour le benzocycloheptène (n=5) qui est un système moins contraint que la tétraline, l'intensité diminue et semble atteindre un minimum ($\epsilon_{\max} = 277$) (39) et son spectre est comparable à celui de l'orthoxylène pour lequel la tension peut être supposée nulle.

Comme la compression, un effet d'extension exercé sur le cycle aromatique conduit également à une augmentation de l'intensité puisqu'elle passe de $\epsilon_{\max} = 227$ dans le benzocycloheptène (n=5) qui est un système peu contraint, à $\epsilon_{\max} = 325$ pour le benzocyclooctène (n=6) où le squelette benzénique est étiré.

n	a	b	c	ϕ	θ	α	ϵ_{\max}	Référ. ϵ_{\max}
1	1,420	1,365	1,400	114,8	122,8	60,8	2200	(42)
2	1,421	1,379	1,391	116,5	121,4	91,5	1900	(42)(43)
3	1,412	1,339	1,386	119,8	119,8	109,7	1550	(41)
4	1,403	1,392	1,383	122,0	118,7	121,4	620	
5	-	-	-	-	-	-	277	(39)
6	-	-	-	-	-	-	325	(39)

Tableau n° 5
Les longueurs a, b, et c sont exprimés en Å
Les angles α , θ et ϕ sont exprimés en degrés





Influence de l'effet de tension sur l'intensité en fonction de la taille du cycle cycloalcénique

Les perturbations exercées sur la symétrie D_{6h} du nuage π peuvent être également décrites par les changements d'hybridation des deux carbones du cycle aromatique supportant les substitutions. En effet deux des orbitales sp^2 des carbones de jonction ont un caractère p qui s'accroît avec la contrainte, alors que la troisième voit son caractère s augmenter (44). Les calculs de C.S CHEUNG et al (40), concernant les ordres de liaison et les densités électroniques, montrent bien que des changements d'hybridation, induits par la tension, modifient la symétrie de la répartition des électrons π .

Il est intéressant de constater que des variations si faibles des paramètres géométriques puissent entraîner des modifications profondes dans la répartition électronique du noyau benzénique. L'intensité d'une transition étant directement liée à la symétrie des densités électroniques (par les règles de sélection), on comprend ainsi qu'une légère tension exercée sur le squelette σ , puisse être à l'origine de la forte intensité de la "bande secondaire" dans la tétraline.

III - ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN AUXOCHROME SITUE EN β SUR L'INTENSITE

Tous les dérivés de la série étudiée ont approximativement la même structure. Il est donc logique de supposer que les modifications spectroscopiques, éventuellement observées, seront spécifiques de l'interaction entre le chromophore benzénique et le centre perturbateur.

La présence d'un substituant en β affecte principalement l'intensité totale de la transition ; en effet le coefficient d'extinction molaire varie de $\epsilon = 540$ (tétraline) à $\epsilon = 330$ (α -tétralol). A priori ce phénomène est différent de celui observé dans les homologues benzyliques où c'est au contraire la structure vibrationnelle qui semble modifiée alors que l'intensité globale ne change que très peu.

III - 1 - HYPOTHESE D'INTERPRETATION

Nous avons vu précédemment (chapitre I) que la "bande secondaire" était la superposition de deux sous-systèmes A et B : le premier étant caractéristique de l'absorption du noyau benzénique non perturbé, et le second étant spécifique du degré d'interaction entre le chromophore ϕ et un quelconque substituant.

Il est donc logique de supposer qu'une variation de la perturbation modifiera l'intensité du système B et ne changera que très peu celle de A.

Dans la tétraline et ses dérivés où l'effet de tension existe (chapitre IV-V), le système B prédomine fortement et une variation des effets électroniques (par changement du substituant X) se traduit par une modification de l'intensité de B et par suite de l'intensité totale. Le système A n'apparaît expérimentalement que sous formes d'épaulements.

Dans les homologues monosubstitués, par contre, où la tension n'existe pas, le système B est en moyenne peu intense ; lorsque son intensité évolue au cours d'un changement de substituant X, ses bandes émergent plus ou moins entre celles de A et modifient donc la structure vibrationnelle de la transition.

Pour vérifier la validité de nos hypothèses, nous avons été amenés à reconstituer, de façon synthétique, les spectres expérimentaux à partir des deux systèmes A et B.

III - 2 - ELABORATION DES SPECTRES SYNTHETIQUES

a) Description des systèmes A et B

. Le système A, étant caractéristique de l'absorption du noyau benzénique isolé, a été assimilé directement au spectre du benzène (figure n° 28).

Spectre du benzène
dans le cyclohexane

SYSTEME A

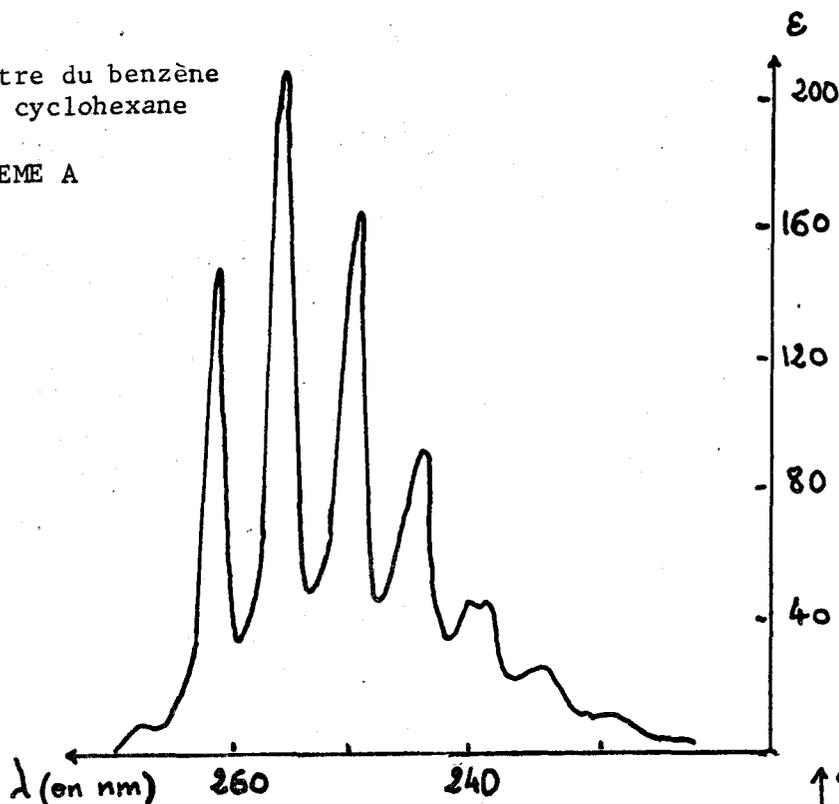


Figure n°28

Spectre du fluorobenzène
dans le cyclohexane
corrigé du système A

SYSTEME B

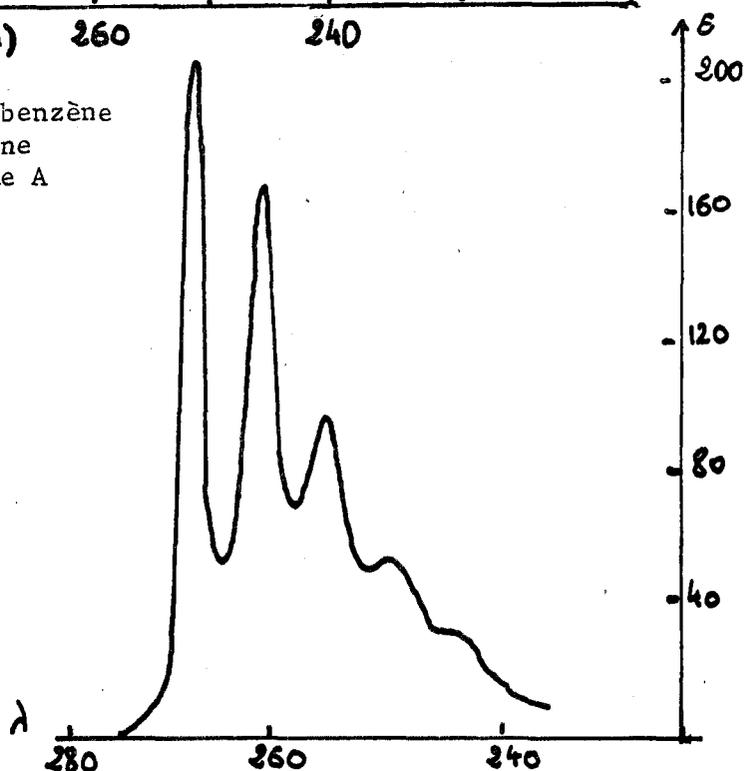


Figure n°29

. Pour élaborer le système B, nous avons dû rechercher un composé dont l'absorption du chromophore benzénique était extrêmement perturbée, ne laissant pratiquement apparaître que le système B. Notre choix s'est porté sur le fluorobenzène (figure n°29) dans lequel l'hétéroatome interagit fortement avec le système π .

Cependant, pour obtenir le système B, nous avons dû corriger le spectre de l'intensité du système A qui existe toujours.

b) Principe de la recombinaison des spectres expérimentaux

. Un spectre synthétique résulte de la superposition des systèmes A et B, décalés l'un par rapport à l'autre de $\Delta\bar{\nu} \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ (chap. I) entre la bande 0-0 de B et la première bande (aux grandes longueurs d'ondes) de A.

Pour tenir compte des variations d'intensité du système B, nous avons affecté à ce dernier un facteur multiplicatif D, défini arbitrairement par $D=1$ lorsque $\epsilon_{00} = \epsilon_{\text{max}}$ (A) alors que le système A garde une intensité constante.

Ce coefficient, variant linéairement avec le rapport I_B/I_A , sera donc une grandeur caractéristique des perturbations induites par le centre X, situé en β , sur la bande secondaire.

En fait cette description d'un spectre synthétique ne se réduit pas à un simple recouvrement de bandes vibrationnelles ; outre les intensités des deux systèmes, les structures sont également modifiées. Pour tenir compte de l'élargissement éventuel des bandes, nous avons utilisé un procédé de "lissage" illustré par la figure n°31. L'origine de cette perte de résolution fera l'objet d'une étude succincte.

c) Mise au point d'un traitement informatique

Pour chaque système, nous avons noté, tous les 0,5 nm, les valeurs des coefficients d'extinction molaire dans un domaine spectral allant de 280 nm à 203,5 nm.

