

CARACTERE AMBIVALENT DES EFFETS DE SOLVATATION
SUR CERTAINES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

J.E. Dubois et A. Bienvenue

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique
1 rue Guy de la Brosse, Paris 5e

(Received 23 February 1966)

Solvant apparu récemment en synthèse organique, l'hexamétopol^{*} se signale déjà comme un composé capable de produire des effets de milieu très importants.

Ainsi il dissout assez facilement les métaux alcalins, manifestant une affinité électronique très élevée (1, 2) et solvate fortement les cations usuels au point de former avec certains d'entre eux des complexes stables (3, 4).

Son comportement vis-à-vis des anions est très précieux, car grâce à une absence apparemment totale de solvatisation de ces entités ces dernières voient leur réactivité apparaître bien plus exaltée (5, 6) que dans les solvants aprotiques utilisés actuellement tels que le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde.

A partir de paramètres semi-empiriques déterminés à l'aide de

Hexamétopol, hexaméthylphosphotriamide, $[(CH_3)_2N]_3PO$,
ou H M P T.

résultats spectroscopiques obtenus dans le domaine de l'ultra-violet nous étudierons dans cette communication certains aspects du pouvoir solvant de l'hexamétapol.

Nous envisagerons de caractériser l'hexamétapol en étudiant quantitativement son action sur deux types de transition U.V. différentes dont l'utilisation a permis de proposer deux échelles ou classifications des solvants usuels.

La première échelle considérée est celle de E.M. Kosower, (7), établie à l'aide de la série des valeurs du paramètre Z lié à la sensibilité à l'effet de solvant de la bande d'absorption de transfert de charge d'un complexe salin.

La seconde, proposée par J.E. Dubois, E. Goetz et A. Bienvenue (8) dans un travail antérieur, repose sur la mesure des effets de solvant sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ de produits non dissociables, les cétones aliphatiques saturées par exemple, dans des conditions très particulières de séparation des effets de structure et de solvant (paramètre F).

Nous rappellerons brièvement les conditions de mesures des paramètres Z et F avant d'exposer nos propres résultats relatifs à HMPT en préliminaire à leur discussion.

1° - VALEUR DE LA FONCTION F POUR L'HEXAMETAPOL (7).

Nous avons montré par ailleurs que l'étude du maximum d'absorption (ν^S) des termes d'une série de cétones aliphatiques dans un solvant donné S et dans l'hexane (ν^H) permet la détermination des coefficients A^S et B^S d'une droite

$$\nu^S = A^S \nu^H + B^S$$

qui rend compte de l'ensemble des phénomènes de solvation. La valeur de F qui caractérise le solvant S correspond alors à $(A^S - 1)$ en raison de l'existence pour tous les solvants, à l'exception de l'eau, de la relation $B^S = F^S \nu_I$, où ν_I est une constante valant 33370 cm^{-1} .

TABLEAU I

RCOR'	ν Hexamétapol (ν^S)	ν Hexane (ν^H)
MeCOMe	36230	36050
MeCOPr	35870	35675
MeCOiBu	35520	35400
PrCOPr	35570	35325
MeCONéoPe	34890	34775
PrCONéoPe	34580	34500
tBuCONéoPe	33890	33950
tBuCOtBu	33650	33800

Nos résultats obtenus pour l'hexamétapol avec la série de huit cétones R CO R' (et l'hexane, tableau I) permettent le calcul de paramètres A^S et B^S caractéristiques de la droite représentée dans la figure 1.

Les valeurs numériques $A^{HMPT} = 1,145$ et $B^{HMPT} = -5030$ sont obtenues avec un coefficient de corrélation $r = 0,997$ et un écart type $s = 72 \text{ cm}^{-1}$. Nous voyons alors que la relation $B^{HMPT} = -F^{HMPT} \nu_I$ est vérifiée à 140 cm^{-1} près, avec

$$F^{HMPT} = 0,145$$

2° - VALEUR DE LA FONCTION Z.

