

N° d'ordre 350

50376  
1972  
141

50376  
1972  
141

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

# THESE

présentée à

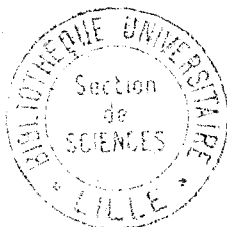
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le Titre de Docteur de Troisième Cycle

par

Bernard PLANCKAERT



REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION

DE DERIVES DIAZAAROMATIQUES

A SIX CHAINONS

Membres du Jury : M. A. LABLACHE COMBIER, Président

Mme M. EVRARD, Examineur

MM. H. SLIWA, Examineur

J. KOSSANYI, Membre Invité

Soutenue le 21 Décembre 1972

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

M. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et  
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,  
CHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE,  
LAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE,  
MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE,  
DUEILLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT de l'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine,  
Directeur de l'Institut de  
Biologie Maritime et Régionale de  
Wimereux

PROFESSEURS TITULAIRES

. BACCHUS Pierre	Astronomie
. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
. BECART Maurice	Physique
. BIAYS Pierre	Géographie
. ELOCH Vincent	Psychophysiologie
. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
. BOUGHON Pierre	Mathématiques
. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
. CELET Paul	Géologie
. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
. CORSIN Pierre	Paléobotanique
. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
. DEFRETIN René	Biologie Marine
. DELATRE Charles	Géologie Générale
. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
. FAURE Robert	Mécanique
. FOURET René	Physique
. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
. GERU Jean-Marie	Institut Agricole
. GLACET Charles	Chimie Organique
. GONTIER Gérard	Mécanique
. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
. LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
. LOMBARD Jacques	Sociologie

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. FOUTET Pierre	Informatique
Me SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEZOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. PIATRES Pierre	Géographie
M. LERARUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Sarge	Physique
Mle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DOURHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBELIN André	Géographie
M. GORLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANVILLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HERMAN Maurice	Physique
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
Me LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
Me MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MATZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARCY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
Me RHEVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SALMER Georges	Radio Electricité Electronique

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) (Suite)

M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Me ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Monsieur A. LABLACHE-COMBIER,

Le sujet du travail exposé dans cette thèse m'a été proposé par Monsieur A. LABLACHE-COMBIER, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE. Il en a suivi le développement avec le plus grand intérêt ; 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.

A Madame M. EVRARD, Chef du Département Chimie de l'I.U.T. de LILLE, qui m'a honoré de sa confiance en me nommant assistant dans son département et que je remercie d'avoir accepté de juger cette thèse.

A Monsieur J. KOSSANYI, Maître de Recherche au C.N.R.S.,

A Monsieur H. SLIWA, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE,

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 la mémoire de mon père.



A ma mère.

A ma famille.

A mes amis.

## TABLE DES MATIERES

—○○○○○○—

### CHAPITRE I :

PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES COMPOSES DIAZAAROMATIQUES A 6 CHAINONS

### CHAPITRE II :

REACTION DE PHOTOSUBSTITUTION DE LA PYRAZINE ET DE LA QUINOXALINE :

- Rappel de quelques propriétés des composés azaaromatiques à 6 chaînons
- Réaction en phase liquide.
- Résultats en R.P.E..

### CHAPITRE III :

REACTION DE PHOTOSUBSTITUTION DE LA PYRIDAZINE ET DE LA PHTALAZINE :

- En phase liquide.
- En R.P.E..

### CHAPITRE IV :

DISCUSSION DES RESULTATS ET CONCLUSION

### CHAPITRE V :

PARTIE EXPERIMENTALE

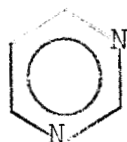
### BIBLIOGRAPHIE

# NOMENCLATURE

—○○○○○○—



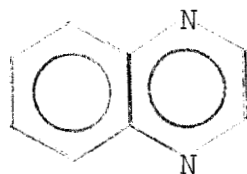
PYRAZINE



PYRIMIDINE



PYRIDAZINE



QUINOXALINE



PHTALAZINE



# CHAPITRE I

—ooo0ooo—

# PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES HETEROCYCLES AROMATIQUES A 6 CHAINONS

## DIAZOTES MONO ET BICYCLIQUES



Une molécule, amenée à un niveau électroniquement excité, peut se désactiver de plusieurs façons :

- par des transitions radiatives, résumées dans le diagramme de Jablonski.
- par des transitions non radiatives.

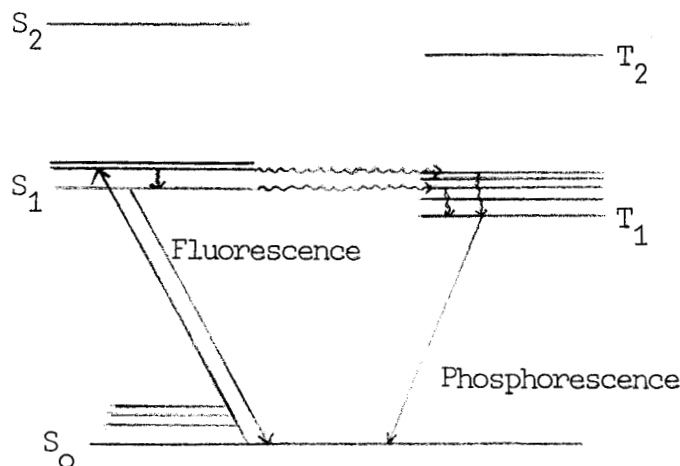


Diagramme de Jablonski

En général, la somme des rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence est inférieure à 1.

$$\phi_F + \phi_P < 1$$

rendement quantique

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

C'est à partir des spectres d'émission et d'absorption que sont déterminés, le plus souvent, les différents niveaux d'énergie d'une molécule photoexcitée.

Dans un premier chapitre nous allons résumer les données de la littérature relatives aux états excités des molécules sur lesquelles nous avons travaillé.

## I - PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES DIAZINES AROMATIQUES -

Le remplacement de deux carbones par deux azotes introduit dans les diazines aromatiques deux orbitales n (non liantes) dues aux doublets libres de l'azote.

### A) Diazines monocycliques :

Il existe de nombreuses études sur les spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence des diazines aromatiques ; la nature et l'énergie des états excités de ces molécules ont également été calculés.

Les plus anciennes études du spectre d'absorption des diazines à l'état gazeux ont été faites par Halverson et Hirt (1) en 1949 ; ils ont mis en évidence deux systèmes de bandes : l'un diffus, l'autre structuré. Le premier système, correspondant à la bande d'absorption du benzène à 260 nm, a été attribué à une transition  $\pi\pi^*$ , tandis que le second système, à plus grande longueur d'onde (300-320 nm), a été attribué à une transition  $n\pi^*$ .

Le caractère  $\pi\pi^*$  et  $n\pi^*$  de ces bandes d'absorption a été confirmé par l'étude du spectre dans différents solvants. On observe en particulier un déplacement de la bande  $n\pi^*$  vers les courtes longueurs d'onde et une diminution de la structure vibrationnelle quand on passe du cyclohexane à l'alcool et à l'eau (2),(3). Ce déplacement vers le bleu est dû, selon Kasha (4), à la formation de liaisons hydrogènes, du type N---H-O, qui stabilisent les doublets libres de l'azote.

Une analyse détaillée de la structure vibrationnelle de la bande  $n\pi^*$  de la pyrazine en phase gazeuse (5) a permis de séparer deux types de bandes : les unes très fines, la bande 0,0 étant facilement discernable et apparaissant à  $30875\text{ cm}^{-1}$  (88,3 Kcal/mole), et d'autres plus larges et d'intensités plus faibles situées à une longueur d'onde plus basse. Ito en concluait que deux transitions  $n\pi^*$  entraient en jeu. Toutefois, Innés (6) a montré en 1963 qu'il n'y avait en fait dans cette région qu'une seule transition électronique.

L'analyse vibrationnelle de la bande  $n\pi^*$  de la pyrimidine a également été faite par Innés (6). La bande  $\pi\pi^*$  a été beaucoup moins étudiée que la bande  $n\pi^*$  (7).

La luminescence de ces composés a été étudiée par de nombreux auteurs, particulièrement par Cohen et Goodman (8) et par Innés et alii (9). Les calculs effectués sur les transitions  $\pi\pi^*$  sont, en général, en accord avec l'expérience, il n'en est pas de même pour les transitions  $n\pi^*$ .

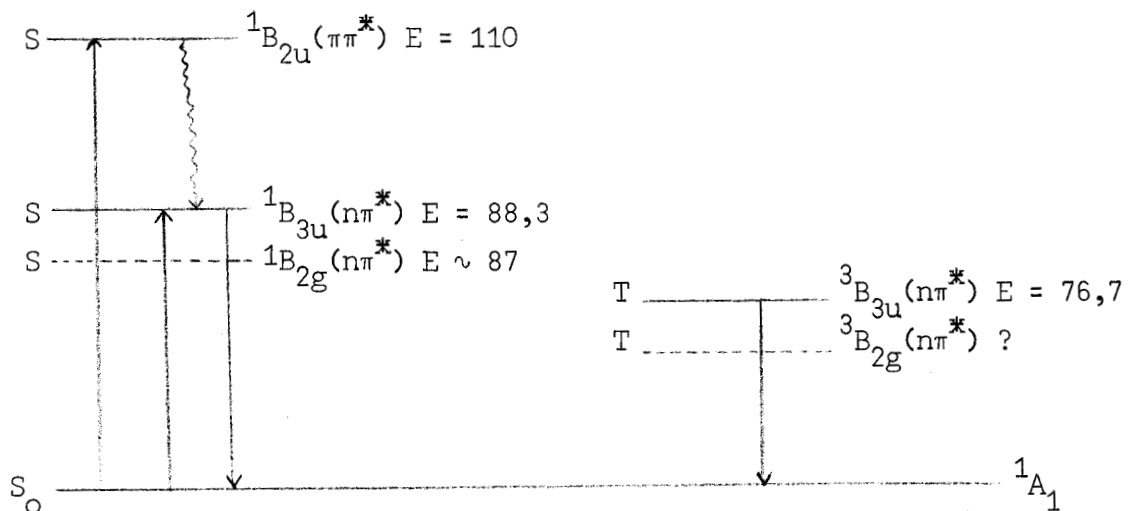
Récemment, Li et Lim (10) ont montré que la fluorescence des diazines, de même que le passage intersystème, se fait à partir de l'état  $S_2$  qui est  $n\pi^*$ .

Les différents niveaux d'énergie des diazines peuvent être schématisés par les diagrammes énergétiques suivants ; Innés et alii (9) ont publiés une mise au point à ce propos.

Dans ces diagrammes :

- les traits interrompus représentent des états dont l'identification est incertaine
- les énergies sont en Kcal/mole
- seul l'état singulet  $\pi\pi^*$  de plus basse énergie est représenté : les autres états ayant des énergies supérieures à 140 Kcal/mole (ce qui correspond à une longueur d'onde d'absorption  $< 200$  nm) ne peuvent être atteints que par irradiation U.V. sous vide.

Pyrazine



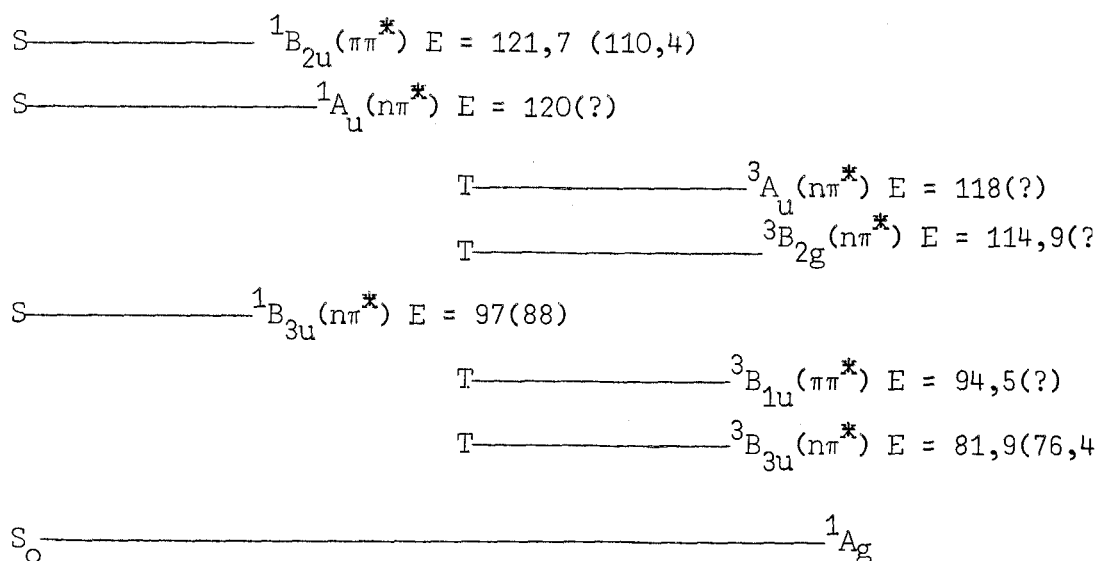
Le singulet  $1B_{2g}$  n'a été vu qu'en absorption.

L'existence du triplet  $3B_{2g}$  a été envisagée par Chowdhury et Mc Clure (12) pour expliquer une raie du spectre d'absorption de cristaux purs de pyrazine à 4°K.

Cohen et Goodman signalent un triplet  $\pi\pi^*$  d'énergie  $28\ 238\text{ cm}^{-1}$  (80,9 Kcal/mole) entre un triplet à  $26\ 545\text{ cm}^{-1}$  (76,9 Kcal/mole) et un singulet à  $30\ 175\text{ cm}^{-1}$  (86,2 Kcal/mole) (8). Ce triplet n'a pas été déterminé expérimentalement, mais par calcul.

D'après El Sayed (17) la vitesse de passage intersystème est  $10^3$  fois plus rapide pour le processus  $S(n\pi^*) \rightsquigarrow T(\pi\pi^*)$  que pour  $S(n\pi^*) \rightsquigarrow T(n\pi^*)$ . La vitesse de passage intersystème  $S \rightsquigarrow T$  de la pyrazine est élevée (tableau I). Ceci serait en accord avec l'existence d'un état triplet  $\pi\pi^*$  d'énergie comprise entre 76,7 Kcal/mole et 88,3 Kcal/mole.

Hackmeyer et Whitten ont calculé l'énergie des états excités de la pyrazine et ont comparé les valeurs obtenues avec les données expérimentales (13). On peut résumer leurs résultats dans le diagramme suivant :



Les énergies sont en Kcal/mole ; les valeurs d'énergie entre parenthèses sont des valeurs expérimentales, les autres étant les valeurs calculées.

Les calculs ont été faits pour des états excités de niveau supérieur à ceux représentés.

