

Propriétés physico-chimiques de composés à caractère aromatique IX *

Mise en évidence de complexes de transfert de charge entre des dérivés *N*-méthylés monoaza-aromatiques et des hydrocarbures aromatiques

Par

J. NASIELSKI ** et E. VANDER DONCKT ***

Le spectre U.V. de solutions contenant un dérivé *N*-méthylé aza-aromatique en présence d'un hydrocarbure polycyclique présente une bande supplémentaire, qui est attribuée à un complexe de transfert de charge. Cette hypothèse est étayée par la comparaison des énergies de transition avec celles observées pour les transferts de charge entre les ions I^- et ces mêmes dérivés *N*-méthylés.

Les positions des bandes de transfert de charge de l'iodure de pyridinium sont interprétées sur la base de considérations théoriques.

The U.V. spectra of solutions of *N*-methylated monoaza-aromatic compounds show new absorption bands when polycyclic aromatic hydrocarbons are added. This is attributed to the formation of charge transfer complexes. This hypothesis is supported by the comparison of these spectra with those obtained from the interaction of I^- with the same methylated monoaza-aromatic compounds.

An attempt to interpret the positions of the charge transfer bands in the spectra of pyridinium iodide and *N*-methylpyridinium iodide, based on theoretical data, is given.

Die UV-Spektren von Lösungen eines *N*-Methyl-aza-aromaten in Gegenwart eines polycyclischen Kohlenwasserstoffes zeigen eine zusätzliche Bande, die einem Elektronenacceptor-donator-Komplex zuzuordnen ist. Diese Hypothese wird durch den Vergleich des Spektrums mit demjenigen des analogen Jod-Komplexes gestützt.

Außerdem wird die Lage der Charge-Transfer-Bande des Pyridiniumjodids durch theoretische Überlegungen erklärt.

I. Complexes de transfert de charge avec I^-

Les complexes de transfert de charge entre dérivés donneurs et accepteurs d'électrons ont fait l'objet d'un grand nombre d'études tant théoriques qu'expérimentales [2]. La spectroscopie ultra-violette s'est révélée une des méthodes les plus fructueuses pour l'étude de ce type d'interaction.

Dans le cadre d'une étude sur les dérivés monoaza-aromatiques, nous nous sommes proposés de vérifier l'existence de complexes de transfert de charge entre leurs dérivés *N*-méthylés et des particules à faible potentiel d'ionisation (I^- et des hydrocarbures aromatiques). Les accepteurs suivants ont été étudiés: les cations *N*-méthylpyridinium, quinolinium, isoquinolinium, 1- et 9-azaphénanthrénium et 9-aza-anthracénium.

* Pour I et VIII voir respectivement: a) COPPENS, G., et J. NASIELSKI: Bull. Soc. Chim. Belge 70, 136 (1964); b) ANTHOINE, G., J. NASIELSKI et E. VANDER DONCKT: Bull. Soc. Chim. Belge (sous presse).

** Associé du F.N.R.S.

*** Aspirant du F.N.R.S.

KOSOWER et ses collaborateurs [3 — 8] ont examiné les complexes formés entre les sels de *N*-méthylpyridinium différemment substitués, agissant comme accepteurs d'électron, et I^- , jouant le rôle de donneur d'électron. Dans des conditions parfaitement standardisées au point de vue de la température, du solvant et de la force ionique, ces auteurs ont montré que les dérivés alkylés du cation *N*-méthylpyridinium présentent une affinité électronique plus faible que les dérivés non substitués, ainsi que la théorie des effets électroniques inductifs permet de le prévoir.

MASON [9 et 10] a examiné les complexes de transfert de charge entre 13 dérivés *N*-méthylés (comprenant la série des produits que nous avons étudiée) avec l'anion I^- et la diméthylaniline. Cet auteur a vérifié expérimentalement que l'annélation du pyridinium diminue l'énergie de la première orbitale antiliante du cycle aromatique et déplace la bande de transfert de charge avec I^- vers le rouge. Ces transitions se comportent par conséquent de la même manière que les transitions $n - \pi^*$. Il ressort de ce fait, qu'au fur et à mesure que le système polycyclique s'agrandit, la bande de transfert de charge bien séparée du spectre $\pi - \pi^*$ pour le *N*-méthylpyridinium ne se présente plus que sous forme d'un épaulement pour les *N*-méthylazaphénanthrénium.

