

ETUDE DE LA TAUTOMERIE DANS LES SALICYLIDENEAMINES PAR DIPOLEMETRIE

El-Hadji Sawaliho BAMBA^{1*}, Soleymane KONE¹, Kaman Pascal GUEU¹, Martine HERAIL², Yao Thomas N'GUESSAN¹

1 Laboratoire de chimie organique structurale, université de Cocody, 22 BP 582 Abidjan 22

2 Laboratoire de spectrochimie moléculaire, université de Nantes, 2, rue de la houssinière, 44072 Nantes (France)

(Reçu le 25 mars 1997 - Révisé le 10 novembre 1998)

Summary : Because of their thermochromic and photochromic behaviour, salicylideneamine molecules growth in interest since few years. This behaviour should derive from the existence of tautomeric equilibria in liquid and solid phases.

On two group of compound where the radical R is an attractor and donor group, synthesized in our laboratory, we dealt with the influence of R on this equilibria. This study is made by measuring and computing of dipole moment of five salicylideneamine molecules.

Key Words: Thermochromic, photochromic; attractor, donor ; tautomer equilibria; salicylideneamine

INTRODUCTION

Les salicylidèneamines font l'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années. Cet engouement s'explique par la photochromie et la thermochromie observées dans cette famille de composés. Des études antérieures ont montré [1,2] que ces propriétés physiques résultent de l'existence d'un équilibre tautomère entre la forme phénolique P et la forme quinonique Q du salicylidèneamine.



Afin d'élucider l'influence du groupement R sur cet équilibre tautomère en solution, nous avons synthétisé deux types de composés : les uns ayant un groupement R électroattracteur et les autres un groupement R électrodonneur.

De plus, nous avons choisi des groupements ayant des polarités différentes afin de discuter de l'influence de la polarité sur la formation du tautomère Q intervenant dans l'équilibre. Les moments dipolaires des tautomères étant différents, nous utilisons la dipolemétrie pour l'étude quantitative des tautomères en solution. Dans la partie suivante, nous décrivons les aspects expérimentaux, ensuite, nous détaillons le calcul du moment dipolaire et enfin nous discutons des résultats obtenus.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse

Les salicylidèneamines synthétisés sont notés dans le tableau 1. Ils ont été obtenus par la condensation de l'aldéhyde salicylique avec une amine primaire (le mélange est chauffé à reflux en quelques minutes) dans l'éthanol anhydre. Les produits de condensation sont purifiés dans l'éthanol par recristallisation jusqu'à l'obtention d'un point de fusion constant. Les points de fusion sont mesurés avec le BÜCHI 510.

TABLEAU I : Les salicylidèneamines synthétisés

n° du composé	composé	point de fusion (°C)
1		75
2		126
3		154,5
4		105
5		89,5
6		231,5
7		241
8		232,5

Détermination du moment expérimental

Les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre d'ABBE, avec une incertitude $\Delta n = 0,0005$

Les densités sont mesurées sur un densimètre $\Delta MA 48$ de Anton Par, avec une incertitude $\Delta d = 0,0001 \text{ g/cm}^3$.

Les fractions molaires sont calculées au moyen de pesées réalisées sur une balance ayant une incertitude $\Delta m = 0,0001 \text{ g}$.

Les spectres I.R. des composés ont également été enregistrés sur un spectromètre I F S 85 de Brücker (avec une résolution de 1 à 2 cm^{-1} entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}) mais ne sont pas analysés dans ce travail.

Nous avons mesuré les moments dipolaires des composés en solution dans le benzène. Les solutions sont préparées dans le domaine de fraction massique w variant de 0,01 g/g à 0,001 g/g.

La valeur expérimentale du moment dipolaire du composé est déduite de la formule de Halverstadt-Kumler ci-dessous:

$$\mu^2 = \frac{27kT}{4\pi Nd_1} \frac{M_2}{(\epsilon_1 + 2)^2} (a(\epsilon) - y) \quad (1)$$

avec

$$y = \frac{\epsilon_1 + 2}{3} \left[\frac{4\pi Nd_1}{3M_2} (\epsilon_1 + 2) \bar{\alpha}_2 - (\epsilon_1 - 1) \left(1 - \frac{a(d)}{d_1} \right) \right]$$

k : constante de Boltzmann

T : la température

N : constante d'Avogadro

M_2 : la masse du soluté

d_1 : la densité du solvant, d : la densité de la solution

ϵ_1 : la constante diélectrique du solvant, ϵ : la constante diélectrique de la solution

$\bar{\alpha}_2$: la polarisabilité moyenne du soluté

$$a(x) = \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_{w \rightarrow 0} \quad x = \epsilon, d$$

