

Etude, par spectroscopie dans le visible, des complexes moléculaires du chloranile avec les dérivés de l'indole substitué en -1, -2 ou -3.

B. Sabourault, D. Abenham et J. Bourdais

Laboratoire de Chimie Hétérocyclique et Organométallique, Université de Paris-Sud,
Centre d'ORSAY, 91400, FRANCE

Reçu le 11 juin 1975

Nous avons étudié par spectroscopie dans le visible les complexes moléculaires de différents indoles substitués en -1, -2 ou -3 avec le chloranile dans le chloroforme, et calculé les constantes d'associations de ces complexes par la méthode de Benesi-Hildebrand. L'influence du solvant sur les constantes d'association a été également étudiée dans le cas des complexes méthyl-2 indole chloranile. Nous avons enfin pu grâce à cette étude, accéder aux potentiels d'ionisations des indoles en utilisant la relation de Foster.

J. Heterocyclic Chem., 13, 241 (1976).

Nous avons étudié, récemment, la formation de complexes moléculaires entre l'indole ou ses dérivés et différents accepteurs nitroaromatiques (1). Par la méthode de résonance magnétique nucléaire, nous avons pu mesurer les constantes d'association pour ces différents complexes, en solution dans le deutériochloroforme. Nous avons également observé la coloration rouge, plus ou moins intense, de leurs solutions, indiquant vraisemblablement l'existence d'un phénomène de "transfert de charge" entre donneur et accepteur. Toutefois, dans ce cas, l'absence de bande de transfert présentant un maximum d'absorption dans le visible n'avait pas permis d'étudier ce phénomène.

Le chloranile (tétrachlorobenzoquinone) forme également des complexes moléculaires avec un grand nombre de molécules se comportant comme donneur d'électron (2), et notamment l'indole ou ses dérivés (3). Avec ceux-ci, le chloranile donne, en solution, une intense coloration bleu-violet, caractéristique d'un "transfert de charge". La bande de transfert présente, dans ce cas, un maximum d'absorption dans le visible. Ceci nous a permis d'étudier, dans le présent travail, les complexes moléculaires de transfert de charge formés entre le chloranile et l'indole ou ses dérivés monosubstitués en -1, -2 ou -3 figurant sur le tableau 1.

I - Méthode de calcul de la constante d'association

Si l'on admet que les complexes indole-chloranile ont la stoechiométrie 1:1 (3), l'enregistrement de la bande de transfert de charge (B.T.C.) dans le visible conduit, grâce à l'utilisation de la méthode de Benesi-Hildebrand, à la détermination de la constante d'association du complexe:

K Nous avons:

$$D + A \rightleftharpoons AD$$

$$K = \frac{(A, D)}{(D)(A)} \text{ 1.mole}^{-1}$$

(D): concentration du donneur (indole)
(A): concentration de l'accepteur (chloranile)

Si la concentration initiale de l'accepteur $(A)_0$ est constante et la concentration initiale du donneur $(D)_0$ variable, avec $(A)_0 \ll (D)_0$
La relation de Benesi-Hildebrand (4)

$$\frac{(A)_0}{A} = \frac{1}{K \cdot \epsilon_{AD}} \times \frac{1}{(D)_0} + \frac{1}{\epsilon_{AD}}$$

permet de calculer K.

Avec: A = Absorbance mesurée pour une longueur d'onde donnée de la B.T.C. ϵ_{AD} = Absorptivité molaire du complexe pour cette même longueur d'onde.

En tracant $(A)_0/A$ en fonction de $1/(D)_0$, on détermine une droite de pente $1/K \cdot \epsilon_{AD}$ et d'ordonnée à l'origine $1/\epsilon_{AD}$, qui permettent de mesurer K et ϵ_{AD} .

