

ETUDE SPECTROSCOPIQUE QUANTITATIVE DE L'ECART A LA PLANEITE DU SYSTEME CONJUGUE DANS LES MOLECULES D' α -ENONES $R^1COCR^2=CH_2$

A. BIENVENUE, avec la collaboration technique de B. DUCHATELLIER
Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université Paris VII, associé au CNRS,
1 rue Guy de la Brosse, Paris V.

(Received in France 13 September 1971; Received in the UK for publication 19 September 1971)

Résumé—On étudie les spectres UV, de RMN et IR de 9 α -énones du type $R^1COCR^2=CH_2$ où R^1 et R^2 sont des groupements Me, Et, i-Pr, t-Bu et néo-Pe. La spectroscopie RMN n'apporte pas autant de renseignements que les absorptions UV ou surtout IR. On met en évidence un équilibre entre la conformation *s-trans* et une conformation gauche dont l'angle dièdre entre les deux systèmes π est d'environ 90° pour $R^1 = \text{Me, Et, i-Pr et t-Bu}$ et $R^2 = \text{Me}$. Dans les cas où $R^1 = \text{t-Bu}$ et $R^2 = \text{Et, i-Pr, néo-Pe et t-Bu}$ il existe un équilibre entre deux formes dont aucune n'est plane. Il n'apparaît dans aucun cas une proportion notable de conformation *s-cis*.

Abstract - UV, NMR and IR spectra of 9 $\alpha\beta$ -unsaturated ketones $R^1COCR^2=CH_2$ have been studied, where R^1 and R^2 are Me, Et, i-Pr, t-Bu or neo-Pe groups. UV and especially IR spectroscopy give more useful information than NMR spectroscopy. When $R^1 = \text{Me, Et, i-Pr or t-Bu}$ and $R^2 = \text{Me}$, an equilibrium exists between the *s-trans* and a 'twisted' conformation in which the diedral angle between the two π systems is about 120° . When $R^1 = \text{t-Bu}$ and $R^2 = \text{Et, i-Pr, t-Bu or neo-Pe}$ two twisted conformations are in equilibrium. In no case was any noticeable amount of *s-cis* conformation observed.

LE PROBLEME de la détermination de la conformation des α -énones selon la nature des substituants fixés sur le squelette $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}$ a été abordé depuis longtemps,^{1, 2} mais continue à susciter de nombreuses études. On a le plus souvent essayé de déterminer les caractéristiques spectrales des formes *s-cis* et *s-trans* afin de pouvoir attribuer l'une ou l'autre des conformations aux composés étudiés. Dans le domaine de la spectroscopie d'absorption UV, depuis les études de Braude³ concernant les effets stériques sur la conjugaison et celles relatives à l'influence de la distance entre les extrémités du système résonant sur le coefficient ϵ d'absorption moléculaire,^{4, 5, 6} tous les auteurs ont reconnu plus ou moins explicitement la validité d'une loi du type $\epsilon/\epsilon_0 = \cos^2\Phi$, reliant les valeurs du coefficient ϵ de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ pour un composé donné à l'angle dièdre Φ entre le carbonyle et la liaison éthylénique. ϵ prend alors la valeur ϵ_0 pour les formes planes: $\Phi = 0^\circ$ (*s-cis*) ou $\Phi = 180^\circ$ (*s-trans*). La question de l'influence de la conformation sur la position de la bande est par contre plus délicate et deux auteurs^{7, 8} lui attribuent des valeurs différentes, sans que des données expérimentales aient encore pu lever le doute. La spectroscopie RMN est également utilisée pour l'attribution des conformations aux α -énones, essentiellement par l'analyse de la différence du déplacement chimique des protons fixés en bout de chaîne éthylénique soit directement,⁹ soit par l'intermédiaire d'un atome de carbone.^{10, 11} Enfin la spectroscopie IR semble avoir permis de définir un système cohérent d'attribution de conformation, au moins pour les structures planes, depuis les travaux de Mecke et Noack¹²: dans la région de $1750-1550 \text{ cm}^{-1}$, les bandes se

présentent dans l'ordre des fréquences décroissantes $\nu_{C=O}^{s-cis}$, $\nu_{C=O}^{s-trans}$, $\nu_{C=C}^{s-trans}$, $\nu_{C=C}^{s-cis}$: de plus le rapport r de l'intensité $I_{C=O}$ de la bande $C=O$ sur l'intensité $I_{C=C}$ de la bande $C=C$ est de l'ordre de 10 pour la conformation *s-trans* et de 1 pour la conformation *s-cis**

Tous ces critères ne sont cependant pas toujours compatibles et diverses controverses existent lorsqu'il y a possibilité de confusion entre une forme *s-cis* et une forme non plane par exemple.^{13, 14} Pour tenter d'apporter quelques éléments nouveaux sur cette question, nous allons aborder l'étude d'une série d' α -énones de structures proches dont les modèles moléculaires font supposer qu'elles manifesteront une lente évolution entre des positions extrêmes. C'est le cas de 9 α -énones du type $R^1-C-C-R^2$ dont les substituants R^1 et R^2 augmentent de taille pas à pas. Les



substituants R^1 et R^2 ont pour structures: $R^1 = R^2 = Me$ (1); $R^1 = Et$, $R^2 = Me$ (2); $R^1 = i-Pr$, $R^2 = Me$ (3); $R^1 = néo-Pe$, $R^2 = t-Bu$ (4); $R^1 = t-Bu$, $R^2 = Me$ (5); $R^1 = t-Bu$, $R^2 = Et$ (6); $R^1 = t-Bu$, $R^2 = néo-Pe$ (7); $R^1 = t-Bu$, $R^2 = i-Pr$ (8); $R^1 = R^2 = t-Bu$ (9). Ces énones seront étudiées selon les trois techniques spectroscopiques que nous venons d'évoquer.

