

N° d'ordre : 1118

50376
1983
147

50376
1983
147

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

SPECTROCHIMIE

par

Danielle DENIS-COURTOIS



**INTERACTIONS ENTRE UN CHROMOPHORE BENZENE
ET DES AUXOCHROMES NON DIRECTEMENT LIES A
TRAVERS UN CARBONE α DANS DES STRUCTURES
DU TYPE Φ CX₍₁₎ X₍₂₎ X₍₃₎**



Soutenue le 1^{er} décembre 1983 devant la Commission d'Examen

Président
Rapporteur
Examineur

P. GOUDMAND
B. VIDAL
F. WALLART

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1^{ère} CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

.../...

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Michéline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

.../...

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUJAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphane	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A MES PARENTS

EN TEMOIGNAGE DE PROFONDE AFFECTION

A PHILIPPE

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Spectroscopie de la Réactivité Chimique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Pierre GOUDMAND pour m'avoir acceptée dans son laboratoire.

Monsieur le Professeur Francis WALLART me fait l'honneur de juger ce travail. Je tiens à l'assurer de ma respectueuse gratitude.

Je remercie très vivement Monsieur Bernard VIDAL Maître-Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui est à l'origine de cette étude et qui en a assuré la direction. Son expérience et ses encouragements m'ont aidée efficacement au cours de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également au personnel technique et à tous mes camarades de laboratoire pour la sincère gentillesse qu'ils m'ont apportée lors de la préparation de cette thèse.

Madame Christiane CALONNE m'a aidée à la réalisation de ce mémoire, qu'elle en soit sincèrement remerciée.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I :	
Rappels antérieurs	3
CHAPITRE II :	
Interactions entre groupements non liés dans des molécules $\phi CX_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$	10
A) Intensité de la transition secondaire	11
B) Interactions à travers les liaisons $C_{\alpha} - H$ et $C_{\alpha} - CH_3$	13
C) Plusieurs auxochromes $-CO_2H$ et/ou CO_2^- , NH_2 , NH_3^+ , OCH_3 , OH , ϕ	25
CHAPITRE III :	
Couplage $\sigma - \pi$ au niveau du carbone α	38
CHAPITRE IV :	
Influence des milieux très acides sur l'intensité	53
Evolution spectroscopique en fonction de l'acidi- té	60
1° Conditions expérimentales	60

2° Résultats expérimentaux	61
3° Origine des variations d'intensité	72
CONCLUSION	83
ANNEXE 1	85
ANNEXE 2	87
BIBLIOGRAPHIE	89

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le simple fait de privilégier des groupements chromophores au sein des molécules organiques a permis autrefois d'élaborer une systématique dans l'interprétation des spectres d'absorption UV-Visible.

Il était admis que les chromophores n'étaient perturbés de façon sensible que par leur environnement proche. On a cependant pris conscience, plus tard, qu'il était illusoire de vouloir analyser un spectre si on se limitait aux seules influences à courtes distances. Les interactions lointaines peuvent aussi transformer totalement l'identité d'un centre spectroscopiquement actif dans une molécule. Ces interactions sont de types très divers. Il est néanmoins possible de les répartir en deux groupes : les interactions "à travers l'espace" et les interactions "à travers liaisons". Les premières prennent leur origine dans le recouvrement de systèmes π , ou non liants, séparés par plusieurs liaisons saturées. Un tel phénomène peut produire des modifications parfois considérables. Les interactions "à travers liaisons" mettent en jeu le squelette σ de la molécule et peuvent faire intervenir une délocalisation des électrons σ eux-mêmes.

Pour étudier l'influence spectroscopique des interactions lointaines il est judicieux de sélectionner les chromophores susceptibles d'avoir le comportement le plus riche en la matière.

Des études antérieures effectuées dans ce laboratoire ont montré que les chromophores présentant des transitions nettement interdites dans le proche UV : noyau benzénique, fonction carbonyle, sont particulièrement adaptées à ce genre d'études. Les intensités des transitions sont alors en effet, très sensibles à l'environnement, lorsque celui-ci est capable de perturber la symétrie dont dépend l'interdiction. Ainsi les interactions bichromophores ont été étudiées, par la spectroscopie du carbonyle, tant dans les benzylalcoylcétones que dans les phénylalcoylcétones (1-2) . Les interactions mises en jeu sont du type "à travers l'espace", puisqu'elles font intervenir des recouvrements orbitaux entre systèmes π non conjugués et orbitales non liantes. Cependant le chromophore benzénique, du fait de sa grande richesse vibrationnelle dans le proche UV s'est révélé comme "sonde moléculaire", encore plus sensible que le chromophore C=O et a permis de comprendre le transfert des effets électroniques entre deux fonctions ($\phi \leftrightarrow \text{OH}$, NH_2 , NH_3^+ ...) à travers les systèmes σ qui les relie. Nous avons voulu utiliser ces caractéristiques dans notre travail pour étudier les interactions "à travers liaisons" entre groupements non liés $\phi \leftrightarrow \text{X}$ dans des molécules de type $\phi \text{CX}_{(1)}\text{X}_{(2)}\text{X}_{(3)}$.

Avant d'exposer nos propres résultats *, cependant, nous nous proposons de rappeler quelques travaux antérieurs afin de mieux définir l'intérêt de notre contribution.

* Ceux-ci ont fait l'objet des publications suivantes :

- C.R.Acad.Sci., 294II, 1982, pp 83-86
- Spectroscopy Letters, 15, 1982, pp 983-990
- Chemistry Letters, 1983, pp 439-440
- J.Chim.Phys., 1983, pp 559-561
- Spectrochimica Acta, 39A, 1983, pp 735-750

CHAPITRE I

RAPPELS ANTERIEURS

CHAPITRE I

RAPPELS ANTERIEURS

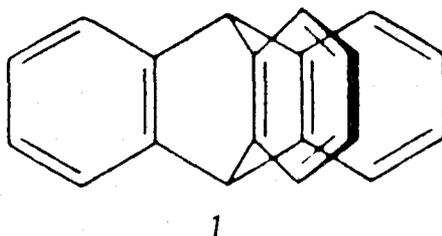
La distinction entre "interactions à travers l'espace" et "interactions à travers liaisons" qui nous est aujourd'hui familière a été établie par Hoffmann en 1968 (6) . Auparavant la nécessité d'un classement ne se faisait pas sentir.

En effet depuis les travaux d'Arnold en 1932, qui avait montré l'influence mutuelle d'un carbonyle et d'un noyau aromatique (7) l'essentiel des recherches avait porté sur des interactions "à travers l'espace". Arnold en fait était un isolé car l'intérêt pour les interactions lointaines ne s'est guère manifesté avant les années cinquante où les travaux de Bartlett d'une part, et de Cram d'autre part, montrèrent dans quelle voie pouvait s'orienter la recherche.

Notons dès à présent que dans les différents travaux qui vont être présentés, les interactions "à travers l'espace" sont des recouvrements directs d'orbitales appartenant à des groupements lointains. Les interactions "à travers liaisons" sont essentiellement des couplages mettant en jeu des chromophores lointains et des orbitales intermédiaires appartenant déjà à des liaisons σ qui ne jouxtent pas les chromophores. Ce ne sont pas des phénomènes polaires comme les effets inductifs bien que ces effets inductifs soient eux-mêmes des interactions à longue distance.

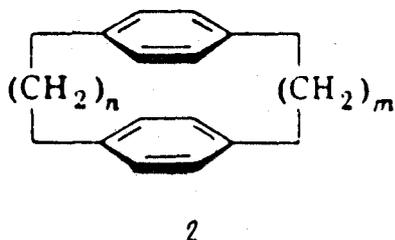
Bartlett avait décelé une interaction entre les différents

chromophores du triptycène 1 . Les cycles dans cette molécule sont disposés favorablement pour qu'il y ait recouvrement des orbitales π d'un cycle à l'autre. On observe des déplacements bathochromes et des effets hyperchromes par rapport au spectre du triphénylméthane. Le spectre ne correspond donc pas à la superposition des spectres des chromophores isolés,



ni des systèmes où les chromophores pourraient être conjugués (8).

La série des paracyclophanes que Cram a préparée et étudiée donne un exemple encore plus caractéristique d'une interaction à longue distance (9). Les paracyclophanes 2 sont constituées de deux cycles benzéniques dans des plans parallèles et reliés par deux chaînes aliphatiques en position para. Les bandes d'absorption ultraviolette correspondant à la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde et sont élargies. Il y a déformation des cycles, distorsion des angles et des liaisons et interactions des deux systèmes π .

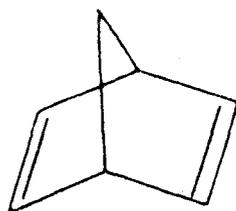


Lorsque les pontages sont courts les deux effets interviennent simultanément tandis que pour des pontages plus longs la structure devient moins rigide, l'effet de déformation disparaît mais la pseudo-conjugaison persiste.

Alpen en 1950 (10) précisa sur des molécules α -phénylcarbonylées voisines de celles étudiées par Arnold en 1932 que le couplage entre la fonction carbonyle et les groupements phényles se fait à travers l'espace.

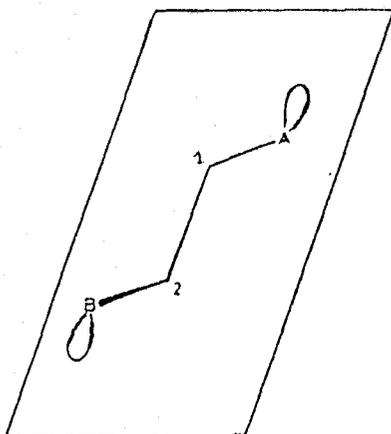
Il ne s'agissait jusque là que d'interactions entre plusieurs chromophores. Anet montra en 1953 qu'une interaction pouvait aussi s'exercer à travers l'espace entre le doublet libre d'un azote et les électrons p_{π} d'un groupement carbonyle (11). Ces observations furent étendues par Léonard à des molécules cycliques (12). En 1960 Bell et Archer soulignèrent que l'interaction ne peut exister que si le groupement carbonyle ne se situe pas dans le même cycle que l'atome d'azote (13).

Les études sur les cétones cyclaniques comportant une double liaison ou un noyau aromatique furent l'objet d'études particulièrement nombreuses (14) car ces molécules peuvent avoir des structures bien déterminées. Ceci permettait de maîtriser les paramètres géométriques dont dépend l'interaction. La rigidité de certaines conformations a de même été mise à profit par Wilcox pour étudier le comportement spectral des doubles liaisons non conjuguées du bicycloheptadiène 3 (15).



3

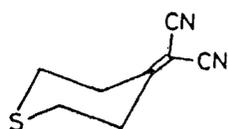
Les travaux d'Hoffmann qui ont conduit au classement des interactions à longue distance ont attiré l'attention sur la spécificité et la nature des interactions "à travers liaisons". Ainsi les spectres d'absorption de composés où une fonction carbonyle et un groupement possédant un doublet libre ou des électrons π (c'est à dire : groupement amine ou vinyloxy) sont séparés par deux ou plusieurs liaisons σ ont fait l'objet d'études très poussées par Cookson et Hudec (16). Pour de tels composés en plus d'une modification d'intensité et d'un déplacement du maximum d'absorption de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de CO (16^b), une transition, qu'ils ont appelée " σ -couplée" (16^a), apparaît dans la région 220-260 nm. Cette transition n'est visible que si les orbitales moléculaires des deux systèmes A et B, séparés par deux atomes de carbone (c'est-à-dire A-C₁-C₂-B) sont parallèles entre elles et entre la liaison σ de C₁-C₂, comme représentés sur le dessin 4 et aussi dans le cas des conformations obtenues par rotation autour de cette liaison C₁-C₂.



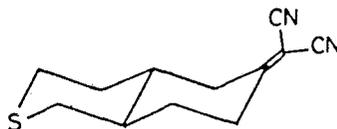
4

Depuis les travaux d'Hoffmann et grâce à la systématique qu'ils ont introduit et qui a clarifié les problèmes, les recherches dans ce domaine se sont largement développées.

C'est ainsi que Pasma et Verhoeven en 1977 poursuivant les travaux de Cookson et Hudec, ont attribué la présence d'une bande de transfert de charge dans le spectre UV, à une interaction à travers trois liaisons σ dans le cas de la molécule 5 et à l'intervention de deux interactions à travers cinq liaisons entre l'orbitale non liante du soufre et l'orbitale moléculaire π de la double liaison de la molécule 6 (17).

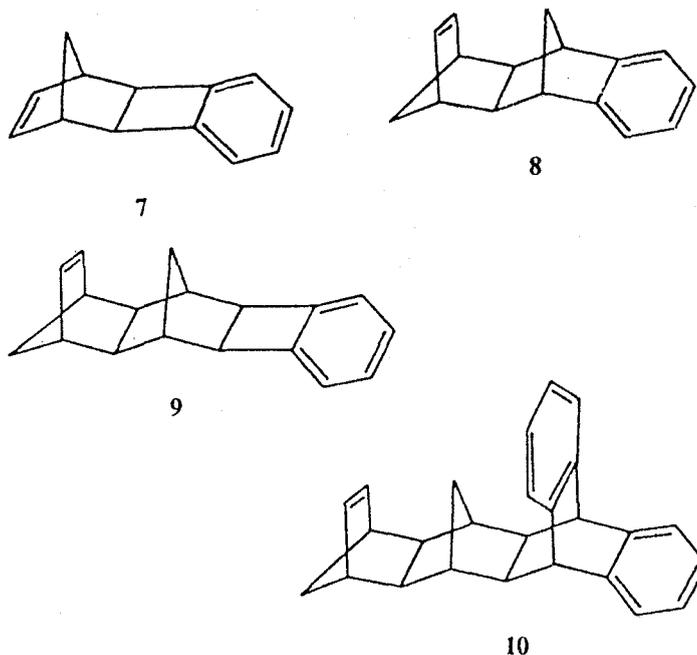


5



6

Le champ des réactions influencées par les interactions à travers liaisons a été largement agrandi par les observations de Paddon-Row et Hartcher (18) lors de leurs études sur des molécules de géométries fixes comprenant des groupements éthyléniques et aromatiques séparés par trois 7, quatre 8, cinq 9 et même six 10 liaisons σ . Ils en concluent que les interactions au-travers trois ou quatre liaisons influencent très fortement les cinétiques de réactions et les produits obtenus, tandis que



les effets observés pour des interactions au-travers cinq ou six liaisons sont plus faibles mais néanmoins significatifs.

Actuellement beaucoup de travaux sont effectués par de nombreuses équipes de recherche, surtout en Europe mais aussi au Japon, pour essayer de mieux comprendre les problèmes créés par ces interactions lointaines. Surjan (19) étudie les effets de localisation et de délocalisation, ce qui lui permet de montrer les différences entre les interactions à travers l'espace et à travers liaisons par des calculs théoriques.

Pasto et ses collaborateurs font des études comparatives de ces deux types d'interaction dans des molécules comprenant des cycles à quatre chaînons (20).

De tous les résultats obtenus par Imamura, qui a d'abord travaillé avec Hoffmann, nous mentionnerons le plus récent (21). Il montre, par une étude théorique de la 1-4 diazabicyclo (2.2.2) octane, l'existence d'une forte interaction à travers liaison, et une faible interaction à travers l'espace entre les orbitales moléculaires des doublets libres de l'azote et la liaison centrale C-C d'une part et avec les deux liaisons N-C voisines d'autre part 11.



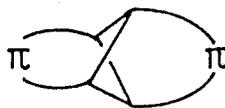
11

Oki s'est principalement intéressé aux interactions intramoléculaires entre un groupement possédant un doublet libre et une liaison $\text{CH}_2 - \text{X}$ où X est un groupement électroattracteur (22).

Parmi les travaux les plus récents concernant les interactions lointaines nous pouvons citer ceux obtenus récemment par Gleiter, concernant les interactions entre deux systèmes π orthogonaux entre eux(23). Il montre que dans le système B dessiné ci-dessous, il existe une interaction de même importance, que l'interaction à travers l'espace des deux orbitales π associées (interaction généralement appelée spiroconjugaison) présente dans le système A correspondant .



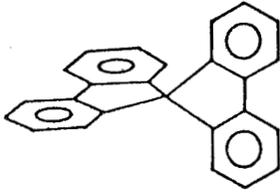
A



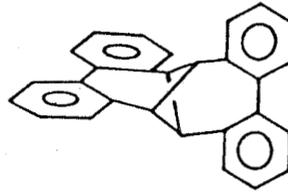
B

En particulier la similitude des spectres d'absorption des composés 12 et 13 est en accord avec la superposition que les effets conjugatifs à longue distance (c'est-à-dire spiroconjugaison pour 12 et interaction à travers liaison pour 13) jouent le même rôle dans les deux cas .

L'étude des interactions à longue distance se développe actuellement parce que les chimistes pensent pouvoir par ce biais procé-



12



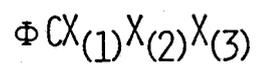
13

der à des interventions fines sur les centres actifs des molécules . Ceci permettrait d'une part de maîtriser la réactivité et d'autre part de modifier les propriétés physicochimiques des molécules.

CHAPITRE II

INTERACTIONS ENTRE GROUPEMENTS NON LIES

DANS DES MOLECULES



CHAPITRE II

INTERACTIONS ENTRE GROUPEMENTS NON LIES DANS DES

MOLECULES $\phi CX_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$

L'interaction lointaine dans des structures de type ϕCH_2-X , entre le noyau aromatique et un auxochrome X, met en jeu un couplage σ, π à travers les liaisons $C_\alpha - H$ du méthylène. Ce rôle hyperconjugatif des hydrogènes fixés sur C_α et la modulation de leur effet par l'auxochrome X a permis de comprendre le comportement spectroscopique de la transition secondaire du chromophore ϕ dans de nombreux systèmes moléculaires présentant des interactions à longue distance (24)(4)(25).

Nous montrerons dans ce chapitre que les liaisons $C_\alpha - H$ n'ont pas un rôle spécifique. D'autres types de liaisons sont susceptibles comme elles d'effectuer le relais dans la transmission des interactions lointaines.

Pour cette étude nous avons retenu des molécules présentant des substituants divers en α : $\phi CX_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$; mais comportant en général une fonction acide carboxylique. Celle-ci en effet, par variation du pH, permet d'avoir deux auxochromes (CO_2H et CO_2^-) qui exercent des interactions très différentes dans un environnement moléculaire semblable. La fonction amine présente aussi le même intérêt, mais nous l'avons utilisée moins systématiquement du fait d'une plus grande difficulté de purification des molécules où on l'introduit, et du fait qu'un moins grand nombre

de structures est possible (par exemple $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ existe, mais pas $-\text{CH}(\text{NH}_2)_2$).

A) INTENSITE DE LA TRANSITION SECONDAIRE

La "transition secondaire" du noyau benzénique, de type ${}^1\text{B}_{2u} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ pour une symétrie D_{6h} comme dans le chromophore isolé, est électriquement interdite. La progression A de la vibration de respiration (a_{1g}) que l'on observe dans le benzène en phase liquide sous une résolution moyenne est donc de faible intensité ($\epsilon_{\text{max}} = 220$ dans le cyclohexane). Cette intensité croît par apparition d'une deuxième progression (B), comportant une bande 00, lorsqu'un substituant est susceptible de perturber la symétrie D_{6h} du noyau et de faire décroître celle-ci vers une symétrie C_{2v} pour laquelle la transition est électriquement permise. La bande 00 permet les mesures d'intensité les plus faciles car, apparaissant aux plus grandes longueurs d'onde du spectre, elle subit le recouvrement le moins important du reste de la transition (4) (25-26).

Les effets de champ, directement à travers l'espace, ne semblent pas à eux seuls susceptibles d'une grande efficacité pour provoquer une exaltation de la progression B et de sa bande 00, malgré les perturbations qu'ils peuvent apporter à la répartition des intensités électroniques du système π . Ainsi le cas de l'ion anilinium (27) où la bande 00 se devine à peine malgré un effet de champ considérable et un effet électroattracteur σ très net.

La modification de l'interdiction de la transition, par évolution vers une symétrie C_{2v} , est surtout sensible à la constitution de cette symétrie par intervention dans le nuage π de systèmes orbitaux situés hors du cycle, c'est-à-dire par effet mésomère. Ces phénomènes sont bien connus dans le cas de la conjugaison classique (styrène) ou par l'intervention d'orbitales non liantes (aniline, phénol) ou de substituants porteurs de systèmes hyperconjugables (toluène).

Lors d'études précédentes Tournon avait considéré que (24-25) l'essentiel de la perturbation était apportée par les effets électroniques du méthylène α (28) et notamment hyperconjugatifs. Un tel effet mésomère

implique un couplage σ, π entre le substituant et le noyau aromatique . Nous décrirons ce processus en détail lors de sa discussion dans un chapitre ultérieur . Notons dès à présent que du point de vue classique (29a) le couplage est possible car une partie du système σ au niveau du substituant $-\text{CH}_3$ (pour le toluène) , ou $-\text{CH}_2$ (pour CH_2X) , peut posséder un noeud dans le plan de la molécule, comme le système π . En effet la symétrie C_{3v} ou C_s du substituant permet à une(ou des) combinaison antisymétrique des hydrogènes de se coupler avec les orbitales p du système π . La symétrie du nuage π , du fait de ce couplage mésomère, s'éloigne donc de D_{6h} et se rapproche de C_{2v} donnant ainsi un certain caractère permis à la transition, d'où l'existence de la bande 00 et du système B . Cette bande a une intensité nulle (il ne subsiste plus alors qu'une intensité sous-jacente due au reste de la transition, soit un ϵ d'environ 60-65) lorsque le caractère électroattracteur d'un auxochrome fixé sur C_α est tel qu'il annule exactement l'effet donneur que les liaisons $\text{C}_\alpha - \text{H}$ exercent vers le benzène . La symétrie du nuage π tend à se restaurer : la transition est interdite comme dans le chromophore isolé . Par contre lorsque le caractère électroattracteur de l'auxochrome n'est pas suffisant, les liaisons $\text{C}_\alpha - \text{H}$ perturbent la symétrie du nuage π par effet donneur . La transition devient permise . L'intensité croît . Lorsque le caractère électroattracteur est très élevé, non seulement il annule l'effet donneur des $\text{C}_\alpha - \text{H}$, mais il exerce par delà ces liaisons, grâce au couplage σ, π qui existe à ce niveau, une perturbation attractrice . Cette perturbation, modifiant la symétrie, conduit elle aussi, comme une perturbation de type donneur, à une exaltation de l'intensité . Une modification du caractère inducteur du substituant fixé sur C_α fait ainsi évoluer l'interaction mésomère entre le méthylène et le nuage π (4)(25) . Ce substituant a donc ainsi, grâce à l'interaction à travers les liaisons $\text{C}_\alpha - \text{H}$, une influence sur l'intensité du spectre . De tels phénomènes peuvent se visualiser à l'aide d'une courbe en V (25)(30) . Il a en effet été montré expérimentalement que l'intensité de la bande 00 varie en première approximation de façon linéaire en fonction du caractère électroattracteur du substituant . Par commodité ce caractère est mesuré par un paramètre Σ proportionnel au σ de Taft utilisé généralement : $\Sigma = k(\sigma - \sigma_0)$. Par exemple dans le cas d'un substituant $\phi-(\text{CH}_2)_n - \text{X}$, σ est le caractère polaire de la partie aliphatique et σ_0 dépend de l'auxochrome lointain . Lorsque la perturbation est de type donneur, il est convenu que Σ est supérieur à 0 , Σ est infé-

rieur à 0 dans le cas contraire . Lorsque le caractère électroattracteur du ou des auxochromes fixés sur C_α annulent l'effet donneur de celui-ci $\Sigma = 0$ et la bande 00 est alors minimale . Le facteur k dépend de l'auxochrome . Cette courbe a essentiellement l'intérêt de permettre d'observer les évolutions des spectres et d'évaluer à partir de ces derniers les capacités de perturbation mésomère spectroscopique des substituants .

B) INTERACTIONS A TRAVERS LES LIAISONS $C_\alpha-H$ ET $C_\alpha-CH_3$

Lorsque l'on examine les spectres relatifs à la série des acides linéaires $\phi(CH_2)_n CO_2H$, on constate qu'il existe deux positions possibles sur la courbe en V pour chaque valeur de ϵ_{00} des monoacides . Pour une longueur identique de chaîne le substituant est moins donneur avec CO_2H qu'avec CO_2^- puisque CO_2H est beaucoup plus électroattracteur . Le point représentatif de l'espèce ionique doit donc se trouver à droite de l'espèce protonée . Ceci impose que les intensités ϵ_{00} soient plus élevées pour CO_2^- que pour CO_2H si le point représentatif de CO_2H est déjà sur la branche droite de la courbe . Or c'est ce que l'on peut supposer, au moins pour les homologues supérieurs, puisque la fonction CO_2H située trop loin de $(CH_2)_\alpha$ ne peut annuler l'influence de ce méthylène sur π . L'expérience confirme ces hypothèses : les spectres des monoacides dans l'eau montrent que l'intensité de la bande 00 est plus grande dans le cas des formes ioniques que dans le cas des formes protonées (Fig. 1) .

Lorsque les fonctions CO_2^- et CO_2H sont séparées de C_α par un nombre croissant de carbones , ϵ_{00} augmente . Les fonctions en effet perdent de leur efficacité pour éliminer la perturbation que le méthylène exerce sur π . La transition devient ainsi de moins en moins interdite .

Une ambiguïté subsiste en ce qui concerne la position de $\phi CH_2 CO_2H$. Du fait de la faible valeur de ϵ_{00} le point représentatif se trouve près du minimum de la courbe en V . Le caractère attracteur de CO_2H est tel qu'il élimine pratiquement la perturbation que CH_2 exerce sur le benzène . Cependant la bande 00 apparaît encore comme un léger épaulement sur le flanc de la transition secondaire . Ceci peut être attribuable à un caractère donneur résiduel du substituant . Le point représentatif serait alors sur la branche droite . Il se peut au contraire que CO_2H exerce

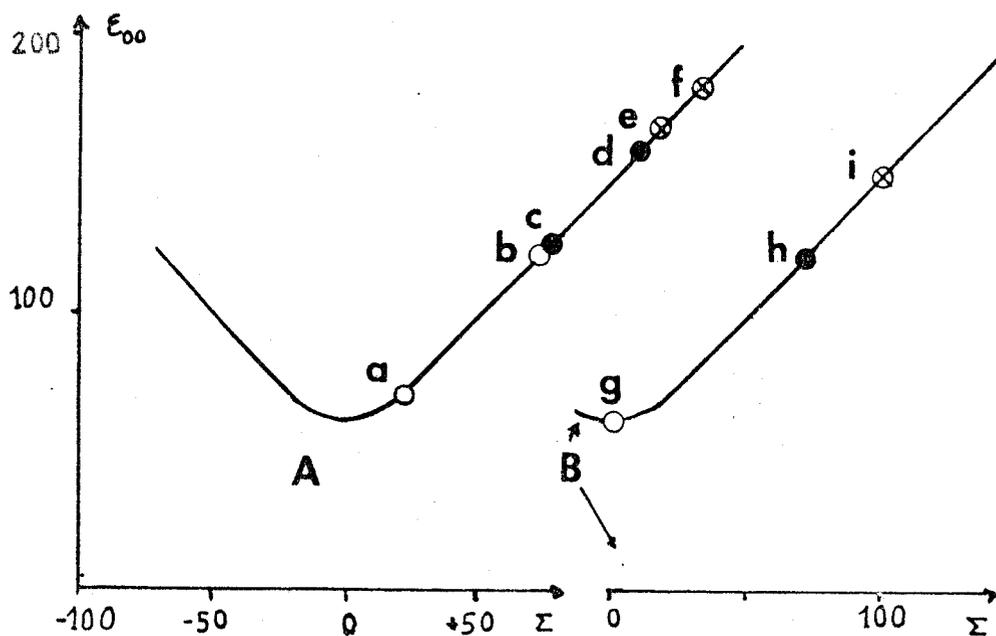


FIGURE 1

Intensité de la bande 00 de quelques phénylacoylacides

Courbe A: a) $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; b) $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2^-$; c) $\phi(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$; d) $\phi(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^-$,
 e) $\phi(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$; f) $\phi(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^-$. Ces spectres pris selon le
 cas en milieu $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ou $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$.

Courbe B: g) $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; h) $\phi(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$; i) $\phi(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$. Spectres pris
 dans le cyclohexane .

Les spectres relatifs aux différentes espèces de $\phi(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$
 dans les trois milieux ont été corrigés d'une légère absorption sous-ja-
 cente . Les données sont donc moins précises .



une faible perturbation de type attracteur par delà le méthylène . Cette ambiguïté n'est pas gênante pour la suite de notre travail car on se trouve à proximité du minimum de la courbe, région peu précise . Nous fixerons néanmoins le point relatif à $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ sur la branche droite car l'examen des spectres dans le cyclohexane permet de lever l'incertitude .

Le spectre de l'acide phénylacétique dans le cyclohexane conduit à observer l'annulation de la bande 00 : le point représentatif est au minimum de la courbe . La fonction CO_2H possède donc dans ce solvant un caractère électroattracteur tel qu'il équilibre parfaitement l'effet donneur du méthylène α . Pour les homologues supérieurs ϵ_{00} est plus faible en milieu cyclohexane qu'en présence d'eau (plus acide) . Cela impose, puisque les points représentatifs sont sur la branche droite, que $\Sigma_{\text{cyclohexane}} < \Sigma_{\text{eau+acide}}$. La fonction CO_2H doit subir sensiblement les mêmes phénomènes de solvatation dans les trois molécules d'acides . On doit donc fixer le point représentatif de l'acide phénylacétique en milieu eau (plus acide) sur la branche droite de la courbe en V puisque celui relatif au cyclohexane est situé au minimum .

En milieu basique la fonction CO_2H fait place à l'espèce CO_2^- beaucoup moins électroattractrice . La perturbation par effet donneur du méthylène sur le noyau aromatique croît et l'intensité de la transition aussi . Le point représentatif de l'espèce $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ se trouve donc situé plus haut à droite sur la courbe en V . Le déplacement lors de la protonation est d'environ $\Delta\Sigma = 50$ (Fig. 2) .

