

ANALYSE STRUCTURALE DES HALOGENOPROPANONES

CATHERINE MAURY, ALAIN BONNIOL, JEAN-PIERRE LERE-PORTE et JEAN PETRISSANS

Laboratoire de Chimie Générale, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier-Cédex (France)

(Reçu le 10 novembre 1986)

ABSTRACT

Methylene bending mode analysis (1400–1500 cm^{-1} region) and dipole moment determinations are carried out in the dissolved state (solvent CCl_4) for fluoropropanone (I) and 1,3-difluoropropanone (II).

The results are consistent with the existence of two conformations, “*cis*” and “*trans*”, for (I) and one conformation “*cis-trans*” for (II).

Theoretical evaluations of conformer stabilities by the PCILO method and Onsager formalism are in reasonable agreement with these experimental results.

RESUMÉ

L'étude conjointe des vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ et de la polarité des molécules révèle qu'à l'état dissous (solvant CCl_4) la fluoropropanone existe sous des formes “*cis*” et “*trans*” tandis que la difluoro-1,3-propanone se présente exclusivement sous une conformation “*cis-trans*”.

Le calcul des énergies moléculaires pour l'état gazeux (méthode PCILO) et des effets de solvant pour l'état dissous (formalisme d'Onsager) conduit à des résultats compatibles avec les données expérimentales précitées.

INTRODUCTION

Des travaux antérieurs portant sur les halogénures de phénacycle ont révélé l'existence d'une corrélation entre la fréquence de la vibration de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$ du groupe méthylène et l'orientation spatiale de la liaison $\text{C}=\text{O}$ [1, 2].

Dans ce mémoire, nous nous proposons de montrer que le vibreur $\delta(\text{CH}_2)$ constitue un auxiliaire approprié à l'étude conformationnelle des halogénopropanones et que les informations recueillies dans le cadre de cette analyse sont compatibles avec les résultats d'une étude théorique des molécules effectuée par la méthode PCILO. En vue de faciliter la présentation de ce travail, il nous a paru opportun d'effectuer une mise au point préalable sur les données spectroscopiques afférentes aux halogénures de phénacycle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Origine des composés**Chloro et bromopropanones*

Les chloro et bromopropanones sont des produits commerciaux (Merck) purifiés par chromatographie en phase gazeuse (colonne carbowax).

Fluoropropanone

La fluoropropanone a été préparée en faisant agir du fluorure de potassium dissous dans le diéthylène glycol sur la chloropropanone. Après distillation, le produit est purifié par chromatographie en phase gazeuse sur colonne XF 1150.

Chloro et bromopropanones d_3

Les chloro et bromopropanones d_3 ont été respectivement préparées par action du diazométhane dissous dans l'éther anhydre sur les chlorure et bromure d'acétyle d_3 . Après attaque de la diazocétone formée par l'acide chlorhydrique, les cétones halogénées sont extraites du milieu réactionnel par distillation et purifiées par chromatographie en phase gazeuse (colonne carbowax). RMN: pas de signal caractéristique du groupe méthyle; IR: disparition de la bande intense à 1358 cm^{-1} associée à la vibration $\delta_s(\text{CH}_3)$.

Difluoropropanone

La difluoropropanone a été préparée suivant les indications de Bergman et Cohen [33]: oxydation par le bichromate de sodium du difluoro-1,3 propanol en milieu sulfurique. Le produit extrait du milieu réactionnel est purifié par chromatographie en phase gazeuse (colonne XF 1150).

*Résultats des mesures de moments dipolaires**Fluoropropanone (solvant C_6H_{12} , $T = 25^\circ\text{C}$)*

$\alpha = 3,34$; $\beta = -0,18$; $P_2^\infty = 84,45\text{ cm}^3$; $\text{RM}_D = 15,9\text{ cm}^3$; $\mu = 1,83\text{ D}$.

