



CORRÉLATION STRUCTURE-ACTIVITÉ PHYSICOCHIMIQUE DE LA 3,4,5-TRIMÉTHOXY *N*-(6-MÉTHOXY SALICYLIDÈNE) ANILINE

STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP IN 3,4,5-TRIMETHOXY *N*-(6-METHOXY SALICYLIDENE) ANILINE

Charles Guillaume KODJO,^{a*} Hervé ZABRI,^a Bosson Antoine KOUAME^a et Jacques ESTIENNE^b

^a Laboratoire de Chimie Bio-Organique et de Substances Naturelles, UFR-SFA,
Université d'Abobo-Adjamé, 02 B.P. 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire

^b Laboratoire de Spectrométries et Physico-Chimie Structurale, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III,
Centre de Saint Jérôme, case 242, 13397 Marseille cedex 20 France

Reçu le October 27, 2008

La 3,4,5-triméthoxy *N*-(6-méthoxy salicylidène) aniline a la particularité de cristalliser dans un mode structural de type γ caractérisé par un très court axe cristallographique. L'analyse de l'empilement cristallin montre que les molécules s'empilent suivant ce court axe cristallographique avec des distances plan à plan de 3,5 Å entre les noyaux aromatiques du type salicylidène. La cohésion cristalline est essentiellement assurée par de fortes interactions intermoléculaires $\pi \cdot \pi$. La spectroscopie UV-visible montre qu'à l'état solide, ce composé est exclusivement thermochrome. L'approche théorique de l'analyse des interactions intermoléculaires à l'intérieur du cristal de ce composé est en accord avec l'analyse expérimentale et confirment que l'organisation tridimensionnelle des molécules dans le cristal de ce composé est totalement défavorable à la manifestation de la propriété de photochromie.

The 3,4,5-trimethoxy *N*-(6-methoxy salicylidene) aniline molecule has the particularity to crystallize in γ structural type mode, characterized by a very short crystallographic axis. The analysis of the crystalline stacking shows that the molecules are stacked along this short axis with 3,5 Å plane to plane mean distances between the salicylidene aromatic nuclei. The crystalline cohesion of this compound is essentially assured by strong $\pi \cdot \pi$ intermolecular interactions. The solid-state UV-visible spectroscopy shows that this UV spectroscopy watch that in the solid state, this compound is exclusively thermochromic. The theoretical approach of the intermolecular interactions analysis inside this crystal is in agreement with the experimental analysis and confirms that the three-dimensional organization of the molecules inside the crystal of the title compound is completely unfavourable to the demonstration of the photochromy property.

INTRODUCTION

A l'état solide, les salicylidéneanilines peuvent servir de modèles de géométrie moléculaire et électronique pour étudier les mécanismes qui induisent les phénomènes de thermochromie et de photochromie^{1,2}. Les changements réversibles de couleur dans le cas de ces bases de Schiff particulières, sont interprétés comme des phénomènes de prototropie à l'intérieur d'un pseudo cycle à six atomes impliquant une forte liaison hydrogène intramoléculaire O-H \cdots N. La propriété de photochromie est fortement tributaire de la compacité du cristal car, en plus du transfert

du proton une rotation de 180° du noyau salicylidène serait nécessaire pour donner la forme colorée tran-quinonique³ absorbant dans le domaine situé entre 480 nm et 540 nm. Au-delà de l'intérêt scientifique, les composés photochromes en particulier suscitent de considérables intérêts commerciaux ces dernières années⁴. Pour mieux comprendre ces propriétés des salicylidéneanilines afin de pouvoir orienter leurs synthèses en fonction de la propriété souhaitée, il est important de s'intéresser aux interactions intermoléculaires mises en jeu dans les empilements cristallins de ces composés. Dans le but de contribuer à l'étude des corrélations structures/propriétés physico-chimiques

* Auteur pour corespondance : FAX number: +22520378118 ; E-mail : charles.kodjo@yahoo.fr

de cette classe de composés, comme plusieurs auteurs^{5,6}, nos analyses structurales systématiques⁷⁻⁹ sur ces bases de Schiff nous ont amené à analyser plusieurs salicylidèneanilines parmi lesquelles le composé qui fait objet de la présente étude.

