

L'échelle pK_{HB} des bases π

François Besseau, Christian Laurence*, Michel Berthelot

Laboratoire de spectrochimie, Faculté des sciences et des techniques,
 Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes cedex 03, France

(Reçu le 12 janvier 1996 ; accepté le 22 mars 1996)

Résumé — La faible basicité de liaison hydrogène de 37 bases π aromatiques, éthyléniques et acétyléniques peut être mesurée avec précision par spectrométrie IRTF à partir de la constante de formation K_{HB} de leurs complexes avec le 4-fluorophénol et du déplacement $\Delta\nu(OH)$ de la fréquence d'élongation de ce phénol. Une corrélation n'existe entre ces deux échelles que pour les bases aromatiques non-encombrées, et après correction statistique du nombre de sextets π . La variation de basicité des benzènes substitués s'explique bien par une combinaison des constantes inductives σ_F et de résonance σ_R^0 du substituant. Pour les polyalkylbenzènes, les effets des alkyles sont additifs sur $\Delta\nu(OH)$, mais deviennent non-additifs sur pK_{HB} au delà de trois méthyles et pour trois alkyles encombrants. Les arylacétylènes et les styrènes se comportent comme des bases polyfonctionnelles, principalement acétyléniques pour les premiers et aromatiques pour les seconds.

échelle de basicité / liaison hydrogène / base aromatique / base éthylénique / base acétylénique / IRTF

Summary — The pK_{HB} scale of π bases. FTIR spectrometry allows an accurate measurement of the weak hydrogen-bond basicity of 37 aromatic, acetylenic and ethylenic π bases by means of (i) the formation constant K_{HB} of 4-fluorophenol-base complexes in CCl_4 and (ii) the $\Delta\nu(OH)$ wavenumber shift of the 4-fluorophenol O-H stretching. The pK_{HB} scale is linearly related to $\Delta\nu(OH)$ for unhindered aromatic bases, provided the statistical effect of several π sextets is corrected. The basicity variation of substituted benzenes is well explained by a combination of the field-inductive σ_F and resonance σ_R^0 substituent constants. In polyalkylbenzenes, the dependence of $\Delta\nu$ on the number of alkyl groups is fully additive, but that of pK_{HB} becomes non-additive over a certain number of methyl groups and for three bulky alkyl groups. Two basic centers are observed for arylacetylenes and styrenes, the most basic being respectively the triple bond and the aromatic cloud.

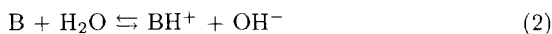
basicity scale / hydrogen bonding / aromatic base / ethylenic base / acetylenic base / FTIR

Introduction

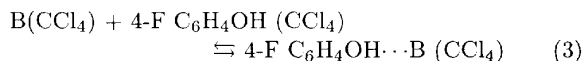
De nombreux travaux ont montré l'intérêt de mesurer la basicité de liaison hydrogène des molécules organiques, en particulier en chimie des solutions [1-3], chimie pharmaceutique [2-6] et chromatographie [2, 3, 7, 8]. En effet la basicité de liaison hydrogène se différencie de la basicité de Brønsted en solution aqueuse [9, 10] et en phase gazeuse [11]. L'échelle de basicité de liaison hydrogène initialement construite par Taft et coll [9] a été développée par Abraham [2]. Elle repose sur la constante de l'équilibre (1) de *partage de proton* entre une base B et l'atome électronégatif A de divers donneurs de liaison hydrogène HA,



de la même manière que la basicité de Brønsted repose sur la constante de l'équilibre (2) de *transfert de proton*



Nous avons contribué récemment à la mesure de la basicité de liaison hydrogène d'un grand nombre de bases oxygénées [12-15], azotées [16, 17] et soufrées [18], en préférant cependant standardiser l'équilibre (1) par l'utilisation d'un seul donneur de liaison hydrogène (4-fluorophénol) d'un solvant unique (CCl_4) et d'une température constante (298 K). Nous reprenions ainsi l'idée originale de Gurka et Taft [19], en conservant le symbole pK_{HB} [9] pour cette échelle [équations (3)-(5)].



$$K_{HB}/dm^3 \text{ mol}^{-1} = [\text{complexe}]/[B] [4-F C_6H_4OH] \quad (4)$$

$$pK_{HB} = \log_{10} K_{HB} \quad (5)$$

Le choix de ces conditions de référence permet de mesurer la constante K_{HB} avec précision dans une large gamme de basicité, en déterminant les concentrations à l'équilibre par des spectroscopies variées, IR sur la bande $\nu(OH)$ à $3\,614 \text{ cm}^{-1}$, [12-18], UV sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à 281 nm [20] ou RMN du ^{19}F [19].

* Correspondance et tirés à part

Un des avantages de la spectroscopie IR est de pouvoir mesurer la fréquence $\nu(\text{OH} \cdots \text{B})$ du complexe qui est d'autant plus basse que la base est forte. Le déplacement $\Delta\nu(\text{OH}) = 3614 - \nu(\text{OH} \cdots \text{B})$ constitue ainsi une «échelle spectroscopique» de basicité de liaison hydrogène. De nombreux travaux [12-18, 21] ont montré que, sous certaines conditions, l'échelle thermodynamique pK_{HB} est reliée avec précision à $\Delta\nu(\text{OH})$ à l'intérieur d'une famille de bases structuralement homogènes, comme les nitriles [16], les amidines [17], les bases nitrées [15] ou les thioamides [18].