Lorsqu'on étudie $\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ et $\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$ (Fig. 3) on s'attendrait à priori, à une moins grande perturbation, donc à une intensité inférieure à celle observée pour les espèces $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ et $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ respectivement . Un hydrogène hyperconjugable a en effet été supprimé ce qui devrait provoquer une diminution du couplage σ, π . Or les intensités des molécules protonées sont analogues . Certes, les mesures dans le cas des espèces α méthylées sont délicates si l'on veut faire des comparaisons précises : il apparaît une queue d'absorption sous la bande 00 due à une transition située entre ${}^1\text{B}_{2u} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ et ${}^1\text{B}_{1u} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ attribuable certainement à une bande de transfert de charge entre ϕ et CO_2H (24b) .

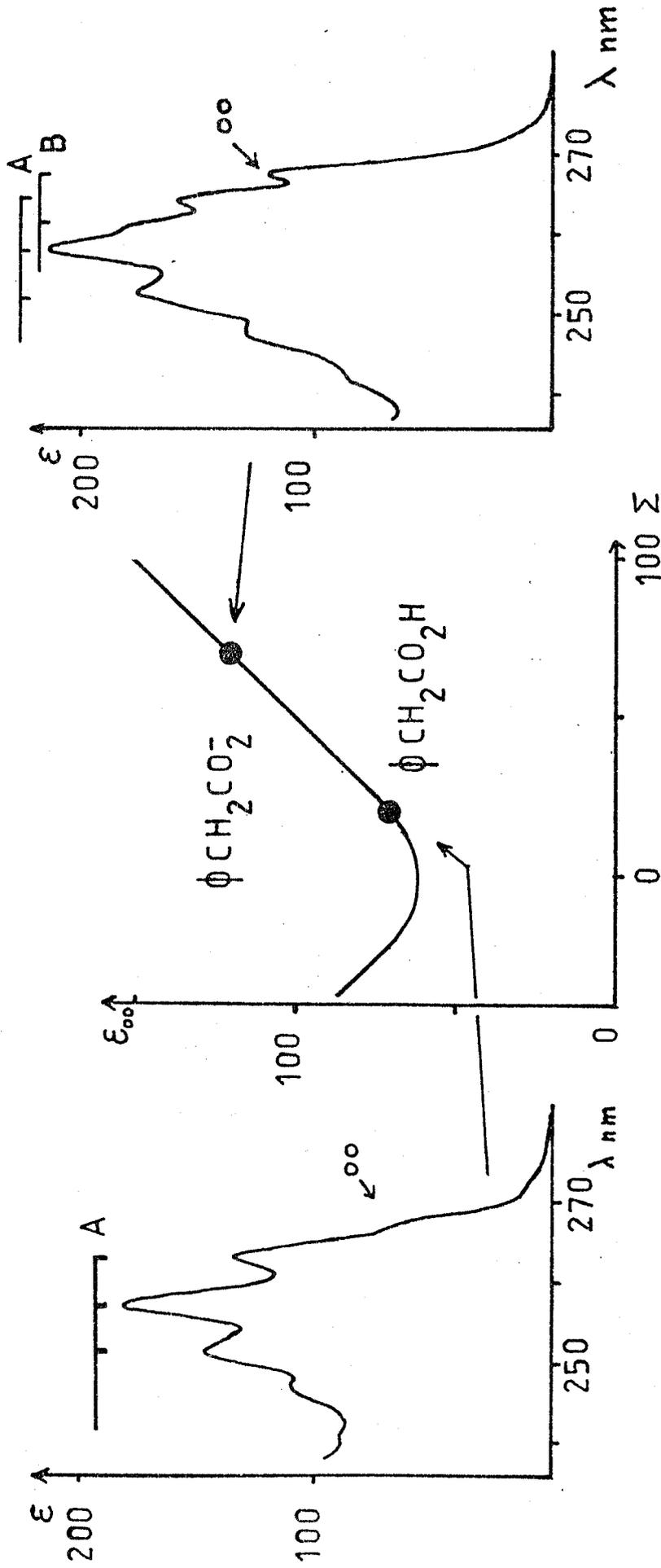


FIGURE 2

Spectres de la transition secondaire des espèces $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ et $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2^-$.
Les systèmes de bandes A et B sont indiqués.



On peut remarquer, néanmoins, que l'épaule est très comparable dans les deux molécules, $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ et $\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, alors qu'il devrait très fortement s'estomper pour la deuxième. Considérons les espèces non protonées : l'intensité de la bande 00, dans $\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$, n'apparaît que très légèrement inférieure à celle observée dans $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2^-$. Ceci donne des déplacements Δ de même amplitude pour la protonation. Le déplacement devrait être plus faible pour les espèces méthylées, puisque le couplage σ, π diminué en C_α ne devrait transmettre que de façon moins efficace les effets de l'auxochrome lointain. L'interaction à travers liaisons malgré l'absence d'un hydrogène conserve donc son efficacité perturbatrice.

En ce qui concerne les espèces diméthylées $\phi\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ et $\phi\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2^-$ (fig. 3), on s'attendrait encore plus que dans le cas précédent à une diminution considérable et même une annulation totale de la bande 00, puisque les liaisons C - H susceptibles de véhiculer les effets des auxochromes ont disparu. Or pour la forme protonée l'intensité est la même que pour les autres molécules protonées étudiées ci-dessus. Dans le cas de l'espèce $\phi\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2^-$ ($\epsilon_{00} \approx 105$) on observe une légère décroissance d'intensité par rapport à $\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2^-$ ($\epsilon_{00} = 115$) qui elle-même n'est que de peu, inférieure à la valeur relevée pour $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ ($\epsilon_{00} = 120$). La bande 00 est toujours très nette. Ces expériences confirment que les hydrogènes hyperconjugués ne sont pas indispensables pour transmettre la perturbation. Les liaisons $\text{C}_\alpha - \text{CH}_3$ le font avec une efficacité légèrement moindre. On peut constater dans d'autres systèmes une hyperconjugaison des liaisons $\text{C}_\alpha - \text{CH}_3$.

Examinons les spectres des molécules ϕCH_3 , $\phi\text{C}_2\text{H}_5$, ϕiPr , ϕtBut (31). Nous avons reporté leurs points représentatifs sur la figure 4. Si l'on ne tient compte que de l'intensité propre de la bande 00, c'est-à-dire si on la corrige du recouvrement avec ses voisines, il subsiste un ϵ_{00} de 205, 115, 120, 55. Malgré l'absence d'hydrogènes hyperconjugués, il existe bien une perturbation du système π_ϕ dans le cas du tertiobutylbenzène, perturbation apportée par le couplage mésomère des liaisons $\text{C}_\alpha - \text{CH}_3$.

Ce couplage mésomère des liaisons $\text{C}_\alpha - \text{CH}_3$ est mesurable en termes de moment spectroscopique. Relevons les valeurs des moments spectroscopiques déterminés par Ballester et Riera (32) à partir des spectres des alcoylbenzènes : $m_{\text{CH}_3} = 8,0$; $m_{\text{C}_2\text{H}_5} = 7,0$; $m_{\text{C}_3\text{H}_7} = 5,9$; $m_{\text{C}_4\text{H}_9} = 5,1$

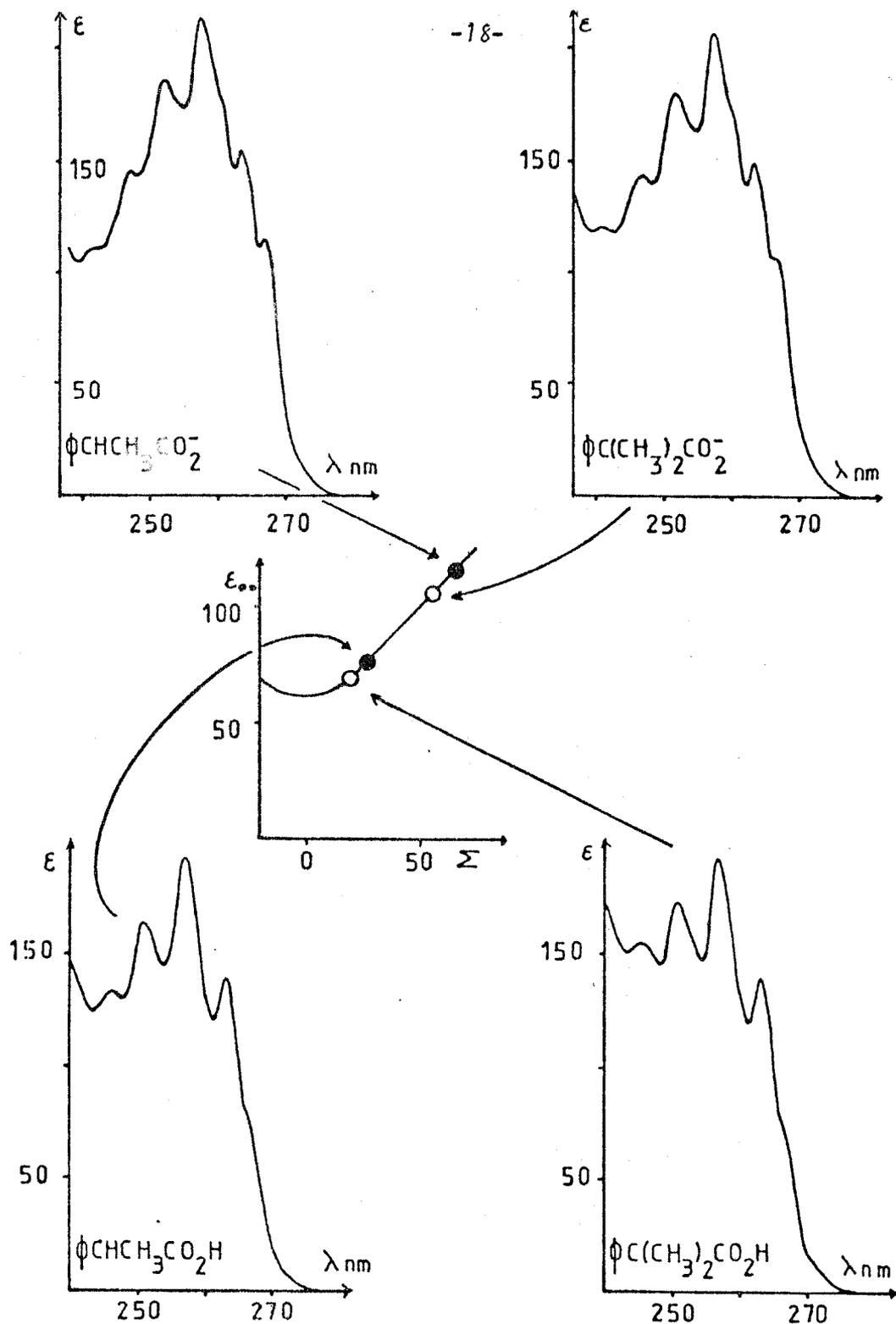


FIGURE 3

Spectres de divers acides méthylés sur le carbone α . Evolution de l'intensité lors de la protonation. La courbe $\epsilon_{00} = f(\Sigma)$ ayant été établie pour des structures de type $\phi\text{CH}_2\text{X}$ (56), les Σ sont en toute rigueur ceux relatifs à un groupement X qui conduirait aux mêmes effets spectroscopiques. Les données sont donc exprimées en termes d'une structure $\phi\text{CH}_2\text{X}$ équivalente.



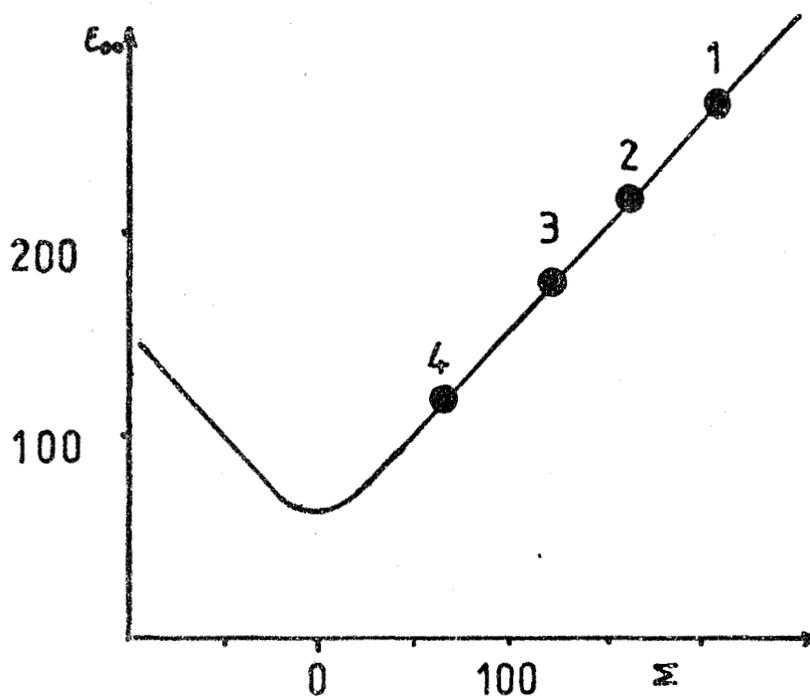


FIGURE 4

Intensités ϵ_{00} des alcoylbenzènes : 1) Toluène ; 2) Ethylbenzène ; 3) Isopropylbenzène ; 4) Tertiobutylbenzène . Les points ont été répartis sur la courbe en fonction des intensités dans le seul but de visualiser leur évolution . En effet l'allure linéaire de la courbe n'a pas été testée au-dessus de $\epsilon_{00} = 200$ (56) . Voir aussi les remarques de la figure 3.



(en unité de $\sqrt{\epsilon}$). Nous nous sommes aperçus que la contribution des atomes ou groupes d'atomes fixés sur C_{α} est strictement additive pour constituer le moment spectroscopique résultant. Ainsi on obtient les incréments : $m'_{C_{\alpha}CH_3} = 1,68$ et $m'_{C_{\alpha}H} = 2,65$. Cette additivité incrémentale ne joue plus lorsqu'on introduit $-CO_2^-$ sur C_{α} . En effet le groupe CO_2^- aurait une contribution de 2,5 ; 3,2 ; 3,8 dans $\phi CH_2CO_2^-$, $\phi CH(CH_3)CO_2^-$, $\phi C(CH_3)_2CO_2^-$. Si la contribution d'un groupe dépend de la présence d'autres groupes cela signifie qu'il y a interaction entre eux, plus précisément que l'interaction est très supérieure à celle existant entre $C_{\alpha} - H$ et $C_{\alpha} - CH_3$ des alcoylbenzènes.

Le remplacement des hydrogènes par des méthyles dans les ions ci-dessus a beaucoup moins d'effet sur l'intensité que dans les alcoylbenzènes. Les liaisons $C_{\alpha} - CH_3$ apparaissent ici comme des donneurs π plus efficaces, plus proches de $C_{\alpha}^3 - H$. Inversement on peut dire que l'efficacité de CO_2^- pour diminuer la perturbation sur le chromophore, lorsqu'on l'introduit à la place d'un hydrogène ou d'un CH_3 , décroît avec le nombre de méthyles déjà présents sur C_{α} . Les méthyles agissent, du fait de leur plus grand nombre de liaisons, comme des réserves d'électrons envers CO_2^- , plus riches que les hydrogènes des liaisons $C_{\alpha} - H$. Ils sont en effet des donneurs σ plus efficaces. On peut dire de façon imagée qu'ils donnent, jusqu'à un certain point, d'autant plus d'électrons qu'ils sont sollicités. En d'autres termes ils limitent l'amplitude des effets perturbateurs de l'auxochrome.

Les intensités des formes protonées sont trop faibles pour permettre la même discussion qu'avec CO_2^- . Un autre auxochrome tel que OH confirme que la présence de substituants sur C_{α} permet, malgré la disparition d'un hydrogène hyperconjugué, et malgré l'absence de symétrie du substituant un couplage σ, π . L'intensité varie lors de l'introduction d'un méthyle et ne s'annule pas. La fonction OH étant sur le plan électroattracteur, intermédiaire entre CO_2H et CO_2^- , le point représentatif de ϕCH_2OH est comme on s'y attend sur la base du couplage σ, π entre ceux de ϕCH_2CO_2H et $\phi CH_2CO_2^-$. ϵ_{00} passe de 85 à 80 pour $\phi CH_2OH \rightarrow \phi CH(CH_3)OH$ (fig. 5).

Nous avons voulu vérifier aussi que le couplage σ, π n'était pas affecté par la cyclisation des substituants aliphatiques fixés sur C_{α} .

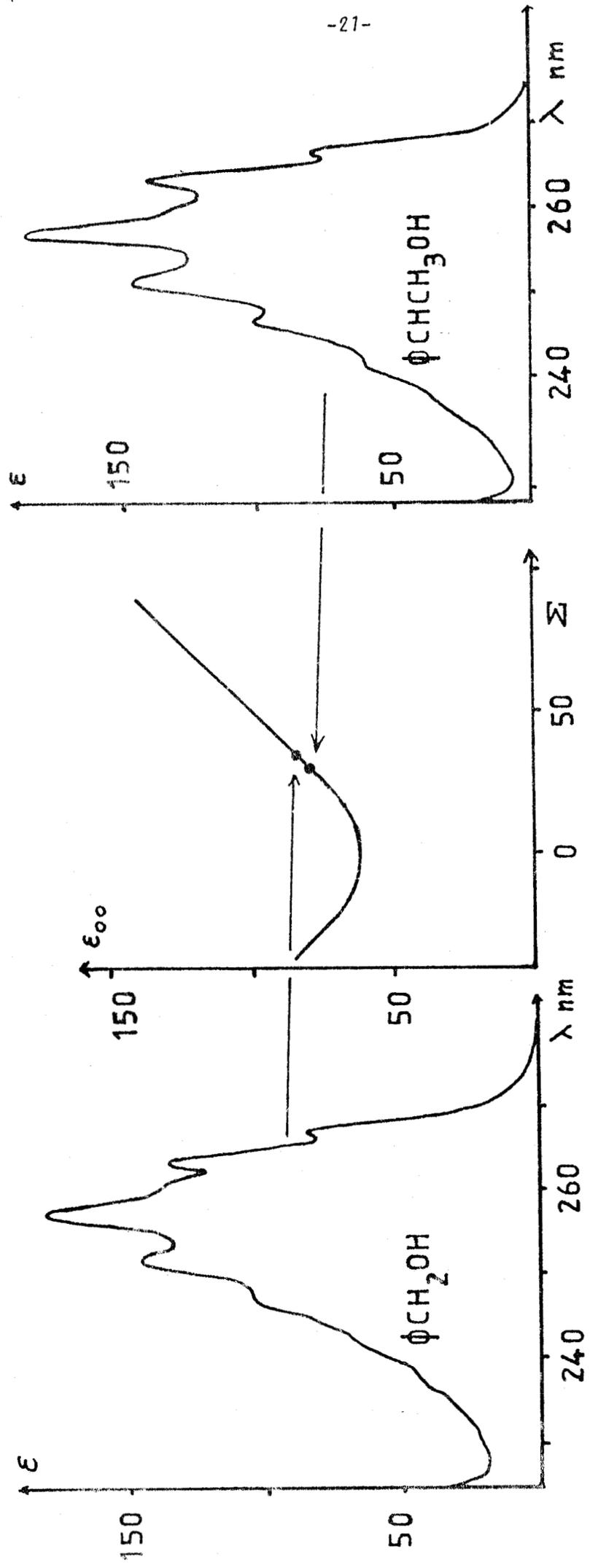


FIGURE 5

Spectres de $\phi\text{CH}_2\text{OH}$ et de $\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$



Les espèces $\phi\text{-C}(\text{O})\text{-CO}_2\text{H}$ et CO_2^- (que l'on écrira $\phi\text{-C}(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{CO}_2\text{H}$, CO_2^-) ainsi que $\phi\text{C}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{CO}_2\text{H}$, CO_2^- s'intègrent bien dans le schéma du couplage σ,π . Les influences des auxochromes sont transmises au chromophore avec efficacité . Le comportement de ces molécules diffère peu des cas où les substituants sont des méthyles . Cependant les espèces protonées que nous avons étudiées ont des bandes 00 faibles, donc difficiles à évaluer . Les points représentatifs sont tassés vers le minimum de la courbe . Afin de vérifier que ce comportement ne cachait aucun phénomène intéressant, nous avons examiné $\text{Cl-}\phi\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, CO_2^- (para) et $\text{Cl-}\phi\text{-C}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{CO}_2\text{H}$, CO_2^- . Bien que σ -attracteur le chlore de par ses doublets libres a un caractère π donneur (32b) . Ceci du fait des positions 1-4 accroît l'intensité par addition des moments spectroscopiques des substituants . La modification d'intensité lors de la protonation est très élevée (fig. 6) soulignant l'efficacité du couplage même dans le cas du cycle à cinq carbones dont les valeurs d'intensité ne sont que très légèrement inférieures à celles de son homologue non cyclique . Ceci confirme les résultats obtenus plus haut .

Le cas des molécules $\phi\text{-C}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CO}_2\text{H}$ et CO_2^- comportant un cycle à trois carbones mérite quelque attention du fait de leur comportement particulier . Les bandes 00 des deux espèces s'observent à peine . L'amplitude du déplacement lors de la protonation est elle aussi très faible (fig. 7) . Ceci dénote un couplage σ,π très peu efficace . On peut comprendre ce phénomène particulièrement surprenant si l'on garde à l'esprit que dans le cas du dérivé cyclopropanique le phénomène mis en jeu est une conjugaison, et non une hyperconjugaison, entre une orbitale atomique p du carbone C_α , situé dans le plan du cycle, et le système π . C'est donc un phénomène très sensible à l'orientation du plan du benzène et du cycle en C_3 qui doivent être perpendiculaires pour que s'exerce au mieux la délocalisation . Dans le cas de l'hyperconjugaison le substituant met en jeu deux systèmes pseudo- π orthogonaux entre eux . Ceci rend le couplage beaucoup moins sensible à la rotation que ne l'est la conjugaison du cycle en C_3 . Pour que la conjugaison puisse s'exercer, donc que le cycle en C_3 soit perpendiculaire au cycle benzénique, il faudrait que la liaison $\text{C}_\alpha\text{-CO}_2\text{H}$, ou $\text{C}_\alpha\text{-CO}_2^-$, soit dans le plan du benzène . Ceci n'est donc pas le cas . Certainement en raison de répulsions stériques qui peuvent se développer avec un hydrogène en ortho .

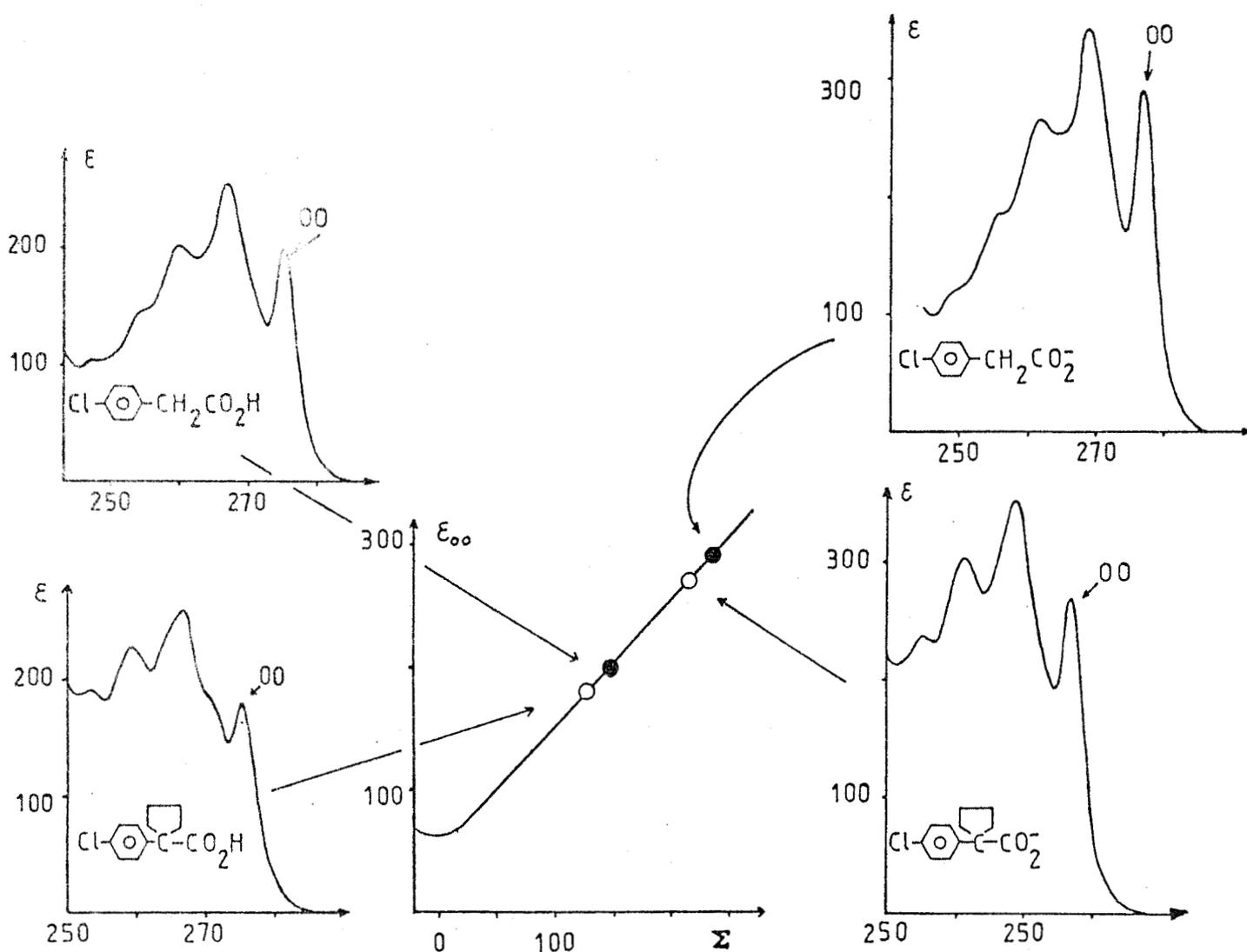


FIGURE 6

Spectres de dérivés chlorés en para.



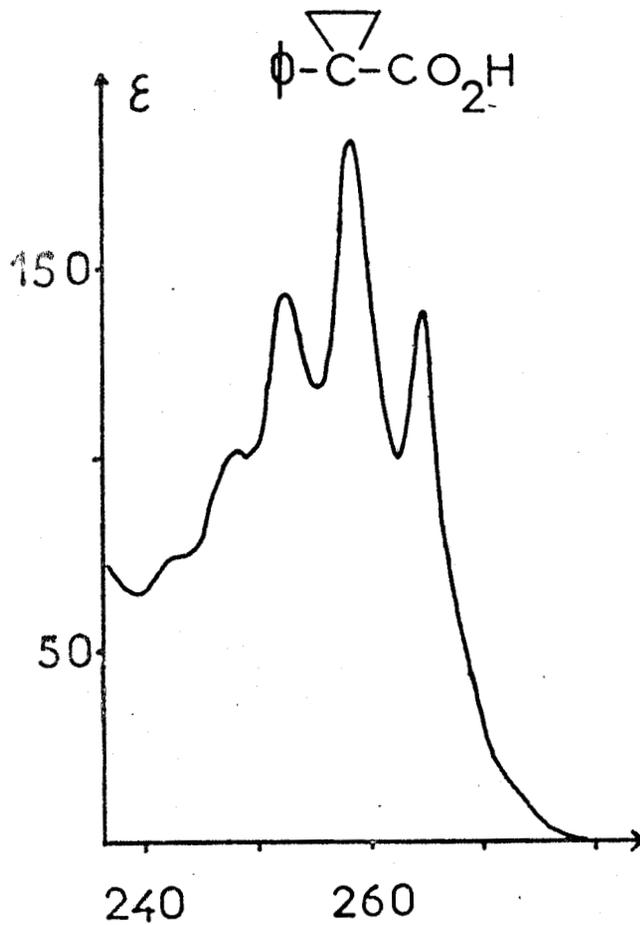


FIGURE 7

Spectre de l'acide $\phi\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CO}_2\text{H}$ (solv: Méthanol)



Si deux liaisons différentes, telles que $C_{\alpha} - H$ et $C_{\alpha} - C_{\text{alcoyl}}$ sont susceptibles de se coupler avec le système π et de transmettre à travers elles l'interaction de l'auxochrome lointain on ne peut exclure que $C_{\alpha} - CO_2H$, $C_{\alpha} - CO_2^-$ ne participent pas elles-mêmes au couplage σ, π . Ceci pose un problème concernant les conditions de symétrie que nous avons évoquées au début de ce travail et qui seraient nécessaires pour que le couplage puisse s'exercer. On voit mal en effet quelle symétrie dans un substituant $-C_{\alpha}H(CH_3)X$ pourrait permettre la constitution d'un pseudo-système π conjugable avec π_{ϕ} . Peut-être que H et C_{alcoyl} sont des substituants dont les propriétés électroniques, quoique différentes, ne le sont pas assez pour modifier de façon sensible la symétrie électronique du substituant lorsqu'on les permute. Il convient donc d'élargir nos expériences à des systèmes où l'on substituerait aux hydrogènes, des groupements X de propriétés encore plus différentes que celles de C_{alcoyl} . Ceci permettra de confirmer ou non l'intervention des liaisons $C_{\alpha} - X$ dans le couplage et si une symétrie est nécessaire.