Ces deux relevés point par point furent ensuite transcrits sur des cartes perforées à raison de 10 points (ou 10 pas) par carte ; nous disposons ainsi, pour chaque système, d'un paquet de 17 cartes que nous avons inséré en bonne place dans un programme où figuraient les opérations précédemment décrites (lissages des deux systèmes, multiplication de B par le facteur D, somme de A et B).

Cependant le fait qu'il s'agissait de relevés point par point, nous limitait dans la précision du décalage entre les deux systèmes ; un écart de 6 pas (soit $\Delta\bar{\nu} \approx 440 \text{ cm}^{-1}$) a donné les meilleurs résultats.

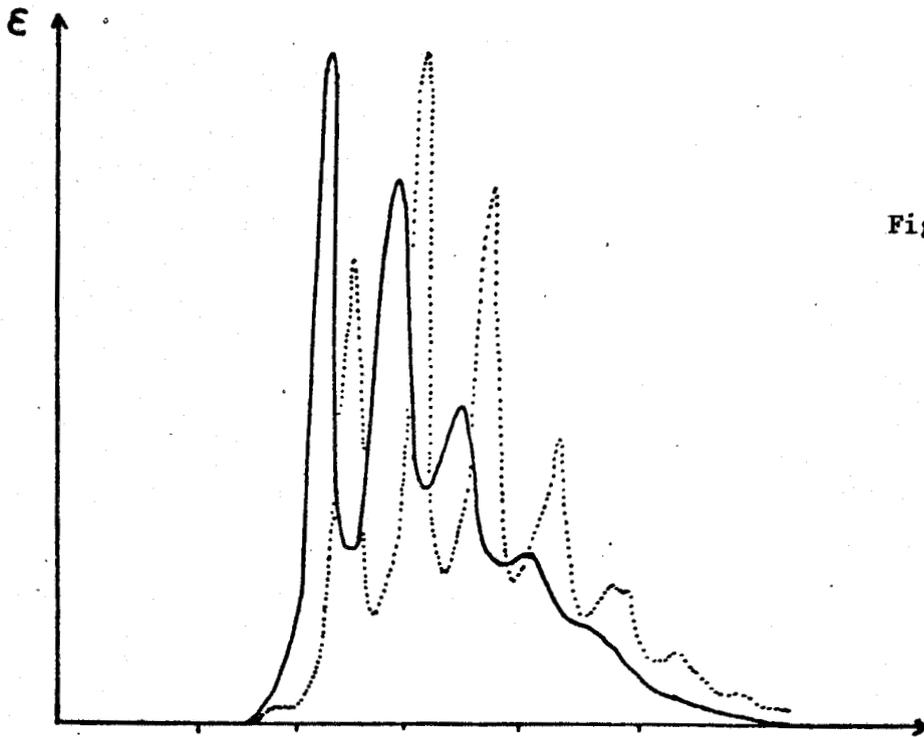


Figure n° 30

Principe de la recombinaison d'un spectre
par superposition des sous-systèmes A et B

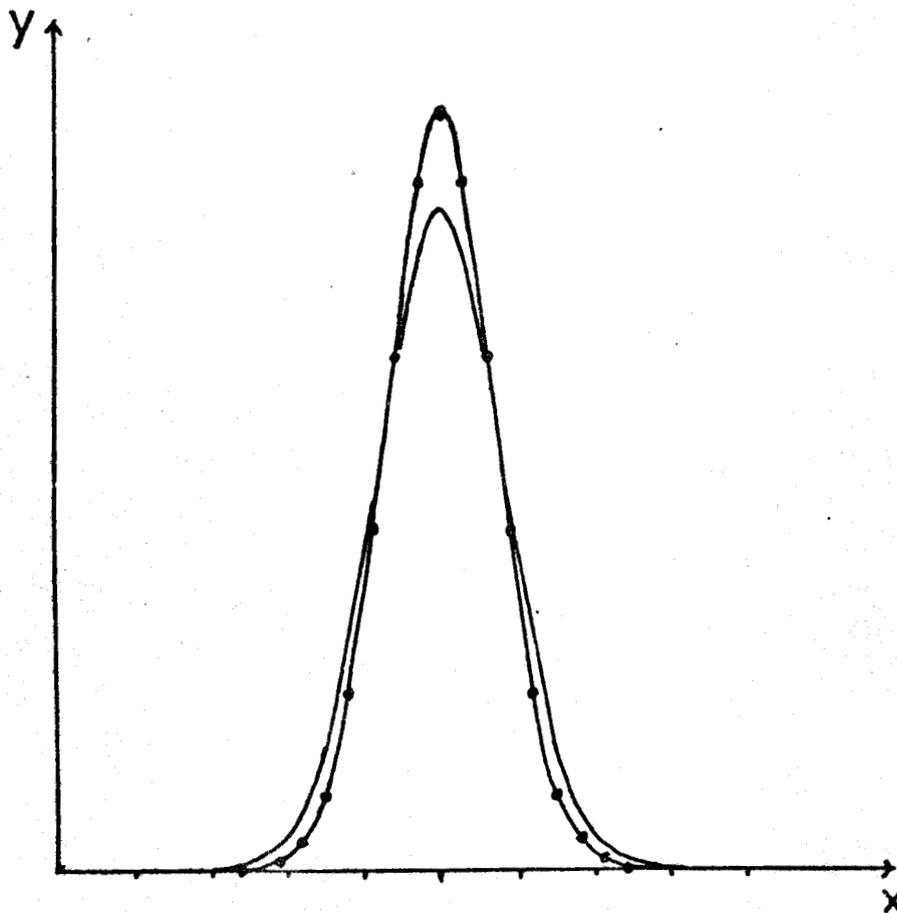


Figure n° 31

Application de la méthode de lissage sur le contour
d'une courbe



d) Présentation des résultats

Pour chaque composé de la série, nous avons recherché les valeurs du facteur D et des nombres de "lissage" (l_1 pour le système A et l_2 pour le système B) tels que le spectre synthétique, correspondant à ces paramètres, soit le plus proche possible du spectre expérimental. Les résultats ont été répertoriés dans le tableau n° 6 et les spectres synthétiques ont été rassemblés en fin de chapitre.

Avant d'aborder toute discussion, nous avons voulu vérifier que le coefficient D était bien une grandeur caractéristique de l'intensité et non un paramètre servant à reconstituer, de façon arbitraire, les spectres expérimentaux. Nous avons vu précédemment. (Chap. IV - I) que le recouvrement de la "bande secondaire" avec une transition voisine (du type ${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) ne nous permettait pas d'accéder à des mesures précises de l'intensité intégrée. Nous avons recherché une autre grandeur spectroscopique qui serait une fonction de l'intensité la plus linéaire possible ; notre choix s'est porté sur ϵ_1 qui correspond, sur les spectres, au sommet du "massif". Nous n'avons pas retenu ϵ_2 , relatif à la bande 0-0, car c'est sur la hauteur du pic le plus résolu que se répercute principalement le phénomène d'élargissement. Nous avons, d'autre part, supposé que le recouvrement était négligeable au niveau du premier maximum d'absorption mesuré par ϵ_1 .

Nous avons tracé la fonction $\epsilon_1 = f(D)$ (figure n° 32) dont l'évolution linéaire confirme bien que le coefficient D est une grandeur représentative de l'intensité totale et par conséquent du système B (car $I_A = \text{conste}$)

III - 3 - INFLUENCE DE L'AUXOCROME SITUE EN β SUR L'INTENSITE

Nous avons choisi, pour étudier cette influence, des substituants aux caractères divers de façon à couvrir une large gamme d'effets électroniques ; certains sont uniquement des hétéroatomes, d'autres des systèmes insaturés polaires (>C=O , $=\text{N-OH}$), ou non polaires ($=\text{CH}_2$) ou bien encore des groupements fonctionnels (>N-H , $-\text{OH}$).

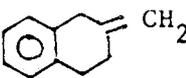
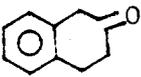
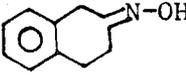
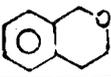
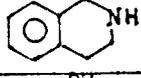
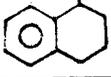
Composés	Coeff. D	Nbre de lissages l_1 (syst.A)	Nbre de lissages l_2 (syst.B)	$L=l_1+l_2-6$
	2,03	6	0	0
	1,92	8	0,66	2,66
	0,90	12	4	10
	1,02	11	3	8
	1,45	8	-1	1
	1,82	7	0,25	1,25
	0,95	11	3	8

Tableau n° 6

Résultats des spectres synthétiques



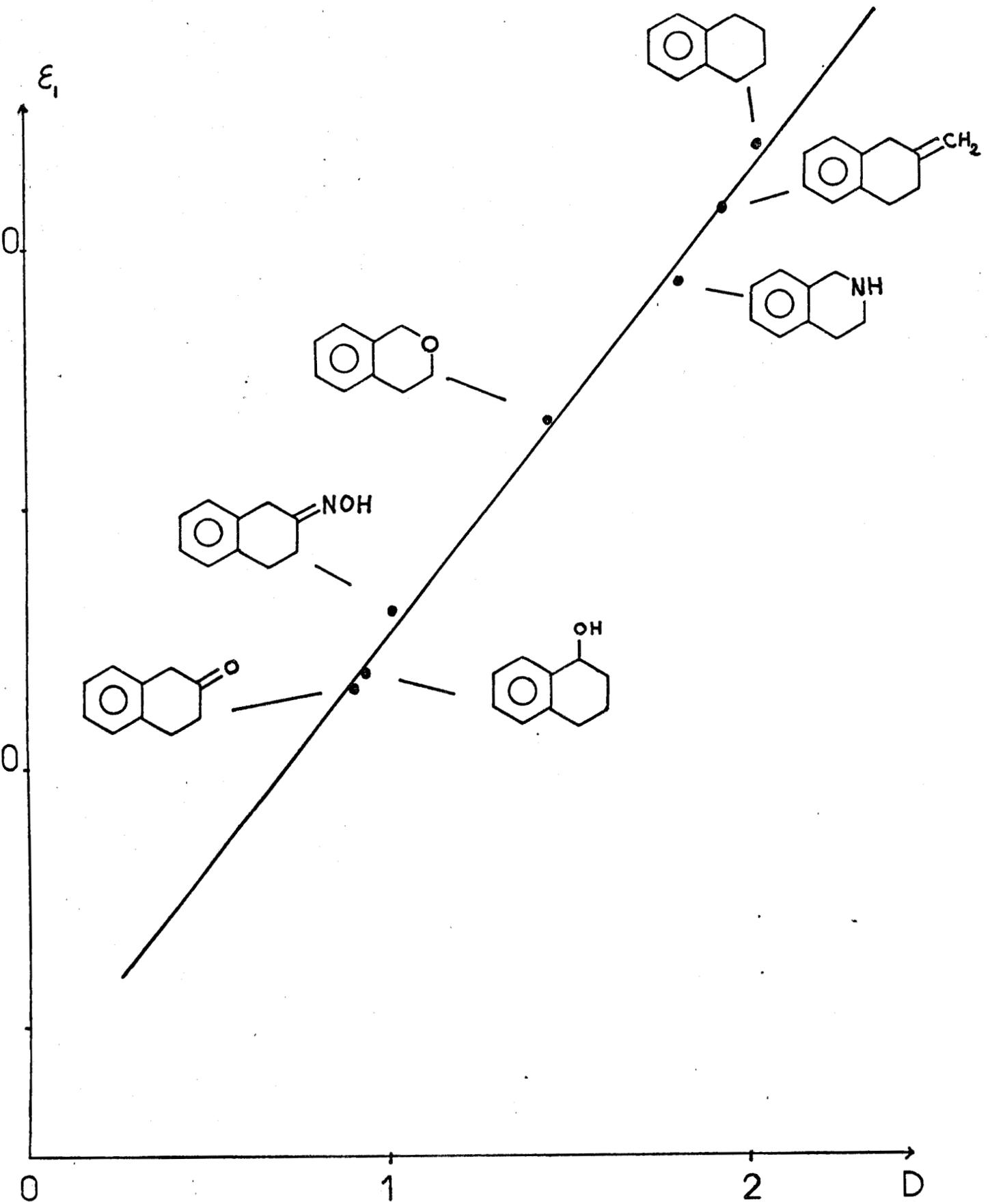
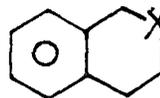


