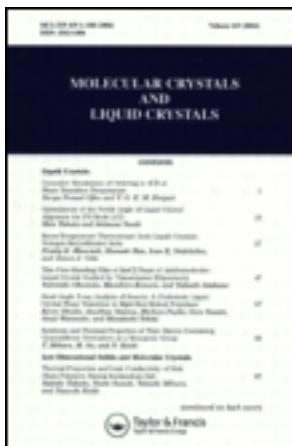


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 19 February 2013, At: 13:01
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T
3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl17>

Reactivite D'Ensembles Supramoleculaires Organiques A L'Etat Solide

Claude Bavoux^a, Bachir Belamri^a, Monique Perrin^a, Robert Perrin^{b c}, Roger Lamartine^{b c} & Jacques Vicens^{b c}

^a Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, 69622, Villeurbanne, Cédex, France

^b Laboratoire de Chimie Industrielle, Cristallographie et Chimie des Matériaux UA CNRS n°805, 69622, Villeurbanne, Cédex, France

^c Université Claude Bernard, Lyon, 43, Bd du 11 novembre 1918, 69622, Villeurbanne, Cédex, France

Version of record first published: 13 Dec 2006.

To cite this article: Claude Bavoux , Bachir Belamri , Monique Perrin , Robert Perrin , Roger Lamartine & Jacques Vicens (1988): Reactivite D'Ensembles Supramoleculaires Organiques A L'Etat Solide, Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 156:1, 49-61

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268948808070555>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

REACTIVITE D'ENSEMBLES SUPRAMOLECULAIRES ORGANIQUES A L'ETAT SOLIDE.

CLAUDE BAVOUX, BACHIR BELAMRI and MONIQUE PERRIN
Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie.
ROBERT PERRIN, ROGER LAMARTINE and JACQUES VICENS
Laboratoire de Chimie Industrielle.
Cristallographie et Chimie des Matériaux UA CNRS
n°805.
Université Claude Bernard, Lyon, 43, Bd du 11
novembre 1918. 69622 Villeurbanne Cédex. France.

Abstract In order to compare the reactivity of organic molecules in different surroundings in the solid state as well as the selectivity of the reactions to which they give rise under similar conditions, two supramolecular systems have been synthetized. They are :

(A) 1:1:1 3,5-dichlorophenol-18-crown-6-water.
(B) 2:1:2 3-methyl-2-isopropylphenol-18-crown-6-water
The crystalline structures of both (A) and (B) have been determined. They show evidence of the existence of supermolecules in which a water molecule sets up the bridging between the crown ether molecule and the phenol molecule by H-bonding.
The results of reactions of the pure solid phenols with gaseous chlorine are compared to those obtained in supramolecular systems (A) and (B) which contain the phenol molecules. The observed differences are well explained on the basis of the crystalline structures and the morphology of crystals.

INTRODUCTION

Afin d'observer si la participation d'une petite molécule à un ensemble supramoléculaire modifie à l'état solide sa réactivité et la sélectivité des réactions auxquelles elle

donne lieu, des ensembles supramoléculaires ont été préparés ; leur structure à l'état solide et la morphologie des cristaux formés ont été déterminées. La chloration simultanée des composés et des ensembles supramoléculaires met en évidence des différences considérables de réactivité et de sélectivité. L'explication structurale de ces différences est donnée.

Choix et obtention des matériaux étudiés

Nous avons choisi d'étudier la réactivité et la sélectivité de la réaction de chloration à l'état solide de deux molécules phénoliques : le dichloro-3,5 phénol et le méthyl-3 isopropyl-2 phénol. En effet, les positions ortho et para, généralement réactives sur les alkylphénols, ne sont pas toutes substituées dans ces deux produits. Les hydrogènes pourront donc être remplacés par du chlore. La réactivité et la sélectivité o/p pourront être facilement déterminées.

La seconde molécule choisie pour entrer dans les composés définis est l'éther 18-couronne-6 dont on connaît l'aptitude à former des supramolécules avec de petites molécules neutres¹.

