# LE VIBRATEUR CH<sub>2</sub>, UN AUXILIAIRE APPROPRIÉ À L'ÉTUDE STRUCTURALE D'ALCANES SUBSTITUÉS PAR DES GROUPEMENTS POLAIRES

### II. Polyhalogéno-propanes

#### J. P. LERE-PORTE, J. PETRISSANS et S. GROMB

Laboratoire de Chimie Générale, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier (France)

(Reçu le 20 décembre 1976)

### RÉSUMÉ

Les spectres de vibration de quelques polyhalogeno-propanes de structures connues (dibromo-1,3 propane, trichloro et tribromo-1,2,3 propanes, tetrachloro-1,2,2,3 propane) sont analysés entre 1400 et 1500 cm<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus montrent que la fréquence  $\delta(CH_1)$  associée à un groupement  $CH_1X$  dépend de la nature de l'halogène X et de l'orientation spatiale des liaisons C-X' éventuellement placées en  $\alpha$ . L'application de ces règles permet d'aborder pour la première fois l'étude conformationnelle des difluoro-1,3 et tétrabromo-1,2,2,3 propanes.

### **ABSTRACT**

The vibrational spectra of some polyhalogeno-propanes (1,3-dibromopropane, 1,2,3-trichloropropane, 1,2,3-tribromopropane, 1,2,2,3-tetrachloropropane) are investigated in the region 1400—1500 cm<sup>-1</sup>. The results demonstrate that the bending mode frequency  $\delta$  (CH,) of a CH,X group depends on the nature of the halogen X and on the direction in space of C-X' bonds located in the  $\alpha$  position (CH,X-CX'-). The application of these rules enables the conformation of 1,3-difluoropropane and 1,2,2,3-tetrabromopropane to be studied for the first time.

### INTRODUCTION

L'analyse des spectres de vibration des dérivés de l'éthane effectuée dans une précédente publication [1] nous a permis d'établir une corrélation entre la fréquence de la vibration de cisaillement  $\delta$  (CH<sub>2</sub>) d'un groupement méthylène et l'orientation spatiale d'une liaison polaire C— $\Sigma$  ( $\Sigma$  = OH, F, Cl, Br, I) placée en  $\alpha$  de ce groupe.

Dans ce mémoire, nous nous proposons de montrer que l'application des règles ainsi établies permet également d'interpréter les spectres des polyhalogéno-propanes et par suite de préciser les structures de ces molécules. Nous examinerons successivement le cas des propanes dihalogénés puis ceux des dérivés tri et tétrahalogénés.

### ANALYSE DES SPECTRES DES DIHALOGENO-1,3 PROPANES

Les dihalogéno-1,3 propanes peuvent à prion exister sous quatre formes décalées que nous désignerons par les symboles AA, AG, GG, GG<sub>1</sub> (cf. Fig. 1) Nos résultats antérieurs [1] conduisent à prévoir pour les vibrations  $\delta$  (CH<sub>2</sub>) d'un groupement méthylène en 2 des différents isomères des fréquences caractéristiques de leurs structures moléculaires.

En vue d'établir les données prévisionnelles, nous avons admis que la fréquence  $\delta(CH_2)$  d'un groupe  $CH_2$  en 2 non perturbé par des liaisons polaires voisines correspond à celle du groupe méthylène de l'hexadeutero-1,1,1,3,3,3 propane située par Lavalley et al. [2] à 1460 cm<sup>-1</sup>.

En ce qui concerne les groupes CH<sub>2</sub> placés au pied des halogènes, il est à prévoir une évolution des fréquences tout à fait comparable à celle déjà mise en évidence pour les dérivés monohalogénés de l'éthane (Tableau 1).

Afin de vérifier que les règles établies lors de l'étude des dérivés de l'éthane sont applicables en série propanique, nous analyserons tout d'abord le spectre du dibromo-1,3 propane composé qui à l'état liquide et gazeux se présente sous différents isomères de structures connues. Nous aborderons ensuite l'étude du difluoro-1,3 propane qui, à notre connaissance, n'a jamais fait l'objet d'une analyse structurale.