Spectroscopie d'absorption UV

Le Tableau 1 rassemble les résultats relatifs à la fréquence des maximums d'absorption de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des énones étudiées ici, ainsi que les valeurs de ϵ .

En ce qui concerne les valeurs de ϵ , nous remarquons que leur *variation est très importante*: un facteur de 4 environ. Elles diminuent très sensiblement lorsqu'aug-

TABLEAU 1. ABSORPTION UV (TRANSITION $\pi \rightarrow \pi^*$) DES α -ÉNONES $R^1COCR^2=CH_2$ DANS L'HEXANE

énone	ν_{max}	ϵ	Φ^a (degré)
1	46.710	10 500	180
2	46.530	9700	164
3	46.320	7600	148
4	45.975	6700	143
5	45.990 ^b	5250	135
6	45.810 ^b	4600	131
7	45.130 ^b	4700	132
8	45.770 ^b	4000	128
9	{ 47 780	2800	120 ^c
	{ 45.370	2400	

^a Valeur de l'angle dièdre π entre les deux systèmes Φ , déduite de la relation $v/\epsilon_0 = \cos^2\Phi$ en supposant que $90^\circ < \Phi < 180^\circ$. La conformation *s-trans* correspond à $\Phi = 180^\circ$ (Fig. 3)

^b Les spectres de ces composés présentent de plus un épaulement très peu marqué, dont la position, difficile à déterminer avec précision, est approximativement de $48.000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}$.

^c En prenant pour ϵ la valeur moyenne de 2550.

* Nous appelons I l'intensité mesurée ou apparente d'une bande, définie par $I = (1/c.l) \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu) d\nu$ où c est la concentration mesurée du soluté (en mole.l^{-1}) et l la longueur optique de la cuve; $A(\nu)$ est l'absorbance de l'échantillon à la fréquence ν . Dans le cas où le soluté est constitué de deux conformères par exemple, nous appelons i l'intensité spécifique définie par $i = I/x$, où x est la fraction molaire du conformère considéré.

mente l'encombrement des substituants, surtout pour les énones pour lesquelles $R^1 = t\text{-Bu}$, et atteignent un minimum lorsque $R^1 = R^2 = t\text{-Bu}$. Si la loi reliant l'angle dièdre Φ à la valeur de ε est toujours approximativement vérifiée, nous pouvons admettre que la torsion augmente dans l'ordre des énones 1, 2, 3, 4, 5, 7, 6, 8 et 9, comme l'indiquent les valeurs de Φ reportées dans le Tableau 1. Remarquons que ε n'est pas négligeable pour l'énone 9 alors que dans le cas du diène correspondant $t\text{-Bu}-\text{C}=\text{C}-t\text{-Bu}$, la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ disparaît presque complètement par



déconjugaison des deux systèmes π .¹⁵ Il est possible que la torsion soit plus grande dans ce dernier cas, mais il ne semble pas faire de doute que l'énone 9 soit cependant très éloignée d'une forme plane.

Nous ne discuterons pas ici du déplacement du maximum de la bande, mais nous insisterons seulement sur l'existence de 2 maximums, distants de 2410 cm^{-1} , dans le spectre de l'énone 9. On pourrait y voir l'apparition d'une seconde bande correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, supposée plus faible que l'autre, prévue par Allinger *et al.*⁷, et qui se manifesterait dans ce cas, à cause de l'affaiblissement de la bande observée généralement. Cette possibilité semble cependant en contradiction avec le fait que le spectre du même produit dans le trifluoro-2,2,2 éthanol ne présente plus qu'un maximum, ce qui laisse entendre qu'il s'agit plutôt d'une structure vibrationnelle disparaissant sous l'influence d'un solvant très associant.

Spectroscopie RMN

Le Tableau 2 donne les résultats relatifs aux seuls signaux des protons éthyléniques qui, selon les cas, donnent des massifs plus ou moins complexes, soit très séparés (énones 1, 2, 3, 4, 7 et 9) soit sensiblement confondus (énones 5, 6 et 8).

La grandeur $\Delta\nu$ (différence entre les fréquences de résonance des protons éthyléniques) a été considérée comme caractéristique de la conformation des α -énones: par un calcul fondé sur l'anisotropie magnétique du carbonyle, on peut évaluer à 9 Hz la valeur de $\Delta\nu$ pour les énones *s-trans* et à 38.5 Hz la même grandeur pour les énones *s-cis*.⁹ La courbe reliant $\Delta\nu$ aux valeurs intermédiaires de Φ a également été calculée point par point. Bien que les valeurs des composantes de l'anisotropie du carbonyle selon les axes de la molécule soient controversées,¹⁶ ce type de corrélation a été utilisé pour des attributions de conformations aux α -méthylidène cycloalcanones⁹ et aux α -énones du type $\text{MeCOCR}=\text{CH}_2$.¹⁷ Il semble cependant y avoir dans ce dernier cas une contradiction entre l'attribution par Arnaud *et al.*¹⁸ de la conformation *s-trans* à ces énones à partir d'une étude en spectroscopie IR et la variation importante de $\Delta\nu$ avec l'encombrement du substituant R^2 (Tableau 3). Il faut de plus remarquer que ce type de calcul doit être considéré avec beaucoup de suspicion. En effet son application¹¹ aux résultats relatifs à la méthyl-4 pentène-3 one-2 où les deux groupements méthyle en bout de chaîne ne résonent pas à la même fréquence ferait attribuer à cette énone la conformation *s-trans* alors qu'il est bien connu que la conformation *s-cis* est beaucoup plus probable.^{10, 18} Par contre, les résultats relatifs aux cétones vinyliques $R^1\text{COCH}=\text{CH}_2$ ¹⁹ montrent que la valeur de $\Delta\nu$ pour les protons en bout de chaîne croît entre la méthyl vinyl cétone de conformation *s-trans* prépondérante ($\Phi = 180^\circ$) et la *t*-butyl vinyl cétone de conformation *s-cis* ($\Phi = 0^\circ$). Il n'est donc pas question de prendre au pied de la lettre la relation

