

EFFET DE SOLVANT SUR LES VIBRATIONS DE CISAILLEMENT

$\delta(\text{CH}_2)$ DES METHYLENES

G. Chiurdoglu, J.C. Celotti et J. Reisse

Service de Chimie Organique E.P. et
Laboratoire de Chimie Alicyclique (Fac.Sc.)

Université Libre de Bruxelles, Belgique

(Received 22 July 1963)

Parmi les manifestations spectroscopiques des groupes méthylènes, la vibration de cisaillement, absorbant vers 1450 cm^{-1} , revêt une grande importance, particulièrement en chimie alicyclique. (1,2)

Les méthylènes activés en α d'un carbonyle présentent une absorption $\delta(\text{CH}_2)^{\alpha}$ généralement déplacée d'environ 30 à 50 cm^{-1} vers les basses fréquences.

L'attribution non ambiguë d'une bande $\delta(\text{CH}_2)^{\alpha}$ est très intéressante : elle permet de déterminer l'existence de méthylènes adjacents à un groupe carbonyle et peut servir, conjointement à la fréquence et l'intensité de la bande $\nu(\text{C=O})$, pour localiser la position du carbonyle. (3)

Il est bien connu que l'effet de solvant agit essentiellement au niveau des vibrations mettant en oeuvre des liaisons possédant une certaine polarité. Ceci n'est pas le cas pour les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$. Toutefois, le caractère particulier des méthylènes en α d'un C=O permet d'émettre l'hypo-

thèse selon laquelle la bande $\delta(\text{CH}_2)^{\#}$ devrait être plus sensible à la nature du milieu que ne l'est une bande $\delta(\text{CH}_2)$ non activée.

Cette hypothèse a été vérifiée sur une série de cyclanones (voir Tableau I). Dans le bromoforme, seules les bandes $\delta(\text{CH}_2)^{\#}$ subissent un effet bathochrome marqué (jusqu'à 7 cm^{-1}) par rapport à la fréquence relevée dans le tétrachlorure de carbone. Au contraire, les vibrations $\delta(\text{CH}_2)$ ne donnent lieu qu'à un faible déplacement de fréquence (inférieur à 3 cm^{-1}).

Le glissement de fréquence observé est vraisemblablement imputable aux propriétés associatives du bromoforme qui modifient les caractéristiques du groupe $>\text{C}=\text{O}$.

Outre les exemples rapportés ici, l' effet de solvant a été utilisé avec succès pour l'attribution de la vibration $\delta(\text{CH}_2)^{\#}$ dans certains cas complexes et notamment celui de la 2-chlorocyclohexanone. (4)

Les résultats ainsi obtenus permettent déjà d' envisager l'emploi de cette méthode pour la caractérisation des bandes $\delta(\text{CH}_2)$, sans qu'il faille procéder à la deutération sélective.

Du point de vue expérimental, les conditions utilisées sont telles que la largeur de fente spectrale est de $1,7 \text{ cm}^{-1}$ à 1400 cm^{-1} et la reproductibilité en fréquence de l' ordre de $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$.

TABLEAU I

Fréquences (en cm^{-1}) des vibrations de cisaillement $\delta(\text{CH}_2)$

cyclanone	ν_{max} dans CCl_4	ν_{max} dans CHBr_3	$\Delta\nu =$ $\nu_{\text{CCl}_4} - \nu_{\text{CHBr}_3}$
cyclopentanone	1468,1	1467,6	+ 0,5
	1453,9	1452,9	+ 1
	1420,6	1422,6	- 2
	1408,6	1404,1	+ 4,5
cyclohexanone	1454,0	1462,1	+ 1,9
	1451,2	1448,6	+ 2,6
	1431,7	1427,3	+ 4,4
	1425,0	1419,9	+ 5,1
cycloheptanone	1459,5	1459,1	+ 0,4
	1454,4	1452,6	+ 1,8
	1445,4	1443,2	+ 2,2
	1411,8	1405,8	+ 6
cyclooctanone	1467,5	1466,8	+ 0,7
	1447,6	1445,8	+ 1,8
	1414,0	1407,8	+ 6,2
2-chlorocyclo- octanone	1467,9	1466,2	+ 1,7
	1448,1	1446,2	+ 1,9
	1415,3	1409,5	+ 5,8
2-bromocyclo- octanone	1467,6	1466,2	+ 1,4
	1447,9	1445,3	+ 2,6
	1415,2	1407,8	+ 7,4

REFERENCES

- ¹ G. Chiurdoglu, Th. Doehaerd et B. Tursch
Chem. & Ind. 1959, 1453
Bull. Soc. Chim. Fr. 1960, 1322
- ² A. Toussaint, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de
Montpellier (1963)
- ³ R. N. Jones et A. R. H. Cole, J. Am. Chem. Soc. 74, 5648
(1952)
- ⁴ J. Reisse et G. Chiurdoglu, Communication au congrès de l'
I.U.P.A.C. Londres- Juillet 1963.