

Effets de conjugaison polaire directe sur le groupe azoté dans les sels N-méthoxycarbonyl- (oxy) -pyridiniums

[Effects of direct polar conjugation on the nitrogen group in N-methoxycarbonyl- (oxy) -pyridinium salts]

Agbodan Kokou Agbékonyi¹, Simalou Oudjaniyobi², Tchani Gneiny Whad², and Jondo Koffi¹

¹Laboratoire de Génie des Procédés et Ressources Naturelles (LAGEPREN), Département de Chimie, Université de Lomé, 01
BP 1515 Lomé 01, Lomé, Togo

²Laboratoire de Chimie Organique et des Substances Naturelles (LabCosNat), Département de Chimie, Université de Lomé, 01
BP 1515 Lomé 01, Lomé, Togo

Copyright © 2020 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: Nowadays, pyridinium salts are an important source of raw materials whose applications are found in chemical and industrial industry. By introducing other types of anions or by modifying their structures, their properties can be easily modified. After synthesis of a series of these compounds, a study of their structures has been started. Using Hammett substituent constants, the direct polar conjugation effect on nitrogen group of nucleus were studied. The spectroscopic characteristics determined show that the vibrations of the carbonyl group $\nu_{(C=O)}$ are well correlated with the constants of the Hammett substituent as well as the integral intensities B_8 . Considering the perchlorate ion, the largest integral intensity is found with the perchlorate N- methoxycarbonyloxy-4-methyloxy pyridinium with a value of $20,1 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$. The smallest value concerns the perchlorate N- methoxycarbonyloxy pyridinium ($15,6 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$). The $\nu_{C=O}$ variables vary in the opposite direction and are 1826 cm^{-1} and 1831 cm^{-1} , respectively. With these two characteristic quantities and the Hammett substituent parameters, the best correlation is found by using σ_R^+ . The displacement of the electronic density of the radical on the nitrogen group occurs. Thus, methoxy, phenoxy and aryloxy carbonyls groups polarize the pyridinium system group and create the conditions for the manifestation of direct polar conjugation effects.

KEYWORDS: Salts, Hammett parameters, spectroscopy, integral intensities, correlation.

RESUME: De nos jours, les sels de pyridinium constituent une source importante de matières premières dont les applications se retrouvent dans les industries chimique et industrielle. En introduisant d'autres types d'anions ou en modifiant leurs structures, leurs propriétés peuvent être facilement modifiées. Après synthèse d'une série de ces composés, une étude de leurs structures a été entamée. En utilisant les constantes des radicaux de Hammett, les effets de conjugaison polaire directe sur le groupe azoté du noyau ont été étudiés. Les caractéristiques spectroscopiques déterminées montrent que les vibrations du groupe carbonyle $\nu_{(C=O)}$ sont bien corrélées avec les constantes des radicaux de Hammett de même que les intensités intégrales B_8 . En considérant l'ion perchlorate, la plus grande intensité intégrale se retrouve avec le perchlorate-N-méthoxycarbonyloxy-4-méthyloxy pyridinium avec une valeur de $20,1 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$. La plus petite valeur concerne le perchlorate N-méthoxycarbonyloxy pyridinium. Elle est de $15,6 \cdot 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Les $\nu_{C=O}$ varient dans le sens contraire et sont respectivement de $1826,0 \text{ cm}^{-1}$ $1831,0 \text{ cm}^{-1}$. Avec ces deux grandeurs caractéristiques et les paramètres des radicaux de Hammett, la meilleure corrélation est trouvée en utilisant σ_R^+ . Le déplacement de la densité électronique du radical sur le groupe azoté a lieu. Ainsi, les groupes méthoxy, phénoxy et aryloxy carbonyles polarisent le système du groupe pyridinium et créent les conditions pour la manifestation des effets de conjugaison polaire directe.

MOTS-CLEFS: Sels, paramètres de Hammett, spectroscopie, intensités intégrales, corrélation.

