

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE (RMN ET INFRAROUGE) DES SYSTÈMES FORMÉS PAR LES AMINES, L'AMMONIAC ET LES PHOSPHINES AVEC LE DIFLUOROBORANE

J.-P. TUCHAGUES et J.-P. LAURENT

Laboratoire de Chimie de coordination associé (no 160) au C.N.R.S., 38, rue des 36 Ponts, 31 Toulouse, (France)

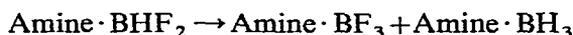
H. MONGEOT, J. DAZORD et J. CUEILLERON

Laboratoire de physico-chimie minérale associé (no 116) au C.N.R.S., 43, boulevard du 11 Novembre, 69, Villeurbanne, (France)

(Reçu le 21 septembre 1972)

SUMMARY

The reactions between difluoroborane (BHF_2) and amines (R_3N , R_2HN , RH_2N), ammonia (H_3N), pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) and phosphines (R_3P , H_3P) have been investigated at low temperature. Analysis of NMR and IR spectra supported the formation of molecular adducts in the case of N-donors, and the intervention of the redistribution reaction:

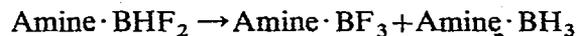


In the case of P-donors complex formation could not be detected.

RÉSUMÉ

L'étude spectrographique de résonance magnétique nucléaire et infrarouge des systèmes résultant de l'action directe à basse température du difluoroborane (BHF_2) sur les amines tertiaires (R_3N), secondaires (R_2HN), primaires (RH_2N), l'ammoniac (H_3N), la pyridine ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) et les phosphines (R_3P et H_3P) a été réalisée.

Les résultats obtenus établissent la présence dans les systèmes azotés des composés d'addition 1/1 ainsi que l'intervention plus ou moins rapide suivant la nature de l'amine de la réaction de redistribution:



Nous n'avons par contre pas pu établir l'existence des composés d'addition phosphine $\cdot \text{BHF}_2$.

Dans un premier article¹ nous avons décrit les caractéristiques spectroscopiques (résonance magnétique des noyaux ^1H , ^{11}B et ^{19}F et infrarouge) des produits résultant de la réaction directe entre le difluoroborane et les triméthyl- et triéthylamines. Ces données spectrales permettent d'affirmer que l'on se trouve en présence de complexes d'addition répondant à la formule générale $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BHF}_2$.

Des travaux récents² viennent d'ailleurs de confirmer nos propres résultats en ce qui concerne le composé de la triméthylamine. Un échantillon obtenu suivant la réaction 1 présente des spectres de RMN et infrarouge identiques à ceux du composé



que nous avons obtenu par addition directe.

Ceci nous amène à publier l'ensemble des données expérimentales que nous possédons à propos du comportement des systèmes résultant de l'action du difluoroborane sur les amines tertiaires R_3N , secondaires R_2HN , primaires RH_2N , la pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, l'ammoniac H_3N , les phosphines tertiaires R_3P et la phosphine H_3P .

D'une façon générale on doit distinguer deux cas suivant que le difluoroborane se trouve confronté à une base de Lewis azotée ou phosphorée.

Les spectres (RMN et infrarouge) de mélanges résultant de la mise en présence à basse température ($\approx -180^\circ$) de BHF_2 et d'une amine montrent que, immédiatement après la préparation, la seule espèce chimique renfermant du bore est le complexe amine $\cdot \text{BHF}_2$. A ce stade la pureté du composé d'addition n'est pas influencée de façon sensible par la présence d'un excès de l'un ou l'autre réactif. Les systèmes évoluent ensuite au cours du temps avec apparition des complexes amine $\cdot \text{BH}_3$ et amine $\cdot \text{BF}_3$. Cette évolution extrêmement lente à basse température devient beaucoup plus importante à la température ambiante. Elle dépend également de la nature de la molécule azotée. C'est ainsi qu'on constate qu'à 33° la disparition de la forme amine $\cdot \text{BHF}_2$ est totale en 18 h pour $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ et 24 h pour $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; elle n'est au contraire que partielle au bout de plusieurs jours pour $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ et les amines secondaires et primaires et très faible dans le cas de l'ammoniac.

