

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

**Ministère de L'enseignement Supérieur et de Recherche Scientifique**

**Université de 08 Mai 1945 – Guelma**

**Faculté des Mathématiques de l'Informatique et des Sciences de la Matière**

**Département des Sciences de la Matière**



**THESE**

**Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT**

---

**Etude de la formation des complexes de transfert de charge des  
carboxylsulfamides**

---

**Option: Chimie**

**Par**

**M<sup>me</sup>. BELFERRAGUI Moufida**

**Soutenue le : 05/02/2015**

**DIRECTEUR DE THESE : KADRI Mekki Professeur Université de Guelma**

**DEVANT LE JURY**

**PRESIDENTE : F. BERRAH Professeur Université de Guelma**

**EXAMINATEURS : M. BERREDJEM Professeur Université d'Annaba**

**F. DJAZI Professeur Université de Skikda**

**H. AKKARI M.C.A Université de Skikda**

**A. SERIDI M.C.A Université de Guelma**

---

**2014**

---

### ملخص

قمنا بتحضير معقدات تحويلات (انتقال) الشحنة بين مجموعة من المركبات المتشابهة بنويال- N- aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides مع مستقبلين للإلكترون  $\pi$  رباعي سيانو الإيتلين (TCNE) و 3,2- ثنائي لكور 6,5- ثنائي سيانو- 4,1- ينزوكينون (DDQ) في المحلول وفي الحالة الصلبة ولقد تأكدنا من بني هذه المعقدات بواسطة تقنيات التحليل المعتادة.

في المحلول، تم إظهار المعقدات بواسطة مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية و المرئية المباشرة في درجة الحرارة 20 درجة مئوية قمنا بمناقشة الخصائص الطيفية و تعيين ثوابت التوازن (K) ومعاملات الإطفاء المولية ( $\epsilon_{TC}$ ) بمفهوم بنية المانح الجزئية. ألفة المستقبل الإلكترونية و تأثير المذيب. لقد قمنا بتقدير قيم كمونات التأين ( $I_D$ ) للموانح من خلال طاقة التحول ( $E_{TD}$ ) الخاصة بمعقدات.

لقد اتضح من خلال النتائج الطيفية للعناصر الترموديناميكية ( $\Delta G^0, \Delta H^0, \Delta S^0$ )

والقوة النواسية ( $f$ ) وعزم ثنائي القطب التحويلي ( $\mu_{EN}$ ) إن معقدات انتقال (تحويلات) الشحنة الناتجة هذه ذات طبيعة ناشرة للحرارة وجد مجدية.

و لقد تم التحقق من البني المقترحة لهذه المعقدات المحضرة وتحديد تفاعلاتها مع البيئة الحيوية عن طريق نقل الإلكترون باستعمال طرق التحليل الطيفي المعتادة، الأشعة ما فوق البنفسجية و المرئية، مطيافية الأشعة ما تحت الحمراء.

**Abstract**

Molecular charge-transfer complexes of three N-aryl-N-isopropylloxycarbonylsulfamides with  $\pi$ -acceptors tetracyanoethylene (TCNE), and 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) were studied by using UV spectrophotometry in different solvents at four different temperatures within the range of 20-35°C.

The stoichiometries of the complexes were found to be 1:1 ratio between donors and acceptors using Job's method.

The data were analyzed in terms of their stability constant (K), molar extinction coefficients ( $\epsilon_{TC}$ ), thermodynamic standard reaction quantities ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ ), oscillator strength ( $f$ ), transition dipole moment ( $\mu_{EN}$ ) and ionization potential ( $I_D$ ).

The results show that the stability constant (K) for the complexes was found to be dependant upon the nature of electron acceptor, the substituent in benzene ring of N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides and polarity of used solvents.

The complexes in their solid state were characterized by FT-IR.

**Key words**

N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides, DDQ, TCNE charge transfer complexes, FT-IR.

---

## **Résumé**

Les complexes de transfert de charge de trois N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonyl sulfamides avec des accepteurs  $\pi$  tetracyanoethylene (TCNE), et le 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), ont été étudiés en utilisant la spectrophotométrie UV-Visible dans différents solvants à quatre températures dans l'intervalle 20-35°C.

La méthode Job a permis de trouver des stœchiométries des complexes égales au rapport 1:1 entre les donneurs et les accepteurs.

Les données ont été analysées en termes de constante de stabilité (K), du coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon_{TC}$ ), des quantités thermodynamiques standards des réactions ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ ), la force d'oscillateurs ( $f$ ), le moment dipolaire de transition ( $\mu_{EN}$ ) et le potentiel d'ionisation ( $I_D$ ).

Les résultats montrent que les constantes de stabilité des complexes dépendent de la nature de l'accepteur, du groupement incorporé sur le N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamides et de la nature du solvant.

Les complexes à l'état solide ont été caractérisés par infra rouge à transformée de Fourier.

## **Mots -clés**

N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonyl sulfamides; DDQ; TCNE; complexes de transfert de charge; IR-TF

---

## Dédicace

Je dédie ce travail à :

*A mes très chers parents*

*A mon mari*

*A toute ma famille*

*A toute mes amis*

*A tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé  
pendant*

*Mes études de près ou de loin*

*A tous ceux qui me sont chers*

## REMERCIEMENTS

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Physique de L'université du 08 Mai 1945 Guelma.*

*Je tiens, tout particulièrement, à exprimer ma reconnaissance au professeur **Mekki KADRI** mon directeur de thèse pour son attention, ses précieux conseils, ses recommandations et l'intérêt constant qu'il a porté à ces recherches. Ainsi, ses qualités humaines et la confiance qu'il m'a accordée ont constitué un appui important dans la réalisation de ce travail.*

*J'adresse à madame **F.BERRAH**, professeur à l'université de Guelma, mes sincères remerciements pour avoir bien voulu consacrer son temps pour présider ce jury.*

*Je tiens à remercier, également, Madame **M. BERREDJEM**, professeur à l'université d'Annaba, d'avoir bien voulu accepter de participer au jury de ma thèse.*

*Je suis très sensible à l'honneur que m'accorde Monsieur **F.DJAZI** professeur à l'université de Skikda en acceptant de participer à ce jury. Qu'il soit assuré de ma sincère reconnaissance.*

*J'adresse mes vifs remerciements au docteur **H.AKKARI** de l'université de Skikda pour avoir bien voulu apporter son appréciation à cette thèse comme membre de jury. Qu'il soit assuré de ma sincère reconnaissance.*

*Je suis très honorée par la présence de Monsieur, **A. SERIDI**, docteur à l'université de Guelma, pour qui je suis reconnaissante d'avoir bien voulu consacrer de son temps pour participer au jury de ma thèse de doctorat.*

*J'adresse mes remerciements à mes collègues du laboratoire et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.*

**BELFERRAGUI Moufida**

**LISTE DES ABREVIATIONS**

**Unités**

°C	Degré Celsius
min	Minute
mol	Mole
h	Heure
g	Gramme

**Solvants et Substituants**

<b>A</b>	Accepteur d'électron
<b>Boc</b>	Tertiobutyloxycarbonyle
<b>Bn</b>	Benzyle
<b>CENS</b>	2-chloroéthylnitrososulfamide
<b>CTC</b>	Complexe de transfert de charge
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Dichlorométhane
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Chloroforme
<b>EtOH</b>	Ethanol
<b>CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub></b>	Acétone
<b>MeOH</b>	Méthanol
<b>D</b>	Donneur d'électron
<b>DCE</b>	1,2-dichlorométhane
<b>DDQ</b>	2,5 dichloro 3,6 dicyano p-benzoquinone
<b>DMSO</b>	Diméthylformamide
<b>E(A)</b>	Affinité électronique de l'accepteur
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>ICS</b>	Isocyanate de chlorosulfonyle

<b>I<sub>D</sub></b>	Potentiel d'ionisation du donneur
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonate de potassium
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>Mo(CO)<sub>6</sub></b>	Molybdène(III) hexacarbonyle
<b>PCl<sub>5</sub></b>	Pentachlorophosphorane
<b>SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Chlorure de sulfuryle
<b>t-BuLi</b>	Tert-butyllithium
<b>TCNE</b>	Tétracyanoéthylène
<b>TEA</b>	Triméthylamine
<b>TFA</b>	Trifluoroacide acétique
<b>THF</b>	Tétrahydrofuranne
<b>VHC</b>	Virus de l'hépatite C
<b>VIH</b>	Virus de l'immunodéficience humaine

<b>Autres abréviations</b>
----------------------------

<b>IR</b>	Infrarouge
<b>IR-TF</b>	Infra rouge à transformée de Fourier
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>R<sub>f</sub></b>	Rapport frontal
<b>T.a</b>	Température ambiante
<b>P<sub>f</sub></b>	Point de fusion
<b>h</b>	Constante de Planck
<b>R</b>	Constante molaire des gaz



**LISTE DES SCHEMAS**

<b>Schéma</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	Synthèse des sulfamides à partir d' $\alpha$ -aminoester	<b>12</b>
<b>2</b>	Synthèse de N-(2-aminocyclohexyl)-N'-(3,5-trifluorom-éthylephenyl) sulfamide	<b>12</b>
<b>3</b>	Synthèse des analogues des carbamate sulfamides	<b>13</b>
<b>4</b>	Synthèse des pyrrolidinyl sulfamides	<b>14</b>
<b>5</b>	Synthèse des sulfamides à partir d'oxazolidinone	<b>15</b>
<b>6</b>	Synthèse des acylsulfamides	<b>15</b>
<b>7</b>	Synthèse des 1,1'-sulfonyl bis-aziridines	<b>16</b>
<b>8</b>	Synthèse des sulfahydantoin	<b>16</b>
<b>9</b>	Synthèse de l'isocyanate de chlorosulfonyl	<b>18</b>
<b>10</b>	Synthèse des carboxylsulfamides	<b>19</b>
<b>11</b>	Synthèse des carboxylsulfamides à partir d'un $\alpha$ -hydroxyester	<b>19</b>
<b>12</b>	Synthèse des carboxylsulfamides à partir d'un halogénoalcool	<b>20</b>
<b>13</b>	Synthèse des carboxylsulfamides à partir d'un acide amine	<b>20</b>
<b>14</b>	Synthèse des carboxylsulfamides à partir d'amines primaires et secondaires	<b>21</b>
<b>15</b>	Accès aux analogues des 5'-O-sulfamoyluridines	<b>21</b>
<b>16</b>	Synthèse des carboxylsulfamides par la réaction avec le glucose	<b>22</b>
<b>17</b>	Synthèse des carboxylsulfamides par l'action de chlorure de thionyl (SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) sur l'oxazolidinone	<b>22</b>
<b>18</b>	Réaction de réouverture de l'hétérocycle oxazolidinone	<b>23</b>
<b>19</b>	Synthèse des cyclosulfamides à partir des carboxylsulfamides	<b>23</b>
<b>20</b>	Synthèse des cyclosulfamides à partir des éthoxycarboxyl sulfamides	<b>24</b>

<b>21</b>	Synthèse des cyclosulfamides à partir de carbamate de chlorosulfonyle et glycine disubstituée	<b>25</b>
<b>22</b>	Synthèse des oxazolidinones	<b>26</b>
<b>23</b>	Synthèse à partir du méthyl (carboxylsulfamoyl) triéthylammonium	<b>26</b>
<b>24</b>	Synthèse des pyrrolidinyl sulfamides	<b>27</b>
<b>25</b>	Synthèse de cyclosulfamide à partir de méthyl (carboxylsulfamoyl) pyridinium	<b>27</b>
<b>26</b>	Réactivité de N-tert-butoxycarbonylsulfamide sur l'acétylthiopyrrodine	<b>28</b>
<b>27</b>	Synthèse des chloroéthylnitrososulfamides	<b>28</b>
<b>28</b>	Réaction N-Glycosylation	<b>29</b>
<b>29</b>	Mécanisme d'addition-élimination	<b>72</b>
<b>30</b>	Synthèse du tétracyanoéthylène	<b>75</b>
<b>31</b>	Synthèse des N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides	<b>77</b>
<b>32</b>	Formation du carbamate	<b>77</b>

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	Caractéristiques physico-chimiques des N-aryl-N'isopropoxy-carbonylsulfamides	<b>78</b>
<b>2</b>	Spectroscopie IR des N-aryl-N' isopropoxy-carbonylsulfamides	<b>79</b>
<b>3</b>	longueurs d'ondes $\lambda$ max (nm) des complexes de TC	<b>84</b>
<b>4</b>	Les énergies de transitions ( $E_{TC}$ en kcal/mole) des complexes de TC dans les quatre solvants	<b>85</b>
<b>5</b>	Les potentiels d'ionisation $I_D$ (eV) des complexes de TC dans les quatre solvants	<b>87</b>
<b>6</b>	Les constantes de stabilité K et les coefficients d'extinction molaires $\epsilon_{TC}$ des complexes (D1-DDQ–D3-DDQ) et (D1-TCNE–D3-TCNE) (1:1) à 25°C dans le chloroforme	<b>92</b>
<b>7</b>	Les constantes de stabilité K et les coefficients d'extinction molaires $\epsilon_{TC}$ des complexes (D1-DDQ–D3-DDQ) et (D1-TCNE–D3-TCNE) (1:1) à 25°C dans l'acétone	<b>92</b>
<b>8</b>	Les constantes de stabilité K et les coefficients d'extinction molaires $\epsilon_{TC}$ des complexes (D1-DDQ–D3-DDQ) et (D1-TCNE–D3-TCNE) (1:1) à 25°C dans méthanol	<b>92</b>
<b>9</b>	Les constantes de stabilité K et les coefficients d'extinction molaires $\epsilon_{TC}$ des complexes (D1-DDQ–D3-DDQ) et (D1-TCNE–D3-TCNE) (1:1) à 25°C dans l'éthanol	<b>93</b>
<b>10</b>	Paramètres thermodynamiques des complexes de TC dans le chloroforme	<b>95</b>

## *Liste des tableaux*

<b>11</b>	Paramètres thermodynamiques des complexes de TC dans l'acétone	<b>95</b>
<b>12</b>	Paramètres thermodynamiques des complexes de TC dans le méthanol	<b>95</b>
<b>13</b>	Paramètres thermodynamiques des complexes de TC dans l'éthanol	<b>96</b>
<b>14</b>	Propriétés spectrales des complexes de TC dans le chloroforme	<b>100</b>
<b>15</b>	Propriétés spectrales des complexes de TC dans l'acétone	<b>101</b>
<b>16</b>	Propriétés spectrales des complexes de TC dans le méthanol	<b>101</b>
<b>17</b>	Propriétés spectrales des complexes de TC dans l'éthanol	<b>101</b>
<b>18</b>	Bandes caractéristiques dans le spectre IR des complexes de TC de N-aryl-N'-isopropyloxycarbonylsulfamides avec DDQ et TCNE	<b>102</b>
<b>19</b>	Préparation des différents volumes molaires	<b>112</b>
<b>20</b>	Les solutions préparées pour la détermination des constantes de stabilité	<b>113</b>
<b>21</b>	Les longueurs d'ondes $\lambda$ max (nm) des complexes de TC	<b>113</b>

**LISTE DES FIGURES**

<b>Figures</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>1</b>	N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamides étudiés dans ce travail	<b>2</b>
<b>2</b>	Structures chimiques des premiers sulfamides synthétisés	<b>5</b>
<b>3</b>	Structures chimiques des sulfamides linéaires utilisés en clinique	<b>6</b>
<b>4</b>	Structures chimiques des sulfamides cycliques à 5 chaînons utilisés en clinique	<b>6</b>
<b>5</b>	Structures chimiques des sulfamides cycliques à 6 chaînons utilisés en clinique	<b>7</b>
<b>6</b>	Structures chimiques de Linozolide et Eperzolide	<b>7</b>
<b>7</b>	Structure chimique de YC-20	<b>8</b>
<b>8</b>	Structure des sulfamides utilisés en industrie pharmaceutique	<b>8</b>
<b>9</b>	Structures chimiques des acylsulfamides synthétisés	<b>9</b>
<b>10</b>	Structures de nouveaux sulfamides et cyclosulfamides	<b>9</b>
<b>11</b>	Structures chimiques des oxazolidinones synthétisés	<b>10</b>
<b>12</b>	Structures chimiques des N-chloronitrososulfamides	<b>10</b>
<b>13</b>	Structure chimique des bis-phosphonoalkyle sulfamides	<b>11</b>
<b>14</b>	Structure chimique des phosphonoalkyle cyclosulfamides	<b>11</b>
<b>15</b>	Structure chimique des carboxylsulfamides	<b>17</b>
<b>16</b>	Structure chimique de L'isocyanate de chlorosulfonyl	<b>17</b>
<b>17</b>	Aménagement bifonctionnel de l'ICS	<b>19</b>
<b>18</b>	Exemples des médicaments contenant des N-acylsulfamides	<b>30</b>
<b>19</b>	Structure de nouveaux N-acylsulfonamides	<b>31</b>
<b>20</b>	Structure des carboxylsulfamides	<b>31</b>
<b>21</b>	Complexe entre le benzène et des composés nitrés	<b>36</b>
<b>22</b>	Représentation de la surface d'énergie potentielle d'un processus d'échange de charge induite par la lumière	<b>40</b>
<b>23</b>	Energie de la transition dite par transfert de charge	<b>43</b>
<b>24</b>	Energie de la bande de transfert de charge et le potentiel d'ionisation du donneur	<b>43</b>

<b>25</b>	Différents mécanismes de transfert d'électron du donneur l'accepteur	<b>44</b>
<b>26</b>	Représentation de surface d'énergie potentielle de surface de la transition de transfert de charge et de sa fonction de $I_D$ et $E_A$	<b>48</b>
<b>27</b>	Les courbes d'énergie des systèmes AH...B indiquent l'origine des déplacements des bandes UV	<b>61</b>
<b>28</b>	Mécanisme de transfert donneur- accepteur	<b>66</b>
<b>29</b>	Structure de 2.5 dichloro 3.6- dicyano p-benzoquinone (DDQ)	<b>73</b>
<b>30</b>	Structure de tétracyanoéthylène (TCNE)	<b>74</b>
<b>31</b>	Structure chimique des carboxylsulfamides utilisées dans ce travail	<b>76</b>
<b>32</b>	Spectre IR du composé D2	<b>80</b>
<b>33</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé D2	<b>81</b>
<b>34</b>	Spectre RMN <sup>13</sup> C du composé D2	<b>81</b>
<b>35</b>	Spectres d'absorption du composé 1 ( $4 \times 10^{-4}$ M) dans le chloroforme en présence de concentrations progressives de DDQ	<b>83</b>
<b>36</b>	Spectres d'absorption du composé 1 ( $4 \times 10^{-4}$ M) dans le chloroforme en présence de concentrations progressives de TCNE	<b>83</b>
<b>37</b>	Mécanisme de transfert de charge	<b>86</b>
<b>38</b>	Représentation $E_{TC}$ en fonction de $I_D$ de donneur avec DDQ dans le chloroforme	<b>88</b>
<b>39</b>	Représentation $E_{TC}$ en fonction de $I_D$ de donneur avec TCNE dans le chloroforme	<b>88</b>
<b>40</b>	Tracé du rapport molaire pour la réaction de transfert de charge dans le chloroforme entre DDQ comme accepteur et (A) D1, (B) et D2 (C) D3 comme donneurs	<b>89</b>
<b>41</b>	Tracé du rapport molaire pour la réaction de transfert de charge dans le chloroforme entre TCNE comme accepteur et (A) D1, (B) et D2 (C) D3 comme donneurs	<b>89</b>

<b>42</b>	Tracé de Benesi Hildebrand pour complexe D1-TCNE dans le chloroforme à 20°C	<b>91</b>
<b>43</b>	Dépendances de Van't Hoff des complexes de DDQ avec D1(A), D2(B), D3(C) en milieu de chloroforme	<b>94</b>
<b>44</b>	Effet de la polarité des solvants sur la stabilité des complexes de TC avec DDQ à 20°C	<b>98</b>
<b>45</b>	Effet de la polarité des solvants sur la stabilité des complexes de TC avec TCNE à 20°C	<b>98</b>
<b>46</b>	Spectres IR des donneurs libres (D1, D2 et D3)	<b>104</b>
<b>47</b>	Spectres IR du DDQ libre et de ses complexes (D1-DDQ, D2-DDQ et D3-DDQ)	<b>104</b>
<b>48</b>	Spectres IR du TCNE libre, et de ses complexes (D1-TCNE, D2-TCNE et D3-TCNE)	<b>105</b>

## **SOMMAIRE**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
-----------------------------------	-----------

### **PREMIERE PARTIE**

#### **Rappels Bibliographiques**

#### **CHAPITRE. I**

##### **Les sulfamides et les carboxylsulfamides**

I.1. Les sulfamides.....	04
I.1.1. Aperçu bibliographique sur la synthèse des sulfamides.....	12
I.1.1.1. A partir d' $\alpha$ -aminoester.....	12
I.1.1.2. A partir de 3,5-trifluorométhyle amine.....	12
I.1.1.3. A partir de l'isocyanate de chlorosulfonyle.....	13
I.1.1.4. A partir d'amine.....	14
I.1.1.5. A partir d'oxazolidinone N-substituée.....	15
I.1.2. Réactivité des sulfamides.....	15
I.1.2.1. Accès aux composés acylés.....	15
I.1.2.2. Accès aux bis-aziridines.....	16
I.1.2.3. Accès aux sulfahydantoinis.....	16
I.2. Les carboxylsulfamides.....	17
I.2.1. Synthèse des carboxylsulfamides.....	17
I.2.1.1. Aménagement bifonctionnel de l'ICS.....	17
I.2.1.1.1. À partir d'un $\alpha$ -hydroxyester.....	19
I.2.1.1.2. À partir d'un halogénoalcool.....	20
I.2.1.1.3. Sulfamoylation par les acides amines .....	20
I.2.1.1.4. Accès aux sulfamides dérivés d'amine primaires et secondaires.....	20
I.2.1.1.5. Accès aux analogues des 5'-O-sulfamoyluridines.....	21
I.2.1.1.6. Réaction avec le glucose.....	22
I.2.1.2. Par l'action de chlorure de thionyl ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) sur l'oxazolidinone.....	22



I.2.1.3. Réaction de réouverture de l'hétérocycle oxazolidinone.....	23
I.2.2. Réactivité des carboxylsulfamides.....	23
I.2.2.1. Synthèse des cyclosulfamides à partir des carboxylsulfamides.....	23
I.2.2.2. A partir des éthoxycarboxyl sulfamides.....	24
I.2.2.3. A partir de carbamate de chlorosulfonyle et glycine disubstituée.....	25
I.2.2.4. Synthèse des oxazolidinones.....	25
I.2.2.5. Synthèse à partir du méthyl (carboxylsulfamoyl) triéthylammonium.....	26
I.2.2.6. Synthèse des pyrrolidinyl sulfamides.....	27
I.2.2.7. Synthèse du cyclosulfamide à partir de méthyl (carboxylsulfamoyl) pyridinium ....	27
I.2.2.8. Réactivité du N-tert-butoxycarbonylsulfamide sur l'acétylthiopyrrodine.....	28
I.2.2.9. Synthèse des chloroéthylnitrososulfamides.....	28
I.2.2.10. Réaction N-Glycosylation.....	29
I.2.3. Activité biologique .....	29

## **CHAPITRE. II**

### **Les complexes de transfert de charge**

II.1. Les complexes de transfert de charge (CTC).....	32
II.1.1. Introduction.....	32
II.1.2. Développement historique de la théorie de transfert de charge.....	34
II.1.3. Représentation théorique des complexes par transfert de charge.....	40
II.1.4. Approches théoriques modernes de transfert de charge .....	45
II.1.5. Critique et théories alternatives de transfert de charge.....	53
II.1.6. La théorie de Mulliken: théorie donneur-accepteur ou de transfert de charge.....	56
II.1.7. Propriétés des complexes moléculaires.....	58
II.1.8. Classification générale des interactions moléculaires.....	64
II.1.8.1. Les interactions entre les molécules dans leur état électronique fondamental.....	64
II.1.9.2. Les interactions entre les molécules dans leurs états électroniques excités.....	65
II.1.9. Associations donneur- accepteur et retour à l'état non-excité.....	66
II.1.10. Les différents types des liaisons et des forces des complexes de transfert de charge...	66
II.1.11. Applications des complexes moléculaires.....	67
II.1.11.1. Semi conductivité.....	68

II.1.11.2. Applications analytiques.....	68
II.1.11.3. Applications en synthèse.....	68
II.1.12.4. Application en biologie.....	69
II.1.12. Détection de la formation d'un complexe de transfert de charge.....	69
II.1.12.1. Détection de transfert de charge en solution.....	69
II.1.12.1.1. Spectroscopie UV-Visible.....	69
II.1.12.1.2. Fluorescence.....	70
II.1.12.2. Détection de complexe de transfert de charge à l'état solide.....	70
II.1.12.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR).....	70
II.1.12.2.2. RMN.....	70
II.2. Les accepteurs- $\pi$ .....	71
II.2.1. Structure et propriétés des réactifs utilisés.....	71
II.2.1.1. Le 1,4 benzoquinone.....	71
II.2.1.2. Le 2,5 dichloro 3,6 dicyano p-benzoquinone (DDQ).....	72
II.2.1.2.1. Synthèse du 2,5 dichloro 3,6 dicyano p-benzoquinone (DDQ).....	72
II.2.1.2.2. Propriétés physiques.....	73
II.2.1.2.3. Propriétés chimiques .....	74
II.2.1.3. Le tétracyanoéthylène (TCNE).....	74

## **DEUXIEME PARTIE**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

#### **CHAPITRE. III**

##### **Résultats et Discussion**

III.1. Synthèses et caractérisation.....	76
III.1.1. Synthèse des N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides.....	76
III.1.2. Caractéristiques physico-chimiques des N-aryl-N'isopropylloxylsulfamides.....	78
III.1.3. Caractéristiques spectroscopiques.....	78
III.2. Etude en solution des complexes de TC.....	82
III.2.1. Détection de la formation des CTC en solution.....	82
III.2.1.1. Visualisation de la complexation en solution.....	82

III.2.1.2. Energie de transition $E_{TC}$ .....	84
III.2.1.3. Potentiels d'ionisation ( $I_D$ ).....	86
III.2.1.3. Détermination de la stœchiométrie des complexes de TC.....	89
III.2.1.4. Détermination des constantes de stabilité des complexes.....	90
III.2.1.5. Détermination des paramètres thermodynamiques des complexes de TC.....	94
III.2.1.6. Effets de la nature du solvant sur la formation des complexes .....	97
III.2.1.7. Calcul du rapport des coefficients des états fondamentaux non liés et excités..	99
III.2.1.8. Détermination de la force de l'oscillateur ( $f$ ) et le moment de transition ( $\mu$ )..	100
III.3. Les complexes de TC à l'état solide .....	101
III.3.1. Synthèse des complexes de TC.....	101
III.3.2. Caractérisation spectrales et physico-chimiques des complexes de TC.....	102
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>106</b>

## **TROISIEME PARTIE**

### **PROTOCOLES EXPERIMENTAUX**

#### **CHAPITRE. IV**

##### **Protocoles Expérimentaux**

IV.1. Conditions Générales.....	108
IV.2. Mode opératoire général.....	109
IV.2.1. Préparation des N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides.....	109
IV.3. Elude en solution des complexes de TC.....	111
IV.3.1. Mesure des longueurs d'ondes ( $\lambda$ max).....	111
IV.3.1.1. Préparation des solutions mères des complexes de TC.....	111
IV.3.1.2. Détermination de la stœchiométrie des complexes de TC.....	112
IV.3.1.3. Détermination des constantes de stabilité des CTC (K).....	112
IV.3.1.4. Effets des solvants.....	113
IV.4. Complexation à l'état solide.....	114
IV.4.1. Préparation des complexes de TC de DDQ.....	114
IV.4.2. Préparation des complexes de TC de TCNE.....	115

#### **Annexe**

# Introduction générale

## **Introduction Générale**

Le phénomène de transfert de charge a été introduit initialement par Mulliken<sup>1</sup> qui a mis à travers sa théorie bien connue l'échange de charge entre les orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur.

L'étude des complexes de transfert de charge provenant à l'origine des faibles interactions entre un donneur et un accepteur d'électrons dans les équilibres biologiques ou dans des interactions intramoléculaires dans certains composés constitue un thème de recherche qui a attiré l'attention de nombreux chercheurs ces dernières décennies.

La complexation par transfert de charge est d'une grande importance dans l'interprétation des mécanismes réactionnels comportant des réactions d'addition, de substitution et de condensation. Elle est utilisée dans les systèmes biologiques notamment dans la catalyse enzymatique, les phénomènes mettant en jeu les liaisons médicaments- récepteur et dans les évaluations quantitatives des principes actifs dans les formulations pharmaceutiques.

Le transfert de charge est également impliqué dans les composés semi-conducteurs organiques et photo-catalyseurs.

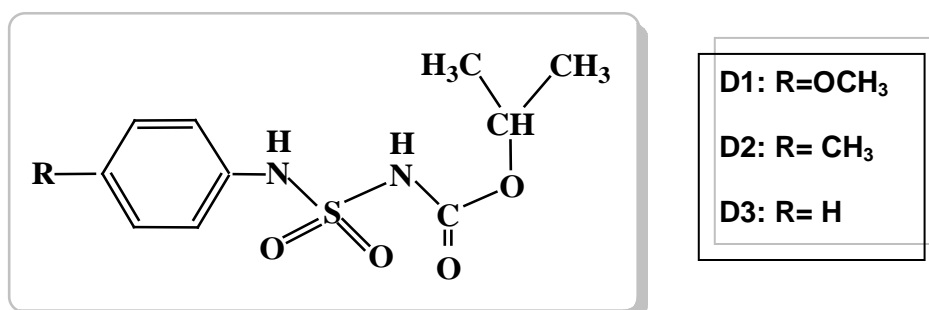
Par ailleurs, il est important de signaler l'usage progressif ces dernières années de donneurs dont les molécules contiennent dans leurs structures des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène.

Les carboxylsulfamides sont des composés contenant dans leurs structures moléculaires le sulfamoyl comme pharmacophore. Ils ont été principalement utilisés en tant qu'intermédiaires de synthèse importants dans la génération des sulfamides asymétriques et sulfahydantoïnes, et étudiés comme acyle-CoA: inhibiteurs de l'acétyl transférase de cholestérol (ACAT). Par ailleurs ils présentent une large gamme d'activité inhibitrice contre plusieurs isoformes de l'anhydrase carbonique.

---

<sup>1</sup>Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 600.

Le but du présent travail est de mener une étude spectrophotométrique UV-Visible et thermodynamique de la **complexation d'une série de trois N-aryl-N'-isopropoxycarbonylsulfamides D1-D3 (Fig.1) avec le TCNE et le DDQ en tant qu'accepteurs, suivant deux procédures:** dans la phase liquide et à l'état solide.



**Figure.1:** N-aryl-N'-isopropoxycarbonylsulfamides étudiés dans ce travail.

Les mesures spectrophotométriques ont été menées pour effectuer la visualisation de l'interaction, la stœchiométrie, la détermination des constantes de stabilité et les grandeurs thermodynamiques de la réaction ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ ).

Pour étudier l'influence de la constante diélectrique sur l'interaction donneur-accepteur, les constantes de stabilité ont été évaluées dans quatre solvants différents (**chloroforme, méthanol, éthanol et acétone**).

La force de l'interaction mise en jeu a été estimée moyennant la détermination de la force de l'oscillateur ( $f$ ), le moment dipolaire de transition ( $\mu_{EN}$ ) et le potentiel d'ionisation ( $I_D$ ).

Les complexes de transfert de charge à l'état solide ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie IR-TF.

### **La thèse est divisée en trois parties:**

La première partie comprend l'étude bibliographique et comporte deux chapitres:

Le premier chapitre constitue un aperçu général sur les sulfamides et les carboxylsulfamides, sur les méthodes de leur synthèse, réactivité et l'activité biologique.

Le deuxième chapitre commence par des aperçus sur l'historique de développement, le concept et sur la théorie des complexes de transfert de charge. Par la suite, des généralités sont présentées sur les propriétés, les diverses applications et la détection des complexes de transfert de charge. Les propriétés essentielles des accepteurs utilisés dans ce travail ont été portées à la fin du chapitre.

La deuxième partie représentée par le contenu du chapitre III et est consacrée principalement aux résultats et discussion.

Elle est commencée par la synthèse d'une série de N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides (D1, D2, et D3) issus d'amines aromatiques primaires, en faisant appel à un aménagement fonctionnel de deux étapes (carbamylation, sulfamylation) à partir de l'isocyanate de chlorosulfonyle **ClSO<sub>2</sub>NCO (ICS)**.

Les composés ainsi synthétisés ont été caractérisés par les techniques usuelles: infrarouge, RMN H<sup>1</sup>, RMN C<sup>13</sup>.

L'interaction de chaque composé de la série des N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides avec deux accepteurs DDQ et TCNE a été étudiée en solution dans quatre solvants et à l'état solide.

L'étude en solution a été menée moyennant la spectrophotométrie UV-Visible. Après visualisation, les résultats ont été discutés à la base des déterminations des différentes grandeurs thermodynamiques et propriétés spectroscopiques.

Les complexes solides ont été synthétisés et caractérisés par infrarouge à transformées de fourrier.

L'essentiel des résultats a été finalement, mis en lumière dans la conclusion générale.

La troisième partie rassemble les différents protocoles expérimentaux suivis au cours de ce travail.

En annexe est porté l'article publié dans Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.

# PREMIERE PARTIE

## Rappels Bibliographiques



# Chapitre I

## Les sulfamides et les carboxylsulfamides

## Chapitre. I

### Les sulfamides et les carboxylsulfamides

Les maladies infectieuses graves, comme la pneumonie, la méningite, la tuberculose, le paludisme, le SIDA, les infections nosocomiales, etc. dues à diverses bactéries pathogènes tuent chaque année des millions de personnes à travers le monde, ainsi un énorme budget est dépensé dans la prise en charge des patients infectés.

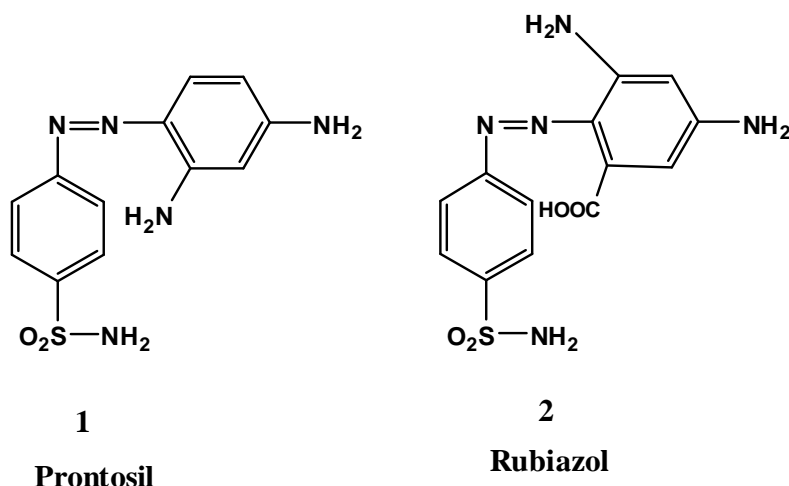
Beaucoup de succès cliniques décrits dans ce domaine ont permis de lutter contre ces maladies infectieuses grâce aux antibiotiques. Malheureusement, la résistance croissante des bactéries pathogènes aux agents antibactériens notamment les -Gram positif-, présente un problème majeur pour les patients, l'industrie pharmaceutique et la recherches scientifique.

Un grand intérêt est donné à l'investigation sur la préparation de nouvelles substances chimiques douées d'une activité antibactérienne et sur l'amélioration des indices thérapeutiques des antibiotiques déjà existants et des pharmaco modulations adéquates.

#### **I.1. Les sulfamides**

Les sulfamides constituent une classe importante de composés pharmacologiques et ont été depuis leur mise au point en 1935 les premiers médicaments antibactériens à large spectre. Dans leur mode d'action, ils empêchent la synthèse de l'acide folique, substance nécessaire au métabolisme des bactéries. Ainsi, ils diminuent la prolifération des bactéries mais ne les tuent pas.

L'allemand **Gerhard Domagk** fut récompensé par le prix Nobel pour la découverte, avec son équipe, de la première molécule qu'il nomma **Prontosil Rubrum**, et dont l'activité antibactérienne était due à son métabolite; le sulfanilamide. Par la suite, un autre médicament commercialisé porta le nom de **Rubiazol**.



**Figure.2:** Structures chimiques des premiers sulfamides synthétisés.

En raison de leurs propriétés pharmacologiques remarquables, les sulfamides ont attiré l'attention de chercheurs organiciens et des pharmacologues ce qui justifie la synthèse de 6000 nouveaux composés de ce type et évidemment seule une vingtaine seulement a été retenue pour l'application pharmacologique.

Cependant, la survenue de résistances et de nombreux effets indésirables ont largement contribué à la réduction de leur utilisation.

Le regain d'intérêt pour les sulfamides n'est suscité qu'avec l'apparition du sida et en raison de leur efficacité remarquable la prévention des infections à *Pneumocystis carinii* lorsqu'ils sont utilisés en association.

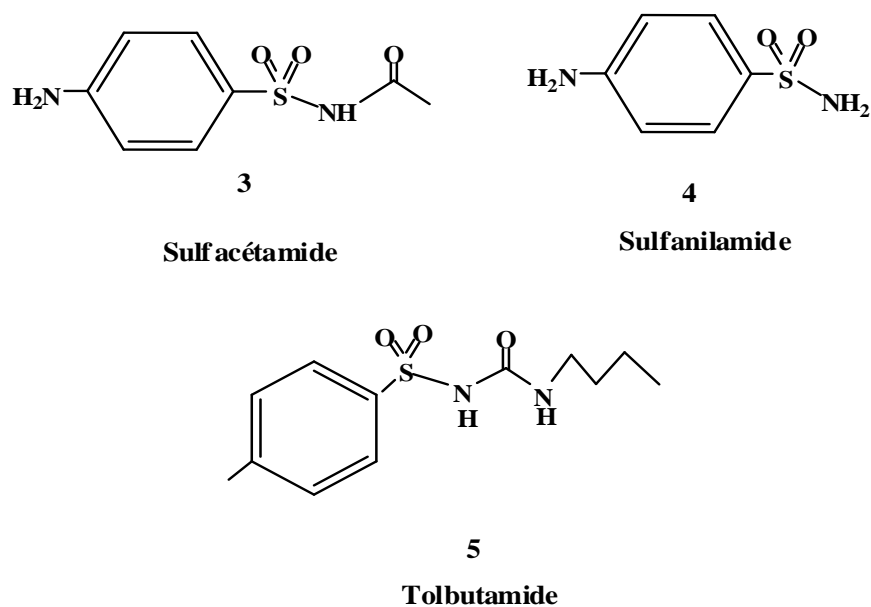
Dans cette relance et en raison de l'importance des sulfamides sur le plan pharmacologique, beaucoup de travaux ont été consacrés à la recherche de nouveaux composés contenant le motif sulfone ( $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) qui est le pivot de l'activité antibactérienne des sulfamides. Différents groupements ou /et hétérocycles à 5 ou 6 chaînons ont été insérés dans la formule des sulfamides. Cette stratégie a permis d'élaborer des nouvelles molécules ayant des activités biologiques intéressantes<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>**a)** Hanson, P. R.; Prost, D. A.; Robinson, R. E.; Yau, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4761.

**b)** Winum, J. Y.; Scozzaffona, A.; Montero, J. L.; Supuran, C.T. *Med. Res.* **2006**, 26, 747.

En changeant la nature des groupements **R** substitués dans le motif de départ (**R**<sub>1</sub>-SO<sub>2</sub>-N-**R**<sub>2</sub>**R**<sub>3</sub>) plusieurs composés ont été synthétisés:

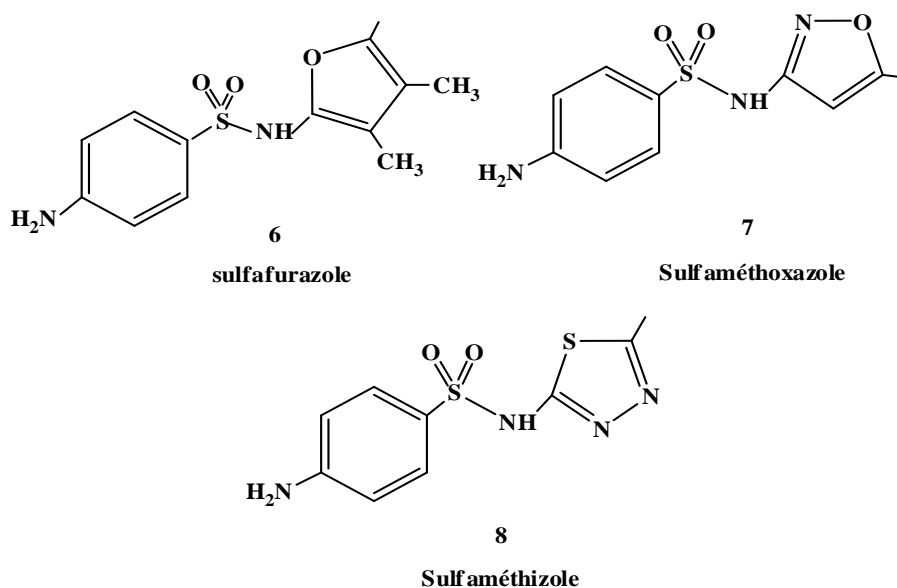
a) Sulfamides linéaires



**Figure.3:** Structures chimiques des sulfamides linéaires utilisés en clinique.

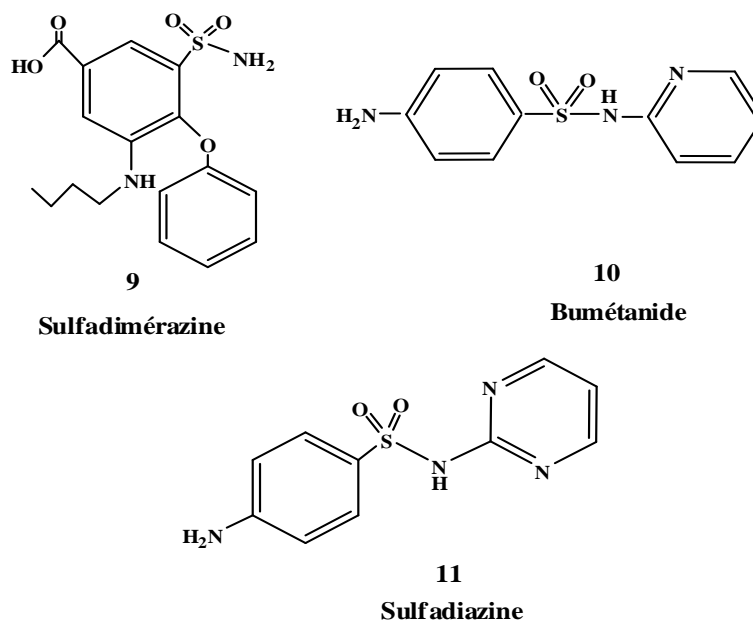
b) Sulfamides liée à des hétérocycles

1. A 5 chaînons



**Figure.4:** Structures chimiques des sulfamides cycliques à 5 chaînons utilisés en clinique.

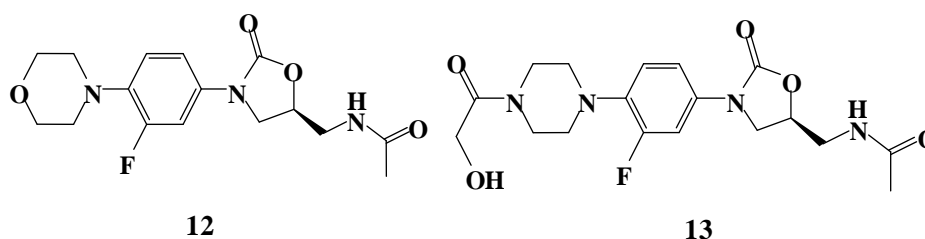
## 2. A 6 chaînons



**Figure.5:** Structures chimiques des sulfamides cycliques à 6 chaînons utilisés en clinique.

Les oxazolidin-2-ones présentent une classe très importante d'hétérocycle. C'est la seule nouvelle classe des agents antibactériens synthétiques qui a montré d'excellents résultats en bactériologie clinique au cours des 30 dernières années<sup>2</sup>. Elles sont décrites comme intermédiaires dans la synthèse d'inhibiteurs de la rénine, β-lactamines<sup>3</sup>.

Parmi les molécules qui possèdent un noyau oxazolidin-2-ones; on trouve le Linozolide (**12**) et le dérivé Eperzolide (**13**). Ces dérivés ont présenté de bons index thérapeutiques et chimiques.

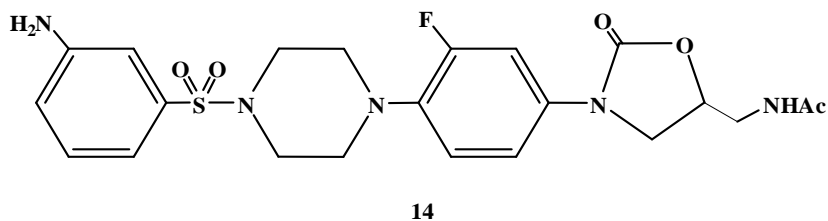


**Figure.6:** Structures chimiques de Linozolid et Eperzolid.

<sup>2</sup>Brickner, S. J.; Hutchinson, D. K.; Barbachyn, M. R.; Manninen, P. R.; Ulanowicz, D. A.; Garmon, S. A.; Grega, K. C.; Hendges, S. K.; Toops, D. S.; Ford, C. W.; Zurenko, G. Z. *J. Med. Chem.* **1996**, 39, 673.

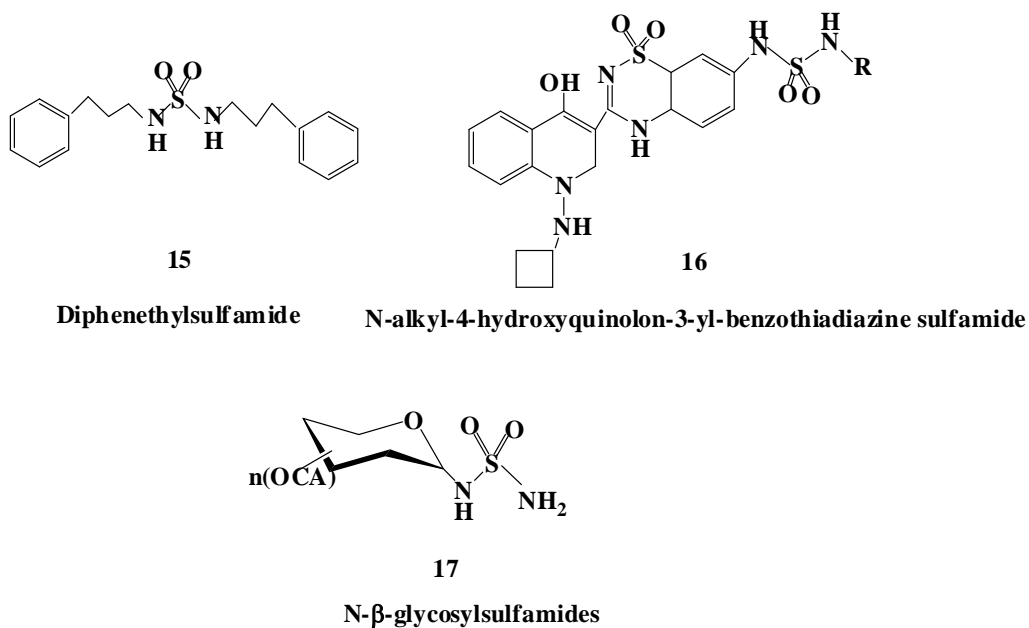
<sup>3</sup>Rabasseda, X.; Sorbera, L.; Castaner, J. *Drugs. Future.* **1999**, 24, 1057.

Des études récentes ont montré une excellente activité antibactérienne pour des oxazolidinones contenant le motif sulfonyle tel que YC-20 (Fig.7).