RESULTATS ET DISCUSSION

Analyse structurale

Le composé étudié de formule brute $C_{17}H_{19}O_5N$, cristallise dans le système monoclinique (tableau 1). La très faible valeur du paramètre cristallographique

a de 4,6178(9) Å et celle de b de 7,401(2) Å, impliquent pour le groupe d'espace $P2_1/c$ une longueur peu habituelle de 46,120(10) Å au niveau de l'axe cristallographique c . Cette particularité est décrite par Gavezzoti et ses collaborateurs comme un mode structural de type γ .¹⁰ Il a été montré pour l'anisole¹¹ qu'en absence d'interactions avec d'autres substituants, le groupement méthoxy adopte préférentiellement la conformation coplanaire. Pour trois groupements méthoxy adjacents, les deux groupements latéraux sont préférentiellement dans le plan et le groupement central est contraint à une conformation hors du plan.

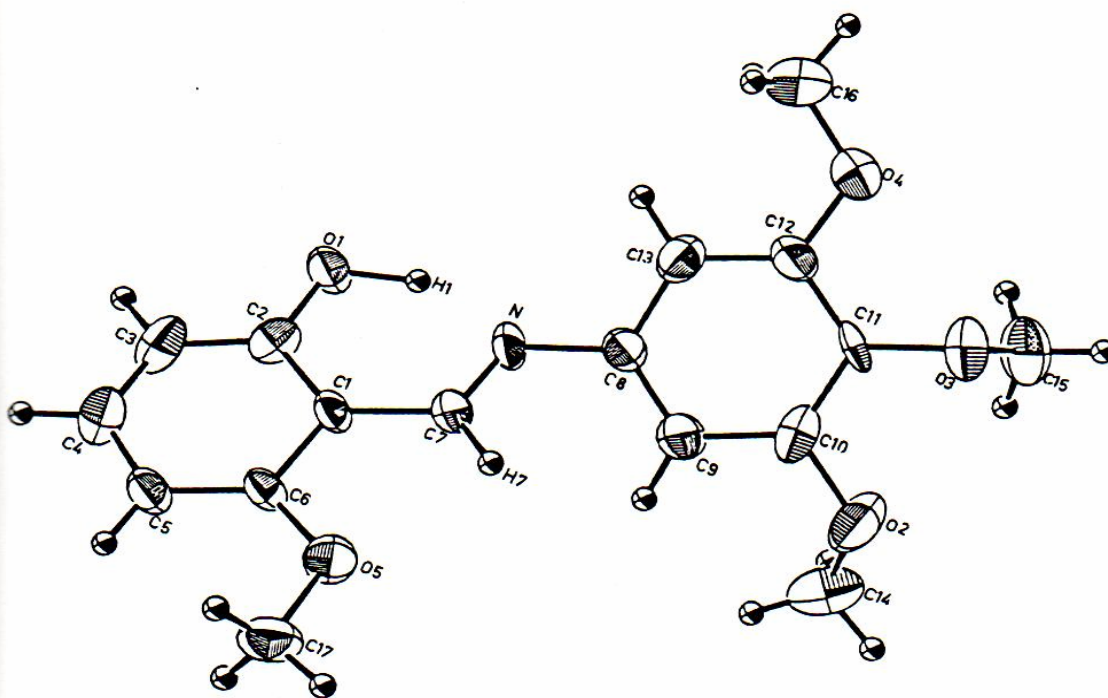


Fig. 1 – Structure de la molécule étudiée avec numérotation des atomes.
(les numéros des atomes d'hydrogène non numérotés sur la figure correspondent aux numéros des atomes lourds auxquels ils sont rattachés).

