

Analyse structurale des dérivés fonctionnels des acides carboxyliques

Partie III. Acétate d'éthyle et dérivés α -halogénés

Catherine Maury et Jean Petrissans

Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire de Chimie
Générale, Case Courrier 004, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05 (France)

(Reçu 5 Mars 1991)

Abstract

Methylene bending mode analysis of ethyl esters of acetic and haloacetic acids $XCH_2CO_2C_2H_5$ where $X = H$ (I), F (II), Cl (III), Br (IV) and I (V) reveals that in the dissolved state (CCl_4) these compounds have conformations induced by rotating motion of the XCH_2 and C_2H_5 groups ((II), (III) and (IV)) or by C_2H_5 group rotation exclusively ((I) and (V)). In the last case, (I) exists in gauche and anti conformations while (V) occurs in gauche-gauche and gauche-anti conformations.

A theoretical study of compounds (I), (II) and (III) by the PCILO method and Onsager formalism leads to the following conclusions.

The conformers of (I) have a dihedral angle $(H_3)C-C(H_2)-O-C$ of 70° (gauche conformer) and 180° (anti conformer).

For (II) and (III), there are four stable conformers whose dihedral angles $\varphi_3 = (H_3)C-C(H_2)-O-C$ and $\theta = X-C-C=O$ values are in agreement with C_2H_5 and CH_2X group orientations found in experimental analysis.

Résumé

L'étude expérimentale des spectres de vibration de l'acétate d'éthyle et de ses dérivés α -halogénés $XCH_2CO_2C_2H_5$ avec $X = H$ (I), F (II), Cl (III), Br (IV) et I (V), axée essentiellement sur l'analyse du mode $\delta(CH_2)$, a permis d'établir qu'à l'état dissous ces composés se présentent sous différentes conformations liées à la rotation des groupes CH_2X et C_2H_5 (II, III et IV) ou à celle du groupe C_2H_5 exclusivement (I et V). Dans ce dernier cas, (I) se présente sous des conformations gauche et anti, tandis que (V) existe sous des formes gauche-gauche et gauche-anti.

L'approche théorique des molécules (I), (II) et (III) par la méthode PCILO conduit à formuler les remarques suivantes.

Les formes privilégiées de (I) ont un angle de torsion $\varphi_3 = (H_3)C-C(H_2)-O-C$ égal à 70° (forme gauche) et 180° (forme anti).

Pour les dérivés (II) et (III), il existe quatre conformères privilégiés énergétiquement qui se caractérisent par des angles de torsion $\varphi_3 = (H_3)C-C(H_2)-O-C$ et $\theta = X-C-C=O$ compatibles avec les orientations des groupes CH_2X et C_2H_5 mises en évidence expérimentalement.

INTRODUCTION

Poursuivant l'étude structurale des dérivés fonctionnels des acides carboxyliques [1], nous présentons ici quelques données relatives à l'acétate d'éthyle et à ses dérivés α -halogénés XCH_2CO_2Et ($X=H,F,Cl,Br,I$). Ces composés peuvent exister sous différentes conformations liées à la rotation des groupes XCH_2 et C_2H_5 (Fig. 1).

Les travaux effectués sur les halogénoacétates d'éthyle au cours des trois dernières décennies ont porté essentiellement sur l'étude des problèmes inhérents à la rotation du groupe XCH_2 [2-6].

De ces déterminations, on retient qu'à l'état liquide et gazeux, le groupe XCH_2 occupe des positions privilégiées (Fig. 2): syn et anti pour le dérivé fluoré, syn et gauche pour les dérivés chlorés et bromés. En revanche, l'iodoacétate d'éthyle ne présente pas d'isomérisie de rotation liée au groupe XCH_2 qui occupe exclusivement une position gauche.

Récemment, Dube et al. [7] ont entrepris l'étude théorique des dérivés chlorés et bromés et conclu à l'existence de quatre conformères privilégiés énergé-

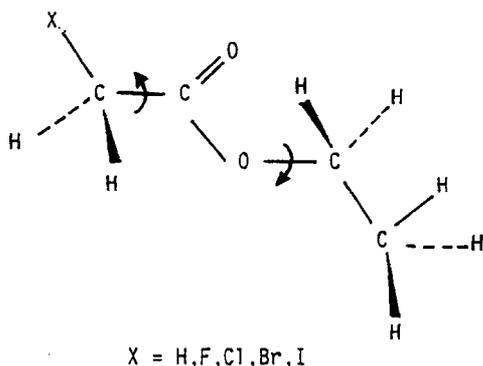


Fig. 1. Acétate d'éthyle et dérivés α substitués.

