

ASSOCIATIONS PHENOLS ALKYL CETONES :  
ANALYSE DU MASSIF  $\nu_{OH}$  ET COMPETITION ENTRE ASSOCIATIONS  $n$  et  $\pi$ .

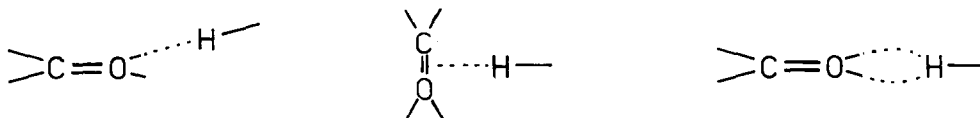
Alain MASSAT, Jean-Pierre DOUCET et Jacques-Emile DUBOIS\*

(Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université PARIS VII, associé au  
C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS)

*n vs  $\pi$  competition in phenols-alkyl ketones association is assessed as a function of phenols acidity and of  $\alpha$  branching to the carbonyl group ; inversion of the association ratio  $\pi/n$  is demonstrated.*

L'identification des sites d'association par pont hydrogène et la détermination du caractère directionnel de ces liaisons font l'objet d'une attention croissante en raison de l'importance de tels édifices dans les biomolécules (par exemple au niveau de la structure secondaire des protéines, de l'activité anesthésique de certaines drogues...) <sup>1,2</sup>.

Les composés carbonylés présentent en ce domaine un intérêt particulier en raison de la possibilité de *plusieurs types d'association* sur un même groupe fonctionnel. Ainsi, dans l'association de composés carbonylés avec des donneurs de protons hydroxylés, la complexité du massif  $\nu_{OH}$  associé a été interprétée selon DUNKEN et FRITZCHE <sup>3</sup> par la coexistence de deux complexes 1-1 différents. De l'accord général, le complexe le plus stable implique l'un des doublets  $n$  de l'oxygène. Le second complexe a été attribué soit au électrons  $\pi$  soit à une liaison bidentée avec les deux doublets  $n$  <sup>4,5</sup>.



La nature et les propriétés de ces complexes sont examinées ici sur l'exemple d'associations cétones-phénols <sup>6</sup> en fonction de l'acidité des phénols (donneurs de protons) et des substitutions méthylées croissantes en  $\alpha$  du carbonyle (accepteur de proton).

1) Evolution du massif  $\nu_{OH}$  avec la structure des cétones associées : identification des complexes  $n$  et  $\pi$ .

La figure 1 montre l'évolution du massif  $\nu_{OH}$  pour différentes cétones associées au diméthyl-2,5 phénol en solution dans  $CCl_4$ . Lorsque l'encombrement en  $\alpha$  du carbonyle augmente,

la largeur de ce massif et le déplacement du maximum apparent par rapport à la bande OH libre décroissent. Par contre, l'aile à plus haute fréquence varie très peu. On vérifie ainsi que la composante à plus basse fréquence, correspondant au dimère n, est sensible à l'encombrement du carbonyle ; l'autre bande (correspondant au second dimère de plus faible énergie) est peu affectée. Ces observations qualitatives sont confirmées par une analyse de forme de bande effectuée sur la base minimale de trois composantes (phénol libre et les deux complexes), sur lesquelles sont ajustés position, largeur à mi-hauteur, absorbance et pourcentage de forme gaussienne.

La divergence de comportement des deux complexes apparaît clairement au niveau des déplacements  $\Delta\nu_{\text{OH}}$ , mesurés par rapport à la bande  $\nu_{\text{OH}}$  du donneur (phénol) monomère : lorsque le nombre de méthyles en  $\alpha$  du carbonyle croît, les déplacements  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  du complexe n diminuent sensiblement, alors que les valeurs correspondant au second complexe varient très peu : ainsi pour les associations avec le diméthyl-2,5 phénol, on passe pour le complexe n de  $224 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Me}_2\text{CO}$  à  $167 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{tBu}_2\text{CO}$ , alors que pour le second complexe on observe respectivement  $124,5$  et  $133,5 \text{ cm}^{-1}$ . La comparaison avec les alcènes vinyliques isomorphes des cétones,  $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} = \text{CH}_2$ , où seul peut intervenir un complexe  $\pi$ , apporte un argument en faveur de la nature  $\pi$  du second complexe observé dans les associations cétone-phénol : comme pour les cétones, on constate pour les alcènes une variation très faible du déplacement de la bande OH associée avec le nombre de méthyle en  $\alpha$  de la double liaison ; avec le phénol comme donneur, on compte  $105 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Me}_2\text{C} = \text{CH}_2$  <sup>7</sup> et  $116 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{tBu}_2\text{C} = \text{CH}_2$  <sup>8</sup>.