Nous avons ainsi préparé des mélanges avec des proportions diverses de phénol et d'éther couronne et nous avons ainsi obtenu la cristallisation d'un composé défini pour chaque phénol. L'analyse chimique par chromatographie en phase gazeuse avec étalon interne pour le phénol et l'éther couronne et par la méthode de Karl Fischer pour l'eau a permis de préciser leur composition : composé 1:1:1 pour le dichloro-3,5 phénol l'eau et l'éther 18-couronne-6 (A) et composé 2:2:1 pour le méthyl-3 isopropyl-2 phénol, l'eau et l'éther 18-couronne-6 (B). Il est à

noter que les essais de préparation de composés définis sans eau, ne conduisent pas à un produit cristallisé, dans les mêmes conditions de température et de pression.

Organisation à l'état solide des entités étudiées.

Les structures cristallines des deux phénols et des deux composés définis ont été déterminées^{2,3,4,5}. Pour chacun des deux phénols, les molécules sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène ; elles forment des chaînes infinies dans le cas du méthyl-3 isopropyl-2 phénol. Les arrangements permettent une bonne accessibilité des positions situées en ortho et para de l'OH phénolique.

Les composés définis (A) et (B) cristallisent en formant des supramolécules dans lesquelles l'eau assure le pontage, par liaison hydrogène, entre la molécule d'éther-couronne et la molécule de phénol. Pour le composé (A), Figure 1, l'oxygène de la molécule d'eau joue le rôle d'accepteur de l'hydrogène phénolique d'une molécule de dichloro-3,5 phénol tandis que les hydrogènes de cette molécule d'eau ont des interactions avec trois oxygènes d'une molécule d'éther couronne. Dans le composé (B), Figure 2, le centre de symétrie de l'ensemble supramoléculaire est aussi le centre de symétrie de la molécule d'éther couronne ; deux oxygènes symétriques appartenant à la molécule d'éther couronne participent chacun à une liaison hydrogène avec l'une des deux molécules d'eau déduites l'une de l'autre par le centre de symétrie. Ces deux molécules d'eau participent aussi, chacune, à une liaison hydrogène avec l'une des deux molécules de méthyl-3 isopropyl-2 phénol déduites l'une de l'autre par symétrie. L'eau joue donc le rôle de "liant moléculaire" entre le phénol et l'éther couronne : ceci

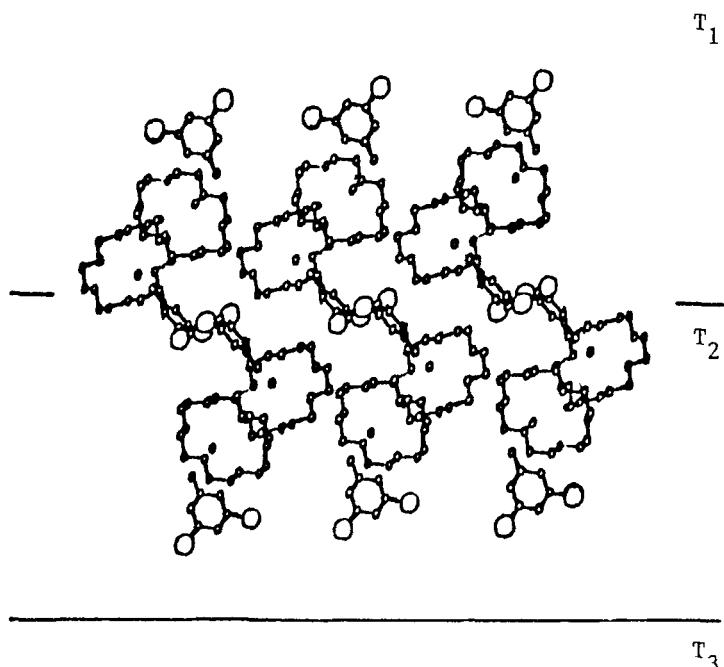


FIGURE 1. Disposition des molécules au sein de l'ensemble supramoléculaire (A). Les atomes d'oxygène des molécules d'eau apparaissent isolées à l'intérieur des molécules d'éther couronne. La face naturelle la plus importante {010} est perpendiculaire au plan de la figure et est représentée par sa trace T_1 ou T_2 ou T_3 . Sur cette face les carbones en para du groupe OH du phénol sont beaucoup plus accessibles que les carbones en ortho correspondants.

