

ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE DES COMPLEXES
CYCLANONES-TRIFLUORURE DE BORE

A. PAGLIARDINI, G. TORRI, L. ELEGANT et M. AZZARO

Laboratoire de Chimie Physique Organique - Université de NICE
Parc Valrose, F-06 NICE

(Received in France 26 June 1972; received in UK for publication 11 September 1972)

La formation et la nature des complexes cétones aliphatiques - trifluorure de bore ont fait l'objet de nombreuses études. Nous signalerons en particulier les travaux de P. CHALANDON et B.P. SUSZ (1) à partir des spectres d'absorption infrarouge, et de R.J. GILLESPIE et J.S. HARTMAN (2) (3) par résonance magnétique nucléaire. Nous avons pu établir, dans le cas de cétones cycliques et BF_3 la formation de complexes équimoléculaires stables à 25°C, dont nous avons évalué la chaleur de formation par des mesures calorimétriques (4). Une étude par R.M.N. protonique à basse température à partir de mélanges de composés complexés et de cétones libres met en évidence la mobilité du trifluorure de bore au niveau des sites carbonyles (5) (6).

Dans la présente étude, nous comparerons les fréquences d'élongation de valence de la bande d'absorption de la liaison carbonyle à l'état libre et complexée. Les variations observées sur la longueur d'onde et sur l'intensité intégrée de cette absorption mettent en évidence une diminution de la constante de force de cette liaison, et par voie de conséquence, l'affaiblissement du caractère de double liaison du groupement carbonyle dans la forme complexée.

Partie expérimentale :

La plupart des cyclanones étudiées sont commercialisées. Les cyclopentanones méthylées ont été par contre synthétisées au laboratoire (7). Nous avons préparé les différents complexes sous forme de cristaux par la méthode décrite par P.B. SUSZ (8) que nous avons améliorée. Ces composés sont très hygroscopiques, mais peuvent être conservés plusieurs jours en les maintenant à -10°C dans un congélateur. Nous avons vérifié la stoechiométrie du complexe en dosant les quantités de fluor et de bore par la méthode employée par D.J. PFAULM et H. WENZKE (9).

Résultats et discussion :

Le tableau suivant représente l'ensemble de nos mesures.

CETONES	$\nu_{C=O}$ cm^{-1}	$\nu_{C=O+BF_3}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Aire C=O	Aire C=O+BF ₃	ΔA
CYCLOBUTANONE	1782	1711	71	30,7	32,2	1,5
CYCLOPENTANONE	1731 1746	1688 1663	58 48	28,0	31	3
METHYL-2 CYCLOPENTANONE	1738	1664	74	28,6	30,2	1,6
DIMETHYL-2,5 CYCLOPENTANONE	1739	1661	78	29,0	30,3	1,3
TRIMETHYL-2,4 CYCLOPENTANONE	1738	1661	77	28,9	30,0	1,1
TRIMETHYL-2,4,4 CYCLOPENTANONE	1740	1664	76	28,65	30,1	1,45
TETRAMETHYL-2,2,5,5 CYCLOPENTANONE	1730	1660	70	29,8	30,5	0,7
CYCLOHEXANONE	1707	1642	65	25,0	29,5	4,5
METHYL-2 CYCLOHEXANONE	1711	1636	75	26,2	27,9	1,7
METHYL-3 CYCLOHEXANONE	1712	1636	76	25,5	27,6	2,1
METHYL-4 CYCLOHEXANONE	1715	1640	75	25,2	27,4	2,2
DIMETHYL-2,6	1710	1635	75	27,1	28,2	1,1
CYCLOHEPTANONE	1700	1625	75	22,4	23,4	1,0
CYCLOOCTANONE	1699	1629	70	20,6	22,1	1,5

Les différents spectres sont étudiés dans le chlorure de méthylène comme solvant ; ΔA représente la différence entre les intensités intégrées de la bande carbonyle de la forme complexée et libre.

Les spectres de la vibration d'élongation du groupement carbonyle montrent que la bande de valence est intense entre 1500 cm^{-1} et 1900 cm^{-1} , le maximum d'intensité se situe vers 1700 à 1780 cm^{-1} . Les facteurs qui entraînent une modification de cette fréquence sont principalement :

Un effet de masse dû aux groupements méthyles en α du vibreur ou du groupement BF_3 dans la forme complexée.

Un effet inductif créé par les mêmes groupements, électro-donneur dans le cas des méthyles, électro-attracteur dans le cas de BF_3 .

