

LES COMPLEXES PAR TRANSFERT DE CHARGE EN CHIMIE ORGANIQUE.

IV. ACTION DES AMINES TERTIAIRES SUR LES ANHYDRIDES PHTALIQUES *.

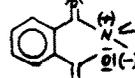
J. B. Nagy **, A. Bruylants et O. B. Nagy
 Laboratoire de Chimie Générale et Organique, Université de Louvain,
 96 Naamsestraat Louvain.

(Received in France 10 October 1969; received in the UK for publication 25 October 1969)

En étudiant l'action des amines tertiaires sur l'anhydride tétrachlorophthalique (ATCP) et sur l'anhydride phtalique (AP) en milieu non hydroxylé, nous avons été amenés à mettre en évidence des complexes par transfert de charge (CTC) entre les deux espèces réagissantes.

Vu l'intérêt suscité récemment par ces questions (1, 2), nous sommes portés à rendre public, dès maintenant, une partie de nos résultats (3a, 3a).

Nous avons d'abord déterminé la nature du produit de la réaction (P). Dans le cas de l'AP avec le diaza-1, 4 bicyclo [2, 2, 2] - octane (DBO), nous l'avons obtenu sous forme d'un solide des plus hygroscopiques (4). D'après le spectre I. R., qui montre deux larges bandes, entre 1380-1440 cm^{-1} et entre 1480-1640 cm^{-1} ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ et une étroite à 1680 cm^{-1} ($\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}=\text{O}$) du groupe $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{N}=\text{C}-$), ainsi que le spectre de RMN qui traduit le caractère asymétrique de la molécule, nous sommes conduits à lui attribuer la formule bétaïnique:



Ensuite nous avons établi la cinétique formelle. Dans une solution de concentration suffisante en ATCP (environ $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ml}^{-1}$), et contenant un excès de DBO (environ $5 \cdot 10^{-1} \text{ Ml}^{-1}$), nous constatons (UNICAM SP800) l'apparition d'une bande d'absorption dans le visible ($\bar{\nu}$ M DBO-ATCP dans Benzène = 22.600 cm^{-1}). Cette bande, nous l'attribuons à un CTC qui s'accumule dans le milieu. Nous constatons qu'elle diminue d'intensité au cours du temps. Les constantes de vitesse apparentes d'ordre un (k') ont été déterminées en suivant la diminution de la bande de l'ATCP aux environs de 30.000 cm^{-1} . Elles sont liées à la constante d'équilibre de complexation (K) et à la concentration en base $C_B = [\text{DBO}]$ par la loi classique : $k' = \frac{k''C_B}{1+KC_B}$

La question se posait donc de savoir si le CTC se trouvait sur le chemin réactionnel (ATCP + TEA \xrightleftharpoons{K} CTC $\xrightarrow{k_1}$ P), étant un intermédiaire véritable entre l'anhydride et l'amine tertiaire d'une part et le composé bétaïnique qui en résulte, ou si au contraire ce complexe soustrayait les réactifs à la transformation envisagée (CTC \xrightleftharpoons{K} ATCP + TEA $\xrightarrow{k_1}$ P).

Pour y répondre, nous avons d'abord étudié l'effet cinétique exercé par le solvant sur la réaction de l'ATCP avec le triéthylamine (TEA).

Si nous posons que le CTC se trouve sur la voie réactionnelle, la constante k'' vaut $k_1 K_1$ où k_1 est la constante de vitesse de décomposition du CTC. Les valeurs de k_1 et de K (Tableau I) peuvent être obtenues au dépens de la corrélation: $\frac{1}{k''} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 K} \frac{1}{C_B}$.

Lorsqu'on porte en graphique $\log k_1$ en fonction de $\log k_2^M$ (5), qui est la constante de vitesse de la réaction de Menshutkin (action de la *n*. tripropylamine sur l'iodure d'éthyle), on trouve une relation qui sans être linéaire, révèle toutefois une certaine régularité. Or, si nous supposons que le CTC ne réagit pas ($k'' = k_1^2$), le graphique analogue ($\log k_1^2 = f(\log k_2^M)$) manifeste une très grande dispersion de points.

En outre, $\log K$ en fonction de $\Delta\bar{\nu}_0$, s'il s'agit de solvants donneurs π (6a), ou en fonction de l'énergie de transition des complexes $I_2 \dots$ aromatiques (6b), s'il s'agit de solvants donneurs π , montre également une relation linéaire. Ceci est également en faveur du caractère CTC de l'intermédiaire.

