N° d'ordre

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

par

SERGE CAPLAIN

PHOTOCHIMIE DE LA PYRIDINE

---

soutenue le 26 Septembre 1970, devant la Commission d'examen

MM.	M. LUCQUIN	Président
	J. JOUSSOT-DUBIEN	Examinateurs
	L. PONSOLLE	
	A. LABLACHE-COMBIER	

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOUT, BROCHART, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS,DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUCHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. le Doyen DEFRETIN René	Directeur du laboratoire de Biologie Maritime de Wimereux
M. DEHORS	Automatique
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Animale
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LIEBAERT	I.U.T. Lille
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. MORIAMEZ Michel	I.U.T. Valenciennes
M. MARTINOT LAGARDE	Mécanique des Fluides
M. PEREZ Jean-Pierre	Physique
M. PHAM MAU QUAN	Mathématiques
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée ENSCL.
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BENABOU Jean	Mathématiques
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. LEBRUN André	C.U.E.E.P.
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. SAVARD Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Biologie Animale
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODART Marcel	Biologie Végétale
M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. LINDER Robert	Biologie Végétale
Melle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de Fonctions)

M. ABBAR	I.U.T. Amiens
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Calcul Numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAUT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD de la MARRE Pierre	Calcul Numérique
M. JOLY	Biologie Animale
Melle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique

M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. MAES Serge	Physique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences Appliquées
M. MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
Mme MORIAMEZ BOULLET Claude	I.U.T. Valenciennes
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des Fluides
M. PONSOLLE	C.S.U. Valenciennes
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY	Radioélectricité
M. ROOS Philippe	I.U.T. Lille
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SAADA Georges	Physique
M. SALMER Georges	Electronique
M. SMET Pierre	Physique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. THOMAS Daniel	C.S.U. Valenciennes
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

:--:-:--:

A Monsieur A. LABLACHE-COMBIER

Le sujet du travail exposé dans cette thèse m'a été proposé par Monsieur LABLACHE-COMBIER, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de LILLE. Par ses conseils éclairés et son soutien sans cesse renouvelé, il a été pour moi un guide de tous les instants.

Je tiens à lui exprimer mes remerciements pour l'intérêt qu'il a porté au développement de ce travail et le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très sincère reconnaissance.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Monsieur M. LUCQUIN, Professeur à la Faculté des Sciences de LILLE, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse.

A Monsieur J. JOUSSOT-DUBIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de BORDEAUX.

A Monsieur L. PONSOLLE, Maître de Conférences au Centre Universitaire Scientifique de VALENCIENNES, qui ont accepté de juger ce travail.

A tous mes camarades de laboratoire qui ont su créer une ambiance amicale qui m'a été très précieuse tout au long de ce travail

A Monsieur M. MORIAMEZ, Directeur du Centre Universitaire de VALENCIENNES, qui m'a honoré de sa confiance en me nommant assistant dans son établissement.

A mes parents

en remerciement pour leurs sacrifices

A mes beaux-parents

A mes amis.

A ma femme

A mes enfants

En témoignage de mon affection.

T A B L E D E S M A T I E R E S

-=oo O oo=-

T A B L E D E S M A T I E R E S

C H A P I T R E I :

- INTRODUCTION
- RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES PHOTOCHIMIQUES DU BENZENE ET DE LA PYRIDINE

C H A P I T R E I I :

- PRODUITS DE DEPART
- PYRIDINES UTILISEES

C H A P I T R E I I I :

- RESULTATS EXPERIMENTAUX
  - A-/ EN PHASE VAPEUR
  - B-/ EN PHASE LIQUIDE
  - C-/ EN R.P.E.

C H A P I T R E I V :

- DISCUSSION DES RESULTATS
- CONCLUSION

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

B I B L I O G R A P H I E

-=oo O oo=-

CHAPITRE I

INTRODUCTION

RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES PHOTOCHIMIQUES DU BENZENE ET DE LA PYRIDINE

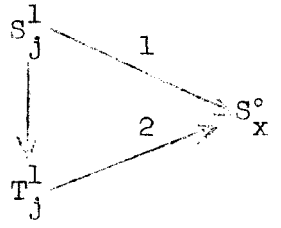
-=oo O oo=-

Lorsqu'une molécule est amenée à un niveau électroniquement excité, elle a plusieurs possibilités pour se désactiver. Le diagramme (I), dit de Jablonski, résume les transitions radiatives qui peuvent être observées. Dans la plupart des cas, la somme des rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence n'est pas égale à 1. Il faut donc admettre qu'une partie de l'énergie fournie est transformée en énergie non radiative. Le mécanisme exact de cette transformation est un des grands problèmes de la photochimie (1).

Depuis quelques années, on s'est aperçu que l'une des voies des transitions non radiatives est l'isomérisation photochimique, principalement dans le cas des composés aromatiques.(2).

Ces transitions non radiatives correspondent aux passages 1 et 2

passage intersystème



les indices pour S_j^i ou T_j^i se référant, i à l'état électronique, j à son niveau vibrationnel.

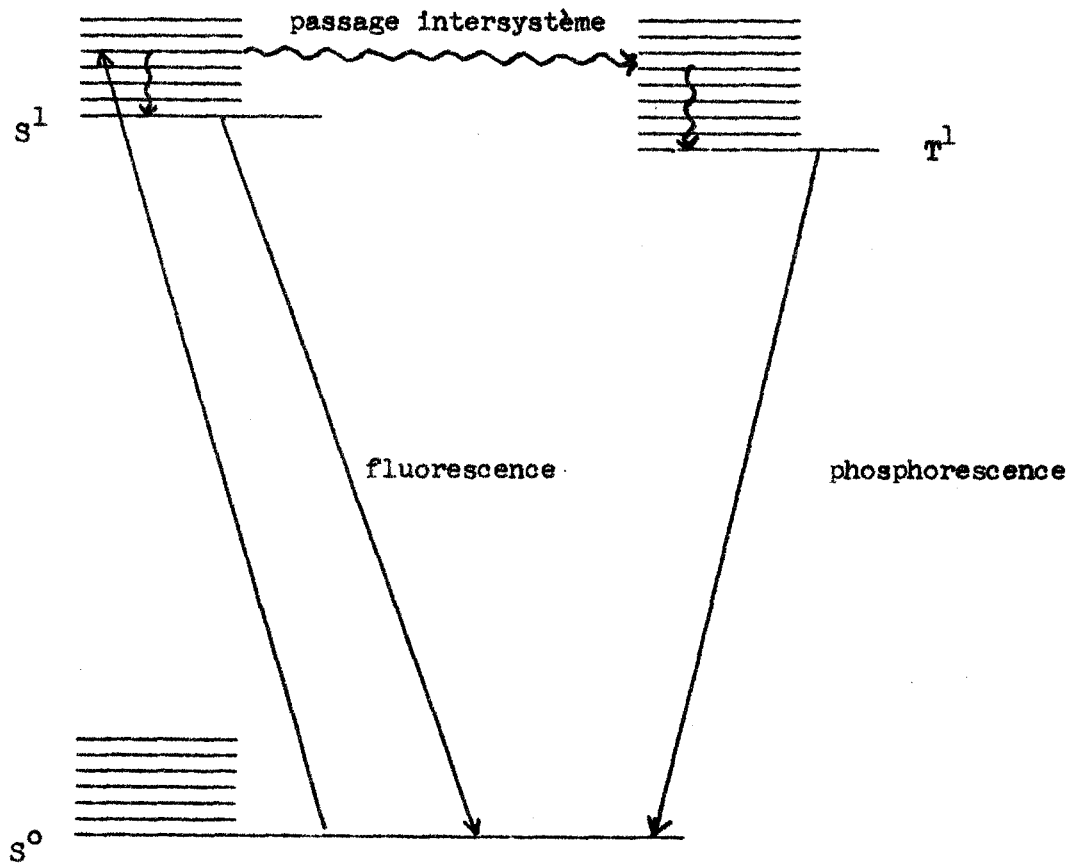


Diagramme de JABLONSKI

$$\phi = \frac{\text{nombre de molécules subissant le processus}}{\text{nombre de quanta absorbés par le système}}$$

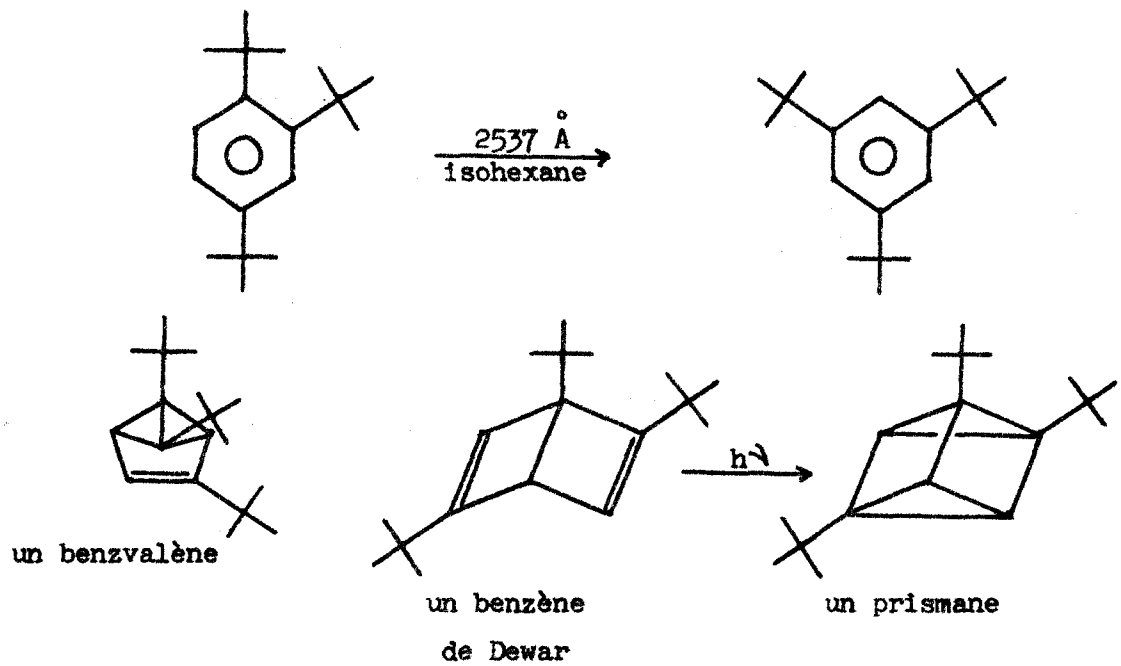
en général $\phi_F + \phi_P < 1$

D I A G R A M M E I

La transition est d'autant plus difficile que la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental représentés sur le diagramme (II) par (B) et (A) est grande (3); dans certains dérivés aromatiques, l'état excité conduirait à un isomère (C) non aromatique, non excité mais thermodynamiquement peu stable. (C) se réaromatiserait en donnant soit le produit de départ, soit un de ses isomères et jouerait en quelque sorte le rôle d'étape intermédiaire.

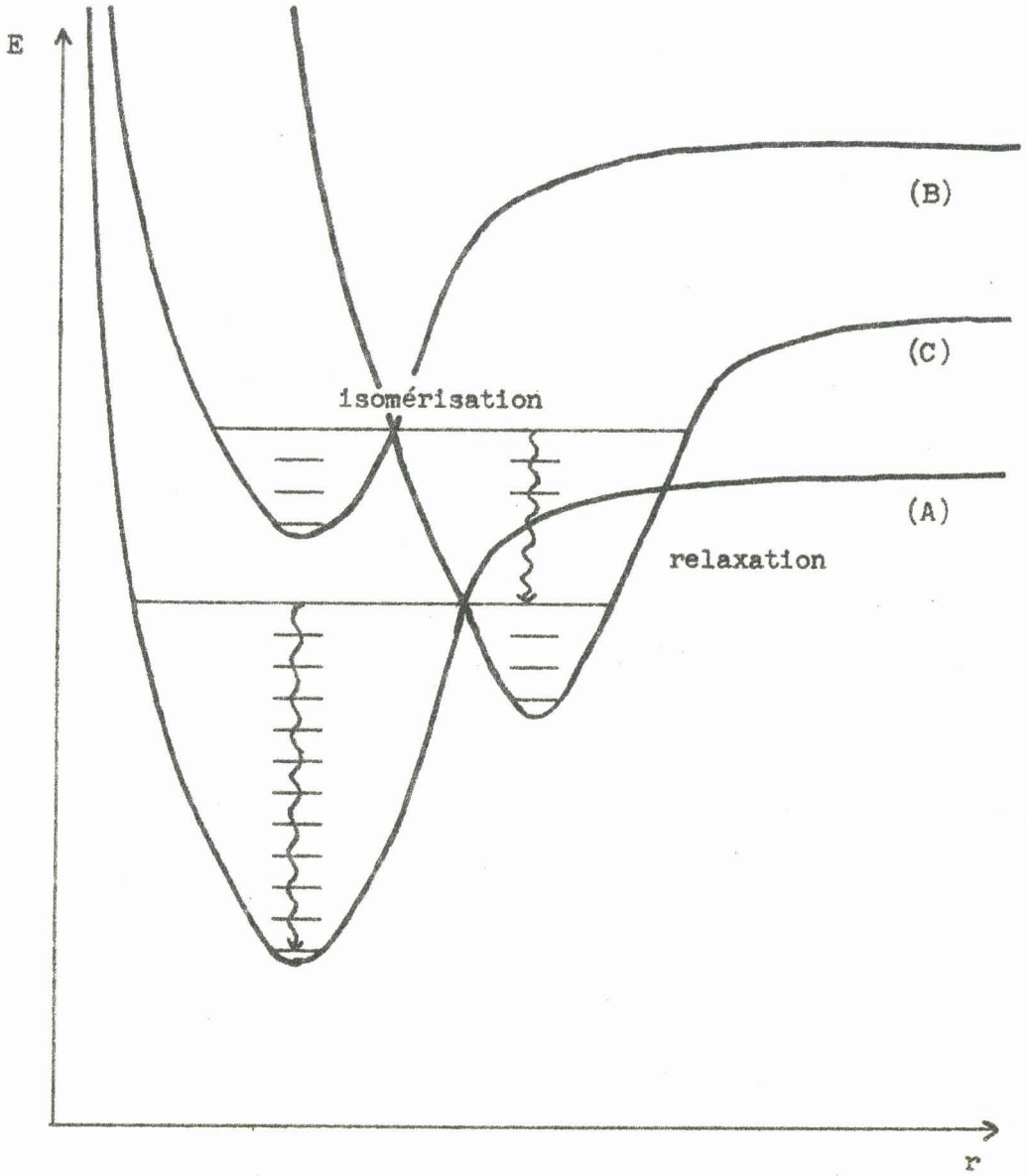
Dans le cas du benzène, le bilan énergétique a été réalisé et la somme des rendements quantiques est égale à 1 si l'on tient compte des intermédiaires correspondant à l'état (C) qui ont été isolés.