C) PLUSIEURS AUXOCHROMES $-CO_2H$ et/ou CO_2^- , NH_2 , NH_3^+ , OCH_3 , OH , ϕ

Les points représentatifs des espèces protonées de l'acide phénylmalonique $\phi CH(CO_2H)_2$ et de la phénylglycine $\phi CHNH_2CO_2H$ sont situés sur la branche gauche de la courbe en V du fait que deux substituants unissent ici leurs caractères électroattracteurs. Dans le cas de l'acide phénylmalonique on pourrait arguer, pour justifier la grande efficacité du couplage σ, π (visible au déplacement très marqué sur la courbe lors de la protonation) malgré la présence d'un seul hydrogène, de la symétrie C_s de $-CH(CO_2^-)_2$ et $-CH(CO_2H)_2$ (fig. 8). Mais si nous prenions en compte cette symétrie pour justifier le couplage, celui-ci se ferait avec les seules orbitales impliquées dans les liaisons $C_{\alpha} - CO_2H$ (ou $C_{\alpha} - CO_2^-$) sans atome d'hydrogène. Ce serait le contraire de ce qui se produirait dans l'acide phénylacétique : seules les liaisons $C_{\alpha} - H$ auraient à établir le couplage. Il est difficile d'admettre que dans un cas les liaisons $C_{\alpha} - H$ seraient incluses dans le couplage, pas dans l'autre, et réciproquement en ce qui concerne $C_{\alpha} - CO_2H$ (et $C_{\alpha} - CO_2^-$). On serait par ailleurs obligé de constater qu'il n'y aurait pas de hiatus lors du passage d'une forme de couplage à l'autre, puisque l'évolution vers la gauche des espèces

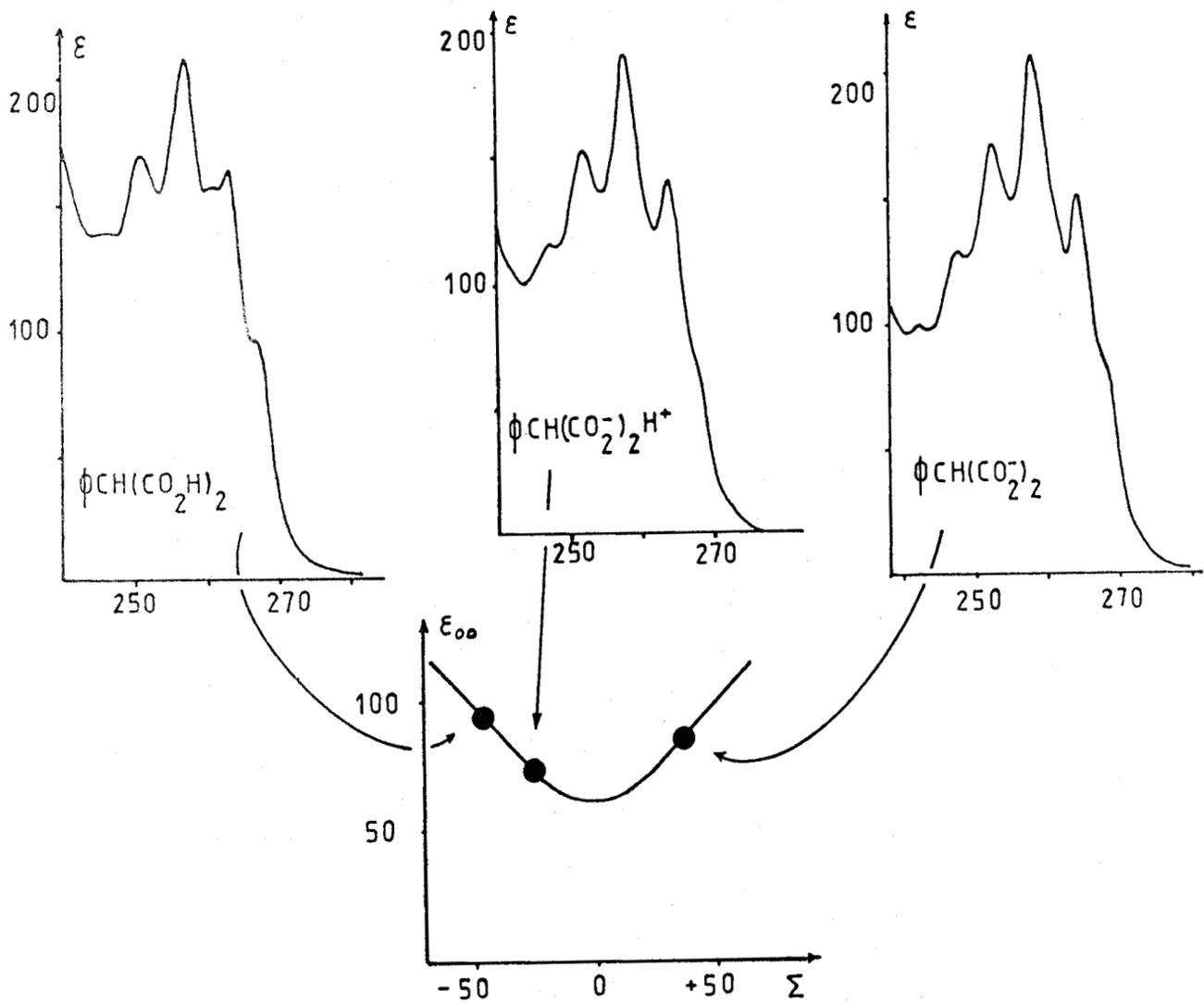


FIGURE 8

Spectres des formes : non protonée, mono-protonée et diprotonée de l'acide phénylmalonique .



$\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, $\phi\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$, $\phi\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2\text{H}^+$, $\phi\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2$ se fait dans l'ordre logique d'un accroissement des capacités électroattractrices du substituant de ϕ , c'est-à-dire que le couplage σ, π transmet les interactions comme si tous les groupes ou atomes fixés sur C_α intervenaient de concert.

La phénylglycine ($\phi\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$) peut, dans chacun de ses états de protonation, s'apparenter du point de vue de la symétrie du substituant et du nombre d'hydrogènes hyperconjugables à $\phi\text{CHCH}_3\text{CO}_2\text{H}$, mais avec un groupement NH_2 ou NH_3^+ , très différent de CH_3 sur le plan des propriétés électroniques. Malgré l'absence de symétrie et la présence d'un seul hydrogène, le couplage σ, π est très efficace. Les effets de la protonation se transmettent très bien au niveau du chromophore, comme on en juge par les déplacements sur la courbe en V et les modifications d'intensité (Fig. 9).

Au lieu d'introduire une nouvelle fonction acido-basique sur le carbone α , on peut utiliser un groupement OCH_3 . On supprime comme précédemment toute symétrie, mais en ne conservant qu'un seul centre de protonation. L'espèce $\phi\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2^-$ doit être à gauche de $\phi\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2$ et de $\phi\text{CHNH}_2\text{CO}_2^-$ car OCH_3 est plus électroattracteur que CO_2^- ou que NH_2 . Comme le point représentatif de $\phi\text{CHNH}_2\text{CO}_2^-$ est proche du minimum, cela repousse celui de $\phi\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2^-$ sur la branche gauche en $\Delta\Sigma = -45$ ($\epsilon_{00} = 95$). Comme le point représentatif de la forme protonée doit être situé à gauche de la précédente, il s'en suit que la protonation doit s'accompagner d'une exaltation d'intensité. C'est bien ce que l'on constate. Le couplage σ, π subsiste donc (Fig. 10).

On constate en ce qui concerne les deux diacides $\phi\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ et $\phi\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$ que la deuxième protonation est peu efficace comparée à la première. Le déplacement des points représentatifs est faible. Pour $\phi\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ la deuxième protonation entraîne un $\Delta\Sigma$ de 20 au lieu de 60 pour la première. Pour $\phi\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$ les valeurs sont de 40 pour la deuxième et de 100 pour la première. Les espèces monoprotonnées de ces deux diacides sont situés dans la même région de la courbe en V. Des effets électroniques grossièrement semblables s'exercent donc sur elles. La faible effi-

TABLEAU 1 : Solvant eau

	ϵ_{00}	pH		ϵ_{00}	pH
$\phi \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{H}$	70	1,5	$\phi \text{CH}(\text{CO}_2^-)_2$	85	12
$\phi \text{CH}_2 \text{CO}_2^-$	120	12	$\phi \text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{CO}_2 \text{H}$	170	1
$\phi \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CO}_2 \text{H}$	75	1,5	$\phi \text{CH}(\text{NH}_2 \text{CO}_2^-) \text{H}^+$	130	5
$\phi \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CO}_2^-$	115	12	$\phi \text{CH}(\text{NH}_2 \text{CO}_2^-)$	70	12
$\phi \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CO}_2 \text{H}$	70	1,5	$\phi \text{CH}(\text{OCH}_3) \text{CO}_2 \text{H}$	125	1,5
$\phi \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CO}_2^-$	105	12	$\phi \text{CH}(\text{OCH}_3) \text{CO}_2^-$	95	12
$\phi \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{10}) \text{CO}_2 \text{H}$	75*	1,5	$\phi_2 \text{CHCO}_2 \text{H}$	120*	1,5
$\phi \text{C}(\text{C}_5\text{H}_{10}) \text{CO}_2^-$	110*	12	$\phi_2 \text{CHCO}_2^-$	160*	12
$\phi \text{C}(\text{C}_4\text{H}_8) \text{CO}_2 \text{H}$	75*	1,5	$\phi_2 \text{C}(\text{OH}) \text{CO}_2 \text{H}$	115	1,5
$\phi \text{C}(\text{C}_4\text{H}_8) \text{CO}_2^-$	110*	12	$\phi_2 \text{C}(\text{OH}) \text{CO}_2^-$	100	12
$\phi \text{CH}(\text{CO}_2 \text{H})_2$	95	1	$\phi_2 \text{C}(\text{NH}_2 \text{CO}_2^-) \text{H}^+$	155	3,5
$\phi \text{CH}(\text{CO}_2^-)_2 \text{H}^+$	75	4	$\phi_2 \text{C}(\text{NH}_2 \text{CO}_2^-)$	115	12

* solvant : 60% eau et 40% méthanol



TABLEAU 2

	Cyclohexane	Méthanol + H ⁺	Méthanol + OH ⁻	Méthanol
	ϵ_{00}	ϵ_{00}	ϵ_{00}	ϵ_{00}
$\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	60	75	135	
$\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	ins.	80	125	
$\phi\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$	ins.	70	110	
$\phi\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{CO}_2\text{H}$	75	70	110	
$\phi\text{C}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{CO}_2\text{H}$	70	70	110	
$\text{Cl}\phi\text{C}(\text{C}_4\text{H}_8)\text{CO}_2\text{H}$ (para)	ins.	180	270	
$\text{Cl}\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (para)	225	200	290	
$\phi\text{C}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CO}_2\text{H}$		épaulement	85	
$\phi\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$	ins.	75	95	
$\phi\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$	ins.	150	70	
$\phi\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	115	100	75	
$\phi_2\text{CHCO}_2\text{H}$	ins.	110	150	
$\phi_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	ins.	90	80	
$\phi_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	ins.	150	105	
$\phi\text{CH}_2\text{OH}$				85
$\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$				80



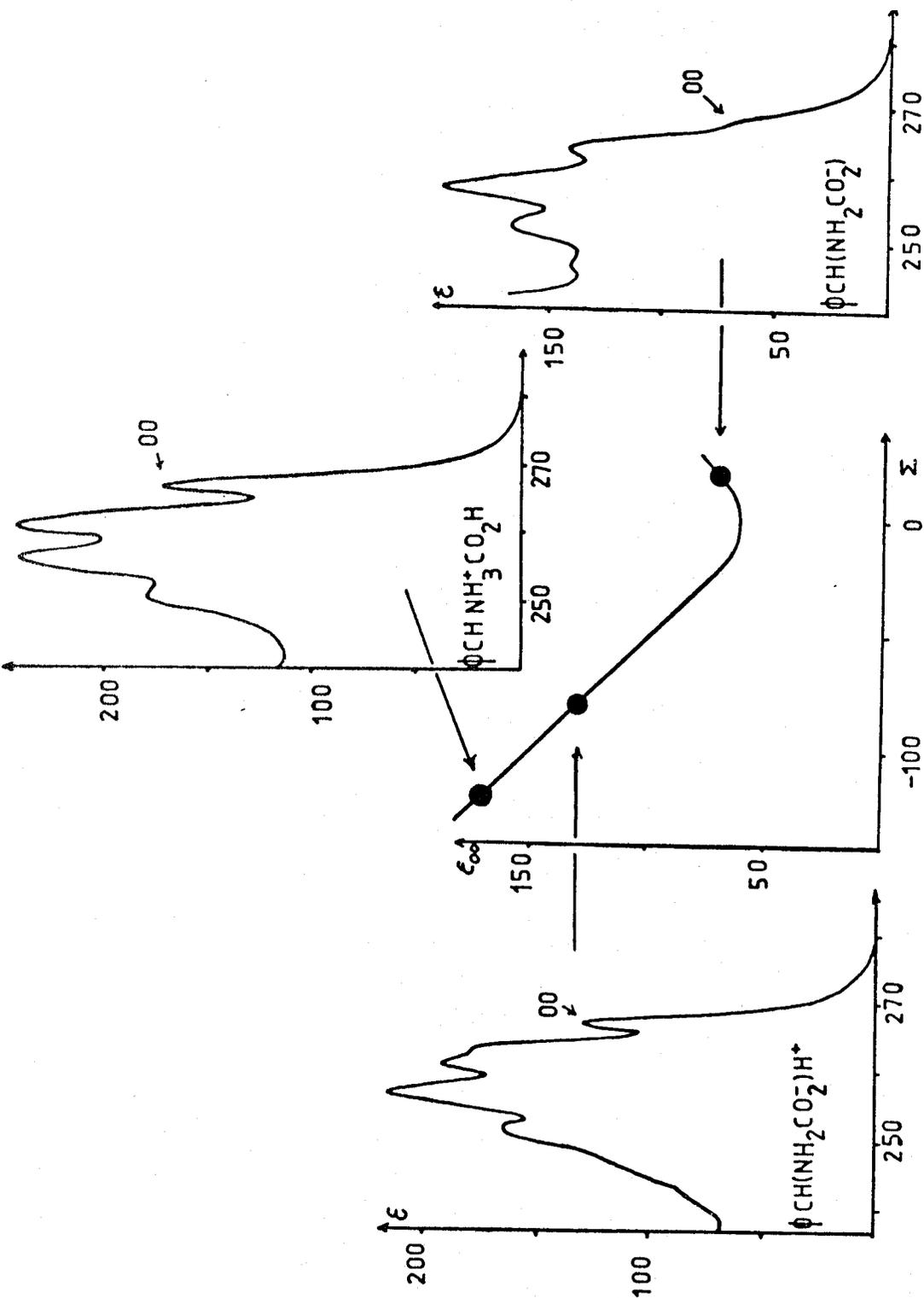


FIGURE 9

Spectres des formes : non protonée, monoprotonée et diprotonée de la
phénylglycine



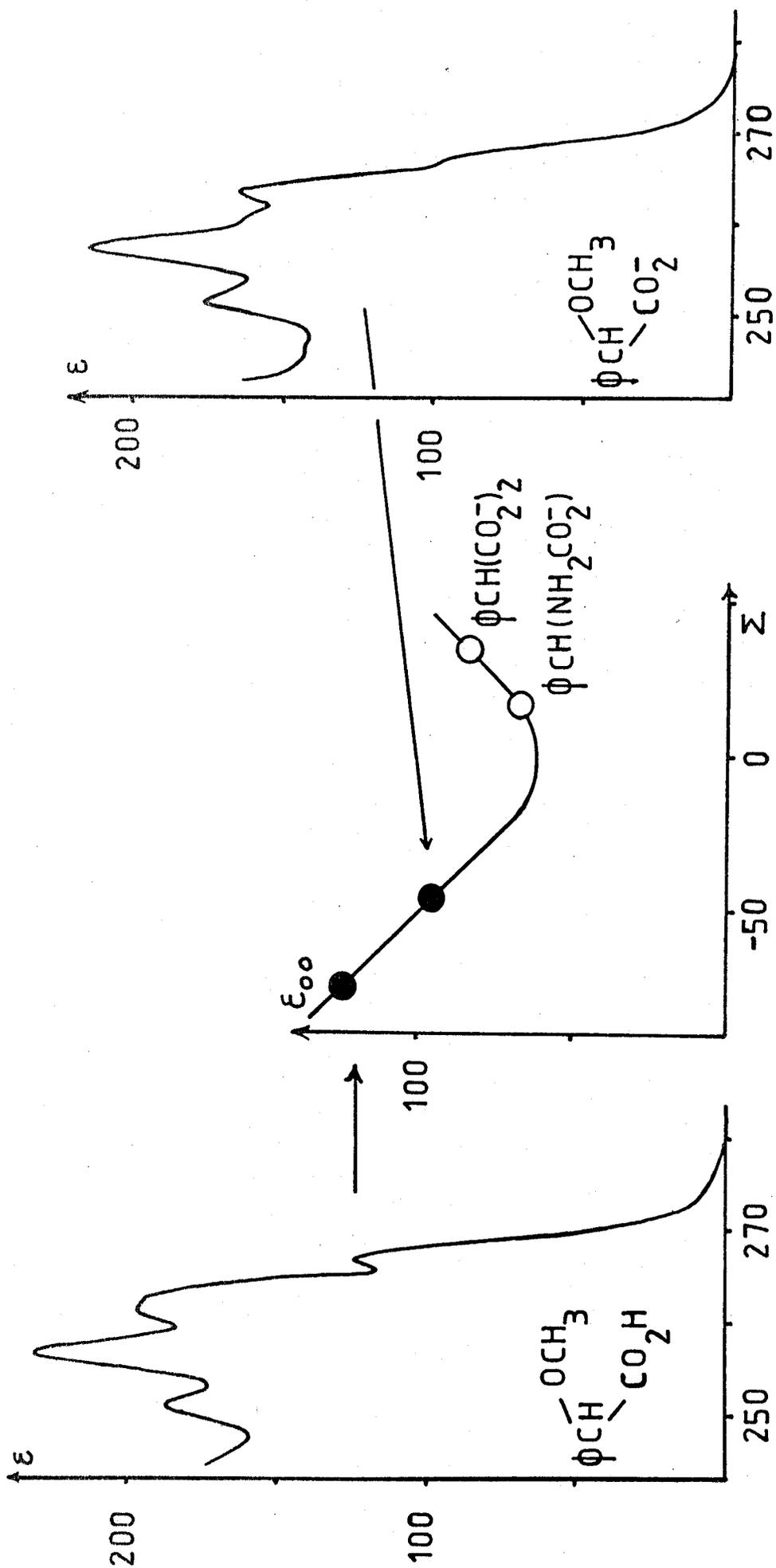


FIGURE 10

Spectres de $\phi\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ et $\phi\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2^-$



cacité de la deuxième protonation vient de ce que C_α est déjà soumis à un très fort pouvoir électroattracteur de la part des substituants. Ses électrons étant fortement mobilisés leur disponibilité ultérieure en est d'autant réduite. On ne peut donc s'attendre à ce qu'un accroissement supplémentaire du caractère attracteur par protonation ait autant d'effet qu'une première protonation qui elle, s'exerce sur un système dont les électrons sont plus disponibles. Dans ces conditions comme la présence de OCH_3 dans $\phi CH(OCH_3)CO_2^-$ place cet ion entre $\phi CH(NH_2CO_2^-)H^+$ et $\phi CH(CO_2^-)_2H^+$ sur la courbe en V, des contraintes électroniques analogues (ou plus exactement intermédiaires) à celles de ces deux espèces doivent s'exercer sur C_α . La protonation doit provoquer un déplacement intermédiaire de ceux observés pour la deuxième protonation des deux diacides. C'est le cas : $\Delta\Sigma = 30$ au lieu de 20 et de 40. Par ailleurs ce déplacement devrait être inférieur à celui observé pour $\phi CH_2CO_2^- \rightarrow \phi CH_2CO_2H$ où les électrons ont été moins sollicités. On observe effectivement un $\Delta\Sigma$ de 50 pour l'acide phénylacétique.

Dans les molécules $\phi C\phi NH_2CO_2H$ et $\phi C\phi OHCO_2H$ nous avons supprimé tous les hydrogènes (fig. 11). Chaque benzène joue envers l'autre le rôle d'un substituant sur le carbone α . Il ne faut pas se laisser abuser par l'existence d'un plan de symétrie qui bissecte l'angle $\widehat{\phi C \phi}$ et qui contient les liaisons $C-NH_2$ et $C-CO_2H$. Ce plan permet certes une combinaison antisymétrique au niveau des orbitales σ_{sp^2} des carbones C_ϕ dans les liaisons $C_\phi - C_\alpha$. Cette combinaison se couplant avec une orbitale p de C_α permet l'existence d'un pseudo-système π . Mais ce pseudo-système π va se coupler avec les électrons non liants de l'azote et le système π de CO_2H . Le nuage π du benzène n'est pas impliqué. Les résultats que l'on peut observer ne sont donc pas attribuables à cette propriété. Ce qui importe ici encore, ce sont les combinaisons orbitales au niveau du substituant de chaque noyau. Il n'existe aucune symétrie C_s ni pour les divers états de protonation de $\phi C\phi NH_2CO_2H$ ni pour ceux de $\phi C\phi OHCO_2H$. Malgré cette absence de symétrie, et d'hydrogènes hyperconjugables, on observe un déplacement important des points représentatifs sur l'axe des Σ lors de la protonation. Au premier abord on pourrait donc penser que le couplage σ, π est très efficace. En fait ce déplacement est si grand qu'il devient très surprenant. Nous avons étudié une autre molécule : $\phi C\phi CO_2H$ (fig. 12) pour laquelle l'amplitude est plus faible. Les deux formes de cette molécule sont

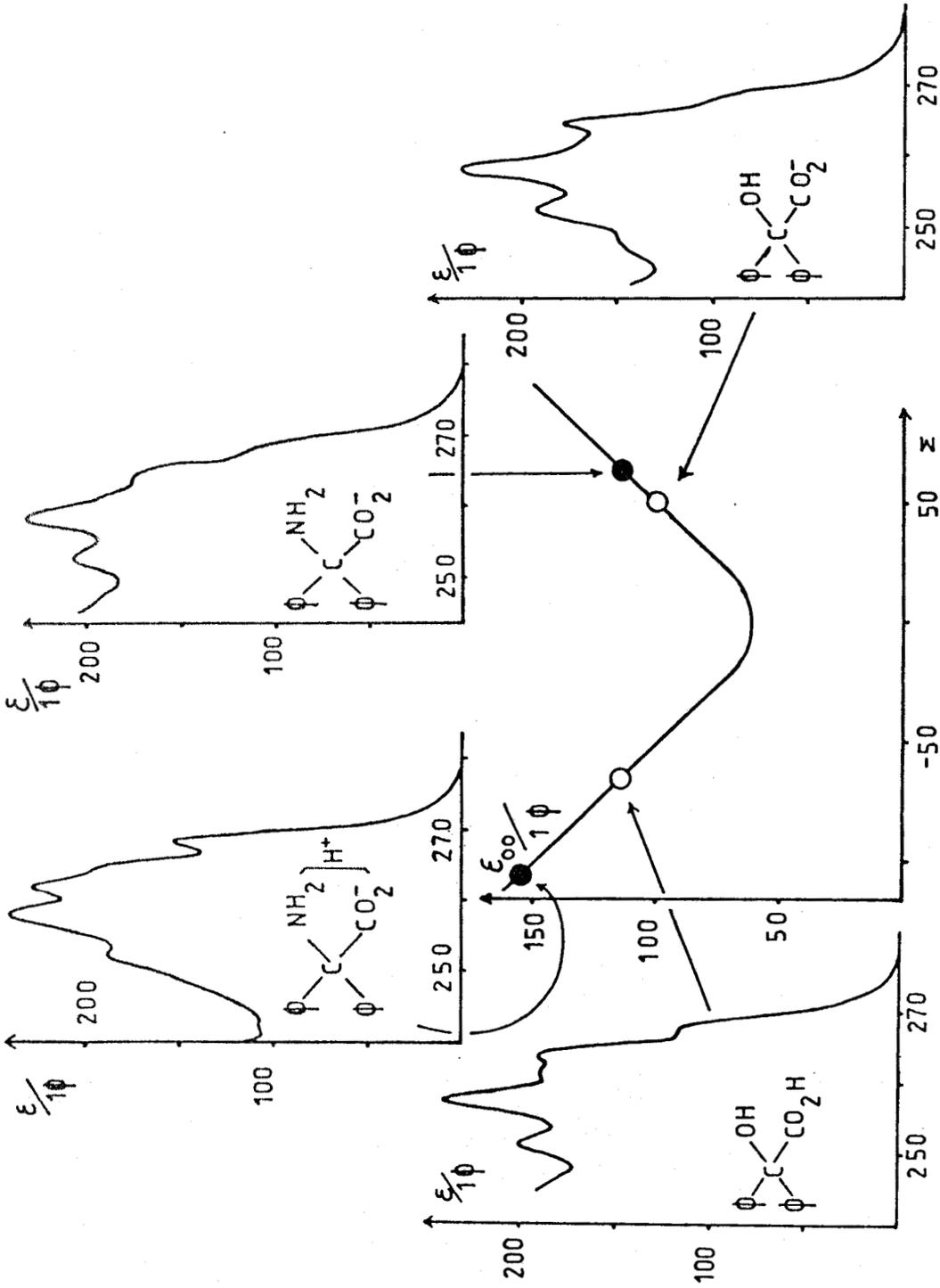


FIGURE 11

Spectres de molécules n'ayant aucun hydrogène sur C_α



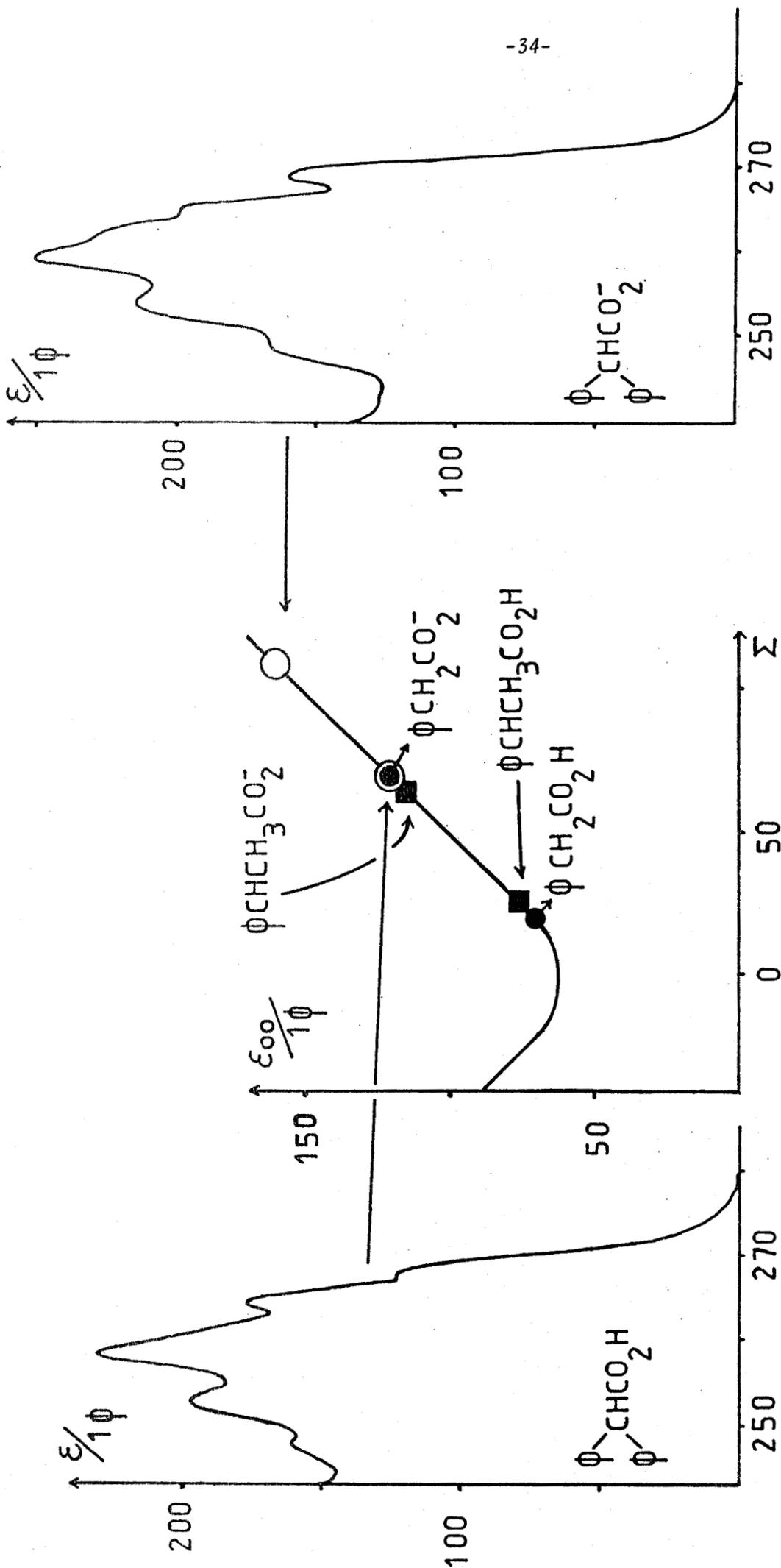


FIGURE 12

Spectres de $\phi_2\text{CHCO}_2\text{H}$ et $\phi_2\text{CHCO}_2^-$



sur la même branche de la courbe en V . On peut penser que dans ces systèmes diphénylés existe une interaction spécifique, différente d'un couplage σ, π , qui peut varier d'une molécule à l'autre . Ce pourrait être un couplage π, π . Ces interactions à travers l'espace sont connues depuis longtemps (9)(1)(34a) .

On peut mettre en évidence un tel couplage π, π en considérant la transformation $\phi\text{CH}_2\text{CH}_3$ ($\epsilon_{00} = 215$) \rightarrow $\phi\text{CH}_2\phi$ ($\epsilon_{00} = 210$ par noyau) où l'on remplace un groupement électrodonneur par un groupement électroattracteur (constante polaire de Taft 0 et 0,60 respectivement) . On devrait observer dans le cadre d'un couplage σ, π , comme $\phi\text{CH}_2\text{CH}_3$ est sur la partie droite de la courbe, une décroissance marquée de l'intensité . Au contraire les valeurs sont très semblables . Si nous comparons ϕiPr ($\epsilon_{00} = 180$) et $\phi\text{CH}\phi_2$ ($\epsilon_{00} = 205$ par noyau) on obtient pour le triphénylméthane une valeur plus élevée que pour l'isopropylbenzène . Ceci est contraire au schéma du couplage σ, π et la seule autre interaction envisageable dans ces molécules est une interaction π, π .