Ces résultats semblent assez différents de ceux rapportés par Van Paasschen et Geanangel² et suivant lesquels le composé $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BHF}_2$ ne serait le siège d'aucune réaction de redistribution appréciable au moins pour des températures inférieures à 35° . Cette différence de comportement pourrait trouver son origine dans la façon même dont sont obtenus les échantillons soit substitution progressive des atomes d'hydrogène du composé $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ par des atomes de fluor soit réaction directe entre BHF_2 et l'amine. Quoiqu'il en soit de l'intervention de ces réactions de redistribution dont nous nous proposons d'ailleurs d'étudier l'importance et le mécanisme on doit retenir que la mise en présence de BHF_2 et d'une amine se traduit indubitablement et exclusivement dans la période initiale par la formation d'un composé d'addition entre ces deux entités.

Il n'en est pas de même si la base de Lewis utilisée est un composé phosphoré. En effet si les systèmes formés par les trialkylphosphines (R_3P) et BHF_2 sont le siège d'une réaction, les études spectroscopiques du mélange réactionnel ne permettent de caractériser de façon certaine que la présence des composés $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$. Par ailleurs on n'observe aucune réaction dans le système $\text{H}_3\text{P}/\text{BHF}_2$.

SPECTROGRAPHIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DES NOYAUX ^1H , ^{11}B ET ^{19}F

Compte tenu de l'évolution des systèmes envisagés nous décrirons, dans un premier stade, les spectres obtenus immédiatement après la mise en solution en soulignant les aspects les plus significatifs de la présence des composés d'addition amine $\cdot \text{BHF}_2$.

À ce point de vue d'ailleurs nous noterons immédiatement que les spectres de résonance protonique fournissent peu de renseignements. Ils permettent de caractériser la présence de la molécule d'amine (singulet dans le cas des méthylamines, ensemble triplet + quadruplet pour les éthylamines et, éventuellement, pic large attribuable aux protons NH ou NH₂) mais non celle du noyau d'hydrogène directement lié au bore. Ceci est dû au fait que ce noyau couplé au bore et au fluor devrait donner une figure de résonance étalée sur environ 600 Hz ($^1J(\text{B-H}) \simeq ^2J(\text{F-H}) \approx 140$ Hz) et formée de neuf pics (1,2,2,2,2,2,2,1). Nous remarquerons enfin que dans les systèmes présentant un excès d'amine deux jeux de signaux au moins sont détectables.

On peut les attribuer respectivement aux formes complexée et libre de la base.

Les spectres de résonance des noyaux ^{11}B et ^{19}F sont beaucoup plus significatifs par suite de leur structure fine résultant du jeu des divers couplages possibles.

Dans tous les cas la résonance de ^{11}B apparaît sous la forme d'un quintuplet (1,2,2,2,1) centré aux environs de 3.5 ppm (Fig. 1) c'est-à-dire dans une zone parfaitement normale pour un noyau de bore tétracoordonné. L'aspect même de la figure de résonance est a priori surprenant; l'intervention des couplages $^1J(\text{B-H})$ et $^1J(\text{B-F})$ devrait en effet conduire à un ensemble de six pics (1,2,1,1,2,1) et non de cinq. Cette