Les indoles donnent avec le chloranile des complexes qui présentent tous une bande d'absorption (B.T.C.) dans le visible, et dont le maximum est compris entre 470 et 590 nm., selon la nature de l'indole. Les paramètres de la droite expérimentale ont été calculés à partir des valeurs de A mesurées à la longueur d'onde de ce maximum d'absorption, en utilisant la méthode des moindres carrés (ordinateur Olivetti:type programma 101). Dans tous les cas le coefficient de corrélation r est égal ou supérieur à 0,99.

II - Résultats et Discussion:

Les indoles étudiés sont du type:
Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants:

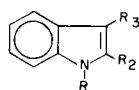


Tableau 1

Constante d'association K des complexes indoles-chloranile dans le chloroforme, exprimée en $1.\text{mole}^{-1}$

	$R_2 = R_3 = H$ R_1	$R_1 = R_3 = H$ R_2	$R_1 = R_2 = H$ R_3
H	1,23	1,23	1,23
CH ₃	1,35	2,55	1,43
C ₂ H ₅	1,26	2,30	0,88
CH(CH ₃) ₂		1,45	0,58
C(CH ₃) ₃		1,22	0
-S - CH ₃		0,57	1,52
-COO C ₂ H ₅	non mesurable	0,54	

A - Etude de la constante d'association: K

a) - Influence de la nature du donneur.

L'étude des tableaux 1 et 2 appelle plusieurs remarques:

1. Il n'y a pas de relation entre le maximum de la *B.T.C.* et la stabilité des complexes, déterminée grâce à la mesure de K . Ceci laisse supposer que les forces électrostatiques ou de Van der Waals l'emportent sur le transfert de charge dans la formation du complexe. Ce fait n'est pas exceptionnel et a déjà été observé (5) (6), notamment dans le cas des méthoxy indoles par Sung et Coll. (7).

2. La constante d'association K dépend de la position du substituant R sur le noyau indolique, de l'effet électronique et stérique de ce substituant.

Il est généralement admis que les complexes moléculaires des indoles sont des complexes 1:1 localisés sur la double liaison -2,3 de l'indole (3) (8) (9) avec une influence très importante du substituant en -3 (9) (10). Lorsque le substituant est en -1 (azote), l'effet stérique sera faible et l'effet électronique pourra être prédominant; lorsque le substituant sera en -2 et surtout en -3, l'effet stérique sera prédominant (7) (9).

Dans le cas des substituants alcoyles Me, Et, isoProp, *t*-But, leur effet +I augmente la stabilité du complexe alors que leur effet stérique le déstabilise. La conjugaison de ces deux effets permet de rendre compte de la variation de K .

3. Dans le cas des indoles substitués en -2, on obtient la séquence suivante pour les valeurs de K (en $1.\text{mole}^{-1}$). *t*-But (1,22) < H (1,23) < isoProp (1,45) < Et (2,30) < Me (2,55).

4. Dans le cas des indoles substitués en -3, la séquence est alors la suivante: *t*-But (0) < isoProp (0,58) < Et (0,88) < H (1,23) < Me (1,43).

Nous mettons en évidence le fait qu'en position -2 l'effet stérique l'emporte sur l'effet électronique +I pour le substituant *t*-butyle et qu'ensuite l'effet électronique donneur d'électrons (+I) l'emporte sur les effets stériques pour les autres substituants isoProp, Et et Me.

Pour les indoles substitués en -3 on remarque immédiatement que l'effet stérique des substituants (mis à part le méthylthio dont nous traiterons le cas ensuite) est beaucoup plus important.

En effet, l'effet stérique l'emporte rapidement sur l'effet électronique (à partir d'Et) si bien que dans le cas d'un gros substituant (*t*-But), la constante K est si faible qu'elle ne peut être mesurée. Tout se passe donc comme si la position -3 jouait un rôle prépondérant dans la formation des complexes des indoles et du chloranile (3), mais

Tableau 2

Coefficient d'absorption moléculaire (ϵ) et longueur d'onde (λ) d'absorption des complexes indoles-chloranile dans le chloroforme.