**Figure.7:** Structure chimique de YC-20.

D'autres modifications ont été également effectuées sur le motif  $R_1R_2-N-SO_2-N-R_3R_4$ , pour accéder à certains dérivés utilisés à l'industrie pharmaceutique comme sulfamides anticonvulsants et anxiolytiques (15)<sup>4</sup>, inhibiteurs de la polymérase de génotype1 virus de l'hépatite (VHC) (16)<sup>5</sup>, et inhibiteurs du cancer associés à l'anhydrase carbonique isoforme (17)<sup>6</sup> (Fig.8).



**Figure.8:** Structure des sulfamides utilisés en industrie pharmaceutique.

<sup>4</sup>Wasowskia, C.; Gavernet, L.; Barriosb, I. A.; Villalbab, M. L.; Pastoreb, V.; Samajab, G.; Enriqueb, A.; Bruno-Blanchb, L. E.; Mardera, M. *Biochem. Pharm.* **2012**, 83, 253.

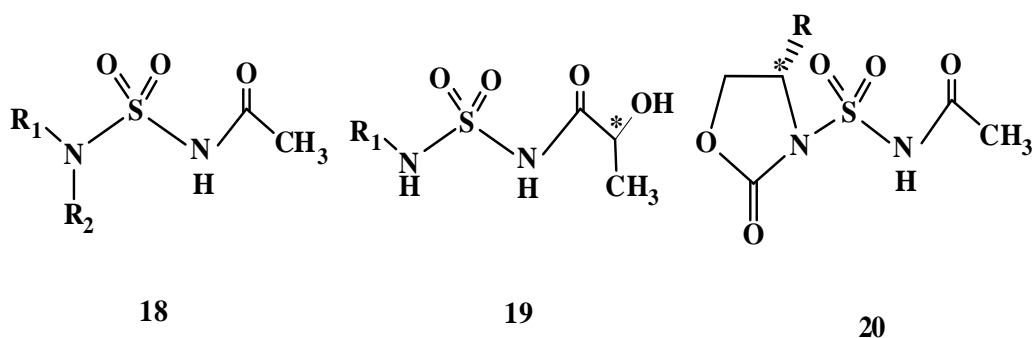
<sup>5</sup>Krueger, A. C.; Madigan, D. I.; Jiang, W. W.; Kati, W. M.; Lin, D.; Lin, Y. C.; Marig, J.; Masse, S.; Medaniel, K. F.; Middleton, T.; Mo, A.; Montgomery, D.; Pratt, J. K.; Rockway, T. W.; Zhang, R.; Kempf, D. J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 3367.

<sup>6</sup>Rodrigueza, O. M.; Marescab, A.; Temperaa, C. A.; Bravao, R. D.; Colinasa, P. A.; Supuran, C. T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, 21, 4447.

Par ailleurs sur le même motif d'autres modifications ont permis d'accéder à des nouveaux dérivés:

### a) Sulfamides acylés

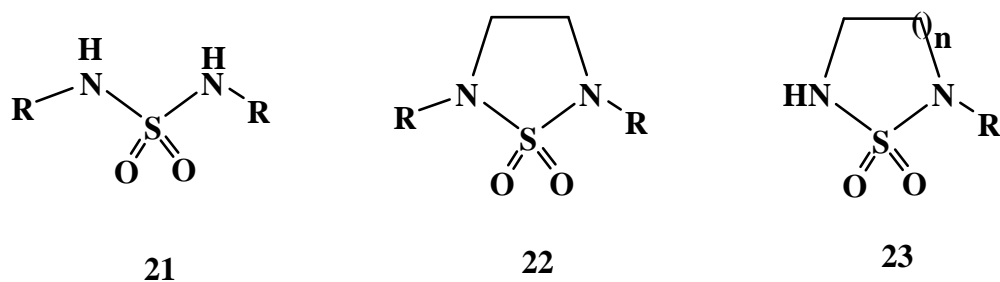
En faisant appel aux réactions de N-acylation, d'addition, de cyclisation, on a obtenu les sulfamides acylés<sup>7</sup>.



**Figure.9:** Structures chimiques des acylsulfamides synthétisés.

### b) Sulfamides cycliques

De même les chimistes organiciens se sont intéressés à la synthèse de nouveaux cyclosulfamides symétriques (**22**) et dissymétriques (**23**) à partir des sulfamides linéaires (**21**) dérivés d'amines primaires via une réaction de condensation par la dibromoéthane ou une réaction de cyclisation intramoléculaire selon la nature de radical **R** de l'amine (**Fig.10**).



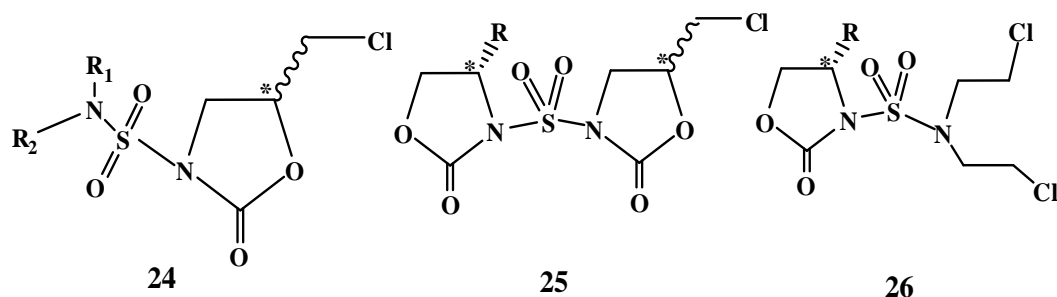
**R=(a)Bn,(b)Pr,(c)PhCHMe,(d)C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>,(e)ClEt,(f)BrPr.**

**Figure.10:** Structures de nouveaux sulfamides et cyclosulfamides.

<sup>7</sup> Radia, B.; Malika, B.; Sihem, H.; Zinelaabidine, Chereait.; Hadjira, B.; Nour-Eddine, A.; *J. Chem. Chem. Eng.* **2011**, 5, 1153.

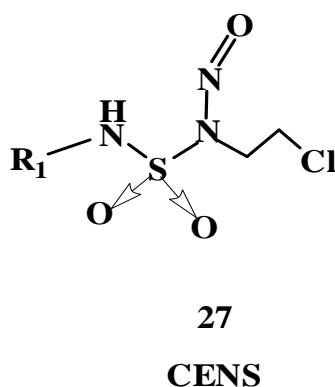
c) Sulfamoyloxazolidinones et les N-chloronitrososulfamides

Les sulfamoyloxazolidinones ont été introduits pour la première fois par Evens en 1980<sup>8</sup>. Ils sont largement utilisés en synthèse asymétrique. A noter que certains dérivés présentent une activité biologique remarquable *in vitro* et *in vivo*.



**Figure.11:** Structures chimiques des oxazolidinones synthétisés.

En synthèse organique, les N-sulfamoyloxazolidinones (**24**) sont également des composés intéressants constituant d'excellents intermédiaires réactionnels<sup>9</sup>, pouvant donner lieu à des réactions de trans-sulfamoylation par les amines secondaires<sup>10</sup>, et pour conduire à des N-chloronitrososulfamides (CENS) (**27**).



**Figure.12:** Structures chimiques des N-chloronitrososulfamides.

<sup>8</sup>Evans, D. A.; Ennis, M. D.; Mathre, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2127.

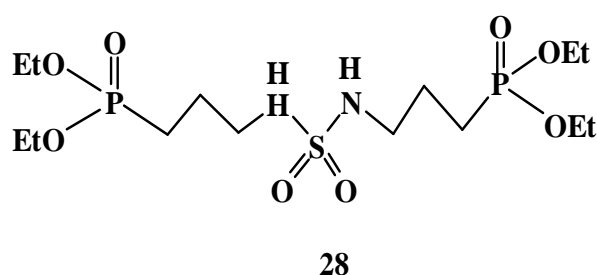
<sup>9</sup>Bosdogan, B.; Peter, C. A. *International journal of Antimicrobial Agents.* **2004**, 23, 119.

<sup>10</sup>Abdaoui, M.; Dewynter, G.; Montero, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5695.



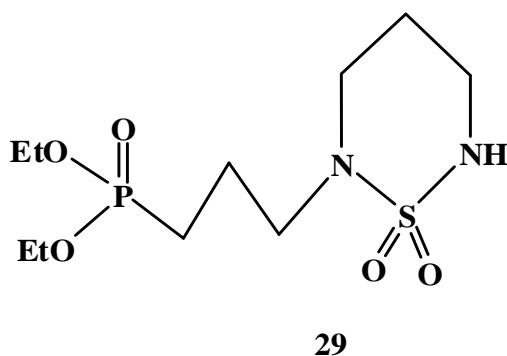
**d) Sulfamides avec motif phosphaté**

En raison de l'importance des composés contenant le motif phosphonate sur les plans biologique et chimique, les organiciens chimiques se sont intéressés de synthétiser des nouvelles molécules des sulfamides linéaires et cycliques contenant le motif phosphate. Ce motif est introduit dans les structures via la réaction de Michaelis-Arbuzov (cette réaction a été mise au point par Michaelis 1898<sup>11</sup> et a été explorée en détail par Arbuzov<sup>12</sup>), en utilisant le triéthylephosphite (réactif de base utilisé dans plusieurs transformations synthétiques et permet l'accès à des composés intéressants contenant le motif phosphoryle).



**Figure.13:** Structure chimique des bis-phosphonoalkyle sulfamides.

Les hétérocycles contenant le motif phosphate sont des molécules très importantes dans la chimie organique.



**Figure.14:** Structure chimique des phosphonoalkyle cyclosulfamides.

<sup>11</sup>Michaelis, A.; Kachane, R. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1898**, 31, 1048.

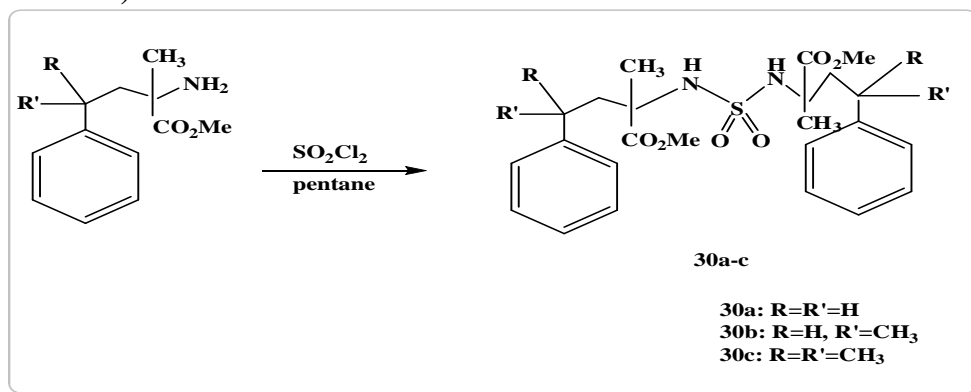
<sup>12</sup>Arbuzov, A. E. J. Russ. Phys. Chem. Soc. **1906**, 38, 687.

### I.1.1. Aperçu bibliographique sur la synthèse des sulfamides

Il existe plusieurs méthodes de préparation des sulfamides qui ont été décrites dans la littérature:

#### I.1.1.1. A partir d' $\alpha$ -aminoester

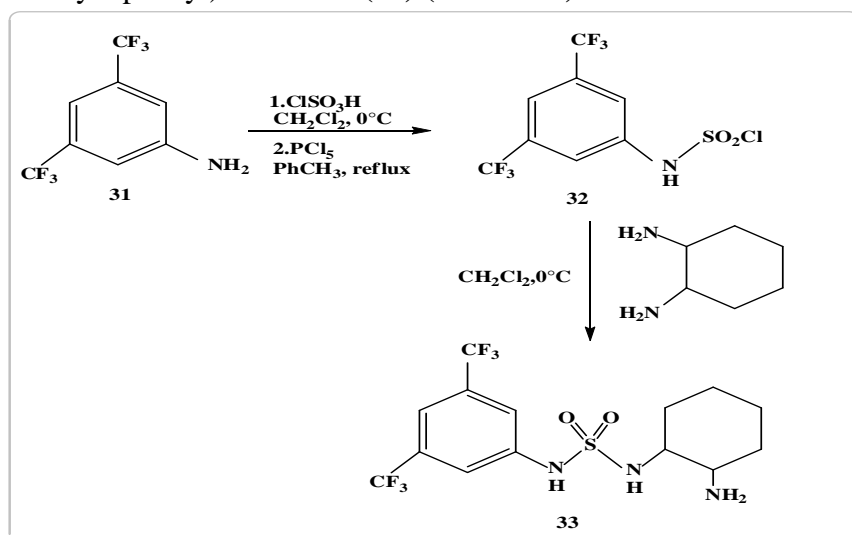
Danek *et al.*<sup>13</sup> Ont décrit la synthèse des sulfamides symétriques (**30a-c**) N, N'-disubstitués à partir d' $\alpha$ -aminoester aromatiques en présence de chlorure de sulfuryle dans le pentane (**Schéma.1**).



**Schéma.1:** Synthèse de sulfamide à partir d' $\alpha$ -aminoester.

#### I.1.1.2. A partir de 3,5-trifluorométhyle amine

Le traitement de 3,5-trifluorométhyle amine (**31**) par l'acide chlorosulfonique régénère le sel de sulfamate qui se transforme en présence de PCl<sub>5</sub> au chlorure de sulfamoyle (**32**). Ce dernier va réagir avec le 1,2-diamino-cyclohexane afin d'accéder au N-(2-aminocyclohexyl)-N'-(3,5-trifluorométhyle phenyl) sulfamide (**33**) (**Schéma.2**)<sup>14</sup>.



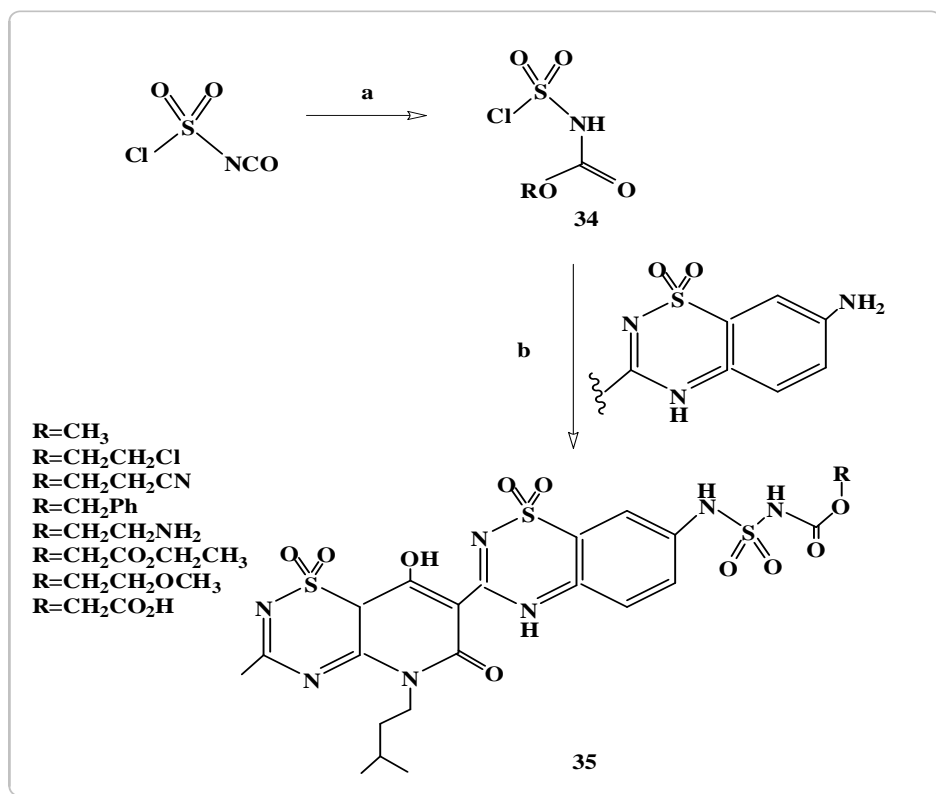
**Schéma.2:** Synthèse de N-(2-aminocyclohexyl)-N'-(3,5-trifluorométhyle phenyl) sulfamide.

<sup>13</sup>Danek, S. K.; Kelly, D. P. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2031.

<sup>14</sup>Tortoioli, S.; Bacchi, S.; Tortoreto, C.; Strachan, J. B.; Perboni, A. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 1878.

**I.1.1.3. A partir de l'isocyanate de chlorosulfonyle**

Les carbamate-sulfamides (**35**) ont une activité biochimique contre la polymérase du VHC génotype 1 et ont été synthétisées à partir de l'isocyanate de chlorosulfonyle. Le traitement de L'ICS par une grande gamme des alcools primaires conduit aux chlorures de sulfomyle (**34**) qui réagit avec l'aniline thiadiazine<sup>15</sup> afin de produire les carbamate-sulfamides (**35**) (Schéma.3)<sup>4</sup>.



(a) alcool primaire, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1h, 100% ; (b) aniline thiadiazine, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 22h, t.a.

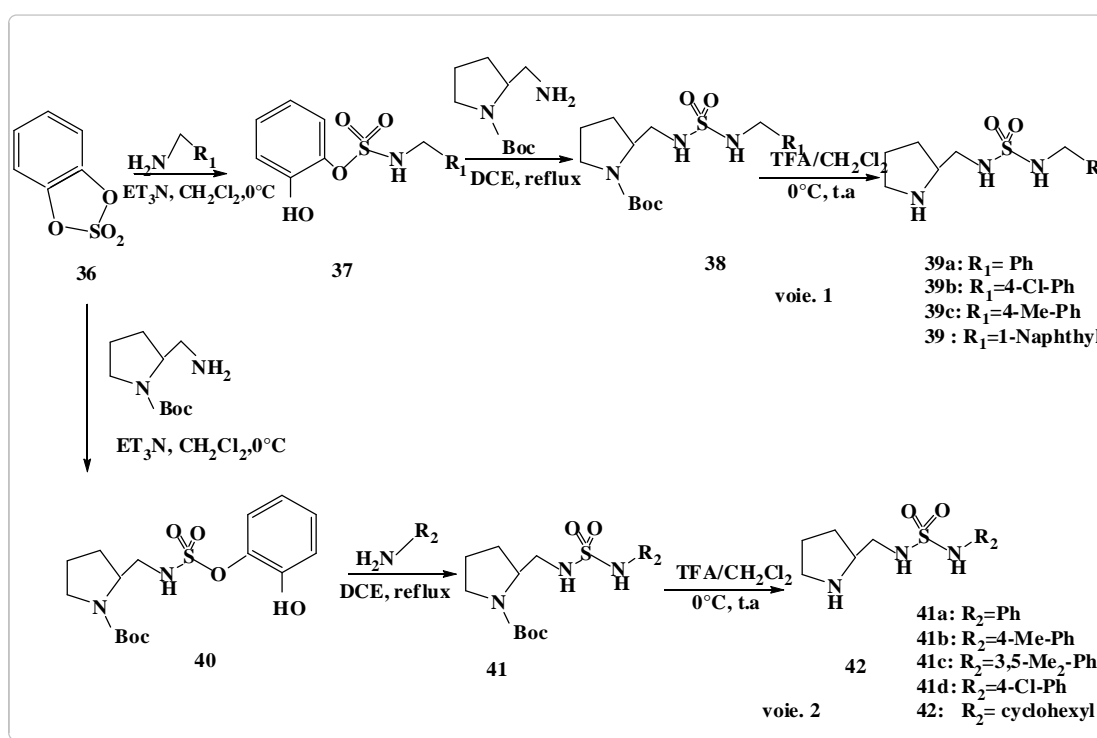
**Schéma.3:** Synthèse des analogues des carbamate sulfamides.

<sup>15</sup>Rockway, T. W.; Zhang, R.; Lin, D.; Betebenner, D. A.; McDaniel, K. F.; Beno, D.; Montgomery, D.; Jiang, W. W.; Masse, S.; Kati, W. M.; Middleten, T.; Molla, A.; Maring, C. J.; Kempf, D. *J. Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 16, 3833.

**I.1.1.4. A partir d'amine**

Chen *et al.*<sup>16</sup> Ont décrit la préparation des pyrrolidinyl sulfamides selon deux voies<sup>17,18</sup>: dans la première voie, la réaction de sulfate de catéchol (**36**) avec une amine en présence de la triéthylamine donne le produit (**37**).

La condensation de ce dernier avec le 2-aminométhyle -1-N-Boc-pyrrolidine<sup>19</sup> à reflux dans le DCE conduit au sulfamide disubstitué (**38**). La déprotection de groupement Boc se fait par la trifluoroacide acétique (TFA) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> afin de produire les pyrrolidinyl sulfamides (**39**) et (**40**). Tandis que les autres pyrrolidinyl-sulfamides (**41**) et (**42**) ont été synthétisées avec un mode opératoire légèrement modifié (voie.2) (Schéma.4).



**Schéma.4:** Synthèse des pyrrolidinyl sulfamides.

<sup>16</sup>Chen, J. R.; Fu, L.; Zou, Y. Q.; Chang, N. J.; Rong, J.; Xiao, W. *J. Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 5280

<sup>17</sup>a) Zhang, X. J.; Liu, S. P.; Li, X. M.; Chan, A. S. C. *Chem. Commun.* **2009**, 23, 833. b) Liu, S. P.; Zhang, X. J.; Lao, J. H.; Chan, A. S. C. *Arkivoc*, **2009**, 21, 268. c) Zhang, X. J.; Liu, S.; Lao, J. H.; Du, G. J.; Yan, M.; Chan, A. S. C. *Tetrahedron asymmetry*. **2009**, 20, 1451. d) Lao, J. H.; Zhang, X. J.; Wang, J. J.; Li, X. M.; Yan, M.; Luo, H. B. *Tetrahedron Asymmetry*, **2009**, 20, 2818.

<sup>18</sup>a) Dubois, G. E.; Stephenson, R. A. *J. Org. Chem.* **1980**, 15, 5371. b) DuBois, G. E. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5373.

<sup>19</sup>Dahlin, N.; Bogevig, A.; Adolfsson, H. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 1101.

**I.1.1.5. A partir d'oxazolidinone N-substitué**

La substitution du groupement oxazolidinone du composé (43) par le 3-(2-naphtyl) alaninate de méthyle chlorhydrate en présence de la triéthylamine permet l'accès aux sulfamides disubstitués (44) (Schéma.5)<sup>20</sup>.

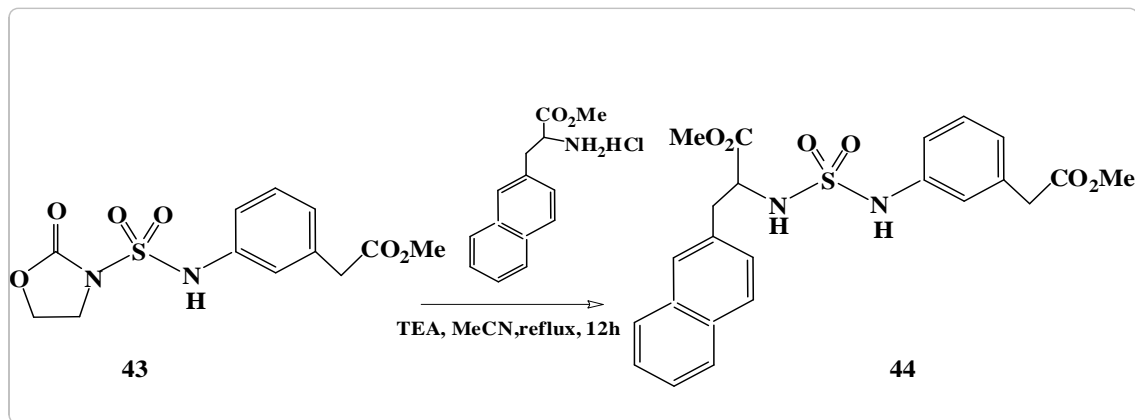


Schéma.5: Synthèse des sulfamides à partir d'oxazolidinone.

**I.1.2. Réactivité des sulfamides**

Les sulfamides sont des intermédiaires très importants dans la synthèse des hétérocycles ainsi que dans les réactions d'acylation.

**I.1.2.1. Accès aux composés acylés**

D. Liptrot *et al.*<sup>21</sup> Ont développé une nouvelle méthode qui utilise la micro-onde où le couplage du sulfamide (45) avec le bromobenzène en présence d'un catalyseur et le  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  pour donner les aryle acylsulfamides (46) (Schéma.6).

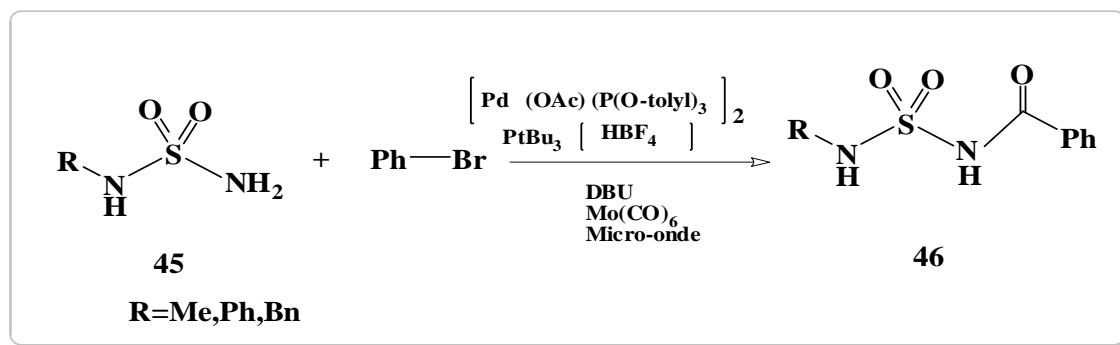


Schéma.6: Synthèse des acylsulfamides.

<sup>20</sup>Ducry, L.; Reinelt, S.; Seiler, P.; Diederich, F.; Bolin, D. R.; Campbell, R. M.; Olson, G. I. *Helvetica Chimica. Acta.* **1999**, 82, 2432.

<sup>21</sup>Liptrot, D.; Alcaraz, L.; Roberts, B. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5341.

**I.1.2.2. Accès aux bis-aziridines**

Le traitement des N, N'- bis (1-alkyl-2-chloroéthyl) sulfamides (**47**) en milieu basique ( $K_2CO_3$ ) dans des conditions douces conduit aux bis-aziridinylsulfonyl (**48**) (Schéma.7)<sup>22</sup>.

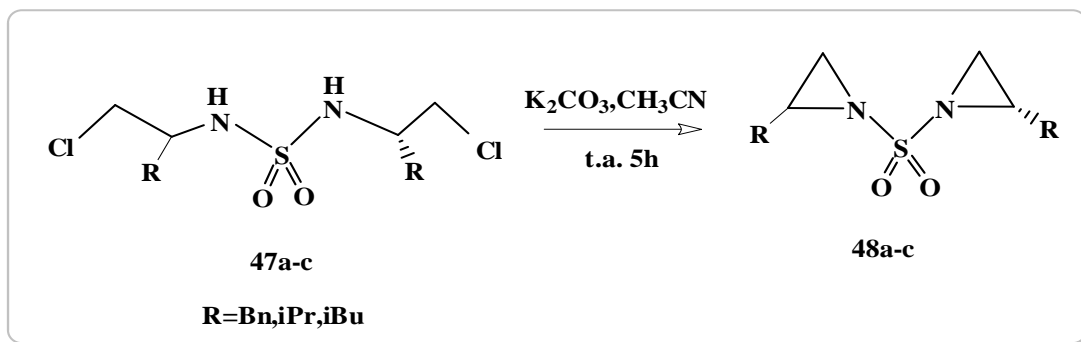


Schéma.7: Synthèse des 1,1'-sulfonyl bis-aziridines.

**I.1.2.3. Accès aux sulfahydantoin**

Les sulfahydantoin (**49a-d**) ont été synthétisés via la cyclisation intermoléculaire des N-alkyl-N'-arylsulfamides (**50a-d**) en présence de t-BuLi dans le THF à température ambiante (Schéma.8)<sup>23</sup>.

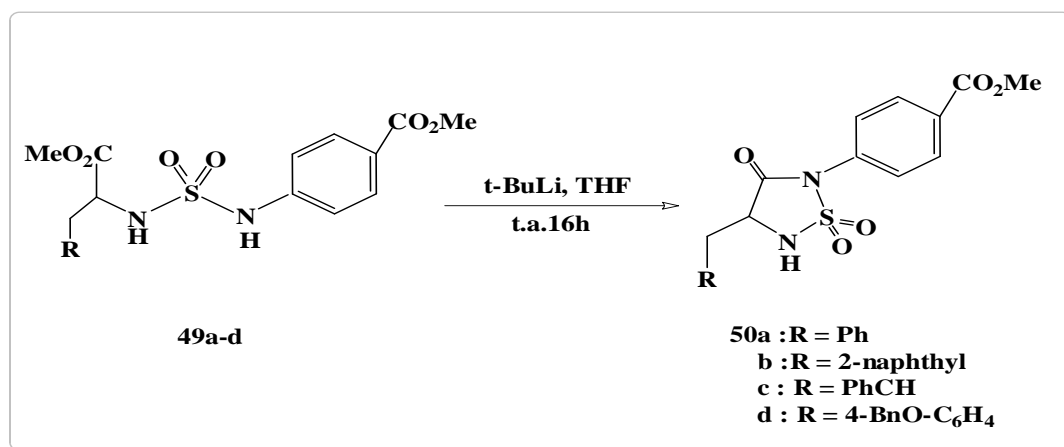


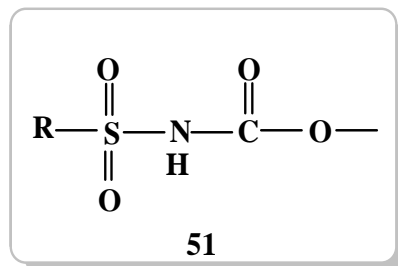
Schéma.8: Synthèse des sulfahydantoin.

<sup>22</sup>Khettache, N.; Bendjeddou, A.; Berredjem, M.; Regainia, Z.; Montero, V.; Menut, C.; Winum, J. Y.; Aouf, N. E. *Synth. Commun.* **2006**, 36, 2305.

<sup>23</sup>Ngu, K.; Weinstein, D. S.; Liu, W.; Langevine, C.; Combs, D. W.; Zhuang, S.; Chen, X.; Madsen, C. S.; Harper, T. W.; Ahmad, S.; Robl, J. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, 21, 4141.

## I.2. Les carboxylsulfamides

Les carboxylsulfamides de formule générale (**Fig.15**), entités chimiques portant le motif (**R-SO<sub>2</sub>-NH-COO-**), sont constituées essentiellement de deux hétéroatomes: l'oxygène et l'azote. Elle sreprésentent une classe importante des composés chimiques, et un rôle remarquable en synthèse des molécules spécifiques qui peuvent avoir des propriétés intéressantes sur le plan chimique<sup>24</sup>.



**Figure.15:** Structure chimique des carboxylsulfamides.

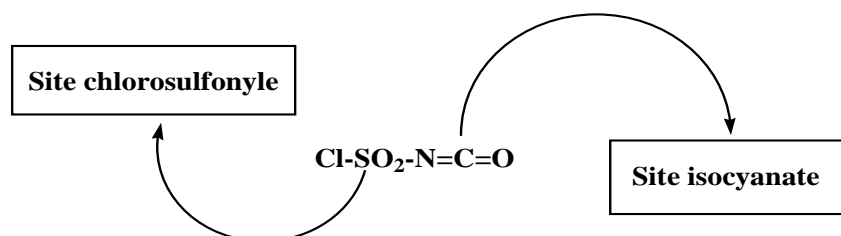
### I.2.1. Synthèse des carboxylsulfamides

L'accès aux carboxylsulfamides a été envisagé par différentes voies réactionnelles, dans la majorité des cas en se basant sur<sup>23</sup>:

- l'aménagement bifonctionnel de l'isocyanate de chlorosulfonyle.
- par l'action de chlorure de thionyl (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sur l'oxazolidinone.
- Réaction de réouverture de l'hétérocycle oxazolidinone.

#### I.2.1.1. Aménagement bifonctionnel de l'ICS

Dans le domaine de la préparation des composés contenant le motif sulfonyle (SO<sub>2</sub>), l'une des méthodes utilise un réactif puissant qui est l'isocyanate de chlorosulfonyle (ICS). Ce réactif permet l'insertion du motif sulfamoyle isostère du groupement carboxamide présent dans les biomolécules.

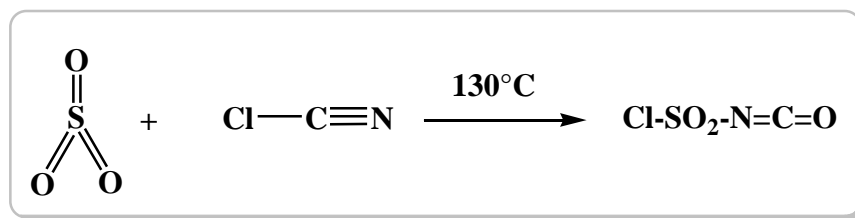


**Figure.16:** Structure chimique de l'isocyanate de chlorosulfonyle.

<sup>24</sup>Dewynter, G. F. Thèse de Doctorat Es-Sciences. Université Montpellier II Science Technique Septembre, 1984.

L'isocyanate de chlorosulfonyle (**ICS**), est un réactif très intéressant et utile dans de nombreuses réactions en synthèse organique, ce qui a entraîné le développement d'une chimie originale, autour de ce réactif. Plusieurs mises au point lui ont été consacrées, la dernière en date est un ouvrage de **Dhar (2003)**<sup>25</sup>. L'ICS a montré une réactivité très particulière, puisqu'il permet d'effectuer des réactions de cycloaddition, d'addition et de substitution nucléophile.

L'ICS s'avère être un composé indispensable pour intégrer le motif sulfamoyle au sein de nombreuses molécules à visées thérapeutiques et/ ou biologiques. Il fut préparé pour la première fois par **Graf** en 1952<sup>26,27</sup>. C'est un réactif commercial, qu'on peut aussi synthétiser dans le laboratoire à partir d'anhydride sulfurique (**trioxyde de soufre**) et de **chlorure de cyanogène**<sup>28,29</sup> (**Schéma.9**).



**Schéma.9:** Synthèse de l'isocyanate de chlorosulfonyle.

A cause de la grande réactivité de **l'ICS** (l'isocyanate de chlorosulfonyle), le choix du solvant de la réaction est plutôt limité. Les solvants de synthèse peuvent être le dichlorométhane, le chloroforme, l'éther, diéthylique, le benzène, l'acétonitrile et le toluène. Ce réactif doit être utilisé en milieu neutre et anhydre, il s'hydrolyse rapidement en contact de l'air, ce qui limite son utilisation.

L'isocyanate de chlorosulfonyle **ClSO<sub>2</sub>N=C=O** est un électrophile puissant, il possède deux sites électrophiles (le carbone du carbonyle et le soufre de chlorosulfonyle). La forte électronégativité du groupement chlorosulfonyle rend la liaison (**N=C**) plus polaire; elle réagit facilement avec les composés à liaisons multiples par des réactions de cycloaddition (**Fig.17**).

<sup>25</sup>Dhar, D. N. *Chlorosulfonylisocyanate*. Word Scientific. **2003**.

<sup>26</sup>Graf, R. A. *Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 172.

<sup>27</sup>Rasmussen, J. K.; Hassner, A. *Chem. Rev.* **1976**, 76, 389.

<sup>28</sup>Dhar, D. N.; Murthy, K. S. K. *Synth.* **1986**, 10, 437.

<sup>29</sup>Graf, R. *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1071.



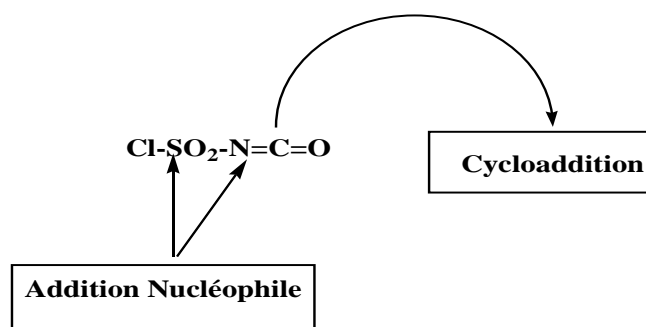


Figure.17: Aménagement bifonctionnel de l'ICS.

Il réagit d'abord sur le site isocyanate puis sur le site chlorosulfonyle pour permettre la préparation de carboxylsulfamides ou de carboxylsulfamates par la succession d'une addition sur un alcool et substitution sur une amine ou un autre alcool.

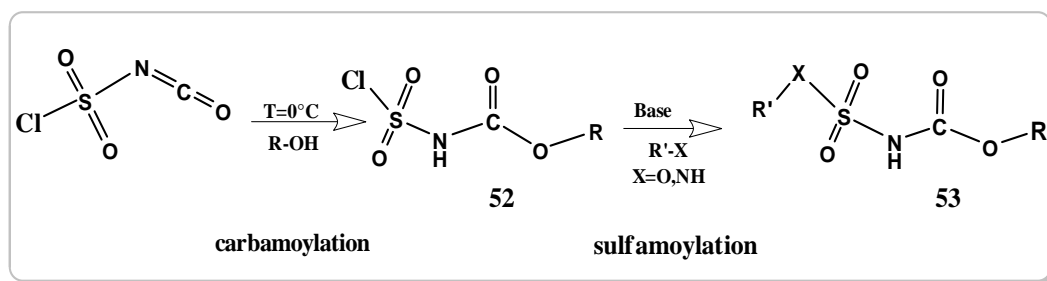
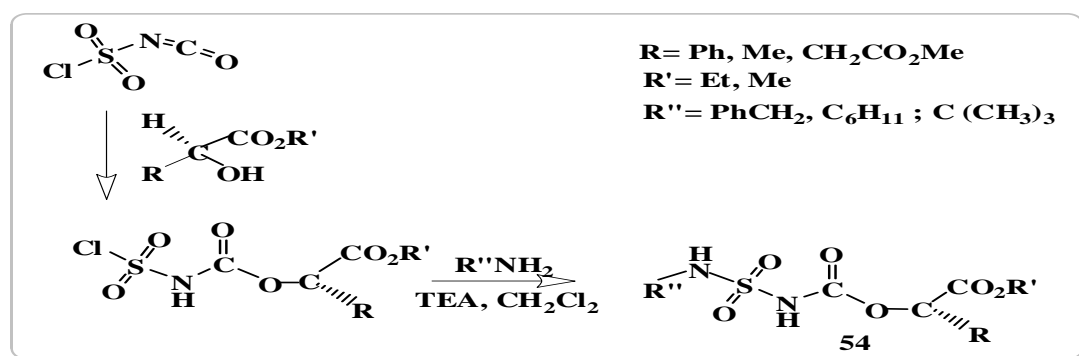


Schéma.10: Synthèse des carboxylsulfamides.

### I.2.1.1.1. A partir d'un $\alpha$ -hydroxyester

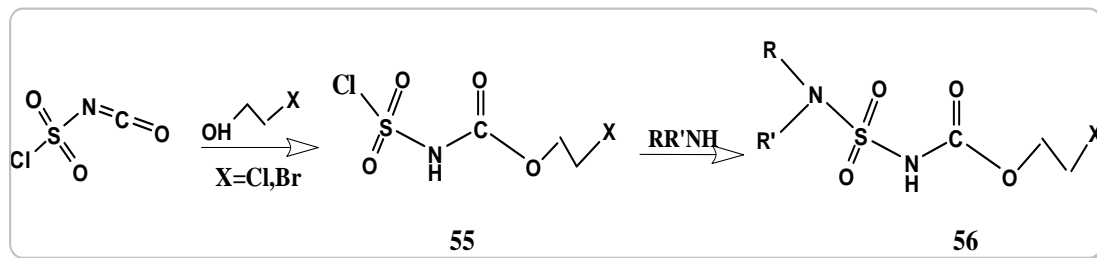
Les carboxylsulfamides (**54**) sont obtenus à partir de l'isocyanate de chlorosulfonyl d'amines primaires et d' $\alpha$ -hydroxyesters<sup>30</sup>.

Schéma.11: Synthèse des carboxylsulfamides à partir d'un  $\alpha$ -hydroxyester.

<sup>30</sup>Berredjem, M.; Regainia, Z.; Djahoudi, A.; Aouf, N. E.; Dewynter, G.; winum, J. Y.; montero, J. L. *synthèse et cyclisation de carboxylsulfamides dérivés d'amine et d' $\alpha$ -hydroxyesters. evaluation de l'activité bactériostatique*, 1999.

**I.2.1.1.2. À partir d'un halogénoalcool**

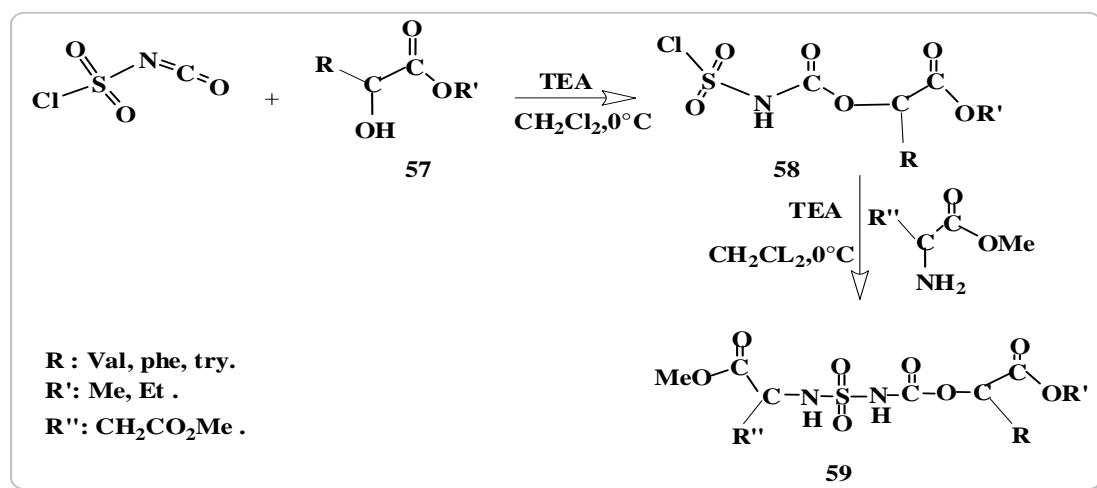
Les  $\beta$ -halogénoéthoxycarbonylsulfamides (**56**) sont obtenus par addition du halogénoalcool sur le site isocyanate suivie d'une substitution du chlore du chlorosulfonyle par des amides<sup>29</sup>.



**Schéma.12:** Synthèse des carboxylsulfamides à partir d'un halogénoalcool.

**I.2.1.1.3. Sulfamoylation par les acides amines**

Le carbamate de chlorosulfonyle (**58**) est obtenu par réaction du sulfamoylation par un acide aminé pour fournir le carboxylsulfamide (**59**)<sup>31</sup>.



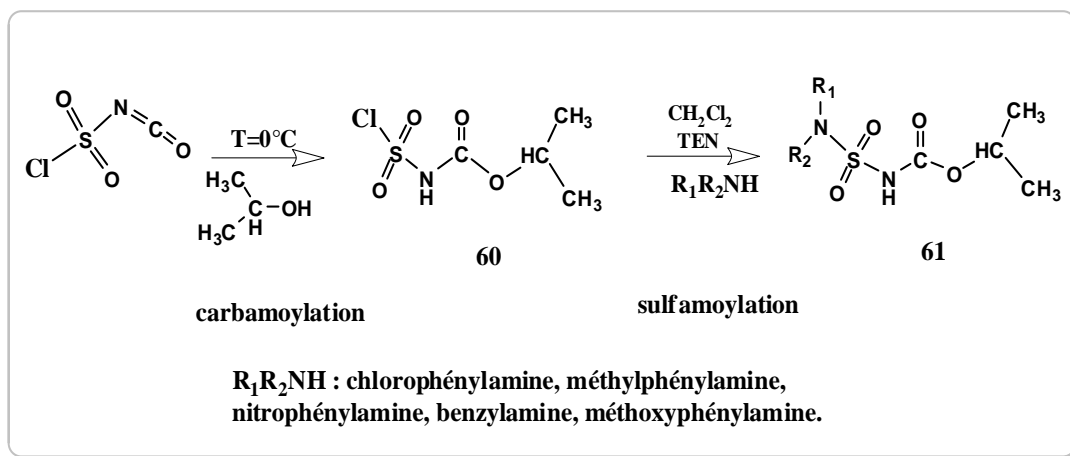
**Schéma.13:** Synthèse des carboxylsulfamides à partir d'une acide amine.

**I.2.1.1.4. Accès aux sulfamides dérivés d'amine primaires et secondaires**

Les carboxylsulfamides (**61**) sont obtenus par l'addition de l'isopropanol sur l'ICS suivie d'une sulfamoylation par des amines primaires ou secondaires<sup>32</sup>.

<sup>31</sup>Dewynter, G.; Abdaoui, M.; Loic, T.; Mentero, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 38, 8694..

<sup>32</sup>SID, A. Thèse de Magister. Université d'Annaba.

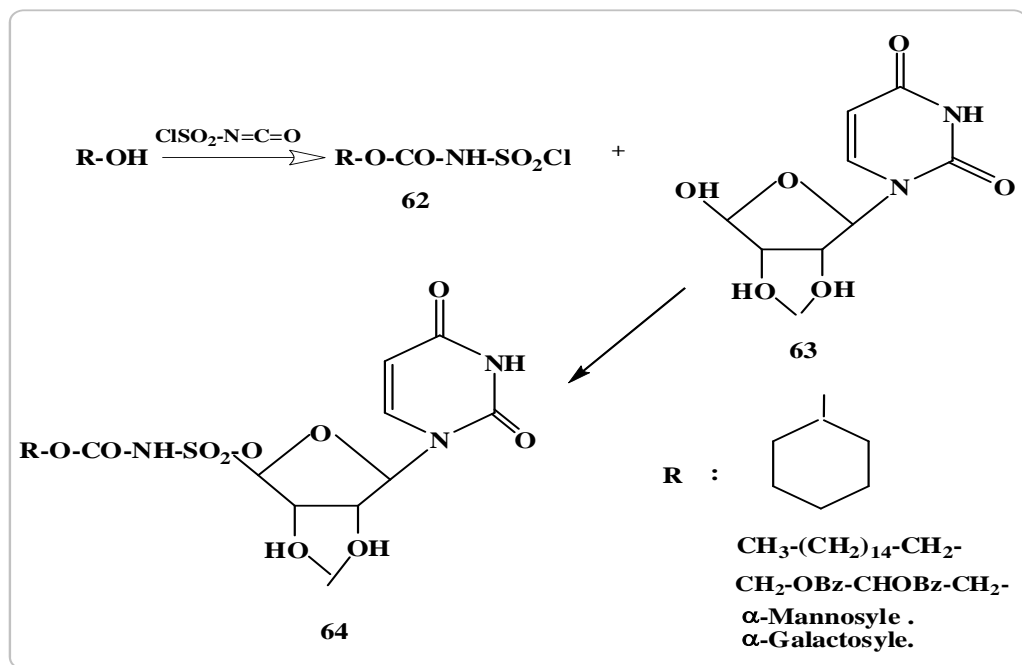


**Schéma.14:** Synthèse des carboxylsulfamides à partir d'amine primaires et secondaires.

#### I.2.1.1.5. Accès aux analogues des 5'-O-sulfamoyluridine

José-Fiandor et coll<sup>33,34</sup>, ont décrit les analogues sulfamoylés de l'uridine glucose 5'-diphosphate UDPG3 dont le groupement phosphate a été remplacé par un groupe isostère O-CO-NH-SO<sub>2</sub>-O.

Les 5'-O-sulfamoyluridine sont préparés par réaction de divers alcools sur l'isocyanate de chlorosulfonyl; le produit intermédiaire instable réagit avec la 2'3'-O-isopropylidène uridine pour conduire au dérivé (64) (Schéma.15).



**Schéma.15:** Accès aux analogues des 5'-O-sulfamoyluridines.

<sup>33</sup> Aouf, N.; Dewynter, Montero, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6545.

<sup>34</sup> Fiandor, J.; Loper, M. T. G.; De las heras, F. G.; Mendercastrollon, P. P.; Fernander, C. J.; Perez, S.; Villas, P.; Perez, C.; Gancedo, A. G. *Nucléosides Nucléotides.* **1989**, 8, 257.