Ce travail concerne la mesure des échelles pK_{HB} et $\Delta\nu(\text{OH})$ pour des bases carbonées, qui n'a pas été faite par Gurka et Taft [19]. Il étudie des bases aromatiques, éthyléniques et acétyléniques, ou mélangeant ces fonctionnalités (eg, styrène et phénylacétylène). Elles sont encore appelées bases π car leur nuage électronique π , plutôt qu'un atome de carbone particulier, constitue le site de fixation de la liaison hydrogène (cf la géométrie des complexes de HF avec le benzène, l'éthylène et l'acétylène) [22, 23]. Les bases π sont faibles, voire très faibles, sur toutes les échelles de basicité. Ce travail aborde donc la partie basse d'une échelle pK_{HB} s'étendant grossièrement de -1,1 (basicité «nulle» selon Abraham [2]) à environ 4 (très forte basicité).

Pour établir des relations entre la structure des bases π et leur basicité, nous espérons explorer avec suffisamment de précision ce domaine des très faibles basicités grâce aux avantages de la spectrométrie IR à transformée de Fourier. Celle-ci a une précision photométrique suffisante pour déterminer les quantités minimales de complexe formé. De plus, l'informatique qui lui est attachée permet un accès aisé aux logiciels de décomposition et/ou de déconvolution nécessaires pour séparer les bandes $\nu(\text{OH})$ du 4-fluorophénol libre et complexé avant toute mesure d'absorbance (pour pK_{HB}) ou de fréquence (pour $\Delta\nu(\text{OH})$).

Partie expérimentale

Produits

Les bases π sont commerciales* et leur purification poussée est contrôlée pour les liquides par CPG et pour les solides par CCM. Le tétrachlorure de carbone est un solvant de qualité spectroscopique séché sur tamis moléculaire. Le 4-fluorophénol est purifié par sublimation.

Spectres IRTF

Ils sont enregistrés sur un spectromètre Bruker IFS 48 à la résolution de 1 cm^{-1} . Ils sont traités par le logiciel Opus incluant la déconvolution de Fourier et un programme de décomposition d'un massif complexe en ses bandes composantes Gausso-Lorentziennes.

Cellule

Afin d'atteindre les dilutions nécessaires pour obtenir uniquement des complexes 1:1 et d'éviter l'autoassociation du

4-fluorophénol, une cellule en quartz de 1 cm est utilisée. Elle est thermorégulée à $25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Toutes les solutions et le remplissage des cellules sont effectués en boîte sèche.

Constantes d'équilibre

Pour l'équilibre (3) dans CCl_4 , C_{B}^0 , la concentration initiale de base π , et C_{A}^0 , la concentration initiale de 4-fluorophénol ($\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$), sont déterminées par pesées. La concentration C_{C} de complexe de liaison hydrogène à l'équilibre est calculée à partir de la loi de Beer-Lambert et de la variation d'absorbance de la bande libre du 4-fluorophénol à 3614 cm^{-1} . Si cette bande libre est partiellement recouverte par la bande du complexe située quelques dizaines de cm^{-1} plus bas, le massif est décomposé en deux bandes Gausso-Lorentziennes. La constante K_{HB} est calculée pour cinq solutions de concentrations différentes par l'expression $K_{\text{HB}} = C_{\text{C}} / [(C_{\text{B}}^0 - C_{\text{C}})(C_{\text{A}}^0 - C_{\text{C}})]$. Sa reproductibilité est toujours supérieure à 10 %, soit mieux que $\pm 0,05$ pour pK_{HB} .

Déplacement $\Delta\nu(\text{OH}) = 3614 - \nu(\text{OH} \cdots \pi)$

Quand les bandes $\nu(\text{OH})$ du 4-fluorophénol libre à 3614 cm^{-1} et $\nu(\text{OH} \cdots \pi)$ du complexe se recouvrent partiellement, il est important de décomposer le massif résultant, ou de déconvoluer, ou de soustraire la quantité convenable de bande libre, pour obtenir la position correcte de la bande $\nu(\text{OH} \cdots \pi)$ à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Résultats

Les valeurs pK_{HB} et $\Delta\nu(\text{OH})$ sont rassemblées pour 24 hydrocarbures aromatiques, 5 éthyléniques, 3 acétyléniques et 5 dérivés polyfonctionnels dans le tableau I. Le tableau II montre que notre échelle pK_{HB} des bases π concorde très bien avec les constantes de formation des complexes phénol-bases π déterminées par Lee et Powell [24], mais moins bien avec d'autres valeurs du même système [25] ou avec celles du système 3-chlorophénol-bases π [26]. La raison en est probablement technique car les valeurs de Lee et Powell sont obtenues dans le proche IR avec un spectromètre radiométrique à cellule PbS, photométriquement plus précis que les spectromètres à zéro optique utilisés dans les références [25] et [26].

