

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE DE LA REGION $\nu(\text{C}=\text{O})$ DE LA
CIS-2,6-DICHLOROCYCLOHEXANONE ET DE SON HOMOLOGUE 2,6- d_2 .
ORIGINE "NON CONFORMATIONNELLE" DU DEDOUBLEMENT $\nu(\text{C}=\text{O})$.

J. Reisse, P.A. Peters, R. Ottinger, J.P. Bervelt
et C. Chiurdoglu.

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

(Received 30 March 1966)

La cis-2,6-dichlorocyclohexanone (I) a fait l'objet d'une étude conformationnelle par Dang-Quoc-Quan (1). L'application des règles de Cookson-Allinger, en spectroscopie U.V., fournit les titres en conformations diéquatoriale et diaxiale soit, respectivement, 0,95 et 0,05. Le spectre infra-rouge de (I) présente, dans la région $\nu(\text{C}=\text{O})$, deux bandes intenses situées à 1785 et 1751 cm^{-1} (solvant: CCl_4). Dang-Quoc-Quan (1) attribue ces deux bandes à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ des conformations diéquatoriale et diaxiale, respectivement, en se basant sur les travaux de Corey (2, 3, 4). En tenant compte de coefficients d'extinction inégaux pour ces deux absorptions (5), le rapport des intensités des bandes 1785 et 1751 cm^{-1} , fournit une constante conformationnelle proche de 1. Ce résultat est en nette opposition avec celui obtenu par spectroscopie U.V.

Nous avons préparé la *cis*-2,6-dichlorocyclohexanone-2,6-d₂ (II). Le spectre I.R. ne présente plus, dans la région 1700-1800 cm⁻¹, qu'une bande intense située à 1760 cm⁻¹ (CCl₄). Une bande de très faible intensité apparaît à 1727 cm⁻¹, bande qui d'ailleurs possède une équivalence à 1725 cm⁻¹ dans le spectre de (I).

La bande intense 1760 cm⁻¹ (II) possède un coefficient d'extinction molaire de 440 l.mole⁻¹ cm⁻¹. Mesurés dans les mêmes conditions, les coefficients d'extinction molaire des deux absorptions de (I) sont de 340 l.mole⁻¹.cm⁻¹ (1751 cm⁻¹) et 170 l. mole⁻¹.cm⁻¹ (1785 cm⁻¹). *

L'effet de solvant observé sur la fréquence de la bande 1760 cm⁻¹ (II) est légèrement plus intense que celui observé sur la bande 1751 cm⁻¹ (I); il est, toutefois, possible de tracer une droite de Hallam-Bellamy-Williams très satisfaisante entre les points caractéristiques de ce système. Il n'en est plus de même, si l'on compare l'effet de solvant sur les bandes 1760 cm⁻¹ (II) et 1785 cm⁻¹ (I) ou encore 1751 cm⁻¹ (I) et 1785 cm⁻¹ (I). Aucune relation linéaire n'existe entre les points caractéristiques de ces deux systèmes. L'effet de solvant sur la bande 1785 cm⁻¹ (I) est très faible et cette bande ne semble présenter qu'un très faible caractère ν(C=O).

Le rapport des intensités des deux bandes intenses observables dans le spectre de (I), soit $\frac{\epsilon_{1751}}{\epsilon_{1785}}$ vaut 2 dans CCl₄, 2,40 dans CH₃CN et 3,25 dans CHBr₃. Cette séquence n'est pas une séquence de polarité de solvant et ne peut être aisément justifiée en invoquant une variation de l'équilibre conformationnel avec le solvant. Par contre, la variation du rapport $\frac{\epsilon_{1751}}{\epsilon_{1785}}$ est

* Ces valeurs de coefficient d'extinction sont calculées sur la base de la concentration totale en dichlorocyclohexanone et non sur la base de la concentration en la conformation responsable de l'absorption.

parallèle à l'écartement des composantes du doublet, écartement qui vaut 34 cm^{-1} dans CCl_4 , $35,1 \text{ cm}^{-1}$ dans CH_3CN et $37,5 \text{ cm}^{-1}$ dans CHBr_3 .

L'ensemble des faits qui viennent d'être décrits montre, selon nous, que le dédoublement observé dans le spectre de (I) n'a pas une origine conformationnelle. Il s'agit, très probablement, d'un dédoublement d'origine spectroscopique (7, 8), dû peut être à une résonance de Fermi entre la fondamentale $\nu(\text{C}=\text{O})$, caractéristique de la forme diéquatoriale, et l'harmonique d'une des deux bandes intenses situées à 875 et 885 cm^{-1} .

Ces deux bandes sont absentes dans le spectre de (II).

Au sein de molécules complexes dont le spectre n'est pas inventorié, il est difficile de prouver de manière univoque l'existence d'une résonance. Tout au plus, peut on remarquer que toutes les observations effectuées cadrent avec cette interprétation (6).

Ainsi donc, la bande 1760 cm^{-1} (II) correspondrait à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la conformation diéquatoriale, largement prépondérante, alors que la bande 1727 cm^{-1} (II) correspondrait, elle, à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la conformation diaxiale, présente en très faible concentration.

Dans le spectre de (I), la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la conformation diéquatoriale éclate en deux composantes situées respectivement à 1751 et 1785 cm^{-1} . La composante de basse fréquence du doublet, possède le "caractère $\nu(\text{C}=\text{O})$ " le plus marqué. La conformation diaxiale est, elle, représentée par la bande faible vers 1725 cm^{-1} (I). Il est très vraisemblable que d'autres halogénocyclohexanones présentent, elles aussi, des dédoublements d'origine non conformationnelle dans la région $\nu(\text{C}=\text{O})$.

La 2-bromocyclohexanone qui vient de faire l'objet d'un premier examen

dans notre laboratoire constitue, semble-t-il, un nouvel exemple d'un tel comportement.

REFERENCES.

- 1.a) Dang-Quoc-Quan. Etude chimique et physicochimique des α -dichlorocyclohexanones. Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. Paris XVe. N° NT 120.
- b) Dang-Quoc-Quan, Compt. Rend. 252, 2247 (1961)
2. E.J. Corey, J. Am. Chem. Soc. 75, 3297 (1953)
3. E.J. Corey, J. Am. Chem. Soc. 75, 2801 (1953)
4. E.J. Corey et H.J. Burke, J. Am. Chem. Soc. 77, 5418 (1955)
5. R.N. Jones, D.A. Ramsay, F. Herling et K. Dobriner, J. Am. Chem. Soc. 74, 2828 (1952)
6. Y. Van Haverbeke, Thèse, Université Libre de Bruxelles (1965)
7. K. Noack, Spectrochim. Acta 18, 697 (1962)
8. C.L. Angell, P.J. Krueger, R. Lauzon, L.C. Leitch, K. Noack, R.J. Smyth et R.N. Jones, Spectrochim. Acta 15, 926 (1959)