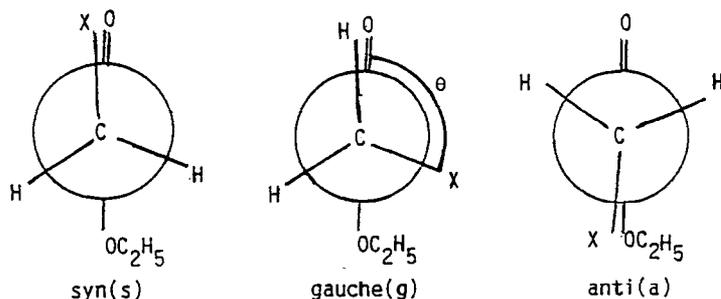


Fig. 2. Halogénoacétates d'éthyle : orientations privilégiées du groupe CH_2X .

tiquement dont l'origine est liée à la rotation des groupes XCH_2 et C_2H_5 (Fig. 3). Ces auteurs ont par ailleurs analysé les spectres de vibration des molécules en supposant la présence des quatre isomères.

Une étude similaire conduite sur l'acétate d'éthyle a fait l'objet d'un compte rendu succinct [8] d'où il ressort qu'à l'état dissous ce composé se présente sous des conformations anti et gauche résultant de la rotation du groupe C_2H_5 (Fig. 4).

Nous avons repris l'étude conformationnelle de ces composés sur le plan théorique à l'aide de la méthode PCILO et sur le plan expérimental en faisant appel à nos techniques habituelles d'investigation: dipolométrie et spectrométrie de vibration axée essentiellement sur l'analyse du mode $\delta(CH_2)$.

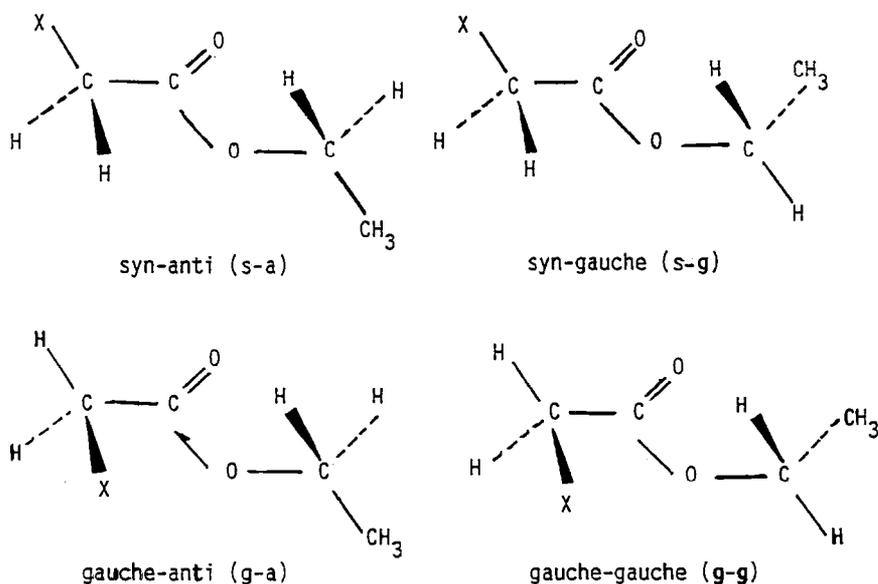


Fig. 3. Conformères des chloro et bromoacétates d'éthyle [7].

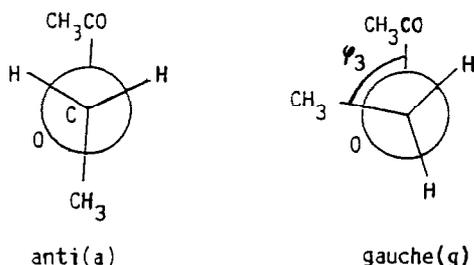


Fig. 4. Conformères de l'acétate d'éthyle [8].