**I.2.1.1.6. Réaction avec le glucose**

L'acide de l'ICS sur le glucose modifié (**65**) conduit au dérivé chlorosulfonyl carbamate (**66**)<sup>35</sup> (Schéma.16).

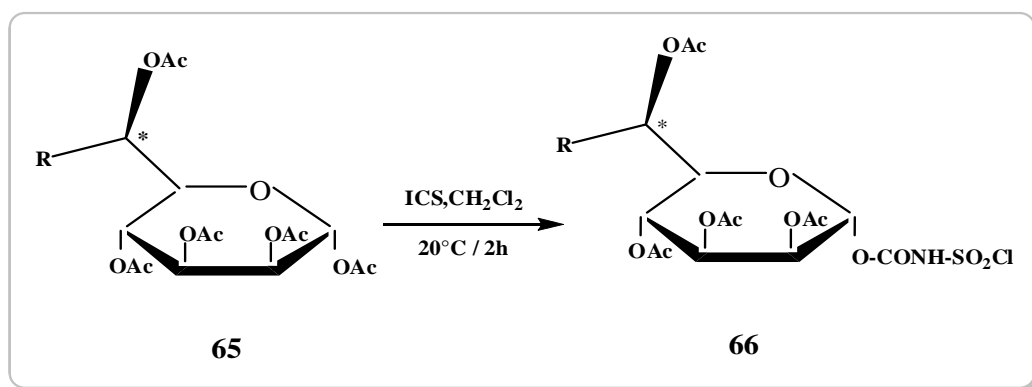


Schéma.16: Synthèse des carboxylsulfamides par la réaction avec le glucose.

**I.2.1.2. Par l'action de chlorure de thionyl(SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sur l'oxazolidinone**

L'action de chlorure de thionyl (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sur l'oxazolidinone, peut donner un composé chlorosulfonylé (**67**)<sup>36</sup>; intermédiaire très réactif. Par la suite l'accès au sulfamide correspondant (**68**) est réalisé par sulfamoylation à l'aide des amines correspondantes (Schéma.17).

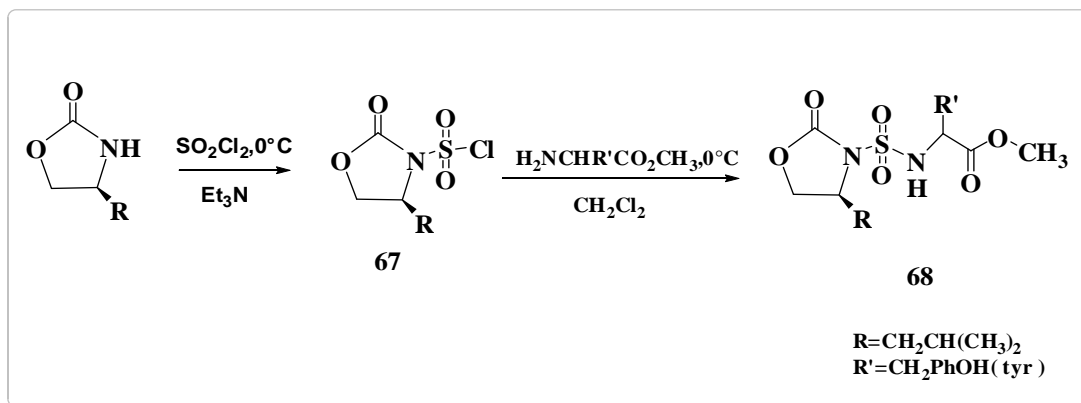


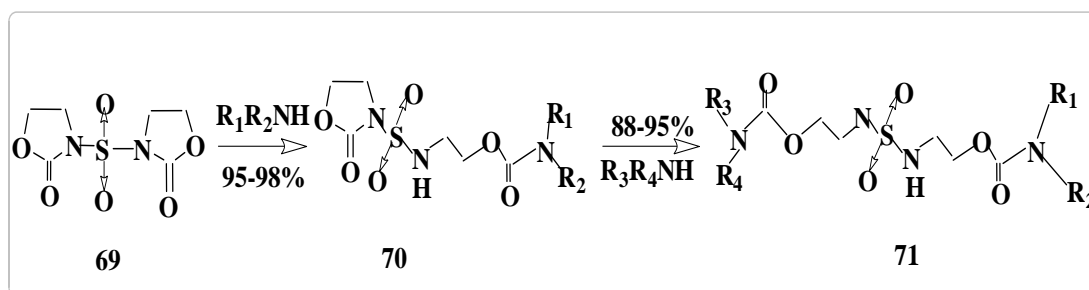
Schéma.17: Synthèse des carboxylsulfamides par l'action de chlorure de thionyl (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sur l'oxazolidinone.

<sup>35</sup>Elloumi, N.; Morea, B.; Anuiar, L.; Laziri, N.; Souvage, M.; Hulen, C.; Capmau, M. L.; Eur. *J. Med. Chem.* **1992**, 21, 149.

<sup>36</sup>Fiandor, J.; Loper, M. T. G.; De Las Heras, F. G.; MenderCastrollon, P. P; Felix, A. S.; Alarcon, B.; Karrasco, L. Eur. *J. Med. Chem.* **1987**, 6, 59.

**I.2.1.3. Réaction de réouverture de l'hétérocycle oxazolidinone**

La présence d'une amine en milieu réactionnel avec le composé (69) à température ambiante donne le monocarbamate (70) puis le bis carbamate (71) si l'amine est en excès. Ce dernier est utilisé en synthèse comme agent de réticulation<sup>37</sup>.



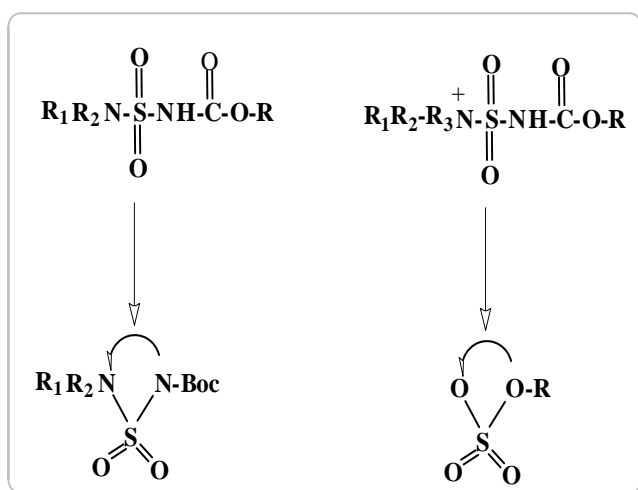
**Schéma.18:** Réaction de réouverture de l'hétérocycle oxazolidinone.

**I.2.2. Réactivité des carboxylsulfamides**

La découverte du carboxylsulfamide marque le début de la chimie médicinale moderne. Plusieurs dérivés de carboxylsulfamides ont été synthétisés et évalués en tant qu'agents antibactériens car ils sont considérés comme des précurseurs dans l'élaboration des nouvelles molécules ayant des activités biologiques intéressantes.

**I.2.2.1. Synthèse des cyclosulfamides à partir des carboxylsulfamides**

Les carboxylsulfamides occupent une classe importante dans le domaine de la synthèse des hétérocycles qui contiennent le motif sulfamoyl ( $-SO_2NH-$ ). On peut citer : les cyclosulfamides, les sulfamidites et les sulfamidates, etc. (Schéma.19).



**Schéma.19:** Synthèse des cyclosulfamides à partir des carboxylsulfamides.

<sup>37</sup>Berredjem, M.; Jean Yves, W.; Loic, T.; Ouafae, M.; Aouf, N.; Montpero, J. L. *Synthetic Communication*. 2004, 9, 34.

Ces composés ont été testés comme inhibiteurs de la protéase du VIH<sup>38</sup>, antibiotiques, antidiabétiques, diurétiques, et inhibiteurs d'anhydrase carbonique<sup>39</sup>.

### I.2.2.2. A partir des éthoxycarboxyl sulfamides

Les éthoxycarboxylsulfamides dérivés des mono et bis 2-chloroéthyles (**72**) et (**73**) cyclisent en milieu ( $K_2CO_3$  / DMSO), par substitution nucléophile interne et conduisent aux cyclosulfamides<sup>40</sup> substitués (**74**) et (**75**) (Schéma.20).

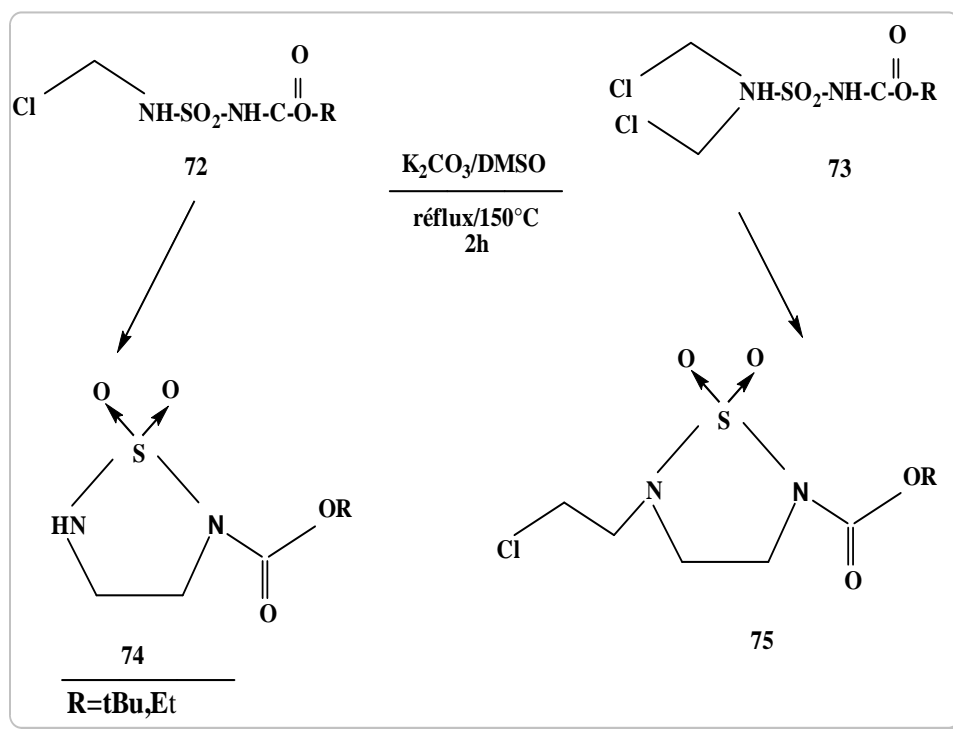


Schéma.20: Synthèse des cyclosulfamides à partir des éthoxycarboxyl sulfamides.

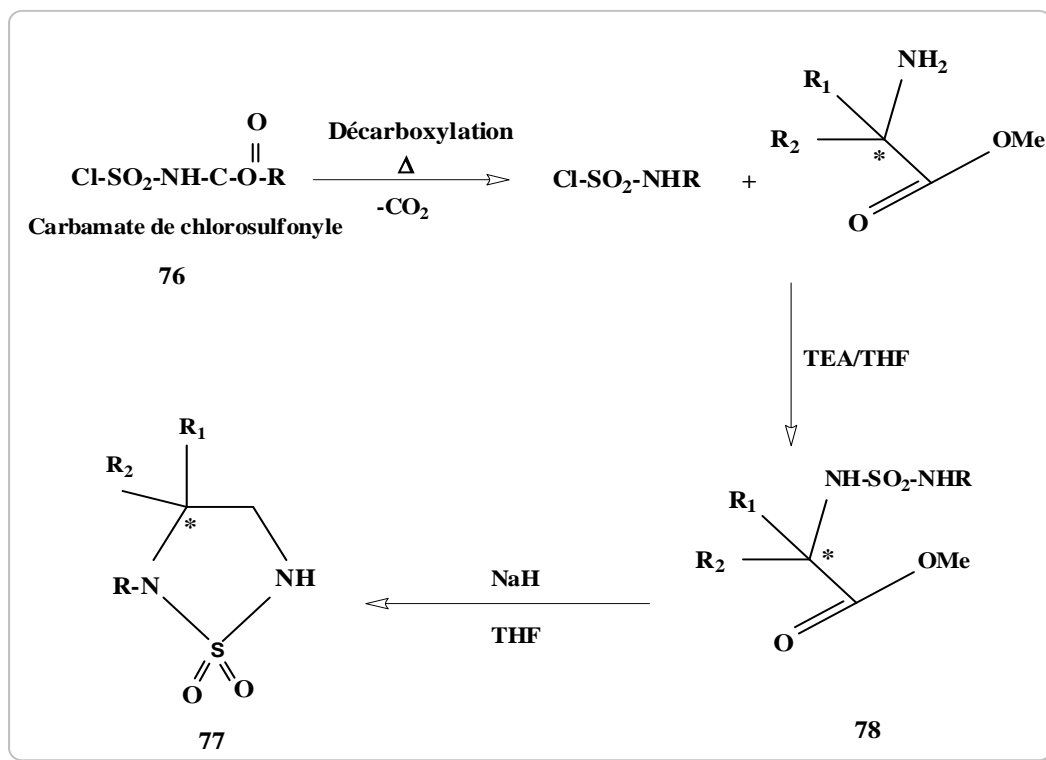
<sup>38</sup>a) Bäckbro, K.; Lowgren, S.; Osterlund, K.; Atepo, J.; Unge, T.; Hulten, J.; Bonham, N. M.; Schaal, W.; Hallberg, A.; Nillroth, U.; Hansson, T.; Zuccarello, G.; Bouzide, A.; Aqvist, J.; Classon, B.; Danielson, U. H.; Karlen, A.; Kvarnstrom, I.; Samuelsson, B. *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 885. b) Tu, H.; Powers, J.; Liu, J.; Ursu, S.; Sudom, A.; Yan, X.; Xu, H.; Meining, D.; DeGraffenreid, M.; He, X.; Jaen, J. C.; Sun, D.; Labelle, M.; Yamamoto, H.; Shan, B.; Walker, N. P. C.; Wang, Z. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, 16, 8922.

<sup>39</sup>a) Casini, A.; Winum, J. L.; Montero, J. L.; Scozzafava, A.; Supuran, C. T. *Bioorg Med Chem. Lett.* **2003**, 13, 837. b) Maryanoff, B. E.; McComsey, D. F.; Costanzo, M. J.; Hochman, C.; Smith-Swintosky, V.; Shank, R. P. *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 1941. c) Supuran, C. T.; Scozzafava, A.; Casini, A. *Med. Res. Rev.* **2003**, 23, 146.

<sup>40</sup>Tabaga, P.; Konig, W. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 33, 609.

**I.2.2.3. A partir de carbamate de chlorosulfonyle et glycine disubstituée**

Le traitement du sulfamide de la glycine disubstituée (**76**) par l'hydrure de sodium, en milieu THF, conduit à l'hétérocycle (**77**)<sup>41</sup> avec de bons rendements (Schéma.21). Ces produits synthétisés permettent d'accéder à des composés intéressants sur le plan chimique et pharmacologique.



**Schéma.21:** Synthèse des cyclosulfamides à partir de carbamate de chlorosulfonyle et glycine disubstituée.

**I.2.2.4. Synthèse des oxazolidinones**

La réduction d'un carboxylsulfamide issu d'un aminoester (**79**) donne l'aminoalcool correspondant (**80**). Cette réaction est suivie par une cyclisation intramoléculaire pour donner les composés (**81**)<sup>42</sup> qui se sont avérés comme des anticonvulsifs<sup>43</sup>.

<sup>41</sup>Timberlake, J. W.; Ray, W. J.; Stevens, D. E. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3077.

<sup>42</sup>Casade, M. A.; Cesa, S.; Insei, A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 51, 5892.

<sup>43</sup>Wasowski, C.; Gavernet, L.; Barrios, I. A.; Villalba, M. L.; Pastore, V.; Samaja, G.; Enrique, A.; Bruno-Blanch, L. E.; Marder, M. *Biochem. Pharmacol.* **2012**, 83, 253.

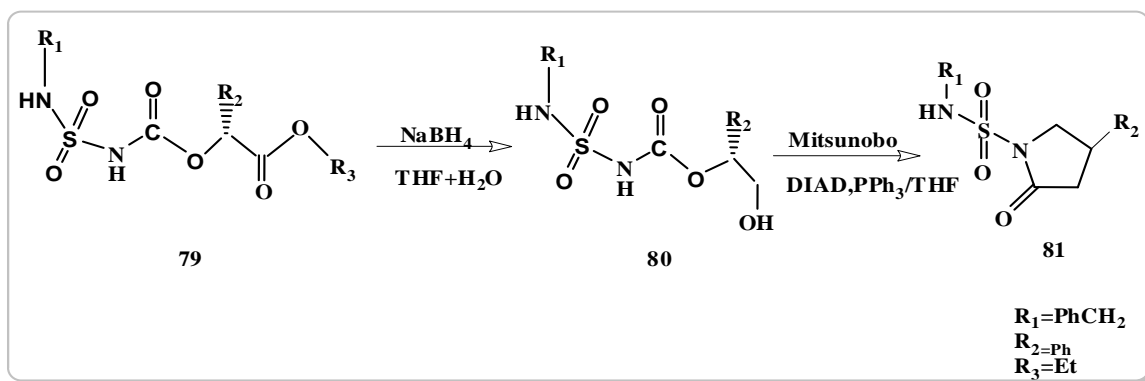


Schéma.22: Synthèse des oxazolidinones.

### I.2.2.5. Synthèse à partir du méthyl (carboxylsulfamoyl) triéthylammonium

La stabilisation de l'ICS présente un avantage qui peut être mis à profit dans des réactions de divers types (Burgess et coll)<sup>44a,b</sup> d'abord et (Angert et coll)<sup>45a</sup>. Ces derniers ont, utilisé cette stabilité relative (82) pour accéder aux sulfamidates avec un bon rendement (Schéma.23).

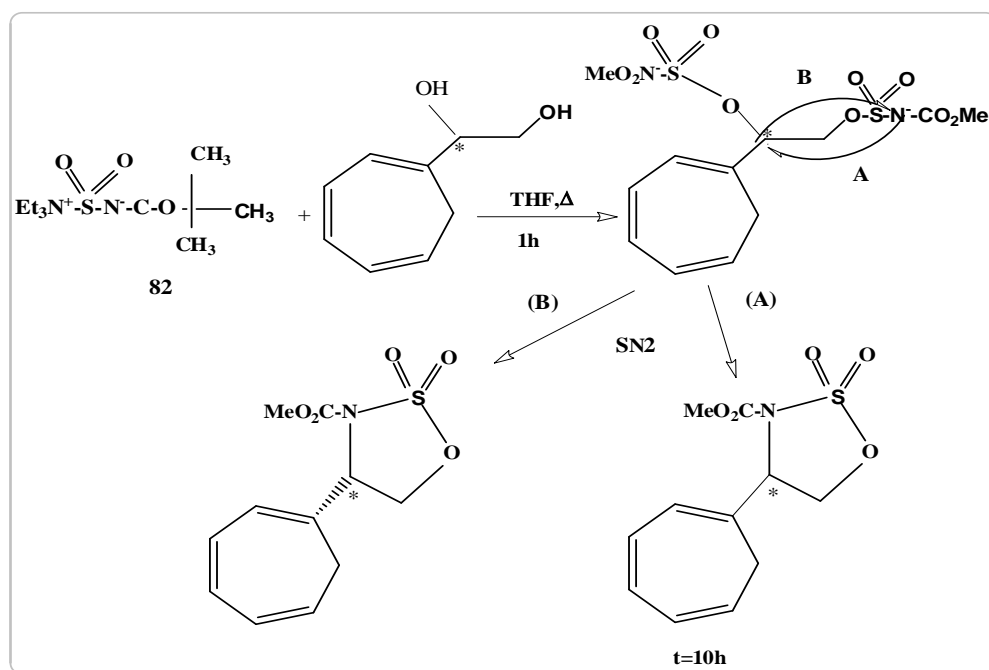


Schéma.23: Synthèse à partir du méthyl (carboxylsulfamoyl) Triéthylammonium.

<sup>44</sup>Akins, G. M.; Burgess, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 90, 4744. a) Akins, G. M.; Burgess, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6135. b) Burgess, R. M.; Penton, H. R.; Taylor, R. A. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 26.

<sup>45</sup>Angert, G. L.; Sharpless, H. K. R. *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2995. a) Reddy, K. L.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1207.



**I.2.2.6. Synthèse des pyrrolidinyl sulfamides**

Ngu *et al.*<sup>46</sup> Ont synthétisé des sulfamides pyrazolinique. La réaction d'une large gamme d'amines pyrazolinique (**83**) avec le 2-chloroéthylchlorosulfonyl-carbamate (**84**) suivie d'une cyclisation intramoléculaire conduit aux oxazolidinones correspondants (**85**). Ces derniers subissent à une trans-sulfamoylation par des amines secondaires pour accéder aux sulfamides (**86**) (Schéma.24).

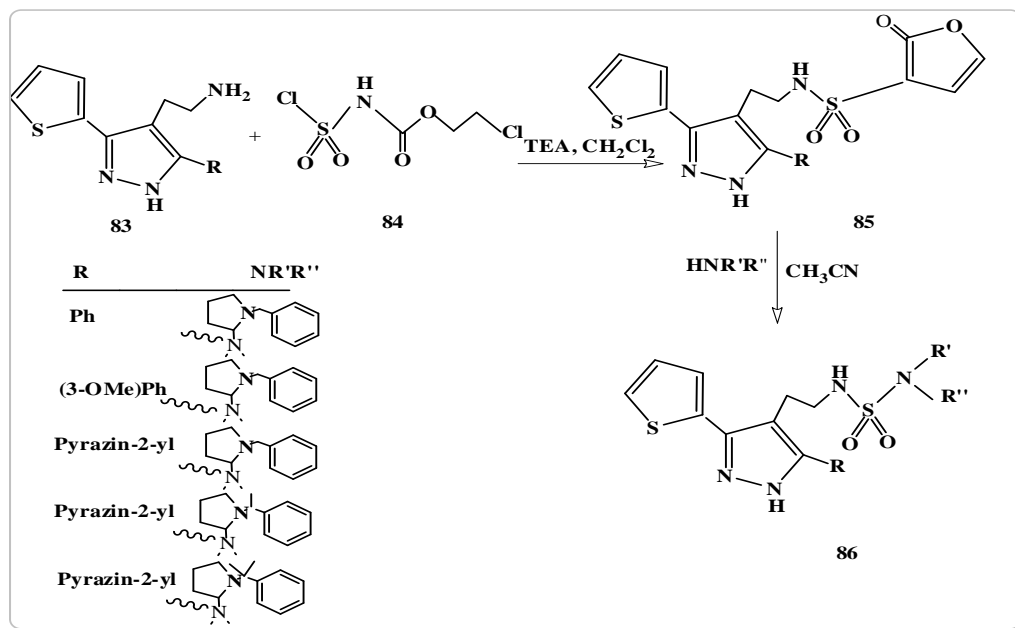


Schéma.24: Synthèse des pyrrolidinyl sulfamides.

**I.2.2.7. Synthèse du cyclosulfamide à partir de méthyl (carboxylsulfamoyl) pyridinium**

L'une des méthodes permettant l'accès aux cyclosulfamidates (**89**)<sup>47</sup>, consiste à faire réagir le méthyl (carboxylsulfamoyl) pyridinium sur 1eq de diol (**88**) à reflux pendant 1h dans le THF, la cinétique de la réaction est d'ordre deux (S<sub>N</sub>2).

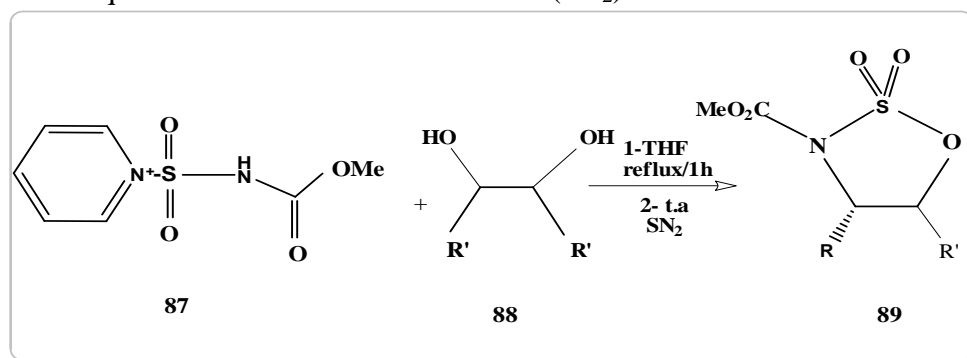


Schéma.25: Synthèse du cyclosulfamide à partir de méthyl (carboxylsulfamoyl) pyridinium.

<sup>46</sup>Ngu, K.; Weinstein, D. S.; Liu, W.; Langevine, C.; Combs, D. W.; Zhuang, S.; Chen, X.; Madsen, C. S.; Harper, T.W.; Ahmad, S.; Robl, J. A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, 21, 4141

<sup>47</sup>Nicolaou, K. C.; Xianhai, H. H. *Angew.Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 5.

**I.2.2.8. Réactivité de N-tert-butoxycarbonylsulfamide sur l'acétylthiopyrrodine**

Le N-Boc-sulfamoyl (**90**) réagit avec un acétylthiopyrrolidine (**91**) dans les conditions de la réaction de Mitsunobu pour conduire aux sulfamides (**92**)<sup>48</sup>, ces derniers sont utilisés comme antibiotiques (Schéma.26).

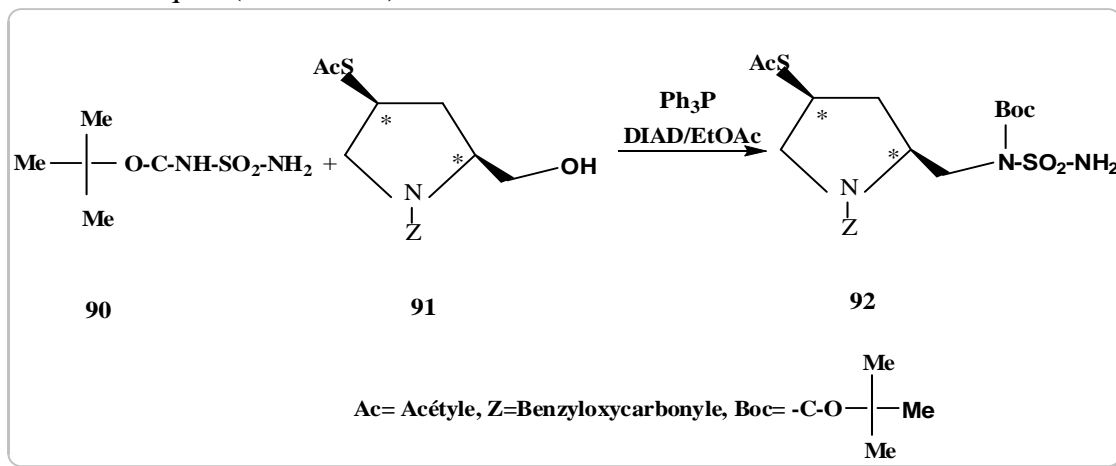


Schéma.26: Réactivité de N-tert-butoxycarbonylsulfamide sur l'acétylthiopyrrodine.

**I.2.2.9. Synthèse des chloroéthylnitrososulfamides**

Cette méthode de synthèse de CENS se décompose en 3 étapes linéaires à partir d'alkylation, déprotection et nitrosation des carboxylsulfamides (les carboxylsulfamides sont préparés par aménagement bifonctionnel de l'ICS). Les CENS sont des agents antimétabolites utilisés en chimiothérapie antitumorale<sup>49</sup>.

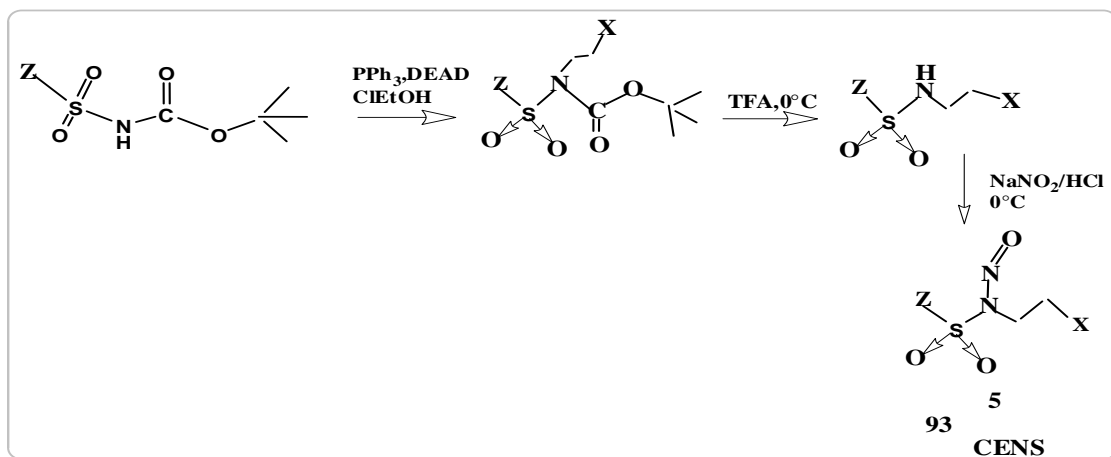


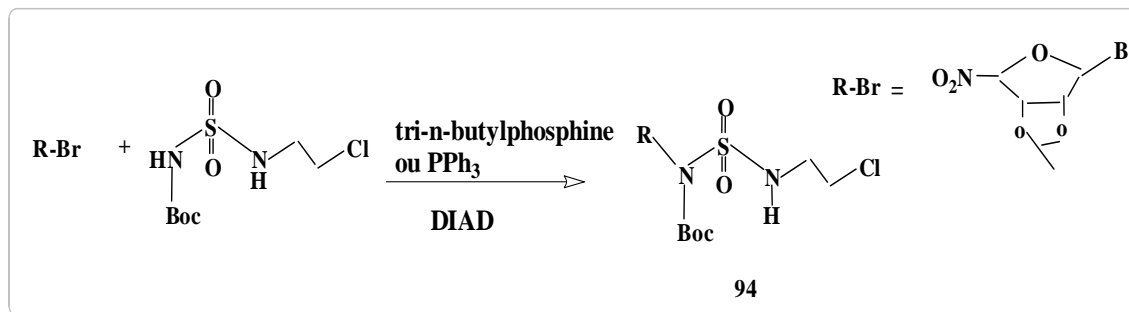
Schéma.27: Synthèse des chloroéthylnitrososulfamides.

<sup>48</sup>Yutaka, N.; Tadafumi, K. *Org. Proc. Res.* **2003**, 7, 67.

<sup>49</sup>Mader, M. M.; Shih, C.; Considine, E.; De Dios, A.; Grossman, C. S.; Hipskind, P.A.; Lin, H. S.; Lobb, K. L.; Lopez, B.; Lopez, J. E.; Martin Cabrejas, L. M.; Richett, M. E.; White, W. T.; Cheung, Y. Y.; Huang, Z.; Reilly, J. E.; Dinn, S. R. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, 15, 617.

**I.2.2.10. Réaction N-Glycosylation**

Les pseudos nucléosides comme le produit (**94**) sont connus en biologie moléculaire par leurs effets thérapeutiques. Le greffage d'un motif osidique sur un carboxylsulfamide est en fait une réaction d'alkylation par une source halogénée dans des conditions douces<sup>50</sup>.



**Schéma.28:** Réaction N-Glycosylation.

**I.2.3. Activité biologique**

Les groupes fonctionnels N-acylsulfonamide se trouvent dans de nombreux agents commercialisés pour un large éventail de thérapies. Au cours des dernières années, des molécules contenant des acylsulfonamides ont, également, été étudiées comme inhibiteurs de la protéase du VHC<sup>51</sup>, des antagonistes de CXCR2<sup>52</sup> et les structures arylacylsulfamide ont été décrites dans un certain nombre de brevets pharmaceutiques comme agents thérapeutiques potentiels avec une large gamme d'activités biologiques<sup>53</sup>. Nouveaux N-acylsulfonamides ont été récemment décrits comme (structure.95). Ces composés présentent une puissante activité antiproliférative dans trois lignées de cellules tumorales (**Hep G2, PC3 et B16-F10**)<sup>54</sup>.

<sup>50</sup>Jean, Y. W.; Vérinique, B. J. L. *Tetrahedron*. **2001**, 42, 603.

<sup>51</sup>Raboison, P. J. B.; Hu, L.; Vendeville, S.; Nyanguile, O. *Chem. Abstr.* **2009**, 151, 124047.

<sup>52</sup>Winters, M. P.; Crysler, C.; Subasinghe, N.; Ryan, D.; Leong, L.; Zhao, S.; Donatelli, R.; Yurkow, E.; Mazzulla, M.; Boczon, L.; Manthey, C. L.; Molloy, C.; Raymond, H.; Murray, L.; McAloman, L.; Tomczuk, B. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 18, 1926.

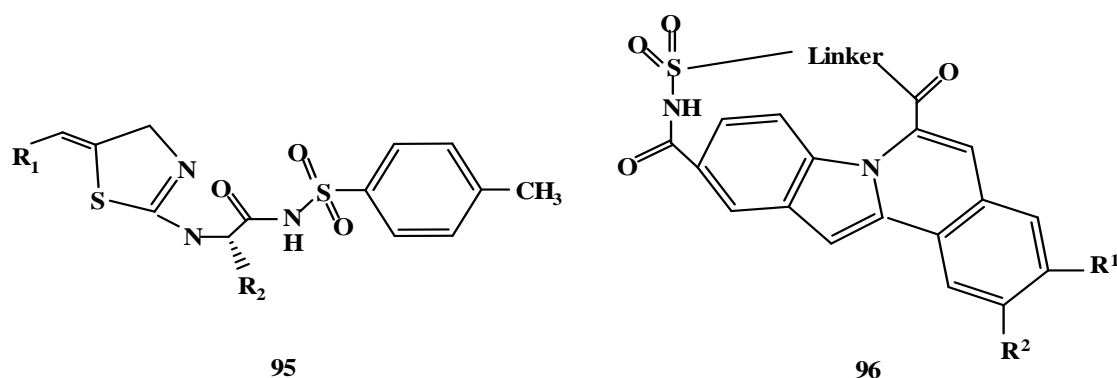
<sup>53</sup>Reitz, A. B.; Smith, G. R.; Parker, M. H. *Expert Opin. Ther. Pat.* **2009**, 19, 1449.

<sup>54</sup>Huan-qiu, Li.; Jing, Y.; Shuhua, M.; Chunhua, Q. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, 4194.

Les macrocycliques (structure.96), inhibiteurs de la polymérase **NS5b** du **VHC**<sup>55</sup>. Ciblant le domaine de la boucle de doigt ont conduit à la découverte de composés de plomb présentant une meilleure activité dans les dosages cellulaires et supérieure au profil pharmacocinétique.

L'incorporation structurale du motif sulfamoyl dans les molécules des carboxylsulfamides permet d'améliorer leur potentielle activité antibactérienne<sup>49,56</sup> et élaborer des méthodes rationnelles pour le traitement des maladies infectieuses<sup>57</sup>. Elles ont été à l'origine de la chimiothérapie au sein de la microbiologie clinique<sup>58</sup> et ont présenté un bon index thérapeutique contre plusieurs agents pathogènes y compris aureus du staphylocoque methicellin-résistant, penicellin résistant *Streptococcus pneumoniae*, cette nouvelle classe d'antibiotiques est devenue un outil puissant dans le traitement des infections causées par ces organismes.

Ces composés ont été évalués *in vitro* comme agents antimicrobiens contre les souches représentatives de Gram positif (*Staphylococcus aureus*) et Gram-négatives (*Escherichia coli*, *Acinetobacter*, *Klebsiella pneumoniae* et *Pseudomonas aeruginosa*).



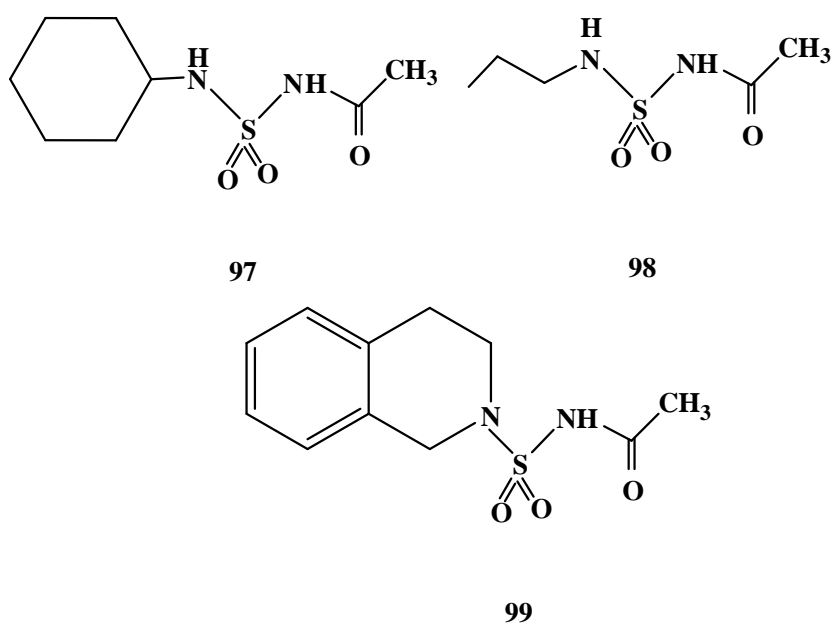
**Figure.18:** Exemples des médicaments contenant des N-acylsulfamides.

<sup>55</sup>Vendeville, S.; Lin, Tse. I.; Hu, L.; Tahri, A.; McGowan, D.; Cummings, M. D.; Amssoms, K.; Canard, M.; Vendeville, S.; Lin, Tse. I., Hu, L.; Tahri, A.; McGowan, D.; Cummings, M. D.; Amssoms, K.; Canard, M.; Last, S.; Van den Steen, I.; Devogelaere, B.; Rouan, M. C.; Vijgen, L.; Berke, J. M.; Dehertogh, P.; Fransen, E.; Cleiren, E.; van der Helm, L.; Fanning, G.; Emelen, K. V.; Nyanguile, O.; Simmen, K.; Raboisson, P. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 4437.

<sup>56</sup>McCreynolds, M. D.; Dougherty, J. M.; Hanson, P. R. *Chem.* **2004**, *104*, 2239.

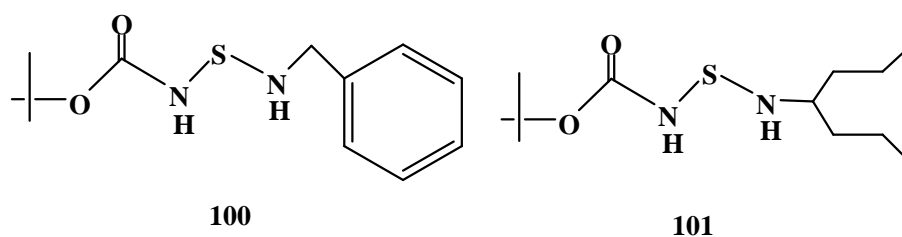
<sup>57</sup>Dougherty, J. M.; Probst, D. A.; Robinson, R. E.; Moore, J. D.; Klein, T. A.; Snelgrove, K. A.; Hanson, P. R. *Tetrahedron.* **2000**, *56*, 9781.

<sup>58</sup>Groutas, W. C.; Kuang, R.; Venkataraman, R. *Biochem.Biophys.Commun.* **1994**, *45*, 198.



**Figure.19:** Structure de nouveaux N-acylsulfonamides.

Un ensemble de sulfamides ont été synthétisés et testés contre plusieurs isoformes de l'anhydrase carbonique: **CAI**, **CAII**, **CAVII**, **CAXII** et **CA XIV**. Les analyses biologiques ont montré un large éventail de l'activité inhibitrice et des résultats intéressants ont été trouvés pour plusieurs composés en termes d'activité et de sélectivité: certains sulfamides, telle que les carboxylsulfamides (**100**) et (**101**) sont actifs contre le **CAI**, **CAII** et **CAVII**, tandis qu'ils sont moins actifs dans **CA XII** et **CA XIV**<sup>59</sup>.



**Figure.19:** Structure des carboxylsulfamides.

<sup>59</sup>Gavernet, L.; Gonzalez Funes, J. L.; Palestro, P. H.; Bruno Blanch, L. E.; Estiu, G. L.; Maresca, A.; Barrios, I.; Supuran, C. T. *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, 21, 1418.

# CHAPITRE. II

## Les complexes de transfert de charge

## **Chapitre. II**

### **Les complexes de transfert de charge**

L'étude des complexes moléculaires s'est développée considérablement au cours de la dernière vingtaine d'années. L'intérêt des recherches afférentes se manifeste dans un nombre toujours croissant des revues, des publications et de groupes chercheurs s'intéressant à ce type de complexes moléculaires.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques caractéristiques des complexes de transfert de charge et un aperçu sur deux accepteurs- $\pi$  connus permet de mieux cerner le sujet.

#### **II.I. Les complexes de transfert de charge (CTC)**

##### **II.I.1. Introduction**

Les complexes de transfert de charge sont une association donneur d'électrons / accepteur d'électrons pour lesquels une transition de transfert de charge électronique intermoléculaire est observée. La nature de cette transition sera apparente dans la discussion théorique, mais expérimentalement, un complexe de transfert de charge est généralement identifié par la spectroscopie. Si, lors de la combinaison de deux composés, des maxima d'absorption, ne sont pas caractéristiques de l'un des deux composés seuls, il est suspecté qu'un complexe de transfert de charge est formé entre les composants du mélange. Cela est particulièrement vrai quand un composant est un bon donneur d'électrons (a un potentiel d'ionisation faible) et l'autre est un bon accepteur d'électrons (a une forte affinité électronique). Le point de vue actuel est que la transition électronique est associée avec le transfert d'un électron du donneur à l'accepteur.

Outre le complexe de transfert de charge qui existe comme une entité stable, il ya aussi ce qu'on appelle des contacts spectres de transfert de charge. Dans de nombreux cas, il semble y avoir des bandes de transfert de charge mais aucun complexe n'est formé. La nature de ces types de complexes de transfert de charge est examinée dans le cadre de la théorie de la transition spectrale, mais il pourrait être mentionné ici que l'interaction moléculaire se produit lorsque des collisions aléatoires de la paire permettent un chevauchement entre la plus basse orbitale virtuelle de l'accepteur et l'orbitale moléculaire du donneur.

Étant donné que ces paires ne sont pas associés les unes aux autres longtemps, il ne forme pas un complexe stable et donc il n'y a pas de minimum de la surface d'énergie potentielle décrivant l'état fondamental.

Le terme complexe de transfert de charge (CTC) a été introduit par Mulliken<sup>1,2</sup>. Pour définir un nouveau type de produit d'addition pour expliquer le comportement de certaines classes de molécules qui ne sont pas conformes aux modèles classiques de type ioniques, covalentes, et la coordination des composantes de liaison hydrogène, bien que ces produits d'addition conservent largement une partie des propriétés des composantes. Certains changements sont évidents, par exemple: solubilité, diamagnétique et le paramagnétique. D'autres différences ont également été trouvées par des techniques électrochimiques.

Mulliken<sup>3,4</sup> a également montré que les interactions de transfert de charge au sein d'un complexe moléculaire constitué d'un donneur d'électrons; D et un accepteur d'électrons; A, cause d'une résonance avec un transfert de charge de D à A :



Les complexes de transfert de charge (CT) qui proviennent d'une faible interaction entre donneur d'électrons et molécules accepteurs en équilibre biomoléculaire ou dans des composés modèles interaction intramoléculaire.

En général, le transfert de charge complet conduit à une liaison ionique dans une interaction simple paire d'ion radical<sup>5</sup>.

Un complexe de transfert de charge résulte d'un rapport partiel d'un électron à partir d'une molécule donneur ou, plus rarement, d'une entité atomique à une acceptation. Un tel transfert partiel ne doit pas être interprété comme signifiant qu'il est le seul, ni même le mode dominant par lequel le complexe est stabilisé. Le transfert de charge partielle, ici, signifie que le transfert d'électrons passe relativement plus de temps dans le voisinage de la molécule d'accepteur (A) que dans celui de la molécule donneuse (D).

<sup>1</sup>Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 600.

<sup>2</sup>Gutmann, F.; Johnson, C.; Keyzer, H.; Molnar, J. *Charge Transfer Complexes in Biological Systems*. New York: Marcel Dekker Publishing Company. **1997**.

<sup>3</sup>Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 811

<sup>4</sup>Mulliken, R. S. *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 801.

<sup>5</sup>Boeyens, J. C. A.; Herbstein, H. H. *J. Phys. Chem.* **1960**, 69, 2160.



Le complexe de transfert de charge dans son ensemble est électriquement neutre, mais il présente un moment dipolaire non nul, supérieur à celui de l'un de ses composants le long de l'axe reliant D et A.

Les interactions moléculaires entre les donneurs et accepteurs d'électrons sont, généralement, associées à la formation d'un transfert de charge de couleurs intenses, complexes (CTC) qui absorbent le rayonnement dans la région visible.

Certains complexes peuvent être isolés sous forme de cristaux de stœchiométrie et structure régulière. Une caractéristique des complexes de transfert de charge est que la constante d'association du complexe diminue lorsque la température augmente. L'effet est dû à l'agitation thermique désorientant les partenaires du complexe.

### **II.1.2. Développement historique de la théorie de transfert de charge**

Le travail expérimental classique qui a finalement mené à la théorie moderne du complexe de transfert de charge, est celui de **Benesi et Hildebrand**<sup>6,7</sup> qui ont étudié l'effet de différents solvants sur les spectres d'absorption de l'iode moléculaire. Il a été constaté qu'un mélange d'hydrocarbures aromatiques (par exemple benzène) et d'iode possèdent des maxima d'absorption qui ne sont pas présents dans les spectres de l'iode ou du benzène, seuls. Ils ont attribué cette nouvelle bande à la formation d'un produit d'addition entre les deux composants et ont commencé à examiner la nature de ce complexe par modification des substituants sur le benzène.

A partir des variations spectrales résultant de l'addition d'attracteur d'électrons ou des groupes libérant le benzène, on a conclu que ces complexes étaient le résultat d'une interaction acide-base au sens de Lewis. Ces études systématiques avec les données expérimentales ont permis à **Mulliken**<sup>8</sup> de tirer une théorie plausible de ce phénomène.

Avant les travaux de **Benesi et Hildebrand** il y avait une activité considérable dans l'étude des complexes moléculaires. Il a été noté depuis longtemps que des complexes stables existaient et semblait défier les règles de valence. Ces complexes qui ont présenté plusieurs nouvelles propriétés optiques ont également été observés (en particulier pour les complexes de transition de métaux) et cette fonction a été utilisée comme critère de formation d'un complexe moléculaire, comme suggéré par **Pfeiffer**<sup>9</sup>.

<sup>6</sup>Benesi, H.; Hildebrand, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3978.

<sup>7</sup>Benesi, H.; Hildebrand, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 71, 2703.

<sup>8</sup>Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 610.

<sup>9</sup>Pfeiffer, P. *Organische Molekulverbindung. Ferdinand Enke. Stuttgart.* **1927**.

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, cependant, la théorie quantique était un concept relativement nouveau et son application aux propriétés chimiques de la matière était encore inconnue. Les premières explications théoriques des complexes étaient reliées aux descriptions de la valence.

On a compris alors, que de nouvelles propriétés d'absorption signifie qu'une nouvelle entité chimique était présente et la seule façon de faire une nouvelle substance chimique a été par la formation de liaisons. Il n'est donc pas surprenant que les premières théories de **Sudborough**<sup>10</sup> font la suggestion que les complexes ont été de nature covalente.

L'idée que la formation du complexe a été, en quelque sorte, liée à la formation de liaisons covalentes persistées pendant près de 30 ans sous une forme ou une autre. La structure des composés de coordination a été d'abord expliquée en termes de modèle de Bohr de l'atome par **Sidgwick**<sup>11</sup> qui cherchait à tirer un ensemble de règles générales de valence, qui étaient applicables à la fois aux complexes et aux molécules liées de manière covalente.

Dans la même année, l'objet de valence a été abordé lors d'une réunion de la Société de Faraday et dans un document présenté par **Fowler**<sup>12</sup>, la nature de la liaison a été discutée. La nature covalente de composés de coordination a été soulignée, et il a été suggéré que la complexation a été le résultat de l'échange ou de la combinaison des orbitales (à cette époque la mécanique quantique a été appliquée à des problèmes de structure atomique).