Discussion

Bases aromatiques

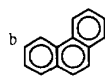
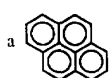
• Corrélation $pK_{\text{HB}} - \Delta\nu(\text{OH})$ pour les bases aromatiques

A première vue, il n'existe pas de corrélation entre les échelles pK_{HB} et $\Delta\nu(\text{OH})$ ($n = 24$, $r = 0,47$, $s = 0,11$). Cette situation pourrait provenir de la non-obéissance de certaines bases π aux relations d'isoéquilibre $\Delta H - \Delta S$ [27, 28] qui, combinées à la relation de Badger-Bauer $\Delta H - \Delta\nu$ [27, 28], conduisent aux relations $\Delta G - \Delta\nu$. Une première série de déviations est évidemment due aux facteurs statistiques qui interviennent dans le biphenyle et le diphenylméthane (2 noyaux π) ainsi que dans le triphenylméthane (3 noyaux π) et pour lesquels il convient de corriger pK_{HB} respectivement par $-\log 2$ et $-\log 3$. Pour les noyaux condensés la

* Excepté le 1-phényladamantane. Nous remercions le Pr Reichardt (Université de Marburg) de nous avoir fourni un échantillon de ce composé.

Tableau I. Basicité de liaison hydrogène d'hydrocarbures aromatiques, éthyléniques et acétyléniques. Valeurs pK_{HB} et déplacements (cm^{-1}) de la vibration $\nu(\text{OH})$ du 4-fluorophénol par liaison hydrogène.

N°	Composé	Formule	$\Delta\nu(\text{OH})$	pK_{HB}
Hydrocarbures aromatiques				
1	Pyrène	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}^a$	44	$-0,13 (-0,56)^f$
2	Phénanthrène	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^b$	47	$-0,16 (-0,53)^f$
3	Naphtalène	C_{10}H_8	47	$-0,26 (-0,48)^f$
4	Benzène	C_6H_6	50	$-0,49$
5	Biphényle	Ph-Ph	52	$-0,17 (-0,47)^f$
6	Diphénylméthane	Ph CH_2 Ph	58	$-0,11 (-0,41)^f$
7	Triphénylméthane	Ph CHPh_2	59	$-0,02 (-0,50)^f$
8	Triméthylphénylsilane	Ph SiMe_3	59	$-0,36$
9	Toluène	Ph Me	60	$-0,36$
10	Ethylbenzène	Ph Et	60	$-0,36$
11	Cumène	Ph $i\text{Pr}$	61	$-0,34$
12	Cyclohexylbenzène	Ph $c\text{Hex}$	62	$-0,32$
13	<i>Tert</i> -butylbenzène	Ph $t\text{Bu}$	62	$-0,32$
14	1-Phényladamantane	Ph 1-Adam	64	$-0,28$
15	<i>o</i> -Xylène	$\text{C}_6\text{H}_4 \text{ Me}_2$	69	$-0,27$
16	<i>m</i> -Xylène	$\text{C}_6\text{H}_4 \text{ Me}_2$	69,5	$-0,28$
17	<i>p</i> -Xylène	$\text{C}_6\text{H}_4 \text{ Me}_2$	69,5	$-0,29$
18	Mésitylène (1,3,5-triméthylbenzène)	$\text{C}_6\text{H}_3 \text{ Me}_3$	79	$-0,18$
19	1,3,5-Triisopropylbenzène	$\text{C}_6\text{H}_3 \text{ }i\text{Pr}_3$	82	$-0,18$
20	1,3,5-Tritertiobutylbenzène	$\text{C}_6\text{H}_3 \text{ }t\text{Bu}_3$	83	$-0,23$
21	Durène (1,2,4,5-tétraméthylbenzène)	$\text{C}_6\text{H}_2 \text{ Me}_4$	88	$-0,15$
22	Prehnitène (1,2,3,4-tétraméthylbenzène)	$\text{C}_6\text{H}_2 \text{ Me}_4$	88	$-0,14$
23	Pentaméthylbenzène	$\text{C}_6\text{H} \text{ Me}_5$	98	$-0,07$
24	Hexaméthylbenzène	$\text{C}_6 \text{ Me}_6$	108	$0,02$
Hydrocarbures éthyléniques				
25	2,3-Diméthylbut-2-ène	$\text{Me}_2 \text{ C}=\text{C} \text{ Me}_2$	139	$-0,85$
26	1-Méthylcyclohex-1-ène	$\text{C}_7\text{H}_{12}^c$	127	$-0,74$
27	Cyclohexène	$\text{C}_6\text{H}_{10}^d$	103	$-0,82$
28	Cyclohexa-1,4-diène	C_6H_8^e	86	$-0,58 (-0,88)^f$
29	Hept-1-ène	Pent $\text{CH}=\text{CH}_2$	74	$-0,67$
Hydrocarbures acétyléniques				
30	Hex-3-yne	Et $\text{C}\equiv\text{C} \text{ Et}$	142	$-0,10$
31	Hex-1-yne	Bu $\text{C}\equiv\text{CH}$	96	$-0,22$
32	Hexa-1,5-diyne	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	80	$-0,13 (-0,43)^f$
Arylacétylènes, Styrènes				
33	Phénylacétylène	Ph $\text{C}\equiv\text{CH}$	37,5; 78	$-0,22^g$
34	1-Phénylprop-1-yne	Ph $\text{C}\equiv\text{C} \text{ Me}$	41; 109	$-0,04^g$
35	Styrène	Ph $\text{CH}=\text{CH}_2$	51	$-0,36^g$
36	α -Méthylstyrène	Ph $\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$	54	$-0,32^g$
37	<i>trans</i> - β -Méthylstyrène	Ph $\text{CH}=\text{CHMe}$	56	$-0,26^g$



f après correction statistique; ^g base polyfonctionnelle.