Si l'on considère la transformation $\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \phi\text{CH}\phi\text{CO}_2\text{H}$ analogue à la précédente, on devrait observer le même phénomène d'intensification dû au couplage π, π . C'est bien le cas, on passe de $\epsilon_{00} = 75$ à $\epsilon_{00} = 120$ (par noyau) . Le point représentatif de $\phi\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ est proche du minimum de la courbe . $-\text{CO}_2\text{H}$ inhibe une grande partie de la tendance donneur de $-\text{CH}(\text{CH}_3)$. Dans le cadre du couplage σ, π remplacer CH_3 par ϕ , qui est électroattracteur, aurait dû déplacer l'intensité vers le minimum de la courbe . De peu certainement, car il faut un pouvoir attracteur de plus en plus prononcé de la part des substituants fixés sur C_α pour obtenir un déplacement donné quand on est proche du minimum (25) . Un peu comme si une barrière devait être franchie . Il existe donc au moins une intensité de $\Delta\epsilon_{00} = 45$ qui peut être attribuée à l'interaction π, π dans cette molécule .

Les ions $\phi\text{C}\phi\text{NH}_2\text{CO}_2^-$ et $\phi\text{C}\phi\text{OHCO}_2^-$ possédant trois groupements électroattracteurs devraient avoir leurs points représentatifs à gauche de celui de $\phi\text{CHNH}_2\text{CO}_2^-$ près du minimum . Or ils sont très loin à droite . Par contre en ce qui concerne les espèces situées sur la partie gauche de la courbe le couplage σ, π rend bien compte des phénomènes . $\phi\text{C}\phi(\text{NH}_2\text{CO}_2^-)\text{H}^+$

($\epsilon_{00} = 155$) devrait être plus haut à gauche que $\phi\text{CH}(\text{NH}_2\text{CO}_2^-)\text{H}^+$ ($\epsilon_{00} = 130$) et c'est bien ce que l'on observe . Il devrait aussi être plus haut que $\phi\text{C}\phi\text{OHCO}_2\text{H}$ car NH_2 est au moins partiellement protoné et NH_3^+ est un substituant plus électroattracteur que OH . C'est bien ce qui se produit . Les intensités observées ne paraissent pas fondamentalement supérieures à ce qu'elles devraient être avec l'intervention du seul couplage σ, π . Il apparaît donc que c'est seulement quand les espèces sont sur la partie droite de la courbe que leur intensité est fortement exaltée par l'interaction à travers l'espace . C'est-à-dire lorsque le chromophore est riche en électrons .

L'interaction π, π ne modifie pas beaucoup le déplacement observé pour $\phi\text{CH}\phi\text{CO}_2^- \rightarrow \phi\text{CH}\phi\text{CO}_2\text{H}$, parce que les deux espèces étant du même côté de la courbe en V leurs intensités sont affectées par l'exaltation de façon semblable . C'est tout à fait différent pour les autres types de molécules puisque seules les espèces non protonées ont leur intensité qui croît de façon notable . Aussi elles apparaissent, quand elles sont sur la courbe $\epsilon_{00} = f(\Sigma)$, qui en fait n'a de signification que pour un couplage σ, π , comme si, elles avaient été déplacées vers des Σ élevés et comme si l'intervalle, mesuré le long de l'axe Σ , entre espèces protonées et non protonées avait été accru . L'intervalle $\phi\text{CH}\phi\text{CO}_2^- \rightarrow \phi\text{CH}\phi\text{CO}_2\text{H}$ représente ainsi mieux l'influence du couplage σ, π dans la transmission des effets lors de la protonation, que l'intervalle observé pour les autres molécules .

Si au lieu d'étudier un chromophore ϕ on étudie un chromophore $\phi_2\text{C}$, incluant l'interaction π, π comme propriété interne, on peut mettre plus facilement en évidence les effets du couplage σ, π . L'introduction d'un CO_2^- dans $\phi_2\text{CH}_2$ pour former $\phi_2\text{CHCO}_2^-$ doit faire décroître l'intensité, puisque CO_2^- est électroattracteur comparé à l'hydrogène . C'est bien ce que l'on mesure : ϵ_{00} passe de 210 à 120 (par noyau) . L'introduction d'un autre groupe électroattracteur : $\phi_2\text{CHCO}_2^- \rightarrow \phi_2\text{CNH}_2\text{CO}_2^-$ fait bien décroître l'intensité . Elle passe de 120 à 115 (par noyau) . Remplacer NH_2 par un groupe plus électroattracteur comme OH doit aller dans le même sens . On constate effectivement une décroissance d'intensité de 115 à 110 (par noyau) .

L'introduction du premier substituant sur ϕ_2C a un effet très marqué car les électrons de C_α sont d'autant plus facilement mobilisables qu'ils n'ont pas déjà été sollicités. Si la faible différence liée à la dernière transformation ($NH_2 \rightarrow OH$) ne surprend pas outre mesure, compte tenu de la nature des groupes échangés, il n'en est pas de même pour l'introduction de NH_2 qui paraît peu efficace. En fait il n'est pas certain que l'interaction π, π reste identique lorsque deux substituants sont fixés sur C_α , à ce qu'elle est lorsqu'il n'y en a qu'un. Des facteurs conformationnels liés à l'encombrement peuvent alors jouer et perturber la position respective des noyaux aromatiques, ce qui modifierait l'interaction π, π et sa contribution à l'intensité. Quoiqu'il en soit, les modifications ne sont pas suffisantes pour changer l'ordre des intensités par rapport à ce que l'on attend d'un couplage σ, π entre ϕ_2C et les auxochromes.

Bien qu'il existe une interaction π, π qui implique le système, les molécules ayant deux chromophores benzéniques confirment donc, comme les composés monophénylés, l'existence d'un couplage σ, π en l'absence de toute symétrie C_{3v} ou C_s de la part du substituant et en l'absence de toute liaison $C_\alpha - H$ hyperconjugable. Les propriétés électroniques des divers auxochromes que nous avons étudiés, fixés sur C_α , sont suffisamment différentes de celles des hydrogènes qu'ils remplacent (CH_3 électrodonneur, ϕ , OH , NH_2 , NH_3^+ , CO_2H , CO_2^- , attracteurs à des degrés divers) pour que les résultats soient sans ambiguïté.

Ceci pose donc un problème sur la façon dont peut s'effectuer le couplage σ, π . Il convient ainsi de revoir le schéma simple que nous avons décrit au début de ce travail puisqu'il ne permet pas de rendre pleinement compte de nos résultats expérimentaux.

CHAPITRE III

COUPLAGE $\sigma - \pi$ AU NIVEAU DU CARBONE α

CHAPITRE III

COUPLAGE $\sigma - \pi$ AU NIVEAU DU CARBONE α

L'hyperconjugaison du méthyle a été souvent décrite (29a) (35). On peut la représenter comme l'interaction avec un nuage π d'un système pseudo- π constitué à partir des orbitales atomiques du carbone du méthyle et des trois hydrogènes. Il est possible de mettre en évidence des combinaisons orbitales entre les hydrogènes, présentant, comme le système π , un noeud dans le plan de celui-ci. Cette propriété rend l'ensemble des hydrogènes susceptible d'une interaction avec le système π .

En effet la symétrie d'un méthyle peut être décrite par les opérations du groupe C_{3v} (fig.13a). Les orbitales 2s et $2p_z$ du carbone sont de type A_1 et $2p_x$ et $2p_y$ de type E. En ce qui concerne les hydrogènes qui se transforment les uns dans les autres sous l'influence des opérations du groupe on montre facilement que leurs orbitales atomiques $1s$ (notées h) peuvent se combiner en trois orbitales de symétrie : $\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (h_1 + h_2 + h_3)$ de type A_1 , $\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2h_1 - h_2 - h_3)$ et $\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (h_2 - h_3)$ de type E. Les orbitales 2s, $2p_z$ et σ_1 de même symétrie peuvent se combiner ensemble d'une part ; $2p_x$, $2p_y$, σ_2 , σ_3 le peuvent aussi d'autre part. Pour expliciter le processus de liaison entre le carbone et les hydrogènes nous allons scinder le premier ensemble d'orbitales en deux. D'un côté les orbitales centrées sur le carbone, celles relatives aux hydrogènes par ailleurs. Ceci permettra une meilleure visualisation du problème. La combinaison 2s et $2p_z$ donnera deux orbitales hybrides sp sur le carbone α (fig.13b) : l'une participera à la liaison σ avec

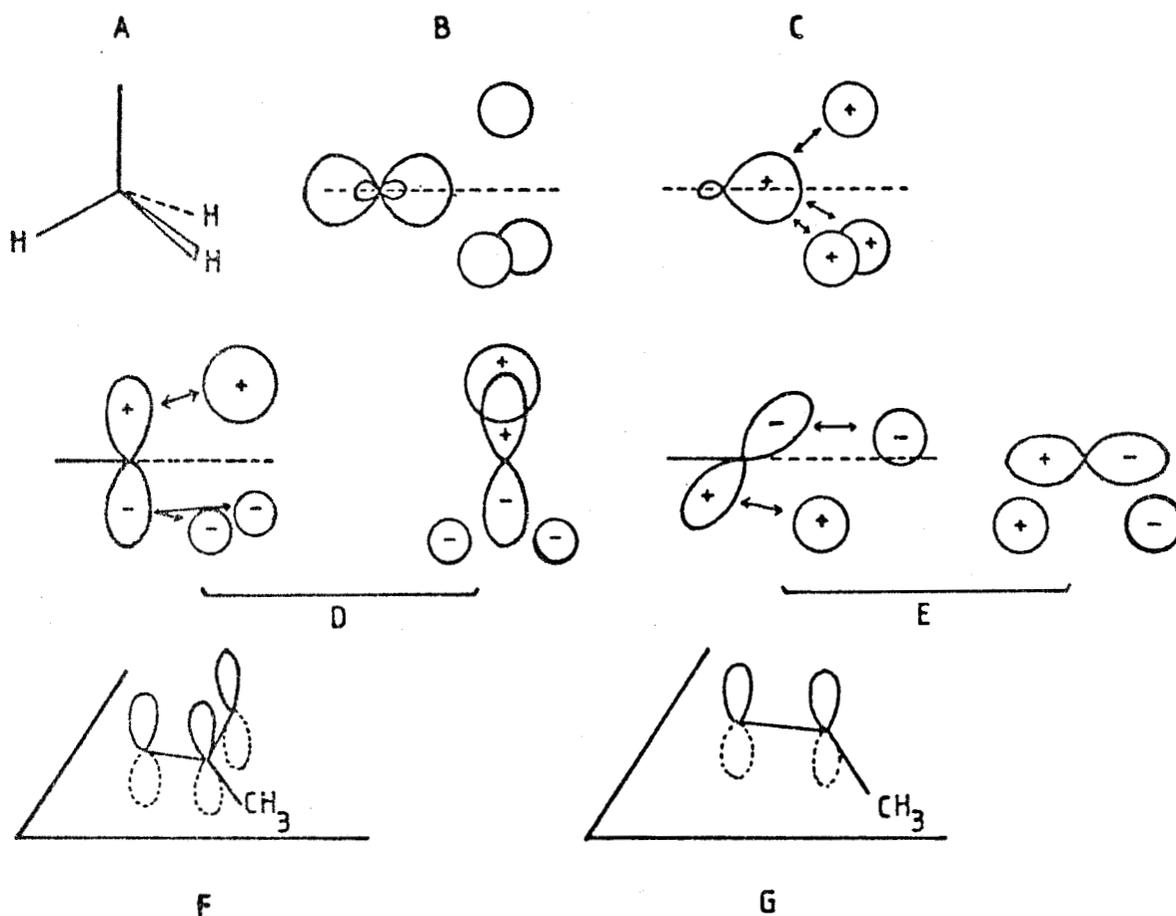


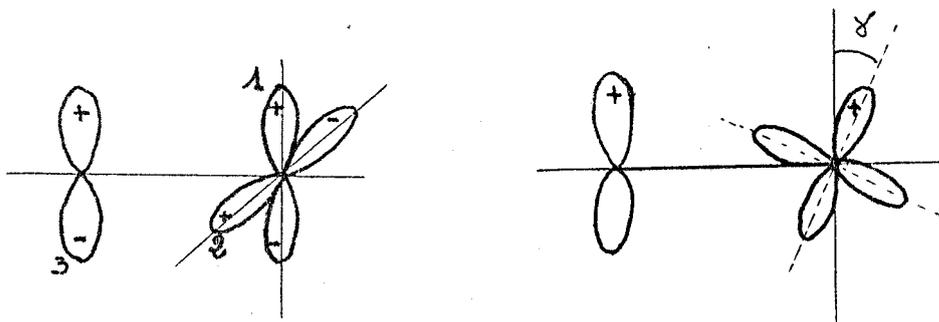
FIGURE 13

a) Symétrie C_{3v} du méthyle ; b) Combinaison des orbitales $2s$ et $2p_z$ de C_α donnant deux orbitales de symétrie de type sp ; c) Combinaison d'une des orbitales sp avec l'orbitale σ_1 totalement symétrique formée à partir des trois hydrogènes . Cette combinaison donne une orbitale pseudo- σ ; d) Combinaison de $2p_x$ de C_α avec σ_2 pour former un système pseudo- σ ; à gauche : vue perpendiculaire à l'axe de symétrie du méthyle ; à droite vue dans l'axe de symétrie ; e) Combinaison de $2p_y$ de C_α avec σ_3 pour former un deuxième système pseudo- σ orthogonal au précédent ; à gauche : vue perpendiculaire à l'axe de symétrie ; à droite : vue dans l'axe ; f) Cas d'un système π s'étendant de façon symétrique dans le plan par rapport au méthyle ; g) Cas d'un système non symétrique par rapport au méthyle .

le carbone voisin (celui du système π), l'autre se combinera avec σ_1 qui elle aussi est totalement symétrique (A_1). Il se constitue alors une orbitale σ , ou pseudo- σ si l'on préfère, répartie dans l'espace en direction des trois hydrogènes (fig.13c).

En ce qui concerne les orbitales σ_2 et σ_3 de symétrie E, elles possèdent, comme p_x et p_y , un noeud tel que nous l'avons illustré dans les figures 13d et 13e. Ceci les rend aptes à se recouvrir l'une avec p_x (fig.13d), d'autre avec p_y (fig.13e) et à former ainsi des systèmes pseudo- π . La première a la symétrie nécessaire pour se coupler avec un système π dont le noeud est dans le plan P. La seconde a la symétrie pour se coupler avec un système π orthogonal avec le précédent. Ceci découle de l'orthogonalité de p_x et p_y ainsi que de σ_2 et σ_3 . Il y aura donc extension du système π pour inclure cet ensemble orbitalaire de même symétrie. On conçoit alors que grâce à ce couplage σ, π les électrons du méthyle puissent se délocaliser vers le système π et vice-versa. On sait expérimentalement que l'effet global est donneur vers le système π . On a parfois écrit de façon schématique le méthyle comme formé d'une triple liaison - C \equiv (H₃) entre le carbone et un pseudo atome H₃ dont les orbitales seraient réparties dans l'espace comme les orbitales de symétrie décrites ci-dessus. Ceci suppose que, comme la conjugaison de - C \equiv N ou - C \equiv C, l'hyperconjugaison d'un CH₃ avec une orbitale p_π du carbone sur lequel commence formellement le système π est indifférente à la rotation autour de la liaison C _{π} - C _{α} . Si le système π s'étend symétriquement de part et d'autre de cette première orbitale p_π (fig.13f) comme dans le toluène, l'hyperconjugaison ne dépendra toujours pas de la rotation autour de C _{π} - C _{α} . Il n'en sera plus de même si le système π n'est pas symétrique de part et d'autre de p_π (fig.13g). C'est le cas des liaisons C = O, C = C, N = O etc... (36-37).

Cette indifférence à la rotation qui n'est pas une donnée toujours très explicite peut se schématiser pour en obtenir une meilleure visualisation en réduisant le système π à l'orbitale atomique p la plus proche du carbone α et le système pseudo- π avec deux orbitales atomiques p du carbone α qui sont orthogonales entre elles comme le système pseudo- π qu'elles schématisent :



Si l'intégrale de recouvrement entre les orbitales 1 et 3, quand elles sont parallèles et de même sens est $S_{\pi\pi}$, pour un angle γ de rotation elle ne sera plus que $S = S_{\pi\pi} \cos\gamma$. Si l'on pose que l'intégrale de liaison est β pour un recouvrement $S_{\pi\pi}$ elle sera de $\beta_{13} = \beta \cos\gamma$ en première approximation pour un angle γ et l'on aura $\beta_{23} = \beta \cos(\frac{\pi}{2} - \gamma) = \beta \sin\gamma$. Ceci conduit au déterminant séculaire simple suivant en négligeant les recouvrements différentiels, avec $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ et en supposant que les 3 orbitales atomiques p ont le même niveau énergétique α pour simplifier la résolution

$$\begin{vmatrix} x & 0 & \cos\gamma \\ 0 & x & \sin\gamma \\ \cos\gamma & \sin\gamma & x \end{vmatrix} = 0 \quad \text{soit} \quad x^3 - x(\sin^2\gamma + \cos^2\gamma) = 0$$

ou $x^3 - x = 0$, ce qui est indépendant de l'angle et conduit aux solutions $x = 0, \pm 1$.

Les conclusions ne seraient pas changées si l'on faisait intervenir les recouvrements différentiels ou si l'on prenait en compte un potentiel pour p_2 et p_3 différent de celui de p_1 .

Cette indifférence à la rotation de l'hyperconjugaison avec les systèmes π symétriques provient de ce que les recouvrements entre le système π et chacune des orbitales équivalentes pseudo- π se compensent. Quand le recouvrement $\pi \longleftrightarrow (\text{pseudo-}\pi)_1$ décroît, le recouvrement $\pi \longleftrightarrow (\text{pseudo-}\pi)_2$ croît.

Le calcul des niveaux énergétiques des trois orbitales $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ montre que σ_2 et σ_3 sont dégénérées et que σ_1 est plus basse. Les systèmes orbitaux pseudo- π sont donc moins stables que pseudo- σ . Ceci ne veut absolument pas dire, si l'on revient à considérer des liaisons localisées, que l'une des liaisons C - H serait plus stable que ses deux voisines.

Il ne s'agit pas en effet du même genre de description. En termes de liaisons individualisées, la densité électronique qui se trouve entre C et H est considérée comme formant une liaison C - H distincte des deux autres (nous verrons plus loin que ce dernier point n'est en fait qu'une approximation). Par contre en termes de liaisons réparties cette même densité est considérée comme provenant de trois contributions différentes (densité des deux orbitales pseudo- π et densité de l'orbitale pseudo- σ) et ne constitue pas une entité séparée. Si l'on ionise le système CH_3 on ne peut pas dire à priori, dans le cas de liaisons localisées, quelle liaison va perdre son électron. Dans la description en liaisons réparties on sait que ce sera le système pseudo- π qui va perdre un électron mais comme il englobe les trois hydrogènes de façon équivalente pour chacun d'entre eux cela ne nous renseignera pas non plus sur la région de l'espace d'où provient cet électron. L'ensemble du système pseudo- π , du fait qu'il englobe les 3 hydrogènes, décrit une densité électronique identique dans chacune des trois directions.

Le traitement hyperconjugatif précédent peut être tout naturellement étendu à tout groupe $-\text{CX}_3$ possédant une symétrie C_{3v} . L'orbitale impliquée au niveau des substituants X, qu'elle soit atomique ou hybride, est celle qui participe à la liaison C - X et elle est prise en compte comme celle de l'atome d'hydrogène. L'efficacité du couplage σ, π dépendra alors du potentiel de cette orbitale, de l'intégrale de liaison concernant C - X mise en jeu et des possibilités de recouvrement des orbitales de symétrie auxquelles elle participe, avec le système π voisin. Ainsi, avec le groupement tertibutyle dans le tertibutylbenzène s'exerce un couplage σ, π , que l'on peut par extension appeler hyperconjugatif. Ceci apparaît très nettement au niveau du spectre puisque la bande 00, sensible aux perturbations de type mésomère, a une intensité de 115.

Un problème se pose dès que la symétrie décroît car alors on ne peut plus faire intervenir un axe d'ordre 3. Est-ce-à-dire que l'hyperconjugaison n'existe plus dans $-\text{CH}_2\text{X}$? On peut en fait définir encore dans le cas de conformations privilégiées un système pseudo- π formel en mettant en évidence une symétrie C_s . Deux hydrogènes sont répartis de part et d'autre du plan de symétrie du système σ , leur

combinaison symétrique $h_1 + h_2$ participe au système σ avec un hybride sp_2 du carbone α (orbitales de symétrie A'). La combinaison antisymétrique $h_1 - h_2$, qui possède un noeud dans le plan du système π , forme avec une orbitale p de C_α un système pseudo- π . Le groupement X est situé dans le plan de symétrie et échange une liaison avec C_α qui lui même met en jeu pour cela une orbitale hybride sp_2 .

On voit cependant qu'une telle description est entachée d'un gros défaut. L'hyperconjugaison ne peut en effet être formellement envisagée que pour une conformation très précise puisque c'est seulement pour cette conformation que la symétrie existe. En fait, il n'est pas obligatoire que le plan de symétrie impliqué pour l'établissement de la combinaison des hydrogènes, c'est-à-dire le plan qui contient le noeud du système pseudo- π soit confondu avec celui du système π . De même que nous n'avons pas défini une symétrie globale de la molécule quand nous avons étudié $-CH_3$, mais la symétrie du groupement seul, de même c'est la symétrie C_S du système $-CH_2X$ qui intervient et l'on peut alors envisager une rotation autour de la liaison $C_\pi - C_\alpha$ sans que la description hyperconjugative devienne caduque. Néanmoins, l'efficacité d'un tel système serait très fortement dépendante de la rotation et l'hyperconjugaison s'annulerait lorsque le système pseudo- π serait orthogonal au système π . Or il ne semble pas que l'hyperconjugaison puisse s'annuler au cours de la rotation. Cela signifie donc que nous avons omis dans notre description un facteur qui maintient une certaine hyperconjugaison quand les systèmes π et pseudo- π sont orthogonaux. Nous avons vu que pour $-CX_3$ il existait un couplage σ, π analogue à celui intervenant dans $-CH_3$. On voit mal alors pourquoi ce substituant X ne serait brusquement plus apte à exercer un couplage σ, π pour des raisons de symétrie dans $-CH_2X$. IL est difficile de concevoir aussi que dans un substituant $-CHX_2$ l'hydrogène formellement ne devrait pas s'hyperconjuguer, puisque le plan de symétrie du système pseudo- π serait défini à partir des combinaisons des deux X . Eux seuls devraient donc intervenir dans le couplage σ, π . De même un substituant de type $-CHX_{(1)}X_{(2)}$ peut être mis en évidence pour un tel substituant. Or expérimentalement on constate un couplage σ, π avec le sec-butylbenzène $\phi CH(CH_3)C_2H_5$ puisque $\epsilon_{00} = 160$ (31a) ; de même, comme nous l'avons vu, dans

$\phi\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2\text{H}$, dans $\phi\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2^-$, $\phi\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, $\phi\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2^-$. Il ressort de cela que les problèmes de symétrie qui recouvrent et envahissent le concept d'hyperconjugaison, de couplage σ , π , cachent la signification fondamentale du phénomène électronique. Une description basée sur la symétrie des liaisons du substituant apparaît comme trop restrictive.

Il est possible en fait de traiter le problème des hydrogènes hyperconjugués sans faire intervenir de notion de symétrie. On obtiendra par l'établissement d'un déterminant simple de type Hückel, en prenant comme base les orbitales des trois hydrogènes, les mêmes formes analytiques pour les combinaisons linéaires que précédemment. C'est-à-dire σ_1 , σ_2 , σ_3 . On sera donc conduit aux mêmes conclusions en ce qui concerne l'existence d'un recouvrement avec les orbitales atomiques de C_α , et donc en ce qui concerne la formation d'un système pseudo- π . Cette méthode suppose simplement "à priori" que l'on peut isoler pour le traiter à part l'ensemble des trois hydrogènes, alors que dans la méthode précédente cette possibilité découlait de la constatation des symétries.

Une telle méthode peut être étendue à trois substituants X quelconques et différents ($-CX_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$) en considérant que ces entités font intervenir les orbitales x_1 , x_2 , x_3 dans les liaisons C - X. Il suffit donc de traiter d'abord la combinaison de ces orbitales indépendamment des orbitales de C_α . Sans résoudre de déterminant on sait que l'on obtiendra une combinaison totalement liante, c'est-à-dire ne comportant que des signes + et aucun noeud. Tandis que les deux autres mettront en jeu des noeuds puisque les combinaisons linéaires feront intervenir des contributions négatives. L'existence de tels noeuds fait que les parties positives et négatives des orbitales pourront se recouvrir avec les lobes positifs ou négatifs des orbitales atomiques p et C_α .

Explicitons ce point sur un cas précis pour visualiser le problème. Soient les orbitales x_1 , x_2 , x_3 des substituants $X_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$. La première a par exemple comme potentiel α , x_2 aura $\alpha + 0,5 \beta$ et x_3 : $\alpha + \beta$ de façon à bien les distinguer comme appartenant à des substituants de propriétés différentes (α et β étant les paramètres habituels). Ceci conduit aux formes analytiques suivantes pour les orbitales :

$$\psi_1 = 0,48 x_1 + 0,56 x_2 + 0,67 x_3$$

$$\psi_2 = 0,23 x_1 + 0,66 x_2 - 0,72 x_3$$

$$\psi_3 = 0,85 x_1 - 0,50 x_2 - 0,19 x_3$$

que l'on peut représenter comme dans la figure 14, en exagérant les différences pour être visuellement explicite.

L'orbitale ψ_1 est l'analogue de σ_1 et sera responsable de l'orbitale pseudo- σ répartie dans l'espace vers l'orbitale sp du carbone α . Les orbitales ψ_2 et ψ_3 seront les analogues des orbitales de symétrie σ_2 et σ_3 . La présence d'un noeud leur permet de se recouvrir avec les orbitales atomiques p_x et p_y de C_α pour former deux systèmes pseudo- π orthogonaux entre eux. Nous ajouterons une remarque concernant l'orbitale ψ_1 , (pseudo- σ). Son rôle n'est pas nul dans le processus de délocalisation. En effet, plus les substituants porteurs des orbitales x_1 , x_2 , x_3 seront électroattracteurs plus la densité électronique de la liaison pseudo- σ sera déportée vers les substituants. Ceci participera à la création d'une charge partielle positive au niveau de C_α et affectera le potentiel des électrons dans p_x et p_y , donc le couplage σ, π . Cette action va de pair avec celle exercée par ces mêmes substituants dans les systèmes pseudo- π .

On notera par ailleurs que les orbitales ψ_2 et ψ_3 ne sont plus dégénérées comme σ_2 et σ_3 , puisque les potentiels des orbitales de base sont tous différents.

Un autre point à considérer relève de la répartition de la densité électronique à l'intérieur de chacune des orbitales ψ_1 , ψ_2 et ψ_3 . Un électron dans ψ_1 aura une probabilité de présence de 0,23 dans l'espace de l'orbitale x_1 , 0,31 dans l'espace de x_2 et 0,45 dans l'espace de x_3 . La densité électronique de l'orbitale pseudo- π sera donc plus importante auprès de x_3 , qui a l'intégrale de Coulomb la plus basse, qu'auprès de x_1 et de x_2 . Il en sera de même pour ψ_2 qui contient une contribution majeure de x_3 et cela conduira donc à un système pseudo- π déformé vers x_3 (densité 0,05, 0,44 et 0,52). Par contre dans le cas de ψ_3 c'est l'orbitale x_1 qui intervient le plus et la densité d'un électron dans cette orbitale sera répartie de la

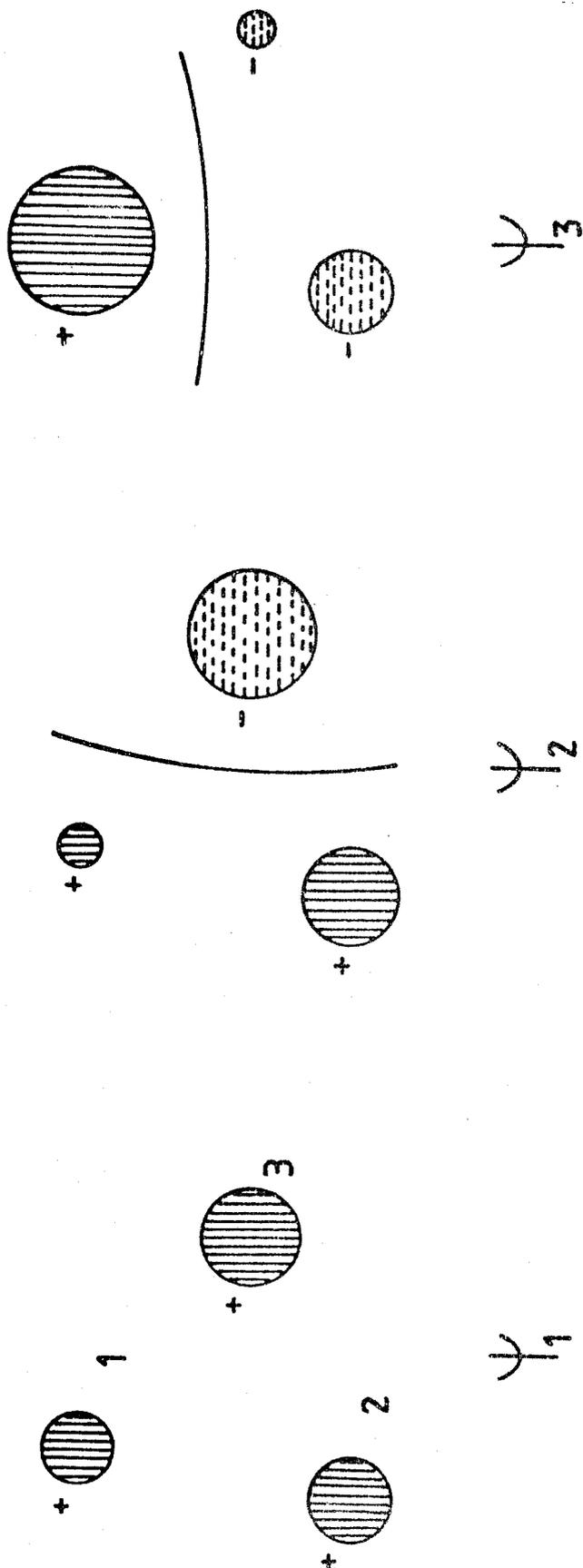


FIGURE 14

Représentation des orbitales ψ_1, ψ_2, ψ_3 du système $X_{(1)} X_{(2)} X_{(3)}$, avec les surfaces nodales.



façon suivante entre les trois centres 0,72, 0,25, 0,04. L'orbitale pseudo- π à laquelle va participer ψ_3 sera donc dans le plan des trois substituants déformée vers x_1 . On pourrait alors être surpris de ce que le centre disposant de la plus petite affinité électronique soit le plus riche en électrons. Ceci ne doit pas étonner car l'orbitale ψ_3 est constituée de la combinaison la plus antiliante des trois orbitales de base. En effet on pourra se rappeler à titre d'exemple plus simple le cas du système π du carbonyle : $\psi_\pi = 0,63 p_C + 0,78 p_O$; un électron dans cette orbitale moléculaire est située préférentiellement près de l'oxygène puisque sa densité y est de 0,60 alors qu'elle n'est que de 0,40 près du carbone. Par contre, dans l'orbitale π^* , comme $\psi_{\pi^*} = 0,78 p_C - 0,63 p_O$, l'électron est près du carbone qui est pourtant moins électroattracteur que l'oxygène.