A partir du tri-tertio-butyl benzène, Wilzbach et Kaplan (4) ont isolé un benzène de Dewar, un benzvalène et un prismane qui se forme par irradiation du benzène de Dewar.



Ces composés se réaromatisent en donnant soit le 1,3,5 , soit le 1,2,4 tri-tertio-butyl benzène.

Si les mécanismes de photoisomérisation des dérivés du benzène sont bien connus (5), peu de choses sont décrites dans le cas de la pyridine (6).



D I A G R A M M E I I

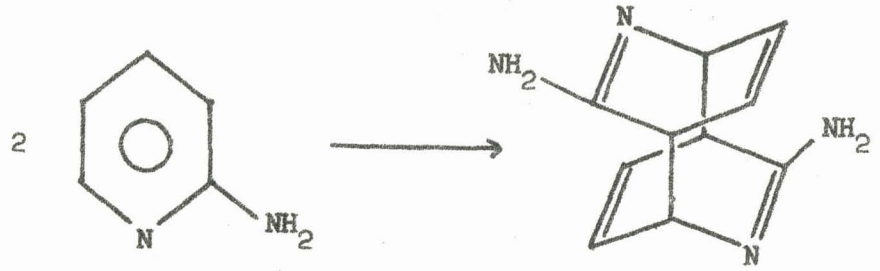
- Ni fluorescence, ni phosphorescence n'ont été observées pour la pyridine elle-même. Récemment, Hoover et Kasha ont mis en évidence la phosphorescence et la fluorescence de la diméthyl-2,6 pyridine et la phosphorescence des cyano-3 et cyano-4 pyridines (7).

L'absence de transitions radiatives dans le cas de la pyridine peut être due à des transitions non radiatives très rapides des états excités singulets et triplets vers l'état fondamental; le rendement quantique de passage intersystème est inférieur à 0,3 (8).

- Pascual et Tuazon ont montré l'interconversion méthyl-2 pyridine, méthyl-4 pyridine en phase gazeuse (9).

En ce qui concerne les réactions de la pyridine en solution,

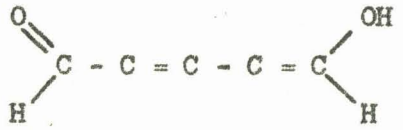
- Taylor et Kan ont obtenu le dimère de l'amino-2-pyridine par irradiation de ce produit à 2537 Å en milieu HCl (10).



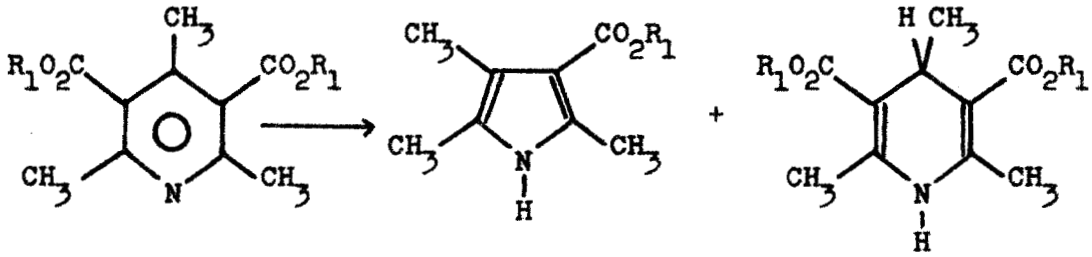
- J. Joussot-Dubien et J. Houdard ont étudié la photochimie de la pyridine en solution aqueuse sous courant d'oxygène (11).

Deux produits se forment, ils se transforment l'un dans l'autre suivant le pH de la solution. Ces auteurs proposent les formeules suivantes pour expliquer les résultats spectroscopiques et les transformations suivant le pH.

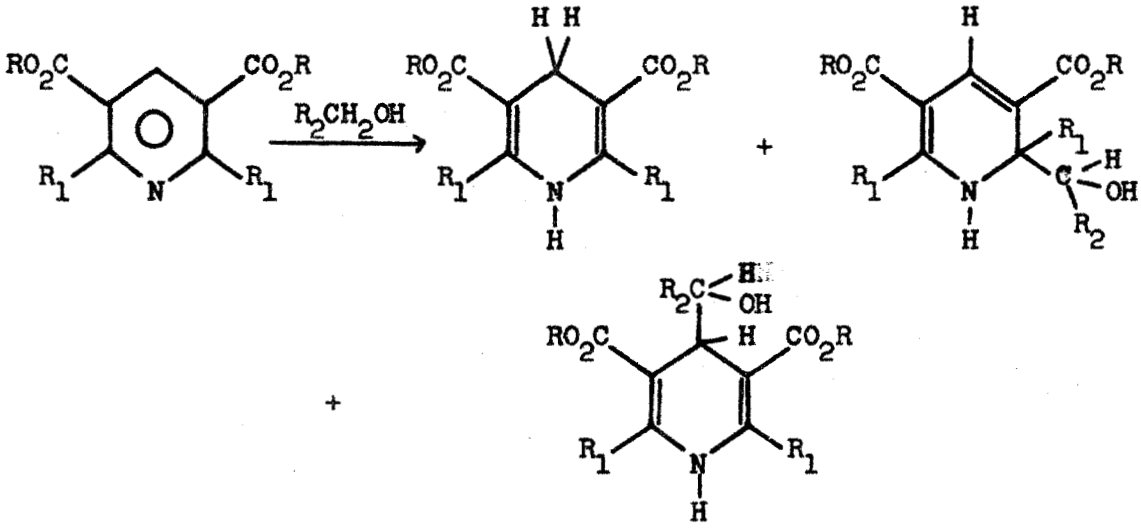
Ces produits s'hydrolisent pour donner l'aldéhyde glutaconique.



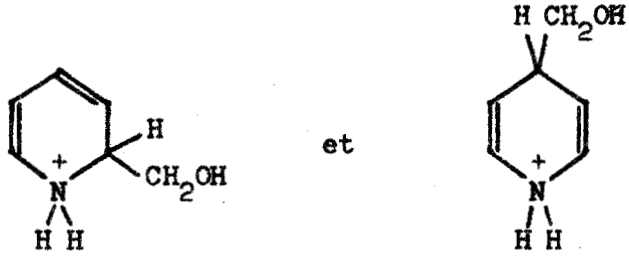
- Kellog, van Bergen et Wynberg ont constaté la formation de pyrroles et de dihydropyridines à partir de pyridines substituées irradiées dans le méthanol ou dans l'éthanol (12).



Dans le cas de pyridines qui ne sont pas totalement substituées, ils n'obtiennent pas la formation de pyrroles.



- Travecedo et Stenberg obtiennent la formation de méthyl pyridines et de dipyridyl éthanes par irradiation, dans le méthanol en milieu acide, de la pyridine. Ils proposent les intermédiaires suivants pour expliquer leurs résultats (13).



- Très récemment, Wilzbach et Rausch ont isolé la pyridine de Dewar I. Ils pensent que I est l'intermédiaire de la photoréduction et de la photohydratation de la pyridine (14). Ils proposent pour cela le mécanisme figuré sur le tableau III.

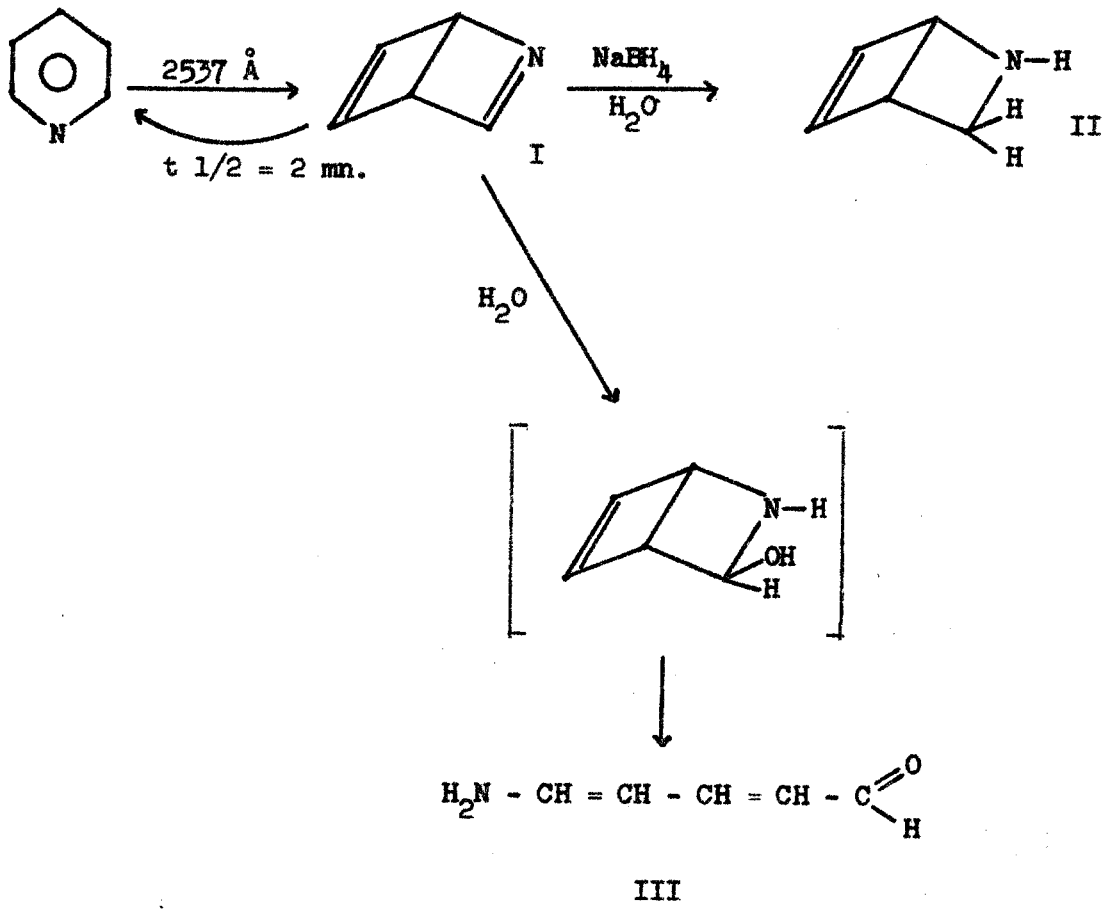
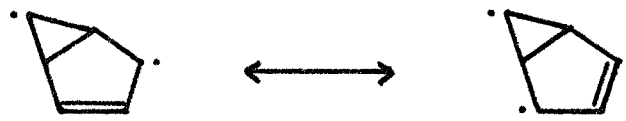

2537 Å
t 1/2 = 2 mn.
N
I
NaBH4
H2O
N—H
H
H
II
H2O
N—H
OH
H
H2N - CH = CH - CH = CH - C
O
H
III

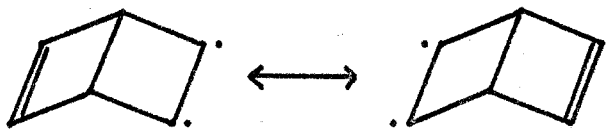
TABLEAU III

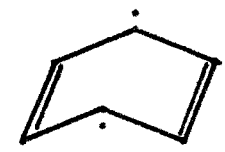
Nous avons étudié les réactions photochimiques de la pyridine en phase vapeur et en solution dans le cyclohexane. A l'aide de l'ensemble des résultats expérimentaux, nous avons cherché à savoir si le comportement photochimique de la pyridine est semblable à celui du benzène ou s'il est différent.

Bryce-Smith et Longuet-Higgins (15) ont proposé pour expliquer les résultats expérimentaux que les diradicaux suivants soient les intermédiaires dans le cas du benzène.



(A)





(B) (C)

Les résultats obtenus sur la pyridine jusqu'à présent peuvent être expliqués par des radicaux formellement semblables à (B) et (C).

CHAPITRE II

PRODUITS DE DEPART

PYRIDINES UTILISEES

-=oo O oo=-

Les pyridines mono et disubstituées sont commercialisées. Tous les produits ont été distillés avant irradiation. Les trois méthyl pyridines étudiées ont été purifiées avant d'être utilisées.

1°- La méthyl-2 pyridine commercialement pure contient un peu de pyridine, de méthyl-3 et méthyl-4 pyridine et de diméthyl-2,6-pyridine ainsi que des traces d'hydrocarbures aromatiques.

Elle est purifiée par entrainement à la vapeur d'une solution acide de méthyl-2 pyridine pour éliminer les hydrocarbures aromatiques. La solution est ensuite rendue basique et la méthyl-2 pyridine est extraite à l'éther puis distillée (129°C/770 mm).