Nous avons cherché ensuite à établir la géométrie du complexe. Nous avons choisi pour cela le système N-diméthylaniline (NDMA)-anhydride dichloro-3, 6 phtalique (ADCP) dont nous avons déterminé le spectre de RMN. Le déplacement chimique τ des deux hydrogènes du noyau phényle dans l'ADCP vaut 2,15 ppm, mais en présence de l'amine il prend une valeur notablement plus élevée. Le déplacement chimique N-CH₃ du NDMA varie en sens contraire sous l'effet de l'accepteur. Sachant que τ_H de l'anhydride maléique ne se déplace pratiquement pas sous l'action du NDMA, nous en concluons que, les deux noyaux phényles du donneur et de l'accepteur se recouvrent de telle sorte que les méthyles du NDMA viennent au voisinage des carbonyles de l'ADCP. On peut donc penser, étant donné que la géométrie du CTC ressemble à celle de l'état transitoire, que ce complexe se trouve bien sur la voie réactionnelle (7).

On pourrait objecter que l'intermédiaire que nous avons déterminé n'est autre que l'intermédiaire tétraédrique dont l'existence a été démontrée dans le cas de la catalyse nucléophile (8, 9, 10). Mais alors, le spectre de RMN de cet intermédiaire devrait être asymétrique. Or, le caractère asymétrique du spectre n'apparaît que lorsque le produit de réaction commence à se former. De plus, son spectre électronique devrait être hypsochrome par rapport à celui de l'anhydride, ce qui n'est pas le cas. On peut donc dire que l'intermédiaire tétraédrique ne s'accumule pas et qu'il est différent de l'intermédiaire CTC.

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de complexation par un tiers donneur: celle qu'on peut provoquer en ajoutant au milieu constitué par l'ATCP et le TEA une série de donneurs π , (AR) (acénaphène, durène, phénanthrène, β -méthoxynaphtalène, α -méthylnaphtalène). Ayant déterminé les constantes de complexation AR-ATCP par spectroscopie, nous avons mesuré les constantes de vitesse apparentes, dont nous avons déduit des vitesses spécifiques de transformation de l'anhydride complexé (11): celles-ci sont cent fois plus petites que celles de la réaction de l'anhydride libre. En outre, les constantes de complexation "cinétiques" (K_{cin}) et "spectroscopiques" (K_{sp}) sont en bon accord (Tableau II).

Finalement nous nous sommes penchés sur les propriétés spectroscopiques des espèces AR-ATCP, et plus particulièrement sur le déplacement de la bande d'absorption électronique

sous l'effet de solvant. Les solvants choisis sont donneurs n et non hydroxylés. Si l'on porte le maximum d'absorption ($\bar{\nu}_M$ en cm^{-1}) en fonction du paramètre $\Delta\bar{\nu}_D$ (6a), on trouve que la relation est remarquablement linéaire (fig. 1). En revanche, il n'existe pas de relation simple entre $\bar{\nu}_M$ et E_T , énergie de transition en kcal/mole de bande d'absorption des phénolbétaines (12).

Nous pouvons donc conclure que dans les solvants étudiés, c'est le pouvoir donneur n du milieu qui est le facteur principal régissant les propriétés spectroscopiques des complexes AR-ATCP.

L'interprétation de ce fait pourrait découler de la considération de l'angle moyen $\bar{\beta}$ que forment les dipôles du solvant avec celui du soluté. A l'état fondamental non ionique, $\bar{\beta}$ se rapproche de 90° , tandis qu'à l'état excité ionique il en est éloigné (14). Si l'on passe d'un solvant à un autre dont le caractère donneur est plus accentué, la disposition perpendiculaire soluté-solvant sera favorisée, d'une façon plus importante à l'état fondamental qu'à l'état excité, compte tenu du principe de Franck-Condon; ce fait doit entraîner un effet hypsochrome au moment où le caractère donneur n du solvant est augmenté.

On pourrait aussi invoquer le fait, que l'accepteur se trouvant solvato par le donneur n , déstabilise le complexe principal auquel il prend part.

TABLEAU I. - Résultats cinétiques de l'ATCP avec le TEA à 20°C .

Solvant	$k_1 \text{ min}^{-1}$	$K \text{ lM}^{-1}$	$3+\log k_2^M$
Acétonitrile	1,00	3,3	2,670
Acétate d'éthyle	0,31	5,3	1,343
Tetrahydrofuranne	0,33	2,2	1,462
Benzène	0,31	5,3	1,255
mXylène	0,22	2,6	0,716
pXylène	0,25	2,5	0,740
Mésitylène	0,50	1,3	0,380
α -Méthylnaphtalène	0,08	4,3	2,280
nChlorobutane	1,00	13,3	1,114
Dichloro-1,2 éthane	1,25	8,0	2,580
Chlorohexane	0,80	10,0	0,890
Dichlorométhane	2,50	15,0	2,447

TABLEAU II. - Effet de complexation sur la réaction de l'ATCP avec le TEA à 20°C .