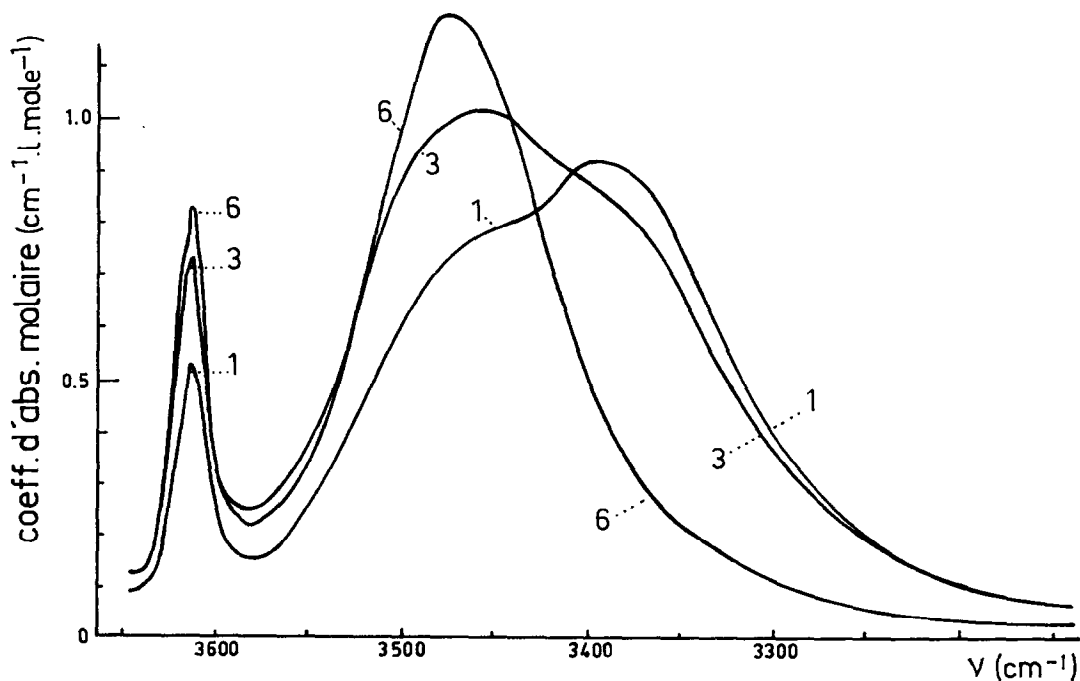


Figure 1 : Variation de la forme du massif OH du diméthyl-2,5 phénol selon la structure des cétones associées (1 : MeCOMe, 3 : tBuCOMe, 6 : tBuCOtBu). Les concentrations sont de l'ordre de 0,05 M en phénol et de 0,5 M en cétone dans  $\text{CCl}_4$ .

## 2) Effets de structure sur les constantes d'association $K_n$ et $K_\pi$ :

L'évaluation des constantes  $K_n$  et  $K_\pi$  relatives aux deux associations cétone-phénol de même stoechiométrie 1-1 est obtenue à partir de la constante globale  $K_{pc}$  (déterminée par ailleurs<sup>6</sup>) et des aires ( $A_i$ ) des trois composantes du massif  $\nu_{OH}$  : complexe n (bande 1), complexe  $\pi$  (bande 2), phénol libre (bande 3) par la relation [1] :

$$K_{pc} = K_n + K_\pi = \frac{\epsilon_3}{\epsilon_1} \frac{A_1}{A_3[C]} + \frac{\epsilon_3}{\epsilon_2} \frac{A_2}{A_3[C]} \quad [1]$$

avec  $\epsilon_i$  coefficients d'adsorption intégrés, [C] concentration en cétone à l'équilibre.