2°- La méthyl-3 pyridine contient de la méthyl-4 pyridine, de la diméthyl-2,6 pyridine.

Sa purification est basée sur la plus grande réactivité des positions 2 et 4 avec les anhydrides d'acides. La méthyl-3 pyridine est séparée des produits de condensation par entrainement à la vapeur suivi d'une extraction à l'éther et d'une distillation (144°C/760 mm).

3°- La méthyl-4 pyridine contient de la méthyl-3 pyridine, de la diméthyl-2,6 pyridine et des traces d'hydrocarbures aromatiques.

Les hydrocarbures aromatiques sont éliminés par entrainement à la vapeur de la solution acide de méthyl-4 pyridine. On forme ensuite le complexe pyridine-chlorure de zinc.

Le complexe de la diméthyl-2,6 pyridine étant le moins stable, par entrainement à la vapeur, il est le premier détruit et la diméthyl-2,6-pyridine est entrainée. Le complexe est détruit et la méthyl-4 pyridine séparée de la méthyl-3 pyridine par cristallisation fractionnée. La méthyl-4 pyridine est ensuite distillée (143°C/760 mm).

Les pyridines utilisées ont été identifiées par leurs propriétés physiques.

Le tableau IV donne les longueurs d'onde maximales d'absorption ultra-violette ainsi que le coefficient d'extinction molaire pour ces longueurs d'onde dans l'éthanol.

Les tableaux V et VI donnent les spectres R.M.N. de ces produits. *

* Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur un appareil VARIAN A 60 (référence T.M.S. interne - solvant CCl_4)

PRODUITS DE DEPART	λ max Å	Log ε
Pyridine	2570	3,4
Méthyl-2 pyridine	2620	3,5
Méthyl-3 pyridine	2630	3,5
Méthyl-4 pyridine	2560	3,3
Diméthyl-2,4 pyridine	2600	3,3
Diméthyl-2,6 pyridine	2660	3,5

solvant : éthanol

TABLEAU IV

TABLEAU V

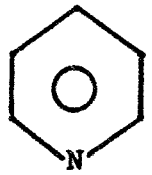
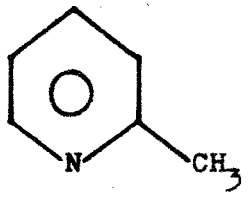
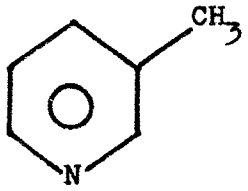
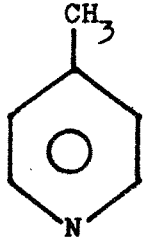
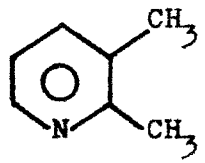
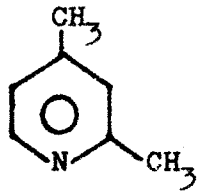
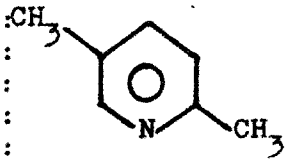
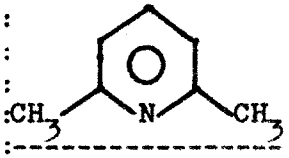
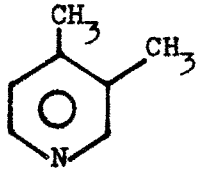
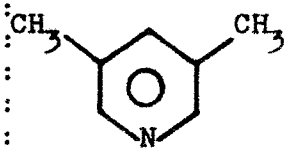
PRODUITS	H en α	H en β	H en γ	CH_3
	massif non résolu à 8,60 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 8 Hz	massif non résolu à 7,00 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 16 Hz	massif non résolu à 7,60 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 20 Hz	
	doublet à 8,46 ppm J = 4 Hz	massif non résolu à 7,16 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 16 Hz	massif non résolu à 7,63 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 20 Hz	singulet à 2,48 ppm
	doublet mal résolu à 8,37 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 8 Hz	quadruplet à 7,16 ppm J_1 = 8 Hz J_2 = 4 Hz	doublet à 7,50 ppm	singulet à 2,28 ppm
	doublet à 8,50 ppm J = 4 Hz	doublet à 7,13 ppm J = 4 Hz		singulet à 2,26 ppm

TABLEAU VI

PRODUITS	H en α	H en β	H en γ	CH_3 en α	CH_3 en β	CH_3 en γ
	doublet à 8,23 ppm J = 4 Hz	quadruplet à 6,90 ppm J_1 = 4 Hz J_2 = 8 Hz	doublet à 7,26 ppm J = 8 Hz	singulet à 2,40 ppm	singulet à 2,16 ppm	
	doublet à 8,26 ppm J = 4 Hz	massif non résolu à 6,83 ppm Δν1/2 = 13,8 Hz		singulet à 2,43 ppm		singulet à 2,21 ppm
	singulet à 8,26 ppm	doublet à 6,93 ppm J = 8 Hz	doublet à 7,30 ppm J = 8 Hz	singulet à 2,45 ppm	singulet à 2,21 ppm	
		doublet à 6,81 ppm J = 8 Hz	triplet à 7,33 ppm J = 8 Hz	singulet à 2,43 ppm		
	doublet mal résolu à 8,20 ppm Δν 1/2 = 6 Hz	doublet à 6,90 ppm J = 4 Hz			singulet à 2,16 ppm	
	singulet à 8,16 ppm		singulet à 7,16 ppm		singulet à 2,21 ppm	

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

-=oo O oo=-

A-/ REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DES DERIVES DE LA PYRIDINE EN PHASE VAPEUR.

Les différentes méthyl et diméthyl pyridines ont été étudiées en phase vapeur. Les vapeurs de produits (10 mm Hg de pression) ont été irradiées dans un réacteur Rayonnet à 2537 Å. Des essais ont été faits en irradiant en présence de vapeur de mercure à 2537 Å d'une part et en irradiant à 3000 Å d'autre part. Ceux-ci n'ont amené aucun changement dans les résultats expérimentaux.

Dans tous les cas, il y a environ 1 à 2 % du produit de départ qui est isomérisé. On observe la formation d'un film de polymères sur les parois du réacteur.

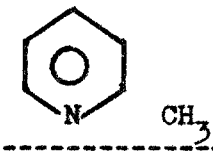
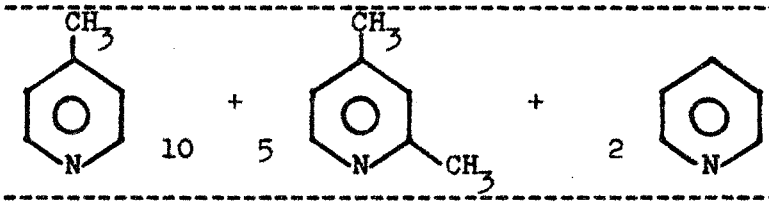
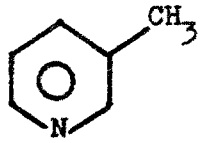
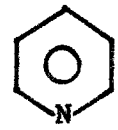
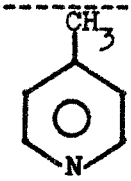
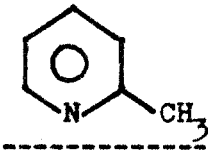
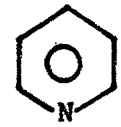
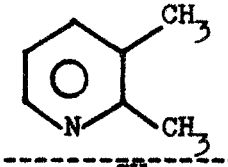
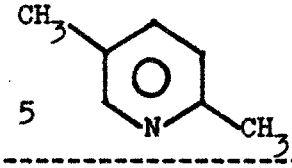
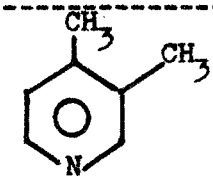
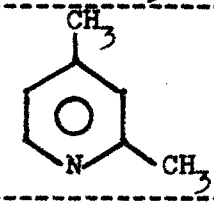
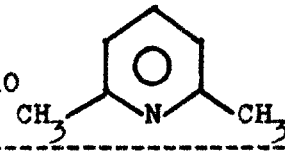
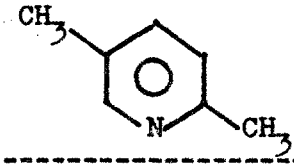
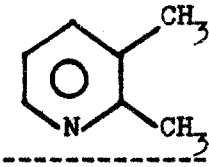
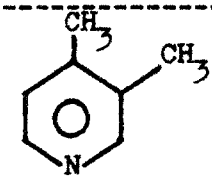
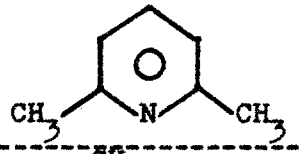
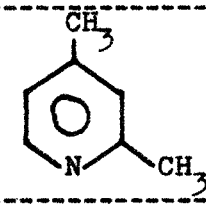
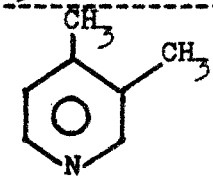
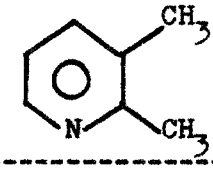
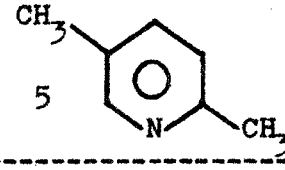
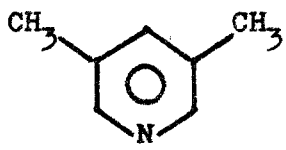
L'ensemble des résultats obtenus expérimentalement est résumé dans le tableau VII.

L'identification des produits a été faite par chromatographie en phase vapeur.

Dans le cas des méthyl pyridines, les spectres R.M.N. des produits irradiés ont été effectués en présence de benzène (solution à 50 % de benzène et 50 % de CCl_4 est utilisée comme solvant). Le benzène a pour effet de modifier les déplacements chimiques des groupements méthyl (16). Les résultats obtenus sont décrits dans les tableaux VIII (a) et VIII (b).

Le tableau VII montre clairement qu'il y a une interconversion entre les positions 2 ou 6 et 4; 2 et 6 ou 3 et 5.

TABLEAU VII

PRODUITS	PRODUITS OBTENUS % par rapport au produit de départ
	 10 + 5 + 2
	 2
	10  + 2 
	5  + 5 
	10 
	5  + 5 
	10 
	5  + 5 
	aucune autre diméthyl pyridine

Nota : la valeur 10 dans le tableau représente environ 1,5 %

PRODUITS	Signal CH_3 dans CCl_4	Signal CH_3 dans CCl_4 + Benzène (1/1)
Méthyl-2 pyridine	2,48 ppm	2,38 ppm
Méthyl-3 pyridine	2,28 ppm	1,93 ppm
Méthyl-4 pyridine	2,26 ppm	1,98 ppm

T A B L E A U V I I I a

PRODUITS IRRADIES	Signaux observés dans CCl_4 + Benzène (1/1)
Méthyl-2 pyridine	1 pic à 2,38 ppm..... CH_3 en position 2 1 pic à 1,98 ppm..... CH_3 en position 4
Méthyl-3 pyridine	1 pic à 1,93 ppm..... CH_3 en position 3
Méthyl-4 pyridine	1 pic à 1,98 ppm..... CH_3 en position 4 1 pic à 2,38 ppm..... CH_3 en position 2

T A B L E A U V I I I b

B-/ REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DE LA PYRIDINE ET DE SES DERIVES EN PHASE LIQUIDE

1°- Réaction en présence d'azote.

La pyridine, la méthyl-2 pyridine et la méthyl-4 pyridine en solution à 1 % dans le cyclohexane sont irradiées pendant 24 heures dans un réacteur Rayonnet avec une radiation pratiquement monochromatique à 2537 Å. La présence d'oxygène dans la solution est évitée par barbotage d'azote. Il se forme environ 10 % de produits de réaction (par rapport à la pyridine de départ) qui sont isolés de goudrons après évaporation du cyclohexane par chromatographie sur alumine neutre et par chromatographie en phase vapeur.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus est résumé dans le tableau IX.

La structure des produits a été établie d'après les spectres de R.M.N. (tableau X), I.R. et les analyses centésimales. Seul était décrit le bicyclohexyle (17).

Dans les spectres I.R. des cyclohexyl pyridines, on retrouve les bandes caractéristiques de la pyridine à 3000 cm^{-1} et à 1590 cm^{-1} et les bandes caractéristiques du cyclohexane à 2930 cm^{-1} et à 1450 cm^{-1}.