PARTIE EXPERIMENTALE

*Origine des composés**Fluoro et chloroacétates d'éthyle d_0 et d_3*

Ces composés ont été préparés en faisant agir de l'éthanol d_0 ou d_3 sur les chlorures d'acide correspondants. Après distillation, ces produits ont été purifiés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne XF 1150.

Bromo et iodoacétates d'éthyle d_0 et d_3

Ces dérivés ont été obtenus par action de l'éthanol d_0 ou d_3 sur les acides appropriés dissous dans le benzène, en présence d'acide sulfurique concentré. Le bromoacétate d'éthyle est ensuite distillé sous pression réduite puis chromatographié en phase gazeuse sur colonne SE30.

Le produit iodé, très instable, est distillé au moment de son utilisation.

*Appareillage et conditions expérimentales**Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge*

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 521. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Les solutions ont été examinées à la température de 25°C sous des épaisseurs comprises entre 0,1 et 0,5 mm. Les solvants utilisés pour la préparation des solutions ont été soigneusement desséchés sur hydrure de calcium. A l'état solide, les composés ont été étudiés suivant la technique habituelle: film cristallin obtenu par refroidissement lent des liquides. La résolution des massifs d'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\delta(\text{CH}_2)$ a été effectuée à l'aide du programme de Jones [9].

Chromatographie en phase vapeur

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

Dipolmétrie

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.

Les paramètres expérimentaux utilisés pour le calcul des moments dipolaires sont donnés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Acétates d'éthyle α substitués: paramètres expérimentaux utilisés pour le calcul des moments dipolaires (solvant: CCl_4 , $T=25^\circ\text{C}$)

Composés	α	β	P_2^∞ (cm^3)	RM_D (cm^3)	μ (D)
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	11,69	0,63	161,19	22,16	2,61
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3^a$	9,84	0,22	157,98	27,23	2,53
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3^b$	6,44	0,09	139,73	30,11	2,32

^aDans C_6H_6 , $\mu=2,62$ D [10] et $\mu=2,64$ D [11].

^bDans CCl_4 , $\mu=2,40$ D [10] et $\mu=2,43$ D [12].

Mise en oeuvre des programmes de calcul

Les programmes de calcul ont été exploités sur microordinateur compatible équipé d'un coprocesseur.

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'ISOMERIE DE ROTATION

Comme dans notre précédente étude [1], nous avons préparé des molécules deutériées sélectivement. Les fréquences des bandes relevées entre 1400 et 1500 cm^{-1} dans les spectres de ces composés et de leurs homologues méthylés [1] sont consignées dans le Tableau 2. Les fréquences des vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ des deux séries de molécules précitées et les moments dipolaires des halogénoacétates d'éthyle sont précisés dans les Tableaux 3 et 4 respectivement.

Isomérisie liée à la rotation du groupe XCH_2

La confrontation des différentes données conduit à formuler des conclusions tout à fait analogues à celles que l'on peut déduire de l'étude des esters méthylés [1].

C'est ainsi que le spectre du dérivé fluoré comporte une bande $\delta(\text{CH}_2)$ et un doublet $\nu(\text{C}=\text{O})$ caractéristiques des orientations syn et anti prises par la liaison C-F. Conformément aux prévisions, il apparaît que l'intensité relative de la composante de plus haute fréquence du doublet $\nu(\text{C}=\text{O})$ associée à la conformation syn est fortement exaltée dans un solvant polaire tel que l'acétonitrile. Une conclusion similaire peut être tirée de l'étude des vibrations $2\nu(\text{C}=\text{O})$ lorsqu'on passe du tétrachlorure de carbone au dioxanne qui est un solvant fortement "actif". On note enfin que le moment dipolaire expérimental de la molécule ($\mu=2.61\text{D}$) est intermédiaire entre ceux des formes syn et anti (Tableau 4).