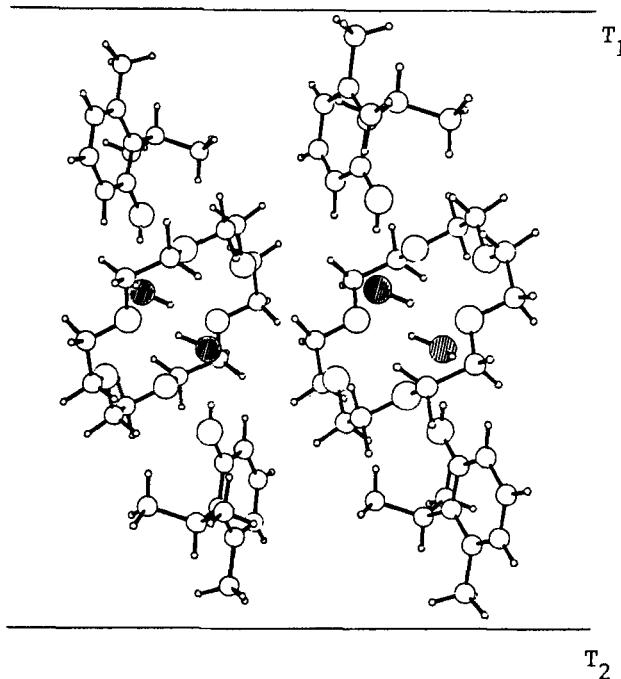


FIGURE 2. Disposition des molécules au sein de l'ensemble supramoléculaire (B). Les atomes hachurés sont les atomes d'oxygène des molécules d'eau. La face naturelle la plus importante {100} est perpendiculaire au plan de la figure ; elle est représentée par sa trace T_1 ou T_2 . Elle constitue une face de blocage de la réaction du fait de la présence des groupes méthyle.

explique pourquoi des composés définis n'ont pas pu être obtenus dans des conditions parfaitement anhydres. L'agencement de molécules de phénols dans les ensembles supramoléculaires décrits limite l'accessibilité, de l'extérieur, de certaines positions réactives.

Conditions expérimentales.

Deux systèmes désignés par (I) et (II) sont constitués chacun de 3 échantillons qui ont été chlorés à l'état solide par du chlore gazeux. Le premier échantillon est de la poudre de phénol pur, du dichloro-3, 5 phénol pour (I) du méthyl-3 isopropyl-2 phénol pour (II). Le deuxième échantillon est une poudre de composé défini en quantité telle que l'on ait le même poids de phénol que dans le premier échantillon ; on a donc le composé (A) pour le système (I), le composé (B) pour le système (II).

Le troisième échantillon est constitué pour chacun des systèmes (I) et (II) de poudre de phénol et de poudre d'éther couronne en proportions et quantités égales à celles du deuxième échantillon.

Ainsi la quantité de phénol dans un échantillon est la même quel que soit l'échantillon considéré. Les trois échantillons appartenant à un même système sont mis en réaction simultanément dans un réacteur permettant le contrôle de la pression de gaz inerte (l'azote), la pression de chlore, la température et la durée de la réaction. Le tableau 1 indique pour chaque système les valeurs des différents paramètres.

TABLEAU I Conditions expérimentales de chloration

	Système (I)	Système (II)
température (°C)	5	5
Pression		
d'azote (Torr)	360 à 660	330 à 650
Pression de		
chlore (Torr)	30	30
Durée (mn)	10 à 45	15 à 60

Les réactifs et les produits formés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse avec étalon interne. On définit le taux de transformation τ qui caractérise la réactivité au temps t par :

$$\tau = \frac{\text{nombre de molécules de produits chlorés au temps } t}{\text{nombre de molécules de phénol au temps } t=0}$$

La sélectivité est définie par :

$$\rho = \frac{\text{nombre de molécules de produits mono chlorés en ortho}}{\text{nombre de molécules de produits mono chlorés en para}}$$

Dans la mesure où des produits polychlorés sont formés ρ ne peut être défini que si l'on peut trouver sa valeur en extrapolant les valeurs de ρ connues à un taux nul de produits polychlorés.