E.M. Kosower (7) utilise l'énergie de transition Z, exprimée en k cal. mole^{-1} , de la bande de transfert de charge de l'iodure d'éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium, dans un solvant donné pour carac-

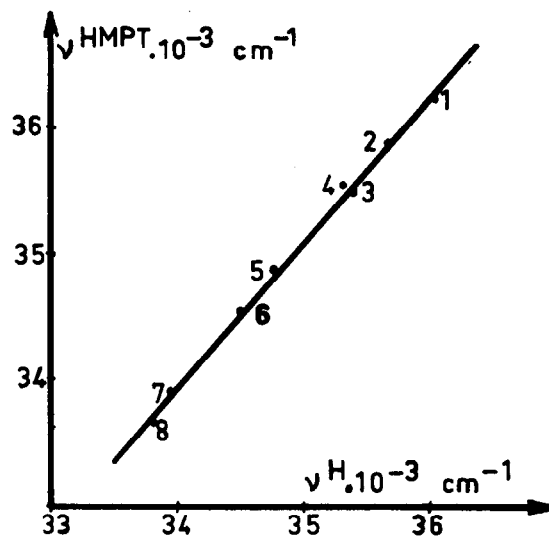


Figure 1 : Fréquences de la transition $n \rightarrow \pi^*$ de 8 cétones dans l'hexametapol en fonction des fréquences correspondantes dans l'hexane. (1) MeCO Me ; (2) MeCO Pr ; (3) MeCO iBu ; (4) PrCO Pr ; (5) MeCO néoPe ; (6) PrCO néoPe ; (7) tBuCO néoPe ; (8) tBuCO tBu.

tériser ce solvant. Ce sel n'est pas soluble dans les solvants non polaires. Les valeurs de Z pour ces solvants sont obtenus indirectement en faisant appel à la variation de l'énergie E_T d'une transition type complexe transfert de charge propre à un produit soluble et pour laquelle il existe

une relation de la forme $Z = f(E_T)$. L'oxyde de N-pyridinium, dont l'énergie de transition E_T de la bande vers 35000 cm^{-1} est reliée linéairement en première approximation, est soluble dans tous les solvants envisagés. Il est donc possible d'évaluer Z pour l'isooctane, par extrapolation de la droite $Z = f(E_T)$ à partir de la valeur correspondante E_T pour l'isooctane.

Nos mesures de Z et E_T dans l'hexamétopol conduisent (voir partie expérimentale) aux valeurs suivantes :

$$E_T = 102,1 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

$$Z = 62,8 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

Dans la figure 2 le point correspondant à l'hexamétopol se place correctement sur la droite $Z = f(E_T)$ tracée par E.M. Kosower pour treize solvants dont quatre aprotiques et neuf hydroxylés, ce qui rend très probable la valeur Z^{HMPT} proposée ici.

3° - DISCUSSION.

Bien que diverses théories (14, 15) aient permis l'interprétation des forces de solvation dans certains cas limites, les effets de solvants sur les spectres ne sont pas encore calculables avec précision au moyen de leurs constantes physiques (7, 8) les mécanismes d'interaction solvant-soluté n'étant pas suffisamment connus. Par contre, les fonctions semi-empiriques F et Z , tirées de relations linéaires d'énergie libre, rendent compte du phénomène global de solvation.

Certes Z et F dépendent à des titres divers des propriétés électrostatiques des solvants (dont la constante diélectrique, le moment dipolaire et l'indice de réfraction seraient des mesures) ainsi que de leur acidité et de leur basicité (que l'on pourrait représenter par pK_H^+ et $\delta \nu$) mais aucune loi simple de dépendance ne peut être recherchée même en première approximation.

Il nous a paru cependant utile de confronter les grandeurs phy-

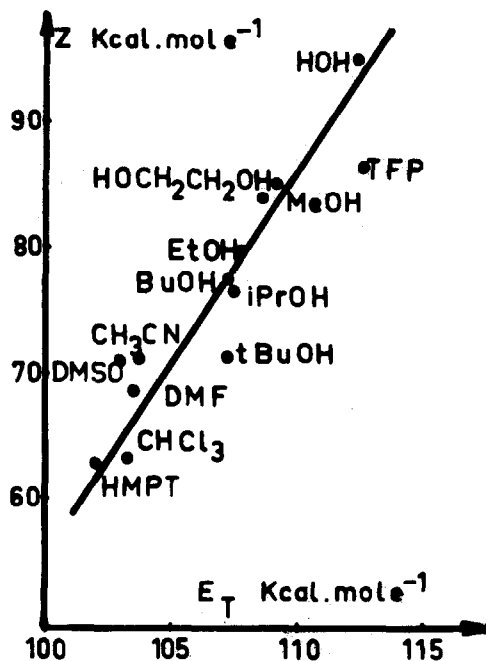


Figure 2 : Relation entre Z et E_T déterminée au moyen de l'oxyde de N Pyridine. Les abréviations sont les suivantes : DMSO, dimethylsulfoxyde ; DMF, dimethylformamide ; TFP 2233 tetrafluoropropanol.