Dans le cas des dérivés chlorés et bromés, le dédoublement des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\delta(\text{CH}_2)$ est attribuable à la coexistence de molécules où la liaison C-X présente des orientations syn et gauche (Fig. 2). L'origine conformation-

TABLEAU 2

Fréquences (cm^{-1}) des vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ associées aux groupes méthylène des halogénoacétates de méthyle d_3^a et d'éthyle d_3

Composés ^b	Fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ associées au groupe CH_2X		Fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ associées au groupe $\text{CH}_2\text{-CD}_3$	
	Syn ^c	Gauche ^c	Anti ^d	Gauche ^d
$\text{CD}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{D}_5^e$	-	-	-	-
$\text{CD}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3^e$	-	-	1475	1458
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1442 (57) ^f	-	-	-
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	1440 (68) ^f	-	1473 (7)	1459 (13)
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1413 (44)	1423 (17)	-	-
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	1414 (47)	1424 (14)	1474 (14)	1461 (19)
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1405 (21)	1418 (31)	-	-
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	1405 (25)	1419 (31)	1470 (11)	1458 (21)
$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	-	1412 (49)	-	-
$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	-	1414 (110)	1472 (13)	1459 (25)

^aFréquences extraites de notre précédent mémoire [1].

^bLes valeurs entre parenthèses correspondent aux coefficients d'extinction molaire apparents ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) calculés après résolution numérique des massifs $\delta(\text{CH}_2)$.

^cOrientation de la liaison C-X (X = F, Cl, Br, I) par rapport au groupe carbonyle.

^dDisposition du groupe CH_2 par rapport à la liaison C-O.

^eDonnées publiées par Nolin et Jones [13].

^fBande commune aux conformères syn et anti.

nelle des doublets est confirmée par l'étude de l'influence de l'état physique et de la nature des solvants sur le dérivé bromé. Le spectre de ce composé examiné à l'état solide ne comporte plus en effet que la bande $\delta(\text{CH}_2)$ de plus basse fréquence associée au conformère syn. De même, le rapport des densités optiques ($d_{\text{syn}}/d_{\text{gauche}}$) déterminé pour les doublets $\nu(\text{C=O})$ et $\delta(\text{CH}_2)$ s'accroît notablement lorsqu'on passe de CCl_4 à CD_3CN . Ici encore, on peut remarquer que le moment dipolaire expérimental des deux molécules est intermédiaire entre les moments calculés théoriquement pour les conformères syn et gauche (Tableau 4).

En ce qui concerne l'iodoacétate d'éthyle, composé pour lequel les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{C=O})$ ne présentent pas de dédoublement conformationnel, (Tableaux 2 et 3) les remarques formulées à propos de l'homologue méthylé [1] permettent de conclure à l'existence quasi exclusive d'une liaison C-I disposée en position gauche par rapport au groupe carbonyle.

Isomérisation liée à la rotation du groupe C_2H_5

Notons tout d'abord que l'orientation du groupe C_2H_5 n'a qu'une incidence très faible sur le moment dipolaire des molécules (Tableau 4). Elle est par

TABLEAU 3

Fréquences (cm^{-1}) des vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ des halogénoacétates de méthyle d_3^a et d'éthyle d_3 (solvant: CCl_4)

Composés ^b	Fréquences $\nu(\text{C}=\text{O})$	
	Syn ^c	Gauche ^c
$\text{CD}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{D}_5^d$		1737
$\text{CD}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3^d$		1738
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1776 (441)	1747 (294) ^e
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	1772 (403)	1744 (279) ^e
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1767 (246)	1742 (270)
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	1764 (271)	1739 (259)
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	1761 (149)	1743 (463)
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	1757 (149)	1738 (397)
$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{CD}_3$	-	1742 (673)
$\text{ICH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	-	1734 (701)

^aFréquences extraites de notre précédent mémoire [1].

^bLes valeurs entre parenthèses correspondent aux coefficients d'extinction molaire apparents ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) calculés après résolution numérique des massifs $\nu(\text{C}=\text{O})$.

^cOrientation du groupe carbonyle par rapport à la liaison C-X.

^dDonnées publiées par Nolin et Jones [13].

^eBande d'absorption associée au conformère anti.