Le rôle supposé de la formation de liaison apparaît dans les discussions ultérieures où **Fowler**<sup>13</sup> soutient que la formation du complexe est impossible dans la situation où un seul électron peut être partagé, malgré une remarque contradictoire par **Bragg**<sup>14</sup> qui sur la base d'études de diffraction des rayons X, a déclaré qu'il ya des forces entre les molécules organiques qui sont beaucoup plus faibles que les forces de valence (liaison).

Il a noté que les distances entre les molécules complexées sont supérieures à celles qui existent entre les atomes dans les molécules, ce qui permet de conclure que les forces entre les molécules complexantes sont plus faibles. Une variante de l'argument de covalence est apparue dans le livre écrit par **Pfeiffer**<sup>9</sup> qui a indiqué que la complexation était le résultat des « forces de valence résiduelles ».

---

<sup>10</sup>Sudborough, J. *J. Chem. Soc.* **1901**, 79, 522.

<sup>11</sup>Sidgwick, N. *J. Chem. Soc.* **1923**, 123, 725.

<sup>12</sup>Fowler, R. *Faraday Trans.* **1923**, 19, 459.

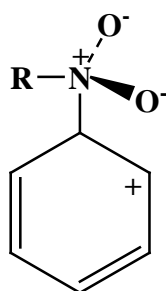
<sup>13</sup>Fowler, R. *Faraday Trans.* **1923**, 19, 469.

<sup>14</sup>Bragg, F. *Faraday Trans.* **1923**, 19, 469.

Dans une molécule, la valence des atomes change, ceci est affirmé par **Pfeiffer**, que c'est la nouvelle «valence» de la molécule entière doit être considérée. Il s'agit de l'accomplissement des valences moléculaires qui se traduit par la formation du complexe.

La théorie de Pfeiffer a été considérée comme inacceptable par **Bennett** et **Willis**<sup>15</sup> qui ont estimé qu'il n'y avait pas moyen que la valence résiduelle pourrait expliquer la stœchiométrie de nombreux complexes ni leur stabilité en solution.

Ce qu'ils ont préconisé à la place, c'est que la liaison a été formée de façon covalente, et a donné comme exemple le complexe entre le benzène et des composés nitrés:



**Figure.20:** Complexe entre le benzène et des composés nitrés.

Les études sur les polarisabilités, des indices de réfraction, et l'effet Kerr moléculaire ont conduit **Briegleb**<sup>16,17</sup> à suggérer que l'interaction est de type dipôle-dipôle. Au cours de la formation du complexe, les molécules s'alignent de façon à ce que l'extrémité négative s'alignent avec l'extrémité positive de son voisin. Dans ce sens, l'interaction est du type électrostatique. Une dualité de la nature de l'association est examinée dans une recherche de Moore, **Shepard** et **Goodall**<sup>18</sup> qui ont conclu par l'étude de la coloration de complexes, que les forces dipolaires et covalentes étaient présentes et leur degré d'influence se reflète dans la coloration (comme une indication de la force) du complexe.

Il a été suggéré que les associations faibles (possédant peu ou pas de coloration) étaient de type interaction dipôle et que les associations fortes (et très colorées) étaient covalentes. Cela a été suivi par l'argument selon lequel la décoloration pourrait être utilisée pour le test de covalence. À ce stade, la nature très variée des forces intermoléculaires commençait à évoluer.

<sup>15</sup> Bennett, G. G.; Willis, J. *Chem. Soc.* **1929**, 16, 256.

<sup>16</sup> Briegleb, G. G. *Z. B. Phys. Chem.* **1932**, 16, 249.

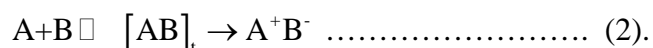
<sup>17</sup> Briegleb, G. T.; Schachowskoy, Z. *B. Phys. Chem.* **1932**, 19, 255.

<sup>18</sup> Moore, T. S.; Shepard, F.; Goodall, E. *J. Chem. Soc.* **1931**, 26, 1447.

Suite à l'introduction de l'interaction des dipôles, le développement d'une théorie des forces de transfert de charge sur la base de la notion d'interactions électrostatiques est poursuivi. **Pauling**<sup>19</sup> étendu sa théorie de la résonance pour tenir compte des matières colorantes et notamment une explication de certaines propriétés moléculaires complexes. Pauling a estimé que l'existence de nombreuses formes de résonance (dont certaines sont ioniques) a fourni une véritable description du complexe réel. Depuis la vraie description était une combinaison de ces divers états, il a été imaginé que la molécule aurait une répartition inégale de la charge (c'est à dire des régions de charge positive et négative nette). Ce sont ces distributions de charge qui permettaient qu'une interaction électrostatique se produise entre les molécules dans le complexe.

L'idée des forces de maintien électrostatiques les plus extrêmes responsables de la formation du complexe est celle de **Weiss**<sup>20</sup> qui a examiné les formes ioniques des molécules comme les pièces composites du complexe. L'idée était essentiellement identique à celle de Pauling sauf qu'une seule forme de résonance a été considérée. Sa théorie était basée sur des études expérimentales du système quinone-hydroquinone.

L'importance des forces dipolaires et de dispersion a été de souligner et de donner le rôle de la stabilisation des premières rencontres entre les paires avant le transfert d'électrons. **Weiss** a proposé le mécanisme suivant pour décrire le processus de la formation du complexe:



Ce mécanisme a impliqué un état de transition composé d'une interaction de Van der Waals, suivie par le transfert d'un électron donnant lieu au complexe ionique. Cet exposé théorique est important. Historiquement, il est l'une des premières tentatives pour expliquer les complexes donneurs-accepteurs dans un formalisme de la mécanique quantique. Weiss a proposé que la fonction d'onde totale du complexe peut être écrite comme une combinaison linéaire des fonctions d'onde qui décrivent le système de Van der Waals (forces de dispersion de London) et des interactions ioniques.

<sup>19</sup>Pauling, L. *Proc. Nat. Acad. Sci. Usa*, **1939**, 25, 517.

<sup>20</sup>Weiss, J. *J. Chem. Soc.* **1942**, 24, 245.

Le facteur de pondération détermine laquelle des deux contributions peut être définie comme la différence  $I-E$ , où  $I$  est le potentiel d'ionisation et  $E$  l'affinité électronique du donneur et de l'accepteur, respectivement. Dans les situations dans lesquelles  $I-E$  était petite, le complexe était plus de caractère ionique. Ces idées ont été confirmées d'une manière similaire aux études effectuées, par la suite, par Benesi et Hildebrand, les affinités électroniques et les potentiels d'ionisation ont été modifiés systématiquement (dans les expériences réelles elles ont été déduites des propriétés redox qui reflètent  $I-E$ ).

L'opposition à la théorie de Weiss a été faite par Powell et Huse<sup>21</sup> qui ont cité un certain nombre d'études de diffraction des rayons X pour mettre en avant que les forces impliquées dans la formation des complexes étaient trop faibles pour être strictement ioniques et de nature électrostatiques. Il a souligné que si les forces étaient en effet électrostatiques, les espacements entre l'interaction des paires de molécules seraient bien inférieurs à ceux observés (qui était légèrement inférieure à la distance de Van der Waals).

Ceci n'a pas eu lieu jusqu'à ce que les recherches de Benesi et Hildebrand<sup>21</sup> que les nouveaux développements de la théorie des complexes de transfert de charge ont été faits. Tout au long de la période précédant le développement de ces théories, la théorie quantique moderne a été en cours d'achèvement et la connaissance de la physique décrivant les transitions spectroscopiques s'accumulait. Il est important de noter la nécessité de ces progrès à la dérivation d'une théorie ultime de transfert de charge.

Le développement de l'interprétation théorique des spectres de transfert de charge a été mené en parallèle avec les nombreuses études expérimentales consacrées à l'interprétation de spectres en général. Ce fait est reflété dans l'élucidation ultime d'une théorie acceptable par une spectroscopie. Un développement de la théorie de l'interprétation spectrale était essentielle pour influencer le développement d'une théorie de transfert de charge a été la découverte d'un transfert d'électrons induite par la lumière.

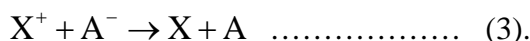
Ce phénomène était bien connu avant l'avènement d'une théorie acceptable de transfert de charge et est connu sous l'appellation de Spectres de l'affinité électronique. Ces spectres ont été fréquemment observés pour les molécules gazeuses ioniques, les cristaux ioniques, et des ions en solution.

---

<sup>21</sup> Powell, J.; Huse, G. *J. Chem. Soc.* **1943**, 23, 435.

La première identification d'un spectre de transfert d'électrons a été réalisée par **Kondratjew**<sup>22</sup> qui irradie les vapeurs d'halogénures alcalins. L'identification a été réduite de la fluorescence observée à partir de l'atome d'halogénure excité. Il semblait à partir des données que l'état excité est un état constitué d'atomes neutres.

Des travaux ultérieurs par d'autres (principalement dans le laboratoire de Franck) ont identifié de nombreuses réactions photochimiques impliquant un transfert d'électrons et donnant un mécanisme pour la réaction:



Suite à l'excitation et au transfert de l'électron, la paire atomique serait dissociée (**Franck, Kuhn, et Rollefson**<sup>23</sup>) pour donner des atomes neutres. Les profils d'énergie potentielle représentant ce procédé sont illustrés à la **figure.(21)**, et à partir de cela, il peut être noté que l'énergie de transition  $h\nu$  est donnée par **Rabinowitch**<sup>24</sup>.

$$h\nu = E - I - \Delta \dots\dots\dots (4).$$

Où,  $E$  est l'affinité électronique de l'halogénure,  $I$  est le potentiel d'ionisation du métal alcalin, et  $\Delta$  représente la différence entre l'énergie de formation de la molécule ionique à partir d'ions libres et l'énergie de formation de la molécule atomique d'atomes libres. En changeant l'halogénure (en faisant ainsi varier  $E$ ), une corrélation des tendances calculées dans la variation de  $h\nu$  a été faite avec les résultats expérimentaux, l'analyse théorique et vérifiée. Le calcul de  $\Delta$  (et donc  $h\nu$ ) n'est pas difficile car une bonne approximation peut être faite en considérant simplement l'énergie électrostatique de la grille. Les premiers calculs de ce type d'approximation ont été faits par **Born**<sup>25</sup> et améliorés par **Klemm**<sup>26</sup> et **Von Hippel**<sup>27</sup> qui représentent les interactions non-électrostatiques.

<sup>22</sup>Kondratjew, V. *Z. Phys.* **1926**, 39, 191.

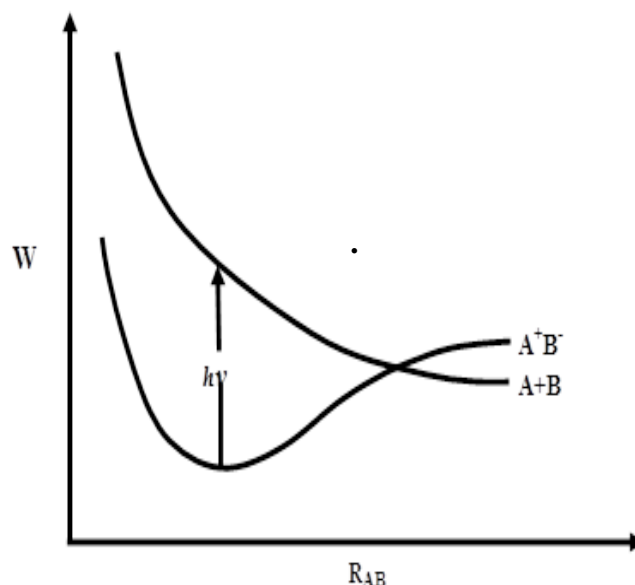
<sup>23</sup>Franck, J.; Kuhn, H.; Rollefson, G. *Z. Phys.* **1927**, 43, 155.

<sup>24</sup>Rabinowitch, E. *Rev. Mod. Phys.* **1942**, 14, 112.

<sup>25</sup>Born, M. *Z. Phys.* **1932**, 79, 62.

<sup>26</sup>Klemm, W. *Z. Phys.* **1933**, 82, 529.

<sup>27</sup>Von Hippel, A. *Z. Phys.* **1936**, 101, 680.



**Figure.21:** Représentation de la surface d'énergie potentielle d'un processus d'échange de charge induite par la lumière.

### II.1.3. Représentation théorique des complexes par transfert de charge

- a) A l'aide des méthodes de la chimie quantique, on va construire une fonction d'onde représentant le complexe de transfert de charge.

Soient  $\psi_A$  et  $\psi_D$  les fonctions d'onde décrivant respectivement les états fondamentaux de l'accepteur et du donneur d'électrons.

Parallèlement  $\psi_A^-$  et  $\psi_D^+$  décrivent les ions négatifs et positifs de l'accepteur et du donneur.

Les distances entre le donneur et l'accepteur peuvent être classées dans le domaine des moyennes distances, dans ces conditions :

$$\psi_0(A, D) = \chi \psi_A \psi_D \dots \dots \dots (5).$$

Elle sera une bonne représentation de l'état de non-transfert et représentera un état pour lequel on aurait un transfert total d'un électron du donneur à l'accepteur :

$$\varphi_1(A^-, D^+) = \chi \psi_A^- \psi_D^+ \dots \dots \dots (6).$$

Représentera un état pour lequel on aurait un transfert total d'un électron du donneur à l'accepteur.

$\chi$  : est un anti symétriseur.

Comme le transfert d'électrons n'est que partiel, le complexe pourra être représenté par une combinaison linéaire de deux états.

$$\Psi_0 = a_0 \chi \Psi_A \Psi_D + b_0 \chi \Psi_{A^-} \Psi_{D^+} \dots \dots \dots (7).$$

$$\Psi_0 = a_0 \varphi_0(A, D) + b_0 \varphi_1(A^-, D^+) \dots \dots \dots (8).$$

Le calcul d'une telle fonction est, évidemment, un problème très difficile et impraticable pour le moment.

Pour tenter d'obtenir, malgré tout, une solution acceptable de ce problème deux possibilités sont offertes.

1. Partir de données entièrement théoriques et conduire le calcul aussi rigoureusement que possible. La qualité du résultat dépendra en grande partie des moyens matériels de calculs dont dispose le chercheur.

2. En remarquant que la fonction d'onde à calculer est développée en termes contenant uniquement les fonctions du donneur et de l'accepteur et de leurs ions, faire apparaître en cours de calcul des quantités relatives à ces entités et leur attribuer les valeurs que l'on tire par ailleurs de mesure expérimentales.

### **b). Méthode empirique**

La fonction d'onde étudiée doit être une solution d'une équation du type de Schrödinger.

$$H\psi = E\psi \dots \dots \dots (9).$$

Le problème se ramène à la recherche des valeurs et des vecteurs propres d'une matrice dont l'équation séculaire est de la forme:

$$\begin{vmatrix} H_{00} - E & H_{01} - S_{01}E \\ H_{10} - S_{10}E & H_{11} - E \end{vmatrix} \dots \dots \dots (10).$$

Où

$$H_{00} = \int \varphi_0 H \varphi_0 d\tau, H_{11} = \int \varphi_1 H \varphi_1 d\tau, H_{10} = \int \varphi_1 H \varphi_0 d\tau = \beta_{01}, S_{01} = \int \varphi_1 \varphi_0 d\tau \dots (11).$$



Avec ces notions les 2 valeurs propres s'écrivent:

$$E_0 = H_{00} - \frac{(H_{10} - ES_{10})^2}{H_{11} - H_{00}} \quad \text{et} \quad E_1 = H_{11} + \frac{(H_{10} - ES_{01})^2}{H_{11} - H_{00}} \dots\dots\dots (12).$$

Comme  $E_0$  et  $E_1$  sont peu différents de  $H_{00}$  et  $H_{11}$ , on peut : dans chaque parenthèse remplacer E par  $H_{00}$  dans l'expression de  $E_0$  et par  $H_{11}$  dans l'expression de  $E_1$  :

$$E_0 = H_{00} - \frac{(H_{10} - H_{00}S_{10})^2}{(H_{11} - H_{00})} \quad \text{et} \quad E_1 = H_{11} + \frac{(H_{10} - H_{11}S_{01})^2}{(H_{11} - H_{00})} \dots\dots\dots (13).$$

Si l'on prend  $H_{00}$  comme origine des énergies.

$H_{11} - H_{00} = I - A - C$  Où I est le potentiel d'ionisation du donneur, A l'affinité électronique de l'accepteur et le C représente l'énergie d'attraction coulombienne entre les ions créés par transfert d'électrons.

En reportant ces expressions dans (13) on a:

$$E_0 = H_{00} - \frac{\beta^2}{(I - A - C)} \quad \text{et} \quad E_1 = I - A - C + \frac{\beta^2 - 2\beta S(I - A - C)}{(I - A - C)} \dots\dots (14).$$

$E_0$  est l'énergie de l'état fondamental du complexe.

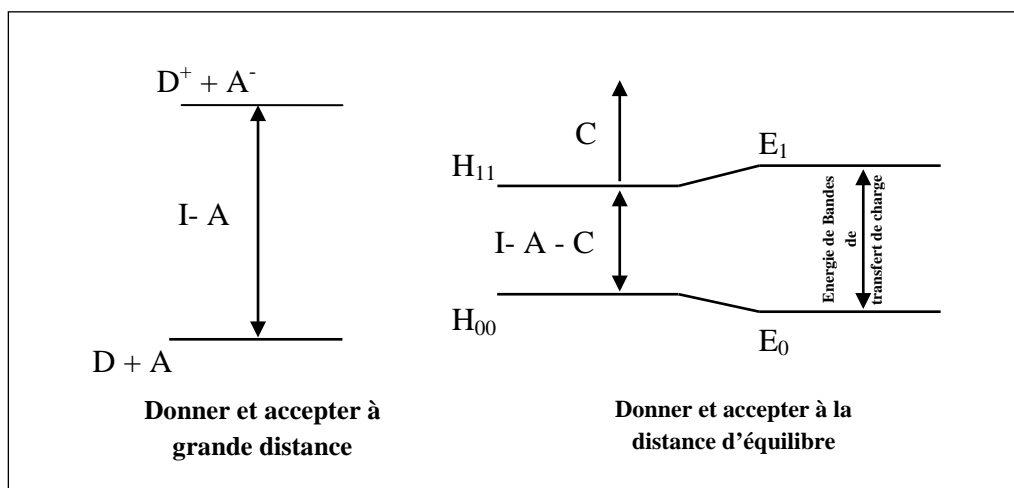
$E_1$  est l'énergie de l'état excité.

La différence ; équation (15), représente l'énergie de la transition dite par transfert de charge:

$$E_1 - E_0 = I - A - C + 2 \frac{\beta^2 - \beta S(I - A - C)}{(I - A - C)} \dots\dots\dots (15).$$

Représente l'énergie de la transition dite par transfert de charge. A ce stade on peut faire les remarques suivantes:

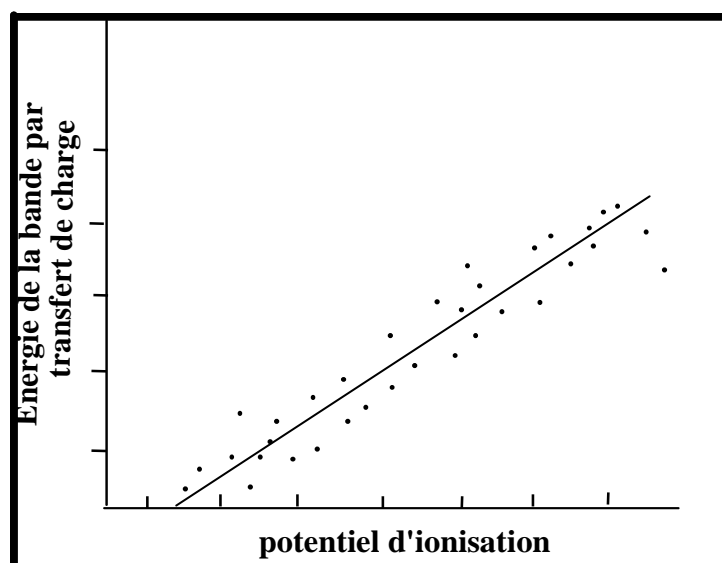
1. L'état fondamental est stabilisé par transfert de charge et la stabilisation dépend de la valeur du rapport  $\frac{\beta^2}{(I-A-C)}$  (Fig.22).



**Figure.22:** Energie de la transition dite par transfert de charge.

Si ce terme est grand, on dira que le complexe est fort; et faible dans le cas contraire. Lorsque ce terme est voisin de zéro le complexe porte le nom de « paire en contact ».

2. Des relations empiriques sont été établies avec des formules diverses entre l'énergie de la bande de transfert de charge et le potentiel d'ionisation du donneur, lorsque l'on étudie une série de complexes formés entre le même accepteur et une série de donneurs (Fig.23).



**Figure. 23:** Energie de la bande de transfert de charge et le potentiel d'ionisation du donneur.

d. Remarque sur la relation entre l'intensité de la bande de transfert de charge et la stabilité du complexe.

On a essayé de relever empiriquement l'intensité de la bande par transfert de charge à la stabilité des complexes.

L'intensité de la bande par transfert de charge est liée au moment de transition  $M'_{01}$  entre l'état fondamental et l'état excité du complexe:

$$M'_{01} = (M_{01} - SM_{00}) + \frac{b_0}{a_0} (M_{11} - M_{00}) \dots\dots\dots (16).$$

Où ;  $M_{01} = \int \varphi_0 \vec{r} \varphi_1$  moment de transition entre l'état de non-transfert et l'état de transfert de charge :

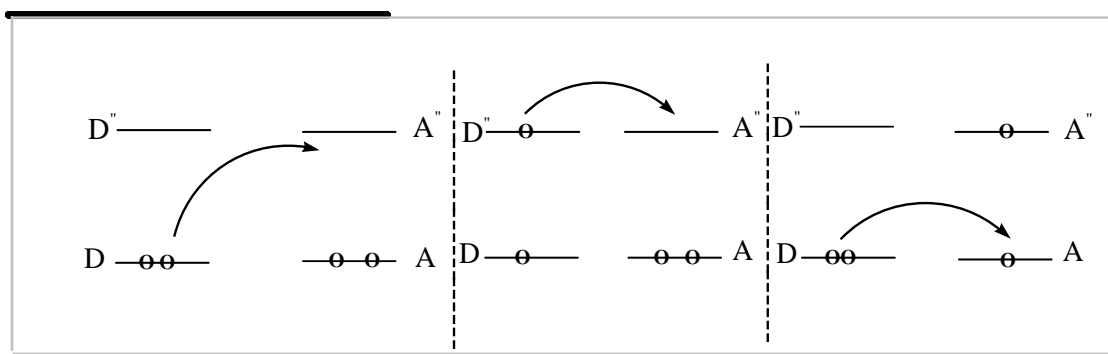
$$M_{11} = \int \varphi_1 \vec{r} \varphi_1 \text{ ect. } S_{01} = \int \varphi_0 \varphi_1 \text{ ect.} \dots\dots\dots (17).$$

A l'état fondamental du complexe est stabilisé par le transfert, donc lié avec le rapport  $\frac{b_0}{a_0}$

Or, Dans l'expression (16), on peut voir que, si  $\frac{b_0}{a_0}$  est nul  $M'_{01}$  n'est pas obligatoirement nul.

C'est à ce terme qu'Orgel et Mulliken attribuent l'intensité de la bande par transfert de charge dans le cas des « paires en contact ».

Pourtant comme Murrell le fait remarquer, le transfert d'électron du donneur à l'accepteur peut se réaliser selon différents mécanismes que l'on peut schématiser par les dessins suivants<sup>28</sup> (Fig.24).



**Figure.24:** Différents mécanismes de Transfert d'électron du donneur à l'accepteur.

<sup>28</sup>Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 14, 811.

**II.1.4. Approches théoriques modernes de transfert de charge**

Dans une tentative pour expliquer les résultats de Benesi et Hildebrand la théorie moderne des complexes de transfert de charge a été développée. Cette théorie a été proposée par Mulliken<sup>28,29</sup>. Elle a été très bien réussie pour expliquer l'origine de la bande d'absorption de transfert de charge et aussi les variations dans les spectres que les propriétés de donneur et de l'accepteur des composants variaient. Mulliken avait déjà été impliqué dans l'interprétation des spectres de bandes de molécules diatomiques et a décidé de traiter le problème de complexes moléculaires d'une manière similaire. En conséquence, son traitement théorique du complexe était très similaire au traitement de la liaison de valence des molécules diatomiques.

Dans le traitement de la liaison de valence des fonctions d'onde moléculaires on écrit la fonction d'onde totale décrivant la molécule comme une somme de termes qui représentent différentes configurations des électrons sur les noyaux. Par exemple, si nous considérons la molécule H<sub>2</sub>, la description de la liaison de valence de la fonction d'onde serait écrite comme suit :

$$\Psi = N \left[ \{1S_A(1)1S_B(2) + 1S_A(2)1S_B(1)\} + \{1S_A(1)1S_A(2) + 1S_B(1)1S_B(2)\} \right] \dots \dots \dots (18).$$

Le nombre de termes présents dans ce traitement pour une molécule arbitraire dépendrait du nombre d'électrons présents et le nombre de configurations qu'on a décidé de prendre en considération. En principe, une fonction d'onde décrivant une molécule diatomique avec un total d'électrons M pourrait être écrite ainsi :

$$\Psi = A(i)B(j) + \sum \left[ A^{(+n)}(i)B^{(-n)}(j) + A^{(-n)}(i)B^{(+n)}(j) \right] \dots \dots \dots (19).$$

Dans l'équation, A et B représentent les fonctions d'onde atomiques de la configuration indiquée pour l'ensemble des électrons i et j. La Sommation est faite sur toutes les formes ionisées de A et B.

Ce que Mulliken a fait dans son traitement des complexes moléculaires, c'était de considérer chaque membre du complexe comme un «atome» et la paire constituant l'ensemble comme une molécule diatomique de toutes sortes. Il a ensuite écrit une très simple fonction d'onde équation 20:

$$\Psi_N(DA) = a\Psi_0(D, A) + b\Psi_1(D^+, A^-) \dots \dots \dots (20).$$

<sup>29</sup>Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1964**, 61, 20.

Où, D ; désigne le donneur et A ; l'accepteur. Pour être plus général, l'équation doit inclure des termes à caractère plus ionique (que Mulliken a fait plus tard), mais la théorie et ses ramifications sont mieux expliquées en utilisant le formulaire simple ci-dessus.

L'équation.20, montre tout simplement que le complexe peut être considéré comme un mélange de deux états, un  $\Psi_0(D,A)$  paire non ionique, qui en plus de décrire la paire non liante, comprend des termes modificateurs dus à des effets de polarisation, et une paire ionique  $\Psi_1(D^+A^-)$  qui décrit une faible liaison covalente entre les deux. La modification de certains termes sont, également, compris dans l'équation. Cela peut être fait est stipulé dans les règles de la mécanique quantique puisque en ce qui concerne  $\Psi_0$  et  $\Psi_1$ , elles sont considérées comme fonctions de base avec lesquelles nous avons décrit notre système. L'intérêt de cette hypothèse en décrivant la fonction d'onde du complexe est que toutes les propriétés des spectres de transfert de charge peuvent être déduites même si nous n'avons aucune idée quant à la forme de  $\Psi_0$  et  $\Psi_1$ .

Bien qu'il ait été dit plus haut que  $\Psi_0$  et  $\Psi_1$  sont inconnus, cela est vrai dans l'absolu seulement. La nature physique peut être déduite par la construction de ces états à partir des fonctions d'onde individuelles qui décrivent le donneur et l'accepteur,  $\Psi(D)$  et  $\Psi(A)$ , respectivement. On peut donc exprimer la fonction d'onde du produit comme suit:

$$\Psi_0 = \phi[\Psi(D)\Psi(A)] \dots \dots \dots (21).$$

Où, chaque fonction d'onde de la composante décrit le donneur ou accepteur avec son plein d'électrons sans échanger réellement des électrons, en d'autres termes, deux centres moléculaires sur lesquels existent des distributions électroniques distinctes localisées. Cependant, bien qu'elles soient des entités distinctes.

Les deux distributions électroniques sur le donneur et l'accepteur sont mutuellement influencées par une autre, et soumis à des forces d'échange, de répulsion, de dispersion, et les forces électrostatiques classiques. Il s'ensuit donc que  $\Psi(D)$  n'est pas identique à la fonction d'onde qui décrit le donneur dans le vide, mais possède quelques modifications en raison de la proximité moléculaire; ces modifications seraient naturellement plus extrême que la force de l'interaction accrue.

La fonction de base dative peut également s'écrire comme un produit de deux fonctions d'ondes ioniques  $\Psi(D), \Psi(A)$ . Dans ce cas toutefois, un électron est échangé entre le donneur et l'accepteur et peut être considéré comme étant délocalisé sur l'ensemble du groupement donneur-accepteur. C'est dans ce sens que la forme ionique de la base du complexe est réputée contenir un certain caractère covalent. Il faut savoir que pour que deux molécules échangent un électron, elles doivent aborder une autre dans la mesure où l'orbitales localisées sur les molécules individuelles se chevauchent. Il suit l'échange et la délocalisation des électrons qui, en substance, constitue une interaction covalente, la nouvelle espèce (le complexe), est unique seulement dans le cas des changements de la densité de charge du donneur à l'accepteur. Il est erroné de considérer l'ensemble comme deux ions à proximité.

Dans l'équation 21, la fonction d'onde de l'état fondamental a été rédigée en fonction d'une base consistant en une somme de fonctions  $\Psi_0$  et  $\Psi_1$ .

Il est nécessaire que l'état excité soit écrit comme une somme des mêmes fonctions de base. Cet état excité (aussi connu comme l'état virtuel) est alors comme suit:

$$\Psi_v(DA) = c\Psi_0(D, A) + d(D^+A^-) \dots\dots\dots (22).$$

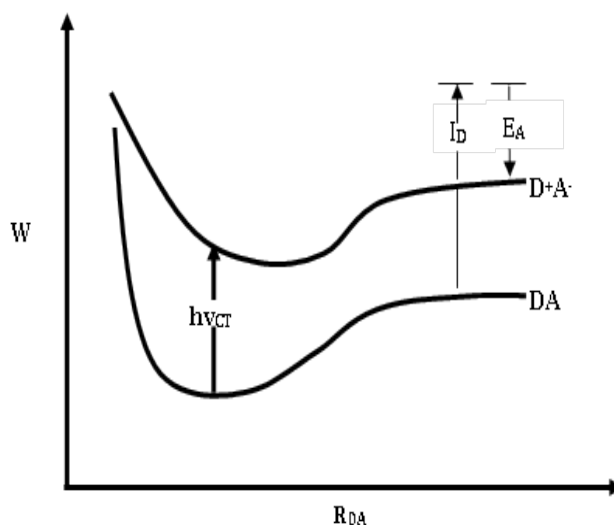
Imposer des conditions d'orthonormalité sur  $\Psi_N$  et  $\Psi_v$  fournit des informations concernant la nature de la transition de transfert de charge. Orthonormalité donne trois relations impliquant les coefficients et les intégrales sur  $\Psi_0$  et  $\Psi_1$  qui impliqueraient que  $c = -b$  et  $d = a$ .

$$\begin{aligned} \langle \Psi_N | \Psi_N \rangle &= 1 = a^2 + b^2 + ab \langle \Psi_1 | \Psi_0 \rangle \\ \langle \Psi_v | \Psi_v \rangle &= 1 = c^2 + d^2 + cd \langle \Psi_1 | \Psi_0 \rangle \dots\dots (23). \\ \langle \Psi_N | \Psi_v \rangle &= 0 = ac + bd + ac \langle \Psi_1 | \Psi_0 \rangle + bd \langle \Psi_1 | \Psi_0 \rangle \end{aligned}$$

Il est donc évident que pendant le processus d'excitation le caractère des changements des complexes, dans l'état fondamental du complexe est essentiellement non-ionique  $a \gg b$ , puis dans l'état excité, il devient ionique. Le processus d'excitation est associé au transfert d'un électron (charge) du donneur à l'accepteur, et comme indiqué plus haut, ce type de transfert de charge photochimique assisté était déjà connu dans le cas des molécules diatomiques.

L'analogie du traitement du complexe avec la théorie des molécules diatomiques peut être poussée plus loin afin de tenir compte des données expérimentales. Si l'on représente l'interaction entre les deux en termes de profil d'énergie potentielle (similaire à celle des diatomiques) pour l'état fondamental et les états excités, on peut voir **figure.(25)**, que lors de la séparation infinie, la dissociation des produits D et A sont obtenus dans l'état fondamental, et ionique D<sup>+</sup> et A<sup>-</sup> sont des produits de dissociation de l'état excité. Cette information découle des relations d'orthogonalité ci-dessus. A la séparation infinie la différence d'énergie entre l'état fondamental et les états excités est  $I_D - E_A$ , où  $I_D$  est le potentiel d'ionisation du donneur, et  $E_A$  est l'affinité électronique de l'accepteur. Par conséquent, l'énergie de transition est approximée par:

$$h\nu = I_D + E_A + \Delta \dots\dots\dots (24).$$



**Figure .25:** Représentation de surface d'énergie potentielle de la transition de transfert de charge et de sa fonction de  $I_D$  et  $E_A$ .

Le processus de transfert de charge a été décrit par la plupart des chercheurs comme une interaction entre les orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur. Les descriptions conceptuelles de ce processus sont dû en grande partie à la notion d'interactions orbitales<sup>30,31</sup>. Et le concept de hautes orbitales moléculaires occupées du donneur **HOMO** et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée **LUMO** de l'accepteur. L'échange électronique d'**HOMO** à **LUMO** à été suggéré par le processus physique responsable de la formation du complexe des interactions de transfert de charge. Mulliken reconnu l'importance de l'interaction entre les orbitales appelés maintenant **HOMO** et **LUMO**, indiquant que la géométrie du complexe était dépendante de la conformation donnant le chevauchement maximal de la paire. Dans sa description des interactions de l'orbitale<sup>32</sup>, Mulliken fait usage de cette notion orbitale pour faire face à ce processus. Rappelant que les fonctions d'onde approximatives sont donnés par :

$$\begin{aligned}\Psi_N &= a\Psi_0 + b\Psi_1 + c\Psi_2 + \dots \\ \Psi_v &= a^*\Psi_0 + b^*\Psi_1 + c^*\Psi_2 + \dots\end{aligned}\quad \dots\dots\dots (25).$$

Dans leur forme la plus générale, avec les fonctions de base d'un ordre supérieur inclus, les fonctions de base  $\Psi_0$  et  $\Psi_1$  peuvent être exprimées sous forme de produits d'orbitales moléculaires localisées sur les molécules distinctes:

$$\Psi_0 = \wp [\varphi_a(1)\alpha(1)\varphi_a(2)\beta(2)\dots\varphi_a(M+1)\alpha(M+1)\dots] \dots\dots\dots (26).$$

$$\begin{aligned}\Psi_1 = \wp' \frac{N}{2(1+S)^2} & [\varphi_a(1)\alpha(1)\varphi_a(2)\beta(2) + \varphi_a(2)\beta(2)\varphi_a(1)\alpha(1)] \dots\dots (27). \\ & \varphi_a(3)\alpha(3)\dots\varphi_a(M+1)\alpha(M+1)\dots\end{aligned}$$

Dans l'équation  $\varphi_a$  ci-dessus, est la plus faible orbitale virtuelle **LUMO** de l'accepteur et la somme entre les crochets de la fonction d'onde de l'état excité est nécessaire, car on ne sait pas si le spin de l'électron  $\alpha$  ou  $\beta$  est impliqué dans le transfert, donc une combinaison linéaire de toutes les possibilités est utilisée (une astuce commun de la théorie quantique, est permit puisque ce sont les seules relations significatives des probabilités,  $|\Psi|^2$ ). La variable  $\wp$  représente l'opérateur d'antisymétrie.

<sup>30</sup>Woodward, R. B.; Hoffman, R.; *Angew. Chem. Inr. Ed. Engi.* **1968**, 8, 781.

<sup>31</sup>Fukui, K. *Arc. Chem. Rex.* **1971**, 4, 57.

<sup>32</sup>Mulliken, R. S.; Person, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3409.



Tout comme dans la théorie quantique des molécules où il ya deux méthodes d'écriture de la fonction d'onde (théories orbitales moléculaires), Il ya une deuxième façon de traiter la description du complexe de transfert de charge, et cette méthode n'est pas sans rappeler la méthode des orbitales moléculaires dans lesquelles les orbitales délocalisées sur l'ensemble du complexe sont utilisées (une fois de plus il permet d'imaginer le complexe comme un type de molécule diatomique).

Le traitement de l'orbitale moléculaire du complexe est différente de la description de la structure de résonance où les électrons participant à la transmission entre les molécules qui sont affectés à une orbitale (ou orbitales si plusieurs effets de transfert de charge sont à décrire) qui est délocalisée sur les noyaux de deux molécules qui interagissent. De cette manière, le complexe est considéré comme une supermolécule et l'excitation de transfert de charge est simplement une excitation à partir d'une orbitale moléculaire occupée délocalisée à une orbitale moléculaire virtuelle.

Dans le traitement de l'orbitale moléculaire modifié (1969) Mulliken écrit une fonction d'onde MO qui ressemble à la description de la structure de résonance

$$\Psi_N = \mathcal{S}[\varphi_{da}(1)\varphi_{da}(2)\mathcal{S}_{12}]\varphi_3(3)\alpha(3)\dots\dots\dots (28).$$

Où;  $\varphi_{i_s}$  sont les orbitales moléculaires délocalisée sur soit le donneur ou l'accepteur et la fonction  $\varphi_{da}$  est une orbitale moléculaire pontant qui contient ces électrons impliqués dans le transfert de charge.

Ce pontage de l'orbital moléculaire est écrit comme une somme d'orbitales localisées sur l'accepteur et le donneur:

$$\varphi_{da} = m\chi_d + n\chi_a \dots\dots\dots (29).$$

Ces orbitales peuvent être estimées par  $\varphi_d = \chi_d$  et  $\varphi_a = \chi_a$ . Le rapport  $m/n$  est une indication de la force du complexe (près de l'unité de la force de l'interaction augmente). Il existe aussi un état excité de transition orbitale moléculaire.

$$\varphi_{da}^* = m^*\chi_d + n^*\chi_a \dots\dots\dots (30).$$

Ce qui correspond à l'état de transfert de charge. Les relations d'orthonormalité exigent que le rapport  $m^*/n^*$  soit semblable dans la forme à  $m/n$ . Avec cette fonction d'onde totale de l'état excité du complexe peut s'écrire :

$$\Psi_v = \frac{\delta^2}{\sqrt{2}} [\varphi_{da}(1)\varphi_{da}(2) + \varphi_{da}(1)\varphi_{da}(2)S_{12}\varphi_3(3)\alpha(3).. \quad (31).$$

Et la similitude avec la théorie de la fonction d'onde de la structure de résonance décrite ci-dessus peut être clairement remarquée. L'équivalence de ces deux approches a été démontrée<sup>33</sup>. Bien que la théorie de la résonance soit considérée comme préférable, sauf dans le cas des complexes très forts dans l'état de transfert de charge singlet. La différence importante est dans le signe du terme d'échange, ce qui provoque à son tour une différence dans l'énergie qui varie avec la distance intermoléculaires. Pour l'état fondamental, les approches sont tout aussi acceptables bien que la méthode de l'orbitale moléculaire est plus facilement traitées informatiquement.

Comme alternative à la théorie des orbitales moléculaires, des interactions de transfert de charge d'une approche perturbative<sup>34</sup> au problème ont été prise. Dans cette application particulière, un problème de déficit d'électrons en termes de chevauchement et de transfert d'électrons est traité.

La perturbation du système est obtenue à partir du champ de potentiel produit par le donneur d'ions  $D^+$ . Ce qui rend le développement de perturbation d'une fonction d'éléments de la matrice représentant l'effet du potentiel et de chevauchement.

En outre, en utilisant une fonction explicite exprimant la relation entre l'intensité de la bande de transfert de charge et le recouvrement des orbitales appartenant à A et D, la faisabilité de l'origine suggérée d'interactions de transfert de charge de contact est illustrée.

L'approche de la perturbation de Murrell ne découle pas de résultats nouveaux ou indépendants, mais utilise à la place la théorie de Mulliken pour obtenir des fonctions d'onde approximatives pour analyse. La théorie générale commence avec l'hypothèse que la fonction d'onde peut être écrite comme produit antisymétrique des fonctions propres de A et D.

<sup>33</sup>Mulliken, R. S.; Person, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3409.

<sup>34</sup>Murrell, J. *J. Am. Chem. Sac.* **1959**, 81, 5037.

$$\Psi_r = \delta \varphi_{dr}(i) \varphi_{ar}(j) \dots \dots \dots (32).$$

Où

$$H_a \varphi_{ar}(j) = \omega_{ar} \varphi_{ar}(j) \dots \dots \dots (33).$$

Et

$$H_D \varphi_{ar}(j) = \omega_{ar} \varphi_{ar}(j) \dots \dots \dots (34).$$

Autrement comme approche de D et A cette fonction d'onde totale n'est plus une fonction propre de l'hamiltonien complet.

$$H = H_a + H_d - \sum_i \left( \frac{Z_a}{r_{ai}} \right) - \sum_j \left( \frac{Z_d}{r_{dj}} \right) + \sum_{ij} r_{ij}^{-1} + \left( \frac{Z_a Z_d}{r_{ad}} \right) \dots (35).$$

La fonction d'onde perturbée est donnée par:

$$\Psi' = \Psi_r + \sum a_{rs} \Psi_s \dots \dots \dots (36).$$

La méthode est illustrée en utilisant une approximation à un électron pour lequel la fonction d'onde autour de l'état est écrite:

$$\Psi_v(D, A) = \varphi_d \dots \dots \dots (37).$$

Et la fonction d'onde de l'état de transfert de charge est :

$$H = v(D^+) + v(A^-) \dots \dots \dots (38).$$

Où les fonctions v représentent le champ électrostatique de la configuration moléculaire indiqué. Lorsqu'il est soumis à la perturbation externe du champ électrostatique, la fonction d'onde pour le donneur et accepteur unis est écrite comme suit:

$$\varphi'_d = \varphi_d + a_{ad} \varphi_a \dots \dots \dots (39).$$

$$\varphi'_a = \varphi_a + a_{da} \varphi_d \dots \dots \dots (40).$$

Les coefficients pour le système décrit dans cette manière sont ainsi jugés:

$$a_{ad} = \frac{H_{ad} - S_{ad} H_{dd}}{\psi_d - \psi_a} \dots \dots \dots (41).$$

Et

$$a_{da} = \frac{H_{da} - S_{ad} H_{aa}}{\psi_a - \psi_d} \dots \dots \dots (42).$$

Il est évident que  $a_{ad} \neq a_{da}$ . La différence majeure étant le champ de potentiel sur lequel le système est intégré. Parce que  $\nu(D^+)$  est essentiellement un potentiel électrostatique, il diminue à mesure que  $r^{-1}$  augmente alors que  $\nu(A^-)$  tombe de façon exponentielle et disparaît en dehors des orbitales électroniques de A.

Il s'ensuit qu'il n'y a plus de caractère de l'état fondamental introduit dans l'état de transfert de charge que dans l'autre sens. Un autre facteur qui influe sur la taille relative des coefficients est l'importance relative des fonctions  $\varphi_a$  et  $\varphi_d$ . L'utilisation des fonctions d'onde approximatives de la forme  $\varphi = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right) \exp(\zeta r)$ , et par  $\zeta$  variant, Murrell a montré que la densité d'électrons est plus grande au centre si la fonction d'onde est plus petite. La fonction  $\varphi_a$  est généralement plus grande que  $\varphi_d$ , car elle décrit un ion négatif, ce qui conduit à la même condition décrite dans le paragraphe précédent.

### **II.1.5. Critique et théories alternatives de transfert de charge**

Bien que la théorie de Mulliken soit la description la plus connue du processus de transfert de charge, elle a reçu quelques critiques. Dans le développement de la théorie, Mulliken a reconnu qu'il existe des contributions par divers forces intermoléculaires (en l'occurrence; dispersion, inductive, Coulomb, etc.) à la stabilité du complexe, mais la principale cause de la stabilité a été, à son avis, en raison de l'interaction de résonance entre l'état non-liaison et l'état datif. C'est cette idée qui a suscité des critiques de plusieurs chercheurs qui estiment que dans la réalité, ces complexes diffèrent peu des autres complexes connus, y compris ceux des atomes de gaz rares.

Vers la fin de l'année 1960, la méthode de perturbation avait été appliquée au problème des interactions moléculaires et avait cédé une décomposition pratique des forces impliquées dans la formation de complexes.

Puisque cette méthode a été généralisée, il semblait approprié de considérer le phénomène de transfert de charge en termes de celui-ci. Depuis, un terme correspondant au transfert de charge résulte de la décomposition d'une mesure de l'importance relative des diverses forces pourrait être fait.

**Dewar** était peut être le premier qui ait ouvertement remis en question l'importance du transfert de charge de cette manière et a suggéré que c'était simplement la proximité des molécules qui était responsable de la transition de transfert de charge.

Le modèle alternatif présenté par **Dewar et Lepley**<sup>35</sup> propose que la rencontre intime des molécules qui interagissent permet l'excitation des électrons du donneur à une orbitale virtuelle sur l'accepteur. Que plus d'une orbitale virtuelle sur l'accepteur peut être impliquée a été suggéré que l'origine de plusieurs bandes de transfert de charge, et de plus, il a été démontré par Dewar qu'il est possible d'obtenir la dépendance fonctionnelle observé de  $h\nu_{CT}$  sur  $I_D$  et  $E_A$  étant donné que ces paramètres correspondent à peu près aux énergies de la **HOMO** du donneur et la **LUMO** de l'accepteur, respectivement. À l'appui de ce modèle une corrélation entre la fréquence de transfert de charge et les énergies orbitales est démontrée.

Dans une étude ultérieure **Dewar**<sup>36</sup> suggère que comme le contact de transfert de charge dans lequel aucun complexe n'est formé, ces interactions en général doivent leur transition vers leur proximité grâce à des interactions de Van der Waals. Selon ce schéma, la principale contribution à la stabilité du complexe provient de forces électrostatiques, à la fois du type dipôle - dipôle et de la polarisation (de type dipôle - dipôle induit). Ce fut en accord avec le point de vue de **Briegleb**<sup>16,17</sup>. **Dewar** a souligné que le succès de la théorie de Mulliken ne réside pas dans l'utilisation correcte d'un terme représentant le transfert d'un électron  $\Psi(D^+A^-)$ , mais plutôt parce que ces termes datifs  $\Psi_1(D^+A^-)$ ,  $\Psi_2(D^{2+}A^{2-})$ , etc.

Formé un ensemble de base raisonnable qui représente les effets de polarisation et dipôle. Le processus de transfert de charge réel est donc un cas particulier de polarisation, et des complexes de transfert de charge (ou complexes donneur / accepteur d'électrons) sont juste un type de complexe moléculaire.

<sup>35</sup>Dewar, M. J.; Lepley, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4560.

<sup>36</sup>Dewar, M. J.; Thompson, C. C. *Tetrahedron.* **1966**, 7, 97.

Ces types de complexes ne diffèrent que par la force particulière qui prédomine et contribue le plus à la stabilisation du complexe. Selon ce schéma, on pourrait s'attendre à ce qu'une paire de molécules polaires serait stabilisée principalement par des interactions dipôle-dipôle, tandis qu'une paire de molécules coquillages fermés peut interagir grâce à des interactions de dispersion. De l'analyse de ce problème perturbatif, **Dewar** a pu aboutir à une relation approximative entre la  $\Delta\Psi$  de l'énergie d'interaction et de la fréquence de la bande de transfert de charge :

$$\Delta\Psi = \frac{c}{\nu} + D \dots\dots\dots (43).$$

À partir de laquelle il a été possible d'obtenir une dépendance fonctionnelle entre la fréquence de la transition de transfert de charge et la constante de formation de complexe d'équilibre. Suite à la proposition théorique de **Dewar** et la comparaison des énergies de transfert de charge avec des propriétés orbitales moléculaires il semble articles qui ont déclaré des calculs directs de certaines des forces obtenus dans la décomposition perturbatrice. **Mantione**<sup>37</sup>. A été l'un des premiers à effectuer ces calculs et a montré que les effets de polarisation sont importants dans la stabilisation de tétracyanoéthylène (TCNE) contenant des complexes à transfert de charge.