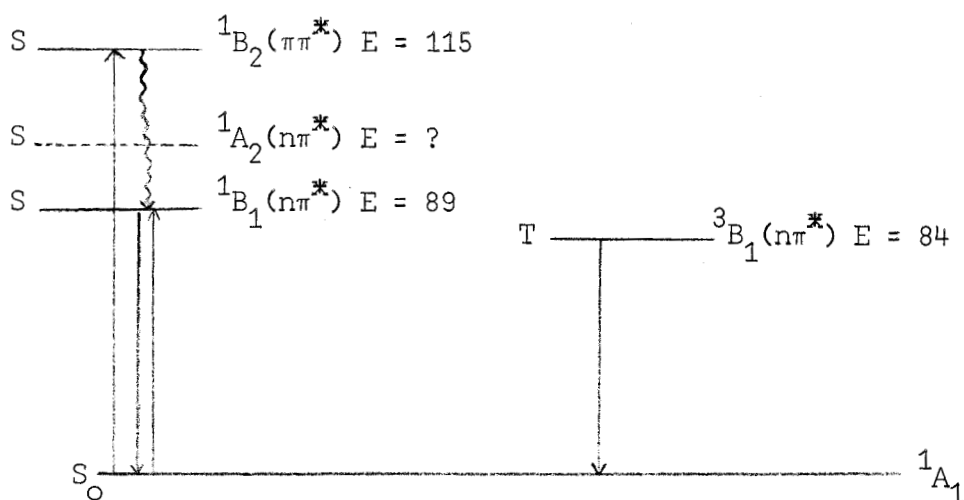
On remarque qu'il existe de notables différences entre le diagramme théorique et le diagramme de Innés et alii : les états de symétrie  $B_{2g}$  ne sont plus dans le diagramme théorique les niveaux de plus basse énergie ; on retrouve le niveau  $3B_{2g}$  à 114,9 Kcal/mole, le niveau  $1B_{2g}$  ayant alors une énergie de 130 Kcal/mole. On retrouve d'autre part un niveau singulet  $1A_u$  entre les niveaux  $1B_{2u}$  et  $1B_{3u}$ .



D'après ces calculs, ce serait le niveau singulet de plus basse énergie qui fluorescerait. Ceci est en désaccord avec les travaux de Li et Lim (10).

Il n'est pas possible actuellement de dire quel est le véritable diagramme d'énergie de la pyrazine. Remarquons néanmoins que les divers auteurs admettent tous que  $S_1$  et  $T_1$  sont  $n\pi^*$ . S'ils ne sont pas d'accord sur les niveaux d'énergie des états fluorescents et phosphorescents, tous pensent qu'ils sont  $n\pi^*$ .

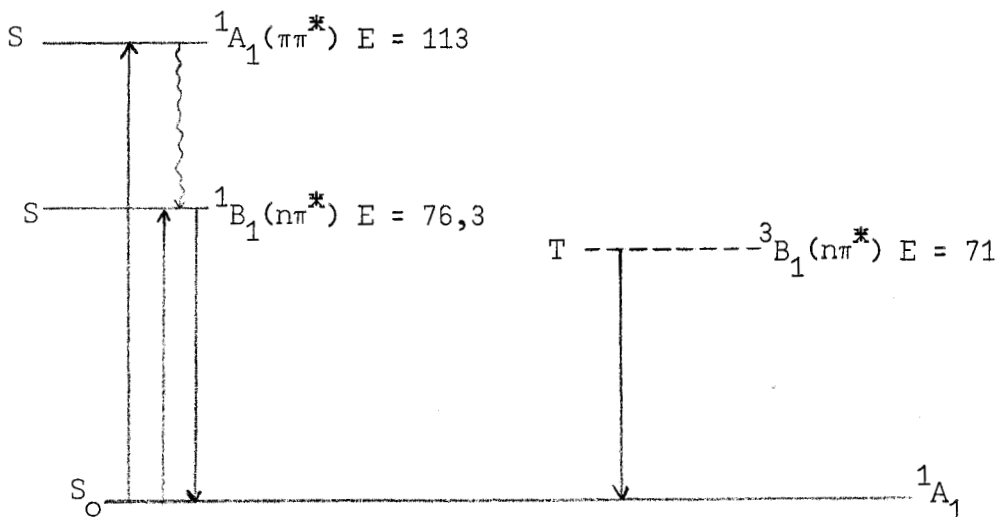
Inné résume les données spectroscopiques de la pyrimidine par le diagramme suivant (9) :



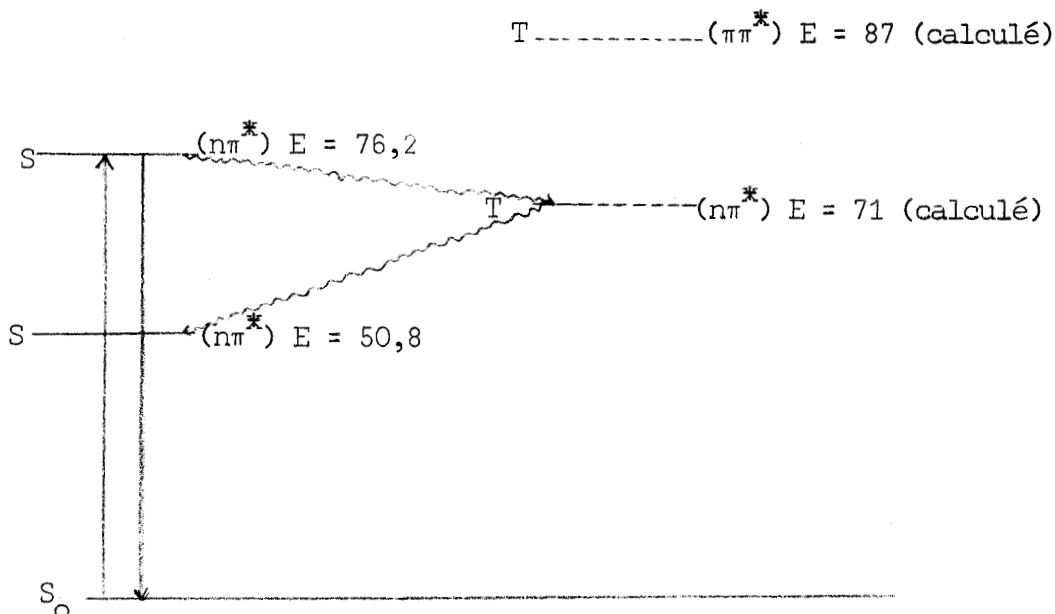
La différence d'énergie entre l'état  $1B_1$  et l'état  $1A_2$  est de  $840 \text{ cm}^{-1}$  (2,4 Kcal/mole) (9)(11). D'après les travaux de Li et Lim (10), ce singulet devrait avoir une énergie inférieure à l'état  $1B_1$ .

D'après Cohen et Goodman, il y a un état triplet d'énergie  $30\,658 \text{ cm}^{-1}$  (87,6 Kcal/mole) ; cette valeur a été déterminée par calcul. Ceci, comme dans le cas précédent, est en accord avec les travaux de El Sayed (17).

Inné résume les données spectroscopiques de la pyridazine dans le diagramme suivant (9)

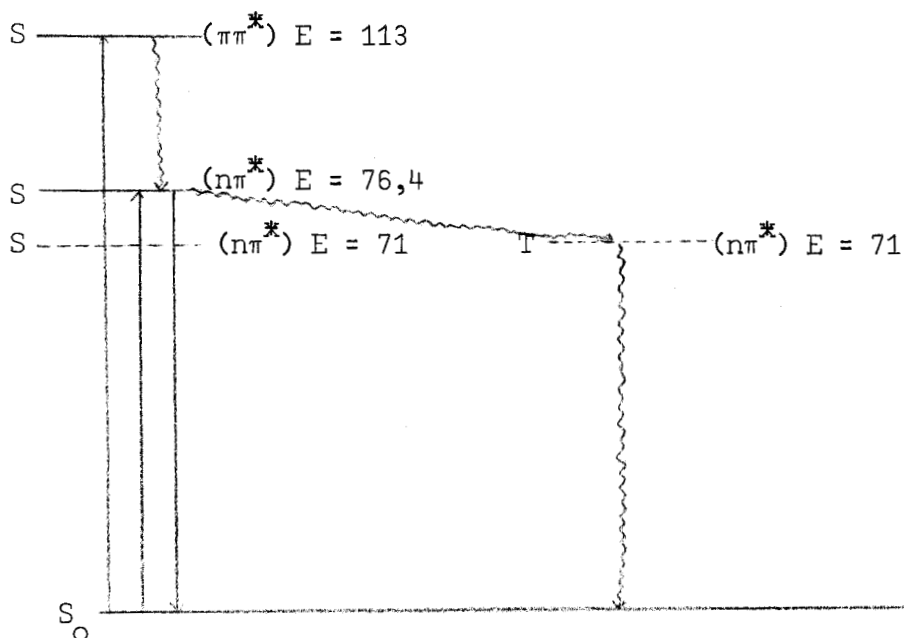


Dans le cas de la pyridazine, Cohen et Goodman donnent un diagramme d'énergie présentant quelques différences. Les niveaux d'énergie des singulets découlent de l'expérience, ceux des triplets ont été évalués par calcul.



Le singulet d'énergie 50,8 Kcal/mole ne se retrouve pas sur le diagramme d'Innés.

Li et Lim n'ont pas observé, non plus, d'absorption à plus de  $2000\text{ cm}^{-1}$  en-dessous de l'état singulet fluorescent de la pyridazine (10). Ces auteurs pensent qu'il existe un état singulet  $n\pi^*$  d'énergie inférieure à l'état fluorescent. La différence d'énergie entre ces deux états est d'environ  $1700\text{ cm}^{-1}$  (4,9 Kcal/mole). Le diagramme d'énergie serait donc le suivant pour ces auteurs :



Comme dans les autres diazines, les différents auteurs s'accordent pour dire que  $S_1$  et  $T_1$  sont  $n\pi^*$  dans la pyridazine et que l'état fluorescent est  $n\pi^*$ .

Il faut noter que cette molécule ne phosphoresce pas.

Cohen et Goodman ont mesuré les rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence, et les temps de vie des états responsables des luminescences (8).

Les résultats sont condensés dans le tableau I :

TABLEAU I

	Pyrazine	Pyrimidine	Pyridazine
$\phi_F$ (298°K)	$4 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$
$\phi_F$ (77°K)	$6 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$
Temps de fluorescence en sec. (basé sur $\phi_F$ à 77°K)	$2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-7}$
$\phi_P$ (77°K)	0,3	0,14	0(a)
Temps de phosphorescence en sec.	$2 \times 10^{-2}$	$\sim 2 \times 10^{-2}$ (b)	$\sim 2 \times 10^{-2}$ (b)
Temps de passage intersystème: $S_2 \rightsquigarrow T$ en sec.	$3 \times 10^{-10}$	$8 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-9}$ (c)
Temps de conversion interne $S_2 \rightsquigarrow S_1$ ou $S_0$ en sec.	$1,5 \times 10^{-10}$	$10^{-9}$	$2,5 \times 10^{-10}$ (c)
Temps de passage intersystème: $T_1 \rightsquigarrow S_0$	0	0	$1,4 \times 10^{-7}$

(a) si  $\phi_P < 10^{-5}$  il n'est pas détecté.

(b) ces valeurs sont seulement estimées, car on peut s'attendre à ce qu'elles soient peu différentes de celles de la pyrazine (14).

(c) les calculs étant faits par des considérations cinétiques, le rendement quantique de fluorescence ( $\phi_F$ ) est pris égal à  $6 \times 10^{-4}$ , cette valeur étant basée sur une comparaison avec la variation de  $\phi_F$  en fonction de la température dans le cas de la pyrazine et de la pyrimidine.

La pyridazine présente des différences avec les autres diazines :

- elle ne phosphoresce pas
- son rendement quantique de fluorescence,  $\phi_F$ , est multiplié par 100 quand on passe de 298°K à 77°K. Le  $\phi_F$  des autres diazines varie peu en fonction de la température (cf. tableau I)
- la bande de fluorescence ne peut être résolue.

Cohen et Goodman expliquent la grande vitesse de désactivation de l'état triplet par transition non radiative, et la non phosphorescence de la pyridazine par l'existence, en plus du chemin habituel de désactivation  $T_1 \rightsquigarrow S_0$ , d'un passage  $T(n\pi^*) \rightsquigarrow S(n\pi^*) \rightsquigarrow S_0$ . Ceci n'est possible que s'il existe un état singulet d'énergie inférieure à l'état triplet  $n\pi^*$ . Il faut rappeler qu'il existe une ambiguïté à propos de la localisation de l'état singulet  $n\pi^*$  de plus basse énergie de la pyridazine.

On peut conclure, des travaux cités, que le cas des diazines monocycliques n'est pas simple et qu'il existe encore des incertitudes à propos de certains états excités. Cependant, il est un fait sur lequel tous les auteurs s'accordent : les états excités de plus basse énergie sont des états  $n\pi^*$  dans les diazines monocycliques.

#### B) Diazines polycycliques :

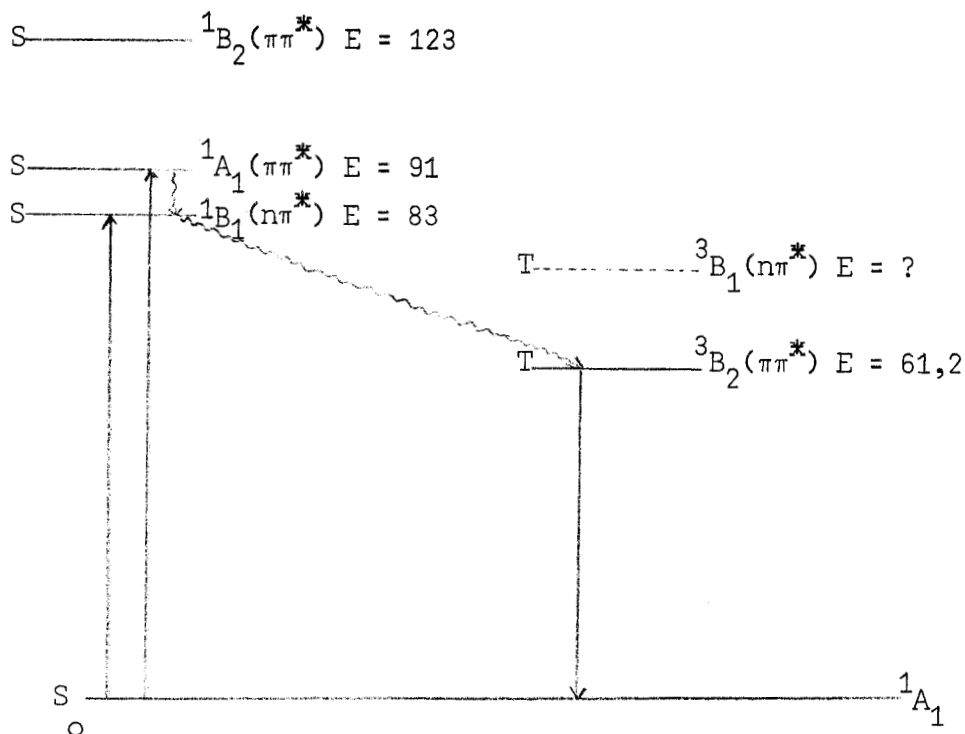
##### 1° - Quinoxaline :

Les spectres d'absorption et de phosphorescence de la quinoxaline ont été étudiés ; il faut noter que cette molécule ne fluoresce pas.

Le spectre d'absorption de la quinoxaline présente une bande  $n\pi^*$  dans la région  $26000 \text{ cm}^{-1}$  -  $30000 \text{ cm}^{-1}$  (74 Kcal/mole - 86 Kcal/mole) et deux fortes bandes d'absorption, correspondant aux bandes 0-0 des états  $\pi\pi^*$ , à  $32000 \text{ cm}^{-1}$  (91,5 Kcal/mole) et  $43000 \text{ cm}^{-1}$  (123 Kcal/mole) (15).

L'étude du spectre de phosphorescence de la quinoxaline a montré que le triplet de plus basse énergie est un état  $\pi\pi^*$  (15). Les états triplets de plus hautes énergies ne sont pas connus ; mais il semble qu'il y a un état triplet  $n\pi^*$  d'énergie inférieure à l'état singulet  $S_1$ .