Difluoro-1,3 propanone (solvant C_6H_6 , $T = 25^\circ\text{C}$)

$\alpha = 7,46$; $\beta = -0,33$; $P_2^\infty = 154,20\text{ cm}^3$; $\text{RM}_D = 15,66\text{ cm}^3$; $\mu = 2,59\text{ D}$.

*Conditions expérimentales**Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 521. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$. Les solutions ont été examinées sous des épaisseurs comprises entre 0.5 et 2 mm. Les solvants utilisés ont été préalablement desséchés sur hydrure de calcium ou tamis moléculaires. Les composés à l'état solide ont été étudiés suivant les

techniques habituelles: cristaux dispersés dans le bromure de potassium ou films cristallins obtenus par refroidissement lent des liquides.

Chromatographie en phase vapeur

Nous avons utilisé un chromatographe préparatif de marque Varian Aérogaph, modèle autoprep 705.

Dipôlemétrie

Les moments dipolaires ont été calculés par la formule de Debye, les polarisations moléculaires étant évaluées par la méthode d'Halverstadt et Kumler. La réfraction molaire (RM_D) des composés a été calculée par additivité des réfractions de liaison.

Les constantes diélectriques des solutions ont été mesurées à l'aide d'un dipolmètre de type W.T.W.

REMARQUES PRÉLIMINAIRES SUR LA CORRÉLATION "FRÉQUENCE $\delta(\text{CH}_2)$ — STRUCTURE DES DÉRIVÉS CARBONYLÉS"

Si l'on excepte le cas du fluorure de phénacyle qui se présente sous des conformations *cis* et *trans* [1], à l'état dissous les halogéno-phénacyles existent sous des formes *cis* et *gauche* [3-5] et nos précédentes déterminations [1] ont permis d'établir que les fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ de ces conformères sont nettement différenciées. En vue de préciser l'influence du groupe carbonyle sur les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$, nous avons évalué l'écart

$$\Delta|\delta(\text{CH}_2)_2| = \delta(\text{CH}_2)_{\text{réf}} - \delta(\text{CH}_2)_\theta$$

entre les fréquences $\delta(\text{CH}_2)_{\text{réf}}$ associées au méthylène en 2 des dérivés halogénés du phényl-éthane [6] et les fréquences $\delta(\text{CH}_2)_\theta$ des halogénures de phénacyle correspondants. L'examen du Tableau 1 permet de constater que les fréquences $\delta(\text{CH}_2)_\theta$ sont systématiquement plus faibles que celles des phényl-1 halogéno-2 éthanes et dans ces conditions, il est possible de considérer que l'écart $\Delta|\delta(\text{CH}_2)|$ constitue une mesure de l'influence dépressive du groupe carbonyle sur la fréquence $\delta(\text{CH}_2)$ du méthylène voisin. Il est de: $7 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ pour un conformère *gauche* ($\theta = 90^\circ$)* et $36 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ pour des conformères *cis* et *trans***.

La logique de notre raisonnement nous amène par ailleurs à conclure à la similitude des angles de torsion OCCX des conformères *gauche* d'une part et des conformères *cis* d'autre part.

*Cette valeur de l'angle θ , déduite de l'étude cristallographique de l'iodure de phénacyle [2] diffère de celle que nous avons adoptée a priori (120°) dans le précédent mémoire [1].

**L'effet dépressif mis en évidence pour le conformère *trans* ($\theta = 180^\circ$) est à rapprocher des observations effectuées sur les cyclanones [24] et les stéroïdes [25], molécules où la liaison C=O se trouve également dirigée suivant la bissectrice intérieure des groupes méthylène adjacents. Dans ces molécules, l'effet dépressif du dipôle C=O est comparable à celui que l'on observe pour une conformation *trans*.

