

SUR LES COMPLEXES DU DIFLUOROBORANE AVEC LES AMINES TERTIAIRES

H. MONGEOT et J. DAZORD

Service du Professeur Cueileron, Laboratoire de Physico-chimie minérale associé au C.N.R.S. 43,
boulevard du 11 Novembre 1918, 69 - Villeurbanne, France

et

J. P. TUCHAGUES

Département de Chimie Inorganique associé au C.N.R.S. (L.A. No. 160), 38, rue des 36 Ponts,
31 - Toulouse, France

(Reçu le 15 Avril 1971)

Résumé— Les complexes $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$ ont été préparés par action du difluoroborane sur les amines correspondantes à basse température. La structure de ces composés a pu être confirmée grâce à l'étude que nous en avons faite par spectrographie i.r. et spectrographie de RMN des noyaux ^1H , ^{11}B et ^{19}F .

Abstract— The reaction between difluoroborane (HBF_2) and trialkylamine R_3N ($\text{R} = \text{CH}_3$ and C_2H_5) at low temperature has been investigated. Analysis of the i.r. and NMR spectra (^1H , ^{11}B and ^{19}F) supported the formation of molecular adducts $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$.

LE DIFLUOROBORANE (BHF_2) a donné lieu à un nombre déjà important d'études physicochimiques. Nous retiendrons plus particulièrement l'étude des spectres i.r. [1-6], de résonance quadripolaire [7] et de RMN [8, 9]. Il n'en est au contraire pas ainsi pour les complexes que ce composé est susceptible de former avec les bases de Lewis. A notre connaissance le seul complexe de ce type qui ait été décrit (spectre infrarouge) est $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$ et l'a été par deux d'entre nous [10].

Nous nous proposons dans ce mémoire de décrire les complexes obtenus par action du difluoroborane sur les amines tertiaires (R_3N avec $\text{R} = \text{CH}_3$ et C_2H_5). A côté des fréquences des principales bandes d'absorption i.r. nous donnons une analyse détaillée des spectres de résonance magnétique des noyaux ^1H , ^{11}B et ^{19}F et fournissons ainsi des preuves non ambiguës de l'édification d'une liaison de coordination $\text{N} \rightarrow \text{B}$.

Obtention des composés

Un mode de préparation classique des complexes $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{BHX}_2$ (où X est un

1. T. D. Coyle, J. J. Ritter et T. C. Farrar, *Proc. Chem. Soc.* **25** (1964).
2. R. F. Porter et S. K. Vason, *J. Phys. Chem.* **69**, 2208 (1965).
3. L. Lynds, *J. chem. Phys.* **42**, 1124 (1965).
4. L. Lynds et C. D. Bass, *J. chem. Phys.* **43**, 4357 (1965).
5. L. Lynds et C. D. Bass, *Bull. Am. Phys. Soc.* **661** (1964).
6. M. Perek et L. M. Becka, *J. chem. Phys.* **43**, 721 (1965).
7. T. Kasuya, W. J. Lafferty et D. R. Lide, *J. chem. Phys.* **48**, 1 (1968).
8. T. C. Farrar et T. D. Coyle, *J. chem. Phys.* **41**, 2612 (1964).
9. E. B. Whipple, T. H. Brown, T. C. Farrar et T. D. Coyle, *J. chem. Phys.* **43**, 1841 (1965).
10. J. Dazord et H. Mongeot, *Bull. Soc. chim. Fr.* **51** (1971).

halogène) consiste à faire réagir entre eux les composés $R_3N \cdot BX_3$ et $R_3N \cdot BH_3$. Des essais ont montré que cette méthode n'était pas applicable aux dérivés fluorés de la triéthylamine et de la triméthylamine; c'est, au contraire, la réaction inverse qui est susceptible de s'effectuer lentement à la température ordinaire.

Par action du difluoroborane sur les amines à -140°C on obtient les composés résultant d'une simple coordination. Ceux-ci étant instables, il est nécessaire d'opérer à basse température. De plus, la triéthylamine s'est avérée être un catalyseur efficace de décomposition du difluoroborane. A la température ordinaire, ce composé conduit instantanément, en présence de triéthylamine, à un mélange à l'équilibre contenant [10] du diborane, du trifluorure de bore et du difluoroborane. On peut expliquer ce phénomène par des échanges rapides entre la phase gazeuse et les complexes formés par l'amine. Une redistribution des atomes d'hydrogène et de fluor aurait alors lieu.

