

ETUDE en RMN de l'ASSOCIATION des SELS de LANTHANIDES avec des MONOPHENOLS

D.DAVOUST\*, S.REBUFFAT\*, D.MOLHO\* et N.PLATZER\*\*, J.-J.BASSELIER\*\*

\* Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63 rue Buffon, 75005 Paris  
\*\* Laboratoire de Chimie Organique Structurale, ERA557, Université Pierre et Marie CURIE,  
4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 13 February 1976; received in UK for publication 2 July 1976)

L'utilisation des sels de lanthanides comme réactifs de déplacement chimique en RMN se révèle beaucoup plus spécifique que celle des chélates de lanthanides: ils s'associent en effet essentiellement aux composés contenant une fonction à caractère acide. Il a été montré en particulier (1) que dans les aminoacides ou les alcools acides la fonction -COOH est le seul site de complexation. Nous présentons une étude préliminaire de l'action de ces sels vis à vis de la fonction phénol.

L'extension au cas des composés possédant plusieurs groupements de ce type et l'application des résultats à l'analyse structurale des phénols naturels est en cours.

Le solvant choisi est le diméthylsulfoxyde D<sub>6</sub> qui solubilise bien tous les phénols. Deux sels ont été testés Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et Pr(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Le sens du déplacement des signaux RMN, vers les hauts champs dans le premier, cas vers les bas champs dans le second, est conforme à celui décrit antérieurement (1).

L'expérience ayant montré que la largeur des signaux en présence de sel diminuait lorsqu'on élevait la température, tous les spectres ont été enregistrés à 80°C. Dans ces conditions, et pour un rapport molaire [sel de lanthanide]/[phénol] = 0,6 des déplacements de 0,5 à 1ppm sont observés pour les signaux du proton ou du substituant en position ortho du groupe hydroxyle. L'effet de déplacement est encore sensible pour les substituants situés en position para. Pour vérifier que le phénomène observé était dû de manière prépondérante au mécanisme de pseudo-contact les rapports  $R_{ij} = \frac{\delta v_i}{\delta v_j}$  des déplacements induits de deux sites i et j d'un même phénol ont été déterminés en mettant en oeuvre les perchlorates de deux cations lanthanides différents, l'euprotium et le praséodyme (2). Les valeurs (tableau I) variant très peu en fonction du métal, les résultats peuvent être interprétés à l'aide de la relation de Mc Connell Robertson (3)

$$\Delta v_i = K \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \quad \text{d'où} \quad R_{ij} = \frac{\delta v_i}{\delta v_j} = \frac{\Delta v_i}{\Delta v_j}$$

Tableau I: Valeurs des rapports  $R_{ij}$  pour deux cations  $\text{Ln}^{+++}$  différents  
 $[\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3] / [\text{Phénol}] = 0,57$

N°	Substituants du phénol	Cation	$R_{\text{H}_6, \text{H}_5}$	$R_{\text{H}_6, \text{H}_3}$
1	méthyl 4	$\text{Pr}^{+++}$	1,87	1,87
		$\text{Eu}^{+++}$	1,94	1,94
2	dinitro 2,4	$\text{Pr}^{+++}$	2,10	3,90
		$\text{Eu}^{+++}$	2,00	4,00

Dans le tableau II sont donnés les rapports  $R_{ij}$  obtenus pour le phénol et quelques dérivés substitués en méta ou para. Les rapports pour un même couple de sites varient peu d'un composé à l'autre, à l'exception du para-aminophénol.

Tableau II: Valeurs des rapports  $R_{ij}$  pour différents phénols substitués en méta ou en para

$$[\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3] / [\text{Phénol}] = 0,57$$

N°	Substituants du Phénol	$R_{\text{H}_6, \text{H}_5}$	$R_{\text{H}_2, \text{H}_4}$
3		2,00	4,90
4	méthyl 3	2,10	5,60
5	méthoxy 3	2,00	5,33
6	méthoxy 4	1,75	-
7	chloro 4	2,14	-
8	nitro 4	2,20	-
9	carboxyméthyl 4	2,35	-
10	amino 4	1,16	-

Dans le tableau III, les mêmes rapports sont relevés pour les phénols substitués en ortho. Pour les phénols 2,11,12,13 et 14, le rapport  $R_{H_3,H_5}$  est nettement inférieur à 1. Ce résultat indique que l'ion  $\text{Eu}^{+++}$  approche en moyenne l'oxygène du côté opposé au substituant ortho. Au contraire, pour les phénols 15 à 20, ce rapport  $R_{H_3,H_5}$  étant nettement supérieur à 1, l'approche de l'ion  $\text{Eu}^{+++}$  doit se faire du côté du substituant ortho.