Le composé étudié a la particularité de présenter deux groupements méthoxy adjacents hors du plan. En effet, les valeurs des angles de torsion $\tau_{C14-O2-C10-C9} = 44,7(9)^\circ$ et $\tau_{C15-O3-C11-C10} = 86,7(9)^\circ$ obtenues montrent que les groupements méthyles Me_{14} et Me_{15} sont situés hors du plan du noyau aromatique auquel ils sont rattachés et sont du même côté de ce plan. La figure 2 montre autour de chacun des axes hélicoïdaux 2_1 parallèles à l'axe cristallographique b et aux côtes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ sur l'axe c des structures en « arrêt de poisson ». ¹² Les molécules **1** (x, y, z) et **2** ($2-x, 1-y, 1-z$) déduites une de l'autre par un centre de symétrie

entretiennent une interaction dipôle-dipôle à travers leur groupement méthoxy O_3-C_{15} respectif avec les contacts $O_3 \cdots C_{15} = 3,206 \text{ \AA}$. De même, le groupement méthoxy O_4-C_{16} de la molécule **1** entretient une interaction dipôle-dipôle avec son homologue de la molécule **3** ($2-x, -y, 1-z$) avec les contacts $O_4 \cdots C_{16} = 3,257 \text{ \AA}$. Le groupement méthoxy latéral O_2-C_{14} qui présente l'originalité de se situer hors du plan aromatique, n'entretient pas d'interaction dipôle-dipôle avec un autre groupement. Mais dans cette configuration hors du plan, ce groupement particulier participe avec son atome d'oxygène O_2 (molécule **1**) à une faible

liaison hydrogène à trois centres avec deux atomes hydrogènes fixés sur les atomes de carbone C₁₃ et C₁₆ de la molécule voisine [4(x, 1+y, z)]. Avec ces faibles liaisons hydrogène [O₂⋯H₁₃ = 2,691 Å et O₂⋯H₁₆ = 2,673 Å], ce substituant dans cette conformation parvient ainsi à contribuer à la stabilisation du réseau cristallin. Sans ces

interactions intermoléculaires stabilisantes, ce groupement méthoxy particulier serait probablement préférentiellement dans la conformation coplanaire. Dans ces conditions, une autre organisation tridimensionnelle de la structure se serait imposée pour donner probablement une autre variété structurale de ce composé.

Tableau 1

Paramètres cristallins, conditions expérimentales de la résolution et de l'affinement de la structure

Formule empirique: C ₁₇ H ₁₉ O ₅ N	μ (MoK α) = 0,099 mm ⁻¹
Mr: 317,33 g mol ⁻¹	Réflexions, indépendantes/observées = 2160/1625
Radiation: MoK α (λ =0,71073 Å)	Nombre de paramètres = 213
Système cristallin: Monoclinique	2 θ compris entre 3 et 61,87°
Groupe d'espace: P2 ₁ /c	S = 1,222, affinement portant sur F ²
a = 4,6178(9) Å	R ₁ /wR ₂ (I>2 σ I) = 0,0787/0,2635
b = 7,401(2) Å, β = 93,97(2) °	R ₁ /wR ₂ (toutes les données) = 0,1036/0,2745
c = 46,120(10) Å	$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ (eÅ ⁻³) : +0,287/-0,295
V = 1572,4(6) Å ³	Détermination de la structure: SHELXS 97
ρ_{calc} = 1,340 g cm ⁻³	Diffractomètre CAD-4 Enraf-Nonius

Le cas du composé étudié présentant deux des trois substituants adjacents hors du plan peut être comparable à l'exemple du 2,3,7,8-tétraméthoxythianthène^{13,14} qui présente une

variété cristalline monoclinique avec tous les groupements méthoxy coplanaires et une autre variété orthorhombique dans laquelle un des groupements méthoxy se situe hors du plan.

Tableau 2

Paramètres géométriques sélectionnés (Å, °)