Il est encore à noter qu'en mettant en présence à la température ordinaire du difluoroborane et un défaut de triéthylamine, il apparaît du diborane et le complexe $(C_2H_5)_3N \cdot BF_3$; ce dernier est donc plus stable que le dérivé $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$.

Par contre, la triméthylamine ne catalyse que faiblement la décomposition du difluoroborane, ce qui s'interprète par la plus grande stabilité du complexe formé avec le difluoroborane.

Spectrographie d'absorption i.r.

Les spectres d'absorption i.r. des complexes $(CH_3)_3N \cdot BHF_2$ et $(C_2H_5)_3N \cdot BHF_2$ ont été obtenus à partir de solutions de ces composés dans le tétrachlorure de carbone. Nous avons également utilisé la triéthylamine comme solvant de son complexe avec le difluoroborane. Il est apparu une bonne concordance avec les spectres des complexes correspondants du monoborane et du trifluorure de bore [11], ce qui a permis d'attribuer certaines bandes d'absorption.

La région la plus intéressante concerne les vibrations de valence B-H et se situe entre 2200 cm^{-1} et 2500 cm^{-1} . On note, avec le difluoroborane comme avec le monoborane, une diminution de la fréquence de ces bandes, consécutive à la formation de complexe. D'autre part, la bande la plus intense apparaît au-dessus de 2400 cm^{-1} dans les complexes de BHF_2 avec les deux amines étudiées et l'ammoniac [10] alors qu'elle se situe au-dessous de cette valeur avec les dérivés analogues du monoborane. Il est ainsi facile d'étudier l'évolution des complexes aminés du difluoroborane qui se décomposent en formant simultanément les complexes du monoborane et du trifluorure de bore.

Spectrographie de RMN

La présence de trois noyaux magnétiquement actifs (^1H , ^{11}B et ^{19}F) constitue une circonstance très favorable à l'utilisation de la RMN comme moyen d'investigation structurale. Les spectres de résonance des noyaux ^{11}B et ^{19}F ne présentent pas en fait les multiplicités attendues de par le jeu des divers couplages.

Pour le produit résultant de l'action de BHF_2 sur la triméthylamine, on observe:

en résonance de ^{11}B , cinq pics dont les intensités respectives sont dans les rapports 1,2,2,2,1;

en résonance de ^{19}F , cinq pics également (1,2,2,2,1).

Un telle situation ne peut trouver son origine que dans le fait que les constantes de couplage $J_{\text{F-H}}^2$, $J_{\text{B-F}}^1$ et $J_{\text{B-H}}^1$ sont entre elles dans des rapports simples, ce qui provoque une superposition de certains pics de structures fines. On peut ainsi rendre compte des spectres observés en admettant que:

$$J_{\text{B-H}}^1 \approx 2 \cdot J_{\text{B-F}}^1 \approx 2 \cdot J_{\text{F-H}}^2$$

les spectres théoriques obtenus dans cette hypothèse figurent au-dessus des spectres expérimentaux dans la Fig. 1. Cette situation est semblable à celle qui

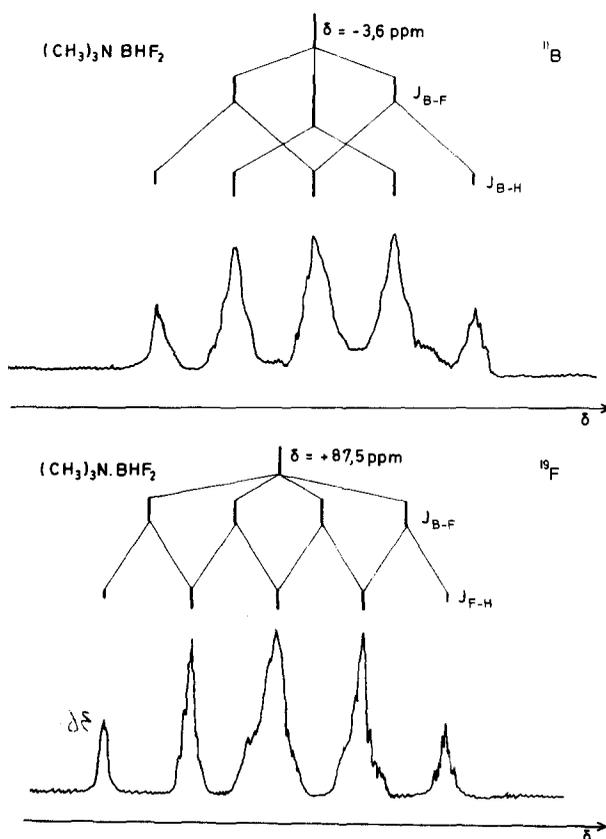


Fig. 1. Spectres de RMN (^{11}B et ^{19}F) de $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BHF}_2$.

