

PREPARATION ET ETUDE EN SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE
DES COMPLEXES D'ADDITION FORMES A PARTIR DES CYCLANONES C₄-C₈
DIFFEREMMENT METHYLEES ET DU TRIFLUORURE DE BORE

R. GALLARDO-HERRERO, G. TORRI, J.F. GAL, M. AZZARO

Laboratoire de Chimie Physique Organique
U.E.R.D.M., Complexe Scientifique, Valrose, 06 NICE

(Received in France 26 September 1972; received in UK for publication 29 September 1972)

Nous décrivons les spectres ultraviolets de quelques composés d'addition (cétones cycliques-BF₃), ainsi que leur préparation dans le chlorure de méthylène.

I - MODE OPERATOIRE - 1) Spectres ultraviolets

A - Appareillage : Cette étude a été réalisée sur un appareil du type "Cary 14". Les mesures ont été effectuées à température constante (10°C), avec des cellules de 1cm d'épaisseur, la concentration des solutions de cyclanones libres et complexées étant de 10⁻² mole/l.

B - Solvant : Le chlorure de méthylène est choisi en tenant compte de la solubilité des complexes et de son étendue spectrale de transparence (solvant Merck de qualité spectroscopique préalablement séché par traitement avec l'anhydride phosphorique et maintenu sur tamis moléculaire).

2) Préparation des solutions de complexes (cyclanones - BF₃) : Un échantillon de solution de cyclanone (10⁻² mole/l dans CH₂Cl₂), maintenu sous atmosphère d'azote est refroidi à -30°C. Il est saturé avec le trifluorure de bore anhydre ; la fin de la réaction est indiquée par le dégagement du gaz. L'excès de BF₃ est chassé par un courant d'azote. Au moment de la réaction, on constate une augmentation de la température de la solution d'environ 10°C. La solution de complexe (cyclanone - BF₃) est portée lentement à la température de 10°C pour effectuer l'enregistrement du spectre U.V.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX : Les résultats sont consignés dans les tableaux I, II et III. Nous mentionnons les variations des fréquences $\Delta\nu_m$ des maximums d'absorption ainsi que les variations d'intensité d'absorption $\Delta\epsilon_m$ pour les transitions n- π^* des composés d'addition par rapport aux cétones libres correspondantes.

III - DISCUSSION : RABINOVITZ et GRINVALD (1,2) ont effectué des mesures sur les bandes d'absorption des complexes des aldéhydes aromatiques avec BF₃ : dans le cas de ces composés, le déplacement bathochrome observé correspond à celui d'une transition $\pi-\pi^*$ et peut être expliqué par une stabilisation d'une des formes de résonance (3) qui confère un plus grand caractère π à la liaison

TABLEAU I

CYCLANONES	Cétone libre			Cétone complexée			$\Delta\nu$	$\Delta\varepsilon$
	λ_{\max} (nm)	ε	ν cm ⁻¹	λ_{\max} (nm)	ε	ν cm ⁻¹		
Cyclobutanone	285,5	20	35030	240,0	82	41660	6630	62
Cyclopentane- none	294,8	19	33920	238,5	75	41920	8000	56
Cyclohexanone	287,3	17	34810	240,5	116	41580	6770	99
Cyclohepta- none	288,0	20	34720	235,9	130	42390	7670	110
Cyclooctanone	286,4	18	34920	237,0	165	42190	7270	147

TABLEAU II - CYCLOPENTANONES

Méthyl-2	294,2	20	33990	240,0	81	41670	7680	61
Diméthyl-2,5	294,8	19	33920	250,5	62	39920	6000	43
Diméthyl-2,3	293,8	26	34040	243,7	123	41030	6990	97
Triméthyl-2,4, 4	295,9	21	33790	244,6	130	40880	7090	109
Triméthyl-2,2, 4	296,0	24	33780	247,2	-	40460	6680	-
Tétraméthyl-2, 2,5,5	294,5	16	33960	262,2	36	38140	4180	20