Le diagramme d'énergie de la quinoxaline est :



Cette molécule ne fluoresce pas car le passage intersystème  $S \rightarrow T$  se fait en un temps de l'ordre de  $10^{-12}$  sec. (16).

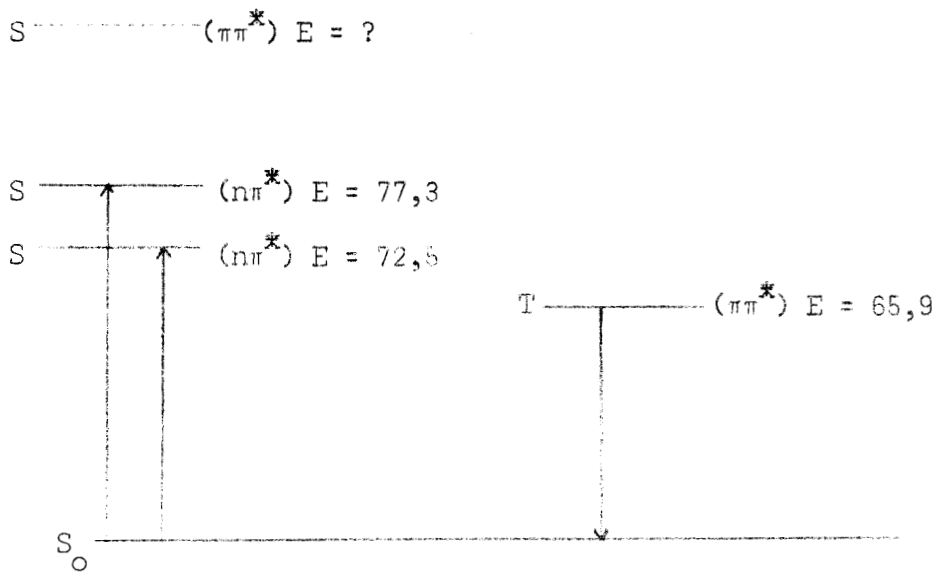
Le temps de vie de l'état triplet est de l'ordre de 0,25 sec.

2° - Phtalazine :

Hochstrasser et Marzacco ont étudié le spectre d'absorption de la phtalazine (18). Ils observent deux absorptions à  $25\,359\text{ cm}^{-1}$  (72,5 Kcal/mole) et à  $27\,016\text{ cm}^{-1}$  (77,3 Kcal/mole) ; ces deux transitions sont des transitions  $n\pi^*$ .

Lim et Stanislaus ont étudié le spectre de phosphorescence de la phtalazine (19). La bande 0-0 du spectre de phosphorescence se trouve à  $23\,025\text{ cm}^{-1}$  (65,9 Kcal/mole) ; cet état triplet est  $\pi\pi^*$ . Cependant, le spectre de phosphorescence de la phtalazine montre une forte perturbation de l'état triplet de plus basse énergie  $\pi\pi^*$  par des états triplets de plus hautes énergies. Le temps de vie de l'état triplet est plus long dans les solvants polaires (0,54 sec. dans un alcool) que dans les solvants non polaires (0,35 sec. dans un mélange d'éther éthylique et d'isopentane) ; de même le rendement quantique de phosphorescence est plus grand dans un solvant polaire ( $\phi_p = 0,08$ ) que dans un solvant non polaire ( $\phi_p = 0,04$ ).

Le diagramme d'énergie de la phtalazine est le suivant :

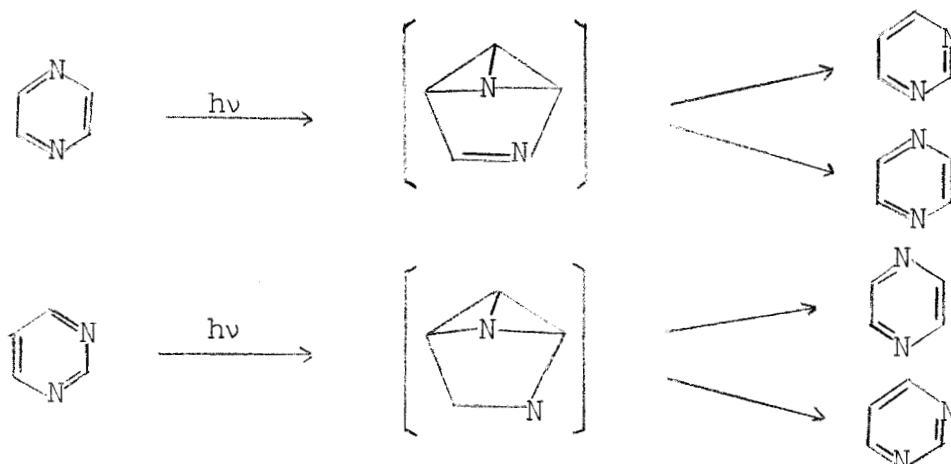


Comme dans le cas de la quinoléine  $\{S_1(n\pi^*), T_1(\pi\pi^*)\}$  et de l'isoquinoléine  $\{S_1$  et  $T_1(\pi\pi^*)\}$ , la quinoxaline et la phtalazine présentent un triplet de plus basse énergie de type  $\pi\pi^*$ . Le singulet de plus basse énergie est du type  $n\pi^*$ , tant dans le cas de la quinoxaline que dans celui de la phtalazine.

## II - RAPPEL DE QUELQUES PROPRIETES PHOTOCHEMIQUES DES DIAZINES -

Dans le cas des diazines monocycliques, une seule isomérisation a été décrite : Lahmani a montré que la pyrazine s'isomérisise en pyrimidine en phase gaz (20) et que celle-ci s'isomérisise également en pyrazine.

Les produits intermédiaires de réaction sont les mêmes dans les deux cas, il s'agit du diazabenzvalène. Celui-ci n'a pas été isolé.



Aucune réaction d'isomérisation de la quinoxaline n'a été mise en évidence (21).

## CHAPITRE II

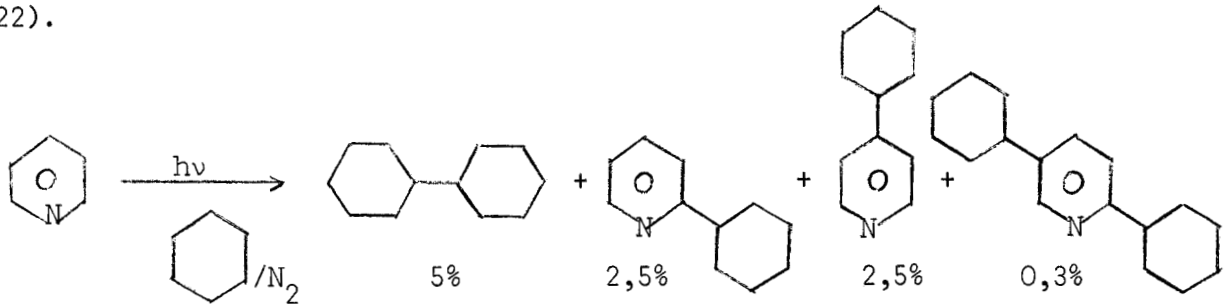
—ooo0ooo—

PHOTOSUBSTITUTION DE LA PYRAZINE ET DE LA QUINOXALINE

—○○○○○○—

I - RAPPEL DES REACTIONS DES MONOAZINES AROMATIQUES A SIX CHAINONS -

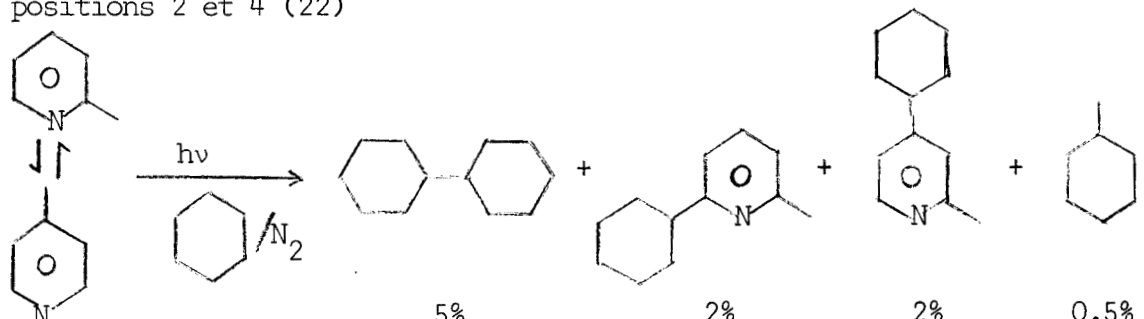
La pyridine et ses dérivés méthylés sont photosubstitués en phase liquide (22).



Il a été montré, par R.P.E., que les réactions de photosubstitution de la pyridine sont radicalaires (23), le radical étant le suivant :



La pyridine s'isomérise également ; la Méthyl 2 Pyridine et la Méthyl 4 Pyridine donnent les mêmes produits de réaction : il y a interconversion entre les positions 2 et 4 (22)



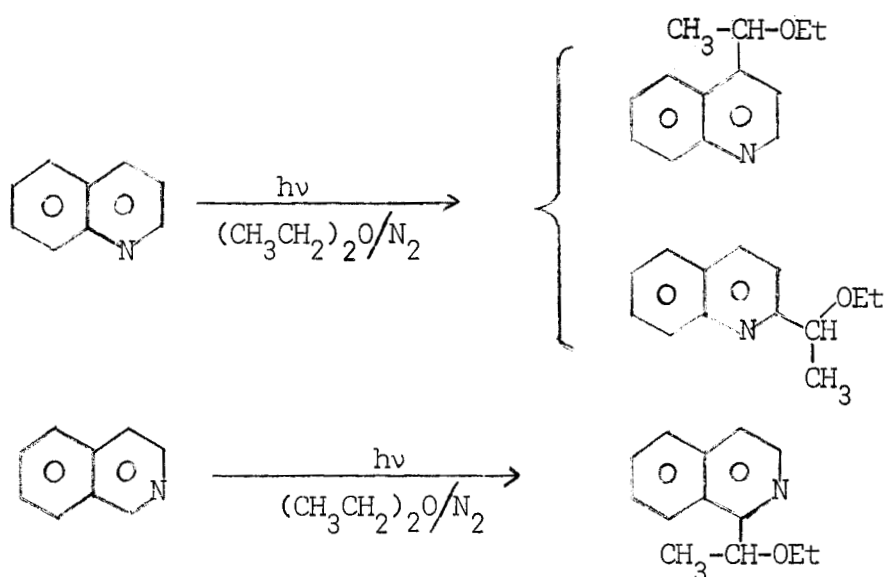


Nous ne pouvons pas dire pour l'instant s'il existe un lien entre les réactions de photosubstitution et les réactions de photoisomérisation.

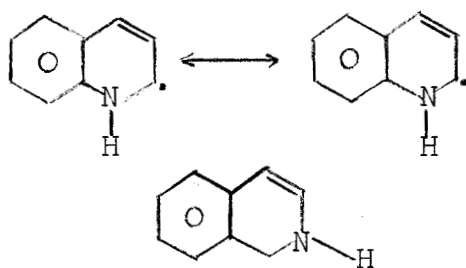
Aucune photoisomérisation de la quinoléine et de l'isoquinoléine n'a été mise en évidence (24).

La quinoléine et l'isoquinoléine irradiées dans des solvants neutres sont photosubstituées (25) :

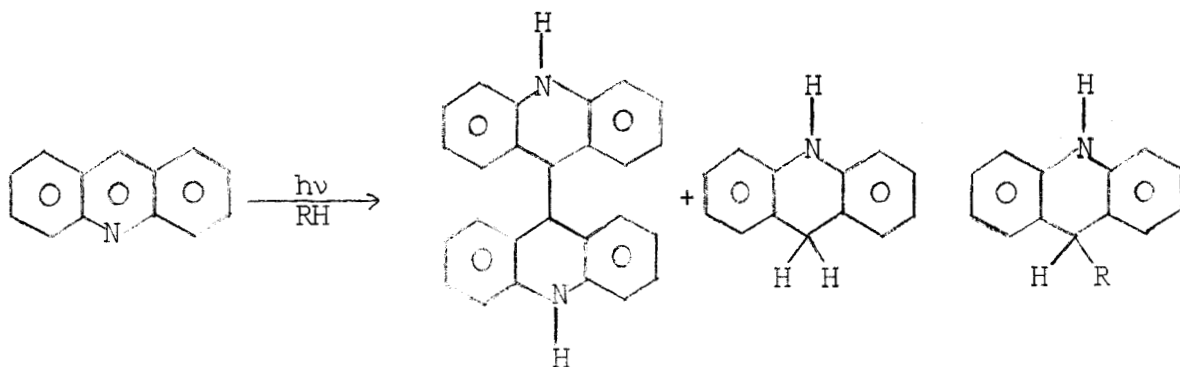
- la quinoléine se substitue en position 2 et 4
- l'isoquinoléine se substitue en position 1



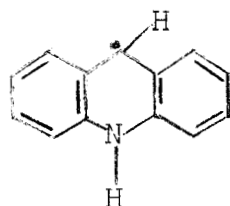
Il a été montré, par R.P.E., que dans ce cas les radicaux précurseurs des produits de réaction sont les radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle (26)



Dans un solvant neutre, l'acridine est photoréduite. On obtient le diacridane, l'acridane, ainsi que l'acridane substitué en 9 par le solvant.



Zanker et Schmid ont, les premiers, proposé que le diacridane se fasse à partir du radical suivant (27) :



De nombreuses études ultérieures ont confirmé ce fait (28).

Nous avons entrepris l'étude des diazines afin de comparer leur comportement à celui des monoazines.

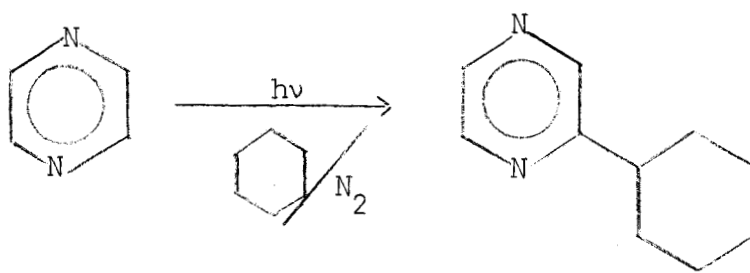
## II - PHOTOSUBSTITUTION DE LA PYRAZINE -

Des solutions à 0,1% de pyrazine sont irradiées, dans de la vaisselle en quartz, pendant 12 heures à l'aide d'un Rayonet type R.S. équipé de lampes monochromatiques à 253,7 nm. Selon le cas, on fait barboter dans la solution de l'azote ou de l'oxygène. Après irradiation, le solvant est éliminé sous pression réduite.

### A) Réaction de photosubstitution par le cyclohexane en présence d'azote :

Il se forme environ 8% de produit de réaction isolable (par rapport à la pyrazine de départ) qui est séparé des goudrons par chromatographie sur alumine neutre ; la purification finale se faisant par chromatographie en phase gaz.

Le produit ainsi isolé est la cyclohexyl 2 pyrazine



La cyclohexyl 2 pyrazine a été identifiée par son spectre R.M.N. (cf tableau II) et son spectre de masse.