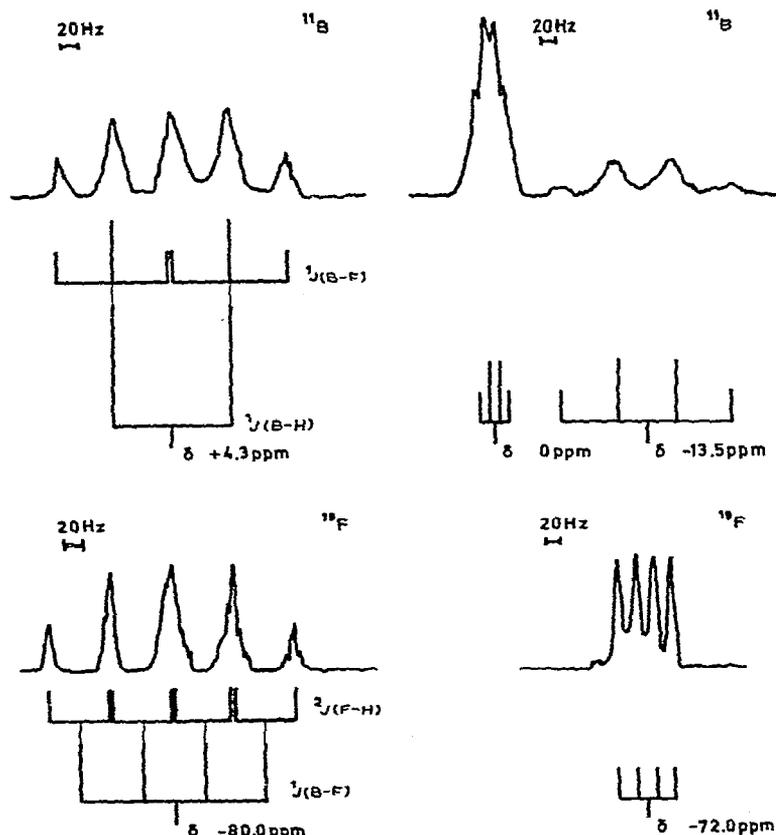


Fig. 1. Spectres de résonance (^{11}B et ^{19}F) du système $\text{R}_3\text{N}/\text{BHF}_2$ dès sa mise en solution (partie gauche) et 24 heures plus tard (partie droite).

dégénérescence peut s'expliquer par le fait qu'il existe une relation simple entre les constantes de couplage ($^1J(B-H) \approx 2^1J(B-F)$) ce qui provoque une superposition de deux pics de structure fine.

Une situation semblable se manifeste d'ailleurs avec les spectres de résonance du noyau ^{19}F qui sont constitués par cinq pics (1,2,2,2,1) centrés aux environs de -80 ppm (Fig. 1) alors que l'intervention des couplages $^1J(F-B)$ et $^2J(F-H)$ laisserait prévoir une figure de résonance formée par huit pics de même intensité. Pour rendre compte des spectres observés il faut admettre que $^1J(F-B) \approx ^2J(F-H)$. Les trois constantes de couplage seraient donc liées, pour ce qui est de leurs valeurs absolues, par les relations:

$$^1J(B-H) \approx 2^1J(B-F) \approx 2^2J(F-H)$$

Des situations semblables sont assez fréquemment observées dans les composés du bore. C'est ainsi en particulier, que dans BHF_2 non complexé^{3,4} on a $^1J(B-H) \approx 2^2J(F-H)$ tandis que $^1J(B-F)$ n'est que peu différente de $^2J(F-H)$. Cette similitude de comportement au niveau des constantes de couplage peut-être regardée comme une preuve de la conservation de l'entité BHF_2 .

Les valeurs retenues pour les différents paramètres caractérisant les spectres de résonance de ^{11}B et ^{19}F sont indiquées dans le tableau 1 où nous avons également rapporté les résultats relatifs à BHF_2 libre. L'ensemble de ces données permet de penser que nous sommes bien en présence des composés d'addition amine· BHF_2 . Dans cet ordre d'idées, on note essentiellement: (a) l'aspect général des spectres en ^{11}B et ^{19}F qui ne peut s'expliquer que par intervention des couplages $^{11}B-^1H$, $^{11}B-^{19}F$ et $^{19}F-B-^1H$ dont les constantes caractéristiques sont liées par des relations semblables à celles qu'on observe dans BHF_2 libre; (b) la faible valeur du déplacement $\delta(^{11}B)$ significative d'un atome de bore tétracoordonné; (c) la diminution, (en valeur absolue) de la constante de couplage $^1J(B-H)$ compatible avec une diminution du caractère *s* de l'orbitale hybride utilisé dans la liaison B-H; (d) le déplacement vers les champs forts du signal de résonance de ^{19}F .

Ces effets sont tout à fait semblables à ceux que deux d'entre nous ont observés lors de la complexation des alkyldifluorobore (BRF_2) avec les amines⁵.