2°- Réaction en présence d'oxygène.

a/ Irradiation de la pyridine en solution à 1 % dans le cyclohexane

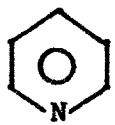
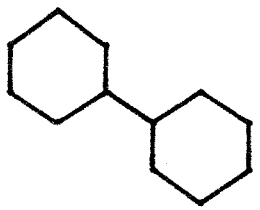
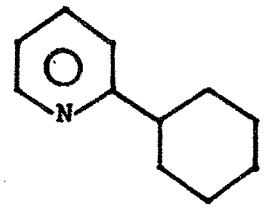
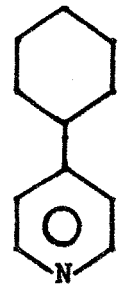
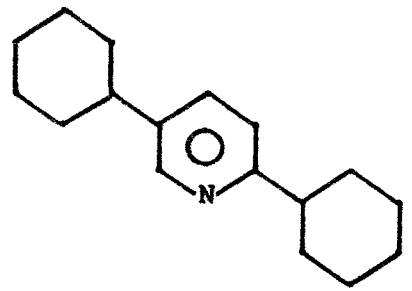
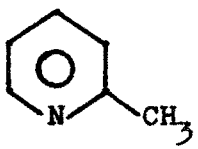
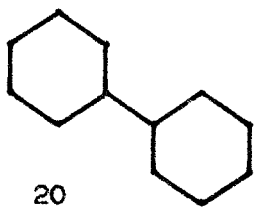
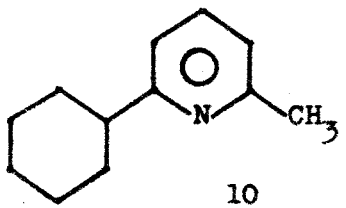
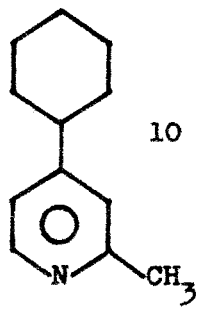
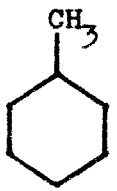
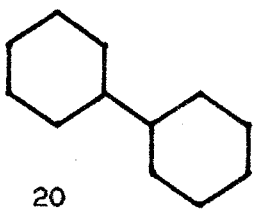
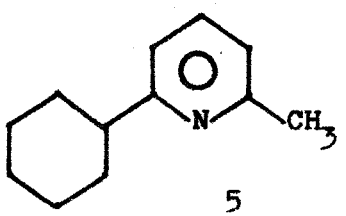
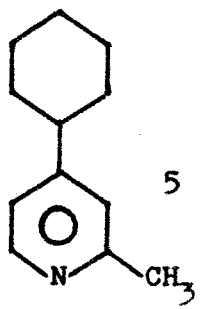
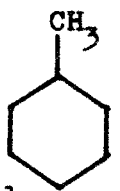
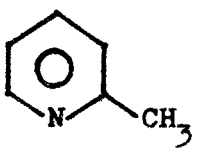
La solution de pyridine est irradiée 24 heures dans un réacteur Rayonnet à 2537 Å, un barbotage d'oxygène est assuré dans le réacteur pendant toute l'irradiation.

La quantité de produits de réaction est de 10 % (par rapport à la pyridine de départ). Ils sont séparés de goudrons après évaporation du cyclohexane par chromatographie sur alumine neutre et par chromatographie en phase vapeur.

Les produits obtenus sont les mêmes que ceux obtenus en présence d'azote plus des produits d'oxydation du cyclohexane *, il s'agit du cyclohexanol et de la cyclohexanone (tableau XI).

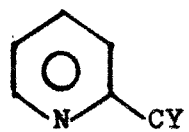
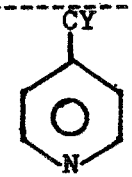
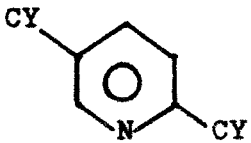
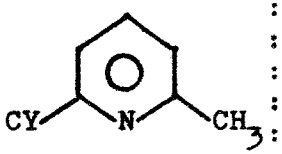
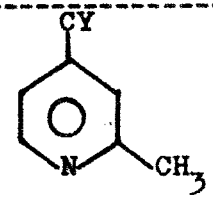
* Les produits d'oxydation du cyclohexane ont été identifiés par chromatographie en phase vapeur. Ils ont été isolés au laboratoire dans le cas de l'étude de la photochimie de la pyrazine (18).

TABLEAU IX

PYRIDINES	SOLVANT	PRODUITS FORMES			
		 20	 10	 10	 1
		 20 produits formés en faible quantité 5	 10	 10	 1 (*) 1
		 20 produits formés en faible quantité 5	 5	 5	 1 (*)  1

* caractérisés par chromatographie en phase vapeur.

TABLEAU X

PRODUITS	H en α	H en β	H en γ	CH_3	H cyclohexyl	cyclohexyl
CY - CY						massif non résolu à 1,42 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 50 Hz
	doublet à 8,51 ppm	massif non résolu à 7,06 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 16 Hz	massif non résolu à 7,56 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 20 Hz		massif non résolu à 2,40 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 18 Hz	massif non résolu à 1,60 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 40 Hz
	doublet à 8,61 ppm J = 6 Hz	doublet à 7,16 ppm J = 6 Hz			massif non résolu à 2,50 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 20 Hz	massif non résolu à 1,60 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 46 Hz
	singulet à 8,45 ppm	doublet à 7,08 ppm J = 8 Hz	doublet à 7,46 ppm J = 8 Hz		massif non résolu à 2,60 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 20 Hz	massif non résolu à 1,70 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 46 Hz
		doublet à 6,86 ppm J = 8 Hz	doublet à 7,41 ppm J = 8 Hz	singulet non dissociables sur le spectre à 2,46 ppm	massif non résolu	massif non résolu à 1,71 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 44 Hz
	doublet à 8,30 ppm J = 5 Hz	massif non résolu à 6,86 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 12 Hz		singulet non dissociables sur le spectre à 2,46 ppm	massif non résolu	massif non résolu à 1,66 ppm $\Delta\nu 1/2$ = 44 Hz

CY = groupement cyclohexyl

T A B L E A U X I

PRODUITS DE DEPART	BUTYROLACTONE Rendement par rapport au T.H.F.		
T.H.F. O_2 2537 Å 1 % de pyridine	0,1 %		
T.H.F. O_2 2537 Å	0,025 %		
	RENDEMENT PAR RAPPORT AU CYCLOHEXANE		
	CYCLOHEXANOL	CYCLOHEXANONE	PRODUITS DE SUBSTITUTION
Cyclohexane O_2 2537 Å 1 % de pyridine	0,05 %	0,05 %	Bicyclohexyle 0,005 % Cyclohexyl-2 pyridine 0,02 % Cyclohexyl-4 pyridine 0,02 %
Cyclohexane N_2 2537 Å 1 % de pyridine			Bicyclohexyle 0,05 % Cyclohexyl-2 pyridine 0,025 % Cyclohexyl-4 pyridine 0,025 % Dicyclohexyl-2,5 pyridine 0,003 %
Cyclohexane O_2 2537 Å	0,01 %	0,01 %	
Cyclohexane O_2 1 % de pyridine DABCO 2537 Å	0,08 %	0,02 %	
Cyclohexane O_2 0,5 % de benzophénone 3000 Å	0,5 %	0,5 %	
Cyclohexane O_2 3000 Å	ε	0,01 %	
Cyclohexane O_2 6 mg. d'éosine W lampe 200 W.		0,04 %	
Cyclohexane O_2 W lampe 200 W.	0,02 %	0,02 %	

b/ Irradiation de la pyridine en solution à 1 %
dans le tétrahydrofuranne.

La solution est irradiée dans les mêmes conditions que dans le cas a/ .

Le produit de réaction formé est la γ butyrolactone (tableau XI) séparée par chromatographie en phase vapeur. La γ butyrolactone a été identifiée par ses spectres R.M.N., I.R. et son analyse centésimale.

Le tableau XII donne les spectres R.M.N. des produits d'oxydation obtenus.

3°- Rôle de la pyridine dans l'oxydation du cyclohexane.

Pour connaitre le rôle joué par la pyridine dans l'oxydation du cyclohexane, nous avons fait les expériences décrites dans le tableau XI.

Les résultats obtenus nous font penser qu'il est peu probable que l'oxydation du solvant se fasse par

A/ 1- réaction de $O_2(^1\Delta_g)$, sensibilisé par la pyridine, sur le cyclohexane:

-a) la quantité de cyclohexane oxydée par O_2 est sensiblement la même quand le cyclohexane est irradié avec une lampe au tungstène, avec ou sans éosine, sensibilisateur bien connu de la formation de O_2 $(^1\Delta_g)$ (19).

-b) le 1-4 diazabicyclo(2,2,2)octane (D.A.B.C.O.), inhibiteur de $O_2(^1\Delta_g)$ (20), ne change pas la quantité de produits d'oxydation formée.

2- réaction de $O_2(^1\Sigma_g^+)$, sensibilisé par la pyridine, sur le cyclohexane:

$O_2(^1\Sigma_g^+)$ a une très courte durée de vie (19) d'une part et la très courte durée de vie de la pyridine excitée d'autre part n'est pas en faveur d'un transfert d'énergie (7); cependant Lemaire a décrit un transfert d'énergie de la pyridine au cis-2 butène (21).

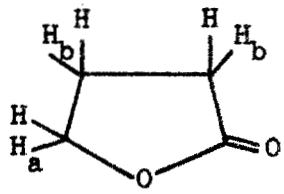
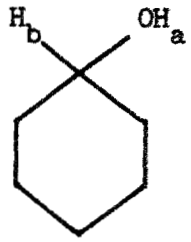
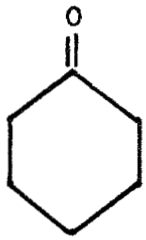
	H(a)	massif non résolu à 4,37 ppm $\Delta\nu$ 1/2 = 14 Hz
	H(b)	massif non résolu à 2,28 ppm $\Delta\nu$ 1/2 = 20 Hz
	H(a)	singulet à 4,15 ppm
	H(b)	massif non résolu à 3,50 ppm $\Delta\nu$ 1/2 = 20 Hz
	cyclohexyl	massif non résolu à 1,51 ppm $\Delta\nu$ 1/2 = 50 Hz
	cyclohexyl	massif non résolu à 2,01 ppm $\Delta\nu$ 1/2 = 35 Hz

TABLEAU XII

B/ formation d'un complexe de transfert de charge entre le solvant et l'oxygène (22):

-a) à 2537 Å, la pyridine absorbe certainement la plus grande partie de la radiation; il faut d'autre part que la pression d'oxygène soit supérieure à 1 atm. pour que le complexe de transfert de charge se forme en quantité appréciable (22)

-b) l'irradiation à 2537 Å du solvant pur sous courant d'oxygène donne 5 fois moins de produit d'oxydation comparativement aux manipulations avec des solutions à 1 % de pyridine (aussi bien dans le cas du cyclohexane que dans le cas du tétrahydrofuranne); si la formation du complexe de transfert de charge a lieu, elle ne contribue donc que pour une faible part à l'obtention de produits d'oxydation.

Nous pensons donc que la réaction d'oxydation est due à la réaction de $R^{\bullet}$ et de O_2, le radical $R^{\bullet}$ étant formé par arrachement d'un $H^{\bullet}$ du solvant par la pyridine. Les arguments en faveur de ce mécanisme sont:

- la photooxydation des éthers par un mécanisme radicalaire a été décrite (23). L'irradiation de la benzophénone dans le T.H.F. sous courant d'oxygène conduit au 2-hydroperoxytétrahydrofuranne. Nous avons isolé une lactone mais la moindre trace d'eau décompose les hydroperoxydes pour donner la cétone correspondante et de l'eau oxygénée H_2O_2 (23 a).

- l'irradiation de la benzophénone en solution dans le cyclohexane sous courant d'oxygène a donné du cyclohexanol et de la cyclohexanone avec un rendement 10 fois plus fort que la pyridine à 2537 Å et 50 fois plus fort que le cyclohexane pur à 3000 Å.

Dans ces réactions, il est bien connu que la première étape est la formation de Ph-C$^{\bullet}$HOH-Ph et du radical du solvant $R^{\bullet}$ (24).

La pyridine se comporte donc, dans ce cas, comme la benzophénone mais est 10 fois moins efficace qu'elle pour arracher $H^{\bullet}$.

Nous discuterons plus en détail le mécanisme d'arrachement de $H^{\bullet}$ par la pyridine dans le chapitre IV.

C-/ RESULTATS OBTENUS EN R.P.E.

Une étude de la pyridine en solution à 15 % en poids dans le méthanol ou dans l'éthanol a été faite au laboratoire *

Les spectres sont pris à -160 °C, les échantillons étant irradiés dans le champ de l'aimant avec une lampe Philips SP 500

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau ci-dessous

Solvant	Radical formé	
	Pyridine	Pyridine Deutériée
Ethanol	$(C_5H_5NH)^{\bullet}$	$(C_5D_5NH)^{\bullet}$
Méthanol	$(C_5H_5NH)^{\bullet}$	$(C_5D_5NH)^{\bullet}$
Méthanol Deutérié	$(C_5H_5ND)^{\bullet}$	$(C_5D_5ND)^{\bullet}$
Méthyl cyclohexane	$(C_5H_5NH)^{\bullet}$	$(C_5D_5NH)^{\bullet}$

Ces radicaux sont identiques à ceux décrits par Chachaty (25) dans le cas de l'excitation de la pyridine par un rayonnement γ .

Les densités d'électron non apparié ont été calculées (25a); elles sont de 0,249 pour la position 2 (en α de l'azote), 0,014 pour la position 3 (en β de l'azote) et de 0,302 pour la position 4 (en γ de l'azote). Ces valeurs nous montrent que deux positions sont favorisées, les positions 2 et 4, la pyridine réagira donc préférentiellement dans les formes mésomères ci-dessous

* Cette étude a été faite par A. Castellano et J.P. Catteau. Nous tenons à remercier J.P. Catteau pour l'interprétation des spectres.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

-=oo O oo=-

A-/ REACTIONS EN PHASE VAPEUR

Les résultats expérimentaux montrent clairement une interconversion entre les carbones 2 ou 6 et 4 et entre les atomes de carbone 3 et 5 ou 2 et 6. Ce dernier point ne peut être résolu, une pyridine substituée par cinq groupements différents, donne le même produit par interconversion des atomes de carbone 3 et 5 ou 2 et 6.

