

ETUDE EN SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE DE COMPLEXES D'ADDITION DU TRIFLUORURE DE BORE AVEC QUELQUES CYCLOHEXÈNE-2 ONES DIFFEREMMENT METHYLEES

Juliette TORRI et Marcel AZZARO

Laboratoire de Chimie Physique Organique, U.E.R.D.M.
Complexe Scientifique Valrose - 06034 NICE CEDEX

(Received in France 9 July 1973; received in UK for publication 13 July 1973)

Il a été montré récemment qu'un complexe d'association carbonyle-BF₃ se forme exclusivement lors de l'addition de l'acide de Lewis à diverses cyclohexène-2 ones (1). L'oxygène du groupement carbonyle est alors lié en complexe 1/1 du type σ - σ avec l'accepteur. La présence d'une double liaison exocyclique (carvone) induit une polymérisation par addition de BF₃ et limite notre étude à celle des cyclénones transoïdes. Nous décrivons les spectres U.V. de complexes obtenus à partir de neuf cyclohexène-2 ones différemment méthylées. Ce travail est, à notre connaissance, le seul donnant des caractéristiques spectrales de complexes de cétones insaturées avec BF₃.

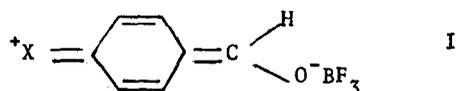
I - MODE OPERATOIRE - 1°) Préparation des solutions de complexes (cétones-BF₃) : toutes les cyclénones, préparées suivant des méthodes décrites (1), sont purifiées par C.P.V. Les échantillons de solutions de complexes sont obtenus suivant (2).

2°) Spectres U.V. : cette étude a été réalisée sur appareil du type "Cary 14". Les mesures ont été effectuées à température constante (10°C) avec des cellules de 1 cm d'épaisseur (concentration : 10⁻² mole/l) et 1 mm d'épaisseur (concentration : 10⁻⁴ mole/l). Le chlorure de méthylène est choisi en fonction de la solubilité des complexes et de son étendue spectrale de transparence (solvant de qualité spectroscopique, séché sur anhydride phosphorique avant distillation).

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX : Les données spectroscopiques sont groupées dans le tableau I. Les bandes d'absorption des cyclénones en solution dans le chlorure de méthylène sont dénuées de structure fine. Dans les complexes, la bande n - π^* apparait comme un épaulement de la bande π - π^* . Nous repérons, dans les deux cas, les maximums effectifs de chaque bande. Nous notons $\Delta\epsilon_m$ et $\Delta\nu_m$; les variations d'intensité d'absorption pour la transition π - π^* ainsi que les variations des nombres d'onde des maximums d'absorption des complexes d'addition par rapport aux cétones libres correspondantes.

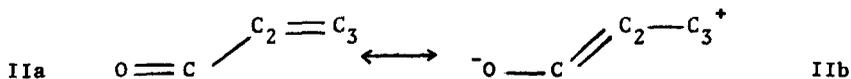
III - DISCUSSION - GALLARDO-HERRERO et Coll. (2) mesurent un fort déplacement hypsochrome des bandes d'absorption n - π^* des complexes cyclanones-BF₃ à l'égard des bandes n - π^* des cyclanones libres. Ils attribuent ce résultat à

une diminution (relativement à la cétone libre) du moment dipolaire dans l'état excité, qui entraîne une stabilisation de l'état fondamental à l'égard de l'état excité. Cette stabilisation est analogue à celle produite par la formation des liaisons hydrogène entre ces cyclanones et un solvant de polarité choisie (H_2O) (3). RABINOVITZ et GRINVALD (4) étudient les bandes d'absorption U.V. et les coefficients d'extinction d'aldéhydes aromatiques libres et associées au trifluorure de bore. Ils notent, principalement, un déplacement bathochrome de la bande $\pi-\pi^*$ et donc, une augmentation du moment dipolaire dans l'état excité. Le groupe $CHO:BF_3$ est caractérisé comme un groupement fortement électron-attracteur, stabilisant une forme ionique de résonance I :



En ce qui concerne les cyclohexène-2 ones, COSSE-BARBI (5) reprend les travaux de COOKSON (6) et de KOSOWER (7) sur les cyclénones 1 et 8 et étudie ainsi que pour les composés 6 et 7, la sensibilité de la transition $n-\pi^*$ à l'effet des solvants. L'auteur constate un déplacement hypsochrome de cette bande lors du passage d'un solvant inerte (hexane) à un solvant polaire (acide acétique). KOSOWER note aussi un déplacement bathochrome de la transition $\pi-\pi^*$ sous l'influence de solvants de polarité croissante (de l'iso-octane à l'eau), ce dernier susceptible de former des liaisons hydrogène avec le carbonyle.