1 INTRODUCTION

Les premières publications sur la synthèse des sels N-alkoxycarbonylpyridiniums remontent à la fin des années 1970. À cette période, Wakselman et ses collaborateurs, à l'issue de la réaction de la 4-diméthylaminopyridine avec le chlorure de tertiairebutylcarbonyl, dans l'éther absolu à 0°C, réussirent à avoir le chlorure du 1-terbutylcarbonyl-4-diméthylaminopyridinium. Par suite, d'autres travaux sur ces sels ont été réalisés [1,2]. Les sels de pyridinium sont des structures bien connues et on les retrouve dans de nombreux produits naturels et produits pharmaceutiques bioactifs. Ils sont utilisés comme des antimicrobiens, anti-cancéreux, antipaludéens et anti-cholinestérases [3]. Une série de sels N-alkylcarbonylpyridiniums a été synthétisée et les intensités intégrales comme les pics caractéristiques et analytiques des vibrations dans l'Infra Rouge des sels étudiés sont déterminés. Les moments dipolaires ainsi que les enthalpies de formation des sels furent trouvés. Une relation de l'influence des effets structuraux sur les caractéristiques thermodynamiques est trouvée [4].

Ainsi, l'intérêt remarquable des N-alkylcarbonylpyridiniums se manifesta et la chimie des N-oxydes hétérocycliques (pyridine et N-oxydes) a connu un important développement au cours des dernières années [5,6]. Une contribution à la recherche de la relation structure-réactivité consiste à l'étude de leurs structures. C'est pour cela que le problème visé par notre étude, est la recherche de nouvelles données sur la structure et les propriétés physico chimiques de ces sels en utilisant les sels N-alkylcarbonylpyridiniums.

L'objectif général de la présente étude est la caractérisation des effets de conjugaison polaire directe sur le groupe azoté en utilisant les outils de la chimie organique que sont les paramètres des radicaux de Hammett. La conjugaison est la stabilité associée aux molécules contenant des liaisons simples et doubles en alternance due au recouvrement d'orbitales p et à la délocalisation électronique. Le caractère polaire ou non d'une molécule dépend de l'électronégativité des atomes qui la composent et ceci influence ses propriétés physiques ou chimiques et donc sa structure.

2 MATERIEL ET METHODES

2.1 EQUATIONS DE HAMMETT

Une des grandeurs physicochimiques les plus sensibles aux effets de substituants sont les déplacements chimiques en RMN. Les équations de Hammett les reproduisent généralement très bien [7]. Le changement d'une propriété comme la constante de vitesse ou d'équilibre par un substituant, par rapport au composé non substitué peut définir l'effet du substituant « R ». Hammett, dans les années 1930, a proposé une équation pour traiter quantitativement les effets des substituants. Elle est de la forme:

Equation de Hammett:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$$

La constante σ décrit l'influence du substituant R et la sensibilité de la réaction aux effets de substituants est décrit par le paramètre ρ . Cette équation s'applique aussi à de nombreuses grandeurs physicochimiques comme les fréquences infra-rouge et les déplacements chimiques RMN. Le champ très vaste de validité de l'équation en a fait une des équations fondamentales de la chimie organique physique.

Pour décrire les différences de propriété comme les déplacements chimiques RMN par exemple ou les constantes d'équilibre à la fois pour la position méta ou para les constantes σ_m et σ_p ont été introduites. D'autres auteurs comme Brown et Okamoto ont introduit les coefficients σ^+ , notées de manière générique A et B: $(\sigma_A^+ - \sigma) = r (\sigma_B^+ - \sigma)$. Ils en déduisent une amélioration empirique de l'équation de Hammett de la forme:

$$\log (k/k_0) = \rho (\sigma^0 + r (\sigma^+ - \sigma))$$

Avec $\Delta\sigma_R^+ = (\sigma^+ - \sigma)$

D'autres constantes σ_m^+ , σ_m^- , σ_p^+ , et σ_p^- ont été ajoutées pour tenir compte des groupements électroattracteurs. De nombreuses échelles ont été proposées, notamment par Brown, Deno ou Pearson, car un unique jeu de valeurs σ^+ ne permet pas de décrire l'ensemble des réactions impliquant un état de transition avec un centre réactionnel chargé. Chacune des échelles correspondantes aux différentes constantes a priori a un champ de validité bien défini (pour un substrat et une réaction donnée).