Le traitement que nous avons développé ci-dessus, concernant le couplage σ, π pour des groupes $X_{(1)}, X_{(2)}, X_{(3)}$ quelconques et différents, a montré qu'il n'est pas nécessaire de mettre en évidence une symétrie particulière pour que se crée un pseudo-système π hyperconjugable avec un système π voisin. Un raisonnement simple néanmoins permet de réintégrer le cadre d'une description en termes de symétrie. En effet, lorsqu'un système possède une symétrie donnée et que l'on modifie ensuite très légèrement une orbitale, les propriétés de la molécule ne changeront que très peu, or "stricto sensu" le système n'a plus du tout la symétrie primitive et les propriétés liées à l'existence de cette symétrie devraient disparaître. Un raisonnement strict est donc abusif. Si l'on n'a plus une symétrie donnée, on doit pouvoir considérer que l'on en est proche ou que l'on s'en éloigne à des degrés divers. Les propriétés différeront donc plus ou moins, on le remarque très bien en suivant l'interdiction de la transition " ${}^1B_{2u} + {}^1A_{1g}$ " du chromophore benzénique, en fonction de l'amplitude de la perturbation apportée à la symétrie D_{6h} , vers C_{2v} . On devrait ainsi pouvoir repérer la proximité ou l'éloignement d'une symétrie donnée par l'intégrale de recouvrement entre l'ensemble orbitalaire qui a subi une opération de symétrie et ce même ensemble avant qu'il subisse l'opération. Dans le cas d'une symétrie donnée parfaite l'intégrale serait 1. Si on opère en termes de symétrie approchée on peut restreindre la symétrie du substituant à celle plus locale des liaisons autour de C_α . On sait, par exemple, qu'une interprétation en termes de symétrie

locale permet de rendre compte, dans le cas des composés carbonylés, de l'existence d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ interdite du fait de la symétrie C_{2v} du carbonyle, malgré l'existence de substituants très divers de part et d'autre de la liaison $C = O$. La transition a pour origine les électrons non liants de l'orbitale $2p_y$ de l'oxygène située dans le plan de la molécule. Ces électrons étant localisés sur l'atome d'oxygène, seule sera importante dans le calcul du moment de transition la partie de l'orbitale π^* qui provient de l'orbitale $2p_z$ de l'atome d'oxygène (38). Ainsi n'interviendra en première approximation que la symétrie des orbitales atomiques de l'atome d'oxygène. Ce type de raisonnement a été étendu à d'autres chromophores (39). Or dans le travail présent qui concerne le couplage entre un système π et le système σ , pseudo- π , d'un substituant l'interaction qui importe le plus est celle qui est mise en jeu entre les orbitales des deux systèmes qui sont les plus voisines car elles supposent le recouvrement le plus grand. Ce sont elles qui sont le plus impliquées dans le processus de délocalisation électronique. Ainsi lorsqu'on évalue l'intégrale de recouvrement entre une des orbitales de symétrie par exemple σ_3 formée à partir des trois hydrogènes, et l'orbitale p_π la plus proche on s'aperçoit qu'elle n'est environ que le tiers du recouvrement mesuré entre p_π et p de C_α orbitale qui intervient aussi dans le système pseudo- π .

En conséquence ce sont surtout (mais pas exclusivement) les phénomènes orbitaux et électroniques situés à proximité du carbone α qui auront une action prépondérante. C'est donc la symétrie locale des systèmes orbitaux très proches de ce centre qui est essentielle. Or cette symétrie ne s'écartera que rarement de façon très prononcée de la symétrie de base C_{3v} dans la mesure où l'on aura toujours le même type de liaisons pointant vers les substituants fixés sur C_α . On peut donc considérer, même en termes de symétrie, que lorsque les trois substituants sont différents, le couplage σ, π est possible.

Nous avons comparé des recouvrements pour montrer l'importance des phénomènes électroniques à proximité de C_α . Si l'on précise ce point et que l'on veuille parler en termes de population on devra considérer que c'est la population électronique nette des orbitales atomiques p_x et p_y de l'atome C_α dans les orbitales pseudo- π qui constituera le facteur

sensible dans le couplage σ , π . On sait que la population nette est toujours élevée lorsqu'on la compare à la population totale de la liaison. Seule en effet une partie des deux électrons impliqués dans la liaison se trouve dans l'espace de recouvrement. A titre d'exemple, on peut calculer que dans l'éthylène la population de recouvrement de la liaison π est d'environ 0,43, alors que la population nette dans chaque orbitale p_{π} est de 0,79. Il n'y a donc que 0,43 électron sur les deux de la liaison qui soit dans l'espace de recouvrement. Dans le cas de la liaison σ de H_2 pour laquelle S est beaucoup plus élevée ($\approx 0,72$ contre 0,27 précédemment) il n'y a encore que 0,84 électron comme population de recouvrement. Il en reste en tout 1,16 dans les deux orbitales $1s$.

Nous avons, plus haut, procédé au couplage des orbitales des substituants fixés sur C_{α} pour faire apparaître des noeuds permettant une interaction avec les orbitales p du carbone α . Ce traitement montre que l'on ne peut individualiser des liaisons spécifiques localisées entre C_{α} et chacun des substituants. Les trois orbitales x_1, x_2, x_3 donnent lieu globalement à une liaison pseudo- σ et deux liaisons pseudo- π avec C_{α} . Il y a interdépendance de x_1, x_2, x_3 car si l'une d'entre elles est modifiée, chacune des combinaisons linéaires sera modifiée et chacun des couplages avec C_{α} le sera aussi. Si l'on revient à la description classique en liaisons localisées mettant en jeu une hybridation sp_3 sur C_{α} cela veut dire qu'il y a interaction, couplage, entre ces liaisons. En effet bien qu'étant orthogonales entre elles les différentes liaisons σ d'un même atome de carbone se couplent car elles mettent en jeu des intégrales de liaisons. L'intégrale est d'environ 2,5 eV pour des hybrides sp_3 dans le méthane (40). Ceci permet la délocalisation des électrons σ , la "conjugaison" des différentes liaisons σ d'une molécule et rend compte des effets inductifs tout comme des phénomènes d'hyperconjugaison quand on veut les décrire en termes de liaisons localisées. Il n'y a donc pas contradiction entre les deux modes de description, seulement le second est plus lourd et moins explicite.

Lorsqu'au début de ce travail nous avons interprété nos résultats expérimentaux nous avons isolé l'action du groupement électroattracteur de celui des deux hydrogènes ou de H et CH_3 . Ceux-ci auraient été seuls le siège du couplage σ , π et le groupement électroattracteur, CO_2H ,



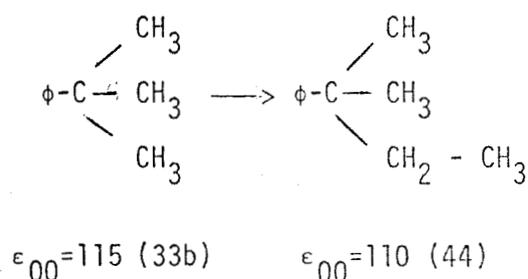
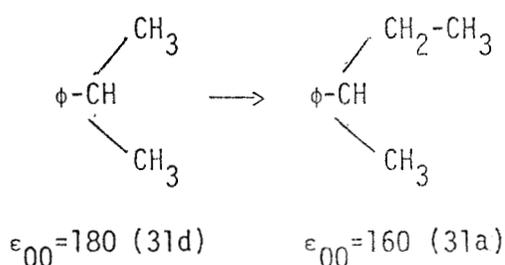
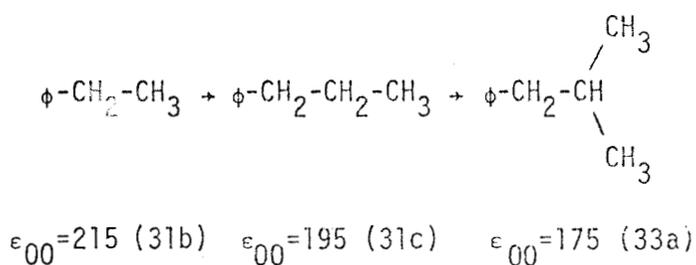
OH, aurait, en fonction de ses capacités, modulé cette hyperconjugaison en mobilisant les électrons des liaisons $C_\alpha - H$ ou $C_\alpha - CH$. Cette interprétation simple et commode doit donc être précisée à la lumière de la discussion précédente puisqu'il apparaît que l'on ne peut dissocier un des substituants du carbone α des autres. Les systèmes orbitaux de $C_\alpha - X$ interviennent au même titre que les hydrogènes dans le couplage σ, π . Il est donc plus correct de considérer que les substituants fixés sur C_α modifient globalement les orbitales ψ_1, ψ_2, ψ_3 . La densité électronique dans les orbitales p_x et p_y de C_α , dont nous avons vu plus haut qu'elle constituait la clef de l'interaction σ, π , s'en trouve elle aussi perturbée. S'il se trouve, un ou des, substituants électrodonneurs sur C_α , la densité électronique dans les orbitales pseudo- π sera déplacée vers p_x et p_y (c'est-à-dire que les coefficients affectant ces orbitales atomiques augmentera dans les combinaisons linéaires par rapport à ceux de ψ_2 et ψ_3). Le caractère donneur de l'hyperconjugaison, c'est-à-dire la perturbation mésomère du système π_ϕ , s'en trouvera accru. Lorsque des substituants électroattracteurs seront fixés sur C_α la densité électronique dans les orbitales p_x et p_y aura tendance à décroître, celles-ci seront de type moins donneur envers le noyau aromatique et la perturbation de π_ϕ décroîtra. Si le caractère attracteur des substituants est tel qu'une vacance partielle pourrait se manifester dans les orbitales p_x et p_y , ce déficit serait comblé par prélèvement électronique sur le système π voisin. La migration électronique se faisant en sens contraire du cas précédent on aurait alors une sorte d'hyperconjugaison inverse. Le système π du noyau aromatique voit, dans un cas comme dans l'autre, sa symétrie D_{6h} perturbée et l'intensité de la transition ${}^1B_{2u} + {}^1A_{1g}$ croître. Le phénomène d'hyperconjugaison inverse est expérimentalement connu depuis longtemps pour CCl_3 (41), pour $C - F$ aussi (42) et les halogènes en général (43).

Un problème paraît cependant se poser. Avec la description que nous avons tracée du couplage σ, π on devrait s'attendre à ce que, lorsqu'on remplace des hydrogènes en α par des groupements méthyles, ce couplage augmente puisque CH_3 étant plus donneur qu'un atome d'hydrogène la densité électronique dans les orbitales p_x et p_y devrait croître. Or expérimentalement l'hyperconjugaison décroît de ϕCH_3 à $\phi tBut$. Ceci ne contredit point notre modèle mais il faut rendre celui-ci plus précis

dans ce cas. Le facteur complémentaire qui doit être pris en compte tient en ce qu'une liaison C - H est beaucoup plus courte qu'une liaison C - C : 1,07 Å contre 1,54 Å dans les alcanes. Le système pseudo- π est donc en moyenne plus proche du système π quand il y a des hydrogènes sur C_α . On ne peut plus alors faire intervenir uniquement les orbitales p_x et p_y dans l'interaction avec π_ϕ . Une plus grande partie du système doit être prise en compte dans le couplage. Lorsque les orbitales pseudo- π sont plus proches de π_ϕ une plus grande fraction des électrons des liaisons pseudo- π intervient efficacement dans l'hyperconjugaison. On ne peut plus se limiter à la seule population nette dans les orbitales p_x et p_y . Ainsi quand un méthyle remplace un hydrogène l'augmentation des populations, dans les orbitales p_x et p_y , provoquée par le grand caractère donneur du méthyle ne compense pas le plus grand éloignement moyen entre les électrons du système pseudo- π et le système π . Si l'on parle en termes de liaisons localisées on dira que la liaison C_α -C est moins π donneur que C_α -H ; l'hyperconjugaison est moins grande.

On peut d'ailleurs étendre notre traitement du couplage σ, π à d'autres groupes alcoyles que le méthyle, pour inclure des carbones plus éloignés. Chaque méthylène au delà de C_α peut être décrit avec ses hydrogènes ou ses groupes alcoyles substituants comme le carbone α lui-même. Un système pseudo- π capable de s'hyperconjuguer avec C_α peut être mis en évidence. On doit cependant s'attendre à ce que les effets de conjugaison dans un tel système, constitué seulement d'un squelette σ , décroissent très vite avec la distance. Nous devrions donc observer lorsqu'on remplace un hydrogène d'un carbone β par un méthyle un phénomène expérimental analogue à celui rencontré lorsqu'on opère sur C_α . Nous venons de constater plus haut que malgré une augmentation du caractère donneur induisant une plus grande densité électronique sur C_α , l'allongement de la liaison lors du passage de C_α -H à C_α -C ne permet qu'à une fraction plus faible d'électrons d'intervenir dans le processus. Ici de même, l'augmentation d'effet inductif lorsqu'on remplace C_β -H par C_β -C tend à accroître la densité électronique sur C_α et C_β mais il y a moins d'électrons de la liaison C_β -C que de la liaison C_β -H qui participent au processus. L'efficacité de l'hyperconjugaison entre C_β et C_α est donc liée à ces deux facteurs antagonistes. Par conséquent le couplage global σ, π_ϕ l'est aussi.

Or chaque fois qu'on remplace un hydrogène fixé sur C_{β} par un méthyle, on observe bien une diminution d'intensité comme lorsqu'on opère sur C_{α} . C'est donc que là aussi le facteur longueur de liaison l'emporte sur l'accroissement de densité électronique.



Le phénomène est moins visible dans le dernier cas où la taille du substituant accroît l'inertie électronique. Le processus d'hyperconjugaison secondaire devrait décroître avec la distance. Les données expérimentales concernant les alcoylbenzènes très ramifiés ou à longues chaînes sont incertaines. Il semble néanmoins qu'au delà de C_{β} on observe bien une stabilisation des effets.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES MILIEUX TRES ACIDES SUR

L'INTENSITE

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES MILIEUX TRES ACIDES SUR L'INTENSITE

Dans le travail précédent nous avons opéré à des pH supérieurs à 1 . Si le milieu est porté à des pH très bas on peut observer des phénomènes expérimentaux surprenants : exaltation du coefficient d'extinction molaire par exemple. Aussi a-t-on cherché à opérer dans des milieux aussi fortement acide que possible. L'influence du pH apparaît aussi parfois de façon tout à fait inattendue. Ainsi dans le cas de l'acide parafluorophénylacétique $F-\phi-CH_2CO_2H$ (fig. 15, 16 et 17) le coefficient d'extinction molaire ϵ_{00} de la bande 00 vers 270 nm (et à un degré moindre celui du maximum de la transition vers 264 nm) subit une décroissance très marquée dans un domaine très étroit de pH centré vers $pH = 3,95$.

Comme nous l'avons précisé dans un chapitre précédent l'évolution d'intensité de la transition secondaire du chromophore ϕ est provoquée par la variation de l'interaction à longue distance entre les groupements non liés $\phi \leftrightarrow CO_2H$, CO_2^- .

L'auxochrome CO_2H est plus électroattracteur que CO_2^- . La perturbation de type hyperconjugatif donneur que le méthylène α exerce sur le nuage π grâce au couplage σ, π est donc plus facilement contrebalancée par CO_2^- . La transition est moins permise. La forme protonée de la molécule a donc une intensité inférieure à celle de la forme non protonée. Les spectres à divers pH sont représentés sur la figure 15.

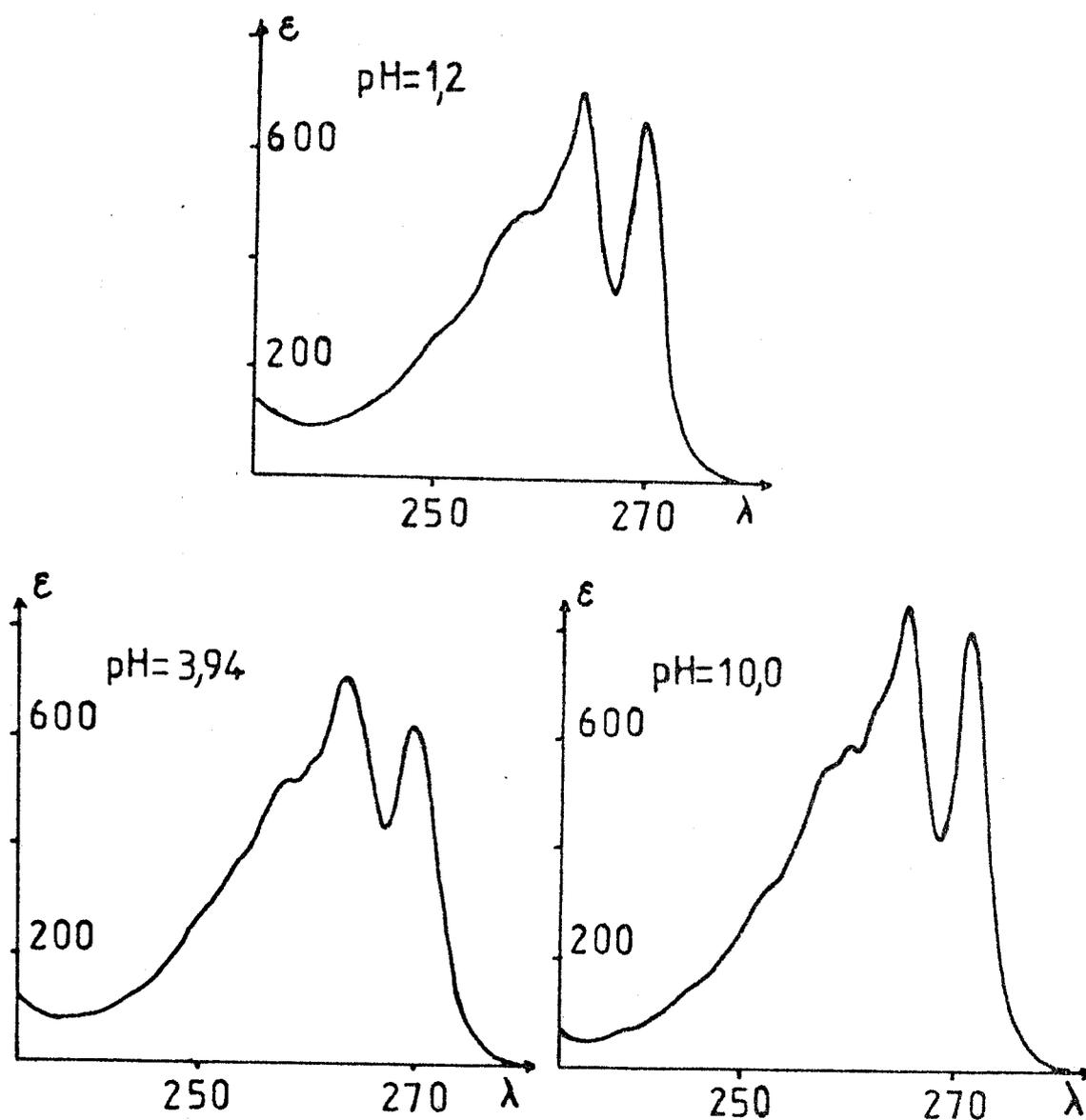


FIGURE 15

Spectres de l'acide parafluorophénylacétique à divers pH .



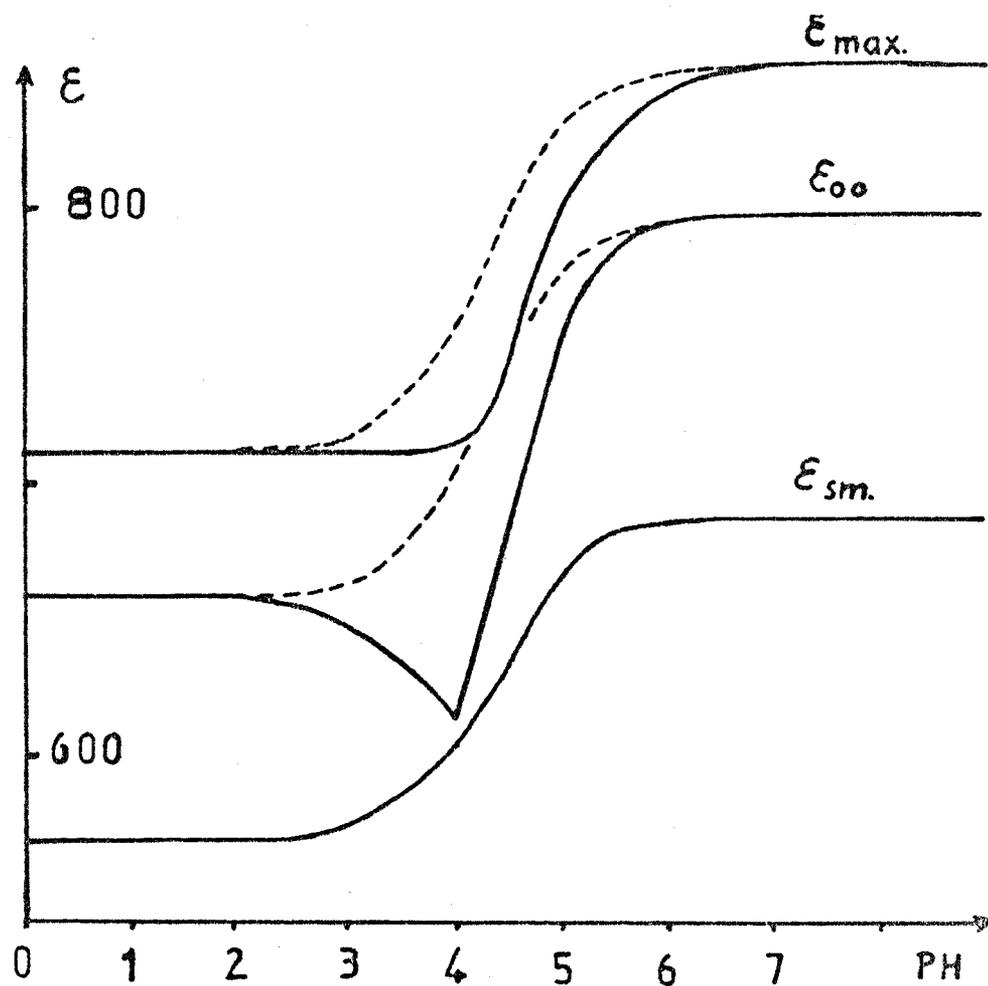


FIGURE 16

Evolution de ϵ_{00} , ϵ_{max} et ϵ_{sm} en fonction du pH dans le cas de l'acide parafluorophénylacétique. En pointillés : courbes théoriques.



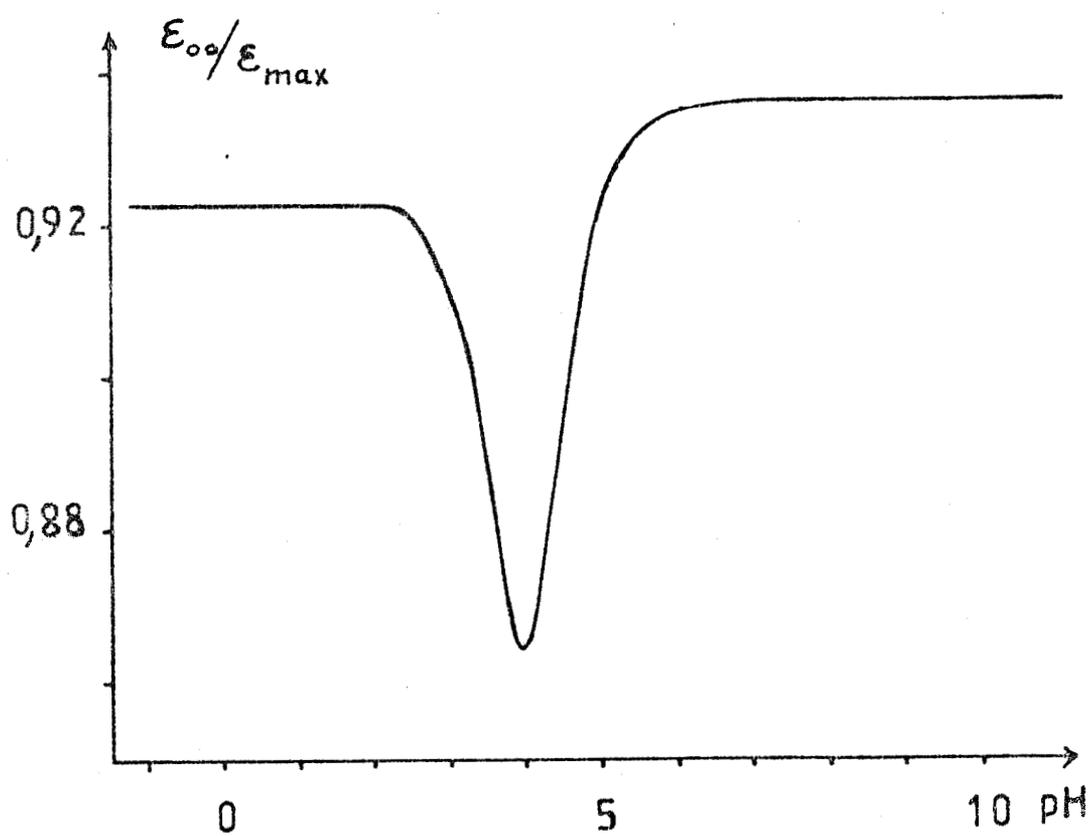


FIGURE 17

Courbe $\epsilon_{00}/\epsilon_{max}$ en fonction du pH .



Nous avons établi dans le cadre du présent travail que la valeur ϵ_T des intensités des diverses espèces présentes dans la solution à un pH donné peut se mettre sous la forme :

$$\epsilon_T = \left(\epsilon_{AH_n} + \sum_{n-j}^n \epsilon_{AH_{n-j}} X_j \right) / \left(1 + \sum_{n-j}^n X_j \right)$$

avec $X_j = 10^{j(pH - \sum_{k=1}^n pK_k)}$ et $j \geq 1$; AH_n et AH_{n-j} étant les espèces moléculaires en différents états de protonation (cf. annexe 1).

La figure 16 montre, superposée à la courbe expérimentale $\epsilon_{00} = f(pH)$, la courbe calculée à partir des paramètres $pK = 4,25$, $\epsilon_{00 AH} = 660$ et $\epsilon_{00 A^-} = 805$. Le maximum d'absorption correspond à la deuxième bande du système B auquel appartient aussi la bande 00. ϵ_{max} et ϵ_{00} devraient donc évoluer de façon isomorphe. Or la courbe $\epsilon_{max} = f(pH)$ est plus proche de sa courbe calculée que ne l'est ϵ_{00} de la sienne. Il subsiste cependant une distorsion très marquée. Cette divergence inattendue dans le comportement ne permet de retenir ni ϵ_{00} ni ϵ_{max} comme repère de l'intensité de la transition. Aussi avons nous déterminé la grandeur ϵ_{sm} (32)(45) maximum de la courbe lissée qui permet une évaluation précise de l'intensité globale. Or $\epsilon_{sm} = f(pH)$ se superpose parfaitement à sa courbe calculée. On peut donc en conclure que les phénomènes spectroscopiques observés lors de l'évolution du pH vers 3,95 ne sont pas une modification de l'intensité, mais une modification de la façon dont l'intensité transparait dans le spectre. On pourrait alors croire que l'on se trouve en présence d'une redistribution de l'intensité dans la structure vibrationnelle, dont on sait qu'elle est particulièrement riche et sensible au milieu (46a). La bande 00 perdrait de son intensité au profit d'une autre bande et l'intensité globale n'en serait pas affectée. Nous pouvons montrer qu'il n'en est rien.

La bande 00 se détache bien des autres parties de la transition. De ce fait on l'utilise généralement pour repérer l'évolution d'intensité du système B. Elle est aussi plus étroite que le reste du massif auquel appartient le maximum. De plus on constate un point important : elle s'élargit lorsqu'elle diminue de hauteur, alors que l'intensité ϵ_{sm} de la transition évolue de façon classique. Nous attirons l'attention sur le fait

que si une perturbation donnée provoque un élargissement en conservant l'intensité constante, ce qui est notre cas, les pics diminuent de hauteur et cela d'autant plus qu'ils sont étroits. Nous pouvons établir mathématiquement, pour structurer de façon théorique, que la variation de hauteur d'un pic unité suit la loi : $\Delta h = 1 - e^{-(k/L^2) \Delta v^2}$ ($k =$ constante $L =$ largeur à mi-hauteur avant la perturbation, $\Delta v =$ indétermination sur les fréquences provoquée par la perturbation (élargissement) (cf. annexe 2).