C ₁ -C ₂	1,414(9)	C ₂ -C ₁ -C ₇	122,2(6)
C ₁ -C ₇	1,422(8)	C ₂ -C ₁ -C ₆	116,2(6)
C ₁ -C ₆	1,426(8)	C ₆ -C ₁ -C ₇	121,6(6)
C ₂ -C ₃	1,390(9)	C ₁ -C ₂ -O ₁	119,9(6)
C ₂ -O ₁	1,351(7)	C ₁ -C ₂ -C ₃	121,5(6)
C ₃ -C ₄	1,352(10)	C ₃ -C ₂ -O ₁	118,6(6)
C ₆ -O ₅	1,366(8)	C ₂ -C ₃ -C ₄	118,7(6)
O ₅ -C ₁₇	1,423(8)	C ₃ -C ₄ -C ₅	123,6(6)
C ₄ -C ₅	1,377(10)	C ₁ -C ₆ -O ₅	113,5(5)
C ₅ -C ₆	1,380(9)	C ₅ -C ₆ -O ₅	124,4(6)
C ₇ -N	1,280(8)	C ₄ -C ₅ -C ₆	117,8(6)
N-C ₈	1,416(8)	C ₁ -C ₆ -C ₅	122,1(6)
C ₈ -C ₉	1,391(9)	C ₁ -C ₇ -N	122,0(6)
C ₈ -C ₁₃	1,380(9)	N-C ₈ -C ₉	117,5(6)
C ₉ -C ₁₀	1,385(9)	C ₉ -C ₈ -C ₁₃	119,3(6)
C ₁₀ -C ₁₁	1,390(10)	N-C ₈ -C ₁₃	123,2(6)
C ₁₀ -O ₂	1,380(9)	C ₈ -C ₉ -C ₁₀	119,8(7)
O ₂ -C ₁₄	1,383(10)	C ₉ -C ₁₀ -O ₂	123,8(7)
C ₁₁ -C ₁₂	1,374(10)	C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	120,7(6)
C ₁₁ -O ₃	1,351(7)	C ₁₁ -C ₁₀ -O ₂	115,5(6)
O ₃ -C ₁₅	1,413(8)	C ₁₀ -C ₁₁ -O ₃	120,6(6)
C ₁₂ -C ₁₃	1,378(9)	C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	118,6(6)
C ₁₂ -O ₄	1,351(8)	C ₁₂ -C ₁₁ -O ₃	120,6(6)
O ₄ -C ₁₆	1,420(10)	C ₁₃ -C ₁₂ -O ₄	121,2(7)
$\tau_{\text{C17-O5-C6-C5}}$	-1,7(9)	C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	121,3(7)
$\tau_{\text{C14-O2-C10-C9}}$	44,7(9)	C ₁₁ -C ₁₂ -O ₄	117,7(6)
$\tau_{\text{C16-O4-C12-C13}}$	1,3(9)	C ₇ -N-C ₈	119,1(6)
$\tau_{\text{C15-O3-C11-C10}}$	86,7(9)		

Les longueurs des liaisons O-CH₃ consignées dans le tableau 2 en accord avec les résultats d'autres auteurs¹⁵ ne dépendent pas de l'orientation du groupement méthoxy. Aussi, il est observé que les liaisons C_{ar}-O sont plus courtes que les liaisons O-CH₃ à cause de l'implication du doublet libre de l'atome d'oxygène dans l'extension de la délocalisation du nuage électronique π . La faible valeur de l'angle dièdre α défini dans la tableau 3 est conforme aux valeurs observées dans les structures de cette classe de composés^{16,17} et encourage le rapprochement entre l'atome d'oxygène O₁ lié au plan I et l'atome d'azote situé dans le plan III. Comparé aux valeurs standards

proposées par Allen et ses collaborateurs,¹⁸ le composé étudié avec les longueurs de liaison C₂-O₁[1,351(7)Å], C₁-C₇[1,422(8)Å] et C₇=N [1,280(8)Å], est caractéristique d'un tautomère phénolique. Le caractère phénolique de ce composé comparativement aux valeurs C=O [1,242Å] et C-O [1,373Å] de Allen *et al.*, est prononcé à près de 83%. La somme des rayons de Van der Waals des atomes O et N de 3,07Å est significativement plus grande que le contact intramoléculaire O₁...N [2,572(9)Å] obtenu. Ceci implique une forte liaison hydrogène intramoléculaire O-H...N. La position de l'atome d'hydrogène H₁ à 1,662Å de N, avec l'angle O-H...N de 135,9° sont en accord avec cette interprétation.

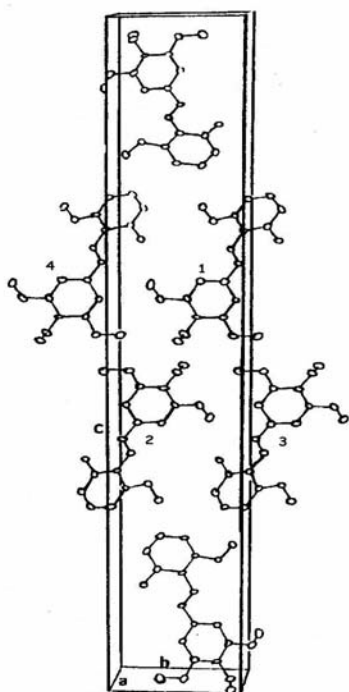


Fig. 2 – Maille cristalline du composé étudié.