	$R_2 = R_3 = H$ R_1	ϵ	λ max. nanomètre		$R_1 = R_3 = H$ R_2	ϵ	λ max. nanomètre		$R_1 = R_2 = H$ R_3	ϵ	λ max. nanomètre
H	1520		505		1520		505		1520		505
CH ₃	1450		510		1490		580		1540		510
C ₂ H ₅	1450		505		1250		510		1226		505
CH(CH ₃) ₂					1620		530		2230		500
C(CH ₃) ₃							478				
S - CH ₃							4619				
COO C ₂ H ₅							470				
							2040				
											(a)

(a) pas de maximum net.

Tableau 3

Constante d'association K exprimée en $1.\text{mole}^{-1}$ des complexes méthyl-2 indole-chloranile dans différents solvants.

Solvant	Constante Dielectrique (a)	K $1.\text{mole}^{-1}$	λ max. nanomètre	ϵ
Dioxane	2,21	1,13	540	1115
Tétrachlorure de Carbone	2,23	3,78	545	1825
Ether	4,46	2,00	540	1400
Chloroforme	4,87	2,63	580	1490
Dibromométhane	8,31	1,10	595	2100
Dichlorométhane	8,90	1,21	550	2170
Dichloro 1,2 éthane	10,36	1,49	567	1625

(a) d'après "Handbook of Chemistry and Physics".

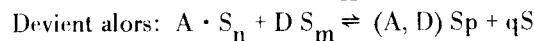
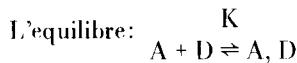
cependant de manière beaucoup plus marquée qu'en ce qui concerne les complexes de l'indole avec les poly-nitrobenzènes (9) (1).

On peut rendre compte du cas particulier du méthylthio-3 indole ($K = 1,52$) de la manière suivante: on sait que le soufre est un fort donneur par la présence de ses doublets libres (donneur n), Niedzielski et coll. (11), et surtout Van der Venn et Stevens (12), ont montré que les thioanisoles formaient des complexes $n-\sigma$ (et non $\pi-\sigma$) avec l'iode. La constante K relativement élevée que nous observons pourrait résulter de la formation d'un complexe $n-\pi$ entre le méthylthio-3 indole et le chloranile, et non d'un complexe $\pi-\pi$ comme avec les autres substituants.

b) - Influence du solvant.

Nous avons étudié l'influence du solvant sur la constante d'association K du complexe chloranile - méthyl-2 indole ($\text{à } 25^\circ \pm 0,1^\circ$). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant.

L'influence du solvant sur la constante d'association K du complexe est très importante; cependant, il n'y a généralement pas de rapport entre K et la constante dielectrique du solvant (2). Les entités présentes peuvent être solvatées par une ou plusieurs molécules de solvant:



$$\text{avec } n + m = p + q \quad (13)$$

S = solvant.

m, n, p, q = nombre de molécules de solvant participant à la solvation de chaque espèce.

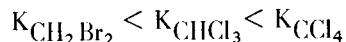
Mais le rôle du solvant ne se limite pas à la solvatation. Dans le cas de solvants donneurs d'électrons (carbures aromatiques: donneurs π), (éther, dioxane: donneurs n),

des complexes du type donneur-accepteur peuvent se former entre le solvant et l'accepteur de départ. Des complexes peuvent également exister avec des solvants tels que le chloroforme ou le dichlorométhane qui se comportent comme accepteur (14) (15).

Le calcul de K devrait tenir compte des nouveaux équilibres de solvatation. Faute de connaître ces derniers, on ne mesure dans un tel cas que des constantes apparentes valables seulement pour un solvant donné.

Il apparaît donc très difficile, à priori de trouver une relation entre K et la constante dielectrique du solvant.

Nos résultats montrent cependant que, dans le cas des halogénométhanes, la constante d'association K augmente lorsque la constante dielectrique diminue (voir tableau 4).



Par contre, l'éther et le dioxane, malgré leur faible constante diélectrique, conduisent à des valeurs de K relativement faibles. En effet, ces solvants donneurs d'électrons peuvent s'associer avec le chloranile.