Figure n° 32

Vérification de la linéarité de la fonction $\epsilon_1 = f(D)$ 

a) Etude de cette influence dans la série



L'expérience montre qu'un groupement $C=CH_2$ en β a peu d'influence sur l'intensité de la "bande secondaire" du chromophore aromatique ; on passe en effet de $\epsilon_1=540$, $D=2,03$ pour la tétraline à $\epsilon_1=515$, $D=1,92$ pour le méthylène-2 (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène). On observe également un faible élargissement des bandes.

Une double liaison oléfinique n'a par elle-même aucun caractère polaire et c'est essentiellement dans son aptitude à se polariser que nous devons rechercher la cause de cette légère diminution d'intensité. Dans la tétraline le CH_2 en α exerce un effet inductif vers le noyau et ses deux hydrogènes participent au système π par hyperconjugaison. En présence d'une double liaison en β les effets électroniques du CH_2 en α se partagent entre les deux systèmes insaturés ce qui diminue le courant inducteur, dirigé vers le chromophore Φ ainsi que l'apport hyperconjugatif. La décroissance d'intensité qui en résulte, est faible car la taille et les caractéristiques du cycle benzénique lui permettent de stabiliser très facilement les interactions électroniques.

Les autres composés se distinguent du méthylène-2 (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène) par le fait qu'ils mettent en jeu des fonctions douées d'un caractère électroattracteur intrinsèque. Ils devraient présenter des comportements similaires mais les phénomènes dont ils sont à l'origine, devraient se manifester avec des intensités différentes.

- Fonction amine

Le groupement amino de la 1,2,3,4 tétrahydroisoquinoléine possède un léger pouvoir électroattracteur et a donc tendance à diminuer l'effet inductif du CH_2 en α , ainsi que sa participation hyperconjugative au noyau aromatique. Ceci élimine une partie de la perturbation. Expérimentalement nous constatons bien une décroissance d'intensité par rapport à la tétraline, nettement plus marquée que dans le cas de la double liaison ($\epsilon_1 = 485$, $D = 1.82$)

- Hétéroatome oxygène

Dans l'isochromane le caractère électroattracteur du centre β est

supérieur à celui d'une amine ; nous devrions, d'après nos hypothèses, constater une diminution plus importante de l'intensité. On passe effectivement de $\epsilon_1 = 540$, $D = 1,92$ pour la tétraline à $\epsilon_1 = 435$, $D = 1,45$ pour l'isochromane.

- Fonction carbonyle

Dans le cas de la β -tétralone, nous observons une intensité faible comparée à celles des homologues précédents ($\epsilon_1 = 340$ valeur corrigée de la transition $n \rightarrow \pi^*$ sous jacente et $D = 0,9$). Cette valeur peu élevée est le fait d'un antagonisme encore plus marquée entre les effets électroniques du CH_2 en α et du groupement carbonyle.

- Fonction oxime

Nous avons voulu confirmer les valeurs observées pour la β -tétralone en étudiant son oxime, afin de s'affranchir du problème posé par le recouvrement de la "bande secondaire" avec la transition $n \rightarrow \pi^*$ dont la forte intensité est bien connue dans ce type de composés (16) (45) (46).

Le caractère électroattracteur de la fonction oxime est très proche de celui du carbonyle quoique légèrement inférieure. Le spectre obtenu est semblable en intensité et en structure à celui de la β -tétralone ($\epsilon_1 = 360$ et $D = 1,02$).

- Fonction alcool

Le cas de l' α -tétralol est particulier puisque le substituant est introduit en α . L'intensité de la "bande secondaire" pour ce composé est du même ordre de grandeur que celle de la β -tétralone ($\epsilon_1 = 335$ et $D = 0,95$). Or un radical OH est moins électroattracteur qu'un carbonyle et, sur la seule base des effets électroniques, on s'attendrait à observer une intensité plus élevée, proche de celle de l'isochromane.

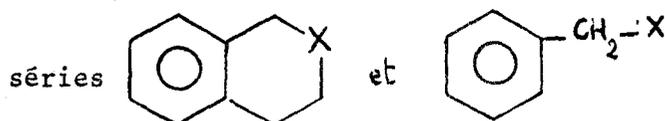
L'oxygène du OH n'est pas dans une position privilégiée car, bien que non inséré dans la chaîne aliphatique, il est placé en β par rapport au cycle benzénique. La grande différence existant entre l' α -tétralol et les

autres dérivés réside dans la disparition hydrogène hyperconjugué et cela justifie sans doute la faible intensité pour ce composé.

Une étude succincte des dérivés monoalcoyles du benzène montre que l'effet inductif d'un CH_3 , introduit sur le carbone α , ne compense pas la diminution d'intensité provoquée par la perte d'un hydrogène hyperconjugatif ; on passe en effet de $\epsilon_{\text{max}} = 280$ pour le toluène à $\epsilon_{\text{max}} = 260$ pour l'éthylbenzène puis à $\epsilon_{\text{max}} = 220$ pour l'isopropylbenzène et enfin à $\epsilon_{\text{max}} = 200$ pour le tertio-butylbenzène (38.c) (47.a) (47.b) (47.c).

L'importance de l'hyperconjugaison étant ainsi mise en évidence, la faible intensité observée pour l' α -tétralol s'explique aisément, d'autant plus que les effets électroattracteurs de l'oxygène et la diminution de l'hyperconjugaison vont dans le même sens.

b) Etude comparative de l'influence d'un auxochrome en β entre les



D'une manière générale, la décroissance du système B est plus faible dans la série cyclique que celle observée chez les homologues benzyliques (tableau n° 7).

X	Série cyclique		Série benzylique	
	$\epsilon_{\text{max.}}$	$\Delta\epsilon(\%)$	$\epsilon_{\text{max.}}$	$\Delta\epsilon(\%)$
$-\text{C}=\text{CH}_2$	562,5	5	165	12
$-\text{O}-$	496	11	90	40
$-\text{NH}-$	540	7	110	32

Tableau n° 7

$$\text{Pour la série cyclique } \Delta\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{tétraline}}^{-\epsilon_X}}{\epsilon_{\text{tétraline}}^{+\epsilon_X}} = \frac{620-\epsilon_X}{620+\epsilon_X}$$

$$\text{Pour la série benzylique } \Delta\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{éthylbenzène}}^{-\epsilon_X}}{\epsilon_{\text{éthylbenzène}}^{+\epsilon_X}} = \frac{215-\epsilon_X}{215+\epsilon_X}$$

Pour un même centre X, la différence observée dans la diminution de l'intensité peut s'expliquer de la manière suivante :

Dans les composés cycliques, le substituant a une action plus efficace sur les carbones 1 et 6 que sur les densités des centres 4 et 5 (figure 33). A cause de sa position dissymétrique, le centre X ne pourra jamais restaurer la symétrie D_{6h} que possède le nuage π dans le benzène ; il subsistera toujours une perturbation "résiduelle"