Tableau 1. Position des bandes de transfert de charge avec $I^{(-)}$ ($m\mu$)

Produits	Résultats de	Nos résultats		
	MASON [9] ($CHCl_3$)	$CHCl_3$	CH_3CN	DMF
<i>N</i> -méthylpyridinium	367	370	340	361
<i>N</i> -méthylquinolinium	420	431	382	(375)
<i>N</i> -méthylisoquinolinium	380	399	360	380
1-azaphénanthrénium	~420	415	410	—
9-azaphénanthrénium	~420	425	393	—
9-aza-anthracénium	500	496	—	—

Nous avons repris l'étude de ces complexes par la méthode des spectres de différence utilisée précédemment pour caractériser les transitions $n - \pi^*$ de dérivés monoaza-aromatiques [1]. La mise au point de la méthode a été réalisée sur le bromure de *N*-méthylpyridinium. En présence d'iodure de lithium, ce dérivé présente une bande d'absorption supplémentaire localisée à 370 $m\mu$ environ, déjà décrite par KOSOWER et MASON. Une exaltation de l'intensité apparaît également dans la région des 295 $m\mu$. Les spectres ultra-violet des bromures de *N*-méthylquinolinium, isoquinolinium, 1- et 9-azaphénanthrénium et acridinium relevés en présence de LiI dans le chloroforme permettent de localiser d'une manière imprécise une nouvelle bande d'absorption apparaissant sous la forme d'un épaulement à la droite du spectre $N - V$ (bande α) et qui ne peut être attribuée ni à I^- ni à I_3^- .

Les spectres de différence permettent de localiser avec une plus grande précision le maximum de la nouvelle bande d'absorption.

L'attribution des bandes de transfert de charge est établie par les considérations suivantes :

1. Les nouvelles bandes d'absorption n'apparaissent que lors de l'addition d' I^-

à la solution du bromure. Nous avons pu montrer, dans le cas de l'iodure de *N*-méthylquinolinium, que l'intensité de la bande varie linéairement avec la concentration en I^- et ce, dans un large domaine de concentrations, indiquant la formation d'un complexe 1:1.

2. La largeur des bandes à demi hauteur est de 50 à 80 $m\mu$ dans la région des 400 à 500 $m\mu$ c'est à dire de 4200 cm^{-1} environ, largeur compatible avec les bandes de transfert de charge.

3. Les coefficients d'extinction moléculaire de la bande de transfert de charge ont des valeurs comprises entre 1000 et 2000 pour tous les produits étudiés.

4. L'effet de solvant que nous avons étudié sur la nouvelle bande d'absorption montre une sensibilité très grande au milieu solvatant, comparable à celui de la bande de transfert de charge de l'iodure de *N*-méthylpyridinium.

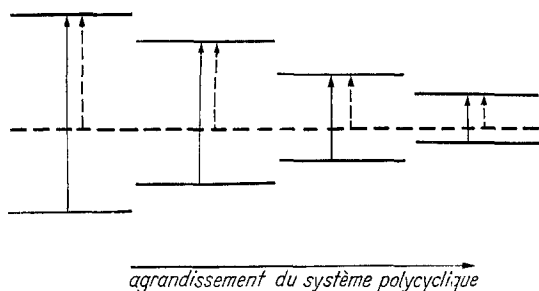


Fig. 1. Agrandissement du système polycyclique. Nous avons dessiné en traits pleins le dernier niveau liant et le premier niveau antiliant du dérivé aromatique accepteur d'électron, en pointillés le niveau énergétique constant du donneur d'électron. Les flèches correspondent à la première bande d'absorption du dérivé aromatique et à la bande de transfert de charge

5. Le calcul par la méthode M.O.L.C.A.O. des énergies des niveaux électroniques des différents cations donne une relation quasi linéaire, aux erreurs expérimentales près entre l'énergie de la plus basse orbitale antiliante du dérivé aromatique et celle de la bande de transfert de charge.