TABLEAU 1

Halogénures de phénacyle et halogéno-1 propanones (solvant CCl_4): comparaison des fréquences $\delta(\text{CH}_2)$

Composés	$\phi\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{X}$	$\phi\text{-CO-CH}_2\text{X}$		$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{X}$	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{X}$	
	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ref.}}$ [6]	Conformère <i>gauche</i> ($\theta \cong 90^\circ$)	Conformères <i>cis</i> et <i>trans</i> ($\theta = 0^\circ$ et 180°)	$\delta(\text{CH}_2)_{\text{ref.}}$ [27]	Conformère <i>gauche</i>	Conformère <i>cis</i> et <i>trans</i>
X						
F	1473	(1468) ^a ← 30 → 1438		1476	(1463) ^b 1432	
Cl	1441	1432 ← 29 → 1403		1443	1417 ^c ← 16 → 1401 ^c	
Br	1432	1427 ← 31 → 1396		1436	1412 ^c ← 18 → 1394 ^c	
I	1424	1418 ← 30 → (1388) ^a		1424	1413 ^d ← 29 → 1384	
$\Delta\delta(\text{CH}_2)$		← 30 ± 1 →			← 42 ± 2 →	
	← 7 ± 2 →	← 36 ± 2 →				

^aNon observée; fréquence calculée en tenant compte de l'écart moyen (30 cm^{-1}) observé entre les fréquences des isomères *cis* et *gauche* des chlorure et bromure de phénacyle.

^bNon observée; fréquence calculée pour un conformère *gauche* analogue à celui du dérivé iodé ($\theta = 90^\circ$). ^cFréquence $\delta(\text{CH}_2)$ de $\text{CD}_3\text{-CO-CH}_2\text{X}$. ^dAbsorption résultant de la superposition des bandes associées aux vibrations $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta_a(\text{CH}_3)$ et $\delta'_s(\text{CH}_3)$.

ANALYSE EXPÉRIMENTALE DES SPECTRES DES HALOGÉNOPROPANONES — MISE EN ÉVIDENCE DES ÉQUILIBRES CONFORMATIONNELS

Chloro, bromo et iodopropanones

Les chloro, bromo et iodopropanones ont fait l'objet de nombreuses études par différentes techniques physico-chimiques: résonance magnétique nucléaire [7–10], polarographie [11], dipolemétrie [12–15], spectrométries infrarouge [3, 16–22] et de micro-ondes [23]. De l'ensemble de ces travaux, il ressort qu'à l'état dissous les trois molécules se présentent sous des conformations *cis* et *gauche* qui se caractérisent par une valeur de l'angle dièdre θ entre les liaisons C=O et C–X voisine de 0° dans le premier cas et comprise entre 120 et 150° dans le second cas.

En vue d'identifier les bandes d'absorption associées aux vibrations de déformation des groupes méthyle et méthylène qui se situent dans le même domaine de fréquences, nous avons affectué une étude comparative des spectres infrarouges des monohalogéno-1 propanones d_0 et d_3 . L'examen des données expérimentales rassemblées dans le Tableau 2 permet de constater que les spectres des trois composés comportent deux bandes d'absorption caractéristiques des vibrations de déformation du groupe méthylène. Par analogie avec l'attribution proposée pour les halogénures de phénacyle (Tableau 1) nous faisons correspondre l'absorption de plus haute fréquence au conformère *gauche* et celle de plus basse fréquence au conformère *cis*. En outre, la comparaison des spectres des cétones d_3 (Tableau 2) examinées à l'état solide et dissous conduit à admettre la présence exclusive du conformère

TABLEAU 2

Halogéno-1 propanones: attribution des fréquences relevées dans les spectres d'absorption infrarouge entre 1350 et 1500 cm^{-1}