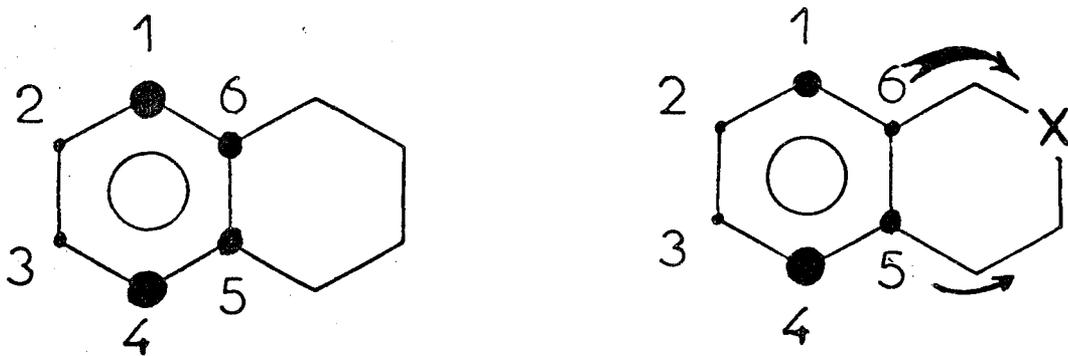
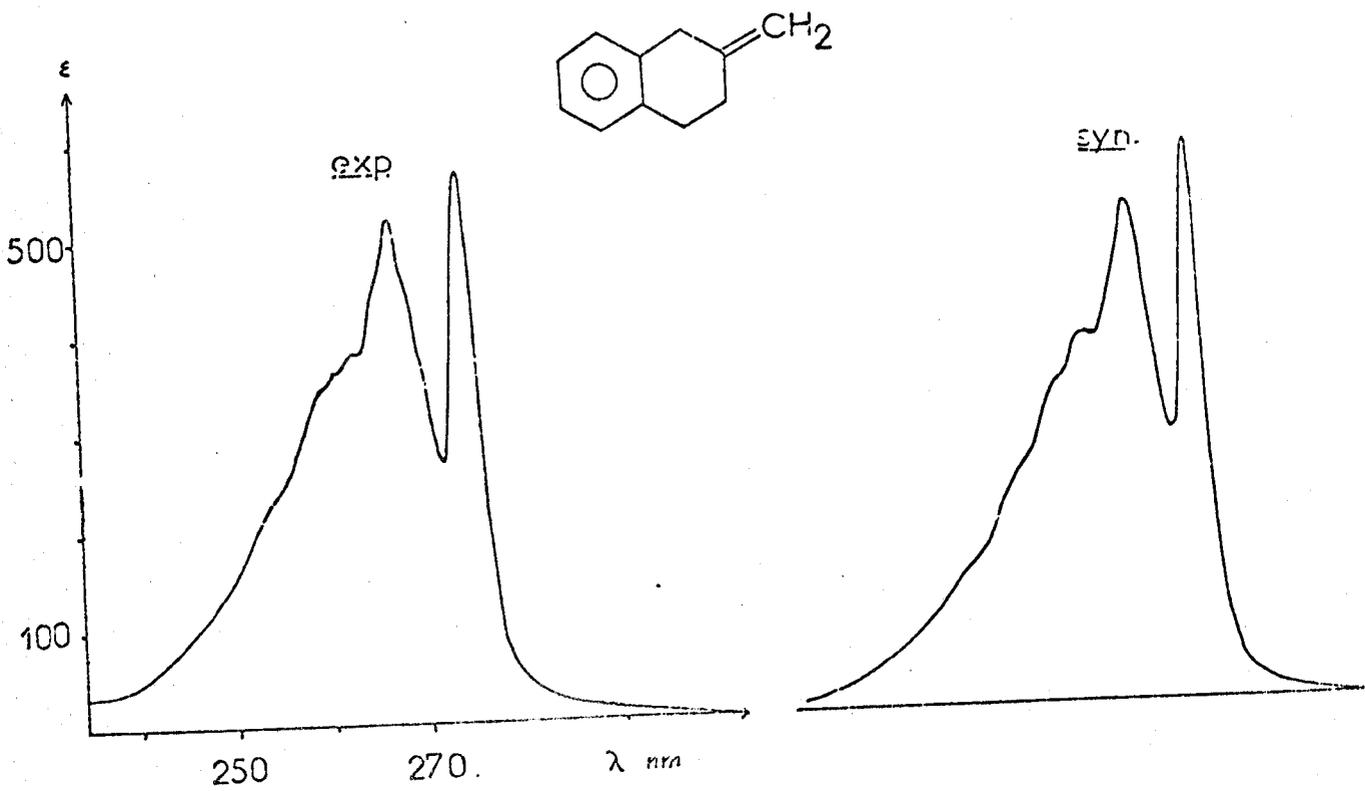
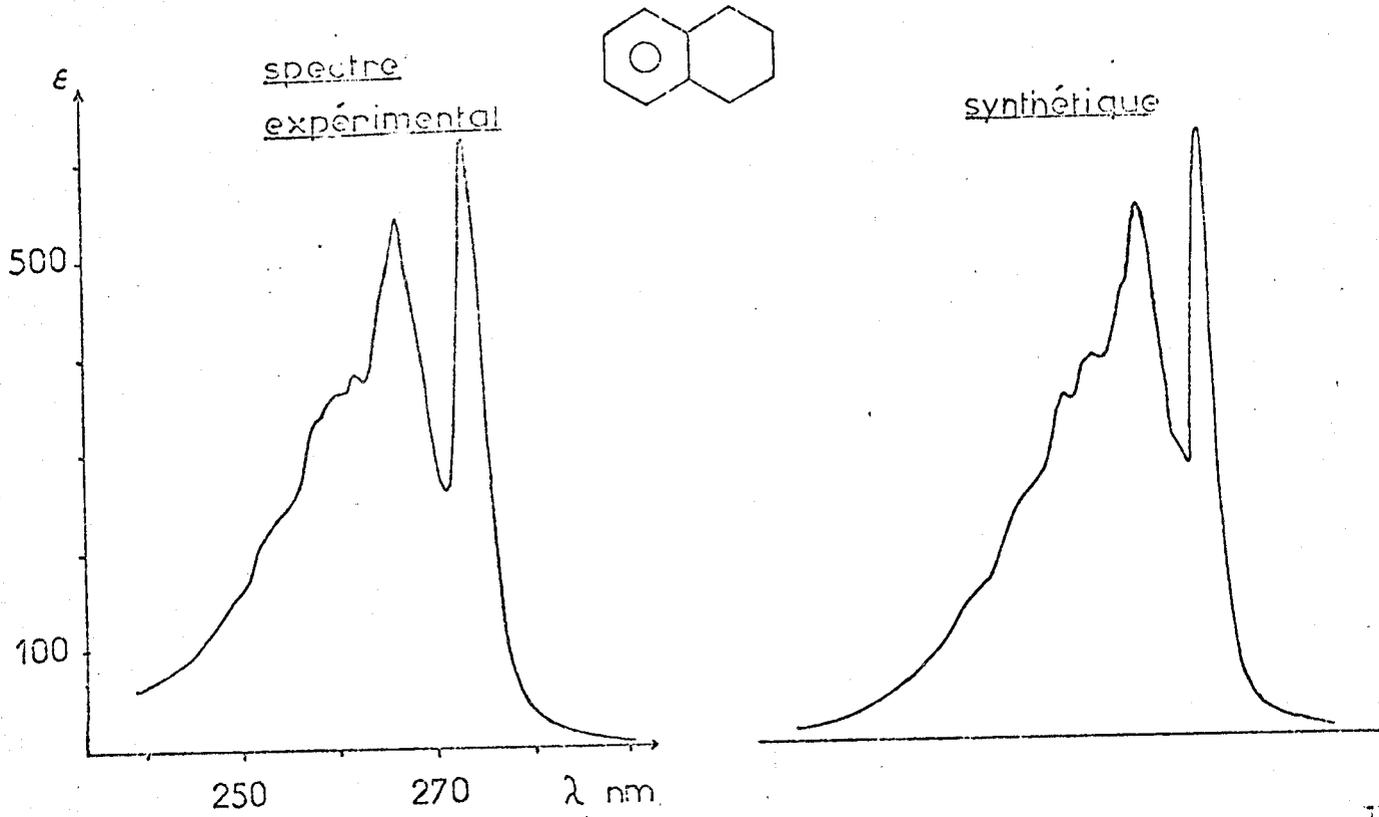
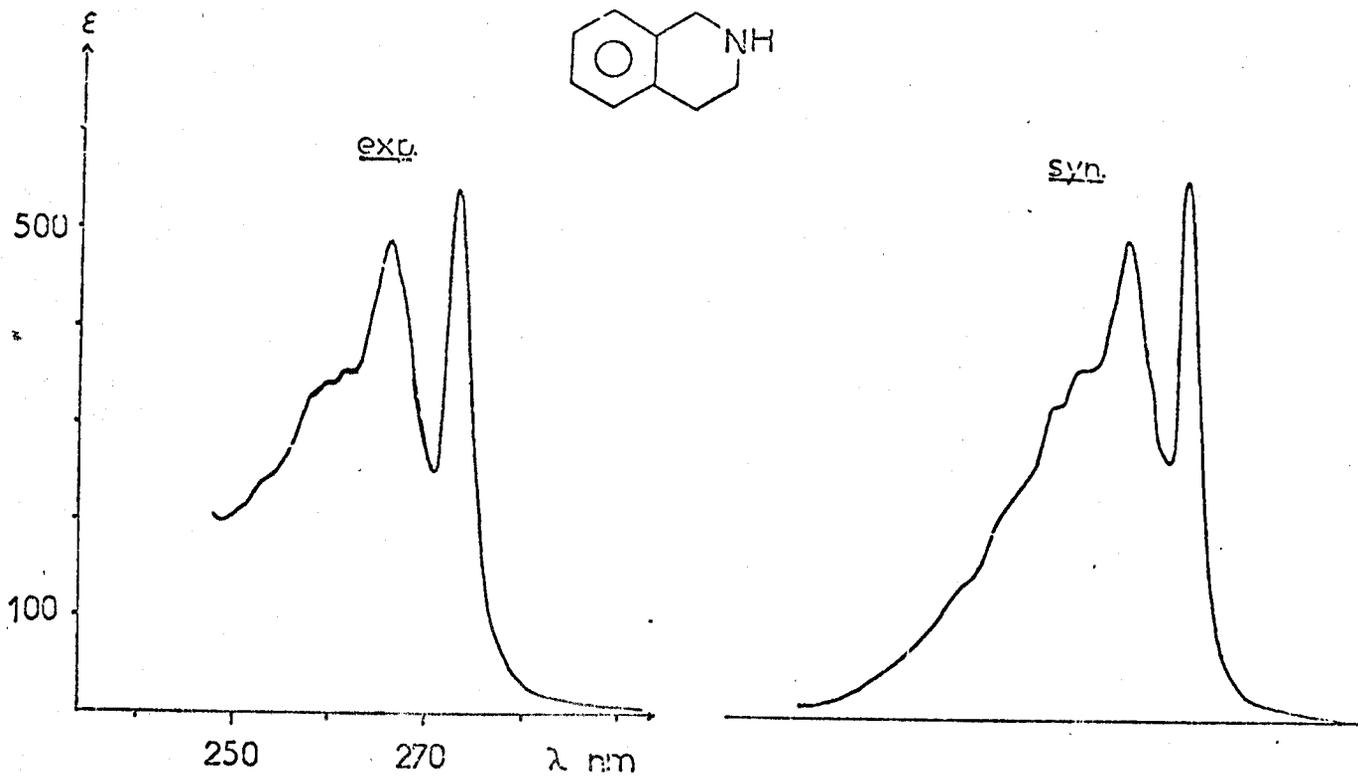
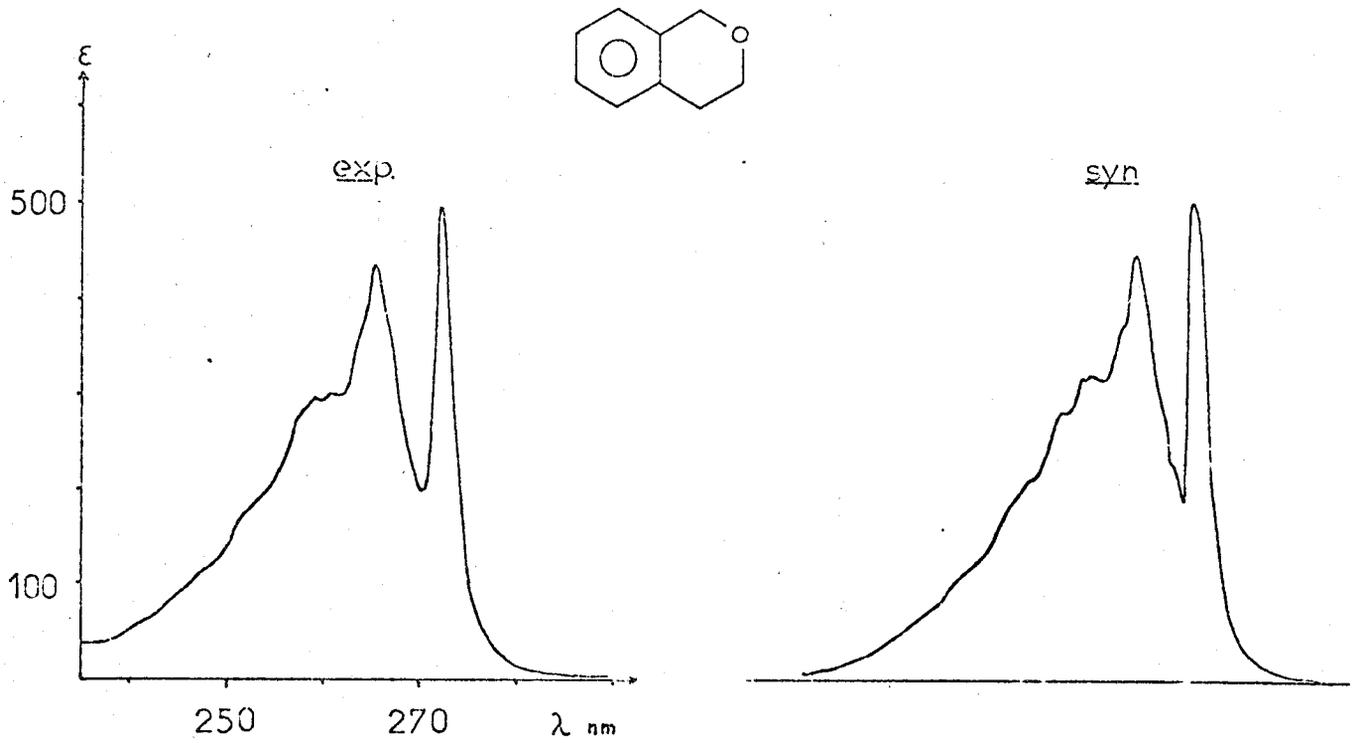


