

SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A TEMPERATURE VARIABLE
EQUILIBRE PROTOTROPIQUE DES HYDROXY-2 ET MERCAPTO-2 PYRIDINES (1)
C. GUIMON, G. GARRABE et G. PFISTER-GUILLOUZO
Laboratoire de Chimie Organique Physique
I.U.R.S.- Avenue Philippon - 64000 PAU (France)

By a photoelectronic study at various temperatures, enthalpy differences associated with prototropic equilibria 2-hydroxy (mercapto)-pyridine \rightleftharpoons pyridone(thione)-2 have been measured.

Dans une publication récente (2) nous avons mis en évidence, par spectroscopie photoélectronique, les formes privilégiées à l'état gazeux dans les séries hydroxy-4, mercapto-4, hydroxy-2 et mercapto-2 pyridines. Les conclusions que nous formulions alors confirment celles d'études antérieures basées sur des données de spectroscopie électronique à l'état vapeur (3), de spectroscopie de masse (4) et de résonance ionique cyclotronique (5, 6). Il s'avère que les formes OH et SH sont prépondérantes à l'état gazeux contrairement à l'état dissous et solide où les formes cétone et thione (7) sont privilégiées. Cependant à l'encontre des hydroxy-4 et mercapto-4 pyridines où nous observons par spectroscopie photoélectronique les seules formes OH et SH (2), les deux protomères semblent coexister dans le cas des pyridines substituées en position 2.



De façon à confirmer ce résultat d'une part, et à déterminer les différences d'enthalpie associées à ces équilibres d'autre part, nous présentons ici une étude photoélectronique en variation de températures. Cette technique, peu répandue, a jusqu'ici été utilisée pour l'étude de certains équilibres conformationnels (de rotation) (8-10) et pour l'équilibre prototropique de l'acétylacétone (11).

Dans les figures 1 et 2 sont reportés les spectres photoélectroniques des mélanges hydroxy-2 pyridine - pyridone-2 et mercapto-2 pyridine - pyridine thione-2 à deux températures différentes. Les premiers spectres (figure 1) présentent une première bande résultant de l'ionisation d'un électron π de la forme cétonique à 8,62 eV (intensité I_{NH}^{π}) et une deuxième bande associée à l'arrachement d'un électron π de la forme hydroxy à 9,11 eV (intensité I_{OH}^{π}) (2). Les spectres du second mélange (figure 2) possèdent deux premières bandes se recouvrant partiellement et associées à la forme thione (un électron π et un électron n localisés sur la partie C=S) à 7,80 eV et 8 eV (intensités I_{NH}^{π} et I_{NH}^{σ}) et une troisième bande plus intense correspond à l'ionisation d'un électron π de la forme mercapto à 8,79 eV (intensité I_{SH}^{π}). L'évolution de l'intensité de ces bandes, en fonction de la température, est reportée dans les tableaux 1 et 2.

Si l'on admet d'une part que les deux équilibres étudiés suivent la loi de VAN't HOFF ($\log K_T = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + B$) nous pouvons déterminer la valeur des différences d'enthalpies

ΔH° associées à ces équilibres par la seule mesure des intensités de bandes et des températures. En effet, ces intensités étant proportionnelles aux pressions partielles des formes en équilibre, nous pouvons écrire :

$$K_T(O) = \frac{I_{OH}}{I_{NH}} \cdot \frac{\sigma_{NH}}{\sigma_{OH}} \quad \text{et} \quad K_T(S) = \frac{I_{SH}}{I_{NH}^\pi + I_{NH}^\sigma} \cdot \frac{\sigma_{NH}^\pi + \sigma_{NH}^\sigma}{\sigma_{SH}}$$