Tableau II. Comparaison de l'échelle pK_{HB} des bases π avec d'autres constantes de formation de complexes $\text{AH} \cdots \pi$.

AH	N^a	r^b	s^c	Réf
Phénol, 25 °C	10 ^d	0,994	0,02	[24]
Phénol, 29 °C	13 ^e	0,904	0,09	[25]
3-Chlorophénol, 25 °C	8 ^f	0,861	0,11	[26]

^a nombre de données; ^b coefficient de corrélation; ^c écart-type; ^d composés 2-5, 9, 16-18, 21 et 27; ^e composés 1-5, 9, 15-18, 21, 24 et 27; ^f composés 4, 9, 18, 29-31, 33 et 34.

correction statistique est moins évidente mais puisque nous rapportons toutes les valeurs pK_{HB} à un seul sextet π , il paraît raisonnable de corriger de $-\log(10/6)$, $-\log(14/6)$ et $-\log(16/6)$ les valeurs respectives du

naphtalène, du phénanthrène et du pyrène. Les valeurs pK_{HB} corrigées statistiquement (entre parenthèses dans le tableau I) deviennent alors reliées à $\Delta\nu(\text{OH})$ ($n = 24$, $r = 0,967$, $s = 0,04$). D'autres déviations peuvent être dues aux facteurs stériques, dont la manifestation entropique est bien connue [29]. Le triphénylméthane, le 1,3,5-triisopropylbenzène, le 1,3,5-tri-*tert*-butylbenzène et les polyméthylbenzènes avec plus de trois méthyles semblent posséder un nuage π stériquement plus encombré que les autres bases π benzéniques, et, de fait, leur exclusion permet, avec l'équation (6), d'atteindre le degré de corrélation précédemment obtenu avec les bases soufrées, oxygénées et azotées [12-18] :

$$pK_{HB} = 1,09 [\Delta\nu(\text{OH})/100] - 1,02$$

$$n = 17 \quad r = 0,978 \quad s = 0,02 \quad (6)$$

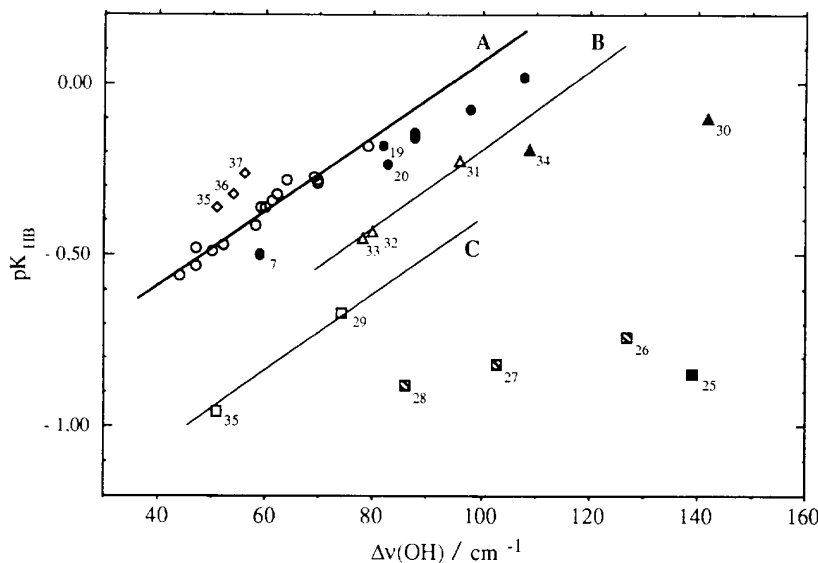


Fig 1. Relations entre la basicité thermodynamique et la basicité spectroscopique $\Delta\nu(\text{OH})$ des bases π . Les numéros se rapportent au tableau I. La droite A définit la famille des bases π aromatiques non-encombrées (○) : benzènes, mono, di et trisubstitués. Le 1,3,5-triisopropylbenzène **19**, le 1,3,5-tri-*tert*-butylbenzène **20**, les tétraméthylsubstitués, le pentaméthylbenzène, l'hexaméthylbenzène ainsi que le triphénylméthane **7** se situent en dessous de cette droite à cause d'effets stériques (●). La «droite» B définit la famille des alc-1-yne (Δ) sur laquelle se place le $pK_{\text{C}\equiv\text{C}}$ du phénylacétylène **33**. Les alcynes disubstitués (▲) se situent en-dessous de cette «droite». Une «droite» C des alcènes mono-substitués ne peut être définie qu'avec le pK_{HB} de l'hept-1-ène **29** et le $pK_{\text{C}=\text{C}}$ du styrène **35** (□). Les alcènes dévient d'autant plus de cette «droite» qu'ils sont plus substitués : di, tri (◻), et tétra (■). La situation des styrènes **35-37** au-dessus de la droite A est expliquée dans le texte.