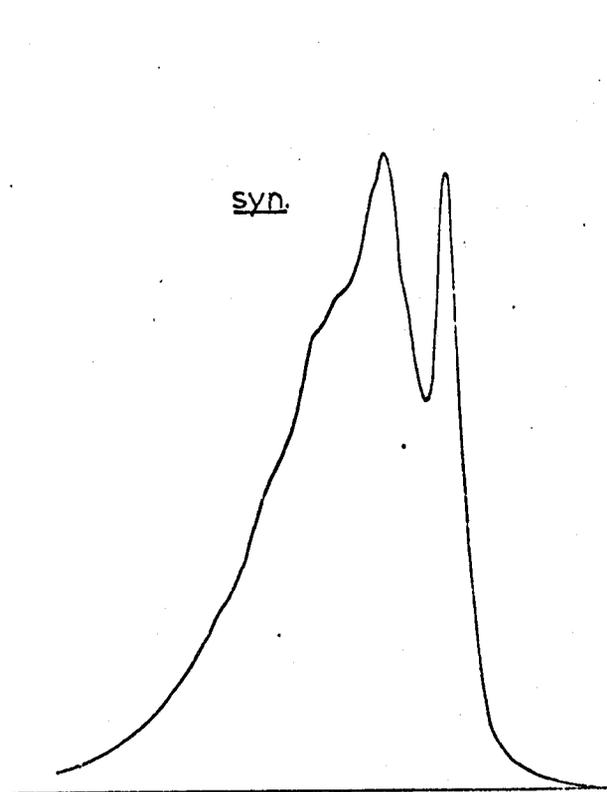
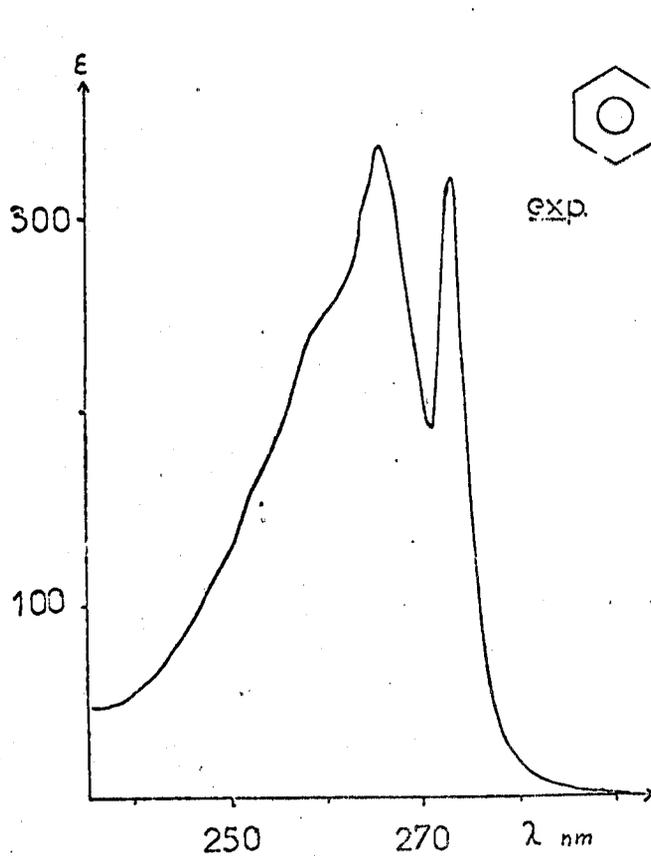
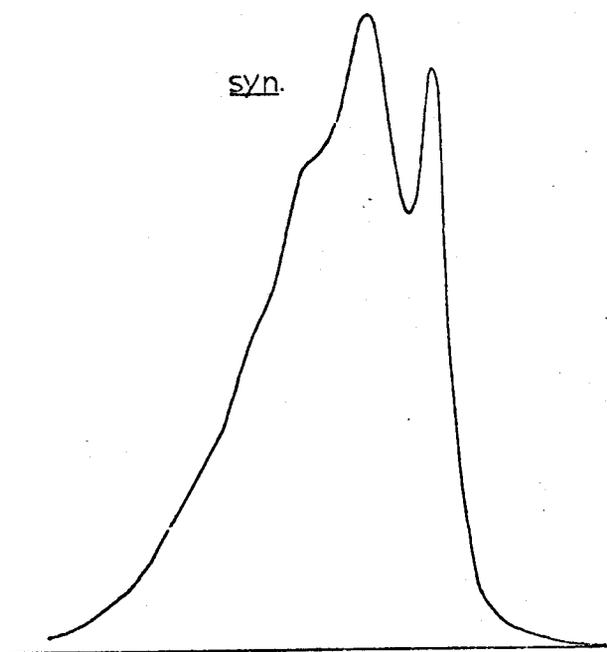
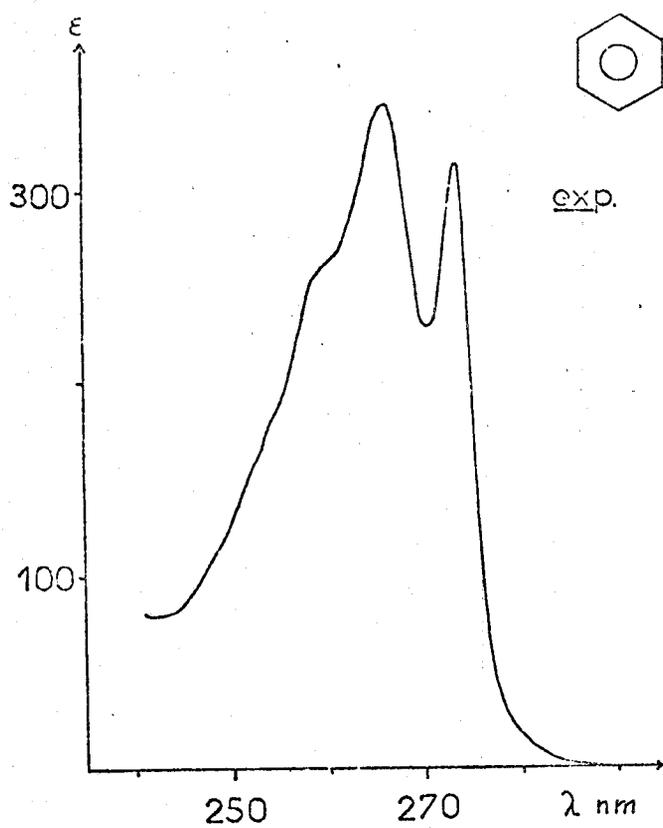
Figure n° 33