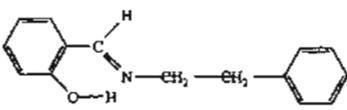
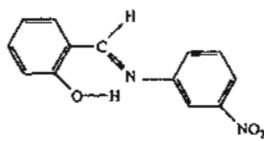
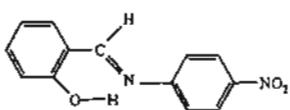
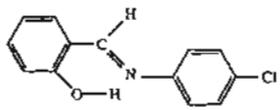
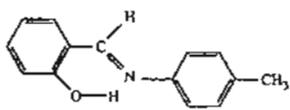
La polarisabilité moyenne est calculée en effectuant la somme des polarisabilités atomiques selon le modèle d'additivité de Vogel[8]. Les valeurs des polarisabilités nécessaires à ces calculs sont consignées dans le tableau 2

TABLEAU II : Valeurs des polarisabilités atomiques [8]

Atome	$\bar{\alpha}(A^i)$
C _{sp}	1,322
C	1,027
H	0,408
—N≡	1,400
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—N} \\ \diagdown \end{array}$	1,088
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \end{array}$	0,692
—O—	0,602
⇒O	0,659
Cl	2,317
O ⁻	0,752

L'application de la relation (1) conduit aux valeurs expérimentales du moment dipolaire, rassemblées dans le tableau 3.

TABLEAU III: Valeurs des moments dipolaires expérimentaux (en Debye) dans le benzène

N°	Composé	a(ε)	a(d)	μ_{exp}
1		3,97	0,984	2,10
2		2,92	0,702	2,05
3		9,24	0,195	4,56
4		5,33	-0,17	3,22
5		5,64	-0,64	3,38

CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES

Méthode générale de calcul

La méthode de calcul est celle décrite dans les travaux d'O. Exner [3] et de A. Proutière et Coll [4,5]. Elle correspond à la simple additivité des moments de liaison, corrigée par l'addition d'un moment mésomérique. Ce moment mésomérique prend en compte la forte conjugaison dans nos composés. Le moment calculé total est

$$\bar{\mu}_{calc} = \sum_i \bar{\mu}_i(o) + \sum_i \bar{m}_i \quad (2)$$

$\sum_i \bar{\mu}_i(o)$
est la somme des moments de liaison

$\sum_i \bar{m}_i$
est la somme des moments mésomériques.

Détails des paramètres des calculs

Nous avons adopté les angles idéaux "de liaison" sauf pour l'angle CarOH où nous avons pris 109° [6]. Les moments de liaison ainsi que les moments mésomériques nécessaires aux calculs du moment dipolaire sont consignés dans le tableau 4.

TABLEAU IV : Valeurs des moments de liaisons et des moments mésomériques.

a) Moments des liaisons (en Debye) [3,4,5,7]

C=N	C-N	C=O	C-O	N-H	C _{sp} ³ -H	C _{sp} ² -H	Car-Cl	O-H	Car-NO ₂
1,8	0,45	2,5	0,74	1,3	0,3	0,0	1,60	1,5	4,0

b) Moments mésomériques* (en Debye)

C ₆ H ₅ /Cl	C ₆ H ₅ /NO ₂	C ₆ H ₅ /CH ₃	C ₆ H ₅ /OH	C ₆ H ₅ /CN
0,41	-0,76	0,35	0,6	-0,45

* Ces moments sont des vecteurs correctifs introduits pour tenir compte de la délocalisation électronique entre le cycle et les groupes X(Cl, NO₂, CH₃ ou CN). Ils sont orientés selon l'axe de symétrie du cycle dans le sens $\overrightarrow{C_6H_5X}$. Ils ont été grossièrement déterminés par Sutton[9] en faisant la différence entre les moments dipolaires d'un dérivé aromatique Ar-X ($\bar{\mu}_{ar}$) et d'un dérivé aliphatique al-X ($\bar{\mu}_{al}$)

$$\bar{m} = \bar{\mu}_{ar} - \bar{\mu}_{al}$$

Résultats des calculs

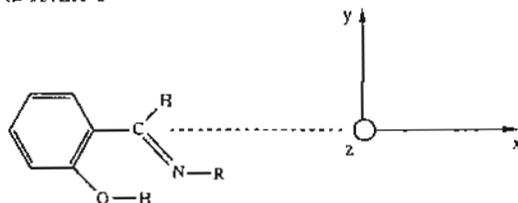
Les composantes m_x , m_y et m_z ainsi que les modules des vecteurs $\bar{\mu}(P)$ et $\bar{\mu}(Q)$ calculés à partir de l'équation (2) sont donnés dans le tableau 5

TABLEAU V : Composantes (μ_i) et module (μ) des moments dipolaires calculés (en D) pour les formes tautomères P et Q.

