

METHODE DE SYNTHESE ET D'ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE DES COMPOSES DE COORDINATION DE MOLECULES MARQUEES APPLICATION AUX COMPLEXES DE L'ACETONE ET DU TRIFLUORURE DE BORE.

Received on June 21, 1973

RESUME -

La synthèse et l'étude spectroscopique des composés d'addition de molécules marquées avec des isotopes lourds présentent de nombreuses difficultés en raison des faibles quantités de produit qui doivent être utilisées. Une méthode de pié-geages à basse température est proposée, elle est illustrée par l'étude des complexes de l'acétone ^{18}O et du trifluorure de bore ^{10}B .

INTRODUCTION -

La préparation des composés de coordination par une méthode traditionnelle nécessite toujours des quantités de base et d'acide de Lewis relativement importantes. Ces composés s'hydrolysent en outre facilement et leur manipulation sans dégradation est délicate. Il est par suite impossible d'utiliser de telles méthodes pour synthétiser et étudier des composés d'addition marqués avec un isotope lourd, de prix très élevé, tel que l'oxygène 18 ; c'est pourquoi, nous avons mis au point une technique qui ne nécessite que de très faibles quantités. Nous l'avons appliquée au cas de l'acétone $[(\text{CH}_3)_2\text{C}^{16}\text{O}, (\text{CH}_3)_2\text{C}^{18}\text{O}, (\text{CD}_3)_2\text{C}^{16}\text{O}]$ et du trifluorure de bore $[\text{}^{11}\text{BF}_3 \text{ et } \text{}^{10}\text{BF}_3]$.

METHODE DE SYNTHESE -

Le composé d'addition est préparé sous vide à basse température sur la fenêtre refroidie d'un cryostat représenté sur la figure 1. Celui-ci comporte une paroi extérieure en acier inoxydable munie de deux fenêtres (2) appliquées sur un joint torique qui en assure l'étanchéité. La paroi interne est un tube d'acier inoxydable mince (3) fermé à sa base par un porte-échantillon en laiton (4) sur lequel on fixe une lame cristalline. Afin d'obtenir le contact thermique, la fenêtre refroidie est serrée entre deux joints métalliques. La réactivité du trifluore de bore nous a obligés

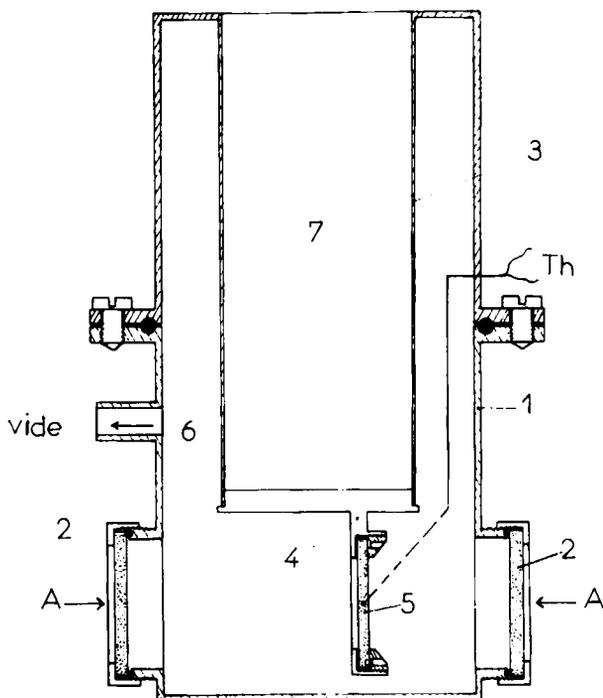


figure 1 = Coupe verticale du cryostat .

à employer des fenêtres en chlorure ou en bromure d'argent, ce qui implique l'utilisation de joints en argent. Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel (Philips) inséré dans la fenêtre refroidie, figure 2 (1).

Avant de préparer le complexe on effectue le vide dans le cryostat [figure 1 (6)] puis on diminue la température T de la face [figure 1 (5)] en remplissant le réservoir [figure 1 (7)] avec de l'azote liquide. Quand T est voisine de 77 K on vérifie par spectroscopie que rien n'a été piégé

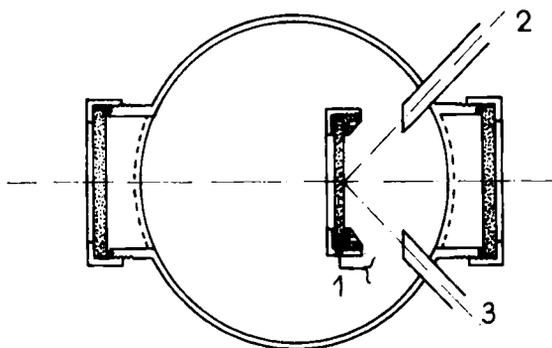


figure 2 = Coupe longitudinale du porte-échantillon du cryostat .

sur la face au cours de l'opération. Par l'injecteur [figure 2(2)] on introduit alors un volume de trifluorure de bore tel que l'absorption située vers 1400 cm^{-1} ait une densité optique voisine de 1 ; celui-ci se solidifie sur la fenêtre refroidie. L'échantillon d'acétone est introduit de la même façon; sa quantité est contrôlée en mesurant la densité optique de la vibration $\nu(\text{CO})$ vers 1700 cm^{-1} : elle doit être proche de 0,8. Sur la fenêtre froide se trouve alors un dépôt constitué par deux films de molécules qui n'ont pas encore

réagi, car le spectre infrarouge correspond à la superposition des spectres des deux dérivés initiaux. L'azote liquide est chassée du réservoir et la fenêtre porte-échantillon réchauffée lentement jusqu'à 173 K, température à laquelle la réaction s'amorce. Son déroulement est alors contrôlé en observant la diminution de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'acétone libre. Nous considérons la réaction achevée quand cette absorption n'est plus détectable. On refroidit à nouveau l'échantillon jusqu'à 77 K environ. Le complexe est alors stabilisé et peut être étudié par spectroscopie infrarouge.