L'analyse du tableau I fait ressortir un déplacement hypsochrome important de la bande $n-\pi^*$ de la cétone libre par rapport à la cétone liée (dans la mesure où l'épaulement de la bande $\pi-\pi^*$ permet de repérer sa position). La complexation produit donc un déplacement de la bande $n-\pi^*$ comparable à la formation d'une liaison hydrogène par son effet sur la transition. Le déplacement bathochrome observé pour la bande $\pi-\pi^*$ de la cétone libre, à l'égard de la cétone liée, traduit une stabilisation de l'état excité par rapport à l'état fondamental. Sachant que la complexation ne modifie pas le degré de planéité du système conjugué s-trans, la stabilisation est expliquée en envisageant l'énergie de résonance. Pour les cyclohexène-2 ones étudiées, deux formes mésomères IIa et IIb sont possibles et les spectres de résonance magnétique nucléaire de l'isotope ^{13}C (8) montrent que ces composés tendent à se trouver sous la forme polaire IIb dans l'état fondamental.



Le caractère électron-attracteur du trifluorure de bore ne peut qu'accentuer la prédominance de la forme ionique Iib. L'énergie de résonance stabilisera davantage l'état excité qu'elle ne stabilise l'état fondamental. La transition $\pi-\pi^*$ nécessitera une plus faible énergie dans l'absorption de la cétone liée.

TABLEAU I - CYCLOHEXENE-2 ONES*

N°	CYCLENONES	CETONE LIBRE			CETONE COMPLEXEE			$\Delta\nu_m$	$\Delta\epsilon_m$
		λ_{max} nm:	ϵ_m	ν_m cm^{-1}	λ_{max} nm:	ϵ_m	ν_m cm^{-1}		
1	cyclohexène-2 one-1	329,2	29	30377	250,0	8936	40000	4763	1169
		223,4	10105	44763					
2	méthyl-4	330,2	28	30285	252,3	8297	39635	4691	1670
		225,6	9967	44326					
3	diméthyl-4,4	329,7	27	30331	252,7	9264	39573	4871	2144
		225,0	11408	44444					
4	diméthyl-5,5	330,2	29	30285	253,3	7741	39479	4828	1650
		225,7	9391	44307					
5	méthyl-2	325,4	33	30731	272,6	6740	36684	5960	1770
		234,5	8517	42644					
6	méthyl-3	323,4	34	30921	269,9	10438	37051	5960	2191
		232,5	12629	43011					
7	diméthyl-3,5	323,3	36	30931	268,9	12387	37189	5822	1577
		232,5	13964	43011					
8	triméthyl-3,5, 5	323,9	35	30874	271,2	11691	36873	5954	1244
		233,5	12935	42827					
9	isopropyl-6 méthyl-3	327,6	40	30525	272,5	11166	36697	6258	1810
		232,8	12976	42955					

* Les nombres d'onde les plus élevés correspondent aux transitions $\pi-\pi^*$

Nous mettons en évidence dans le tableau I deux classes de composés, selon le degré de substitution de la double liaison $C_2=C_3$. En première analyse, il semble que la position particulière des longueurs d'onde des transitions $\pi-\pi^*$ dans la cétone complexée dépende aussi essentiellement de la substitution

au niveau des carbones C₂ et C₃ (le composé 9 est à exclure de cet essai de corrélation).

Nous nous proposons dans une étape ultérieure, d'étendre cette étude à des cyclohexène-2 ones méthylées en position 6 et de préciser l'influence de la substitution en cette position sur l'absorption U.V. des complexes. Nous pensons aussi relier ces résultats à la mesure de l'effet magnétooptique de ces dérivés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. PARIS, Thèse de Spécialité, Nice, 1972
- (2) R. GALLARDO-HERRERO, G. TORRI, J.F. GAL, M. AZZARO, Tetrahedron Letters, 1972, p. 4553
- (3) R. GALLARDO-HERRERO, G. TORRI, J.F. GAL, M. AZZARO, Bull. Soc. Chim., 1973 p. 881
- (4) M. RABINOVITZ, A. GRINVALD, J. amer. chem. Soc., 1972, 94, p. 2724
- (5) A. COSSE-EBARBI, Bull. Soc. Chim., 1972, p. 3321
- (6) R.C. COOKSON, S.H. DANDEGAONKER, J. chem. Soc., 1955, p. 1651
- (7) E.M. KOSOWER, G.S. WU, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3147
- (8) D.H. MARR, J.B. STOTHERS, Can. J. chem., 1965, 43, p. 596
J. TORRI, travaux non publiés