La dépendance des intensités intégrales par rapport aux constantes de Hammett dans une série de composés monosubstitués du benzène, de la pyridine et des composés N-substitués de la pyridine peut être exprimée par les équations suivantes:

$$B_g = 17600 (\sigma_R^o)^2 + 100 \text{ avec } \sigma_R^o = \sigma^o - \sigma_i \quad (1)$$

σ_i renseigne sur l'induction alors que σ_R est une constante qui tient compte de la résonance.

Les constantes apparentées σ^+ et σ^- servent à exprimer le fait que l'importance de la participation à la résonance peut varier suivant les réactions. Les valeurs de σ^+ sont utilisées pour les réactions dans lesquelles il y a une interaction de résonance directe entre un substituant donneur d'électron et un centre réactionnel cationique. σ^- se rapporte à des réactions où il y a une interaction de résonance directe entre le substituant et un site réactionnel riche en électrons.

2.2 LES SPECTRES IR

Un spectromètre Perkin Elmer 180 FIR avec un étalonnage à la base des données des composés étalons (CO₂ gazeux, NH₃, H₂O) a été utilisé. Les erreurs absolues sur les mesures de fréquence sont inférieures à $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$, et sur les intensités intégrales, elles sont de $\pm 5-10\%$. Les cuvettes avec des fenêtres en KBr et en polyéthylène utilisées ont des épaisseurs comprises entre 0,1-5,0 mm.

2.3 LES SPECTRES RMN

Ils furent enregistrés à l'aide des spectromètres Tesla BS-467 avec une fréquence de mesure de 60 MHz et Gemini-200 (VARIAN) avec 200 MHz comme fréquence. Un standard interne approprié fut utilisé. L'erreur sur les mesures des déplacements chimiques est de $\pm 0,005 \text{ ppm}$ [8].

2.4 SYNTHÈSE DU TETRAPHENYLBORATE N-MÉTHOXYCARBONYL-4-DIMÉTHYLAMINOPYRIDINIUM.

Dans une solution 10^{-3} M de méthylchloroformiate (10 ml de CH₃CN), on ajoute successivement 10^{-3} M du 4-diméthylaminopyridine (10 ml de CH₃CN), et 10^{-3} M de tétraphénylborate de sodium dans 10 ml d'acétonitrile. Il se forme un précipité blanc cristallin.

Par traitement du filtrat par de l'éther sec, un précipité blanc est recueilli après filtration. Ce précipité suivit un second lavage par de l'éther sec: le rendement est de 90%. La composition centésimale des éléments se trouve dans le tableau 1. On trouve une bonne correspondance entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.

Tableau 1. Composition centésimale du tétraphénylborate-N-méthoxycarbonyl-4-diméthylaminopyridinium

Élément	Résultats théoriques	Résultats expérimentaux
Carbone	79,14	79, 20
Hydrogène	6,63	6,65
Chlore	12,71	12,60
Azote	5,63	5, 60
Bore	2,17	2,16

Tous les autres réactifs ont été synthétisés et purifiés selon les méthodes décrites dans les travaux publiés dans la littérature [8]

3 RESULTATS

Les équations de corrélations entre $\nu_{C=O}$ et σ^+ pour les cations des sels sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 2. Equations et coefficient de corrélation de $\nu_{c=O} = f(\sigma^+)$