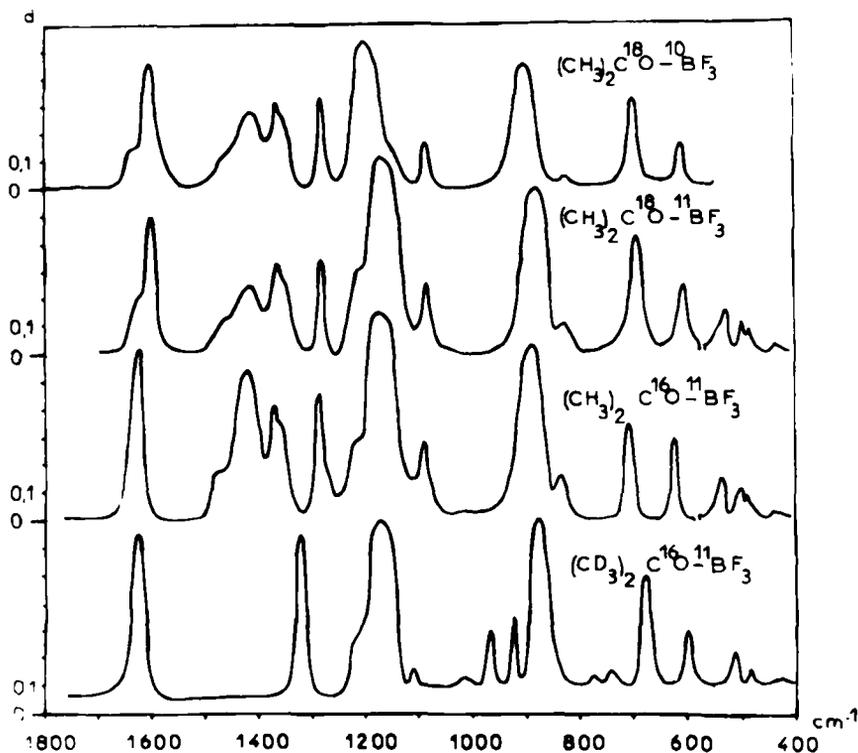


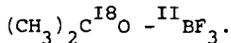
figure 3 = Spectres infrarouges des composés de coordination de l'acétone et du trifluorure de bore .

RESULTATS -

Nous avons enregistré entre 1800 et 400 cm^{-1} les spectres des molécules $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{18}\text{O} - ^{11}\text{BF}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{18}\text{O} - ^{10}\text{BF}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}^{16}\text{O} - ^{11}\text{BF}_3$ et $(\text{CD}_3)_2\text{C}^{16}\text{O} - ^{11}\text{BF}_3$ (figure 3). Pour les deux dernières molécules les spectres sont cohérents avec ceux obtenus par les méthodes classiques (1) mais les fréquences sont différentes de celles du liquide et du solide à basse température. Les formes des absorptions sont très modifiées car les bandes sont plus fines qu'à l'état liquide et ne présentent pas les effets de cristaux de l'état solide. Si l'on veut connaître avec précision les effets isotopiques $\Delta\nu(^{18}\text{O} - ^{16}\text{O})$, $\Delta\nu(^{10}\text{B} - ^{11}\text{B})$ ou $\Delta\nu(\text{H} - \text{D})$ il est donc nécessaire d'étudier toutes les molécules par la même méthode.

$(\text{CH}_3)_2\text{C}^{18}\text{O} - ^{11}\text{BF}_3$ $\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu} [^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}]$	$\Delta\bar{\nu} [^{10}\text{B} - ^{11}\text{B}]$
1612	27	0
~ 1415	0	0
1369	0	0
1357	0	0
~ 1287	2	2
1170	0	40
1088	0	0
880	3	19
833	6	0
695	13	6
611	12	3
528	7	1
493	2	0
483	2	0
433	3	0

TABLEAU - Nombres d'ondes en cm^{-1} du composé d'addition



Effets isotopiques de l'oxygène et du bore.

C'est ensemble de résultats nous a permis de préciser les attributions que nous avons déjà proposées [1] pour les molécules non marquées à l'oxygène 18 car les effets $\Delta\nu(^{18}\text{O} - ^{16}\text{O})$ sont aussi importants que ceux du bore et portent sur un plus grand nombre de vibrations (tableau). Les nouvelles interprétations ainsi que la détermination du champ de force de valence font l'objet d'un autre mémoire [2].

BIBLIOGRAPHIE -

- 1- M.T. FOREL, M.FOUASSIER, M.TRANQUILLE .Spectrochim Acta 26 A .
1761 (1970).
- 2- M.FOUASSIER et M.T.FOREL, à paraître .

Jean Claude CORNUT, Monique FOUASSIER, Marie-Thérèse FOREL

Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, associé au C.N.R.S.
Université de Bordeaux I - 351, Cours de la Libération
33405-TALENCE