À partir de laquelle il a été possible d'obtenir une dépendance fonctionnelle entre la fréquence de la transition de transfert de charge et la constante de formation de complexe d'équilibre. Suite à la proposition théorique de **Dewar** et la comparaison des énergies de transfert de charge avec des propriétés orbitales moléculaires il semble articles qui ont déclaré des calculs directs de certaines des forces obtenus dans la décomposition perturbatrice. **Mantione**<sup>37</sup>. A été l'un des premiers à effectuer ces calculs et a montré que les effets de polarisation sont importants dans la stabilisation de tétracyanoéthylène (TCNE) contenant des complexes à transfert de charge. (**Hanna et ses collaborateurs**)<sup>38,39</sup> ont également estimé que le rôle des interactions de transfert de charge était minime dans la stabilisation de l'état fondamental du complexe. Cela avait été suggéré par Mulliken quand il a déclaré que de nombreux systèmes, dont le paramètre  $b$  dans l'équation 1 était très petit et que la fonction non-liante de base  $\Psi_0 = (D, A)$  comprend plusieurs termes de forces intermoléculaires.

<sup>37</sup> Mantione, M. *Thror. Chem. Acta*. **1968**, 11, 119.

<sup>38</sup> Hanna, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, W, 285.

<sup>39</sup> Hanna, M.; Lippert, J. *Molecular Complexes*. **1973**, V, 1.

**Hanna** a fait croire que les forces dominantes responsables de la formation et la stabilisation du complexe étaient électrostatiques, et a introduit l'effet quadripolaire comme une contribution importante de l'énergie totale d'interaction. Il n'a pas, toutefois conservé l'interaction de résonance de transfert de charge de Mulliken pour tenir compte des observations spectrales, et va même jusqu'à dire que cette résonance est une condition nécessaire et suffisante pour expliquer la fonction spectrale unique<sup>38</sup>.

Ces discussions théoriques de **Hanna**, sont plus conformes aux vues de Mulliken que ceux de **Dewar**, car ils conservent la plupart des idées de Mulliken tout en changeant seulement la nature de la force qui croit stabiliser l'état fondamental.

Une autre contribution apportée par **Hanna**, était son argument sur le compte de l'importance de l'orientation pour déterminer les contributions relatives de diverses forces. Cette idée a également été préconisée par **Rice**<sup>39</sup> qui distingue par une approche cinétique les catégories des complexes qui ont montré des propriétés de transfert de charge et qui dépend de l'orientation de la paire à un instant de temps donné. Il semblerait alors que les contributions relatives des forces est un paramètre dynamique liée à la dynamique moléculaire.

#### **II.1.6. La théorie de Mulliken: théorie donneur- accepteur ou de transfert de charge**

La théorie de Mulliken se rapporte au transfert de charge intermoléculaire. Ainsi, Mulliken appelle complexes par transfert de charge les substances résultant de telles transitions; l'utilisation de ce terme est très large et sans restriction<sup>40,41</sup>.

Les expressions transfert de charge possèdent réellement un sens absolu quand on les utilise pour représenter une transition électronique qui est accompagnée par une migration de la charge d'une molécule à l'autre.

Le terme n'a pas de sens, si l'état fondamental du complexe est par exemple décrit au moyen de la théorie des orbitales moléculaires ; il est cependant utilisé pour le passage d'une charge d'un donneur à un accepteur.

Dans les transitions intermoléculaires, il ya un transfert électronique complet ou partiel d'un composant du complexe à l'autre et la formation de ce composé est habituellement accompagnée par une nouvelle bande d'absorption caractéristique, appelée spectre de transfert de charge intermoléculaire.

---

<sup>40</sup>Murrell, J. N. *J. Chem. Soc.* **1956**, 56, 3779.

<sup>41</sup>Murrell, J. N. *Org. Molecules.* **1963**, 54, 271.

La théorie de Mulliken s'applique seulement aux cas où le donneur et l'accepteur sont des molécules neutres aux couches saturées.

Les forces de transfert de charge ont des propriétés directionnelles, de telle sorte que les complexes sont formés dans des rapports moléculaires simples. De plus, ces propriétés directionnelles ont été confirmées par l'étude de la structure cristalline de nombreux complexes moléculaires<sup>42,43</sup>. Celle-ci montre que les molécules des composants sont placées les unes au-dessus des autres, dans des plans parallèles, avec de très faibles variations de la distance entre les donneurs et les accepteurs.

L'interaction donneur-accepteur, associée à un transfert partiel d'électrons des orbitales liantes du donneur D au profit des orbitales non liantes de l'accepteur A, se traduit par les effets suivants:

1. La longueur de la liaison entre certains atomes dans les molécules accepteur et donneur augmente.
2. Dans le cas de solutions les coefficients d'extinction<sup>44</sup> aux maximums des bandes d'absorption infrarouges sont généralement exaltés pour des transitions de transfert de charge; cette exaltation est due à une variation de l'énergie verticale ou de l'affinité électronique verticale au cours des vibrations moléculaires.
3. Les fréquences de vibration du donneur diminuent lors de la formation du complexe, car les constantes de force de certains modes sont sensibles aux orbitales actives mises en jeu dans les interactions de transfert de charge en particulier si les molécules sont petites et, si les orbitales actives sont plus localisées.

---

<sup>42</sup>a) Anderson, J. S. *Nature*, **1937**, 140, 583. b) Powell, H. M.; Coll, *J. Chem. Soc.* **1943**, 143, 153. c) Wallwork, S. C.; Hading, T. T. *Nature*. **1953**, 171, 40.

<sup>43</sup>a) Nakamoto, K. *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1739. b) Huse, G. *J. Chem. Soc.* **1934**, 63, 435.

<sup>44</sup>a) Gibson, R. E.; Loeffler, O. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1939**, 61, 2877. b) Glusker, D. L.; Coll, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1407. c) Gordy, W. *Ed.* **1939**, 7, 93.



### II.1.7. Propriété des complexes moléculaires

La mesure de certaines propriétés physiques a été utilisée pour étudier, par différentes techniques, la structure des complexes moléculaires. On peut grouper ces propriétés moléculaires et propriétés macroscopiques. Les premières sont susceptibles de donner des indications quand à la composition et à la stabilité des complexes, alors que les deuxièmes sont généralement insuffisantes d'elles-mêmes pour résoudre les problèmes de structure. On doit noter que beaucoup de complexes moléculaires ne peuvent être isolés à l'état pur, et doivent être étudiés en solution.

Les propriétés moléculaires sont les suivantes:

#### 1. Spectres

Les spectres électroniques, infrarouges, Raman et de luminescence sont les types de spectres les plus intéressants.

##### a. Spectres d'absorption électronique

On peut considérer que la transition de transfert de charge  $\Psi_E \leftarrow \Psi_N$  oblige un électron à « sauter » de la molécule du donneur D à la molécule de l'accepteur A. Cette transition est alors caractéristique du complexe, car elle concerne à la fois D et A et se traduit par un spectre électronique intense.

On observe en général, une modification importante de la forme des bandes du donneur et de l'accepteur et de la variation considérables des fréquences de vibration. Ceci se produit même dans le cas de faibles complexes d'addition, Le moment associé à cette transition de transfert de charge dépend des distances moyennes entre les électrons des orbitales des molécules donneur et accepteur, d'une origine arbitraire et de la position moyenne d'un électron dont la distribution de charge est due au recouvrement des fonctions d'onde des deux espèces constituantes.

Le donneur doit avoir une orbitale de haute énergie occupée et l'accepteur une orbitale de basse énergie vacante. Il est possible de distinguer trois types de couples donneur-accepteur<sup>45</sup>. En considérant l'effet du milieu réactionnel sur l'absorption générale de transfert de charge comme on l'indique ci-dessous:

---

<sup>45</sup>Mason, S. F. *Quart. Revs.* **1961**, 15, 353.

1. Transfert de charge entre les constituants d'un complexe neutre.
2. Un effet inverse se produit dans le cas de transfert d'un électron entre les composants d'une paire d'ions.
3. Les couples donneur- accepteur du troisième type sont formés d'un constituant neutre et d'un constituant ionique.

On peut considérer maintenant le spectre électronique des complexes moléculaires sous trois aspects : intensité, énergie et fréquence.

✓ **Intensité.** La force théorique de l'oscillateur peut être évaluée au moyen de l'équation :

$$f_t = 4.704 \times 10^{-7} \bar{\nu}_{\max} \mu_{EN}^2 \dots\dots\dots (44).$$

Où;  $\mu_{EN}$  est le moment dipolaire,  $\bar{\nu}_{\max}$  est le nombre d'ondes au maximum d'absorption<sup>46</sup>. D'un autre côté, la force de l'oscillateur observée expérimentalement est donnée par l'expression:

$$f_o = 1,35 \times 10^{-8} \varepsilon_{\max} \left( \bar{\nu}_{\max} - \bar{\nu}_{1/2} \right) \dots\dots\dots (45).$$

Où;  $\varepsilon_{\max}$  est le coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption, et  $\bar{\nu}_{1/2}$  est la largeur de la bande d'absorption correspondant à la moitié de l'absorbance. Dans quelques cas, l'accord entre les valeurs de  $f_t$  et  $f_o$  est satisfaisante<sup>47,48</sup>.

Cependant, on doit noter que la théorie et l'expérience conduisent à des conclusions différentes pour la relation entre  $\mu_{EN}$ ,  $f$  et  $\varepsilon$  d'un côté et la constante d'équilibre K des complexes, de l'autre. La théorie prévoit une augmentation de  $\mu_{EN}$ ,  $f$  et lorsque K augmente, cependant, on observe exactement l'inverse<sup>49</sup>.

<sup>46</sup>Mcglynn, S. P.; Ph, D. *Dissertation. Florida State Univ.* **1956**.

<sup>47</sup>Mulliken, R. S. *J. Amer. Chem.Soc.* **1952**, 74, 811.

<sup>48</sup>Briegleb, G.; Czekalla, J. Z. *Elektrochem.* **1955**, 59,184.

<sup>49</sup>a) Price,W. C. *Chem. Revs.* **1957**, 57, 257. b) Castro, C. E.; coll. *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2322 .c) Foster, R.; Hammick, D. L. L. *J. Chem. Soc.* **1954**, 59, 2685. d) Murakami, H.

C'est-à-dire que le coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption diminue lorsqu'augmentent à la fois les caractères donneurs de l'atome donneur et accepteur de l'atome accepteur<sup>50</sup>.

La théorie de Mulliken sur le rapport entre l'intensité de la bande de transfert de charge et la stabilité du complexe n'est pas vérifiée par l'expérience. On remarque, plus généralement, que l'intensité de la bande décroît lorsque la stabilité des complexes augmente<sup>51</sup>.

Dans certains complexes, les états excités du donneur contribuent à augmenter l'intensité des bandes de transfert de charge, sauf quand par raison de symétrie, ces états excités n'interagissent pas avec celui de transfert de charge<sup>52</sup>.

On pense que l'absorption de transfert de charge de contact est presque entièrement due de l'interaction des états excités du donneur et de transfert de charge. L'intensité de cette bande peut croître ou décroître suivant le degré de stabilité du complexe.

✓ **Energie.** L'énergie d'une transition de transfert de charge est donnée par la relation de mécanique quantique:

$$E = h\nu = w_E - w_N \dots\dots\dots (46).$$

Où; les termes  $w$  se rapportent aux énergies associées aux structures correspondantes.

**Position spectrale.** Cependant, certains complexes moléculaires donnent des spectres électroniques entièrement situés dans l'ultraviolet<sup>53</sup>. Les spectres visibles et ultraviolets des complexes moléculaires concernant des produits organiques ont été étudiés dans l'hypothèse de Mulliken, à savoir que le transfert de charge photochimique est responsable de l'absorption de la lumière<sup>54,55</sup>. La fréquence  $\nu_{CT}$  d'un photon nécessaire pour effectuer un transfert de charge est donnée approximativement par la relation:

$$\nu = \text{PI(D)} - \text{E(A)} - \Delta \dots\dots\dots (47).$$

<sup>50</sup>Murakami, H. *Bull. Chem. Soc.* **1955**, 28, 581.

<sup>51</sup>Briegleb, G.; Czekalla, J. *Z. phys. Chem.* **1960**, 24, 37.

<sup>52</sup>Murrell, N.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, 81, 5037.

<sup>53</sup>Czekalla, J. *Z. Elektrochem.* **1959**, 63, 1157.

<sup>54</sup>Briegleb, G.; Czekalla, J. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 401.

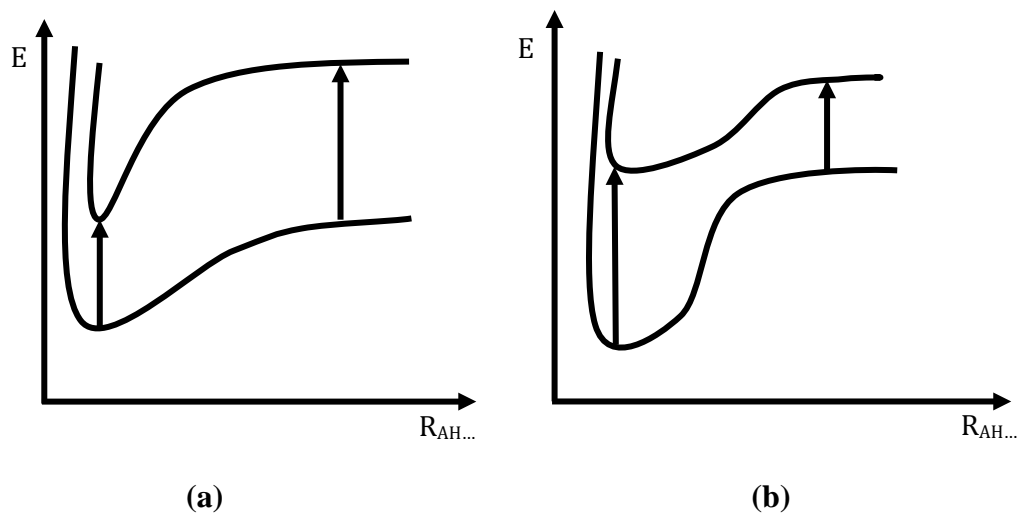
<sup>55</sup>Mcglynn, S. P. *Chem. Revs.* **1958**, 58, 1113.

Où,  $E(A)$  est l'affinité électronique de l'accepteur,  $\Delta$  est la différence entre l'énergie de liaison des composés dans les états fondamentaux et excités, ce terme doit varier avec la nature des constituants du complexe.

Les donneurs d'électron dont le potentiel d'ionisation est faible forment en général des complexes de transfert de charge avec des accepteurs possédant une affinité électronique importante. Dans ce cas, les bandes d'absorption de transfert de charge sont par rapport à celles des composants déplacées vers des longueurs d'ondes plus grandes<sup>56</sup>.

Le sens du déplacement des bandes de transfert de charge, est relié à la différence des énergies de la liaison hydrogène dans les deux états entre lesquels se fait la transition (**Fig. 26**).

Le déplacement est hypsochrome si cette énergie est plus grande dans l'état fondamental que dans l'état excité et bathochrome dans le cas inverse. Expérimentalement, on observe des déplacements hypsochromes pour les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et les déplacements le plus souvent bathochromes dans le cas des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Il est important de noter que cette dernière remarque s'applique aussi bien au cas où la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  a lieu dans la molécule donneuse qu'au cas où la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  a lieu dans la molécule accepteuse de proton.



**Figure.26:** Les courbes d'énergie des systèmes AH...B indiquent l'origine des déplacements des bandes UV. Dans le cas.

(a) les déplacements sont hypsochromes dans le cas, (b) ils sont bathochromes.

<sup>56</sup>Chakrabarty, S. K.; Chandra, A. K. *Naturw.* **1962**, 49, 206.

Une autre forme plus simplifiée de l'affinité électronique a été donnée par **Brigler et Foster**<sup>57</sup>.

$$IP = a + b \nu_0' \dots \dots \dots (48).$$

$\nu_0'$  ; est l'énergie des plus hautes orbitales moléculaires occupées à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (d'**HOMO** à **LUMO**).

Pour les CTC du DDQ :  $IP_{ev} = 5.76 + 1.52 \times 10^{-4} (\text{cm}^{-1}) \dots \dots \dots (49).$

Pour les CTC du TCNE :  $IP_{ev} = 5.21 + 1.65 \times 10^{-4} \nu_0' (\text{cm}^{-1}) \dots \dots \dots (50).$

### b. Moments dipolaires

Le moment dipolaire  $\mu_M$  d'un complexe moléculaire est donné par la relation:

$$\mu_M = e \int \psi_N \sum_i r_i \psi_N dt \dots \dots \dots (51).$$

Où  $e$  est la charge électronique et  $r_i$  la distance vectorielle de l'électron  $i$  mesurée à partir d'une origine convenable. Le moment dipolaire  $\mu_{DA}$  associé à la structure possédant la liaison semi-polaire (D  $\rightarrow$  A) est reliée au moment dipolaire du complexe par l'équation:

$$\mu_M = \mu_{DA} (b^2 + abS) \dots \dots \dots (52).$$

Lorsque le donneur et l'accepteur ne sont pas polaires. Cette expression provient de l'équation:

$$\psi_N(\text{DA}) = a\psi_0(\text{DA}) + b\psi_1(\text{D}^+\text{A}^-) + c\psi_2(\text{D}^-\text{A}^+) \dots \dots \dots (53).$$

La fonction d'onde non liante  $\psi_0$  correspond aux structures dans lesquelles la liaison est due aux forces intermoléculaires classiques (dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, etc.) ou aux forces de London.

La fonction  $\psi_1$  se rapporte à la liaison semi-polaire qui existe quand un électron est transféré du donneur D à l'accepteur A, de sorte qu'en plus des forces classiques reliées à  $\psi_0$ , il existe aussi des interactions chimiques faibles entre les électrons célibataires des deux composés.

<sup>57</sup>Wentworth, W. E.; Drack, G. W. *Molecular charge transfer complexe*, university of Houston, Texas. **1964**, 41, 7.

La fonction d'onde  $\psi_2$  correspond à la structure ( $D^-A^+$ ). Les coefficients  $a, b, c$ , sont telle que  $c \ll b$  et que le rapport  $b^2/a^2$  est généralement très petit.

- c. **Diffraction.** Ces méthodes regroupent les différentes techniques de diffraction des électrons, des neutrons et des rayons X et elles sont utilisées dans l'étude des structures cristallines au sens le plus large.
- d. **Résonance.** Les développements les plus récents de cette méthode concernent les applications de la résonance électronique de spin, de la résonance magnétique nucléaire (RMN), de la résonance moléculaire quadrupolaire et de l'absorption et de l'absorption résonnante sans recul des rayons X dans l'effet Mössbauer.

Les propriétés physiques macroscopiques utilisées dans l'étude de la formation des complexes sont les suivantes:

- a. **Conductivité.** Dans certains cas, des mesures conductimétriques peuvent indiquer la formation de complexes, la présence de différents types de complexes moléculaires et une dissociation ionique.
- b. **Solubilité et coefficient de partage.** La solubilité est importante pour la détermination de la composition et de la stabilité des complexes moléculaires. Le coefficient de partage a été utilisé pour évaluer l'aptitude des composés aromatiques comme donneurs d'électrons.
- c. **Susceptibilité magnétique.** Cette propriété est en relation avec la multiplicité du spin des électrons dans un ion métallique et aide souvent à confirmer des structures.
- d. **Propriétés thermiques.** L'étude des points de transition et des coefficients de Trouton est d'un usage limité pour l'étude de la structure des complexes moléculaires. Les renseignements obtenus sont insuffisants, ceci étant du à la nature spéciale des complexes moléculaires.

### II.1.8. Classification générale des interactions moléculaires

Il existe plusieurs types d'interactions moléculaires. Leurs natures et propriétés essentielles dépendent de facteurs tels que la structure électronique des molécules en interaction, leur nombre, géométrie, dimensions, distances relatives, etc. Parmi tous ces facteurs, deux sont prédominants et déterminent la nature de l'interaction:

La distance intermoléculaire et l'état électronique des partenaires. Par conséquent, il est utile de classer les interactions moléculaires en fonction de ces deux facteurs. Les interactions entre les molécules se trouvant toutes dans leur état électronique fondamental, les interactions entre les molécules dont une, au moins, est dans un état électronique excité.

#### II.1.8. 1. Les interactions entre les molécules dans leur état électronique fondamental

Ces interactions se caractérisent, le plus naturellement, par leur rayon d'action. En portant ce point de vue, on peut les séparer en trois classes: **1)** les interactions d'exclusion de Pauli, agissant aux courtes distances; **2)** les interactions de Van der Waals, agissant aux grandes distances; **3)** les interactions par liaisons hydrogènes et par transfert de charge agissant aux moyennes distances.

Toutes ces interactions dérivent d'un potentiel et il est légitime de parler des forces intermoléculaires. Preuve: si les molécules A, B sont dans leur état électronique fondamental, la distance énergétique entre cet état et l'état électronique le plus proche est grande par rapport aux énergies nucléaires.

Le transfert de charge entre les deux molécules de la paire, contribuent fortement à la stabilité du complexe. Théoriquement, deux modes de description sont concevables, et sont effectivement appliqués, pour décrire les forces de moyenne portée. On peut considérer les distances séparant les deux molécules comme petites et utiliser le modèles de supermolécule. La paire y est alors représentée par une fonction d'onde électronique  $\Phi_{AB}$  non-séparable. On peut, au contraire, considérer les distances intermoléculaires comme relativement grandes et utiliser le modèle des molécules séparées. Néanmoins, comme dans ce dernier cas les distances intermoléculaires ne sont pas réellement grandes, la fonction  $\Phi_{AB} = \Phi_A \Phi_B$  n'est pas tout-à-fait adéquate. Il faut la compléter pour y inclure, **a)** les échanges des électrons entre A et B, **b)** le transfert de charge. Ces effets sont considérés si l'on écrit<sup>58,59</sup>.

<sup>58</sup>Briegleb, C. *Elektronen. Donator. Acceptor. Komplexe. Springer. Berlin, 1959.*

<sup>59</sup>Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**,74, 811.

$$\Phi_{AB} = C_1 \propto P \Phi_A \Phi_B + C_2 \propto P \Phi_{A^+} \Phi_{B^-} = C_1 \Phi(DA) + C_2 \Phi(D^+ A^-) \dots \dots \dots (54).$$

Dans l'équation.(54),  $\Phi_A, \Phi_B$  sont les fonctions d'onde électronique des molécules  $A, B$  libre,  $\Phi_{A^+}$  est la fonction de la molécule  $A$  dépouillée d'un électron,  $\Phi_{B^-}$  celle de la molécule  $B$  possédant un électron supplémentaire,  $\propto$  est l'opérateur anti-symétriseur,  $P$  et le projecteur projetant du produit  $\Phi_{A^+} \Phi_{B^-}$  la composante singlet et  $C_1, C_2$  sont les coefficients variationnels.  $\Phi_{AB}$  Est donc la somme de deux fonctions. La première  $\Phi(DA)$ , dite non-liante, décrit une situation dans laquelle les molécules  $A, B$  gardent, aux échanges près, leurs électrons. La deuxième,  $\Phi(D^+ A^-)$ , dite dative, décrit une situation, dans laquelle un électrons est transféré de la molécule  $A$  à la molécule  $B$ . Le processus de transfert de charge apparaît donc explicitement dans le modèle des molécules séparées. Il y est inclus d'une façon complète, mais moins évidente, dans la fonction d'onde de la supermolécule.

Jusqu'ici, la discussion ne portait que sur les forces qui agissent entre les molécules dans leur état électronique fondamental. Une fois connues, elles peuvent servir à la détermination de la fonction d'onde  $\chi_{AB}$ , donc à l'étude des effets de perturbation induites par ces forces dans le mouvement de rotation-vibration des molécules. Il est cependant, important de noter que, dans ce cas, l'étude des forces intermoléculaires et celle des mouvements nucléaires peuvent être faites indépendamment l'une de l'autre. Ceci n'est plus toujours possible si les molécules ne sont pas toutes dans leur état électronique fondamental.

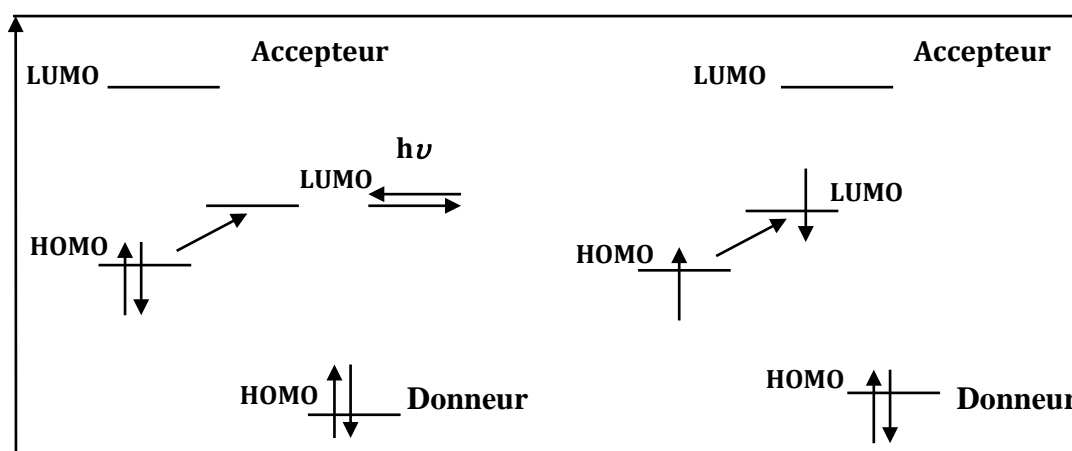
### **II.1.8. 2. Les interactions entre les molécules dans leurs états électroniques excités**

Comme les interactions entre les molécules dans leur état électronique fondamental, ces interactions se caractérisent, en principe par leur rayon d'action. Néanmoins, seules ont jusqu'ici été explorées, et seront discutées dans ce qui suit, les interactions à grandes distances. Elles ont été diversement nommées: interactions de résonance, interactions par transfert de résonance, interactions par transfert d'excitation, etc.



**II.1.9. Associations donneur- accepteur et retour à l'état non-excité**

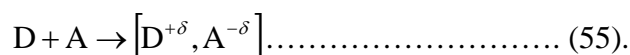
Il peut se produire qu'un composé, transparent dans un domaine spectral lorsqu'il est pris à l'état isolé devienne absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur- accepteur (D-A), ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur ( le partenaire nucléophile : la plus haute orbitale occupée **HOMO**) vers une orbitale vacante de l'accepteur ( l'électrophile : la plus basse orbitale vacante **LUMO**), d'un niveau d'énergie proche, la position de la bande d'absorption correspondante est fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur<sup>60,61</sup>. La valeur correspondante de  $\zeta$  est égale très grande comme indiqué par **figure.(27)**.



**Figure.27:** Mécanisme de transfert donneur- accepteur.

**II.1.10. Les différents types des liaisons et des forces des complexes de transfert de charge**

Les effets de transferts de charges sont proches des effets d'association. Ils sont dus à la déformation des nuages électroniques par recouvrement lorsque deux molécules arrivent en proche contact, si une molécule du couple possède un faible potentiel d'ionisation tandis que l'autre a une forte affinité électronique. Il en résulte la formation d'un complexe de TC entre la molécule donneur d'électrons du couple et la molécule accepteur :



Dans les transitions intermoléculaires il ya un transfert électronique complet ou partiel d'un composant du complexe à l'autre et la formation de ce composé est habituellement accompagnée par une nouvelle bande d'absorption caractéristique, appelée spectre de transfert de charge intermoléculaire.

<sup>60</sup> Carlegrim, E.; Kancierzewska, A. *Chem Phys Lets.* **2008**, 452, 173.

<sup>61</sup> Mohamed, E.; El-Zaria. *Chem. Acta.* **2008**, 69, 216.

Le transfert partiel d'électrons d'une molécule vers l'autre modifie les longueurs et les angles des liaisons et l'attraction ajoutée aux autres forces rapproche par ailleurs les molécules du couples, ainsi l'existence d'un transfert de charge affecte à la fois les distances intramoléculaires, les distances intermoléculaire et les orientations relatives des molécules donneur et l'accepteur du couple. L'intensité de l'effet de stabilisation supplémentaire dépend du recouvrement entre les orbitales du donneur et de l'accepteur et de ce fait elles varient largement selon la nature des couples.

L'énergie d'interaction qui en résulte est intermédiaire entre celle des liaisons de Van der Waals et celles des liaisons covalentes faibles, elle augmente lorsque les orientations respectives des molécules permettent le plus grand recouvrement, ce qui confère à ces liaisons un rôle important dans la détermination de la structure cristalline pour certains cristaux moléculaires.

Les distances séparant les donneurs et les accepteurs dans les complexes d'addition à l'état cristallin sont très grandes devant celles correspondant aux liaisons de covalence<sup>62</sup>. Elles sont aussi beaucoup plus faibles que celles attendues pour des liaisons de Van der Waals.

### **II.1.11. Applications des complexes moléculaires**

Les complexes de transfert de charge (CTC), dans le système moléculaire, ont fait l'objet de recherches approfondies ces dernières années pour leur intérêt sur sa composition chimique et biochimique<sup>63</sup>. Ces complexes sont actuellement d'une grande importance car ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques<sup>64,65</sup>, et photo-catalyseurs<sup>66</sup>. Ils sont, aussi, un phénomène important dans les systèmes biologiques. En conséquence théorique incessante, des efforts ont été faits pour comprendre la structure, les transitions électroniques et les interactions inter / intra-complexe des complexes CT<sup>63, 67,68</sup>. Le phénomène a été introduit d'abord par Mulliken et il a présenté la théorie bien connue<sup>69</sup> de l'interaction entre les CT donneur d'électrons et des molécules accepteurs, réussie et largement appliquée à de nombreux sujets de recherches intéressantes.

---

<sup>62</sup>Gerschel, A. *Liaisons intermoléculaires*. Ed. EDP Sciences. **1995**.

<sup>63</sup>Mulliken, R. S.; Person, W.B. *Molecular Complexes*, Wiley, New York, **1969**.

<sup>64</sup>Vogtle, F. *Supramolecular Chemistry: An introduction*, Wiley, New York, **1991**.

<sup>65</sup>Eychmuller, A.; Rogach, A. L. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 179.

<sup>66</sup>Dabestani, R.; Reszka, K. J.; Sigman, M. E.; *J. Photochem. Photobiol.* **1998**, 117, 223

<sup>67</sup>Garcia, A.; Elorza, J. M.; Ugalde, J. M. *Chem. Phys.* **1999**, 1, 2203.

<sup>68</sup>Fomine, S.; Fomina, L.; Ogawa, T.; *Mol. J. Struct. (Theochem)*. **2001**, 540, 123.

<sup>69</sup>Mulliken, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 811.

### II.1.11.1. Semi conductivité

Le domaine de la semi conductivité est une application importante de la formation des complexes moléculaire. La résistivité des complexes est plus faible que celle de leurs constituants organiques. De plus, les résultats expérimentaux sont en accord avec ceux obtenus à partir des mesures des propriétés semi-conductrices des monocristaux de complexes. Certaines protéines donnent naissance, par formation de complexes moléculaires, à des substances semi-conductrices<sup>70</sup>.

Ainsi, la formation d'un complexe provoque une augmentation de la conductivité de la protéine, par exemple la complexation des protéines avec p-chloranile. Une analyse plus détaillée des complexes par transfert de charge et de leurs emplois en tant que semi conducteurs a été récemment publiée<sup>70</sup>.

### II.1.11.2. Applications analytiques

Le concept de complexes moléculaires est également utilisé en chimie analytique; ainsi leur formation a été mise en évidence par l'identification de composés grâce à des tests de taches<sup>71</sup>. L'identification des sulfures d'alkyl-benzyle par formation de complexes moléculaires avec du chlorure mercurique en solution aqueuse ou éthanolique constitue un exemple<sup>72</sup>.

Des isomères peuvent être séparés au moyen de complexes moléculaires. Des gaz peuvent également être séparés par formation de complexes moléculaires et analyses chromatographiques<sup>73</sup>.

Le complexe est aussi utilisé comme catalyseur pour la détermination des groupes hydroxyles alcooliques et des acides carboxyliques aliphatiques.

### II.1.11.3. Application en synthèse

La synthèse des composés organiques constitue un autre important domaine d'application. Par exemple, les complexes moléculaires des hydrures de métaux alcalins<sup>74</sup> tel que le tri ter-butoxyaluminohydrure de lithium  $\text{LiAlH}(\text{OCMe}_3)_3$  peuvent réagir avec des chlorures d'acyles variés dans la diglyme à 78°C pour donner les aldéhydes correspondants. Quelques-uns de ces complexes moléculaires réalisés peuvent être intermédiaires en vue de synthèse ultérieures.

<sup>70</sup>Eley, D. D.; Coll. *Nature (Londres)*. **1960**, 188,724.

<sup>71</sup>Feigl, F. *Spot Tests in Organic Chemistry*, 5<sup>e</sup> Ed. Elsevier. New York. **1958**.

<sup>72</sup>Vecera, M.; Coll. *Chem. Listy*, **1958**, 52, 144.

<sup>73</sup>Brown, H.C.; Subha Rao, B. C. *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5377.

<sup>74</sup>Sigalla, J. J. *Chem. Phys.* **1958**, 55, 758.

L'étude du mécanisme des réactions chimiques a été également étendue aux domaines des composés inorganiques. Par exemple, la réduction du bromate par des chlorures suppose la formation transitoire d'un complexe moléculaire et non celle d'un radical<sup>74</sup>.

#### **II.1.11.4. Application en biologie**

La formation de complexes moléculaires a été également utilisée en biologie<sup>75</sup>. Ainsi l'addition de nucléotide di ou tri-phosphoro-pyridine à des dérivés de l'indole conduit à une solution jaune et une nouvelle bande large apparaît du côté des grandes longueurs d'onde du spectre d'absorption de l'indole ; il se produit un transfert d'électron du noyau de l'indole à la pyridine triphosphonucléotide (T.P.N)<sup>76</sup>. Les complexes moléculaires par transfert de charge doivent donc jouer un rôle fondamental dans les processus biologiques.

Les propriétés donneur et accepteur d'élections de quelques hormones ont été étudiées et leurs aptitudes quant au phénomène de transfert de charge a été précisé par spectrophotométrie et polarographie.

#### **II.1.12. Détection de la formation d'un complexe de transfert de charge**

Les techniques les plus importantes sont basées sur une étude de certaines propriétés physiques, en particulier des spectres caractéristiques des solutions de complexes moléculaires. Une étude de quelques-uns de ces procédés est détaillée ci-dessous.

##### **II.1.12.1. Détection de transfert de charge en solution**

###### **II.1.12.1.1. Spectroscopie UV-Visible**

L'existence d'un grand nombre de complexes moléculaires a été d'abord décelée par une observation du changement de coloration produit dans des solutions renfermant des substances donneur et accepteur convenables.

La Spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organiques. En général, les complexes moléculaires donnent naissance à un spectre d'absorption aux bandes larges et intenses dans le domaine visible et ultraviolet, du aux transitions électroniques. Ces spectres correspondent à la formation de complexes moléculaires.

---

<sup>75</sup>Mulliken, R. S.; *Amer. J. Chem. Soc.* **1952**, 74, 811.

<sup>76</sup>Cilento, G.; Guisti, P.; *Amer. J. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3801.

La Spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organiques. En général, les complexes moléculaires donnent naissance à un spectre d'absorption aux bandes larges et intenses dans le domaine visible et ultraviolet, dû aux transitions électroniques. Ces spectres correspondent à la formation de complexes moléculaires.

Les bandes d'absorption des complexes sont associées au transfert d'un électron de la molécule du donneur à celle de l'accepteur et sont désignées par le terme de spectre de transfert de charge.

En ce qui concerne les autres caractéristiques spectrales, on peut noter que plus la longueur d'onde de la bande de transfert de charge est élevée, plus la stabilité du complexe est grande et, plus complet est le phénomène de transfert d'électron du donneur à l'accepteur<sup>77</sup>.

La formation de complexes de transfert de charge peut être accompagnée soit d'un déplacement d'une bande d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde dans un domaine spectral s'étendant de l'ultraviolet au visible.

#### **II.1.12.1.2. Fluorescence**

La spectroscopie par fluorescence utilise le phénomène inverse de spectrophotométrie d'absorption. Les molécules sont excitées et émettent de la lumière aux énergies caractéristiques de leur structure, et à une intensité proportionnelle à la concentration de l'échantillon. Cette méthode donne des résultats quantitatifs très précis pour certains complexes moléculaires<sup>78</sup>.

#### **II.1.12.2. Détection de complexe de transfert de charge à l'état solide**

##### **II.1.12.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR)**

Cette technique d'analyse est aussi utilisée pour étudier différentes sortes de complexe, les spectres d'IR donnent des renseignements sur la symétrie moléculaire et sur la présence des fonctions chimiques<sup>78</sup>.

##### **II.1.12.2.2. RMN**

Les spectres Raman ou RMN ont été utilisés pour l'étude des structures des complexes moléculaires.

---

<sup>77</sup> a) Topchiev, A.V.; *Coll. Org. Chem*, **1959**, 10, 1124. b) Booth, H. S.; Martin, D. R.; *Amer. J. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2198.

<sup>78</sup> Kollmannsberger, M.; et al. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 369.

Les développements de cette méthode concernent les applications de la résonance électronique de spin, de la résonance magnétique nucléaire RMN la méthode la plus précise, permet d'étudier les systèmes AD dont les constituants du mélange sont parfaitement miscibles et donnent des signaux de résonance distincts. La RMN du proton permet de déterminer la géométrie exacte du complexe de transfert de charge.

## II.2. Les accepteurs- $\pi$

Il ya a eu différents types d'accepteurs utilisés dans littérature pour les études de complexes TC<sup>79,80</sup>. Récemment, beaucoup d'attention a été accordée à l'étude des complexes TC formés dans les réactions de composés organiques avec  $\sigma$ - ou  $\pi$ -accepteurs<sup>81</sup>. C'est en raison de leurs propriétés chimiques et physiques importantes.

Dans des études antérieures<sup>82,83</sup>. Nous avons rapporté la formation de complexes de transfert de charge stables formés à partir de la réaction de donneurs d'électrons, avec de l'iode et de  $\pi$ -accepteurs [(chloranil (CHL), acide picrique (PA), dihydroxy-p-benzoquinone, 2,4,4,6-tetrabromo-2,5-cyclohexadienone (TBCHD), acide 3,5dinitrosalicylique, 7,7,8,8,tetracyanoquinodimethane (TCNE), 2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone (LCH), 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF) et le tétracyanoéthylène (TCNE), 2,3-dichloro-5.6-dicyano-1.4-benzoquinone (DDQ)].

Dans notre étude nous allons donner quelques caractéristiques de deux accepteurs d'électron, 2,3-dichloro-5.6-dicyano-1.4-benzoquinone (DDQ); tétracyanoéthylène(TCNE).

### II.2.1. Structure et propriétés des réactifs utilisés

#### II.2.1.1. Le 1,4 benzoquinone

Comme les aldéhydes et les cétones, les quinones échangent l'atome d'oxygène avec celui de l'eau par un mécanisme d'addition-élimination avec une vitesse plus lente que les cétones saturées<sup>84</sup>.

D'un autre côté, la détermination de l'affinité électronique de quelques  $\pi$ -accepteur a fait l'objet d'études qui ont permis le calcul d'énergie des plus basses orbitales moléculaires inoccupées des accepteurs.

<sup>79</sup>Foster, R. *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, New York, **1969**.

<sup>80</sup>Bhattacharya, S. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 44, 6199.

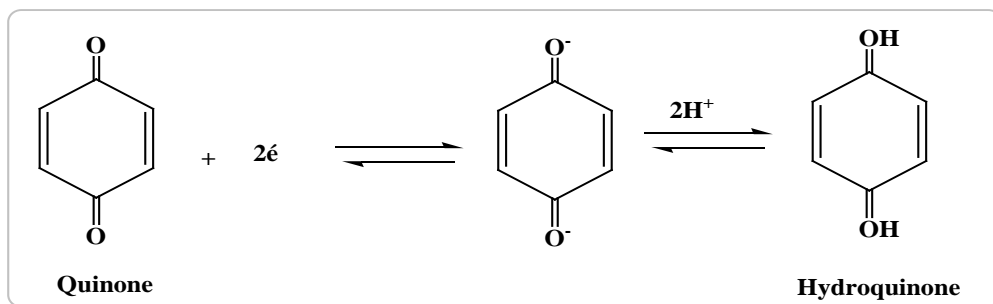
<sup>81</sup>Siham Y. A.; El-Metwally, N. *Chem. Acta.* **2005**, 62, 578.

<sup>82</sup>Nour, E. M. *chem. Acta.* **1991**, 47, 743.

<sup>83</sup>Dahn, H.; J. D. Aubort, *Helv. Chem. Acta.* **1968**, 51,6.

<sup>84</sup>Dahn, H.; J. D. Aubort, *Helv. Chem. Acta.* **1968**, 51,6.

Cette molécule est utilisée en synthèse organique comme accepteur de proton et comme agent oxydant.



**Schéma.29:** Mécanisme d'addition-élimination.

Elle est, également, utilisée comme intermédiaire pour la synthèse des substances suivantes :

- ✓ 1,4-naphtoquinone, obtenue par oxydation du naphthalène en présence de trioxyde de chrome.
- ✓ 2,5-dichloro-3,6-dicyano-1,4-benzoquinone (ou DDQ), un agent oxydant et déshydrogénant.
- ✓ Chloro-p-benzoquinone.
- ✓ Chloranile, 1,4-C<sub>6</sub>C<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, un puissant agent oxydant et déshydrogénant.

### II.2.1.2. Le 2,5 dichloro 3,6 dicyano p-benzoquinone (DDQ)

En utilisant le DDQ comme agent de déshydrogénation des stéroïdes<sup>85</sup>, ce réactif a été également utilisé comme agent d'oxydation des éthers<sup>86</sup>, en passant par un CTC comme étape intermédiaire.

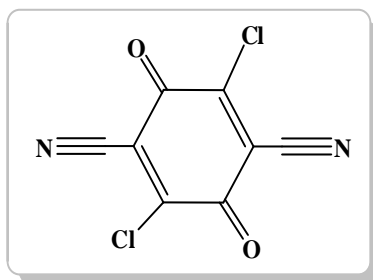
#### II.2.1.2.1. Synthèse du 2,5 dichloro 3,6 dicyano p-benzoquinone (DDQ)

Le DDQ est synthétisé à partir du chloranil en utilisant le cyanure de potassium, ensuite le tétraoxyde d'azote pour l'oxydation finale. Le rendement total de cette réaction est généralement de 20,2%. Par ailleurs, une autre synthèse à partir du 2,3-dicyanohydroquinone été rapportée par **Walter et Waugh**<sup>87</sup>. Le matériel préparé par cette procédure est maintenant commercial (**Fig.28**).

<sup>85</sup>Hikbert, J.; Walker, D. *Chem, Rev*, **1967**, 67, 153.

<sup>86</sup>Bhattacharya, A.; Dimichele, L. M.; U. H. Dolling, U. H.; Grabowski, E. J. T. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 6118.

<sup>87</sup>Hintermann, T.; Seebach, Helv, D. *Chem. Acta.* **1998**, 81,2093.



**Figure.28:** Structure de 2,5-dichloro 3,6 dicyano p-benzoquinone(DDQ).

#### II.2.1.2.2. Propriétés physiques

##### a). Le point de fusion, solubilité et purification

Le DDQ est un solide jaune brillant,  $T_f = 213-215$ , qui peut être gardé indéfiniment dans une atmosphère sèche. Il se décompose en présence d'eau malgré que la vitesse de décomposition soit considérablement retardée en présence d'acide fort. Le DDQ peut être purifié par simple recristallisation dans le dichlorométhane ou dans le mélange benzène-chloroforme (2/3). Il peut être purifié également par sublimation.

Cependant, il n'y a pas des données valables dans la littérature concernant la solubilité de DDQ :

- ✓ Très soluble dans le THF et l'acétate d'éthyle.
- ✓ Modérément solubles dans le dichlorométhane, toluène, dioxane, et acide acétique.
- ✓ Insoluble dans l'eau (mais réagit avec).

Le spectre UV de DDQ est difficile à déterminer puisque la quinone subit une auto-décomposition dans la solution diluée, les solutions concentrées subissent une décomposition négligeable pendant plusieurs heures, le DDQ montre un maximum à 390 nm dans le dioxane et un autre à 410 nm dans le benzène.

Le spectre IR du DDQ montre une absorption faible à environs  $2210 \text{ cm}^{-1}$  (CN) des absorptions fortes à environs  $1680$  (quinone) et  $1555 \text{ cm}^{-1}$  (C=C).

Le DDQ ne montre aucune absorption (à plus de 3200 nm) quand il est pur, mais quand il est mélangé avec l'hydroquinone, un large signal radical attribuable à la formation semi-quinone, apparaît immédiatement à 3300 nm.



**b). Oxydation, potentiel de réduction**

Comme il doit être attendu, les résultats dans les systèmes hydroxyliques présentent des anomalies, cela est particulièrement vrai pour les halogenoquinone. Dans ce cas, les variations de la solvation et plus particulièrement les effets produits par liaison hydrogène, contribuent d'une manière imprévisible, cependant les potentiels de réduction sont liés à l'affinité électronique de la quinone.

Les quinones sont de bons candidats pour les réactions électrocycliques car elles possèdent des doubles liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène réactives, les p-quinones sont également des diénophiles pour les réactions de Diels-Alder<sup>88</sup>.

**II.2.1.2.3. Propriétés chimiques****a). Déshydrogénation**

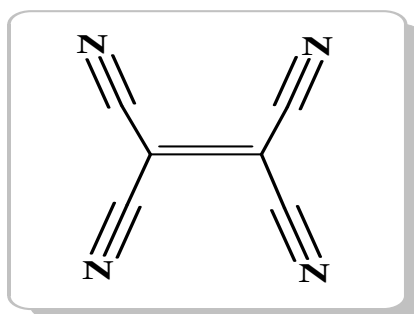
L'introduction d'une double liaison par l'abstraction d'un ion hydrure et l'élimination du proton constitue la réaction primaire du DDQ. Quelques exemples sont rapportés dans la littérature montrant la formation de radicaux produits par la quinone.

La réactivité du DDQ a fait l'objet de nombreuses études. Entre autres, la déshydrogénation des stéroïdes possédant une activité biologique désirable.

Le DDQ par sa grande affinité électronique, forme également des complexes de TC dans la majorité de ses réactions.

**II.2.1.3. Le tétracyanoéthylène (TCNE)**

Le tétracyanoéthylène a été découvert dans les laboratoires de recherche de Du Pont de Nemours<sup>89</sup> en 1957 (Fig.29).



**Figure.29:** Structure de tétracyanoéthylène(TCNE).

<sup>88</sup>Yikang, W.; Xin, S. *Tetrahedron Asymmetry*, **2000**, 11, 4359

<sup>89</sup>Nagao, Y.; Kumagai, S.; Fujita, E.; Inan, Y. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1985**, 2361.

Ces industriels cherchaient, alors, à faire un polymère percyané analogue au téflon mais dont il était attendu que les propriétés soient encore meilleures, puisque ses liaisons sont encore plus polarisées<sup>90</sup>. Mais malheureusement, à ce jour, il n'a jamais été possible de le faire polymériser, ou même copolymériser. Toutefois, par les propriétés exceptionnelles mises à jour, ces chercheurs de Du Pont ont ouvert la voie à la chimie très riche des composés cyanocarbonés<sup>91</sup>.

La synthèse du TCNE procède par dibromation du malonitrile puis couplage du dibromomalonitrile en présence de cuivre (Schéma.30).