Des positions des bandes de transfert de charge relevées dans le chloroforme par exemple, il apparaît clairement que, lors de l'agrandissement du système polycyclique, l'énergie du trans-

fert d'électron diminue et ce, plus rapidement pour l'annélation linéaire que pour l'annélation angulaire.

Il convient de remarquer que la solubilité des bromures des dérivés *N*-méthylés monoaza-aromatiques ne permet pas de travailler dans des solvants moins polaires que le chloroforme et que d'autre part, les solvants plus polaires que l'acétonitrile provoquent un déplacement hypsochrome de la bande de transfert de charge qui l'amène dans le massif des transitions $N - V$, ce qui rend sa mise en évidence beaucoup plus difficile ou ne permet pas de caractériser sa position avec une précision suffisante. Nous avons observé ce phénomène avec l'iodure de *N*-méthylacridinium dans l'acétonitrile et dans la diméthylformamide où nous n'avons pu localiser la bande de transfert de charge. D'une manière générale, la position des bandes de transfert de charge ne sont données dans ces deux derniers solvants qu'à plus ou moins 5 $m\mu$.

Dans le même ordre d'idée, on peut dire que la bande de transfert de charge, dans un solvant donné, est de plus en plus difficile à localiser au fur et à mesure que le système polycyclique devient plus grand. Alors que le niveau du donneur d'électron (I^-) reste constant pour tous les complexes, la dernière orbitale liante voit son énergie s'élever et la première orbitale antiliante diminuer, de sorte que l'énergie du transfert de charge se rapproche de plus en plus de la première transition $N - V$ (Fig. 1).

II. Complexes de transfert de charge avec les hydrocarbures aromatiques

Nous nous sommes proposés de vérifier si les hydrocarbures polycycliques condensés forment des complexes de transfert de charge avec les dérivés *N*-méthylés des composés monoaza-aromatiques. Les essais qualitatifs réalisés dans le chloroforme ont donné les résultats réunis dans le Tab. 2.

Tableau 2

Donneur d'électron (incolore)	Accepteur d'électron (Bromure de)	Couleur du mélange
Naphtalène	<i>N</i> -méthylisoquinolinium	incolore
anthracène	<i>N</i> -méthylisoquinolinium	jaune
anthracène	<i>N</i> -méthylacridinium	rouge
phénanthrène	<i>N</i> -méthylisoquinolinium	jaune
phénanthrène	<i>N</i> -méthylacridinium	rouge-brun
chrysène	<i>N</i> -méthylisoquinolinium	jaune pâle
pyrène	<i>N</i> -méthylisoquinolinium	jaune
pyrène	<i>N</i> -méthylacridinium	rouge
1:2 benzanthracène	<i>N</i> -méthylquinolinium	jaune
1:2 benzanthracène	<i>N</i> -méthylacridinium	rouge

Le bromure de *N*-méthylacridinium est jaune pâle $\lg \epsilon = 4.3$ à $\lambda = 410 \text{ m}\mu$

Ces résultats encourageants nous ont poussés à entreprendre l'étude spectroscopique du phénomène dans des conditions standardisées de concentrations en donneurs et accepteurs d'électrons. Les donneurs d'électrons suivants ont été utilisés: phénanthrène, anthracène, pyrène, et le 1:2 benzanthracène.

Tableau 3

Accepteur d'électron Bromure de	Donneur d'électron (Position de la bande de transfert de charge en $\text{m}\mu$)			
	Pyrène	Anthracène	Phénanthrène	1:2 benzanthracène
<i>N</i> -méthylquinolinium	420	430	422	441
<i>N</i> -méthylisoquinolinium	395	415	392	414
1-azaphénanthrénium	418	425	417	424
9-azaphénanthrénium	415	432	407	424
acridinium	515	528	477	515

Les bandes de transfert de charge sont en général plus fines (environ 3000 cm^{-1} à demi hauteur) avec les hydrocarbures aromatiques et indiquent un complexe mieux défini qu'avec I^- . Les bandes sont asymétriques du côté des petites longueurs d'ondes en raison du recouvrement des bandes d'absorption des hydrocarbures aromatiques. Les concentrations en hydrocarbures aromatiques sont de l'ordre de 10^{-1} M , celles en dérivés *N*-alkylés de 10^{-3} M . Les trajets optiques varient entre 1 et 5 cm.