Tableau III. Constantes inductives σ_F et de résonance σ_R^0 mesurant le pouvoir électrodonneur ($\sigma < 0$) ou électroattracteur ($\sigma > 0$) des substituants^{a,b}.

Substituant	σ_F	σ_R^0	Substituant	σ_F	σ_R^0
Référence : H	0	0	Electrodonneur I, électroattracteur R		
Sans effet I, électrodonneurs R			SiMe ₃	-0,10 ^c	+0,03
Me	~ 0	-0,10	Electroattracteurs I		
Et	~ 0	-0,10	C≡CH	+0,23	-0,09
<i>i</i> Pr	~ 0	-0,12	Ph	+0,10	-0,10
<i>c</i> Hex	~ 0	-0,13	CH ₂ Ph	+0,05	-0,10
<i>t</i> Bu	~ 0	-0,13	CH=CH ₂	+0,06	0
Adamantyl	~ 0	-0,15			

^a Les constantes σ_R^0 sont déterminées à partir d'intensités IR de systèmes π : Katritzky AR, Topsom RD, *Chem Rev* (1977) 77, 639; ^b Les constantes σ_F sont déterminées à partir de basicités protoniques en phase gazeuse : Hansch C, Léo A, Taft RW, *Chem Rev* (1991) 91, 165; ^c Marriott S, Topsom RD, *J Am Chem Soc* (1984) 106, 7.

Cette équation sera utile pour calculer la contribution de la basicité π aromatique à la basicité totale des arylacétylènes et des styrènes (vide infra). Elle est illustrée par la droite A de la figure 1.

• *Effet d'une monosubstitution sur la basicité π aromatique*

Pour pouvoir mesurer une pure basicité aromatique, nous nous sommes limités à des substituants non-accepteurs de liaison hydrogène (les substituants halogéno, OR, NR₂, C≡N, NO₂, etc... sont donc exclus), sauf **5** et **6**, pour lesquels une correction statistique est appliquée, et **33-37** qui seront discutés ultérieurement. Les effets des substituants alkyle **9-14**, Ph **5**, CH₂Ph **6**

et SiMe₃ **8** sur la basicité π sont alors bien expliqués à partir de leurs constantes inductives (et/ou de champ) σ_F et de résonance σ_R^0 . Ces constantes empiriques ont désormais une justification théorique grâce aux calculs ab initio [30]. Leur valeurs numériques sont reportées dans le tableau III. Elles permettent de comprendre pourquoi :

(a) les monoalkylbenzènes sont plus basiques que le benzène dans l'ordre de l'effet électrodonneur R de l'alkyle : Adamantyl > *t*Bu ~ *c*Hex ~ *i*Pr > Et ~ Me >> H. En particulier la basicité du 1-phényladamantane supérieure à celle du toluène reproduit l'ordre déjà observé dans la série des alcools entre l'adamantan-1-ol et le méthanol [12].

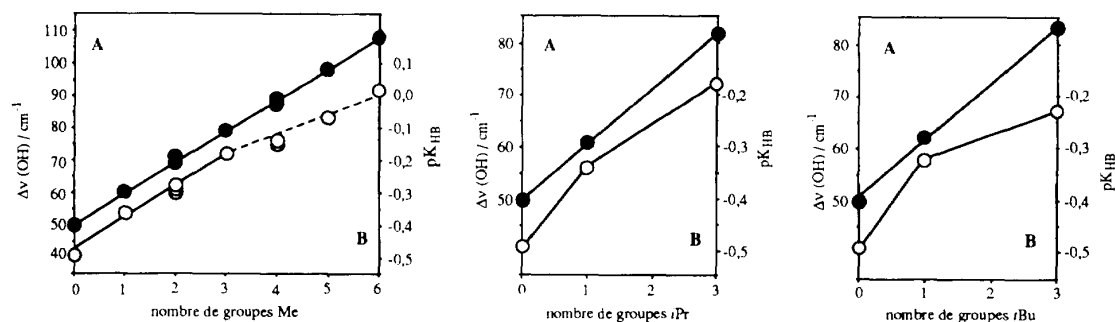


Fig 2. Variation de la basicité des polyalkylbenzènes en fonction du nombre de groupes alkyle. L'additivité est toujours observée pour $\Delta\nu(\text{OH})$ (A, ●), elle n'est pas toujours respectée pour pK_{HB} (B, ○).

(b) PhSiMe_3 ($\sigma_F + \sigma_R^0 = -0,07$) est plus basique que le benzène mais moins que le *tert*-butylbenzène ($\sigma_F + \sigma_R^0 = -0,13$) (la justification de la combinaison $\sigma_F + \sigma_R^0$ sera apportée plus loin).

(c) le biphenyle ($\sigma_F + \sigma_R^0 = 0$) est aussi basique que le benzène.

(d) le diphenylméthane ($\sigma_F + \sigma_R^0 = -0,05$) est plus basique que le benzène mais moins que le toluène ($\sigma_F + \sigma_R^0 = -0,10$).