Composés	Etat physique	Fréquences $\delta(\text{CH}_3)$		Fréquences $\delta(\text{CH}_2)$	
		$\delta_a + \delta'_s$	δ_s	<i>cis</i>	<i>gauche</i>
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{F}$	Diss. CCl_4	1416 (46)	1358 (119)	1432 ^b (58)	—
	Cristal	1380	1356	1428	—
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$	Diss. CCl_4	1414 ^c (35)	1359 (93)	1402 (39)	1414 ^c (35)
	Cristal	1421	1353	1395	—
$\text{CD}_3\text{—CO—CH}_2\text{Cl}$	Diss. CCl_4	—	—	1401 (23)	1417 (ép) ^d
	Cristal	—	—	1394	—
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{Br}$	Diss. CCl_4	1414 ^c (37)	1359 (94)	1393 (29)	1414 ^c (37)
	Cristal	1419	1353	1385	—
$\text{CD}_3\text{—CO—CH}_2\text{Br}$	Diss. CCl_4	—	—	1394 (14)	1412 (17)
	Cristal	—	—	1398	—
$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{I}$	Liquide [8]	1413 ^c	1358	1384	1413 ^c
$\text{CF}_3\text{—CO—CH}_3$	Diss. CCl_4	1420 (40)	1366 (22)	—	—

^aLes chiffres entre parenthèses représentent les coefficients d'extinction molaire apparents en $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. ^bBande attribuée aux vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ des conformères *cis* et *trans*. ^cBande attribuée 2 fois. ^dép: épaulement.

cis pour l'état solide, résultat qui est en bon accord avec les conclusions formulées par d'autres auteurs [16, 17, 20].

Dans le but de comparer les structures des conformères des trois halogéno-propanones, nous avons, comme pour les halogénures de phénacyle, calculé l'écart $\Delta|\delta(\text{CH}_2)|$ entre les fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ des groupes CH_2X des halogéno-1 propanes (composés de référence) et des monohalogénopropanones correspondantes.

L'examen du Tableau 1 permet de constater que les valeurs ainsi déterminées sont identiques pour les conformères *cis* des trois halogénopropanones (+42 cm^{-1}). On peut donc légitimement supposer que l'angle dièdre des liaisons C=O et C—X est sensiblement identique dans les trois composés. Comme nous venons de l'indiquer, on admet qu'il est voisin de 0°.

L'écart entre les fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ des conformères *cis* et *gauche* qui est de 30 cm^{-1} pour les halogénures de phénacyle, conserve la même valeur dans le cas de l'iodopropanone mais décroît notablement pour les chloro et bromo propanones ($17 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$). Il semble donc que l'angle des liaisons C=O et C—X, voisin de 90° dans le cas du dérivé iodé [2], augmente de façon appréciable pour les deux autres cétones halogénées*.

*Le nombre limité de déterminations effectuées sur les halogénures de phénacyle ne nous permet pas de tracer la courbe $\Delta|\delta(\text{CH}_2)| = f(\theta)$ entre 90° et 180°. Dans l'hypothèse d'une variation linéaire des fréquence $\delta(\text{CH}_2)$, la valeur de l'angle θ serait de l'ordre de 135°. Tanabe et Saeki [21] l'ont estimé à 150° pour le dérivé chloré.

Fluoropropanone

Les travaux antérieurs ont porté essentiellement sur la fluoropropanone à l'état liquide et gazeux. Des mesures effectuées dans le domaine des micro-ondes donnent à penser qu'à l'état gazeux, la molécule se présente sous une conformation *trans* [23]. En revanche, l'ensemble des données afférentes au composé à l'état liquide conduisent à admettre l'existence d'un équilibre entre des formes *cis* et *gauche* [17, 18, 26].

L'examen du spectre infrarouge du composé dissous dans des solvants non polaires (CCl₄, CS₂) révèle également la présence de deux conformères: on observe, comme pour l'état liquide plusieurs doublets d'origine conformationnelle et notamment deux absorptions $\nu(\text{C=O})$ à 1735 et 1750 cm⁻¹.

Dans le domaine 1400–1500 cm⁻¹, on attend donc, outre les absorptions caractéristiques des vibrations de déformation des groupes méthyle, des bandes $\delta(\text{CH}_2)$ caractéristiques des différents conformères.