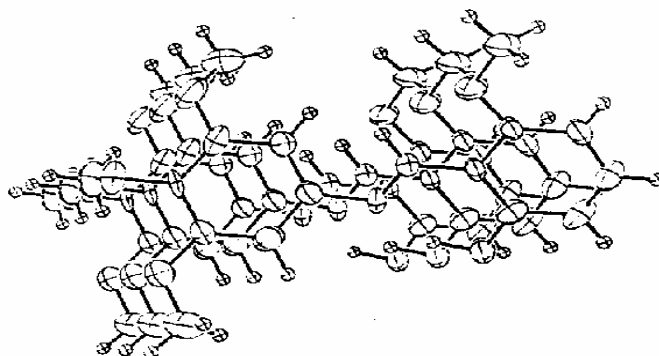


Fig. 3 – Vue de l'empilement de trois molécules suivant la direction [100].

Tableau 3

Angles dièdres (°) entre les différents plans moyens

Plan I: C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆

Plan II: C₈, C₉, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃

Plan III: C₁, C₇, N, C₈

I/III(α)	II/III(δ)
1,7	42,1

La Figure 3 montre l'empilement de trois molécules suivant le court axe cristallographique *a*. Du fait que la structure moléculaire de ce composé ne soit pas plane ($\delta = 42,1^\circ$), il en résulte des distances plan à plan différentes. Ainsi, une distance de 3,5Å a été observée entre les noyaux aromatiques du type salicylidène tandis que 4,5Å

séparent les cycles aromatiques du type aniline. La cohésion cristalline de ce composé est ainsi assurée essentiellement par de fortes interactions intermoléculaires π ... π . Ces courtes distances observées entre les différents plans moyens et surtout entre les plans moyens de type salicylidène sont susceptible d'exclure toute possibilité de

rotation importante de cette partie de la molécule pour la manifestation de la propriété de photochromie. Le composé étudié semble donc ne pas avoir de prédisposition structurale pour la propriété de photochromie.

Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de photochromie et thermochromie ont été analysées par la spectroscopie électronique UV-visible. Pour

permettre l'enregistrement des spectres à l'état solide des films transparents ont été préparés sur des lames de quartz. Ces films donnent en général des spectres mal résolus. Cependant, dans la région 440-550 nm il est possible de mettre en évidence à température ambiante une large bande d'absorption. Conformément à la littérature,¹⁹ cette bande appelée « bande thermochrome », caractérise le système π de la forme quinonique (Q) présente à l'état solide en équilibre avec le tautomère phénolique (P) (Figure 4).

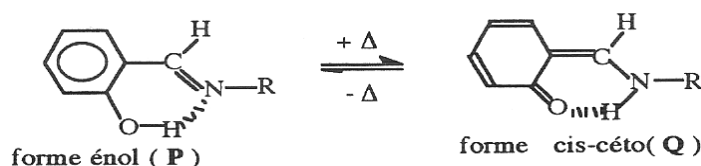


Fig. 4 – Equilibre tautomérique dans les salicylidéanilines.

Pour vérifier la propriété de thermochromie de ce composé, l'expérience a été effectuée à la température de l'azote liquide (-196°C). Le spectre illustré par la figure 5 montre la disparition de la

« bande thermochrome ». Ce résultat important permet d'affirmer que le composé étudié présente la propriété de thermochromie.

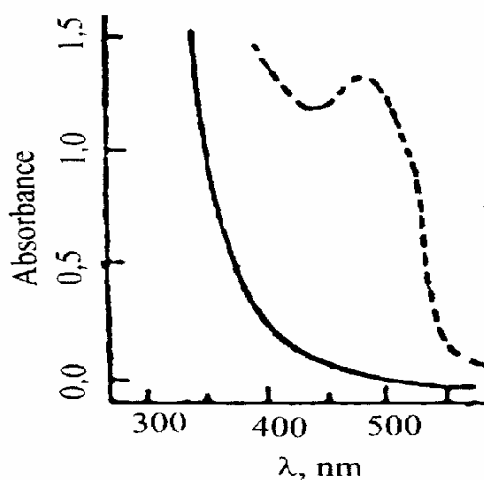


Fig. 5 – Spectres d'absorption du composé étudié à la température ambiante (---) et à la température de l'azote liquide (—).