TABLEAU 1

PARAMÈTRES CARACTÉRISTIQUES DES SPECTRES DE RMN (^{11}B , ^{19}F)

Composé	^{11}B			^{19}F		
	δ (ppm)	$^1J(B-F)$ (Hz)	$^1J(B-H)$ (Hz)	δ (ppm)	$^1J(F-B)$ (Hz)	$^2J(F-B-H)$ (Hz)
BHF_2	—	—	211	12	84	108
$H_3N \cdot BHF_2$	3.6 ± 0.1	70 ± 1	140 ± 2	-73.5 ± 0.5	70 ± 1	70 ± 1
$(CH_3)_2HN \cdot BHF_2$	2.6 ± 0.1	69 ± 1	138 ± 2	-81.5 ± 0.5	67 ± 1	67 ± 1
$(C_2H_5)_2HN \cdot BHF_2$	2.3 ± 0.1	69 ± 1	138 ± 2	-80.0 ± 0.5	68 ± 1	68 ± 1
$(CH_3)_2HN \cdot BHF_2$	3.3 ± 0.1	70 ± 1	140 ± 2	-85.5 ± 0.5	69 ± 1	69 ± 1
$(C_2H_5)_2HN \cdot BHF_2$	3.2 ± 0.1	70 ± 1	140 ± 2	-85.5 ± 0.5	71 ± 1	71 ± 1
$(CH_3)_3N \cdot BHF_2$	3.6 ± 0.1	71 ± 1	142 ± 2	-87.5 ± 0.5	71 ± 1	71 ± 1
$(C_2H_5)_3N \cdot BHF_2$	4.3 ± 0.1	71 ± 2	142 ± 4	-80.0 ± 0.5	68 ± 2	68 ± 2
$C_5H_5N \cdot BHF_2$	4.0 ± 0.1	74 ± 2	148 ± 2	-76.0 ± 0.5	71 ± 2	71 ± 2

Comme nous l'avons déjà signalé ces divers spectres évoluent assez rapidement dans le temps. Nous ne nous attarderons pas sur les spectres de résonance protonique dont les modifications sont difficiles à analyser. On assiste en effet à une multiplication des signaux qui se recouvrent ce qui rend aléatoire toute attribution et ne permet pas d'interpréter les variations d'intensité qui sont également observées. Il n'en est pas ainsi en résonance de ^{11}B où la disparition progressive du quintuplet initial s'accompagne de l'apparition de deux quadruplets centrés à -13.5 ppm et 0 ppm et dont les composantes sont distantes de, respectivement, 96 et 17 Hz (Fig. 1). Ces deux ensembles sont attribuables sans ambiguïté aux complexes amine $\cdot\text{BH}_3$ et amine $\cdot\text{BF}_3$. La présence de ce dernier composé est d'ailleurs confirmée par l'examen du spectre en ^{19}F qui fait apparaître un affaiblissement du quintuplet initial au profit d'un quadruplet centré à -72 ppm et dont les composantes sont séparées par 17 Hz.

Pour ce qui est enfin des spectres caractérisant le système $(\text{CH}_3)_3\text{P/BHF}_2$ nous noterons la présence de trois doublets dans le spectre de résonance protonique. Les deux plus intenses centrés respectivement à 1.3 et 1.6 ppm et dont les composantes sont distantes de 10.7 et 11.1 Hz pourraient être attribués aux protons P- CH_3 des composés $(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ et $(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{BF}_3$. La présence du composé $(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ est d'ailleurs confirmée par la présence, dans le spectre en ^{11}B , d'un multiplet centré à $+36$ ppm. Un deuxième signal centré aux environs de 0 ppm se manifeste également mais en l'absence de structure fine observable il est difficile de l'attribuer à $(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{BF}_3$. En définitive seule la présence du composé du borane paraît être certaine.

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

La spectrographie infrarouge permet également de caractériser la présence des complexes amine $\cdot\text{BHF}_2$ dans les systèmes étudiés.