Les résultats obtenus pour les autres halogénopropanones (Tableau 1) conduisent alors à prévoir:

une bande d'absorption à: $1476 - 42 = 1434 \text{ cm}^{-1}$ pour des conformères *cis* et *trans*;

une bande d'absorption à $1476 - 11 = 1465 \text{ cm}^{-1}$ pour un conformère *gauche* analogue à celui du dérivé iodé ($\theta \cong 90^\circ$).

Le spectre du composé présente deux absorptions à 1358 cm⁻¹ et 1416 cm⁻¹ que nous associons aux vibrations de déformation du groupe méthyle*. On observe par ailleurs une bande à 1432 cm⁻¹ qui en l'absence de tout autre absorption attribuable aux groupes méthylène dénote d'après nos prévisions l'existence d'un équilibre entre des conformères *cis* et *trans*.

La proportion de conformère *trans* déduite de la mesure du moment dipolaire du composé dissous dans C₆H₁₂ (1.83 D) et des moments des formes *cis* ($\mu = 3,77 \text{ D}$) et *trans* ($\mu = 0,82 \text{ D}$)** évalués par la méthode PCILO est de 79%. Notons que le rapport des densités optiques déterminé pour les bandes associées aux vibrations $\nu(\text{C=O})$, soit: $d_t/d_c = 7$ (solvant CCl₄)***, laisse également supposer que le conformère *trans* est prépondérant.

Difluoro-1,3 propanone

Le spectre de micro-ondes du composé gazeux a été interprété dans l'hypothèse d'un équilibre entre un conformère *cis-trans* peu abondant (environ 20%) et un second conformère non identifié bien que prépondérant [28].

*Le spectre de la trifluoro-1,1,1 propanone comporte également deux bandes à 1366 et 1420 cm⁻¹ caractéristiques des vibrations de déformation du groupe méthyle.

**A l'état gazeux le composé existe sous une conformation *trans* et le moment dipolaire déterminé par spectroscopie de micro-ondes et de 1,18 D [23].

***Rapport déterminé après résolution numérique du massif $\nu(\text{C=O})$.

En revanche, des déterminations effectuées par spectrométrie infrarouge [29, 30] amènent à conclure à l'existence d'un conformère *gauche-gauche* pour l'état gazeux et de conformères *cis-gauche* et *gauche-gauche* (l'éventualité d'un troisième conformère n'étant pas exclue) pour l'état liquide.

Le spectre du composé dissous dans CCl_4 présente entre 1400 et 1500 cm^{-1} un massif d'absorption centré vers 1432 cm^{-1} , apparemment formé de deux bandes distantes de 5 cm^{-1} que les données ci-dessus relatives au dérivé monofluoré nous conduisent à associer aux vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ d'un conformère ou d'un mélange de conformères possédant des liaisons C-F en position *cis* et *trans* (*cis-cis*, *cis-trans* et *trans-trans*). En fait, l'existence d'une seule bande $\nu(\text{C=O})^*$ à 1758 cm^{-1} et la valeur expérimentale du moment dipolaire de la molécule à 25°C ($\mu = 2,59\text{ D}$ dans C_6H_6), assez proche du moment calculé par la méthode PCILO pour un conformère *cis-trans* ($\mu = 2,31\text{ D}$), nous permettent de conclure à l'existence exclusive de ce dernier conformère**.

ETUDE THÉORIQUE

Les données théoriques relatives aux monofluoro, monochloro et difluoro-1,3 propanones ont été obtenues par la méthode PCILO.

Monofluoro et monochloropropanones

Les énergies moléculaires des fluoro et chloro propanones ont été calculées pour différentes valeurs de l'angle de torsion ϕ (Fig. 1) assujetti à varier entre 0 et 180° par pas de 5° (Tableau 3). Pour chacune de ces valeurs, nous avons procédé à une optimisation de l'énergie totale par rapport aux autres paramètres géométriques des molécules (Tableau 4).