TABLEAU 4

Acétates d'éthyle α substitués: valeurs expérimentales et théoriques des moments dipolaires des molécules (D)

Composés	Moments expérimentaux ($T=25^\circ\text{C}$; solvant CCl_4)	Moments théoriques ^a	
$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	2,61	3,13 (s-g)	0,62 (a-g)
		3,37 (s-a)	0,48 (a-a)
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	2,53	2,70 (s-g)	1,44 (g-g)
		2,93 (s-a)	1,39 (g-a)
$\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CD}_3$	2,32	-	-

^aLes moments dipolaires théoriques ont été évalués par la méthode MNDO.

ailleurs pratiquement sans effet sur les fréquences $\nu(\text{C}=\text{O})$ des composés: les spectres de l'acétate d'éthyle d_6 et de son dérivé iodé (Tableau 3), composés qui présentent une isomérisation liée, comme on va le voir, à la rotation du groupe C_2H_5 , ne comportent qu'une bande $\nu(\text{C}=\text{O})$. La mise en évidence des orienta-

tions privilégiées du groupe C_2H_5 ne peut donc procéder de l'étude de la polarité des molécules ou de celle du vibreur $\nu(C=O)$. En revanche, ces orientations peuvent être déduites de l'analyse du mode $\delta(CH_2)$. Des travaux effectués sur les alcanes substitués ont montré en effet que la fréquence $\delta(CH_2)$ d'un méthylène adjacent à une liaison polaire dépend de l'orientation de cette dernière [4].

Les spectres de l'acétate d'éthyle d_6 et de ses dérivés α -halogénés présentent deux bandes d'absorption à 1459 ± 2 et $1472 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ (Tableau 2). Ces deux absorptions que l'on ne retrouve pas dans le spectre de l'acétate d_8 correspondent nécessairement aux vibrations de cisaillement $\delta(CH_2)$ du groupe méthylène placé au pied de l'oxygène. Elles traduisent l'existence de deux orientations privilégiées pour le groupe C_2H_5 . L'étude théorique de l'acétate d'éthyle dont les résultats sont présentés ci-après, montre qu'il s'agit en fait des orientations anti et gauche auxquelles les règles de corrélation "fréquences $\delta(CH_2)$ -structure" [14] conduisent à associer respectivement les bandes à 1472 et 1459 cm^{-1} . Notons, enfin que l'origine conformationnelle du dédoublement observé est confirmée par le spectre de l'ester bromé examiné à l'état solide qui ne comporte plus que l'absorption à 1470 cm^{-1} .

En définitive, de l'analyse expérimentale des spectres, il ressort que l'acétate d'éthyle et son dérivé α -iodé se présentent sous deux formes résultant de la rotation exclusive du groupe C_2H_5 tandis que les autres esters halogénés ($X=F, Cl, Br$) sont susceptibles d'exister sous un nombre plus important de conformations (quatre au maximum) en raison de la rotation simultanée des groupes CH_2X et C_2H_5 .

ETUDE THEORIQUE

L'étude théorique de l'acétate d'éthyle ainsi que celle de ses dérivés α -fluorés et chlorés ont été effectuées par la méthode PCILO. Les paramètres géométriques adoptés pour les calculs sont précisés dans le Tableau 5.

Acétate d'éthyle

L'énergie moléculaire de l'acétate d'éthyle a été calculée en faisant varier l'angle φ_3 (Fig. 4) de 0-360° par pas de 10° dans les domaines correspondant à des conformères instables et par pas de 1° au voisinage des minimums, le groupement méthyle adjacent au carbonyle étant disposé de façon à minimiser l'énergie du système. L'examen du Tableau 6 permet de constater que les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales. Ils révè-

TABLEAU 5

Acétate d'éthyle et dérivés α substitués : paramètres géométriques utilisés dans les calculs PCILO