• *Additivité et non-additivité des effets des substituants alkyle en série aromatique*

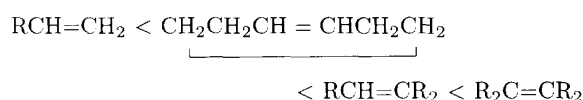
Les courbes A de la figure 2 montrent l'additivité des effets des substituants alkyle sur $\Delta\nu(\text{OH})$ dans les polyalkylbenzènes $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{Me}_n$ ($0 \leq n \leq 6$), $\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{iPr})_n$ et $\text{C}_6\text{H}_{6-n}(\text{tBu})_n$ ($0 \leq n \leq 3$), quel que soit l'encombrement stérique du substituant. Pour pK_{HB} , au contraire, les courbes B montrent que si les effets de deux et trois substituants méthyle restent additifs, il n'en est plus de même pour quatre, cinq et six méthyles, trois isopropyles et trois *tert*-butyles. En d'autres termes pour pK_{HB} l'additivité est d'autant moins bien respectée que l'alkyle est plus encombrant. Ceci confirme l'existence d'effets stériques qui sont d'origine entropique car non visibles sur $\Delta\nu$ contrôlé par l'enthalpie (d'après la règle de Badger-Bauer).

Bases acétyléniques

L'alcyne disubstitué est plus basique que l'alc-1-yne par effet électrodonneur d'alkyle. Le pK_{HB} de l'hexa-1,5-diyne, corrigé statistiquement, devient inférieur à celui de l'hex-1-yne par substitution éthyne ($\sigma_F = +0,23$). Il n'existe pas de corrélation significative $pK_{HB}-\Delta\nu$ ($n = 3$, $r = 0,91$), probablement par encombrement stérique du nuage π acétylénique par deux alkyles, c'est-à-dire par déviation de l'alcyne disubstitué de la «droite» des alcynes-1 (droite B de la figure 1 tracée à partir des points 31 et 32).

Bases éthyléniques

L'effet électrodonneur des alkyles (ou résidus de cycle) provoque une augmentation de la basicité spectroscopique dans l'ordre :



mais leur effet stérique est probablement la cause de l'absence de corrélation $pK_{HB}-\Delta\nu$. Le pK_{HB} , corrigé statistiquement, du cyclohexa-1,4-diène devient inférieur à celui du cyclohexène par substitution vinylique ($\sigma_F = +0,06$).

Bases polyfonctionnelles

• *Cas des arylacétylènes*

Le spectre du complexe 4-fluorophénol-phénylacétylène montre la présence de deux bandes $\nu(\text{OH} \cdots)$, l'une à $3576,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu = 37,5$) et l'autre à 3546 cm^{-1} ($\Delta\nu' = 78$). Huang [26] et Yoshida [31] ont attribué la première à un complexe $\text{OH} \cdots \pi(\text{Ar})$ et la deuxième à un complexe $\text{OH} \cdots \pi(\text{C}\equiv\text{C})$. Dans ce travail nous avons déterminé la basicité de chaque site. La constante $K_{HB} = 0,60 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ du tableau I est la somme des constantes K_{Ar} et $K_{C\equiv C}$, comme le montrent les équations (7)-(9).

$$K_{Ar} = [\text{OH} \cdots \text{Ar}]/[\text{OH}] [\text{ArC}\equiv\text{CH}] \quad (7)$$

$$K_{C\equiv C} = [\text{OH} \cdots \text{C}\equiv\text{C}]/[\text{OH}] [\text{ArC}\equiv\text{CH}] \quad (8)$$

$$K_{HB} = [\text{Complexe}]/[\text{OH}] [\text{ArC}\equiv\text{CH}] = ([\text{OH} \cdots \text{Ar}] + [\text{OH} \cdots \text{C}\equiv\text{C}])/[\text{OH}] [\text{ArC}\equiv\text{CH}] = K_{Ar} + K_{C\equiv C} \quad (9)$$

A partir de $\Delta\nu = 37,5 \text{ cm}^{-1}$ et de l'équation (6) on calcule $K_{Ar} = 0,25 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Par soustraction $K_{C\equiv C} = 0,36 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Cette valeur semble très plausible car elle place le point de coordonnées $pK_{C\equiv C} = -0,45$ et $\Delta\nu'(\text{OH} \cdots \text{C}\equiv\text{C}) = 78 \text{ cm}^{-1}$ sur la «droite» B des alcynes-1 dans le diagramme $pK_{HB}-\Delta\nu(\text{OH})$ (fig 1, point 33).

Il existe également un complexe $\text{OH} \cdots \text{Ar}$ et un complexe $\text{OH} \cdots \text{C}\equiv\text{C}$ dans le cas du 1-phénylprop-1-yne (fig 3). A partir de $\Delta\nu(\text{OH} \cdots \text{Ar}) = 41 \text{ cm}^{-1}$, de l'équation (6) et de la constante $K_{HB} = 0,91 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, on calcule $K_{Ar} = 0,27$ et $K_{C\equiv C} = 0,64 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Comme attendu pour un alcyne disubstitué, le point de coordonnées $pK_{C\equiv C} = -0,19$ et $\Delta\nu'(\text{OH} \cdots \text{C}\equiv\text{C}) =$

109 cm^{-1} se place en dessous de la «droite» des alc-1-yne (fig 1 point 34).