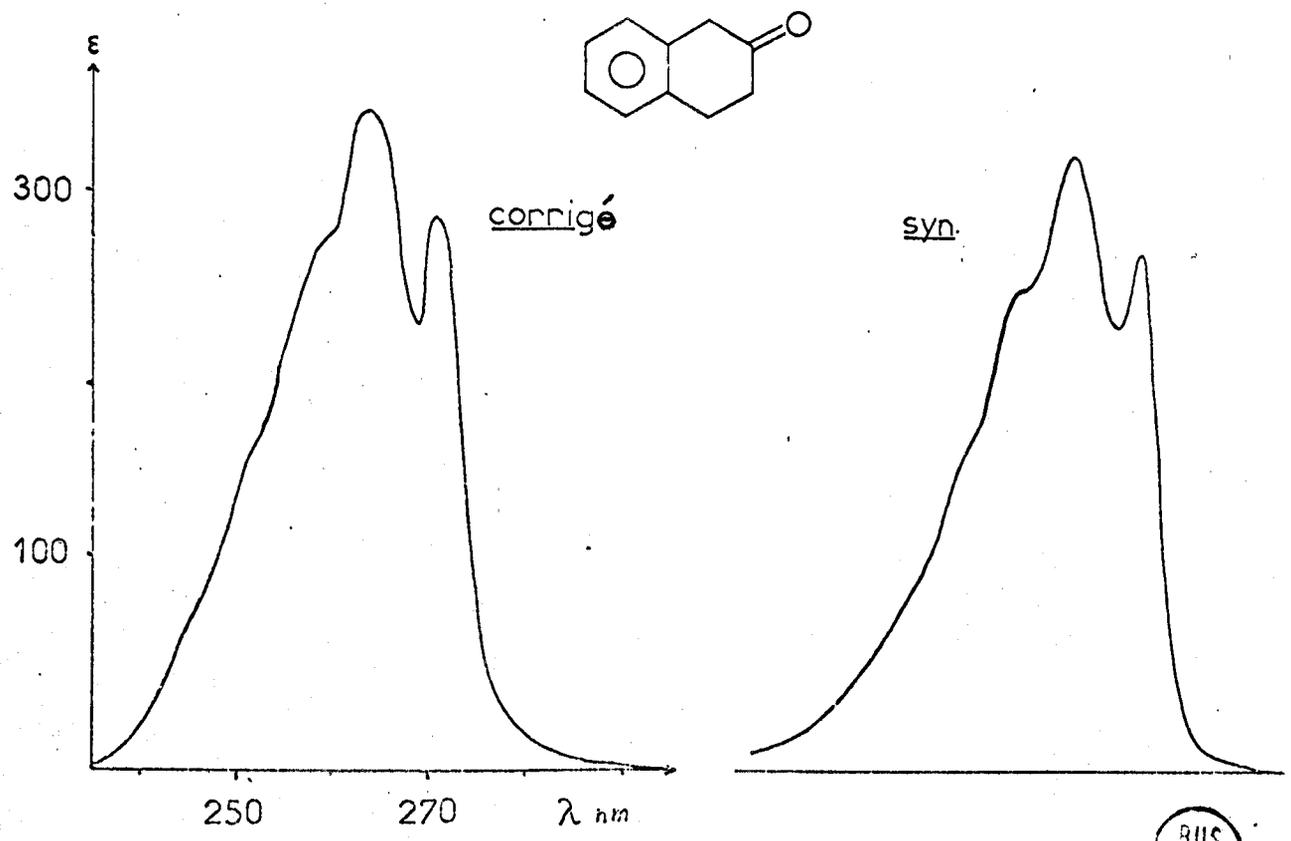
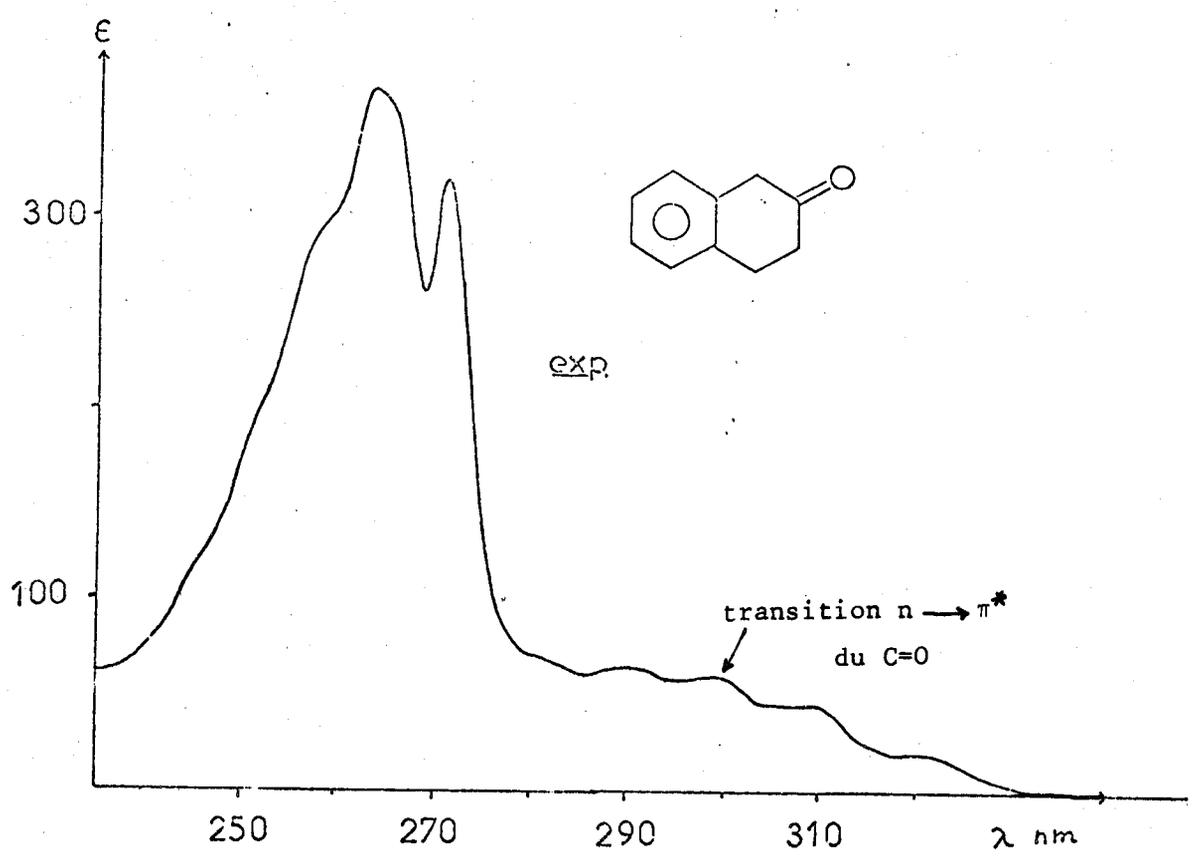
Il n'en est pas de même dans les dérivés benzyliques où la perturbation s'exerce selon un axe de symétrie ; il serait donc possible en théorie de trouver un groupement électroattracteur qui annulerait exactement les effets inductifs du CH_2 en α . On observe ce phénomène dans les benzylcétone (16) et dans l'acide phénylacétique où le système A subsiste pratiquement seul.

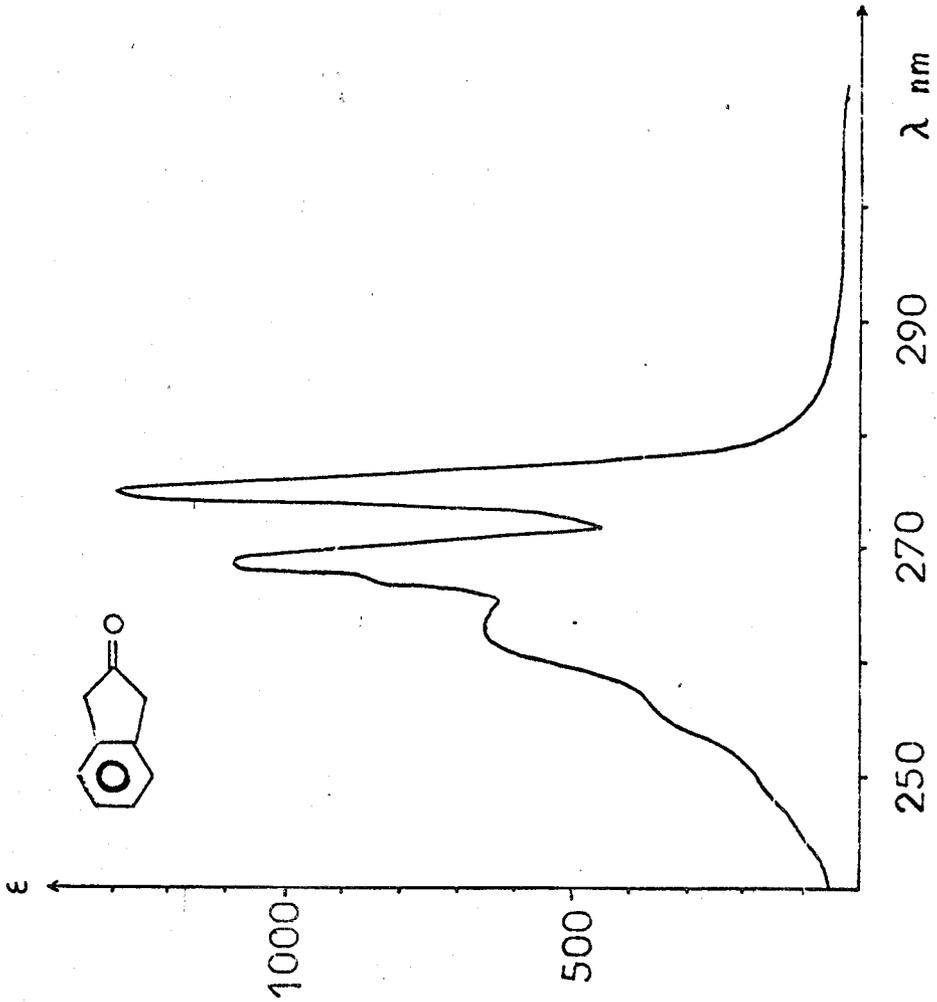
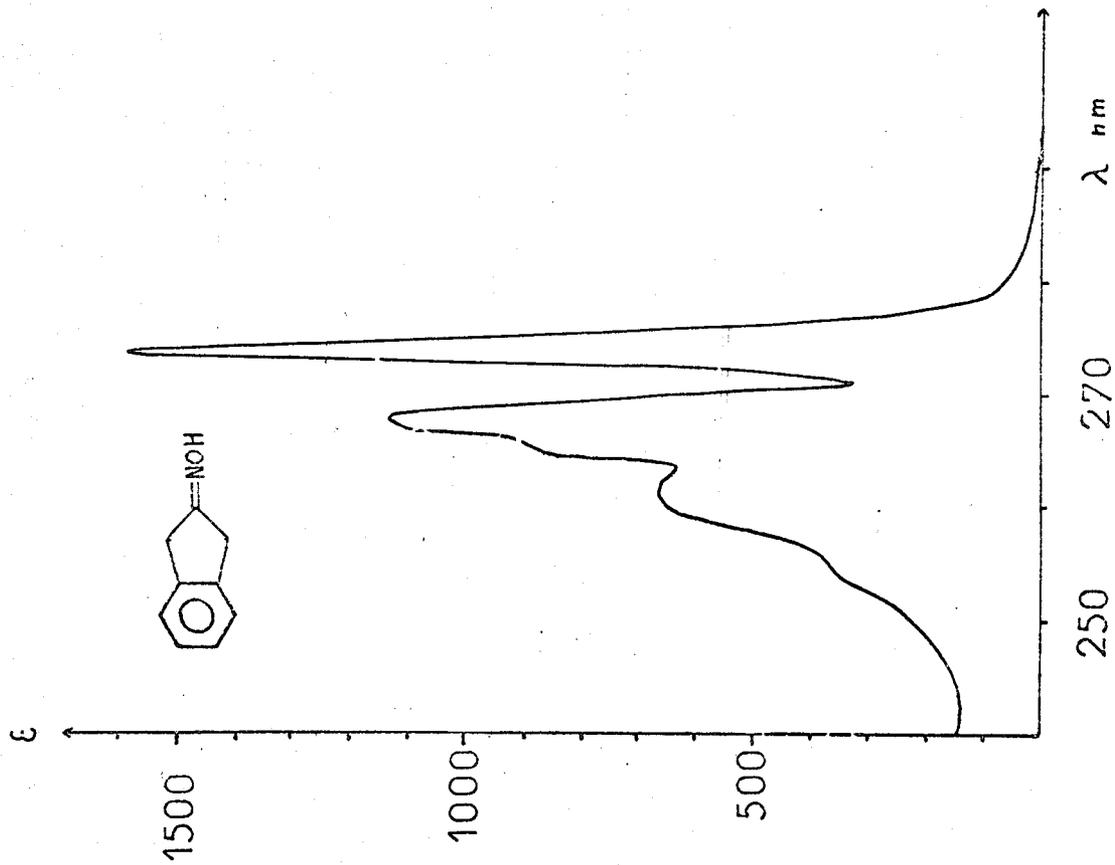
Un deuxième facteur qui intervient pour limiter la décroissance d'intensité, est lié à des conditions de structure ; en effet même si les charges π pouvaient reprendre la valeur qu'elles ont dans le benzène, la symétrie hexagonale du squelette n'en serait pas pour autant restaurer. La distorsion géométrique des centres nucléaires subsisterait et il en serait de même pour les charges du nuage π . Il semble très improbable que le substituant, par les modifications d'angles et de liaisons qu'il peut imposer, parvienne à annuler la tension que provoque le cycle saturé sur le chromophore.