La formation de diméthyl-2,4 pyridine et de pyridine à partir des trois méthyl pyridines fait penser que la photoisomérisation de la pyridine elle-même se fait par un mécanisme de déméthylation-méthylation. Cette hypothése ne peut être rejetée à priori. Dans le cas de la méthyl-2 pyridine, si un radical $CH_3^{\cdot}$ est formé, il peut réagir sur une autre molécule de méthyl-2 pyridine en position 4. C'est dans cette position que l'indice de valence libre est le plus élevé (26). Si la réaction se passe de cette manière, il n'y a cependant aucune raison expliquant la non formation de diméthyl pyridine à partir de la méthyl-3 et de la méthyl-4 pyridine. De toute façon, ceci serait en contradiction avec le cas du benzène (27) et celui de la pyrazine (28) pour lesquels il a été prouvé qu'il y a un réarrangement des atomes du cycle aromatique.

Dans le cas de la pyridine, l'isomérisation peut également avoir lieu sans qu'il y ait déméthylation-méthylation. Les seuls intermédiaires possibles sont des azaprismanes. Le tableau XIII montre quels sont ceux qui permettent d'expliquer les résultats expérimentaux. Wilzbach et Rausch ont isolé la pyridine de Dewar, ceci est en accord avec nos résultats (14). Le fait que ces auteurs n'aient pas isolé d'azaprismane n'a rien de surprenant, en effet, seuls des prismanes et des diazaprismanes fortement substitués ont pu être isolés (29 et 30).

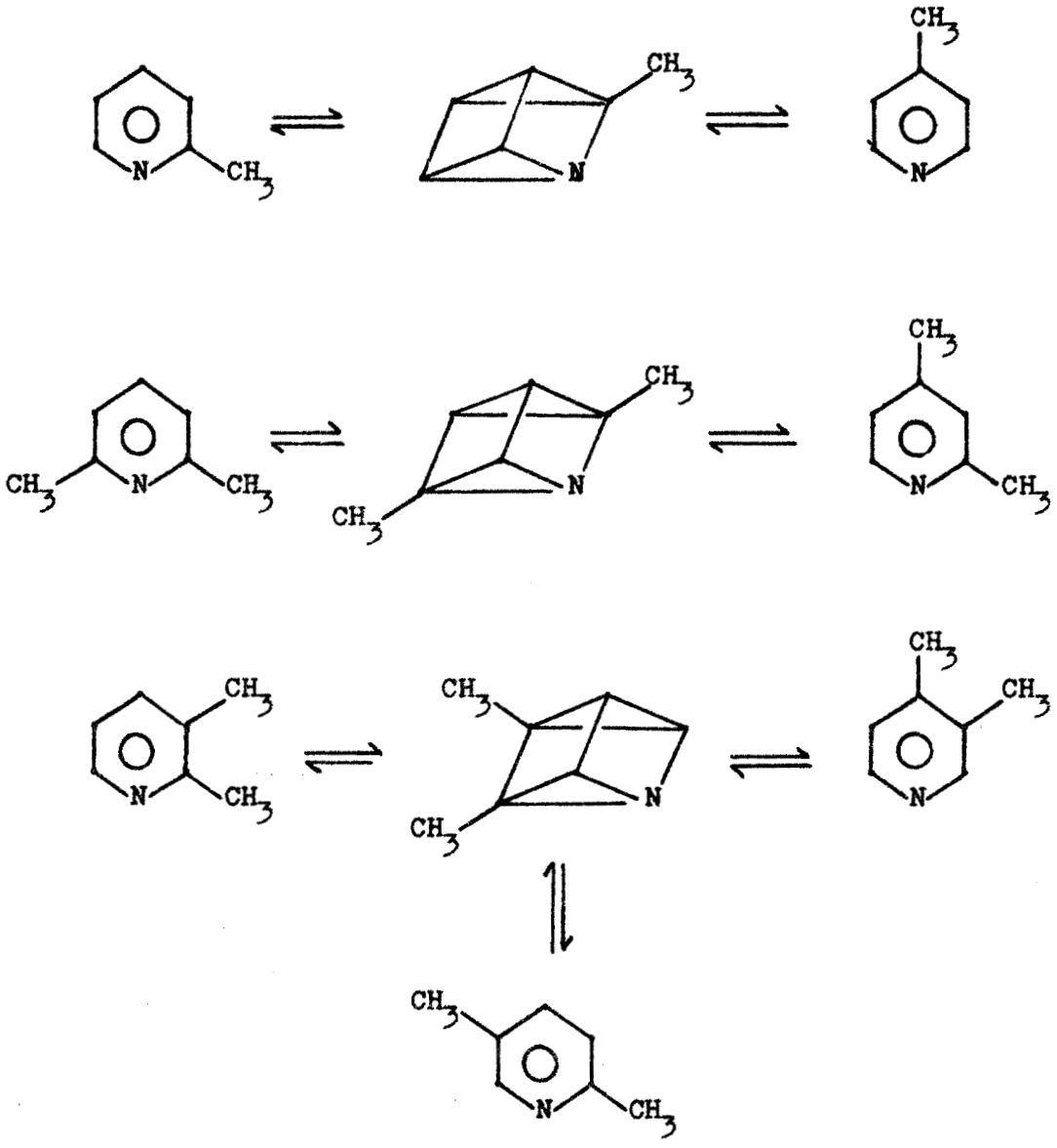


TABLEAU XIII

Aucune raison ne peut être donnée, à l'heure actuelle, à la formation spécifique de ces azaprismanes ni au fait que la méthyl-3 pyridine ne s'isomérise pas.

Un intermédiaire du type azabenzvalène ne peut être envisagé, il conduirait à des isomérisations 1 - 2 et non 1 - 3.

Deux autres mécanismes peuvent être envisagés, dans le cas ou il y aurait déméthylation-méthylation, par analogie avec la généralisation de Bryce-Smith et Longuet-Higgins pour la photochimie du benzène (15)

-Celui de la figure XIV est peu vraisemblable, s'il se forme un azabenzvalène, il doit se réaromatiser de la même façon qu'il s'est formé.

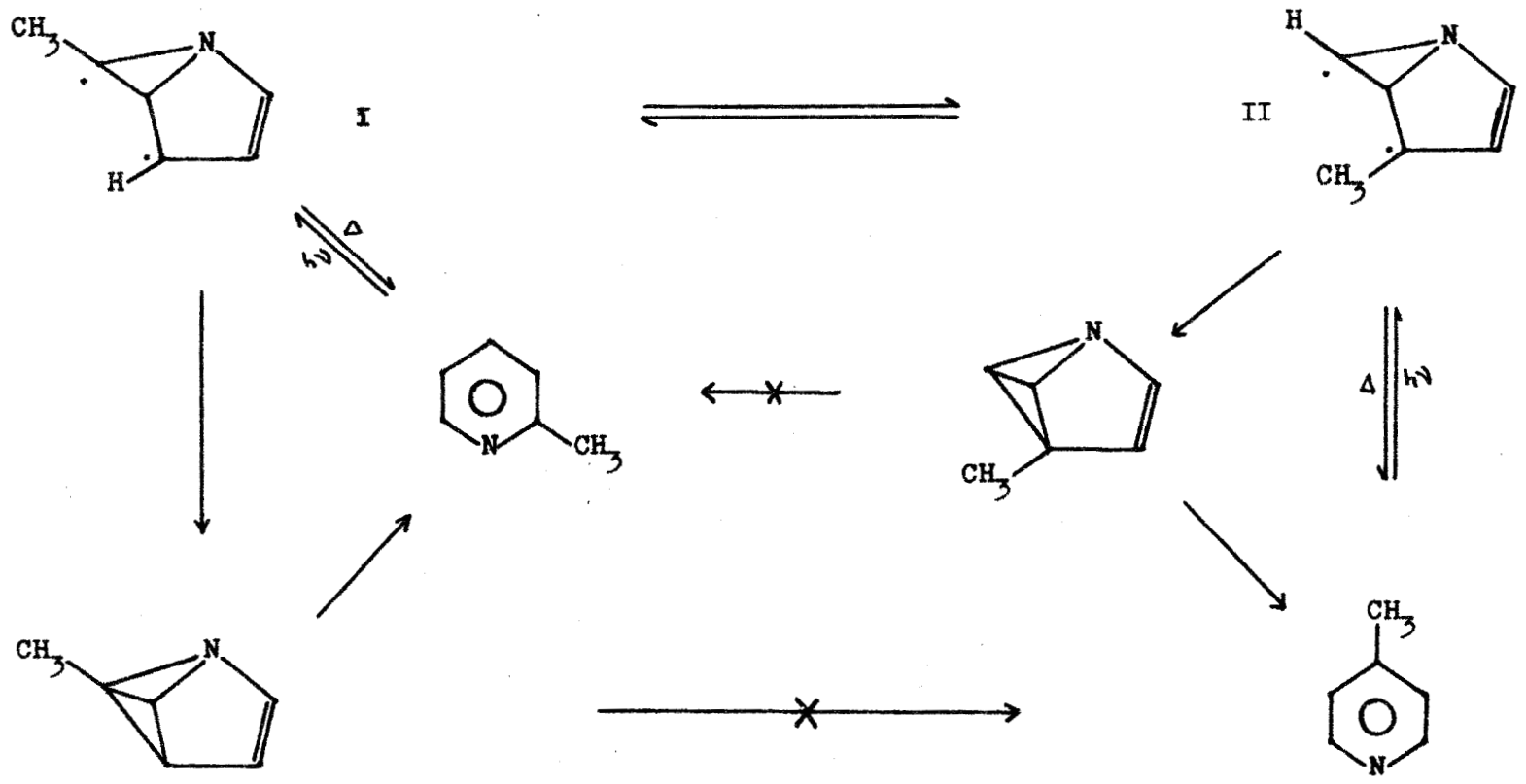
-Celui de la figure XV ne peut être rejeté a priori.

Ces deux schémas permettent d'expliquer la formation de pyridine et de diméthyl pyridine à partir de la méthyl-2 pyridine par départ du $CH_3^{\cdot}$ au cours de sa migration. Cependant, ces migrations de méthyle sont difficiles à envisager, il n'existe aucun exemple de ce type dans la littérature.

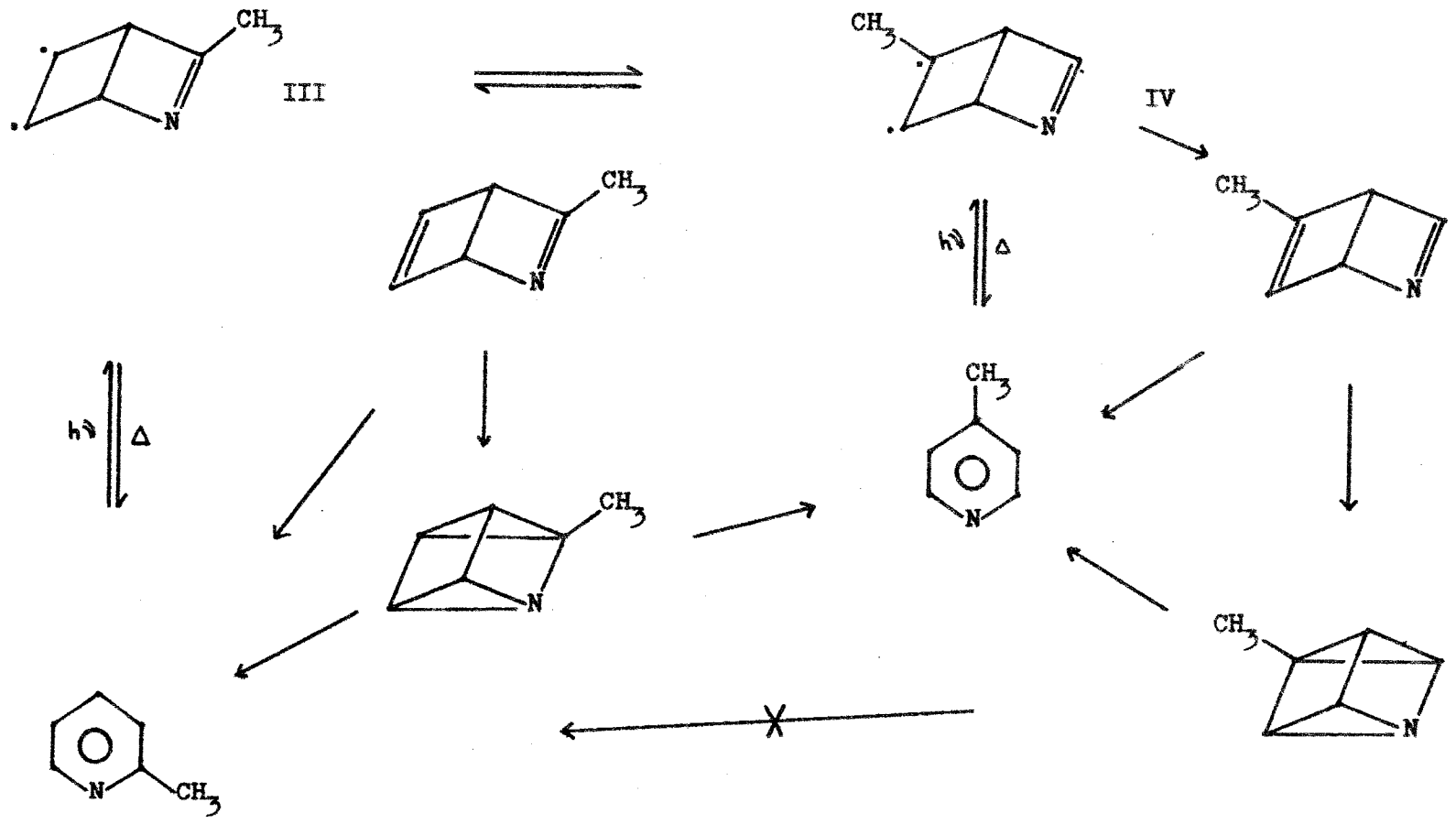
Nous proposons une autre explication à la formation de pyridine et de diméthyl-2,4 pyridine (schéma XVI)

Il y aurait formation d'un "dimère" de la pyridine par l'intermédiaire d'un radical tel que VI. Le "dimère" donnerait ensuite par chauffage de la pyridine et de la diméthyl-2,4 pyridine. Pour expliquer le fait que ces deux produits ne sont pas obtenus en même quantité, il faudrait admettre que la pyridine donnerait plus facilement des polymères que la diméthyl-2,4 pyridine.