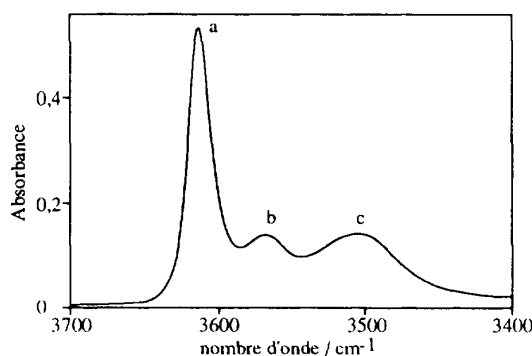


Fig 3. Spectre IR d'une solution ternaire 4-FC₆H₄OH (2.10^{-3} M) + PhC≡CMe (0,8 M) + CCl₄ dans la région $\nu(\text{OH})$ montrant les bandes d'élongation du OH libre (a), de OH...Ph (b) et de OH...C≡C (c).

• Cas des styrènes

Les spectres des complexes du 4-fluorophénol avec les styrènes **35-37** montrent une seule bande $\nu(\text{OH} \cdots)$ de complexe. Il ne faut pas en conclure hâtivement qu'il ne se forme qu'un seul type de complexe, mais plutôt, par analogie avec les arylacétylènes, que les bandes $\nu(\text{OH} \cdots \text{Ar})$ et $\nu(\text{OH} \cdots \text{C} \equiv \text{C})$ se recouvrent. Cette hypothèse est suggérée par la largeur de la bande associée supérieure de 20 % à celles mesurées pour les composés aromatiques de même basicité. Effectivement, sur le diagramme $\text{p}K_{\text{HB}} - \Delta\nu$ les points des styrènes **35-37** se situent *au-dessus* de la droite d'équation (6) (fig 1), ce qui indique que les valeurs K_{HB} (**35-37**) du tableau I ne sont pas uniquement des constantes K_{Ar} mais qu'elles contiennent une contribution additionnelle qu'il paraît vraisemblable d'attribuer à $K_{\text{C} \equiv \text{C}}$. On obtient par soustraction : $K_{\text{C} \equiv \text{C}}$ (**35**) = $0,11 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Il est intéressant de remarquer que le point de coordonnées $\text{p}K_{\text{C} \equiv \text{C}} = -0,96$ et $\Delta\nu(\text{OH} \cdots \text{C} \equiv \text{C}) = 51 \text{ cm}^{-1}$ permet de définir sur le diagramme $\text{p}K_{\text{HB}} - \Delta\nu(\text{OH})$ (fig 1) une «droite» des alcènes monosubstitués grossièrement parallèle à celles des alc-1-yne et des bases π aromatiques non encombrées*. Ce grossier parallélisme des droites caractérisant les différentes familles de bases dans les relations $\text{p}K_{\text{HB}} - \Delta\nu(\text{OH})$ a déjà été observé [21].

• Prédiction de la basicité π des benzènes hétérosubstitués

L'ensemble de l'analyse ci-dessus permet de disposer d'un échantillonnage de 16 bases aromatiques pour lesquelles les effets statistiques et polyfonctionnels sont corrigés et les effets stériques sont exclus. Cet échantillonnage est constitué :

(a) du styrène et du phénylacétylène, en considérant leurs valeurs $\text{p}K_{\text{Ar}}$, respectivement $-0,48$ et $-0,60$.

(b) des benzènes monosubstitués : C₆H₅X avec X = H, Me, Et, *i*Pr, *c*Hex, *t*Bu, adamantyl, CH₂Ph, Ph et SiMe₃.

(c) des benzènes disubstitués : *o*-Me₂, *m*-Me₂ et *p*-Me₂ et trisubstitués : 1,3,5-Me₃.

Leurs $\text{p}K_{\text{HB}}$ ($\text{p}K_{\text{Ar}}$ pour les polyfonctionnels) doivent alors être reliés aux seuls effets électroniques des substituants sur le nuage π , mesurables par une combinaison linéaire de leurs constantes σ_{F} et σ_{R}^0 ($\Sigma\sigma_{\text{F}}$ et $\Sigma\sigma_{\text{R}}^0$ pour Me₂ et Me₃). L'excellent coefficient de corrélation de l'équation (10) confirme la justesse de nos analyses.

$$\text{p}K_{\text{HB}} = -0,45 - 1,03\sigma_{\text{F}} - 0,88\sigma_{\text{R}}^0 \quad n = 16 \quad r = 0,985 \quad s = 0,02 \quad (10)$$

Les coefficients de régression 1,03 et 0,88 indiquent que la basicité π est presque également sensible aux effets inductif et de résonance, ce qui permet de considérer la combinaison $\sigma_{\text{F}} + \sigma_{\text{R}}^0$ comme un excellent guide des effets de substituants sur cette échelle $\text{p}K_{\text{HB}}$ des bases π aromatiques.

L'équation (10) permet de prévoir le(s) site(s) de fixation (π et/ou hétéroatome X) de la liaison hydrogène sur les benzènes hétérosubstitués PhX. Ainsi l'anisole PhOMe, pour lequel les valeurs $\sigma_{\text{F}} = +0,25$ et $\sigma_{\text{R}}^0 = -0,43$ du substituant OMe conduisent à $K_{\text{Ar}} = 0,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, se comporte non seulement comme une base oxygénée mais aussi comme une base π [32, 33] alors que le nitrobenzène ou le benzonitrile pour lesquels les constantes des substituants NO₂ et C≡N conduisent à des valeurs K_{Ar} peu différentes de zéro ont perdu toute basicité π [33] et se comportent comme des bases nitrée ou nitrile [15, 16].