Tableau 4

Evaluation des potentiels d'ionisation des indoles.
(accepteur:chloranile; solvant: CCl_4).

Indole	λ en \AA	$\nu \times 10^{-4}$ cm^{-1}	I_D en ev
Indole	4910	2,0366	7,96
Méthyl-1 indole	5080	1,9685	7,87
Méthyl-2 indole	5450	1,8348	7,68
Méthyl-3 indole	4850	2,0618	7,99
Ethyl-1 indole	4910	2,0336	7,96
Ethyl-2 indole	5060	1,9763	7,88
Ethyl-3 indole	4970	2,0121	7,93
Isopropyl-2 indole	4870	2,0534	7,98
Isopropyl-3 indole	4880	2,04918	7,98
t-Butyl-2 indole	5230	1,9120	7,78
t-Butyl-3 indole	4930	2,02839	7,95
CO_2 Et-2 indole	4650	2,1505	8,12
Méthylthio-2 indole	4700	2,1276	8,09
Méthylthio-3 indole	4820	2,0747	8,01

B - Energie du transfert et potentiels d'ionisation des indoles

Une corrélation entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'énergie correspondant au maximum de la *B.T.C.* existe pour une série de composés donneurs, vis-à-vis d'un même accepteur.

La relation suivante a été établie d'une manière théorique (16):

$$h\nu_{CT} = I_D - D + \frac{2\beta^2}{I_D - D}$$

I_D potentiel d'ionisation du donneur.

D et β constants pour un accepteur donné.

Expérimentalement, on a observé une relation linéaire entre $h\nu$ et I_D (2): $h\nu_{CT} = a I_D + b$ qui a été très souvent utilisée pour calculer les potentiels d'ionisation des donneurs.

La relation suivante a été établie par Foster (17) avec le chloranile comme accepteur et pour une série de donneurs aromatiques (donneurs π) dans le tétrachlorure de carbone: $I_{D(ev)} = 5,13 + 1,39 \cdot 10^{-4} \nu$ (ν fréquence du maximum de la *B.T.C.* exprimée en cm^{-1} .)

Dans les mêmes conditions, pour une série d'amines aromatiques (donneurs n) Nakazina et coll. (18) ont établi la relation: $h\nu_{(ev)} = 0,45 I_{D(ev)} - 1,32$. Cependant

les amines aromatiques qui sont des donneurs n ne peuvent être comparées aux Indoles (donneurs π). C'est pourquoi, nous avons déterminé les potentiels d'ionisation d'indoles substituées en appliquant la relation de Foster.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.

Le potentiel d'ionisation de l'indole a été déterminé par différentes méthodes:

- Slifkin et Allison (19) utilisant une méthode proche de celle de Foster trouvent $I_D = 8,04$ ev.

- Noshida et Kobayashi (20) ont utilisé la méthode *SCF* (Self consistent field) pour calculer les orbitales moléculaires de l'indole et en ont déduit le potentiel d'ionisation $I_D = 8,328$ ev.

- Eland (21) a mesuré le potentiel d'ionisation de l'indole par spectroscopie photoélectronique et trouve $I_D = 7,90 \pm 0,05$ ev. (potentiel d'ionisation vertical).

En utilisant la méthode de Hückel (HMO), il trouve une valeur théorique $I_D = 7,81$ ev.

Nos résultats reportés dans le tableau 4 sont donc en parfaite concordance avec les potentiels d'ionisation de l'indole déterminés par d'autres méthodes. Dans notre cas, l'écart le plus grand est observé quand I_D est déterminé la méthode *SCF*.

III. Conclusion

Dans cette étude en spectroscopie dans le visible, nous

avons donc montré que les indoles substitués conduisaient à des complexes moléculaires avec le chloranile.

Nous avons mis en évidence les influences stériques et électroniques des substituants en -1, -2 ou -3 sur la constante d'association K . L'influence du solvant sur K dans la formation du complexe méthyl-2 indole chloranile a également été étudiée.