Les deux propriétés de photochromie et de thermochromie n'étant pas mutuellement exclusive, pour vérifier la propriété de photochromie à l'état solide, les films cristallins du composé étudié sont irradiés à 365nm à l'intérieur de la transition électronique π - π^* de la forme (P). A la température ambiante où l'irradiation a été effectuée, aucune modification spectrale n'a été mise en évidence. Nous pouvons donc affirmer que ce composé, dans les conditions où il a été irradié ne peut pas être photochrome.

Approche théorique

Il existe dans la littérature différentes approches au problème des interactions intermoléculaires. La méthode la plus fructueuse est celle qui consiste à considérer chaque atome individuel comme un centre de forces : c'est la méthode du potentiel atome-atome²⁰. Le programme de calcul OPEC écrit par Gavezzotti²¹ qui utilise cette méthode du potentiel atome-atome a été exploité dans le cadre de cette étude. Ce programme a pour objectif

d'analyser uniquement les interactions intermoléculaires à l'intérieur d'un cristal, et possède plusieurs options de calculs qui font subir

aux molécules des translations mais surtout des rotations pour évaluer les effets de contraintes que cela peut entraîner.

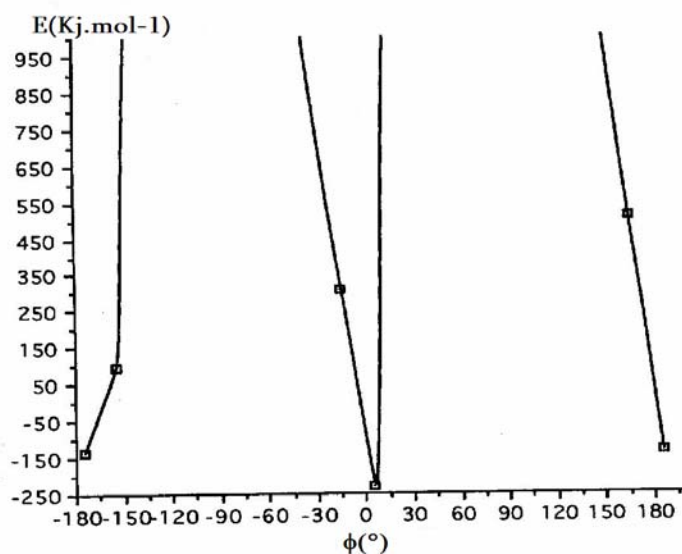


Fig. 6 – Diagramme de variation de l'énergie intermoléculaire en fonction de l'angle de rotation ϕ .

La propriété de photochromie impliquant une rotation de 180° autour de la liaison C_1-C_7 du noyau salicylidène de la molécule, ce programme de calcul devrait permettre de faire une approche théorique plus proche de l'analyse expérimentale de cette propriété de photochromie. Dans cette analyse, la partie salicylidène de chacune des molécules du réseau cristallin a ainsi subi une rotation (ϕ) de 360° autour de l'axe passant par la liaison C_1-C_7 . L'analyse de la courbe d'énergie potentielle obtenue (Figure 6) montre que la conformation qui correspond au minimum d'énergie est celle trouvée par la cristallographie ($\phi = 0^\circ$). Un second minimum d'énergie est atteint pour une valeur de ϕ située autour de 180° . La différence énergétique entre les deux minima est de $\Delta E = E_{180^\circ} - E_{0^\circ} = 100 \text{ kJmol}^{-1}$. Expérimentalement, pour vérifier la propriété de photochromie, le composé a été irradié avec une radiation de longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$ (328 kJmol^{-1}). L'analyse du diagramme énergétique montre des puits de potentiel très étroits aux parois verticales qui limitent les variations de l'angle ϕ entre $\pm 10^\circ$ à partir de la conformation initiale. Malgré donc l'existence d'un autre minimum énergétique vers 180° et surtout malgré la faible différence énergétique ΔE par rapport à l'énergie susceptible d'induire la propriété de photochromie, l'existence des barrières

énergétiques infinies exclue toute possibilité de rotation importante pour atteindre le second minimum. L'organisation tridimensionnelle des molécules à l'intérieur du cristal de ce composé est donc totalement défavorable à la manifestation de la propriété de photochromie.

MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Synthèse et cristallisation

Le composé étudié a été synthétisé en portant à reflux un mélange équimolaire de 2-hydroxy-6-méthoxy benzaldéhyde et 3,4,5-triméthoxyaniline dans l'éthanol pendant environ une heure. Le rendement de cette réaction est égal à 94% et le point de fusion du produit est de 98°C . Des cristaux de couleur rouge-orange de bonne qualité de ce composé ont été obtenus par évaporation lente d'une solution d'acétone.

Spectroscopie Electronique

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur un spectromètre ATI UNICAM, modèle UV4 connecté à un PC disposant de la version V2.11 du logiciel vision uv/visible pour l'acquisition et le traitement des données. Des films minces ont été préparés par la fonte du composé entre deux lames de quartz sous pression et leur qualité a été contrôlée sous un microscope polarisé. L'irradiation du composé a été effectuée par une radiation UV de longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$ sélectionnée grâce à un monochromateur et fourni par une lampe à vapeur de mercure de puissance variable (Oriel, modèle 65.006, puissance maximale: 500watts).

REFERENCE

1. M. D. Cohen, G. M. Schmidt et S. Flavian, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2041.
2. E. Hadjoudis et I. Moustakali-Mavridis, *Mole. Cryst. Liq. Cryst.*, **1990**, 186, 31.
3. M. Carles, D. Eloy, L. Pujol et H. Bodot, *J. Mol. Struct.*, **1987**, 156, 43.
4. A. FERRARO, Thèse « Conception, synthèse et étude de systèmes organiques à propriétés photochromes » Université de Bordeaux 1 France N° 00Bor1 0503, **2000**.
5. A. Elmali, Y. Elerman et I. Svoboda, *Acta cryst.*, **2001**, C57, 485.
6. M. Kabak, A. Elmali, Y. Elerman et T. N. Durlu, *Mol. Struct.*, **2000**, 553, 187.
7. C. G. Kodjo, Thèse, « Détermination structurale d'une série de 3,4,5-triméthoxy N-salicylidène anilines par diffraction des rayons x et spectrométries » N° 97 aix1 1011, Université de Provence, Marseille, **1997**.
8. J. A. Tenon, C. Kodjo, M. Carles et J. P. Aycard, *J. Chem. Cryst.*, **1999**, 29, N°10 1111.
9. C. G. Kodjo, J. Estienne, N. Ziao et J. A. Tenon, *phys. Chem. News*, **2008**, 39, 121.
10. A. Gavezzotti et G. R. Desiraju, *Acta Cryst.*, **1988**, B44, 427.
11. M. Klessinger et A. Zywiets, *J. Mol. Struct.* **1982**, 90, 341.
12. A. I. Kitaigoroski, «Organic Chemical Crystallography», consultants Bureau, New York, 1961.
13. H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert et Z. Havlas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 714.
14. H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, C. Nather, A. Gavezzotti et G. Filippini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 76.
15. C. E. Briant, O. Johnson, D. W. Jones et J. D. Shaw, «Organic Crystal Chemistry», J. B. Garbarczyk and D. W. Jones (Ed.), 1991, p. 129.
16. F. Mansilla-Koblavi, Thèse N° 187/93, Université de Cocody, Côte d'Ivoire, **1993**.
17. R. Destro, A. Gavezzotti et M. Simonetta, *Acta Cryst.*, **1978**, B34, 2867.
18. F. H. Allen, O. Kennard et D. G. Wattson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1987**, 2, S1-S19.
19. E. Hadjoudis, M. Vitterakis, I. Moustakali, I. Mavridis, *Tetrahedron*, **1987**, 42, 1345-1360.
20. A. I. Kitaigoroski, « Molecular Crystals and Molecules », Academic Press, New York and London, 1973.
21. A. Gavezzotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5220.