Le Tab. 3 donnent les maximums des bandes de transfert de charge avec une incertitude de $\pm 5 \text{ m}\mu$.

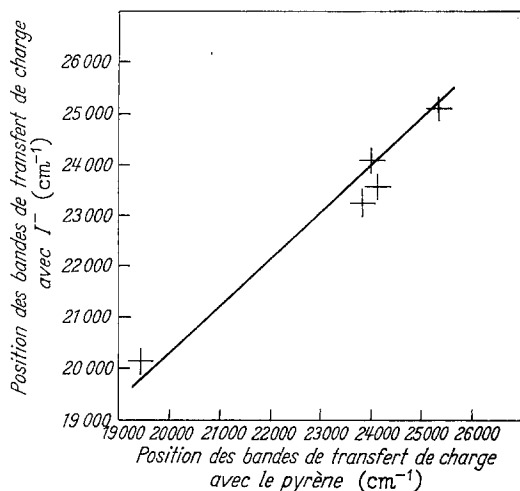


Fig. 2

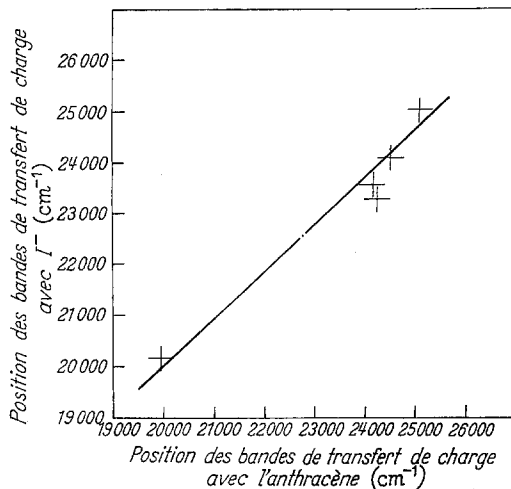


Fig. 3

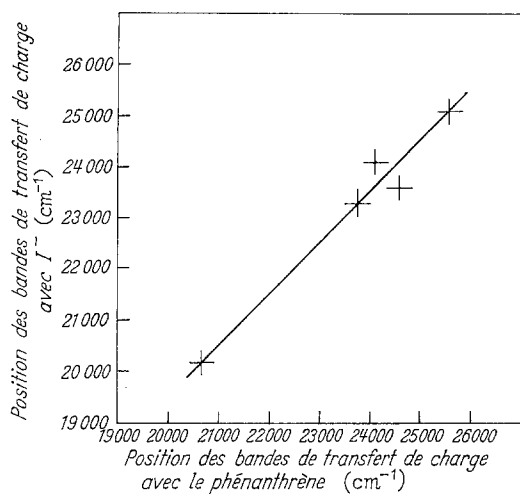


Fig. 4

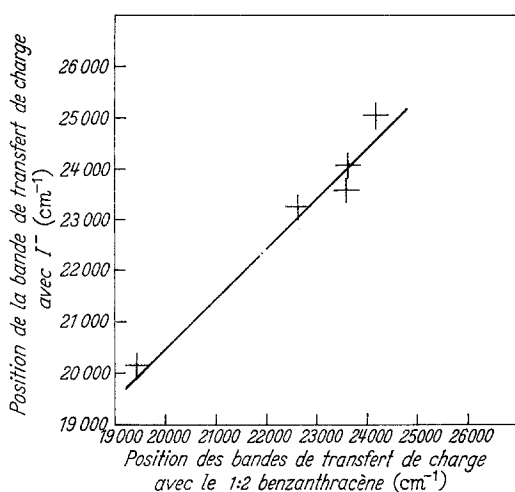


Fig. 5

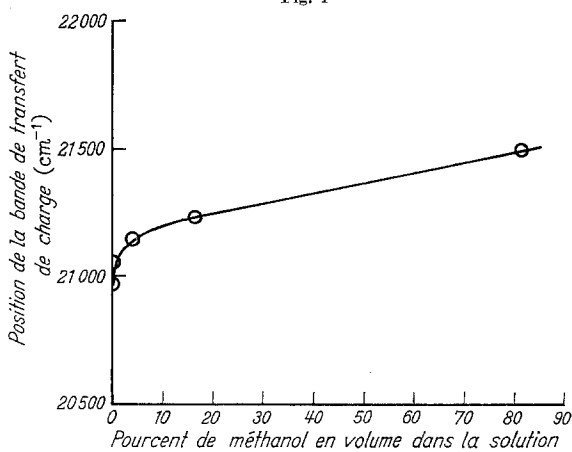


Fig. 6

Il est possible d'établir une relation empirique entre l'énergie des bandes de transfert de charge avec I^- et les hydrocarbures aromatiques (Fig. 2, 3, 4, 5).

Cette corrélation n'inclut pas le *N*-méthylpyridinium; en effet, l'extrapolation des droites des graphiques montre que les bandes de transfert de charge seraient situées dans le domaine d'absorption des transitions $\pi - \pi^*$ des hydrocarbures aromatiques, ce qui rend sa localisation impossible. La corrélation permet néanmoins d'affirmer sans ambiguïté que les hydrocar-

bures aromatiques étudiés forment des complexes de transfert de charge avec les dérivés *N*-méthylés monoaza-aromatiques dans le chloroforme.

Ces complexes présentent un phénomène de solvation préférentielle que nous avons étudié dans le cas du dérivé *N*-méthylé de l'acridine avec le phénanthrène. L'addition de petites quantités de méthanol à la solution chloroformique du complexe provoque un déplacement hypochrome de la bande de transfert de charge*. Ce déplacement, très important pour les petites quantités de méthanol, devient plus faible lorsque la concentration en alcool augmente dans la solution (Tab. 4 et Fig. 6).