Enfin, la relation de Foster nous a permis d'évaluer les potentiels d'ionisation I_D des différents indoles substitués.

IV. Conditions Experimentales.

Reactifs: Chloranile: Le produit commercial a été recristallisé trois fois dans le benzène et conservé à l'abri de la lumière.

Indoles: Les indoles non commerciaux ont été préparés par les méthodes que nous avions indiquées précédemment (1). Tous ces composés ont été purifiés une nouvelle fois, par distillation ou recristallisation, juste avant leur utilisation. L'indole et ses dérivés 1-, 2- ou 3-méthylé, 1- ou 3-éthylé et 2- ou 3-thiométhylé ont été distillés, sous pression réduite, en atmosphère d'azote. Les autres indoles ont été recristallisés dans un solvant approprié, généralement l'hexane.

Mesures spectrométriques: Toutes les mesures ont été faites à partir de solutions dans le chloroforme (qualité pour spectroscopie), sauf indication contraire. Les solutions de chloranile (concentration molaire: 0,760, 10^{-3}) et de l'indole (concentrations molaire variant de 0,02 à 1,5) ont été préparées immédiatement avant l'enregistrement des spectres.

Le spectromètre utilisé est le Spila, type DMS (marque Lerès), équipé d'un thermostat. Toutes les mesures ont été effectuées à $25^\circ \pm 0,1^\circ$.

Nous remercions Madame Dixmier et Messieurs Chassnat et Tchapla pour l'établissement du programme de l'ordinateur.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. Sabourault et J. Bourdais, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **274**, série C, 218 (1972).
- (2) R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes," Academic Press London, New-York, (1969).
- (3) R. Foster et P. Hanson, *Trans. Faraday Soc.*, **60** (12), 2189 (1964).
- (4) H. A. Benesi et J. G. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2703 (1949).
- (5) M. J. S. Dewar et C. C. Thomson, *Tetrahedron suppl. No. 7*, 97, (1966).
- (6) M. J. W. Le Fevre, D. V. Radford and P. J. Stiles, *J. Chem. Soc., B*, 1297 (1968).
- (7) M. T. Sung et J. A. Parker, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **69**, No. 5, 1196 (1972).
- (8) A. Szent-Gyorgyi et I. Isenberg, *ibid.*, **46**, 1334 (1960).
- (9) A. Foster et C. A. Fyfe, *J. Chem. Soc., B*, 926 (1966).

- (10) J. P. Green et J. P. Malrieu, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **54**, 659 (1966).
- (11) R. J. Niedelski, R. S. Drago et R. L. Middaugh, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1694 (1964).
- (12) J. Van der Veen et W. Stevens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **82**, 287 (1963).
- (13) S. Carter, *J. Chem. Soc., A*, 404 (1968).
- (14) R. E. Merrifield et W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2778 (1958).
- (15) D. P. Stevenson et G. M. Coppinger, *ibid.*, **84**, 149 (1962).
- (16) S. H. Hastings, J. L. Franklin, J. C. Schiller et F. A. Matsen, *ibid.*, **75**, 2900 (1953).
- (17) R. Foster, *Nature*, **183**, 1253 (1959).
- (18) Makajima, Akira, Akamatu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42** (10), 3030 (1969).
- (19) M. A. Slifkin et A. C. Allison, *Nature*, **215**, 949 (1967).
- (20) Z. Yoshida et T. Kobayashi, *Theoret. Chim. Acta*, **20**, 216 (1971).
- (21) J. H. D. Eland, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **2**, 471 (1969).

English Summary

Molecular complexes of different 1-, 2-, and 3-substituted indoles with chloranil have been studied by means of visible spectroscopy in chloroform; association constants of these complexes have been determined by Benesi Hildebrand method. The effect of solvent on association constants have also been studied in the case of the 2 methylindole-chloranil complex. This study has also lead to the determination of indole ionisation potentials by means of a Foster relation.