TABLEAU 2. FRÉQUENCES DE RÉSONANCE DES PROTONS ÉTHYLÉNIQUES DES α -ÉNONES $R^1\text{COCR}^2=\text{CH}_2^a$

énone	R ¹	R ²	nombre de massifs	ν (Hz)	$W\frac{1}{2}^b$	$\Delta\nu$ (Hz) ^c	$\Delta\delta$ (ppm) ^d
1	Me	Me	2	{ 344 354	{ 4,5 3	10	0,17
2	Et	Me	2	{ 339 351,5	{ 3,8 2,6	12,5	0,21
3	i-Pr	Me	2	{ 342 352	{ 4 3	10	0,17
4	néo-Pe	t-Bu	2	{ 333 334,7	{ 0,4 0,4	1,7	0,03
5	t-Bu	Me	1	321	3	<2	<0,03
6	t-Bu	Et	1	318	3	<2	<0,03
7	t-Bu	néo-Pe	2	{ 326 338,5	{ 3 2	12,5	0,21
8	t-Bu	i-Pr	1	315	3	<2	<0,03
9	t-Bu	t-Bu	2	{ 306 319	{ 0,8 0,6	13,5	0,22

^a Les fréquences (mesurées à 60 MHz) sont données par rapport au signal du TMS pris comme référence interne. Les composés sont dissous dans CCl_4 (concentration voisine de 20%).

^b Largeur à mi-hauteur de la bande.

^c Différence entre les fréquences des milieux des massifs de résonance. Cette grandeur n'est pas identique à la différence des fréquences de résonance des deux protons, mais en est une approximation raisonnable.

^d Équivalent de $\Delta\nu$ exprimé en ppm.

proposée entre $\Delta\nu$ et l'angle Φ entre le carbonyle et la double liaison qui a déjà été utilisée.⁹ Par ailleurs nos résultats ne permettent pas de connaître le signe de cette grandeur. On ne peut en effet attribuer avec certitude un signal à un proton déterminé (en trans du carbonyle par exemple) plutôt qu'à l'autre.

Si l'on admet cependant, d'après les résultats de la spectroscopie UV, que la torsion de la molécule augmente avec l'encombrement croissant de R^1 et de R^2 , on peut supposer que les valeurs de $\Delta\nu$ proches de 0 (pour les énones 4, 5, 6 et 8) correspondent aux torsions intermédiaires de la molécule (Φ de l'ordre de 135°). Relevons

TABLEAU 3. DIFFÉRENCES DES FRÉQUENCES DE RÉSONANCE DES PROTONS ÉTHYLÉNIQUES ET SPECTRES IR DES α -ÉNONES $\text{MeCOCR}^2=\text{CH}_2$

énone	R ²	Spectroscopie RMN		Spectroscopie IR ^c	
		$\Delta\nu^a$	$\Delta\nu^b$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
1	Me	10	7,8		
10	Et	14,5	10,3	1691	1634
11	i-Pr	16	14,5	1692	1630
12	t-Bu	5,5	6,6	1695	1628

^a Mesures faites dans les mêmes conditions que celles reportées dans le Tableau 2.

^b Voir réf 17.

^c Voir réf. 18: mesures faites en solution dans le cyclohexane.

au passage que ce dernier résultat suppose que la plus grande torsion de la molécule ne correspond pas à la valeur de $\Delta\nu$ la plus proche de 0, contrairement à ce que prétendent Faulk et Fry²¹ pour les α -étones du type $R^1COCHR^2=CR^3R^4$ où R^3 et R^4 sont des groupements alcoyles et non plus des hydrogènes.

Spectroscopie d'absorption IR

Les résultats sont exposés dans les Tableaux 4 et 5 pour la région du spectre comprise entre 1800 et 1500 cm^{-1} .

TABLEAU 4. FRÉQUENCES IR DES α -ÉTONES $R^1COCHR^2=CH_2$ DANS L'HEXANE^a

énone	$\nu_{C=O}^1$	$\nu_{C=O}^2$	$\nu_{C=C}$	ν^b	Δ^1^c	Δ^2^c
1	...	1689	1633	1725.5		36.5
2	1706	1688.5	1633	1724.5	18.5	36
3	1701	1684	1629	1721	20	37
4	1694	1673.5	1616	1716.5	22.5	43
5	1692	1676	1624	1713	21	37
6	1693	1678	1630	1710.5	17.5	32.5
7	1694.5	1676.5	1621	1710.5	16	34
8	1697	1681	1629	1709	12	28
9	...	1686.5	1623	1709	-	22.5

^a Les résultats exprimés dans ce tableau sont déduits de la séparation graphique des différentes bandes observées en composantes symétriques. Les fréquences sont exprimées en cm^{-1} , à environ 1 cm^{-1} près

^b Fréquence dans l'hexane calculée par une relation de topo-information pour les cétones saturées R^1COCHR^2Me correspondant aux α -étones.²⁵

^c Δ^1 et Δ^2 représentent respectivement les différences $\nu_{C=O}^1 - \nu_{C=O}^2$ et $\nu_{C=O}^1 - \nu_{C=C}$.