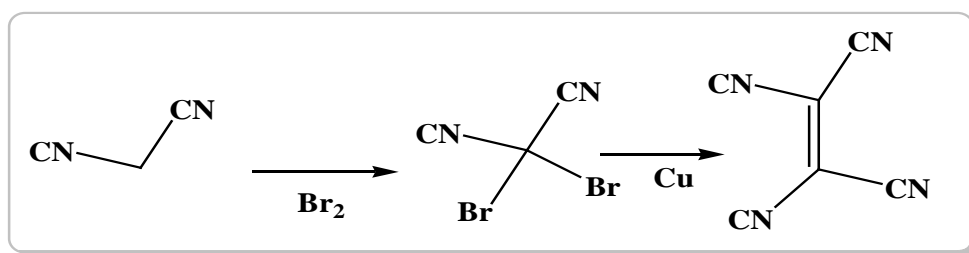


Schéma.30: Synthèse du tétracyanoéthylène.

La réactivité exceptionnelle du tétracyanoéthylène vient de l'addition de plusieurs propriétés, il y a d'abord sa capacité à réagir comme un extrêmement bon diénophile, autre réactivité apportée par l'importante électro déficience que lui confèrent ses quatre substituants cyano, il est très rapide et réagit avec les nucléophiles comme les amines, les alcools, l'eau, les cétones énolisables et les anilines.

Le TCNE joue, comme agent remarquable et employé souvent comme accepteur d'électron, joue un rôle important dans l'étude des complexes de TC avec les composés aromatiques<sup>92</sup> riches en électrons, qui recristallise dans le chlorobenzène et s'évapore à 198-200°C.

Il est aussi capable de jouer un rôle de ligand et est capable de lier jusqu'à quatre métaux avec des applications dans les matériaux présentant des propriétés magnétiques. Il est employé pour préparer des nombreux supraconducteurs organiques<sup>93</sup>.

<sup>90</sup>Bosdogan, B.; Peter, C. A. *International journal of Antimicrobial Agents*. **2004**, 23, 119.

<sup>91</sup>Yingjie, C.; Yushe, Y.; Kaixian, C.; Ruyun, J.; Shuhua, Z. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, 13, 2318.

<sup>92</sup>Casadei, M. A.; Cesa, S.; Insei, A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 51, 5892.

<sup>93</sup>Javier casado-Bellver, F.; Gonzalez-Rosende, E.; Asensio, A.; Cava-Montesinos, P.; Miquel jorda-gregori, J.; Spelvada-Arque, J. *ECSOC-4*, **2000**, 1, 30.

# DEUXIEME PARTIE

# RESULTATS ET DISCUSSION

# CHAPITRE. III

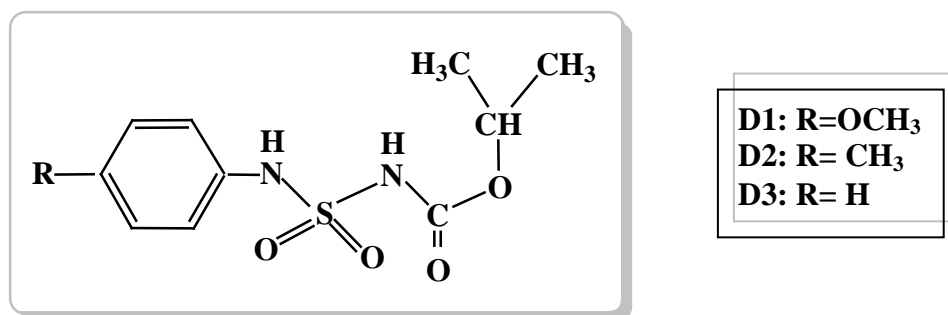
## Résultats et Discussion

## Chapitre. III

## Résultats et Discussion

III.1. Synthèses et caractérisationsIII.1.1. Synthèse des N-aryl-N'-isopropyloxy-carbonylsulfamides

Les composés auxquels nous nous sommes intéressés, concernent les N-aryl-N'-isopropyloxy-carbonylsulfamides issus d'amines aromatiques primaires, il s'agit en l'occurrence des composés suivants:



**Figure.30:** Structure chimique des N-aryl-N'-isopropyloxy-carbonylsulfamides utilisées dans ce travail.

**D1:** N (isopropyloxy-carbonyl); N' (p-Méthoxy-phényl) sulfamide.

**D2:** N (isopropyloxy-carbonyl); N' (p-Méthyl-phényl) sulfamide.

**D3:** N (isopropyloxy-carbonyl); N' (phényl) sulfamide.

Les N-aryl-N'-isopropyloxy-carbonylsulfamides (**D1-D3**) sont obtenus en deux étapes d'aménagement fonctionnel à partir de l'isocyanate de chlorosulfonyle **CISO<sub>2</sub>NCO** (**ICS**).

Nous avons respecté les mêmes étapes décrites dans la littérature<sup>1</sup> à savoir; La **carbamoylation, sulfamoylation**.

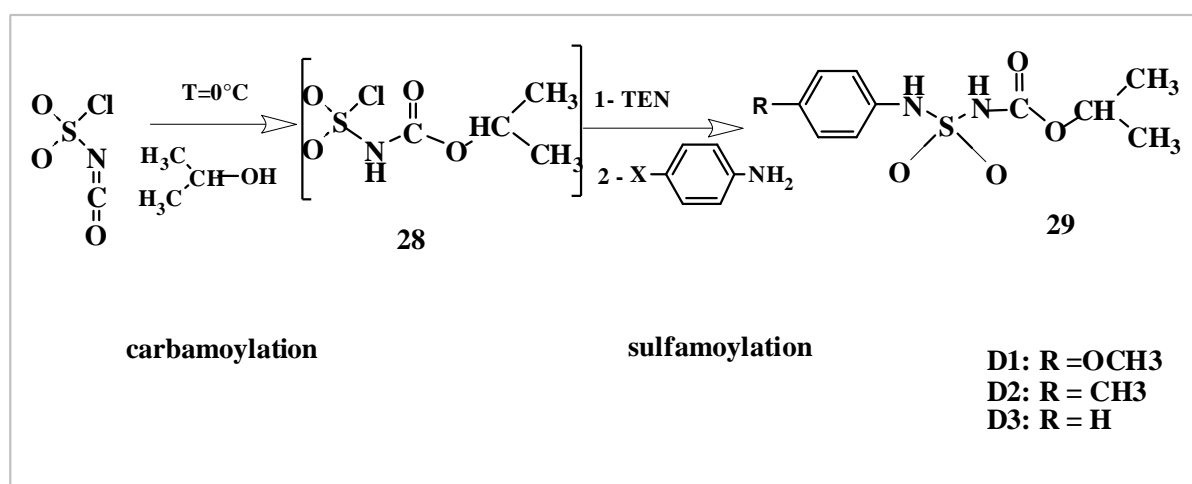
<sup>1</sup>Graf, R. *Chem. Ber.* **1963**, 96, 56.

**a. Carbamoylation**

Le chlorosulfonyl d'isocyanate possède deux sites électrophiles, le carbone du carbonyle et le soufre du chlorure de sulfonyle sous une conformation bien définie. L'addition des alcools sur le site isocyanate de ICS permet de former la carbamate (le composé **28** dans le schéma.31).

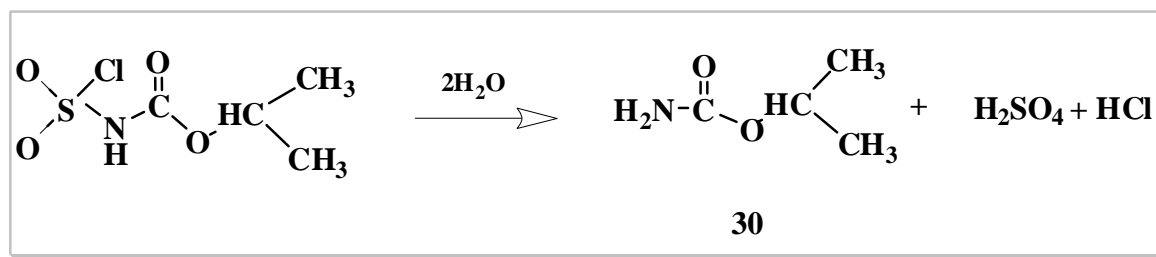
**b. Sulfamoylation**

L'existence de doublet libre confère aux amines un caractère nucléophile et basique et une affinité pour les sites déficitaires en électron. L'addition des amines aromatiques primaires en présence d'un excès de triéthylamine génère le motif « sulfamoyl » pour donner les N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides (**29**) (Schéma.31).



**Schéma.31:** Synthèse des N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides.

La réaction doit s'effectuer dans des conditions strictement anhydres pour éviter, ou limiter la formation de carbamate de type (**30**) par perte du groupement sulfochlorure.



**Schéma.32:** Formation du carbamate.

**III.1.2. Caractéristiques physico-chimiques des N-aryl N'isopropoxyloxy-carbonylsulfamides**

Les N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamides obtenus se représentent sous forme de solides blancs qui recristallisent dans l'éther. Ils sont révélés à la ninhydrine, visible à l'UV et leur point de fusion est compris entre **150 et 165 °C**. Ils sont bien solubles dans les solvants polaires tels que l'acétate d'éthyle et le méthanol et peu soluble dans l'eau, et pratiquement insolubles dans la dichlorométhane et l'hexane.

**Tableau.1:** Caractéristiques physico-chimiques des N-aryl-N' isopropoxyloxy-carbonylsulfamides.

Réf	M (g/mol)	Formule brute	Pf = [°C]	Rdt (%)	Rf
<b>D1</b>	288	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S	165	70	0.44
<b>D2</b>	272	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	150	71	0.71
<b>D3</b>	258	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	155	65	0.47

L'éluant employé est [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH : 9/2].

Les résultats de synthèse montrent que les rendements sont très influencés par le degré de pureté des réactifs et des solvants. La présence d'eau, fût-elle, en traces entrave la bonne marche de la première étape et réduit considérablement son rendement.

**III.1.3. Caractéristiques spectroscopiques**

Les N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamides ont été identifiés par les données **IR**, **RMN <sup>1</sup>H**, **RMN <sup>13</sup>C**.

➤ **Spectroscopie dans l'infrarouge**

Le motif **-N-SO<sub>2</sub>-NH-CO<sub>2</sub>-** est identifié par la bande de l'ester carbamique à **1708.62-1754.9cm<sup>-1</sup>** comparable à celle d'un ester conjugué **-C=CH-CO<sub>2</sub>-R**. Les groupements **NH** sont responsables d'une bande d'absorption à **3260.07- 3277.48 cm<sup>-1</sup>**. On observe les bandes d'absorptions des vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du **SO<sub>2</sub>** à **1155.15-1191.79** et **1348-1455.99 cm<sup>-1</sup>**, respectivement; (**Tableau.2**).

Tableau.2: Spectroscopie IR des N-aryl-N' isopropyloxy-carbonylsulfamides.

Réf	NH	C=O	SO <sub>2</sub>	
	-	-	Asymétrique	Symétrique
D1	3262	1754.90	1344.14	1162.87
D2	3260.07	1710.55	1455.99	1170.58
D3	3275.05	1710.55	1355.71	1170.58

## ➤ Résonance magnétique nucléaire (RMN)

En RMN<sup>1</sup>H

Le motif commun  $-\text{CO}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$  facilement identifié par un type de signal sous forme d'un singulier vers **1.24 ppm** pour les protons du groupement méthyle ( $\text{CH}_3$ ), et sous forme d'un doublet vers **(4.98 - 5.01) ppm** pour les protons du groupement méthylène ( $\text{CH}$ ). Le  $\text{NH}$  carbamique apparaît sous la forme d'un singulier élargie à **1.71 ppm**, alors que  $\text{Ar-NH}$  apparaît à **7.24 ppm**, Les hydrogènes aromatiques, quand à eux, apparaissent entre **7.13 ppm** et **7.15 ppm**.

En RMN<sup>13</sup>C

Le signal du groupement  $-\text{OCH}$  est observé a **72.03 ppm**, et les pics à **(20, 22.08, 123,55-130,48) ppm** sont attribués, respectivement, aux ( $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  du cycle aromatique).

🌈 Remarque : le spectre RMN<sup>13</sup>C est DEPT qui ne montre pas les carbones quaternaires.

Malheureusement, par manque de moyens il ne nous a pas été possible de faire passer tous les autres composés en RMN.



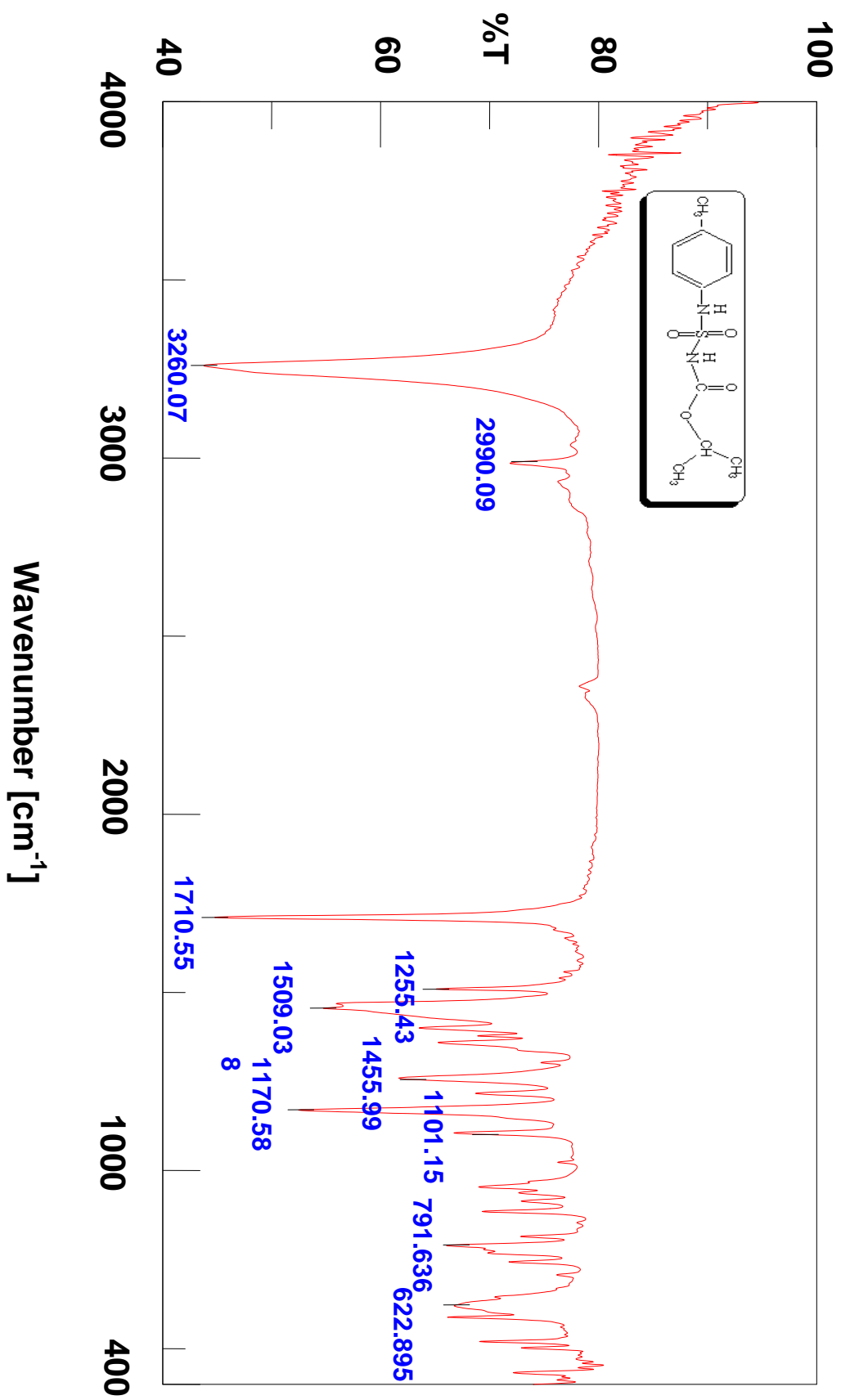
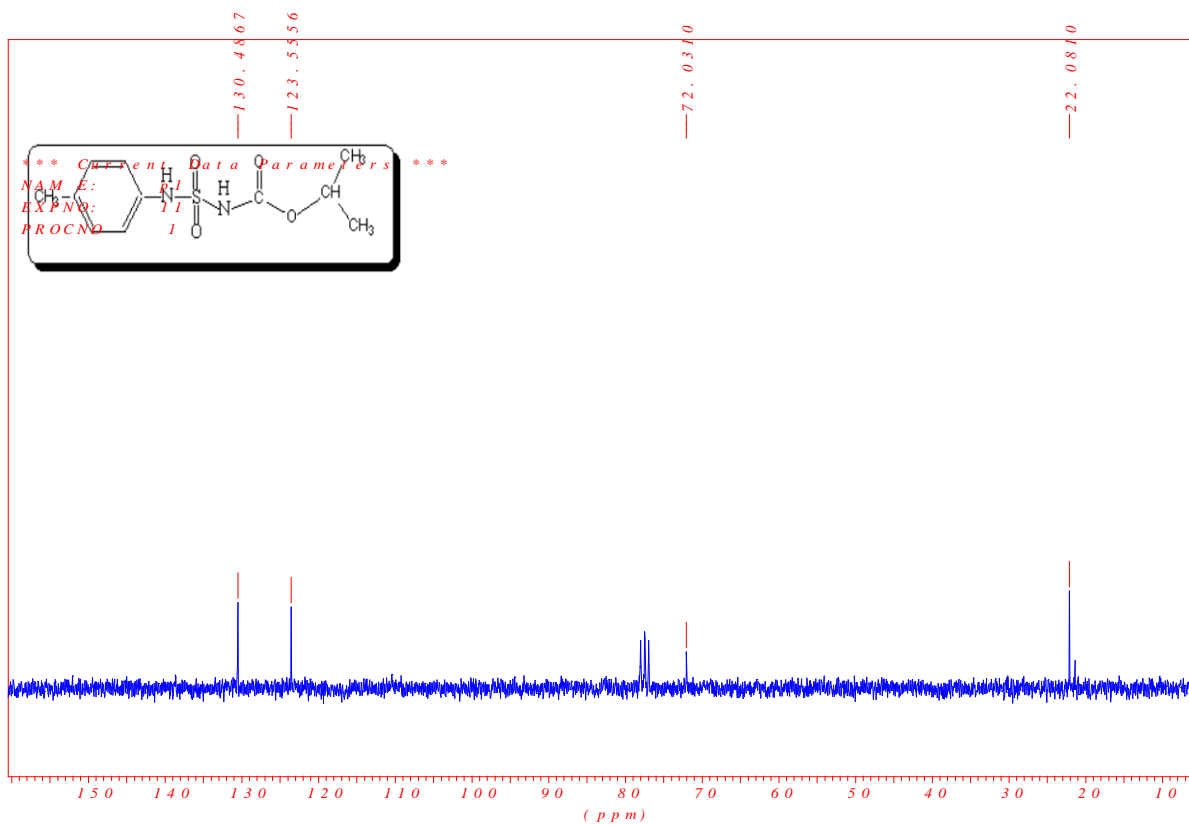
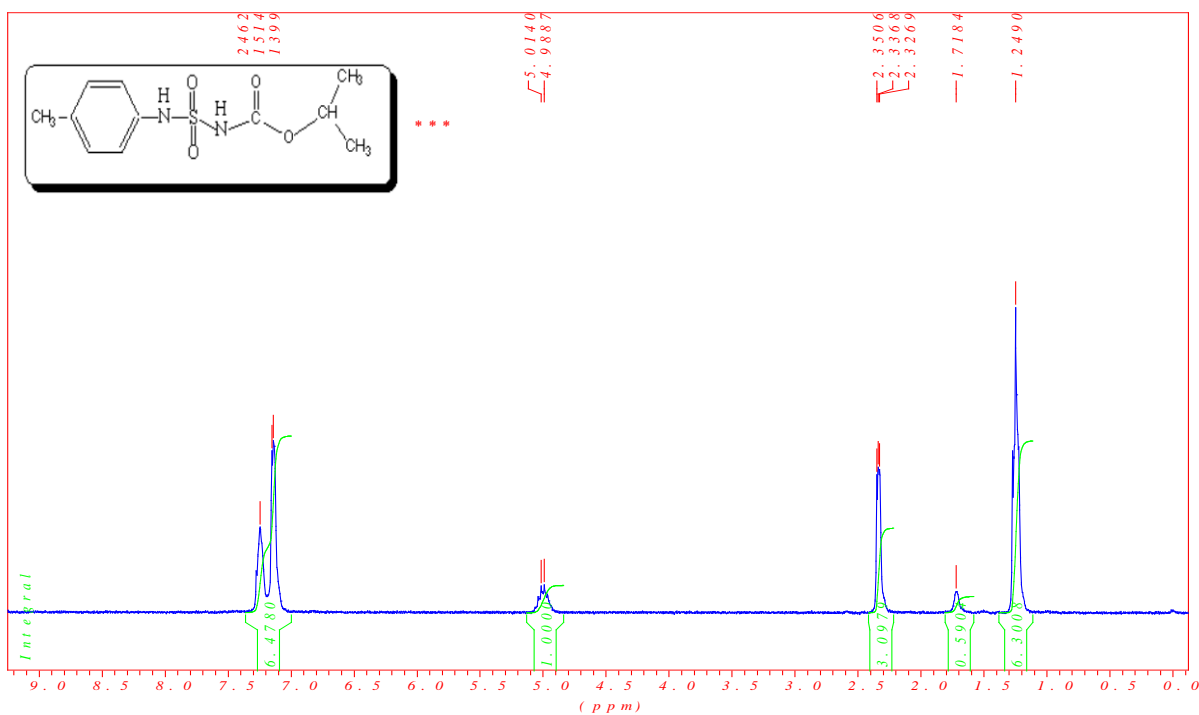


Figure.31: Spectre IR du composé D2.



## III.2. Etude en solution des complexes de TC

### III.2.1. Détection de la formation des CTC en solution

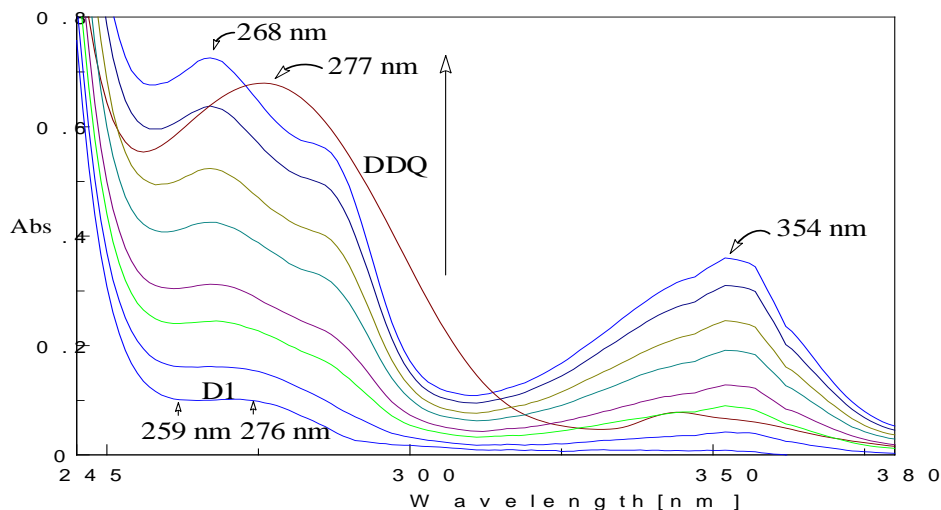
En solution, la complexation des N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides par les accepteurs (DDQ, TCNE) a été mise en évidence par spectrophotométrie UV-Visible à 20°C.

#### III.2.1.1. Visualisation de la complexation en solution

Le spectre d'absorption UV-Vis de chaque N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamide (1-3) étudié est altéré par la présence de l'accepteur. Suite à l'addition de l'accepteur sur la solution du donneur certains phénomènes caractéristiques de la formation des complexes de transfert de charge ont été relevés, à savoir, les déplacements bathochromes ou hyperchromes, augmentation de l'absorbance ou apparition d'une nouvelle bande dans la région où ni l'accepteur ni le donneur n'y absorbent.

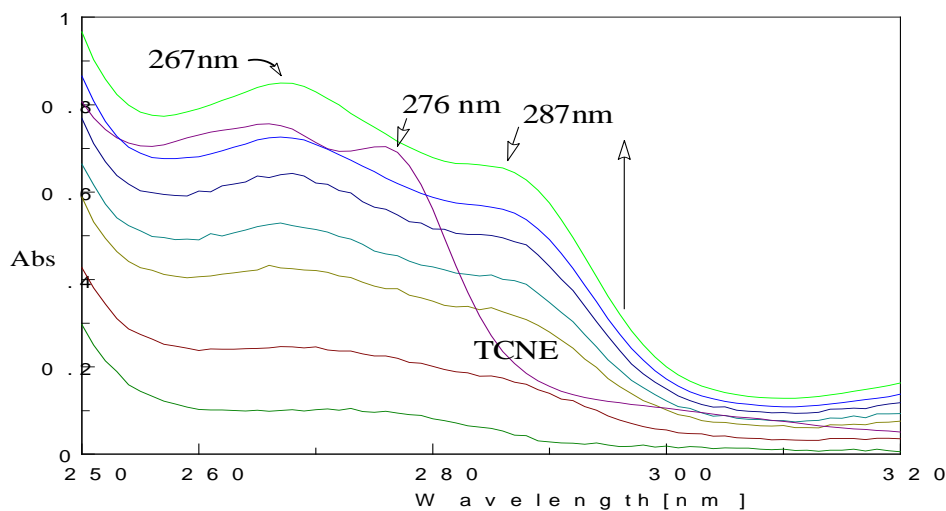
Comme le montrent les **figures. (34,35)**, les spectres d'absorption de composés D1 en solution évoluent en fonction de la concentration ajoutée progressivement de DDQ et TCNE dans le chloroforme. Ceci constitue un modèle de comportement pour les trois N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamide étudiés.

La **figure.(34)** montre les spectres d'absorption du composé D1 ( $4 \times 10^{-4} \text{M}$ ) dans le chloroforme contenant des concentrations variées de l'accepteur DDQ. La solution de D1 présente une large bande d'absorption qui s'étale de 259 à 276 nm. Au fur et à mesure de l'addition du DDQ, cette bande se déplace à droite et augmente d'intensité et culmine finalement à 268 nm (effet bathochrome). Par ailleurs la bande d'absorption située à 354 nm augmente en intensité. Ces constatations sont en faveur de la formation du complexe de transfert de charge entre les deux réactifs.



**Figure.34:** Spectres d'absorption du composé D1 ( $4 \times 10^{-4}$  M) dans le chloroforme contenant différentes concentrations de DDQ.

La **Figure.(35)** montre les spectres d'absorption du composé D1 en solution de chloroforme avec les concentrations progressives en TCNE. L'absorbance augmente à 267 nm (effet hyperchrome). Et une nouvelle bande apparaît à 287 nm indiquant ainsi la formation du complexe de transfert de charge entre le donneur et l'accepteur.



**Figure.35:** Spectres d'absorption du composé D1 ( $4 \times 10^{-4}$  M) dans le chloroforme contenant différentes concentrations de TCNE.

Les spectres d'absorptions des composés (D1-DDQ-D3-DDQ) et (D1-TCNE-D3-TCNE) ont également été enregistrés dans d'autres solvants de polarités différentes (chloroforme, acétone, méthanol, éthanol), les maximums d'absorptions sont rapportés dans le **Tableau.3**.

**Tableau.3:** Les longueurs d'ondes  $\lambda_{\max}$  (nm) des complexes de TC.

Solvants	DDQ			TCNE		
	D1	D2	D3	D1	D2	D3
<b>Chloroforme</b>	268	265	265	267	265	265
<b>Acétone</b>	354	352	352	265	263	260
<b>Méthanol</b>	263	270	263	271	265	265
<b>Ethanol</b>	290	291	290	271	265	268

Ainsi les résultats obtenus, avec les complexes formés entre N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides (D1-D3) et (DDQ ou TCNE), sont en accord avec les effets électroniques des substituants attachés au cycle aromatique. En effet l'absorption augmente au fur et à mesure que le caractère donneur des substituants augmente. Par conséquent avec la basicité des N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides.

### III.2.1.2. Energie de transition $E_{TC}$

Les énergies de transition  $E_{TC}$  sont données par la relation :

$$E_{TC} = hc/\lambda_{\max} = 28596.9/\lambda_{\max} \text{ (kcal/mole)} \dots \dots \dots (1).$$

Où:

**h** : est la constante de Planck dont une valeur approchée est:  **$h \approx 6.63.10^{-34} \text{ J.s}$** .

**c** : est célérité de la lumière dans le vide:  **$3.10^8 \text{ m/s}$** .

**$\lambda_{\max}$**  : longueur d'ondes au maximum d'absorption.

Les résultats de l'énergie de transition  $E_{TC}$  des complexes sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau.4:** Les énergies de transitions ( $E_{TC}$  en kcal/mole) des complexes de TC dans les quatre solvants.

Solvants	DDQ			TCNE			$\zeta$ constante diélectrique	$\mu$ (D)
	D1	D2	D3	D1	D2	D3		
<b>Chloroforme</b>	106.70	107.91	107.91	107.10	107.91	107.91	4.8	1.04
<b>Acétone</b>	80.78	81.24	81.24	107.91	108.73	109.99	21	2.86
<b>Méthanol</b>	108.73	105.91	108.73	105.52	107.91	107.91	33	1.70
<b>Ethanol</b>	98.61	98.27	98.61	105.52	107.91	106.70	24	1.69

L'ensemble de ces résultats obtenus pour les différents complexes du DDQ ou TCNE montrent que les énergies de transitions sont inversement proportionnelles aux  $\lambda_{max}$ . Donc les valeurs  $E_{TC}$  varient en sens inverse du caractère donneur des substituants de N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides ainsi:

#### 1. Dans le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>):

- Avec **DDQ** :  $E_{TC}(\text{OCH}_3) < E_{TC}(\text{CH}_3) \approx E_{TC}(\text{H})$ .
- Avec **TCNE** :  $E_{TC}(\text{OCH}_3) < E_{TC}(\text{CH}_3) \approx E_{TC}(\text{H})$ .

#### 2. Dans l'acétone (CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub>):

- Avec **DDQ** :  $E_{TC}(\text{OCH}_3) < E_{TC}(\text{CH}_3) \approx E_{TC}(\text{H})$ .
- Avec **TCNE** :  $E_{TC}(\text{OCH}_3) < E_{TC}(\text{CH}_3) < E_{TC}(\text{H})$ .

#### 3. Dans méthanol (CH<sub>3</sub>OH):

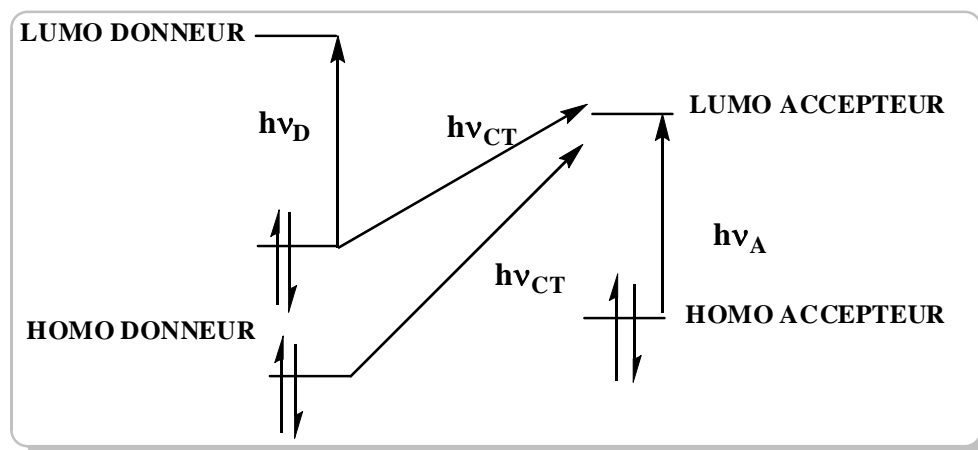
- Avec **DDQ** :  $E_{TC}(\text{CH}_3) < E_{TC}(\text{OCH}_3) \approx E_{TC}(\text{H})$ .
- Avec **TCNE** :  $E_{TC}(\text{OCH}_3) < E_{TC}(\text{CH}_3) \approx E_{TC}(\text{H})$ .

#### 4. Dans l'éthanol (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH):

- Avec **DDQ** :  $E_{TC}(\text{CH}_3) < E_{TC}(\text{OCH}_3) \approx E_{TC}(\text{H})$ .
- Avec **TCNE** :  $E_{TC}(\text{OCH}_3) < E_{TC}(\text{H}) < E_{TC}(\text{CH}_3)$ .

Selon la théorie des orbitales moléculaires, la bande de transfert de charge de plus basse fréquence observée a pour origine une transition entre la plus haute orbitale occupée (**HOMO**) du donneur et plus basse orbitale vacante (**LUMO**) de l'accepteur.

Les niveaux d'énergie correspondants n'étant pratiquement pas perturbés par la formation du complexe. Bien qu'approximatives, ces justifications théoriques vont nous permettre une analyse des spectres de transfert de charge surtout en ce qui concerne le nombre et la nature des transitions observées<sup>2</sup> (**Fig.36**).



**Figure.36:** Mécanisme de transfert de charge.

### III.2.1.3. Potentiels d'ionisation ( $I_D$ )

Les potentiels d'ionisation du donneur ( $I_D$ ) dans les complexes de transfert de charge ont été calculés selon les équations empiriques de **Aloisi et Pignataro**<sup>3</sup>:

$$I_D \text{ (eV)} = 5.76 + 1.53 \times 10^{-4} \nu_{TC} : \text{ Pour le DDQ} \dots\dots\dots (2).$$

$$I_D \text{ (eV)} = 5.21 + 1.65 \times 10^{-4} \nu_{TC} : \text{ Pour le TCNE} \dots\dots\dots (3).$$

Où  $\nu_{TC}$  est le nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  du complexe, qui est déterminé dans différents solvants: chloroforme, acétone, méthanol et éthanol. Les valeurs obtenues de  $I_D$  Pour la molécule donneur N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamide avec deux accepteurs DDQ et TCNE, sont indiquées dans le **tableau.5**.

<sup>2</sup>Christine, G. *Thèse de doctorat. Université de Louis Pasteur de Strasbourg. 2005.*

<sup>3</sup>Aloisi, G. G.; Pignataro, S. J. *Chem. Faraday. Trans.* **1973**, 69, 539.

**Tableau.5:** Les potentiels d'ionisation  $I_D$  (eV) des complexes de TC dans les quatre solvants.

Solvants	DDQ			TCNE		
	D1	D2	D3	D1	D2	D3
<b>Chloroforme</b>	11.468	11.533	11.533	11.389	11.436	11.436
<b>Acétone</b>	10.080	10.106	10.106	11.436	11.483	11.556
<b>Méthanol</b>	11.577	11.426	11.577	11.298	11.436	11.436
<b>Ethanol</b>	11.035	11.017	11.035	11.298	11.136	11.366

Ces résultats de  $I_D$  montrent une parfaite corrélation avec le caractère basique des N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides pour les deux accepteurs DDQ et TCNE dans les quatre solvants.

#### 1. Dans le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ):

- Avec **DDQ**:  $I_D(\text{OCH}_3) < I_D(\text{CH}_3) \approx I_D(\text{H})$ .
- Avec **TCNE**:  $I_D(\text{OCH}_3) < I_D(\text{CH}_3) \approx I_D(\text{H})$ .

#### 2. Dans l'acétone ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ):

- Avec **DDQ**:  $I_D(\text{OCH}_3) < I_D(\text{CH}_3) \approx I_D(\text{H})$ .
- Avec **TCNE**:  $I_D(\text{OCH}_3) < I_D(\text{CH}_3) < I_D(\text{H})$ .

#### 3. Dans méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):

- Avec **DDQ**:  $I_D(\text{CH}_3) < I_D(\text{OCH}_3) \approx I_D(\text{H})$ .
- Avec **TCNE**:  $I_D(\text{OCH}_3) < I_D(\text{CH}_3) \approx I_D(\text{H})$ .

#### 4. Dans l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ ):

- Avec **DDQ**:  $I_D(\text{OCH}_3) \approx I_D(\text{H}) < I_D(\text{CH}_3)$ .
- Avec **TCNE**:  $I_D(\text{OCH}_3) < I_D(\text{H}) < I_D(\text{CH}_3)$ .

Par ailleurs, nous retrouvons ici selon les résultats de calcul, une certaine corrélation importante entre l'énergie de transition  $E_{TC}$  des complexes de TC formés et le potentiel d'ionisation  $I_D$  du donneur, tel qu'il est évident que les énergies de la première bande de complexe de TC diminue régulièrement avec la diminution du potentiel d'ionisation des donneurs.



La corrélation linéaire obtenue est raisonnablement bonne ( $R= 0.99$ ) est confirme que les complexes de donneurs avec TCNE et avec DDQ sont semblables en nature<sup>4</sup>.

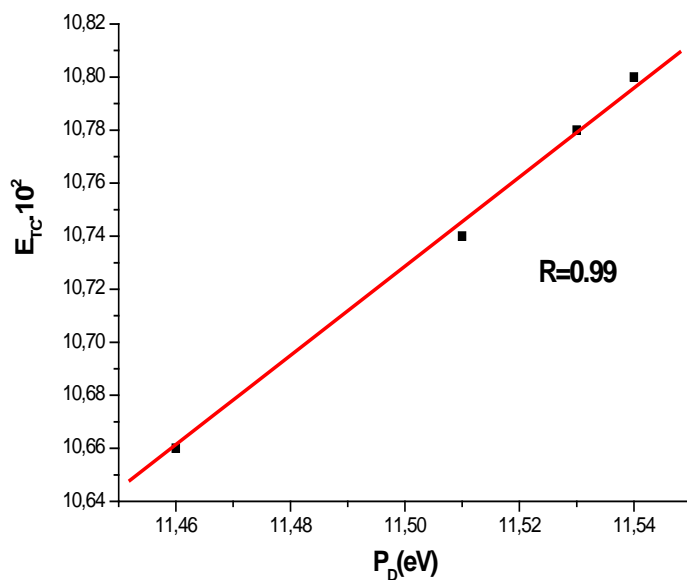


Figure.37: Représentation  $E_{TC}$  en fonction de  $I_D$  de donneur avec DDQ dans le chloroforme.

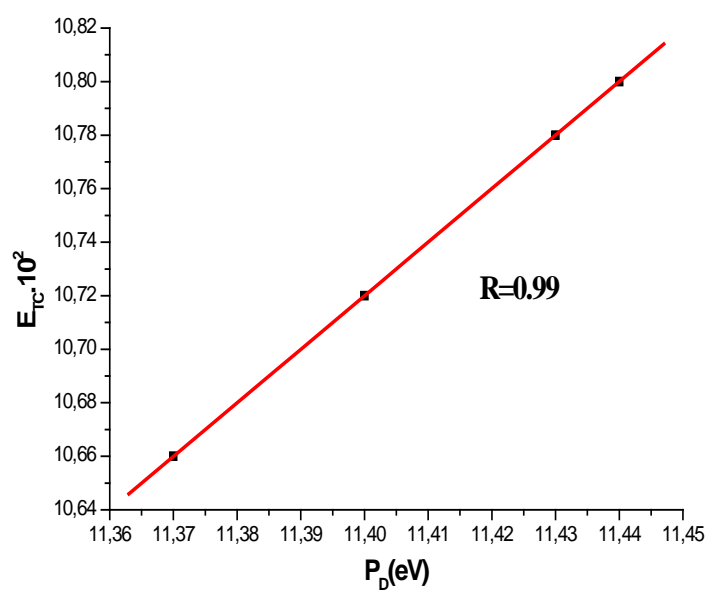
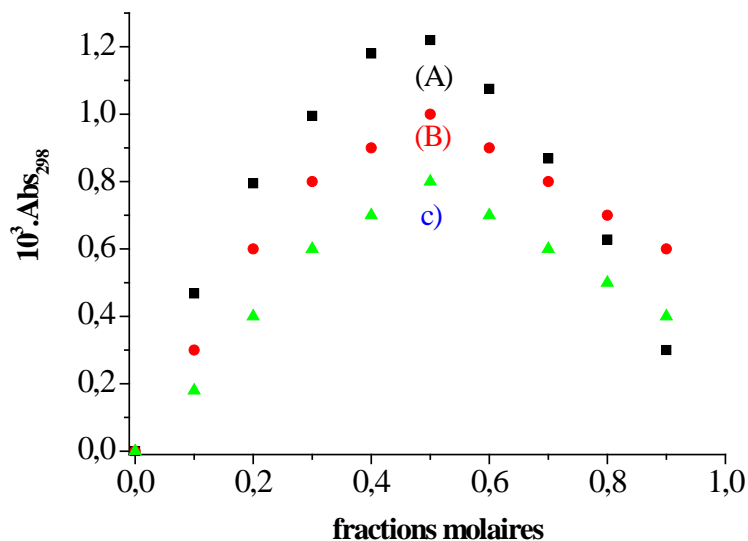


Figure.38: Représentation  $E_{TC}$  en fonction de  $I_D$  de donneur avec TCNE dans le chloroforme.

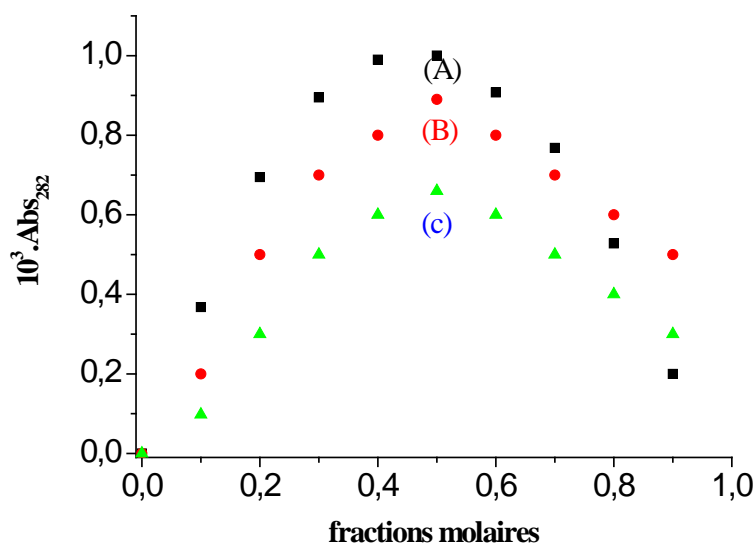
<sup>4</sup>Bhattacharya et al, S. *Journal of Molecular Structure*. 2006, 784, 137.

**III.2.1.3. Détermination de la stœchiométrie des complexes de TC**

La stœchiométrie des complexes a été déterminée par la méthode des rapports molaires. En traçant les valeurs de l'absorbance en fonction des rapports molaires, le point d'intersection correspond au rapport formé (Fig.39,40).



**Figure.39:** Tracé du rapport molaire pour la réaction de transfert de charge dans le chloroforme entre DDQ comme accepteur et (A) D1, (B) et D2 (C) D3 comme donneurs.



**Figure.40:** Tracé du rapport molaire pour la réaction de transfert de charge dans le chloroforme entre TCNE comme accepteur et (A) D1, (B) et D2 (C) D3 comme donneurs.

Les résultats montrent que le rapport molaire N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides: DDQ et le rapport molaire N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides: TCNE est de **1:1**.

#### III.2.1.4. Détermination des constantes de stabilité des complexes

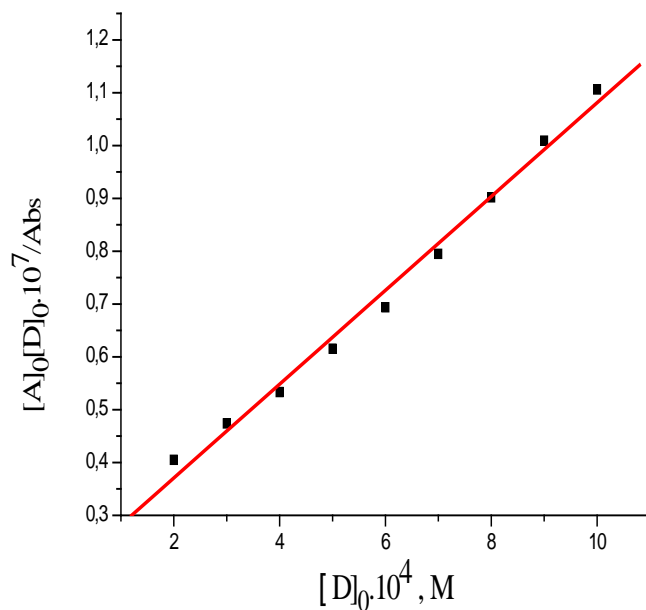
Les constantes de stabilité (K) et les coefficients d'extinction molaires ( $\epsilon_{TC}$ ) des complexes de transfert de charge étudiés ont été déterminées dans différents solvants: chloroforme, acétone, méthanol, éthanol à 20°C. La relation de **Benessi et Hildebrand** a été utilisée:

$$\frac{[A]_0 [D]_0}{Abs} = \frac{[D]_0}{\epsilon_{TC}} + \frac{1}{K\epsilon_{TC}} \quad \text{Avec } [D]_0 \gg [A]_0 \dots\dots\dots (4).$$

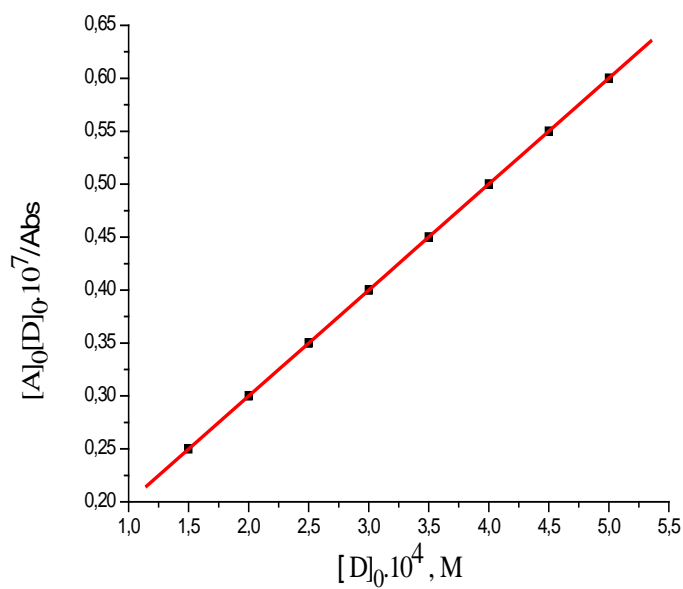
Avec:  $Abs = d - d_A^0 - d_D^0$ ;  $[A]_0$  et  $[D]_0$  étant les concentrations initiales des  $\pi$ -accepteurs (DDQ ou TCNE) et donneurs (D1, D2 ou D3), respectivement; d est l'absorbance du mélange donneur-accepteur à une certaine longueur d'onde ( $\lambda_{TC}$ ) par rapport au solvant comme référence et  $d_A^0$ ,  $d_D^0$  sont les absorbances des solutions de l'accepteur et du donneur avec les mêmes concentrations que celle du mélange à la longueur d'onde optimale.

La quantité  $\epsilon_{TC} = \epsilon - \epsilon_A - \epsilon_D$  est liée à la correction du coefficient d'extinction molaire du complexe et  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_D$  sont les coefficients d'extinction molaire de l'accepteur et du donneur respectivement à  $\lambda_{TC}$ . K est la constante de stabilité du complexe.

L'équation (4) est valable sous la condition  $[D]_0 \gg [A]_0$ . Les résultats obtenus résultent de la dépendance  $[D]_0[A]_0/Abs$  en fonction des valeurs de  $[D]_0$ . La pente  $1/\epsilon_{TC}$  et l'intersection avec l'axe des ordonnées donne  $1/K\epsilon_{TC}$  comme le montre les **figures. (36,37)**.



**Figure.41:** Tracé de Benesi Hildebrand pour le complexe D1-DDQ dans le chloroforme à 20°C.



**Figure.42:** Tracé de Benesi Hildebrand pour le complexe D1-TCNE dans le chloroforme à 20°C.

L'ensemble des valeurs des constantes de stabilité K et des coefficients d'extinction molaire  $\varepsilon_{TC}$  des complexes de TC sont regroupés dans les **tableaux. (6-9)**.