Paramètres ^a	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅ [7]	FCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ [1,7]	ClCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ [1,7]
C ₁ -H ₇	1,112	-	-
C ₁ -X ₇	-	1,380	1,760
C ₁ -C ₂	1,496	1,540	1,520
C ₂ =O ₄	1,209	1,206	1,206
C ₂ -O ₃	1,360	1,357	1,357
C ₅ -O ₃	1,438	1,438	1,438
C ₅ -C ₆	1,540	1,540	1,540
C ₁ -H ₈	1,112	1,090	1,090
C ₁ -H ₉	1,112	1,090	1,090
C ₅ -H ₁₀	1,078	1,078	1,078
C ₅ -H ₁₁	1,078	1,078	1,078
C ₆ -H ₁₂	1,085	1,085	1,085
C ₆ -H ₁₃	1,085	1,085	1,085
C ₆ -H ₁₄	1,085	1,085	1,085
C ₁ -C ₂ -O ₃	111,4	111,4	111,4
C ₁ -C ₂ =O ₄	125,6	125,0	127,0
C ₂ -O ₃ -C ₅	116,4	116,4	116,4
O ₃ -C ₅ -C ₆	111,8	111,8	118,8
C ₂ -C ₁ -H ₇	107,6	-	-
C ₂ -C ₁ -X ₇	-	110,0	112,0
C ₂ -C ₁ -H ₈	107,6	111,3	111,3
C ₂ -C ₁ -H ₉	107,6	111,3	111,3
O ₃ -C ₅ -H ₁₀	103,1	103,1	103,1
O ₃ -C ₅ -H ₁₁	103,1	103,1	103,1
C ₅ -C ₆ -H ₁₂	109,5	109,5	109,5
C ₅ -C ₆ -H ₁₃	109,5	109,5	109,5
C ₅ -C ₆ -H ₁₄	109,5	109,5	109,5

^aIndexation des atomes correspondant à celle de la Fig. 5; les longueurs des liaisons sont exprimées en Å.

lent en effet l'existence de deux conformations privilégiées correspondant à des valeurs de φ_3 égales à 70° (forme gauche) et 180° (forme anti). La similitude des fréquences $\delta(\text{CH}_2)$ associées au groupe C₂H₅ des différents composés donne à penser que l'angle φ_3 doit avoir sensiblement la même valeur dans tous les cas. Pour l'acétate d'éthyle, on peut donc conclure à l'existence d'un équilibre anti et gauche tandis que dans le cas de dérivé iodé, il coexiste des formes gauche-anti et gauche-gauche (Fig. 3).

L'examen du spectre de l'acétate d'éthyle d_6 [7] donne à penser que la forme gauche est prépondérante. De même, dans le cas de l'iodoacétate d'éthyle la proportion de forme gauche-gauche déduite du rapport des densités optiques des bandes $\delta(\text{CH}_2)$ est de 66%. On peut remarquer que l'étude théorique de

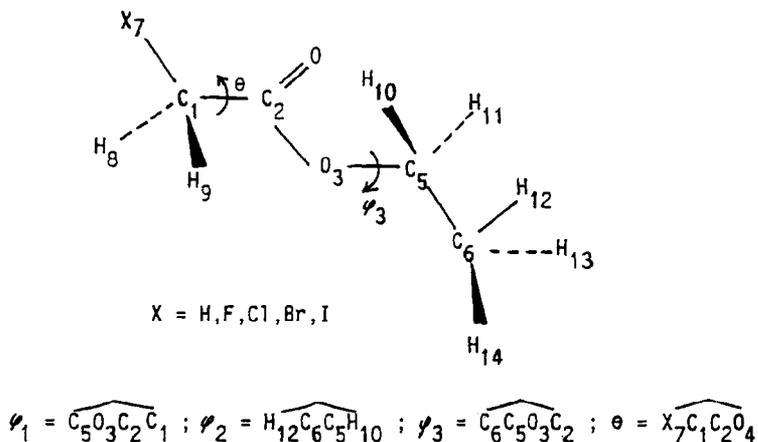
Fig. 5. Acétate d'éthyle et dérivés α substitués : indexation des atomes.

TABLEAU 6

Energie d'isomérisation de l'acétate d'éthyle à l'état gazeux (méthode PCILO)

φ_1	φ_2	φ_3	E (kcal mol ⁻¹)	ΔE^a (kcal mol ⁻¹)
		70 (<i>gauche</i>)	-44897,263	0
180	60	180 (<i>anti</i>)	-44896,735	0,528

^aL'énergie d'isomérisation calculée pour l'état dissous (formalisme d'Onsager) est comparable à celle de l'état gazeux, car les moments dipolaires des deux conformères sont très voisins.

l'acétate d'éthyle (Tableau 6) amène à conclure à la plus grande stabilité du conformère gauche ($E_a - E_g = 0,528$ kcal mol⁻¹).