L'examen des courbes représentant les variations de ces énergies en fonction de l'angle ϕ (Fig. 1) révèle dans les deux cas l'existence de deux conformations énergétiquement privilégiées: des conformations *cis* ($\phi = 0$) et *gauche* ($\phi = 120^\circ$) pour le dérivé chloré, des conformations *cis* et *trans* ($\phi = 180^\circ$) pour le dérivé fluoré. Toutefois, les différences d'énergie entre isomères calculées théoriquement (F: $2,9\text{ kcal mol}^{-1}$ et Cl: $0,3\text{ kcal mol}^{-1}$) amènent à prévoir l'existence d'un seul conformère (conformère *trans*) dans le premier cas et des deux conformères dans le second cas, données qui sont en bon

*En raison du dédoublement de la vibration $\nu(\text{C=O})$ de la propanone et de ses dérivés monohalogénés par résonance de Fermi [21, 31], il paraît hasardeux d'établir une relation entre la position de la bande $\nu(\text{C=O})$ et la conformation de la molécule.

**Les moments calculés pour les conformères *trans-trans* et *cis-cis* sont respectivement de $0,95\text{ D}$ et $4,29\text{ D}$.

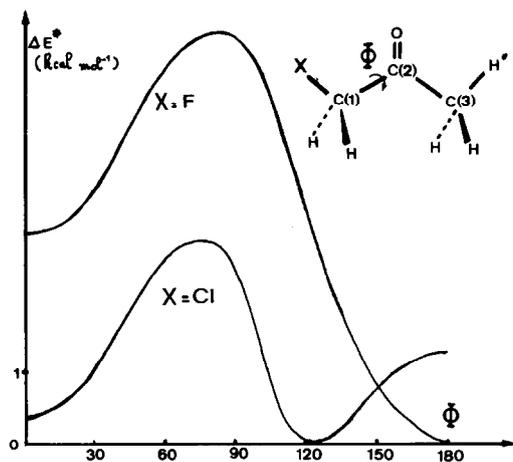


Fig. 1. Variation de la différence d'énergie entre les conformères des fluoro-1 et chloro-1 propanones en fonction de l'angle de torsion $X-C(1)-C(2)=O$. $\Delta E = E_c - T_t$ pour $X = F$; $\Delta E = E_c - E_g$ pour $X = Cl$.

TABLEAU 3

Valeurs des énergies moléculaires et des moments dipolaires associées aux conformations privilégiées des fluoro-1, chloro-1 et difluoro-1,3 propanones

Composés	Conformère	Energie (état gazeux) (kcal mol ⁻¹)	ΔE^a (kcal mol ⁻¹)		μ (Debye)
			Etat gazeux	Etat dissous (Solv. CCl ₄)	
Fluoro-1 propanone	<i>trans</i>	-44 790,7	2,9	1,5	0,82
	<i>cis</i>	-44 787,8	0,0	0,0	3,77
Chloro-1 propanone	<i>gauche</i>	-37 597,3	0,3	-0,7	2,05
	<i>cis</i>	-37 597,0	0,0	0,0	3,58
Difluoro-1,3 propanone	<i>cis-cis</i>	-61 719,9	1,6	0,7	4,29
	<i>trans-trans</i>	-61 720,9	0,6	0,8	0,95
	<i>cis-trans</i>	-61 721,5	0,0	0,0	2,31

^a $\Delta E = E_{cis} - E_{trans}$ pour $X = F$; $\Delta E = E_{cis} - E_{gauche}$ pour $X = Cl$.

accord avec les résultats des déterminations effectuées sur les composés gazeux* [23].

L'évaluation dans le formalisme d'Onsager [32] de l'énergie d'isomérisation des composés dissous (solvant CCl₄) montre que la solvataion des molécules

*La partition de l'énergie moléculaire totale, implicitement contenue dans le formalisme PCIO, donne une importance particulière au terme associé à la délocalisation électronique responsable pour une large part de la stabilisation du conformère *trans*.