Le premier fait important est que la ou les bandes $\nu_{C=C}$ sont toujours très faibles par rapport aux bandes $\nu_{C=O}$. Nous pouvons en déduire que, dans tous les cas, la conformation *s-cis* ne représente qu'une très faible partie du total.¹² La bande $\nu_{C=C}^1$ semble ainsi correspondre à une conformation *s-trans*. Dans le cas des étones 1 et 2 uniquement, une très faible bande $\nu_{C=C}^2$ à faible fréquence laisse supposer la présence d'au maximum 4 à 5% de conformation *s-cis*, l'intensité spécifique $i_{C=C}^{s-cis}$ étant connue pour être proche de $i_{C=O}^{s-cis}$.¹²

Dans le cas des étones 2 à 8, il apparaît deux bandes d'élongation du carbonyle (Fig. 1). L'une, appelée $\nu_{C=O}^1$ dans le Tableau 4, croît en intensité dans l'ordre des étones 2, 3, 5 et 4 pour diminuer ensuite pour les étones 6, 7 et 8 et enfin s'annuler pour l'énone 9. Corrélativement, la deuxième bande, appelée $\nu_{C=O}^2$, diminue d'intensité dans l'ordre des étones 2, 3, 5 et 4 puis croît pour les étones 7, 6, 9 et 8. Il faut donc imaginer un équilibre entre deux conformères dont aucun n'est très proche de la forme *s-cis*, comme nous l'avons vu ci-dessus. Pour tenter d'identifier chacun de ces conformères, nous allons émettre deux hypothèses :

(a) Pour des substituants identiques, la fréquence $\nu_{C=O}$ croît lorsque l'angle Φ diminue de 180 à 90°. Nous savons que la fréquence $\nu_{C=O}$ pour la forme *s-cis* ($\Phi = 0^\circ$) est toujours supérieure de 21 à 24 cm^{-1} à la fréquence $\nu_{C=O}$ pour la forme *s-trans* ($\Phi = 180^\circ$), lorsqu'on observe les deux bandes.^{20, 21} On ne connaît cependant pas l'allure de la courbe reliant $\nu_{C=O}$ à Φ entre 0° et 180°, aussi ne peut-on pas prétendre que cette courbe soit monotone. Il n'est pas impossible en effet que pour des angles

Φ proches de 90° , la résonance n'aie plus d'influence sur la fréquence $\nu_{\text{C=O}}$, qui deviendrait alors sensiblement égale à ce qu'elle est pour les cétones saturées correspondantes. On peut voir dans le Tableau 4 que les fréquences $\nu_{\text{C=O}}^1$ et $\nu_{\text{C=O}}^2$ sont toujours inférieures à la valeur $\nu'_{\text{C=O}}$ des cétones saturées $\text{R}^1\text{COCH}(\text{R}^2)\text{Me}$. Le fait peut signifier que la résonance exerce son effet pour toutes les α -énones étudiées ici, ou que la correspondance entre cétones saturées et éthyléniques n'est pas parfaite. Il n'en reste pas moins que l'hypothèse de départ, qui ne concerne que la variation de Φ entre 180° et 90° , est raisonnable.

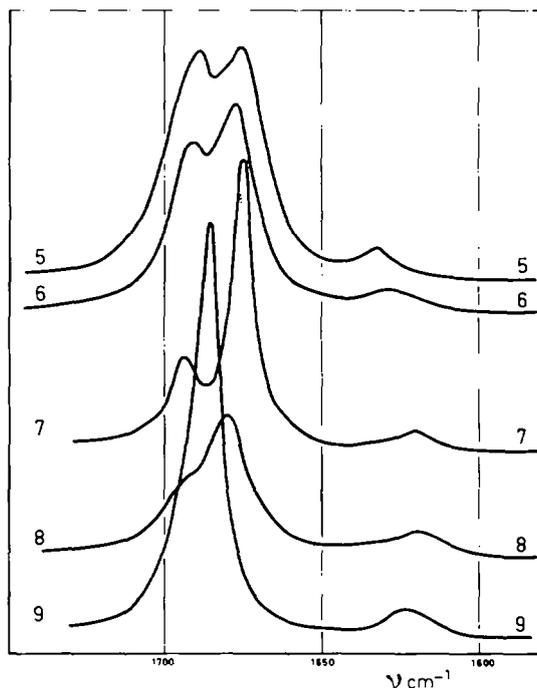


FIG 1. Evolution du spectre d'absorption IR des α -énones $\text{t-BuCOCR}^2=\text{CH}_2$ en fonction du substituant R^2 . Les numéros reportés pour les énonés correspondent à ceux des Tableaux. L'absorbance est en unités arbitraires.