Si l'on détermine les intensités à deux températures T et T' différentes :

$$\frac{K_T(O)}{K_{T'}(O)} = \frac{I_{OH}}{I_{NH}} \cdot \frac{I'_{NH}}{I'_{OH}} \quad \text{et} \quad \frac{K_T(S)}{K_{T'}(S)} = \frac{I_{SH}}{I_{NH}^\pi + I_{NH}^\sigma} \cdot \frac{I'_{NH}^\pi + I'_{NH}^\sigma}{I'_{SH}}$$

$$(1) \begin{cases} \text{Log } K_T(O) - \text{Log } K_{T'}(O) = \text{Log } \frac{I_{OH}}{I_{NH}} - \text{Log } \frac{I'_{OH}}{I'_{NH}} = -\frac{\Delta H^\circ(O)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \\ \text{Log } K_T(S) - \text{Log } K_{T'}(S) = \text{Log } \frac{I_{SH}}{I_{NH}^\pi + I_{NH}^\sigma} - \text{Log } \frac{I'_{SH}}{I'_{NH}^\pi + I'_{NH}^\sigma} = -\frac{\Delta H^\circ(S)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \end{cases}$$

Il est alors possible d'atteindre la différence d'enthalpie ΔH° en faisant l'hypothèse que les sections efficaces des bandes examinées et les chaleurs spécifiques des protomères sont sensiblement constantes dans le domaine des températures étudiées : 50°C - 440°C approximations raisonnables, justifiées a posteriori par l'homogénéité des résultats.

Si l'on ne considère dans les expressions (1) que les différences de températures importantes (la prise en compte de températures trop voisines donnant pour $\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}$ une erreur relative excessive), les différences d'enthalpie associées aux équilibres protomères sont $\Delta H^\circ(O) = -0,6 \pm 0,1$ kcal/mole pour les composés oxygénés et $\Delta H^\circ(S) = -0,5 \pm 0,1$ kcal/mole pour les composés soufrés. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les études parues antérieurement puisque dans le cas des hydroxy-2 pyridines P. BEAK et Coll. proposaient un ΔH° égal à $-0,3 \pm 0,4$ kcal/mole ($\Delta H^\circ(S)$ n'avait pas pu être déterminé). Les constantes d'équilibre K_T apparaissant comme très différentes ($K_T(S)$ est de trois à quatre fois supérieure à $K_T(O)$)*, la différence d'entropie de l'équilibre prototropique mercapto-2 pyridine - pyridine thione-2 peut être estimée comme environ trois fois supérieure en valeur absolue à celle de l'équilibre hydroxy-2 pyridine - pyridone-2.

Partie expérimentale

Les spectres photoélectroniques ont été réalisés sur un appareil Perkin-Elmer PS18 équipé d'une sonde à température variable. Celle-ci possède deux systèmes de chauffage par éléments chauffants thermocoax, l'un destiné à vaporiser le composé étudié, l'autre à chauffer la vapeur obtenue. Les températures sont mesurées à l'aide de trois thermocouples, un au niveau de la chambre de vaporisation et deux au niveau de la chambre d'ionisation (dont l'un dans