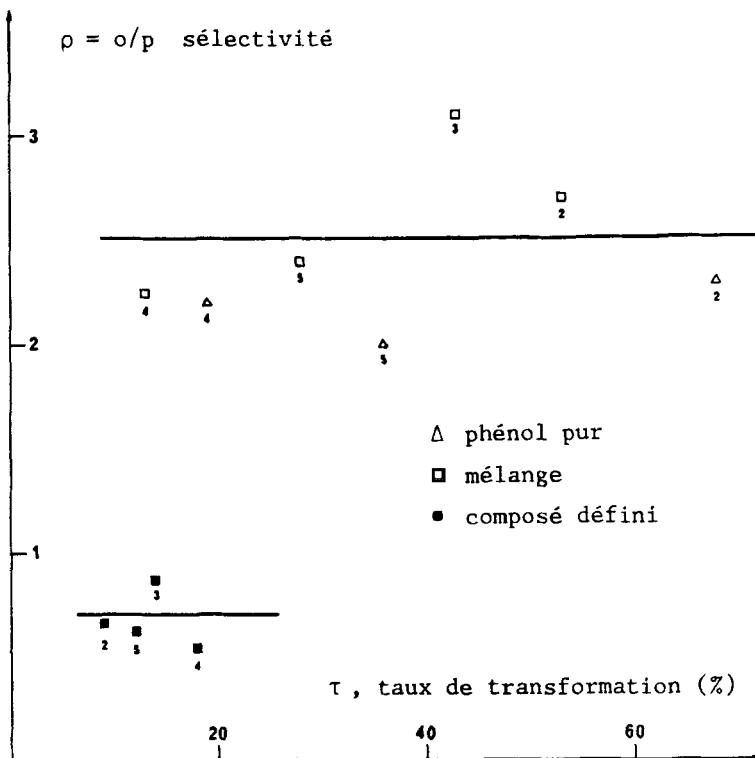


FIGURE 3. Sélectivité en fonction du taux de transformation pour les échantillons du système (I).

Parallèlement aux analyses chromatographiques, des mesures gravimétriques avant et après réaction sont faites pour vérifier que l'augmentation de poids due au remplacement des hydrogènes par des chlores est conforme aux résultats obtenus par chromatographie.

Résultats

La chloration des échantillons du système (I) conduit à la formation de trichloro-2,3,5 phénol (composé ortho) et de trichloro-3,4,5 phénol (composé para). Il n'y a pas en général de produits de polychloration. La courbe de la figure 3 rassemble les résultats obtenus. Elle donne la sélectivité en fonction du taux de transformation. Comme on peut le voir les points correspondant au phénol pur et au mélange se distinguent très nettement de ceux correspondant au composé défini. Deux conclusions s'imposent :

- Le phénol dans le composé défini réagit beaucoup moins que lorsqu'il est seul ou en mélange avec l'éther couronne. Le taux de transformation ne dépasse pas 20 % pour le composé défini alors qu'il s'élève jusqu'à au moins 50 % dans les deux autres cas.
- La sélectivité pour un taux de transformation donné est très différente pour le composé défini et le phénol pur ou en mélange avec l'éther couronne. Pour le composé défini le rapport o/p est de l'ordre de 0,7 alors qu'il est de l'ordre de 2,5 pour le phénol pur ou en mélange avec l'éther couronne. Les données concernant la réactivité et la sélectivité montrent que c'est surtout le composé ortho dont la production est diminuée avec le composé défini.
- Il faut remarquer enfin que ce n'est qu'à fort taux de transformation de phénol pur que la différence de réactivité peut être observée. On note en effet qu'à faible taux de transformation la réactivité des 3 échantillons est très voisine. La sélectivité par contre reste très différente.

La chloration des échantillons du système (II) conduit à la formation de trois dérivés chlorés : le

chloro-4 méthyl-3 isopropyl-2 phénol (composé para), le chloro-6 méthyl-3 isopropyl-2 phénol (composé ortho) et le dichloro-4,6 méthyl-3 isopropyl-2 phénol. Dans les conditions expérimentales choisies, il apparaît que le composé défini n'est pratiquement pas réactif. A titre d'exemple, dans les mêmes conditions expérimentales, on a les résultats suivants :

- phénol pur 92 %
- mélange 72 %
- composé défini 0 %

Dans d'autres expériences, le taux de transformation correspondant au composé défini atteint au maximum 8 % en composé disubstitué qui est seul présent. C'est dire que les composés ortho et para ne se forment plus au cours du temps et que les petites quantités produites initialement sont totalement transformées en composé disubstitué, ce qui n'est pas le cas pour le phénol pur et le mélange. Il est donc prouvé, pour deux systèmes, que la participation d'une molécule de phénol à un ensemble supramoléculaire modifie d'une manière très importante la réactivité de ces molécules et la sélectivité lorsqu'il y a réaction.