(b) Pour une même conformation, $\nu_{\text{C=O}}$ décroît lorsqu'augmente l'encombrement des substituants fixés sur le carbonyle. Ceci a déjà été observé pour les conformations *s-cis* et *s-trans* quand le substituant R^1 varie (Me, Et, Pr, *i*-Bu, *i*-Pr et *t*-Bu).^{20, 21} On vérifie également le même phénomène pour les cétones saturées.²²

Nous allons enfin formuler une troisième hypothèse afin de prévoir la proportion de chaque conformère :

(c) Les intensités spécifiques des deux bandes C=O sont du même ordre de grandeur. Si on appelle i_1 l'intensité spécifique du premier conformère dont la fraction molaire est x ; i_2 celle du deuxième conformère dont la fraction molaire est $1 - x$. On peut alors écrire $I_1 = i_1x$ et $I_2 = i_2(1 - x)$ et on voit que si $i_1 = i_2$, la somme $I_1 + I_2$ est sensiblement constante. C'est ce que nous observons à l'erreur expérimentale près dans le Tableau 5, confirmant ainsi la justesse de cette hypothèse.

TABLEAU 5. INTENSITÉ DES BANDES IR DES α -ÉNONES $R^1\text{COCR}^2=\text{CH}_2$ DANS L'HEXANE^a

énone	$I_{\text{C}=\text{O}}^1$	$I_{\text{C}=\text{O}}^2$	$I_{\text{C}=\text{O}}^1 + I_{\text{C}=\text{O}}^2$	ρ^b	$I_{\text{C}=\text{C}}$
1	—	5200	5200	1	500
2	150	5250	5400	0,96	350
3	500	4050	4550	0,89	550
4	4500	1550	6050	0,26	350
5	2800	2600	5400	0,48	350
6	2000	3900	5900	0,66	400
7	750	3000	3750	0,80	250
8	550	4650	5200	0,90	550
9	—	4250	4250	1	500

^a Les résultats exprimés dans ce tableau sont déduits de la séparation graphique des différentes bandes observées en composantes symétriques. Les intensités sont exprimées en $10^3 \text{ cm} \cdot \text{mole}^{-1}$. L'erreur sur cette grandeur peut-être estimée à $\pm 20\%$ sur les bandes les plus intenses et peut atteindre $\pm 50\%$ sur les plus faibles, surtout lorsqu'elles sont proches de bandes importantes.

^b Représente le rapport $I_{\text{C}=\text{O}}^2 / (I_{\text{C}=\text{O}}^1 + I_{\text{C}=\text{O}}^2)$.

Pour les énones 2 à 5 nous observons que $\nu_{\text{C}=\text{O}}^1$ est supérieure à $\nu_{\text{C}=\text{O}}^2$ de $18 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$. L'hypothèse a nous conduit donc à admettre que le conformère C^1 correspondant à $\nu_{\text{C}=\text{O}}^1$ est moins plan que le conformère C^2 relatif à $\nu_{\text{C}=\text{O}}^2$. De plus, $\nu_{\text{C}=\text{O}}^2$ décroissant régulièrement lorsque R^1 augmente de taille, il est logique de supposer que C^2 est simplement la forme *s-trans* plane (b). La torsion du conformère C^1 est difficile à évaluer, mais elle doit être importante puisque la différence de fréquence entre $\nu_{\text{C}=\text{O}}^1$ et $\nu_{\text{C}=\text{O}}^2$ est grande par rapport à ce qu'elle est quand on passe de $\Phi = 180^\circ$ à $\Phi = 0^\circ$ (a). Enfin, le rapport $\rho = I_{\text{C}=\text{O}}^2 / (I_{\text{C}=\text{O}}^1 + I_{\text{C}=\text{O}}^2)$ diminue dans l'ordre des énones 2, 3, 5 et 4 et nous conduit à en déduire que l'importance du conformère C^1 augmente corrélativement de façon très importante dans le mélange.

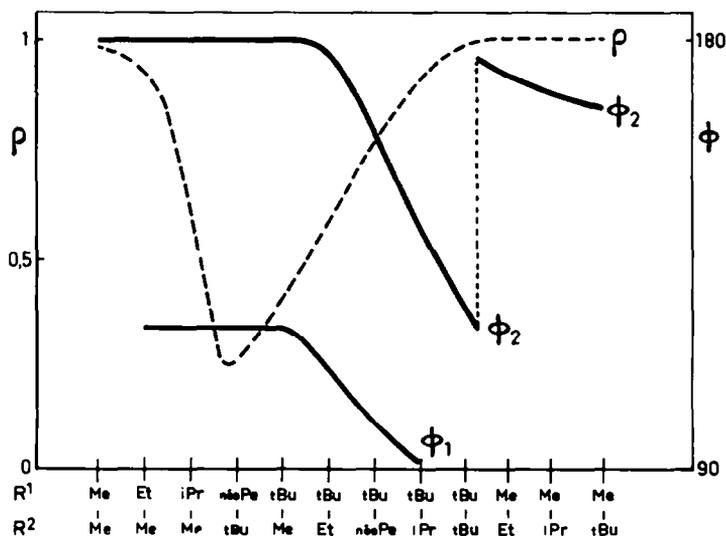


FIG 2. Evaluation approximative de l'angle dièdre Φ et de la fraction molaire ρ du conformère C^2 correspondant à $\nu_{\text{C}=\text{O}}^2$. Les courbes Φ_1 et Φ_2 correspondent aux valeurs de Φ pour les bandes $\nu_{\text{C}=\text{O}}^1$ et $\nu_{\text{C}=\text{O}}^2$ respectivement.