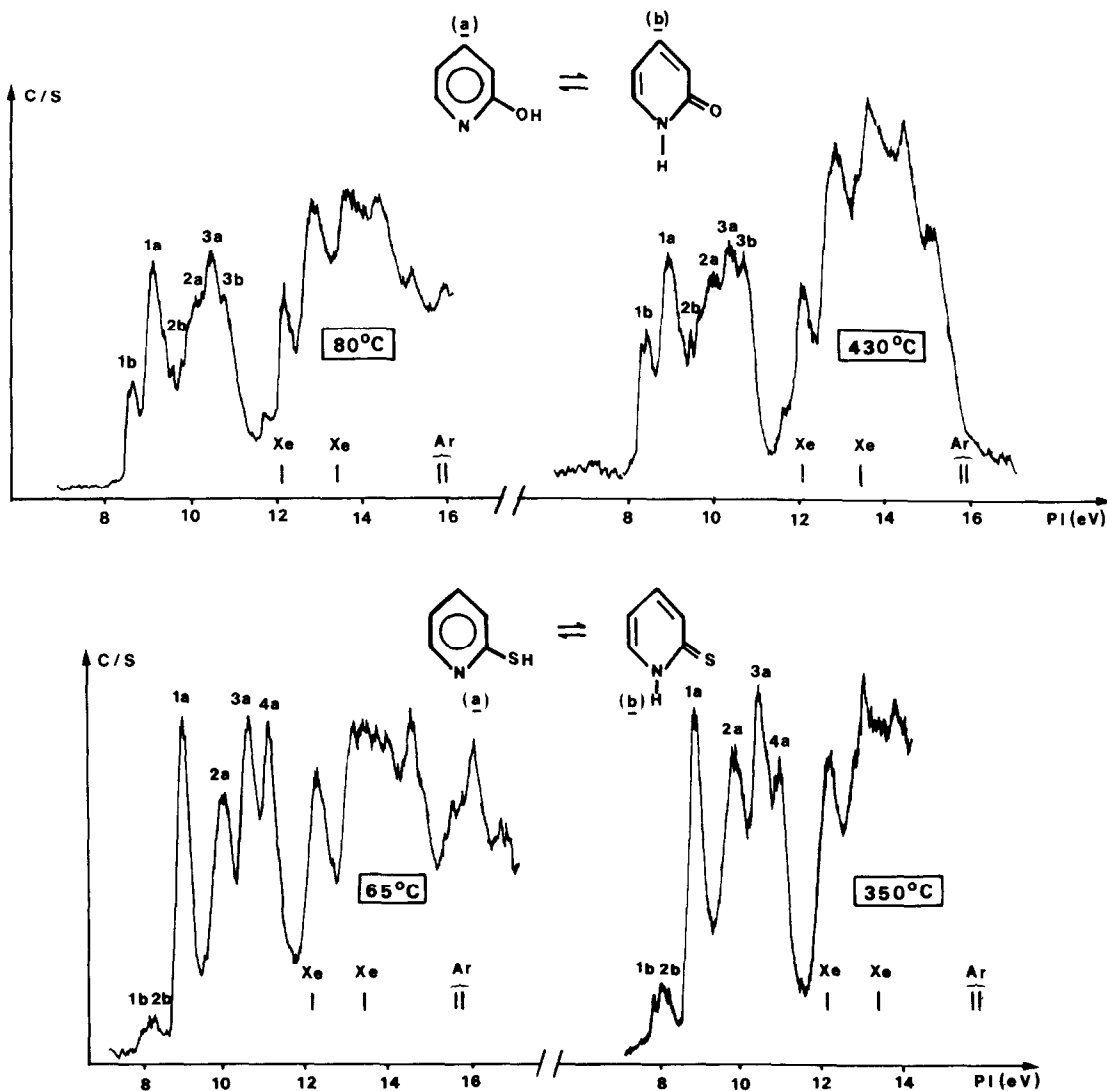
* Si l'on fait l'approximation selon laquelle les sections efficaces des différentes ionisations sont égales, $K_T(O)$ varie de 4 à 50°C à 2,3 à 430°C alors que $K_T(S)$ varie de 14,5 à 65°C à 9,6 à 410°C, résultats en accord avec ceux de BEAK et Coll. (3). Une régression linéaire donne alors $\Delta H^\circ(O) = -0,63$ kcal/mole avec un coefficient de corrélation égal à 0,987 et $\Delta H^\circ(S) = -0,50$ kcal/mole avec un coefficient de 0,980.