Tableau 4

Position de la bande de transfert de charge	Fraction de méthanol en volume (%)				
	0	0,9	4	16,5	82,4
$m\mu$	477	475	473	471	465
cm^{-1}	20960	21050	21143	21230	21500

Discussion

Les travaux de KOSOWER et de ses collaborateurs montrent que la bande de transfert de charge dans l'iodure de pyridinium (Fig. 7) est localisée à une longueur d'onde considérablement plus courte que celle de l'iodure de *N*-méthylpyridinium (Fig. 8), ce qui est opposé à ce qu'un raisonnement intuitif basé sur l'effet inductif, laisserait prévoir [8]. Nous avons calculé par la méthode des orbitales moléculaires (L.C.A.O.) les charges électroniques de ces cations. Un paramètre inductif décroissant en $(1/3)^n$ a été introduit [2]; le recouvrement a été négligé.

Pour le *N*-méthylpyridinium nous avons utilisé le modèle de conjugaison [13].

$$h_{N^+} = 1,9 \quad k_{N^+-C} = 0,8$$

$$h_C = 0 \quad k_{C \equiv H_3} = 3$$

$$h_{H_3} = -0,5$$

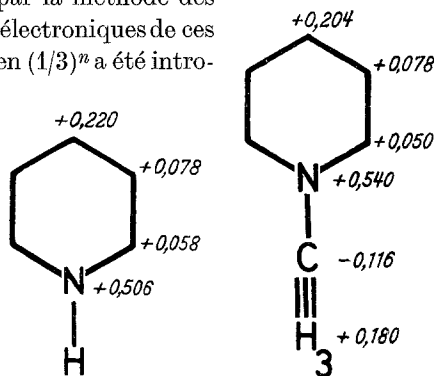
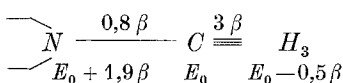


Fig. 7 et 8. Charges électroniques π calculées par la méthode L. C. A. O.

Les charges calculées en position 2, 3 et 4 du cycle ne sont que peu modifiées par la méthylation. Par contre, l'atome d'azote est rendu plus positif, ce qui se comprend si l'on considère que celui-ci est rendu moins capteur par l'effet inductif donneur du méthyle.