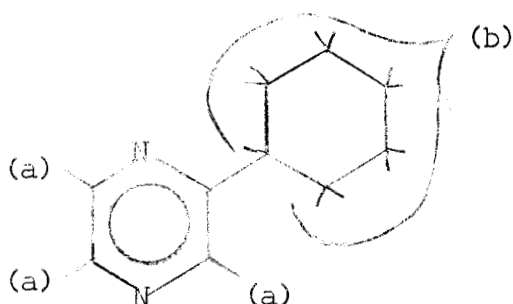


TABLEAU II

Proton	$\delta$ en ppm	Multiplicité	Intensité
(a)	6,73	singulet	3
(b)	1,86	Massif non résolu	11

B) Réaction en présence d'oxygène :

Lors de l'irradiation de la pyrazine dans le cyclohexane en présence d'oxygène, il ne se forme pas de produits d'oxydation de la pyrazine, mais seulement des produits d'oxydation du solvant : cyclohexanone et cyclohexanol ; aucune variation du rendement en produit de photosubstitution n'est observée ; par contre on observe une très forte diminution de la polymérisation.

Cyclohexanol et cyclohexanone ont été caractérisés par leurs spectres (R.M.N., masse et I.R.) par comparaison avec des échantillons commerciaux, après séparation par chromatographie en phase vapeur.

C) Mécanisme de la photooxydation du solvant :

Afin de connaître le rôle joué par la pyrazine dans l'oxydation du cyclohexane, nous avons fait les expériences décrites dans le tableau III.

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

1° - Réaction de  $O_2$ , sensibilisé par la pyrazine, sur le cyclohexane :

- Quand le cyclohexane est irradié à l'aide d'une lampe au tungstène avec ou sans éosine, sensibilisateur bien connu de  $O_2$  ( $^1\Delta_g$ ) (29), la quantité de cyclohexane oxydé est sensiblement la même.

- La très courte durée de vie de  $O_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ ) (29) n'est pas en faveur de l'oxydation du solvant par l'oxygène excité dans cet état.

- Les autres états excités de l'oxygène étant d'énergie supérieure à 100 Kcal/mole, il est très improbable que ceux-ci interviennent.

2° - Formation d'un complexe de transfert de charge entre le solvant et l'oxygène (30) :

- A 253,7 nm, la pyrazine absorbe certainement la plus grande partie de la radiation ; il faut d'autre part que la pression d'oxygène soit supérieure à 1 atmosphère pour que le complexe de transfert de charge se forme en quantité appréciable (30).

- L'irradiation à 253,7 nm du solvant pur sous courant d'oxygène donnant 125 fois moins de produits d'oxydation, par comparaison avec les manipulations relatives aux solutions de pyrazine ; si la formation du complexe de transfert de charge a lieu, elle ne contribue que pour une part négligeable à l'obtention de produits d'oxydation.

Nous pensons que la réaction d'oxydation du solvant est due, comme dans le cas de la pyridine (31), à la réaction de  $R'$  et de  $O_2$  ; le radical  $R'$  étant formé par arrachement d'un H du solvant par la pyrazine excitée ou (et) par réaromatization du dérivé dihydro intermédiaire.

L'irradiation de la benzophénone en solution dans le cyclohexane, sous courant d'oxygène, donne de la cyclohexanone et du cyclohexanol avec un rendement 50 fois plus élevé que le cyclohexane pur irradié à 350 nm et 2,5 fois plus faible que la pyrazine irradiée à 253,7 nm. Ce qui en fait est un puissant abstracteur d'hydrogène.

RENDEMENT PAR RAPPORT AU CYCLOHEXANE DE DEPART EN %

TABLEAU III

	Cyclohexanol	Cyclohexanone	Bicyclohexyl	Cyclohexyl 2: pyrazine	Cyclohexyl 2: quinoxaline
Pyrazine 1°/∞ cyclohexane N <sub>2</sub> ; 253,7 nm			0,07	0,008 + polymères	
Pyrazine 1°/∞ cyclohexane O <sub>2</sub> ; 253,7 nm	1,5	1	0,002	0,008	
Quinoxaline 1% cyclohexane N <sub>2</sub> ; λ>300 nm			0,0005		0,07
Quinoxaline 1% cyclohexane O <sub>2</sub> ; λ> 300 nm	0,02	0,02	ε		0,02
Cyclohexane* O <sub>2</sub> ; 253,7 nm	0,01	0,01			
Cyclohexane* benzophénone O <sub>2</sub> ; λ>300 nm	0,5	0,5			
Cyclohexane* O <sub>2</sub> ; λ>300 nm	ε	0,01			
Cyclohexane* éosine O <sub>2</sub> W <sup>2</sup> lampe 200 W		0,04			
Cyclohexane* O <sub>2</sub> W <sup>2</sup> lampe 200 W:	0,02	0,02			

\* Ces mesures ont été faites en collaboration avec S. Caplain dans le cas des travaux sur la pyridine (31).

Il est bien connu que la benzophénone photoexcitée réagit avec un solvant RH en donnant des radicaux Ph- $\dot{\text{C}}\text{HOH-Ph}$  et R' (32) avec un rendement quantique voisin de 1 (il peut atteindre 2 quand RH est l'isopropanol).

La pyrazine est donc dans ce cas un abstracteur d'hydrogène 2,5 fois plus efficace que la benzophénone, alors que la pyridine est 6 fois moins efficace que la benzophénone.

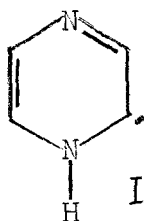
La pyrazine est un catalyseur d'oxydation.

D) Résultats obtenus en R.P.E. :

Une étude de la pyrazine en solution 1,5 M dans le méthanol et le méthanol deutérié a été faite au laboratoire (33) (34).

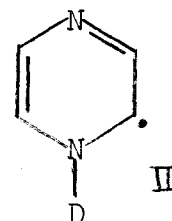
Les spectres ont été pris à  $-160^{\circ}\text{C}$ , les échantillons étant irradiés dans la cavité de l'appareil avec une lampe S.P. 500.

Les radicaux suivant ont été mis en évidence dans ces conditions



quand le solvant est :

- l'éther
- le méthanol
- l'éthanol



quand le solvant est :

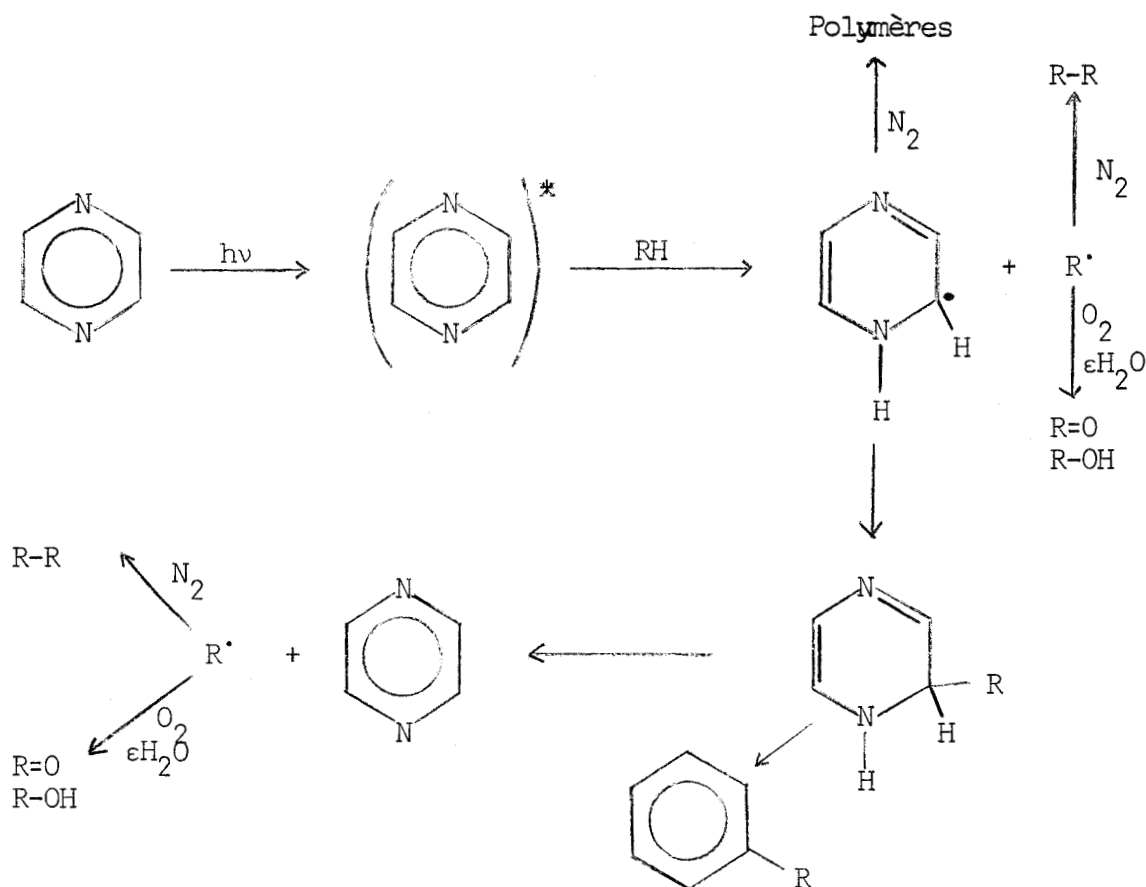


Ces radicaux sont identiques à ceux obtenus par Chachaty par irradiation  $\gamma$  (35). Ils se forment par processus monophotonique (33) (34).

E) Mécanisme de la réaction :

Compte tenu des faits précédemment exposés, nous pensons que la photosubstitution de la pyrazine par le cyclohexane se fait par un mécanisme radicalaire (tableau IV).

TABLEAU IV



Le fait que la formation de polymères est presque entièrement inhibée par  $O_2$ , ne nous permet pas de dire quel est l'état excité de la pyrazine responsable de l'arrachement d'un hydrogène au solvant.  $S_1$  et  $T_1$  sont  $n\pi^*$ , ces 2 états sont donc susceptibles de réagir. Ce point sera discuté par la suite.

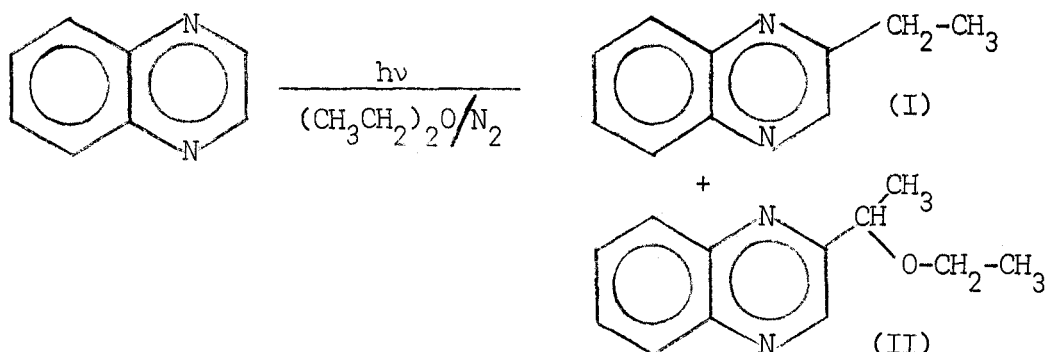
### III - PHOTOSUBSTITUTION DE LA QUINOXALINE -

Des solutions à 1% de quinoxaline dans l'éther éthylique ou dans le cyclohexane sont irradiées pendant 12 heures à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression dans de la verrerie en pyrex ; selon le cas, on fait barboter dans la solution de l'azote ou de l'oxygène. Après irradiation, le solvant est éliminé sous pression réduite.

#### A) Photosubstitution par l'éther éthylique :

La quinoxaline a été irradiée dans l'éther en absence de benzophénone. L'oxygène est déplacé de la solution de barbotage d'azote.

On obtient 2 produits : l'éthyl 2 quinoxaline (I) et l'(éthoxy 1 éthyl) 2 quinoxaline (II) avec des rendements respectifs de 2% et 21%.



Le produit (II) a été caractérisé par son analyse pondérale et son spectre R.M.N. (tableau V).

Le produit (I) a été caractérisé par son spectre de masse. Le pic de base de masse M-1, correspondant à la perte d'un hydrogène, est caractéristique des dérivés azaaromatiques substitués en 2 par un groupement éthyle. On retrouve ce phénomène pour l'éthyl 2 pyridine (36) et l'éthyl 2 méthyl 4 quinoléine (25).

B) Photosubstitution par le cyclohexane :

La quinoxaline a été irradiée dans le cyclohexane en absence de benzophénone. Selon le cas, de l'azote ou de l'oxygène barbote dans la solution.

1° - Réaction en présence d'azote :

En irradiant la quinoxaline dans le cyclohexane en présence d'azote, on obtient du bicyclohexyle et de la cyclohexyl 2 quinoxaline avec des rendements respectifs de 0,05% et 7% par rapport à la quinoxaline de départ.

Le bicyclohexyle a été identifié par son temps de rétention en chromatographie par comparaison avec un échantillon isolé dans le cas des réactions de photosubstitution de la pyrazine.

La cyclohexyl 2 quinoxaline a été identifiée par son analyse pondérale et son spectre R.M.N. (tableau VI).



## 2° - Réaction en présence d'oxygène :

En irradiant la quinoxaline dans le cyclohexane en présence d'oxygène, on obtient pas de produit d'oxydation de la quinoxaline, mais seulement des produits d'oxydation du solvant : cyclohexanol et cyclohexanone.

On observe une diminution importante du rendement en produit de photo-substitution (tableau III).

Le cyclohexanol et la cyclohexanone ont été caractérisés par comparaison de leur temps de rétention avec ceux d'échantillons commerciaux.

La quantité de radicaux cyclohexyles formés lors de l'irradiation de la benzophénone en solution dans le cyclohexane, sous courant d'oxygène, est 50 fois plus élevée que celle obtenue lors de l'irradiation de cyclohexane pur dans les mêmes conditions et 16,5 fois plus élevée que celle obtenue par irradiation de la quinoxaline dans ce solvant.

## 3° - Mécanisme de la photooxydation du solvant :

Les résultats obtenus nous font penser que, comme dans le cas de la pyridine (31) et de la pyrazine, il est peu probable que l'oxydation du solvant se fasse par :

- réaction de  $O_2$  ( $^1\Delta_g$ ), sensibilisée par la quinoxaline sur le cyclohexane
- ni par réaction d'autres états excités de  $O_2$
- ni par formation d'un complexe de transfert de charge entre le solvant et l'oxygène,

et ce, pour des raisons identiques à celles précédemment exposées.

Nous pensons que la réaction d'oxydation du solvant est due, comme dans le cas de la pyridine (31) et de la pyrazine, à la réaction de  $R'$  et  $O_2$  ; le radical  $R'$  étant formé par réaromatisation du dérivé dihydro intermédiaire, plutôt que par action de  $R'$  initialement formé avec  $O_2$ .

Sous courant d'azote, la quinoxaline conduit à la formation d'une quantité de bicyclohexyle 70 fois plus faible que la pyrazine. Un phénomène identique avait déjà été mis en évidence dans le cas de la quinoléine : lors de la photoréaction de cette molécule avec le cyclohexane (25), il se forme 10 fois moins de bicyclohexyle que lors de la photoréaction de la pyridine avec ce solvant (23). Nous pensons que ceci traduit le fait que, dans le cas de la quinoléine et de la quinoxaline, la proportion de recombinaisons de radicaux s'effectuant dans la cage de solvant est supérieure à celle de leurs homologues inférieurs. A l'appui de cette interprétation est le fait que, dans le cas de la quinoléine,

la présence d'oxygène inhibe 10 fois plus la formation de cyclohexyl 4 quinoléine que celle de cyclohexyl 2 quinoléine.

Il est également possible que la proportion de dérivés dihydro qui se réaromatisent en donnant la molécule de départ non substituée -un tel phénomène a été mis en évidence dans le cas de la pyridine (23)-, soit nettement supérieure pour la pyridine et la pyrazine à ce qu'elle est pour la quinoléine et la quinoxaline.