Influence de l'angle ϕ qui dépend de la géométrie du cycle. Rappelons en effet, que dans le cas des cétones aliphatiques, l'élongation peut être évaluée par une relation approchée du type :

$$\nu_{\text{cm}}^{-1} = +1278 + 68 K - 2,2 \phi \quad (10)$$

où K représente la constance de force de la liaison carbonyle.

$$K = 10,2 \pm 0,3 (\times 10^5 \text{ dynes/cm})$$

- ϕ est l'angle compris entre les liaisons simples du carbone fonctionnel.

A partir de ces différentes considérations, les mesures que nous avons obtenues montrent que les effets inductif et de masse n'interviennent que très faiblement en ce qui concerne les groupements méthyles en α du vibreur (1731 cm^{-1} et 1730 cm^{-1} respectivement pour la cyclopentanone et la tétraméthyl-2,2,5,5 cyclopentanone) il en est de même dans les complexes. Par contre, les spectres des cétones complexées montrent la disparition totale de la bande $\text{C}=\text{O}$ libre. La formation du complexe conduit à un abaissement de l'absorption de valence de 70 cm^{-1} en moyenne. Il en résulte donc une diminution de la constance de force de la liaison carbonyle qui perd une partie de son caractère sp_2 lors de la formation de la liaison de coordination, à partir des électrons p de l'atome d'oxygène et de l'orbitale vacante du bore.

Les variations observées, aussi bien dans le cas des molécules libres que complexées, en fonction de la géométrie du cycle montrent qu'il y a lieu de penser qu'il existe une relation analogue à celle décrite dans le cas des cétones aliphatiques. Cette différence est croissante lorsqu'on passe de la cyclobutanone à la cyclooctanone ce qui montre bien la dépendance avec l'angle ϕ .

Les évaluations des intensités intégrées, pour lesquelles nous avons établi un programme de calcul en langage FORTRAN IV pour ordinateur I.B.M.1130, à partir des méthodes décrites par R.A. RAMSAY (11) et E.B. WILSON (12), conduisent à des observations intéressantes.

Les résultats que nous obtenons montrent en effet une variation de ces aires en fonction de la taille du cycle. Ce fait confirme les résultats de T. BURER et H.S. GUNTARD (13). Il semble de plus que ces données rendent mieux compte des effets inductif et de masse des groupements méthyles qui se caractérisent par une augmentation de l'intensité intégrée. On observe ce

phénomène particulièrement dans le cas des cyclohexanones dont la méthylation en α augmente l'aire de 1,2 unités.

Notons encore que dans chaque cas la variation des aires entre la forme libre et complexée a lieu dans le même sens que les variations des enthalpies de formation de ces complexes (4).

En conclusion, l'étude infrarouge des complexes cyclanones-BF₃ par rapport aux composés libres, confirme les résultats déjà connus dans le cas de cétones non cycliques. On observe une variation de la constante de force de la liaison carbonyle qui correspond à une diminution du caractère de double liaison entre le carbone et l'oxygène dans le groupement C=O-BF₃. D'autre part, il semble que les évaluations des intensités intégrées doivent permettre l'établissement d'une échelle de basicité relative de ces composés vis-à-vis des acides de Lewis comme nous avons pu le montrer par calorimétrie, des expériences en cours au laboratoire sur des complexes cyclanones-TiCl₄ corroborent ces résultats.

R_E_F_E_R_E_N_C_E_S

- (1) P. CHALANDON et B.P. SUSZ - Helv. chim. Acta, 41, 697, (1958)
- (2) R.J. GILLESPIE et J.S. HARTMAN - Canad. J. chem., 45, 869, (1967)
- (3) R.J. GILLESPIE et J.S. HARTMAN - Canad. J. chem., 24, 3799, (1968)
- (4) A. PAGLIARDINI, G. TORRI, L. ELEGANT et M. AZZARO - Bull. Soc. chim. Fr., 54, (1971)
- (5) G. TORRI, J.P. ROSSET et M. AZZARO, Bull. Soc. chim. Fr., 2167, (1970)
- (6) J.P. ROSSET, G. TORRI, A. PAGLIARDINI et M. AZZARO - Tetrahedron letters, 1319, (1971)
- (7) A. PAGLIARDINI - Thèse de 3ème cycle, NICE, avril 1972
- (8) B.P. SUSZ et D. CASSIMATIS - Helv. chim. Acta, 44, 943, (1961)
- (9) D.J. PFAULM et H.H. WENZKE - Ind. Eng. chem. Anal., 4, 39; (1932)
- (10) J.O. HALFORD - J. chem. phys., 24, 830, (1956)
- (11) D.A. RAMSAY - J. Amer. chem. Soc., 72, (1952)
- (12) E.B. WILSON et A.J. WELLS - J. chem. phys., 84, 578, (1946)
- (13) T. BURER et H.S. GUNTARD - Helv. chim. Acta, 39, 356, (1956)