TABLEAU III - CYCLOHEXANONES

Méthyl-2	288,6	18	34650	240,1	-	41650	7000	-
Méthyl-3	288,2	21	34700	240,0	120	41670	6970	99
Méthyl-4	286,2	16	34940	239,7	117	41710	6770	101
Diméthyl-2,6	287,5	18	34780	246,7	47	40530	5750	29
Tétraméthyl-3, 3,5,5	283,3	19	35300	243,3	85	41100	5800	66
Diméthyl-4,4	287,0	17	34840	232,4	-	43030	8190	-
tBu-4	288,2	18	34700	238,5	147	41930	7230	129

C-C localisée entre le cycle benzénique et le carbonyle complexé. Cette transition nécessitera donc une plus faible énergie.

A notre connaissance, aucune étude antérieure des caractéristiques de la transition $n-\pi^*$ n'a été décrite pour les complexes (cyclanones - BF_3). Ceci est dû à la difficulté de leur préparation dans les conditions expérimentales demandées par la spectroscopie U.V. : choix d'un solvant dont l'étendue spectrale permet d'accéder à la détermination de la nouvelle bande d'absorption $n-\pi^*$, absence absolue de traces d'eau et mesure exacte de la concentration du complexe en solution. Dans notre cas on observe, pour toutes les cétones (tableaux I,II,III), un fort déplacement hypsochrome de la bande $n-\pi^*$. Ceci a été constaté lors de nos travaux (4) sur les effets du solvant dans la transition $n-\pi^*$ des cétones libres lorsqu'on passe d'un solvant apolaire (cyclohexane) à un solvant polaire qui a la possibilité de former des liaisons hydrogène (H_2O). On trouve à l'origine de cet effet des solvants une diminution du moment dipolaire (4,5,6) dans l'état excité, qui entraîne une plus grande stabilisation de l'état fondamental à l'égard de l'état excité. Nous pensons que le phénomène de complexation entraîne une stabilisation analogue, ce qui explique l'augmentation de l'énergie de transition et donc le fort déplacement observé vers les plus hautes fréquences (tableaux I,II,III).

De la même façon, H.J. CAMPBELL et J.T. EDWARD (7) ont mis en évidence que les maximums d'absorption d'une série de cétones présentaient un déplacement hypsochrome important par rapport aux deux solvants cités plus haut lors du passage à un troisième : H_2SO_4 à 65,3% (une plus grande force ionique entraînerait la protonation du carbonyle). Ces auteurs constatent aussi une augmentation assez considérable de l'intensité de la bande $n-\pi^*$ lors de la formation de la liaison hydrogène. L'observation des spectres montre la disparition des structures fines.

Cet ensemble de résultats suggère une analogie entre la formation des liaisons hydrogène et la complexation de la fonction carbonyle avec BF_3 . Les groupements méthyles portés par les cycles ont une influence sur le glissement de la bande $n-\pi^*$ (tableaux II,III). Nous avons également mis en évidence l'effet de la température sur l'intensité de l'absorption du complexe. Ces deux phénomènes, ainsi que la mesure des interactions dans l'état fondamental au moyen de la calorimétrie, seront précisés dans une étude ultérieure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. RABINOVITZ, A. GRINVALD, *Tétrahedron Letters* (1971), p. 641
- (2) M. RABINOVITZ, A. GRINVALD, *Tétrahedron Letters* (1971), p. 4325
- (3) A. GREENVALD, M. RABINOVITZ, *Chem. Comm.* (1969), p. 642

- (4) R. GALLARDO-HERRERO, *Thèse de Spécialité*, NICE 1972
- (5) M. ITO, K. INUZUKA, S. IMANISHI, *J. Amer. chem. Soc.*, 82, (1960), p.1317
- (6) M. KOSOWER, G.S. WU, *J. Amer. chem. Soc.*, 83, (1961), p. 3142
- (7) H.J. CAMPBELL, J.T. EDWARD, *Can. J. Chem.*, 38, (1960), p.2109