TABLEAU 4

Fluoro-1 et chloro-1 propanones: données structurales obtenues après optimisation de l'énergie totale des molécules

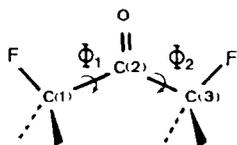
Paramètres géométriques ^a	Fluoro-1 propanone		Chloro-1 propanone	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>gauche</i>	<i>cis</i>
ϕ^b	180	0	120	0
C(1)—F	1,365	1,365	1,695	1,696
C(1)—C(2)	1,468	1,468	1,475	1,473
C(2)—C(3)	1,465	1,465	1,465	1,465
C(2)=O	1,279	1,279	1,279	1,280
C(1)—H	1,136	1,120	1,135	1,136
C(3)—H	1,127	1,131	1,129	1,131
C(3)—H'	1,130	1,148	1,123	1,128
F—C(1)—C(2)	110,2	110,2	109,5	112,8
C(1)—C(2)=O	118,7	118,1	119,2	119,8
C(3)—C(2)=O	121,1	120,5	119,9	120,0
H—C(1)—C(2)	112,0	113,8	110,8	109,5
H—C(3)—C(2)	107,9	113,2	110,9	110,7
H'—C(3)—C(2)	115,6	116,3	113,5	113,0

^aLongueurs en Å, angles en degrés.

^bL'angle ϕ correspond à l'angle de torsion X—C(1)—C(2)—O.

TABLEAU 5

Difluoro-1,3 propanone: données structurales obtenues après optimisation de l'énergie totale de la molécule



Paramètres géométriques ^a	Conformère		
	<i>cis-cis</i>	<i>trans-trans</i>	<i>cis-trans</i>
ϕ_1	0	180	0
ϕ_2	0	180	180
C=O	1,276	1,280	1,278
C—F	1,359	1,353	1,359
C—C	1,467	1,471	1,464
C—H	1,134	1,132	1,133
C—C=O	120,8	120,1	119,5
C—C—F	111,1	109,8	110,8
H—C—H	107,4	107,2	107,3
H—C—C	111,5	111,6	111,6

^aLongueurs exprimées en Å, angles en degrés.

doit entraîner aussi bien pour le dérivé chloré que pour le dérivé fluoré une stabilisation du conformère *cis* (Tableau 3), résultat qui est en bon accord avec l'expérience. Il apparaît en effet que dans le cas du dérivé fluoré, la proportion de forme *cis*, négligeable pour l'état gazeux [23], prend une valeur significative pour l'état dissous. De même, à l'état dissous [21], les conformères *cis* et *gauche* du dérivé chloré coexistent en proportions similaires (49% de forme *cis*) tandis que pour l'état gazeux on observe une prédominance de la forme *gauche* [3, 16, 20].

Difluoro-1,3 propanone

L'énergie moléculaire de la difluoro-1,3 propanone a été calculée pour les conformations *cis-cis*, *cis-trans* et *trans-trans* (Tableau 3). Dans chacun des cas, nous avons procédé à une optimisation de l'énergie totale par rapport à l'ensemble des paramètres géométriques de la molécule, les angles de torsion ϕ_1 et ϕ_2 étant maintenus constants (Tableau 5).

Les résultats obtenus (Tableau 3) amènent à conclure à la plus grande stabilité du conformère *cis-trans* aussi bien pour l'état gazeux que pour l'état dissous; dans ce dernier cas, les énergies calculées dans le formalisme d'Onsager [32] n'excluent pas totalement la présence des deux autres conformères mais une telle éventualité va à l'encontre des données expérimentales présentées ci-dessus.

En ce qui concerne l'état gazeux pour lequel les déterminations de micro-ondes [28] ont révélé la présence d'une forme *cis-trans* (20%) et d'un second conformère non identifié, les données théoriques (Tableau 3) conduisent à envisager l'existence d'un équilibre entre des conformères *trans-trans* et *cis-trans*, ce dernier étant néanmoins nettement prépondérant.