Solvant	Donneur	$K_{\text{cin.}} (1\text{M}^{-1})$	$K_{\text{sp}} (1\text{M}^{-1})$	$k'_c (\text{min}^{-1})$	$C_{\text{TEA}} \cdot 10^2$ (M^{-1})
Tetrahydrofuranne	Acénaphène	0,8	0,7	$3 \cdot 10^{-3}$	5,375
Acétate d'éthyle	Acénaphène	1,9	1,6	$1 \cdot 10^{-3}$	2,80
Dichloro-1,2 éthane	β -Métoxynaphtalène	2,1	1,5	$6 \cdot 10^{-3}$	2,70

* constante de vitesse apparente à la concentration en TEA donnée.

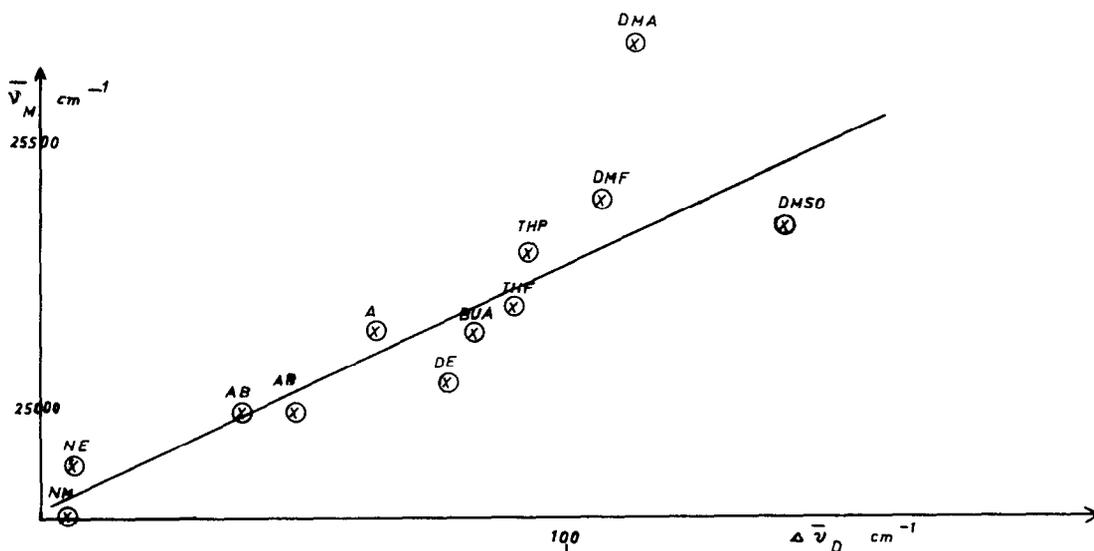


FIG. I. Relation entre $\bar{\nu}_M$ du complexe Acénaphthène-ATCP et le paramètre $\Delta\nu_D$ (6a).

THP : tetrahydropyranne, BUA: aldéhyde butyrique, DMSO: diméthylesulfoxyde, DMF: diméthyleformamide, AN: acétonitrile, A: acétone, DMA : diméthylacetamide, NM : nitrométhane, NE: nitroéthane, AE: acétate d'éthyle, DE: diéthylether; THF : tetrahydrofuranne.

*III : O. B. Nagy, A. Bruylants, *Bull. Cl. Sc., Ac. Royale Belge* (5) 53, 1159 (1967)

** : Une partie de la Thèse de doctorat Louvain 1969.

- (1) F. M. Menger, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4387 (1968).
- (2) R. L. Oglukian, Thèse Ph. D., Tulane, 1968.
- (3a) A. Bruylants, J. B. Nagy, *Bull. Soc. Chim. Belges* 75, 246 (1966).
- (3b) A. Bruylants, O. B. Nagy, V. Reuliaux, Cl. Plahiers, D. Mukana, L. Hevesi, J. B. Nagy, travaux en cours.
- (4) D. Mukana, Thèse de licence, Louvain 1969.
- (5) J. C. Jungers, L. Sajus et alii, L'analyse cinétique de la transformation chimique II. *Technip.* p. 627 (1968).
- (6a) T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Japan* 41, 767 (1968).
- (6b) G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer Verlag (1961).
- (7) J. E. Dubois, F. Garner, *Tetrahedron Lett.* 1966, 3047.
- (8) M. L. Bender, *Chem. Rev.* 60, 53 (1960).
- (9) W. P. Jencks, M. Gilchrist, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2622 (1968).
- (10) J. Kenyon, K. Thaker, *J. Chem. Soc.* 1957, 2531.
- (11) A. K. Colter, S. S. Wang, G. H. Megerle, P. S. Ossip, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3106 (1964).
- (12) K. Dimroth, Chr. Reichart, Th. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* 661, I (1963).
- (13) E. Lippert, *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie 1966, p. 342.