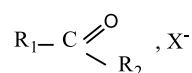
Cation du composé (sel)	Equation	R
N-méthoxycarbonyloxyypyridiniums	$\nu_{c=O} = 1831,3 + 6,10 \sigma^+$	0,994
N-benzyloxyloxyypyridiniums	$\nu_{c=O} = 1826,4 + 7,36 \sigma^+$	0,994
N-phényloxyloxyypyridiniums	$\nu_{c=O} = 1833,3 + 5,610 \sigma^+$	0,982

Entre (B_8) et σ_R^+ il existe une relation de corrélation linéaire dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3. Equations et coefficients de corrélation de $(B_8)^{1/2} = f(\sigma_R^+)$

Cation du composé (sel)	Equation	R
N-méthoxycarbonyloxyypyridiniums	$(B_8)^{1/2} = 38,60 - 81,97 \sigma_R^+$	0,996
N-benzyloxyloxyypyridiniums	$(B_8)^{1/2} = 32,21 - 70,46 \sigma_R^+$	0,999
N-phényloxyloxyypyridiniums	$(B_8)^{1/2} = 35,00 - 75,65 \sigma_R^+$	0,999

Les caractéristiques spectrales du groupe carbonyle de certains sels N-alkoxyloxyloxyypyridinium. (En solution dans du CH_3CN ; T = 298 K) sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4. Caractéristiques spectroscopiques du groupe carbonyle de certains sels N-alkoxyloxyloxyypyridinium. (En solution dans du CH_3CN ; T = 298 K)


N°	R ₁	R ₂	X	$\nu_{c=O}$ (cm^{-1})	$B_{c=O} \cdot 10^{-3}$ ($l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-2}$)
1.	CH ₃ O-		Cl	1797.0	17.5
2.	CH ₃ O-		ClO ₄	1791.0	16.4
3.	CH ₃ O-		B (C ₆ H ₅) ₄	1793.0	17.8
4.	CH ₃ O-		C ₆ H ₅ SO ₃	1791.0	18.2
5.	C ₆ H ₅ -CH ₂ O-		ClO ₄	1789.0	12.9
6.	C ₆ H ₅ O-		ClO ₄	1799.5	16.7
7.	CH ₃ O-		Cl	1820.5	16.5
8.	CH ₃ O-		ClO ₄	1821.0	16.6
9.	CH ₃ O-		B (C ₆ H ₅) ₄	1821.0	15.3
10.	CH ₃ O-		C ₆ H ₅ SO ₃	1821.0	17.5
11.	C ₆ H ₅ -CH ₂ O-		ClO ₄	1813.5	14.1
12.	C ₆ H ₅ O-		Cl	1826.5	
13.	C ₆ H ₅ O-		ClO ₄	1824.0	
14.	CH ₃ O-		ClO ₄	1826.0	20.1
15.	C ₆ H ₅ -CH ₂ O-		ClO ₄	1821.5	13.6
16.	C ₆ H ₅ O-		ClO ₄	1821.5	15.4
17.	CH ₃ O-		ClO ₄	1830.0	18.4
18.	CH ₃ O-		Cl	1830.0	
19.	C ₆ H ₅ -CH ₂ O-		ClO ₄	1824.0	12.4
20.	C ₆ H ₅ O-		ClO ₄	1832.5	13.4
21.	CH ₃ O-		ClO ₄	1831.0	15.6
22.	CH ₃ O-		Cl	1831.0	
23.	C ₆ H ₅ -CH ₂ O-		ClO ₄	1826.0	14.6
24.	C ₆ H ₅ O-		ClO ₄	1833.0	