La bande 00 étant plus étroite que le massif du maximum il est logique que sous l'influence d'une perturbation provoquant un élargissement, sa décroissance de hauteur présente plus d'amplitude. Les phénomènes expérimentaux surprenants que nous avons constatés dans l'évolution des grandeurs d'intensité ϵ_{00} et ϵ_{\max} peuvent donc s'interpréter par un élargissement de la transition secondaire dans des conditions définies du milieu.

Ce que nous observons ici ne se produit dans aucun des spectres des molécules $\phi-(CH_2)_n-CX_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$ où $X_{(1)}, X_{(2)}, X_{(3)}$ sont des auxochromes (25) pour lesquelles nous avons tracé, afin de déterminer avec certitude les intensités des espèces acides et basiques, les courbes $\epsilon = f(\text{pH})$. La littérature non plus ne paraît pas mentionner de cas semblable. En particulier ni l'acide parachlorophénylacétique ni l'acide phénylacétique ne permettent cette observation. Certes l'acide paraméthylphénylacétique présente bien une très légère distorsion de sa courbe $\epsilon_{00} = f(\text{pH})$ vers $\text{pH} = 3,5$, mais le domaine en est extrêmement limité. Par ailleurs son amplitude n'est au plus que de 1,7% alors que la distorsion de la courbe de l'acide parafluorophénylacétique est de l'ordre de 15% à son maximum et forme un pic vers le bas.

On peut repérer aussi l'évolution de l'élargissement du spectre de l'acide parafluorophénylacétique en suivant la valeur du rapport $\epsilon_{00} / \epsilon_{\max}$ en fonction du pH puisque la hauteur de la bande 00 décroît plus vite que la hauteur du maximum. Ce traitement met de façon particulièrement nette en évidence la singularité à $\text{pH} = 3,95$ (fig. 17). Nous avons procédé au tracé de cette courbe pour $F-\phi-CH_3$, molécule dont il est difficile de maîtriser la concentration en solution avec une précision suffisante pour obtenir $\epsilon_{00} = f(\text{pH})$, afin de vérifier si en l'absence de site

Normal une singularité pouvait exister. Nous n'en avons pas observé.

Il est difficile de donner une interprétation quantitative précise d'un phénomène de solvation. On peut néanmoins penser que la structure de la cage de solvation change en fonction des proportions respectives des molécules de soluté et de solvant, ou si l'on préfère, en fonction de la modification du rapport des espèces qui constituent le solvant, c'est-à-dire en fonction du pH. Dans le cas de certaines cétones aliphatiques on observe des variations anormales hyperchromes de la transition $n \rightarrow \pi^*$ (47) lorsqu'on diminue la concentration de soluté. Cette modification de concentration induit plusieurs structures différentes de solvation qui ont pu être élucidées. Dans notre cas il se produit certainement aussi des structures spécifiques dans un domaine centré vers $\text{pH} = 3,95$.

Le fait qu'avec un autre halogène le phénomène en question ne se produise pas incite à penser qu'il est lié à la présence du fluor. Cet atome pourrait être à l'origine de la structure spécifique, peut être par la polarisation qu'il apporte à la molécule de soluté, ou par le transfert de l'influence de la cage de solvation au niveau du nuage π . Or le fluor bien que présentant des propriétés de caractère électroattracteur σ est un atome π donneur par la répulsion qu'exerce une de ses paires d'électrons non liées dans une orbitale de symétrie π , sur le noyau aromatique (29). Les halogènes plus lourds ont des orbitales vacantes plus élevées dans lesquelles ils peuvent accepter des électrons et exercer un effet électroattracteur π qui viendra contrebalancer l'effet donneur π des doublets p. Le chlore dans le chlorobenzène perturbe peu par effet mésomère le noyau aromatique, comparé au fluor du fluorobenzène ($\epsilon_{00} = 215$ (heptane) contre 1200 (eth. pétr.)) (48). Cependant le rôle que joue le doublet libre est déjà sensible dans le chlorobenzène où il peut induire la formation d'un complexe π faible entre la molécule et le solvant (46b).

Ces propriétés générales de perturbation par doublet libre du fluor provoquent une grande distorsion de la symétrie D_{6h} du nuage π du benzène et font croître de façon très marquée l'intensité. C'est d'ailleurs là en partie l'origine de l'intensité élevée observée pour l'acide parafluorophénylacétique. On conçoit bien alors que le fluor, qui participe au sys-

tème π puisse sensibiliser la molécule à des arrangements particuliers de la cage de solvatation. L'élargissement pourrait provenir de contraintes mettant en jeu un état de Franck-Condon (46c).

Le phénomène spectroscopique relaté ici, lié à l'évolution de la transition secondaire du noyau aromatique se produit peut-être pour d'autres dérivés fluorés ou non fluorés du chromophore. Il n'en reste pas moins qu'il est très visible dans le cas de l'acide parafluorophénylacétique.

Comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre le fait de porter le milieu à des pH très bas, conduit à des phénomènes surprenants. Alors même que les fonctions acides, des différentes molécules étudiées ici, sont totalement protonées, on enregistre parfois, du fait d'une acidification supplémentaire du milieu, vers les pH +1, -1, une variation importante de la transition secondaire du chromophore benzénique.

Nous nous proposons d'exposer maintenant ces phénomènes et d'en étudier la signification

EVOLUTION SPECTROSCOPIQUE EN FONCTION DE L'ACIDITE

1° Conditions expérimentales

L'acide chlorhydrique ne permet pas d'atteindre des pH inférieurs à -1, -1,5 . Pour aller au-delà et vérifier si les phénomènes observés se poursuivaient nous avons utilisé l'acide sulfurique . Nous avons contrôlé pour plusieurs espèces que les résultats obtenus en milieu sulfurique au-dessus de pH = -1 concordaient avec ceux mesurés en utilisant l'acide chlorhydrique. L'espèce SO_3 n'intervient réellement dans la solvatation en milieu sulfurique que dans le cas de l'oléum. Nous avons essentiellement utilisé des solutions n'exédant pas 50 à 60 % d'acide sulfurique.

Les valeurs des pH mesurés dans le domaine -1, -2,5 sont particulièrement imprécises . Aussi nous indiquons outre la valeur instrumentale lue, la concentration en acide sulfurique. Nous verrons que pour ce travail il suffisait de pouvoir repérer l'ordre des acidités.

Nous n'avons employé l'acide sulfurique qu'aux très bas pH où il était indispensable à cause des difficultés de manipulation qu'il présente. De plus il n'a pas été possible d'obtenir dans l'acide sulfurique pur (98%) le spectre de tous les produits étudiés ici du fait des réactions qui peuvent se produire dans ce milieu. Ainsi les espèces R - ϕ peuvent conduire à R - ϕ -SO₃H (49) dont le spectre est très différent de celui des molécules de départ.

Tous les dérivés aromatiques étudiés ici ne sont pas suffisamment solubles pour permettre des concentrations adaptées à l'enregistrement des spectres. Aussi parfois avons nous opéré dans des milieux contenant 25% de méthanol.

2° Résultats expérimentaux

La courbe $\epsilon_{00} = f(\text{pH})$ correspondant à l'acide phénylmalonique ($\phi\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$) a été couplée sur la figure 18 avec la courbe en V : $\epsilon_{00} = f(\Sigma)$. La fixation d'un proton sur l'anion $\phi\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2$ accroît le caractère attracteur du substituant. Ceci déplace sur la courbe en V le point représentatif vers les Σ faibles, donc vers la gauche. La fixation d'un deuxième proton provoque un nouveau déplacement dans le même sens d'où l'ordre observé des intensités : $\phi\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ a une intensité supérieure à celle de $\phi\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2\text{H}^+$ et analogue à celle de $\phi\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2$. La forme de la courbe $\epsilon_{00} = f(\text{pH})$ découle de cet ordre. A bas pH nous n'observons qu'un début de palier pour l'espèce totalement protonée. L'intensité croît rapidement en-dessous de $\text{pH} = 1$. Nous avons tracé la courbe théorique à l'aide des paramètres suivants $\text{pK} = 5,03$ et $2,58$ (50) $\epsilon_{00} = 84, 73$ et 93 (en allant de l'espèce non protonée à l'espèce diprotonée) pour vérifier que l'accident à $\text{pH} = 1,5$ correspond bien à l'espèce totalement protonée. L'accord avec l'expérience est bon en ce qui concerne la partie de la courbe située à des pH supérieur à 1, c'est-à-dire pour la protonation des sites basiques classiques. Aux très bas pH il y a divergence complète.

La phénylglycine $\phi\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$ en milieu très acide conduit aux mêmes observations (fig.19). Le palier correspondant à l'espèce $\phi\text{CHNH}_3^+\text{CO}_2\text{H}$ sur la courbe $\epsilon_{00} = f(\text{pH})$ est très perturbé. On sait que la variation d'intensité entre deux paliers est centrée, en l'absence de

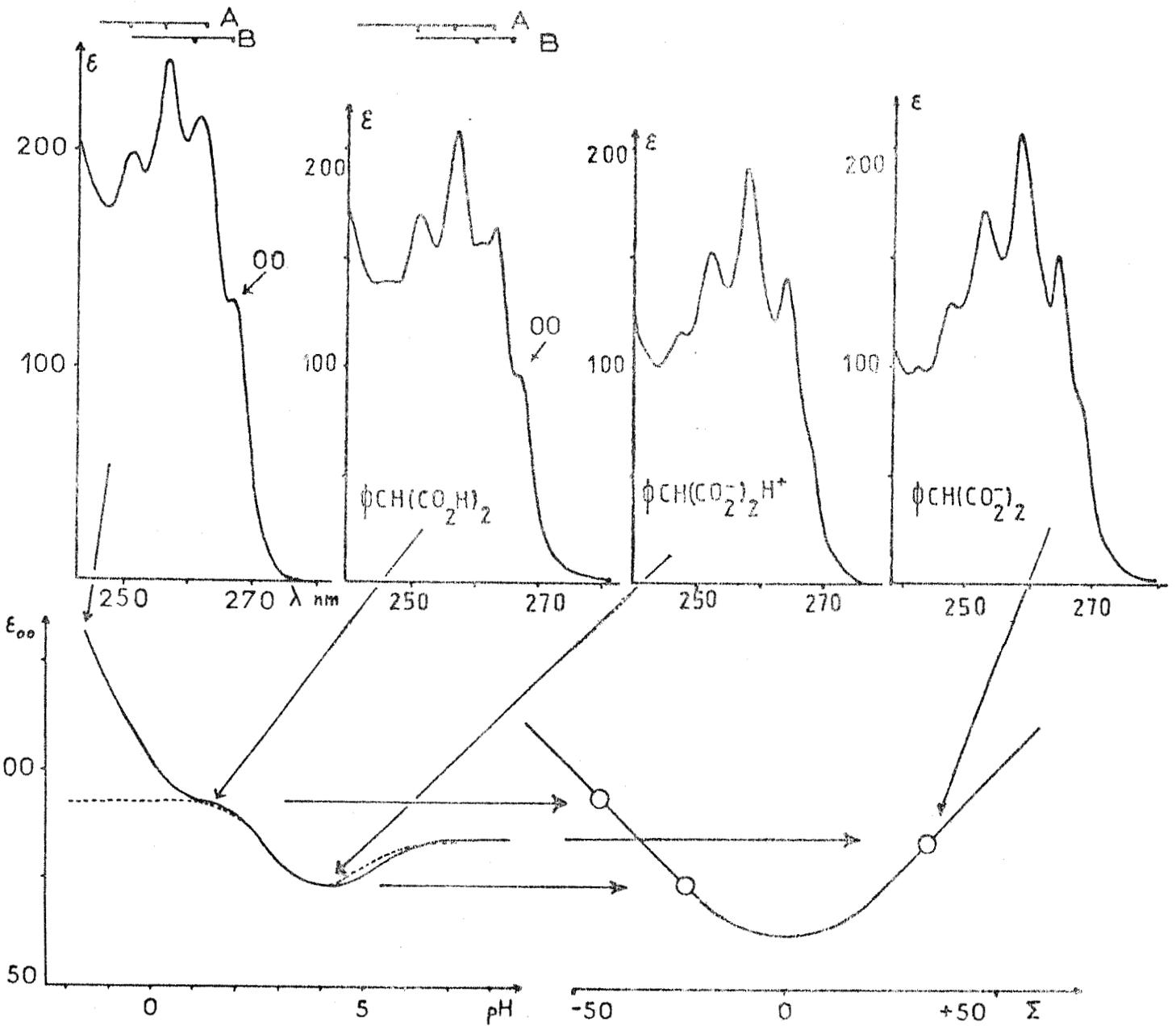


FIGURE 18

Courbe de protonation et spectres de l'acide phénylmalonique ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$). En dessous de $\text{pH} = -0,5$ les spectres ont été enregistrés dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.



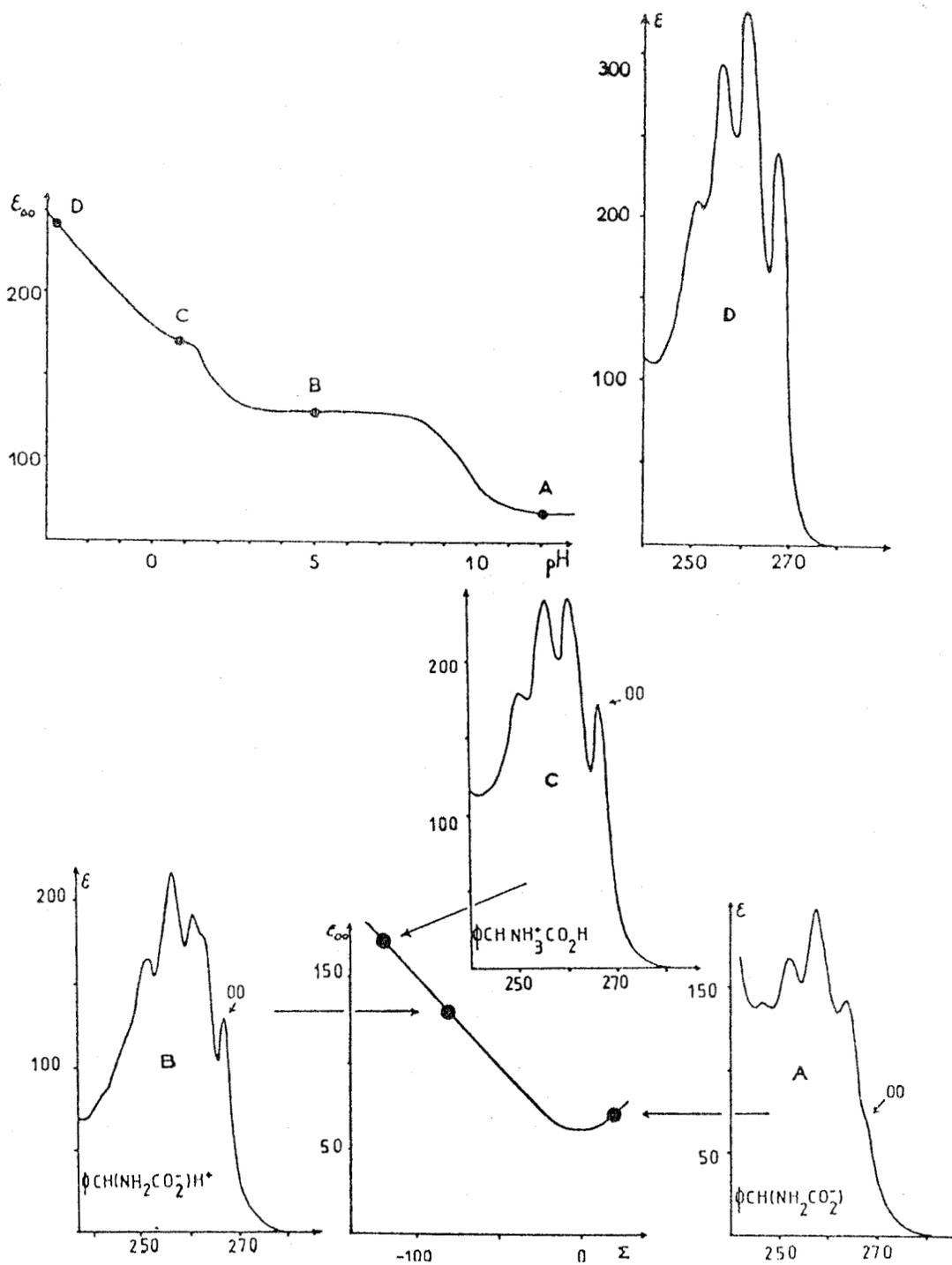


FIGURE 19

Courbe de protonation et spectres de la phénylglycine ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$).
 En dessous de $\text{pH} = -0,5$ les spectres ont été enregistrés dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
 Le spectre D correspond à de l'acide sulfurique à 98%.

perturbations, sur le pH de même valeur que le pK . L'accident sur la courbe $\epsilon_{00} = f(\text{pH})$ à $\text{pH} = 1$ correspond donc bien à la deuxième protonation.

On observera un comportement analogue pour les espèces : $\phi\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$, $\phi_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, $\phi_2\text{CNH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (fig.20). L'exaltation d'intensité de la bande 00 est particulièrement marquée dans le cas de cette dernière molécule . On ne voit même pas le palier correspondant à la protonation complète.

Les espèces totalement protonées de ces molécules ont leurs points représentatifs situés sur la branche gauche de la courbe en V (substituant globalement électroattracteur) (25) . Pour l'acide phénylacétique ($\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) par contre du fait que CO_2H annule presque exactement l'effet π donneur du méthylène la symétrie D_{6h} du nuage π est respectée. La transition est électriquement interdite et la bande 00 s'observe à peine. L'acidification du milieu ne provoque pas d'exaltation du système B et de la bande 00 .

En ce qui concerne $\phi(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$, le point représentatif est situé plus haut à droite sur la courbe en V . En effet $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ fixé sur C_α est moins attracteur que CO_2H donc le substituant est plus donneur que dans le cas de l'acide phénylmalonique . Nous avons observé, par acidification du milieu jusqu'à 60% d'acide sulfurique, une diminution faible de l'intensité du système B , mais visible . ϵ_{00} décroît d'environ 5 à 8% lorsqu'on passe de $\text{pH} = 2,5$ à un milieu contenant 60% d'acide sulfurique. La mesure précise de cette modification n'est pas possible du fait d'une absorption parasite large présente vers 280 nm . Cette absorption se déplace sous le spectre de la transition secondaire lorsqu'on acidifie le milieu.

Pour $\phi(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ la décroissance de la bande 00 peut se chiffrer à 3% environ entre le palier de protonation et un milieu aqueux avec 50% d'acide sulfurique ($\epsilon_{00} = 160$ à $\text{pH} = 1,2$ et 155 pour 50% d'acide sulfurique).

Aucune modification ne s'observe pour l'acide diphénylacé-

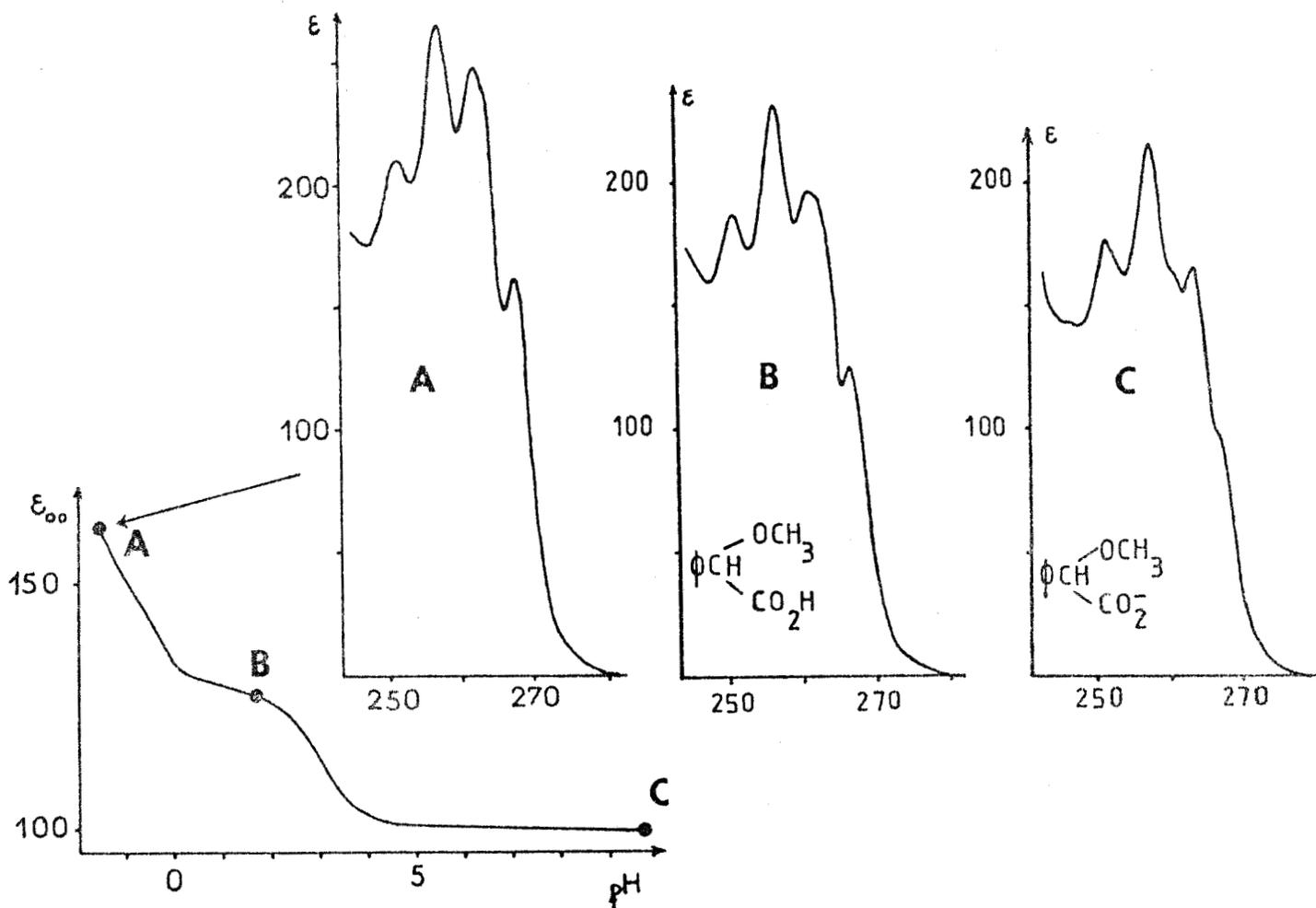


FIGURE 20 a

Courbe de protonation de $\phi\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$. En dessous de $\text{pH} = -0,5$ les spectres ont été enregistrés dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Le point A correspond à un mélange eau + acide sulfurique 50% en volume. Les points représentatifs des formes protonée et non protonée sont situés sur la gauche de la courbe en V non représentée ici . . .



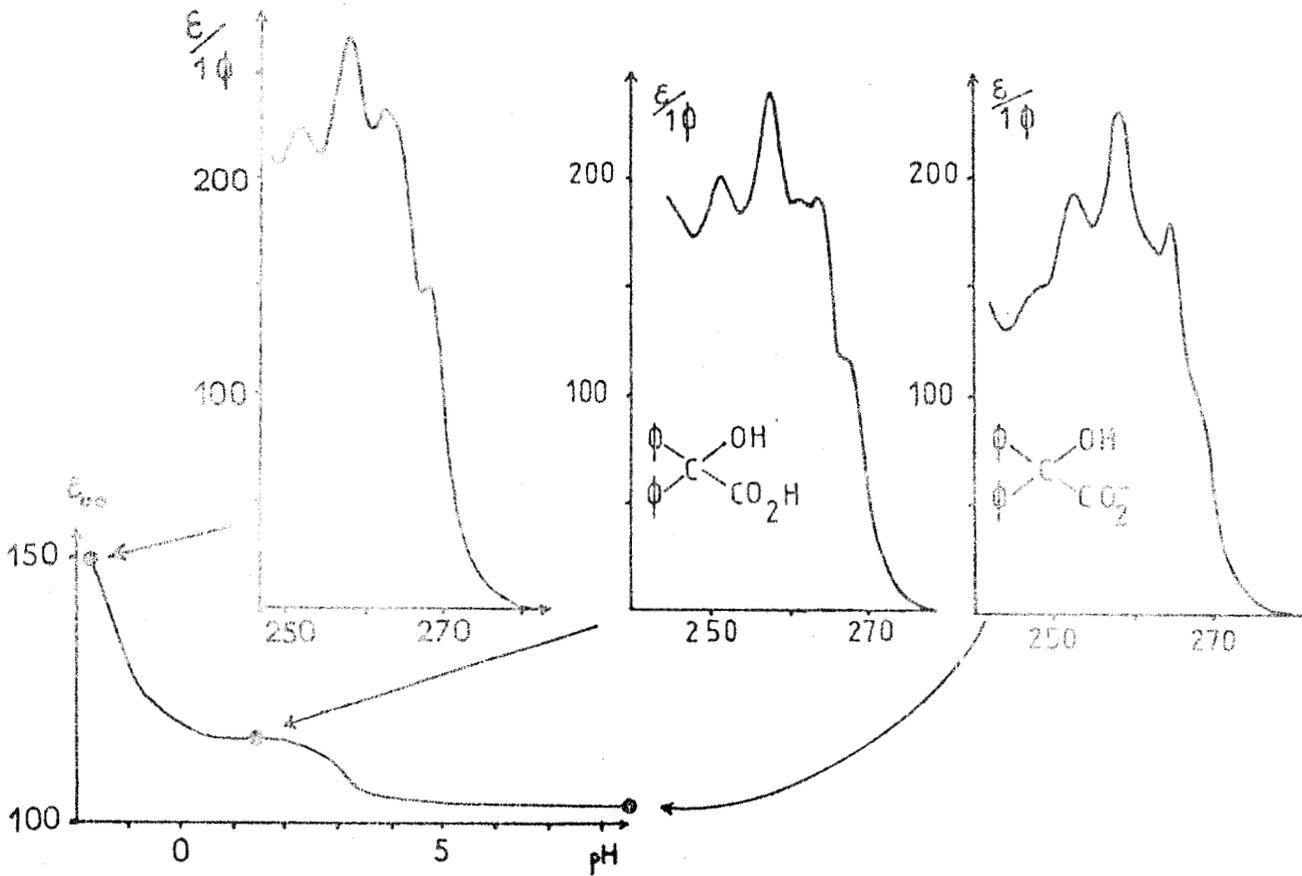


FIGURE 20 b

Courbe de protonation de $\phi_2C(OH)CO_2H$. La totalité de la courbe a été tracée dans des solutions eau + HCl, car l'addition d'acide sulfurique pour obtenir des pH très bas provoque une dégradation.



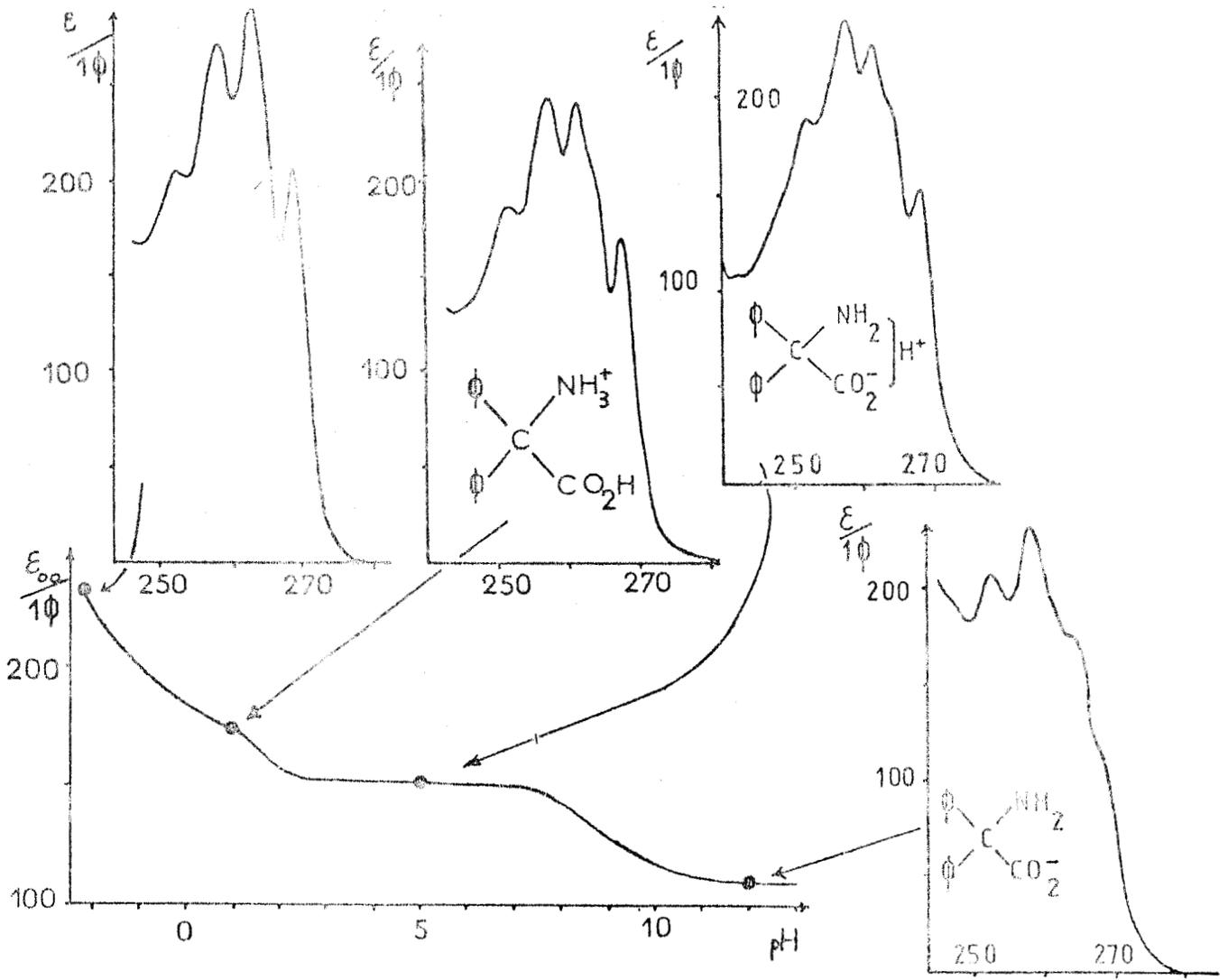


FIGURE 20 c

Courbe de protonation de la diphenylglycine . La totalité de la courbe a été tracée dans des solutions eau + HCl , car l'addition d'acide sulfurique pour obtenir des pH très bas provoque une dégradation du produit .



tique $\phi_2\text{CHCO}_2\text{H}$ à pH faible en milieu HCl ($\epsilon_{00} = 120$ à pH environ 1,5 en milieu eau 60% - méthanol 40%). Le peu de solubilité de cette espèce n'a pas permis de travailler à très bas pH. Son point représentatif se situe sur la droite de la courbe en V. La bande 00 a une intensité faible. Il est donc difficile d'observer une évolution éventuelle de celle-ci. On notera que la présence d'une bande de transfert de charge vers 220 nm (24b) dans les acides que nous étudions ici, rend parfois difficile l'évaluation chiffrée des intensités car cette transition recouvre de façon sensible la transition secondaire.