siques et les paramètres globaux de solvation et pour ce faire nous rangeons les solvants dans le tableau II dans l'ordre décroissant des constantes diélectriques, à l'intérieur de chacun des deux groupes de solvants organiques aprotiques et protiques.

TABLEAU II *

N°	Solvants protiques	Paramètres physiques				Paramètres globaux	
		μ^a	D	$\delta \nu^b$	n_D	Z	F
1	Méthanol	1,70	33,6	-	1,329	83,6	0,84
2	Ethanol	1,70	24,3	-	1,361	79,6	0,25
3	Tertiobutanol	1,70	11,0	-	1,388	71,3	0,17
4	Chloroforme	1,20	4,8	-	1,449	63,2	0,08
	Solvants aprotiques						
5	Acétonitrile	3,45	37,5	0,46	1,344	71,3	0,165
6	Diméthylformamide	3,82	36,7	1,30	1,427	68,5	0,09
7	Hexamétopol	5,54 ^c	29,9 ^c	2,03	1,456	62,8	0,145
8	Isooctane	0	1,94	0	1,389	60,1	0,03

* Toutes les valeurs de ce tableau proviennent de la référence (8), sauf celles pour lesquelles il y a des renvois.

a - moments dipolaires, en solution dans le benzène, tirés de la référence (9).

b - déplacement chimique du proton du chloroforme à dilution infinie, par rapport au cyclohexane ; valeurs tirées de la référence (10).

c - valeurs tirées de la référence (11).

Si le tableau II illustre bien le caractère complexe d'une éventuelle fonction de solvation, il permet cependant deux observations extrêmement claires :

a - Le chloroforme est le seul solvant protique auquel correspondent des valeurs de F et de Z inférieures à celles de certains solvants aprotiques. Un classement des solvants dans l'ordre de leurs valeurs de Z ou de F décroissantes fait apparaître pour la fonction Z l'ordre suivant

MeOH, EtOH, tBuOH, CH₃CN, DMF, CHCl₃, HMPT,

Isooctane

alors que pour la fonction F l'ordre correspondant devient

MeOH, EtOH, tBuOH, CH₃CN, HMPT, DMF, CHCl₃,

Isooctane

Nous constatons que le chloroforme est déplacé dans les deux cas et passe dans le groupe des solvants aprotiques. Ce comportement caractéristique du chloroforme est cependant semblable dans les deux échelles.

CHCl₃ affecte donc les transitions de base des échelles F et Z de la même manière, bien que son action perturbatrice soit différente de celle des solvants du groupe protique.

b - L'hexamétopol se comporte d'une manière distincte de tous les autres solvants y compris le chloroforme.

Dans l'échelle de Kosower, il apparaît à sa place dans le classement Z décroissant près de l'isooctane (62,8 par rapport à 60,1) solvant non polaire. La proximité de ces deux solvants nous conduira à reconsidérer prochainement les valeurs absolues des solvants non polaires déterminées au moyen de l'oxyde de N-pyridine.

Par contre dans l'autre échelle , F, l'hexamétopol se place entre l'acétonitrile et le diméthylformamide dans le groupe des solvants polaires.

C'est à notre connaissance, le premier cas d'une dissymétrie dans les actions de solvation d'un même solvant sur les transitions relatives aux fonctions F et Z.

Cette anomalie est mise en évidence sous une forme graphique dans la figure 3, où l'on peut remarquer que la corrélation linéaire qui semble exister (et que nous n'admettons qu'en première approximation) entre Z et F pour l'ensemble des solvants n'est pas valable pour l'hexamétopol.