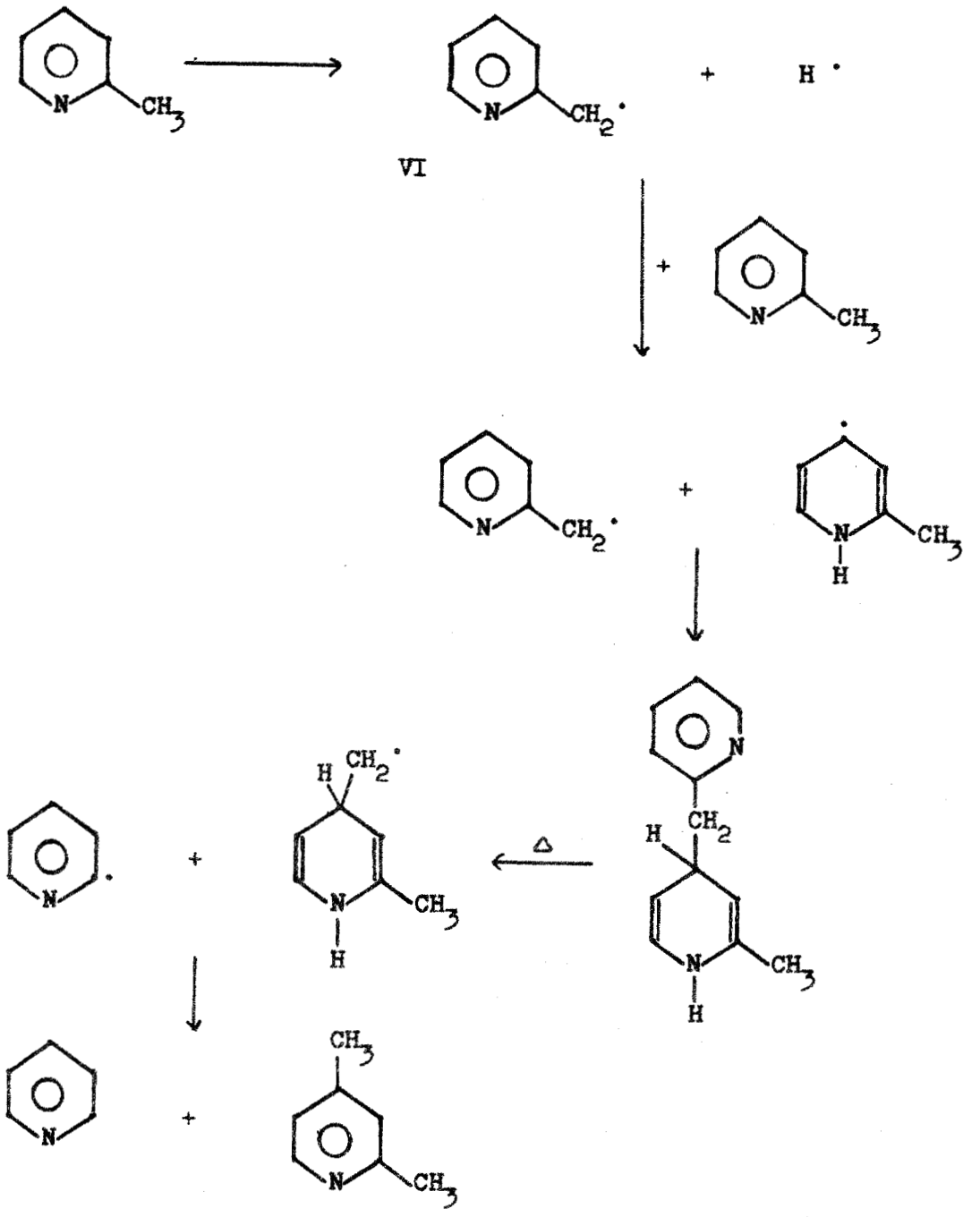
Ce probléme de la pyridine en phase gaz n'est pas du tout résolu, nous allons entreprendre une série d'expériences pour essayer d'y apporter une solution.



SCHEMA XIV



SCHEMA XV



SCHEMA XVI

B-/ REACTIONS EN PHASE LIQUIDE

Les résultats obtenus en phase liquide font penser que:

1°- Dans ces réactions, il y a formation de radicaux libres, les études faites en R.P.E. par U.V. (31) montrent l'existence du radical V ; d'autre part les études faites sous courant d'oxygène montrent qu'il y a réaction entre le radical cyclohexyl et l'oxygène, le radical cyclohexyl doit être formé par arrachement d'un $H^{\cdot}$ du cyclohexane par la pyridine excitée.

2°- Pour les deux méthyl pyridines étudiées, l'intermédiaire doit être le même, les produits de réaction étant identiques.

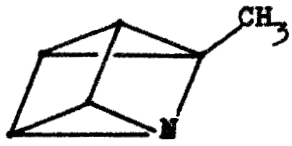
Si le photoréarrangement a lieu par l'intermédiaire d'un azaprismane,il faut admettre que la méthyl-2 et la méthyl-4 pyridine forment l'azaprismane VII qui réagit ensuite avec le cyclohexane pour donner le radical VIII.

Si la réaction a lieu par un processus de déméthylation-méthylation, les schémas XVII et XVIII permettent de rendre compte des faits expérimentaux.

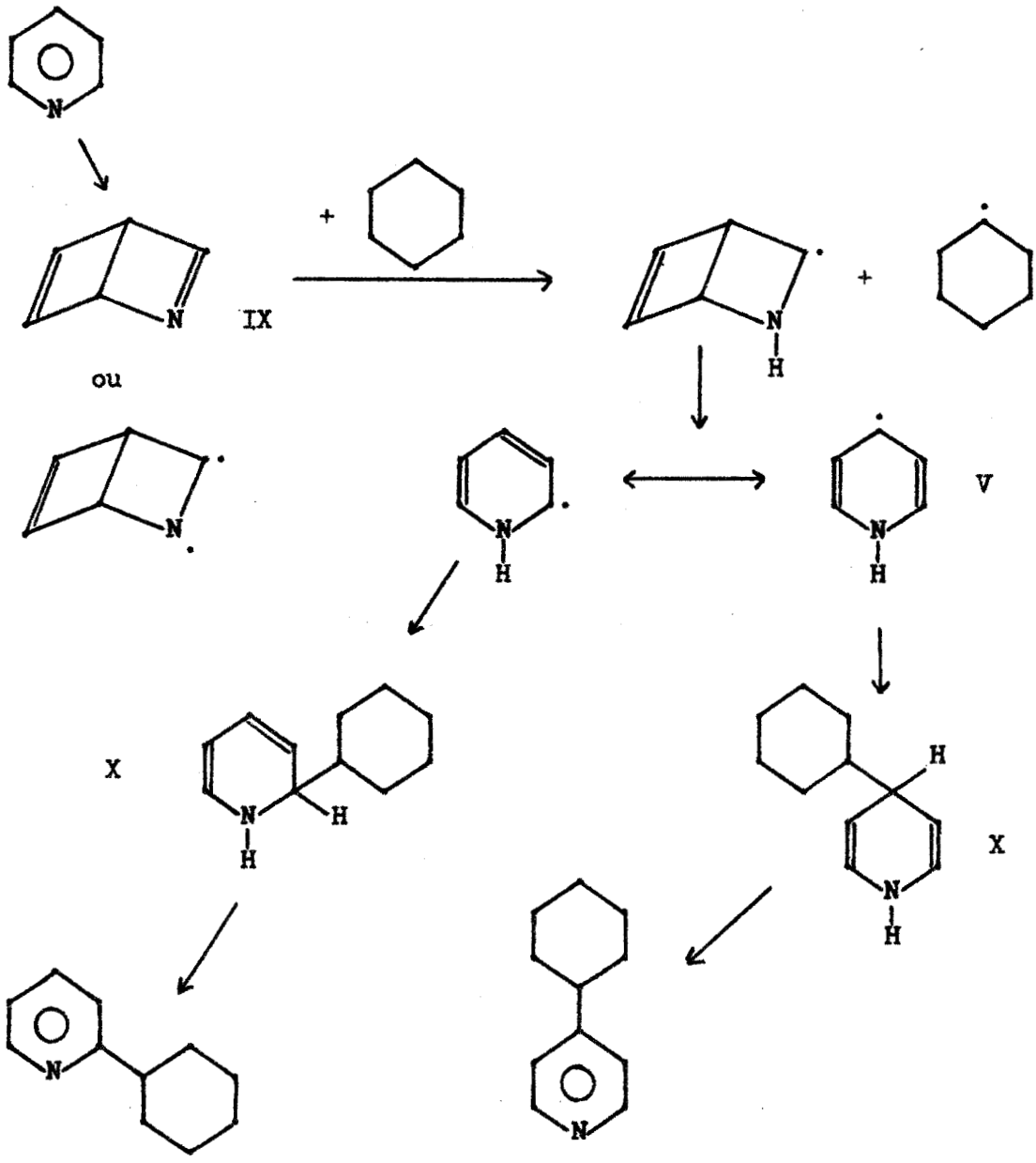
- Wynberg a mis en évidence la formation de dérivés dihydro à partir de pyridines substituées en position 3 et 5 par des groupements électro-attracteurs. Il est normal que les intermédiaires que nous postulons ne soient pas stables, n'étant pas substitués.

- Il faut insister sur le fait que le schéma XVIII est tout à fait plausible mais qu'il n'y a pas d'exemple dans la littérature de telle migration de méthyle. La formation de méthyl cyclohexane s'explique très bien par ce schéma: au cours de la migration, une partie des radicaux $CH_3^{\cdot}$ parvient à quitter la cage de solvant et à se recombiner avec le radical cyclohexyl.

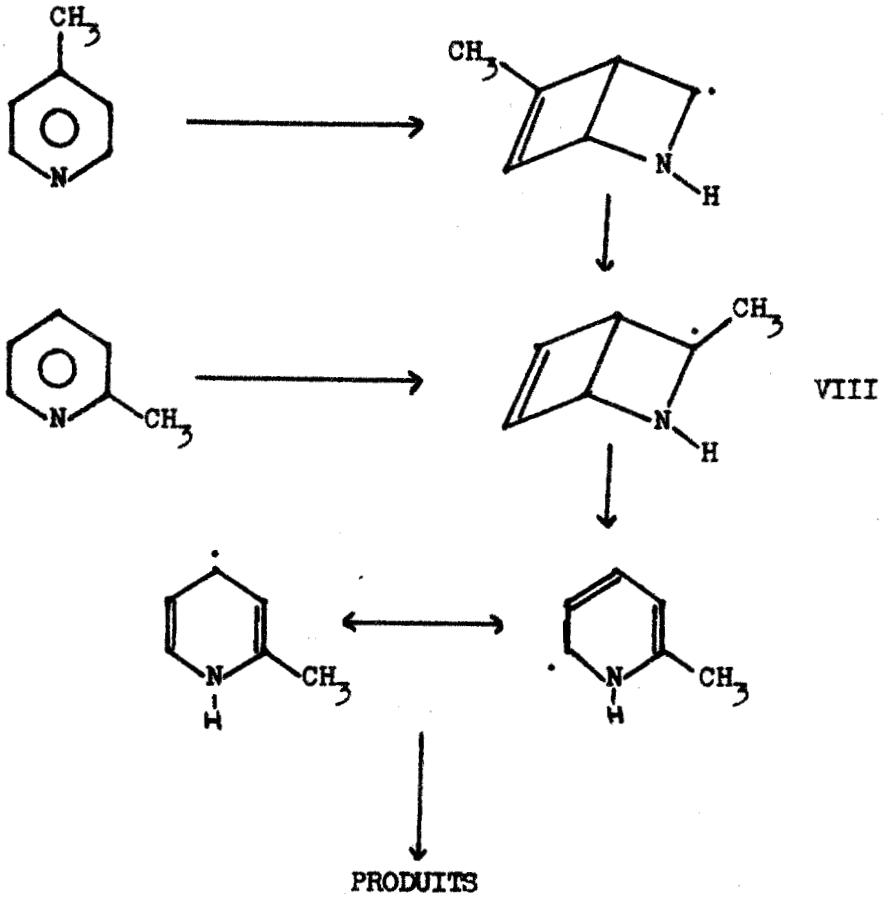
- Une autre explication de la formation de radicaux $CH_3^{\cdot}$ serait la formation d'une dihydropyridine telle que XI qui donnerait, en se réaromatisant de la cyclohexyl-2 pyridine et un radical $CH_3^{\cdot}$ (schéma XIX).



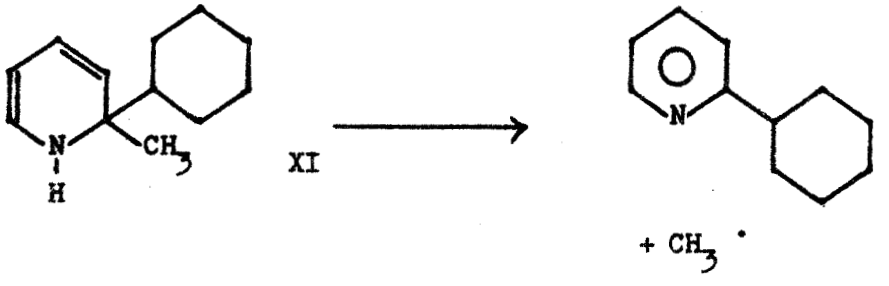
VII azaprismane pouvant expliquer la formation de produits identiques dans le cas de la méthyl-2 et de la méthyl-4 pyridine.



