

Received: March 26, 1981

STRUCTURE DE BENZOATES DE FLUOROALKYLES

R. TOUILLAUX, G. GERMAIN, J.P. DECLERCQ, M. VAN MEERSSCHE

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie

C. WILANTE et G. LEROY

Laboratoire de Chimie Quantique

Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, 1, Place L. Pasteur,  
B - 1348 Louvain-la-Neuve, (Belgique).

SUMMARY

The crystal and molecular structure of 2,2,3,3-tetrafluoropropyl-parachlorobenzoate ( $C_{10}H_7ClF_4O_2$ ) has been determined by X-ray diffraction. The crystals are monoclinic,  $P2_1$ ,  $a = 4.826(1)$ ,  $b = 9.036(2)$ ,  $c = 12.442(4)$  Å,  $\beta = 94.64(2)^\circ$ ,  $V = 540.8$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.66$  Mg m<sup>-3</sup>. Starting from the <sup>13</sup>C data of this compound, the identification of five other fluoroalkylbenzoates has been achieved by N.M.R. spectroscopy.

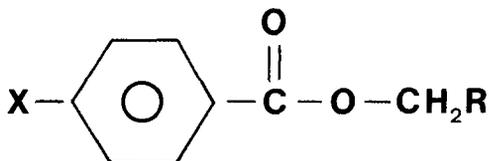
INTRODUCTION

Six benzoates de fluoroalkyles ont été obtenus par estérification de chlorure de benzoyle au moyen d'alcools fluorés dissous dans la pyridine.

Ces composés, dont la synthèse faisait partie de recherches sur l'obtention de fluides à constante diélectrique élevée  $|1|$ , ont été identifiés par résonance magnétique du carbone 13. Le p-chlorobenzoate de tétrafluoro-2,2,3,3 propyle a de plus fait l'objet d'une détermination de structure par diffraction des R.X.

## DONNEES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les esters fluorés étudiés dans le présent travail, par résonance du carbone 13, répondent à la formule générale :



où pour les composés

1	X = H	R = CF <sub>3</sub>
2	X = H	R = CF <sub>2</sub> - CF <sub>3</sub>
3	X = H	R = CF <sub>2</sub> - CHF <sub>2</sub>
4	X = Cl	R = CF <sub>3</sub>
5	X = Cl	R = CF <sub>2</sub> - CF <sub>3</sub>
6	X = Cl	R = CF <sub>2</sub> - CHF <sub>2</sub>

Les spectres <sup>13</sup>C ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Varian CFT 20 et dans les conditions suivantes : largeur du spectre, 4 000 Hz ; interférogramme, 8K ; temps d'acquisition, 1 023 sec ; α, 25° ; solvant, chloroforme deutéré ; déplacements chimiques exprimés en ppm par rapport au TMS utilisé comme référence interne.

Les raies observées dans des conditions de découplage total des protons et de couplage J(C-H) et J(C-F) ont permis de déterminer les déplacements chimiques et constantes de couplage dont une présentation synoptique est donnée au Tableau 1.

Des valeurs des déplacements chimiques, on remarque d'abord que les substitutions introduites sur le groupement R n'ont pas d'effet sur les carbones des noyaux phényle ou chlorophényle. La raie relative au carbone du phényle porteur de la fonction ester n'a pu être observée. Par contre, celle correspondant au carbone du carbonyle est à 164,8 ppm pour les esters 1, 2, 3 et à 163,9 ppm pour les autres molécules.

En ce qui concerne le substituant alkyle, certains carbones n'apparaissent pas sur le spectre <sup>13</sup>C en absence d'effet Overhauser. Cependant leur identification reste possible à partir de la structure fine des raies relatives aux carbones adjacents.

TABLEAU 1.

Déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ (ppm), et constantes de couplage, J(Hz), de benzoates de fluoroalkyle.

$\delta$		$^{13}\text{C}$	$^1\text{J}(\text{C-H})$	$^2\text{J}(\text{C-F})$	$^1\text{J}(\text{C-F})$	$^2\text{J}(\text{C-F})$	$^2\text{J}(\text{C-H})$	$^1\text{J}(\text{C-H})$
1	$\text{CH}_2\text{-CF}_3$	60,6	123,0	152	36	276	3	3
2	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_3$	59,9	112,5	151	28	255	36	3
3	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$	59,9	-	109,4	29	250	35	192
4	$\text{CH}_2\text{-CF}_3$	60,8	122,9	152	36	276	3	3
5	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_3$	59,9	112,5	151	28	255	36	3
6	$\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CHF}_2$	59,9	-	109,4	29	250	35	192
$\delta$	(groupe benzoate)			$\text{C}_o$	$\text{C}_m$	$\text{C}_p$		
	composés (1,2,3)	164,8	129,8	128,4	133,6			
	composés (4,5,6)	163,9	128,8	131,2	140,3			

(-) : raies non observées

rem. : les deux premières colonnes de la partie du Tableau qui concerne les constantes de couplage sont relatives au carbone du groupement  $\text{CH}_2$  ; les quatre autres sont relatives aux raies observées pour le substituant R.