4 DISCUSSION

Pour décomposer les effets des substituants, l'étude ne s'est pas limitée aux composantes de résonance et de champ. Les paramètres σ_m et σ_p de Hammett ne réussissent pas toujours à corrélérer certaines familles de réactions. Les interactions résultent souvent d'une combinaison des effets de résonance et de champ. Les données de nombreuses séries de réaction ont montré qu'il n'y a pas de σ_R unique applicable à toutes les réactions. σ_R^0 est un paramètre utilisé aux cas de perturbations minimales du cycle aromatique par apparition de charges sur le site réactionnel. La valeur de σ_R^0 pour le groupe $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-\text{N}\leq$ calculée à l'aide de l'équation (1) est de 0,23. Cela signifie que le groupe méthoxycarbonyloxy azoté, contrairement au groupe N-oxyde ($\sigma_R^0 = -0,21$), est un groupe accepteur d'électrons π très fort [10]. Ces données permettent de faire de conclusions similaires par rapport aux groupes $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{N}\leq$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}-\text{N}\leq$. Ainsi les groupes alcoxy et aryloxy-carbonyles polarisent le système du groupe hétérocyclique et créent les conditions pour la manifestation des effets de conjugaison polaire directe. La corrélation linéaire entre les valeurs $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ et σ^+ milite en faveur de cette affirmation. La densité électronique du radical est déplacée sur le groupe azoté. Cela est appuyé par le fait que la meilleure corrélation (Tableau 3) entre B_8 et les constantes σ est trouvée avec l'utilisation de la relation $\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma_1^0$ [9].

Les caractéristiques spectrales du groupe carbonyle de certains sels N-alkoxycarbonylpyridinium sont regroupées dans le tableau 4. La solvataion des cations métalliques par la pyridine a beaucoup plus d'effets sur les fréquences de vibration squelettique de son noyau [10]. Les pics de vibrations correspondants de la pyridine se déplacent vers les zones de grandes fréquences, effet que l'on lie à la géométrie des complexes formés en solution. Dans ces complexes le cation est situé dans le plan du noyau de la pyridine à côté de l'atome d'azote, ce qui affaiblit la conjugaison de la paire d'électrons non liants avec le système π de l'hétérocycle. Les radicaux donneurs dans les cations des sels N-alkyl- et N-aryl- oxycarbonyloxy-pyridiniums permettent un regroupement interne d'électrons sur le groupe acyle, ce qui stabilise les structures BCE de la figure 1.

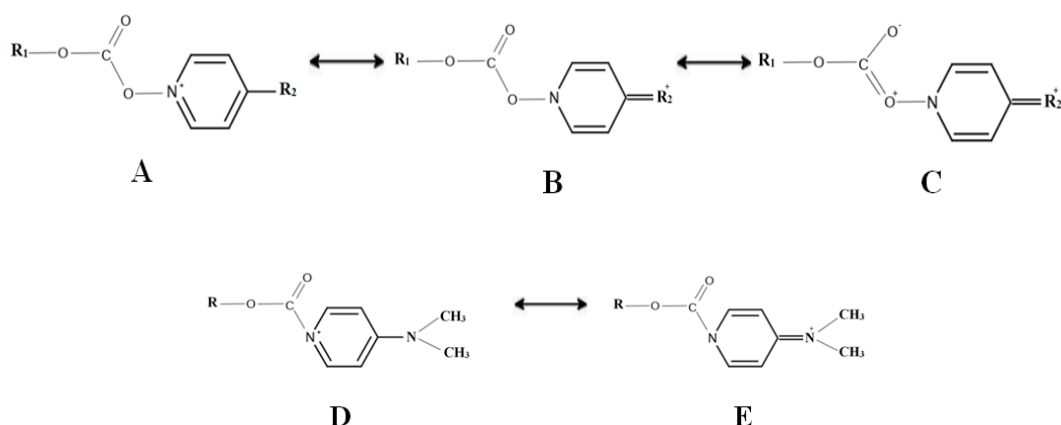


Fig. 1. Les différentes formes mésomères

5 CONCLUSION

La stabilité associée à une série de sels N-méthoxycarbonyl- (oxy) -pyridiniums a été étudiée grâce aux paramètres des radicaux de Hammett. Les effets de conjugaison polaire directe sur le groupe azoté dans ces sels ont été analysés. Les caractéristiques spectrales du groupe carbonyle $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ et les intensités intégrales des cations ont été déterminés. L'étude a montré qu'il existe une corrélation linéaire entre (B_8) et σ_R^+ et entre $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ et σ^+ . Les équations et les coefficients de corrélation correspondants aux cations N- méthoxycarbonyloxy-pyridiniums, N- benzyloxy-carbonyloxy-pyridiniums et N- phényloxy-carbonyloxy-pyridiniums ont été déterminés.