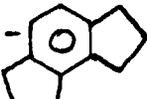
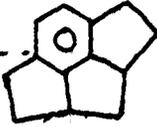




IV - ORIGINE DU PHENOMENE D'ELARGISSEMENT DES BANDES VIBRATIONNELLES

Il existe, dans les spectres précédents, un aspect dont nous n'avons abordé l'interprétation bien que nous en ayons tenu compte empiriquement dans l'élaboration des spectres synthétiques : c'est la perte de la résolution. Ce problème a fait l'objet de peu d'études mis à part les travaux de A. COSSE BARBI et J.E DUBOIS (48) (49) (50) portant sur l'élargissement de la structure vibrationnelle de la transition $n \longrightarrow \pi^*$ des cétones aliphatiques. Nous pouvons néanmoins isoler trois facteurs qui semblent être à l'origine du phénomène.

On constate parfois (51) (52) que plus un substituant devient complexe, plus les spectres perdent leur structure et deviennent diffus ; ceci semble dû à la plus grande possibilité de conversion de l'énergie électronique du noyau aromatique en énergie vibrationnelle du substituant.

L'aspect diffus des spectres est aussi accru par de très fortes tensions qui restreignent les mouvements vibratoires du noyau. Ainsi le spectre de l'as-hyrènedacène  est très structuré alors que celui du composé tricyclique  ne présente qu'une absorption continue ().

Une troisième cause d'élargissement des bandes est la perturbation sur un des états impliqué dans la transition par un autre état électronique. Cette perturbation peut résulter d'un recouvrement orbitalaire entre systèmes insaturés non adjacents. Nous observons ce phénomène dans les benzylcétone (16) (53) (54) où il existe une très forte interaction entre le carbonyle et le noyau aromatique. Cette interaction peut aller jusqu'à mettre en jeu une transition de transfert de charges entre le système π du noyau benzénique et l'orbitale antiliante du carbonyle ; la structure de la "bande secondaire" devient diffuse.

.../...

Dans la série étudiée, les substituants n'étant pas plus complexes les uns que les autres, le premier effet ne peut à lui seul expliquer les pertes de structure. On peut aussi émettre l'hypothèse que la tension reste constante, en première approximation, pour tous les composés. De ce fait, seules peuvent être invoquées les interactions lointaines entre le substituant en β et le chromophore benzénique.

Pour évaluer cette perte de résolution, nous avons utilisé le nombre total de "lissage" L (la tétraline étant prise comme référence) figurant dans le tableau n° 6 .

L'interaction longue-distance de l'oxygène de l'isochromane ($L=1$) et de l'azote de la 1,2,3,4 tétrahydroisoquinoléine ($L=1,25$) est faible ; elle est aussi certainement de nature destabilisante. Il n'y a pas, en conséquence, d'élargissement sensible de la "bande secondaire".

Dans le cas du méthylène-2 (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène) la présence d'une double liaison oléfinique semble perturber fortement le système π par pseudo-conjugaison ($L=2,66$). L'intégrale de recouvrement entre l'orbitale P_z du carbone de la double liaison, inclus dans le cycle, et l'orbitale P_z du carbone n°6 (voir indexation figure 33) est d'environ 0,040 (55). Le recouvrement est encore de 0,015 avec l'orbitale P_z du carbone n°5 ; à titre de comparaison, on se rappellera que la valeur obtenue pour le système π de l'éthylène est de 0,270. L'interaction est donc bien effective et justifie l'élargissement de la transition.

A priori le recouvrement est le même dans la β -tétralone que dans le produit précédent et nous devrions donc observer un élargissement analogue. Or le phénomène est nettement plus marqué ($L=10$). Nous proposons l'interprétation suivante : la polarisation du carbonyle diminue la densité électronique dans l'orbitale P_z du carbone. Or le renforcement de la pseudo-conjugaison est d'autant plus favorisé que la ou les orbitales interagissantes sont moins occupées. Pour un recouvrement orbitalaire identique, l'interaction longue-distance, dans la β -tétralone, est plus élevée que dans le méthylène-2

.../....

(1,2,3,4 tétrahydronaphtalène) du fait de la polarisation de la double liaison carbonyle. On peut ainsi expliquer le caractère plus diffus de la "bande secondaire".

Le spectre de l'oxime a un profil pratiquement identique à celui de la β -tétralone. Comme nous l'avons déjà constaté à propos des intensités (Chap IV - III - 3 - a p100), la fonction oxime a un caractère polaire légèrement inférieur à celui du groupement carbonyle ; ceci justifie certainement le fait que le spectre soit moins diffus ($L=8$).

CONCLUSION :

L'interaction lointaine dans les dérivés de la tétraline entre le chromophore benzénique et un auxochrome situé en β est à l'origine d'importantes perturbations au niveau de la bande secondaire (transition du type ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$) du chromophore benzénique.

L'intensité élevée que cette bande présente dans la tétraline, par rapport à l'orthoxylène, est due à la tension qu'exerce le cycle saturé au niveau du noyau aromatique. Cette contrainte modifie légèrement la symétrie D_{6h} du nuage π et diminue donc le caractère interdit de la transition.

L'évolution de l'intensité dans la série étudiée a pu être corrélée avec les effets électroattracteurs de l'auxochrome. Celui-ci peut annuler en partie la participation électronique du méthylène en α au système aromatique et donc éliminer partiellement la perturbation.

Il est apparu, au cours de cette étude, que les différences observées entre les dérivés de la tétraline, où seule pratiquement évolue l'intensité de l'absorption, et leurs homologues monosubstitués, où c'est au contraire la structure vibrationnelle qui est profondément modifiée, ont en fait la même origine : l'exaltation du système B par rapport au système A. L'élaboration des spectres synthétiques nous a permis de confirmer cette interprétation ainsi que d'aborder une étude précise de l'influence de l'auxochrome en β à partir de paramètres empiriques (D , I_1 , I_2 et L) ; ce qui s'était avéré impossible si nous avions considéré les intensités intégrées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I OBTENTIONS ET TRAITEMENTS DES PRODUITS

I-a) Origines et synthèses

La plupart des produits utilisés sont d'origine commerciale . Cependant quelques uns d'entre eux ont pu servir de produit de base dans la synthèse d'autres composés intéressant cette étude .

Ainsi la β -tétralone et l'indanone-2 ont permis d'obtenir respectivement les deux oximes suivantes :

Elles ont été obtenues en faisant réagir les cétones correspondantes sur le sulfate d'hydroxylamine $\text{NH}_2\text{OH}, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$ (56) .

Le méthylène-2 (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène) a été synthétisé à partir de la β -tétralone par la méthode de WITTIG SCHOELLKOPF (57), par réaction de la cétone sur le méthylènetriphénylphosphorane $\phi_3\text{-P}=\text{CH}_2$

La N-Benzylpipéridine a été obtenue par la méthode d'HOFFMANN en faisant réagir du chlorure de benzyle et de la pipéridine dans des proportions équimolaires . Le mélange est mis à reflux pendant une heure et sous agitation . Par refroidissement nous avons obtenu le chlorhydrate qui est ensuite neutralisé avec une solution concentrée de soude . Deux phases sont ainsi formées dont seule la phase organique est recueillie par décantation . Afin d'éliminer les traces d'eau , le produit est desséché sur du KOH anhydre .

I-b) Purifications

La plupart des composés ont présenté une grande aptitude à l'oxydation . Cette dégradation peut s'effectuer au simple contact de l'air ambiant et se révéler très rapide . Expérimentalement ce phénomène se traduit par l'existence , sous les spectres , d'un fond continu de plus en plus intense avec le temps qui semble dû à l'absorption des sous produits dans le même domaine spectral que la bande secondaire . Cette exaltation de l'intensité , souvent incontrôlable et difficilement évaluable , a rendu les mesures spectroscopiques sur les produits initiaux approximatives.

Nous avons été amenés à procéder pour beaucoup de composés à toute une série de purifications . De nombreuses méthodes ont été chaque fois employées avant que l'une d'elles ne s'avère concluante . Nous indiquons ci-dessous les principaux stades de purifications pour certains produits .

tétraline : Une chromatographie en phase gazeuse sur une colonne 5'x3/8" , 12% SE 30 , chromosorb W DMCS à T=200°C , a révélé l'existence d'une impureté et des mesures spectroscopiques précises ont pu être effectuées sur la fraction de produit ainsi recueillie .

β-tétralone : Une chromatographie sur plaque de silicagel et une chromatographie sur papier ont donné peu de résultats . Une distillation s'est par contre avérée satisfaisante .

α-tétralol : Ce composé est solide à température ordinaire et se présente sous la forme de fines paillettes incolores . Cependant le spectre UV du produit initial a mis en évidence une impureté . La séparation s'est révélée optimale par la méthode de sublimation .

1,2,3,4 tétrahydroisoquinoléine : Le spectre du produit oxydé présentait , outre un fond continu intense , une bande étrangère vers 315 nm et nous avons procédé aux essais suivants :
Deux distillations successives (sous P=1 Torr) n'ont apporté aucune amélioration notable . Par contre une chromatographie sur papier (solvant cyclohexane) a donné de bons résultats .