Interprétation

Ces modifications de la réactivité et de la sélectivité de molécules de phénols peuvent être interprétées en considérant l'environnement de ces molécules dans le cristal de produit pur et dans le cristal de composé défini, ainsi que l'orientation des molécules par rapport aux principales faces des cristaux. Les poudres sur lesquelles la chloration est réalisée sont constituées de petits cristaux. Pour les phénols purs, il s'agit de petits prismes, pour les composés définis de plaquettes

dont la face développée est {010} pour le composé (A) et {100} pour le composé (B). Donc dans le cas des deux composés définis le contact entre le chlore gazeux et le phénol solide se fait essentiellement sur une face du cristal alors que pour les deux phénols un plus grand nombre de faces assurent ce contact gaz-solide.

La figure 1 représente la structure cristalline du composé défini (A) ; T_1 ou T_2 est la trace de la face la plus développée du cristal. On constate que la molécule de phénol est orientée de manière à ce que son plan moyen soit sensiblement perpendiculaire à cette face, la position para étant orientée vers l'extérieur, donc très accessible, les positions ortho étant situées vers l'intérieur de la supramolécule, donc protégées par elle. On a vu que lorsqu'une molécule de chlore arrive au voisinage d'un cristal de composé défini, elle a toute chance de rencontrer une face {010} et alors les possibilités d'accès et de réaction sur une position para sont beaucoup plus grandes que sur une position ortho.

Les petits prismes constituant la poudre de dichloro 3,5 phénol permettent l'accessibilité du chlore aux position ortho et para. C'est donc sur la position ortho, la plus réactive, que la vitesse de réaction du chlore est la plus grande. Ces observations permettent d'interpréter les résultats obtenus lors de la chloration du système I :

1. Le taux de transformation de la molécule de dichloro-3,5 phénol est bien plus faible dans le composé défini que dans le produit pur car l'introduction de la molécule dans le composé réduit considérablement les possibilités de réaction sur la position ortho, la plus réactive.

2. Le rapport ortho/para qui était supérieur à 1 dans le cas du produit pur à cause de la plus grande réactivité de la position ortho par rapport à la position para, devient inférieur à 1 dans le composé défini du fait de la bonne accessibilité de la position para par rapport à la position ortho.

La figure 2 représente la structure cristalline du composé défini (B) ; T_1 ou T_2 ou T_3 représente la trace de la face la plus développée du cristal. Ici on constate que les groupes méthyle de la molécule de phénol pointent sur la face du cristal, toutes les autres positions de la molécule étant en retrait par rapport à cette face. Lorsqu'une molécule de chlore arrive au voisinage d'un cristal de composé défini, elle rencontre principalement une face {100} ; l'approche du chlore vers les sommets réactifs est rendue difficile par l'écran des groupes méthyle. Il y a une forte probabilité pour qu'aucune réaction n'ait lieu. C'est bien ce qui est trouvé expérimentalement. Sur les faces des petits prismes constituant la poudre de méthyl-3 isoprophyl-2 phénol l'accessibilité des positions ortho et para par le chlore est bonne ce qui permet les chlorations sur ces deux positions.

Ces observations permettent d'interpréter les résultats obtenus lors de la chloration du système II.

CONCLUSION

Il a ainsi été montré pour deux substances phénoliques que leur réactivité et la sélectivité de leur réaction de chloration à l'état solide par le chlore gazeux pouvaient être complètement modifiées quand ces molécules étaient engagées dans des ensembles supramoléculaires comprenant

l'éther 18-couronne-6 et l'eau. Il est prouvé que la connaissance de la structure cristalline de ces ensembles supramoléculaires et de la morphologie de leurs monocristaux permet de prévoir les variations de réactivité et de sélectivité que l'on peut attendre en prenant en considération l'accessibilité des centres réactifs. Ainsi est-on conduit en opérant à l'état solide, à une possible maîtrise topologique de la réactivité de certaines molécules constitutives d'ensembles supramoléculaires et de la sélectivité des réactions auxquelles elles donnent lieu.

REFERENCES

1. W.H. Watson, J. Galloy, D.A. Grossie, F. Vögtle and W.M. Müller, J. Org. Chem., 49, 347-353 (1984).
2. C. Bavoux and A. Thozet, Acta Cryst., B29, 2603-2605 (1973).
3. A. Thozet, Thèse, Lyon (1981).
4. C. Bavoux, Thèse, Lyon (1986).
5. Travaux non publiés.