

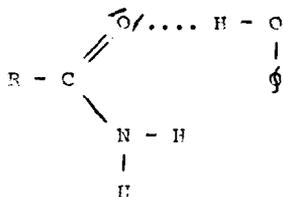
ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE DE L'INTERACTION ENTRE L'ACETAMIDE ET LES PHENOLS

C. DORVAL et Th. ZEEGERS-HUYSKENS

University of Louvain. Laboratory of physical chemistry
Celestijnenlaan 200 F. 3030 Heverlee - Belgium.

(Received in France 19 September 1972; received in UK for publication 25 September 1972)

Dans un solvant aprotique, les amides forment avec des donneurs de proton des complexes par pont d'hydrogène¹⁻²; la spectrométrie infrarouge³⁻⁵ et la résonance magnétique nucléaire⁶⁻⁷ ont permis de montrer que la protonation ou la formation d'un pont d'hydrogène s'effectue sur l'atome d'oxygène du groupement amide



Les constantes de formation (K) de complexes de stoechiométrie 1:1 formés de phénols substitués et d'acétamide ont été déterminées par spectrométrie infrarouge dans le tétrachlorure de carbone à 27°C. Le tableau I indique pour tous les complexes étudiés les valeurs de K ainsi que du déplacement de la vibration ν_{OH} du dérivé phénolique située vers 3610 cm^{-1} et de la vibration $\nu_{C=O}$ de l'amide (bande I) située à 1712 cm^{-1} .

Les résultats montrent que la relation de Hammett est applicable à la complexation et peut s'écrire dans ce cas

$$\log K = 1.89 + 1.10 \Sigma \sigma$$

Tableau I

Dérivé phénolique	$K^{a,b}$ (litre.mole ⁻¹)	$\Delta\nu_{OH}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)
diCH ₃ -3,4 phénol	45	282	33
CH ₃ -4 phénol	57	292	33
phénol	71	310	34
Cl-4 phénol	160	339	35
Br-4 phénol	166	338	35
I-4 phénol	153	334	35
Cl-3 phénol	171	346	35
Br-3 phénol	185	344	35
diCl-3,4 phénol	328	373	36
diCl-3,5 phénol	572	400	37

a : concentration formelle en dérivé phénolique = 3.10^{-3} à 7.10^{-3} mole.litre⁻¹.

concentration formelle en acétamide = 3.10^{-3} mole.litre⁻¹.

b : précision sur la valeur de K = 7%.

Il a été montré précédemment⁸ que la constante réactionnelle ρ dépend de la famille de complexes considérés; sa valeur est déterminée notamment par les propriétés acido-basiques du donneur et de l'accepteur de proton. Ainsi que le montre l'équation précédente, la valeur de ρ est de 1.10 pour les complexes de l'acétamide dont le pK_a est de -0.63. Cette valeur augmente à 1.19⁹ pour les complexes des mêmes phénols avec la N-méthylacétamide ($pK_a = 0.49$) et vaut 1.47⁹ pour ceux de la N,N-diméthylacétamide ($pK_a = -0.19$). Ce fait peut s'expliquer par une grande densité électronique existant sur l'atome d'oxygène des groupements carbonyle des amides secondaires et tertiaires, ce qui favorise le transfert de charge ayant lieu dans un lien hydrogène, de cet atome vers l'oxygène du groupement hydroxylique.

Les déplacements de fréquence des vibrations ν_{OH} et $\nu_{\text{C=O}}$ obéissent également à la relation de Hammett

$$\nu_{\text{OH}} = 308 + 111 \Sigma\sigma$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 3.8 + 33.8 \Sigma\sigma$$

La complexation amène une diminution de l'ordre de la liaison C=O; ainsi que l'a montré un travail récent effectué sur les complexes des diméthylbenzamides¹⁰, cette diminution est proportionnelle à la densité d'électrons π existant sur l'atome oxygène.

Les vibrations de valence ν_{NH_2} antisymétriques et symétriques de l'amide situées respectivement à 3538 et 3419 cm^{-1} , subissent une très faible diminution de fréquence (2 à 5 cm^{-1}). Cet abaissement est beaucoup plus faible que celui observé pour les mêmes vibrations du complexe propylamine-phénol¹¹ où la formation du lien hydrogène se fait par le doublet électronique non apparié de l'atome d'azote et provoque une variation sensible d'hybridation du groupement NH_2 . Dans le complexe phénol-amide, l'hybridation du groupement NH_2 est de type sp^2 et l'angle HNH calculé à partir des équations de Linnett reste approximativement de 120° comme dans la molécule libre.

REFERENCES

1. S. Mizushima, M. Tsuboi, T. Shimanouchi et Y. Tsuda, Spectrochim. Acta. 7, 100 (1955).
2. T. Gramstad et W. Fuglevik, Acta Chem. Scand. 16, 1369 (1962).
3. M. Rey-Lafon, J. Lascombe et M.L. Josien, Ann. Chim. t.8, 493 (1963).
4. P. Combélas, F. Cruege, J. Lascombe, C. Quivoron et M. Rey-Lafon, J. Chim. Phys. 66, 668 (1969).

5. C. de Loze, P. Combélas, P. Bacelon et C. Carrigou-Lagrange, J. Chim. Phys. 69, 397 (1972).
6. A.R. Katrizky et R.A.Y. Jones, Chem. and Ind. 722 (1961).
7. R.J. Gillespie et T. Birchall, Can. J. Chem., 41, 148 (1963).
8. A.M. Dierckx, P. Huyskens et Th. Zeegers-Huyskens, J. Chim. Phys. 62, 336 (1965).
9. C. Dorval et Th. Zeegers-Huyskens, (à paraître).
10. K. Spaargaren, C. Kruk, T.A. Molenaar-Langeveld, P.K. Korver, P.V. Van der Haak et Th. J. de Boer, Spectrochim. Acta. 28A, 965 (1972).
11. Th. Zeegers-Huyskens, Spectrochim. Acta. 21, 221 (1965).