Pour les énones 6 à 9 on observe que $\nu_{\text{C}=\text{O}}^1$ et $\nu_{\text{C}=\text{O}}^2$ augmentent avec l'encombrement de R^2 . Si b est correcte, il faut donc supposer une torsion de plus en plus grande des conformères C^1 et C^2 , le conformère C^1 restant toujours plus tordu que C^2 (a). La proportion du conformère C^1 dans le mélange a tendance à diminuer avec l'encombrement de R^2 , si l'on applique c aux valeurs de ρ pour ces énones. En dernier lieu, pour l'énone 9, seul reste le conformère C^2 qui doit être le plus tordu de tous ces conformères.

L'application des mêmes hypothèses aux résultats relatifs aux α -énones $\text{MeCOCR}^2=\text{CH}_2$ ¹⁸ (Tableau 3) nous mène à proposer que la seule conformation existante est une conformation *s-trans* dont la torsion augmente sensiblement de $\text{R}^2 = \text{Et}$ à $\text{R}^2 = \text{t-Bu}$ puisque $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ augmente avec l'encombrement de R^2 (b).

La Fig. 2 résume les conclusions auxquelles nous arrivons par la spectroscopie IR, étant bien entendu que les valeurs de Φ et des fractions molaires des différentes conformations ne peuvent avoir qu'une valeur indicative.

DISCUSSION

L'ensemble des résultats relatifs aux spectroscopies UV, RMN et IR est d'inégale importance pour la mise en évidence de la torsion des molécules. Seules les spectroscopies UV et IR apportent des renseignements à la fois précis et compatibles. Nous avons vu en effet que la spectroscopie UV permet de classer les énones dans un ordre de torsion croissante (ordre de leur numérotation) qui est approximativement compatible avec les résultats de la spectroscopie IR. Dans la mesure cependant où il est impossible de connaître les valeurs de $\nu_{\pi \rightarrow \pi^*}$ et de $\epsilon_{\pi \rightarrow \pi^*}$ pour les différentes conformations, il est illusoire de rechercher un accord plus quantitatif.

Les résultats que nous allons discuter maintenant sont ceux qui sont reportés dans la Fig. 2. Considérons la représentation de Newman de nos α -énones (Fig. 3). La

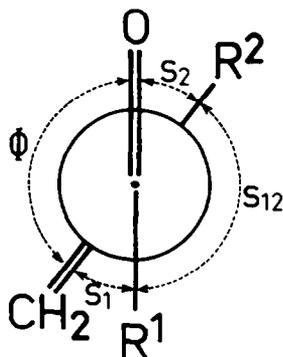
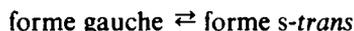


FIG 3. Interactions stériques entre les différents groupements de la molécule.

stabilité d'un conformère donné dépend de différents facteurs dont les effets sont opposés. Deux effets tendent à maintenir l'angle à une valeur de 180° : l'énergie de résonance $-E_R$ et l'énergie d'interaction $-S_{12}$ entre les groupements R^1 et R^2 . Par contre, les deux énergies d'interaction S_1 (entre R^1 et le groupement méthylénique) et S_2 (entre R^2 et le carbonyle) s'opposent à la conformation *s-trans*. Nous négligeons l'interaction stérique entre le carbonyle et le méthylène pour les conformations transoïdes. Une conformation sera stable lorsque la somme $-E_R + S_1 + S_2 - S_{12}$

sera minimale. Comme chacune de ces énergies varie avec l'angle Φ il est difficile d'analyser avec précision leur influence globale sur l'équilibre conformationnel. Du point de vue qualitatif cependant nous pouvons comprendre nos résultats à l'aide de ces quatre énergies d'interaction.

Pour les énones $R^1\text{COC}(\text{Me})=\text{CH}_2$ (1, 2, 3, 5), S_1 croît avec l'encombrement de R^1 ainsi que S_{12} alors que S_2 ne varie pas. L'énergie de résonance $-E_R$ est cependant suffisante pour maintenir une fraction importante de chacun de ces composés dans la conformation *s-trans*. Cette fraction diminue cependant avec l'encombrement de R^1 et on peut calculer (Tableau 6) les valeurs de la constante K et de l'énergie libre ΔG de l'équilibre



en supposant que la forme gauche corresponde toujours à la même valeur de Φ . On peut remarquer qu'il existe une relation sensiblement linéaire entre ΔG et les constantes stériques E_s^c des groupements R^1 , montrant bien que l'interaction S_1 est très importante dans ce cas.

TABLEAU 6. CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DE L'ÉQUILIBRE CONFORMATIONNEL DES α -ÉNONES $R^1\text{COCR}^2=\text{CH}_2^a$

énone	R^1	R^2	K	ΔG^b	$E_s^c(R^1)^d$
1	Me	Me	$> 100^d$	< -2.7	0
2	Et	Me	29	-2.1	-0.38
3	i-Pr	Me	8.1	-1.3	-1.09
4	néo-Pe	t-Bu	0.35	0.65	
5	t-Bu	Me	0.93	0.05	-2.46
6	t-Bu	Et	1.95	-0.4	
7	t-Bu	néo-Pr	4.0	-0.9	
8	t-Bu	i-Pr	8.5	-1.3	
9	t-Bu	t-Bu	> 100	< -2.7	

^a La température dans la cellule IR est d'environ 40°.

^b En kcal.mole⁻¹.

^c Paramètres stériques²⁶ des groupements R^1 .

^d Il est pratiquement impossible de distinguer moins de 1% d'une conformation.