Fluoro et chloroacétates d'éthyle

Pour chacune des valeurs de l'angle φ_3 déterminées précédemment ($\varphi_3 = 70^\circ$ et 180°), nous avons fait varier l'angle θ définissant la position relative des liaisons C-X et C=O (Fig. 2) de 0-360° dans les mêmes conditions que pour φ_3 . Les résultats rassemblés dans le Tableau 7 montrent qu'il existe pour chacun des composés quatre conformères privilégiés énergétiquement dont la présence est tout à fait compatible avec les données spectroscopiques précédemment analysées. Dans le cas du dérivé chloré, Dube et al. [7] ont formulé des conclusions voisines des nôtres sans toutefois préciser les angles de torsion des différents conformères. L'examen des résultats consignés dans le Tableau 7 amène par ailleurs à conclure à la plus grande stabilité du conformère syn-

TABLEAU 7

Fluoro et chloroacétates d'éthyle : énergies d'isomérisation calculées pour les composés à l'état gazeux (méthode PCILO) et dissous (formalisme d'Onsager)

Composés	φ_1	φ_2	φ_3	θ^a	E^b	ΔE^b	ΔE^c	
FCH ₂ CO ₂ CH ₂ CD ₃	180	60	70	0 (s-g)	-61802,299	0,10	-0,70	
				180 (a-g)	-61802,390	0,0	0,0	
				180	0 (s-a)	-61801,721	0,67	-0,26
					180 (a-a)	-61801,875	0,42	0,43
ClCH ₂ CO ₂ CH ₂ CD ₃	180	60	70	0 (s-g)	-54614,563	0,05	-0,36	
				125 (g-g)	-54614,614	0,0	0,0	
				180	0 (s-a)	-54614,009	0,61	0,10
					125 (g-a)	-54614,106	0,51	0,52

^as = syn; a = anti; g = gauche.

^bValeurs calculées pour l'état gazeux en kcal mol⁻¹.

^cDifférences d'énergies entre conformères (kcal mol⁻¹) calculées pour l'état dissous dans le formalisme d'Onsager [15] (solvant: CCl₄).

gauche aussi bien pour le dérivé fluoré que pour le dérivé chloré. Parallèlement, l'étude quantitative (Tableaux 2 et 3) des doublets $\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\delta(\text{CH}_2)$ permet de constater que les molécules possédant soit la liaison C-X (X = F, Cl) en position syn soit le groupe C₂H₅ en position gauche sont les plus abondantes.

En conclusion, l'acétate d'éthyle et ses dérivés α -halogénés se présentent sous différentes conformations liées à la rotation des groupes XCH₂ et C₂H₅. Il apparaît cependant, que les méthodes d'investigation utilisées dans ce travail ne permettent pas de déterminer le nombre de conformères en équilibre dans l'éventualité d'une rotation simultanée des deux groupes précités.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Maury et J. Petrissans, *J. Mol. Struct.*, 222 (1990) 329.
- 2 T.L. Brown, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1615.
- 3 P. Neelakantan, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, 59 (1964) 385.
- 4 M.V. Garcia, A. Hernanz et J. Morcillo, *An. Quim., Série A*, 77 (1981) 70.
- 5 A. Hernanz, M.V. Garcia et J. Morcillo, *J. Mol. Struct.*, 80 (1982) 335.
- 6 M.A. Raso, M.V. Garcia et J. Morcillo, *J. Mol. Struct.*, 115 (1984) 449.
- 7 N. Dube, P. Porwal et R. Prasad, *J. Raman Spectrosc.*, 109 (1988) 189.

- 8 M.A. Raso, M.V. Garcia et J. Morcillo, *Rev. Acad. Cien. Fis. Nat. Madrid*, 81 (1987) 405.
- 9 R.V. Jones, *Computer Programs for Infrared Spectrophotometry*, National Research Council of Canada, No. 12, 1969.
- 10 M.A. Luferova et Ya.K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 59 (1948) 79.
- 11 R.J.W. Le Fevre et H. Vine, *J. Chem. Soc.*, 801 (1938) 1795.
- 12 B. Krishna et S.K. Bhargava, *J. Mol. Struct.*, 8 (1971) 195.
- 13 B. Nolin et R.N. Jones, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 1392.
- 14 J.P. Lere-Porte, J. Petrisans et S. Gromb, *J. Mol. Struct.*, 34 (1972) 195.
- 15 L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936) 1486.