Du fait de l'obtention d'une grande quantité de polymères lors de l'irradiation de la pyrazine, il n'est pas possible de faire de bilan dans ce cas.

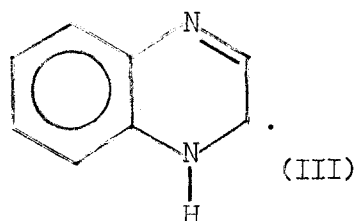
Dans le cas de la quinoxaline, la quantité de radicaux cyclohexyles formés est constante sous azote et sous oxygène ; la diminution de produit de photosubstitution est légèrement inférieure à celle observée pour la formation de cyclohexyl-2 et -4 quinoléine (25).

Il faut noter que la quinoxaline irradiée produit moins de polymères en présence d'oxygène qu'en présence d'azote, mais la polymérisation est dans ce cas moins inhibée par  $O_2$  que dans celui de la pyrazine.

### C) Résultats R.P.E.\* :

Des solutions 0,4M de quinoxaline dans le méthanol, l'éthanol et l'éther ont été irradiées à  $-196^{\circ}C$  et  $-160^{\circ}C$  dans la cavité d'un spectromètre R.P.E.. Dans les trois cas, au bout d'un temps inférieur à 1 minute, on obtient un signal très intense.

Ce signal correspond au radical III (34) :



L'attribution a été faite, comme dans le cas de la pyridine (23), de la quinoléine, de l'isoquinoléine (26), de la pyrazine et de la pyrimidine (33), par la méthode des seconds moments.

\* Cette étude a été faite par G. Allan, A. Castellano et J.P. Catteau que nous remercions pour l'interprétation des spectres.

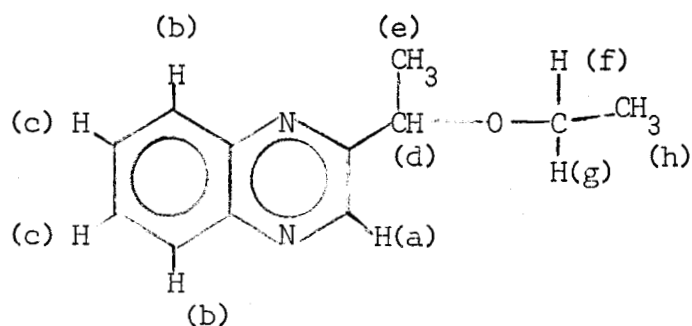


TABLEAU V

Proton	$\delta$ P.P.M.	Multiplicité	Intensité	$J_{\text{Hz}}$
a	9,02	singulet	1	
b	8,5	multiplet non résolu	2	
c	7,68	multiplet non résolu	2	
d	4,68	quadruplet	1	7
e	1,58	doublet	3	7
f	3,50	quadruplet	2	7
g	3,46	quadruplet		
h	1,23	triplet	3	7

Les protons (f) et (g) ne sont pas équivalents à cause de la présence d'un carbone assymétrique, le carbone portant le proton (d) ; mais cette différence est trop faible pour introduire une structure fine supplémentaire dans le triplet (h).



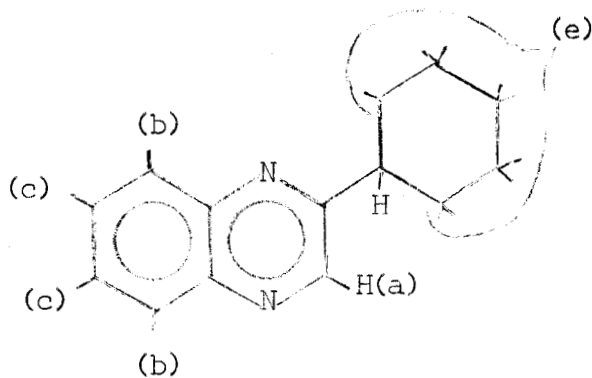


TABLEAU VI

Proton	$\delta$	P.P.M.	Multiplicité	Intensité
a	8,61		singulet	1
b	8,01		multiplet non résolu	2
c	7,50		multiplet non résolu	2
d	2,92		massif non résolu	1
e	1,68		massif non résolu	10

Ce spectre est en accord avec le spectre R.M.N. de la quinoxaline (37).



Les calculs de densité de spin ont été faits sur ce radical (34) :

Position	1	2	3	4	5	6	7	8
	(N)			(N)				
Densité de spin	0,2393	0,1569	0,1143	0,2804	0,0984	0,0421	0,0373	0,0847

Ce radical est formé par un processus monophotonique (34).

D) Discussion des résultats :

1° - Schmid et alii (38) ont obtenu essentiellement des goudrons en irradiant la quinoxaline dans le T.H.F. en absence de benzophénone. Dans l'éther, en présence de benzophénone, ces auteurs ont obtenu, en plus de l'(éthoxy 1 éthyl) 2 quinoxaline (II), du di(éthoxy 1 éthyl) 2,3 tétrahydro 1,2,3,4 quinoxaline (IV) dans un rapport 14/1. Il est très probable, d'après les travaux de Padwa (39) que (IV) se forme par sensibilisation chimique à partir de l'(éthoxy 1 éthyl)2 dihydro 1,2 quinoxaline (V), produit primaire de la réaction. Il est tout à fait normal que (IV) ne se forme pas en absence de benzophénone. Le schéma 1 rend compte de la réaction effectuée par Schmid et alii : (V) n'est pas stable dans les conditions de l'expérience. Nous ne l'avons pas non plus isolé par réaction non photosensibilisée. (V), tout comme les dérivés dihydro obtenus par irradiation de la pyridine (31) et de la quinoléine dans le cyclohexane (25), de la quinoléine et de l'isoquinoléine dans l'éther (25), doit s'aromatiser spontanément dans les conditions de l'expérience.

L'aromatisation de dérivés dihydro de composés azaaromatiques a été discutée par Noyori et alii (40). Ce n'est que dans le cas de la photoréaction de la quinoléine avec l'alcool éthylique en milieu neutre que la dihydroquinoléine, initialement formée, se dismute en donnant un composé tétrahydro et un composé aromatique (41). Dans le cas de la pyridine (42 a,b), de la quinoléine et de l'isoquinoléine (42 b), les dérivés dihydro, produits primaires des réactions photochimiques de ces composés avec des solvants hydrogénés, n'ont été isolés que lorsque le dérivé azaaromatique est substitué par un groupement électro attracteur.

L'éthyl 2 quinoxaline (I) résulte vraisemblablement de la photodécomposition de l'(éthoxy 1 éthyl) 2 quinoxaline (II), tout comme l'éthyl 2 méthyl 4 quinoléine résulte de celle de l'(éthoxy 1 éthyl) 2 méthyl 4 quinoléine (25). Stermitz et alii ont en effet montré que la pyridine (43), la quinoléine (44) et la pyrazine (45) substituée en position 2, l'isoquinoléine (44) substituée en po-

sition 1 et la phénanthridine (46) subissent des réactions de photodégradation analogues aux réactions de Norrish type II des cétones. C'est un état  $n\pi^*$  du dérivé azaaromatique qui doit être responsable de ces réactions.

### 2° - Mécanisme réactionnel :

Les densités de spin du radical (III), produit primaire de la réaction de la quinoxaline photoexcitée avec un solvant hydrogéné, rendent compte de la sélectivité de la photosubstitution par l'éther et le cyclohexane. C'est en effet en position 2 que la densité de spin du radical (III) est maximale.

Les calculs de densité de spin qui rendent compte des résultats expérimentaux de Schmidt (38) permettent de penser que par "sensibilisation chimique", on obtient les mêmes radicaux que par irradiation directe. Ils confirment le schéma 1.

Compte tenu des faits suivants :

- La quinoxaline réagit avec l'éther et le cyclohexane, même en absence de cétone.

- Cette réaction se fait par l'intermédiaire du radical (III).

- Ce radical est formé par un processus monophotonique,

on peut conclure que le mécanisme par lequel la quinoxaline est substituée, par des solvants hydrogénés, est celui du schéma 2.

### 3° - Etat responsable de la photosubstitution de la quinoxaline :

Le fait que la quinoxaline réagisse en présence de benzophénone ne prouve pas que la réaction se fasse par état triplet.

En effet :

- Van der Donckt et Porter (47) ont montré, dans le cas de l'acridine, que l'obtention des radicaux du dérivé azaaromatique lors de l'irradiation de ce composé dans des solvants donneurs de protons en présence de benzophénone est due à une "sensibilisation chimique" (48) et non à un transfert d'énergie triplet-triplet : c'est la benzophénone qui est photoréduite. Il se forme le radical  $\phi_2\dot{C}OH$ . Ce radical transfère ensuite à l'acridine l'hydrogène arraché au solvant.

- La benzophénone et la quinoxaline ont des bandes d'absorption très voisines et absorbent toutes deux la lumière.

Les réactions effectuées en présence d'oxygène ne permettent pas d'exclure un état triplet à cause de la faible inhibition de la réaction de photosubstitution et de la polymérisation plus importante en présence d'azote qu'en présence d'oxygène.

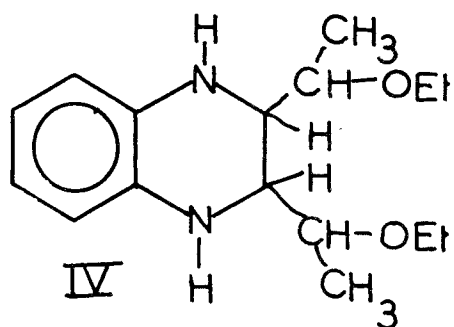
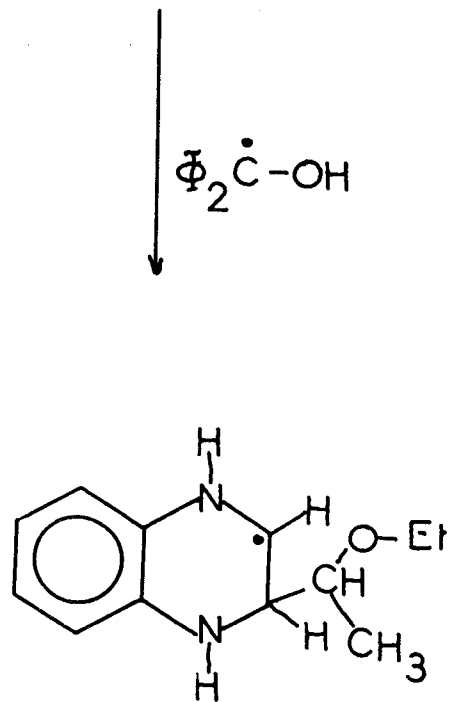
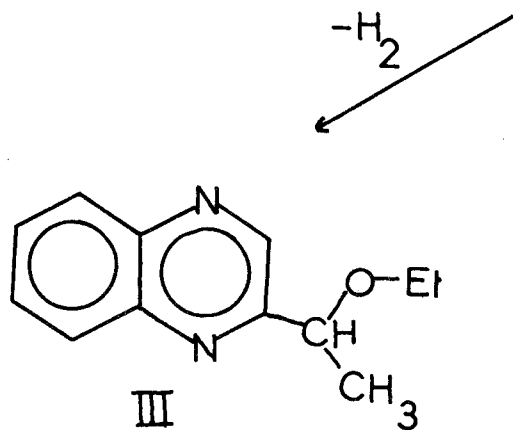
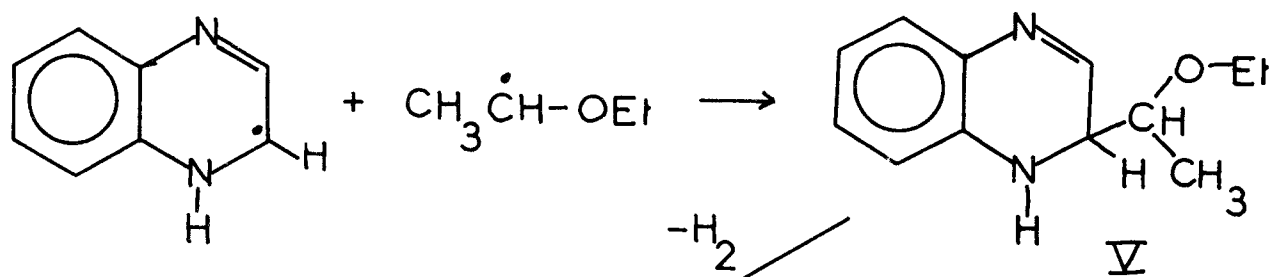
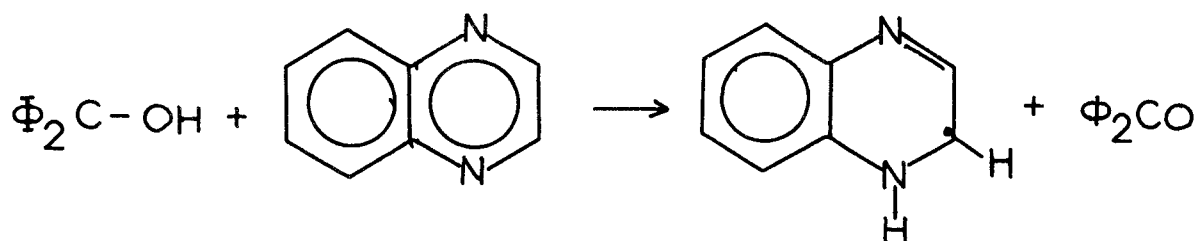
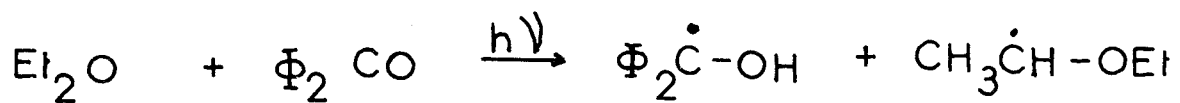