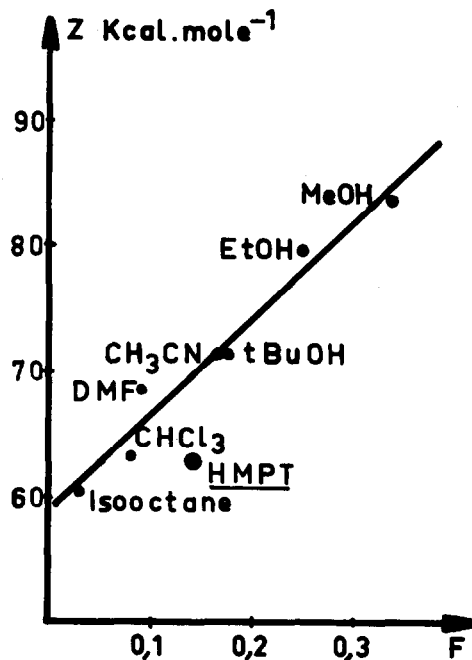


Figure 3 : Relation entre les grandeurs de F et Z pour les différents solvants considérés dans le tableau III.

En résumé, la détermination des valeurs Z^{HMPT} et F^{HMPT} des fonctions de solvation de l'hexamétopol et la discussion de ces

valeurs à l'aide des échelles de solvation Z et F nous a permis de constater le rôle très particulier de l'hexamétopol que nous proposons de considérer comme un solvant ambivalent.

L'existence de ce type de solvant ambivalent souligne l'intérêt de l'utilisation simultanée et comparative des fonctions globales de solvation telles que Z et F.

PARTIE EXPERIMENTALE

On a effectué les spectres sur un spectrophotomètre Cary-15.

L'iodure de méthyl-1 carboéthoxy-4 pyridinium (F=120° C) (produit I) a été préparé selon la méthode de C.A. Crob et E. Renk (12) à partir de l'isonicotinate d'éthyle (13).

L'hexamétopol soigneusement distillé sous vide ($E_{2,5} = 78^{\circ}\text{C}$), contenait moins de 300 mg d'eau par litre et ne présentait pas de trace d'oxydant détectable.

Le sel (I) étant de structure légèrement différente du produit utilisé par E.M. Kosower, nous avons vérifié pour deux solvants (acétonitrile et diméthylformamide) que nous retrouvons bien les valeurs de cet auteur :

Solvant	$\nu \text{ cm}^{-1}$	ϵ	Z mesuré	Z Kosower
CH ₃ CN	24940	-	69,0	68,5
DMF	24150	-	71,3	71,3
HMPT	21980	7 ^a	62,8	-

a : pour une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ mole l⁻¹.

L'oxyde N de pyridine dans l'hexamétopol donne une bande à

$$\nu = 35710 \text{ cm}^{-1} \text{ soit } E_T = 102,1 \text{ kcal. mole}^{-1}$$

REFERENCES

- (1) H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant et B. Angelo, Bull. Soc. Chim., 3441 et 3446 (1965)
- (2) G. Fraenkel, S.H. Ellis et D.T. Dix, J. Am. Chem. Soc., 87, 1406 (1965)
- (3) B.B. Wayland et R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 87, 2372 (1965)
- (4) J.T. Donoghue et R.S. Drago, Inorg. Chem., 2, 572 et 1158 (1964)
- (5) H.E. Zaug, B.W. Horrom et S. Borgwardt, J. Am. Chem. Soc., 82, 2895 (1960)
- (6) J.J. Delpuech, Tetrahedron Letters, 25, 2111 (1965)
- (7) E.M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., 80, 3253, 1958
- (8) J.E. Dubois, E. Goetz et A. Bienvenue, Spectrochimica Acta, 20, 1815 (1964)
- (9) A.L. McClellan, Tables of Experimental Dipole Moments, W.H. Freeman et C°, San Francisco
- (10) Maryvonne Martin, Thèse Paris, 1961
- (11) J.E. Dubois et H. Viellard, J. Chim. Phys., 699 (1965)
- (12) C.A. Grob et E. Renk, Helv. Chim. Acta, 37, 1672 (1954)
- (13) H. Gilman et H.S. Broadbent, J. Am. Chem. Soc., 70, 2757 (1948)
- (14) E.G. Mc Rae, J. Chem. Phys., 61, 562 (1957)
- (15) a) J.E. Dubois et J. Barthel, Compt. Rend. Acad. Sci., 245, 1531 (1957)
b) J.E. Dubois et J. Barthel, " Electrolytes ", p.343, Pergamon Press (1962)