Le déplacement chimique de  $\text{CH}_2$  varie de 60,6 à 59,9 ppm suivant que ce groupement est adjacent à  $\text{CF}_3$ (1,4) ou  $\text{CF}_2$ (2,3,5, 6). Les raies relatives aux groupements  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CHF}_2$  sont également dépendantes du nombre d'atomes de fluor, elles se trouvent respectivement à 123,0, 112,5 et 109,4 ppm. Pour ces mêmes groupements, la constante de couplage  $^1\text{J}(\text{C-F})$  est respectivement égale à 276, 255 et 250 Hz ; la constante de couplage  $^2\text{J}(\text{C-F})$  est, quant à elle, de 36 Hz sauf dans le cas d'un couplage  $\text{J}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)$  pour lequel on note une valeur de 29 Hz.

La constante de couplage  $^1\text{J}(\text{C-H})$  de l'ordre de 150 Hz pour un groupement  $\text{CH}_2$ , atteint la valeur de 192 Hz pour un carbone porteur d'atomes de fluor ; la constante de couplage  $^2\text{J}(\text{C-H})$  n'est que de 3 Hz pour tous les multiplets observés.

#### DONNEES DE DIFFRACTION DES R.X.

Le spectre de diffraction du p-chlorobenzoate de tétrafluoro-2,2,3,3 propyle a été relevé sur un diffractomètre Syntex P2<sub>1</sub> équipé d'un monochromateur au graphite et produisant une radiation incidente  $\text{CuK}\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . L'exploration du réseau réciproque s'est faite jusqu'à une valeur de  $2\theta_{\text{max}} = 114^\circ$ . Ce composé est monoclinique,  $P2_1$ ,  $a = 4,826(1)$ ,  $b = 9,036(2)$ ,  $c = 12,442(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94,64(2)^\circ$ ,  $V = 540,8 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$ ,  $D_x = 1,66 \text{ Mg m}^{-3}$ .

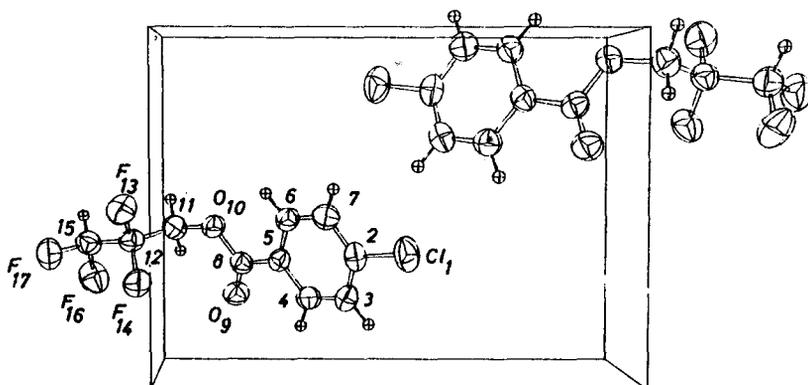


Fig. 1. Représentation de la molécule dans la maille unitaire.

Parmi les 782 réflexions mesurées, 728 ont été retenues parce qu'elles présentent une intensité qui n'est pas inférieure à 2,5 fois l'écart-type sur la mesure de l'intensité.

La structure a été résolue par application du programme Multan 77 [2] et affinée jusqu'à une valeur de  $R = 0,032$  au moyen du programme X Ray 72 [3]. Les positions de tous les atomes d'hydrogène ont été introduites dans l'affinement après avoir été trouvées sur une série de Fourier-différence.

Les coordonnées atomiques, longueurs de liaison, angles de valence et de torsion sont repris aux Tableaux 2 et 3 conformément à la numérotation des atomes adoptée à la figure 1.