En utilisation la relation $\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma_1^0$ la meilleure corrélation entre les intensités intégrales et les constantes σ est trouvée. Cela signifie que la densité électronique du radical est déplacée sur le groupe azoté. Ainsi, les groupes alcoxy et aryloxy-carbonyles polarisent le système du groupe hétérocyclique et créent les conditions pour la manifestation des effets de conjugaison polaire directe.

CONFLIT D'INTERET

Les Auteurs déclarent n'avoir aucun conflit d'intérêt

REFERENCES

- [1] Fahs S, Rowther FB, Dennison SR, Patil-Sen Y, Warr T, Snape TJ 2014. Development of a novel, multifunctional, membrane-interactive pyridinium salt with potent anticancer activity. *Bioorg Med Chem Lett.* 1; 24 (15): 3430-3. DOI: 10.1016/j.bmcl.2014.05.087.
- [2] Tae Soo Jo 2004. Synthesis and characterizations of pyridinium salts including poly (pyridinium salts) and their applications. Master of chemical engineering Yonsei University.
- [3] Subbiah Sowmiah, José M. S. S. Esperança, Luís P. N. Rebelo, Carlos A. M. Afonso 2018. Pyridinium salts: from synthesis to reactivity and applications. *Journal Organic Chemistry Frontiers.* 2018, 5, 453-493.
- [4] AGBODAN Kokou Agbékonyi, SIMALOU Oudjaniyobi, TCHANI Gneiny Whad, JONDO Koffi 2020. Etude de l'influence de la basicité sur l'enthalpie de réaction des sels N-méthoxycarbonyl- (oxy) -pyridiniums. *International Journal of Biological and Chemical Sciences "in press"*.
- [5] Ali Sanda Bawa, Mabinty Bayo-Bangoura, Bertrand Ouemega, Karifa Bay 2018. Préparation et études vibrationnelle et électronique de complexes de la phtalocyanine d'or avec des ligands axiaux pyridine et pyridines substituées. *International Journal of Biological and Chemical Sciences Vol 12 No 3 (2018)* DOI: 10.4314/ijbcs.v12i3.35.
- [6] Shadrikova Vera Andreevna 2016. Synthèse et propriétés des sels de pyridinium quaternaire et 1,2,3,6 tetrahydropyridines de la gamme adamantane. Thèse de l'université de Samara de la Fédération de Russie 170pp.
- [7] Andrew Parsons 2015. Les concepts clé de la chimie organique: Traduction de la deuxième édition anglaise par Paul Depoveme. Editions De Boeck Supérieur, 290 pages. p 243.
- [8] Agbodan KA. 1994. Caractéristiques physico-chimiques et structures des sels N-méthoxycarbonyl- (oxy) -pyridinium. Thèse de doctorat de l'Université de Donetsk, Ukraine, 100p.
- [9] Élise Dumont 2006. Utilisation de charges nucléaires fictives pour l'étude des effets électroniques de substituants: la méthode H*, Application pour l'étude des effets inductifs purs et pour la comparaison des effets inductifs et mésomères sur des grandeurs spectroscopiques ou de réactivité. Thèse de l'École doctorale de Chimie physique et analytique Paris Centre.
- [10] Hon Man Yau, Ronald S. Haines, and Jason B. Harper. A Robust, "One-Pot" Method for Acquiring Kinetic Data for Hammett Plots Used To Demonstrate Transmission of Substituent Effects in Reactions of Aromatic Ethyl Esters. *Journal of Chemical Education* 2015, 92 (3), 538-542. DOI: 10.1021/ed400701m.