**Tableau.6:** Les constantes de stabilité K et les coefficients d'extinction molaires  $\varepsilon_{TC}$  des complexes (D1-DDQ–D3-DDQ) et (D1-TCNE–D3-TCNE) (1:1) à 25°C dans le chloroforme.

Complexes	$K \times 10^{-3} \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	$\varepsilon_{TC} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}$
D1-DDQ	4594	11264
D2-DDQ	4089	9784
D3-DDQ	3403	8254
D1-TCNE	4473	10654
D2-TCNE	3465	9358
D3-TCNE	2862	8205

**Tableau.7:** Les constantes de stabilité K et les coefficients d'extinction molaires  $\varepsilon_{TC}$  des complexes (D1-DDQ–D3-DDQ) et (D1-TCNE–D3-TCNE) (1:1) à 25°C dans l'acétone.

Complexes	$K \times 10^{-3} \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	$\varepsilon_{TC} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}$
D1-DDQ	2514	6322
D2-DDQ	2432	6211
D3-DDQ	1524	4562
D1-TCNE	2312	4322
D2-TCNE	2310	4310
D3-TCNE	1322	4020

**Tableau.8:** Les constantes de stabilité K et les coefficients d'extinction molaires  $\varepsilon_{TC}$  des complexes (D1-DDQ–D3-DDQ) et (D1-TCNE–D3-TCNE) (1:1) à 25°C dans méthanol.

Complexes	$K \times 10^{-3} \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	$\varepsilon_{TC} \text{ (L.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}\text{)}$
D1-DDQ	1054	3400
D2-DDQ	987	3300
D3-DDQ	870	3100
D1-TCNE	746	3225
D2-TCNE	743	3156
D3-TCNE	650	3154

**Tableau.9:** Les constantes de stabilité K et les coefficients d'extinction molaires  $\epsilon_{TC}$  des complexes (D1-DDQ–D3-DDQ) et (D1-TCNE–D3-TCNE) (1:1) à 25°C dans l'éthanol.

Complexes	$K \times 10^{-3} (\text{J.mol}^{-1})$	$\epsilon_{TC} (\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$
D1- DDQ	1540	3500
D2- DDQ	1510	3200
D3- DDQ	1430	2500
D1-TCNE	1350	2400
D2-TCNE	1256	2250
D3-TCNE	1065	2142

Les valeurs des constantes de stabilité  $K_{TC}$  et les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon_{TC}$  de stœchiométrie 1:1 des complexes de transfert de charge des N-aryl-N'isopropoxyloxy-carbonylsulfamides avec les deux accepteurs sont influencés par la polarité du milieu, la nature de l'accepteur et la nature du groupe substitution dans le noyau benzénique des N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamides.

L'effet des substituants sur la position et l'intensité de la bande de transfert de charge, valeurs des constantes de stabilités et des coefficients d'extinction molaires, est attribué aux perturbations des orbitales  $\pi$  du noyau benzénique. Les effets d'hyper conjugaison de  $\text{OCH}_3$ , et les effets d'inductifs du groupe  $\text{CH}_3$ , contribuent aussi bien les uns que les autres à la perturbation de la résonance dans le noyau benzénique qui favorise l'augmentation du niveau énergétique du donneur en le rapprochant du LUMO de l'accepteur. Ces changements favorisent l'apparition de la bande de transfert de charge.

Les stabilités des complexes augmente avec le pouvoir attracteur des électrons des substituants dans le noyau benzénique des N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamides. En conséquence, les constantes de stabilité des complexes décroissent dans l'ordre suivant:



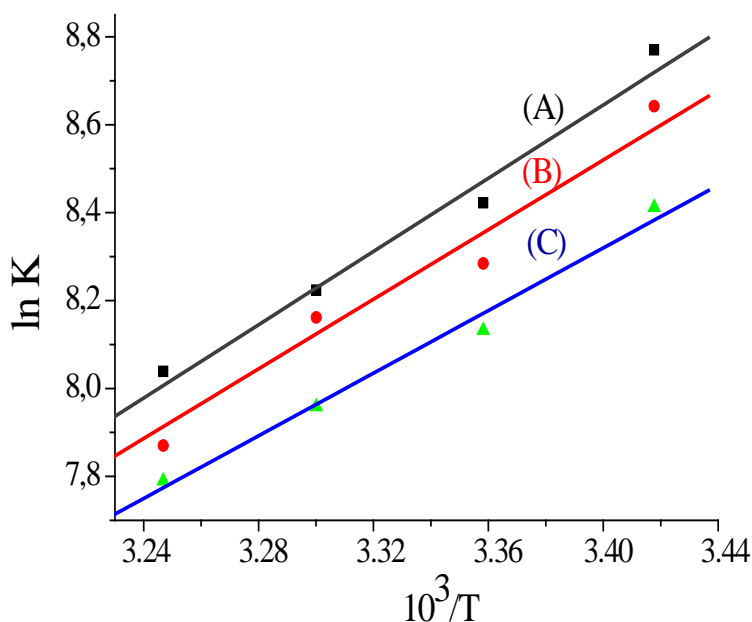
**III.2.1.5. Détermination des paramètres thermodynamiques des complexes de TC**

A fin d'avoir une meilleure compréhension de la thermodynamique des réactions de transfert de charge, il est utile de considérer les contributions enthalpiques ( $\Delta H^0$ ) et entropiques ( $\Delta S^0$ ) de ces réactions.

L'évaluation des constantes de stabilité K des complexes étudiés aux quatre températures différentes dans l'intervalle (20-35°C) permet la détermination des paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^0, \Delta S^0$ ) moyennant la représentation de **Vant't Hoff**<sup>5,6</sup> de lnK en fonction de 1/T (**Equation.5**).

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \dots\dots\dots (5).$$

Le graphique de lnK en fonction de 1/T pour les complexes de transfert de charge avec le DDQ comme accepteur est représenté sur la **figure.43**. Les droites ont des coefficients de corrélation dépassant 0.96. Les enthalpies et les entropies des complexes sont déterminées d'après les valeurs des pentes et des intersections à l'ordonnée respectivement.



**Figure.43:** Dépendances de Van't Hoff des complexes de DDQ avec D1(A), D2(B), D3(C) en milieu de chloroforme.

Les valeurs des variations de l'enthalpie libre  $\Delta G^0$  ont été calculées selon l'équation :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \dots\dots\dots (6).$$

Où :  $\Delta G^0$  est la variation de l'enthalpie libre du complexe de TC, R est la constante des gaz parfaits ( $R= 8.314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), T est la température en degré Kelvin, et K la constante de stabilité des complexes de TC à température ambiante.

**Tableau.10:** Paramètres thermodynamiques des complexes de TC dans le chloroforme.

Complexes	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	$-\Delta S^0$ (J/K.mol)
D1-DDQ	48.048	34.638	45.00
D2-DDQ	45.138	32.915	41.02
D3-DDQ	39.005	29.613	31.52
D1-TCNE	47.039	33.987	43.80
D2-TCNE	43.713	31.942	39.50
D3-TCNE	35.399	27.598	26.18

**Tableau.11:** Paramètres thermodynamiques des complexes de TC dans l'acétone.

Complexes	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	$-\Delta S^0$ (J/K.mol)
D1-DDQ	34.426	26.920	25.19
D2-DDQ	32.366	25.840	21.90
D3-DDQ	27.736	22.954	16.05
D1-TCNE	33.246	26.238	23.52
D2-TCNE	31.898	25.540	21.34
D3-TCNE	26.885	22.356	15.20

**Tableau.12:** Paramètres thermodynamiques des complexes de TC dans le méthanol.

Complexes	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	$-\Delta S^0$ (J/K.mol)
D1-DDQ	29.773	23.977	19.45
D2-DDQ	29.683	23.911	19.37
D3-DDQ	28.636	23.312	17.87
D1-TCNE	29.250	23.553	19.12
D2-TCNE	28.361	23.021	17.92
D3-TCNE	27.656	22.456	17.45

<sup>5</sup>Salman, H. M. A.; Abu-Krishna, M. M.; El-sheshtawy. *Analy. Spectro.* **2004**, 49, 5.

<sup>6</sup>Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 811.



**Tableau.13:** Paramètres thermodynamiques des complexes de TC dans l'éthanol.

Complexes	$-\Delta G^0$ (kJ/mol)	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	$-\Delta S^0$ (J/K.mol)
<b>D1-DDQ</b>	26.456	21.849	15.46
<b>D2-DDQ</b>	25.635	21.350	14.38
<b>D3-DDQ</b>	24.681	20.718	13.30
<b>D1-TCNE</b>	25.192	20.785	14.79
<b>D2-TCNE</b>	25.168	20.751	14.71
<b>D3-TCNE</b>	24.007	20.200	13.38

Selon les résultats des **tableaux.(10-13)**, les valeurs de l'enthalpie  $\Delta H^0$  pour les deux accepteurs sont du même ordre de grandeur, ce qui suggère que les processus d'interaction sont comparables, c'est-à-dire que les complexes sont de structures similaires<sup>7</sup>.

Le signe négatif affecté aux valeurs des enthalpies et des entropies témoigne que la complexation est un phénomène exothermique accompagnée d'une diminution d'entropie. En revanche, au sein d'une même série, les valeurs des enthalpies  $\Delta H^0$  sont plus faibles que celles des entropies  $\Delta S^0$  correspondantes.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre  $\Delta G^0$  indiquent que les réactions de formation des complexes de transfert de charge sont thermodynamiquement spontanées.

En somme, les valeurs élevées des paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ) ainsi que celles des constantes de stabilité indiquent que les réactions mises en jeu entre les donneurs N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides et les accepteurs (DDQ, TCNE) sont fortes.

<sup>7</sup>Mulliken, R. S. *J. Phys. Chem.* **1952**, 56, 801.

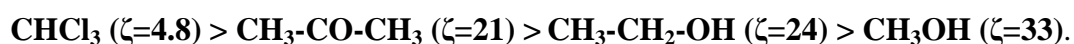
### III.2.1.6. Effets de la nature du solvant sur la formation des complexes

L'effet de différents solvants à savoir le chloroforme, l'acétone, l'éthanol et le méthanol sur la stabilité des complexes de transfert de charge a également été examiné. Nos mesures ont indiqué que, le chloroforme était le solvant de dilution le plus approprié, car il a un excellent pouvoir solvatant pour les donneur étudiés et une absorption élevée.

Les résultats expérimentaux de l'interaction entre chaque donneur et accepteur dans différents solvants montrent que les valeurs des constantes de stabilité et des propriétés spectroscopiques ont été fortement affectées par la variation de la polarité du solvant dans lequel les mesures ont été réalisées. Selon les résultats les valeurs K diminuent de façon significative à partir de chloroforme au méthanol, en passant par l'acétone et l'éthanol avec un des solvants de polarité croissante. Ceci peut être attribué au fait que les complexes de transfert de charge sont habituellement stabilisés dans les solvants non polaires<sup>8</sup>.

En considérant des solvants organiques de différentes constantes diélectriques ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ), à une température 20°C. Les résultats présentés dans les **tableaux précédents (6-9)**.

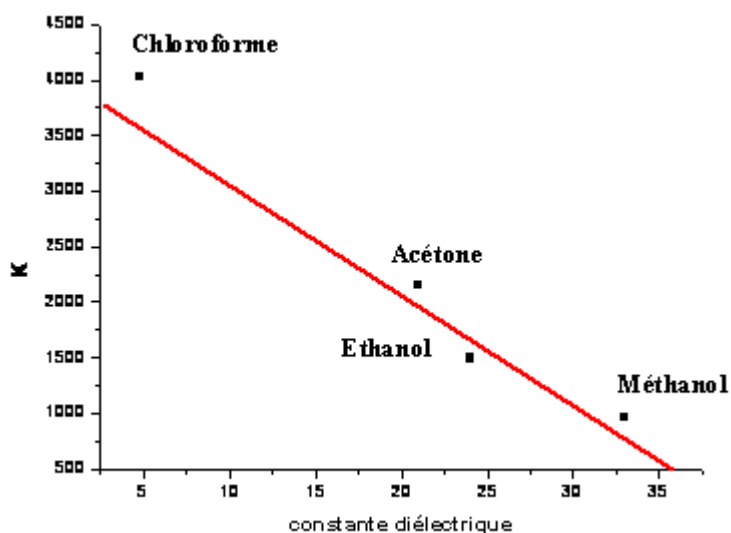
Les valeurs des constantes de stabilité en fonction de la nature du solvant reportées dans les **tableaux.(6-9)**, indiquent que les constantes de stabilité des complexes augmentent avec la diminution des constantes diélectriques et de la polarité des solvants, ainsi:



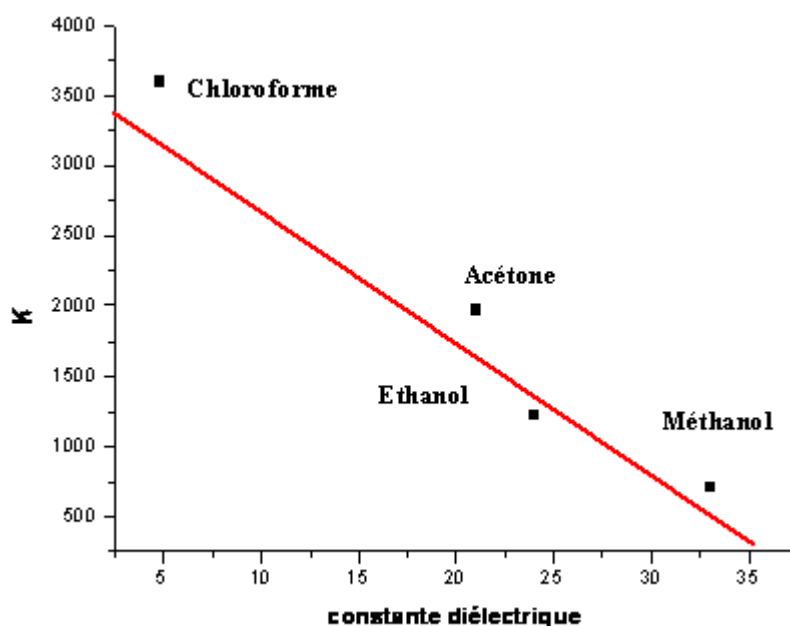
La corrélation entre la stabilité et les constantes diélectriques est montrée dans les **figures. (39,40)**.

---

<sup>8</sup> El Zaria, M. E. *Spectro. Chem. Acta.* **2008**, 69, 216.

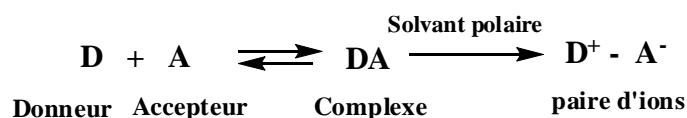


**Figure.44:** Effet de la polarité des solvants sur la stabilité des complexes de TC avec DDQ à 20°C.



**Figure.45:** Effet de la polarité des solvants sur la stabilité des complexes de TC avec TCNE à 20°C.

COSOWER<sup>8,9</sup> a interprété le changement du spectre avec le solvant par une nouvelle distribution des charges du CTC à l'état excité, celle-ci étant plus importante que celle à l'état fondamental, donc le solvant joue un rôle primordial dans la stabilisation de l'état excité du CTC à travers l'interaction de **KEESOM** ( dipôle-dipôle ) ou celle de **DEBYE** ( dipôle-dipôle induit ).



D'après les résultats des valeurs de l'énergie de transition  $E_{TC}$  obtenus dans le **tableau.4**, nous avons estimé que l'énergie de transition augmente avec l'augmentation de la constante diélectrique du solvant donc avec sa polarité en conséquence, la stabilité de l'état excité (où la charge est plus séparée dans cette situation) augmentation avec l'augmentation de la polarité.

L'interprétation de ce comportement est basée sur le principe de la grande stabilité de l'état fondamental du complexe de TC formé lors de la diminution de la polarité des solvants. C'est en raison de l'interaction forte entre les dipôles des complexes et les dipôles de solvant qui sont en accord avec la forte nature des complexes de TC étudiés<sup>8</sup>.

Notons qu'avec le chloroforme les complexes les plus stables sont formés. Le chloroforme est un donneur de liaison hydrogène plus fort que les autres solvants Où il ya une compétition plus marquée entre la pair d'ion d'azote de donneur (N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamide) et l'atome d'hydrogène de  $\text{CHCl}_3$ .

Donc les solvants polaires donneurs de liaison hydrogène ( $\text{CHCl}_3$ ), qui sont des acides durs au sens de Pearson<sup>8</sup>, stabilisent également les complexes par transfert de charge TCNE et DDQ avec la base molle (N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamide) car ils interviennent quasi exclusivement par leurs effets non spécifiques de polarité.

### III.2.1.7. Calcul du rapport des coefficients des états fondamentaux non liés et excités

Selon la théorie de Mulliken<sup>5,6</sup> le rapport  $b^2/a^2$  est une mesure de la force d'interaction donneur-accepteur il est calculé d'après l'équation suivante:

$$b^2/a^2 = -\Delta H^0/h\nu \dots\dots\dots (7).$$

Où;  $h\nu$  : l'énergie de transition des complexes de TC.

a et b sont les coefficients d'un état fondamental non lié et d'un état excité polaire [ $\Psi$  ( $\text{D}^+\text{A}^-$ ) et  $\Psi$  ( $\text{D}--\text{A}$ ) respectivement des ces complexes].Les valeurs calculées sont reportées dans les **tableaux.(13-16)**.

<sup>8</sup>Bhattacharya, S.; Ghosha, K. *Spectrochimica. Acta. Part.* **2006**, 64, 47. <sup>9</sup>Guiheneuf, G.; Luis, J.; Abboud, M.; Widded. B. *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 2106.

**III.2.1.8. Détermination de la force de l'oscillateur ( $f$ ) et le moment de transition ( $\mu$ )**

A partir des spectres d'absorption des complexes de transfert de charge, on peut extraire la force de l'oscillateur ( $f$ ) qui peut être estimé à la base de la formule:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu \dots\dots\dots (8).$$

Où  $\int \epsilon d\nu$  est l'aire sous la courbe du coefficient d'extinction molaire de la bande d'absorption en question en fonction de la fréquence. En première approximation:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \epsilon_{TC} \Delta\nu_{1/2} \dots\dots\dots (9).$$

Où  $\epsilon_{TC}$  est le coefficient d'extinction molaire maximal de la bande et  $\Delta\nu_{1/2}$  est la largeur à mi hauteur de l'absorbance optimale. Les forces des oscillateurs observés sont rassemblées dans les **tableaux.(13-16)**.

Les valeurs des forces d'oscillateur calculées indiquent l'existence d'une forte interaction entre les donneurs et l'accepteur avec des probabilités relativement élevées des transitions de CT. Ceci est également justifié par l'enthalpie relativement élevée.

Le coefficient d'extinction est lié au moment dipolaire de transition par l'expression:

$$\mu_{EN} = 0.0952 [\epsilon_{TC} \Delta\nu_{1/2} / \Delta\nu]^{1/2} \dots\dots\dots (10).$$

Où  $\Delta\nu \approx \nu_{TC}$  à  $\epsilon_{TC}$  et  $\mu_{EN}$  est défini comme étant égale à  $-e \int \Psi_{ex} \sum_i r_i \Psi_g d\tau$ . Les valeurs d'oscillateur observé des bandes de transfert de charge sont rassemblées dans les **tableaux. (14-17)**.

**Tableau.14:** Propriétés spectrales des complexes de TC dans le chloroforme.

Complexes	$\Delta\nu_{1/2}, (\text{cm}^{-1})$	$f$	$\mu$ (D)	$b^2/a^2 \cdot 10^{-34}$
<b>D1-DDQ</b>	452 132	22.00	2.9025	2.111
<b>D2-DDQ</b>	458 168	19.36	2.702	2.020
<b>D3-DDQ</b>	350 132	12.48	2.839	1.821
<b>D1-TCNE</b>	410 123	18.876	2.969	2.103
<b>D2-TCNE</b>	479 156	19.370	2.584	1.962
<b>D3-TCNE</b>	470 145	16.664	2.443	1.695

**Tableau.15:** Propriétés spectrales des complexes de TC dans l'acétone.

Complexes	$\Delta v_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$f$	$\mu$ (D)	$b^2/a^2 \cdot 10^{-34}$
D1-DDQ	753 012	20.565	1.466	2.208
D2-DDQ	745 232	19.995	1.464	8.062
D3-DDQ	736 920	14.523	1.262	1.872
D1-TCNE	690 613	12.894	1.462	1.612
D2-TCNE	780 640	14.534	1.456	1.556
D3-TCNE	829 875	14.411	1.299	1.347

**Tableau.16:** Propriétés spectrales des complexes de TC dans le méthanol.

Complexes	$\Delta v_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$f$	$\mu$ (D)	$b^2/a^2 \cdot 10^{-34}$
D1-DDQ	310 752	4.698	1.970	1.461
D2-DDQ	366 853	5.071	1.711	1.496
D3-DDQ	300 390	3.244	1.693	1.421
D1-TCNE	500 000	5.184	1.266	1.479
D2-TCNE	488 042	4.744	1.255	1.414
D3-TCNE	478 240	4.425	1.237	1.379

**Tableau.17:** Propriétés spectrales des complexes de TC dans l'éthanol.

Complexes	$\Delta v_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$f$	$\mu$ (D)	$b^2/a^2 \cdot 10^{-34}$
D1-DDQ	452 132	6.641	1.532	1.468
D2-DDQ	376 082	5.361	1.655	1.439
D3-DDQ	308 452	4.131	1.772	1.392
D1-TCNE	456 231	6.356	1.537	1.305
D2-TCNE	426 803	5.819	1.555	1.275
D3-TCNE	374 812	5.106	1.689	1.255

### III.3. Les complexes de TC à l'état solide

#### III.3.1. Synthèse des complexes de TC

Les complexes de TC à l'état solide ont été préparés dans le chloroforme en ajoutant progressivement 40 ml d'une solution saturée de l'accepteur ( $10^{-2}$  M TCNE, ou  $8 \cdot 10^{-3}$  M DDQ) à 20 ml d'une solution saturée des N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides ( $10^{-2}$  M). Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 72 à 96 heures à température ambiante (25°C) à l'air libre.

Les précipités ainsi formés se présentent sous formes de solide blanc pour les complexes de TCNE et poudre marron clair pour les complexes de DDQ. Ils sont filtrés et lavés plusieurs fois avec une quantité minimum de chloroforme (2-5 ml), puis ils sont séchés et gardés au frigo.

### III.3.2. Caractérisations spectrale et physico-chimiques des complexes de TC

Les spectres IR-TF de donneur libres (D1, D2, et D3), des accepteurs libres (DDQ, TCNE), et de leurs complexes de transfert de charge correspondants sont présentés dans les **Figures.(43,44)**. Les valeurs des fréquences des principales bandes caractéristiques des donneurs, des accepteurs libres et de leurs complexes sont rassemblées dans le **Tableau.18**.

**Tableau.18:** Bandes caractéristiques dans le spectre IR des complexes de TC de N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides avec DDQ et TCNE.

Complexes	IR ( $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ )						
	N-H	C $\equiv$ N	C=O	C=C	C-C	SO <sub>2</sub>	C-Cl
<b>DDQ</b>	-----	2253.82	1675.07	1554.92	1174.03	-----	887.35
<b>D1-DDQ</b>	3251.95	2244.13	1645.70	1458.06	1196.15	1337.24 1287.49	770.07
<b>D2-DDQ</b>	3212.55	2244.13	1558.99	1458.06	1176.62	1277.54 1065.74	770.07
<b>D3-DDQ</b>	3251.95	2244.13	1630.06	1448.11	1186.56	1354.29 1267.59	770.07
<b>TCNE)</b>	-----	2257.97	-----	1535.63	1146.70	-----	-----
<b>D1-TCNE</b>	3453.80	2224.23	1630.06	1438.16	1166.66	1347.19 1247.69	-----
<b>D2-TCNE</b>	3251.95	2254.18	1711.08	1458.06	1267.59	1156.71 1156.71	-----
<b>D3-TCNE</b>	3271.85	2224.23	1721.03	1469.48	1358.56	1156.72 1095.59	-----

Suite à l'interaction donneur–accepteur les bandes principales des réactifs apparaissent plus ou moins modifiées dans le complexe formé. Ces modifications relevées touchent les valeurs des fréquences ou /et les valeurs des intensités des signaux.

La comparaison des spectres des réactifs (donneurs et accepteurs) avec celui du complexe correspondant constitue une preuve supplémentaire de la formation du complexe de transfert de charge.

Ainsi la formation des complexes de transfert de charge entre les donneurs étudiés et les accepteurs (DDQ, TCNE) peut être justifiée par les constatations suivantes:

### 1. Complexes de TC de DDQ

- Lors de la complexation les fréquences de vibration C=O (1645.70, 1558.99, 1630.06  $\text{cm}^{-1}$ ) et C=C (1458.06, 1458.06 et 1448.11  $\text{cm}^{-1}$ ) dans les complexes de TC avec le DDQ comme accepteur sont inférieures aux fréquences correspondances apparaissant dans les spectres du donneur (D1, D2 et D3) C=O (1764.90, 1710.585, 1710.55  $\text{cm}^{-1}$ ) et C=C (1465.63, 1509.03, 1455.99  $\text{cm}^{-1}$ ) ou du DDQ libre C=O (1675.07  $\text{cm}^{-1}$ ) et C=C (1554.92  $\text{cm}^{-1}$ ). Cependant, les fréquences de vibration de C-C dans les complexes (1196.15, 1176.62 et 1186.56  $\text{cm}^{-1}$ ) sont plus élevées que les fréquences correspondantes dans les donneurs libres (1162.87, 1170.58, et 1170.58  $\text{cm}^{-1}$ ), et dans le DDQ libre (1174.03  $\text{cm}^{-1}$ ).

- Autres bandes caractéristiques de DDQ libre ( $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 2253.82 \text{ cm}^{-1}$ ) et des donneurs libres ( $\nu_{\text{N-H}} = 3262 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{SO}_2(\text{symétrique})} = 1344.44, 1455.99 \text{ et } 1355.82 \text{ cm}^{-1}$ ), apparaissent aux fréquences inférieures dans les CTC à  $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 2244.13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{N-H}} = 3251.95 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{SO}_2} = 1337.24, 1277.54 \text{ et } 1354.29 \text{ cm}^{-1}$ .

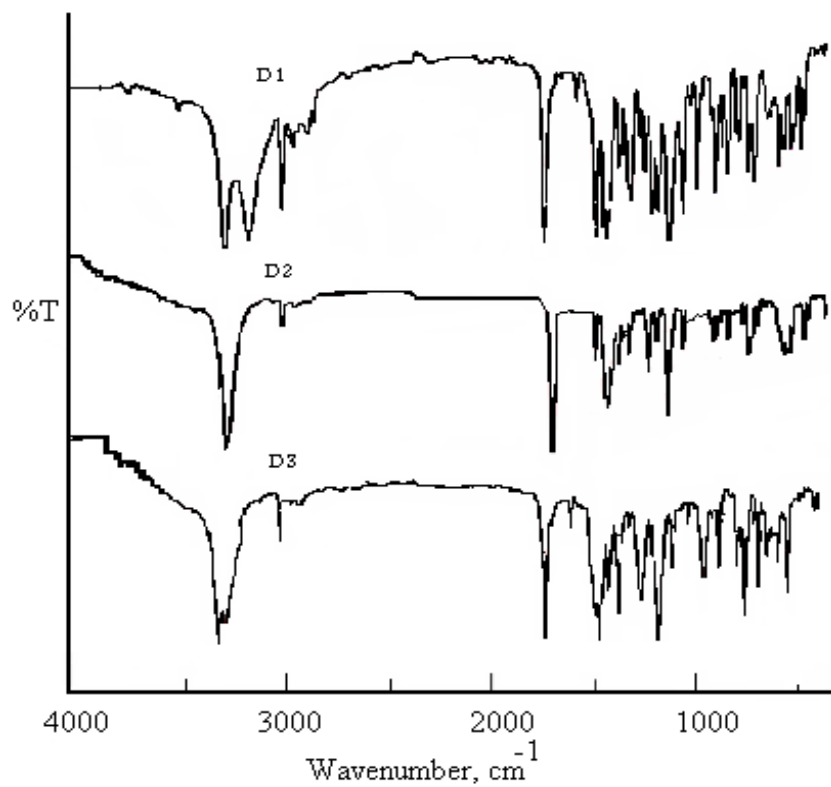
### 2. Complexes de TC de TCNE

De même, lorsque le TCNE est utilisé comme accepteur, les variations remarquables dans les fréquences des bandes caractéristiques des donneurs libres, et l'accepteur libre dans le spectre du produit, sont en faveur de la formation des CTC entre les donneurs et le TCNE.

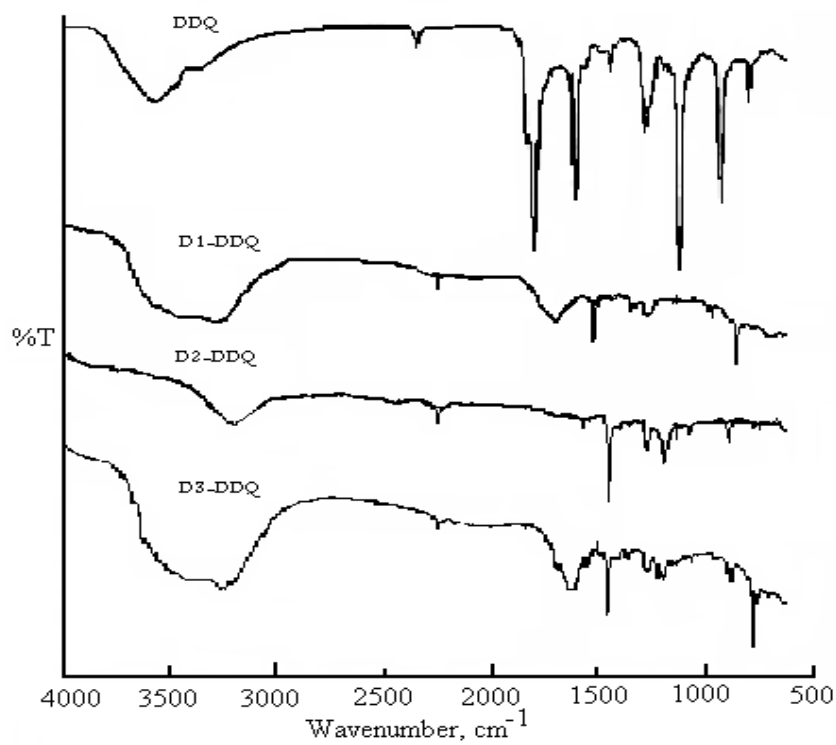
- à 3453.80- 3271.85  $\text{cm}^{-1}$  l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption intense pour D2-TCNE et D3-TCNE et faible pour D1-TCNE, correspond à la vibration d'élongation du groupement N-H des complexes de TC avec TCNE, cela confirme l'existence du groupement N-H de N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides.

- à 2224.23-2224.23  $\text{cm}^{-1}$  l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption faible, correspond à la vibration d'élongation du groupement  $\text{C}\equiv\text{N}$  des complexes de TC avec TCNE, cela confirme l'existence du groupement  $\text{C}\equiv\text{N}$  de TCNE.

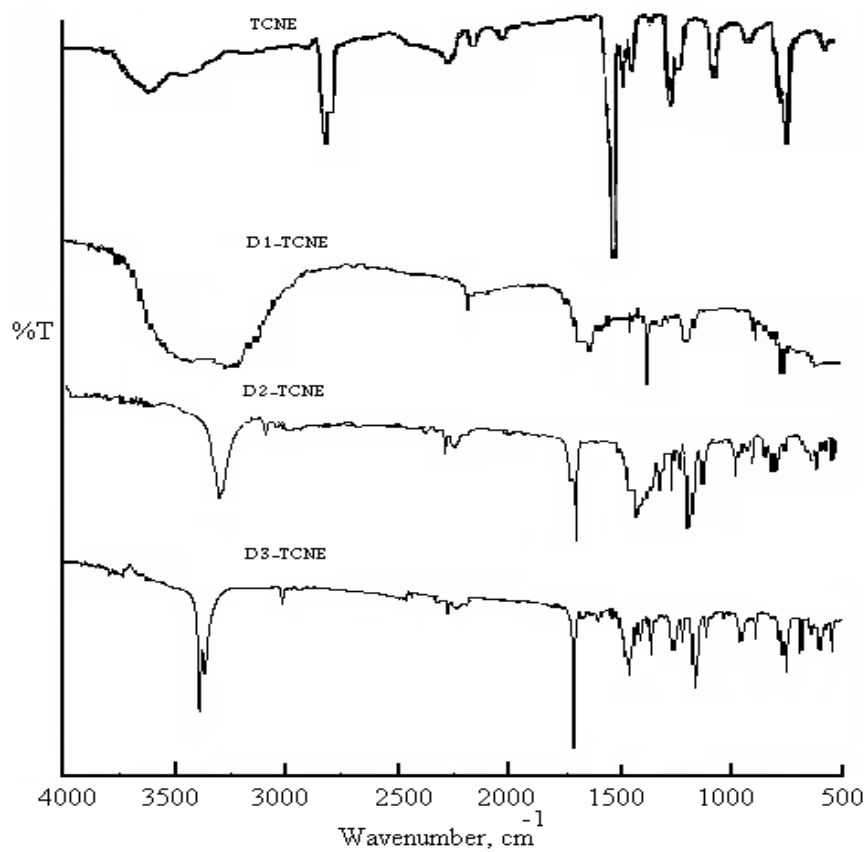




**Figure.46:** Spectres IR des donneurs libres (D1, D2 et D3).



**Figure.47:** Spectres IR du DDQ libre et de ses complexes (D1-DDQ, D2-DDQ et D3-DDQ).



**Figure.48:** Spectres IR du TCNE libre et de ses complexes (D1-TCNE, D2-TCNE et D3-TCNE).

# Conclusion Générale

## **Conclusion Générale**

Au cours de ce travail nous avons préparé une série de N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonyl-sulfamides (**D1**, **D2** et **D3**) issus d'amines aromatiques primaires, qui sont obtenus en deux étapes d'aménagement fonctionnel (carbamylation, sulfamylation) à partir de l'isocyanate de chlorosulfonyle **CISO<sub>2</sub>NCO (ICS)**.

Les composés synthétisés ont été caractérisés par les techniques usuelles: infrarouge, RMN H<sup>1</sup> et RMN C<sup>13</sup>. Les composés formés sont très purs.

L'interaction des N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamides en tant que donneurs avec deux accepteurs conventionnels (DDQ et TCNE) a été mise en évidence en solution et à l'état solide menée.

En solution, la formation des complexes de transfert de charge a été visualisée par spectrophotométrie UV-visible à 20°C. Certains phénomènes caractéristiques de la formation des complexes de transfert de charge ont été relevés, à savoir, les déplacements hypsochromes ou bathochromes, augmentation de l'absorbance ou apparition d'une nouvelle bande dans la région où ni l'accepteur ni le donneur n'y absorbent.

Les constantes de stabilité (K) des complexes de transfert de charge des N-aryl-N' isopropoxyloxy-carbonylsulfamides avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE) de stœchiométrie 1:1 ont été déterminées dans différents solvants à température 20°C. La stabilité des complexes de transfert de charge sont influencés par la polarité du milieu, la nature de l'accepteur et la nature du groupe substitution dans le noyau benzénique des N-aryl-N'-isopropoxyloxy-carbonylsulfamides. En conséquence, les constantes de stabilité des complexes décroissent dans l'ordre suivant :



Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ ) révèlent que la formation du complexe TC des complexes est un phénomène spontané, exothermique et se passant avec diminution de l'entropie.

D'autre part, les valeurs élevées des paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$ ) ainsi que celles des constantes de stabilité indiquent que les réactions mises en jeu entre les donneurs N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides et les accepteurs (DDQ, TCNE) sont fortes.

Les potentiels d'ionisation du donneur ( $I_D$ ) dans les complexes de transfert de charge des N-aryl-N' isopropylloxycarbonylsulfamides avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE) ont été déterminés dans différents solvants: chloroforme, acétone, méthanol et éthanol. Ces résultats de  $I_D$  montrent une parfaite corrélation avec le caractère basique des N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides pour les deux accepteurs DDQ et TCNE dans les quatre solvants.

Les énergies de transition  $E_{CT}$  des complexes de transfert de charge des N-aryl-N' isopropylloxycarbonylsulfamides avec les deux accepteurs (DDQ et TCNE) augmentent avec l'augmentation de la permittivité relative des solvants.

Des corrélations ont été constatées entre les constantes de stabilité et les coefficients d'extinction molaires ( $\epsilon_{TC}$ ) d'une part, et entre les potentiels d'ionisation des donneurs et les énergies de transition des complexes de transfert de charge.

Par ailleurs, les résultats obtenus de ces paramètres avec les calculs de la force d'oscillateur ( $f$ ), du moment dipolaire de transition ( $\mu$ ) et du rapport  $b^2/a^2$  sont en faveur de la mise en jeu d'une forte interaction donneur-accepteur.

Les complexes de transfert de charge à l'état solide entre les N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides et les deux accepteurs ont été synthétisés et caractérisés par IR-TR.

Les principales bandes des donneurs et des accepteurs sont présentes dans le spectre du complexe de transfert de charge avec des déplacements plus ou moins importants des fréquences de vibration des groupes avec changement dans l'intensité des signaux.

# TROISIEME PARTIE

## PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

## IV.1. Conditions Générales

- La chromatographie sur couche mince

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur plaques de silice G/UV qualité Merck **60 F<sub>254</sub>** (**ALUGRAM, Art. 818131**), épaisseur 0.2 mm à fond d'aluminium. Les produits ont été révélés à la lumière UV (**254 nm**) par pulvérisation de ninhydrine dans (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / MeOH 9/2) puis chauffage.

- Les points de fusion

Les points de fusion sont mesurés en capillaire à l'aide d'un appareil Electrotermal (**IA9000**).

- La spectrométrie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un appareil de type IR-475 SHIMADZU (sur un spectromètre Perkin-Elmer) à l'université Batna.

- Les spectres UV-visible

Les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à 25°C à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-30 à doubles faisceaux relié à un micro-ordinateur doté d'un programme d'analyse des spectres et équipé d'un bain thermostat avec un contrôleur de température jasco EHCT (précision ±0.05°C).

- Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN du carbone et de proton des N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides ont été enregistrés à températures ambiante sur un appareil **Bruker Avance DRX-250** du laboratoire de chimie de l'institut de chimie moléculaire de Reims France. Les solvants deutériés utilisés sont CDCl<sub>3</sub> et DMSO-d<sub>6</sub>. Le solvant de référence est le tétraméthylsilane (TMS). Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C sont enregistrés à 250 et 62.5 MHz respectivement.

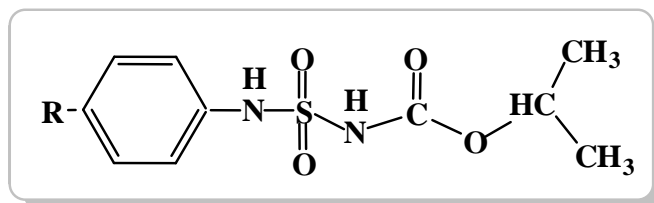
## IV. 2. Mode opératoire général

### IV.2.1. Préparation des N(isopropyloxy-carbonyl);N'( Alkyl- phényle ) Sulfamide

Dans un ballon, surmonté d'une ampoule à brome, protégée par une garde à chlorure de calcium est introduite une solution de 0.05 mol d'isocyanate de chlorosulfonyle dans 20 ml de dichlorométhane anhydre. À 0°C et sous agitation magnétique, on ajoute goutte à goutte une solution de 0.05 mol d'isopropanol dans 20 ml du même solvant. Après 30 minutes d'agitation le carbamate formé.

A une solution de 0.05 mol d'arylamine dans un 20 ml de dichlorométhane anhydre à 0°C et sous agitation continue, et ajouté un équivalent de chlorosulfonyle carbamate de isopropyle. La sulfamoylation est conduite en présence de 1.1 équivalent de triéthylamine pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé, elle est suivie par CCM qui montre l'apparition d'un composé révélé à la ninhydrine. La réaction complète en (30-60) minutes. Le milieu réactionnel diluée au dichlorométhane; lavé par trois fractions d'HCl (0.1 N) puis à l'eau.

La phase organique est séchée sur sulfate de sodium; et évaporée sous pression réduite. **On a recueilli un solide blanc et jaune avec un rendement (65-92%)**

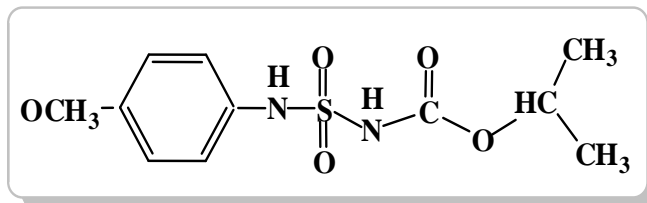


D (1-3)



Caractéristiques physico-chimiques des trois composés D (1-3) sont comme suivant :

- **D1: N ( isopropyloxy-carbonyl ) ; N' ( p-Méthoxyphényl ) sulfamide**



**M:** 288 g / mol ( $C_{11}H_{16}O_5N_2S$ ).

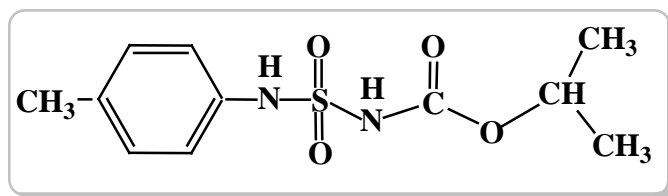
**Rd:** 70%.

**Rf:** 0.44.

**Pf:** 165°C.

**IR:** (KBr  $\nu$  en  $cm^{-1}$ ): 3262 (N-H); 1754.9 (C=O); (1344.14, 1162.87) ( $SO_2$ ).

- **D2: N ( isopropyloxy-carbonyl ) ; N' ( p-Méthylphényl ) sulfamide**



**M:** 272 g / mol ( $C_{11}H_{16}O_4N_2S$ ).

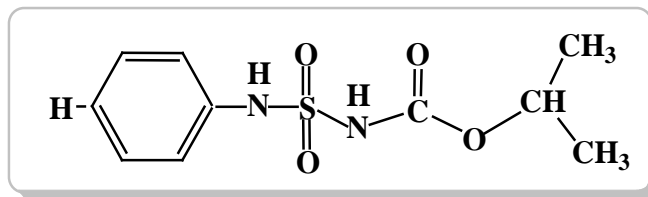
**Rd:** 71 %.

**Rf:** 0.71.

**Pf:** 150°C.

**IR:** (KBr  $\nu$  en  $cm^{-1}$ ): 3260.07 (N-H); 1710.55 (C=O); (1455.99, 1170.58) ( $SO_2$ ).

- D3: N (isopropoxy-carbonyl); N' (phényl) sulfamide



**M:** 258 g / mol ( $C_{10}H_{14}O_4N_2S$ ).

**Rd:** 65%.

**Rf:** 0.45.

**Pf:** 155°C.

**IR:** (KBr  $\nu$  en  $cm^{-1}$ ): 3275.5 (N-H); 1710.55 (C=O); (1355.71, 1170.58) ( $SO_2$ ).

### IV.3. Elude en solution des complexes de TC

#### IV.3.1. Mesure des longueurs d'ondes ( $\lambda$ max)

##### IV.3.1.1. Préparation des solutions mères des complexes de TC

On prépare les solutions mères des N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides (1-3). De 10 ml et de concentration  $10^{-3}$  M. Dans le chloroforme, pur et fraîchement distillé.

Les solutions des TCNE et de DDQ de 10 ml, ont été également préparé avec ce même solvant et à la même concentration  $10^{-3}$  M, en suite, à 0.2 ml de la solution des N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides on ajoute 0.2 ml de la solution de TCNE (ou DDQ).

Un échantillon de 1ml de ce mélange est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceaux modèle : Jasco V530 à une température ambiante. Permet les mesures de longueurs d'ondes à l'absorption maximale ( $\lambda$  max). Les résultats sont consignés dans le **tableau.21**.

**IV.3.1.2. Détermination de la stœchiométrie des complexes de TC**

La méthode utilisée pour déterminer la composition des complexes de TC est celle des rapports molaires.

Les solutions mères des N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides et des DDQ et des TCNE ont été préparées dans des même solvants ( $\text{CHCl}_3$ ) à la même concentration  $10^{-5}$  M. Les volumes pris pour les différents rapports sont rapportés dans le tableau suivant:

**Tableau.19:** Préparation des différents volumes molaires.

Solution	V <sub>DDQ</sub> (ml)	V <sub>TCNE</sub> (ml)	V <sub>D</sub> (ml)	V <sub>D</sub> / V <sub>A</sub>
1	0.5	0.5	0.2	0.4
2	0.5	0.5	0.3	0.5
3	0.5	0.5	0.4	0.8
4	0.5	0.5	0.5	1
5	0.5	0.5	0.6	1.2
6	0.5	0.5	0.7	1.4
7	0.5	0.5	0.8	1.6
8	0.5	0.5	0.9	1.8
9	0.5	0.5	1	2
10	0.5	0.5	1.2	2.4

**IV.3.1.3. Détermination des constantes de stabilité des CTC (K)**

Les constantes de stabilité ont été déterminées dans le chloroforme à une température ambiante, en utilisant la méthode de Benesi-Hidbrand, qui consiste à faire varier la concentration de N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides. Et en fixant celles des solutions de DDQ (ou TCNE). Mais toujours on a  $[D]_0 \gg [A]_0 = \text{Cte}$ .

En suite en mélange deux volumes égaux des solutions de l'accepteur (DDQ et TCNE) et des donneurs. Les concentrations des solutions à cet effet sont reportées dans le tableau suivant:

**Tableau.20:** Les solutions préparées pour la détermination des constantes de stabilité.

Solution	V <sub>DDQ</sub> (ml)	V <sub>TCNE</sub> (ml)	V <sub>D</sub> (ml)	[DDQ] M	[TCNE] M	[D] M
1	0.5	0.5	0.01	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	2.10 <sup>-5</sup>
2	0.5	0.5	0.02	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	4.10 <sup>-5</sup>
3	0.5	0.5	0.03	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	6.10 <sup>-5</sup>
4	0.5	0.5	0.04	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	8.10 <sup>-5</sup>
5	0.5	0.5	0.05	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>
6	0.5	0.5	0.08	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	1.6.10 <sup>-4</sup>
7	0.5	0.5	0.1	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	2.10 <sup>-4</sup>

#### IV.3.1.4. Effets des solvants

Pour réaliser cette étude, on préparé les solutions des N-aryl-N'-isopropoxylocarbonylsulfamides de concentration 10<sup>-5</sup> M et la solution de TCNE (ou DDQ) de concentration 10<sup>-4</sup> M, dans les solvants suivants: chloroforme, acétone, méthanol, éthanol à 25°C. En suite, on mélange deux volumes égaux des solutions donneurs et de l'accepteur (DDQ et TCNE). Les mesures sont faites avec un spectrophotomètre UV-Visible: Jasco V530 à une température ambiante.

Le **tableau** suivant regroupé les valeurs des longueurs d'ondes aux maximum d'absorption ( $\lambda_{max}$ ).

**Tableau.21:** Les longueurs d'ondes  $\lambda_{max}$  (nm) des complexes de TC.

Solvants	DDQ			TCNE		
	D1	D2	D3	D1	D2	D3
Chloroforme	268	265	265	267	265	265
Acétone	354	352	352	265	263	260
Méthanol	263	270	263	271	265	265
Ethanol	290	291	290	271	265	268

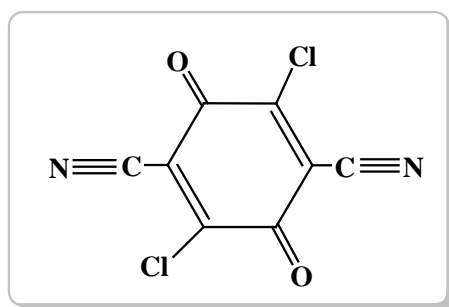
#### IV.4. Complexation à l'état solide

##### IV.4.1. Préparation des complexes de TC de DDQ

Les complexes de TC à l'état solide ont été préparés dans le chloroforme en ajoutant progressivement 40 ml d'une solution saturée de l'accepteur  $8 \cdot 10^{-3}$  DDQ à 20 ml d'une solution saturée des N-aryl-N'-isopropylxycarbonylsulfamides ( $10^{-2}$  M). Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant (72-96) heures à température ambiante ( $25^{\circ}\text{C}$ ) à l'air libre, les précipités ainsi formés se présentent sous formes poudres marrons clair. Ils sont filtrés et lavé plusieurs fois avec une quantité minimum de chloroforme (2-5ml), puis ils sont séchés et gardés au frigo.