On peut penser d'autre part que le groupe alkyle en position 1 empêche la solvation de la paire d'ions au niveau de l'azote, ce qui provoquerait également une diminution de l'énergie de transition pour le dérivé alkylé (Fig. 9).

* Le chloroforme utilisé contient initialement 1% en volume d'éthanol.

Les spectres des dérivés *N*-méthylés dérivés des bases monoaza-aromatiques que nous avons relevés montrent une structure fine légèrement mieux marquée que celle des bases protonées.

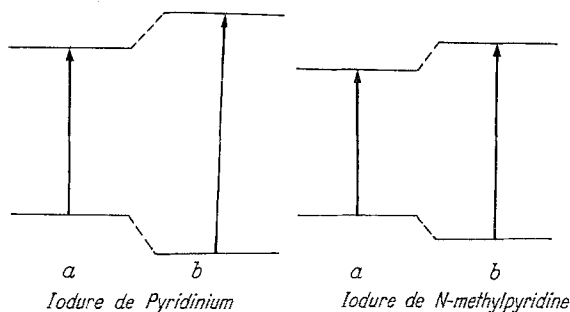


Fig. 9. a) Phase gazeuse, b) Dans le Chloroforme. Iodure de pyridinium.
a) Phase gazeuse, b) Dans le chloroforme. Iodure de *N*-méthylpyridinium

Une remarque en ce sens avait déjà été faite SPINNER qui considère que ce phénomène serait dû à un empêchement à la solvatation au niveau de l'atome d'azote chargé positivement dans le cas du dérivé méthylé [12].

Partie expérimentale

Les bromures des dérivés monoaza-aromatiques *N*-méthylés ont été préparés par condensation du bromure de méthyle avec les bases libres en solution dans le nitrobenzène. Nous avons utilisé l'acétonitrile «pour spectroscopie U.V.» MATHESON, COLEMAN et BELL et le chloroforme «pour analyse» U.C.B.

La diméthylformamide «pure» U.C.B. a été distillée sous pression réduite. Seule la fraction de coeur a été employée.

Les spectres ont été relevés sur un spectrophotomètre 137 U.V. Perkin-Elmer.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur le professeur R. H. MARTIN qui a suivi ces recherches avec le plus vif intérêt.

Que le Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.) trouve ici l'expression de notre gratitude pour l'aide morale et financière dont nous avons bénéficié.

Nos remerciements vont également au Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective pour le subside octroyé au laboratoire.

Nous tenons aussi à remercier très sincèrement Monsieur V. BELLEVITCH, Directeur du Comité d'Etude et d'exploitation des Calculateurs Electroniques, qui a mis au point le programme de résolution des équations séculaires et qui nous a fourni les vecteurs et valeurs propres utilisées dans ce travail.

Littérature

- [1] COPPENS, G., C. GILLET, J. NASIELSKI et E. VANDER DONCKT: *Spectrochimica Acta* **18**, 1441 (1962).
- [2] —, et J. NASIELSKI: *Tetrahedron* **18**, 507 (1962).
- [3] KOSOWER, E. M., and P. E. KLINEDINST: *J. Am. chem. Soc.* **78**, 3493 (1956).
- [4] —, and J. C. BURBACH: *J. Am. chem. Soc.* **78**, 5838 (1956).
- [5] — *J. Am. chem. Soc.* **80**, 3253 (1958).
- [6] — *J. Am. chem. Soc.* **80**, 3261 (1958).
- [7] —, J. A. SKORCZ, W. M. SWARZ, and J. W. PATTON: *J. Am. chem. Soc.* **82**, 2188 (1960).
- [8] — *J. Am. chem. Soc.* **82**, 2195 (1960).
- [9] MASON, S. F.: *J. chem. Soc.* **2**, 440 (1960).
- [10] — *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*. Ed. A. R. Katritzky. Vol. II Academic Press. New York and London 1963.
- [11] PARINI, V. P.: *Rus. Chem. Rev.* **31**, 408 (1962).
- [12] SPINNER, E.: *Austral. J. Chem.* **16**, 174 (1963).
- [13] STREITWIESER, A.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* p. 135. New York and London: Ed. Wiley 1963.