Allylbenzène : la présence d'une bande à 278nm a traduit l'existence d'impuretés de même qu'une absorption sous-jacente noyant presque totalement la bande secondaire . La méthode la plus efficace s'est révélée être une C.P.G. préparative (colonne 25'x3/8" , 20% DEG , chromosorb WAW 45/60 mesh , T=200°C) .

Méthylène-2 (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène) : Ce composé est apparu comme le plus instable de la série . Une chromatographie sur papier (solvant cyclohexane) a mis en évidence la grande vitesse d'oxydation de ce produit mais c'est une C.P.G. préparative sur une colonne 20% DEG qui a permis d'obtenir la meilleure séparation .

Indanone-2 : Ce composé , solide à température ordinaire , a été purifié par une recristallisation dans du méthanol à 95% auquel nous avons additionné de l'eau .

Nous avons présenté en fait les résultats des purifications qui se sont révélées les plus notables . En effet , si certains produits ont été utilisés de suite , d'autres par contre ont gardé des traces d'impuretés quelque soit la méthode de séparation utilisée . Ce fut particulièrement le cas des amines aromatiques dont les spectres présentaient presque toujours une absorption sous-jacente plus ou moins intense surtout visible en milieu acide . Nous avons été amené dans certains cas à procéder à des corrections aléatoires de ce fond continu .

II DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les mesures spectroscopiques ont été faite sur un spectrophotomètre PERKIN ELMER 137 UV et sur un spectrophotomètre BECKMAN 5270 beaucoup plus performant que le précédent . Les solvants utilisés sont spécialement préparé pour la spectroscopie UV : cyclohexane et méthanol PROLABO et CARLO ERBA .

Les mesures Phméttriques ont été effectuées sur un Phmètre BIOLYON avec une électrode de verre et comme référence une électrode au KCL sat.. L'appareillage a été étalonné chaque fois avec une solution tampon BIOLYON de phosphates (Na-K) M/15 Ph=7 .

CONCLUSION GENERALE

Le noyau benzénique , par la richesse de sa structure vibrationnelle et la sensibilité de celle-ci aux perturbations apportées par l'environnement électronique , sert en quelque sorte de révélateur des interactions lointaines dans des molécules où il est présent .

Les composés benzyliques qui constituent des systèmes relativement simples , ont permis d'étudier l'évolution de la structure vibrationnelle du chromophore benzénique lorsque les interactions à longue-distance sont modifiées par effet de solvant . Ainsi avons nous étudié un grand nombre de dérivés monosubstitués mettant en jeu une ou plusieurs fonctions amines dont les spectres d'absorption se sont révélés être aisément modifiables par solvatation . Outre des n-phényl alcoylamines , présentant des éloignements différents entre l'azote et le chromophore , des corps tels que la N-benzyl-pipérazine , la 1-benzylpipéridine et la diméthylbenzylamine ont été étudiés dans différents solvants . Cette étude a mis évidence l'extrême sensibilité de la fonction amine aux changements dans le caractère solvatant du milieu . Ces modifications de comportement ont pu être déterminées par le biais des transformations spectroscopiques sur la bande secondaire du chromophore benzénique .

Des molécules dérivés de la tétraline , avec des substituants perturbateurs en β du type N , O , C=O , C=C , C=NOH , ont servi de support à une deuxième étude : Celle ci a mis en évidence la spécificité du comportement des termes de cette série , par rapport aux homologues benzyliques ou à ceux dérivés de l'indane . La légère tension , induite par le cycle alcénique , provoque une modification de la symétrie du nuage π , sensible sur l'intensité et la structure des spectres des dérivés de la tétraline . C'est à la fois cette modification , et le fait que l'influence du substituant s'exerce au niveau du chromophore par deux voies différentes et dissymétriques , qui donnent aux spectres de ces composés leur spécificité .

- 1) R.S. MULLIKEN J. Chem. Phys. 1939 ,14 , 7
- 2) H.C. CHENG , C.F.HSUEH et T.Y. WU J. Chem. Phys. 1938 ,6 , 8
- 3) O. PAULSEN Monatsch. F. Chem. 1939 , 244 , 72
- 4) H. SPONER , G. NORDHEIM , A.L. SKLAR et E. TELLER J. Chem. Phys. 1939 ,
7 , 207
- 5) A. KRONENGERGER Z. Physik 1930 , 63 , 493
- 6) W.R. ANGUS , C.K. INGOLD et A.H. LECKIE J. Chem. Soc. 1936 , 925
- 7) R.K. ASUNDI et PADHYE Ind. J. Phys. 1949 , 23 , 199
- 8) S. LEACH J. Chimie Phys. 1954 , 51 , 556
J. Chimie Phys. 1955 , 52 , 12
Thèse Paris 1953
- 9) H. SPONER et E. TELLER Rev. Mod. Phys. 1941 ,13 , 75
- 10) K.S. PITZER et D.W. SCOTT J. Amer. Chem. Soc. 1943 , 65 , 803
- 11) A.M. BASS J. Chem. Phys. 1950 , 18 , 1403
- 12) J. KAHANNE-PAILLOUS et S. LEACH J. Chimie Phys. 1958 , 29 , 439
- 13) F. MATSEN J. Amer. Chem. Soc. 1950 , 72 , 5243
- 14) S.H. SINGH Ind. J. Appl. Phys. 1972 , 10 , 321
- 15) I.B. BERLMAN " HAND BOOK OF FLUORESCENCE SPECTRA OF AROMATIC MOLECULES "
Acad. Press , 2nde edition , New York , 1971
- 16) P. DECOCK , B. VIDAL et P. GOUDMAND Spectrochim. Acta 1974 , 30A , 317
- 17) J.P. ROQUE Thèse Montpellier 1970
- 18) T.W. CAMPBELL , S. LINDEN , S. GOLDSHALK et W.G. YOUNG J. Amer. Chem. Soc.
1947 , 69 , 880
- 19) U.V. ATLAS OF ORGANIC COMPOUNDS " a) Spectre I/3
b) Spectre I/5
- 21) R.S. MULLIKEN J. Chem. Phys. 1940 , 8 , 234
- 22) N.S. HAM , J.R. PLATT et H. McCONNELL J. Chem. Phys. 1951 , 19 , 1301
- 23) W.C. PRICE J. Chem. Phys. 1936 , 4 , 539
- 24) S. BASU " Advances in quantum chemistry " vol. 1 Acad. Press , New York
1964 , p 167
- 25) M. YUDASAKA , H. HOSOYA Bull. Chem. Soc. Japan 1978 , 51(6) , 1708
- 26) J. C. NNADI , A.W. PETERS , S.Y. WANG J. Amer. Chem. Soc. 1972 , 94 , 707
- 27) L. WILPUTTE - STEINERT , L.P.A. FERG , J. NASIELSKI Bull. Soc. Chim. Belges
1969 , 78 , 77
- 28) H. SUZUKI " Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules "
Acad. Press , New York , 1967 p99
- 29) J. TOURNON et M. ASHRAF EL BAYOUMI J. Chem. Phys. 1972 , 56 , 5128
- 30) D.H. AUE , H.M. WEBB , M.T. BOWERS , J. Amer. Chem. Soc. 1976 , 92 , 311

- 31) F. GYENES , S.V. RAMAKRISHNAN *Magy. Chem. Foly* 1973 , 79 , 231
- 32) C.J. VAN TRESLONG *J. Roy. Neth. Chem. Soc. (Rec. Trav. Chim. Pays Bas)* 1978 , 97 , 9
- 33) A. ALBERT , E.P. SERJEANT " Ionization constants of acids and bases " Methuen , LONDON , 1962 p140
- 34) L.S. LEVITT *Z. Naturforsch* 1979 , 34b , 81
- 35) R.C. COOKSON , J. HENSTOCK , J. HUDEC *J. Amer. Chem. Soc.* 1966 , 88 , 1060
- 36) A.W.J.D. DEKKERS , J.W. VERHOEVEN , W.N. SPECKAMP *Tétrahedron* 1973 , 29 , 1692
- 37) H.F. WIDING , L.S. LEVITT *Z. Naturforsch* 1979 , 34 b , 321
- 38) American Petroleum Institute Research Project 44 a) Spectre n°186
b) Spectre n°189
c) Spectre n° 32
- 39) W.R. MOORE , E. MARCUS , S.E. FENTON , R.T. ARNOLD *Tetrahedron* 1959 , 5 , 179
- 40) C.S. CHEUNG , M.A. COOPER , S.L. MANATT *Tetrahedron* 1971 , 27 , 701
- 41) U.V. Atlas of organic compounds Ed. Butterworths , 1966 , Spectre D3/3
- 42) S. KORTE Thèse Cologne 1968
- 43) M.P. CAVA , D.R. NAPIER *J. Amer. Chem. Soc.* 1958 , 80 , 2255
- 44) A. STREITWIESER , G.R. ZIEGLER , P.C. MOWEREY , A. LEWIS , R.G. LAWLER *J. Amer. Chem. Soc.* 1968 , 90 , 1357
- 45) J.N. MURRELL " The Theory of Electronic Spectra of Organic Molecules " Methuen and Co , London , 1963 , p 165
- 46) H. LABHART , G. WAGNIERE *Helv. Chim. Acta* 1959 , 42 , 2219
- 47) I.B. BERLMAN " Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules " Acad. Press , 2nde Edition , New York , 1971 a) p 113
b) p 119
c) p 122
- 48) A. COSSE BARBI , J.E. DUBOIS *Spectrochim. Acta* 1972 , 28A , 523
- 49) A. COSSE BARBI , J.E. DUBOIS *Spectrochim. Acta* 1972 , 28A , 539
- 50) A. COSSE BARBI , J.E. DUBOIS *Spectrochim. Acta* 1972 , 28A , 561
- 51) H.H. JAFFE , M. ORCHIN " Theory and Application of ultraviolet Spectroscopy " J. WILEY , New York , 1962 , p 252
- 52) H. RAPOPORT , G. SMOLINSKI *J. Amer. Chem. Soc.* 1960 , 82 , 1171
- 53) B. VIDAL Thèse d'état Lille (2^{ème} sujet) 1973
- 54) P. DECOCK Thèse d'état Lille 1977
- 55) B. VIDAL , P. DECOCK *Travaux en cours*
- 56) FIESER & FIESER " Reagents of Organic Synthesis " WILEY Inc. p 481
- 57) G. WITTIG , U. SCHOELLKOPF *Org. Synth.* 1960 , 40 , 66