Schéma 1



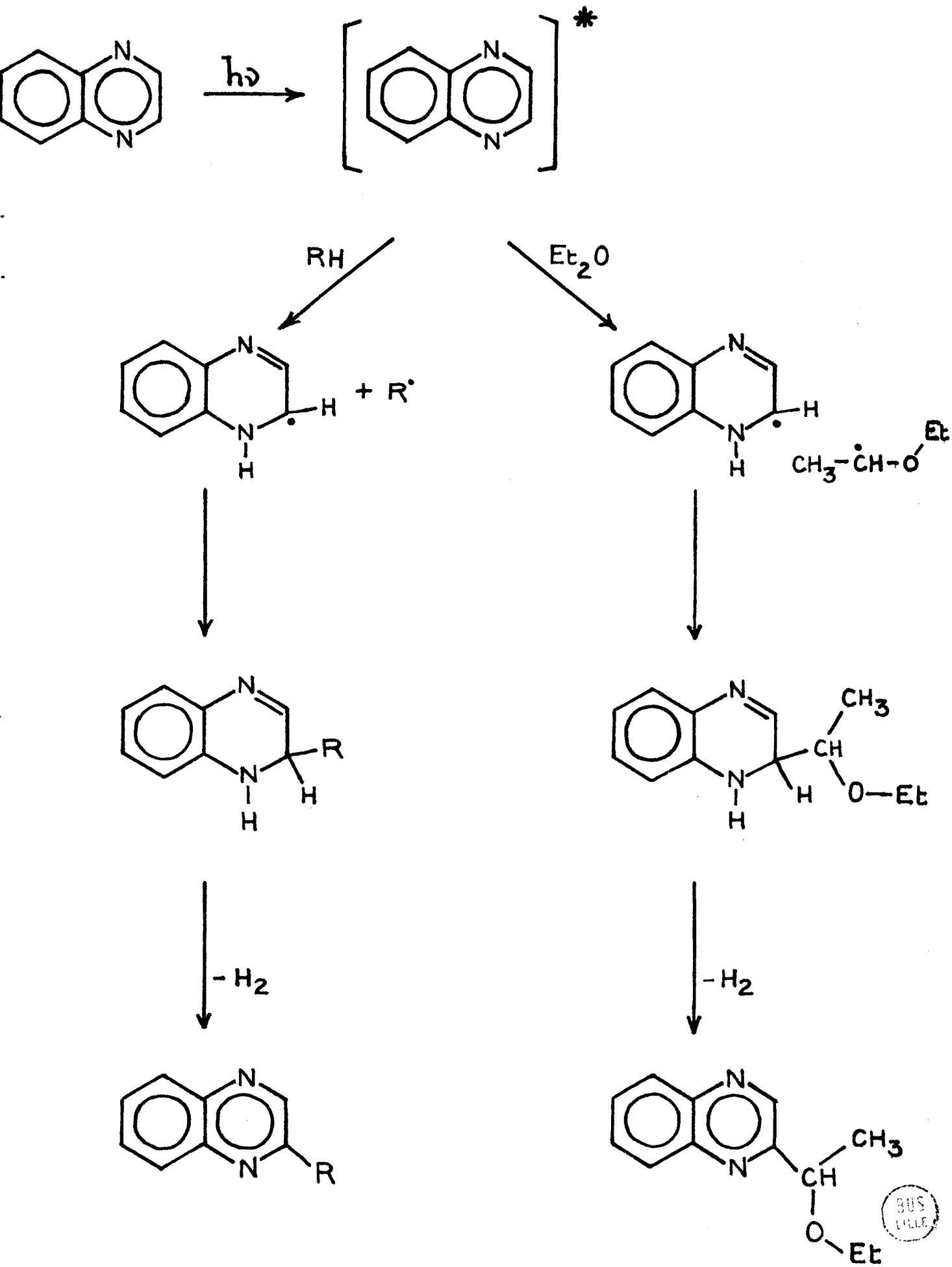
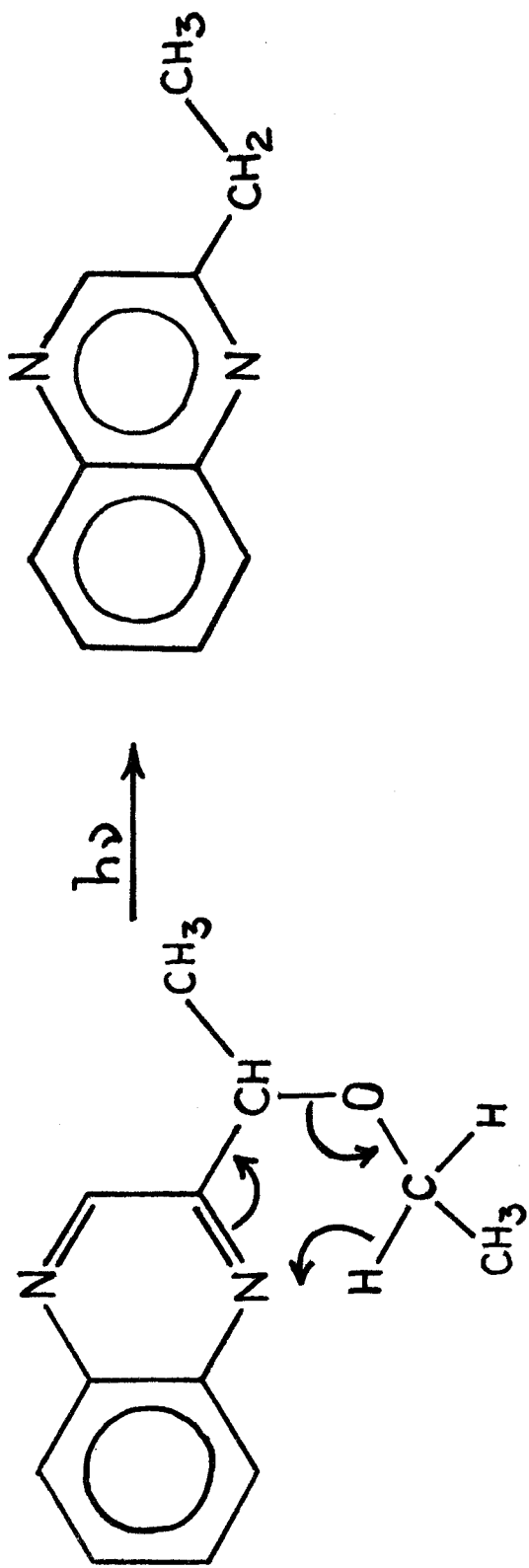


Schéma 2







Norrish Type II

Les réactions d'abstraction d'hydrogène ayant très probablement lieu à partir d'un état  $n\pi^*$  -ce point sera développé par la suite- l'état réactif de la quinoxaline est vraisemblablement l'état singulet : il est  $n\pi^*$  alors que  $T_1$  est  $\pi\pi^*$ .

--=ooo0ooo=-

# CHAPITRE III

—○○○○○○—

PHOTOSUBSTITUTION DE LA PYRIDAZINE ET DE LA PHTALAZINE

—0000000—

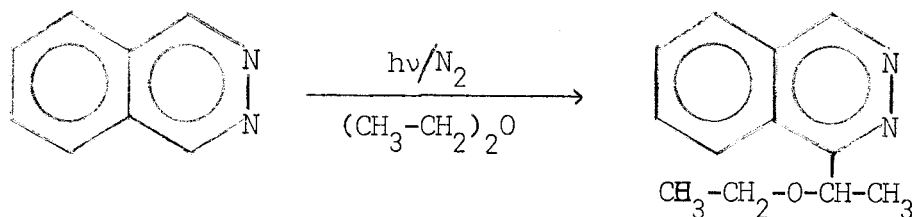
I - REACTION DE LA PHTALAZINE -

A) Réaction de photosubstitution :

Des solutions à 0,2% de phtalazine dans l'éther sont irradiées, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression dans de la verrerie en pyrex, en présence d'acétophénone. L'oxygène est déplacé de la solution par barbotage d'azote. Après irradiation, le solvant est éliminé par évaporation sous pression réduite.

Il se forme environ 10% de produit de réaction isolable. Celui-ci est séparé des goudrons par chromatographie sur silice, la purification finale se faisant par chromatographie en phase gaz.

Le produit ainsi isolé est l'(éthoxy 1 éthyl) 1 phtalazine :



L'(éthoxy 1 éthyl) 1 phtalazine a été identifié par son spectre R.M.N. et son spectre I.R..

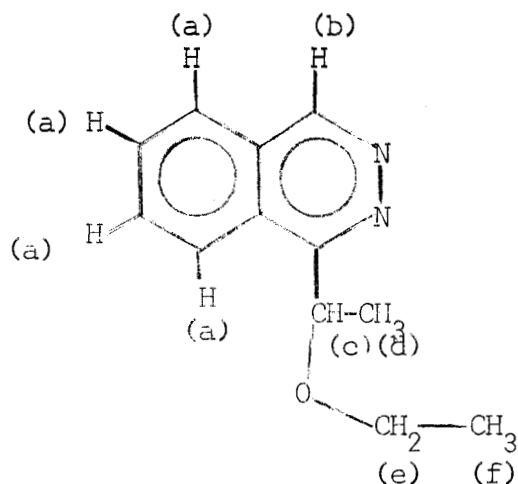


TABLEAU VII

Proton	$\delta$ p.p.m.	Multiplicité	Intensité	$J_{\text{Hz}}$
a	7,9	Multiplet non résolu	4	
b	9,3	Singulet	1	
c	5,2	Quadruplet	1	7
d	1,7	Doublet	3	7
e	3,4	Quadruplet	2	7
f	1,1	Tripлет	3	7

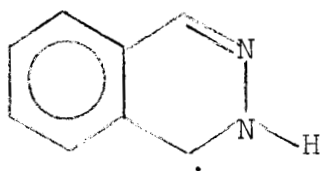
La réaction ne se fait pas en absence de cétone.

B) Résultats R.P.E. :

Des solutions de phtalazine ont été irradiées dans le méthanol, le méthanol deutérié et l'éther éthylique.

Un signal est obtenu dans les solvants hydroxylés, mais pas dans l'éther éthylique.

Le radical obtenu est le suivant :



IV

C) Mécanisme de la réaction :

D'après les résultats obtenus, tant du point de vue chimique que du point de vue R.P.E., nous pensons que la réaction se fait, comme dans le cas de la pyrazine et de la quinoxaline, par réaction radicalaire, l'intermédiaire étant le radical IV.

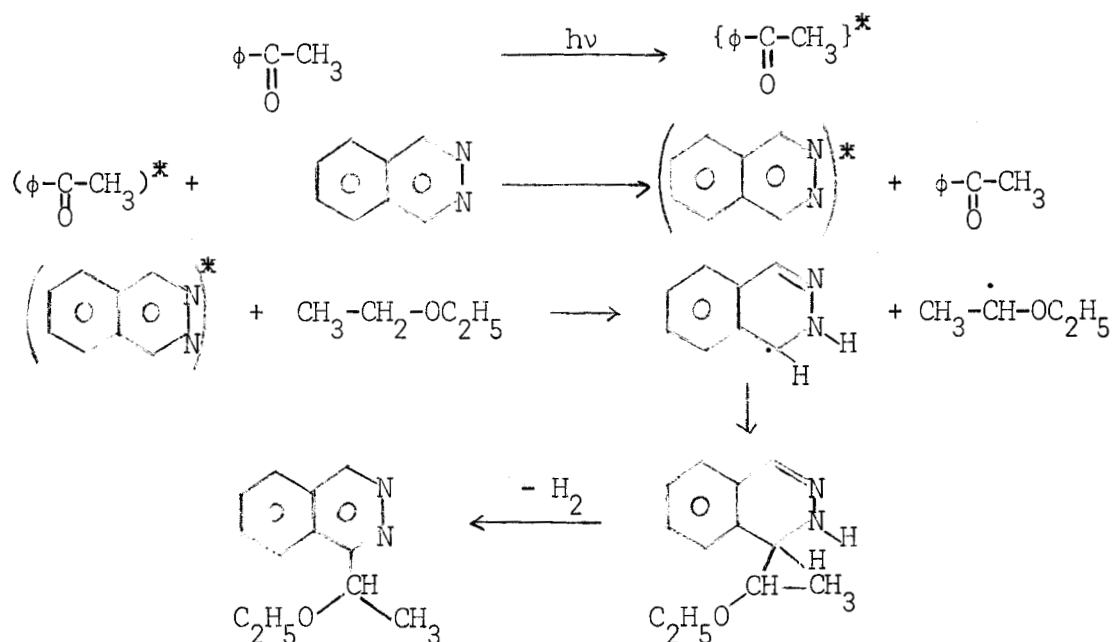
Le radical IV peut être obtenu soit par :

- transfert d'énergie triplet-triplet : l'acétophénone possède une énergie triplet de 73 Kcal/mole et la phtalazine a une énergie triplet de 66,9 Kcal/mole.

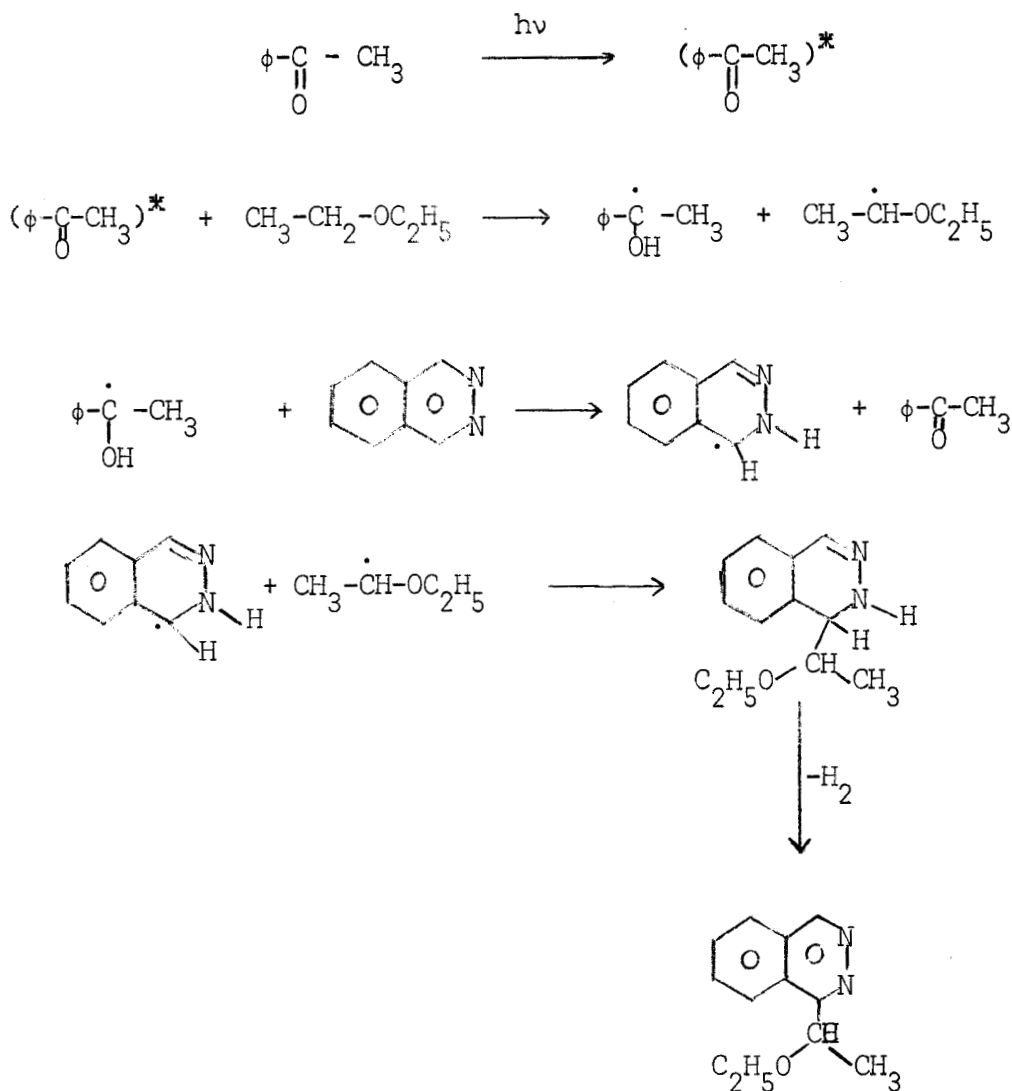
- sensibilisation chimique, comme dans le cas des réactions de la quinoxaline décrites par Schmidt (38).

On peut résumer, dans le schéma suivant, les deux mécanismes réactionnels possibles :

Transfert d'énergie T → T



Sensibilisation chimique



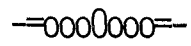
Les réactions d'abstraction d'hydrogène ayant très probablement lieu à partir d'un état  $n\pi^*$ , ce point sera développé dans le chapitre IV, il est peu probable que le radical IV soit obtenu par transfert d'énergie triplet-triplet, l'état triplet de plus basse énergie étant  $\pi\pi^*$ . L'acétophénone jouerait plutôt le rôle de sensibilisateur chimique que de photosensibilisateur.

II - REACTION DE LA PYRIDAZINE -

La pyridazine irradiée dans l'éther ne conduit à aucun produit de réaction.