# Dibromo-1,3 propane

L'étude par diffraction électronique du dibromo-1,3 propane [3] a permis d'établir qu'à l'état gazeux ce composé existe sous les formes AA, AG et GG (Fig. 1), le pourcentage de ces différentes formes étant respectivement de 3%, 30% et 67%. Par ailleurs, l'interprétation du spectre de vibration de la molécule pour la région propre aux vibrations d'élongation  $\nu_{\rm C-Br}$  a montré qu'à l'état liquide et dissous, cette molécule se présente sous les trois formes précitées, les proportions relatives des isomères étant peu modifiées par rapport à l'état gazeux [4]. Notons enfin que le spectre de vibration du composé solide ne présente que les bandes associées aux vibrations  $\nu_{\rm C-Br}$  de l'isomère GG [5].

La fréquence  $\delta(CH_2)$  de l'hexadeutero propane (1460 cm<sup>-1</sup>) et les règles établies dans notre précédent mémoire [1] nous conduisent à associer aux vibrations  $\delta(CH_2)$  du méthylène en 2 des différents isomères: une bande d'absorption vers 1460 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'un groupe méthylène non influencé par les deux dipôles C—Br voisins placés en position trans (isomère AA); une bande vers 1440 cm<sup>-1</sup> (1460 — 20) correspondant au

Fig. 1. Dihalogeno-1,3 propanes. Représentation des isomères AA, AG, GG, GG,

**TABLEAU 1** 

Evolution des fréquences des vibrations de cisaillement  $\delta(CH_1)$  des groupements méthylène des dérivés monohalogénés de l'éthane [1]

CH <sub>2</sub> Σ	$\Sigma = Br$	Σ = Cl	$\Sigma = \mathbf{F}$
$\delta(\mathrm{CH_2}) (\mathrm{cm}^{-1})$	1446	1453	1480
$\Delta \nu (\mathrm{cm}^{-1})$	0	+7	+34

groupe méthylène soumis à l'influence d'une liaison C—Br en position gauche (isomère AG); une bande vers  $1420 \text{ cm}^{-1}$  [ $1460 - (2 \times 20)$ ] caractéristique d'un groupe méthylène soumis à l'influence de deux liaisons C—Br en position gauche dont les effets sont supposés additifs (isomère GG).

En outre, les groupes méthylène en position 1 et 3 doivent donner lieu à une bande d'absorption dont on ne peut à priori préciser la position.

L'examen du Tableau 2 permet de constater que les données expérimentales relatives au méthylène en 2 sont conformes aux prévisions. Par ailleurs, la confrontation des fréquences relevées dans les spectres des composés I et II conduit à faire correspondre aux vibrations  $\delta(CH_2)$  des méthylènes en 1 et 3 la bande d'absorption à 1434 cm<sup>-1</sup>. Notons aussi que la bonne concordance des fréquences relevées pour ces deux composés permet ici encore de conclure à l'absence de couplage entre les différents groupements méthylène.

TABLEAU 2

Dihalogéno-1,3 propanes. Fréquences (cm<sup>-1</sup>) des vibrations de "cisaillement" δ(CH<sub>1</sub>) des groupements méthylène relevées dans les spectres d'absorption infrarouge

Composés E	Etat physique	Groupement CH, en 2 des isomères			Groupement CH, en 3
		AA	AG	GG	
	solution dans CCl.	1457 (3)	1439 (17)	1420 (19)	
I BrCD,CH,CD,Br	liquide solide	1457	1437´ —	1420 1418	
	solution dans CCl.	1455 (4)	1443 (24)	1420 (30)	1434 (95)
II BrCH,CH,CH,Br	liquide solide	1452	1442	1417 1417—1414	1431 1430
ііі ғсн,сн,сн,ғ	solution dans CCI.		1439 (6)	1417 (23)	1476 (17)

Les chiffres entre () indiquent le coefficient d'extinction molaire des bandes d'absorption en l'mole " cm - 1

En conclusion, l'interprétation du spectre du dibromo-1,3 propane confirme le caractère général des conclusions formulées lors de l'étude des dérivés de l'éthane.

## Difluoro-1,3 propane

Des données analysées dans notre précédent mémoire [1], il ressort que l'influence des liaisons  $C-\Sigma$  ( $\Sigma$  = F, Cl, Br, I) sur le vibrateur  $CH_2$  est sensiblement la même quelle que soit la nature de l'halogène. Les prévisions afférentes au groupe méthylène en 2 du difluoro-1,3 propane sont donc identiques à celles que nous venons d'établir pour le dérivé dibromé.

Comme nous venons de le voir, aux vibrations  $\delta$  (CH<sub>2</sub>) des groupements méthylène en position 1 et 3 du dibromo propane, il correspond une bande d'absorption située à 1434 cm<sup>-1</sup>. Dans la mesure où l'évolution des fréquences  $\delta$  (CH<sub>2</sub>) des groupes CH<sub>2</sub> placés au pied des halogènes est analogue à celle des dérivés de l'éthane (Tableau 1), ces deux groupements doivent donner lieu à une bande d'absorption située vers 1468 cm<sup>-1</sup> (1434 + 34).