L'attribution des principales bandes a été faite, soit par comparaison des spectres des différents systèmes, soit par comparaison de ces spectres avec ceux des amines libres⁶⁻⁸ ou des complexes similaires amine $\cdot\text{BF}_3$ et amine $\cdot\text{BH}_3$ ⁹. Les principales bandes observées sont indiquées dans le tableau 2 avec leur attribution probable.

Si l'on se réfère au spectre du difluoroborane libre^{10,11}, on constate que les liaisons B-H et B-F subissent des modifications sensibles au niveau de la vibration de valence B-H et de la vibration de valence asymétrique B-F. On peut supposer que, comme dans le cas des complexes amine $\cdot\text{BF}_3$ ⁹, il existe un couplage de la vibration de valence symétrique B-F avec la vibration de valence B-N. Les vibrations N-H sont par ailleurs déplacées vers les basses fréquences, phénomène qui a été déjà observé^{12,13}.

La région la plus significative des spectres est située entre 2300 et 2500 cm^{-1} , elle concerne essentiellement la vibration de valence B-H. Dans tous les cas nous observons une bande d'absorption intense entre 2400 et 2450 cm^{-1} , le plus souvent vers 2420 cm^{-1} . Avec le composé $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$ deux pics de très faible intensité apparaissent vers 2300 cm^{-1} ; ils pourraient correspondre à la première harmonique de la vibration de valence asymétrique $^{10}\text{B-F}$ et $^{11}\text{B-F}$.

L'évolution des systèmes au cours du temps se traduit par l'apparition d'une bande au-dessous de 2400 cm^{-1} (Fig. 2) caractéristique des complexes de BH_3 et qui constitue donc une nouvelle preuve de l'existence d'une réaction de redistribution.

TABLEAU 2

PRINCIPALES BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE OBSERVÉES DANS LES SYSTÈMES AMINE/BHF₂ (F = forte, m = moyenne, f = faible).

<i>Amine-BHF₂</i>								<i>attributions proposées</i>
<i>NH₃</i>	<i>NH₂Me</i>	<i>NH₂Et</i>	<i>NHMe₂</i>	<i>NHEt₂</i>	<i>NMe₃</i>	<i>NEt₃</i>	<i>Py</i>	
3345 F asym. 3279 F sym.	3290 F	3295 F asym. 3260 F sym.	3260 F	3230 F				NH valence
	3100 F 2980 f 2920 f	2995 m 2950 m 2900 m	2965 m 2910 f	2960 F 2860 m 2800 m	2956 f 2930 F 2858 m	3120 f 3020 f 3006 f 2980 F 2945 F 2888 m		CH ₂ , CH ₃ valence
2450 F	2420 F	2420 F	2420 F	2420 F	2420 F	2430 F		} BH valence
1597 m	1605 F	1600 F						} NH ₂ déformation
1400 F	1475 F	1475 m 1405 m 1390 f	1492 F	1470 F 1390 m	1480 m 1390 f	1480 F 1408 F 1394 f		CH ₂ , CH ₃ , NH ₂ , NH ₃ déformation
	1340 F 1260 f	1300 m 1258 f	1330 m 1260 f	1330 f 1260 m	1330 m 1255 m	1330 f		
1170 F	1150 F	1155 F	1160 F	1150 m	1160 m	1170 m		} BF ₂ valence antisymétrique
1080 f	1065 m	1070 m	1070 m	1070 f	1085 m 1070 m	1090 f		
	960 F	952 F	963 m	970 f	980 F	990 F		
883 m								} NH ₃ balancement (rocking)
515 m	522 m 470 f	522 F 460 F	522 m 485 F	522 f 495 f	465 m	525 m 484 m		} BF ₂ déformation symétrique