Nous n'avons rien observé non plus de significatif à très bas pH pour $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$. On remarquera que seule la protonation d'une fonction CO_2^- est évidente à la vue de la courbe $\epsilon_{00} = f(\text{pH})$ (fig. 21). Nous sommes malgré cela parvenu à différencier les valeurs des deux espèces protonées $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2\text{H}^+$ et $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ l'une de l'autre.

Dans un premier temps on supposera que les deux espèces protonées ont la même intensité $\epsilon_{00} = 93,6$ (pK de 2,82 et 5,46) (fig. 21). La valeur de ϵ_{00} pour $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2$ relevée sur la courbe à pH élevés est de 135,5. On voit que la courbe théorique ayant pour paramètres $\epsilon_{00} = 135,5$ pour $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2$, 96,7 pour $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2\text{H}^+$ et 93,6 pour $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ on s'aperçoit que cette courbe est identique à la courbe expérimentale. Il n'y a donc que trois unités de ϵ de différence entre les deux espèces protonées.

L'ion benzylammonium $\phi\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ voit son intensité croître très fortement dans les milieux très acides (fig. 22). Il en est de même pour $\phi\text{CH}_2\text{N}^+\text{H} \langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$ (fig. 23a). Ce sont des espèces dont les points représentatifs sont situés sur la branche gauche de la courbe en V. En ce qui concerne $\phi(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$, espèce située sur la branche droite nous n'observons rien. Il est vrai que la bande 00 est faible et qu'il est difficile d'apprécier son évolution. L'espèce $\phi(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ présente quant à elle une diminution nette de 7% de sa bande 00 entre le palier de protonation et un milieu très acide (60% acide sulfurique) (fig. 23b).

Les spectres de l'ion anilinium ϕNH_3^+ montrent que l'inten-

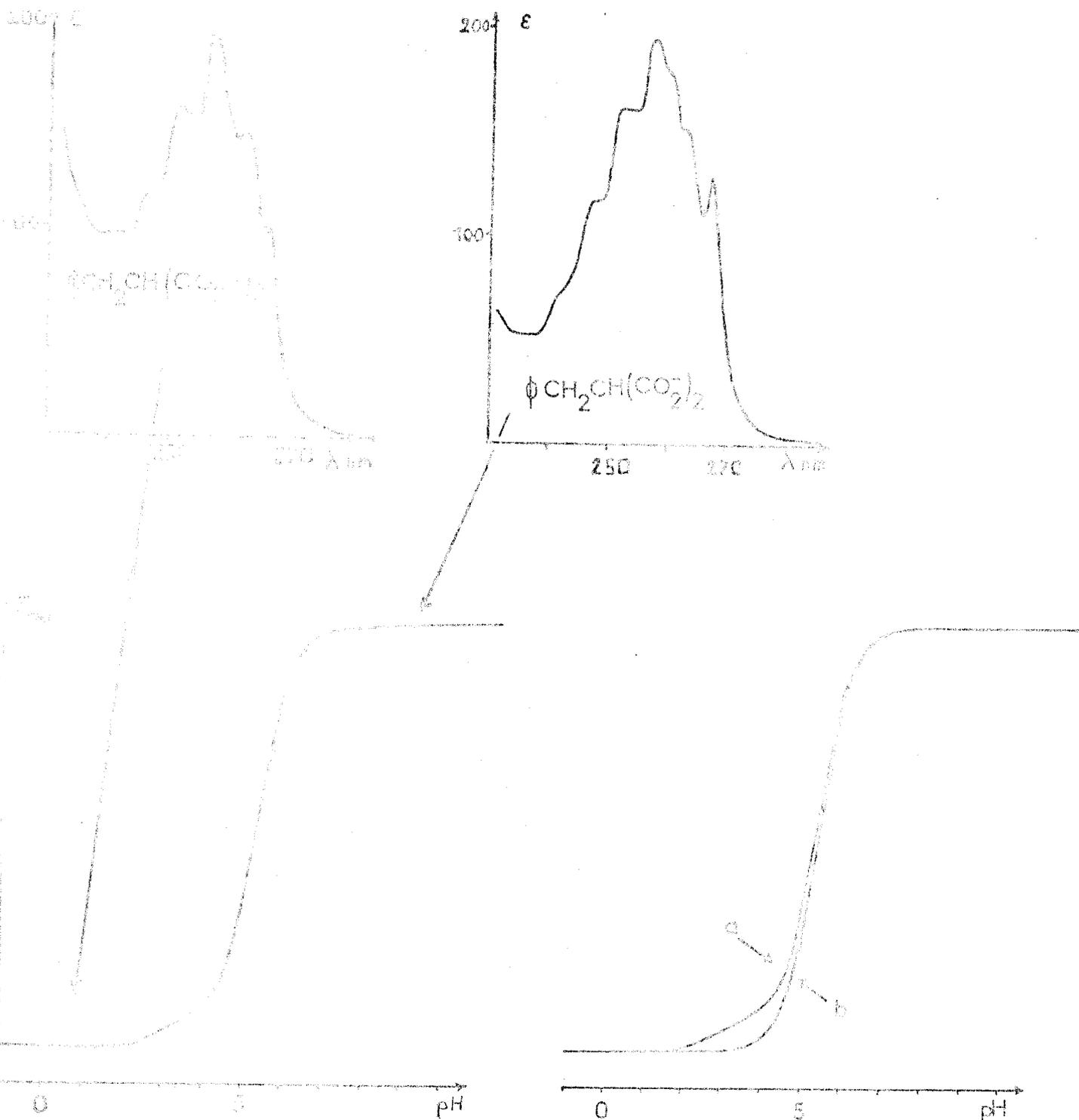


FIGURE 21

Courbes de protonation de l'acide benzoïque. Courbe de gauche: courbe expérimentale. Courbes de droite: a) courbe calculée avec les paramètres: $\epsilon_{00} = 135,5$ pour $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2$, 96,7 pour $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2^-)_2\text{H}^+$ et 93,6 pour $\phi\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$; b) courbe calculée en supposant que les deux espèces protonées ont la même intensité $\epsilon_{00} = 93,6$.



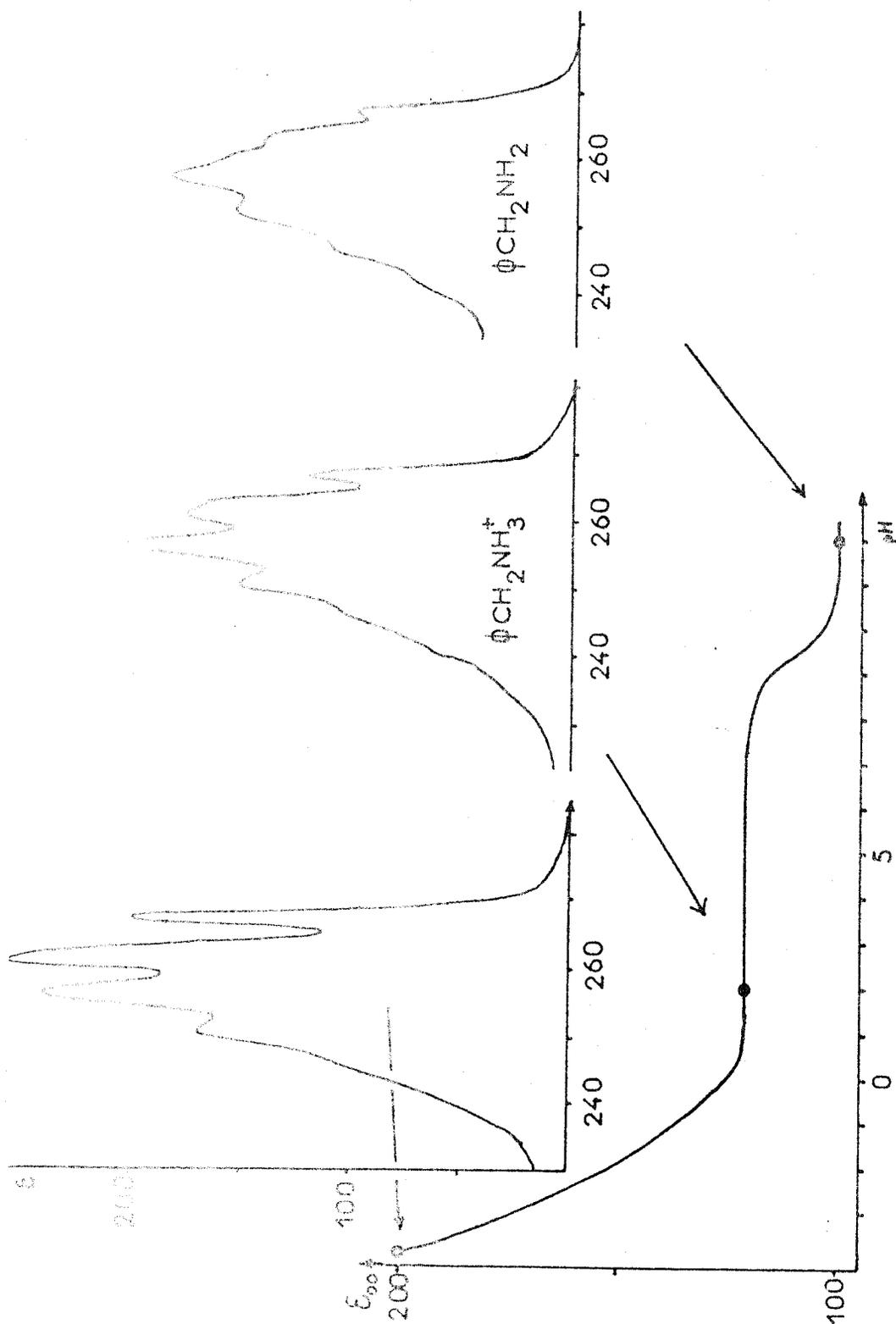


FIGURE 22

Courbes de protonation de la benzylamine dans HCl + H₂O . En dessous de pH = -0,5 les spectres ont été enregistrés dans H₂SO₄ + H₂O . Le spectre situé à l'extrême gauche a été enregistré dans H₂SO₄ à 98%



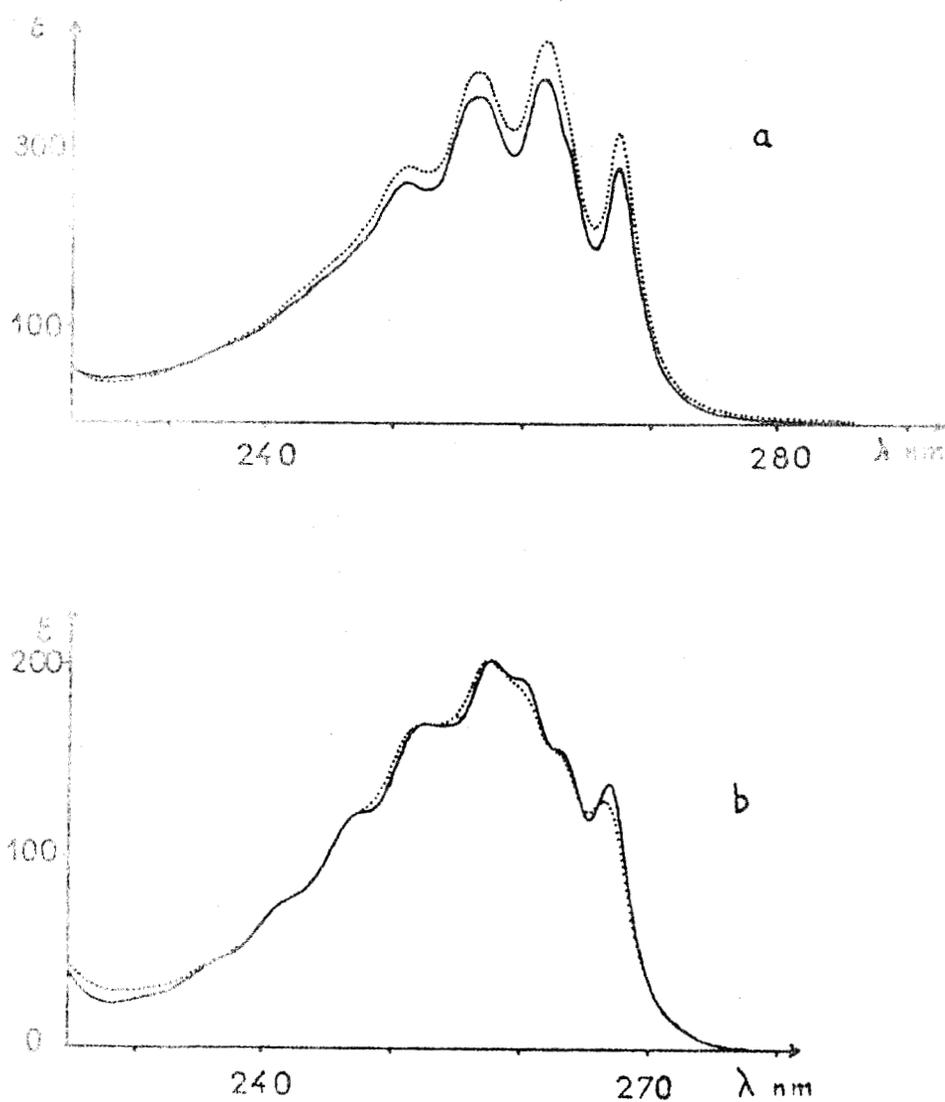


FIGURE 23

a) Spectres de $\phi\text{CH}_2\text{NH}^+$ C1=CC=CC=C1CNH3+ ; en trait plein : milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à pH = 1 ; en pointillés : milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 50% .

b) Spectres de $\phi(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ C1=CC=CC=C1CCCNH3+ ; en trait plein : milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à pH = 1 ; en pointillés : milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à 60% d'acide .



sité du système B croît aux très bas pH (fig.24). On remarquera par contre que ϕOH voit son intensité chuter de façon très nette ($\epsilon_{00}=1060$ à pH = 1 et $\epsilon_{00} = 830$ à 50% en acide sulfurique) (fig.25a). La molécule ϕCl n'a pas un comportement aussi défini et il faut atteindre un milieu très riche en acide sulfurique (80%) pour observer une diminution de 7% de la hauteur de la bande 00 ($\epsilon_{00} = 150$ dans MeOH et $\epsilon_{00}=140$ dans 80% d'acide sulfurique (fig.25b).

3° Origine des variations d'intensité

Les observations précédentes peuvent se résumer en deux points :

- Il existe une grande exaltation du système B et de la bande 00 lorsqu'on acidifie le milieu pour les espèces acides dont les points représentatifs sont situés sur la branche gauche de la courbe en V (substituant globalement électroattracteur).

- Les espèces acides dont les points représentatifs sont situés sur la branche droite (substituant électrodonneur) subissent soit une légère décroissance du système B, soit ne conduisent à aucune observation notable, mis à part des phénomènes généraux de solvation (élargissement, faibles restructurations vibrationnelles etc.....).

Lors de la solvation du soluté par les espèces acides du milieu, l'environnement de solvant n'est pas uniforme autour de la molécule. Les perturbations ne seront donc pas obligatoirement les mêmes sur le chromophore et son substituant.

Les effets spectroscopiques de l'interaction de NH_3^+ avec le noyau aromatique pour l'ion anilinium ($\phi\text{-NH}_3^+$) ont déjà fait l'objet de travaux dans ce laboratoire (4) . Il était jusqu'alors généralement admis que l'interaction mésomère de -NH_3^+ avec le nuage π était trop faible pour provoquer dans le proche UV l'apparition du système B porteur de la bande 00 et qu'il n'existait dans la transition secondaire que le système A observé pour le chromophore isolé (34c)(38b)(53) . Cependant une interaction mésomère se produit certainement dans cette molécule (53-55) Un accroissement de la force d'oscillateur de 15% environ (en milieu mé-

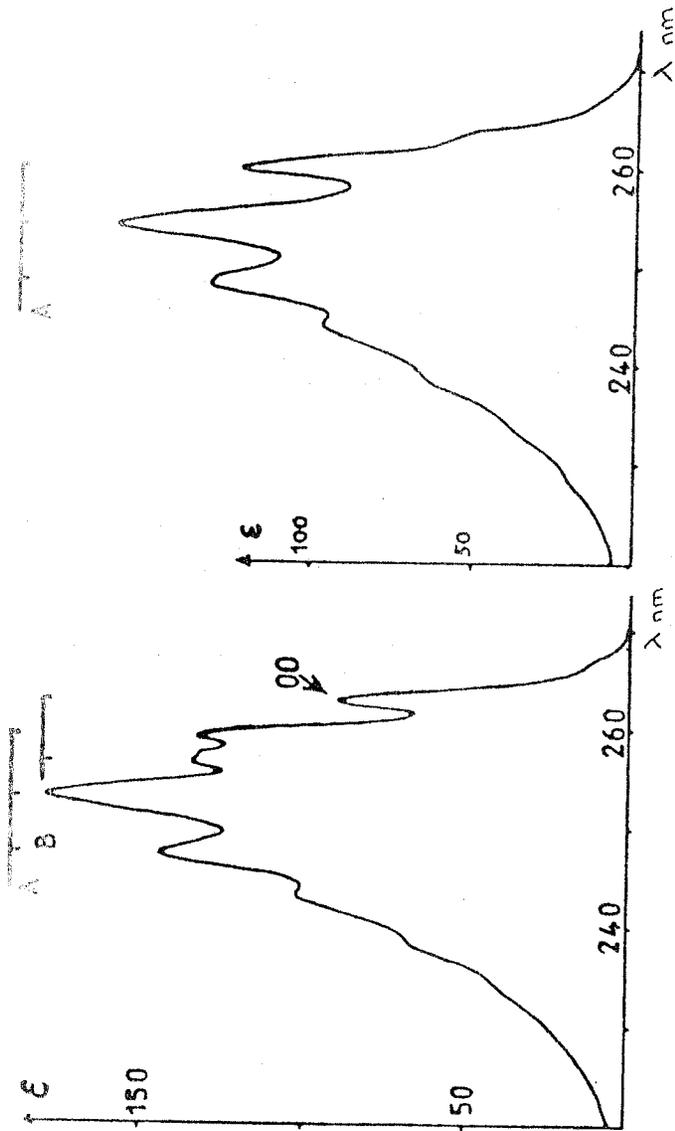


FIGURE 24

Spectres de l'ion anilinium. A droite à pH = 1,
à gauche dans H_2SO_4 à 95%.



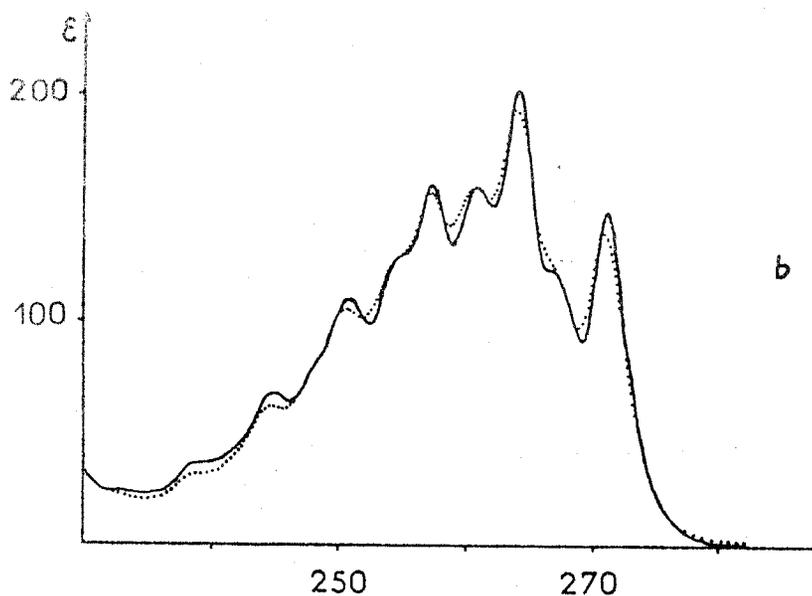
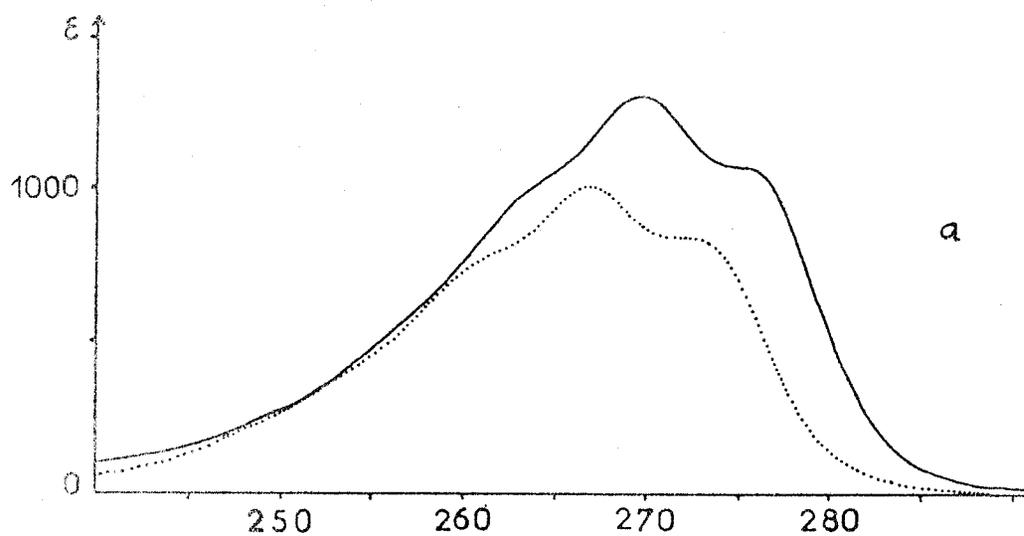


FIGURE 25



a) Spectres de ϕOH ; en trait plein : milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH}=1,2$; en pointillés : milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ à 50% en volume .

b) Spectres de ϕCl ; en trait plein : milieu méthanol ; en pointillés : milieu $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$ (80/20)

thanol + HCl a déjà été mis en évidence malgré une diminution de ϵ_{\max} , lorsqu'on substitue le noyau aromatique par NH_3^+ (51).

La diminution de hauteur des pics ne correspond pas à une diminution d'intensité puisqu'elle s'accompagne d'un élargissement de ces pics. L'augmentation de la force d'oscillateur permet de conclure à l'existence du système B dont on ne remarque qu'un très faible épaulement au niveau de la bande 00. Ce système se distinguerait mal, du fait bien sûr de sa valeur faible mais aussi du fait d'un trop grand élargissement provoqué par la solvatisation. Bien que positifs ces arguments expérimentaux ne montrent que de façon indirecte l'existence du système B et de sa bande 00. Aussi avons nous cherché à mettre en évidence cette bande par une observation formelle. Pour cela nous avons modifié la nature du milieu en essayant d'utiliser la propriété du noyau aromatique à exercer des liaisons de type complexe avec certains solvants (46c).

Il nous a semblé qu'à très bas pH en milieu acide sulfurique concentré il pouvait se développer un léger complexe π de solvatisation entre un ou des protons (ou directement des molécules d'acide) et le nuage π du chromophore. Ceci conduirait à une légère modification de la symétrie du système. Une solvatisation très intense du nuage π de la molécule de benzène elle-même ne conduit à aucune modification d'intensité liée au changement de symétrie qui en découle éventuellement. En effet pour une symétrie D_{6h} la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ est électriquement interdite et seul apparaît le système A bien connu (4, 25 et réf. citées). La perturbation par solvatisation complexante des deux côtés du plan du benzène conserve la symétrie D_{6h} donc l'interdiction de la transition. De même, si un seul côté est mis en jeu la symétrie du benzène sera C_{6v} et la transition restera interdite. Cependant greffer sur la molécule de symétrie C_{6v} le groupement NH_3^+ conduit, si NH_3^+ exerce bien une perturbation mésomère sur π , à une symétrie C_s pour laquelle la transition ${}^1A'' \leftarrow {}^1A'$ est permise. Si l'on admet une symétrie D_{6h} pour le complexe π de solvatisation entre ϕ et H^+ (ou H_2SO_4) la symétrie globale pour ϕNH_3^+ sera plus nettement C_{2v} que si ϕNH_3^+ est isolé, du fait des extensions orbitales de part et d'autre du plan du benzène. Or dans le groupe C_{2v} la transition ${}^1B_2 \leftarrow {}^1A_1$ est permise. Elle sera d'autant plus intense que la symétrie C_{2v} sera marquée.

Ainsi que l'on tende vers C_s ou C_{2v} , la perturbation mésomère sera plus facilement mise en évidence par des chromophores dont la symétrie peut être affectée par solvatation complexante. Le chromophore est sensibilisé par le solvant à la perturbation de l'auxochrome.

Le spectre de l'ion anilinium que nous avons enregistré dans l'acide sulfurique à 95% est sans ambiguïté : le système B et la bande 00 apparaissent de façon intense. Nous mettons ainsi en évidence d'une part la perturbation apportée au nuage π par la solvatation avec l'acide et d'autre part l'interaction mésomère de type hyperconjugatif entre NH_3^+ et ϕ puisque pour observer efficacement la bande 00 il faut que les deux phénomènes se manifestent ensemble.

Un autre cas extrême qui peut celui-ci illustrer l'influence de la solvatation est donné par le phénol. Il est bien connu que les orbitales non liantes de l'oxygène se couplent avec le système π en une sorte de conjugaison, de façon un peu analogue à ce qui se passe dans l'aniline. Ceci oriente la symétrie du système π de D_{6h} vers C_{2v} et augmente donc l'intensité (34b) puisque la transition est moins interdite.

Lorsqu'on introduit le phénol dans un milieu très acide, la solvatation peut s'exercer d'une part au niveau du nuage π comme dans l'ion anilinium d'autant plus que le nuage π doit être plus riche en électrons dans le phénol, et d'autre part au niveau du substituant lui-même porteur de doublets. La solvatation pourrait conduire à une exaltation de l'intensité comme dans l'ion anilinium, si ses effets étaient prépondérants au niveau du nuage π . On devrait par contre observer une décroissance d'intensité si le phénomène le plus important était la solvatation des électrons de l'oxygène par fixation de protons. En effet ceci empêcherait l'interaction conjuguative du substituant avec le chromophore et la symétrie C_{2v} serait moins marquée.

Compte-tenu de ce que l'essentiel de l'intensité, qui est très élevée, est dû à cette interaction $\phi \leftrightarrow OH$ la suppression de cette dernière doit entraîner une très forte décroissance de ϵ . Par contre l'accroissement de l'intensité par complexation du nuage π serait relativement faible. On doit donc s'attendre à une décroissance. Effective-

tivement lorsqu'on passe d'un milieu eau ($\epsilon_{00} = 1060$, $\epsilon_{\max} = 1300$) à un milieu eau + H_2SO_4 50/50 ($\epsilon_{00} = 830$, $\epsilon_{\max} = 1000$) la décroissance est d'environ un quart. On ne peut atteindre en toute sécurité des concentrations très supérieures en acide sulfurique sans qu'il ne se produise des dégradations du phénol .

Nous avons donc un exemple de l'effet prépondérant de la solvata-tion du nuage π avec l'ion anilinium, alors qu'avec le phénol nous pouvons observer, à côté de la solvata-tion du nuage π , la solvata-tion prédominante spectroscopiquement d'un substituant π donneur. Ce dernier cas est un cas extrême car nous ne rencontrerons dans ce travail aucun substituant aussi solvatable que OH et qui puisse perturber comme lui autant la symétrie du nuage π .

Le chlorobenzène est un cas intermédiaire entre les deux espèces précédentes . Le chlore, σ -attracteur, est π -donneur (34)(29a)(46b) du fait des doublets qu'il porte, mais moins que OH . La symétrie D_{6h} est moins perturbée dans le chlorobenzène que dans le phénol . L'intensité ϵ_{00} est donc beaucoup plus faible . Le passage en milieu très acide (80% en H_2SO_4) provoque une légère décroissance de ϵ_{00} (12,5%) . Ceci montre que: solvata-tion au niveau du chromophore et solvata-tion au niveau des doublets libres du chlore s'équilibrent presque en ce qui concerne leurs effets spectroscopiques.

On peut remarquer d'ailleurs que l'interaction du milieu avec les doublets libres des substituants dans le cas de ϕOH et ϕCl , se manifeste aussi par le simple effet d'un changement de solvant. Dans un solvant non polaire, non hydroxylé, comme le cyclohexane, l'interaction du solvant avec les doublets est faible . Ceux-ci peuvent donc perturber fortement la symétrie D_{6h} d'où une intensité élevée pour la progression B. Ainsi le phénol dans le cyclohexane : $\epsilon_{00} = 2215$ (31g) , dans le méthanol $\epsilon_{00} = 1505$ (31h) . Pour le chlorobenzène $\epsilon_{00} = 215$ dans le cyclohexane. Cette valeur chute à 160 dans le méthanol.