Nous donnons ci après les caractéristiques spectroscopiques de ces complexes de TC.

- **DDQ**



**M:** 227 g / mol ( $\text{C}_8\text{Cl}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ).

**Rf:** Au start.

**Pf:**  $280^{\circ}\text{C}$ .

**IR:** (KBr  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ): 1675.07 (C=O); 2253.82 (C≡N); 1554.92 (C=C); 887.35 (C-Cl).

##### **D1-DDQ**

**M:** 515 g / mol ( $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_7\text{N}_4\text{S}$ ).

**Pf:**  $> 260^{\circ}\text{C}$ .

**IR:** (KBr  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ): 3251.95 (N-H); 1645.70 (C=O); 2244.13 (C≡N); 1458.06 (C=C); (1337.24, 1287.49) ( $\text{SO}_2$ ); 770.07 (C-Cl).

**D2-DDQ**

**M:** 499 g/mol ( $C_{19}H_{16}Cl_2O_6N_4S$ ).

**Pf:** > 260°C.

**IR:** (KBr  $\nu$  en  $cm^{-1}$ ): 3212.55 (N-H); 1558.99 (C=O); 2244.13 (C $\equiv$ N); 1458.06 (C=C); (1337.24, 1287.49) (SO<sub>2</sub>); 770.07 (C-Cl).

**D3-DDQ**

**M:** 485 g/mol ( $C_{18}H_{14}Cl_2O_6N_4S$ ).

**Pf:** > 260°C.

**IR:** (KBr  $\nu$  en  $cm^{-1}$ ): 3251.95 (N-H); 1630.06 (C=O); 2244.13 (C $\equiv$ N); 1448.11 (C=C); (1354.29, 1267.59) (SO<sub>2</sub>); 770.07 (C-Cl).

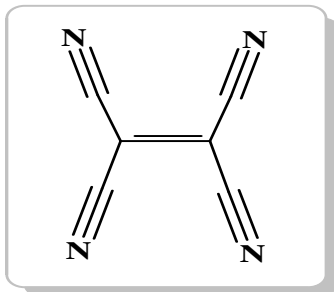
**IV.4.2. Préparation des complexes de TC de TCNE**

Les complexes de TC à l'état solide ont été préparés dans le chloroforme en ajoutant progressivement 40 ml d'une solution saturée de l'accepteur ( $10^{-2}$  TCNE à 20 ml) d'une solution saturée des N-aryl-N'-isopropylxycarbonylsulfamides ( $10^{-2}$  M). Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant (72-96) heures à température ambiante (25°C) à l'air libre.

Les précipités ainsi formés se présentent sous formes des solides blancs. Ils sont filtrés et lavé plusieurs fois avec une quantité minimum de chloroforme (2-5 ml), puis ils sont séchés et gardés au frigo.

Nous donnons ci après les caractéristiques spectroscopiques de ces complexes de TC.

- **TCNE**



**M:** 228.01 g / mol ( $C_6N_4$ ).

**Rf:** 0.62.

**Pf:** 179-180°C.

**IR:** (KBr  $\nu$  en  $cm^{-1}$ ): 2257.97 (C≡N); 1535.63 (C=C); 1146.70 (C-C).

- **D1-TCNE**

**M:** 416.01 g / mol ( $C_{17}H_{16}O_5N_6S$ ).

**Pf:** > 260°C.

**IR:**(KBr  $\nu$  en  $cm^{-1}$ ): 3453.80 (N-H); 1630.06 (C=O); 2224.23 (C≡N); 1438.16 (C=C); 1166.66 (C-C); (1347.19, 1247.69) (SO<sub>2</sub>).

- **D2-TCNE**

**M:** 400.01 g / mol ( $C_{17}H_{16}O_4N_6S$ ).

**Pf:** > 260°C.

**IR:**(KBr  $\nu$  en  $cm^{-1}$ ): 3251.95 (N-H); 1630.06 (C=O); 2254.18 (C≡N); 1458.06 (C=C); 1267.59 (C-C); (1156.71, 1156.71) (SO<sub>2</sub>).

- **D3 -TCNE**

**M:** 386.01 g / mol ( $C_{16}H_{14}O_4N_6S$ ).

**Pf:** > 260°C.

**IR:**(KBr  $\nu$  en  $cm^{-1}$ ): 3271.85 (N-H); 1721.03 (C=O); 2224.23 (C≡N); 1469.48 (C=C); 1358.56 (C-C); (1156.72, 1095.59) (SO<sub>2</sub>).

**Annexe**





Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

## Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/saa](http://www.elsevier.com/locate/saa)

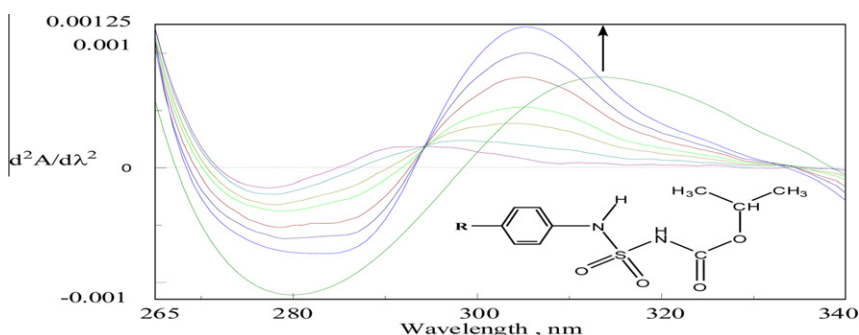
## A spectrophotometric and thermodynamic study of the charge-transfer complexes of N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides with DDQ and TCNE

Moufida Belfaragui<sup>a</sup>, Achour Seridi<sup>a</sup>, Jean-Yves Winum<sup>b</sup>, Mohamed Abdaoui<sup>c</sup>, Mekki Kadri<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Physique, Université 08 Mai 45, BP401, Guelma 24000, Algeria<sup>b</sup> Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM), UMR 5247, CNRS-UM1-UM2, Bâtiment de Recherche Max Mousseron, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex, France<sup>c</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée, Université 08 Mai 45, BP401, Guelma 24000, Algeria

## HIGHLIGHTS

- ▶ We examine the interaction between N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides and DDQ or TCNE.
- ▶ Zero and second order derivative UV spectrophotometry were used.
- ▶ Spectroscopic and thermodynamic properties were determined.
- ▶ Complexes properties were influenced by acceptor–donor nature and medium polarity.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 14 June 2012

Received in revised form 19 January 2013

Accepted 24 January 2013

Available online 9 February 2013

## Keywords:

N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides

DDQ

TCNE

Charge-transfer complexes

Second order derivative

UVspectrophotometry

Stability studies

## ABSTRACT

Molecular charge-transfer complexes of three N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides derivatives with  $\pi$ -acceptors tetracyanoethylene (TCNE), and 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), were studied by using zero and second order derivative UV spectrophotometry in different solvents at four different temperatures within the range of 20–35 °C. The stoichiometries of the complexes were found to be 1:1 ratio between donors and acceptors using Job's method. The data were analyzed in terms of their stability constant ( $K$ ), molar extinction coefficient ( $\epsilon_{CT}$ ), thermodynamic standard reaction quantities ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ), oscillator strength ( $f$ ), transition dipole moment ( $\mu_{EN}$ ) and ionization potential ( $I_D$ ).

The results show that the stability constant ( $K$ ) for the complexes was found to be dependant upon the nature of electron acceptor, electron donor, and polarity of used solvents.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## Introduction

Charge-transfer (CT) complexes that originate from a weak interaction between electron donor and acceptor molecules in biomolecular equilibrium or in model compounds intramolecular interaction have been an important topic of research in physical

chemistry and biochemistry for many decades [1–4]. Charge-transfer complexation is of great importance in chemical reactions, including addition, substitution, condensation [5], biochemical and bioelectrochemical energy transfer processes [6], biological systems, and drug–receptor binding mechanisms [7]. The important role is also played by the charge-transfer complexes in the quantitative estimations of drugs [8,9].

The properties of charge-transfer (CT) complexes formed in the reaction of electron acceptors with donors containing nitrogen,

\* Corresponding author. Tel.: +213 772749499.

E-mail address: [mekkadri@gmail.com](mailto:mekkadri@gmail.com) (M. Kadri).

sulfur, oxygen atoms, have growing importance in recent years [10–22]. N-aryl-N'-isopropylcarbonylsulfamides are compounds which contain in their molecular structures a sulfamoyl moiety as pharmacophore. They have been primarily used as important synthetic intermediates in the generation of unsymmetric sulfamides [23,24] and sulfahydantoin [25]. They have been studied as acyl-CoA: cholesterol O-acyl-transferase (ACAT) inhibitors [26], and showed a broad range of inhibitory activity against several isoforms of carbonic anhydrase [27].

The objective of the present work is to carry out a spectroscopic and thermodynamic study of the complexation of N-aryl-N'-isopropylcarbonylsulfamides D1, D2 and D3 (Fig. 1) with the electron acceptors tetracyanoethylene (TCNE), and 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), following two procedures: in liquid phase and at the solid state.

Spectrophotometric measurements based on zero and/or second order derivative UV spectrophotometry were used to evaluate in four different solvents (chloroform, methanol, ethanol and acetone), stability constants ( $K$ ), the molar extinction coefficient ( $\epsilon_{CT}$ ), thermodynamic standard reaction quantities ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ), the oscillator strength ( $f$ ), the transition dipole moment ( $\mu_{EN}$ ) and the ionization potential ( $I_D$ ). Moreover, the solid complexes were synthesized and characterized by using FT-IR spectroscopy.

## Experimental

N-aryl-N'-isopropylcarbonylsulfamides were synthesized according to literature [28].  $\pi$ -acceptors tetracyanoethylene (TCNE), and 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) were obtained from Aldrich Chemical Co. and were used without modification. The spectroscopic grade solvents (ethanol, methanol, acetone, and chloroform) were purchased from Fluka or Prolabo.

The electronic absorption spectra were recorded in the range 400–220 nm using a Jasco UV-530 spectrophotometer equipped with a Jasco EHC-477S thermostat ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) using 1.0 cm matched quartz cells. FT-IR spectra of the reactants and the formed complexes were recorded as KBr pellets using Spectrum one Perkin Elmer FT-IR.

The solid charge-transfer complexes were isolated by taking equimolar amounts of the donor and the acceptor and dissolved separately at room temperature in the minimum volume of a mixture methanol/dichloromethane (1:1, v/v). The two solutions were mixed and the resulting mixture was stirred overnight at room temperature. The resulting solid compound precipitated was first filtered off, washed several times with methanol/dichloromethane mixture to remove any unreacted materials, and finally dried.

## Results and discussion

### Electronic spectra

In solution, the complexation of N-aryl-N'-isopropylcarbonylsulfamides by acceptors (TCNE or DDQ) was demonstrated by spectrophotometry at UV–vis at  $20^\circ\text{C}$ .

The UV–vis spectrum of each of N-aryl-N'-isopropylcarbonylsulfamides studied was altered in the presence of the acceptor (TCNE or DDQ). Following the progressive addition of acceptor on donor solutions, characteristic phenomena of the charge-transfer complexes formation were noticed: batho or hypsochromic shifts, increase in the intensity of the absorption band or appearance of new absorption bands in a region where neither free donors nor acceptors have any measurable absorption.

As shown in Figs. 2 and 3, the absorbance spectra of D1 in solutions containing various amounts of DDQ or TCNE in chloroform,

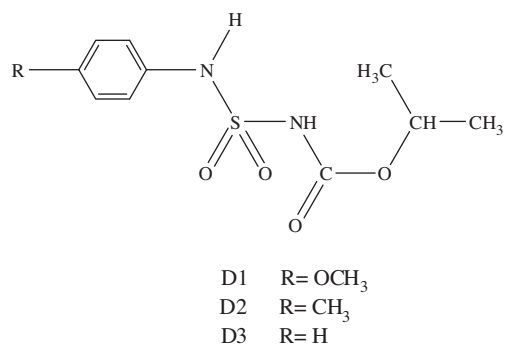


Fig. 1. N-aryl-N'-isopropylcarbonylsulfamides used in this study.

was examined. It was intended to serve as a model of the three N-aryl-N'-isopropylcarbonylsulfamides derivatives studied.

Fig. 2 shows electronic absorption spectra of D1 in chloroform containing various concentrations of DDQ. The donor D1 ( $4 \times 10^{-4}\text{M}$ ) displays a broad absorption band which spreads out from 259 nm to 276 nm. Upon the addition of the DDQ, this band shifts left, increases in intensity and culminates at 268 nm. Moreover, the absorption band at 354 nm increases in intensity. These findings indicate the formation of a charge-transfer complex of D1 with DDQ.

Fig. 3 displays absorption spectra of D1 in chloroform with progressive concentrations of TCNE. As the TCNE concentration increases, the absorbance at 267 nm enhances and a new absorption band at 287 nm appears which is clearly due to the charge-transfer complex.

### Second order derivative spectra

Second order derivative UV spectrophotometry was used to eliminate the overlap noticed in the spectra of complexes resulting from the contributions of the absorbance of the acceptor and/or of the donor. In addition, this method emphasizes subtle spectral features of the data by presenting them in a new and visually more accessible way.

As an example, the second derivative spectra of the charge-transfer complex formation of the same compound already measured by direct spectrophotometry are respectively presented in Fig. 4.

The main instrumental parameters that affect the shape of derivative spectra are the wavelength speed, the wavelength increment ( $\Delta\lambda$ ) over which the derivative is obtained, and the smoothing. These parameters need to be optimized to give well-resolved

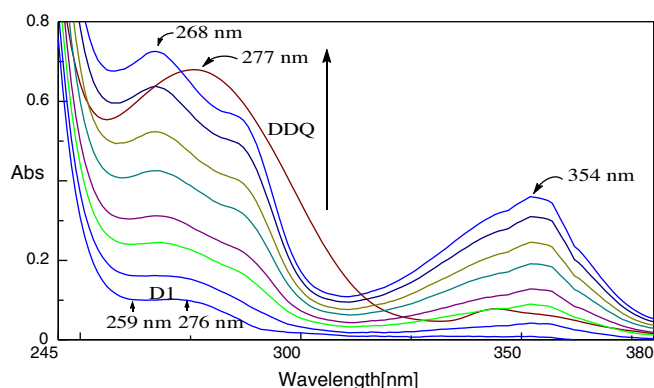


Fig. 2. Absorption spectra of D1 ( $4 \times 10^{-4}\text{M}$ ) in chloroform containing various concentration of DDQ.

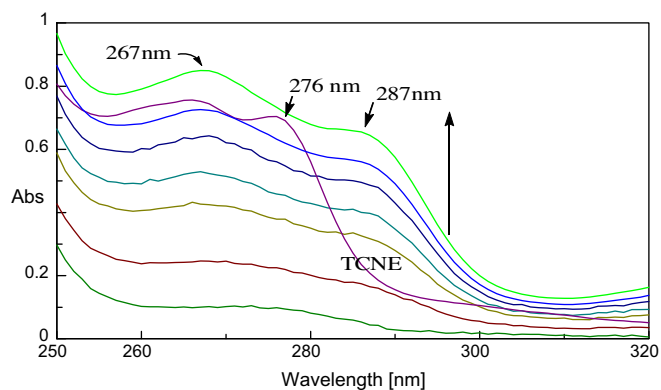


Fig. 3. Absorption spectra of D1 ( $4 \times 10^{-4}$  M) in chloroform containing various concentration of TCNE.

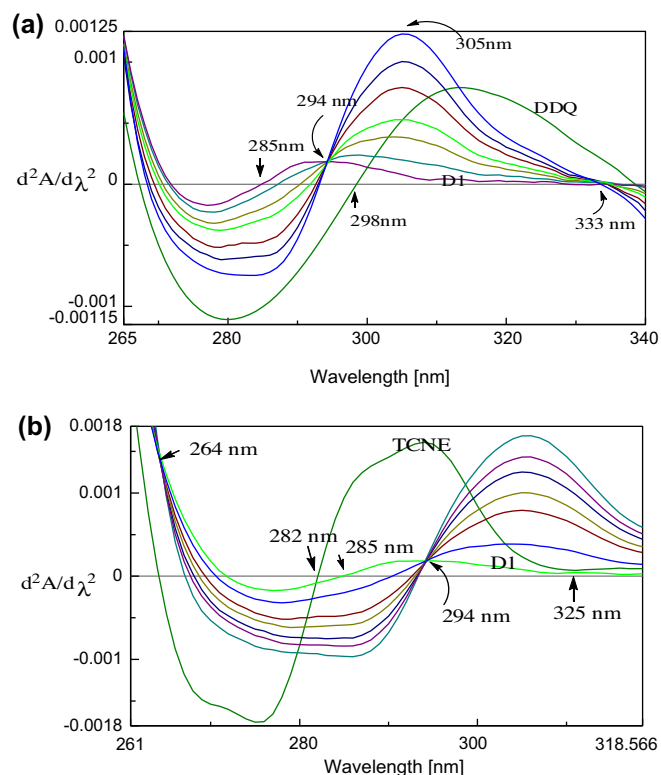


Fig. 4. Evolution of second order derivative spectra of D1 ( $4 \times 10^{-4}$  M) in chloroform containing various concentration of DDQ (a) and TCNE (b).

large peaks, and a larger relatively intense signal. In general, it was noticed that, the noise level decreases with an increase in  $\Delta\lambda$  thus decreasing the fluctuation in the derivative spectra. However, if the value of  $\Delta\lambda$  is too large, the spectral resolution is very poor [29]. Therefore, the optimum value of  $\Delta\lambda$  had to be determined by taking into account the noise level and the resolution of the spectra. Some values of  $\Delta\lambda$  were tested. As optimal conditions  $\Delta\lambda = 5$  nm and wavelength scanning speed =  $200 \text{ nm min}^{-1}$  were selected for second derivative method to give a satisfactory signal to the noise ratio.

Fig. 4 shows that, in each case the complexation is better visualized, the bathochromic shifts are more significant and the isosbestic points are clearer. Fig. 4a, reveals a noteworthy difference from the original absorption spectra, since the second derivative absorption spectra isosbestic points are clearly observed at 294 nm and 333 nm.

At the zero-crossing wavelength of the spectrum of DDQ (298 nm), the amplitude ( ${}^2d_x$ ) of the second derivative spectrum is proportional to the concentration of the charge-transfer complex in the solution.

In Fig. 4b, isosbestic points are observed at 264 nm and 294 nm, and the zero-crossing wavelength of the spectrum of TCNE is at 282 nm. In addition, by neglecting the amplitudes of the donor and the acceptor at 325 nm, this wavelength can be taken as zero-crossing wavelength of the spectrum of donor D1 and the acceptor TCNE. At these points the measured amplitudes are due to the charge-transfer complex.

Moreover, it must be emphasized that in chemical equilibria calculations, the main advantage of this method compared with zero-order spectrophotometry is the accuracy of the measured  $d^2A/d\lambda^2$ .

This is of great interest in N-aryl-N'-isopropoxyxycarbonylsulfamides-acceptors systems where the difference of absorbance between free and complexed forms is small and/or when the overlapping of spectra is observed.

In this respect, it must be noted that, the zero-crossing method is the approach used in this work for the determination of the stoichiometry of charge-transfer complexes.

At the zero-crossing wavelength of the spectrum of a given acceptor, the amplitude ( ${}^2d_x$ ) of the second derivative spectrum is proportional to the concentration of the corresponding complex in the solution.

$${}^2d_x = d^2A/d\lambda^2 = d^2(\epsilon.l.[\text{complex}])/d\lambda^2 \quad (1)$$

where  $A$  is the absorbance,  $l$  is the path length and  $\epsilon$  is the molar extinction coefficient.

The wavelengths, at which the amplitudes of the complexes studied were measured, are 298 nm for complexes with DDQ, and 282 nm in which TCNE is the acceptor.

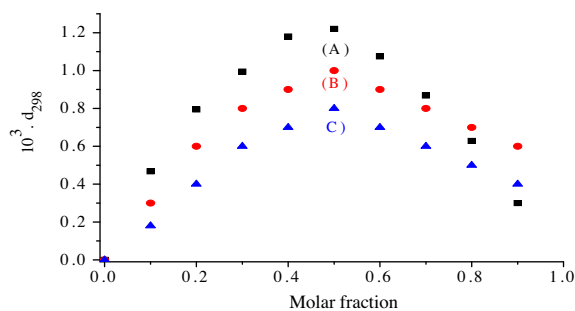


Fig. 5. Continuous variation plot for charge-transfer reaction in chloroform between DDQ as acceptor and (A) D1, (B) D2 and (C) D3 as donors.

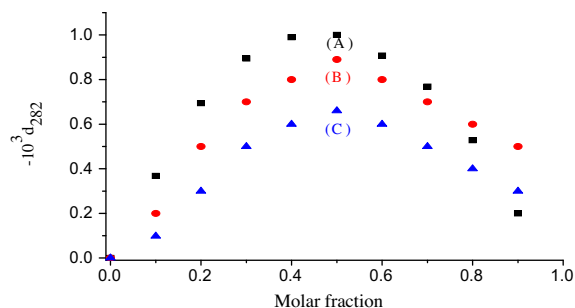


Fig. 6. Continuous variation plot for charge-transfer reaction in chloroform between TCNE as acceptor and (A) D1, (B) D2 and (C) D3 as donors.

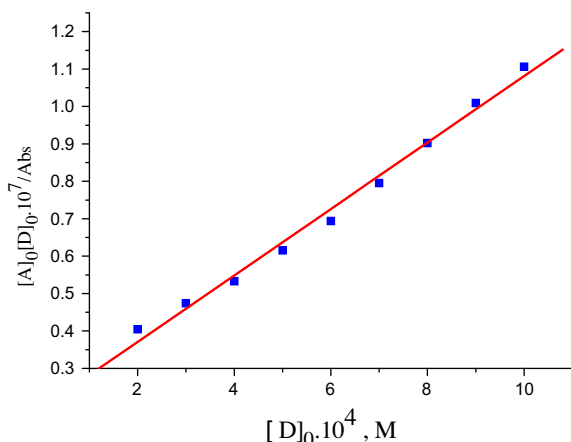


Fig. 7. Benesi Hildebrand plot for D1-DDQ complex in chloroform at 25 °C.

#### Determination of the composition of the complexes and their stability constants

On the basis of the above considerations, the amplitudes  $^2d_\lambda$  of the different solutions at suitable wavelength were processed by Job's method of continuous variation [30], and the stoichiometries of the complexes studied were determined (Figs. 5 and 6). The results show that, the interaction between each donor and each one of  $\pi$ -acceptor occurs on an equimolar basis (1:1) independently of the solvent nature.

The stability constants ( $K$ ) and molar extinction coefficients ( $\epsilon_{CT}$ ) of the charge-transfer complexes studied have been determined in different solvents at 25 °C, using Benesi Hildebrand [31] equation for cells with 1 cm optical path length:

$$\frac{[A]_0[D]_0}{Abs} = \frac{[D]_0}{\epsilon_{CT}} + \frac{1}{K\epsilon_{CT}} \quad (2)$$

With  $Abs = d - d_A^0 - d_D^0$ ,  $[A]_0$  and  $[D]_0$  as the initial concentrations of the  $\pi$ -acceptors (DDQ or TCNE) and donors (D1, D2 or D3) respectively.  $d$  is the absorbance of the donor-acceptor mixture at some suitable wavelength ( $\lambda_{CT}$ ) against the solvent as reference and  $d_A^0$ ,  $d_D^0$  are the absorbances of the acceptor and donor solutions with the same molar concentrations, as in the mixture at the same wavelength. The quantity  $\epsilon_{CT} = \epsilon - \epsilon_A - \epsilon_D$  refers to the correction of the molar extinction coefficient of the complex and  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_D$  being those of the acceptor and donor respectively at  $\lambda_{CT}$ .  $K$  is the stability constant of the complex. Eq. (2) is valid under the condition  $[D]_0 \gg [A]_0$ . The obtained data throughout these calculations are translated by plotting the values of  $[D]_0[A]_0/Abs$  against  $[D]_0$  values for each donor with each acceptor. For the reaction of D1 and DDQ in chloroform at 25 °C, straight line is obtained with a slope of  $1/\epsilon_{CT}$ , and the intercept on the ordinate of  $1/K\epsilon_{CT}$  as shown in Fig. 7.

The values of  $K$  and  $\epsilon_{CT}$  associated with all complexes are reported in Table 1.

The values of both of molar extinction coefficients ( $\epsilon_{CT}$ ) and the stability constants ( $K$ ) of 1:1 charge-transfer complexes are influenced by the medium polarity, the acceptor nature and the substituted group in the benzene ring of N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides.

The effect of substitutes on the position and intensity of CT bands, stability constants, and extinction coefficients values, is attributed to substitutions with  $\pi$ -orbital of the benzene ring. The hyper conjugate effect of  $OCH_3$ , and inductive effect of  $CH_3$  group, all perturb resonance in the benzene ring and boost the energy of the donor level and bring it closer to the LUMO of acceptors,

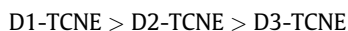
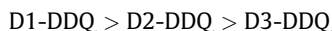
Table 1

Stability constants  $K$  and molar extinction coefficients  $\epsilon_{CT}$  at 25 °C of 1:1 N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides/acceptors complexes at various solvents.

Complexes	Solvent	$\lambda_{CT}$ (nm)	$K \times 10^{-3}$	$\epsilon_{CT} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
D1-DDQ	Chloroform	268	4594	11,264
D2-DDQ		265	4089	9784
D3-DDQ		265	3403	8254
D1-TCNE		267	4473	10,654
D2-TCNE		265	3465	9358
D3-TCNE		265	2862	8205
D1-DDQ	Acetone	354	2514	6322
D2-DDQ		352	2432	6211
D3-DDQ		352	1524	4562
D1-TCNE		265	2312	4322
D2-TCNE		263	2310	4310
D3-TCNE		260	1322	4020
D1-DDQ	Methanol	263	1540	3500
D2-DDQ		270	1510	3200
D3-DDQ		263	1430	2500
D1-TCNE		271	1350	2400
D2-TCNE		265	1256	2250
D3-TCNE		265	1065	2142
D1-DDQ	Ethanol	290	1054	3400
D2-DDQ		291	987	3300
D3-DDQ		290	870	3100
D1-TCNE		271	746	3225
D2-TCNE		265	743	3156
D3-TCNE		268	650	3154

and thus cause an increase in the intensity of charge-transfer complex bands.

The stabilities of the complexes increase with the electron withdrawing ability of the substitutions in benzene ring of N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides. Consequently, the stability constants decrease in the following order:



#### Determination of thermodynamic parameters of CT complexes

In order to have a better understanding of the thermodynamics of the charge-transfer reactions, it is useful to consider the enthalpic ( $\Delta H^\circ$ ) and entropic ( $\Delta S^\circ$ ) contributions to these reactions. Evaluation of the stability constants  $K$  of the studied complexes at four different temperatures within the range 20–35 °C allows the determination of the thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) by a Van't Hoff plot of  $\ln K$  vs.  $1/T$  (Eq. (3)).

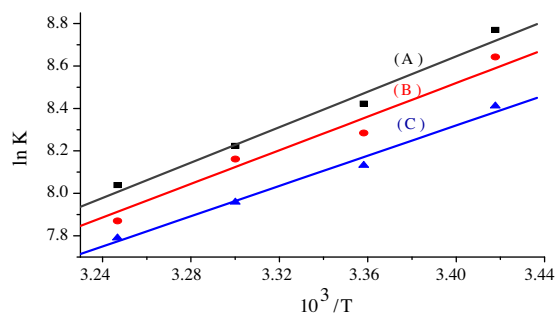
$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

A plot of  $\ln K$  vs.  $1/T$  for the studied charge-transfer complexes is shown in Fig. 8, and all other systems give similar linear plots. In each case the correlation coefficient is 0.96 or above. The enthalpies and entropies of complexation were determined from the slopes and intercepts, respectively.

The values of standard free energy changes were obtained according to the equation:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K \quad (4)$$

where  $\Delta G^\circ$  is the free energy change of the complex ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $R$  is the gas constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  is the temperature in Kelvin degrees and  $K$  is the stability constant ( $\text{l mol}^{-1}$ ) at room temperature.



**Fig. 8.** Van't Hoff plots of the complexes of DDQ with D1 (A), D2 (B) and D3 (C) in chloroform.

**Table 2**  
Thermodynamic standard reaction quantities of N-aryl-N'-isopropylcarbonylsulfamides complexes with DDQ and TCNE in different solvents.

Complexes	Solvent	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$-\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$-\Delta S^\circ$ (J/K mol)
D1-DDQ	Chloroform	48.048	34.638	45.00
D2-DDQ	Chloroform	45.138	32.915	41.02
D3-DDQ	Chloroform	39.005	29.613	31.52
D1-TCNE	Chloroform	47.039	33.987	43.80
D2-TCNE	Chloroform	43.713	31.942	39.50
D3-TCNE	Chloroform	35.399	27.598	26.18
D1-DDQ	Acetone	34.426	26.92	25.19
D2-DDQ	Acetone	32.366	25.84	21.90
D3-DDQ	Acetone	27.736	22.954	16.05
D1-TCNE	Acetone	33.246	26.238	23.52
D2-TCNE	Acetone	31.898	25.540	21.34
D3-TCNE	Acetone	26.885	22.356	15.20
D1-DDQ	Methanol	29.773	23.977	19.45
D2-DDQ	Methanol	29.683	23.911	19.37
D3-DDQ	Methanol	28.636	23.312	17.87
D1-TCNE	Methanol	29.250	23.553	19.12
D2-TCNE	Methanol	28.361	23.021	17.92
D3-TCNE	Methanol	27.656	22.456	17.45
D1-DDQ	Ethanol	26.456	21.849	15.46
D2-DDQ	Ethanol	25.635	21.350	14.38
D3-DDQ	Ethanol	24.681	20.718	13.30
D1-TCNE	Ethanol	25.192	20.785	14.79
D2-TCNE	Ethanol	25.168	20.751	14.71
D3-TCNE	Ethanol	24.007	20.200	13.38

The values of thermodynamic parameters listed in Table 2 show that the charge-transfer reactions are exothermic, and are all thermodynamically favored.

The values of  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  usually become more negative as the stability constant for the complexes increases.

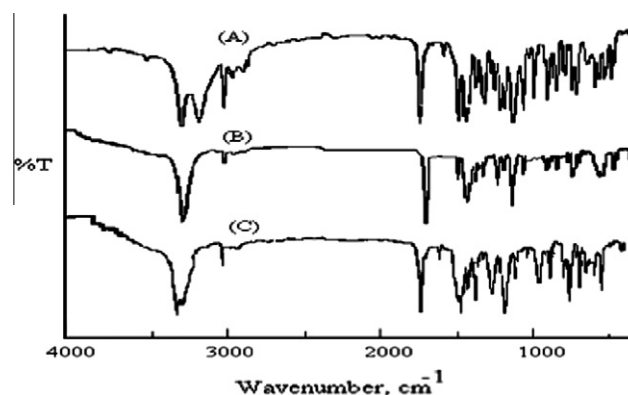
#### Effects of solvents on the formation of CT complexes

The effect of different solvents, namely chloroform, acetone, ethanol and methanol on the stability of charge-transfer complexes was also examined. Our measurements indicated that, the chloroform was the most suitable diluting solvent because it has an excellent solvating power for the studied donors and a high absorbance.

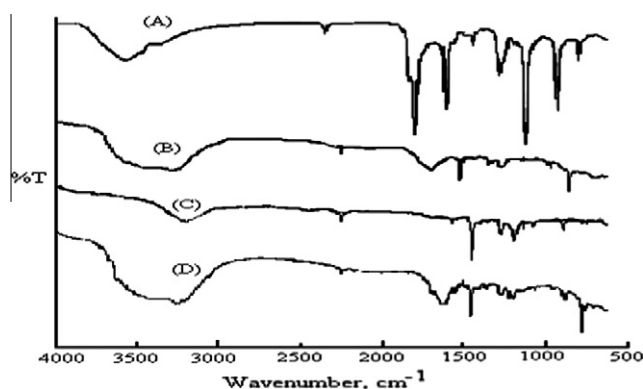
The experimental results of the interaction between each donor with each acceptor in different solvents show that the values of stability constants, and spectroscopic properties were markedly affected by the variation of solvent polarity in which measurements were carried out. In the present experiment,  $K$  values decrease significantly from chloroform to methanol with an increasing solvents polarity. This may be attributed to the fact that charge-transfer complexes had to be stabilized in non-polar solvent [32]. Dissociation of the complexes into  $D^+ - A^-$  radicals have been found to occur in the ground state [33]. It means that the charge-transfer complexes must be strong in non-polar solvent than polar solvent.

**Table 3**  
Spectral properties of CT complexes of N-aryl-N'-isopropylcarbonylsulfamides with DDQ and TCNE in different solvents.

Complexes	Solvent	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm <sup>-1</sup> )	$f$	$\mu_{EN}$ (D)	$I_D$ (eV)
D1-DDQ	Chloroform	452 132	22.00	2.9025	11.468
D2-DDQ	Chloroform	458 168	19.36	2.702	11.533
D3-DDQ	Chloroform	350 132	12.48	2.839	11.533
D1-TCNE	Chloroform	410 123	18.876	2.969	11.389
D2-TCNE	Chloroform	479 156	19.370	2.584	11.436
D3-TCNE	Chloroform	470 145	16.664	2.443	11.436
D1-DDQ	Acetone	753 012	20.565	1.466	10.08
D2-DDQ	Acetone	745 232	19.995	1.464	10.106
D3-DDQ	Acetone	736 920	14.523	1.262	10.106
D1-TCNE	Acetone	690 613	12.894	1.462	11.436
D2-TCNE	Acetone	780 640	14.534	1.456	11.483
D3-TCNE	Acetone	829 875	14.411	1.299	11.556
D1-DDQ	Methanol	310 752	4.698	1.97	11.577
D2-DDQ	Methanol	366 853	5.071	1.711	11.426
D3-DDQ	Methanol	300 390	3.244	1.693	11.577
D1-TCNE	Methanol	500 000	5.184	1.266	11.298
D2-TCNE	Methanol	488 042	4.744	1.255	11.436
D3-TCNE	Methanol	478 240	4.425	1.237	11.436
D1-DDQ	Ethanol	452 132	6.641	1.532	11.035
D2-DDQ	Ethanol	376 082	5.361	1.655	11.017
D3-DDQ	Ethanol	308 452	4.131	1.772	11.035
D1-TCNE	Ethanol	456 231	6.356	1.537	11.298
D2-TCNE	Ethanol	426 803	5.819	1.555	11.136
D3-TCNE	Ethanol	374 812	5.106	1.689	11.366



**Fig. 9.** FTIR of free donors D1 (A), D2 (B) and D3 (C).



**Fig. 10.** FT-IR of free DDQ (A) and its corresponding charge-transfer complexes D1-DDQ (B), D2-DDQ (C), and D3-DDQ (D).

#### Determination of ionization potentials of the donor

The ionization potentials of the donor ( $I_D$ ) in the charge-transfer complexes were calculated using the empirical equation derived by Aloisi and Pignataro [34]:



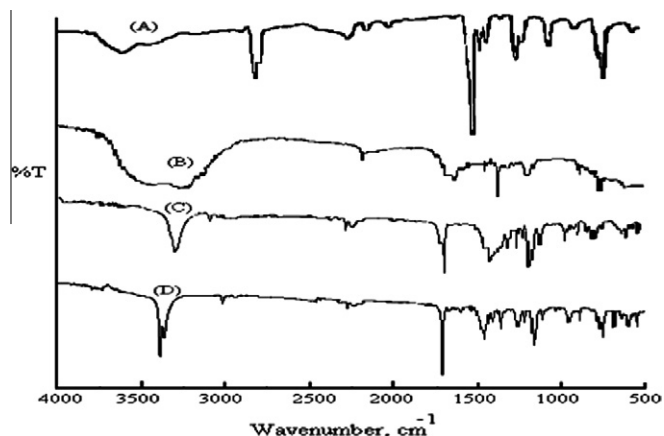


Fig. 11. FT-IR of free TCNE (A) and its corresponding CT complexes D1-TCNE (B), D2-TCNE (C), and D3-TCNE (D).

Table 4

Characteristic infrared<sup>a</sup> frequencies (cm<sup>-1</sup>) and tentative assignments for N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides, DDQ and their complexes.

DDQ	D1-DDQ	D2-DDQ	D3-DDQ	Assignments
	3251.95br 3262s	3212.55brm  3260.07s	3251.95br	$\nu(\text{N-H})$ $\nu(\text{N-H})$ D1 $\nu(\text{N-H})$ D2 $\nu(\text{N-H})$ D3
2253.82w	2244.13w	2244.13w	2244.13w	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1675.07s	1645.70m 1764.90s	1558.99w  1710.55s	1630.06m	$\nu(\text{C=O})$ $\nu(\text{C=O})$ D1 $\nu(\text{C=O})$ D2 $\nu(\text{C=O})$ D3
1554.92m	1458.06w 1465.63s	1458.06s  1509.03m	1448.11w	$\nu(\text{C=C})$ $\nu(\text{C=C})$ D1 $\nu(\text{C=C})$ D2 $\nu(\text{C=C})$ D3
1174.03s	1196.15w 1162.87s	1176.62m  1170.58s	1455.99m 1186.56w	$\nu(\text{C-C})$ D1 $\nu(\text{C-C})$ D2 $\nu(\text{C-C})$ D3
	1337.24w 1287.49w 1344.44m 1101.11m	1277.54m 1065.74w  1455.99m 1101.15m	1170.58s 1354.29w 1267.59w	$\nu(\text{SO}_2)$ $\nu(\text{SO}_2)$ D1 $\nu(\text{SO}_2)$ D2 $\nu(\text{SO}_2)$ D3
887.35s	770.07m	770.07m	770.07m	$\nu(\text{C-Cl})$

<sup>a</sup> s, strong; w, weak; m, medium; br, broad.

$$I_D(\text{eV}) = 5.76 + 1.53 \times 10^{-4} \nu_{\text{CT}} \quad \text{for DDQ} \quad (5)$$

$$I_D(\text{eV}) = 5.21 + 1.65 \times 10^{-4} \nu_{\text{CT}} \quad \text{for TCNE} \quad (6)$$

where  $\nu_{\text{CT}}$  is the wavenumber in cm<sup>-1</sup> of the complex, which was determined in different solvents: chloroform, acetone, methanol

and ethanol. The determined values of ionization potentials are given in Table 3.

#### Determination of oscillator strength ( $f$ ) and transition dipole ( $\mu_{\text{EN}}$ )

From the charge-transfer complexes absorption spectra, we can extract the oscillator strength  $f$  which is estimated on the basis of the formula:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon \, d\nu \quad (7)$$

where  $\int \epsilon \, d\nu$  is the area under the curve of the molar extinction coefficient of the absorption band in question vs. frequency. As a first approximation:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \epsilon_{\text{CT}} \Delta\nu_{1/2} \quad (8)$$

where  $\epsilon_{\text{CT}}$  is the maximum molar extinction coefficient of the band, and  $\Delta\nu_{1/2}$  is the half-width, i.e., the width of the band at half the maximum extinction. The observed oscillator strengths of the CT bands are summarized in Table 3. The values of the calculated oscillator strengths indicate a strong interaction between the donor-acceptor pair with relative high probabilities of CT transitions. This is also supported by the relatively large heat formation.

The extinction coefficient is related to the transition dipole by

$$\mu_{\text{EN}} = 0.0952 [\epsilon_{\text{CT}} \Delta\nu_{1/2} / \Delta\nu]^{1/2} \quad (9)$$

where  $\Delta\nu \approx \nu_{\text{CT}}$  at  $\epsilon_{\text{CT}}$  and  $\mu_{\text{EN}}$  is defined as  $-e \int \Psi_{\text{ex}} \sum_i i_i \Psi_g \, dt$ .

The observed oscillator strengths of the CT bands and transition dipole are summarized in Table 3.

#### FT-IR spectra

The FT-IR spectra bands of free donors (D1, D2, and D3), free acceptors (DDQ, TCNE), and of their corresponding charge-transfer complexes are shown in Fig. 9–11, while the assignments of their characteristic FT-IR spectral bands are reported in Tables 4 and 5.

The additional support of the formation of the 1:1 charge-transfer complexes during the reaction of each donor with each acceptor is the presence of the main characteristic FT-IR bands of the donor and acceptor in the spectrum of the product. Interestingly, some shifts in the band wavenumber values and changes in band intensities were noticed. For example, upon the complexation, the vibration frequencies of C=O (1645.70, 1558.99, 1630.06 cm<sup>-1</sup>) and C=C (1458.06, 1458.06 and 1448.11 cm<sup>-1</sup>) in charge-transfer complexes with DDQ as acceptor are lower than corresponding ones appearing on the spectra of both free donors and free DDQ. However, the vibration frequencies of C–C in complexes (1196.15, 1176.62 and 1186.56 cm<sup>-1</sup>) are higher than those of corresponding free donors (1162.87, 1170.58, and 1170.58 cm<sup>-1</sup>), and free DDQ (1174.03 cm<sup>-1</sup>).

Other characteristic bands of free DDQ ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2253.82$  cm<sup>-1</sup>) and free donors ( $\nu_{\text{N-H}} = 3262$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{SO}_2}$  (symmetric) = 1344.44, 1455.99 and 1355.99 cm<sup>-1</sup>), appear at lower vibration frequencies in charge-transfer complexes at  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2244.13$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{N-H}} = 3251.95$  cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{SO}_2} = 1337.24, 1277.54$  and  $1354.29$  cm<sup>-1</sup>.

Table 5

Characteristic infrared frequencies (cm<sup>-1</sup>) and tentative assignments for TCNE and its CT complexes with N-aryl-N'-isopropoxyloxycarbonylsulfamides.

TCNE	D1-TCNE	D2-TCNE	D3-TCNE	Assignments
2257.97brw	3453.80br 2224.23w 1630.06s	3251.95m 2254.18w 1711.08s	3271.85mbr 2224.23w 1721.03s	$\nu(\text{N-H})$ $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ $\nu(\text{C=O})$
1535.63m	1438.16m	1458.06m	1469.48m	$\nu(\text{C=C})$
1146.70m	1166.66m s 1347.19w 1247.69w	1267.59m s 1156.71m 1156.71m	1358.56m 1156.72w 1095.59w	$\nu(\text{C-C})$ $\nu(\text{SO}_2)$

Besides, when TCNE was used as acceptor, the outlined changes in the main characteristic bands of free donors (for example N–H), and free acceptor (for example C≡N) upon complexation clearly supports the formation of charge-transfer complexes between donors studied and TCNE.

## Conclusion

Charge-transfer interactions between three N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides as electron donors, and DDQ and TCNE as  $\pi$ -acceptors were studied by using zero and second order derivative UV spectrophotometry in four different solvents at different temperatures within the range 20–35 °C.

The spectroscopic and thermodynamic parameters of 1:1 complexes such as stability constants ( $K$ ), molar extinction coefficients ( $\epsilon_{CT}$ ), ionization potentials ( $I_D$ ), oscillator strengths ( $f$ ), and transition dipole moments ( $\mu_{EN}$ ) were estimated. The results revealed that their values were influenced by the medium polarity, the substituent in benzene ring of N-aryl-N'-isopropylloxycarbonylsulfamides, and the acceptor nature.

## References

- [1] R.S. Mulliken, W.B. Person, *Molecular Complexes*, Wiley, New York, 1969.
- [2] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, 1969.
- [3] J.W. Verhoeven, *Pure. Appl. Chem.* 62 (1990) 1585.
- [4] F.C. De Schryver, D. Declercq, S. Depaemelaere, E. Hermans, A. Onkelinx, J.W. Verhoeven, J. Gelan, J. Photochem. Photobiol. A 82 (1994) 71.
- [5] T. Roy, K. Dutta, M.K. Nayek, A.K. Mukherjee, M. Banerjee, B.K. Seal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999) 531.
- [6] D.K. Roy, A. Saha, A.K. Mukherjee, *Spectrochim. Acta A* 61 (2005) 2017.
- [7] A.M. Slifkin, *Charge-Transfer Interaction of Biomolecules*, Academic Press, New York, 1971.
- [8] I.M. Khan, A. Ahmad, M. Aatif, J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 105 (2011) 6.
- [9] H.S. Bazzi, S.Y. AlQaradawi, A. Mostafa, E.M. Nour, *J. Mol. Struct.* 879 (2008) 60.
- [10] M. Shukla, N. Srivastava, S. Saha, *J. Mol. Struct.* 1021 (2012) 153.
- [11] M. Ting, N.J.S. Peters, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 11316.
- [12] M.S. Refat, H.A. Saad, A.M.A. Adam, *J. Mol. Struct.* 995 (2011) 116.
- [13] E.M. Nour, S.Y. Alqaradawi, A. Mostafa, E. Shams, H.S. Bazzi, *J. Mol. Struct.* 980 (2010) 218.
- [14] L. Brault, E. Migianu, *J. Med. Chem.* 40 (2005) 757.
- [15] E.M. Nour, M.S. Refat, *J. Mol. Struct.* 994 (2011) 289.
- [16] M.S. Refat, A. Elfalaky, E. Elesh, *J. Mol. Struct.* 990 (2011) 217.
- [17] D.A. Jose, A.D. Shukla, G. Ramakrishna, D.K. Palit, H.N. Ghosh, A. Das, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 9078.
- [18] A.S. AL-Attas, M.M. Habeeb, D.S. AL-Raimi, *J. Mol. Struct.* 928 (2009) 158.
- [19] A.A. Fakhro, H.S. Bazzi, A. Mostafa, L. Shahada, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 75 (2010) 134.
- [20] S. Sadeghi, E. Karimi, *Chem. Pharm. Bull.* 54 (2006) 1107.
- [21] F.L. Zhao, B.Z. Xu, Z.Q. Zhang, S.Y. Tong, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 21 (1999) 355.
- [22] A.S. Amin, A.M. El-Beshbeshy, *Microchim. Acta* 137 (2001) 63.
- [23] M.D. McReynolds, J.M. Dougherty, P.R. Hanson, *Chem. Rev* 104 (2004) 2239.
- [24] J.M. Dougherty, D.A. Probst, R.E. Robinson, J.D. Moore, T.A. Klein, K.A. Snelgrove, P.R. Hanson, *Tetrahedron* 56 (2000) 9781.
- [25] W.C. Groutas, R. Kuang, R. Venkataraman, *Biochem. Biophys. Commun.* 198 (1994).
- [26] J.A. Picard, P.M. O'Brien, D.R. Sliskovic, M.K. Anderson, R.F. Bousley, K.L. Hamelehle, B.R. Krause, R.L. Stanfield, *J. Med. Chem.* 39 (1996) 1243.
- [27] L. Gavernet, J.L. Gonzalez Funes, P.H. Palestro, L.E. Bruno Blanch, G.L. Estiu, A. Maresca, I. Barrios, C.T. Supuran, *Bioorg. Med. Chem.*, in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bmc.2012.10.048>.
- [28] M. Berredjem, H. Djebar, Z. Regainia, N.E. Aouf, G. Dewynter, J.Y. Winum, *Phosphorus. Sulfur. Silicon* 178 (2003) 693.
- [29] K. Kitamura, N. Imayoshi, T. Goto, H. Shiro, T. Mano, Y. Nakai, *Anal. Chem. Acta* 304 (1995) 101.
- [30] P. Job, *Ann. Chim.* 9 (1928) 13.
- [31] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 2703–2707.
- [32] M.E. El Zaria, *Spectrochim. Acta A69* (2008) 216.
- [33] R. Foster, T.J. Thomson, *Trans. Faraday. Soc.* 58 (1962) 860.
- [34] G.G. Aloisi, S. Pignataro, *J. Chem. Faraday. Trans.* 69 (1973) 534–539.