On peut constater (Tableau 2) que l'interprétation des données spectroscopiques sur la base des prévisions que nous venons de formuler est tout à fait satisfaisante. Le spectre du difluoro-1,3 propane présente en effet deux bandes d'absorption à 1439 et 1417 cm<sup>-1</sup> qui correspondent au groupe CH<sub>2</sub> en 2 des isomères AG et GG ainsi qu'une absorption à 1476 cm<sup>-1</sup> que nous associons aux groupements méthylène en 1 et 3.

Il convient enfin de remarquer que la bande à 1417 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des isomères GG et GG<sub>1</sub> et que notre méthode d'analyse ne nous permet pas de lever l'indétermination structurale résultant de cette double appartenance. Néanmoins, comme nous le montrerons dans une prochaine publication, l'étude du difluoro-1,3 propane par les méthodes de la chimie théorique permet de conclure à l'existence de la seule forme GG.

### ANALYSE DES SPECTRES DES TRIBROMO ET TRICHLORO-1,2,3 PROPANES

Dans ces composés, les groupes méthylène en position 1 et 3 sont soumis à l'influence d'une liaison C—X (X = Cl, Br) portée par l'atome de carbone en position 2. Les fréquences  $\delta$  (CH<sub>2</sub>) des deux groupes méthylène sont donc caractéristiques de la structure des molécules.

Des travaux récents [6-11] ont permis d'établir qu'à l'état gazeux et dissous les composés existent sous trois formes en équilibre: les formes AG, AG, et G, (cf. Tableau 3). L'isomère AG, nettement prépondérant dans les deux états physiques précités, subsiste seul à l'état solide.

En outre, l'étude de l'influence de la nature des solvants sur l'équilibre conformationnel, a montré que la proportion d'isomère G<sup>+</sup>G<sup>-</sup> augmente dans des solvants polaires.

Les isomères AG<sup>+</sup> et AG presentent tous deux un methylene en "position gauche" et un méthylène en "position trans" par rapport à la liaison C—X. Par contre, les deux groupements méthylène sont en "position gauche" dans l'isomère G<sup>+</sup>G<sup>-</sup>

TABLEAU 3

Trihalogéno-1,2,3 propanes. Représentation des isomères de rotation et prévision des fréquences (cm<sup>-1</sup>) des vibrations de cisaillement  $\delta$  (CH<sub>2</sub>) des groupements méthylène en 1 et 3

Isomères de rotation	Fréque	Fréquences prévues			
	Méthylène en 1		Méthylène en 3		
1.7. 1.7.	( X = Br	1434	1414 (1434–20)		
	$\begin{cases} X = Br \\ X = Cl \end{cases}$	1441	1421 (1441-20)		
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	∫ X = Br	1414 (1434—20) 1421 (1441—20)	1434		
17.11	X = CI	1421 (1441-20)	1441		
¥.	$\begin{cases} X = Br \\ X = Cl \end{cases}$	1414 (1434—20) 1421 (1441—20)	1414 (1434-20)		
C.C. XXX	X = C1	1421 (1441—20)	1421 (1441–20)		

Dans la mesure où les fréquences caractéristiques des groupes —CH<sub>2</sub>Br et —CH<sub>2</sub>Cl, non perturbés par un dipôle voisin sont situées à 1434 cm<sup>-1</sup> et 1434 + 7 = 1441 cm<sup>-1</sup> (cf. ci-dessus et Tableau 1), on est conduit à prévoir les fréquences rassemblées dans le Tableau 3.

Les spectres des dérivés chlorés et bromés examinés à l'état liquide pur et à l'état dissous ne présentent que deux bandes d'absorption (cf. Tableau 4). La bande de plus haute fréquence est caractéristique des isomères AG<sup>+</sup> et AG<sup>-</sup>. Par contre, l'absorption de basse fréquence dénote soit la présence des isomères AG ou G<sup>+</sup>G<sup>-</sup>, soit celle des trois à la fois. Néanmoins, l'exaltation de

TABLEAU 4

Tri et tétrahalogéno propanes. Fréquences (cm<sup>-1</sup>) des vibrations de "cisaillement" δ(CH<sub>1</sub>) des groupements méthylène relevées dans les spectres d'absorption infrarouge