Dans le cas de $\phi CH_2NH_3^+$, situé sur la branche gauche de la courbe en V, le substituant est électroattracteur, il est donc peu proba-

ble que s'exerce à ce niveau une forte interaction avec le solvant, lui-même riche en espèces électroattractrices (H^+). Le seul phénomène qui puisse avoir une incidence spectroscopique sera la complexation du nuage π . On devrait donc observer une exaltation d'intensité en acidifiant le milieu. La progression B avec la bande 00 croît en effet très fortement : ϵ_{00} passe de 120 pour le palier de la forme protonée, à 200 en milieu sulfurique (98%) (fig. 22).

Nous avons souligné précédemment que l'exaltation d'intensité par solvataion π se produisait dans l'ion anilinium parce qu'il existait déjà un léger couplage σ, π de type mésomère entre le chromophore et le substituant. Ceci donne au système π une certaine symétrie C_{2v} . La solvataion vient sensibiliser le nuage π au couplage, elle vient amplifier les effets spectroscopiques de la perturbation mésomère. En l'absence d'interaction mésomère $\phi \leftrightarrow NH_3^+$ la symétrie du nuage π resterait C_{6v} malgré la solvataion et la transition resterait interdite. Dans le cas de l'ion anilinium si l'on corrige la bande 00 du recouvrement avec le reste de la transition le facteur d'amplification de l'intensité est supérieur à 7. Il est seulement de 2,33 pour l'ion benzylammonium. En fait il est préférable de raisonner en termes de moments spectroscopiques et l'amplification devient respectivement de 2,70 et 1,50.

Le caractère σ -attracteur de $-CH_2NH_3^+$ qui s'exerce à travers le squelette σ du chromophore, est beaucoup plus faible que celui de $-NH_3^+$. Les électrons π du chromophore devraient donc être retenus moins fortement à proximité immédiate des centres nucléaires du squelette. Ils devraient donc être plus solvatables car plus basiques que dans l'ion anilinium. Mais ce surcroît de basicité est certainement annulé par un autre phénomène. Le couplage σ, π à-travers le substituant est bien plus grand dans $\phi CH_2NH_3^+$ du fait de l'hyperconjugaison inverse permise par $C_{\alpha}-H_2$ (25). Cette attraction des électrons π vers le substituant les mobilise et diminue leur disponibilité envers les espèces acides du solvant. L'opposition des deux phénomènes doit limiter leur incidence spectroscopique.

Dans le cas de $\phi CH(NH_3^+)CO_2H$ la solvataion conduit à un résultat de même amplitude que pour $\phi CH_2NH_3^+$. En effet si l'on compare les spectres dans un même milieu (50% H_2SO_4) le facteur d'amplification

de ϵ_{00} , corrigé des recouvrements, est de 1,60 dans les deux cas (soit 1,26 pour les moments) . La valeur de l'amplification est aussi de 1,60 pour $\phi\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}$  .

Pour $\phi_2\text{C}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2\text{H}$ on observe, lorsqu'on passe dans le même milieu acide que précédemment (50% H_2SO_4) une amplification de 1,55 (moments 1,24) à partir d'un palier de protonation estimé . La valeur relative à $\phi_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ est légèrement plus faible : 1,41 (moments 1,20), celle de $\phi\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ est plus élevée : 1,72 (1,32 pour les moments) mais toutes sont du même ordre de grandeur.

En ce qui concerne les espèces situées sur la branche droite de la courbe en V, c'est-à-dire celles qui ont un substituant électrodonneur, donc riche en électrons, rien ne s'oppose à une interaction marquée de ce dernier avec le solvant . L'interaction avec les espèces électroattractrices du solvant rendra le solvant lui-même plus électroattracteur . Cet effet électroattracteur du solvant sur la chaîne, s'exercera entre autre au niveau de C_α en mobilisant partiellement les électrons de ce centre et inhibera donc en partie le couplage σ, π . Ainsi outre qu'il diminue le caractère donneur intrinsèque du substituant par sa solvatation, il diminue de plus en inhibant le couplage la possibilité que ce caractère donneur a de perturber le nuage π . Ceci provoque donc une tendance à faire décroître ϵ_{00} . Cette tendance s'oppose à l'effet d'exaltation dû à la solvatation de π_ϕ . Le phénomène est proche de celui observé pour $\phi\text{-OH}$ hormis le fait que le couplage du substituant avec ϕ est ici beaucoup plus faible . Il est très proche de celui observé avec $\phi\text{-Cl}$. L'effet résultant des deux influences opposées doit être assez faible et son sens : exaltation ou diminution de ϵ_{00} , difficilement prévisible . Dans la plupart des cas que nous avons étudiés sur la branche droite, on observe une très faible décroissance de l'intensité . Parfois seulement de légères modifications, élargissements des bandes, restructurations vibrationnelles qui rendent ambigu le repérage des variations d'intensité par la mesure du seul ϵ_{00} .

La légère diminution de ϵ_{00} , que l'on observe à la fois pour les acides carboxyliques $\phi(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$ (faible), $\phi(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$ (3%) et pour l'ammonium $\phi(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ (7%), permet de préciser que ce sont bien les phénomènes de solvatation intervenant sur la partie aliphatique de la chaî-

ne et non pas ceux mettant en jeu l'auxochrome terminal qui agissent au niveau de l'intensité . Une surprotonation de la fonction terminale accroîtrait certes le caractère électroattracteur du substituant et pourrait conduire aux phénomènes observés (diminution de ϵ_{00}) mais si cette "surprotonation" peut se concevoir pour la fonction $-\text{CO}_2\text{H}$ (doublets libres des oxygènes, charges positives de polarisation), elle semble exclue dans le cas de $-\text{NH}_3^+$. Tout au moins la solvatation des deux fonctions ne devrait pas conduire à des effets semblables . On remarquera d'ailleurs que la solvatation des molécules que nous étudions ici, et qui possèdent une chaîne aliphatique (même $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), est difficile en milieu aqueux concentré en acide sulfurique . Nous avons dû introduire parfois de petites quantités de méthanol pour parvenir à les solubiliser . Il est donc peu probable que s'exerce une association très forte entre la partie aliphatique de la chaîne et le solvant . L'interaction au niveau de la chaîne ne doit certainement se produire avec une amplitude notable que grâce à C_α parce que C_α lui-même, du fait de sa proximité avec le noyau aromatique, peut-être partiellement inclus dans la solvatation de celui-ci, d'autant plus que le couplage σ, π lui permet de faire jusqu'à un certain point partie intégrante du système π . La solvatation du chromophore est plus facile que celle de la chaîne du système π . En effet le benzène est suffisamment soluble dans un mélange eau + H_2SO_4 à 40% de H_2SO_4 pour permettre nos observations spectroscopiques . Nous rappelons que le benzène ne présente pas de système B même dans ce milieu, car sa solvatation ne permet pas de lever l'interdiction de la transition . Quand on augmente la concentration en H_2SO_4 , il y a réaction et une nouvelle transition apparaît se superposant en partie à ${}^1\text{B}_{2u} + {}^1\text{A}_{1g}$.

Le cas particulier de $\phi\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ pour lequel on n'observe aucune modification en milieu sulfurique (60%) s'explique aisément . Le substituant fixé sur le chromophore n'a pratiquement aucun caractère donneur : $-\text{CO}_2\text{H}$ annule la perturbation de $-\text{CH}_2-$ sur le nuage π . La symétrie D_{6h} de celui-ci se restaure et la transition est interdite . ϵ_{00} a une intensité de 70 dont la presque totalité est dûe au recouvrement avec le reste de la transition . Les électrons du méthylène sont donc mieux retenus du fait de la proximité de CO_2H que dans les homologues supérieurs, C_α est moins "basique" et l'interaction avec le solvant n'apparaît pas .

Rien non plus ne s'observe pour $\phi(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$. La bande 00 est faible, il est donc difficile d'en suivre l'évolution. Comme dans le cas précédent $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ est très attracteur, donc C_α sur lequel cet effet s'exerce a ses électrons peu disponibles pour le solvant comme ils le sont peu aussi d'ailleurs pour le nuage π . On pourrait à priori objecter que dans $-\text{NH}_3^+$ l'effet mésomère est faible. Or la solvata-tion complexante amplifie beaucoup son incidence spectroscopique. Il n'en est pas de même ici parce que la solvata-tion de π qui accroît les effets spectroscopiques du couplage mésomère s'accompagne aussi d'une interaction au niveau de C_α qui tend à inhiber le couplage.

Nous avons précédemment supposé que les substituants des molécules ayant leurs points représentatifs sur la partie gauche de la courbe en V, ne présentaient pas d'interaction très importante avec le solvant. Néanmoins si tel n'était pas le cas, surtout si l'on considère une solvata-tion au niveau de C_α , qui est éventuellement possible, la solvata-tion du substituant augmenterait son caractère attracteur; ceci déplacerait les points représentatifs vers la gauche et accroîtrait donc l'intensité comme le fait par ailleurs la solvata-tion avec π et ne modifierait pas l'observation.

La solvata-tion du nuage π par la complexation qu'elle entraîne contribue à exalter l'intensité du fait d'un changement de symétrie qui rend la transition plus permise. Un autre mécanisme cependant pourrait aussi être envisagé en parallèle. Dans $\phi-\text{NH}_3^+$ en l'absence de complexation le couplage σ, π entre ϕ et NH_3^+ est faible: la bande 00 se voit peu. Or pourtant aucune raison de symétrie ne s'oppose à ce couplage (52). On peut alors considérer le caractère σ -attracteur de NH_3^+ qui est très élevé. De ce fait il peut concentrer, condenser, près du plan du chromophore les orbitales atomiques p_π , comme nous l'avons aussi envisagé plus haut, en modifiant les potentiels des couches électroniques internes et attirant ainsi les électrons π près des atomes. La taille de ces orbitales si elle est trop faible est un facteur défavorable au recouvrement avec le système pseudo- π du substituant. La solvata-tion par les espèces acides peut déformer les orbitales atomiques p_π en éloignant les électrons du squelette σ . En d'autres termes les orbitales atomiques p_π auront la position moyenne de leurs lobes un peu plus éloi-

gnée des noyaux par rapport à l'état non complexé . Leur plus grande taille permet certainement un meilleur recouvrement avec les orbitales du substituant . Le couplage σ, π étant accru, la symétrie est perturbée . De ce fait l'intensité doit augmenter . Ce phénomène irait dans le même sens que la modification de symétrie du fait de l'existence du complexe . Il n'est pas possible de déterminer quelle est la part de chacun de ces mécanismes dans l'exaltation de l'intensité par solvatation π . Néanmoins on peut penser que dans le cas de $\phi\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ et des autres molécules situées sur la gauche de la courbe en V, le dernier phénomène envisagé devrait moins se manifester car le caractère σ -attracteur est plus faible, les orbitales atomiques p_π sont donc moins concentrées . A droite les recouvrements avec C_α sont déjà très efficaces et le phénomène décrit ci-dessus devrait plutôt tendre à limiter les recouvrements, si la position moyenne des lobes s'éloignait trop, donc à limiter l'exaltation d'intensité due au changement de symétrie qui introduit la solvatation .

4° Conclusion

Le couplage σ, π qui s'exerce entre le chromophore benzénique et un auxochrome non directement lié, et grâce auquel la bande 00 peut être observée, permet de mettre en évidence en milieu acide à $\text{pH} < 1$ une interaction très forte des molécules avec les espèces acides . Il s'agit d'une sorte de complexation de la molécule avec les protons ou si l'on préfère d'une sorte de "protonation" malgré l'absence de sites basiques classiquement protonables . L'influence du milieu peut se manifester spectroscopiquement : et par une interaction des espèces acides au niveau du nuage π du chromophore et par une interaction au niveau du substituant . L'une des deux influences peut apparaître préférentiellement dans certaines molécules . Pour d'autres on observe la résultante des deux phénomènes .

CONCLUSION

CONCLUSION

Le chromophore benzénique, du fait de sa grande richesse vibrationnelle dans le proche UV, a été sélectionné pour cette étude comme "sonde moléculaire", permettant de révéler les interactions lointaines au sein des molécules où il est présent. Les caractéristiques de ce chromophore nous ont permis d'étudier les interactions "à travers liaisons" entre des groupements non liés $\phi \leftrightarrow X$ dans des molécules de type $\phi CX_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$.

L'ensemble des résultats expérimentaux nous a conduit à proposer un nouveau modèle pour rendre compte de l'interaction $\phi \leftrightarrow X$. En effet le schéma reconnu du couplage σ, π hyperconjugatif nécessite la présence d'hydrogènes sur le carbone α . Or nous avons observé pour de nombreuses liaisons autres que $C_{\alpha} - H$, une grande efficacité de ce couplage. Par ailleurs celui-ci subsiste même si le substituant n'a ni symétrie C_{3v} , ni C_s , qui sont, dans le schéma classique, nécessaire à son existence.

Nous montrons qu'en fait les orbitales d'un ensemble quelconque de trois substituants $X_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$ sur C_{α} permettent toujours la constitution d'un système pseudo- π donc d'un système pouvant interagir avec le nuage π du benzène.

Les phénomènes spectroscopiques observés, proviennent bien d'interactions à longue distance entre les groupements X et ϕ , même si ces interactions doivent passer par un couplage à travers les orbitales de C_{α} . Il ne s'agit pas formellement d'une interaction "à travers l'espace" ni d'une stricte interaction "à travers liaisons" puisque nous n'avons pas travaillé avec des liaisons localisées mais réparties dans l'espace. C'est une interaction qui tient des deux schémas formels.

Notre modèle général du couplage σ, π s'est révélé très fructueux puisqu'il a permis d'interpréter la presque totalité des spectres présentés dans ce travail. Lorsque deux chromophores sont fixés sur C_{α} une perturbation directe entre eux à travers l'espace devrait aussi être prise en compte.

En ce qui concerne les résultats observés pour les spectres pris en milieu acide à $pH < 1$, l'interaction entre les molécules et les espèces acides du milieu est très forte. La cage de solvatation perturbe le nuage π du chromophore benzénique malgré l'absence de sites formellement protonables.

Des observations surprenantes ont pu être faites aussi, dans le cas de l'acide parafluorophénylacétique à des pH plus élevés. L'intensité du spectre, en effet chute à $pH = 3,95$ et dans un domaine étroit.

Notre travail sur les espèces $\phi CX_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$ a permis d'analyser les interactions $\phi \leftrightarrow X$ et de mieux comprendre les processus qu'elles mettent en jeu, notamment la nature du couplage σ, π . Il a permis aussi d'étudier l'influence sur l'intensité du spectre du chromophore ϕ de certaines interactions fortes avec le milieu.

ANNEXES

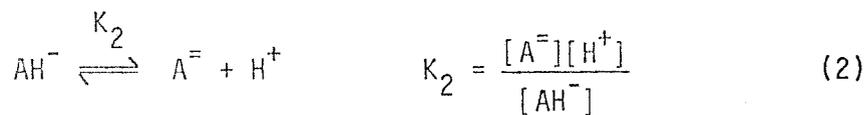
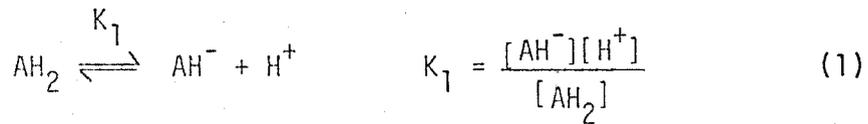
ANNEXE 1

ETABLISSEMENT DE LA LOI DE VARIATION THEORIQUE

$$\epsilon_T = f(\text{pH})$$

Considérons le diacide AH_2

Nous pourrions établir :



nous obtenons donc

$$(1) \implies [\text{AH}^-] = \frac{[\text{AH}_2] K_1}{[\text{H}^+]}$$

$$(2) \implies [\text{A}^{=}] = \frac{[\text{AH}^-] K_2}{[\text{H}^+]}$$

d'où

$$[\text{A}^{=}] = \frac{K_2 K_1 [\text{AH}_2]}{[\text{H}^+]^2}$$

Ce qui donne pour une concentration C initiale :

$$C = [\text{AH}_2] + [\text{AH}^-] + [\text{A}^{=}]$$

$$C = [\text{AH}_2] + \frac{K_1 [\text{AH}_2]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2 [\text{AH}_2]}{[\text{H}^+]^2}$$

$$C = [\text{AH}_2] \left[1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \right]$$

Nous obtenons ainsi

$$[AH_2] = \frac{C}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}}$$

$$[A^=] = \frac{C \cdot 10^{2pH-pK_1-pK_2}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}}$$

$$[AH^-] = \frac{C \cdot 10^{pH-pK_1}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}}$$

Nous aboutissons à l'établissement de l'équation de l'absorbance A

$$A = \frac{C}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}} (\epsilon_{AH_2} + \epsilon_{AH^-} \cdot 10^{pH-pK_1} + \epsilon_{A^=} \cdot 10^{2pH-pK_1-pK_2})$$

et comme $\epsilon = \frac{A}{c \times l}$ avec $l = 1$

nous avons l'équation finale

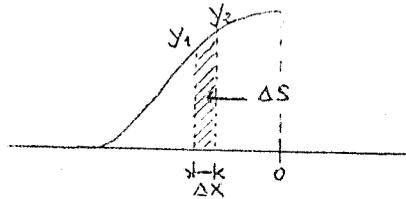
$$\epsilon = \frac{\epsilon_{AH_2} + \epsilon_{AH^-} \cdot 10^{pH-pK_1} + \epsilon_{A^=} \cdot 10^{2pH-pK_1-pK_2}}{1 + 10^{pH-pK_1} + 10^{2pH-pK_1-pK_2}}$$

ANNEXE 2

Si nous considérons la courbe d'équation :

$$y = e^{-a^2 x^2}$$

représentée sur le graphe ci-dessous



La valeur moyenne intégrée ΔS comprise entre les deux points d'ordonnées y_1 et y_2 sera :

$$\Delta S = \left(\frac{y_1 + y_2}{2} \right) \cdot \Delta x$$

et nous aurons comme valeur à l'ordonnée y_0 pour un point d'abscisse x_0 , situé au centre du segment Δx

$$y_0 = \frac{y_1 + y_2}{2} = \frac{e^{-a^2(x_0 - \frac{\Delta x}{2})^2} + e^{-a^2(x_0 + \frac{\Delta x}{2})^2}}{2}$$

$$y_0 = e^{-a^2(x_0^2 + \frac{\Delta x^2}{4})} \cdot \frac{e^{-a^2 x_0 \Delta x} + e^{+a^2 x_0 \Delta x}}{2}$$

$$= e^{-a^2(x_0^2 + \frac{\Delta x^2}{4})} \cdot \text{ch } a^2 x_0 \Delta x$$

$$y_0 = e^{-a^2(x_0^2 + \frac{\Delta x^2}{4})} \cdot [\text{ch } a^2 x_0 \Delta x]$$

Donc si $x_0 = 0$ pour le maximum de la courbe

nous aurons pour $y_0 = e^{-a^2 \frac{\Delta x^2}{4}}$

Nous aurons donc pour un pic unité la variation

$$\Delta y = y - y_0 \text{ quand } x_0 = 0$$

ce qui donne $\Delta y = 1 - e^{-a^2 \frac{\Delta x^2}{4}}$ pour une perturbation de grandeur Δx
et comme la grandeur a est inversement proportionnel à la largeur à mi-hauteur
du pic L nous pouvons établir l'équation de variation de hauteur

$$\Delta h = 1 - e^{-(k/L^2)\Delta x^2}$$

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES

- 1) B. Vidal, P. Decock et P. Goudmand
Spectrochim. Acta 30A, 317, 1974 et réf. citées
- 2) P. Decock, B. Vidal et P. Goudmand
Bull. Soc. Chim., France, 2889, 1973
- 3) B. Vidal, G. Bastaert et J. Brocard
C.R. Acad. Sci., C286, 163, 1978
- 4) G. Bastaert, B. Vidal et J. Brocard
Spectrochim. Acta 35A, 1043, 1979
- 5) B. Vidal et G. Bastaert
C.R. Acad. Sci., C286, 21, 1978
- 6) a) R. Hoffmann, A. Imamura et W.J. Hehre
J. Am. Chem. Soc., 90, 1499, 1968
b) R. Hoffmann
Acc. Chem. Res., 4, 1, 1971
- 7) L.B. Arnold, Jr et G.B. Kistiakowsky
J. Am. Chem. Soc., 54, 1713, 1932
- 8) P.D. Bartlett et E.S. Lewis
J. Am. Chem. Soc., 72, 1005, 1950
- 9) D.J. Cram, N.L. Allinger et H. Steinberg
J. Am. Chem. Soc., 76, 6132, 1954
- 10) E.L. Alpen, W.D. Kumler et L.A. Strait
J. Am. Chem. Soc., 72, 4558, 1950
- 11) F.A.L. Anet, A.S. Bailey et Sir R. Robinson
Chemistry and Industry, 944, 1953
- 12) a) N.J. Léonard et M. Oki
J. Am. Chem. Soc., 77, 6241, 1955
b) N.J. Léonard et F.H. Owens
J. Am. Chem. Soc., 80, 6039, 1958
- 13) M.R. Bell et S. Archer
J. Am. Chem. Soc., 82, 151, 1960
- 14) a) N.J. Léonard et F.H. Owens
J. Am. Chem. Soc., 80, 6039, 1958
b) P.D. Bartlett et B.E. Tate
J. Am. Chem. Soc., 78, 2473, 1956
c) H. Labhart et G. Wagnière
Helv. Chim. Acta, 42, 2219, 1959

- d) R.C. Cookson et N.S. Wariyar
J. Chem. Soc., 2302, 1956
- e) R.C. Cookson
J. Chem. Soc., 282, 1954
- 15) C.F. Wilcox, S. Winstein et W.G. Mc Millan
J. Am. Chem. Soc., 82, 5450, 1960
- 16) a) R.C. Cookson, J. Henstock et J. Hudec
J. Am. Chem. Soc., 88, 1060, 1966
- b) J. Hudec
Chem. Commun., 829, 1970
- c) C.C. Levin, R. Hoffmann, W.J. Hehre et J. Hudec
J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 210, 1973
- 17) P. Pasma, J.W. Verhoeven et Th. J. de Boer
Tetrahedron Lett., 207, 1977
- 18) a) M.N. Paddon-Row et R. Hartcher
J. Am. Chem. Soc., 102, 662, 1980
- b) M.N. Paddon-Row et R. Hartcher
J. Am. Chem. Soc., 102, 671, 1980
- 19) P.R. Surjan, I. Mayer et M. Kertesz
J. Chem. Phys., 77, 2454, 1982
- 20) D.J. Pasto, D.M. Chipman et J.J. Worman
J. Phys. Chem., 86, 3981, 1982
- 21) A. Imamura, M. Ohsaki et K. Akagi
Tetrahedron Lett., 39, 1291, 1983 et réf. citées
- 22) G. Izumi, G. Yamamoto et M. Oki
Bull. Chem. Soc. Jpn, 54, 3064, 1981
- 23) R. Gleiter, R. Haider, J. Spanget-Lansen et P. Bischof
Tetrahedron Lett., 24, 1149, 1983 et réf. citées
- 24) a) J. Tournon et M. Ashraf El Bayoumi
J. Am. Chem. Soc., 93, 6396, 1971
- b) J. Tournon et M. Ashraf El Bayoumi
J. Chem. Phys., 56, 5128, 1972
- c) J. Tournon, E. Kuntz et M. Ashraf El Bayoumi
Photochem. Photobiol., 16, 433, 1972
- 25) B. Vidal
Spectrochimica Acta, 38A, 367, 1982 et réf. citées
- 26) J. Petruska
J. Chem. Phys., 34, 1111, 1961

- 27) B. Vidal
C.R. Acad. Sci. 292 II, 1367, 1981 et réf. citées
- 28) J. Déles, E. Kolaczek et A. Superson
Pol. J. Chem. 53, 1025, 1979
- 29) J.N. Murrell, S.F.A. Kettle et J.M. Tedder
"Valence Theory" J. Wiley, London, 1970
a) p.328
b) p.327
- 30) B. Vidal et G. Bastaert
C.R. Acad. Sci. 291 C, 85, 1980
- 31) I.B. Berlman
"Handbook of fluorescence Spectra of Aromatic Molecules", Academic Press,
London, 1971, 2^{ème} éd.
a) p.124, b) p.118, c) p. 121, d) p. 122, e) p. 131, f) p. 113, g) p. 136,
h) p. 137
- 32) M. Ballester et J. Riera
Tetrahedron 20, 2217, 1964
- 33) "Sadtler Handbook of Ultra Violet Spectra"
Sadtler-Heyden, Philadelphia, 1979
a) spectre n°139
b) spectre n°140
- 34) H.H. Jaffe et Orchin
"Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy" J. Wiley, New York,
1964
a) pp. 437 et 448 et réf. citées
b) p. 248
c) p. 251
- 35) L. Salem et W.L. Jorgenson
"Organic Chemist Book of Orbitales" Academic Press, New York, 1973
- 36) P. Decock, B. Vidal et G. Lamaty
C.R. Acad. Sci. C 284, 693, 1977
- 37) a) W.J. Hehre et L. Salem
Chem. Comm. 754, 1973
b) W.J. Hehre, J.A. Pople et A.J.P. Devaquet
J. Am. Chem. Soc. 98, 664, 1976
- 38) H. Suzuki
"Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules"
Academic Press New York, 1967
a) p. 76
b) p. 222
- 39) B. Vidal et J.M. Avez
J. Chim. Phys., 76, 563, 1979

- 40) M.J.S. Dewar
Bull. Soc. Chim. Belg. 88, 957, 1979
- 41) W.J. Hammer et F.A. Matsen
J. Am. Chem. Soc. 70, 2482, 1948
- 42) J.D. Roberts, R. L. Webbret, E.A. Mc Elhill
J. Am. Chem. Soc. 72, 600, 1950
- 43) C.W. Fong
Austr. J. Chem. 33, 1291, 1980
- 44) American Petroleum Institute
Research Project 44, série C, spectre n°487
- 45) M. Ballester, J. Palau et J. Riera
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 4, 819, 1964
- 46) a) V. Macovei
Rev. Roum. Chim. 26, 1405, 1981 et réf. citées
b) V. Macovei
Rev. Roum. Chim. 21, 193, 1976
c) V. Macovei
Rev. Roum. Chim. 20, 1413, 1975 et réf. citées
- 47) M. Yudasaka, H. Hosoya
Bull. Chem. Soc. Jap. 51, 1708, 1978
- 48) U.V. Atlas of organic Compounds, spectres D7/1 et D7/3
édité par Butterworth, 1976
- 49) J.D. Roberts, M.C. Caserio
"Chimie Organique Moderne", Inter Editions, Paris, 1977, p. 578
- 50) E. Gelles
J. Am. Chem. Soc., 75, 6199, 1953
- 51) B. Vidal
Rev. Roum. Chim. 27, 823, 1982
- 52) A. Ricci, F. Bernardi, R. Danieli, D. Macciantelli et J.H. Ridd
Tetrahedron, 34, 193, 1978
- 53) A.L. Skar
Rev. Mod. Phys. 14, 232, 1942
- 54) P.J.Q. English, A.R. Katritzky, T.T. Tidwell et R.D. Topsom
J. Am. Chem. Soc., 90, 1767, 1968 et réf.
- 55) W. Adcock, J. Alste, S.Q.A. Rizvi et M. Aurangzeb
J. Am. Chem. Soc., 98, 1701, 1976
- 56) B. Vidal et G. Bastaert
C.R. Acad. Sci., 291 C, 85, 1980

RESUME

Le chromophore benzénique par sa grande richesse vibrationnelle a été sélectionné pour la présente étude, comme "sonde moléculaire" révélatrice des interactions "à travers liaisons" entre groupements non liés $\phi \leftrightarrow X$ dans des molécules de type $\phi CX_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$. Les auxochromes X utilisés ont été CO_2H , CO_2^- , NH_2 , NH_3^+ , OH , OCH_3 , ϕ et H . Les spectres ont été enregistrés dans plusieurs solvants (1) et dans des milieux d'acidités différentes.

L'ensemble des résultats expérimentaux a conduit à proposer un nouveau modèle pour rendre compte de l'interaction $\phi \leftrightarrow X$. En effet il a été constaté une grande efficacité du couplage hyperconjugatif σ, π pour de nombreuses liaisons autres que $C_\alpha - H$. Celui-ci a été observé même en l'absence de symétrie, nécessaire pourtant dans le schéma classique, à son établissement. (2)

Le nouveau modèle a permis d'interpréter la presque totalité des spectres présentés dans ce travail. Lorsque deux chromophores sont fixés sur C_α une perturbation directe entre eux, "à travers l'espace", doit aussi être prise en compte.

En ce qui concerne les résultats obtenus pour les spectres observés à très bas pH, l'interaction entre les molécules et les espèces acides du milieu est forte. Le spectre de l'ion anilinium enregistré dans l'acide sulfurique à 95% met en évidence une perturbation de type hyperconjugatif entre ϕ et NH_3^+ . La bande 00 apparaît de façon intense (3). Des observations surprenantes ont été aussi constatées dans le cas de l'acide parafluorophénylacétique. L'intensité du spectre chute à $pH = 3,95$, dans un domaine très étroit, et ceci indépendamment de la protonation de la fonction carboxylique (4).

Ce travail a permis d'analyser les interactions $\phi \leftrightarrow X$ au sein de molécules du type $\phi CX_{(1)}X_{(2)}X_{(3)}$ et de mieux comprendre les processus qu'elles mettent en jeu, notamment la nature du couplage σ, π . Il a permis aussi d'étudier l'influence, sur l'intensité du spectre du chromophore ϕ , de certaines interactions fortes avec le milieu.

Mots clés

Spectrométrie électronique
Spectre UV-Visible
Interaction intramoléculaire
Hyperconjugaison