a été observée dans le cas de BHF_2 non complexé [8. 9] où $J_{\text{B-H}}^1$ est pratiquement égal au double de $J_{\text{F-H}}^2$ qui lui même n'est que légèrement supérieur à $J_{\text{B-F}}^1$.

En ce qui concerne les spectres protoniques, on observe très bien le pic de résonance attribuable à $(\text{CH}_3)\text{N}-$ mais non l'ensemble attribuable à $-\text{BHF}_2$ qui devrait comporter 9 pics et s'étaler sur 600 Hz environ.

En dépit de cette lacune, les trois spectres peuvent être considérés comme

parfaitement cohérents. Les valeurs des différents paramètres qui résultent de leur analyse sont rapportées dans le Tableau 1 ou figurent également les valeurs obtenues pour BHF_2 libre [8, 9] et pour BRF_2 libre et complexé par la triméthylamine [12].

Ces résultats nous permettent de penser légitimement que nous sommes bien en présence d'un composé d'addition $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$. Dans cet ordre d'idées, nous noterons essentiellement l'allure générale des spectres qui ne peut s'ex-

Tableau 1. Paramètres caractéristiques des spectres de RMN (^1H , ^{11}B , ^{19}F).

Composé	$\delta^1\text{H}(-\text{NCH}_3)$ (ppm)	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm)	$J_{\text{B-F}}^1$ (Hz)	$J_{\text{B-H}}$ (Hz)	$J_{\text{F-H}}^2$ (Hz)
$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$	-2,43	-3,6	+87,5	71 ± 2	144 ± 2	70 ± 2
BHF_2			-12	84 ± 1	211 ± 1	108 ± 1
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-2,20					
$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BRF}_2$	-2,48	-6,7	+84,4	67		
BRF_2		-29,0	-2,9	80		

pliquer que si l'entité BHF_2 est conservée, la faible valeur du déplacement $\delta^{11}\text{B}$ significative de la présence d'un atome de bore tétracoordonné, la modification du déplacement des protons $-\text{N}(\text{CH}_3)$ qui traduit le transfert de charge de l'azote vers le bore lors de la complexation et enfin la diminution (en valeur absolue) de la constante du couplage $J_{\text{B-H}}^1$ tout à fait compatible avec une diminution du caractère s de l'orbitale hybride utilisée dans la liaison B-H [13-16]. On doit également noter, encore qu'elles soient moins directement interprétables, les modifications subies par le déplacement $\delta^{19}\text{F}$ et les constantes de couplage $J_{\text{B-F}}^1$ et $J_{\text{F-H}}^2$.

Les différents paramètres déduits de l'étude des spectres de résonance de $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$ sont enfin très voisins de ceux qui ont été avancés à propos de $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BRF}_2$ [12].

En ce qui concerne le produit obtenu par action de BHF_2 sur la triéthylamine nous nous trouvons en présence d'une situation plus complexe: les spectres évoluent assez rapidement avec le temps.

Les spectres obtenus immédiatement après la mise en solution sont directement comparables à ceux précédemment décrits à propos du complexe $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$. Pour ce qui est de la résonance de ^{11}B , on observe en effet un quintuplet (1,2,2,2,1) centré à -4,3 ppm et dont les composants sont distants de 71 ± 2 Hz. La figure de résonance de ^{19}F comporte essentiellement un quintuplet (1,2,2,2,1) centré à +80 ppm et dont les composants sont séparés par 68 ± 2 Hz. Ces deux spectres peuvent être attribués au composé $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$.

Ces quintuplets disparaissent progressivement au profit de nouveaux massifs.