Pour chaque phénol, dans ses associations avec 6 cétones  $\alpha, \alpha'$ -méthylées, on constate en première approche que  $K_{pc}$  et  $A_1/A_3 [C]$  varient linéairement alors que  $A_2/A_3 [C]$  reste constant (figure 2). On en déduit l'invariance des rapports  $\epsilon_3/\epsilon_1$  et celle de  $K$ . La constante de com-

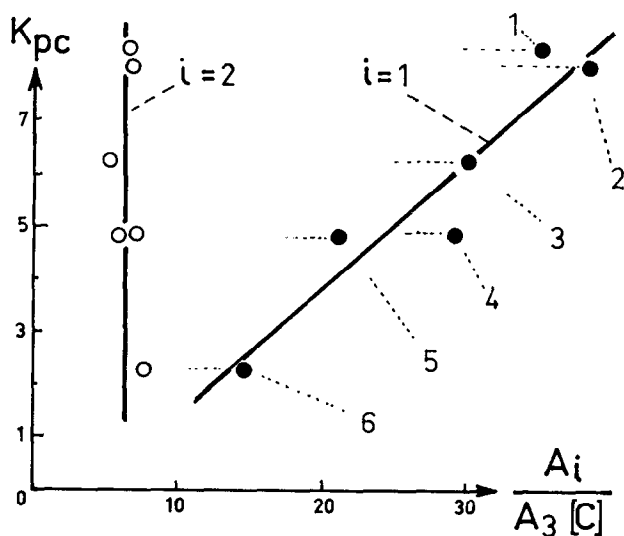


Figure 2 : Détermination des constantes de complexation  $K_n$  et  $K_\pi$  du diméthyl-2.5 phénol associé successivement à :

- 1, MeCOMe; 2, EtCOMe; 3, tBuCOMe;
- 4, EtCOEt; 5, tBuCOEt; 6, tBuCOtBu.

plexation  $K_\pi$  apparaît ainsi indépendante de la structure de la cétone, alors que  $K_n$  diminue avec le nombre  $n_\alpha$  de groupes méthyle en  $\alpha$  du carbonyle (dans l'exemple de la figure 2,  $K_n$  décroît de 4,6 l.mole<sup>-1</sup> pour Me<sub>2</sub>CO à 1,7 l.mole<sup>-1</sup> pour tBu<sub>2</sub>CO) et apparaît ainsi très sensible à l'encombrement stérique.

Parallèlement, pour chaque cétone avec le complexe n, ou pour l'ensemble des cétones avec le complexe  $\pi$ , on constate que les constantes  $K_n$  et  $K_\pi$  croissent avec l'acidité du phénol (dans une gamme de  $pK_a$  de 10,4 à 6,2).

## 3) Compétition entre associations n et $\pi$

Cette variation des constantes  $K_n$  et  $K_\pi$  avec les  $pK_a$  est illustrée figure 3, pour les associations de cinq phénols. Pour le complexe n, nous avons pris comme exemple les associations avec l'acétone de l'hexaméthylacétone (les extrêmes de la série des 6 cétones  $\alpha, \alpha'$ -méthylées étudiées). Pour le complexe  $\pi$ , on rappelle que  $K_\pi$  est une valeur moyenne obtenue pour chaque phénol<sup>10</sup>.

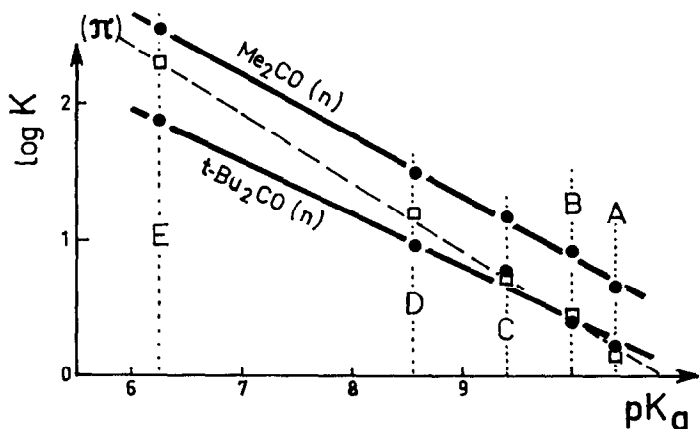


Figure 3 : Compétition entre les complexes n (traits pleins) et  $\pi$  (tiretés) selon l'acidité des phénols à substituant suivants : diMe-2,5 (A), H (B), Cl-4, Cl-2 (D), tri Cl-2,4,6 (E) (réf.9)