| t (°C) | I_{OH} / I_{NH} | Log I_{OH} / I_{NH} |
|--------|-------------------|-----------------------|
| 50 | 4,07 | 1,40 |
| 80 | 3,84 | 1,35 |
| 110 | 3,29 | 1,19 |
| 220 | 2,97 | 1,09 |
| 410 | 2,48 | 0,91 |
| 430 | 2,32 | 0,84 |

| t (°C) | $I_{SH} / I_{NH}^{\pi} + I_{NH}^{\sigma}$ | Log $I_{SH} / I_{NH}^{\pi} + I_{NH}^{\sigma}$ |
|--------|---|---|
| 65 | 7,24 | 1,98 |
| 75 | 7,11 | 1,96 |
| 100 | 6,28 | 1,84 |
| 220 | 5,70 | 1,74 |
| 350 | 5,24 | 1,66 |
| 410 | 4,78 | 1,56 |

Tableau 1. Rapport des intensités des 2 premières bandes du spectre photoélectronique du mélange hydroxy-2 pyridine (OH) - pyridone-2 (NH).

Tableau 2. Rapport des intensités des 3 premières bandes du spectre photoélectronique du mélange mercapto-2 pyridine (SH) - pyridine thione-2 (NH).



le courant de gaz). Elles sont données avec une incertitude inférieure à 10°. Les spectres ont été enregistrés plusieurs fois pour chaque température de façon à s'assurer de la reproductibilité des mesures. Les intégrations de bande ont été effectuées manuellement à l'aide d'un planimètre et en tenant compte des recouvrements de bandes.

Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur A.R. KATRITZKY qui nous a procuré les échantillons d'hydroxy-2 et mercapto-2 pyridines et Monsieur M. LAURENT qui a réalisé la sonde à variation de températures utilisée dans cette étude.

REFERENCES

- (1) Part. VII "Application de la spectroscopie photoélectronique aux propriétés moléculaires". Part. VI, C. GUIMON, G. PFISTER-GUILLOUZO et F. MATHEY (à paraître, 1979)
- (2) M.J. COOK, S. EL ABBADY, A.R. KATRITZKY, C. GUIMON et G. PFISTER-GUILLOUZO, J. Chem. Soc. Perkin II, (1977), 13, 1652
- (3) a) P. BEAK et F.S. FRY Jr, J. Am. Chem. Soc., (1973), 95, 1700
b) P. BEAK, F.S. FRY Jr, J. LEE et F. STEELE, J. Am. Chem. Soc., (1976), 98, 171
- (4) a) A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, C. DE MEYER, A.R. KATRITZKY, M.J. COOK et A.D. PAGE, Canad. J. Chem., (1975), 53, 490
b) A. MAQUESTIAU, Y. VAN HAVERBEKE, C. DE MEYER, A.R. KATRITZKY et J. FRANK, Bull. Soc. Chim. Belges, (1975), 84, 465
- (5) M.J. COOK, A.R. KATRITZKY, M. TAAGEPERA, T.D. SINGH et R.W. TAFT, J. Am. Chem. Soc., (1976), 98, 6048
- (6) C.B. THEISSLING, N.M.M. NIBBERING, M.J. COOK, S. EL ABBADY et A.R. KATRITZKY, Tetrahedron Letters, (1977), 1777
- (7) a) A.R. KATRITZKY et J.M. LAGOWSKI, Adv. Heterocyclic Chem., (1963), 1, 396
b) J. FRANK et A.R. KATRITZKY, J. Chem. Soc. Perkin II, (1976), 1428
- (8) a) A. SCHWEIG et N. THON, Chem. Phys. Letters, (1976), 38, 482
b) C. MULLER, W. SCHÄFER, A. SCHWEIG, N. THON, et H. VERMEER, J. Am. Chem. Soc., (1976), 98, 5440
c) A. SCHWEIG, N. THON et H. VERMEER, J. Am. Chem. Soc., (1979), 101, 80
- (9) H. FRIEGE et M. KLESSINGER, J. Chem. Research (S) (1977), 208
- (10) T.H. GAN, J.B. PEEL et G.D. WILLETT, Chem. Phys., (1977), 965 ; J. Mol. Struct., (1968), 44, 211
- (11) A. SCHWEIG, H. VERMEER et U. WEIDNER, Chem. Phys. Letters, (1974), 26, 229

(Received in France 2 February 1979)