Composés	Etat physique	Fréquence en cm <sup>-1</sup>	
CICH,CHCICH,CI	solution dans CCl, liquide solide	1442 (63) 1442 1437	1428 (78) 1428 1426
BrCH,CHBrCH,Br	solution dans CCl <sub>4</sub> liquide solide <sup>a</sup>	1432 (75) 1430 1425	1417 (65) 1416 1412
CICH,CCI,CH,CI	{ solution dans CCl <sub>4</sub> liquide solide <sup>2</sup>		1425 (170) 1425 1426
BrCH,CBr,CH, Br	solution dans CCl <sub>4</sub>   liquide		1414 (76) 1413

<sup>\*</sup>Fréquences relevées dans la littérature [9, 12]; — bande dont l'intensité est exaltée dans des solvants polaires; les chiffres entre ( ) indiquent le coefficient d'extinction molaire en l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

l'intensité de cette bande, lorsqu'on passe de CCl<sub>4</sub> à CD<sub>3</sub>CN, est en faveur d la deuxième hypothèse.

ANALYSE DES SPECTRES DES TÉTRABROMO ET TÉTRACHLORO-1,2,2,3 PROPÂMES 🕏

Dans le cas des tétrahalogéno-1,2,2,3 propanes, il est possible d'envisager priori l'existence des quatre isomères représentés dans le Tableau 5.

De l'analyse des vibrations d'élongation  $\nu_{C-Cl}$  du dérivé chloré, Dempster et al. [12] ont pu conclure à la présence exclusive de l'isomère III aussi bien pour l'état liquide que pour l'état solide. L'étude du dérivé bromé n'a, à notre connaissance, jamais été abordée.

Dans l'hypothèse de l'additivité des effets de deux liaisons C—X placées en position 2 sur les groupements méthylène voisins, on est conduit à prévoir les fréquences rassemblées dans le Tableau 5.

Les spectres d'absorption infrarouge des composés chlorés et bromés examinés à l'état liquide ou dissous dans CCl<sub>4</sub> ne présentent qu'une bande d'absorption à 1425 cm<sup>-1</sup> et 1414 cm<sup>-1</sup> (cf. Tableau 4) attribuable aux isomères I et III. Néanmoins, en raison des interactions-1,3 destabilisantes devant exister dans l'isomère I [13], nous pensons, en accord avec Dempster, que les composés étudiés n'existent que sous la forme III.

TABLEAU 5

Tétrahalogéno-1,2,2,3 propanes. Représentation des isomères de rotation et prévision des fréquences δ(CH<sub>2</sub>) des groupements méthylène

Isomères de rotation	Fréquences prévues		
	Méthylène en 1	Méthylène en 3	
(X, X, X)	1414 (1434-20)	1414 (1434-20)	
X = C1	1421 (1441—20)	1421 (1441-20)	
	1394 (1434—2 × 20)	1394 (1434—2 × 20)	
$\begin{array}{c c} X = Br \\ X = Cl \end{array}$	$\overline{1401}$ (1441–2 × 20)	$\overline{1401}$ (1441-2 × 20)	
$ ( \begin{array}{ccc} X & X & X & X & X & X & X & X & X & X $	<u>1414</u> (1434—20)	<u>1414</u> (1434–20)	
	1421 (1441—20)	<u>1421</u> (1441—20)	
$\begin{array}{c c} x & x & \overline{x} & \overline{x} & \overline{x} \\ \hline x & x & \overline{x} & \overline{x} & \overline{x} \\ \hline \end{array}$	<u>1414 (</u> 1434—20)	1394 (1434-2 x. 20)	
X = CI	<u>1421</u> (1441—20)	1401 (1441-2 x 20)	
X = Br	1394 (1434-2 x 20)	<u>1414</u> (1434-20)	
$X = X^* X_* X = X = CI$	1401 (1441—2 x 20)	1421 (1441—20)	

### CONCLUSION

En conclusion, il apparaît que les propositions formulées dans le cadre de l'étude des dérivés de l'éthane permettent aussi d'interpréter les spectres des dérivés halogénés du propane examinés présentement.

### ANNEXE

### A Synthèse des molécules étudiées

Dibromo-1,3 tétradeutero-1,1,3,3 propane. Le dibromo-1,3 tétradeutero-1,1,3,3 propane a été préparé par action de PBr<sub>3</sub> [14] sur le tétradeutero-1,1,3,3 propanediol-1,3. L'alcool est le produit de la réduction du diméthyl malonate par le deuterure d'aluminium et de lithium en suspension dans l'éther [15]. La pureté du produit vérifiée en chromatographie en phase vapeur est de 98%. La pureté isotopique déterminée par R.M.N. est de 97%. Eb<sub>760</sub> = 167°C.