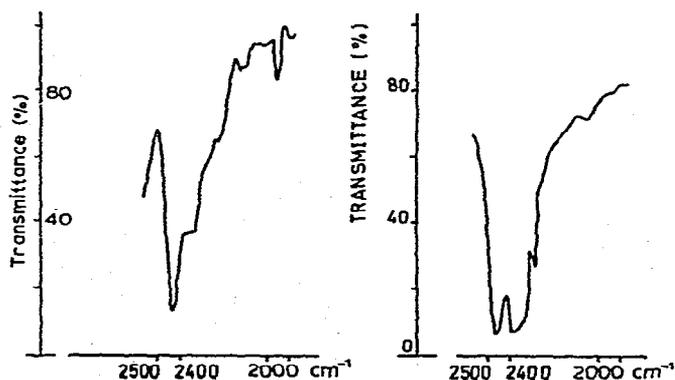


Fig. 2. Vibrations de valence B-H observées dans le système R₃N/BHF₂ immédiatement après sa préparation (partie gauche) et 24 heures plus tard (partie droite).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les systèmes étudiés résultent de la mise en présence directe mais ménagée d'un léger excès d'amine et de difluoroborane. Ce dernier est préparé par action de BF_3 sur KBH_4 puis purifié par chromatographie à basse température¹⁴. Le difluoroborane et l'amine sont successivement condensés dans une ampoule reliée à une ligne à vide et maintenue à la température de l'air liquide. On laisse la température de l'ampoule s'élever progressivement jusqu'à ce que la réaction d'addition se produise. Ceci se traduit par une baisse brutale de pression dans l'ampoule et par l'apparition d'un solide blanc et a lieu entre -150 et -50° suivant les amines.

Dans le cas des systèmes formés par BHF_2 et les triméthyl- et triéthylphosphines une réaction se produit un peu au dessus de -50° mais comme nous l'avons déjà signalé il ne nous a pas été possible de caractériser les complexes $\text{R}_3\text{P}\cdot\text{BHF}_2$ parmi les produits qui en sont issus. Le système $\text{H}_3\text{P}/\text{BHF}_2$ n'est le siège d'aucune réaction même à la température ambiante.

Les spectres de RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer R-10 opérant à 60 MHz pour ^1H , 19.25 MHz pour ^{11}B et 56.46 MHz pour ^{19}F . Tous les systèmes ont été examinés purs (c'est-à-dire dans un excès d'amine) et en solution dans CCl_4 et CH_2Cl_2 .

Cependant en ce qui concerne le composé $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$, bien que nous n'ayons pu trouver d'autre solvant, il nous a été possible de l'examiner en solution saturée dans l'ammoniac liquide. En effet à la différence du complexe $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ le composé $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$ est très soluble dans l'ammoniac liquide ce qui permet d'obtenir des solutions saturées possédant des tensions de vapeur aussi basses que 1 atmosphère à la température ambiante. Les déplacements chimiques (δ) ont été exprimés en ppm du champ magnétique inducteur nécessaire pour obtenir la résonance de ^1H dans $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (interne), de ^{11}B dans $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ (externe) et de ^{19}F dans CF_3COOH . Ils sont comptés négativement quand ils correspondent à une augmentation de champ. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 337, les produits étant placés, en atmosphère inerte et sèche, entre disques de KBr. Les fréquences en cm^{-1} des bandes observées, leur intensité et éventuellement leur attribution probable sont indiquées dans le tableau 2.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Mongeot, J. Dazord et J. P. Tuchagues, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 825.
- 2 J. M. Vanpaasschen et R. A. Geanangel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2680.
- 3 T. C. Farrar et T. D. Coyle, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 2612.
- 4 E. B. Whipple, T. H. Brown, T. C. Farrar et T. D. Coyle, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 1841.
- 5 J. P. Tuchagues et J. P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 385.
- 6 J. E. Stewart, *J. Chem. Phys.*, 30 (1959) 1259.
- 7 K. W. F. Kohlrausch, *M. Chem.*, 68 (1936) 349.
- 8 J. F. Perchard, M. T. Forel et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 652.
- 9 R. C. Taylor, *Boron Nitrogen Chemistry. (Advan. Chem. Ser. 42)*, Amer. Chem. Soc., 1964.
- 10 L. Lynds et C. D. Bass, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 4357.
- 11 L. Lynds et C. D. Bass, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, (1964) 661.
- 12 V. M. Filimonov et D. S. Bystrov, *Opt. i. Spekr.*, 12 (1962) 66.
- 13 M. A. J. Jungbauer et C. Curran, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 641.
- 14 J. Dazord et H. Mongeot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 51.