Les phénols ortho méthoxylés 21 et 22 se différencient nettement des deux séries précédentes.

Tableau III: Valeurs des rapports  $R_{ij}$  pour des phénols substitués en position ortho

$$[\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_4)_3] / [\text{phéno}] = 0,57$$

N°	Substituants du phéno	$R_{H_6,H_5}$	$R_{H_6,H_3}$	$R_{H_3,H_5}$	
2	dinitro 2,4	2,00	4,00	0,50	
11	nitro 2	2,08	5,00	0,41	
12	carboxyméthyl 2 méthoxy 4	1,90	4,25	0,44	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$ (a)
13	formyl 2 bromo 4	1,75	3,88	0,45	
14	propionyl 2 chloro 4	1,53	2,55	0,60	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$ (a)
15	diméthyl 2,4	1,87	1,60	1,18	
16	isopropyl 2 diméthyl 4,5	-	1,53	-	$\begin{array}{c} \text{CH} < \text{CH}_3 \\ < \text{CH}_3 \end{array}$ (b)
17	terbutyl 2 méthyl 4	1,95	1,40	1,39	
18	N,N-diéthyl amino méthyl 2 méthyl 4	2,14	1,40	1,51	
19	chloro 4 méthyl 2	2,20	1,65	1,30	
20	dichloro 2,4	2,14	1,66	1,29	
21	méthoxy 2 formyl 4	2,50	-6,2	-0,40	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3, \text{H}_3 \\ \text{(a)} \end{array}$ (a)
22	méthoxy 2 acétyl 5	-	-8,3	-	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3, \text{H}_3 \\ \text{(a)} \end{array}$ (a)

(a) à noter pour ces signaux un déplacement induit vers les bas champs, ce qui correspond à une valeur négative du facteur angulaire dans la formule de Mc Connell Robertson.

(b) le proton tertiaire du groupe isopropyle se déplace plus que le proton  $H_6$   
 $R_{H_{\text{tert}},H_6} = 1,22$

Ces résultats appellent quelques remarques. Les différents groupes fonctionnels testés ne semblent pas entrer, vis à vis du métal, en compétition avec la fonction phénol, à l'exception du groupe amine.

Lorsque le phénol est substitué en ortho et dans l'hypothèse d'une association simple de l'ion lanthanide avec le seul site phénol la position moyenne de l'ion métallique semble dépendre de la nature du substituant. Si le proton hydroxylique n'est engagé que dans une liaison intermoléculaire avec le diméthylsulfoxyde (4) le cation lanthanide approche l'oxygène phénolique du côté du substituant ortho. Une observation analogue a été effectuée antérieurement pour l'association de phénols arylés avec un chélate de lanthanide (5). Si une liaison hydrogène intramoléculaire intéressant le proton phénolique est possible l'ion lanthanide semble rejeté du côté opposé au substituant. Les composés 21 et 22 présentent des singularités pour lesquels nous ne sommes pas en mesure actuellement de fournir une explication. L'éventualité d'une association simultanée du métal avec le site phénolique et le site basique voisin n'est peut être pas à écarter.

Les résultats qui viennent d'être présentés montrent que dans tous les cas les sels de lanthanides demeurent des outils de choix pour l'étude des composés phénoliques, en particulier lorsqu'existent plusieurs sites basiques dans la molécule.

--:--:--:--:--:--:--:--:--:--

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1) - F.A.HART, G.P.MOSS, M.L.STANIFORTH, Tetrahedron Letters, 1971, 37, 3389.
- 2) - B.BLEANEY, C.M.DOBSON, B.A.LEVINE, R.B.MARTIN, R.J.P.WILLIAMS, A.V.XAVIER, J.C.S.Chem. Comm., 1972, 791.
- 3) - H.M.Mc CONNELL, R.E.ROBERTSON, J.Chem.Phys., 1958, 29, 1361.
- 4) - V.F.CHESOKOV, I.M.BOKHOVKIN, A.P.ORLOVA, E.G.VESLSOVA, Zh.Obshch Khim., 1968, 38, 12.
- 5) - N.PLATZER et P.DEMERSEMAN, Bull.Soc.Chim.F., 1972, n°1, p.192.