SCHEMA XVII

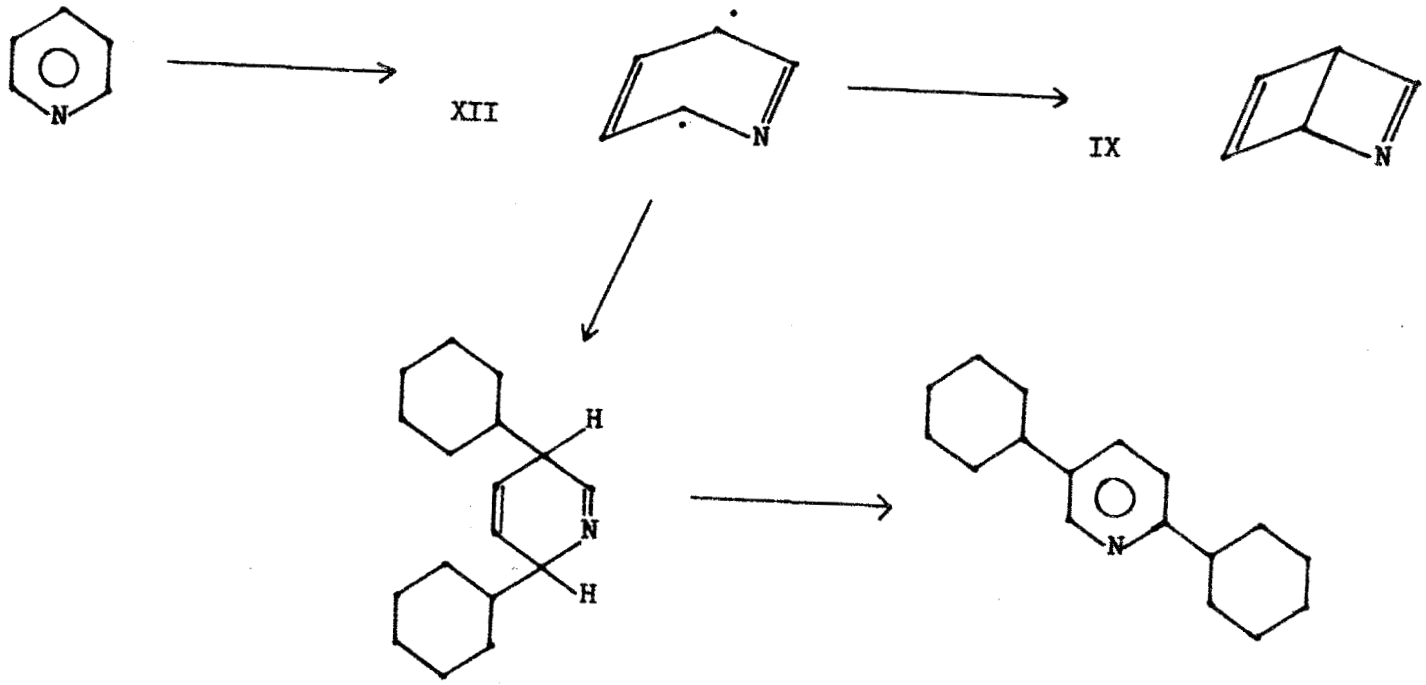


S C H E M A X V I I I



S C H E M A X I X

3°- la formation de la dicyclohexyl-2,5 pyridine ne peut être attribuée à la réaction de la cyclohexyl-2 pyridine avec le cyclohexane car le rendement devrait être 10 fois plus faible qu'il ne l'ait en réalité. Nous proposons le schéma XX pour justifier la formation de ce produit. Le radical XII proposé serait également un précurseur de la pyridine de Dewar IX.



SCHEMA XX

C-/ MECANISME DE LA REACTION.

Le fait que la réaction de substitution de la pyridine n'est diminuée que de 20 % par la présence de l'oxygène est a priori étrange.

Une explication de ceci pourrait être que 80 % de la réaction entre le radical V et le radical cyclohexyl ait lieu dans la cage de solvant. Nous pensons que chaque molécule de pyridine qui réagit donne un radical V et un radical cyclohexyl.

Le départ d'un radical V ou d'un radical cyclohexyl de la cage de solvant et réaction de deux de ces radicaux entre eux semble peu probable; il y a à peu près la même probabilité de réaction entre deux radicaux V qu'entre deux radicaux cyclohexyl et aucun dimère de la pyridine n'a été isolé à de telles concentrations. D'autre part, il n'a pas été trouvé de produits d'oxydation de la pyridine.

Nous pensons donc que 80 % des radicaux V formés réagissent avec le radical cyclohexyl dans la cage de solvant pour donner la dihydropyridine X et les 2/3 de X se réaromatiserait en pyridine en donnant des radicaux cyclohexyl qui seraient ensuite oxydés par l'oxygène.

Si cette hypothèse est exacte, pour 3 composés tels que X, 2 conduisent à la pyridine et 1 à une cyclohexyl pyridine.

La baisse de 20 % de la quantité de produits de substitution obtenue en présence d'oxygène pourrait être due à une plus facile réaromatisation de X (32). Il est en effet peu probable que l'oxygène pénétre dans la cage de solvant, on devrait, dans ce cas, trouver des produits d'oxydation de la pyridine.

C O N C L U S I O N

-=oo O oo=-

Les résultats obtenus nous font penser que, même s'il y a déméthylation-méthylation, la pyridine n'a pas un comportement photochimique totalement différent de celui du benzène. En effet, nous pouvons facilement appliquer à la pyridine la théorie donnée par Bryce-Smith et Longuet-Higgins tant aux résultats que nous avons obtenus qu'à ceux décrits jusqu'à présent.

Des expériences sont actuellement en cours pour savoir si le mécanisme des schémas XV, XVII, XVIII sont responsables des réactions de la pyridine ou s'il faut faire intervenir des azaprismanes.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

-=oo O oo=-

A-/ PYRIDINES UTILISEES

La pyridine utilisée est de la pyridine Prolabo séchée sur potasse et distillée avant d'être irradiée. La diméthyl-2,3 pyridine est un produit Ega Chemie. Les méthyl pyridines et diméthyl pyridines proviennent de chez Fluka. Toutes ont été redistillées ou purifiées avant d'être employées.

Le tableau XXI donne les points d'ébullition des pyridines utilisées.

PYRIDINES	t°C
Pyridine	110
Méthyl-2 pyridine	129
Méthyl-3 pyridine	143-4
Méthyl-4 pyridine	143
Diméthyl-2,3 pyridine	160
Diméthyl-2,4 pyridine	159
Diméthyl-2,5 pyridine	157
Diméthyl-2,6 pyridine	143
Diméthyl-3,4 pyridine	176-7
Diméthyl-3,5 pyridine	171

T A B L E A U X X I

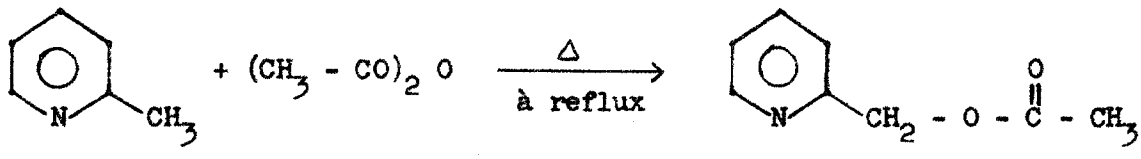
1°- Purification de la méthyl-2 pyridine.

On ajoute 100 g. de méthyl-2 pyridine à 300 cm^3 d'une solution à 50 % d'acide chlorhydrique. La solution obtenue est entrainée à la vapeur pour supprimer les hydrocarbures aromatiques restants. On recueille environ 500 cm^3 de distillat.

La solution acide est ensuite refroidie et rendue basique par addition de 100 g. de soude. On décante, la méthyl-2 pyridine restant en solution est extraite à l'éther (3 fois 50 cm^3) de la phase aqueuse. La méthyl-2 pyridine est séchée sur carbonate de potassium, l'éther est ensuite évaporé, la solution restante est distillée. On distille d'abord un azéotrope eau-méthyl pyridine (point d'ébullition 90 °C) qui est suivi par de la méthyl-2 pyridine pure qui distille à 129 °C sous 760 mm de mercure.

2°- Purification de la méthyl-3 pyridine.

La purification de la méthyl-3 pyridine est basée sur la plus grande réactivité des positions 2 et 4 du noyau pyridinique par rapport aux autres positions, avec les anhydrides d'acides.



même réaction avec la position 4.

Les traces d'hydrocarbures aromatiques sont éliminés par entrainement à la vapeur, dans les mêmes conditions que pour la méthyl-2-pyridine.

Ensuite, 100 g. de méthyl-3 pyridine sont chauffés à reflux durant 10 heures avec 25 g. d'anhydride acétique et 25 g. d'anhydride phtalique. On obtient un produit de réaction marron foncé. Ce produit de réaction est rendu basique par addition de 50 g. de soude en solution dans 150 cm^3 d'eau distillée. La méthyl-3 pyridine est entrainée à la vapeur; elle est séparée de la phase aqueuse de la même façon que la méthyl-2 pyridine. Elle est ensuite distillée (point d'ébullition 143 °C sous 760 mm de mercure).

3°- Purification de la méthyl-4 pyridine.

La purification de la méthyl-4 pyridine est basée sur la différence de stabilité du complexe entre le chlorure de zinc et les méthyl et diméthyl pyridines. Elle est la plus faible pour la diméthyl-2,6 pyridine.

Les hydrocarbures aromatiques sont éliminés par entrainement à la vapeur de la solution acide, comme dans le cas de la méthyl-2 pyridine.

On prend alors 250 cm^3 de méthyl-4 pyridine que l'on ajoute à un solution de 200 g. de chlorure de zinc dans 500 cm^3 d'eau distillée. La diméthyl-2,6 pyridine est éliminée par entrainement à la vapeur de la suspension de complexe. On recueille environ 1 l. de distillat.

La suspension de complexe est alors détruite par addition de 100 g. de soude en pastilles. La méthyl-4 pyridine est extraite à l'éther (3 fois 50 cm^3), elle est séparée de la méthyl-3 pyridine pouvant rester par cristallisation fractionnée (point de fusion de la méthyl-3 pyridine: - 18°C, de la méthyl-4 pyridine: + 4°C). La méthyl-4 pyridine est ensuite redistillée (point d'ébullition 143°C/760 mm Hg).

B-/ IRRADIATIONS EN PHASE VAPEUR

Le réacteur est amené à une pression de 0,1 mm de mercure. On augmente la pression jusqu'à 10 mmHg en faisant entrer dans le réacteur des vapeurs du produit à irradier. L'irradiation est laissée durant I/4 d'heure puis on piège les produits formés en tirant sous vide jusqu'à ce que la pression dans le réacteur soit de nouveau de 0,1 mm Hg. L'opération est répétée plusieurs fois, les produits irradiés étant recyclés de manière à augmenter les rendements en produits isomérisés.

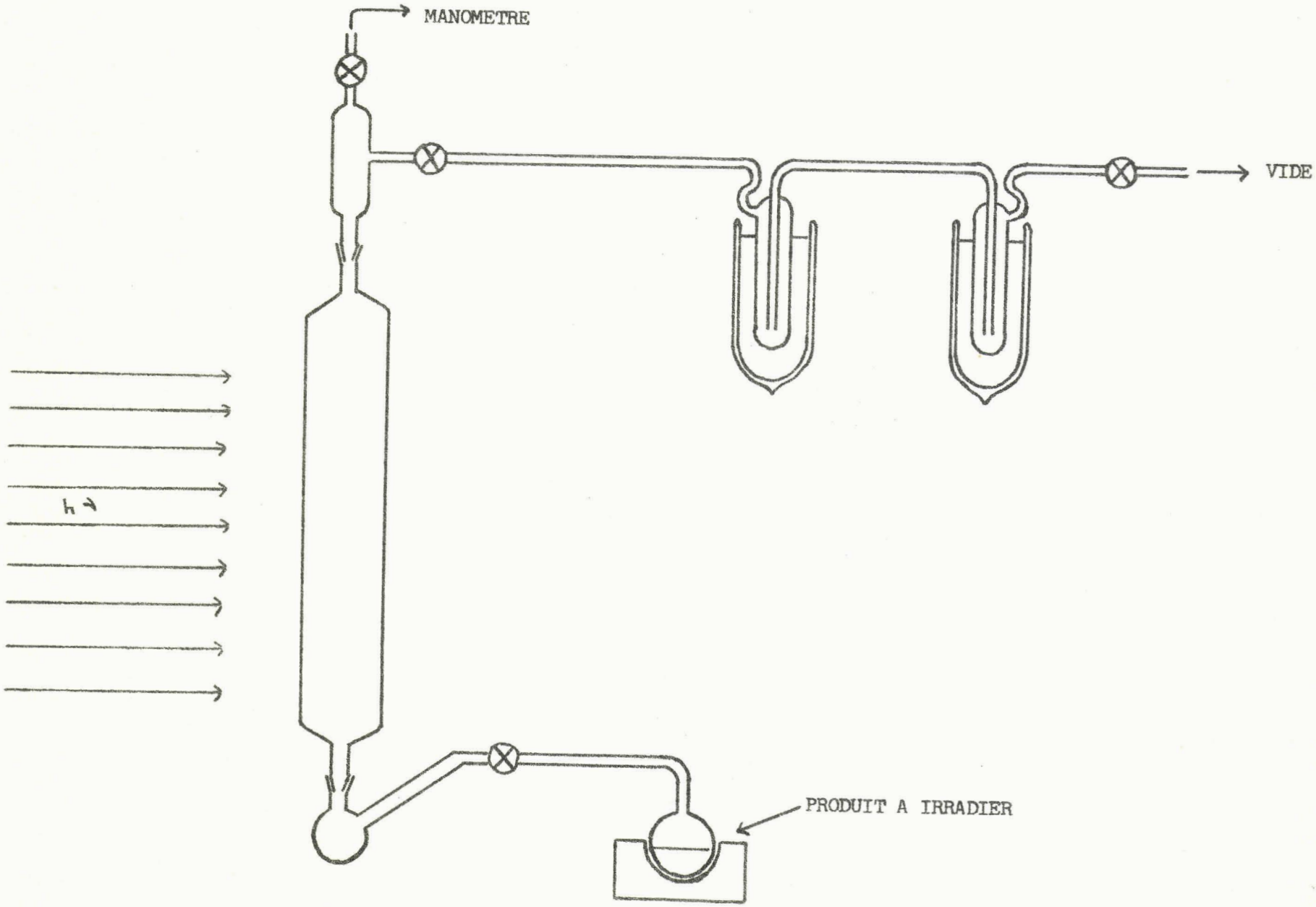
Nous avons également repris les manipulations de Pascual et Tuazon (9) mais en utilisant des méthyl pyridines purifiées.