Difluoro-1,3 propane. Le difluoro-1,3 propane a été préparé suivant les indications de Hoffman [16]: attaque du dibromo-1,3 propane par le fluorure de potassium. Difluoro-1,3 propane: pureté (GPC) 99%;  $Eb_{760} = 41^{\circ}C$ ,  $Eb_{760} [15] = 41,6^{\circ}C$ .

*Tétrabromo-1,2,2,3 propane*. Le tétrabromo-1,2,2,3 propane a été préparé par addition de  $Br_2$  sur le dibromo-2,3 propène en solution dans le tétrachlorure de carbone [17]  $Eb_{0.5} = 85^{\circ}C$ .

Les composés cités dans ce mémoire et dont la synthèse n'est pas décrite sont des produits Fluka ou K&K purifiés par distillation ou chromatographie en phase vapeur.

# Appareillage et conditions expérimentales

Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge. Les spectres ont été enregistrés à l'aide de deux spectromètres: Perkin-Elmer, modèle 521, équipé de réseaux et Leitz, modèle IIIG, équipé d'un réseau dans la région 4000—1200 cm<sup>-1</sup>. L'incertitude sur les fréquences est de l'ordre de ± 2 cm<sup>-1</sup>. Les solutions ont été examinées à 25°C sous des épaisseurs comprises entre 0,5 et 2 mm. Les solvants utilisés ont été préalablement désséchés sur hydrure de calcium et tamis moléculaire. Les liquides purs ont été examinés à 25°C sous forme de film entre deux faces de KBr. Les composés à l'état solide ont été examinés sous forme de film cristallin obtenu par un refroidissement lent des liquides.

Chromatographie en phase vapeur. Nous avons utilisé un chromatographe analytique de marque Varian Aerograph, modèle 1200, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et un chromatographe préparatif Autoprep 700. L'azote a été utilisé comme gaz vecteur. Les colonnes d'acier inox  $(L = 4 \text{ m}, \phi = 1/8 \text{ pouce}; L = 7 \text{ m}, \phi = 1/4 \text{ pouce})$  ont été remplies avec du Chromosorb W Johns Manville de granulométrie 60/80 mesh sur lequel on avait déposé, à raison de 20%, soit du caoutchouc de silicone SE 30, soit du PEG 300.

### **BIBLIOGRAPHIE**

- 1 J. P. Lère-Porte, J. Petrissans et S. Gromb, J. Mol. Struct., 34 (1976) 55.
- 2 O. Saur, J. Travert, J. C. Lavalley et N. Sheppard, Spectrochim. Acta Part A, 29 (1973) 243.
- 3 E. Farup et R. Stolevik, Acta Chem. Scand., A28 (1974) 680.
- 4 J. Thorbjornsrud, O. H. Ellestad, P. Klaboe et T. Torgrimsen, J. Mol. Struct.. 15 (1973) 61.
- 5 J. K. Brown et N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. Ser. A, 231 (1955) 555.
- 6 D. H. Chenery, A. B. Dempster, K. Price et N. Sheppard, J. Mol. Struct., 26 (1975) 189.
- 7 A. B. Dempster et H. Uslu, J. Mol. Struct., 21 (1974) 197.
- 8 E. Farup et R. Stolevik, Acta Chem. Scand., A28 (1974) 871
- 9 J. Thorbjornsrud, O. H. Ellestad, P. Klaboe, T. Torgrimsen et O. H. Christensen, J. Mol. Struct., 17 (1973) 5.
- 10 R. Stolevik, Acta Chem. Scand., 28 (1974) 299.
- 11 L. Ernst et T. Shaefer, Can. J. Chem., 51 (1973) 565.
- 12 A. B. Dempster, K. Price et N. Sheppard, Spectrochim. Acta Part A, 27 (1971) 1579.
- 13 A. B. Dempster, K. Price et N. Sheppard, Spectrochim. Acta Part A, 25 (1969) 1381.
- 14 V. J. Shiner, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 2925.
- 15 J. Lambert, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 1836.
- 16 F. W. Hoffman, J. Org. Chem., 15 (1950) 425.
- 17 A. I. Vogel, A Text Book of Practical Organic Chemistry, Longmans, 1962, p. 301.