La pyridazine ne donne aucun signal en R.P.E. dans le méthanol. Cette molécule en donne dans le méthanol en présence de benzophénone, qui doit jouer le rôle de sensibilisateur chimique ; son triplet étant de 71 Kcal/mole, est d'énergie supérieure à celui de la benzophénone qui est de 69 Kcal/mole.

## CHAPITRE IV



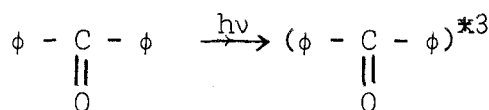


C O N C L U S I O N

REACTIVITE COMPAREE DES CHROMOPHORES C=N ET C=O

=00000000=-

La photoréduction de la benzophénone par les solvants hydrogénés est une réaction bien connue dont la première étape est l'arrachement d'un hydrogène du solvant par la benzophénone excitée à l'état  $T_1(n\pi^*)$ .



Cette réaction est assez générale, elle s'applique en particulier aux cétones aliphatiques et aux phénylcétones, mais certaines cétones -en particulier les naphtylcétones- ne sont pas réduites lorsqu'elles sont irradiées dans des solvants hydrogénés (49)(50).

D'après de nombreux auteurs, les cétones photoréduites ont des niveaux de plus basse énergie de type  $n\pi^*$  (50), ceux des cétones non réactives étant de type  $\pi\pi^*$ .

Dans un état  $n\pi^*$  la polarité de la liaison carbonylée est inversée par rapport à l'état fondamental. Zimmerman schématise ceci par le schéma 3 :

Dans un état  $n\pi^*$  l'oxygène est donc appauvri en électron.

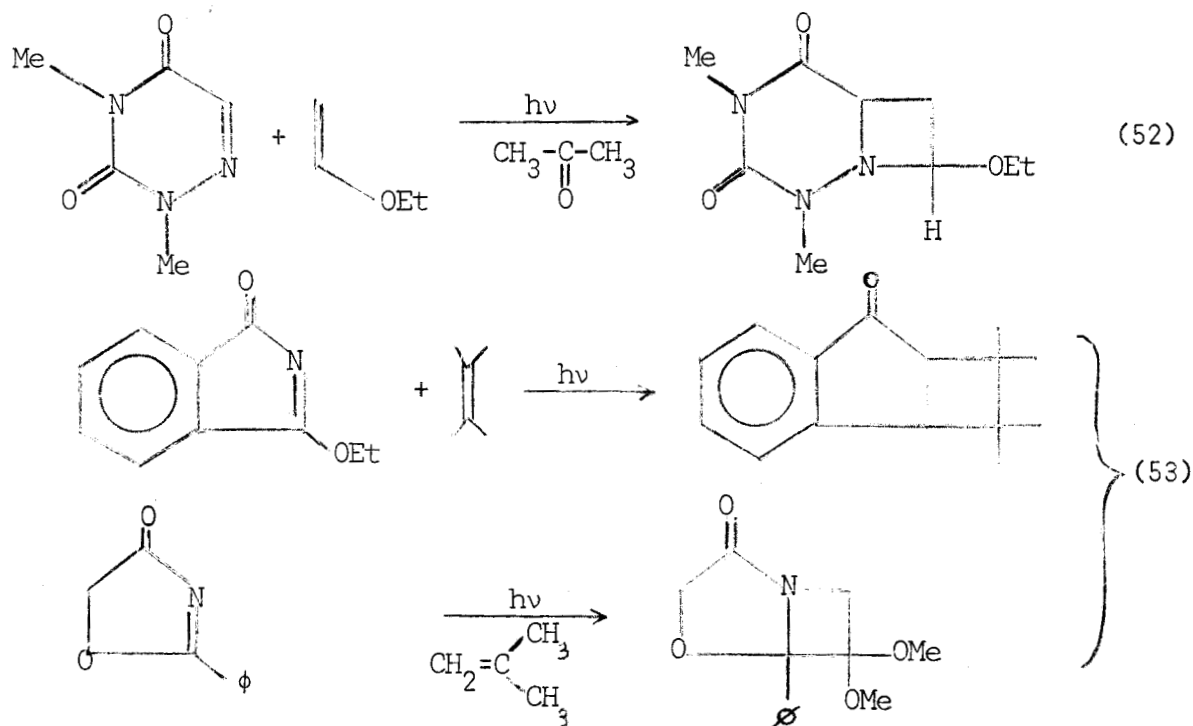
Les travaux effectués sur les composés aza et diazaaromatiques montrent que les chromophores C=N, inclus dans un cycle aromatique, sont abstrakteurs d'hydrogène et qu'ils peuvent -comme les cétones- subir des réactions de Norrish, type II.

Whitten et Lee (55) ont montré que l'état responsable des réactions photochimiques de l'acridine est le singulet  $n\pi^*$  ; d'autre part Kellmann (54) a montré que dans l'acridine excitée à l'état  $n\pi^*$ , la polarité de la liaison C=N est inversée par rapport à l'état fondamental, tout comme l'est celle du carbonyle.

On peut schématiser ceci par le schéma 4.

Des réactions d'abstraction d'hydrogène ont également été décrites pour des liaisons C=N non incluses dans des cycles aromatiques ; Padwa (39) a montré que ces réactions ne sont pas dues à ce chromophore mais à une sensibilisation chimique provoquée par des traces de cétones provenant de l'hydrolyse des imines. Cependant, des travaux récents montrent que la liaison C=N non incluse dans un cycle aromatique peut conduire à des réactions de photoélimination analogues aux réactions de Norrish, type II, sans que la présence d'une cétone paraisse obligatoire (51).

Par contre, on obtient pas de composés analogues aux oxétanes par addition directe du chromophore C=N, inclus ou non dans un cycle aromatique, sur les doubles liaisons ; cependant il existe quelques cas où cette addition a lieu : ceci se produit uniquement dans le cas où le chromophore est conjugué avec un groupe-ment carbonyle (52) (53).



En conclusion, le chromophore C=N, inclu dans un cycle aromatique, excité dans un état  $\pi\pi^*$ , peut donc, comme les dérivés carbonylés :

- arracher un hydrogène au solvant neutre,
- subir des réactions de photoélimination analogues aux réactions de Norrish, type II.

Par contre, contrairement aux cétones, il ne peut s'additionner directement sur les oléfines.

Par R.P.E. nous avons constaté que la phthalazine conduit à un radical semi-quinonique lorsqu'elle est irradiée dans le méthanol, mais non lorsqu'elle l'est dans l'éther. Pour qu'une réduction ait lieu dans ce cas, il faut la présence d'une cétone qui joue probablement le rôle de sensibilisateur chimique.

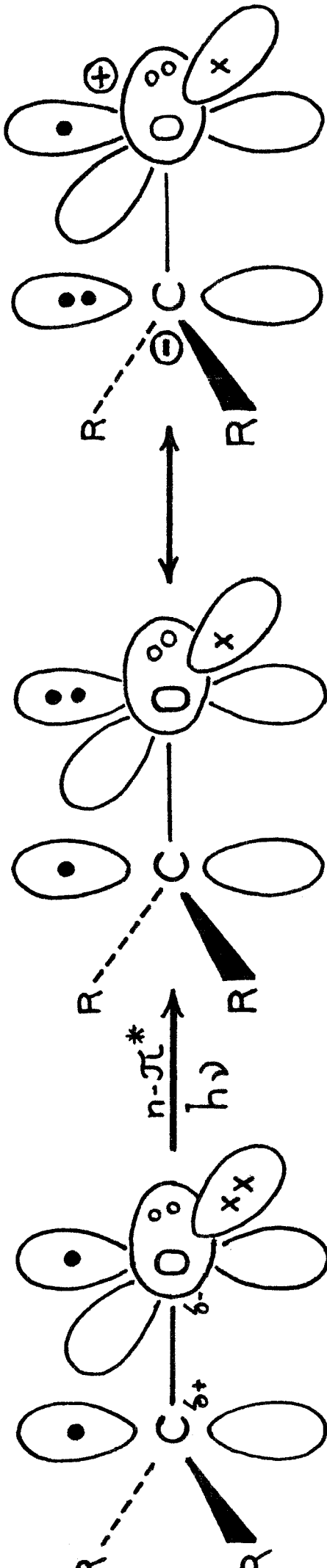
Ceci prouve que la phthalazine réagit différemment avec un solvant neutre, comme l'éther, et avec un solvant possédant des hydrogènes acides, comme le méthanol.

La phthalazine n'a pas d'état  $\pi\pi^*$  capable d'arracher directement un hydrogène à un solvant neutre. Nous pensons qu'en présence de méthanol la première étape de la réaction est la protonation de la phthalazine excitée dans un état  $\pi\pi^*$ . Dans un état  $\pi\pi^*$ , un dérivé azaaromatique est plus basique qu'à l'état fondamental et ceci essentiellement à l'état singulet : les valeurs expérimentales suivantes ont été déterminées :

	$pK_a(S_0)$	$pK_a(S_1)$	$pK_a(T_1)$
quinoléine (56)	4,9		6,0
acridine (56)(57)	5,5	10,6	5,6

Ceci est dû à ce que dans un état  $\pi\pi^*$  la densité électronique de l'hétéroatome est supérieure à ce qu'elle est dans l'état fondamental. Dans un état  $\pi\pi^*$  l'hétéroatome est appauvri en électron et de ce fait est d'une basicité inférieure ou comparable à celle de l'état fondamental.

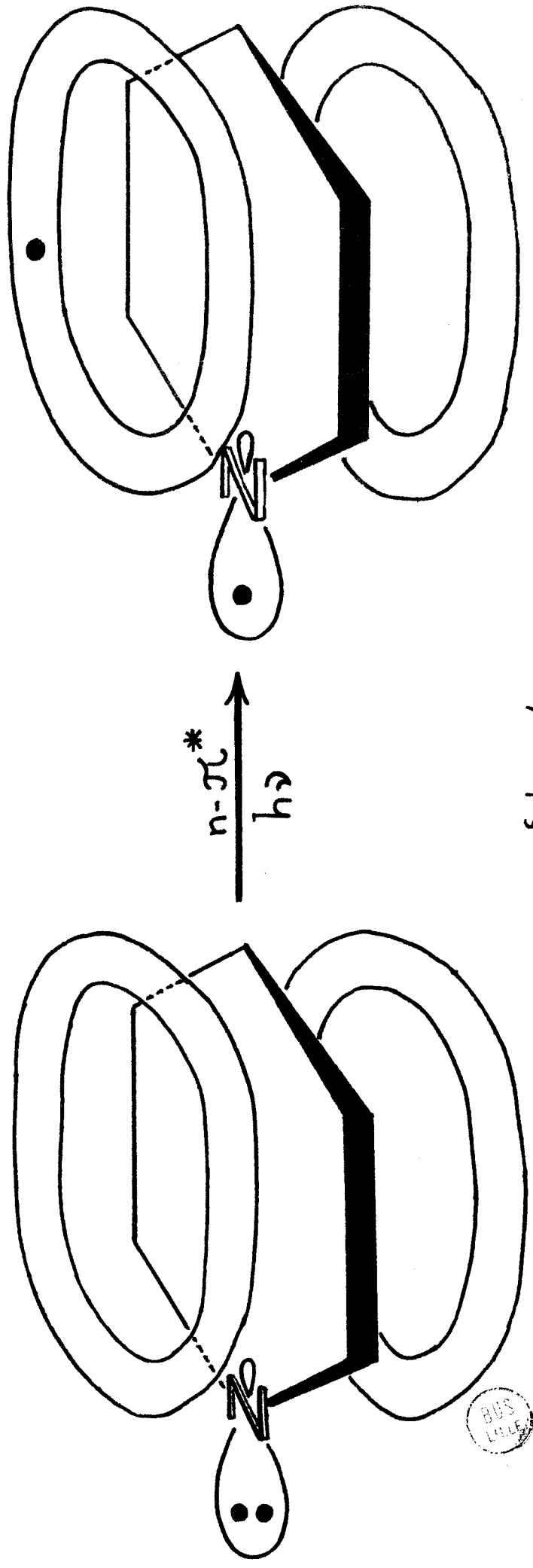
La protonation de l'état  $\pi\pi^*$  de la phthalazine serait suivie de la formation d'un exciplexe qui évoluerait en conduisant au radical observé



Etat Fondamental

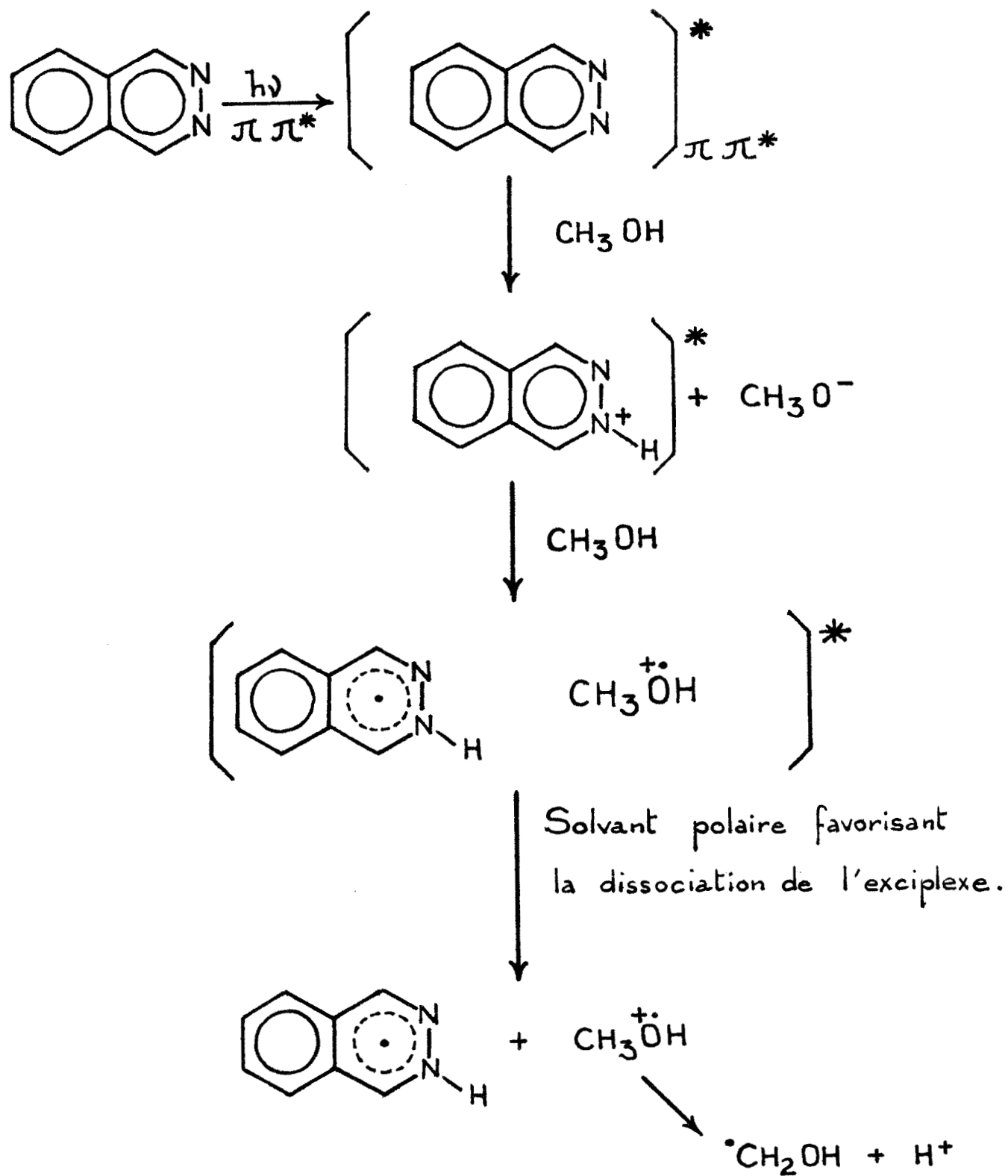
Schema 3

Etat Excité  $n-\pi^*$



Schema 4





Le fait qu'irradiées dans du méthanol contenant de l'HCl la quinoléine (26) et la phényl 9 acridine (58) conduisent au même radical qu'en absence d'HCl, nous amènent à penser que ce mécanisme s'applique à tous les dérivés azaaromatiques à 6 chaînons. La pyrazine et la quinoxaline irradiées dans le méthanol -le radical semiquinonique correspondant se forme- réagissent probablement par l'intermédiaire d'un exciplexe. Il a été prouvé dans le laboratoire, par R.P.E., que la formation du radical cation de la pyrazine, de la quinoxaline et de la phénazine par irradiation de ces corps dans un alcool acidifié par HCl, se déroule selon un mécanisme analogue (59).