Il est remarquable de constater des variations très sensibles dans les proportions relatives des deux types de complexes n et  $\pi$  lorsque croissent l'acidité du phénol (favorisant le complexe  $\pi$ ) et les ramifications en  $\alpha$  du carbonyle (défavorisant le complexe n). Ainsi avec le diméthyl-2,5 phénol, phénol le moins acide ( $pK_a = 10,4$ ), le complexe n prépondérant avec l'acétone ( $\frac{K_n}{K_\pi} = 3,1$ ) est en proportion comparable avec le complexe  $\pi$  pour la cétone tBuCOtBu. Avec le phénol le plus acide ( $pK_a = 6,23$ ) la proportion du complexe  $\pi$  s'accroît et devient même nettement prépondérante pour tBuCOtBu ( $\frac{K_n}{K_\pi} = 0,36$ ).

Dans des systèmes hétérocycliques présentant plusieurs sites potentiels de complexation, des modifications de sites d'association (N ou O) suivant l'acidité du donneur de proton ont été récemment signalés<sup>11</sup>. Notre étude prenant en compte simultanément l'influence de l'acidité du proton échangé et des ramifications au voisinage du site d'association de l'accepteur constitue semble-t-il la première approche quantitative de la compétition entre deux complexes différents d'un même groupe fonctionnel.

#### REFERENCES

1. a) R. Buchet et C. Sandorfy, J.Phys.Chem., 1983, 87, 275 ; b) T. Di Paolo et C. Sandorfy, Canad.J.Chem., 1974, 52, 3612.
2. R. Taylor et O. Kennard, Acc.Chem.Res., 1984, 17, 320.
3. H. Dunken et H. Fritzsche, Z.Chem., 1961, 1, 249.
4. L. Joris et P. Von Schleyer, J.Am.Chem.Soc., 1968, 90, 4599 ; B. Castagna et M. Gomel, Bull.Soc.Chim.Fr., 1969, 2691 ; H. Fritzsche, Z.Chem., 1973, 13 (1), 356.
5. J. Korppi Tommola et H.F. Shurvell, Can.J.Chem., 1978, 56, 2959.
6. J.E. Dubois et A. Massat, J.Chim.Phys., 1964, 1357.
7. L.P. Kuhn et R.E. Bowman, Spectrochim.Act., 1967, 23A, 189.
8. Ce travail.
9. a) Les valeurs concernant les phénols orthohalogénés sont corrigées de la chélation par le facteur multiplicatif  $K_{chél}$ , établi par ailleurs<sup>9b</sup> ( $K_{chél}$  étant la constante de l'équilibre de chélation); b) A. Massat, J.P. Doucet et J.E. Dubois, à paraître.
10. Une approche quantitative permet de relier la constante  $K_n$  au  $pK_a$  des phénols et au nombre  $n_\alpha$  de méthyles en  $\alpha$  des cétones (relation 2) et la constante  $K_\pi$  au seul  $pK_a$  (relation 3) :  

$$\log K_n = 5,1 - 0,41 pK_a - 0,08 n_\alpha \quad (\rho = 0,99 ; \text{nb. points} : 28)$$

$$\log K_\pi = 5,5 - 0,51 pK_a \quad (\rho = 0,999 ; \text{nb. points} : 5)$$
11. O. Kasende et Th. Zeegers-Huyskens, J.Molec.Struct., 1981, 75, 201, voir aussi, A. Pullman et A.M. Armbruster, Thëor.Chim.Acta., 1977, 45, 249.

(Received in France 2 May 1985)