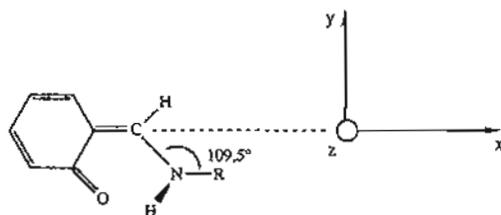
Les axes de références orthonormés x, y, z sont orientés comme suit:

Composé	μ_x	μ_y	μ_z	μ
1 P	-0,83	-1,68	0,0	1,87
Q	0,97	-2,16	1,07	2,60
2 P	1,24	-4,48	0,0	4,65
Q	2,59	-4,96	1,07	5,70
3 P	2,86	-1,68	0,0	3,32
Q	4,21	-2,16	1,07	4,85
4 P	1,63	-1,68	0,0	2,34
Q	3,28	-1,64	1,07	3,82
5 P	-0,33	-1,68	0,0	1,71
Q	1,32	-1,64	1,07	2,36

Des valeurs de $\mu(P)$ et $\mu(Q)$ et de la valeur expérimentale (μ_{exp}), on
pour la forme P



pour la forme Q



peut déduire les proportions des tautomères P et Q en supposant que μ_{exp} est la moyenne statistique des deux formes limites. Ce qui revient à résoudre le système.

$$100\mu_{exp}^2 = p\mu_p^2 + q\mu_q^2$$

$$100 = p + q \tag{3}$$

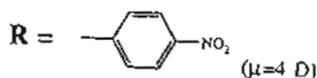
p et q sont les pourcentages respectifs de P et Q

Les moments expérimentaux et calculés ainsi que les pourcentages de forme P et Q déduits de la relation (3) sont regroupés dans le tableau 6.

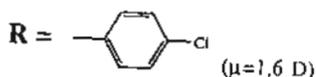
TABLEAU VI : Moments expérimentaux μ_{exp} , moments calculés μ_{calc} et pourcentages de forme P et Q déduits.

Composé	1	2	3	4	5
μ_{exp} (D)	2,10	2,05	4,56	3,22	3,38
μ_{calc} (D) P	1,87	4,65	3,32	2,34	1,71
Q	2,60	5,70	4,85	3,84	2,36
proportion (%) P	68	-	22	41	-
Q	32	-	78	59	-

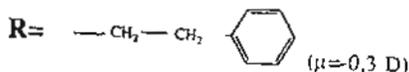
En première analyse la dipolemétrie nous permet d'évaluer les pourcentages des tautomères P et Q dans les composés 1, 3 et 4. Pour les composés 2 et 5 l'évaluation est impossible. Cela indique que les formes limites envisagés ne peuvent pas rendre compte du moment dipolaire expérimental, surtout dans le cas du NO_2 ; une analyse plus complexe serait nécessaire. Le tableau 6 montre que la forme Q est favorisée dans les composés où le substituant a une forte polarité. Ainsi le pourcentage des tautomères Q est de 78 % avec le groupement



de 59 % avec le groupement



et de 32 % avec le groupement



Les résultats tendent à montrer que les groupements électroattracteurs favorisent la forme tautomère Q. En effet, le composé dont le groupement est donneur conduit à 32 % de tautomère Q, tandis que pour le composé 3 où le groupement est électroattracteur, le pourcentage de tautomère Q est de 78%. Pour le composé 4 où le groupement parachlorophényle est à la fois électrodonneur (effet mésomère) et électroattracteur (effet inductif), le pourcentage intermédiaire entre les deux groupes semble confirmer cette thèse.

CONCLUSION

La dipolemétrie, qui est ici notre moyen d'étude, peut être utilisée comme méthode d'analyse pour les composés dans lesquels se manifeste un équilibre entre deux tautomères. En effet, dans certains composés, cette approche permet d'estimer les proportions des tautomères P et Q. Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence un lien entre la tautomérisation des salicylidèneamines et la polarité du groupement R.

De plus, la tautomérisation, comme la polarité, sont liées au caractère donneur ou électroattracteur de ce groupement. Afin de bien confirmer ces premières observations, nous envisageons d'étudier des composés avec les substituants NO₂, Cl et CH₃ en position méta et éventuellement ortho sur les noyaux aromatiques. Il nous paraît aussi nécessaire de perfectionner notre méthode de calcul des formes tautomères, afin de pouvoir expliquer le cas des molécules 2 et 5.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Carles, F. Mansilla-Koblavi, J. A. Tenon, Y. T. N'guessan and H. Bodot, *J. Phys. Chem.* (1993) **97** 3716-3721.
- [2] F. Mansilla-Koblavi, Thèse de Doctorat d'État ès Sciences Physiques, (1993), Université Nationale de Côte d'Ivoire.
- [3] O. Exner, George Thieme Publisher Stuttgart (1975).
- [4] S. Dari, E. Beneteau, H. Hucteau and A. Proutière, *J. Mol. Struct.*, (1994) **318**, 211-216.
- [5] M. Le Quennec, S. Dari and A. Proutière, *J. Mol. Struct.*, (1994), **326**, 171-179.
- [6] "Table of interatomic distances and configuration in molecules and ions", Special Publication N° **11**, London : The Chemical Society, Burlington, House, W. 1, (1958).
- [7] M. Hérial, F. Purseile, M. Goli, D. Dubeuil, J. P. Pradère and A. Proutière, *J. Mol. Struct.* (1996), **382**, 42.
- [8] S. S. Batsanov, *Refractometry and chemical structure*, consultants bureau, New-York, 1961.
- [9] L. E. Sutton, *Proc. Royal. Soc. London* (1931), **A133**, 668.