0,5 cm^3 de méthyl pyridine sont introduits dans le réacteur, on piège le liquide dans l'azote liquide et le réacteur est amené à une pression de 0,1 mm Hg. Cette opération est répétée plusieurs fois, en ramenant entre deux le réacteur à la température ambiante.

L'irradiation est faite durant deux fois douze heures, les parois du réacteur devant être nettoyées à cause du dépot d'un film de polymères.

L'identification des produits a été effectuée par chromatographie en phase vapeur sur une colonne capillaire de Carbowax 20 M à 1 % de KOH. Les résultats sont donnés par le tableau VII.

Dans le cas des méthyl pyridines, une identification a été faite par R.M.N. du mélange après irradiation. Les spectres ont été effectués dans un mélange 50/50 de benzène et de tétrachlorure de carbone. Les résultats sont dans le tableau VIII.


MANOMETRE
VIDE
hν
PRODUIT A IRRADIER

C-/ IRRADIATIONS EN PHASE LIQUIDE

Des solutions à 1 % de pyridine dans le cyclohexane ou dans le tétrahydrofuranne ont été irradiées pendant 24 heures dans un réacteur Rayonnet équipé de lampes fortement monochromatiques à 2537 Å. Le réacteur en quartz contient 1,5 l. de solution. Un barbotage d'azote ou d'oxygène est assuré dans le réacteur. Lorsque l'irradiation est terminée, le solvant est distillé. Le résidu est filtré sur alumine neutre de manière à éliminer la plus grosse partie des polymères formés au cours de la réaction. Les produits de réaction sont ensuite isolés par chromatographie en phase vapeur sur un Autoprep A 700 équipé d'une colonne à 20 % de SE 52 sur chromosorb W de 3 m. de long pour les produits obtenus avec la pyridine; d'une colonne à 30 % de Carbowax20 M sur chromosorb W pour les produits obtenus avec les méthylpyridines.

1°- Irradiation de la pyridine dans le cyclohexane sous courant d'azote.

a) Formation de bicyclohexyle avec un rendement de 5 %

ce produit est décrit par la littérature (17). Il a été caractérisé par ses spectres I.R. et de R.M.N.

b) Formation de cyclohexyl-2 pyridine avec un rendement de 2,5 %

-I.R. : on retrouve les bandes caractéristiques du groupement pyridine et du groupement cyclohexyl

pyridine à 3000 cm^{-1} et 1590 cm^{-1}

cyclohexyl à 2930 cm^{-1} et 1450 cm^{-1}

- Analyse *

	C	H	N
% calculé (33)	81,93	9,38	8,69
% trouvé	81,57	9,28	8,80

* Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S.

c) Formation de cyclohexyl-4 pyridine avec un rendement de 2,5 %

- I.R. : les bandes observées sont les mêmes que pour la cyclohexyl-2 pyridine
- Analyse

	C	H	N
% calculé	81,93	9,38	8,69
% trouvé	81,41	9,38	8,80

d) Formation de dicyclohexyl-2,5 pyridine avec un rendement de 0,3 %

- La structure de ce produit a été déterminée uniquement par son spectre R.M.N. et comparaison avec les spectres R.M.N. des diméthyl pyridines, les quantités de produit obtenues étant trop faibles pour faire d'autres études.

2°- Irradiation de la pyridine dans le cyclohexane sous courant d'oxygène.

a) Formation de bicyclohexyle avec un rendement de 0,5 %

b) Formation de cyclohexanol avec un rendement de 5 %

- Ce produit a été identifié par chromatographie analytique sur colonne SE 52 et sur colonne Carbowax 20 M

c) Formation de cyclohexanone avec un rendement de 5 %

- Ce produit a été identifié par chromatographie analytique sur colonne SE 52 et sur colonne Carbowax 20 M

d) Formation de cyclohexyl-2 pyridine avec un rendement de 2 %

- Analyse

	C	H
% calculé	81,93	9,38
% trouvé	81,28	9,66

e) Formation de cyclohexyl-4 pyridine avec un rendement de 2 %

- Analyse

	C	H
% calculé	81,93	9,38
% trouvé	81,32	9,69

3°- Irradiation de la pyridine dans le tétrahydrofuranne sous courant d'oxygène

Formation de γ butyrolactone avec un rendement de 10 %

- I.R. : bandes importantes à 1770 cm^{-1}, 1380 cm^{-1}, 1170 cm^{-1} 1030 cm^{-1} et 990 cm^{-1}

4°- Irradiation de la méthyl-2 pyridine dans le cyclohexane sous courant d'azote.

a) Formation de bicyclohexyle avec un rendement de 5 %

b) Formation de méthyl cyclohexane avec un rendement de 0,25 %

- identifié par chromatographie analytique en phase vapeur sur colonne SE 52 et sur colonne Carbowax 20 M

c) Formation de méthyl-4 pyridine avec un rendement de 0,25 %

- identifié par chromatographie analytique

d) Formation de méthyl-2,cyclohexyl-6 pyridine avec un rendement de 2,5 %

- Analyse

	C	H	N
% calculé	82,23	9,78	7,99
% trouvé			

e) Formation de méthyl-2,cyclohexyl-4 pyridine avec un rendement de 2,5 %

- Analyse

	C	H	N
% calculé	82,23	9,78	7,99
% trouvé			

5°- Irradiation de la méthyl-4 pyridine dans le cyclohexane sous courant d'azote.

a) Formation de bicyclohexyle avec un rendement de 5 %

b) Formation de méthyl cyclohexane avec un rendement de 0,25 %

- identifié par chromatographie analytique

c) Formation de méthyl-2 pyridine avec un rendement de 0,25 %

- identifié par chromatographie analytique

d) Formation de méthyl-2,cyclohexyl-6 pyridine avec un rendement de 1,5 %

- Analyse

	C	H	N
% calculé	82,23	9,78	7,99
% trouvé	82,01	10,10	8,25

e) Formation de méthyl-2,cyclohexyl-4 pyridine avec un rendement de 1,5 %

- Analyse

	C	H	N
% calculé	82,23	9,78	7,99
% trouvé			

Les spectres R.M.N. de tous les produits isolés sont donnés dans le tableau X.

La position du groupement méthyle dans le cas des méthyl cyclohexyl pyridines a été déterminée par comparaison des déplacements chimiques du CH_3 dans les spectres de ces produits et dans les spectres des diméthyl pyridines.

D-/ MANIPULATIONS R.P.E.

La pyridine D5 (99 % de pureté) provient du C.E.A.. Le méthanol D4 (99 % de pureté) de Radio-Electro.

L'éthanol et le méthanol ont été distillés deux fois.

Les échantillons sont dégazés sous vide (10^{-5} mm Hg). L'irradiation est faite par une lampe Hg haute pression Philips SP 500 dont tout le rayonnement est utilisé.

Les manipulations sont faites à - I60 °C, ce qui permet d'obtenir directement les signaux de la pyridine sans superposition des signaux des radicaux du solvant.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil R.P.E. VARIAN 4502, 100 Kcs.

-=oo 0 oo=-

B I B L I O G R A P H I E

-=oo O oo=-

(1)..... J. JORTNER ; S.A. RICE ; R.M. HOCHSTRASSER
dans Advances in Photochemistry ; W.A. NOYES Jr ; G.S. HAMMOND
et J.N. PITTS Jr , volume 7, p.149. Interscience Publishers (1969)

(2)..... D. PHILLIPS ; J. LEMAIRE ; C. BURTON et W.A. NOYES Jr
dans Advances in Photochemistry ; W.A. NOYES Jr ; G.S. HAMMOND
et J.N. PITTS Jr , volume 5, p. 329. Interscience Publishers (1969)

(3)..... N.J. TURRO
Molecular Photochemistry ; W.A. BENJAMIN , 1965 , p. 65

(4)..... K.E. WILZBACH et L. KAPLAN
J. Amer. Chem. Soc. 87 , 4004 , 1965

(5)..... I.E. DEN BESTEN ; L. KAPLAN et K.E. WILZBACH
J. Amer. Chem. Soc. 90 , 5868 , 1968 et références citées

(6)..... K.K. INNES ; J.P. BYRNE et I.G. ROSS
J. Mol. Spectros. 22 , 125 , 1967

(7)..... R.J. HOOVER et M. KASHA
J. Amer. Chem. Soc. 91 , 6508 , 1969

(8)..... R.N. CUNDALL ; F.J. FLETCHER et D.G. MILUE
Trans. Faraday Soc. 60 , 1146 , 1964
... J. LEMAIRE ; J. Phys. Chem. 71 , 2653 , 1967

(9)..... O.S. PASCUAL et L.O. TUAZON
Philippines Nuclear Journal 1 , 51 , 1966
C. A. 115127 (1967)

(10)..... E.C. TAYLOR et R.O. KAN
J. Amer. Chem. Soc. 85 , 776 , 1963

(11)..... J. JOUSSOT-DUBIEN et J. HOUDARD-PEREYRE
Bull. Soc. Chim. Fr. 2619 , 1969

(12)..... R.M. KELLOG ; T.J. van BERGEN et H. WYNBERG
Tetrahedron Letters 59 , 5211 , 1969

(13)..... E.F. TRAVECEDO et V.I. STENBERG
Chem. Com. 1970 , p. 609

(14)..... K.E. WILZBACH et D.J. RAUSCH
J. Amer. Chem. Soc. 92 , 2178 , 1970

(15)..... D. BRYCE-SMITH et H.C. LONGUET-HIGGINS
Chem. Com. 1966 , p. 593

(16)..... A. BOVEY
N.M.R. data for Organic Chemistry , Interscience Publishers (1967)

(17)..... N.M.R. Spectral data n° 139
... I.R. Spectral data n° 1836
... Mass Spectral data n° 1508

(18)..... S. CAPLAIN ; A. LABLACHE-COMBIER et B. PLANCKAERT
travaux non publiés

(19)..... C.S. FOOTE
Accounts of Chemical Research 1 , 104 , 1968

(20)..... C. OUANNES et Th. WILSON
J. Amer. Chem. Soc. 90 , 6527 , 1968

(21)..... J. LEMAIRE
J. Phys. Chem. 71 , 612 , 1967

(22)..... avec les hydrocarbures J.C. W. CHIEN
J.Phys. Chem. 69 , 4317 , 1965
... avec l'éther N. KULEVSKI ; C.T. WANG et V.I. STENBERG
J. Org. Chem. 34 , 1345 , 1969

(23)a.... Preparative Organic Photochemistry
A. SCHONBERG ; G.O. SCHENCK et O.A. NEUMULLER
Springer-Verlag 1968 , p. 359

(23)b.... G.O. SCHENCK ; H.D. BECKER ; K.H. SCHULTE-ELTE et C.H. KRAUCH
Chem. Ber. 96 , 509 , 1963

(24)..... Molecular Photochemistry
N.J. TURRO ; W.A. BENJAMIN Inc 1965 , p. 142

(25)..... C. CHACHATY
J. Chim. Phys. 64 , 608 , 1967
... C. CHACHATY et A. FORCHIONI
C. R. Acad. Sc. Paris 264 , 1421 , 1967

(26)..... C.A. COULSON ; H.C. HIGGINS
Rev. Sci. 87 , 935 , 1967

(27)..... K.E. WILZBACH ; A.L. HARKNESS et L. KAPLAN
J. Amer. Chem. Soc. 90 , 1116 , 1968

(28)..... F. LAHMANI et N. IVANOFF
Tetrahedron Letters 1967 , p. 3913

(29)..... K.E. WILZBACH et L. KAPLAN
J. Amer. Chem. Soc. 87 , 4004 , 1965
... D.M. LEMAL et J.P. LOKENSGARD
Ibid 88 , 5935 , 1966
... D.M. LEMAL ; J.V. STAROS et V. AUSTEL
Ibid 91 , 3373 , 1969
... M.G. BARLOW ; R.N. HAZELDINE et R. HUBBARD
Chem. Com. 1969 , p. 202

(30)..... C.G. ALLISON ; R.D. CHAMBERS ; Yu A. CHEBURKOV
J.A.H. MAC BRIDE et W.K.R. MUSGRAVE
Chem. Com. 1969 , p. 1200

(31)..... J.P. CATTEAU ; A. CASTELLANO et A. LABLACHE-COMBIER
travaux non publiés

(32)..... Preparative Organic Photochemistry (23 a) p. 126

(33)..... Tables des Compositions Centésimales des Combinaisons
Organiques H. GYSEL