En conclusion, l'étude des halogénopropanones confirme l'intérêt analytique du vibreur $\delta(\text{CH}_2)$ dans le domaine des dérivés carbonylés.

REFERENCES

- 1 A. Bonniol, J. Galsomias et J. Petrissans, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 288 (1979) 407.
- 2 J. P. Lere-Porte, A. Bonniol, J. Petrissans et M. C. Brianso, Acta Crystallogr. Sect. B, 38 (1982) 1035.
- 3 L. J. Bellamy et R. L. Williams, J. Chem. Soc., (1957) 4294.
- 4 L. J. Bellamy, L. C. Thomas et R. L. Williams, J. Chem. Soc., (1956) 3704.
- 5 R. N. Jones et E. Spinner, Can. J. Chem., 36 (1958) 1020.
- 6 J. P. Lere-Porte, A. Bonniol, J. Petrissans, Cl. Charlon et G. Luu-Duc., J. Mol. Struct., 98 (1983) 77.
- 7 J. Courtieu et Y. Gounelle, Org. Magn. Reson., 6 (1974) 11.
- 8 B. L. Shapiro, W. A. Thomas, J. L. McClanahan et M. D. Johnston, J. Magn. Reson., 11 (1973) 355.
- 9 K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., (1964) 291.
- 10 K. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 37(7) (1964) 963.
- 11 R. E. Van Atta et P. J. Elving, Anal. Chem., 27(12) (1955) 1909.
- 12 A. Abadie, C. Michel et P. Mauret, C. R. Acad. Sci. (Paris), 264 (1967) 1433.

- 13 M. J. Aroney et R. J. W. Lefevre, *J. Chem. Soc.*, (1965) 564.
- 14 A. Caristan, H. Bodot et P. Bothorel, *Bull. Chem. Soc. Fr.*, 8 (1969) 2589.
- 15 N. Shiratori, H. Takahashi et Hiqgashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48(5) (1975) 1423.
- 16 B. R. Cook et G. A. Crowder, *J. Chem. Phys.*, 47(5) (1967) 1700.
- 17 G. A. Crowder et B. R. Cook, *J. Chem. Phys.*, 47(2) (1967) 367.
- 18 G. A. Crowder et P. Pruettiangkura, *J. Mol. Struct.*, 15 (1973) 197.
- 19 H. E. Hallam et T. C. Ray, *J. Chem. Soc.*, (1964) 318.
- 20 S. Mizushima, T. Shimanouehi, T. Miyazawa, I. Iehishima, K. Kuratani, I. Nakagawa et N. Shido, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 815.
- 21 K. Tanabe et S. Saeki, *J. Mol. Struct.*, 25 (1975) 243.
- 22 Y. Taniguchi, S. Sawamura et I. Murakoshi, *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 2305.
- 23 E. Saegbarth et L. C. Krisher, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 3555.
- 24 J. Petrissans et J. Deschamps, *Tetrahedron*, 26 (1970) 2575.
- 25 R. N. Jones et A. R. H. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 5648.
- 26 B. L. Shapiro, C. K. Tseng et M. D. Johnston, *J. Magn. Reson.*, 10 (1973) 65.
- 27 J. P. Lere-Porte, Thèse 3è cycle, Pau, 1974.
- 28 D. J. Finnigan, C. W. Gillies, R. D. Suenram et E. B. Wilson, *J. Mol. Spectrosc.*, 57 (1975) 363.
- 29 G. A. Crowder et B. R. Cook, *J. Mol. Spectrosc.*, 25 (1968) 133.
- 30 G. A. Crowder et P. Pruettiangkura, *J. Mol. Struct.*, 18 (1973) 177.
- 31 S. Forsen, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 595.
- 32 L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1486.
- 33 E. D. Bergman et S. Cohen, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2259.