Pour les énones 6-9 où R^2 augmente de taille, alors que $R^1 = \text{t-Bu}$, les énergies d'interaction S_1 et S_2 conjuguent leurs effets pour éloigner la molécule de la conformation *s-trans*. Mais, en même temps que S_1 et S_2 , S_{12} augmente, et plus rapidement que les deux premières énergies, puisque les groupements interagissants sont simultanément plus volumineux. Il est donc normal que la proportion de la forme la moins tordue augmente très rapidement avec l'encombrement de R^2 . Les valeurs de K et de ΔG apparaissent dans le Tableau 6.

CONCLUSION

Il est clair que chacune des méthodes spectroscopiques utilisées ici apporte une contribution très variable à l'analyse conformationnelle des énones. La spectroscopie UV donne une image moyenne de l'équilibre conformationnel. En effet, sauf dans le cas de l'énone $\text{t-BuCOC}(\text{t-Bu})=\text{CH}_2$ pour laquelle une explication particulière semble s'imposer, on ne détecte jamais qu'une seule bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$,

même lorsque d'autres méthodes permettent de supposer l'existence de deux conformères en proportions notables. Dans ces conditions, seules les valeurs des coefficients d'absorption moléculaire permettent de calculer l'angle moyen Φ , et l'appréhension du nombre et de la nature des différentes conformations est impossible. Il en est sensiblement de même pour la spectroscopie RMN où, à température ordinaire au moins, les vitesses d'échange entre deux formes doivent être assez grandes pour que l'on n'observe que le phénomène moyen. Cependant l'intérêt des informations apportées par cette technique est limité par l'absence d'explication théorique satisfaisante de l'influence de l'anisotropie magnétique du carbonyle sur la fréquence de résonance des protons en fonction de la torsion de la molécule. Enfin, la spectroscopie IR apporte les renseignements les plus nombreux et les plus précis, dans la mesure où chaque conformère conduit à des vibrations d'élongation du carbonyle de fréquences sensiblement différentes. Comme, de plus, les intensités spécifiques des différentes formes sont du même ordre de grandeur, il est possible d'évaluer grossièrement par cette méthode les proportions de chaque conformation d'un composé donné.

C'est ainsi que l'étude des α -énonés du type $R^1COCR^2=CH_2$ dont les substituants R^1 et R^2 sont d'encombrement variable permet de mettre en évidence la torsion de ces molécules par rapport à la forme *s-trans*, sans que l'on atteigne jamais une conformation *s-cis*.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres UV sont mesurés sur appareil Cary modèle 15 avec des cellules de 1 mm de longueur optique. Les solutions des énonés dans l'hexane sont de concentrations approximatives $5 \cdot 10^{-4}$ mole.l⁻¹. La précision sur la fréquence est d'environ ± 50 cm⁻¹ et sur le coefficient ϵ d'environ $\pm 3\%$.

Les spectres RMN ont été effectués sur un appareil Varian modèle DP 60, fonctionnant à 60 MHz. Les composés sont étudiés en solution de concentration environ 20% dans CCl₄, avec le TMS en référence interne. La position des pics est mesurée par la méthode de la bande latérale avec une précision de l'ordre de ± 0.3 Hz.

Les spectres IR sont mesurés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 225, par différence entre le spectre de la solution et celui du solvant. Les composés sont dissous à des concentrations proches de $3 \cdot 10^{-2}$ mole.l⁻¹ dans l'hexane. Les cuves ont des fenêtres de KBr et la longueur optique est de 1 mm. Les intensités sont évaluées par la méthode des trapèzes.

Tous les produits sont purifiés soigneusement par CPG. Leur pureté, vérifiée sur un appareil Aérograph Hy-Fi, est toujours supérieure à 99%, et le plus souvent supérieure à 99.5%.

On précise ci-dessous la position des pics de résonance RMN des protons, sauf pour les protons éthyléniques pour lesquels les résultats ont déjà été reportés dans le Tableau 2.

Méthyl-3 butène-3 one-2 (1). On prépare le β -cétol correspondant par réaction d'aldolisation basique en milieu aqueux²³ entre la butanone-2 et le formol. La deshydratation se fait par simple distillation. RMN: 3H (massif complexe: 1.82 ppm); 3H (singulet: 2.25 ppm).

Méthyl-2 pentène-1 one-3 (2). Même méthode de préparation. Le β -cétol est deshydraté en présence d'acide oxalique dans C₆H₆, dans un appareil de Dean et Stark. RMN: 3H (triplet: 1.07 ppm); 3H (massif complexe: 1.80 ppm); 2H (quadruplet: 2.41 ppm).

Diméthyl-2,4 pentène-1 one-3 (3). Bromation ménagée de la diméthyl-2,4 pentanone-3. Débromhydratation de la cétone monobromée par reflux dans la pyridine anhydre. RMN: 6H (doublet: 1.02 ppm); 3H (massif complexe: 1.77 ppm); 1H (quintuplet: ~ 2.4 ppm).

Tertiobutyl-2 diméthyl-5,5 hexène-1 one-3 (4). Synthèse du β -cétol par aldolisation basique: tétraméthyl-2,2,6,6 hexanone-4 (0.3 mole) et paraformaldéhyde sec (0.9 mole) à reflux 15 h dans 150 ml de THF et 5% d'excès de KOH 1N dans l'isopropanol. Deshydratation sans solvant sur acide paratoluène sulfonique. RMN: 9H (singulet: 1.00 ppm); 9H (singulet: 1.15 ppm); 2H (singulet: 2.45 ppm).