Conclusions

1. Sur l'échelle $\text{p}K_{\text{HB}}$, les bases π se situent entre $-0,85$ pour l'éthylénique tétraalkylé Me₂C=CMe₂ et $+0,02$ pour l'hexaméthylbenzène.

2. Une corrélation linéaire existe entre l'échelle thermodynamique $\text{p}K_{\text{HB}}$ et l'échelle spectroscopique $\Delta\nu(\text{OH})$ (éq 6) après correction statistique et pour les nuages π non-encombrés.

3. Les effets des substituants alkyle sont toujours additifs sur l'échelle $\Delta\nu(\text{OH})$, et quelquefois non-additifs sur l'échelle $\text{p}K_{\text{HB}}$ à cause des effets stériques.

4. Les styrènes sont majoritairement des bases π aromatiques et les arylacétylènes des bases π acétyléniques. Pour les benzènes hétérosubstitués PhX, la relation entre la basicité π et les constantes électroniques du substituant X (éq 10) permet de prévoir le(s) site(s) de fixation (π et/ou X) de la liaison hydrogène.

Remerciements

CL remercie l'OTAN pour son soutien financier (NATO CRG grant 931639).

Références

- 1 Taft RW, Abboud JLM, Kamlet MJ, Abraham MH, *J Sol Chem* (1985) 14, 153

* Le décalage vertical entre la «droite» des alcènes et celle des aromatiques non encombrés est égal au facteur statistique $\log 3$ correspondant au nombre de doublets π des cycles aromatiques.

- 2 Abraham MH, *Chem Soc Rev* (1993) 22, 73
- 3 Abraham MH, *Pure Appl Chem* (1993) 65, 2503
- 4 Abraham MH, Duce PP, Prior DV, Barratt DG, Morris LL, Taylor PJ, *J Chem Soc, Perkin Trans II* (1989) 1355
- 5 Abraham MH, Lieb WR, Franks NP, *J Pharm Sci* (1991) 80, 719
- 6 Abraham MH, Chadha HS, Mitchell RS, *J Pharm Sci* (1994) 83, 1257
- 7 Li J, Zhang Y, Ouyang H, Carr PW, *J Am Chem Soc* (1992) 114, 9813
- 8 Li J, Zhang Y, Carr PW, *Anal Chem* (1993) 65, 1969
- 9 Taft RW, Gurka D, Joris L, Schleyer PvR, Rakshys JW, *J Am Chem Soc* (1969) 91, 4801
- 10 Kamlet MJ, Gal JF, Maria PC, Taft RW, *J Chem Soc, Perkin Trans II* (1985) 1583
- 11 Kamlet MJ, Doherty RM, Abboud JLM, Abraham MH, Taft RW, *Chemtech* (1986) 566
- 12 Laurence C, Berthelot M, Helbert M, Sraïdi K, *J Phys Chem* (1989) 93, 3799
- 13 Le Questel JY, Laurence C, Lachkar A, Berthelot M, Helbert M, *J Chem Soc, Perkin Trans II* (1992) 2091
- 14 Besseau F, Laurence C, Berthelot M, *J Chem Soc, Perkin Trans II* (1994) 485
- 15 Laurence C, Berthelot M, Luçon M, Morris DG, *J Chem Soc, Perkin Trans II* (1994) 491
- 16 Berthelot M, Helbert M, Laurence C, Le Questel JY, *J Phys Org Chem* (1993) 6, 302
- 17 Raczynska ED, Laurence C, Berthelot M, *Can J Chem* (1992) 70, 2203
- 18 Laurence C, Berthelot M, Le Questel JY, El Ghomari MJ, *J Chem Soc, Perkin Trans II* (1995) 2075
- 19 Gurka D, Taft RW, *J Am Chem Soc* (1969) 91, 4794
- 20 Chardin A, Berthelot M, Laurence C, Morris DG, *J Phys Org Chem* (1994) 7, 705
- 21 Gramstad T, *Spectrochim Acta* (1963) 19, 497
- 22 Legon AC, Millen DJ, *Acc Chem Res* (1987) 20, 39
- 23 Bredas JL, Street GB, *J Am Chem Soc* (1988) 110, 7001
- 24 a) Powell DL, Ph D Thesis, University of Wisconsin (1962)
b) Lee MK, M Sc Thesis, University of Wisconsin (1963)
- 25 Yoshida Z, Osawa E, *J Am Chem Soc* (1966) 88, 4019
- 26 Huong PV, *Rev Inst Fr Pétrole* (1963) 45
- 27 Joesten MD, Schaad LJ In *Hydrogen Bonding*, Dekker, New York, 1974
- 28 Arnett EM, Mitchell EJ, Murty TSSR, *J Am Chem Soc* (1974) 96, 3875
- 29 Hine J, *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1975
- 30 Topsom RD, *Acc Chem Res* (1983) 16, 292
- 31 Yoshida Z, Ishibe N, Ozoe H, *J Am Chem Soc* (1972) 94, 4948
- 32 Wayland BB, Drago RS, *J Am Chem Soc* (1964) 86, 5240
- 33 Osawa E, Kato T, Yoshida Z, *J Org Chem* (1967) 32, 2803