12. J. P. Tuchagues et J. P. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.* 385 (1969).
13. M. Karplus et D. M. Grant, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 45, 1269 (1959).
14. M. Karplus, *J. Am. chem. Soc.* 64, 1793 (1960).
15. W. D. Phillips, H. C. Miller et E. L. Muetterties, *J. Am. chem. Soc.* 81, 4496 (1959).
16. K. Ito, H. Watanabe et M. Kubo, *J. chem. Phys.* 34, 1034 (1960).

C'est ainsi qu'en ^{11}B on observe l'apparition de deux quadruplets dont les composants sont distants de respectivement 96 et 17 Hz et qui sont centrés à +13,5 et 0 ppm. Ces deux ensembles sont attribuables aux composés $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$. La présence de ce dernier composé est confirmée par le spectre en ^{19}F dans lequel la disparition du quintuplet initial s'accompagne de l'apparition d'un quadruplet ($\delta = +72$ ppm et $J_{\text{B-F}} = 17$ Hz). La disparition des quintuplets observés initialement est totale au bout de 24 hr.

En définitive nous pouvons dire que l'action du difluoroborane sur la triméthylamine et la triéthylamine conduit à basse température aux complexes de coordination $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$ caractérisés par leurs spectres d'absorption i.r. et de résonance magnétique des noyaux ^1H , ^{11}B et ^{19}F .

Le complexe formé avec la triéthylamine évolue très rapidement en solution pour donner les complexes correspondants du monoborane et du trifluorure de bore.

EXPERIMENTALE

Obtention des composés

Le difluoroborane utilisé a été préparé à partir de borohydrure de potassium et de trifluorure de bore [17]. Il a été purifié par chromatographie non isotherme entre -190°C et -100°C [10].

En raison du pouvoir catalytique des amines et de leur solubilité dans la graisse (Votalef 90) qui recouvre les parties rodées, il est nécessaire de ne pas manipuler le difluoroborane dans un appareil ayant contenu des amines.

Pour effectuer la préparation on condense le difluoroborane (150 cm^3 environ) dans une ampoule refroidie à la température de l'air liquide et munie d'un manomètre à mercure. On ajoute ensuite l'amine (généralement en excès) puis on laisse monter la température. La réaction se produit vers -140°C , elle est très rapide et se manifeste par une baisse brutale de pression et l'apparition d'un solide blanc.

Spectrométrie i.r.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 337, les produits étant contenus dans une cellule à épaisseur variable munie de fenêtres en bromure de potassium.

Nous indiquons ici pour chaque complexe les fréquences en cm^{-1} des bandes observées, leur intensité et éventuellement leur attribution probable:

$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$: 3180 (faible), 2956 (faible), 2927 (forte, vibration de valence C-H), 2858 (moyenne, vibration de valence C-H), 2420 (moyenne, vibration de valence B-H), 2375 (faible), 1740 (forte), 1500 (moyenne), 1480 (moyenne); 1430 (moyenne), 1390 (faible), 1330 (moyenne), 1175 (moyenne), 1130 (moyenne), 1085 (moyenne), 1070 (moyenne), 902 (moyenne, vibration de valence B-F), 683 (moyenne, vibration de valence B-N).

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BHF}_2$: 3120 (faible), 3019 (faible), 3006 (faible), 2980 (forte, vibration de valence C-H), 2945 (forte, vibration de valence C-H), 2888 (moyenne, vibration de valence C-H), 2430 (forte, vibration de valence B-H), 2230 (faible), 1480 (forte), 1408 (forte), 1394 (faible), 1383 (faible), 1331 (faible), 1300 (moyenne), 990 (forte) 900 (forte, vibration de valence B-F), 845 (moyenne), 760 (moyenne), 667 (forte, vibration de valence B-N), 525 (moyenne), 484 (moyenne).

Il est à noter que les bandes attribuées aux vibrations de valence B-N et B-F correspondent en fait à des vibrations complexes [11]; il existe en effet des couplages plus ou moins importants de ces modes de vibration de valence B-N et B-F avec d'autres modes de vibration de valence de la molécule.

Spectroscopie de RMN

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer R. 10 opérant à 60 MHz pour ^1H , 19,25 MHz pour ^{11}B et 56,46 MHz pour ^{19}F . Les composés ont été examinés en solution

saturée dans le tétrachlorure de carbone et le dichlorométhane, le tétraméthylsilane étant utilisé comme étalon interne pour ce qui est de la résonance protonique, le composé $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ et l'acide trifluoroacétique étant respectivement pris comme étalons externes pour la résonance de ^{11}B et de ^{19}F .