Triméthyl-2,4,4 pentène-1 one-3 (5). Synthèse du β -cétol correspondant par aldolisation basique: diméthyl-2,2 pentanone-3 (0.1 mole) et paraformaldéhyde sec (0.3 mole) à reflux 7h30 dans 50 ml de THF et 5%

d'excès de KOH 1N dans l'isopropanol. Deshydratation du cétole pur sur acide paratoluène sulfonique. RMN: 9H (singulet: 1,21 ppm); 3H (massif complexe: ~ 1,85 ppm).

Ethyl-2 diméthyl-4,4 pentène-1 one-3 (6). Même méthode que pour l'énone 4, mais en partant de la diméthyl-2,2 hexanone-3. RMN: 3H (triplet: 1,01 ppm); 9H (singulet: 1,21 ppm); 2H (quadruplet: 2,23 ppm).

Néopentyl-2 diméthyl-4,4 pentène-1 one-3 (7). Bromation de la tétraméthyl-2,2,6,6 heptanone-3. Addition dans l'éther du paraformaldéhyde sur le magnésien de cette cétone bromée. Passage au tosylate du β -cétole par réaction sur TsOCl dans la pyridine. Elimination de TsOH par reflux (3h) du tosylate dans un excès (environ 3 fois) de t-BuOK dans le t-BuOH. RMN: 9H (singulet: 0,83 ppm); 9H (singulet: 1,23 ppm); 2H (singulet: 2,28 ppm).

Isopropyl-2 diméthyl-4,4 pentène-1 one-3 (8). Même méthode que pour l'énone 5 mais en partant de la triméthyl-2,2,5 hexanone-3. RMN: 6H (doublet: 1 ppm); 9H (singulet: 1,20 ppm); 1H (quintuplet: 2,55 ppm).

Tertiobutyl-2 diméthyl-4,4 pentène-1 one-3 (9). Même méthode que pour l'énone 4 mais en partant de la tétraméthyl-2,2,5,5 hexanone-3. RMN: 9H (singulet: 1,15 ppm); 9H (singulet: 1,22 ppm).

Cétones saturées de départ. Toutes ces cétones, sauf celles qui sont commerciales (butanone-2, pentanone-3, diméthyl-2,4 pentanone-3), ont été préparées par condensation entre magnésien d'alcoyle et chlorure d'acide en présence de chlorure cuivreux.²⁴

REFERENCES

- ¹ R. B. Turner et D. M. Voitle, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1403 (1951)
- ² E. A. Braude et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.* 3766 (1955)
- ³ E. A. Braude et E. S. Waight, *Progress in Stereochemistry*, W. Klyne éditeur, Academic Press, New York (1954)
- ⁴ N. Q. Chako, *J. Chem. Phys.* **2**, 644 (1934)
- ⁵ R. S. Mulliken, *Ibid.* **7**, 14 (1939)
- ⁶ L. Pauling, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* **3**, 203 (1939)
- ⁷ N. L. Allinger, T. W. Stuart et J. C. Tai, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2809 (1968)
- ⁸ H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1853 (1962)
- ⁹ R. Kaiser et D. L. Hooper, *Mol. Phys.* **8**, 403 (1964); G. Klose, *Ibid.* **6**, 585 (1963)
- ¹⁰ J. E. Baldwin, *J. Org. Chem.* **30**, 2423 (1965)
- ¹¹ D. L. Hooper et R. Kaiser, *Can. J. Chem.* **43**, 2363 (1965)
- ¹² R. Mecke et K. Noack, *Chem. Ber.* **93**, 210 (1960)
- ¹³ F. H. Cottee, B. P. Straugham, C. J. Timmons, W. F. Forbes et R. Shilton, *J. Chem. Soc. (B)*, 1146, (1967)
- ¹⁴ J. K. Groves et N. Jones, *Tetrahedron* **25**, 223 (1969)
- ¹⁵ H. Wynberg et A. Groot, *Tetrahedron Letters* 1083 (1963)
- ¹⁶ J. W. ApSimon, W. G. Craig, P. V. Demarco, D. W. Mathieson, A. K. G. Nasser, L. Saunders et W. B. Whalley, *Chem. Comm.* 754 (1966)
- ¹⁷ R. Barlet, J. L. Pierre et P. Arnaud, *C.R. Acad. Sci. (C)*, **262**, 855 (1966)
- ¹⁸ R. Barlet, M. Montagné et P. Arnaud, *Spectrochim. Acta* 1081 (1968)
- ¹⁹ J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 704 (1965)
- ²⁰ D. D. Faulk et A. Fry, *J. Org. Chem.* **35**, 364 (1970)
- ²¹ A. Bienvenue (à paraître)
- ²² J. E. Dubois, A. Massat et P. Guillaume, *J. Chim. Phys.* **65**, 729 (1968)
- ²³ J. Colonge et L. Cumet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 838 (1947)
- ²⁴ J. E. Dubois, M. Chastrette et C. Letoquart, *C.R. Acad. Sci.* **264**, 1124 (1967)
J. E. Dubois, B. Leheup, F. Hennequin et P. Bauer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1150 (1967)
J. E. Dubois, M. Boussu et C. Lion, *Tetrahedron Letters* 829 (1971)
- ²⁵ A. Massat et J. E. Dubois, *J. Mol. Struct.* **4**, 385 (1969)
- ²⁶ C. K. Hancock, E. A. Meyers et B. J. Yagers, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4211 (1961)