En conclusion de ceci, nous pensons donc que ces dérivés réagissent dans les solvants neutres (cyclohexane, éther) par l'intermédiaire d'état  $n\pi^*$  et dans les solvants possédant un hydrogène acide (MeOH, EtOH) à partir d'un état  $\pi\pi^*$ .

Compte tenu de ceci, la réaction de la pyrazine avec le cyclohexane peut être à la fois singulet et triplet -puisque tant  $S_1$  que  $T_1$  sont  $n\pi^*$ , celle de la quinoxaline avec l'éther et le cyclohexane doit avoir lieu à partir d'un état singulet car  $S_1$  est  $n\pi^*$  et  $T_1$   $\pi\pi^*$ .

--ooo0ooo--

CHAPITRE V

—ooo0ooo—

## PARTIE EXPERIMENTALE

—0000000—

Tous les solvants utilisés ont été distillés avant emploi.

Les diazines étudiées sont des produits Fluka.

La pyrazine, la phtalazine et la pyridazine ont été utilisées sans purification préalable ; la quinoxaline a été distillée sous vide avant utilisation (100°C/16 mm Hg).

### I - IRRADIATION DE LA PYRAZINE -

Des solutions à 0,1% de pyrazine dans le cyclohexane ont été irradiées pendant 12 heures dans un réacteur Rayonet équipé de lampes fortement monochromatiques à 253,7 nm. Le réacteur en quartz contient 11 de solution. Un barbotage d'azote ou d'oxygène est assuré dans le réacteur. Lorsque l'irradiation est terminée, le solvant est distillé sous pression réduite (30°/120 mm Hg). 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 15% de Carbowax 20M sur chromosorb W de 6m.

#### A) - Irradiation de la pyrazine sous courant d'azote :

##### 1° - Formation de bicyclohexyle :

Ce produit a été caractérisé par son temps de rétention en chromatographie en phase gaz par comparaison avec celui d'un échantillon séparé dans le cas des travaux sur la pyridine (31).



2° - Formation de cyclohexyl 2 pyrazine :

- R.M.N. : tableau II
- Masse : le pic moléculaire de masse 162 et les pics principaux de masse 79 et 83 confirment la formule proposée.

B) Irradiation de la pyrazine sous courant d'oxygène :

1° - Formation de bicyclohexyle :

L'identification a été faite comme précédemment.

2° - Formation de cyclohexanol et cyclohexanone :

Ces produits ont été isolés par chromatographie en phase vapeur sur un Autoprep A 700 équipé d'une colonne à 15% de Carbowax 20M de 6m et identifiés par R.M.N., I.R. et spectre de masse par comparaison avec des échantillons commerciaux.

3° - Formation de cyclohexyl 2 pyrazine :

Ce produit a été identifié par son temps de rétention en chromatographie en phase gaz par comparaison avec celui d'un échantillon isolé dans l'irradiation de la pyrazine sous courant d'azote.

II - IRRADIATION DE LA QUINOXALINE -

Des solutions à 1% de quinoxaline dans le cyclohexane ont été irradiées pendant 12 heures à l'aide d'une lampe à moyenne pression de mercure Phillips HOQ 400 dans un réacteur en pyrex, la solution est isolée dans la lampe par la jaquette d'eau de refroidissement. Un barbotage d'azote ou d'oxygène est assuré dans le réacteur. Lorsque l'irradiation est terminée, le solvant est éliminé sous pression réduite.

A) Irradiation de la quinoxaline dans l'éther sous courant d'azote :

Le résidu est distillé sous vide, on récupère le distillat à 100°C et 150°C sous 16 mm de Hg. La fraction passant à 100°C contient un mélange enrichi en quinoxaline, la fraction à 150°C étant enrichie en produit de substitution.

La fraction passant à 150°C est purifiée par chromatographie en phase vapeur sur un Autoprep A 700 équipé d'une colonne à 20% de SE 52 sur chromosorbe W de 6m.

1° - Formation de bicyclohexyle :

L'identification a été faite comme précédemment.

2° - Formation d'éthyl 2 quinoxaline :

Ce produit a été identifié par son spectre de masse. La faible quantité de produit obtenu n'a pas permis de prendre l'analyse.

- Spectre de masse :

M/e	158	157	143	131	130	103	76
Intensité relative	79	100	2,7	13	68,3	40,5	45

- Spectre R.M.N. :

Triplet  $\delta = 1,3$        $J = 7$  Hz      (CH<sub>3</sub> chaîne éthyle)

Signal paraissant être un  
quadruplet  $\delta = 3$       (CH<sub>2</sub> chaîne éthyle)

Multiplet non résolu  $\delta = 7,8$   
Multiplet non résolu  $\delta = 8,6$       } quinoxaline

3° - Formation d'(éthoxy 1 éthyl) 2 quinoxaline :

- R.M.N. : tableau V

- Analyse\* :

	C	H	N	O
% calculé	76,26	6,98	13,85	7,91
% trouvé	71,39	7,11	13,80	7,69

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

B) Irradiation de la quinoxaline dans le cyclohexane :

Le résidu est chromatographié sur alumine basique. Le produit de substitution est ensuite purifié par chromatographie en phase gaz sur un autoprep A 700 équipé d'une colonne à 15% de SE 30 sur chromosorb W de 6m.

1° - Irradiation sous courant d'azote :

a) Formation de bicyclohexyle : L'identification a été faite comme dans les cas précédents.

b) Formation de cyclohexyl 2 quinoxaline :

- R.M.N. : tableau VI

- Analyse :

	C	H	N
% calculé	79,21	7,60	13,20
% trouvé	79,38	7,80	13,21

2° - Irradiation sous courant d'oxygène :

a) Formation de cyclohexanol et de cyclohexanone :

Ces produits sont identifiés par leur temps de rétention en chromatographie en phase gaz par comparaison avec des échantillons commerciaux.

b) Formation de cyclohexyl 2 quinoxaline :

Ce produit a été identifié par son temps de rétention en chromatographie en phase gaz par comparaison avec celui d'un échantillon isolé lors de l'irradiation de la quinoxaline sous courant d'azote.

III - IRRADIATION DE LA PHTALAZINE -

Des solutions à 0,2% de phtalazine dans l'éther sont irradiées à l'aide d'une lampe Phillips HQ 400, dans un réacteur en pyrex, en présence de 0,2% de benzophénone. Après irradiation, le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice. La purification finale se fai-

sant par chromatographie en phase gaz sur un Autoprep A 700 équipé d'une colonne à 15% de SE 30 sur chromosorb W de 6m.

- Formation d'(éthoxy 1 éthyl) 1 phtalazine :

- R.M.N. : tableau VII

- I.R. :

- phtalazine :  $2990 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1550 \text{ cm}^{-1}$

- éther :  $1110 \text{ cm}^{-1}$  (caractéristique liaison C-O-C)

IV - IRRADIATION DE LA PYRIDAZINE -

Des solutions à 0,5% de pyridazine dans l'éther sont irradiées à l'aide de lampe à moyenne pression de mercure Phillips HQ 400 dans un réacteur en quartz ne donnent pas de produit de réaction.

--ooo0ooo--

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



- (1) F. HALVERSON et R.C. HIRT  
J. Chem. Phys. 17, 1165 (1949).
- (2) F. HALVERSON et R.C. HIRT  
J. Chem. Phys. 19, 711 (1951).
- (3) S.F. MASON  
J. Chem. Soc. 1240 (1959).
- (4) M. KASHA dans Light and Life  
The Johns Hopkins Press 1961, p. 31.
- (5) M. ITO, R. SHIMADA, T. KURAIISHI et W. MIZISHIMA  
J. Chem. Phys. 25, 597 (1958).  
M. ITO, R. SHIMADA, T. KURAIISHI et W. MIZISHIMA  
J. Chem. Phys. 26, 1508 (1959).
- (6) K.K. INNES, J.D. SIMMONS et S.G. TILFORD  
J. Mol. Spectr. 11, 257 (1963).
- (7) R.C. HIRT  
Spectrochimica Acta 12, 114 (1958).
- (8) B.J. COHEN et L. GOODMAN  
J. Chem. Phys. 46, 713 (1967).
- (9) K.K. INNES, J.P. BYRNE et I.G. ROSS  
J. Mol. Spectr. 22, 125 (1967).

- (10) Y.H. LI et E.C. LIM  
Chem. Phys. Lett. 9, 514 (1971).
- (11) G.W. ROBINSON et M.A. EL-SAYED  
Mol. Phys. 4, 273 (1961).
- (12) M. CHOWDHURY et D.S. Mc CLURE  
Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy  
Columbus, Ohio(1964).
- (13) M. HACKMEYER et J.L. WHITTEN  
J. Chem. Phys. 54, 3739 (1971).
- (14) L. GOODMAN et V.G. KRISHNA  
Rev. Mod. Phys. 35, 541 (1963).
- (15) E.C. LIM et J.M.H. YU  
J. Chem. Phys. 49, 3878 (1968).
- (16) "The triplet State", Proceedings of an International Symposium held at the  
Department of Physics American University of Beirut, 1967, Cambridge  
University Press, 1967, p. 120.
- (17) M.A. EL-SAYED  
Accounts Chem. Res. 1, 8 (1968).
- (18) R.M. HOCHSTRASSER et C. MARZZACCO  
J. Chem. Phys. 48, 4079 (1968).
- (19) E.C. LIM et J. STANISLAUS  
J. Chem. Phys. 53, 2096 (1970).
- (20) F. LAHMANI  
Thèse de Doctorat Paris Orsay 16/3/1970.  
J. Chim. Phys. 1970  
Compte Rendu de la XXème Réunion annuelle de la Société de Chimie Physique 21
- (21) A. LABLACHE-COMBIER  
dans Eléments de Photochimie Avancée  
P. Courtot, Ed., Hermann, Paris, 1972, p. 401.
- (22) S. CAPLAIN, J.P. CATTEAU et A. LABALCHE-COMBIER  
Chem. Com. 1970, 1475.
- (23) S. CAPLAIN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER  
Tétrahédron 27, 3541 (1971).

- (24) A. LABLACHE-COMBIER  
dans *Eléments de Photochimie Avancée*  
P. Courtot, Ed., Hermann, Paris 1972, p. 326.
- (25) A. CASTELLANO et A. LABLACHE-COMBIER  
*Tétrahédron* 27, 2303 (1971).
- (26) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER  
*Tétrahédron* 27, 4687 (1971).
- (27) V. ZANKER et P. SCHMID  
*Z. Phys. Chem. (N.F.)* 17, 11 (1958).
- (28) A. LABLACHE-COMBIER  
dans *Eléments de Photochimie Avancée*  
P. Courtot Ed., Hermann, Paris, 1972, p. 355-356.
- (29) C.S. FOOTE  
*Accounts Chem. Res.* 1, 104 (1968).
- (30) J.C.W. CHIEN  
*J. Phys. Chem.* 69, 4317 (1965).
- (31) S. CAPLAIN  
Thèse de Troisième Cycle Lille 26/9/1970.
- (32) *Molecular Photochemistry*  
N.J. Turro ; W.A. Benjamin Inc. 1965, p. 142.
- (33) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER  
Résultats non publiés.
- (34) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER, B. PLANCKAERT et G. ALLAN  
*Tétrahédron* 28, 3511 (1972).
- (35) C. CHACHATY et A.E. FORCHIONI  
*C.R. Acad. Sc. Paris* 264, 1421 (1967).
- (36) *Mass Spectrometry*  
Klaus Biemann  
Mc. Graw Hill Book Compagny, New-York p. 134 (1962).
- (37) *N.M.R. Spectra*  
Varian Aeoragraph (1963)  
Spectre n° 494.

- (38) T.T. CHEN, W. DORSCHL, H. GOTH, M. HESSE et H. SCHMID  
Helv. Chim. Acta 51, 632 (1968).
- (39) A. PADWA, W. BERGMARK et D. PASHAYAN  
J. Am. Chem. Soc. 91, 2653 (1969).
- (40) R. NOYORI, M. KATO, M. KAWANISI et H. NOZOKI  
Tétrahédron 25, 1125 (1969).
- (41) F.R. STERMITZ, C.C. WEI et C.M. O'DONNELL  
J. Am. Chem. Soc. 92, 2745, (1970).
- (42) a) R.M. KELLOG, T.J. VAN BERGEN et H. WYNBERG  
Tétrahédron Letters 1969, 5211.  
b) M. NATSUME et M. WADA  
Tétrahédron Letters 1971, 4503.
- (43) F.R. STERMITZ et W.H. HUANG  
J. Am. Chem. Soc., 92, 1446 (1970).
- (44) F.R. STERMITZ et C.C. WHEI  
J. Am. Chem. Soc., 91, 3103 (1969).
- (45) F.R. STERMITZ  
Résultats non publiés.
- (46) F.R. STERMITZ, W.H. HUANG, D.J. BLYTHIN et C.M. O'DONNELL  
Résultats non publiés.
- (47) E. VAN DER DONCKT et G. PORTER  
J. Chem. Phys. 46, 1173 (1967).
- (48) P.S. ENGEL et B.M. MONROE  
Advances in Photochemistry Vol. 8  
J.N. Pitts Jr, G.S. Hammond et W.A. Noyes Jr Editors  
Wiley Interscience, New-York (1971).
- (49) D.C. NECKERS  
Mechanistic Organic Photochemistry ch. 7  
Reinhold Publishing Corporation, New-York (1967).
- (50) P.J. WAGNER et G.S. HAMMOND  
Advances in Photochemistry Vol.5, p. 99  
W.A. Noyes Jr, G.S. Hammond et J.N. Pitts Jr Editors  
Wiley Interscience, New-York (1971).



- (51) Y. OGATA et K. TAKAGI  
Tétrahédron 27, 2785 (1971).
- (52) J.A. HYATT et J.S. SWENTON  
Chem. Com. 1972, 1144.
- (53) T.H. KOCH et K.H. HOWARD  
Tétrahédron Letters 39, 4035 (1972).
- (54) A. KELLMANN  
J. Chim. Phys. 63, 949 (1966).
- (55) D.G. WHITTEN et Y.J. LEE  
J. Amer. Chem. Soc. 93, 961 (1971).
- (56) G. JACKSON et G. PORTER  
Proc. Royal Soc., A 260, 13 (1961).
- (57) A. WELLER  
Z. Elektrochem. 61, 956 (1957).
- (58) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et G. ALLAN  
Soumis pour publication à J. Chem. Soc. Perkin II.
- (59) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER  
Résultats non publiés.



--ooo0ooo--