TABLEAU 2

Coordonnées atomiques ( $\times 10^4$ , pour H :  $\times 10^3$ )

Atomes	x	y	z
C1(1)	14443(2)	3485(2)	-5336(1)
C(2)	12329(8)	3316(6)	-4275(3)
C(3)	11055(10)	1970(6)	-4109(4)
C(4)	9360(9)	1854(5)	-3274(3)
C(5)	8950(7)	3049(5)	-2610(3)
C(6)	10237(9)	4376(5)	-2790(3)
C(7)	11951(9)	4509(6)	-3632(4)
C(8)	7108(8)	2857(5)	-1729(3)
O(9)	5717(6)	1779(4)	-1593(2)
O(10)	7172(6)	4041(3)	-1073(2)
C(11)	5622(9)	3935(5)	-133(4)
C(12)	7627(7)	3600(5)	813(3)
F(13)	9605(6)	4651(4)	952(2)
F(14)	9025(5)	2314(3)	635(2)
C(15)	6319(8)	3453(6)	1871(3)
F(16)	4652(6)	2255(4)	1825(2)
F(17)	8324(6)	3192(4)	2680(2)
H(C3)	1141(8)	117(5)	-459(3)
H(C4)	864(8)	93(5)	-310(3)
H(C6)	1020(8)	520(5)	-230(3)
H(C7)	1298(8)	539(5)	-378(3)
H(C11)	417(7)	312(5)	-24(3)
H'(C11)	475(8)	486(5)	-3(3)
H(C15)	519(8)	431(5)	203(3)

Toutes les longueurs de liaison mentionnées dans le Tableau 2 sont normales. De plus, comme l'indiquent les angles de torsion correspondants, la chaîne hydrocarbonée O(10)-C(11)-C(12)-C(15)-F(17) se trouve pratiquement dans un plan.

TABLEAU 3

Distances interatomiques (Å), angles de valence et principaux angles de torsion (°).

Liaisons	(Å)	Angles	(°)
C1(1)-C(2)	1,740(4)	C(4)-C(5)-C(8)	118,4(4)
C(2)-C(3)	1,386(7)	C(5)-C(8)-O(9)	125,2(4)
C(2)-C(7)	1,363(7)	C(5)-C(8)-O(10)	111,8(3)
C(3)-C(4)	1,377(6)	O(9)-C(8)-O(10)	123,0(4)
C(4)-C(5)	1,384(6)	C(8)-O(10)-C(11)	116,9(3)
C(5)-C(6)	1,377(6)	O(10)-C(11)-C(12)	107,9(4)
C(5)-C(8)	1,476(5)	C(11)-C(12)-F(13)	111,5(4)
C(6)-C(7)	1,392(6)	C(11)-C(12)-F(14)	109,9(3)
C(8)-O(9)	1,203(5)	C(11)-C(12)-C(15)	114,5(4)
C(8)-O(10)	1,345(5)	F(13)-C(12)-F(14)	105,4(3)
O(10)-C(11)	1,441(5)	F(13)-C(12)-C(15)	106,9(3)
C(11)-H(C11)	1,020(4)	F(14)-C(12)-C(15)	108,2(3)
C(11)-H'(C11)	0,950(4)	C(12)-C(15)-F(16)	108,9(4)
C(11)-C(12)	1,492(6)	C(12)-C(15)-F(17)	109,8(4)
C(12)-F(13)	1,348(5)	F(16)-C(15)-F(17)	106,2(4)
C(12)-F(14)	1,370(5)	C(6)-C(5)-C(8)-O(10)	-8,2
C(12)-C(15)	1,511(6)	O(9)-C(8)-O(10)-C(11)	4,1
C(15)-H(C15)	0,980(4)	C(8)-O(10)-C(11)-C(12)	100,9
C(15)-F(16)	1,348(6)	O(10)-C(11)-C(12)-C(15)	179,9
C(15)-F(17)	1,360(5)	C(11)-C(12)-C(15)-F(17)	-178,2

L'angle de torsion O(9)-C(8)-O(10)-C(11) étant de 4,1°, on peut considérer en outre qu'en première approximation, ces quatre atomes constituent également un plan, appelé plan du groupement carbonyle. Les deux plans ainsi définis forment un angle de 100,9° correspondant à l'angle de torsion C(8)-O(10)-C(11)-C(12). Enfin, il ressort du Tableau 3 que le phényle est incliné de 8° par rapport au plan du groupement carbonyle.

## REFERENCES

- 1 G. Leroy, H. Mengoni, A. Raviart et C. Wilante, Bull.Soc. Chim.Belg., 87 (1978) 171.
- 2 P. Main, L. Lessinger, M.M. Woolfson, G. Germain et J.P. Declercq (1977) MULTAN 77 : System of Computer Programmes for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data. York, England and Louvain-la-Neuve, Belgium.
- 3 J.M. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Ammon, C. Dickinson and S.R. Hall (1972). The X-Ray System. Technical Report TR-192 Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland.