

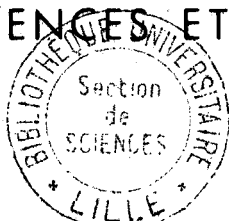
50376  
1973  
108

50376  
1973  
108

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE



pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

**Jean—Pierre CATTEAU**

Agrégé de Sciences Physiques

ETUDE PAR R.P.E. DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION  
DE DERIVES AROMATIQUES AZOTES A SIX CHAINONS

Soutenu le 28 Juin 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	J.P. BEAUFILS	Président
		A. LABLACHE - COMBIER	Examinateur
		A. RASSAT	Membres invités
		J. LEVISALLES	
		C. CHACHATY	
		G. ALLAN	

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. LIEBAERT, MARTINO-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. DEFRETIN René

Professeur de Biologie Marine

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Botanique
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de Préparation aux Affaires
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale. Directeur de l'Institut de Biologie Maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité et Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut Agricole
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides

M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale (Optique Atmosphérique)
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologie
M.	POUZET Pierre	Informatique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M.	VAILLANU Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er Cycle
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques
M.	PRUDHOMME Remy	Sciences Economiques
M.	SAVARD Jean	Chimie Générale
M.	SCHALLER François	Zoologie
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BKOUCHERudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Zoologie

M.	BONNEMAN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Analyse Numérique
M.	CHOQUET Mareel	Biologie Appliquée
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M.	DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie
M.	FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FROELICH Daniel	Chimie
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M.	JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M.	JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANDAIS Jean	Chimie Organique
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Gestion
Mle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M.	MAES Serge	Physique
Mme	MAILLET Monique	Automatique
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M.	MONTTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M.	MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M.	NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M.	OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M.	PANET Marius	Physique Industrielle
P.	PAQUET Jacques	Géotechnique



M.	PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POUVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M.	RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M.	SALMER Georges	Radio-Électricité et Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mle	SPIK Geneviève	Chimie Biologie
M.	THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M.	TREANTON Jean-René	Psychologie
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

Les recherches faisant l'objet de cette thèse ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Organique Physique, sous la direction de Monsieur Le Professeur A. LABLACHE-COMBIER. Je le remercie vivement tant pour les conseils et les encouragements précieux qu'il m'a prodigués durant ce travail, que pour m'en avoir fourni le sujet.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur BEAUFILS qui a accepté de présider ce jury et m'a permis de disposer du spectromètre R.P.E. du centre de Spectrochimie.

Je remercie Messieurs les Professeurs A. RASSAT et J. LEVISALLES pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Que le Docteur C. CHACHATY trouve ici l'expression de ma reconnaissance tant pour m'avoir initié aux techniques de la R.P.E., que pour sa présence dans ce jury.

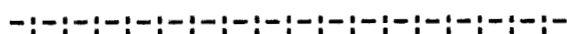
Je remercie doublement le Docteur G. ALLAN pour sa collaboration nécessaire à la réalisation de certains calculs et pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens enfin à associer à ce travail Monsieur A. CASTELLANO, qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements pour sa collaboration fidèle et fructueuse.

A mes Parents.

A ma Femme.

# TABLE DES MATIERES



	PAGE
INTRODUCTION .....	1
PREMIERE PARTIE :	
<u>CHAPITRE I</u> : LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES RADICAUX ORGANIQUES EN PHASE SOLIDE.....	5
I - GENERALITES.....	5
II - LES RADICAUX $\pi$ PIEGES EN PHASE SOLIDE.....	9
<u>CHAPITRE II</u> : LE SECOND MOMENT D'UN SPECTRE R.P.E.....	14
I - DETERMINATION EXPERIMENTALE DU SECOND MOMENT.....	15
II - SECOND MOMENT THEORIQUE DU SPECTRE D'UN RADICAL POLYCENTRIQUE.....	18
III - CRITIQUE DE LA METHODE.....	23
<u>CHAPITRE III</u> : CALCUL DES DENSITES DE SPIN.....	26
I - DENSITE DE SPIN ET DENSITE D'ELECTRON NON APPARIE.....	26
II - DENSITE D'ELECTRON NON APPARIE : METHODE DE HUCKEL.....	27
III - DENSITE DE SPIN : METHODE DE Mc LACHLAN.....	27

.../...

<u>CHAPITRE IV</u> : IDENTIFICATION DES RADICAUX PRODUITS PAR IRRADIATION U.V. DES MODELES I A VII EN MATRICE VITREUSE.....	32
I --RADICAUX FORMES A PARTIR DU SOLVANT PAR IRRADIATION U.V.....	32
II - RADICAUX FORMES A PARTIR DES AZINES MONOCYCLIQUES.....	35
III - RADICAUX FORMES A PARTIR DE LA QUINOLÉINE ET DE L'ISOQUINO- LEINE.....	37
IV - RADICAUX FORMES A PARTIR DE LA QUINOXALINE.....	41
V - REACTIONS DE COUPURE DE CERTAINS DERIVES METHYLES.....	43
VI - CONCLUSION.....	45
 PARTIE EXPERIMENTALE.....	 49

## DEUXIEME PARTIE :

<u>CHAPITRE I</u> : PHOTOSUBSTITUTION DES DERIVES AZAAROMATIQUES A SIX CHAINONS.....	52
I - DERIVES AZAAROMATIQUES MONOCYCLIQUES.....	52
II - DERIVES AZAAROMATIQUES BICYCLIQUES.....	56
III - CORRELATION ENTRE RESULTATS CHIMIQUES ET EXPERIENCES R.P.E..	58
 <u>CHAPITRE II</u> : RADICAUX PRODUITS PAR IRRADIATION U.V. EN MILIEU ACIDE.	 60
I - RADICAUX FORMES A PARTIR DES DIAZINES.....	61
II - RADICAUX FORMES A PARTIR DES MONOAZINES.....	64
III - CONCLUSION.....	68

.../...

.../...

<u>CHAPITRE III</u> : MECANISME DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION.....	70
I - ORDRE DE LA REACTION DE FORMATION DU RADICAL NH PAR RAPPORT A L'INTENSITE LUMINEUSE.....	71
II - MECANISME DES REACTIONS EFFECTUEES EN MILIEU NEUTRE.....	78
III - MECANISME DES REACTIONS EFFECTUEES EN MILIEU ACIDE.....	83
 PARTIE EXPERIMENTALE.....	 86
 CONCLUSION GENERALE.....	 87

—ooo0ooo—

## INTRODUCTION



Une part importante des travaux actuellement en cours au laboratoire a trait à l'étude des mécanismes des réactions photochimiques d'hétérocycles aromatiques.

En ce qui concerne les hétérocycles à cinq chaînons (1), ceux-ci peuvent être le siège de réactions d'isomérisation lorsqu'on les irradie dans des solvants de type hydrocarbure ou éther. On peut citer, à titre d'exemple, l'isomérisation de l'isoxazole en oxazole (2) ou de l'isothiazole en thiazole (3). Irradiés au contraire dans des solvants plus polaires tels qu'une amine, certains de ces dérivés sont le siège de réactions d'échange de l'hétéroatome par l'azote de l'amine. On peut citer comme exemple : le passage du thiophène au pyrrole (4) ou encore du furanne au pyrrole (5).

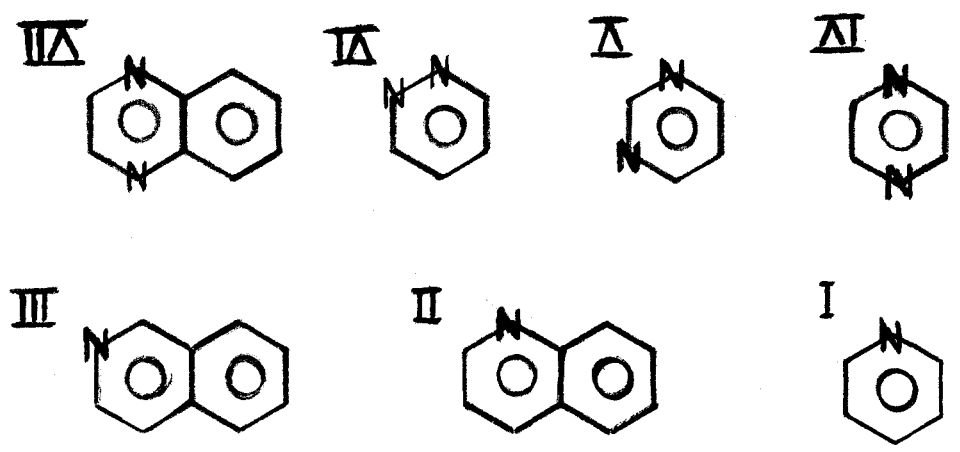
Dans tous les cas, il ne semble pas que ces réactions se fassent par l'intermédiaire d'espèces radicalaires.

Les hétérocycles azaaromatiques à 6 chaînons peuvent avoir un comportement différent (6). Certains d'entre eux, comme précédemment, peuvent être le siège de réactions d'isomérisation. Il s'agit en particulier des diazines : isomérisations de la pyrazine en pyrimidine ou réciproquement (7), ou encore isomérisation de la méthyl-4 pyridine en méthyl-2 pyridine (8). La différence avec les hétérocycles à cinq chaînons réside dans le fait que la plupart des composés azaaromatiques à six chaînons peuvent être le siège de réactions de photosubstitution. Ces molécules irradiées dans des solvants de type hydrocarbure saturé, alcool ou éther, voient certains de leurs hydrogènes, portés par le cycle, substitués par des radicaux dérivant du solvant. On peut citer la pyridine (9), la quino-  
lène et l'isoquinoléine (10), la quinoxaline (11), l'acridine (12) et d'autres

encore (6). C'est à ce type de réactions que nous nous sommes particulièrement intéressés car divers mécanismes ont été postulés dans la littérature (13, 14, 15). Tous font appel à des intermédiaires radicalaires dont l'existence n'a cependant pas été démontrée. Il était donc intéressant d'appliquer à l'étude de ces réactions les techniques de la résonance paramagnétique électronique et ceci dans un triple but ; d'une part montrer qu'il s'agissait effectivement de réactions radicalaires ; d'autre part décrire et étudier d'un point de vue théorique les spectres des radicaux obtenus ; enfin, établir un mécanisme reposant sur un maximum de données expérimentales.

Pour tenter une généralisation du mécanisme dans ce type de réaction, nous

avons choisi un certain nombre de modèles parmi les dérivés azaromatiques soit à un seul atome d'azote, soit à deux atomes d'azote. Parmi les composés à un seul azote, nous avons choisi la pyridine (I), la quinoxaline (II) et l'isoquinoline (III). Dans les composés à deux atomes d'azote nous sommes intéressés à la pyrazine (IV), la pyrimidine (V), la pyridazine (VI) et la quinoxaline (VII).



Dans une première partie de ce travail, nous avons caractérisé et établi la structure des radicaux formés à partir de ces composés. Ces radicaux ont été produits par irradiation U.V. dans des solvants de type hydrocarbure saturé, éther ou alcool, en milieu neutre. Ils ne se sont avérés stables qu'en matrice solide ; cette particularité rendant leur caractérisation difficile. En effet, dans la plupart des cas il y a absence quasi totale de structure hyperfine et l'emploi des méthodes classiques d'interprétation des spectres R.P.E. ne peut convenir. Nous avons donc utilisé dans ce cas la méthode des seconds moments qui s'est révélée être la seule permettant l'interprétation rapide des spectres, la simulation de ceux-ci par calcul électronique n'offrant que peu d'intérêt, compte tenu de l'absence de structure hyperfine.



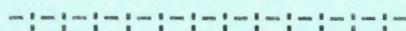
Dans une seconde partie du travail, nous avons tenté, en nous appuyant sur les nombreux résultats chimiques, de dégager un mécanisme général concernant l'ensemble de ces réactions de photosubstitution. L'emploi d'une grande variété de solvants deutérés nous a permis de montrer qu'il existait en fait deux mécanismes : l'un en milieu neutre, l'autre en milieu acide. Dans tous les cas nous avons pu montrer qu'il s'agissait du même type d'intermédiaire radicalaire, son mode de formation dépendant essentiellement de la présence ou de l'absence d'électron  $n$  sur l'azote.

Ce travail est actuellement poursuivi et étendu à d'autres modèles. Tous les faits expérimentaux nouvellement acquis viennent confirmer les hypothèses avancées.

--0000000--

## INTRODUCTION

## BIBLIOGRAPHIE



- (1) Pour une revue sur ce sujet voir :  
A. Lablache-Combier et M.A. Rémy  
*Bull. Soc. Chim. France* 679 (1971).
- (2) E.F. Ullman et B. Singh  
*J. Am. Chem. Soc.* 89, 6911 (1967).
- (3) J.P. Catteau, A. Lablache-Combier et A. Pollet  
*Chem. Comm.* 1018 (1969).
- (4) A. Couture et A. Lablache-Combier  
*Chem. Comm.* 524 (1969).
- (5) A. Couture et A. Lablache-Combier  
*Chem. Comm.* 891 (1971).
- (6) Pour une revue sur ce sujet voir :  
A. Lablache-Combier dans "Eléments de photochimie avancée"  
P. Courtot Editeur Hermann, Paris (1972), p. 289.
- (7) F. Lahmani, N. Ivanoff et M. Magat  
*C.R. Acad. Sci.* 263, 1005 (1966).
- (8) S. Caplain et A. Lablache-Combier  
*Chem. Comm.* 1247 (1970).
- (9) S. Caplain, A. Castellano, J.P. Catteau et A. Lablache-Combier  
*Tétrahédron* 27, 3541 (1971).
- (10) G. Allan, A. Castellano, J.P. Catteau et A. Lablache-Combier  
*Tétrahédron* 27, 4687 (1971).
- (11) G. Allan, A. Castellano, J.P. Catteau, A. Lablache-Combier et  
B. Planckaert  
*Tétrahédron* 28, 3511 (1972).
- (12) G. Allan, A. Castellano, J.P. Catteau et A. Lablache-Combier  
soumis pour publication à *Can. J. Chem.*



- (13) R. Noyori, M. Kato, M. Kawanisi et H. Nozaki  
Tétrahédron 25, 1125 (1969).
- (14) M. Ochiai, E. Mizuta, Y. Asahi et K. Morita  
Tétrahédron 24, 5861 (1968).
- (15) F.R. Stermitz, C.C. Wei et W.H. Huang  
Chem. Comm. 482 (1968).

--0000000--

PREMIERE PARTIE



Cette première partie du travail s'intéresse essentiellement aux problèmes de résonance paramagnétique électronique. Elle traite donc uniquement de l'identification et de la caractérisation des radicaux obtenus par l'irradiation U.V. des différents modèles I à VII. Cette étude a été entièrement menée dans des solvants neutres de type alcool ou éther.

Nous rappellerons d'abord les caractéristiques essentielles de la résonance paramagnétique électronique des radicaux organiques plus particulièrement en phase solide. Puis nous traiterons en détail de la méthode des seconds moments et du calcul des densités de spin nécessaire à l'application de cette méthode. Enfin, nous appliquerons ces données en vue d'identifier les radicaux observés en précisant alors les conditions expérimentales nécessaires à leur obtention.

# CHAPITRE I

-----

## LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DES RADICAUX ORGANIQUES EN PHASE SOLIDE

--0000000--

### I - GENERALITES -

Les principes de la résonance paramagnétique électronique sont suffisamment connus pour qu'il soit inutile de les détailler à nouveau. Rappelons simplement que l'électron a un spin  $S = 1/2$  et que le moment magnétique  $\mu_S$  associé au spin de l'électron est donné par :

$$\mu_S = - g \beta S$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr,  
et  $g$  le rapport gyromagnétique de l'électron.

Placé dans un champ magnétique, le moment magnétique de spin peut prendre deux orientations, parallèle ou antiparallèle, par rapport à ce champ. Ces deux configurations correspondent à des énergies différentes  $\pm 1/2 g \beta H$  où  $H$  est le champ magnétique agissant sur l'électron. Pour réaliser une transition entre ces deux niveaux d'énergie, il faut donc réaliser la condition :

$$h\nu = g \beta H$$

Pratiquement, un spectromètre R.P.E. comprendra donc une source hyperfréquence (9000 à 10 000 MHz, bande X), un champ magnétique de 3000-3500 gauss, une cavité résonante permettant la détection des transitions par absorption de l'onde hyperfréquence.

Cette description très schématique du phénomène de résonance paramagnétique électronique est insuffisante. En effet, en général un spectre R.P.E. n'est pas constitué d'une seule raie d'absorption, comme le laisse prévoir cette théorie simpliste, mais au contraire de plusieurs raies. Il faut donc envisager que  $H$  est formé de deux composantes  $H_0$  champ créé par l'aimant du spectromètre et  $H'$  champ local créé par les noyaux voisins de l'électron non apparié.

$$H = H_0 + H'$$

Dans le cas d'un radical piégé en matrice monocristalline,  $H'$  est anisotrope et dépend de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique extérieur  $H_0$ ;  $H'$  s'exprime généralement sous forme tensorielle. En phase liquide, un radical pouvant prendre toutes les orientations possibles par rapport à  $H_0$ , la partie anisotrope de  $H'$  s'annule, seule reste alors la composante isotrope.

C'est ce champ local  $H'$  qui est responsable de la structure hyperfine des spectres R.P.E.. L'interaction entre l'électron non apparié et les noyaux voisins peut se faire par deux mécanismes différents. Un mécanisme faisant intervenir une interaction de type dipole-dipole. Ce sera l'interaction hyperfine dipolaire ou anisotrope qui sera importante en phase solide. L'autre mécanisme appelé interaction de contact ou de Fermi sera au contraire isotrope.

D'une façon générale on peut représenter l'interaction entre un électron et un noyau placé dans un champ magnétique  $H_0$  par un hamiltonien.

$$\mathcal{H} = \beta S \cdot g \cdot H_0 + S \cdot T \cdot I$$

$S$  et  $I$  sont respectivement les opérateurs des spins de l'électron et du noyau,  $g$  et  $T$  sont des tenseurs symétrique du second ordre. Le premier terme correspond à l'effet Zeeman électronique, le second décrit l'énergie d'interaction entre l'électron et le noyau. Un troisième terme représentant l'effet Zeeman nucléaire peut être négligé dans la gamme des hyperfréquences en bande X.

#### - Le facteur $g$ :

Dans le cas simple d'un électron libre, le facteur  $g$  est déterminé et égal à 2,0023. Dans le cas d'un électron non apparié lié, la valeur du facteur  $g$  peut s'éloigner de celle de l'électron libre. L'écart ainsi créé est dû essentiellement au moment cinétique orbital de l'électron non apparié. Deux interactions différentes sont alors à envisager.

D'une part l'interaction entre le moment cinétique orbital et le spin de l'électron : c'est le couplage spin-orbite que l'on peut décrire par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_1 = \zeta L \cdot S$$

$L$  est l'opérateur moment cinétique  
 $\zeta$  est la constante de couplage spin-orbite.

D'autre part, il faut envisager l'interaction entre le moment cinétique orbital et le champ magnétique extérieur que l'on décrira par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_2 = \beta L \cdot H$$

Plus le moment cinétique orbital sera important, plus l'écart entre le facteur  $g$  de l'électron lié et celui de l'électron libre sera grand. Le signe de la constante de couplage spin-orbite est prépondérant. Généralement si  $\zeta$  est positif,  $g$  est inférieur à 2,0023.

Dans le cas des radicaux polyatomiques les interactions dues au moment cinétique orbital vont dépendre de la symétrie de ces molécules. Pour une molécule ne présentant pas d'éléments de symétrie, on aura trois valeurs principales de  $g$  selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  de la molécule, l'ensemble des valeurs de  $g$  étant alors décrit par un tenseur. Les radicaux ayant une symétrie axiale auront deux valeurs principales de  $g$  :  $g$  mesuré selon un axe perpendiculaire au champ extérieur  $H_0$ ,  $g$  mesuré quand ce même axe est parallèle à  $H_0$ .

L'anisotropie du facteur  $g$  sera responsable de la dissymétrie des raies pour les radicaux observés en phase solide. Au contraire, en phase liquide les mouvements moléculaires donneront une valeur moyenne de  $g$ .

$$\langle g \rangle = \frac{1}{3} (g_x + g_y + g_z)$$

- L'interaction hyperfine isotrope :

Le terme S.T.I. de l'hamiltonien décrivant l'interaction entre l'électron et le noyau peut se décomposer comme suit :

$$a S \cdot I + S \cdot T' \cdot I$$

Ces deux termes représentent respectivement l'interaction hyperfine isotrope et anisotrope.



L'interaction hyperfine isotrope encore appelée interaction de contact fut introduite par Fermi. Elle représente l'énergie du moment nucléaire dans le champ magnétique produit au niveau du noyau par les courants électriques associés à l'électron :

$$a = \frac{8\pi}{3} g \beta g_N \beta_N \rho$$

$g_N$  est le facteur  $g$  nucléaire,

$\beta_N$  le magnéton nucléaire,

$\rho$  la densité du spin électronique au noyau.

L'interaction de contact ne peut donc exister que si la densité de spin électronique au noyau n'est pas nulle, autrement dit l'orbitale contenant l'électron non apparié doit avoir un caractère  $s$ .  $a$  sera la constante de couplage isotrope. La comparaison de  $a$  avec la valeur  $a_0$  obtenue pour l'atome d'hydrogène (1420 Mhz) où l'électron est entièrement dans une orbitale  $s$ , permet de déterminer le pourcentage de caractère  $s$  des autres orbitales.

- L'interaction hyperfine anisotrope :

Le terme S.T'.I (T' tenseur dipolaire) représente l'interaction hyperfine anisotrope encore appelée interaction dipolaire. C'est le résultat de l'interaction classique entre le dipole de l'électron et celui du noyau. L'énergie de cette interaction dépend de la distance  $r$  entre les dipôles mais aussi de l'orientation du vecteur  $\vec{r}$  par rapport au champ  $H_0$  et aux axes de la molécule.

L'interaction hyperfine anisotrope sera nulle pour un électron se trouvant dans une orbitale  $s$ . Pour un électron situé dans une orbitale d'un autre type, il sera possible de déterminer son caractère  $p$  par comparaison du couplage hyperfin anisotrope  $b$  avec un paramètre  $b_0$  obtenu théoriquement pour une orbitale  $p$ .

L'interaction hyperfine dipolaire ne sera observable que dans les milieux solides, les liquides visqueux ou les gaz raréfiés. La fréquence des mouvements moléculaires étant grande dans les autres cas, l'interaction hyperfine anisotrope tendra vers une moyenne nulle.

## II - LES RADICAUX $\pi$ PIEGES EN PHASE SOLIDE -

La majorité des radicaux organiques décrits à l'heure actuelle sont classés dans la catégorie des radicaux  $\pi$ . Dans ce type de radical l'électron non apparié occupe une orbitale 2p centrée sur un atome de carbone et perpendiculaire au plan du squelette trigonal du radical. Dans le cas de radicaux dérivant de molécules aromatiques, l'électron non apparié peut être délocalisé sur un ensemble d'orbitales 2p. C'est essentiellement ce type de radicaux que nous avons rencontré dans notre travail.

Il importe de les distinguer des radicaux de type  $\sigma$  dont peu d'exemples sont connus dans la littérature. Dans ce type de radical l'électron non apparié est situé dans une orbitale hybridée  $sp_2$ . On peut citer comme exemple le radical vinyle (1) ou encore les radicaux iminoxy dérivant des oximes (2).

Dans les radicaux de type  $\pi$  obtenus à partir des modèles I à VII la structure des spectres sera essentiellement due au couplage avec les protons du cycle aromatique (protons  $\alpha$ ), avec les protons d'éventuels substituants méthyle (protons  $\beta$ ), enfin avec le ou les atomes d'azote inclus dans le cycle. Nous allons donc envisager successivement les mécanismes de couplage dans ces trois cas.

### - Couplage hyperfin dû aux protons $\alpha$ :

Bien qu'un proton  $\alpha$  se trouve dans le plan nodal de l'orbitale 2p renfermant l'électron non apparié, il existe au niveau du proton une densité de spin négative induite par polarisation de spin. L'interaction d'échange entre l'électron  $\pi$  et l'électron  $\sigma$  du carbone, entrant dans la liaison avec l'hydrogène, est maximale lorsque ces électrons ont même spin. Cette configuration favorisée produit une densité de spin négative et faible au niveau du proton ce qui entraîne l'existence d'une interaction hyperfine isotrope.

Cette interaction est décrite par la relation de Mc Connell :

$$a_H = Q \rho$$

$a_H$  est la constante de couplage isotrope

$Q$  est une constante comprise généralement entre 22 et 30 gauss

$\rho$  est la densité de spin dans l'orbitale 2p du carbone.

Dans le cas où le proton n'est plus porté par un carbone mais par un atome d'azote, il semble qu'on puisse appliquer une relation identique :

$$a_{NH} = Q_{NH} \rho_N$$

La valeur de  $Q_{NH}$  est légèrement supérieure à celle de  $Q$  ; Mabrieu et Pullman préconisent une valeur de 32 gauss (3).

Lorsqu'un radical  $\pi$  est piégé en phase solide, il existe une interaction hyperfine anisotrope qui vient s'ajouter à l'interaction isotrope déjà envisagée. Cette interaction est sensiblement la même quel que soit le radical  $\pi$  envisagé. Les valeurs principales du tenseur dipolaire  $T'$  seront définies selon les axes suivants (4) :

- selon l'axe de l'orbitale 2p de l'électron non apparié  $A_d \neq 0$ ,
- selon l'axe perpendiculaire à la liaison C-H dans le plan du radical :  $B_d \neq -0,5 a_H$ ,
- selon l'axe de la liaison C-H  $C_d \neq +0,5 a_H$ .

La constante de couplage isotrope étant négative, les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin  $T$  sont respectivement :  $A \neq a_H$  ;  $B \neq 1,5 a_H$  ;  $C \neq 0,5 a_H$ . Comme  $a_H$  peut se déduire de la relation de Mc Connell, on voit donc que le calcul de la densité de spin  $\rho$  sur un carbone permet d'avoir une idée assez précise des valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin concernant les hydrogènes  $\alpha$  liés à ce carbone.

Dans le cas plus rare où les protons  $\alpha$  sont portés par un atome d'azote les résultats obtenus sont assez voisins des précédents (5). Les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin pour ce type de protons sont environ :

$$A \neq a_{NH} \qquad B \neq 1,6 a_{NH} \qquad C \neq 0,4 a_{NH}$$

Le comportement des protons  $\alpha$  liés à un atome d'azote est donc peu différent de celui des protons  $\alpha$  portés par un carbone.

- Couplage hyperfin dû aux protons  $\beta$  :

Les protons  $\beta$ , bien que plus éloignés de l'atome portant l'orbitale 2p, montrent généralement un couplage hyperfin supérieur aux protons  $\alpha$ . L'interprétation de ce phénomène n'est pas parfaitement définie ; cependant il semble que l'on puisse envisager qu'il existe un recouvrement partiel de l'orbitale 2p et de

l'orbitale  $\sigma$  de la liaison C-H. Il doit donc exister une faible densité de spin positive au niveau des protons  $\beta$ .

Le couplage hyperfin dû aux protons  $\beta$  est pratiquement isotrope. En effet la composante anisotrope excède rarement 10% de l'interaction hyperfine isotrope. Nous admettrons donc, qu'en phase solide le couplage hyperfin dû à un substituant méthyle est isotrope.

La valeur de la constante de couplage hyperfin d'un proton  $\beta$  va dépendre de l'orientation de la liaison  $C_{\beta}-H_{\beta}$  par rapport à l'orbitale  $2p$  portée par le carbone  $C_{\alpha}$ . Cette orientation conditionne en effet le recouvrement de l'orbitale  $2p$  et de l'orbitale  $\sigma$  de la liaison  $C_{\beta}-H_{\beta}$ . On a pu montrer que :

$$a_H^{\beta} = B_1 + B_2 \rho^{\alpha} \cos^2 \theta \quad (4)$$

où  $B_1$  est une constante de l'ordre de 4 gauss,

$B_2$  est une autre constante valant approximativement 50 gauss,

$\rho^{\alpha}$  est la densité de spin sur le carbone  $\alpha$ ,

$\theta$  est l'angle dièdre entre l'orbitale  $2p$  et la liaison  $\sigma$   $C_{\beta}-H_{\beta}$ .

Dans le cas d'un groupement méthyle en libre rotation, les trois protons seront équivalents et auront donc même constante de couplage hyperfin

$$a_H^{\beta} = B_1 + \frac{1}{2} B_2 \rho^{\alpha}$$

En ce qui concerne les protons  $\gamma$  (portés par le carbone voisin de celui portant les protons  $\beta$ ) les interactions avec ces protons sont rarement observées. On peut citer des couplages hyperfins inférieurs à 1 gauss pour des radicaux alkyles obtenus en phase liquide (6). En phase solide les couplages avec des protons  $\gamma$  ne seront donc pas visibles et contribueront uniquement à la largeur de raie.

Dans de rares cas les couplages hyperfins dus à des protons  $\gamma$  sont plus importants. Il s'agit en général de radicaux bicycliques. On peut citer le radical 2,2,2-bicyclo-octyle qui montre en phase solide des couplages de protons  $\gamma$  de 5,7 gauss (7).

- Couplage hyperfin dû à l'azote :

L'interaction hyperfine entre un électron non apparié, se trouvant dans une orbitale p d'un atome, et le spin nucléaire de cet atome, est généralement un tenseur à symétrie axiale dont les valeurs principales sont :

$a + 2b$  pour la direction parallèle à l'orbitale p,  
 $a - b$  pour les deux directions perpendiculaires à l'orbitale p,  
 dans le plan de cette orbitale.

En ce qui concerne l'azote nous appellerons  $a_N$  la constante de couplage isotrope. On a pu montrer que cette constante de couplage est proportionnelle à la densité de spin  $\rho_N$  dans l'orbitale 2p de l'atome d'azote :

$$a_N = Q_N \rho_N$$

Dans la suite de cette étude nous adopterons  $Q_N = 28$  gauss, valeur proposée par Mabrieu et Pullman (3).

En phase solide l'interaction hyperfine anisotrope sera observable. Sa valeur sera représentée par  $b_0 (3 \cos^2 \theta - 1) \rho_N$  où  $\theta$  est l'angle entre  $H_0$  et la direction de l'orbitale 2p.  $b_0$  est une constante théorique calculée et égale à 17,1 gauss (8, 9).

Les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin de l'azote seront donc :

$$A_{N\parallel} = a_N + 2b \quad \text{direction parallèle à l'orbitale p,}$$

$$A_{N\perp} = a_N - b \quad \text{direction } \perp \text{ à l'orbitale 2p,}$$

$$\text{avec } b = b_0 \rho_N.$$

- Le tenseur g dans les radicaux  $\pi$  :

Le facteur g moyen pour des radicaux de type aromatique en solution est pratiquement toujours supérieur de  $2$  à  $4 \cdot 10^{-4}$  à la valeur 2,0023.

En phase solide l'anisotropie de g se traduit par trois valeurs principales du tenseur g,  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ . Dans de nombreux cas le tenseur g possède une symétrie axiale ; on a alors deux valeurs  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$ . L'écart par rapport à  $g = 2,0023$ , observé pour les valeurs  $g_x$  et  $g_y$  ou  $g_{\perp}$ , est dû essentiellement à deux mécanismes (10) :

- Passage d'un électron d'une liaison  $\sigma$  dans l'orbitale  $2p_z$  renfermant l'électron non apparié. Cela correspond à une augmentation de  $g$  de  $2\zeta/\Delta E_1$  où  $\Delta E_1$  représente l'énergie d'excitation  $\sigma \rightarrow \pi$ .

- Passage de l'électron non apparié dans une orbitale anti-liante  $\sigma^*$  qui correspond à une diminution de  $g$  de  $2\zeta/\Delta E_2$  où  $\Delta E_2$  représente l'énergie d'excitation  $\pi \rightarrow \sigma^*$ .

En général  $\Delta E_1 > \Delta E_2$  conduit à des valeurs  $g_x$ ,  $g_y$  ou  $g_{\perp}$  supérieures à 2,0023.

En ce qui concerne  $g_z$  ou  $g_{\parallel}$  les valeurs correspondantes doivent être proches de 2,0023. En effet ces valeurs ne peuvent être affectées que par une transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . L'énergie d'une telle transition étant importante, elle ne peut entraîner qu'une faible déviation par rapport à  $g = 2,0023$ .

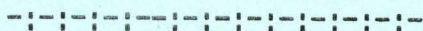
Les radicaux de type aromatique renfermant un hétéroatome auront des valeurs de  $g_x$ ,  $g_y$  ou  $g_{\perp}$  supérieures qui vont dépendre :

- d'une part de la nature de l'hétéroatome liée à la constante de couplage spin-orbite  $\zeta$  28  $\text{cm}^{-1}$  pour le carbone, 70  $\text{cm}^{-1}$  pour l'azote, 152  $\text{cm}^{-1}$  pour l'oxygène et 587  $\text{cm}^{-1}$  pour le chlore (11),

- d'autre part de la densité d'électron non apparié sur l'hétéroatome.

Pour des radicaux renfermant un hétéroatome on peut donc s'attendre à des valeurs de  $g$  nettement différentes de 2,0023. Le cas est particulièrement net pour les radicaux où l'électron non apparié est fortement localisé sur un atome d'oxygène. Le spectre est alors fortement dissymétrique.

BIBLIOGRAPHIE



- (1) R.W. Fessenden et R.H. Schuler  
*J. Chem. Phys.* 39, 2147 (1963).
- (2) M. Berthoux, H. Lemaire et A. Rassat  
*Bull. Soc. Chim. France* 1985 (1964).
- (3) J.P. Malrieu et B. Pullman  
*Théoretica Chim. Acta* 2, 302 (1964).
- (4) J.R. Morton  
*Chem. Rev.* 64, 453 (1964).
- (5) J.R. Rowlands et D.H. Whiffen  
*Nature* 193, 61 (1962).
- (6) D.H. Levy et R.J. Myers  
*J. Chem. Phys.* 43, 3063 (1965).
- (7) L. Bonazzola et R. Marx  
*Mol. Phys.* 19, 405 (1970).
- (8) G.W. Chantry, A. Horsfield, J.R. Morton, J.R. Rowlands et D.H. Whiffen  
*Mol. Phys.* 5, 233 (1962).
- (9) E. Clémenti, C.C.J. Roothaan, et M. Yoshimine  
*Phys. Rev.* 127, 1618 (1962).
- (10) H.M. Mc Connell et R.E. Robertson  
*J. Phys. Chem.* 61, 1018 (1957).
- (11) D.S. Mc Clure  
*J. Chem. Phys.* 20, 682 (1952).

## CHAPITRE II

-!-!-!-!-!-!-!-!-!-

### LE SECOND MOMENT D'UN SPECTRE R. P. E.

--0000000--

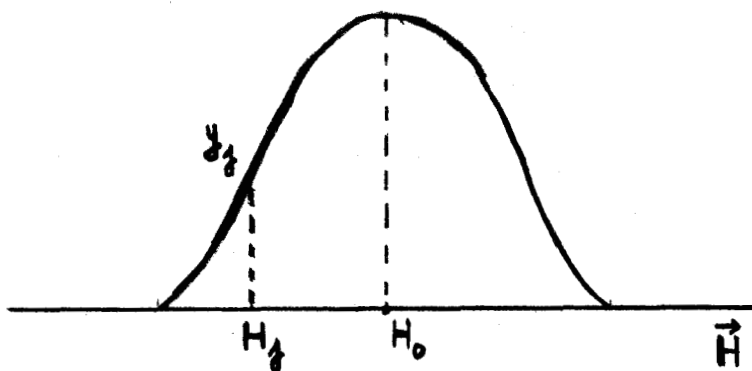
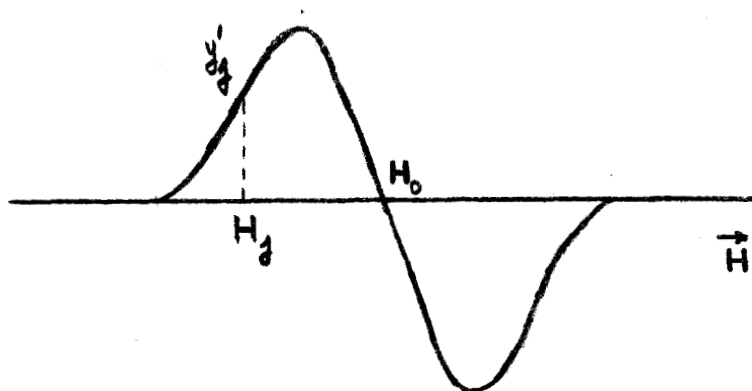
Les spectres R.P.E. des radicaux que nous avons obtenus à partir des différents modèles I à VII déjà cités n'ont généralement pas présenté de structure hyperfine bien résolue. Dans la majeure partie des cas le spectre apparaît sous forme d'une raie unique ne présentant que de très légères amorces de structure hyperfine. Ce phénomène est dû au fait que dans les radicaux aromatiques, l'électron non apparié est délocalisé sur tous les atomes du squelette. Dans ce cas, les densités de spin sur chaque atome sont faibles, bien souvent inférieures à 0,25 ; les couplages correspondants peu élevés sont alors pratiquement du même ordre de grandeur que la largeur des raies (1 à 5 gauss). On conçoit aisément dans ce cas qu'il n'y ait pas de structure hyperfine très apparente.

De tels radicaux sont appelés polycentriques et les méthodes d'interprétation classiques des spectres R.P.E. se trouvent ici en échec. La méthode du second moment, qui considère un radical polycentrique comme formé d'un nombre indépendant de fragments CH, nous a permis d'interpréter nos spectres R.P.E. en comparant la valeur théorique du second moment, établie à partir du calcul des densités de spin, à la valeur expérimentale.

Nous allons dans ce chapitre détailler cette méthode qui s'est révélée, dans notre cas, particulièrement fructueuse.



I - DETERMINATION EXPERIMENTALE DU SECOND MOMENT -



Le second moment d'une courbe d'absorption est défini par :

$$M_2 = \frac{H_j - H_{j-1}}{A} \sum_{j=1}^m (H_j - H_0)^2 y_j$$

$y_j$  est l'ordonnée du point de la courbe correspondant au champ  $H_j$ ,

$H_0$  est la valeur du champ correspondant à l'axe par rapport auquel est calculé le second moment. Dans le cas d'une courbe symétrique, ce sera le champ correspondant à l'axe de symétrie de la courbe.

A représente l'aire de la courbe d'absorption. Le second moment est ainsi normalisé.

En pratique on choisit  $H_j - H_{j-1}$  constant (=d) de telle sorte qu'il y ait m intervalles égaux sur l'axe des abscisses (axe du champ).

Un spectre R.P.E. s'obtient généralement sous forme de la première dérivée de la courbe d'absorption. Nous allons donc détailler le calcul du second moment d'une telle courbe en voyant les différentes causes d'erreur et les difficultés expérimentales.

- Choix de la ligne de base :

Les ordonnées  $y'_j$  des points de la courbe dérivée sont relevées à partir d'une ligne de base dont la détermination n'est pas toujours facile. La ligne de base sera correctement choisie si l'égalité :

$$\sum_{j=1}^m y'_j = 0 \quad \text{est vérifiée.}$$

Si cette condition n'est pas remplie on corrige les valeurs  $y'_j$  d'un terme  $B_1$  tel que :

$$\sum_{j=1}^m (y'_j - B_1) = 0$$

avec 
$$B_1 = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m y'_j$$

- Intégration de la courbe dérivée :

L'ordonnée  $y_j$  d'un point de la courbe d'absorption sera obtenue en effectuant

$$y_j = d \sum_{j=1}^j (y'_j - B_1)$$

L'aire de la courbe intégrée A s'obtiendra alors en calculant la somme :

$$A = d \sum_{j=1}^m y_j$$

L'expression du second moment pourra donc s'écrire :

$$M_2 = \frac{1}{\sum_{j=1}^m y_j} \sum_{j=1}^m (H_j - H_0)^2 y_j$$

- Choix de la valeur du champ  $H_0$  :

Dans le cas d'une courbe d'absorption symétrique,  $H_0$  est le champ correspondant au point d'amplitude maximale. Si la courbe d'absorption est dissymétrique, le choix de la valeur de  $H_0$  est plus délicat. Dans tous les cas nous avons choisi  $H_0$  de telle sorte que le premier moment calculé par rapport à cette valeur soit nul.

La procédure utilisée est donc la suivante : la valeur de  $H_0$  est choisie comme correspondant sensiblement au maximum de la courbe d'absorption. On calcule alors le premier moment :

$$M_1 = \frac{1}{\sum_{j=1}^m y_j} \sum_{j=1}^m (H_j - H_0) y_j$$

Si ce premier moment est nul,  $H_0$  est correctement choisi. Si au contraire sa valeur diffère de zéro, on apportera une correction à  $H_0$  de telle sorte que le premier moment soit nul. Cette correction sera  $B_2$ , valeur trouvée pour le premier moment.

L'expression du second moment deviendra donc :

$$M_2 = \frac{1}{\sum_{j=1}^m y_j} \sum_{j=1}^m (H_j - H_0 - B_2)^2 y_j$$

Les spectres étudiés étant généralement très peu dissymétriques, les valeurs des seconds moments obtenues par rapport au premier moment nul, diffèrent très peu (moins de 1 gauss<sup>2</sup>) de celles obtenues pour un champ  $H_0$  correspondant à la résonance de l'électron libre ( $g = 2,0023$ ).

- Procédure de calcul :

A partir d'une ligne de base choisie au mieux, les ordonnées  $y'_j$  de la courbe dérivée sont relevées en prenant pour intervalle constant une valeur de l'ordre de 0,5 gauss, (environ 200 points pour un spectre ayant une largeur de 100 gauss). Le second moment est ensuite calculé sur ordinateur à partir d'un programme que nous avons mis au point et qui tient compte des précautions détaillées précédemment.

Le calcul s'effectue de la façon suivante :

- calcul de  $\sum_{j=1}^m y'_j$  et détermination éventuelle de  $B_1$ ,
- intégration de la courbe dérivée à partir des valeurs de  $y'_j$  corrigées,
- calcul du premier moment à partir du champ  $H_0$  fixé arbitrairement au centre du spectre,
- calcul du second moment à partir du champ  $H_0$  corrigé éventuellement de la valeur du premier moment.

Malgré toutes ces précautions, diverses causes d'erreur non négligeables subsistent. Parmi les plus importantes citons la non-linéarité du balayage en champ, qui s'est révélée très faible sur notre spectromètre R.P.E. (étalonnage à l'aide d'une solution diluée de D.P.P.H. dans le cyclohexane). La principale cause d'erreur dans le calcul d'un second moment expérimental réside dans le choix des limites du spectre. Des calculs répétés sur différents spectres du même radical laissent apparaître une dispersion des résultats qui n'excède pas 5%. En règle générale, pour tous les radicaux étudiés, nous avons calculé les seconds moments sur plusieurs spectres, les résultats numériques donnés correspondent alors à une valeur moyenne.

II - SECOND MOMENT THÉORIQUE DU SPECTRE D'UN RADICAL POLYCENTRIQUE -

Le calcul du second moment théorique du spectre d'un radical  $\pi$  a d'abord été réalisé par Mc Connell (1) sur des radicaux dérivant de polyènes. Dans ce type de radical, où l'électron non apparié est délocalisé sur plusieurs atomes de carbone, on considère chaque carbone et l'hydrogène qui s'y attache comme indépendant des autres. La valeur de  $Q$  permettant de déterminer la constante de couplage  $a_H$  de chacun des hydrogènes du radical, est la même quel que soit l'atome de carbone portant cet hydrogène. De plus, on considère que les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin pour chaque proton sont proportionnelles à la densité de spin sur les carbones correspondants.

En réalité ce traitement théorique est insuffisant. Vincow et Johnson (2) l'ont étendu en envisageant les autres contributions qu'il est nécessaire d'inclure dans le calcul théorique du second moment : contributions dues à la largeur des raies, à l'anisotropie du facteur  $g$ , à l'influence du carbone 13. Nous avons nous-mêmes étendu la méthode au cas de radicaux  $\pi$  sur l'azote 14 et aux protons  $\beta$  des groupements méthyles.

Le second moment du spectre d'un radical  $\pi$  hydrocarboné peut s'exprimer sous la forme :

$$M_2 = M_{2H} + M_{2g} + \frac{\sigma^2}{4} + M_{2C13}$$

où  $M_{2H}$  et  $M_{2C13}$  représentent les contributions respectives des protons et du carbone 13,

$M_{2g}$  la contribution due à l'anisotropie du facteur  $g$ ,

et  $\frac{\sigma^2}{4}$  la contribution due à la largeur des raies.

- Contribution  $M_{2H}$  :

$M_{2H}$  peut s'exprimer sous la forme :

$$M_{2H} = \frac{1}{12} \sum_i n_i (A_0^2 + B_0^2 + C_0^2) \rho_i^2$$

où  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  sont les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin d'un proton lié à un carbone sur lequel la densité de spin serait égale à l'unité.

$\rho_i$  sera donc la densité de spin sur le carbone auquel est fixé le proton  $i$ .

$n_i$  sera le nombre de protons identiques portés par ce carbone.

Les valeurs de  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  peuvent être déduites de l'étude du radical malonyle (3)  $\dot{C}H(COOH)_2$  en milieu monocristallin. Les valeurs principales du tenseur de couplage du proton  $\dot{C}H$  sont respectivement  $A = 29$  Mhz,  $B = 61$  Mhz et  $C = 91$  Mhz. Compte tenu du fait que la densité de spin est de 0,89 (4), on trouve pour  $A_0$  : 11,6 gauss,  $B_0$  : 24,5 gauss,  $C_0$  : 36,6 gauss. On a donc :

$$M_{2H} = \sum_i n_i 174 \rho_i^2$$

- Contribution  $M_{2C13}$  :

Elle peut s'exprimer sous la forme :

$$M_{2C13} = \frac{0,01108}{12} \{A_c^2 + B_c^2 + C_c^2\}$$

où  $A_c$ ,  $B_c$  et  $C_c$  sont les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin du carbone 13 envisagé.

Le facteur 0,01108 représente l'abondance naturelle du carbone 13.

Pour un atome de carbone donné, on peut montrer que la contribution  $M_{2C13}$  est environ 3% de la valeur de  $M_{2H}$  correspondant à un proton porté par ce même atome de carbone. Dans la suite de ce travail nous avons toujours négligé la contribution due au carbone 13. Elle ne s'est jamais révélée supérieure à 2 gauss<sup>2</sup>.

- Contribution  $M_{2g}$  :

Elle représente la contribution au second moment, due à l'anisotropie du facteur  $g$ . Elle peut s'exprimer à l'aide de l'expression établie par Maruani et Lefebvre (5) :

$$M_{2g} = \frac{1}{5} H_e^2 \{ \epsilon^x x^2 + \epsilon^y y^2 + \epsilon^z z^2 + \frac{2}{3} (\epsilon^x \epsilon^y + \epsilon^y \epsilon^z + \epsilon^z \epsilon^x) \}$$

Dans cette expression  $H_e$  représente le champ magnétique correspondant à la résonance de l'électron libre (3300 gauss environ).

D'une façon générale  $\epsilon^u = G^u - 1$  avec  $G^u = \frac{g_u}{g_e}$  où  $g_e = 2,0023$ .

A condition de connaître les trois valeurs principales  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$  du tenseur  $g$ , il est donc possible de calculer la contribution  $M_{2g}$ . Le problème réside donc dans la détermination expérimentale de ces trois valeurs qui ne peuvent être obtenues que par des études en milieu monocristallin. Cette conditions est malheureusement incompatible avec le mode de production de nos radicaux : irradiation U.V. en matrice vitreuse d'alcool ou d'éther. Nous verrons, lors de l'étude des radicaux (Chap. IV), comment nous avons pu déterminer une valeur approchée de  $M_{2g}$  qui s'est révélée être sensiblement la même pour l'ensemble des radicaux obtenus.

- Contribution  $\sigma^2/4$  :

Cette contribution permet d'inclure dans le calcul du second moment l'influence de la largeur des raies. En phase solide la forme des raies est généralement proche de la forme gaussienne et la largeur de celles-ci varie avec l'orientation. Pour le radical  $(KOO)CH(COOH)$ , en milieu monocristallin, la largeur des raies varie de 1,7 à 2,4 gauss. En milieu polycristallin ou vitreux on prendra une largeur de raie moyenne  $\sigma$  qui entraînera donc une contribution  $\sigma^2/4$ . Le choix de cette valeur moyenne demeure cependant difficile et peut paraître quelquefois arbitraire.

En ce qui nous concerne, nous avons adopté une valeur moyenne  $\sigma$  égale à 5 gauss. Cette valeur est justifiée par la simulation électronique du spectre du radical pyridinyle obtenu par irradiation  $\gamma$  de la pyridine en matrice solide d'alcool (6). Cette valeur a été adoptée pour l'ensemble des radicaux décrits au chapitre IV, ceux-ci étant tous du type pyridinyle.

La théorie du second moment que nous venons d'exposer nécessite d'être complétée, afin de pouvoir être appliquée aux radicaux dérivant de composés aromatiques azotés, éventuellement substitués par des groupements méthyle. Nous avons donc calculé les contributions  $M_{2N}$  (azote hybridé  $sp_2$ ),  $M_{2NH}$  (proton fixé à un azote hybridé  $sp_2$ ),  $M_{2CH_3}$  (protons  $\beta$  d'un groupement méthyle).

- Contribution  $M_{2N}$  :

D'une façon générale, la contribution au second moment d'un noyau présentant un couplage hyperfin peut s'écrire :

$$M_2 = \frac{1}{3} S (A^2 + B^2 + C^2)$$

où  $S$  est une constante dépendant du spin nucléaire.

$$\text{Pour un noyau de spin } I = \frac{1}{2} \quad S = \frac{1}{4}$$

$$I = 1 \quad S = \frac{2}{3}$$

$A$ ,  $B$  et  $C$  sont les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin. Pour un atome d'azote nous avons vu (chap. I) que le tenseur est à symétrie axiale et on a donc deux valeurs principales :

$$A_{N\parallel} = a_N + 2b$$

$$A_{N\perp} = a_N - b$$

On aura donc : 
$$M_{2N} = \frac{2}{9} (A_{N\parallel}^2 + 2 A_{N\perp}^2)$$

$$M_{2N} = \frac{2}{9} (3 a_N^2 + 6 b^2) = \frac{2}{3} (a_N^2 + 2 b^2)$$

or 
$$a_N = Q_N \rho_N \quad \text{et} \quad b = b_0 \rho_N$$

$$M_{2N} = \frac{2}{3} (Q_N^2 + 2 b_0^2) \rho_N^2$$

Les valeurs respectives de  $Q_N$  et  $b_0$  citées au chapitre I seront 28 gauss et 17,1 gauss, ce qui entraîne :

$$M_{2N} = 914 \rho_N^2$$

- Contribution  $M_{2NH}$  :

Le couplage hyperfin des protons liés à l'azote a été beaucoup moins étudié que celui des protons liés au carbone. On pourra cependant donner un ordre de grandeur à la contribution  $M_{2NH}$  en envisageant, comme au chapitre I, que les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin d'un proton N-H sont environ :

$$A \approx a_{NH} \qquad B \approx 1,6 a_{NH} \qquad C \approx 0,4 a_{NH}$$

Dans ce cas :

$$M_{2NH} = \frac{1}{12} (A^2 + B^2 + C^2) \approx \frac{1}{12} \times 3,7 a_{NH}^2$$

Si l'on prend  $a_{NH} = Q_{NH} \rho_N$  avec  $Q_N = 32$  gauss, on aura

$$M_{2NH} \approx 316 \rho_N^2$$

- Contribution  $M_{2CH_3}$

Les radicaux produits à partir des dérivés méthylés des modèles I à VII nécessitent la définition d'une contribution  $M_{2CH_3}$  au second moment du spectre : nous avons vu, au chapitre, que le couplage hyperfin dû à un proton peut se décomposer en couplage isotrope et anisotrope.



$$A = a_H + A_d$$

$$B = a_H + B_d$$

$$C = a_H + C_d$$

où  $A_d$ ,  $B_d$  et  $C_d$  sont les valeurs principales du tenseur dipolaire.

Les protons  $\beta$  ont un couplage hyperfin pratiquement isotrope, ce qui revient à annuler  $A_d$ ,  $B_d$  et  $C_d$ .

La contribution d'un proton de type  $\beta$  sera donc  $\frac{1}{12} \times 3a_H^2$  soit  $\frac{1}{4} a_H^2$ . La contribution totale d'un groupement méthyle sera alors :

$$M_2 \text{ CH}_3 = \frac{3}{4} a_H^2 \quad \text{où } a_H \text{ est la constante de couplage d'un hydrogène du méthyle.}$$

On utilisera alors la relation introduite par Talcott et Myers (7) :

$$a_{H(\text{CH}_3)} = Q_{\text{CH}_3}^{\text{eff}} \times \rho_t$$

$\rho_t$  est la densité de spin totale associée au groupement méthyle  $\rho_H + \rho_{C'} + \rho_C$ . (On appelle  $C'$  le carbone du groupement méthyle). Nous reviendrons sur cette définition au chapitre III.

$Q_{\text{CH}_3}^{\text{eff}}$  a une valeur moyenne de 25,7 gauss, déterminée à partir des radicaux anions de la picoline-4 et de lutidine-3,5. On trouve alors :

$$M_2 \text{ CH}_3 = 495 \rho_t^2$$

### III - CRITIQUE DE LA METHODE -

On conçoit aisément, après ce qui vient d'être exposé tout au long de ce chapitre, que la méthode des seconds moments consistera à faire coïncider des valeurs expérimentales de second moment avec des valeurs théoriques calculées à partir d'un modèle de radical bien déterminé. Les précautions à prendre lors de tels calculs seront nombreuses tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique.

Du point de vue expérimental, en plus des précautions détaillées dans la procédure de calcul du second moment expérimental, il importe de tenir compte de nombreux autres facteurs dont nous allons citer rapidement les principaux :

- nécessité d'utiliser des produits de grande pureté. En effet, la superposition du spectre d'un autre radical dérivant d'impuretés peut perturber fortement la valeur du second moment. Le second moment global d'un mélange de deux radicaux sera :

$$M_2 = x M_A + (1 - x) M_B \quad \text{où } x \text{ est la proportion de produit A.}$$

- Il sera indispensable de travailler avec le minimum de puissance hyperfréquence, ceci afin d'éliminer au maximum les phénomènes de saturation qui tendent à diminuer l'aire de la courbe d'absorption. Pour l'ensemble de nos expériences à basse température, nous avons travaillé avec une atténuation de 20 Db de la puissance du klystron. Les courbes représentées sur la figure I-1 montrent que nous sommes à la limite de la saturation dans des solvants tels que le méthanol ou l'éther. Cependant il est difficile, pour des raisons techniques, de travailler à plus faible puissance : le rapport signal/bruit diminuant fortement, contribue à introduire une erreur supérieure à celle qui pourrait être due au phénomène de saturation.

- Il sera également important de travailler avec l'amplitude de modulation la plus faible, celle-ci contribuant à l'élargissement des raies. Halbach a montré (8) que la contribution au second moment due à la modulation est de  $\frac{1}{3} \omega_m^2 / \gamma^2 + \frac{1}{4} H_m^2$  où  $H_m \cos \omega_m t$  décrit le champ de modulation,  $\gamma$  étant le rapport gyromagnétique. Avec une fréquence de modulation de 100 khz, nous nous sommes efforcés de ne jamais dépasser pour  $H_m$  la valeur de 1 gauss. Dans ce cas, la correction due à la modulation est inférieure à 0,5 gauss<sup>2</sup>, nous négligerons donc cet effet.

- Une autre cause possible d'élargissement des raies pourra provenir d'interactions dipolaires spin-spin entre radicaux. Ces interactions ne seront importantes que si les radicaux se trouvent en forte concentration dans le milieu. Vincow et Johnson (2) ont montré que, pour une concentration en spins de l'ordre de  $10^{17}$  spins/cm<sup>3</sup>, on peut s'attendre à une contribution au second moment de 2 gauss<sup>2</sup>. Dans toutes nos expériences la concentration en radicaux est généralement du même ordre de grandeur, l'effet dû aux interactions dipolaires spin-spin sera donc faible.

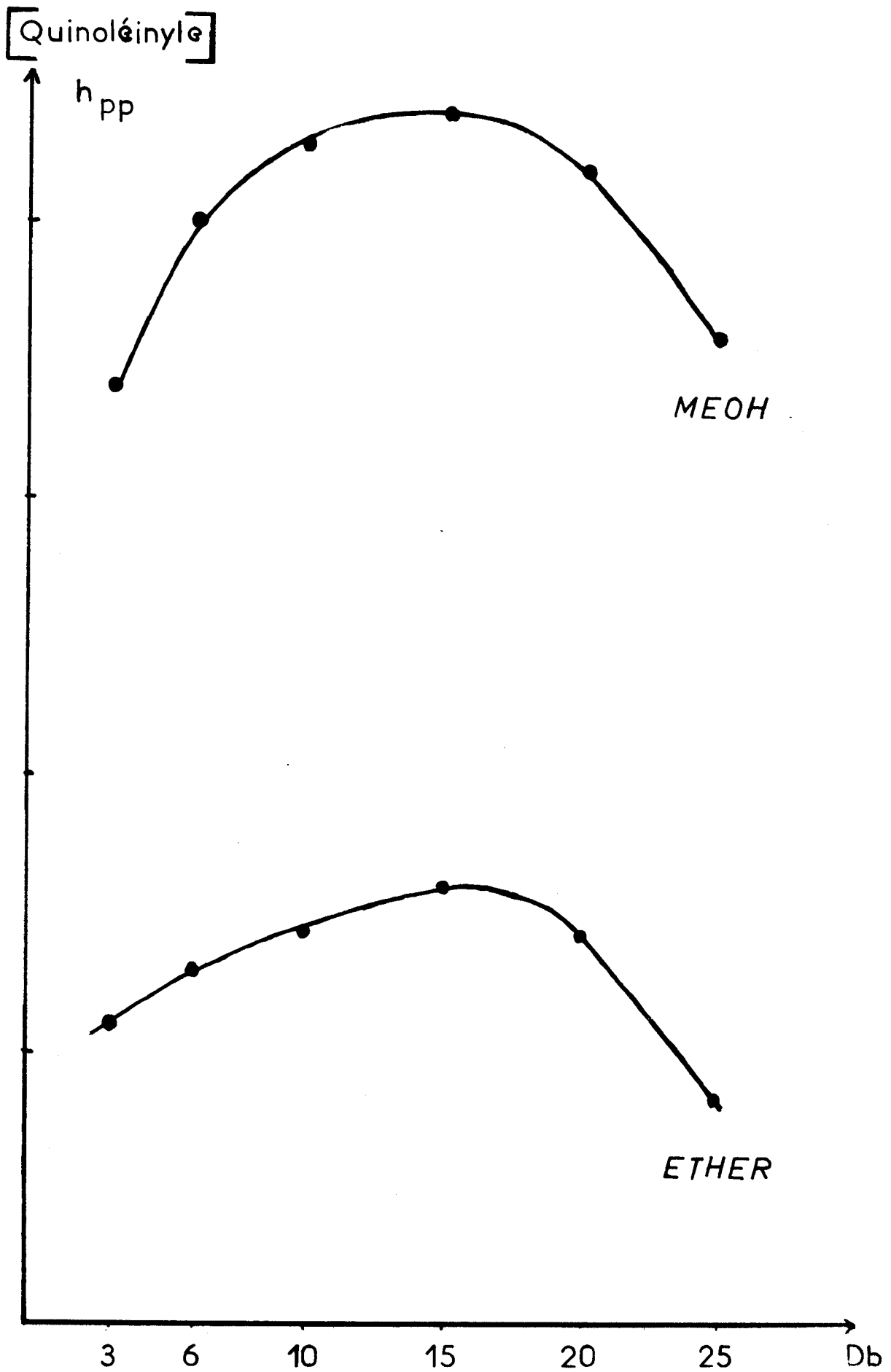


FIG. I-1



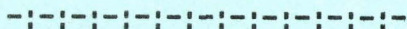
- Enfin il faut citer l'influence de la nature du solvant sur la répartition des densités de spin. Des variations des constantes de couplage atteignant jusqu'à 40% ont été observées (9) sur des radicaux semiquinoniques selon que l'on se trouve dans un solvant protique (eau, éthanol) ou non protique (DMSO). Ce genre de variation ne semble cependant pas être très général.

Du point de vue théorique, les précautions à prendre lors du calcul seront nombreuses tant dans le choix des diverses valeurs de  $Q$  déjà détaillé précédemment, que dans le choix des paramètres intervenant dans les calculs de densité de spin que nous verrons au chapitre suivant.

La méthode des seconds moments est donc une méthode de résolution des spectres R.P.E. qui demeure assez grossière. Son emploi n'est vraiment justifié que dans des cas assez particuliers tels que ceux que nous décrirons dans la suite de ce travail. Elle permet de rejeter à priori des hypothèses pour lesquelles les seconds moments expérimentaux et calculés seraient différents de plus de 20%. Elle nous a cependant permis, par l'étude conjointe des radicaux dérivant des modèles I à VII et de certains de leurs dérivés méthylés, d'identifier des intermédiaires de réactions photochimiques et d'en préciser les mécanismes.

--0000000--

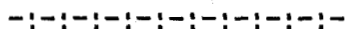
BIBLIOGRAPHIE



- (1) M.W. Hanna, A.D. Mc Lachlan, H.H. Dearman et H.M. Mc Connell  
J. Chem. Phys. 37, 361 (1962).
- (2) G. Vincow et P.M. Johnson  
J. Chem. Phys. 39, 1143 (1963).
- (3) H.M. Mc Connell, C. Heller, T. Cole et R.W. Fessenden  
J. Am. Chem. Soc. 82, 766 (1960).
- (4) M. Karplus et G. Fraenkel  
J. Chem. Phys. 35, 1312 (1961).
- (5) R. Lefebvre et J. Maruani  
J. Chem. Phys. 42, 1480 (1965).
- (6) C. Chachaty  
J. Chem. Phys. 64, 608 (1967).
- (7) C.L. Talcott et R.J. Myers  
Mol. Phys. 12, 549 (1967).
- (8) K. Halbach  
Phys. Rev. 119, 1230 (1960).
- (9) E.W. Stone et A.H. Maki  
J. Chem. Phys. 36, 1944 (1962).

--00000000--

## CHAPITRE III



### CALCUL DES DENSITES DE SPIN

--0000000--

#### - I - DENSITE DE SPIN ET DENSITE D'ELECTRON NON APPARIE -

Avant d'exposer la méthode utilisée pour le calcul des densités de spin, il importe de distinguer entre deux notions trop souvent confondues dans la littérature.

Dans un radical polycyclique la densité d'électron non apparié  $\rho_n$  sur un atome de carbone  $n$  est donnée par la relation :

$$\rho_n = C_n^2$$

où  $C_n$  est le coefficient de l'orbitale atomique correspondante dans l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié. La densité d'électron non apparié donne la probabilité de présence de l'électron célibataire sur tel atome de carbone qui ne peut être que positive ou nulle.

La notion de densité de spin a été introduite afin de rendre compte de l'existence de certains couplages due à des hydrogènes portés par des carbones où la densité d'électron non apparié était nulle. La densité de spin sur un atome de carbone s'obtient en faisant la somme des spins de tous les électrons sur cet atome.

S'il y a un excès de spin  $\alpha$  la densité de spin est positive ; inversement elle est négative s'il y a un excès de spin  $\beta$ .

Généralement, les valeurs des densités d'électrons non appariés sont assez proches des valeurs des densités de spin, ce qui a entraîné la confusion entre ces deux notions dont nous allons maintenant développer brièvement les méthodes de calcul.

## II - DENSITE D'ELECTRON NON APPARIE : METHODE DE HÜCKEL -

Cette méthode est suffisamment connue pour ne pas être à nouveau détaillée (1). On en rappellera brièvement les grands principes :

- Les électrons  $\pi$  sont traités indépendamment des électrons  $\sigma$ , des liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène.

- Les électrons  $\pi$  occupent des orbitales moléculaires ( $\Psi_n$ ) qui sont exprimées à partir de combinaisons linéaires des orbitales atomiques  $2p_\pi$  ( $\phi_n$ ). Chaque orbitale moléculaire est donc de la forme :

$$\Psi_n = \sum_n C_{nr} \phi_n \quad \text{où } n \text{ est le nombre d'atomes de carbone dans le squelette aromatique.}$$

- Les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et les valeurs des coefficients des orbitales atomiques  $C_n$  sont obtenus par la méthode variationnelle. Les énergies sont exprimées en fonction des grandeurs  $\alpha_0$  et  $\beta_0$  où  $\alpha_0$  représente l'intégrale de Coulomb pour un électron  $\pi$  d'un atome de carbone et  $\beta_0$  l'intégrale de résonance d'une liaison C-C.

- Les densités d'électron non apparié seront obtenues à partir des coefficients  $C_n$  de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié.

## III - DENSITE DE SPIN : METHODE DE Mc LACHLAN (8) -

Le calcul des densités d'électron non apparié par la méthode de Hückel a permis d'interpréter, par la relation de Mc Connell, les spectres R.P.E. d'un certain nombre d'ions aromatiques. Cependant de nombreuses exceptions, ne s'expliquant pas par la méthode Hückel, apparurent rapidement. On peut citer, à titre d'exemple, le radical pèrinaphtényle (9) dont la largeur totale du spectre est de 49 gauss alors que par la théorie de Hückel on trouve une valeur comprise entre 25 et 30 gauss. Cet écart important est dû au fait que, dans la théorie de Hückel, il n'est pas tenu compte de l'influence de l'électron célibataire du radical sur les spins des autres électrons.

La théorie "self-consistante" de Mc Lachlan (8) est basée sur l'attribution d'orbitales différentes à des électrons de spin différent. Autrement dit, les énergies des électrons sont modifiées par l'interaction d'échange entre électrons de même spin. Ceux qui ont le même spin que l'électron célibataire auront une énergie inférieure à celle des autres électrons avec lesquels ils sont appariés.

En pratique cela revient à modifier l'intégrale de Coulomb  $\alpha_0$  pour chaque atome  $r$  en y ajoutant un incrément  $\Delta\alpha_r = 2\lambda C_{or}^2 \beta_0$ . Dans cette expression  $C_{or}^2$  représente la densité d'électron non apparié sur l'atome  $r$ , calculée par la méthode de Hückel.  $\lambda$  est un coefficient déterminé théoriquement et égal à 1,2. Les intégrales de Coulomb ainsi modifiées permettent de calculer un nouvel ensemble d'orbitales auxquelles sont assignés les électrons ayant le même spin que l'électron non apparié.

Les densités de spin sur les différents atomes  $r$  sont alors calculées par la relation :

$$\rho_r = C_{or}^2 + \sum_n (C'_{nr}{}^2 - C_{nr}{}^2)$$

où  $C_{nr}$  est le coefficient de la  $r^{\text{ième}}$  orbitale atomique dans la  $n^{\text{ième}}$  orbitale moléculaire ;  $C'_{nr}$  représente le même coefficient calculé à partir des intégrales de Coulomb modifiées  $\alpha_r$ . La sommation est étendue à toutes les orbitales moléculaires occupées exceptée celle contenant l'électron non apparié.

On voit donc d'après cette relation que  $\rho_r$  peut être négatif. La théorie de Mc Lachlan permet donc d'expliquer certains couplages observés expérimentalement pour lesquels la théorie de Hückel simple prévoyait une valeur nulle.

#### 1° - Extension de la méthode aux dérivés aromatiques azotés :

L'introduction d'hétéroatomes X dans un squelette aromatique nécessite le changement de l'intégrale de Coulomb et des intégrales de résonance concernant cet atome. Ces modifications s'écriront en unités de  $\alpha_0$  et  $\beta_0$  selon les relations :

$$\alpha_X = \alpha_0 + h_X \beta_0$$

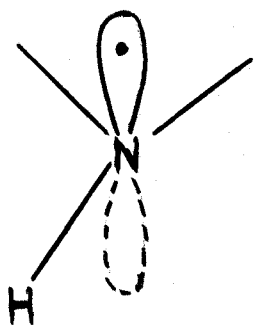
$$\beta_{C-X} = k_{C-X} \beta_0$$

En ce qui concerne notre étude, le seul hétéroatome intéressé est l'azote. Une revue rapide de la littérature donne un grand nombre de valeurs différentes aux paramètres  $h_N$  et  $k_{C-N}$ . On peut citer à titre d'exemple  $k_{C-N} = 1,2$  (2) 0,9-1,1 (3) 1 (4) 0,4-0,55 (5). La dispersion des valeurs préconisées pour  $h_N$

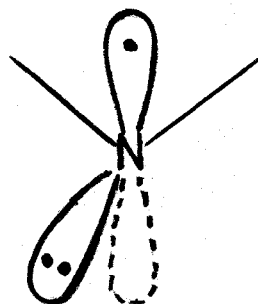


est toute aussi importante : on peut citer  $h_N = 0,5$  (6) 1 (7) 0,1-0,35 (3).

Du choix des paramètres  $h_N$  et  $k_{C-N}$  dépendent les valeurs des seconds moments théoriques. Il était donc important de déterminer ces paramètres avec le maximum de précision. Il faut remarquer qu'une détermination théorique dépend énormément des méthodes de calcul utilisées. Il nous a semblé préférable, en ce qui concerne notre cas, de nous référer à des données expérimentales déjà obtenues sur des radicaux proches de ceux qui seront étudiés dans la suite du travail. En effet le choix empirique de tels paramètres est généralement satisfaisant lorsqu'on reste dans le même type d'expérience. Nous rencontrerons, dans les radicaux étudiés par la suite, deux types d'atomes d'azote que nous pouvons schématiser selon les modèles I et II. Dans les deux cas ces atomes d'azote sont dans l'état d'hybridation  $sp_2$ , cependant l'existence d'une liaison N-H dans le modèle I nous a conduit à envisager des valeurs différentes des paramètres  $h$  et  $k$  pour ces deux modèles :



I



II

Pour le modèle I nous avons déterminé les valeurs de  $h$  et  $k$  par comparaison avec les données expérimentales connues du radical pyridinyle (10). Les densités de spin de ce radical ont été calculées selon la méthode de Mc Lachlan en adoptant successivement une série de valeurs différentes pour  $h$  et  $k$ . Dans le tableau I<sub>2</sub> nous reproduisons les meilleurs résultats obtenus. Ils le sont pour le couple de paramètres :  $h = 0,9$  et  $k = 1$ . On peut remarquer que ces valeurs sont compatibles avec celles déjà citées précédemment. Par la suite nous adopterons donc ces valeurs pour tous les calculs mettant en jeu un atome d'azote du modèle I.

Pour le modèle II, dont de nombreux cas sont rencontrés dans la littérature, nous avons pris  $h = 0,75$  et  $k = 1$  compte tenu des travaux de Chachaty sur les diazines (11) et de Carrington sur le radical anion de la quinoxaline (12). Ces valeurs seront utilisées pour tous les atomes d'azote du modèle II.



2° - Cas de radicaux porteurs de substituants méthyle :

L'identification de certains radicaux a nécessité l'étude de dérivés substitués sur différentes positions. En particulier il s'est avéré intéressant d'examiner le cas de dérivés méthylés, ceci afin de déterminer la constante de couplage de l'hydrogène substituée par le méthyle.

Nous avons donc étendu la méthode de calcul des densités de spin au cas de radicaux azaaromatiques dont le noyau porte un ou deux substituants méthyles. Une revue rapide de la littérature montre qu'il existe plusieurs modèles de calcul. Nous allons les exposer brièvement :

- Modèle d'hyperconjugaison :

Dans le modèle d'hyperconjugaison (13) le substituant méthyle est considéré comme une variante d'un groupement vinyle  $C-C'-H_3$  dans lequel C est l'atome de carbone normal du squelette aromatique, C' est l'atome de carbone du groupement méthyle et  $H_3$  un pseudo atome formé par les trois hydrogènes du groupe méthyle. La liaison  $C-H_3$  est considérée comme une pseudo liaison  $\pi$ . Dans ce cas il est nécessaire de définir quatre paramètres  $h_C$ ,  $h_H$ ,  $k_{C-C'}$ ,  $k_{C'-H}$ , le calcul s'effectuant ensuite selon le mode habituel.

- Modèle inductif :

Dans le modèle inductif introduit par Wheland et Pauling (14) et repris ensuite par Longuet-Higgins (15), on ne considère que l'effet inductif donneur du groupement méthyle, ce qui revient à fixer un seul paramètre  $h_C$  négatif pour l'atome de carbone portant le groupement méthyle. Ce modèle simple donne des résultats intéressants.

- Modèle hétéroatomique :

Ce modèle développé par Matsen (16) considère le groupement méthyle comme un pseudo hétéroatome dont un doublet non liant participe au système d'électrons  $\pi$  du noyau aromatique. Ce modèle empirique nécessite la définition de deux paramètres  $h_X$  et  $k_{C-X}$  où X représente le pseudo hétéroatome.

Parmi ces différents modèles nous avons opté pour une combinaison des deux premiers, à savoir un modèle d'hyperconjugaison avec effet inductif. Ce modèle nous paraît être le plus proche de la réalité puisqu'il repose sur deux théories admises : celle de l'hyperconjugaison et celle de l'effet inductif. Un tel modèle a déjà été utilisé par Talcott et Myers (17) et s'est révélé fructueux dans l'étude des radicaux anions de divers dérivés méthylés de la pyridine. Il neces-

site la- définition de cinq paramètres : quatre se rapportent au modèle d'hyperconjugaison ; nous avons choisi ceux préconisés par Coulson et Crawford (18) et utilisés par Talcott et Myers :

$$h_{C'} = -0,1 \quad h_H = -0,5$$

$$k_{C'-C} = 0,76 \quad k_{C'-H} = 2$$

Le cinquième paramètre  $h_C$  se rapporte à l'effet inductif. Talcott et Myers préconisent une valeur de  $-0,2$  après l'avoir fait varier de  $-0,1$  à  $-0,5$ . Nous avons donc pris  $h_C = -0,2$ .

### 3° - Conditions d'application de la méthode de Mc Lachlan :

La méthode que nous venons de décrire s'adapte parfaitement aux calculs de densités de spin sur des radicaux de type  $\pi$ . Les paramètres cités seront ceux employés tout au long de notre étude.

Il faut cependant apporter une restriction en ce qui concerne les radicaux cations. Un travail récent de Honeybourne (19) montre en effet que l'électron célibataire doit se trouver dans une orbitale perturbée à laquelle correspond donc une intégrale de Coulomb modifiée  $\alpha_r$ . La relation permettant de déterminer la densité de spin sur un atome  $r$  sera donc :

$$\rho_r = C'_{or}{}^2 + \sum_{n-1} (C'_{nr}{}^2 - C_{nr}{}^2)$$

où  $C'_{or}$  représente le coefficient de Hückel dans l'orbitale moléculaire perturbée contenant l'électron non apparié.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur par G. Allan qui en a mis au point le programme.

BIBLIOGRAPHIE

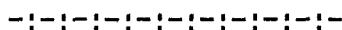
- (1) A. Streitwieser "Molecular orbital theory for organic chemists"  
Wiley and Sons Inc., New-York 1961.
- (2) H.C. Longuet-Higgins et C.A. Coulson  
Trans. Faraday Soc. 43, 87 (1947).
- (3) R.D. Brown et M.L. Heffernan  
Australian J. Chem. 12, 319 (1959).
- (4) J.N. Murrell  
Mol. Phys. 1, 384 (1958).
- (5) M.J.S. Dewar  
Trans. Faraday Soc. 42, 764 (1946).
- (6) M.J.S. Dewar  
J. Chem. Soc. 2329 (1950).
- (7) L.E. Orgel, T.L. Cottrell, W. Dick et L.E. Sutton  
Trans. Faraday Soc. 47, 113 (1951).
- (8) A.D. Mc Lachlan  
Mol. Phys. 3, 233 (1960).
- (9) Sogo, Nakazaki et Calvin  
J. Chem. Phys. 26, 1343 (1957).
- (10) C. Chachaty  
J. Chim. Phys. 64, 608 (1967).
- (11) C. Chachaty et A. Forchioni  
C.R. Acad. Sc. Paris 264, 1421 (1967).
- (12) A. Carrington et J. Dos Santos-Verga  
Mol. Phys. 5, 21 (1962).
- (13) C.A. Coulson  
Quart. Revs. 1, 144 (1947).



- (14) G.W. Wheland and L. Pauling  
J. Am. Chem. Soc. 57, 2086 (1935).
- (15) H.C. Longuet-Higgins  
J. Chem. Phys. 18, 283 (1950).
- (16) F.A. Matsen  
J. Am. Chem. Soc. 72, 5243 (1950).
- (17) C.L. Talcott et R.J. Myers  
Mol. Phys. 12, 549 (1967).
- (18) C.A. Coulson et V.A. Crawford  
J. Chem. Soc. 2052 (1953).
- (19) C.L. Honeybourne  
Tétrahédron Letters 52, 4927 (1971).

--0000000--

## CHAPITRE IV



### IDENTIFICATION DES RADICAUX PRODUITS PAR IRRADIATION U.V. DES MODELES I A VII EN MATRICE VITREUSE

--0000000--

Les réactions de photosubstitution des dérivés aromatiques azotés décrites dans la littérature se font essentiellement en milieu neutre ou acide dans des solvants de type alcool, éther ou hydrocarbure saturé. Des solutions de pyridine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, quinoléine, isoquinoléine et quinoxaline ont donc été réalisées dans ces différents solvants en milieu neutre et irradiées sous U.V. dans la cavité d'un spectromètre R.P.E.. Aucun signal n'a pu être obtenu en phase liquide et seule l'irradiation en matrice solide a permis le piégeage de radicaux provenant à la fois du solvant et des différents solutés cités plus haut.

#### I - RADICAUX FORMES A PARTIR DU SOLVANT PAR IRRADIATION U.V. -

Parmi les différents solvants que nous avons utilisés couramment citons : le méthanol et l'éthanol, l'éther et, dans le cas de la pyridine, le méthyl-cyclohexane. Tous ont l'avantage de former un verre en phase solide et donc de permettre facilement leur irradiation sous U.V.. Nous avons utilisé, pour faciliter l'identification des radicaux, un solvant perdeutéré : CD<sub>3</sub>OD.

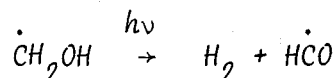
- Radicaux formés à partir du méthanol :

L'irradiation U.V. du méthanol à 77°K donne généralement naissance à un mélange de radicaux obtenus en proportions variables selon le temps d'irradiation et la nature de la source U.V. (lampe haute ou basse pression). On obtient respectivement  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  et  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  (1).  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  est un triplet d'écart hyperfin 18 gauss,  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$  un doublet d'écart hyperfin 130 gauss présentant une dyssimétrie importante,  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  un quadruplet dont la constante de couplage hyperfin est de 23,5 gauss. Dans certains cas, on observe aussi le radical  $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$  qui se présente sous forme d'un singulet avec une forte anisotropie de g.

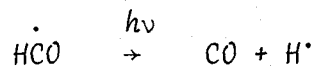
Dans nos conditions d'irradiation (lampe haute pression Philips SP 500) on observe surtout les radicaux méthyle tant par irradiation du solvant pur, qu'en présence de soluté si sa concentration n'est pas trop élevée (inférieure à 0,5M pour la quinoléine par exemple).

Le prédominance des radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  peut s'expliquer par la photolyse du radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  qui est certainement le radical primaire. Ce radical se photolyse de deux façons différentes :

- Cochran (2) a montré que :



et selon Johnsen (3) :



- Chachaty (4) a prouvé que la photolyse de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  produit sélectivement par irradiation  $\gamma$  conduit aux radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  et  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ . Le fait d'observer surtout des radicaux méthyle n'est donc pas incompatible avec les résultats déjà connus. Ces radicaux sont très instables même à 77°K alors qu'il faut atteindre une température de 110°K environ pour observer une disparition rapide de  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  et  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ .

En ce qui concerne le méthanol  $\text{d}_4$  on peut s'attendre à mettre en évidence des radicaux analogues, à savoir  $\dot{\text{C}}\text{D}_3$ ,  $\dot{\text{C}}\text{D}_2\text{OD}$  et  $\text{DCO}$ .  $\dot{\text{C}}\text{D}_3$  se présente sous forme d'un septet d'écart hyperfin 3,5 gauss et d'intensités respectives 1, 3, 6, 7, 6, 3, 1 (1). Il est difficile de le distinguer de  $\dot{\text{C}}\text{D}_2\text{OD}$  qui donne un quintuplet dont les intensités respectives des raies sont 1, 2, 3, 2, 1 et dont l'écart hyperfin est sensiblement le même : compris entre 3 et 4 gauss. Dans nos conditions expérimentales il semble que l'on ait prédominance du radical  $\dot{\text{C}}\text{D}_3$ . En effet, le rapport



d'intensités des raies est plus proche de 1, 3, 6, 7, 6, 3, 1 que de 1, 4, 8, 10, 8, 4, 1, rapport que l'on obtiendrait pour un mélange en proportions égales de  $\dot{\text{C}}\text{D}_3$  et  $\dot{\text{C}}\text{D}_2\text{OD}$ . On n'observe pas le radical  $\text{DCO}$  triplet d'écart hyperfin 19,5 gauss.

Dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  le radical  $\dot{\text{C}}\text{D}_3$  est beaucoup plus stable que le radical  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  dans  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Il faut atteindre une température de l'ordre de  $110^\circ\text{K}$  pour observer sa décroissance avec une vitesse appréciable. Cette différence doit être due à une plus faible réactivité de la matrice deutérée.

- Radicaux formés à partir de l'éthanol et de l'éther éthylique :

Dans les deux cas et dans nos conditions d'irradiation nous obtenons essentiellement des radicaux éthyle  $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$ . Ces radicaux proviennent certainement de la photolyse de  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-OH}$  ou  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-OEt}$ . En effet, Siegel (5) a montré que dans la photolyse de l'éthanol à  $77^\circ\text{K}$ , on obtient  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-OH}$  dans les premières minutes d'irradiation avec une lampe de faible puissance, la disparition progressive de ce radical entraînant l'apparition du radical éthyle. Chachaty (4) a réalisé la photolyse de  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-OH}$  produit sélectivement par irradiation  $\gamma$ , il obtient le radical éthyle.

Le radical éthyle stable à  $77^\circ\text{K}$  disparaît rapidement pour une température supérieure à  $100^\circ\text{K}$ . Nous n'avons pas observé de radicaux de type acyle formé par addition de monoxyde de carbone sur  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-OH}$  (6).

- Radicaux formés à partir du méthyl-cyclohexane :

L'irradiation U.V. du méthyl-cyclohexane à  $77^\circ\text{K}$  conduit vraisemblablement au radical méthyl-cyclohexane où l'électron non apparié est localisé au niveau du carbone portant le groupement méthyle. Ce radical a été obtenu par irradiation  $\gamma$  (4). Nos conditions expérimentales ne conduisant qu'à une très faible concentration en espèces radicalaires, il est difficile d'affirmer qu'il s'agit uniquement de ce radical ; on ne peut exclure a priori la présence d'une autre espèce superposée non identifiée. Quoi qu'il en soit, les radicaux dérivant du méthyl-cyclohexane sont peu stables, leur vitesse de disparition est importante dès la température de  $100^\circ\text{K}$ .

## II - RADICAUX FORMES A PARTIR DES AZINES MONOCYCLIQUES -

A- partir des résultats cités dans le paragraphe précédent on peut constater que tous les radicaux dérivant des différents solvants utilisés sont instables dès que la température s'élève aux environs de 110°K. Il s'avère donc intéressant d'effectuer les irradiations U.V. des solutions des différents dérivés azaaromatiques dans cette gamme de température. Nous avons choisi en général 113°K, température pour laquelle les radicaux dérivant des divers solutés sont stables, alors que ceux dérivant des divers solvants n'apparaissent plus. Nous nous sommes d'abord intéressés aux mono ou diazines à un seul cycle : pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine ; ces différents composés ayant déjà fait l'objet d'études R.P.E. sur les radicaux obtenus par irradiation  $\gamma$ .

### - Pyridine : (Fig. I-3)

Les spectres R.P.E. des radicaux de la pyridine obtenus par irradiation  $\gamma$  ont été étudiés par de nombreux auteurs et les interprétations données ne sont pas toujours concordantes. Ces études ont été réalisées soit sur la pyridine pure, soit sur des mélanges binaires pyridine-alcool.

L'irradiation  $\gamma$  de la pyridine pure à 77°K donne un triplet d'écart hyperfin égal à 30 gauss. Ce triplet est attribué au radical cation (I) par Oth (7) et Yoshida (8). Au contraire Symons (9) pense qu'il correspond au radical pyridyle-2 (II). C'est cette dernière hypothèse, confirmée par un travail récent de Kasai (10), qui est la bonne. Par chauffage du radical pyridyle-2 on obtient un spectre à huit raies dont l'écart hyperfin est de 12 gauss. Yoshida préconise pour ce spectre un radical hydrogéné en position 3 (III), alors que Oth est en faveur du radical pyridinyle dont l'azote serait hybridé  $sp_3$  (IV). Cette dernière interprétation est d'ailleurs en accord avec les calculs théoriques de Yonezawa (11). Symons opte pour le radical (V), hypothèse compatible avec l'isolement du bipyridyle-2,2', comme produit d'irradiation  $\gamma$  de la pyridine (12).

Dans le cas des mélanges binaires pyridine-alcool, Oth irradie des solutions de pyridine ou pyridine  $d_5$  dans le méthanol ou le méthanol  $d_4$  (13). Il n'observe pas de différence entre les spectres obtenus dans le solvant hydrogéné ou deutéré et attribue les spectres au radical pyridyle-2 (II). Cette interprétation ne peut être retenue compte tenu des résultats de Kasai cités plus haut. Chachaty (14), en irradiant des solutions de pyridine ou pyridine  $d_5$  dans l'éthanol ou l'éthanol  $d_6$ , observe un changement de structure lorsqu'il passe du solvant hydrogéné au solvant deutérié. Il attribue les signaux observés au radical pyridinyle (VI) dans lequel l'azote est à l'état d'hybridation  $sp_2$ .

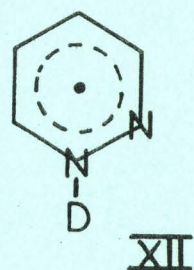
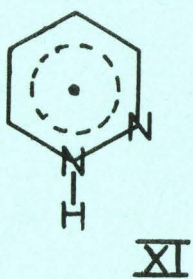
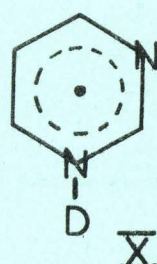
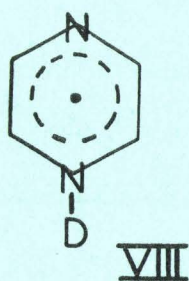
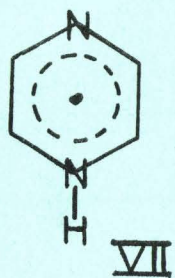
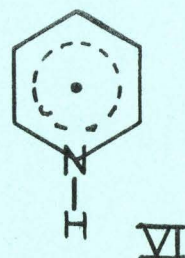
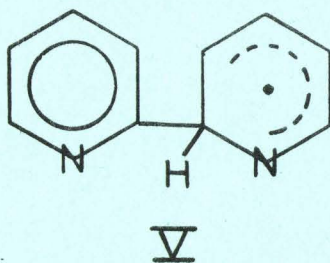
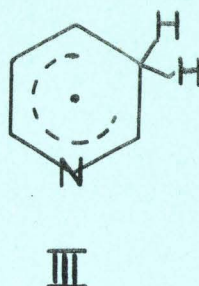
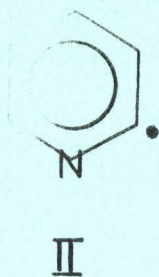
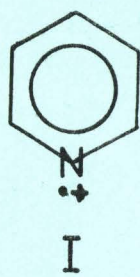
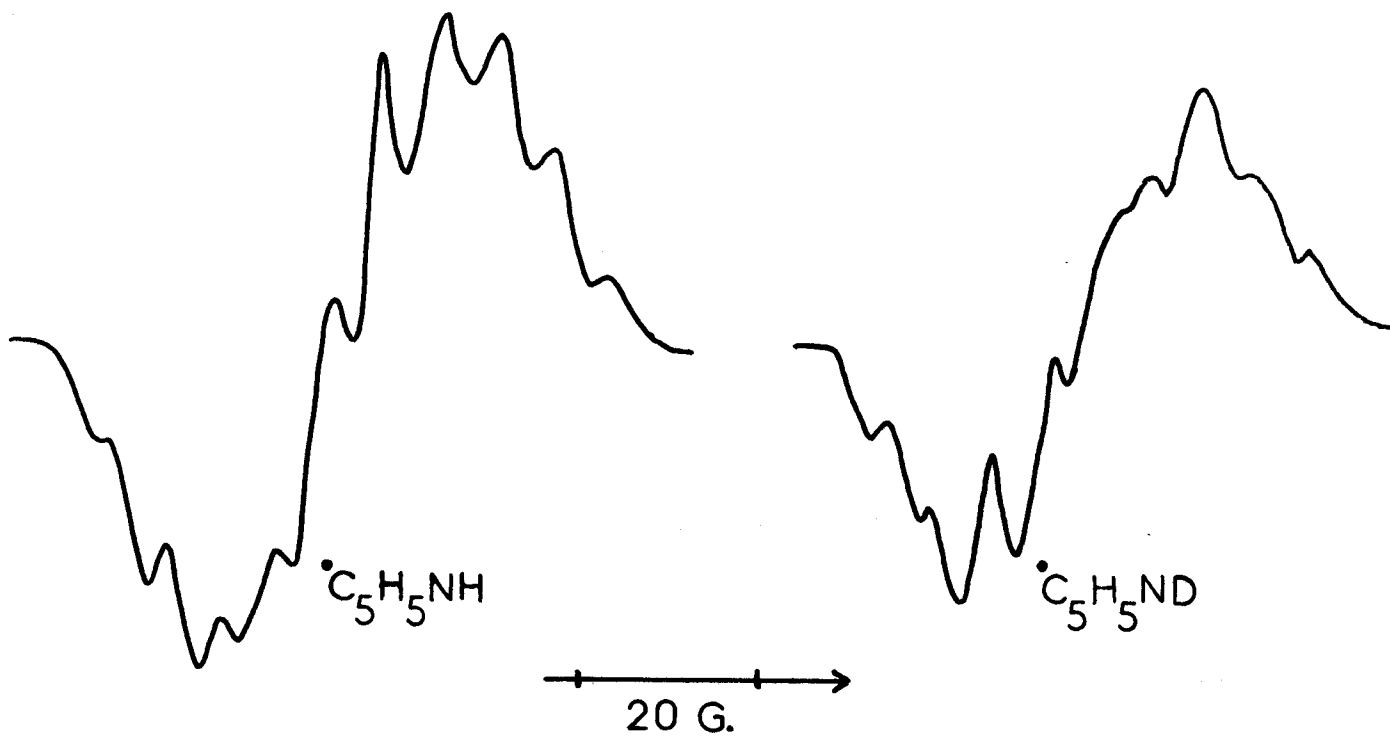


FIG. I-3



113° K

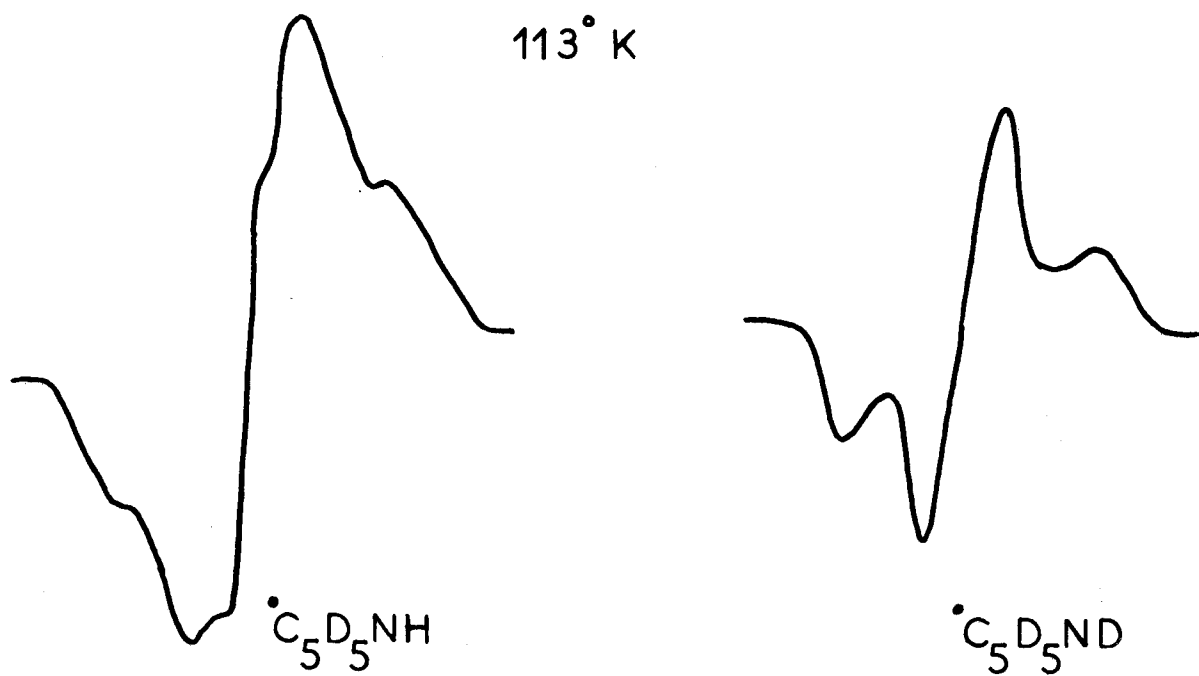


FIG. I-4



Nous avons irradié des solutions 1,5M de pyridine ou de pyridine  $d_5$  dans le méthanol ou le méthanol  $d_4$ . Les irradiations ont été effectuées à la température de 113°K, directement dans la cavité du spectromètre R.P.E. , à l'aide d'une lampe Philips haute pression de type SP 500. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure I-4 ; ils sont en tous points identiques aux spectres obtenus par Chachaty dans l'éthanol. Nous observons bien un changement de structure entre les spectres produits en matrice hydrogénée ou deutériée. Nous avons, en outre, effectué l'irradiation de solutions de pyridine dans l'éthanol, l'éther et le méthyl-cyclohexane. Dans tous les cas, nous obtenons bien le radical pyridinyle (VI), le rendement de formation étant très mauvais dans le méthyl-cyclohexane.

- Pyrazine, pyrimidine, pyridazine (Fig. I-3) :

Ces trois diazines monocycliques ont été beaucoup moins étudiées que la pyridine. Par irradiation U.V. (conditions identiques à celles de la pyridine) de solutions 1,5M de pyrazine et de pyrimidine dans le méthanol ou le méthanol  $d_4$ , nous obtenons les spectres représentés sur la figure I-5. Des spectres identiques ont été obtenus par Chachaty lors de l'irradiation  $\gamma$  de solutions éthanoliques des mêmes composés (15). Il les attribue aux radicaux VII et VIII pour la pyrazine selon que l'irradiation est effectuée en matrice hydrogénée ou deutériée et aux radicaux IX et X pour la pyrimidine dans les mêmes conditions.

Comme précédemment pour la pyridine, nous avons également irradié des solutions de pyrazine et de pyrimidine dans l'éthanol ou l'éther ; les signaux obtenus correspondent aux radicaux VII et IX.

La pyridazine, irradiée sous U.V., en solutions dans le méthanol ne conduit à aucun radical. Tous les essais réalisés dans différents solvants ne nous ont pas permis de mettre en évidence un radical du type XI ou XII, radical que l'on obtient pourtant par irradiation  $\gamma$  (15). Nous reviendrons sur cette particularité dans la deuxième partie de ce travail.

Mise à part la pyridazine, on peut donc constater que les azines monocycliques irradiées sous U.V. en solution solide dans des solvants de type alcool, éther ou hydrocarbure saturé, conduisent à la formation de radicaux de type pyridinyle. Le problème d'interprétation des spectres ne s'est pas posé, ceux-ci ayant déjà été observés et étudiés lors de l'irradiation  $\gamma$  des mêmes composés. Il faut cependant constater que la mise en évidence des radicaux produits par irradiation U.V. nécessite des concentrations en solution assez importantes pour obtenir une faible concentration en espèces radicalaires.

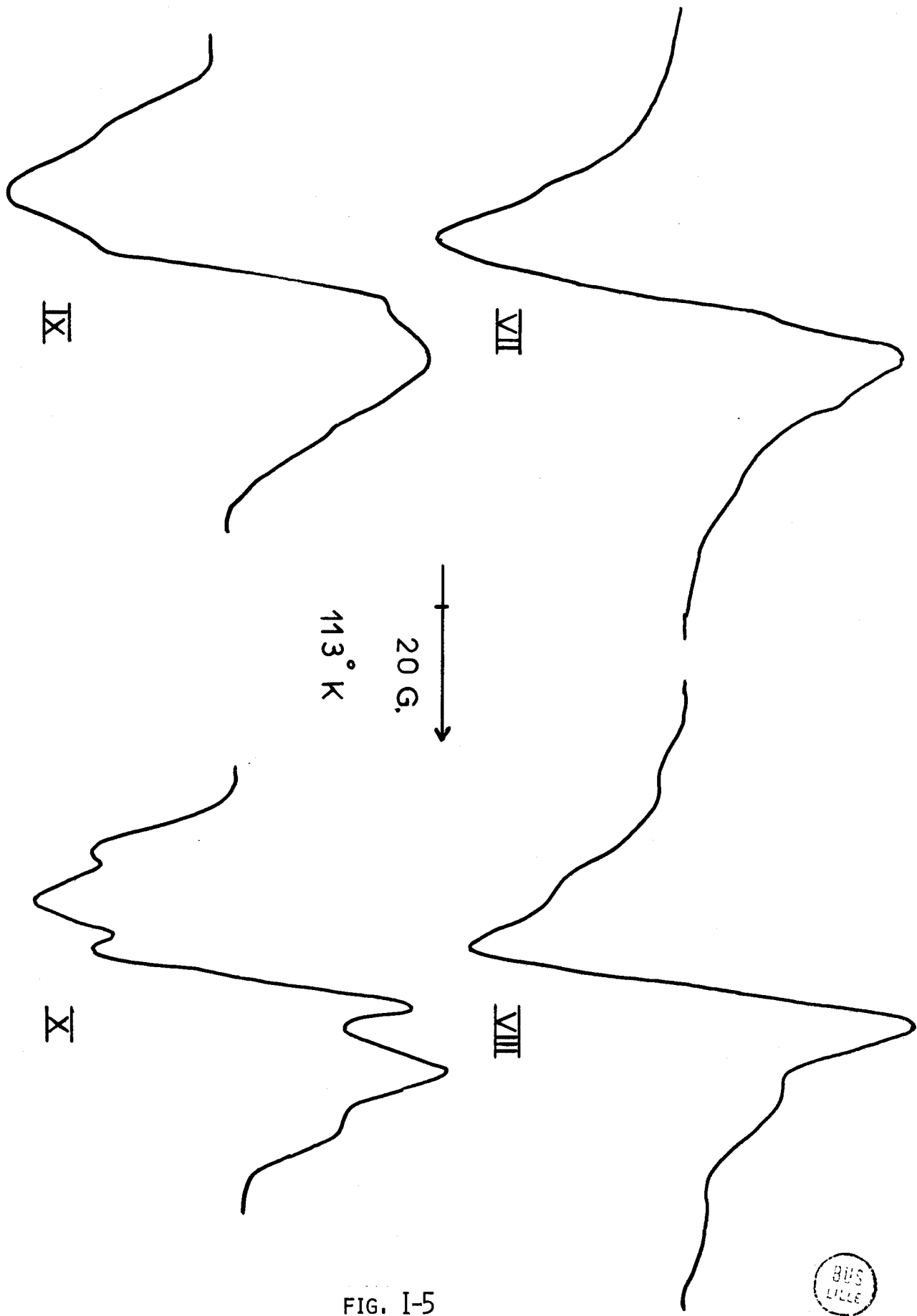


FIG. I-5



### III - RADICAUX FORMES A PARTIR DE LA QUINOLEINE ET DE L'ISOQUINOLEINE -

Au moment de la mise en oeuvre de ce travail il n'existait à notre connaissance aucune étude effectuée sur des radicaux produits à partir d'irradiation U.V. ou  $\gamma$  en phase solide de la quinoléine et de l'isoquinoléine. Nous avons donc voulu voir si une extension des résultats obtenus avec les azines monocycliques était possible pour les azines bicycliques, en envisageant tout d'abord les monoazines bicycliques quinoléine et isoquinoléine.

#### - Résultats expérimentaux :

La procédure expérimentale suivante a été adoptée. Des solutions 0,4M de quinoléine ou isoquinoléine dans les trois solvants méthanol, éthanol ou éther, ont été irradiées à 113°K directement dans la cavité du spectromètre R.P.E.. Les irradiations ont été réalisées à l'aide d'une lampe Philips SP 500, tout le rayonnement étant utilisé. Les signaux R.P.E. ont été enregistrés en cours d'irradiation, de façon à obtenir une concentration stationnaire maximale en radicaux. Après chaque irradiation la décroissance du signal a été observée, ceci afin de contrôler que le signal obtenu pendant l'irradiation correspond bien à un seul radical.

La quinoléine irradiée dans les trois solvants conduit toujours à une raie large centrée vers  $g = 2,0028$ , ne présentant pas de structure hyperfine apparente (fig. I-6a). Pour l'isoquinoléine on obtient aussi une raie large centrée vers  $g = 2,0028$  mais présentant une très légère amorce de structure hyperfine (fig. I-8a). Les seconds moments expérimentaux de ces raies, calculés par rapport à  $g = 2,0023$ , sont donnés dans le tableau I-9. Il y a un très bon accord entre les valeurs obtenues lorsque la quinoléine et l'isoquinoléine sont irradiées dans le méthanol ou l'éthanol. Lorsque le solvant est l'éther, le second moment est, pour la quinoléine, plus élevé que dans les deux cas précédents. (On n'a pu réaliser de mesure précise pour l'isoquinoléine). Il s'agit vraisemblablement d'un effet dû à la nature de la matrice. Nous reviendrons sur ce problème à la fin de ce chapitre.

Si nous irradiions la quinoléine ou l'isoquinoléine dans le méthanol  $d_4$ , nous observons un changement de structure des spectres R.P.E. (fig. I-6b et I-8b). Ce changement dans la structure hyperfine montre qu'il y a introduction de deutérium dans les radicaux produits. Faute de posséder de la quinoléine ou de l'isoquinoléine perdeutériées, nous avons étudié quelques dérivés méthylés de ces molécules et comparé les signaux obtenus lors de l'irradiation U.V. dans le méthanol ou le méthanol  $d_4$ . Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que

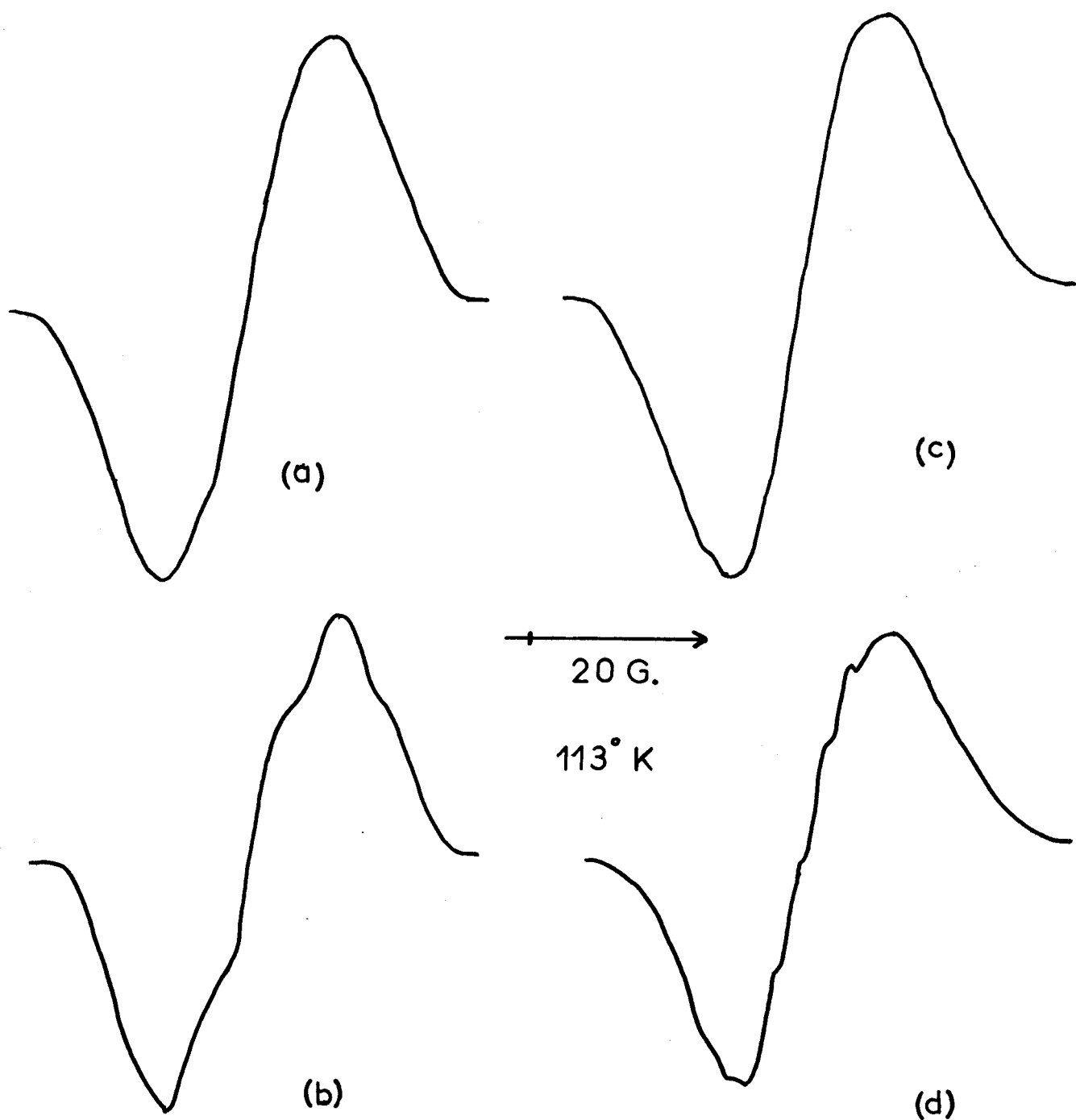


FIG. I-6

- (a) Méthanol + Quinoléine
- (b) Méthanol  $d_4$  + Quinoléine
- (c) Méthanol + Méthyl-2 Quinoléine
- (d) Méthanol  $d_4$  + Méthyl-2 Quinoléine



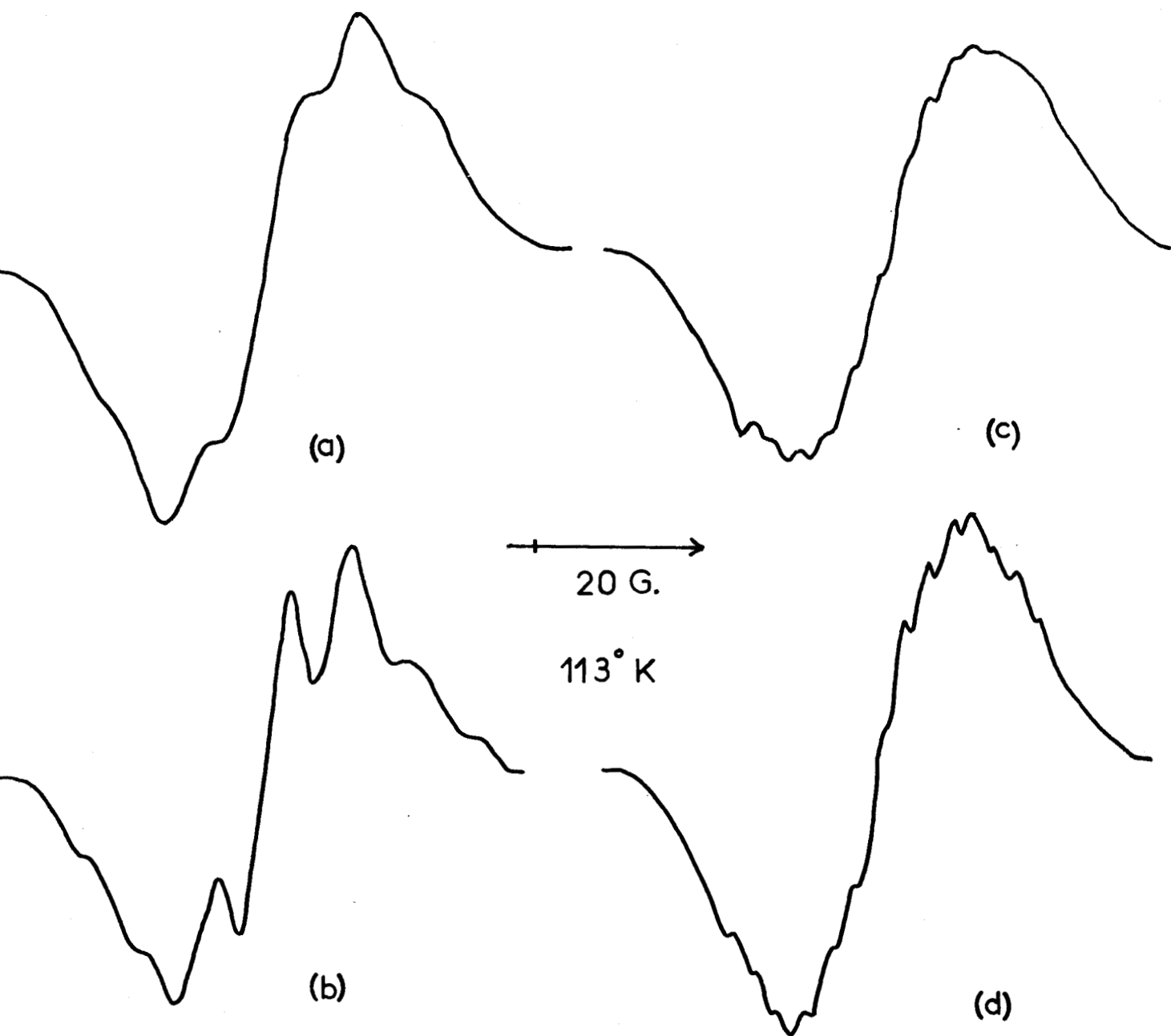


FIG. I-7

- (a) Méthanol + Méthyl-4 Quinoléine
- (b) Méthanol  $d_4$  + Méthyl-4 Quinoléine
- (c) Méthanol + Diméthyl-2,4 Quinoléine
- (d) Méthanol  $d_4$  + Diméthyl-2,4 Quinoléine

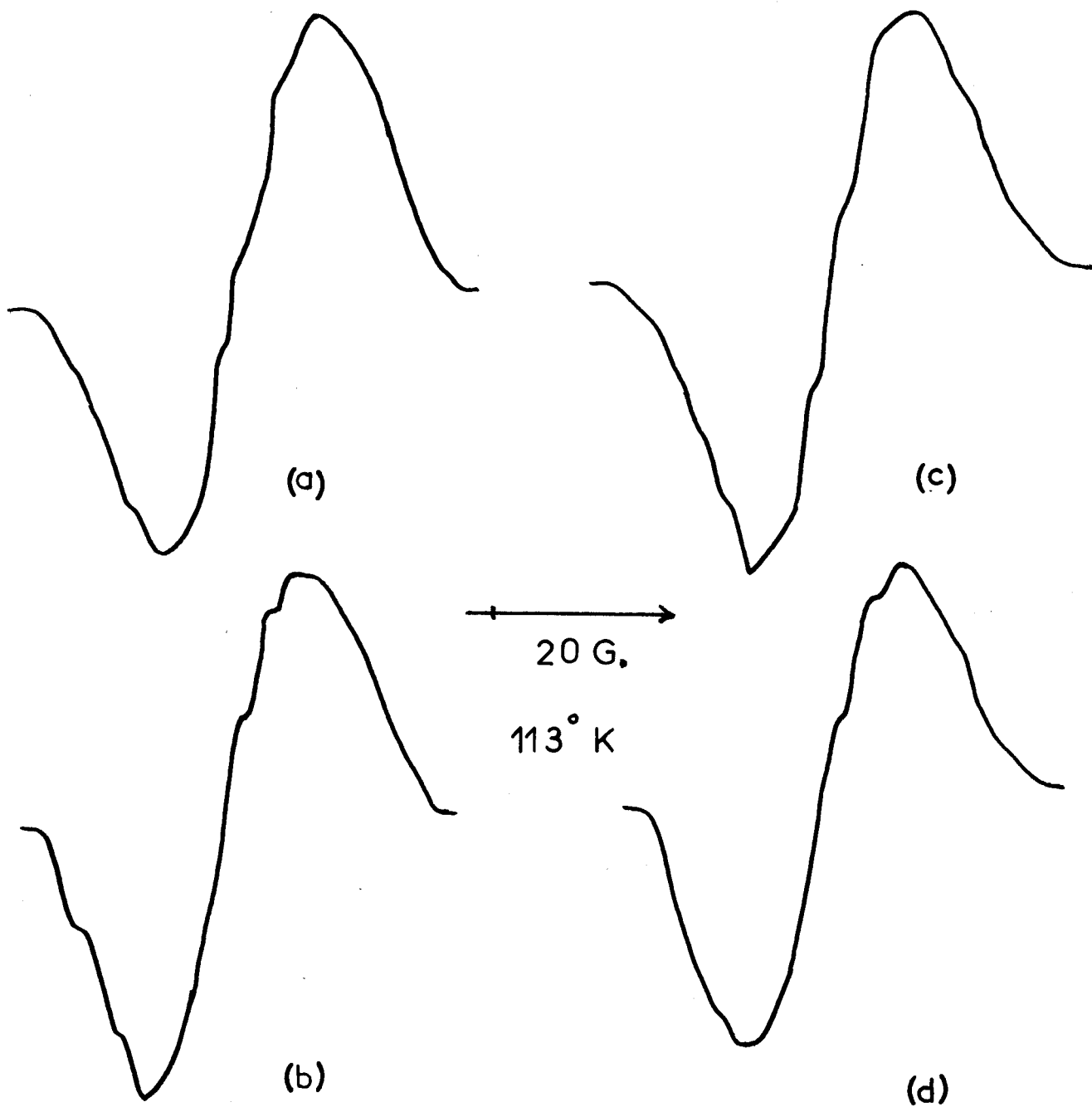


FIG. I-8

- (a) Méthanol + Isoquinoléine
- (b) Méthanol  $d_4$  + Isoquinoléine
- (c) Méthanol + Méthyl-3 isoquinoléine
- (d) Méthanol  $d_4$  + Méthyl-3 isoquinoléine



précédemment sur la méthyl-2 quinoléine, la méthyl-4 quinoléine ainsi que la diméthyl-2,4 quinoléine d'une part, et sur la méthyl-3 isoquinoléine d'autre part. Dans tous les cas, on observe un changement de structure du signal lorsqu'on passe du solvant hydrogéné au solvant deutérié. Les spectres obtenus sont rassemblés dans les figures I-6, I-7, I-8. Le tableau I-10 compare les seconds moments des différents spectres enregistrés à 113°K ;  $\Delta M_2$  donne l'écart entre les seconds moments obtenus dans le méthanol et le méthanol  $d_4$ .

- Interprétation des résultats (fig. I-11) :

Le fait que la structure des spectres des radicaux n'est pas la même lorsque le solvant est hydrogéné ou deutérié, indique qu'une fraction du solvant est incorporée dans ces radicaux. Cette remarque nous permet d'éliminer d'emblée des radicaux cations (I) ou anions (II), ou encore des radicaux du type quinolye tels que (III). Il faut signaler que ce dernier radical a été récemment mis en évidence. Il est formé d'un triplet de doublets d'écart hyperfins respectifs 30 et 9 gauss (10).

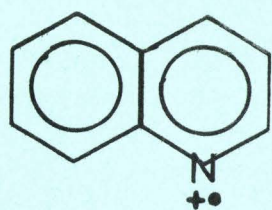
L'absence quasi totale de structure hyperfine sur la plupart des spectres obtenus laisse présager des radicaux de type  $\pi$  où l'électron non apparié est délocalisé sur un grand nombre d'atomes. Les constantes de couplage sont alors de l'ordre de grandeur de la largeur des raies et l'on observe, en réalité, que l'enveloppe de celles-ci. Etant donné la nature des produits de substitution obtenus (substitution par le solvant des hydrogènes en position 2 ou 4 pour la quinoléine, en 1 pour l'isoquinoléine), on ne peut formuler qu'un nombre restreint d'hypothèses : radical quinoléinyle (IV) ou isoquinoléinyle (V), ou encore des radicaux tels que VI, VII ou VIII. Ces derniers radicaux pourraient être de type  $\sigma$  ou  $\pi$ , mais aucune de ces deux hypothèses n'est vraisemblable. Pour des radicaux de type  $\sigma$ , la constante de couplage sur l'azote serait élevée. Cramer et Drago (16) l'ont calculée pour le radical cation de la pyridine : elle est de 52,5 gauss. Une telle constante de couplage serait incompatible avec l'allure des spectres obtenus. Si, au contraire il s'agissait de radicaux de type  $\pi$ , l'hydrogène porté par le carbone substitué hybridé  $sp_3$  aurait une constante de couplage importante : Bower et Symons (17) ont montré qu'elle est de 61,6 gauss pour les deux protons portés par le carbone  $sp_3$  du radical IX. Un couplage aussi important n'est pas non plus compatible avec l'allure des spectres observés. De plus les protons du groupement R les plus proches du carbone portant ce substituant seraient des protons  $\gamma$ . Nous avons vu, au chapitre I, que les couplages avec de tels protons sont généralement inférieurs à 1 gauss. Ils ne pourraient donc expliquer des écarts  $\Delta M_2$  de l'ordre de 13 gauss<sup>2</sup>.

TABLEAU I-10

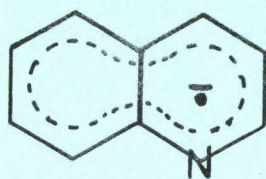
-----

PRODUIT	SOLVANT	M <sub>2</sub>	ΔM <sub>2</sub>
Quinoléine	Méthanol	88	12
	Méthanol d <sub>4</sub>	76	
Méthyl-2 quinoléine	Méthanol	95	13
	Méthanol d <sub>4</sub>	82	
Méthyl-4 quinoléine	Méthanol	127	13
	Méthanol d <sub>4</sub>	114	
Diméthyl-2,4 quinoléine	Méthanol	134	13
	Méthanol d <sub>4</sub>	121	
Isoquinoléine	Méthanol	81	8
	Méthanol d <sub>4</sub>	73	
Méthyl-3 isoquinoléine	Méthanol	82	7
	Méthanol d <sub>4</sub>	75	

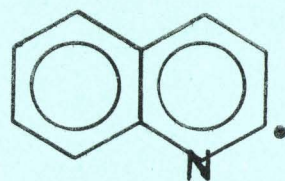




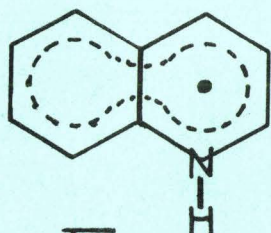
I



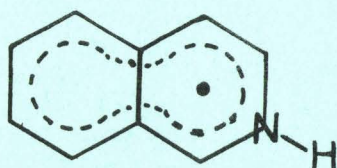
II



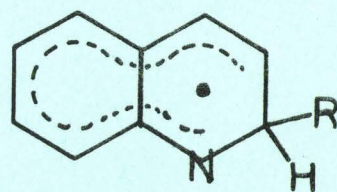
III



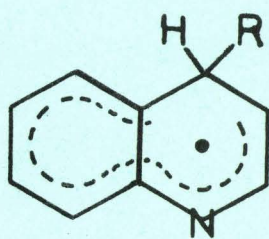
IV



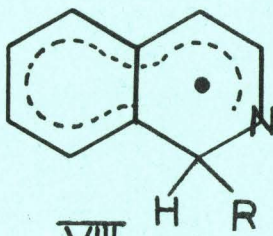
V



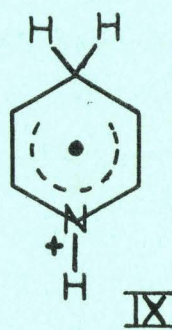
VI



VII



VIII



IX

FIG. I-11

Pour toutes ces raisons et compte tenu des résultats déjà obtenus avec les azines monocycliques, il nous semble raisonnable d'attribuer, à des radicaux de type quinoléinyle (IV) ou isoquinoléinyle (V), les signaux des figures I-6a et I-8a.

Dans cette hypothèse nous avons calculé, à partir des densités de spin, les seconds moments théoriques des radicaux obtenus, ceci afin de les comparer aux valeurs expérimentales. Les densités de spin ont été établies par la méthode de Mc Lachlan décrite au chapitre III avec  $h = 0,9$ ,  $k = 1$ ,  $\lambda = 1,2$ ; pour les dérivés méthylés le modèle d'hyperconjugaison, avec un effet inductif détaillé au chapitre III, a été adopté avec les paramètres précédemment cités. Les valeurs des densités de spin des radicaux obtenus à partir de la quinoléine, de l'isoquinoléine et des différents dérivés méthylés, sont rassemblés dans le tableau I-12. En ce qui concerne ces derniers, les densités de spin données pour les positions substituées, correspondent à la somme des densités sur le carbone substitué, sur le carbone du méthyle et sur les hydrogènes du méthyle.

A partir des valeurs ainsi obtenues, les seconds moments théoriques des radicaux ont été établis à partir de la théorie de Vincow et Johnson décrite au chapitre II.

$$M_2 = M_{2H} + M_{2N} + M_{2CH_3} + M_{2NH} + M_{2g} + \frac{\sigma^2}{4}$$

La contribution  $M_{2NH}$  établie au chapitre II, n'étant que très approximative, il nous a semblé préférable d'effectuer le calcul sur les radicaux deutérés en négligeant  $M_{2ND}$ , contribution du deutérium fixé à l'azote puisque  $a_D \approx 0,153 a_H$ .

On a donc :

$$M_2 = M_{2H} + M_{2N} + M_{2CH_3} + M_{2g} + \frac{\sigma^2}{4}$$

avec

$$M_{2H} = \sum_i n_i 174 \rho_i^2$$

$$M_{2N} = 914 \rho_N^2$$

$$M_{2CH_3} = \sum_i 495 \rho_{x_i}^2$$

$$\frac{\sigma^2}{4} \approx 6 \text{ gauss}^2 \quad (\text{on a choisi } \sigma \approx 5 \text{ gauss, au chapitre II}).$$

TABLEAU I-12

-----

POSITION	QUINOLEINE	Me-2 QUINOLEINE	Me-4 QUINOLEINE	DIMETHYL-2,4 QUINOLEINE
1 (N)	0,1566	0,1320	0,1345	0,1130
2	0,2109	0,1833	0,2135	0,1825
3	- 0,0250	0,0101	- 0,0443	- 0,0130
4	0,3634	0,3568	0,3726	0,3658
5	0,1837	0,1966	0,1996	0,2132
6	- 0,0065	- 0,0151	- 0,0119	- 0,0209
7	0,0791	0,0931	0,0880	0,1036
8	0,1087	0,1001	0,1115	0,1088

POSITION	ISOQUINOLEINE	Me-3 ISOQUINOLEINE
1	0,4042	0,4084
2 (N)	0,1007	0,1095
3	- 0,0510	- 0,0495
4	0,1507	0,1396
5	0,1178	0,1124
6	0,1216	0,1247
7	- 0,0295	- 0,0334
8	0,2476	0,2486





Il reste donc à déterminer  $M_{2g}$ , cette contribution nécessitant la connaissance des trois valeurs  $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$  du tenseur  $g$ . La détermination expérimentale de ces valeurs nécessitant l'étude des radicaux en matrice monocristalline, condition incompatible avec notre méthode de préparation, nous avons tenté d'approcher ces valeurs en tenant compte des observations suivantes :

- Les valeurs principales de  $g$  sont fonctions de la nature de l'hétéroatome dans le radical et dépendent fortement de la densité de spin sur cet hétéroatome (18). Plus la densité de spin est importante au niveau de l'hétéroatome, plus l'anisotropie de  $g$  sera grande.

- Tous les radicaux du type pyridinyle que nous avons étudiés ont une densité de spin sur l'azote  $\rho_N < 0,3$  (0,2734 pour la pyridine, 0,1566 pour la quinoléine, 0,1007 pour l'isoquinoléine). Pour des valeurs de cet ordre de grandeur, l'anisotropie de  $g$  ne sera pas importante. De plus tous ces radicaux ont une valeur moyenne de  $g$  proche de 2,0030.

- La simulation par calcul électronique du radical pyridinyle (14) est satisfaisante en prenant pour valeurs principales 2,0040 pour  $g_x$  et  $g_y$  et 2,0020 pour  $g_z$ , ce qui correspond à une contribution  $M_{2g}$  égale à  $3,3 \text{ gauss}^2$ .

- Les seules valeurs principales de  $g$  déterminées expérimentalement sont celles correspondant à la transition  $\Delta M = 1$  de l'état triplet. Pour la quinoléine la densité de spin sur l'azote est estimée à 0,1 par Vincent et Maki (19), les valeurs principales de  $g$  sont respectivement  $g_x = 2,0040$ ,  $g_y = 2,0029$ ,  $g_z = 2,0019$  (20). A de telles valeurs correspondrait une contribution d'environ  $2 \text{ gauss}^2$ .

Compte tenu de l'ensemble de ces observations nous pensons, qu'en tout état de cause, la contribution  $M_{2g}$  ne peut excéder  $4 \text{ gauss}^2$  pour les radicaux quinoléinyle. Faute de données précises sur l'isoquinoléine, nous choisirons la même valeur maximale pour les radicaux isoquinoléinyle.

Les seconds moments théoriques des différents radicaux produits en matrice deutérée ont donc été calculés. Le tableau I-13 compare ces valeurs théoriques aux valeurs expérimentales ; l'erreur est dans tous les cas inférieure à 10%. L'accord satisfaisant, ainsi obtenu entre les valeurs expérimentales et théoriques, confirme nos hypothèses quant à la nature des radicaux produits par irradiation U.V. de la quinoléine ou de l'isoquinoléine dans des solvants hydrogénés. L'introduction de groupements méthyle sur certaines positions des noyaux quinoléine ou isoquinoléine n'entraîne pas de variation importante de la densité de spin sur ces positions.



Au contraire, la variation du second moment sera d'autant plus importante que la densité de spin initiale sera élevée. Le calcul théorique de la contribution au second moment d'un groupement méthyle est en bon accord avec les résultats expérimentaux ; l'hypothèse de la libre rotation du groupement méthyle à 113°K (hypothèse admise dans le calcul de  $M_2CH_3$ ) se trouve donc ainsi confirmée.

L'écart observé entre les seconds moments des spectres obtenus dans le méthanol ou le méthanol  $d_4$  ne nous permet pas de déduire la constante de couplage du proton lié à l'azote, la contribution  $\sigma^2/4$  variant avec la nature du solvant. Cependant, on peut constater que cet écart est plus faible pour l'isoquinoléine que pour la quinoléine, ce qui est en accord avec la valeur plus faible de la densité de spin sur l'azote du radical isoquinoléinyle.

#### IV - RADICAUX FORMES A PARTIR DE LA QUINOXALINE -

Afin d'étendre notre étude à l'ensemble des dérivés azaaromatiques bicycliques nous avons choisi un modèle renfermant deux atomes d'azote. Parmi les différentes possibilités nous avons pris la quinoxaline dont les azotes sont en position 1-4, ce composé ayant déjà été décrit dans la littérature comme étant le siège de réactions de photosubstitution analogues à la quinoléine ou l'isoquinoléine (21). Nous avons donc mené sur la quinoxaline, la méthyl-2 quinoxaline et la diméthyl-2,3 quinoxaline, une étude analogue à celle de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

##### - Résultats expérimentaux :

Des solutions 0,4M de quinoxaline dans le méthanol, l'éthanol ou l'éther ont été irradiées à 113°K dans la cavité du spectromètre R.P.E. (mêmes conditions que pour l'étude des radicaux de la quinoléine et de l'isoquinoléine). Dans les trois cas on obtient, au bout d'un temps très court (moins d'une minute), un signal intense formé d'une raie large centrée à  $g = 2,0028$  et présentant une très légère amorce de structure hyperfine (fig. I-14c). Les seconds moments des spectres obtenus dans les différents solvants ont été calculés pour la température de 113°K. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau I-16. Nous pouvons constater que le second moment obtenu dans l'éther est supérieur à celui trouvé quand le solvant est le méthanol ou l'éthanol. Une telle différence a déjà été constatée dans le cas de la quinoléine. Nous essaierons de proposer, à la fin de ce chapitre, une interprétation à ce phénomène qui semble général lorsque le solvant est l'éther.

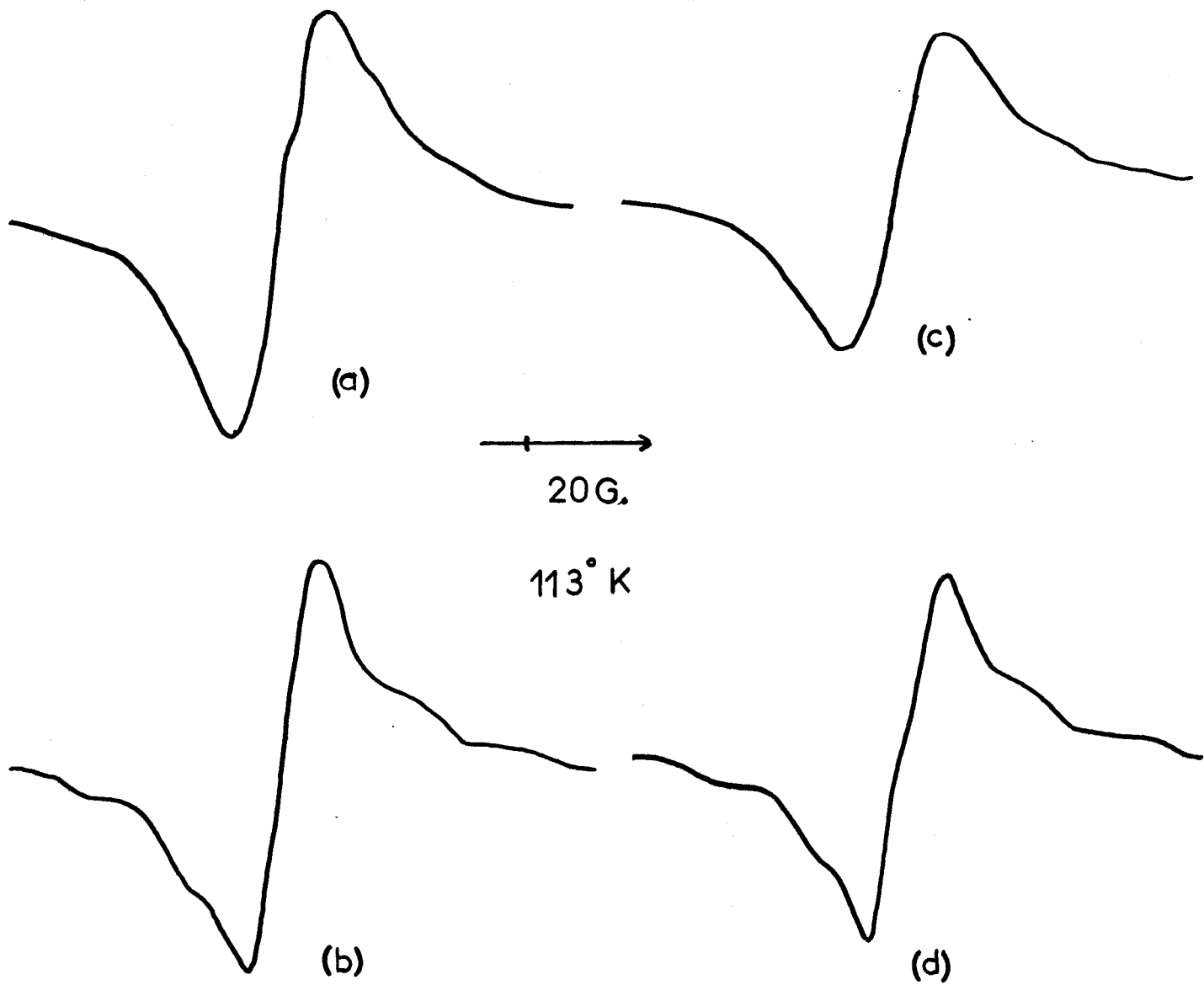


FIG. I-14

- (a) Méthanol + Pyrazine
- (b) Méthanol  $d_4$  + Pyrazine
- (c) Méthanol + Quinoxaline
- (d) Méthanol  $d_4$  + Quinoxaline

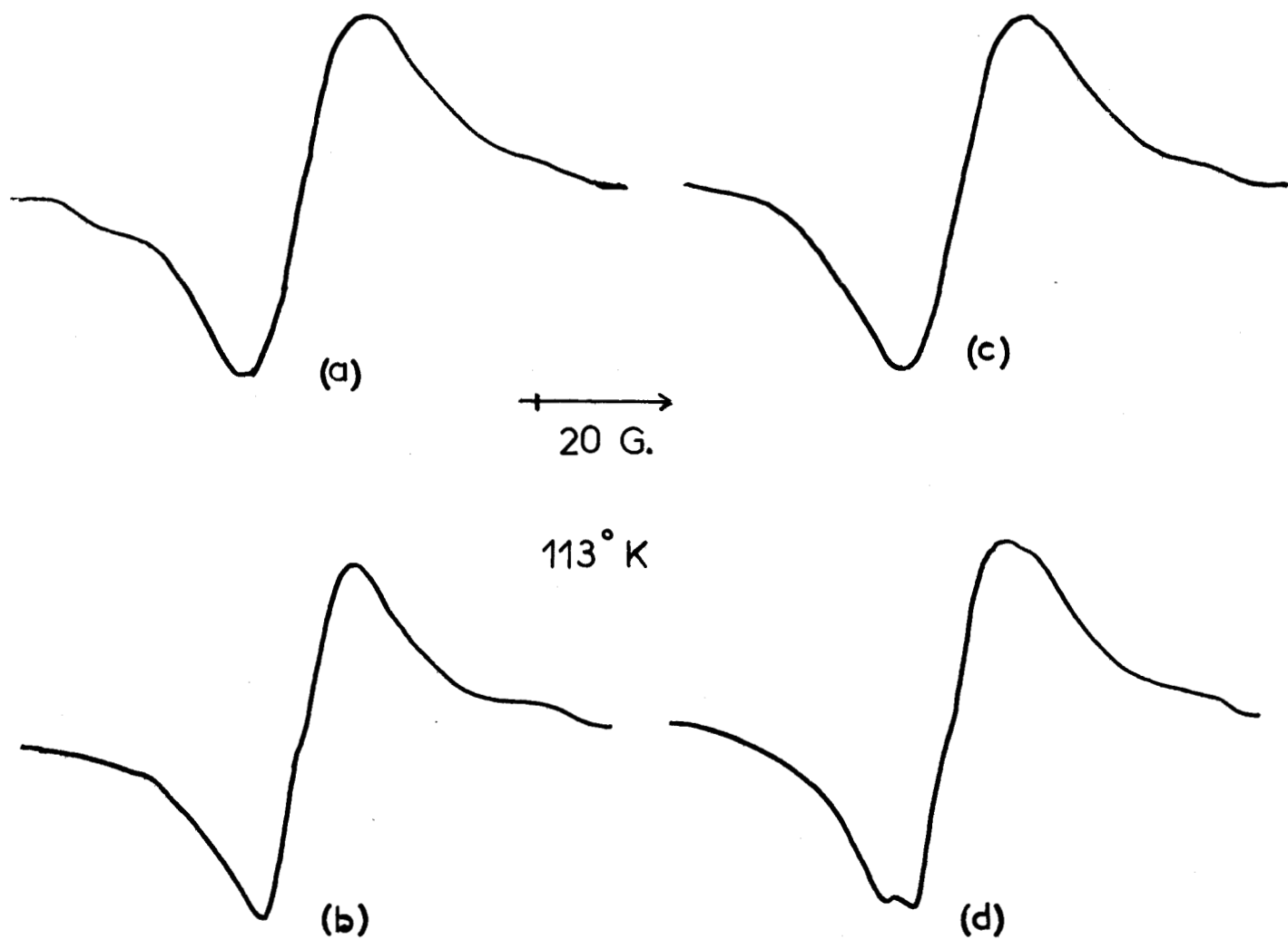


FIG. I-15

- (a) Méthanol + Méthyl-2 Quinoxaline
- (b) Méthanol d<sub>4</sub> + Méthyl-2 Quinoxaline
- (c) Méthanol + Diméthyl-2,3 Quinoxaline
- (d) Méthanol d<sub>4</sub> + Diméthyl-2,3 Quinoxaline





Les signaux obtenus ne présentant pas de structure hyperfine suffisamment résolue, nous avons utilisé, pour leur caractérisation, la méthode des seconds moments. Compte tenu de la similitude des signaux R.P.E. obtenus dans les mêmes conditions à partir de la pyrazine et de la quinoxaline (fig. I-14), on peut penser que les radicaux formés à partir de la quinoxaline sont des radicaux du type pyridinyle tels que I (fig. I-17). Nous avons donc comparé les signaux obtenus dans le méthanol avec ceux formés dans le méthanol  $d_4$ . Les expériences ont été réalisées sur des solutions 0,4M de quinoxaline, de méthyl-2 quinoxaline et de diméthyl-2,3 quinoxaline. Les spectres obtenus sont représentés sur les figures I-14 et I-15. Dans tous les cas on observe un changement de structure des signaux lorsqu'on passe du solvant hydrogéné au solvant deutéré.

- Interprétation des résultats :

Pour confirmer l'hypothèse du radical I nous avons calculé les valeurs expérimentales des seconds moments des divers radicaux produits dans le méthanol et le méthanol  $d_4$ . Ces valeurs ont été calculées par rapport à  $g = 2,0023$  à la température de  $113^\circ K$ . Les résultats rassemblés dans le tableau I-18 montrent une différence de  $13 \text{ gauss}^2$  entre les valeurs obtenues dans le méthanol et le méthanol  $d_4$ . Cette différence importante (de l'ordre de grandeur de celle obtenue avec la quinoléine) indique la disparition d'un couplage lorsque l'irradiation est effectuée en matrice deutérée ( $a_D = 0,154 a_H$ ).

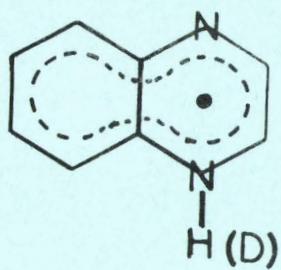
Afin de déterminer les seconds moments théoriques, nous avons calculé les densités de spin pour les radicaux I, II, III et IV (fig. I-17). Les structures II et III correspondent aux deux modèles de radicaux formés à partir de la méthyl-2 quinoxaline. Les paramètres utilisés sont ceux définis au chapitre III, à savoir :

$$h = 0,9 \text{ et } k = 1 \quad \text{pour l'azote portant l'hydrogène}$$

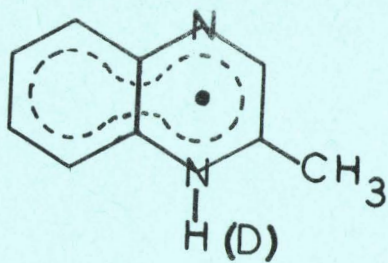
$$h = 0,75 \text{ et } k = 1 \quad \text{pour l'autre atome d'azote.}$$

Le paramètre  $\lambda$  relatif à l'intégrale d'échange interatomique garde la valeur de 1,2. Les paramètres propres au groupement méthyle sont aussi ceux définis au chapitre III.

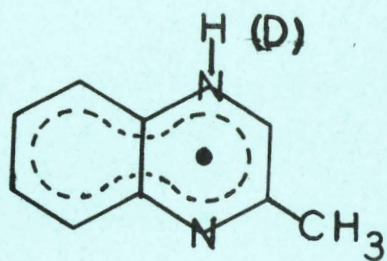
Dans ces conditions le tableau I-19 donne les valeurs des densités de spin obtenues pour les différents radicaux I à IV, valeurs qui vont nous permettre de calculer les seconds moments théoriques. Comme précédemment pour la quinoléine, nous avons effectué les calculs sur les radicaux produits en matrice deutérée de



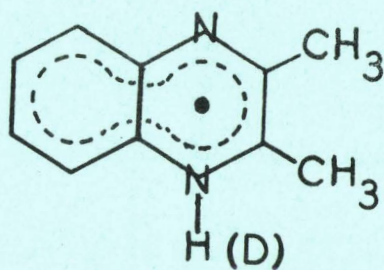
I



II



III



IV

FIG. I-17



T A B L E A U I-18

-----

PRODUIT	SOLVANT	M <sub>2</sub>	ΔM <sub>2</sub>
Quinoxaline	Méthanol	159	13
	Méthanol d <sub>4</sub>	146	
Me-2 Quinoxaline	Méthanol	156	13
	Méthanol d <sub>4</sub>	143	
Diméthyl-2,3 Quinoxaline	Méthanol	155	13
	Méthanol d <sub>4</sub>	142	

Comparaison des seconds moments expérimentaux dans le méthanol et le méthanol d<sub>4</sub>.



TABLEAU I-19

-----

Position	Quinoxaline	Méthyl-2 Quinoxaline		Diméthyl-2,3 Quinoxaline
		Radical II L'hydrogène est fixé sur l'azote en position 1	Radical III L'hydrogène est fixé sur l'azote en position 4	
	Radical I			Radical IV
1 (N)	0,2393	0,2179	0,2572	0,2163
2	0,1569	0,1542	0,1140	0,1825
3	0,1143	0,1425	0,1852	0,1425
4 (N)	0,2804	0,2776	0,2385	0,2536
5	0,0984	0,1028	0,0890	0,0974
6	0,0241	0,0190	0,0316	0,0231
7	0,0373	0,0413	0,0279	0,0358
8	0,0847	0,0799	0,0930	0,0844

Densités de spin calculées pour les divers radicaux.



TABLEAU I-20

-----

Produit	$M_2$ théorique gauss <sup>2</sup>	$M_2$ expérimental gauss <sup>2</sup>
Quinoxaline Radical I	144	146
Radical II	142	
Méthyl-2 Quinoxaline		143
Radical III	138	
Diméthyl-2,3 Quinoxaline:	141	142
Radical IV		

Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales des seconds moments.



façon à pouvoir négliger la contribution  $M_{2ND}$ . Nous avons choisi également pour  $\sigma$  une valeur de 5 gauss.

En ce qui concerne la contribution  $M_{2g}$  nous pouvons, comme pour la quinoléine avoir une idée de son ordre de grandeur en envisageant les valeurs principales de  $g$  pour la transition  $\Delta M = 1$  de l'état triplet. Pour une densité de spin sur l'azote égale à environ 0,12, Vincent et Maki (22) ont déterminé  $g_x = 2,0047$ ,  $g_y = 2,0030$ ,  $g_z = 2,0019$ , ce qui correspond à une contribution  $M_{2g} = 3,6 \text{ gauss}^2$ . La valeur adoptée précédemment pour la quinoléine, environ  $4 \text{ gauss}^2$ , peut donc également convenir dans ce cas.

Le tableau I-20 résume les résultats obtenus et compare les seconds moments expérimentaux et théoriques pour les radicaux I à IV produits en matrice deutérée. L'excellent accord entre ces valeurs justifie nos hypothèses quant à la nature de ces radicaux. Seul le problème de la méthyl-2 quinoxaline semble difficile à trancher. En effet, d'après les valeurs des moments théoriques des radicaux II et III, il semble que la structure du radical obtenu par irradiation U.V. de la méthyl-2 quinoxaline dans un solvant hydrogéné, corresponde au radical II. Cependant, compte tenu de la faible différence entre les valeurs théoriques et de l'imprécision relative de la méthode des seconds moments, il serait hasardeux d'affirmer un tel résultat.

#### V - REACTIONS DE COUPURE DE CERTAINS DERIVES METHYLES -

De l'ensemble des résultats que nous venons d'exposer, il se dégage un phénomène quasi général : l'irradiation U.V. des dérivés azaaromatiques, dans des solvants de type alcool, éther ou hydrocarbure saturé, conduit en milieu neutre à des radicaux de type pyridinyle par fixation d'un hydrogène de la matrice sur l'azote.

La nécessité d'utiliser certains dérivés méthylés des composés azaaromatiques en vue de faciliter la caractérisation des radicaux formés, nous a permis de mettre en évidence des réactions de coupure de la liaison carbone-carbone entre le méthyl et le noyau aromatique. Cette réaction, bien que n'étant pas générale, mérite d'être signalée comme étant un processus concurrent de la formation des radicaux de type pyridinyle.

Le tableau I-21 résume l'ensemble des observations effectuées sur les différents dérivés substitués des composés azaaromatiques choisis pour modèles. Tous ces composés ont été irradiés en matrice de méthanol  $d_4$  à l'aide d'une lampe Philips SP 500 dont on utilise tout le rayonnement. Les radicaux éthyle obtenus

TABLEAU I-21

-----

COMPOSE	CONCENTRATION	T°K	OBSERVATIONS
Picoline-2	1,5 M	93°	CH <sub>3</sub> F
Picoline-3	1,5 M	93°	CH <sub>3</sub> M
Picoline-4	1,5 M	93°	CH <sub>3</sub> F
Ethyl-2 pyridine	1,5 M	93°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F
Ethyl-4 pyridine	1,5 M	93°	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F
Lutidine-2,3	1,5 M	84°	CH <sub>3</sub> f
Lutidine-2,4	1,5 M	93°	CH <sub>3</sub> F
Lutidine-2,5	1,5 M	84°	CH <sub>3</sub> M
Lutidine-2,6	1,5 M	93°	CH <sub>3</sub> M
Lutidine-3,4	1,5 M	93°	CH <sub>3</sub> F
Lutidine-3,5	1,5 M	93°	CH <sub>3</sub> F
Méthyl-2 pyrazine	1,5 M	93°	
Méthyl-4 pyrimidine	1,5 M	93°	aucun
Méthyl-5 pyrimidine	1,5 M	93°	radical
Méthyl-3 pyridazine	1,5 M	93°	méthyl n'a pu
Méthyl-2 quinoléine	0,4 M	93°	être
Méthyl-4 quinoléine	0,4 M	93°	
Diméthyl-2,4 quinoléine	0,4 M	93°	mis en
Méthyl-2 quinoxaline	0,4 M	93°	
Diméthyl-2,3 quinoxaline	0,4 M	93°	évidence
Méthyl-3 isoquinoléine	0,4 M	93°	

à partir de l'éthyl-2 et de l'éthyl-4 pyridine viennent confirmer l'origine des radicaux obtenus à partir des autres dérivés. Ils proviennent bien de la rupture de la liaison carbone-carbone entre le substituant et le noyau aromatique et non de réactions photochimiques sur la matrice deutérée dans laquelle la présence d'un pourcentage faible d'alcool non deutéré ne peut être exclue. La figure I-22 montre les spectres obtenus dans le cas de solutions de méthyl-2 pyridine et d'éthyl-2 pyridine. Aux radicaux méthyle et éthyle, formés respectivement, se superposent d'une part un signal large d'intensité faible qui peut être vraisemblablement attribué soit à un radical méthyl-2 pyridinyle ou éthyl-2 pyridinyle, soit au radical 2 azabenzyle ; d'autre part on observe, dans la partie centrale du spectre, des raies fines attribuables aux radicaux  $CD_3$  ou  $CD_2OD$ . On ne peut s'attendre à mettre en évidence des radicaux du type pyridyle provenant de la réaction de déméthylation (fig. I-23).

En effet Kasaï et McLeod (10) ont montré que les radicaux du type 2,3 ou 4-pyridyle sont photolysés selon les schémas de la figure I-23. Les radicaux I et II sont photostables à la température de 4°K en matrice d'argon. Nos conditions expérimentales étant totalement différentes, la vitesse de recombinaison ou de réaction avec la matrice des radicaux I et II ne nous permet pas de les observer.

Les résultats rassemblés dans le tableau I-21 appellent les remarques suivantes :

- Seuls les dérivés substitués de la pyridine sont le siège de réactions de photodéalkylation. Aucun autre composé étudié ne présente ce phénomène.

- La réaction de déalkylation semble être une réaction concurrente de la réaction de formation du radical pyridinyle correspondant. Le processus de déalkylation est plus ou moins favorisé selon la nature du composé substitué. Dans le tableau I-21 nous avons représenté symboliquement l'importance relative de ces deux processus. La lettre F indique une prépondérance très nette du mécanisme de photodéalkylation, la lettre M indique que les deux processus ont à peu près la même importance, la lettre f indique que le processus de photodéalkylation se fait très difficilement.

- Faut-il établir un lien direct entre ce processus de photodéalkylation des méthyl-pyridines et les isomérisations photochimiques observées tant en phase gaz (23), qu'en phase liquide (24)? Dans l'état actuel de nos recherches rien ne nous permet de l'affirmer. On a pu cependant constater que le toluène a un comportement identique à la pyridine: après irradiation dans  $CD_3OD$  nous avons observé la formation de radicaux méthyle .

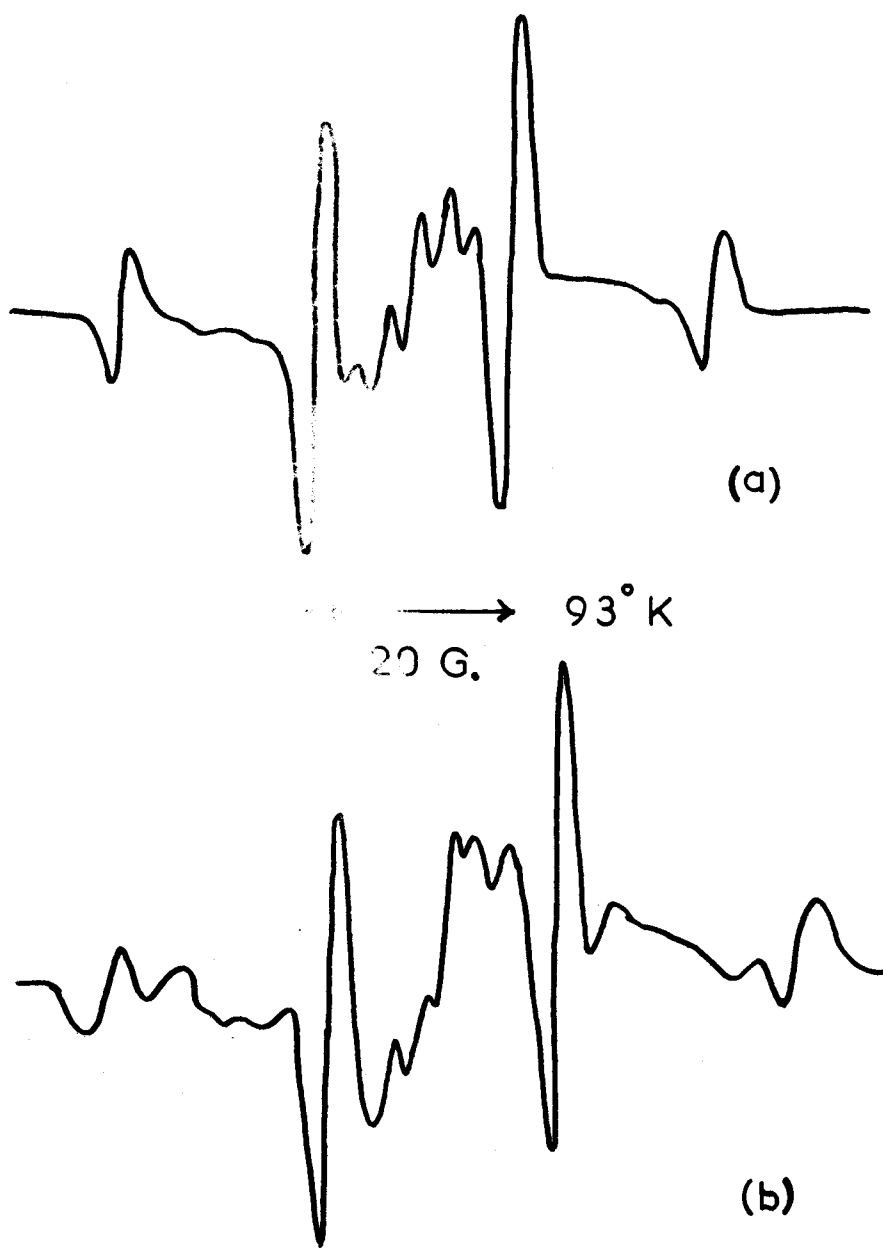


FIG. I-22

(a) Solution 1,5 M de Méthyl-2 Pyridine dans  $CD_3OD$

(b) Solution 1,5 M d'Ethyl-2 Pyridine dans  $CD_3OD$



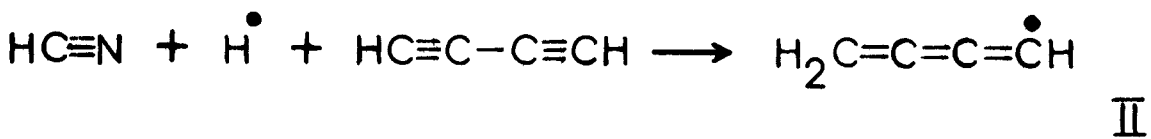
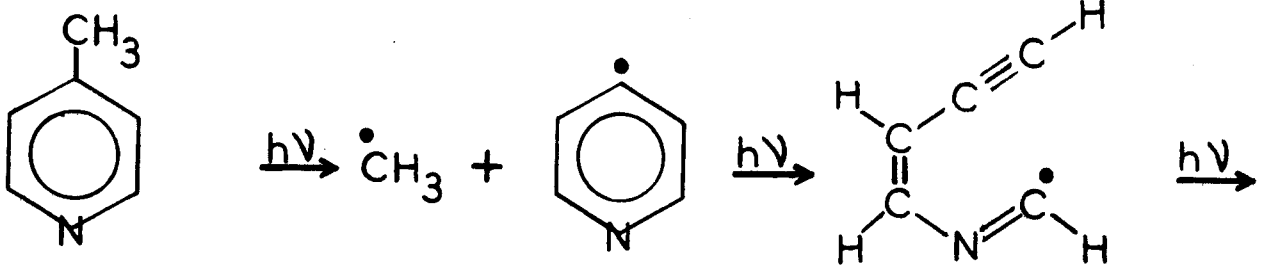
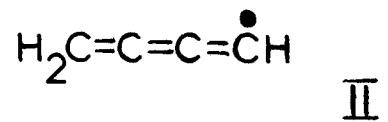
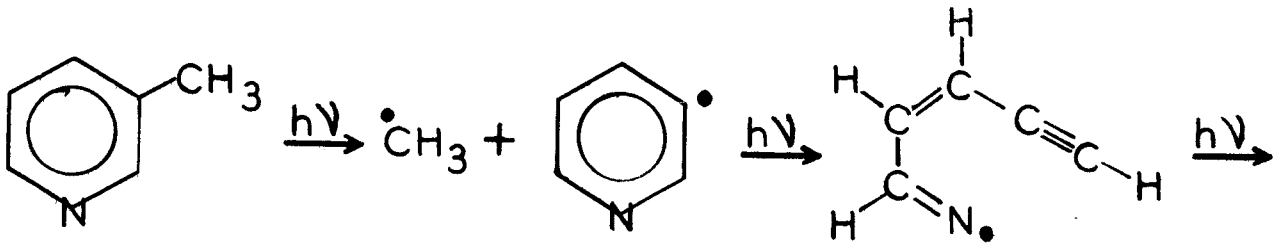
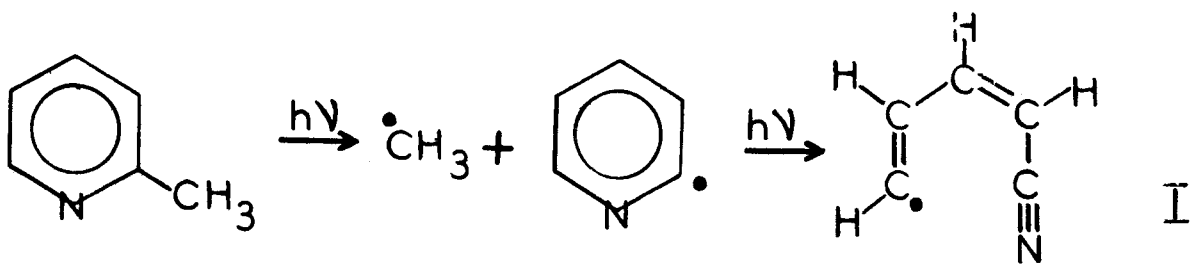


FIG. I-23



Cette constatation infirme les résultats de Porter qui avait conclu, d'expériences de photolyse en matrice rigide, que les seuls radicaux formés à partir du toluène sont, à 77°K dans l'E.P.A. ou dans du méthyl-cyclohexane, des radicaux benzyles (25).

En conclusion nous pouvons donc retenir que le comportement des mono et dialkylpyridines photoexcitées est différent de celui des autres dérivés azaaromatiques. Elles seules sont le siège de réactions de photodéalkylation qui constituent un des processus primaires de la photochimie de ces composés. En tenant compte de l'ensemble des résultats publiés sur ce sujet, rien ne nous permet d'affirmer qu'il existe un lien entre ces réactions de photodéalkylation et les réactions d'isomérisation.

## VI - CONCLUSION -

L'ensemble des résultats à la fois expérimentaux et théoriques que nous venons d'exposer, tend à montrer que, si l'on excepte les réactions de photodéalkylation des pyridines substituées, l'ensemble des dérivés azaaromatiques étudiés a un comportement identique. L'irradiation U.V. en matrice d'alcool ou d'éther conduit à des radicaux de type pyridinyle par fixation d'hydrogène de la matrice sur l'azote du composé aromatique. L'interprétation des spectres R.P.E. repose essentiellement sur la méthode des seconds moments, méthode théorique dont la mise en oeuvre nécessite le choix d'un nombre important de paramètres tant dans les calculs de densités de spin que dans l'application des relations permettant d'établir les diverses contributions au second moment. Un doute peut donc raisonnablement subsister sur la validité de telles interprétations.

Nous avons pu récemment obtenir un radical de type pyridinyle stable en phase liquide (26). Ce radical a été obtenu par irradiation U.V. de la phényl-9 acridine en solution dans le méthanol ou l'éther. La structure hyperfine de ce radical a été simulée à partir du calcul théorique des densités de spin, en utilisant comme paramètres  $h = 0,9$  et  $k = 1$  pour l'azote et en envisageant un angle d'environ 70° entre le plan du noyau phényle et celui du noyau acridine. A partir des valeurs ainsi obtenues, nous avons déduit les constantes de couplage hyperfin nécessaires à la simulation en appliquant la relation de Mc Connell.

Compte tenu de la complexité de la structure hyperfine, le meilleur accord entre spectres simulés et expérimentaux a été obtenu pour les valeurs suivantes :

$$Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} = 25 \text{ gauss}$$

$$Q_{\text{N}} = 28,3 \text{ gauss}$$

$$Q_{\text{N-H}}^{\text{H}} = 31,8 \text{ gauss}$$

Ces valeurs sont en accord avec celles citées au chapitre I :

$$22 < Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} < 30 \text{ gauss}$$

$$Q_{\text{N}} = 28 \text{ gauss}$$

$$Q_{\text{N-H}}^{\text{H}} = 32 \text{ gauss}$$

Les figures I-24 et I-25 comparent les spectres théoriques et expérimentaux obtenus respectivement dans le méthanol et le méthanol  $d_4$ . L'accord satisfaisant ainsi obtenu vient justifier l'ensemble des données théoriques dont le choix peut parfois paraître arbitraire.

Nous avons observé, lors de l'étude des radicaux formés à partir de la quinoléine et de la quinoxaline, un phénomène particulier lorsque ces radicaux sont produits en matrice d'éther. Les seconds moments correspondant à ces radicaux sont en effet anormalement élevés par rapport aux valeurs obtenues en matrice d'alcool (tableaux I-9 et I-16).

La première hypothèse permettant d'expliquer ce phénomène consisterait à envisager la formation d'un radical différent dans l'éther. Cette hypothèse paraît peu vraisemblable pour les raisons suivantes :

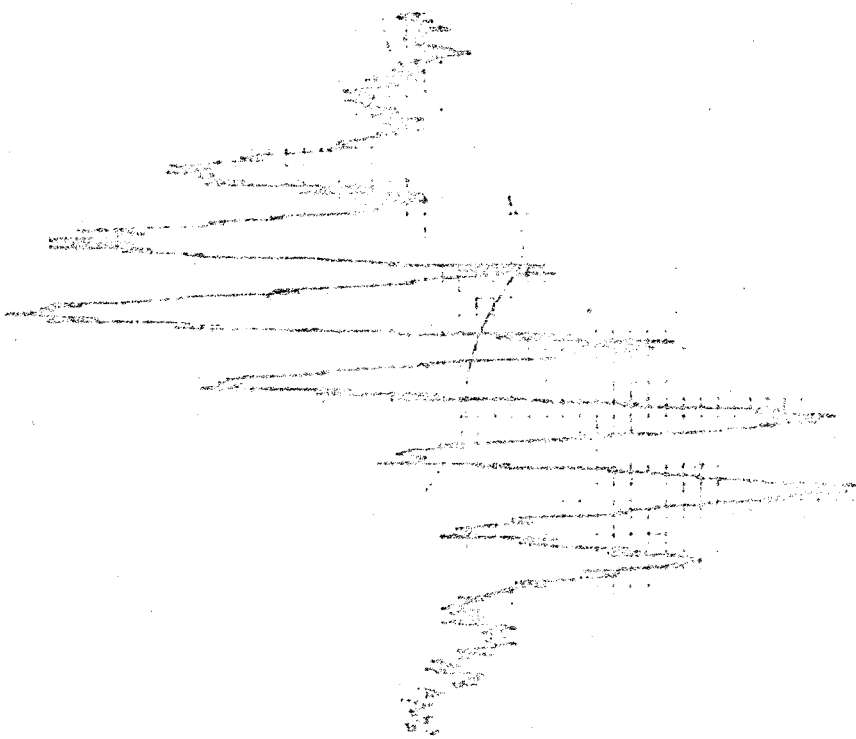
- Le signal obtenu par irradiation U.V. de la quinoxaline dans l'éther présente une allure très proche de celui obtenu dans le méthanol. L'amorce de structure hyperfine visible dans le méthanol est atténuée dans l'éther.

- La phényl-9 acridine, dont le radical est stable en phase liquide, montre des signaux absolument identiques dans le méthanol ou l'éther (26). Par contre, en phase solide le second moment du spectre obtenu dans l'éther est supérieur à celui obtenu dans le méthanol (45 contre 42 gauss<sup>2</sup>).

Experimental

concentration 0,4M

193°K



simulé

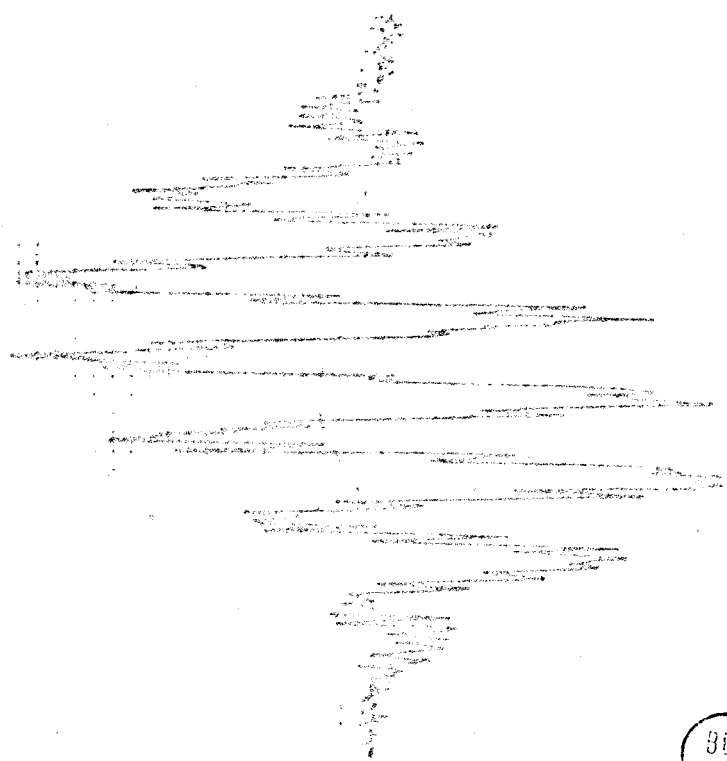


FIG. I-24

Méthanol +  $\phi$ -9 acridine

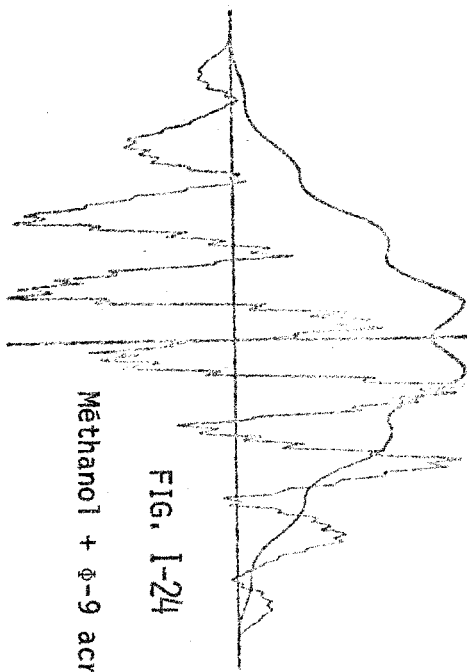
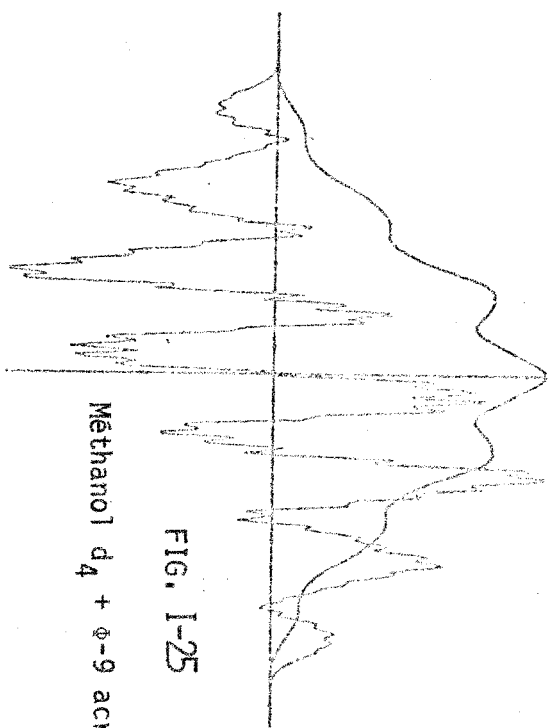


FIG. I-25

Méthanol  $d_4$  +  $\phi$ -9 acridine



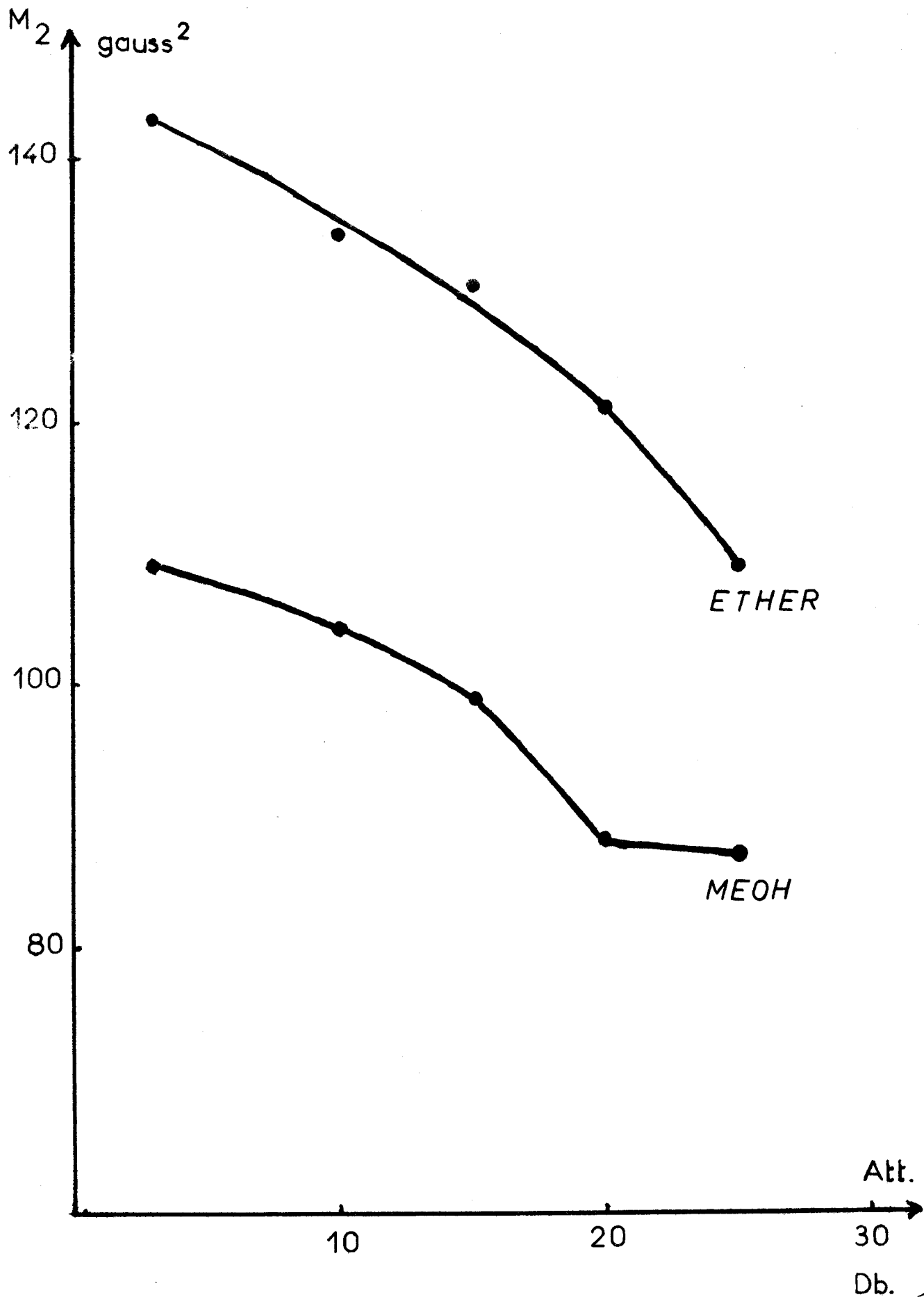


FIG. I-26

Db.



Nous pensons donc que, dans tous les cas, il s'agit bien du même radical quel que soit le solvant alcool ou éther. Dans ce cas les différences observées sont certainement dues à un effet de matrice. L'influence de la matrice sur la largeur des raies d'un radical intervient dans le calcul du second moment par le terme  $\sigma^2/4$ , où  $\sigma$  représente la largeur moyenne des raies dans une matrice donnée. Pour une même matrice cette contribution  $\sigma^2/4$  doit donc être sensiblement constante quel que soit le radical envisagé. On devrait donc s'attendre à trouver un écart approximativement identique entre les seconds moments obtenus dans le méthanol et l'éther. Or cet écart est de 3 gauss<sup>2</sup> pour la phényl-9 acridine, nul pour l'acridine (26), 19 gauss<sup>2</sup> pour la quinoxaline, 33 gauss<sup>2</sup> pour la quinoléine. Une valeur aussi élevée que cette dernière nécessiterait d'ailleurs d'envisager une largeur de raie moyenne  $\sigma$  de l'ordre de 12 à 13 gauss, ce qui peut paraître élevé pour ce type de radical.

Il nous est apparu que, bien que la figure I-1 ne le laisse pas prévoir, les signaux obtenus en matrice d'éther sont encore saturés même sous une atténuation de 25 Db de la puissance du klystron. Sur la figure I-1 nous avons porté l'amplitude du signal mesuré par la hauteur pic à pic, en fonction de l'atténuation. Sur la figure I-26, nous avons porté les seconds moments en fonction de l'atténuation et nous pouvons constater qu'à partir de 20 Db d'atténuation, les signaux produits dans le méthanol ne sont plus saturés (second moment constant), alors que pour l'éther le palier n'est pas encore atteint même à 25 Db d'atténuation. Cette étude a été faite sur le radical quinoléinyle, celui-ci présentant les écarts maximaux. Pour une puissance encore plus faible (atténuation plus forte), on devrait donc s'attendre à ce que les deux courbes se rejoignent sur le même palier. Les difficultés expérimentales ne nous ont pas permis d'atténuer jusqu'à 30 Db ou au-delà, le rapport signal sur bruit devenant alors beaucoup trop faible.

Il semble donc que la différence fondamentale entre le méthanol ou l'éthanol et l'éther se situe au niveau des effets de saturation. Les pertes diélectriques dans des solvants polaires atténuent fortement la puissance microonde au niveau des radicaux (27). L'éther étant nettement moins polaire que le méthanol ( $\epsilon_{\text{méthanol}} = 64$  à  $-113^\circ\text{C}$  ;  $\epsilon_{\text{éther}} = 10,4$  à  $-116^\circ\text{C}$ ) les pertes diélectriques seront plus faibles dans l'éther et les phénomènes de saturation apparaîtront plus vite dans ce solvant.

Compte tenu de l'ensemble des observations précédentes, il ne semble pas douteux que les radicaux produits en matrice d'éther soient bien les mêmes que ceux produits en matrice d'alcool. Ceci généralise donc le comportement des dérivés aromatiques azotés irradiés sous U.V. en matrice d'alcool ou d'éther. Mise à part la pyridazine sur laquelle nous reviendrons dans la deuxième partie, tous nos modèles utilisés conduisent à la formation de radicaux N-H de type pyridinyle. Ces radicaux sont des radicaux de type  $\pi$ , dans lesquels l'azote reste à l'état d'hybridation  $sp_2$ .

La méthode des seconds moments s'est révélée particulièrement fructueuse pour l'étude de ces radicaux. Nous espérons en avoir montré l'intérêt, mais aussi les limites. L'application de cette méthode nécessite de s'entourer d'un grand nombre de précautions que nous avons tenté de faire apparaître tout au long de ce travail et il serait certainement très imprudent d'utiliser sans distinction nombre de paramètres que nous avons introduits dans cette étude. Cependant, il semble, qu'en ce qui concerne les radicaux de type pyridinyle, ces paramètres aient été judicieusement choisis. Des études, actuellement en cours sur des modèles plus compliqués, viennent confirmer ce choix. La simulation par calcul électronique, à partir de données uniquement théoriques, du spectre du radical phényl-9 acridinyle (fig. I-24 et I-25) apporte la confirmation la plus sûre.

--0000000--

## PARTIE EXPERIMENTALE

-----

### PRODUITS ET SOLVANTS :

En ce qui concerne les solvants, l'éthanol et l'éther sont de qualité courante. Ils ont été redistillés deux fois, l'éther étant ensuite conservé sur sodium. Le méthanol est du méthanol Merck pour analyse, le méthyl-cyclohexane est de Fluka (purum) ; il a été utilisé sans purification supplémentaire. Le méthanol  $d_4$  nous a été fourni par "Spectrométrie, Spin et Techniques". Son enrichissement isotopique est supérieur à 99%.

La pyridine est de la pyridine Merck "Uvasol". La pyridine  $d_5$  fournie par le C.E.A. a un enrichissement isotopique supérieur à 99%. La pyrimidine et la pyridazine sont de chez Fluka, la pyrazine nous a été fournie par Schuchardt. Ces trois produits ont été utilisés directement.

La quinoléine, l'isoquinoléine ainsi que le méthyl-2 quinoléine et la méthyl-3 isoquinoléine sont des produits Fluka (purum). La quinoléine a été redistillée sous pression réduite, les trois autres produits étant utilisés sans purification supplémentaire. La méthyl-4 quinoléine nous a été fournie par EGA-Chemie KG, elle a été purifiée par chromatographie en phase vapeur car elle contenait du nitrobenzène donnant, par irradiation U.V., le radical  $C_6H_5NO_2H$ . La diméthyl-2,4 quinoléine nous a été fournie par Schuchardt, elle a été utilisée sans purification supplémentaire.

La quinoxaline et la méthyl-2 quinoxaline sont des produits Fluka. La quinoxaline a été utilisée sans purification supplémentaire. La méthyl-2 quinoxaline a été redistillée deux fois sous pression réduite. La diméthyl-2,3 quinoxaline nous a été fournie par EGA-Chemie KG, elle a été utilisée sans purification supplémentaire.

305  
11/27

### ECHANTILLONS ET SOURCE D'IRRADIATION :

Tous les échantillons ont été dégazés sous un vide de  $10^{-5}$  Torr et scellés dans des tubes de quartz "Spectrosil" de 4 mm de diamètre extérieur. Ces tubes étaient placés dans un Dewar en quartz contenant de l'azote liquide pour les irradiations à 77°K. Les irradiations à 113°K ont été effectuées à l'aide d'un système à température variable Varian V 4557.

Tous les échantillons ont été irradiés directement dans la cavité du spectromètre R.P.E. à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression Philips SP 500. Le rayonnement entier a été utilisé dans tous les cas, en le focalisant à l'aide de deux lentilles en quartz sur la fenêtre d'irradiation de la cavité R.P.E.. L'irradiation U.V. prolongée du quartz peut créer des centres paramagnétiques à l'intérieur de celui-ci. Ce phénomène se traduit par l'apparition d'un pic parasite vers  $g = 2,0023$ . On peut supprimer facilement ce pic parasite en soumettant les pièces de quartz irradiées à un recuit vers 400-500°C pendant une durée de quelques heures.

### SPECTROMETRE R.P.E. :

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre R.P.E. Varian V4502, équipé d'une double cavité V 4532 et fonctionnant à 9250 Mhz avec une modulation de 100 Khz. Les mesures de  $g$  ont été faites en cavité double par référence au "Strong Pitch" Varian dont la valeur de  $g$  est 2,0028.

Dans toutes nos expériences nous avons utilisé le montage haute puissance du spectromètre avec une atténuation de la puissance du klystron généralement fixée à 20 Db. Nous avons vu que dans ce cas les signaux produits en matrice d'alcool ne sont pas saturés. La possibilité de travailler à une atténuation plus forte est souvent incompatible avec la qualité du rapport signal/bruit. L'amplitude de la modulation 100 Khz a toujours été choisie de façon à obtenir le meilleur rapport signal/bruit sans pour cela affecter l'allure du spectre (déformation due à une amplitude de modulation trop élevée). Nous n'avons jamais dépassé une amplitude de modulation de 1,5 gauss.



BIBLIOGRAPHIE



- (1) P.J. Sullivan et W.S. Koski  
J. Am. Chem. Soc. 84, 1 (1962).
- (2) E.L. Cochran, F.J. Adrian et V.A. Bowers  
J. Chem. Phys. 36, 1661 (1962).
- (3) S.B. Milliken et R.H. Johnsen  
J. Phys. Chem. 71, 2116 (1967)
- (4) C. Chachaty  
Thèse, Paris (1968).
- (5) H.S. Judeikis et Siegel  
J. Chem. Phys. 43, 3625 (1965).
- (6) C. Chachaty et A. Forchioni  
J. Chim. Phys. 66, 929 (1969).
- (7) C. David, G. Geuskens, A. Verhasselt, P. Jung et J.F. Oth  
Mol. Phys. 11, 257 (1966).
- (8) K. Tsuyi, H. Yoshida et K. Hayshi  
J. Chem. Phys. 45, 2894 (1966).
- (9) H.J. Bower, J.A. Mc Rae et M.C.R. Symons  
J. Chem. Soc. (A) 2696 (1968).
- (10) P.H. Kasai et D. Mc Léod  
J. Am. Chem. Soc. 94, 720 (1972).
- (11) T. Yonezawa, H. Nakatsuji, T. Kawanura, et H. Kato  
Mol. Phys. 13, 589 (1967).
- (12) F. Antoine  
C.R. Acad. Sci. Paris, 258, 4742 (1964).
- (13) C. David, G. Geuskens, A. Verhasselt, P. Jung et J.F. Oth  
Mol. Phys. 11, 599 (1966).



- (14) C. Chachaty  
J. Chim. Phys. 64, 608 (1967).
- (15) C. Chachaty et A. Forchioni  
C.R. Acad. Sc. Paris 264, 1421 (1967).
- (16) R.E. Cramer et R.S. Drago  
J. Am. Chem. Soc. 90, 4790 (1968).
- (17) H.J. Bower, J.A. Mc Rae et M.C.R. Symons  
J. Chem. Soc. (A) 1918 (1968).
- (18) H.M. Mc Connell et R.E. Robertson  
J. Phys. Chem. 61, 1018 (1957).
- (19) J.S. Vincent et A.H. Maki  
J. Chem. Phys. 42, 865 (1965).
- (20) W.A. Yager, E. Wasserman et R.M.R. Cramer  
J. Chem. Phys. 37, 1148 (1962).
- (21) T.T. Chen, W. Dörscheln, H. Göth, M. Hesse et H. Schmid  
Helv. Chim. Acta 51, 632 (1968).
- (22) J.S. Vincent et A.H. Maki  
J. Chem. Phys. 39, 3088 (1963).
- (23) S. Caplain et A. Lablache-Combier  
Chem. Comm. 1247 (1970).
- (24) S. Caplain, J.P. Catteau et A. Lablache-Combier  
Chem. Comm. 1475 (1970).
- (25) G. Porter et E. Strachan  
Spectrochem. Acta 12, 299 (1958).
- (26) A. Castellano, J.P. Catteau, A. Lablache-Combier et G. Allan  
soumis pour publication à Canad. J. Chem.
- (27) "An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance"  
M. Bersohn et J.C. Baird. W.A. Benjamin, Inc. New-York 1966, p. 73.

DEUXIEME PARTIE



Nous nous étions fixés au début de ce travail un triple but dans l'étude de la photosubstitution des dérivés azaaromatiques à 6 chaînons. Dans la première partie que nous venons d'exposer, nous nous sommes attachés tout particulièrement aux problèmes de résonance paramagnétique électronique. Nous avons ainsi caractérisé et étudié un certain nombre de radicaux produits par irradiation U.V. de ces composés en solution dans des solvants hydrogènes. Ces études ont été faites en phase solide à basse température, la durée de vie des radicaux en phase liquide étant trop faible pour obtenir une concentration stationnaire détectable.

Dans cette seconde partie nous nous efforcerons d'établir un lien entre les réactions de photosubstitution à température ambiante et les radicaux produits par irradiation à basse température. Pour cela nous rappellerons les principaux résultats chimiques déjà connus tant en milieu neutre qu'en milieu acide et nous tenterons de répéter certaines réactions test à basse température. Nous nous intéresserons ensuite aux radicaux produits par irradiation U.V. en milieu acide. Cette étude nous conduira à caractériser de nouveaux radicaux pour les diazines alors que les monoazines mènent à la formation de radicaux identiques à ceux obtenus en milieu neutre.

Enfin, de cet ensemble de résultats, nous tenterons de dégager les mécanismes généraux des réactions de photosubstitution des dérivés azaaromatiques à six chaînons, tant en milieu neutre qu'en milieu acide. Selon la nature du milieu (neutre ou acide), le mécanisme sera différent bien que dans le cas des monoazines l'intermédiaire radicalaire soit le même.

## CHAPITRE I

-----

### PHOTOSUBSTITUTION DES DERIVES AZAAROMATIQUES A SIX CHAINONS (1)

--ooo0ooo--

Dans ce chapitre nous décrirons les principaux résultats photochimiques connus à l'heure actuelle, concernant les dérivés azaaromatiques que nous avons choisis pour modèles. Nous nous limiterons essentiellement aux réactions de photoaddition et photosubstitution, ces deux types de réaction étant vraisemblablement liés par un mécanisme commun. Nous laisserons volontairement à part les réactions de photoisomérisation, leur rapport avec les réactions de photodéalkylation étant loin d'être évident.

#### I - DERIVES AZAAROMATIQUES MONOCYCLIQUES -

##### - Réactions de la pyridine avec le cyclohexane (2) :

Lorsqu'on irradie sous courant d'azote des solutions de pyridine à 1% dans le cyclohexane avec un rayonnement de 2537 Å, 2% des pyridines de départ conduisent à des cyclohexylpyridines. L'irradiation des trois picolines conduit à des méthyl-cyclohexyl-pyridines dont les groupements méthyle peuvent avoir changé de position. Dans tous les cas on observe en plus la formation de bicyclohexyle.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau II-1. On peut constater que, dans la plupart des cas, la substitution s'effectue sur les positions 2, 4 et 6.

Si l'irradiation se fait en présence d'oxygène, il se forme en plus du bicyclohexyle, de la cyclohexanone et du cyclohexanol, certainement par oxydation du radical cyclohexyle.

- Réactions de la pyridine avec les alcools :

Selon Travededo et Stenberg (3) la pyridine ne réagit pas avec le méthanol en milieu neutre. Ces auteurs n'observent aucun produit de réaction. Cependant, bien qu'aucun produit n'ait été isolé, Linschitz (4) et Jousso-Dubien (5) ont constaté, après irradiation, un changement dans le spectre U.V. de solution de pyridine dans un alcool.

En milieu acide, au contraire, Travededo et Stenberg (3) obtiennent des produits de photosubstitution de la pyridine. L'irradiation d'une solution de pyridine dans le méthanol acidifié par HCl conduit après neutralisation à l'isolement de picoline-2 et de picoline-4.

L'irradiation U.V. dans des alcools en milieu neutre, de la pyridine substituée par des groupements électroattracteurs, permet d'isoler des produits d'addition de l'alcool sur le noyau pyridinique (6). Un résumé des principaux résultats obtenus dans ce cas est rassemblé dans le schéma II-2. On peut constater que, mise à part la formation d'un dérivé pyrrolique, les autres produits sont des composés d'addition, un hydrogène se fixant sur l'azote, un autre hydrogène ou un radical dérivant de l'alcool se fixant sur les positions 2 ou 4.

Selon les cas on obtient donc des réactions de photosubstitution ou de photoaddition. Il ne semble pas illogique de penser a priori que ces deux types de réactions passent pas un mécanisme identique, l'étape première consistant en une photoaddition. Si les composés ainsi obtenus sont stables, la réaction s'arrête à cette étape. Dans le cas contraire, l'aromatisation conduit aux produits de photosubstitution ou redonne les produits de départ, ce qui se traduit par une absence apparente de réaction. Le fait de n'obtenir des produits de photoaddition qu'avec des dérivés de pyridines substitués par des groupements fortement électroattracteurs, semble confirmer cette hypothèse.







- Réactions des diazines monocycliques :

Peu d'études ont été faites sur la pyrazine, la pyridazine et la pyrimidine ; l'essentiel des travaux effectués sur ces composés s'intéresse plus particulièrement aux réactions d'isomérisation du noyau et, dans le cas de dérivés de la pyrimidine, aux réactions de photodimérisation et de photohydratation. On peut cependant citer quelques résultats récents obtenus en milieu neutre dans le cyclohexane ou l'éther.

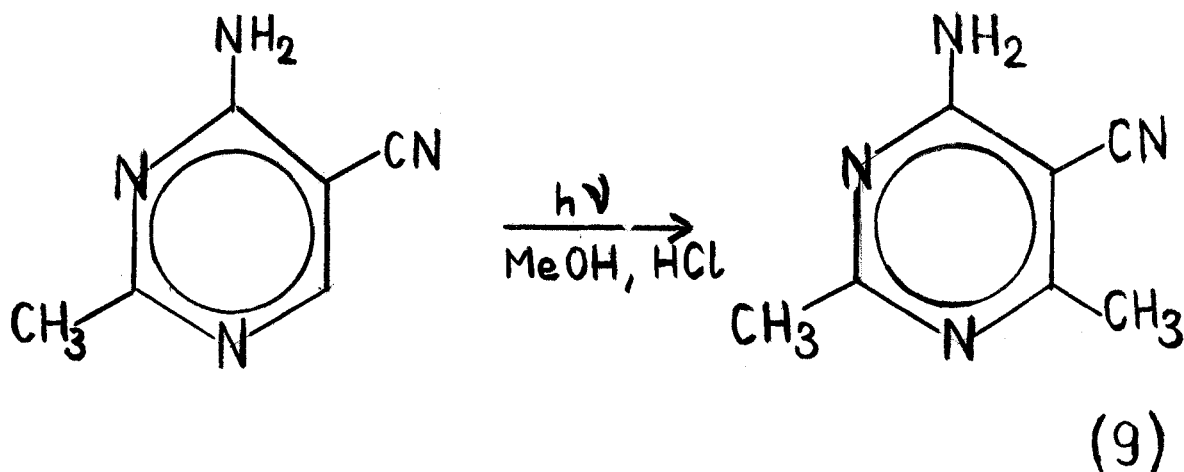
L'irradiation de solutions à 0,1% de pyrazine dans le cyclohexane conduit, sous barbotage d'azote, à la formation de cyclohexyl-2 pyrazine et de bicyclohexyle. Si la réaction est effectuée en présence d'oxygène on obtient, en plus des produits précédents, du cyclohexanol et de la cyclohexanone (7). Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus avec la pyridine en solution dans le cyclohexane (2).

La pyridazine irradiée en solution dans l'éther ne conduit à aucun produit de réaction. Irradiée en présence de benzophénone on observe, par chromatographie en phase vapeur, l'apparition d'un pic dont le temps de rétention est compatible avec celui d'un produit de photosubstitution par l'éther\* (7). Nous avons remarqué, dans la première partie, que l'irradiation de solutions de pyridazine dans le méthanol, l'éthanol ou l'éther à 113°K (ou même à température plus basse) ne conduisait pas au radical de type N-H obtenu avec tous les autres dérivés azaaromatiques. Compte tenu des résultats chimiques que nous venons d'énoncer, nous avons irradié ces solutions de pyridazine en ajoutant de la benzophénone. A 113°K des solutions 1M en pyridazine et 0,2M en benzophénone, irradiées sous U.V. dans la cavité du spectromètre R.P.E., laissent apparaître le signal dû au radical pyridazinyle identique en tout point à celui obtenu par Chachaty (8) lors de l'irradiation  $\gamma$  de solution de pyridazine dans l'éthanol à 77°K. Sur la figure II-3 nous représentons les spectres obtenus en matrice hydrogénée ou deutérée, ainsi que le spectre du radical obtenu à partir de la benzophénone. Aucune confusion n'est possible entre ces différents signaux. Existe-t'il des radicaux  $\phi_2\dot{C}OH$  superposés aux radicaux pyridazinyles ? L'analyse des spectres ne nous permet pas de l'affirmer, il nous paraît en effet difficile de distinguer une

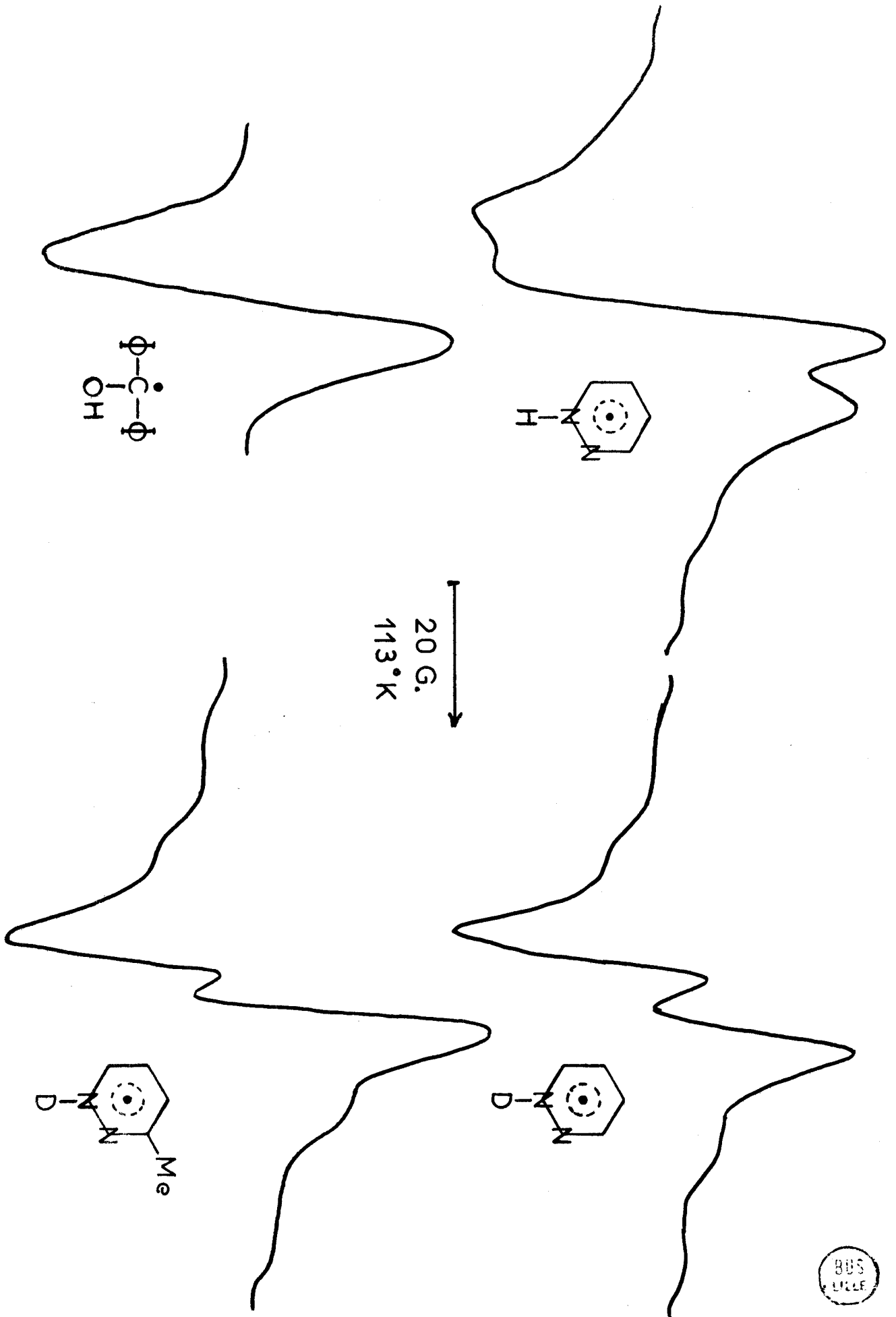
\* Le très mauvais rendement de cette réaction n'a pas permis d'isoler le produit afin de le caractériser de façon sûre.

concentration en radicaux  $\phi_2\dot{C}OH$  inférieure à 10%. Par quel mécanisme la benzophénone permet-elle la formation du radical pyridazinyle, alors que la méthyl-3 pyridazine conduit, par irradiation directe sans benzophénone, au radical N-H ou N-D correspondant (fig. II-3)? Nous tenterons de répondre à cette question lors de l'étude du mécanisme de la photosubstitution. Au stade actuel de l'énoncé des résultats de ce travail il est intéressant de constater la relation qui existe entre les résultats chimiques obtenus à température ambiante et les expériences R.P.E. faites en phase solide à basse température.

Aucune étude n'a, à notre connaissance, été effectuée sur d'éventuelles réactions de photoaddition ou photosubstitution de la pyrimidine. Les résultats énoncés dans la littérature concernent surtout des dérivés de cette molécule. Nous citerons un exemple montrant que l'on obtient avec ces dérivés des réactions analogues à celles déjà décrites :



En ce qui concerne la pyrimidine elle-même, Linschitz et Connolly (4) ont montré que le spectre d'absorption U.V. de solutions de pyrimidine dans l'éthanol, irradiées par un rayonnement U.V., évolue en fonction du temps. Ils n'ont pas analysé les produits formés.



BUS  
LILLE

FIGURE II-3

## II - DERIVES AZAAROMATIQUES BICYCLIQUES -

### - Quinoléine et isoquinoléine :

De nombreux travaux ont été effectués sur la quinoléine, l'isoquinoléine et leurs dérivés. Nous nous limiterons essentiellement à ces deux molécules en envisageant simultanément le cas des dérivés méthylés, ceux-ci ayant été utilisés lors des études R.P.E..

Des études ont été faites en milieu acide ou neutre sur des solutions alcooliques. La quinoléine et la méthyl-8 quinoléine en solution dans l'éthanol acidifié par HCl conduisent, après irradiation U.V., aux dérivés éthylés en position 2 ou 4. L'isoquinoléine traitée dans les mêmes conditions conduit à l'éthyl-1 isoquinoléine (10).

Contrairement à ce qui est observé en milieu acide, seule la position 2 de la quinoléine semble réactive en milieu alcoolique neutre. Stermitz et Coll (11) ont isolé de l'(hydroxy-1 éthyl)-2 quinoléine par irradiation U.V. de la quinoléine dans l'éthanol. L'irradiation de la méthyl-8 quinoléine conduit en plus à un dérivé tétrahydro qui, selon ces auteurs, proviendrait de la dismutation du dérivé dihydro initialement formé (schéma II-4).

La quinoléine irradiée en solution dans le cyclohexane conduit à la formation de produits de substitution sur les positions 2 et 4 : cyclohexyl-2 quinoléine et cyclohexyl-4 quinoléine ; l'isoquinoléine conduit dans les mêmes conditions à la cyclohexyl-1 isoquinoléine. Dans les deux cas on n'observe pas la formation de bicyclohexyle (12).

La quinoléine irradiée en solution dans l'éther (12) conduit, comme dans le cyclohexane, à des produits de substitution en position 2 ou 4. On forme respectivement l'(éthoxy-1 éthyl)-2 quinoléine et l'(éthoxy-1 éthyl)-4 quinoléine. L'isoquinoléine conduit à l'(éthoxy-1 éthyl)-1-isoquinoléine. Lorsque la quinoléine est méthylée en position 2 ou 4, on obtient uniquement la substitution sur la position non méthylée. La méthyl-1 isoquinoléine n'est donc pas réactive dans ces conditions. Il faut signaler, en ce qui concerne la méthyl-4 quinoléine, qu'en plus du dérivé substitué normal on a également obtenu de l'éthyl-2, méthyl-4 quinoléine.

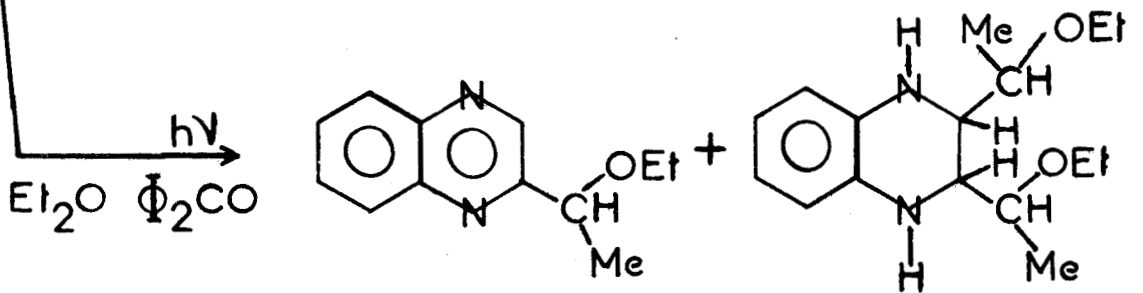
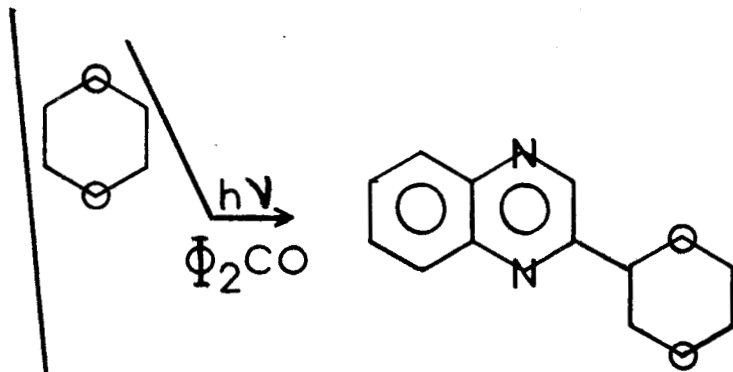
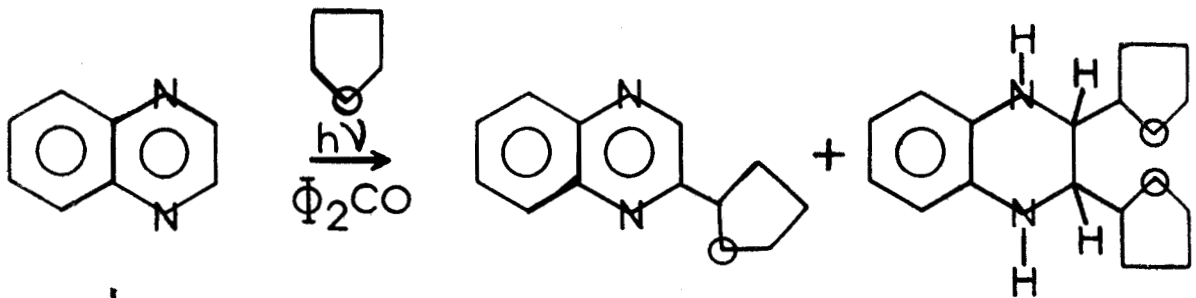
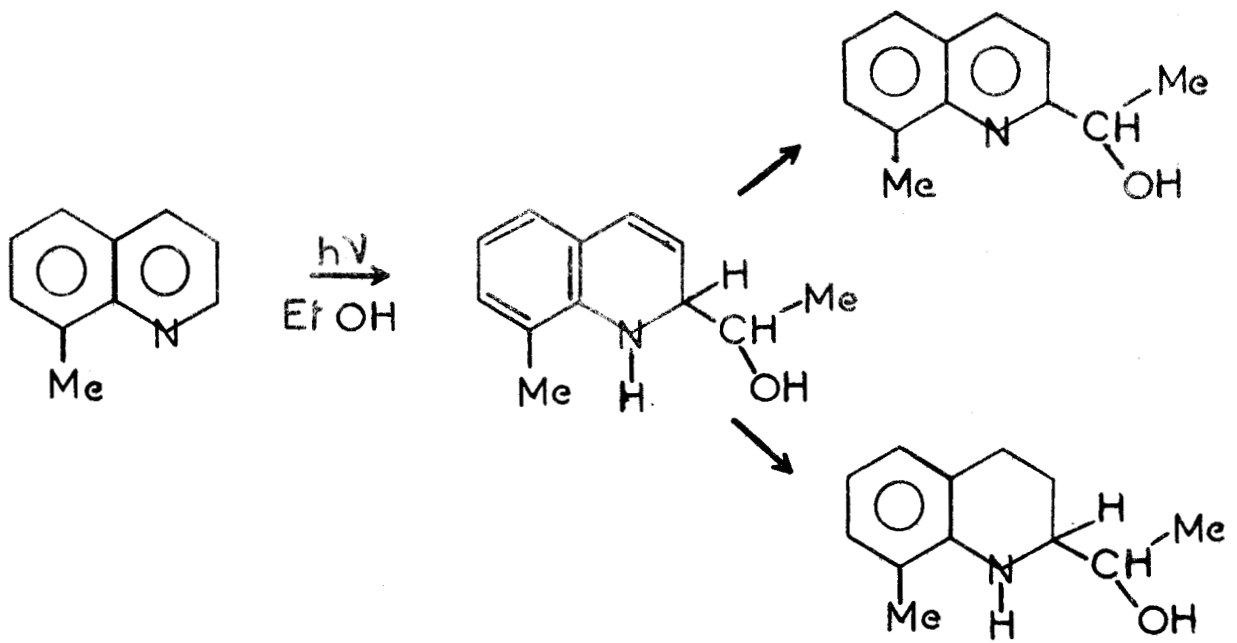


SCHÉMA II-4

Quinoxaline :

L'essentiel des études de photosubstitution de la quinoxaline a été effectué dans des solvants de type éther-oxyde. Schmid et Coll (13) ont surtout travaillé en présence de sensibilisateur (benzophénone) ; selon la nature de l'éther utilisé comme solvant ils obtiennent des produits de photosubstitution mais aussi des produits de photoaddition. Les éthers utilisés sont le tétrahydrofuranne, le paradioxanne et l'éther éthylique. Les produits obtenus sont représentés sur le schéma II-4. En absence de photosensibilisateur la quinoxaline irradiée dans le tétrahydrofuranne conduit surtout à des goudrons, on n'observe pas la formation de produits d'addition, ni de photosubstitution.

Planckaert (7) a montré que la quinoxaline irradiée dans l'éther, en absence de benzophénone et sous courant d'azote, permet l'isolement de deux produits de photosubstitution : l'(éthoxy-1 éthyl)-2-quinoxaline et en proportions plus faibles l'éthyl-2 quinoxaline. En solution dans le cyclohexane et irradiée dans les mêmes conditions, on obtient de la cyclohexyl-2 quinoxaline ainsi qu'une faible quantité de bicyclohexyle. Si la réaction se fait sous courant d'oxygène, le rendement en produit de substitution diminue alors qu'il se forme, en plus du bicyclohexyle, du cyclohexane et du cyclohexanol.

De l'ensemble des résultats chimiques que nous venons d'exposer, il importe de dégager quelques idées générales fondamentales :

- Tout d'abord il semble que les réactions de photosubstitution et de photoaddition sont intimement liées. En effet, dans de nombreux cas, il se forme simultanément, au cours de la même réaction, à la fois un produit d'addition et un produit de substitution. Cette hypothèse paraît tout à fait plausible si l'on admet que le produit de substitution dérive d'un produit d'addition instable qui s'aromatise.

- Sur les molécules de base qui nous servent de modèle, l'addition ou la substitution se font sur des positions préférentielles : 2 et 4 pour la pyridine et la quinoléine, 1 pour l'isoquinoléine, 2 pour la pyrazine et la quinoxaline.

- Dans le cas des réactions effectuées en milieu neutre et quel que soit le solvant alcool, éther, cyclohexane, c'est dans l'ensemble la position voisine de l'azote qui semble la plus réactive (lorsqu'il y a réaction sur plusieurs positions non équivalentes, 2 et 4 par exemple pour la pyridine). Au con-

traire en milieu acide les réactivités sont inversées, c'est la position la plus éloignée de l'azote qui semble la plus réactive. Le tableau II-5 rassemble quelques résultats illustrant cette remarque. Les rendements sont donnés en pourcentage par rapport au produit de départ.

Nous reviendrons sur ces conclusions lors de la discussion des mécanismes.

### III - CORRELATION ENTRE RESULTATS CHIMIQUES ET EXPERIENCES R.P.E. -

Nous avons déjà constaté, en traitant des résultats obtenus avec la pyridazine, qu'il semblait exister un lien entre les produits formés à température ambiante et les radicaux obtenus en phase solide à basse température. En effet nous avons remarqué que l'addition de benzophénone aux solutions de pyridazine dans l'éther était responsable de la formation d'un produit non isolé dérivant de la pyridazine en même temps qu'elle permettait la mise en évidence du radical pyridazinyle impossible à obtenir directement.

Nous avons donc tenté de montrer, en choisissant deux réactions test, que l'irradiation U.V. de dérivés azaaromatiques en solution à basse température (77°K) conduisait aux mêmes produits de réaction que l'irradiation des mêmes solutions en phase liquide à température ambiante.

L'une des ces réactions a été effectuée en milieu acide sur des solutions éthanoliques de quinoléine. Une solution à 5% en quinoléine et 2% en HCl a été irradiée dans l'azote liquide à 77°K, par périodes de 15 minutes environ. Entre chaque irradiation la solution a été rechauffée à l'abri de la lumière jusqu'à température ambiante. Un dégagement gazeux et une coloration progressive de la solution nous indiquent qu'il y a effectivement réaction au moment du rechauffage. L'expérience a été répétée 20 fois afin d'atteindre un taux de transformation suffisant pour que les produits formés soient détectables. La solution a ensuite été concentrée par évaporation de la majeure partie de l'alcool et analysée par chromatographie en phase vapeur. La mise en évidence des produits de réaction s'est faite par comparaison avec une solution témoin irradiée à température ambiante, et une autre solution témoin non irradiée, toute deux concentrées et chromatographiées dans les mêmes conditions. On trouve effectivement deux produits de réaction aussi bien dans la solution irradiée à basse température, que dans celle irradiée à température ambiante.

TABLEAU II-5

-----

SOLUTE	SOLVANT	RENDEMENT %	
		Position 2	Position 4
Pyridine	Cyclohexane	1	1
	MeOH saturé par HCl	2,5	6
	HCl 2N - MeOH	2,0	10
	HCl 6N - CH <sub>3</sub> OH	0,5	1,7
Quinoléine	Cyclohexane	15	5
	Ether	20	10
	Ethanol	20	réactivité nulle
	Ethanol - HCl	7	10
Méthyl-6 quinoléine	Ether	30	10
Méthyl-8 quinoléine	Ether	20	10
	Ethanol - HCl	10	30



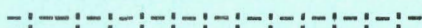


L'autre réaction test a été effectuée en milieu neutre sur une solution de quinoxaline dans l'éther. Cette solution 0,4M en quinoxaline a été irradiée dans les conditions décrites pour l'expérience précédente, puis comparée à deux solutions témoins après concentration par évaporation de la majeure partie de l'éther. L'analyse par chromatographie en phase vapeur montre l'existence dans les solutions irradiées de deux produits correspondant à l'éthyl-2 quinoxaline et l'(éthoxy-1 éthyl)-2 quinoxaline.

Bien que ces deux expériences n'en constituent pas une preuve formelle, elles nous permettent de penser que les radicaux piégés à basse température sont bien des intermédiaires des réactions de photoaddition-photosubstitution des composés azaaromatiques. Il nous est pourtant impossible d'éliminer totalement l'hypothèse d'un mécanisme moléculaire s'effectuant à basse température. Nous verrons cependant, lors de la discussion des mécanismes, que les radicaux de type pyridinyle rendent bien compte des résultats expérimentaux obtenus tant du point de vue de la photoaddition que de la photosubstitution.

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE



- (1) Pour une revue d'ensemble sur ce sujet voir :  
A. Lablache-Combier dans "Eléments de Photochimie avancée"  
P. Courtot Editeur Hermann Paris 1972.
- (2) S. Caplain, J.P. Catteau et A. Lablache-Combier  
Chem. Comm. 1247 (1970).
- (3) E.F. Travecedo et V.I. Stenberg  
Chem. Comm. 609, (1970).
- (4) H. Linschitz et J.S. Connolly  
J. Am. Chem. Soc. 90, 2979 (1968).
- (5) J. Jousot-Dubien et J. Pereyre  
Résultats non publiés.
- (6) T.J. Van Bergen et R.M. Kellog  
J. Am. Chem. Soc. 94, 8451 (1972).
- (7) B. Planckaert  
Thèse de Troisième Cycle. Lille (1972).
- (8) C. Chachaty et A. Forchioni  
C.R. Acad. Sc. Paris 264, 1421 (1967).
- (9) M. Ochiai, E. Mizata, Y. Asaki et K. Morita  
Tétrahédron 24, 5861 (1968).
- (10) F.R. Stermitz, C.C. Wei et W.H. Huang  
Chem. Comm. 482 (1968).
- (11) F.R. Stermitz, C.C. Wei et C.M. O'Donnel  
J. Am. Chem. Soc. 92, 2745 (1970).
- (12) A. Castellano et A. Lablache-Combier  
Tétrahédron 27, 2303 (1971).



(13) T.T. Chen, W. Dörscheln, H. Göth, M. Hesse et H. Schmid  
Helv. Chim. Acta 51, 632 (1968).

--0000000--



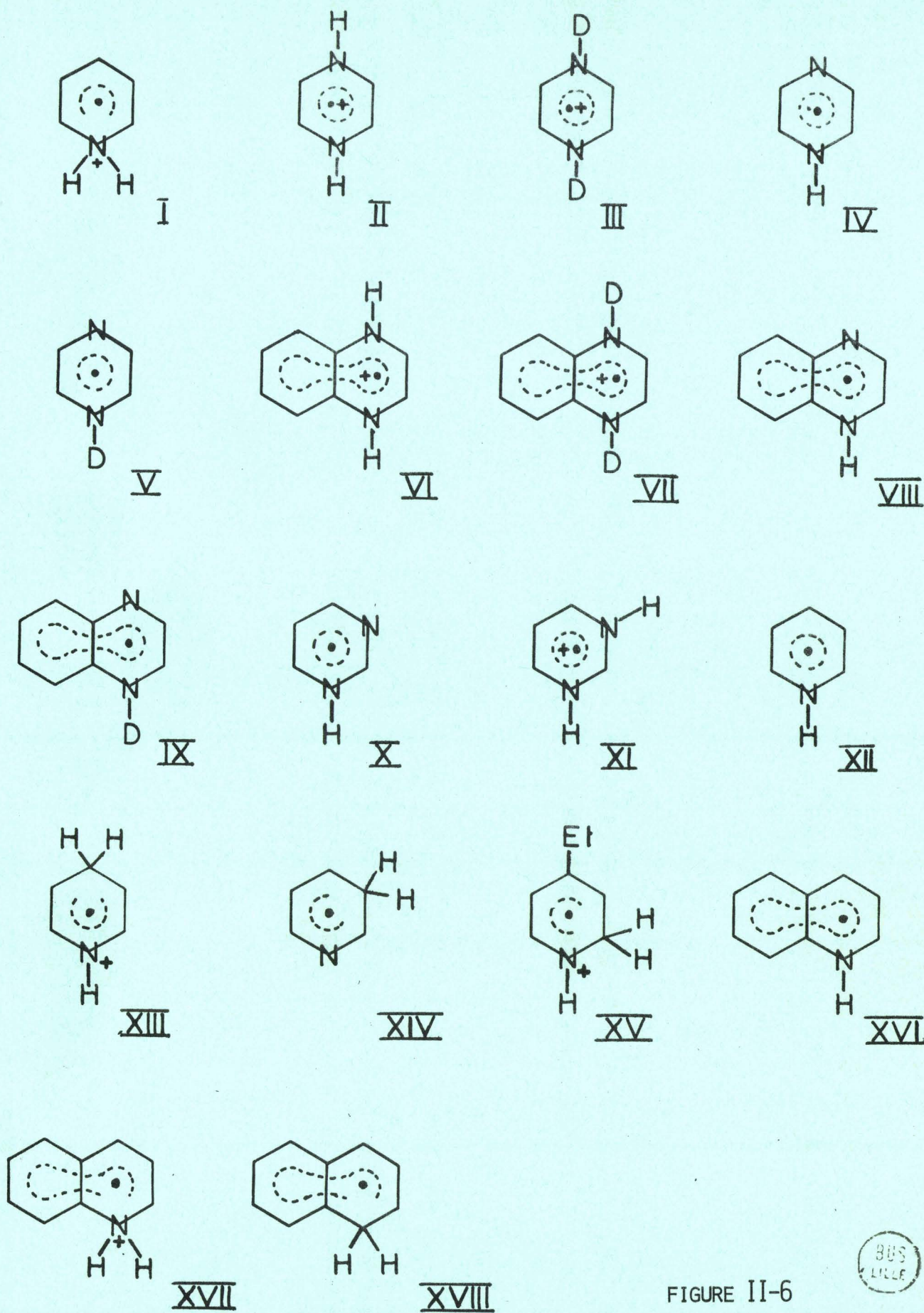


FIGURE II-6





## 1 - RADICAUX FORMES A PARTIR DES DIAZINES -

Nous étudierons surtout les radicaux qui se sont révélés stables à température ambiante, c'est-à-dire ceux formés à partir des diazines 1-4 pyrazine et quinoxaline.

Une solution 0,4M de pyrazine dans le méthanol acidifié par HCl (0,8M) est préparée à l'abri de la lumière puis laissée 24 heures à température ambiante à la lumière du jour. On observe alors à cette température un spectre complexe présentant une structure hyperfine résolue. Ce spectre est représenté sur la figure II-7. Les flèches indiquent les raies extrêmes du spectre qui apparaissent très nettement sous un gain plus élevé.

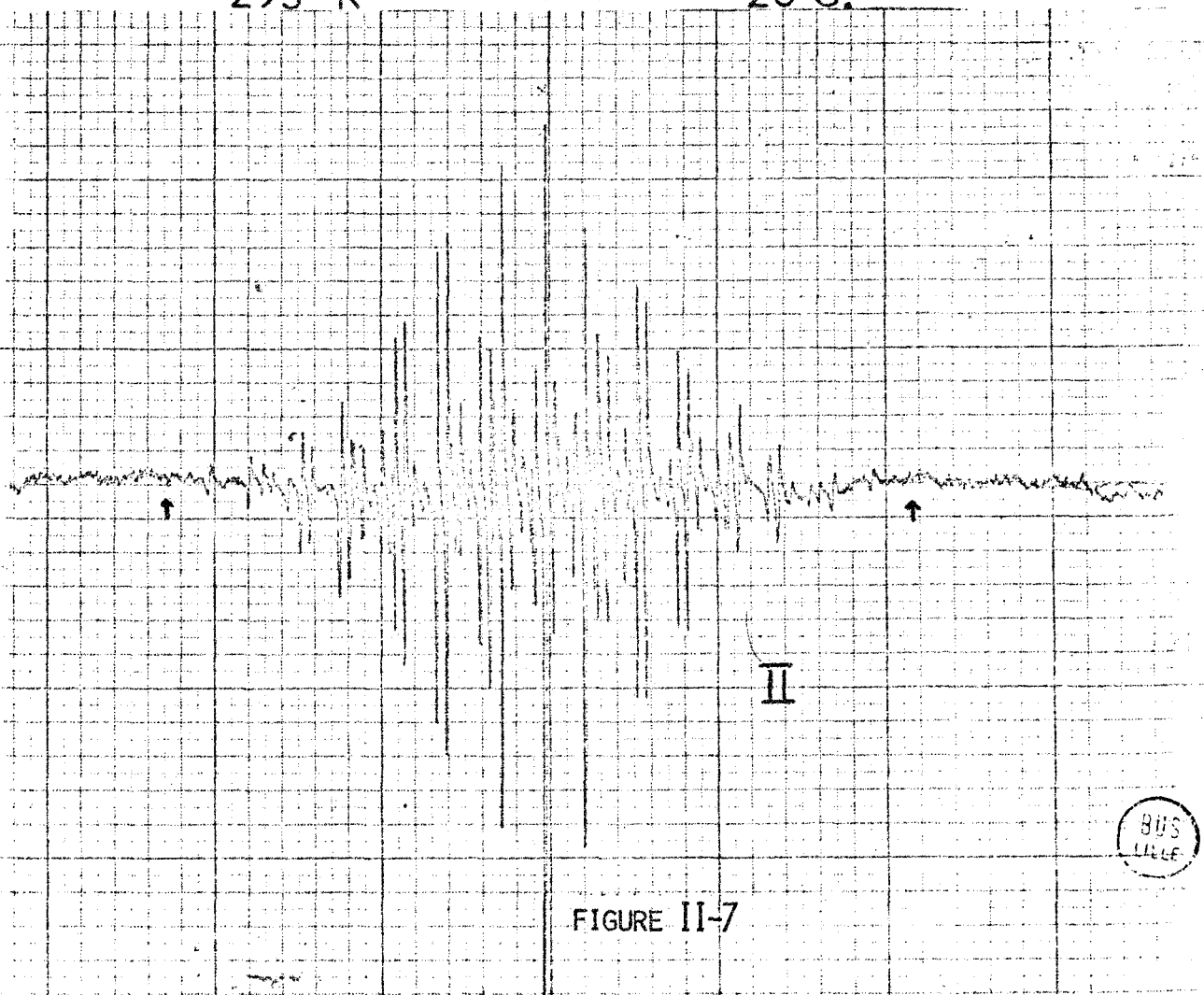
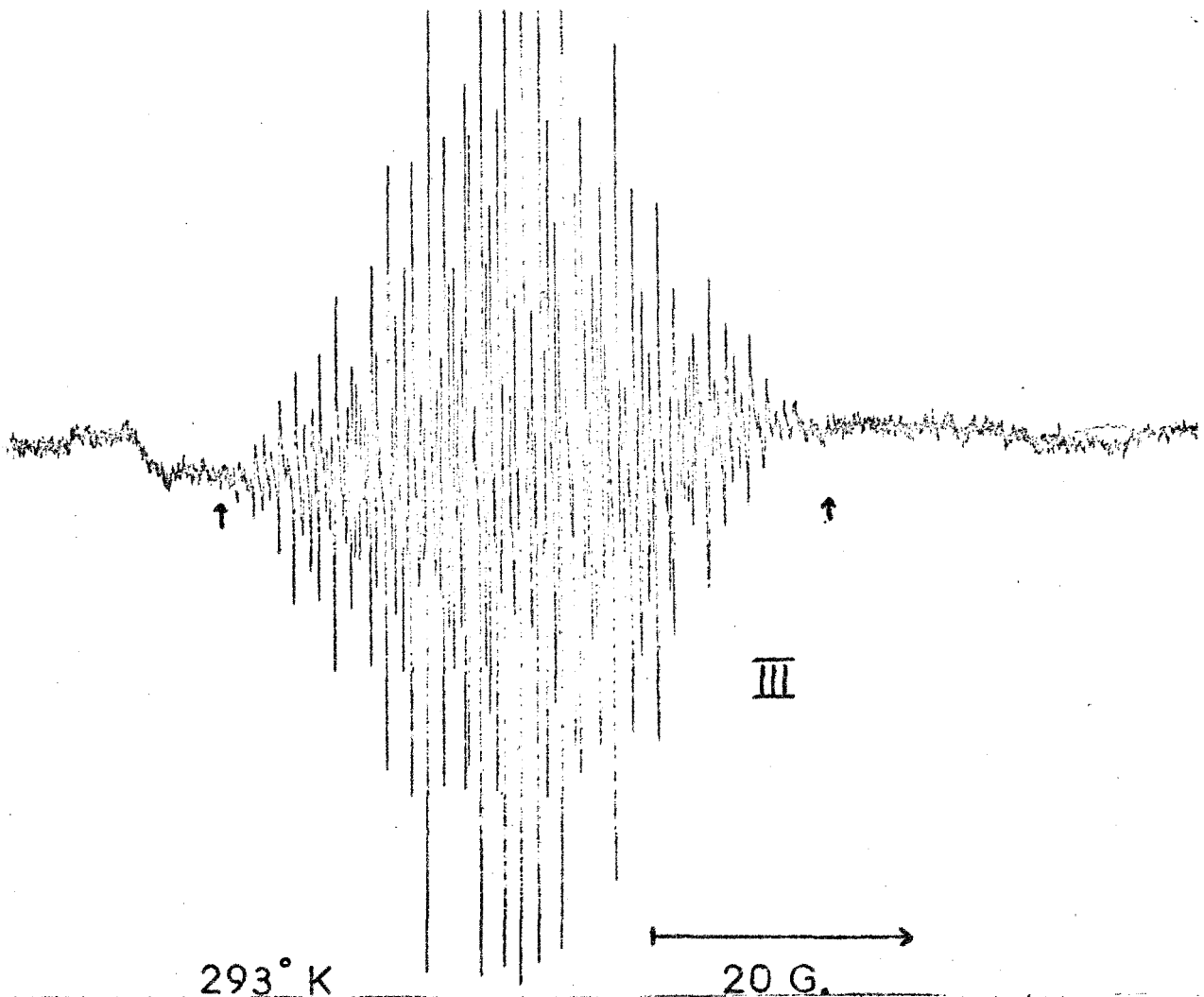
Préparée dans des conditions identiques, une solution 0,4M de pyrazine dans  $CD_3OD$  acidifiée par DCl permet d'observer un spectre R.P.E. également stable à température ambiante de structure plus complexe (fig. II-7) et de largeur totale plus faible : 47,1 gauss au lieu de 58,1. Cette différence de 11 gauss est compatible avec la disparition du couplage de deux hydrogènes fixés à l'azote et à leur remplacement par du deutérium. Une structure telle que celle du radical I pourrait donc paraître raisonnable dans le cas des dérivés à un seul azote, mais difficile à concevoir dans le cas des diazines. En réalité les spectres observés correspondent aux radicaux II et III déjà décrits dans la littérature mais obtenus par des méthodes différentes. Bolton et Coll (1) ont obtenu les radicaux II et III en réduisant la pyrazine par le zinc respectivement dans des solvants 50%  $H_2SO_4$  dans  $H_2O$  et 50%  $D_2SO_4$  dans  $D_2O$ . Le radical II a aussi été obtenu par réduction par le zinc de solutions de pyrazine en milieu éthanolique acidifié par HCl (2). Très récemment ce même radical a été produit par irradiation U.V. de solutions de pyrazine dans un mélange acétone isopropanol (3).

Les résultats numériques concernant les radicaux II et III sont rassemblés dans le tableau II-8. Nous avons déterminé la constante de couplage  $a_{NH}$  par différence entre les spectres obtenus en solution hydrogénée ou deutérée en résolvant le système d'équations :

$$2a_{NH} - 4a_{ND} = 11 \text{ gauss}$$

$$a_{ND} = 0,153 a_{NH}$$

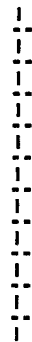
L'accord entre nos résultats et ceux de Bolton et Coll (2) est particulièrement satisfaisant.



BUS  
LILLE

FIGURE II-7

TABEAU II-8



SOLUTE	SOLVANT	ΔH gauss		a <sub>N-H</sub> gauss	
		Ce travail	Ref. (1)	Ce travail	Ref. (1)
Pyrazine	CH <sub>3</sub> OH/HCl	58,10	60,04	7,95	8,30
	CD <sub>3</sub> OD/DCI	47,10	48,72	47,36*	
Quinoxaline	CH <sub>3</sub> OH/HCl	53,41		7,13	7,17
	CH <sub>3</sub> OH/DCI	53,41		7,13	7,17
	CD <sub>3</sub> OD/HCl	43,55		43,37*	
	CD <sub>3</sub> OD/DCI	43,55			

ΔH représente la largeur totale du spectre.

a<sub>N-H</sub> représente la constante de couplage des hydrogènes liés aux azotes.

\* calculé en prenant a<sub>ND</sub> = 0,153 a<sub>NH</sub>





Le refroidissement progressif des solutions de radicaux II et III montre une disparition progressive de la structure hyperfine. Un changement de structure important apparaît lors du passage en phase solide et les spectres prennent alors une allure assez voisine de ceux obtenus en milieu neutre. Sur la figure II-9 nous avons comparé les radicaux II et III à ceux (IV et V) obtenus précédemment en milieu neutre. On peut constater la très grande similitude entre III et V, la présence d'un deutérium supplémentaire dans III n'affectant pas de façon importante l'allure du spectre. Au contraire entre II et IV on peut noter une différence appréciable. Le couplage avec un hydrogène supplémentaire se traduit par un changement sensible dans la structure du spectre. Si l'on admet que la répartition des densités de spin est sensiblement la même pour les radicaux III et V, le second moment du radical III calculé en phase solide à partir des données expérimentales en phase liquide (2) doit être de l'ordre de grandeur du second moment du radical V. En utilisant les relations :

$$M_{2H} = 174 \rho_C^2 \quad \text{avec} \quad \rho_C = \frac{a_H}{25} \quad \text{et} \quad a_H = 3,16 \text{ gauss} \quad (2)$$

$$M_{2N} = 914 \rho_N^2 \quad \text{avec} \quad \rho_N = \frac{a_N}{28} \quad \text{et} \quad a_N = 7,47 \text{ gauss} \quad (2)$$

et en négligeant la contribution du deutérium au second moment on trouve pour le radical III  $M_2 = 151 \text{ gauss}^2$  en admettant comme précédemment  $M_{2g} + \frac{\sigma^2}{4} = 10 \text{ gauss}^2$ . La valeur expérimentale du second moment du radical V étant de  $161 \text{ gauss}^2$ , on peut constater que l'accord est tout à fait satisfaisant.

L'obtention des radicaux II et III en phase liquide par irradiation U.V. de la pyrazine en milieu alcoolique acide, la similitude des spectres des radicaux III et V en phase solide viennent donc apporter, s'il en était besoin, une confirmation supplémentaire de la validité des résultats obtenus à partir de la méthode des seconds moments.

Nous avons obtenu avec la quinoxaline des résultats très semblables à ceux que nous venons d'énoncer pour la pyrazine. Une solution 0,4M de quinoxaline dans le méthanol acidifié par HCl (0,8M), dégazée puis exposée quelques minutes à la lumière du jour, se colore très rapidement en rouge. Cette coloration est due à la formation du radical VI qui a déjà été obtenu par réduction électrolytique de

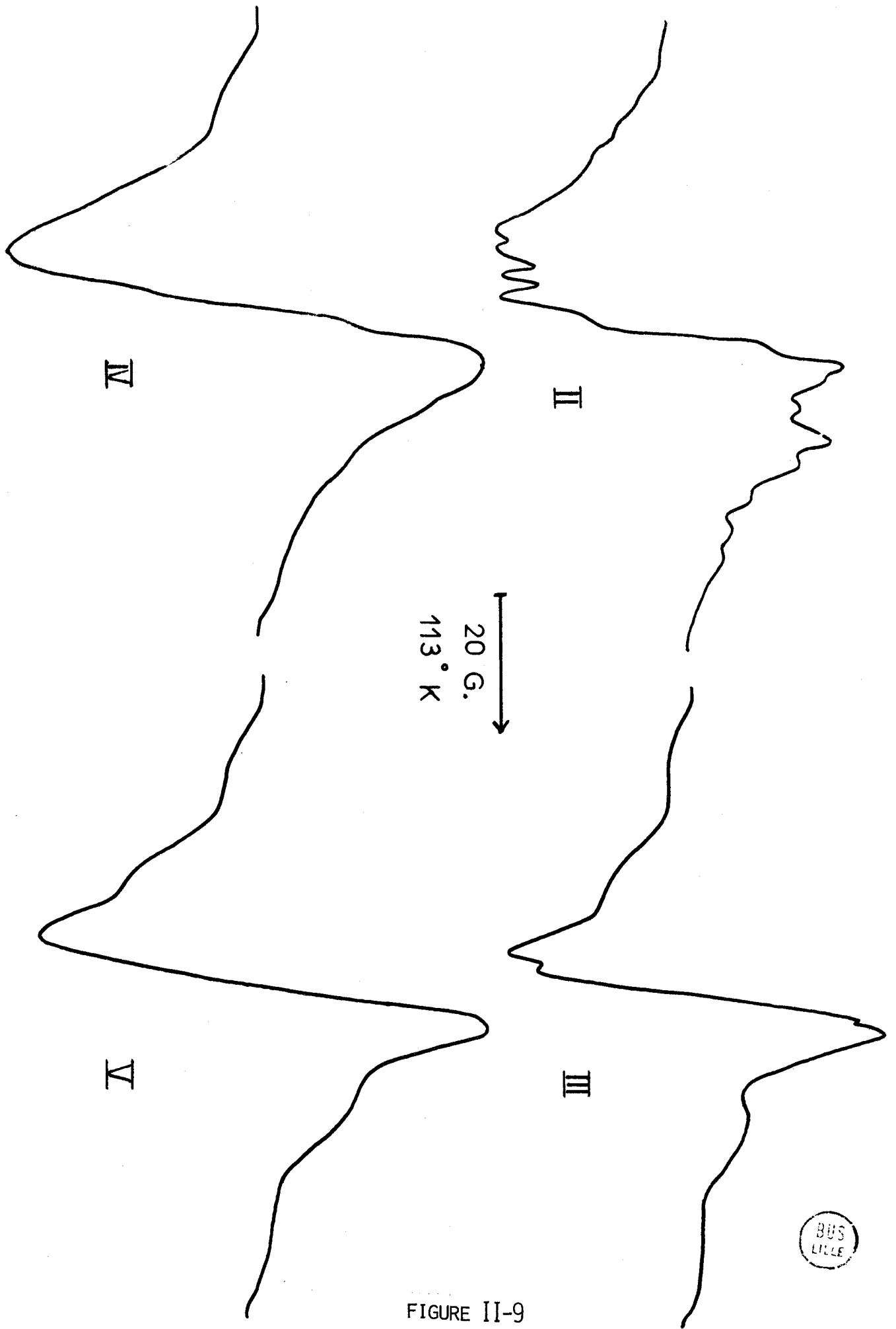


FIGURE II-9

BUS  
LILLE

la quinoxaline en solution dans un mélange acide perchlorique, diméthylformamide (2). Une solution de quinoxaline préparée dans  $CD_3OD$  et  $DCl$  conduit, après une très brève irradiation, à un radical différent que nous attribuons à VII. Les spectres des radicaux VI et VII sont représentés sur la figure II-10. Par soustraction nous pouvons déduire, comme précédemment pour la pyrazine, la constante de couplage  $a_{N-H}$ . Nous trouvons 7,13 gauss alors que Barton et Coll (2) ont calculé 7,17 gauss.

Nous avons également effectué des solutions mixtes : alcool hydrogène-acide deutéré ou vice versa. On s'aperçoit que c'est le constituant en excès dans le solvant qui détermine la nature du radical : hydrogène VI, deutéré VII. Ce résultat ne doit pas nous surprendre, compte tenu de l'échange rapide entre protons alcooliques en milieu acide.

Refroidis jusqu'à 113°K, les radicaux VI et VII donnent des signaux ne présentant plus qu'une amorce de structure hyperfine. Sur la figure II-11 nous comparons ces signaux à ceux obtenus en milieu neutre et qui correspondent aux radicaux VIII et IX. Les spectres des radicaux VII et IX sont quasiment identiques alors qu'entre VI et VIII il existe une différence plus marquée due au couplage supplémentaire d'un hydrogène liés à l'azote. Le second moment théorique, calculé pour le radical VII en négligeant les couplages dus au deutérium, est de 123 gauss<sup>2</sup> alors que nous avons trouvé 144 gauss<sup>2</sup> pour le second moment théorique du radical IX.

En ce qui concerne les autres diazines pyrimidine et pyridazine, nous avons observé un comportement assez différent de celui de la pyrazine et de la quinoxaline.

La pyridazine irradiée sous U.V. en milieu acide n'est guère plus réactive qu'en milieu neutre. Une solution 0,4M de pyridazine dans le méthanol acidifié par HCl (0,8M), irradiée pendant 20 minutes à 103°K, ne laisse apparaître qu'un signal extrêmement faible rendant toute interprétation impossible. En phase liquide aucun signal n'est détectable. Nous considérerons donc que la réactivité de la pyridazine en milieu acide n'est pas nulle comme en milieu neutre, mais demeure cependant très faible.

Au contraire la pyrimidine irradiée dans les mêmes conditions que la pyridazine (103°K, mêmes concentrations dans la solution) permet d'observer un signal dont l'interprétation demeure ambiguë. Les mauvaises conditions d'obtention de ce signal (rapport signal/bruit faible) ne permettent pas de dire s'il s'agit

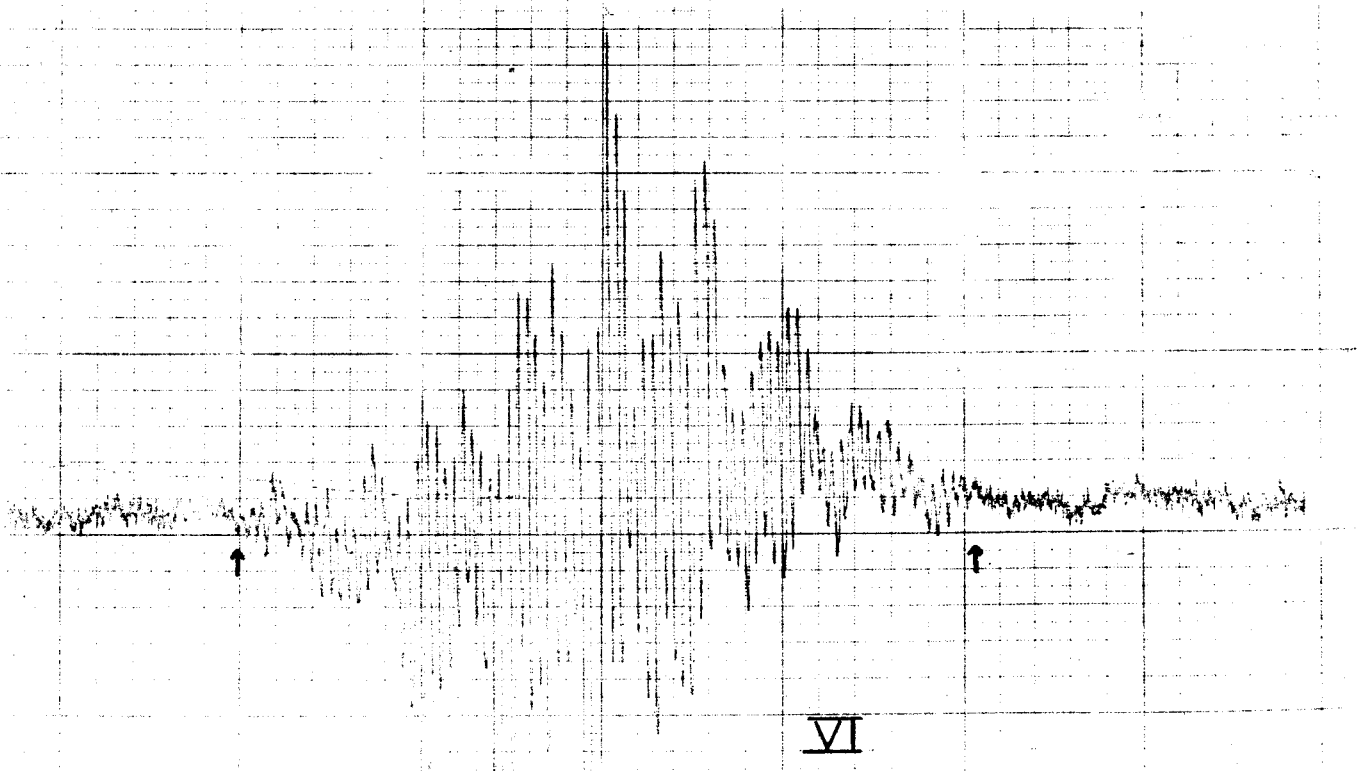
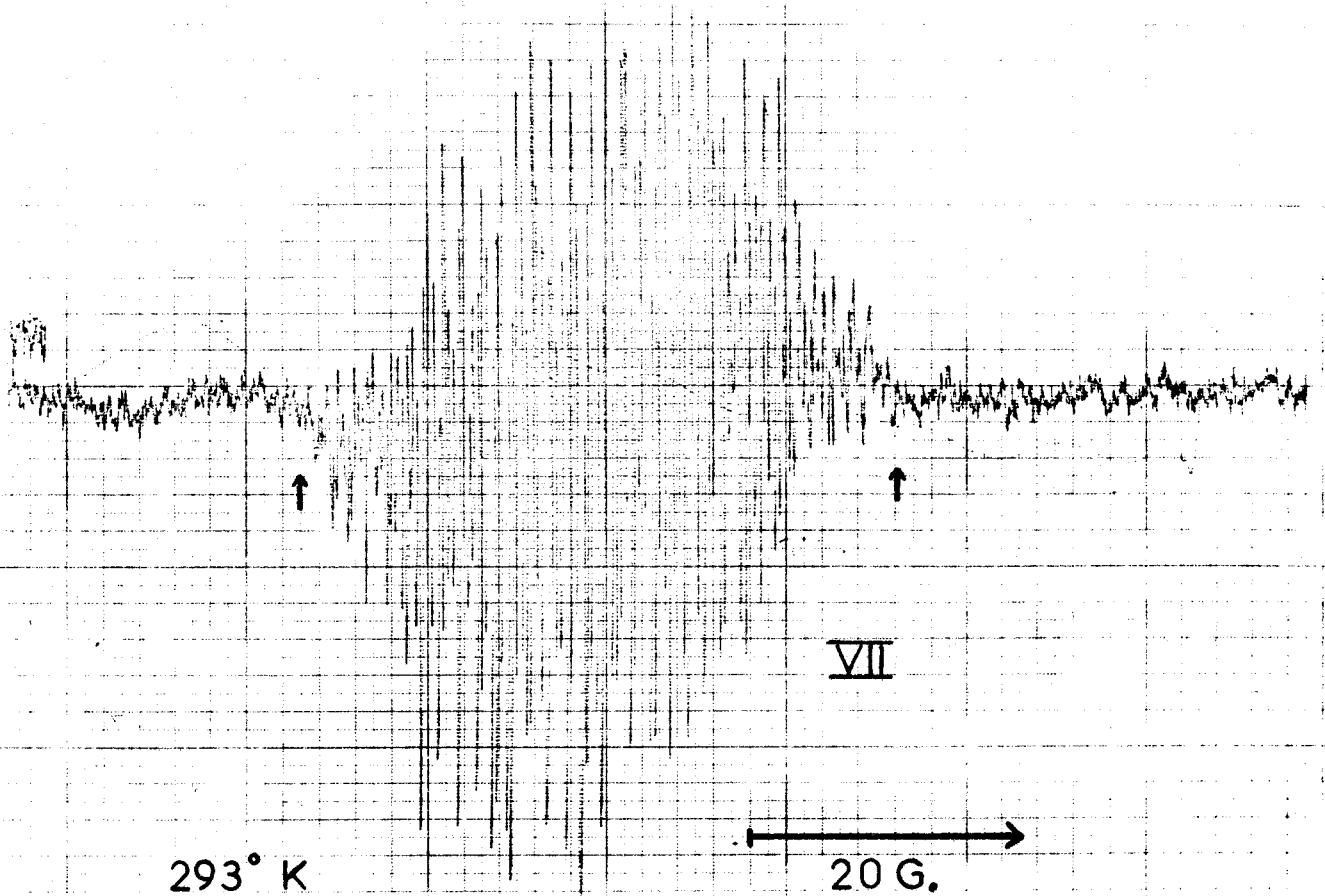


FIGURE II-10



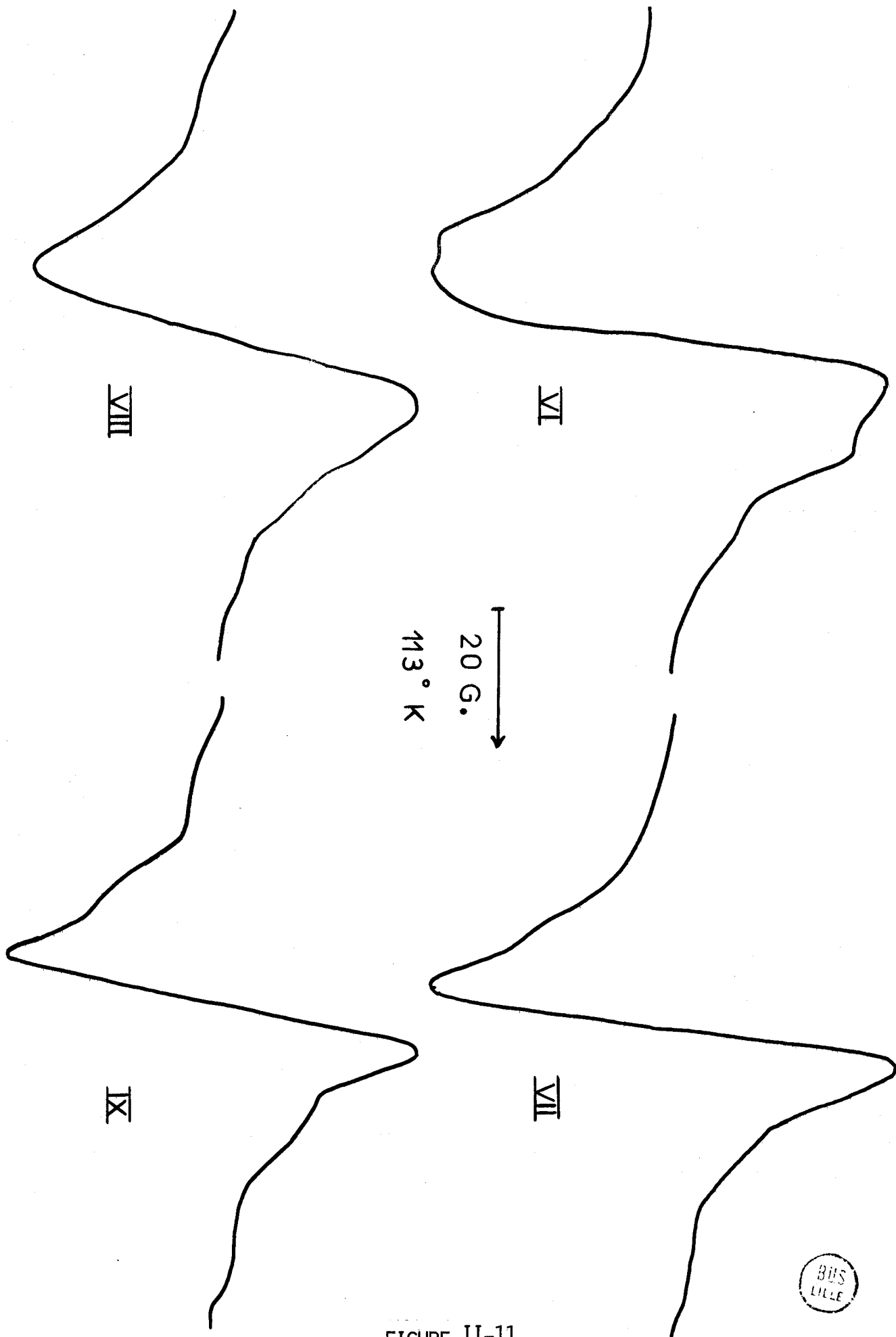


FIGURE II-11

BUS  
LILLE

du radical X ou XI. En effet Chachaty (4) a déterminé une densité de spin de 0,184 sur l'azote portant l'hydrogène du radical X ; cela correspond à une contribution au second moment de cet hydrogène qui est de l'ordre de 10 gauss<sup>2</sup>. Le radical XI a été mis en évidence en phase liquide par Zelder et Coll (3). Ces auteurs trouvent une constante de couplage de 2,49 gauss pour les hydrogènes liés à l'azote, ce qui fait une contribution totale au second moment d'environ 4 gauss<sup>2</sup>. Si l'on admet que l'ensemble des autres contributions au second moment demeurent sensiblement les mêmes, une différence de l'ordre de 6 gauss<sup>2</sup> ne sera pas appréciable compte tenu des très mauvaises conditions expérimentales d'obtention des signaux en milieu acide. Il nous paraît donc très difficile de tirer une conclusion quant à la nature du radical produit par irradiation U.V. de la pyrimidine en milieu acide.

Nous retiendrons donc essentiellement les résultats obtenus sur la pyrazine et la quinoxaline. Ces résultats sont importants car ils nous permettent de tirer plusieurs conclusions intéressantes :

- Tout d'abord ils viennent confirmer les interprétations des signaux obtenus en milieu neutre. La similitude des signaux obtenus en matrice deutérée neutre ou acide, les différences plus importantes obtenues en matrice hydrogénée (influence d'un hydrogène supplémentaire en milieu acide), apportent une confirmation au moins qualitative de nos interprétations.

- La nature même des radicaux obtenus en milieu acide à partir des diazines nous permet d'émettre une hypothèse sur la nature de ceux obtenus dans les mêmes conditions à partir des monoazines. Sans vouloir présumer du mécanisme de formation des radicaux cations tels que II ou VI, on peut penser qu'ils se forment par apport d'un électron aux diazines diprotonées ou par apport de H<sup>•</sup> aux diazines monoprotionées. Quelle que soit l'hypothèse retenue on devrait donc, dans le cas d'une monoazine, obtenir un radical de type pyridinyle (radical N-H) identique à celui obtenu en milieu neutre.

## II - RADICAUX FORMES A PARTIR DES MONOAZINES -

L'étude des radicaux formés à partir des monoazines par irradiation U.V. de solutions alcooliques acidifiées par HCl, s'est révélée délicate pour des questions de difficultés expérimentales. En effet, que ce soit pour la pyridine, la quinoléine ou l'isoquinoléine, l'intensité des signaux R.P.E. obtenus en milieu acide est à peu près divisée par un facteur 2 par rapport aux signaux obte-

nus en milieu neutre. Il en résulte une diminution du rapport signal/bruit dans les mêmes proportions, ce qui rend toute étude approfondie pratiquement irréalisable sur la pyridine.

- Résultats obtenus avec la pyridine :

Nous pouvons néanmoins signaler les quelques résultats qualitatifs obtenus à partir de ce composé. Une solution de pyridine (1,5M) dans le méthanol acidifié par HCl (2,5M) est irradiée sous U.V. à 113°K. On observe la formation d'un radical dont le signal R.P.E., bien qu'obtenu dans de mauvaises conditions, présente les caractéristiques de celui du radical pyridinyle XII dont la résolution de la structure hyperfine serait notablement atténuée. L'irradiation d'une solution de pyridine  $d_5$  (1,5M) dans le méthanol  $d_4$  acidifié par DCl (2,5M), conduit à un radical dont l'allure est compatible avec celle du radical N-D dérivant de la pyridine deutérée. Ces deux résultats, bien qu'assez grossiers, ne sont pas suffisants pour nous permettre d'affirmer de façon certaine que la pyridine irradiée en milieu acide conduit, comme en milieu neutre, au radical pyridinyle XII. Ils sont cependant significatifs ; en effet un radical tel que I aurait certainement une structure nettement différente de celle du radical pyridinyle. On pourrait s'attendre à trouver dans le radical I des couplages élevés, celui-ci étant assez proche du radical pyridinyle pour lequel l'azote est hybridé  $sp_3$ . Ce dernier radical a été décrit par David et Coll (5) ; il est constitué par un spectre à huit raies dont l'écart hyperfin est de 12 gauss. On peut donc s'attendre a priori à ce que le spectre du radical I soit nettement différent de celui du radical pyridinyle.

Il ne s'agit pas non plus de radicaux de type cyclohexadiényle formés par addition d'un hydrogène sur l'un des carbones du cycle. Le radical XIII a été obtenu par irradiation  $\gamma$  du chlorure de pyridinium (6). La constante de couplage hyperfin des hydrogènes du carbone  $sp_3$  est de 61 gauss environ. Le radical XIV a été calculé théoriquement par Yonezawa et Coll (7). La constante de couplage hyperfin des hydrogènes en position 3 serait de 56,4 gauss. Elle est de l'ordre de 50 gauss également pour le radical XV (13).

L'ensemble de ces arguments renforce nos hypothèses, à savoir que des radicaux de type cyclohexadiényle, obtenus par addition d'hydrogène sur le cation pyridinium, devraient conduire à des signaux nettement différents du radical pyridinyle quelle que soit la position du cycle sur laquelle il y a eu addition

d'hydrogène. Notre hypothèse établie par extrapolation des résultats obtenus sur les diazines irradiées en milieu acide, n'est donc pas contredite par les résultats expérimentaux obtenus sur la pyridine. Ces résultats demandent à être confirmés par une étude plus approfondie sur la quinoléine.

- Irradiation de la quinoléine en milieu méthanol-HCl :

Une solution 0,4M de quinoléine dans le méthanol acidifié par HCl (0,4M) est irradiée sous U.V. à 113°K. Il apparaît un signal R.P.E. constitué d'une raie large sans structure hyperfine apparente. Cette raie est plus étroite que celle obtenue dans les mêmes conditions à partir d'une solution méthanolique neutre. S'agit-il du radical quinoléinyle XVI ou au contraire d'un radical tel que XVII auquel on peut, a priori, s'attendre ?

Le radical XVII est isoélectronique du radical  $\alpha$ -hydronaphtyl XVIII. Dans ce radical les protons du méthylène ont une constante de couplage hyperfin de 37 gauss, les protons en position 2 et 4 une constante de 12,8 gauss (8). Le remplacement par un carbone d'un azote ne devant pas entraîner de changements importants, si ce n'est l'introduction de la constante de couplage supplémentaire de l'azote, l'hypothèse d'un radical tel que XVII n'est pas compatible avec l'allure du spectre observé. Il nous faut donc expliquer pourquoi, s'il s'agit bien du radical quinoléinyle, le signal observé en milieu acide est plus étroit qu'en milieu neutre.

Pour en concentration en quinoléine constante (0,4M) nous avons fait varier la concentration en acide chlorhydrique dans la solution, de zéro jusqu'à travailler directement en solution dans l'acide 8N. Sur la figure II-12 nous avons représenté la largeur pic à pic du signal en fonction de la concentration en acide. Nous pouvons constater une variation importante de la largeur qui passe de 15 à plus de 21 gauss pour une concentration en acide variant de 8M à 0. Il est important de remarquer que l'essentiel de la variation s'effectue dans un domaine de concentration en acide compris entre 0,2 et 0,4M ; au-delà d'une concentration en acide de 1M, l'allure du signal R.P.E. ne varie plus guère. Cette constatation peut nous amener à formuler plusieurs hypothèses :

- La diminution de la largeur du signal est due à la formation en milieu acide d'un radical différent de celui se formant en milieu neutre. On conçoit facilement dans ce cas que le changement essentiel de largeur du signal se fasse dans un domaine de concentration en acide voisin de la concentration en qui-



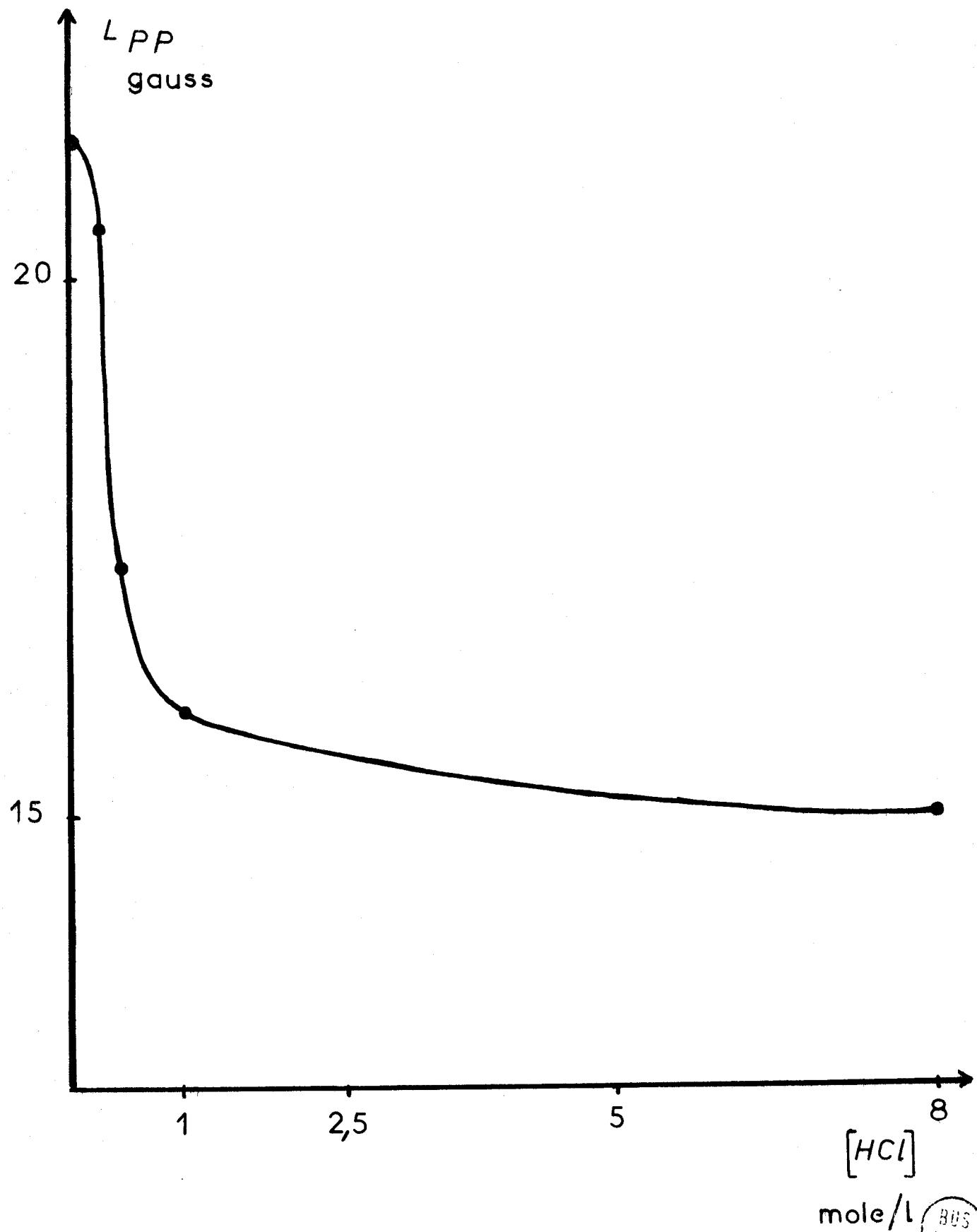


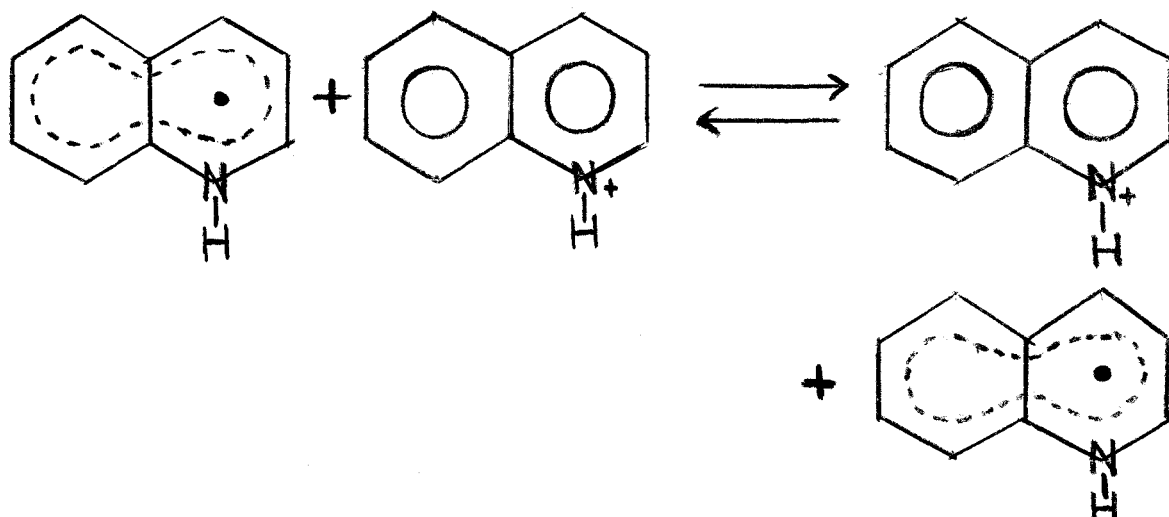
FIGURE II-12

$[HCl]$   
mole/l

BUS  
LILLE

inoléine. Lorsque l'ensemble des molécules de quinoléine présentes dans la solution est protoné, les variations de largeur du signal doivent être pratiquement nulles.

- La diminution de largeur du signal est dû à des phénomènes d'échange. Si l'on admet que le radical N-H se forme par apport d'un électron à l'ion quinoléinium, nous pouvons envisager qu'il y ait transfert de cet électron entre un radical NH et un ion quinoléinium voisin selon l'équilibre.



Ce phénomène d'échange peut entraîner une diminution de la largeur du signal ; cette diminution sera d'autant plus importante que l'échange sera rapide, c'est-à-dire pour une concentration maximale en ions quinoléinium. On conçoit donc que l'essentiel des variations se fasse dans un domaine de concentration en acide voisin de 0,4M.

Cette seconde hypothèse devrait pouvoir se vérifier en faisant varier simultanément et dans le même rapport les concentrations en quinoléine et en acide. Pour effectuer cette étude nous avons travaillé sur la méthyl-4 quinoléine, le radical N-D correspondant présentant en phase solide à 113°K et en milieu neutre une structure hyperfine suffisamment résolue. Une solution 0,4M de méthyl-4 quinoléine dans  $CD_3OD$  acidifiée par DCl (0,4M) a été irradiée à 113°K. On obtient un signal présentant une très légère amorce de structure hyperfine qui diffère notablement du signal obtenu en milieu neutre dans  $CD_3OD$  (fig. II-13). Cette première observation nous permet d'affirmer que les variations de largeur des signaux observés en milieu acide ne sont pas dues, tout au moins pour leur ma-

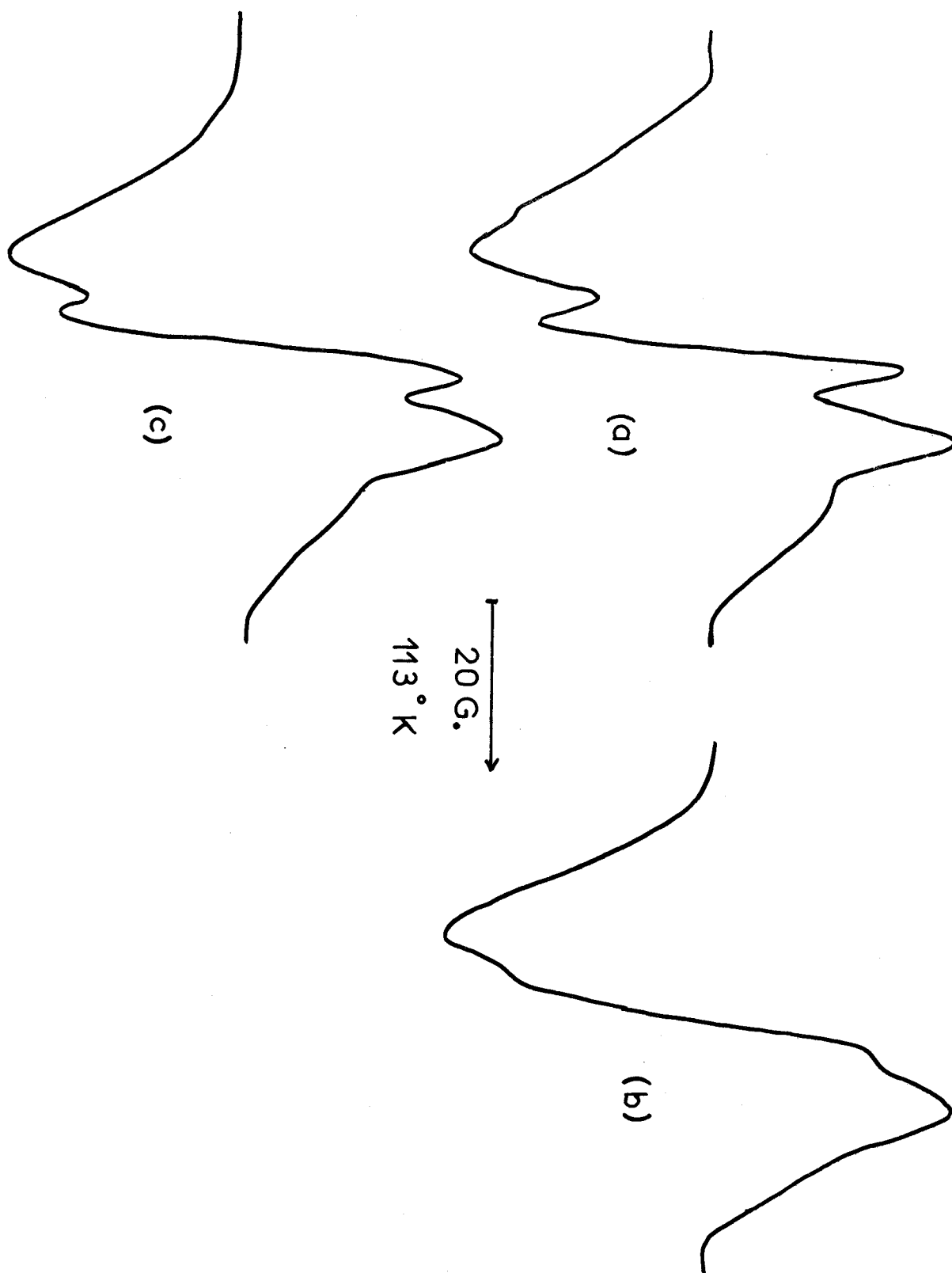


FIGURE II-13

- (a) Spectre obtenu en milieu neutre
- (b) Spectre obtenu en milieu acide
- (c) Spectre obtenu après dilution de la solution (b)



jeune partie, à un échange du proton lié à l'azote. En effet, si l'échange de ce proton était rapide, on aurait disparition de son couplage ce qui, dans le cas d'un deutéron, ne devrait produire qu'un effet extrêmement faible. Les spectres des radicaux ND obtenus en milieu acide ou neutre devraient donc pratiquement être identiques, ce qui n'est pas le cas présent.

S'il s'agit bien d'un phénomène d'échange du type transfert d'électron, une dilution de la solution devrait en atténuer les effets. C'est ce que nous pouvons constater sur la figure II-13 : diluée deux fois par  $CD_3OD$ , la solution initiale irradiée donne un signal dont la structure est maintenant très proche de celle du spectre obtenu en milieu neutre.

On ne peut, a priori, éliminer l'hypothèse de l'existence d'un phénomène d'échange de spin entre deux radicaux. Un tel phénomène se traduirait pas des résultats expérimentaux analogues à ceux que nous avons observés. Cependant il est difficile de concevoir dans ce cas pourquoi ce phénomène n'existerait pas en milieu neutre. L'hypothèse d'un transfert d'électron nous paraît donc être la plus raisonnable, compte tenu des nombreux exemples décrits dans la littérature tant sur les radicaux anions (9) que sur les radicaux cations (10).

De l'ensemble des résultats que nous venons d'exposer, il nous semble raisonnable de conclure que les radicaux formés à partir des monoazines irradiées en milieu acide sont identiques à ceux formés en milieu neutre. Nous avons récemment obtenu une confirmation indiscutable de nos hypothèses (11). L'irradiation de la phényl 9-acridine, en milieu acide et en phase liquide, conduit bien au radical NH déjà caractérisé en milieu neutre (Chap. IV, 1ère partie). On observe également dans ce cas des phénomènes d'échanges qui, selon les domaines de température, se traduisent soit par un élargissement des raies (spectre faiblement résolu), soit au contraire par la coalescence des raies en un signal étroit de forme lorentzienne.

### III - CONCLUSION -

L'irradiation U.V. en milieu alcoolique acide des différents dérivés azaaromatiques étudiés, conduit à des résultats différents selon qu'il s'agit des monoazines ou des diazines.

Les diazines 1-4 conduisent à des radicaux cations tels que II ou VI, stables à température ambiante. Ces radicaux sont-ils des intermédiaires réactionnels d'éventuelles réactions de photosubstitution ? Rien ne nous permet de l'affirmer ; à notre connaissance il n'y a eu dans la littérature aucun travail sur les réac-

tions photochimiques des diazines en milieu acide. L'intérêt de ces radicaux réside dans l'hypothèse qu'ils nous ont permis d'émettre, concernant l'irradiation U.V., des monoazines en milieu acide.

Les monoazines irradiées en milieu acide conduisent au radical N-H identique à celui obtenu en milieu neutre. Ce résultat est important car les seuls essais d'interprétation des réactions en milieu acide (12) postulaient un intermédiaire radicalaire du type I ou XVII. Il nous reste donc à déterminer les mécanismes de formation de ces radicaux, afin de pouvoir expliciter complètement les réactions de photosubstitution des dérivés azaaromatiques en milieu neutre et en milieu acide.

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE

-----

- (1) J.R. Bolton, A. Carrington et J. Dos Santos-Veiga  
*Mol. Phys.* 5, 465 (1962).
- (2) B.L. Barton et G.K. Fraenkel  
*J. Chem. Phys.* 41, 1455 (1964).
- (3) H. Zeldes et R. Linvingstone  
*J. Phys. Chem.* 76, 3348 (1972).
- (4) C. Chachaty et A. Forchioni  
*C.R. Acad. Sc. Paris* 264, 1421 (1967).
- (5) C. David, G. Geuskens, A. Verhasselt, P. Jung et J.F. Oth  
*Mol. Phys.* 11, 257 (1966).
- (6) H.J. Bower, J.A. Mc Rae et M.C.R. Symons  
*J. Chem. Soc. (A)* 1918 (1968).
- (7) T. Yonezawa, H. Nakatasuji, T. Kawamura et H. Kato  
*Mol. Phys.* 13, 589 (1967).
- (8) T. Shida et I. Hanazaki  
*Bull. Chem. Soc. of Japan* 43, 646 (1970).
- (9) G.L. Malinoski et W.H. Bruning  
*J. Am. Chem. Soc.* 89, 5063 (1967).
- (10) S.P. Sorensen et W.H. Bruning  
*J. Am. Chem. Soc.* 94, 6352 (1972).
- (11) A. Castellano, J.P. Catteau et A. Lablache-Combier  
Résultats non publiés.
- (12) F.R. Stermitz, C.C. Wei et W.H. Huang  
*Chem. Comm.* 482 (1968).
- (13) J.C. Ronfard-Haret  
Thèse de Troisième Cycle. Lille (1973).

## CHAPITRE III



### MECANISME DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION

--0000000--

L'ensemble des résultats que nous venons d'exposer tout au long de ce travail nous a permis de dégager des conclusions fortes intéressantes. En ce qui concerne les monoazines, l'irradiation U.V. de ces composés en milieu neutre ou acide conduit à un seul et même radical NH. Pour les diazines en milieu neutre un radical NH du même type est obtenu alors qu'en milieu acide le comportement de la quinoxaline et de la pyrazine est différent ; on obtient alors un radical cation diprotoné. Une étude récente de Zeldes et Livingston (1) a permis de caractériser ces radicaux en phase liquide par irradiation U.V. en présence d'un mélange acétone-isopropanol.

Si nous mettons à part les diazines en solution acide pour lesquelles, à notre connaissance, aucun produit de substitution n'a encore été caractérisé, l'ensemble des autres résultats nous indique qu'en milieu neutre comme en milieu acide l'irradiation U.V. conduit à un radical de type N-H, ce radical mis en évidence en phase solide étant très certainement l'intermédiaire réactionnel à tem-

pérature ambiante. Il nous reste donc à voir par quel mécanisme ce radical est formé et comment il contribue à la formation des produits de substitution. Ce mécanisme sera-t-il le même en milieu neutre et en milieu acide ? Nous nous efforcerons dans ce chapitre de répondre à l'ensemble de ces questions.

I - ORDRE DE LA REACTION DE FORMATION DU RADICAL N-H PAR RAPPORT A L'INTENSITE LUMINEUSE -

La majorité des réactions photochimiques peuvent être classées en deux catégories : celles qui sont induites par l'absorption d'un seul photon dont l'énergie est suffisante pour porter la molécule dans un état électronique excité permettant la réactivité. D'autres réactions photochimiques nécessitant une énergie plus importante voient leur mécanisme se réaliser par l'absorption successive de deux photons. Dans ce cas la molécule excitée par un premier photon est portée dans le premier état triplet  $T_1$ . Si cet état  $T_1$  a une durée de vie suffisamment longue la réabsorption d'un second photon peut permettre le passage dans un état triplet d'énergie supérieure  $T_n$ . Ce mécanisme peut se schématiser par la figure II-14 :

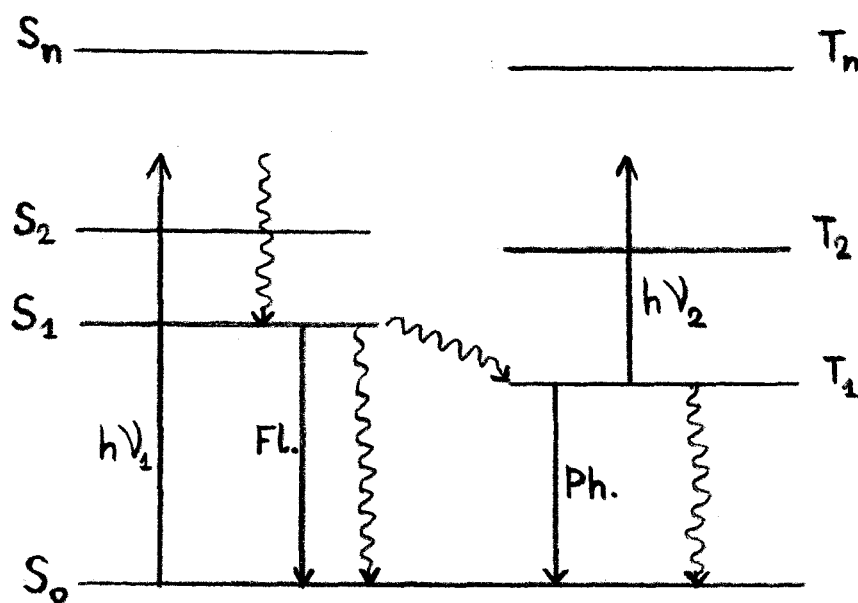


FIGURE II-14

→ processus radiatif  
 ~~~~~→ processus non radiatif



Nous laisserons à part les réactions rares faisant intervenir plus de deux photons, celles-ci nécessitant des sources lumineuses de très grande puissance telles que des faisceaux laser (2).

La détermination de l'ordre se fera donc de façon très simple en suivant la cinétique d'apparition des produits de réaction pour différentes intensités lumineuses. Dans le cas qui nous préoccupe, nous nous sommes donc intéressés aux cinétiques d'apparition des radicaux N-H. Nous avons effectué cette étude d'une part en milieu neutre dans le méthanol pour l'ensemble des modèles étudiés et dans l'éther pour les composés les plus réactifs quinoléine et quinoxaline. En milieu acide nous n'avons étudié que le cas des dérivés à un seul azote en nous limitant à la quinoléine et à l'isoquinoléine, la pyridine en milieu acide étant trop peu réactive.

#### - Conditions expérimentales :

Pour l'ensemble des études tant en milieu neutre qu'en milieu acide, nous avons adopté un processus expérimental standard que nous allons décrire maintenant.

Les cinétiques d'apparition des radicaux NH ont été enregistrées directement à 113°K en calant l'enregistreur sur le sommet du pic et en effectuant ensuite un balayage en fonction du temps. Les cinétiques étant de courte durée (une centaine de secondes en moyenne) nous n'avons pas, durant ce temps de dérive appréciable due au réglage du spectromètre R.P.E.

Pour un même composé les cinétiques ont été répétées trois fois pour chaque valeur de l'intensité lumineuse. Les variations d'intensité lumineuse ont été réalisées en intercalant, sur le trajet du faisceau optique, des grilles de transmissions différentes : 36 et 49% pour les expériences en milieu neutre, 36, 49 et 58% pour les expériences réalisées en milieu acide.

Le même échantillon est conservé pour l'ensemble des cinétiques. Entre chaque cinétique il est réchauffé jusqu'en phase liquide, de façon à éliminer totalement les radicaux formés lors de la cinétique précédente. Cette technique est préférable à celle consistant à changer d'échantillon entre chaque cinétique. En effet, à 113°K la consommation en produit est très faible et ne nécessite pas un renouvellement de l'échantillon. Au contraire un changement d'échantillon affecterait de façon plus importante les conditions d'éclairement (calibrage du tube, positionnement de celui-ci par rapport au faisceau lumineux).

Dans ces conditions nous déterminons, pour chaque intensité d'éclairement, la vitesse initiale de formation des radicaux  $V_0$  en effectuant une moyenne sur les trois mesures réalisées. C'est cette vitesse  $V_0$  qui ne fait pas intervenir les processus de recombinaison des radicaux que nous portons en fonction de l'intensité lumineuse ou du carré de celle-ci.

- Résultats expérimentaux :

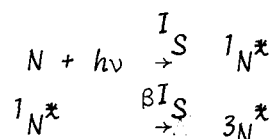
En milieu neutre l'ensemble des résultats obtenus dans le méthanol est représenté sur les figures II-15 à II-20. Les vitesses  $V_0$  et les concentrations en radicaux sont exprimées en unités arbitraires. L'ensemble des résultats indique qu'il s'agit dans tous les cas de processus monophotoniques.

Toujours en milieu neutre les résultats obtenus dans l'éther avec la quinoléine et la quinoxaline sont représentés sur les figures II-21 et II-22. Il s'agit également dans ce cas de processus monophotoniques.

En milieu acide, en ce qui concerne la quinoléine et l'isoquinoléine, il n'a pas été possible de trouver une variation linéaire de  $V_0$  en fonction de  $I$  ou de  $I^2$ . Nous avons donc porté  $\log V_0 = f(\log I)$ . Les droites obtenues sont représentées sur la figure II-23. Pour la quinoléine nous trouvons que la vitesse  $V_0$  varie en fonction de  $I^{1,6}$ , pour l'isoquinoléine en fonction de  $I^{1,7}$ .

- Discussion des résultats :

Les résultats que nous venons d'énoncer nous permettent-ils d'affirmer que les radicaux N-H se forment par un processus monophotonique en milieu neutre Stevens et Walker (3) ont montré que dans certaines réactions photochimiques induites par l'absorption de deux photons successifs, la variation du nombre de molécules transformées en fonction de l'intensité d'éclairement pouvait être linéaire. Migirdicyan (4) en étudiant la photodécomposition du benzène en phase solide a montré qu'un processus biphotonique peut apparaître comme étant monophotonique si certaines conditions sont réalisées. Cet auteur admet un mécanisme que l'on peut directement appliquer au problème de la formation des radicaux NH. Si nous appelons N le dérivé azaaromatique et NH le radical formé on aura :



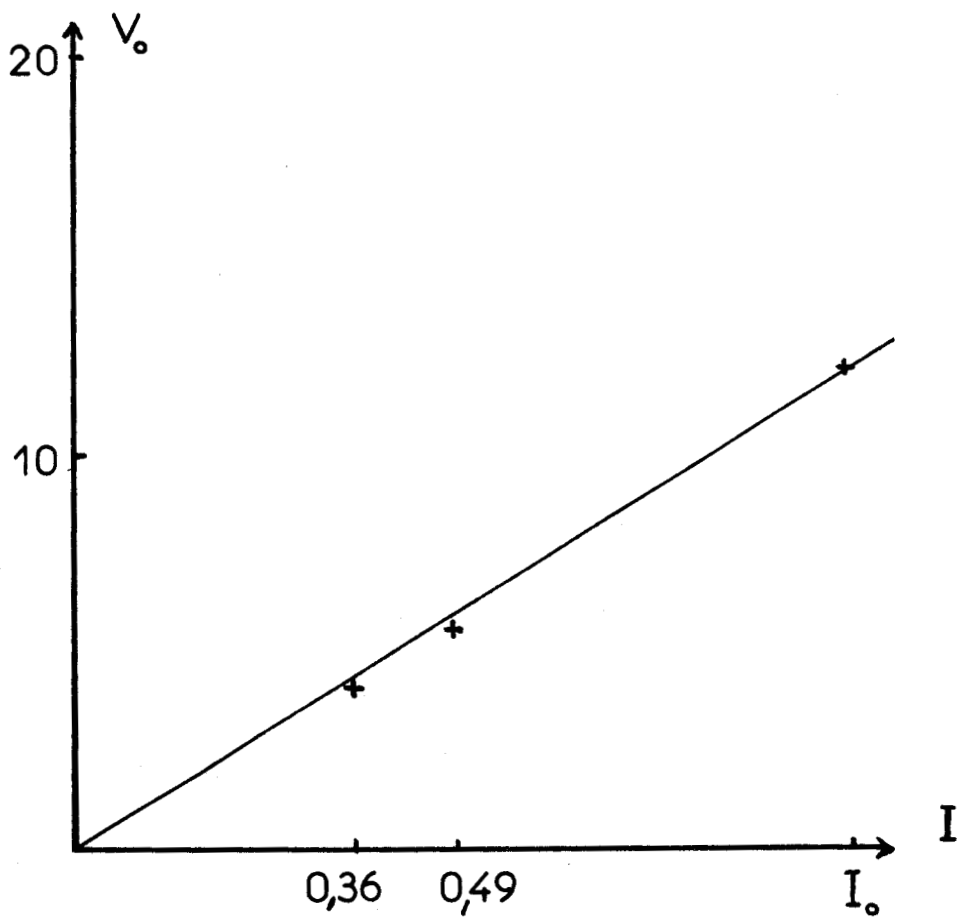
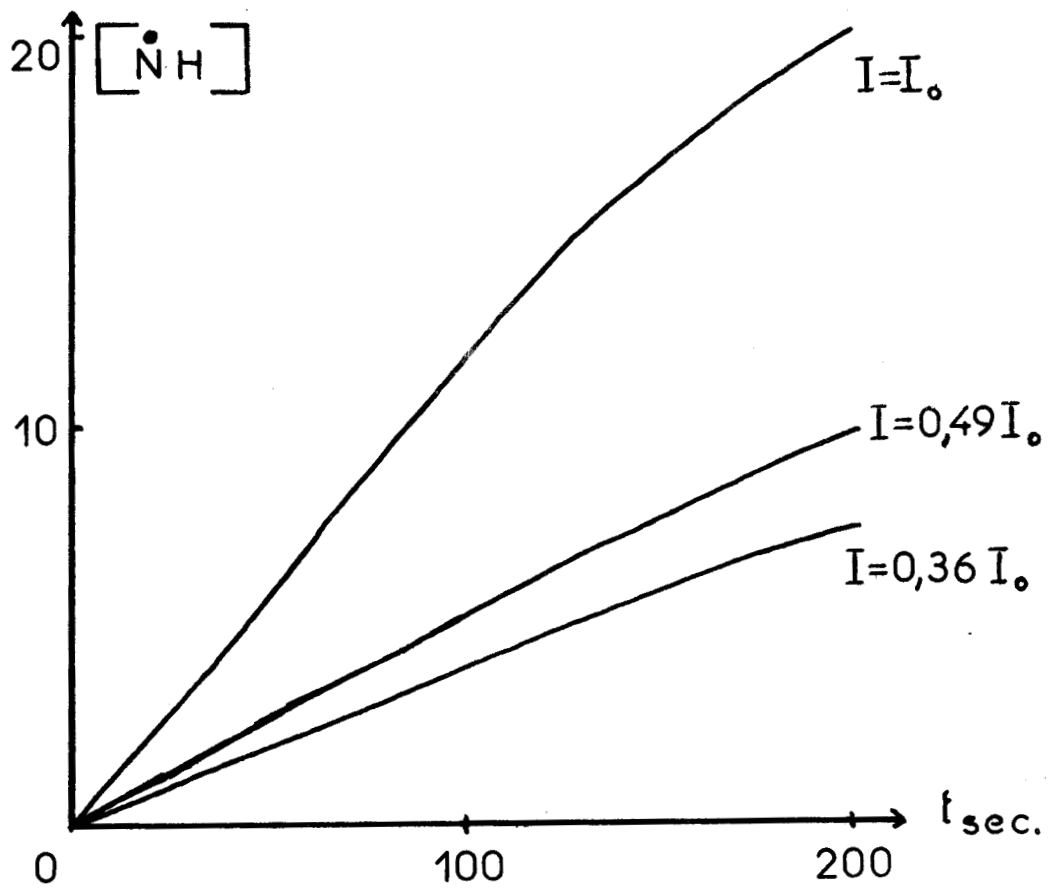


FIGURE II-15

Cinétiques d'apparition à 113°K du radical pyridinyle en solution dans le

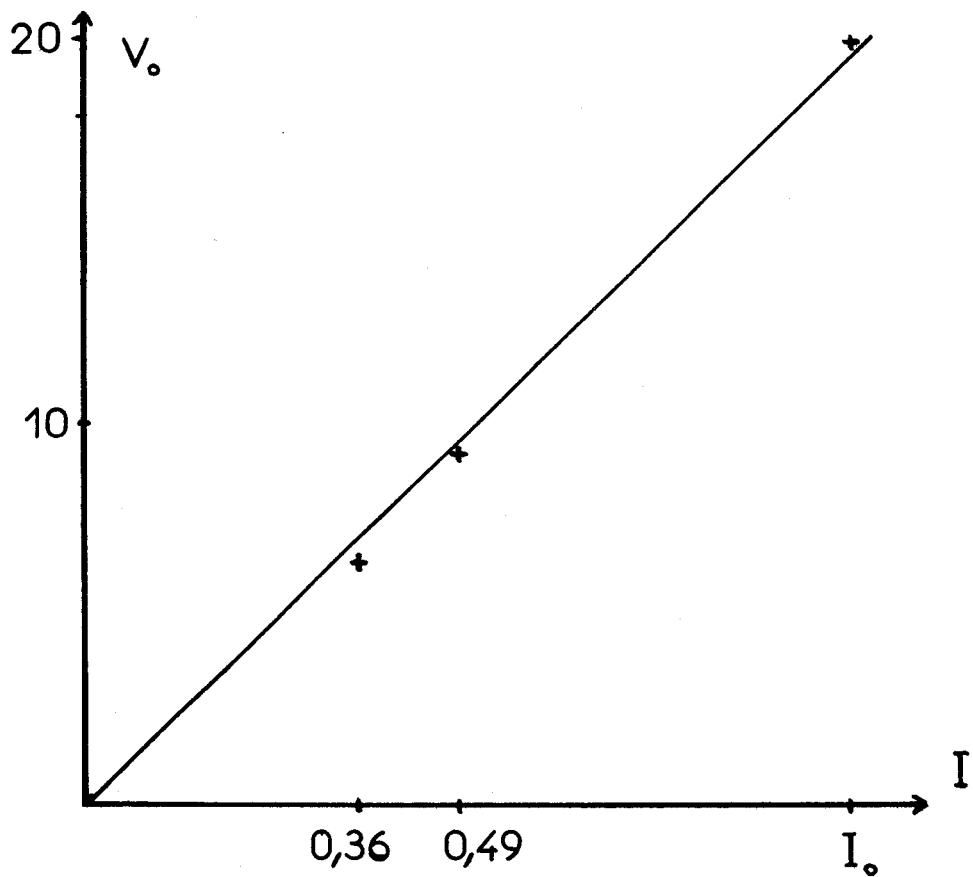
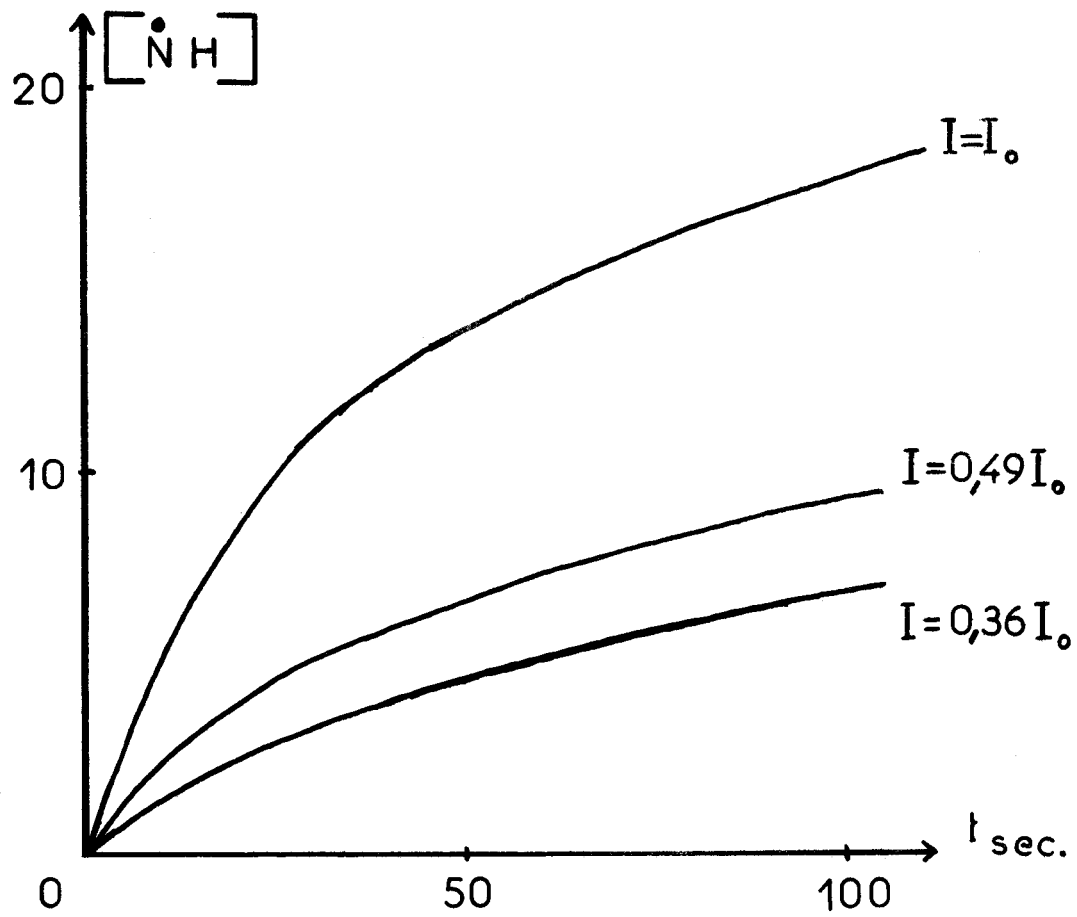


FIGURE II-16

Cinétiques d'apparition à 113°K du radical pyrazinyle en solution dans le méthanol.

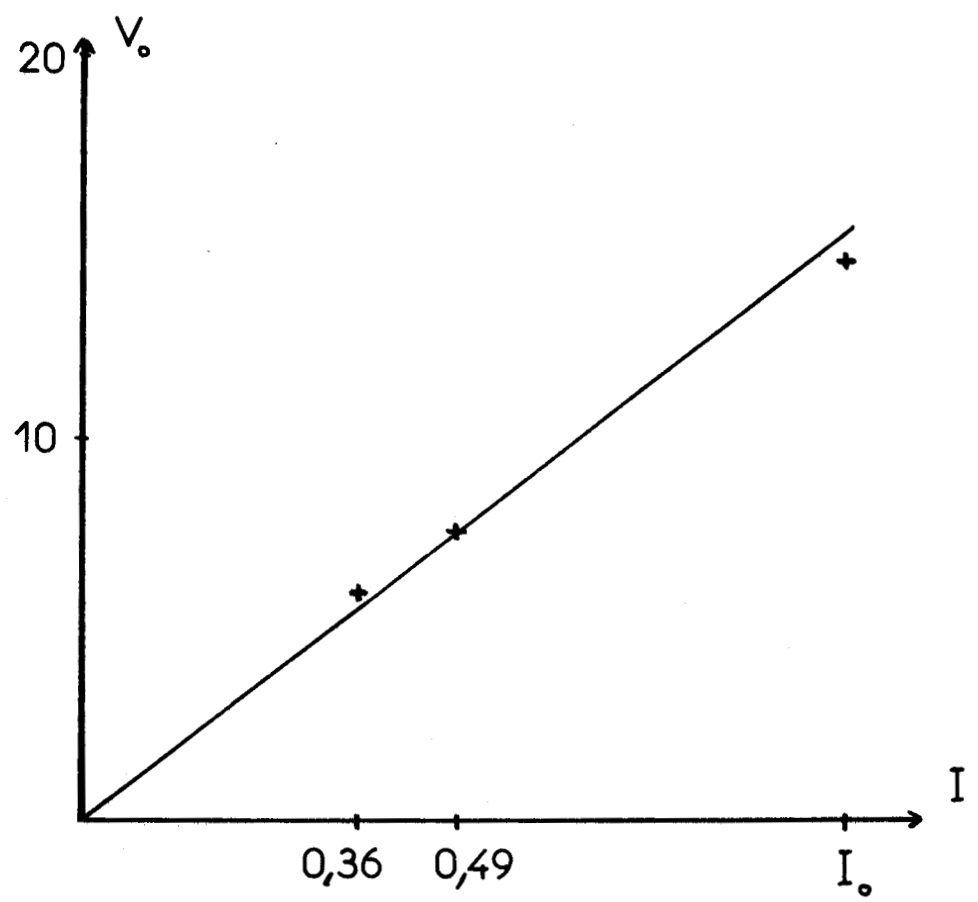
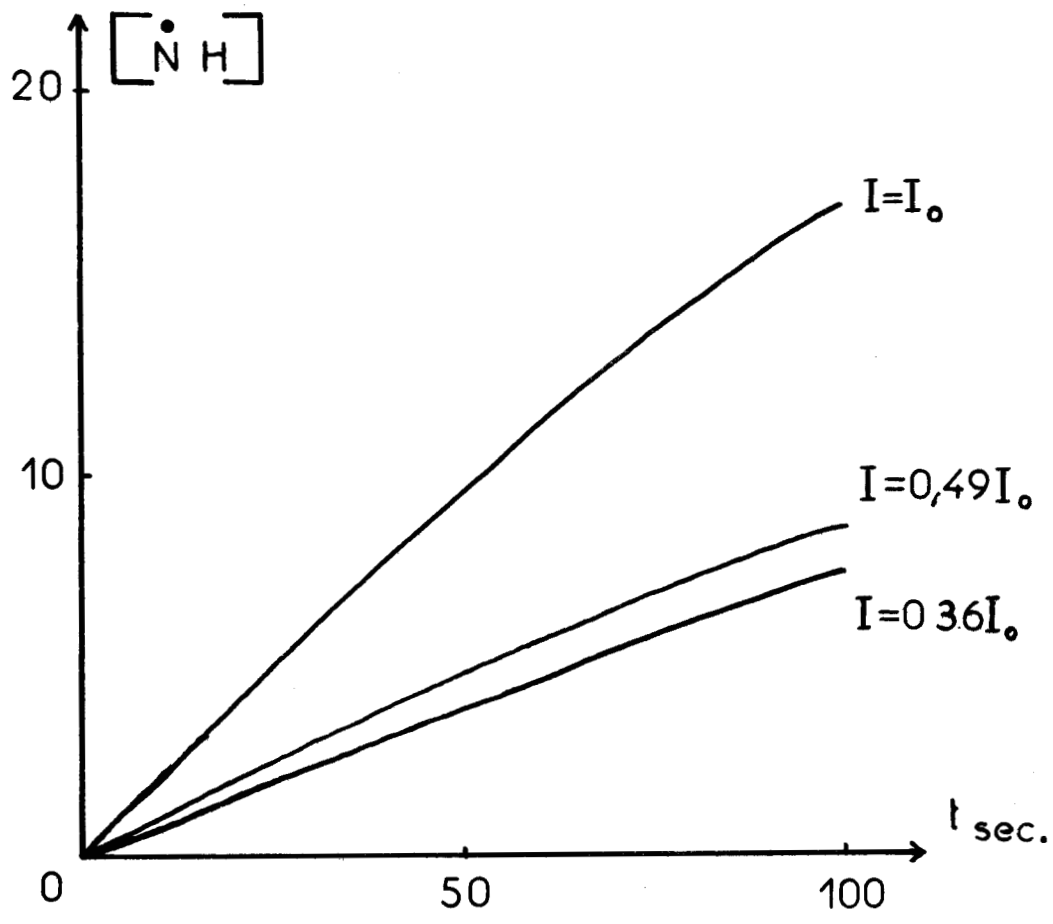
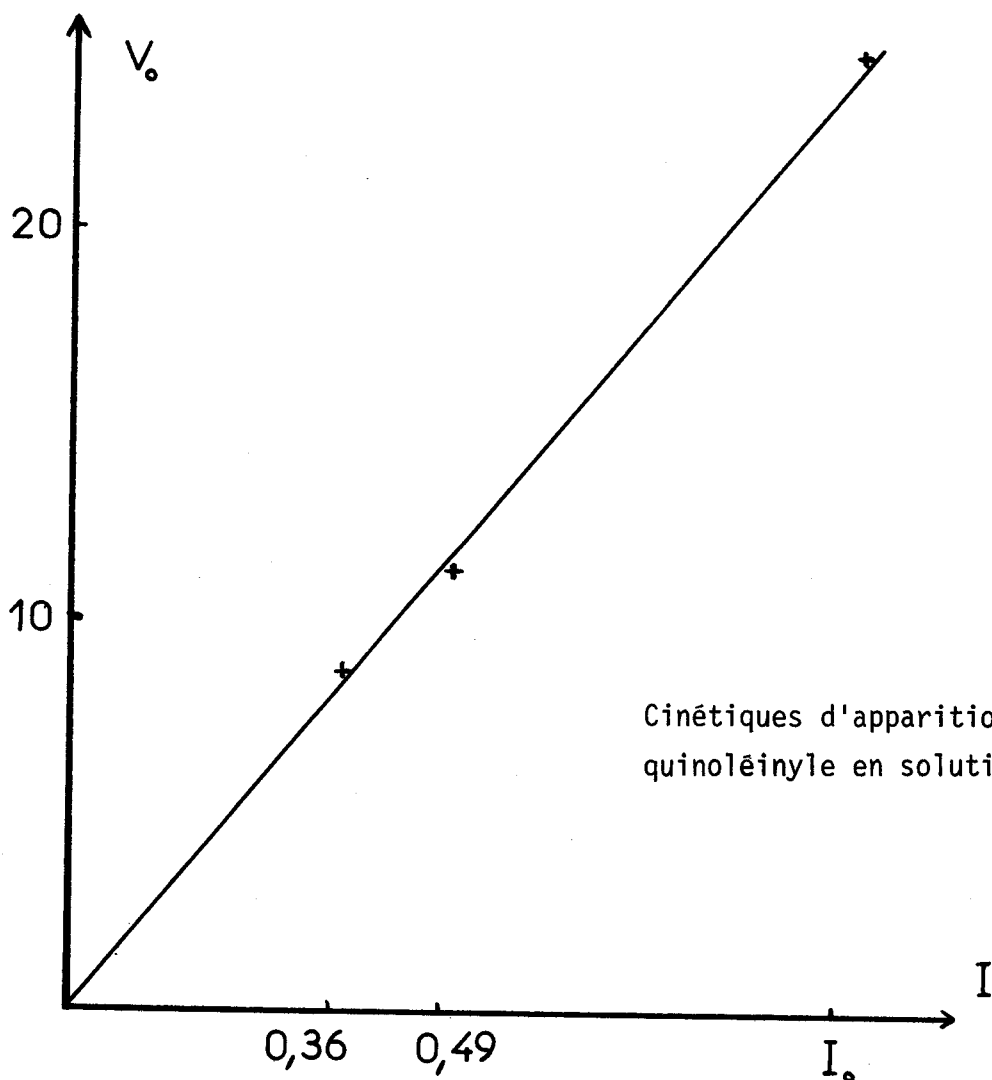
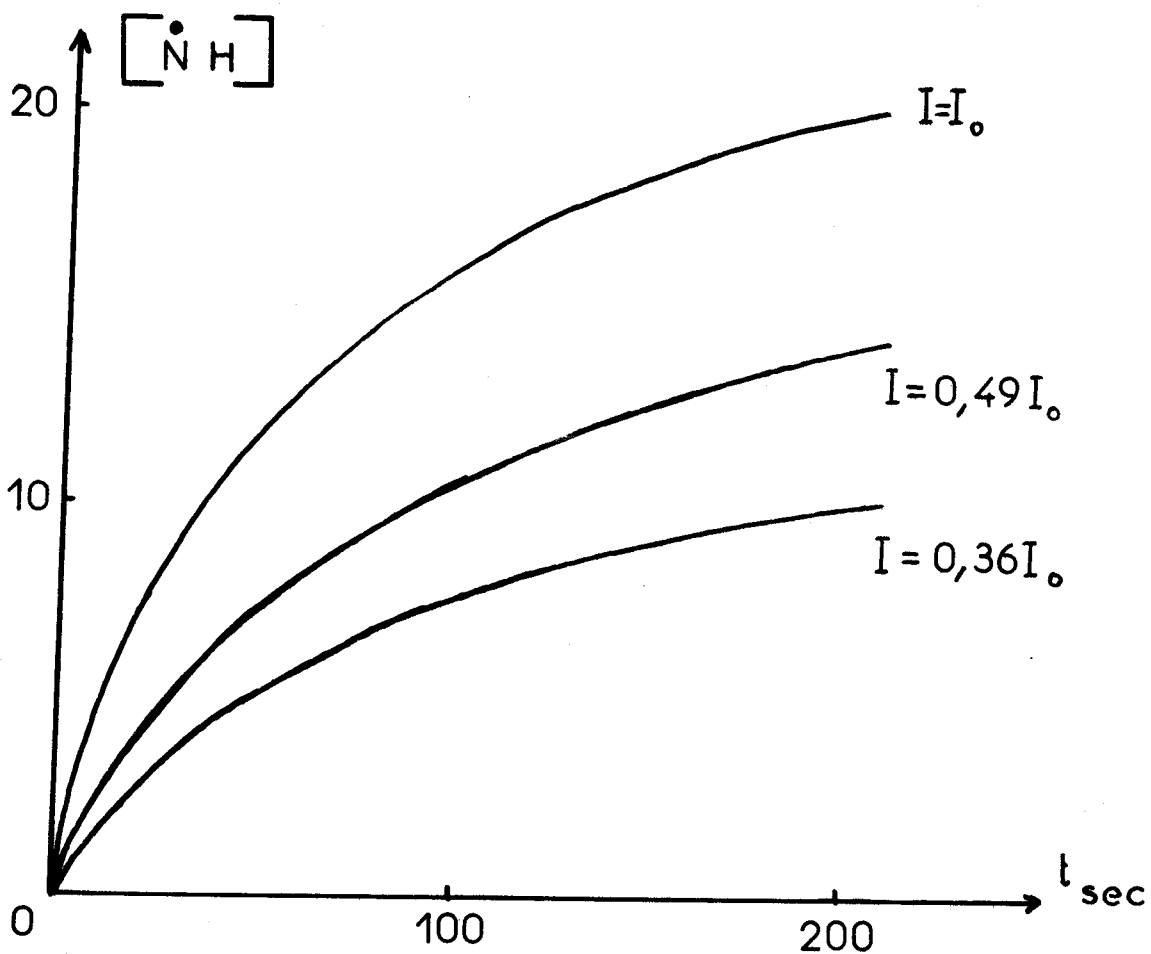


FIGURE II-17

Cinétiques d'apparition à 113°K du radical pyrimidinyle en solution dans le méthanol



Cinétiques d'apparition à 113°K du radical quinoléinyle en solution dans le méthanol.



FIGURE II-18

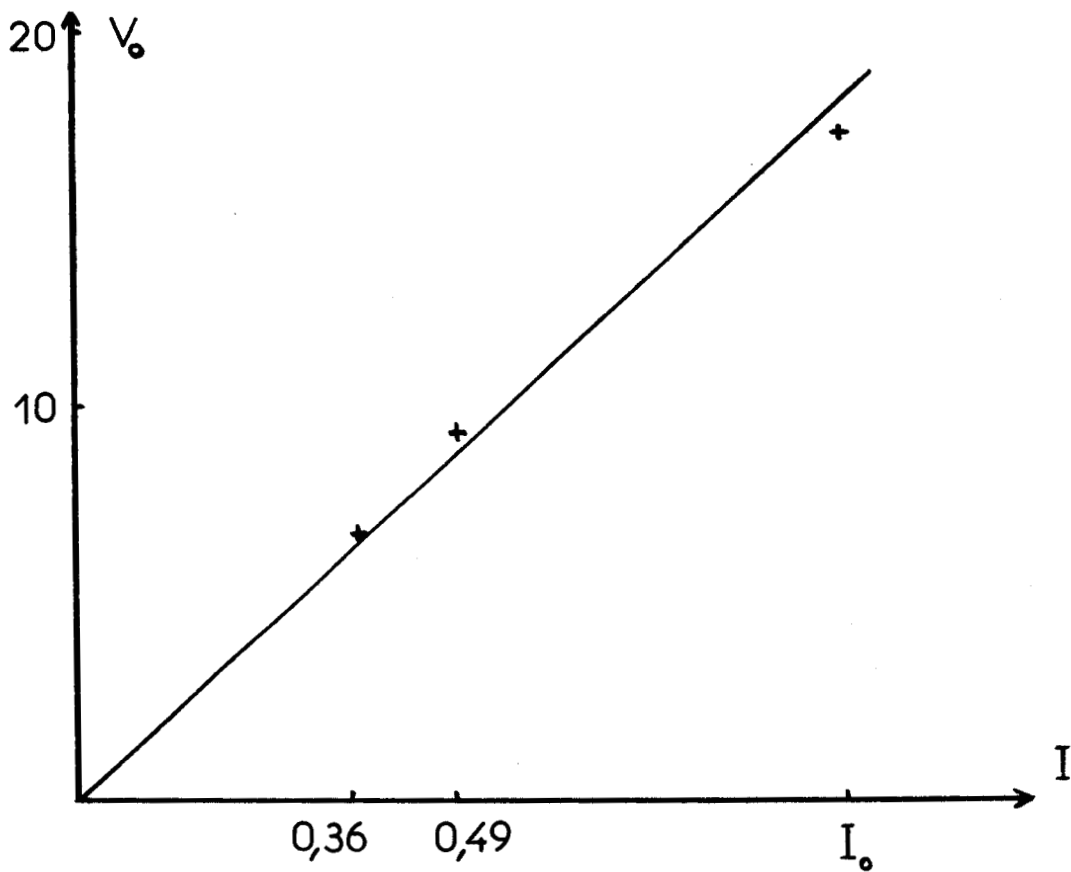
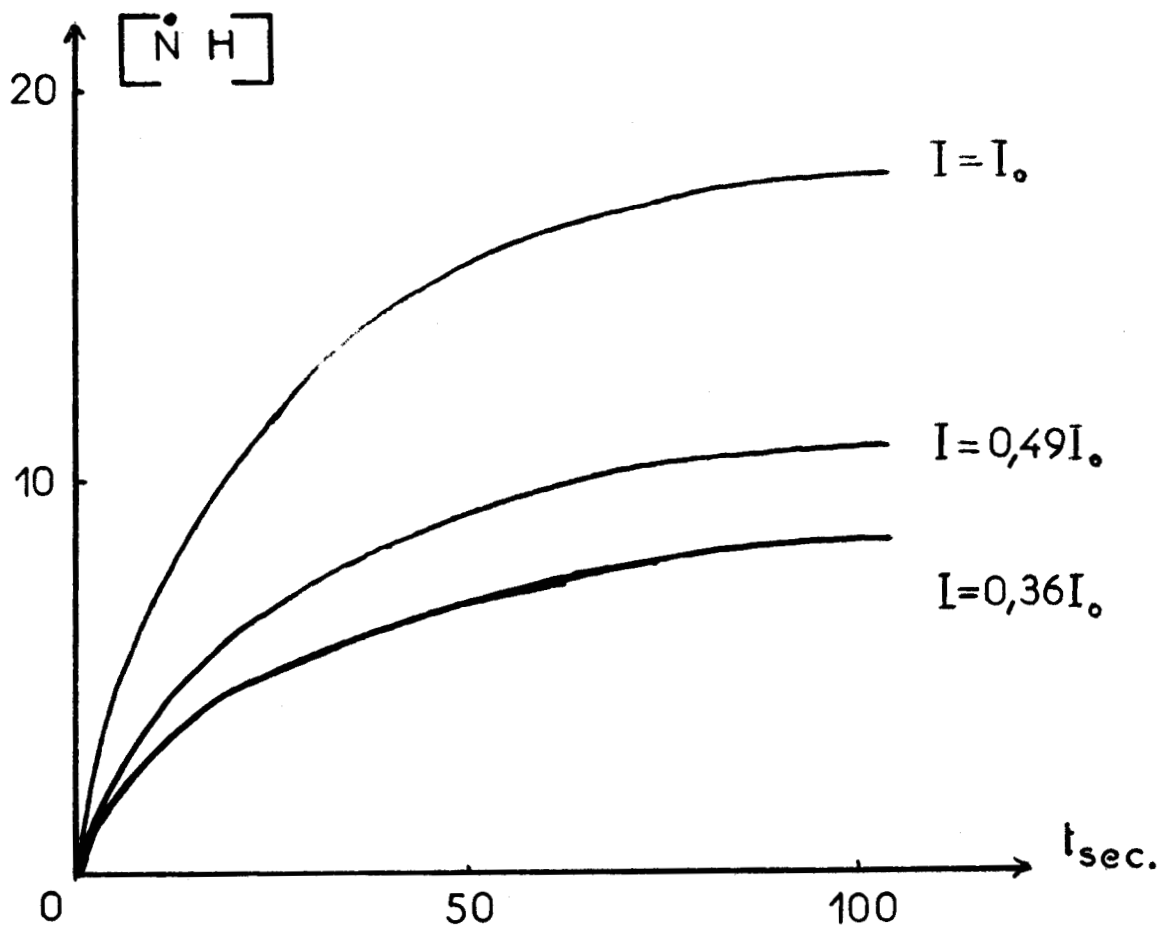


FIGURE II-19

Cinétiques d'apparition à 113°K du radical isoquinoléinyle en solution dans le méthanol

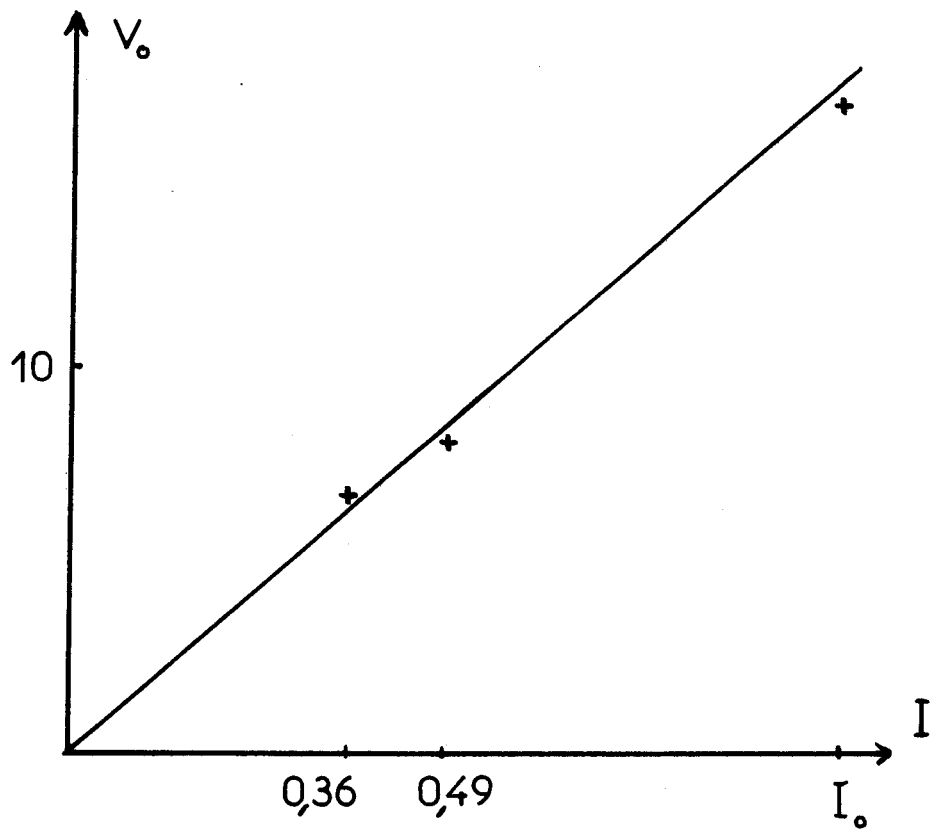
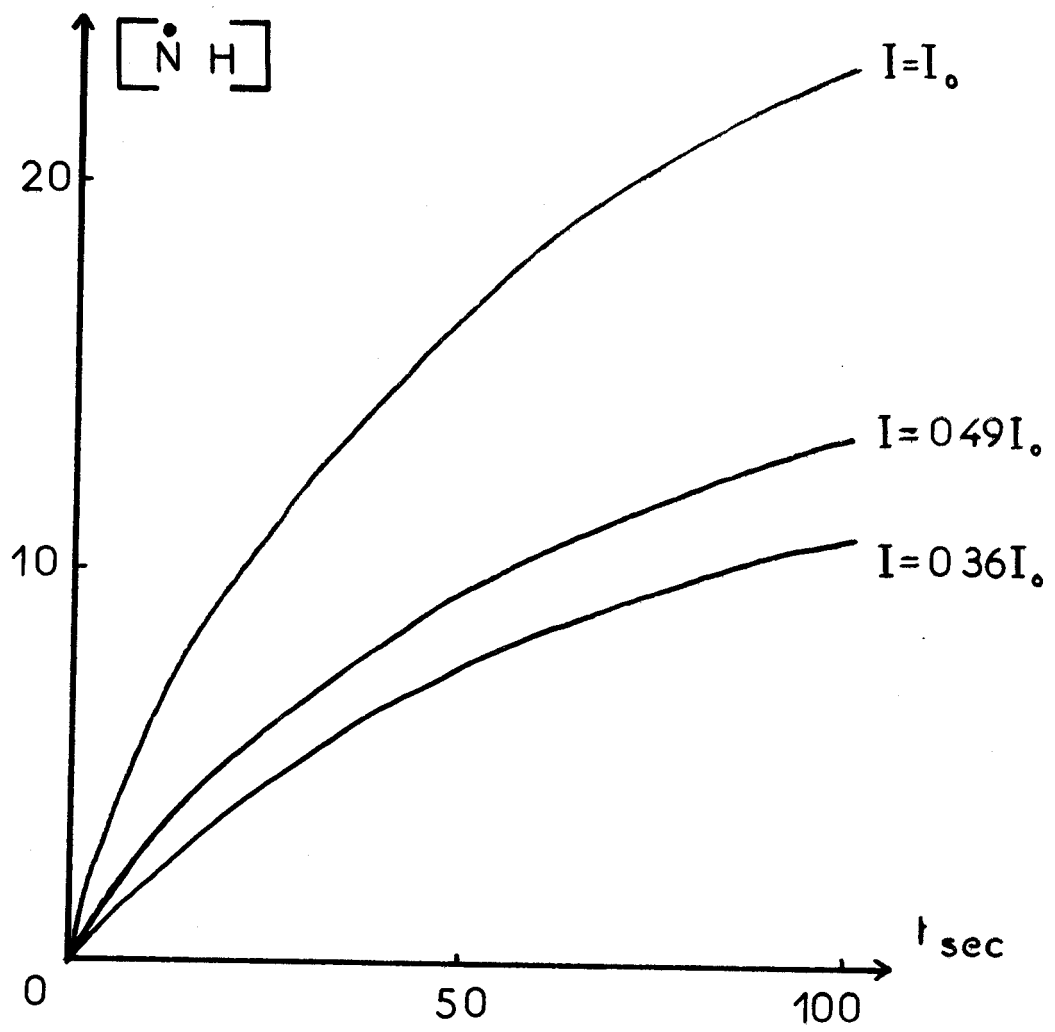


FIGURE II-20



Cinétiques d'apparition à 113°K du radical quinoxalinyle en solution dans le méthanol



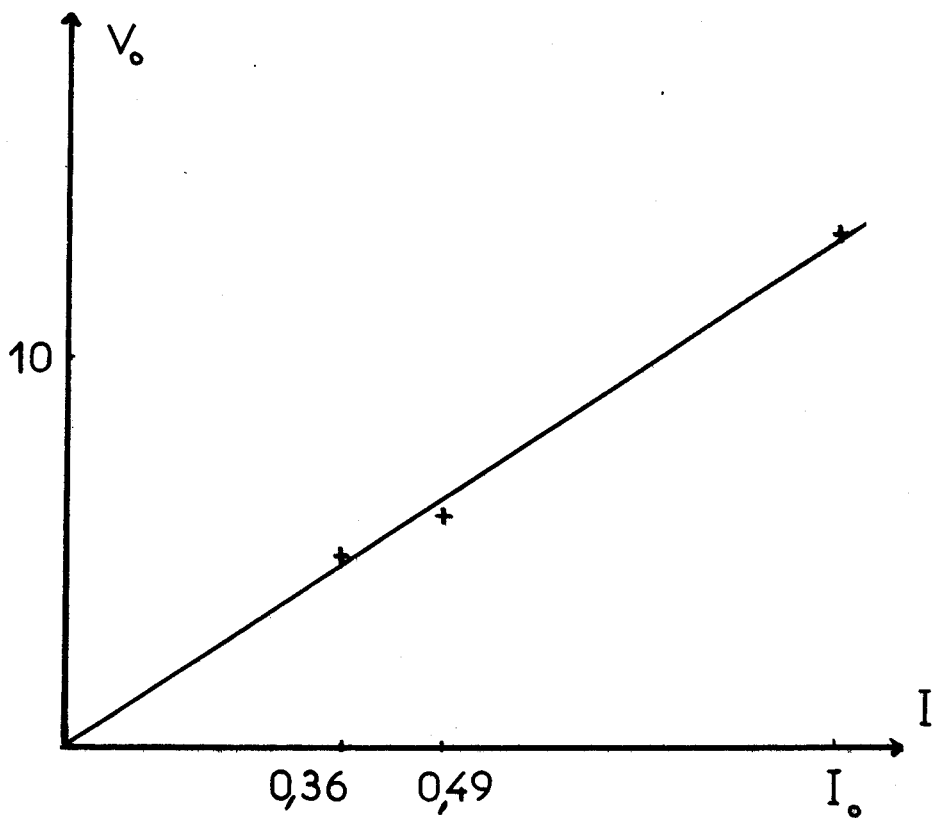
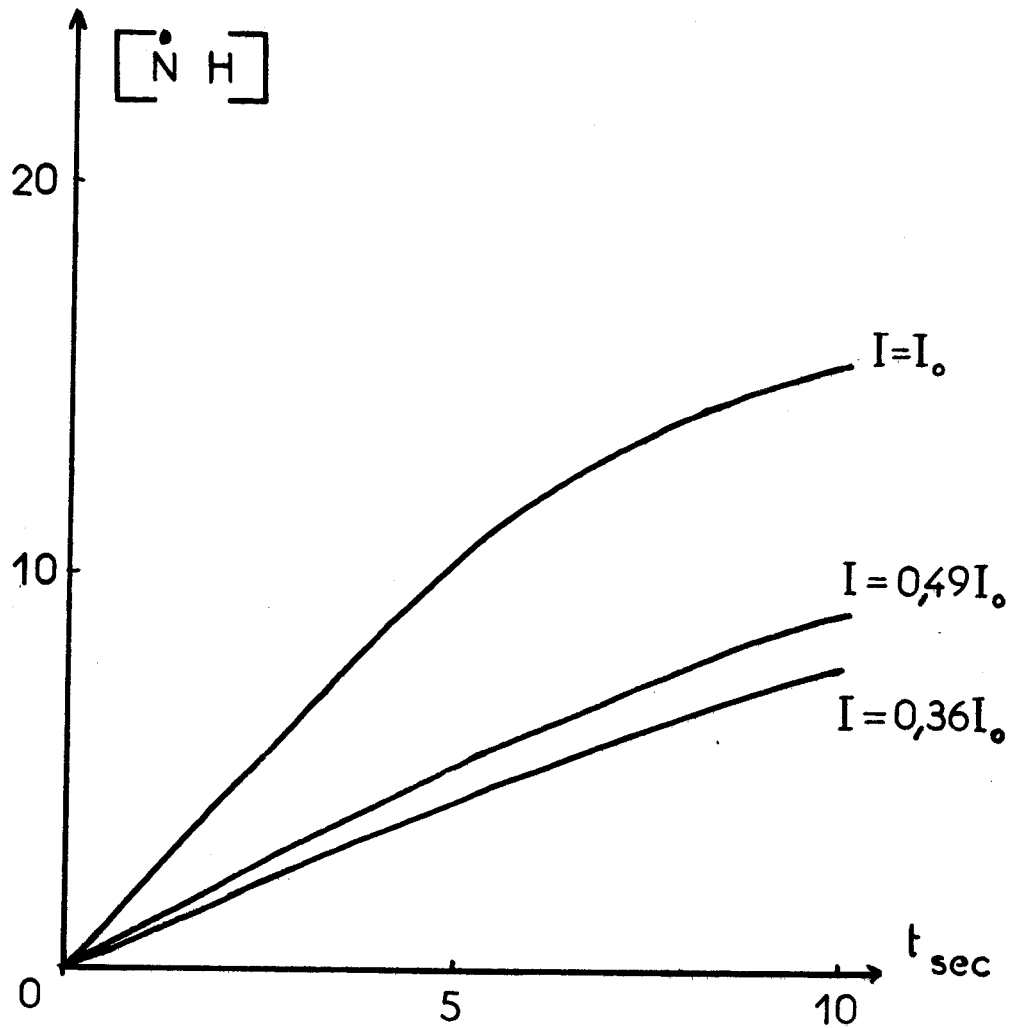


FIGURE II-21



Cinétiques d'apparition à 113°K du radical quinoléinyle en solution dans l'éther

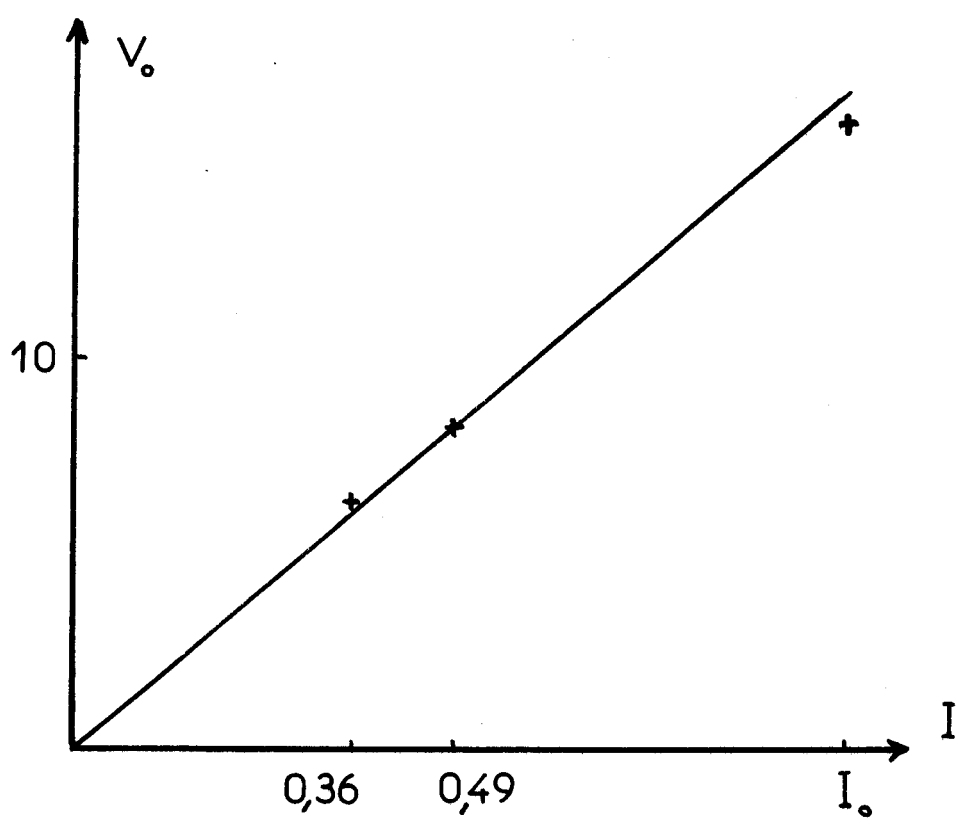
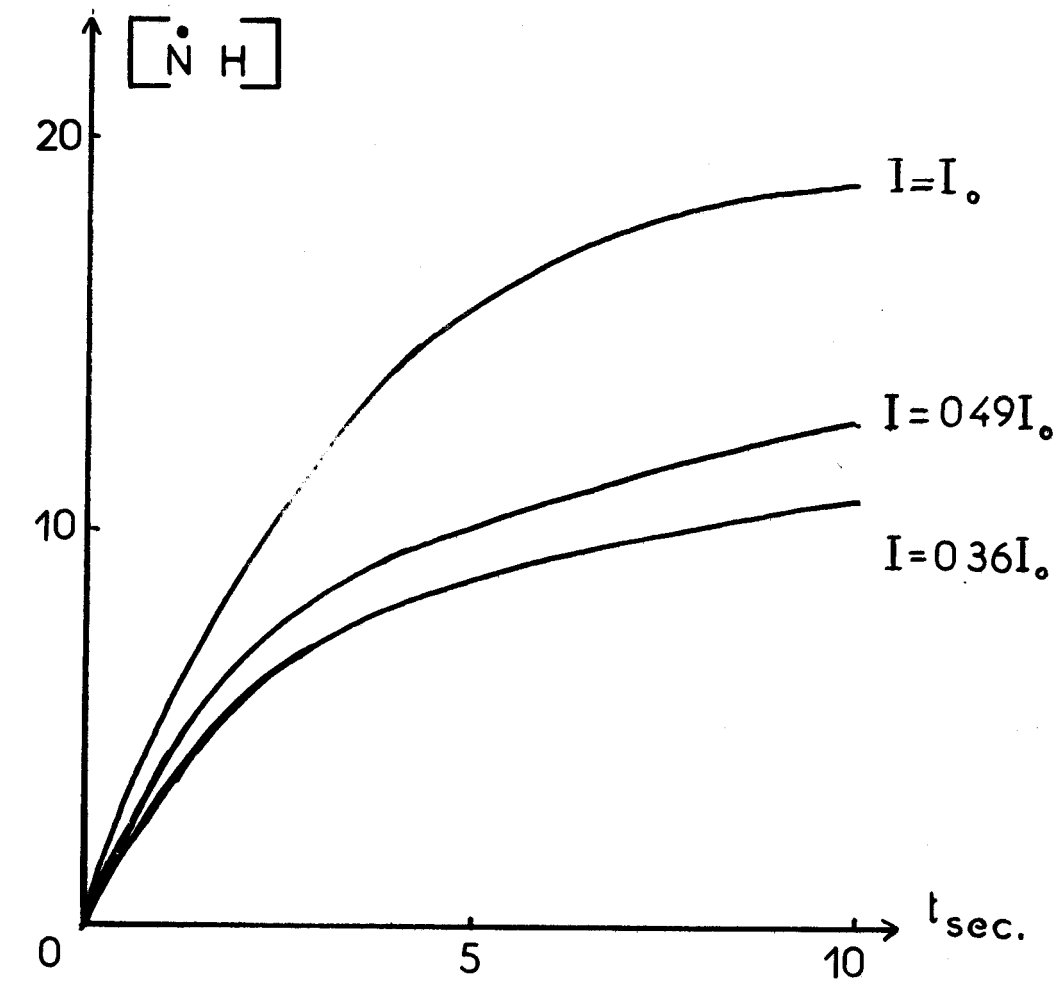


FIGURE II-22



Cinétiques d'apparition à 113°K du radical quinoxalinyne en solution dans l'éther

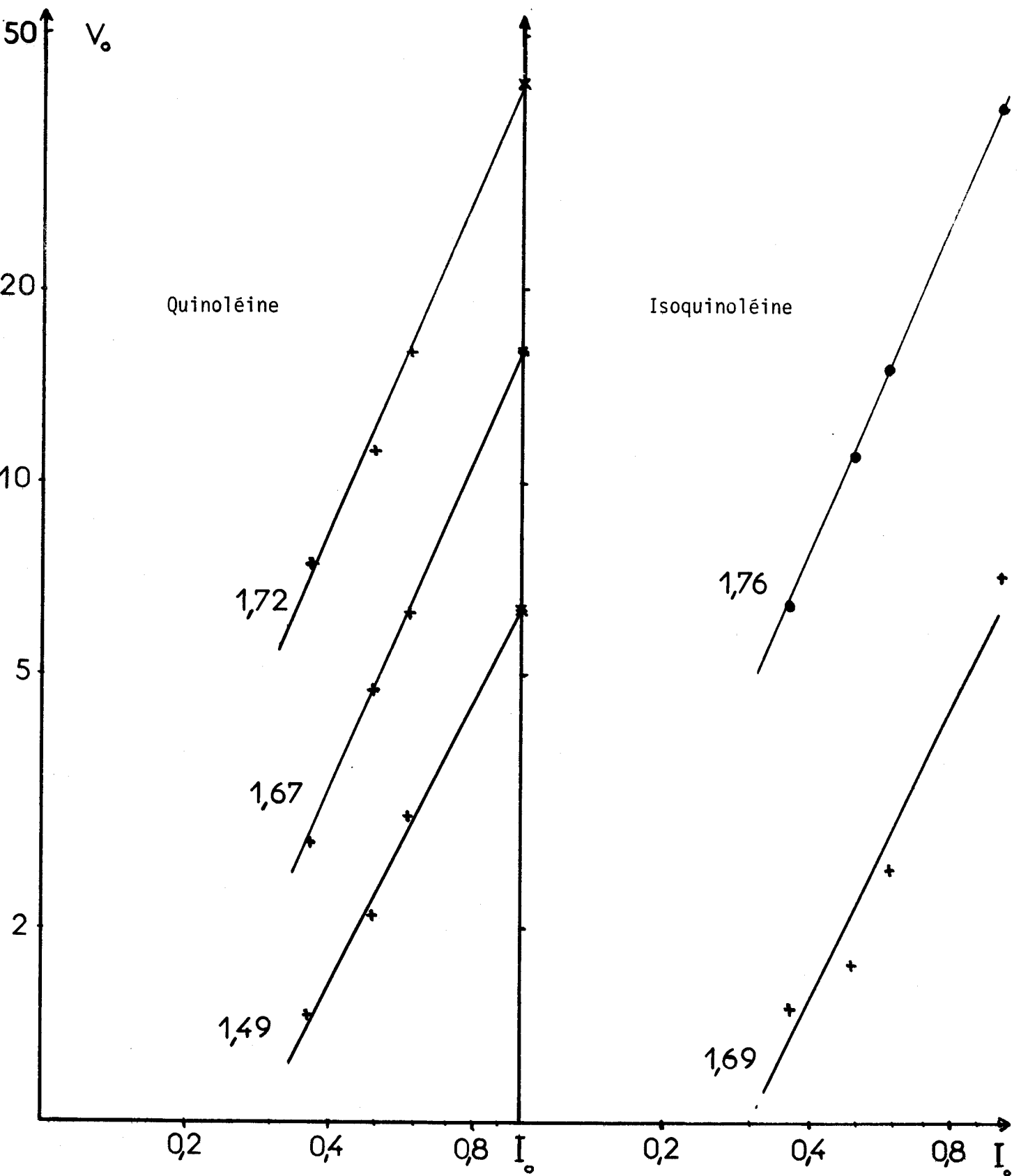
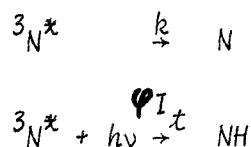


FIGURE II-23

$\log V_0 = f(\log I)$

- + expérimental
- théorique





où  ${}^1N^*$  et  ${}^3N^*$  représentent le dérivé aromatique excité dans l'état singulet ou triplet,

$I_S$  et  $I_t$  seront les intensités lumineuses absorbées dans l'état fondamental et dans l'état triplet,

$\beta$  sera le rendement quantique de passage intersystème singulet-triplet alors que  $\Psi$  sera le rendement quantique de formation du radical NH à partir de  ${}^3N^*$ ,

$k$  sera la constante de vitesse de désactivation de l'état triplet ;

On aura donc :  $k = \frac{1}{\tau_P}$  où  $\tau_P$  représente la durée de vie de phosphorescence du dérivé azaaromatique.

Nous pouvons donc écrire en appliquant la loi de Beer-Lambert :

$$I_S = I_0 (1 - e^{-\epsilon_S l (\{N\} - \{^3N^*\})})$$

où  $\epsilon_S$  représente le coefficient d'extinction molaire dans l'état fondamental et  $l$  l'épaisseur de la solution.

En se limitant aux deux premiers termes du développement en série de l'exponentielle, l'expression devient :

$$I_S = I_0 \epsilon_S l (\{N\} - \{^3N^*\})$$

On peut pour  $I_t$  écrire une expression analogue :

$$I_t = I_0 \epsilon_t l \{^3N^*\}$$

$\epsilon_t$  étant le coefficient d'extinction molaire dans l'état triplet.

En appliquant le principe de l'état stationnaire à la concentration de N dans l'état triplet, on obtient :

$$\frac{d\{^3N^*\}}{dt} = \beta I_0 \epsilon_S l(\{N\} - \{^3N^*\}) - k\{^3N^*\} - \varphi I_0 \epsilon_t l\{^3N^*\} = 0$$

$$\{^3N^*\} = \frac{\beta I_0 \epsilon_S l\{N\}}{I_0 l(\epsilon_S \beta + \epsilon_t \varphi) + k}$$

or

$$\frac{d\{NH\}}{dt} = \varphi I_t$$

$$\frac{d\{NH\}}{dt} = \frac{\varphi \beta I_0^2 \epsilon_S \epsilon_t l^2 \{N\}}{I_0 l(\epsilon_S \beta + \epsilon_t \varphi) + k}$$

Cette expression peut se simplifier si  $k \ll I_0 l(\epsilon_S \beta + \epsilon_t \varphi)$ . On aura alors :

$$\frac{d\{NH\}}{dt} = \frac{\varphi \beta I_0 \epsilon_S \epsilon_t l\{N\}}{\epsilon_S \beta + \epsilon_t \varphi}$$

La vitesse de formation des radicaux devient alors d'ordre 1 par rapport à l'intensité lumineuse bien qu'elle se fasse par un processus biphotonique. Il importe donc de vérifier que l'inégalité ci-dessus n'est pas réalisée avant d'affirmer que le processus de formation des radicaux NH en milieu neutre est monophotonique.

Cette vérification n'est pas possible dans le cas de la pyridine, aucun phénomène de phosphorescence n'ayant jamais été mis en évidence pour ce composé. En ce qui concerne la pyrimidine et la-pyrazine, les données publiées dans la littérature sont extrêmement réduites. Nous ne connaissons pas la valeur des coefficients d'extinction molaire dans l'état triplet, il nous apparaît donc difficile de discuter l'inégalité dans le cas des composés monocycliques.

Dans le cas des composés bicycliques, les données publiées dans la littérature sont plus nombreuses. Nous les avons rassemblées dans le tableau II-24. D'après les résultats de Chachaty (5) nous avons estimé que  $I_0$  ne pouvait excéder  $10^{20}$  quanta.  $l^{-1} \text{ sec.}^{-1}$  ;  $l$ , l'épaisseur de la solution, est au maximum de 0,2 cm. Nous pouvons constater que l'inégalité ci-dessus n'est jamais vérifiée dans aucun des trois cas. Lorsque les valeurs de  $\Psi$  ou  $\beta$  sont inconnues, nous les avons majorées en les prenant égales à l'unité.

Dans le cas des dérivés azaaromatiques bicycliques irradiés en milieu neutre nous pouvons donc affirmer que les radicaux NH se forment par un processus monophotonique. Il nous semble raisonnable d'étendre cette affirmation aux dérivés azaaromatique monocycliques. En effet, dans ces composés la durée de vie de phosphorescence est considérablement réduite. Les valeurs de  $\epsilon_S$  sont du même ordre de grandeur que pour les composés bicycliques. Il serait surprenant que les valeurs de  $\epsilon_t$  soient d'un ordre de grandeur supérieur alors que la diminution de la durée de vie du triplet ne semble pas favoriser une absorption triplet-triplet. Il nous semble donc difficile de vérifier l'inégalité dans le cas des dérivés monocycliques et nous pensons pouvoir affirmer que les radicaux NH, formés à partir de la pyridine, pyrazine et pyrimidine, se forment aussi par un processus monophotonique en milieu neutre.

En ce qui concerne les expériences réalisées en milieu acide, une question peut se poser au sujet de la valeur fractionnaire de l'ordre par rapport à l'intensité lumineuse. S'agit-il réellement d'un processus biphotonique ou au contraire d'un mélange de deux processus mono et biphotonique ? Il paraît difficile d'apporter une réponse catégorique à cette question.

Si nous réexaminons l'équation donnant la vitesse d'apparition du radical NH dans le cas d'un processus biphotonique :

$$\frac{d\{NH\}}{dt} = \frac{\Psi \beta I_0^2 \epsilon_S \epsilon_t l^2 \{N\}}{I_0 l (\epsilon_S \beta + \epsilon_t \Psi) + k}$$

nous constatons que si l'inégalité suivante est vérifiée,  $k \gg I_0 l (\epsilon_S \beta + \epsilon_t \Psi)$  le processus doit être d'ordre 2 par rapport à l'intensité lumineuse. Par contre on peut s'attendre à trouver un ordre compris entre 1 et 2 si

$$k \approx I_0 l (\epsilon_S \beta + \epsilon_t \Psi)$$

TABEAU II-24

-----

|               | $\epsilon_S \cdot 10^{-3}$ (6) | $\beta$  | $\epsilon_t \cdot 10^{-3}$ (8) | $k = \frac{1}{\tau_p}$ | $I_0 \tau (\epsilon_S \beta + \epsilon_t \varphi)$ |
|---------------|--------------------------------|----------|--------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------|
| Pyridine      | 2,5                            |          |                                |                        |                                                    |
| Pyrimidine    | 2,5                            |          |                                | 50 (11)                |                                                    |
| Pyrazine      | 5                              |          |                                | 50 (10)                |                                                    |
| Quinoléine    | 3,2                            | 0,66 (7) | 7,1                            | 1 (12)                 | $7 \cdot 10^{-2}$                                  |
| Isoquinoléine | 4                              |          | 14,9                           | 1,05 (12)              | $6,2 \cdot 10^{-1}$                                |
| Quinoxaline   | 6,3                            |          | 8,1                            | 4 (13)                 | $4,8 \cdot 10^{-1}$                                |



Cette possibilité est tout à fait vraisemblable compte tenu des données publiées dans le tableau II-24. En particulier pour l'isoquinoléine, si les valeurs de  $\tau_p$ ,  $\epsilon_S$  et  $\epsilon_T$  sont peu différentes lorsqu'on passe à l'ion isoquinoléinium on peut s'attendre à trouver, dans le cas d'un processus biphotonique, une valeur comprise entre 1 et 2. Nous avons effectué ce calcul en reprenant les valeurs de  $\epsilon_S$ ,  $\epsilon_T$  et  $\tau_p$  utilisées en milieu neutre en admettant toujours  $\Psi = \beta = 1$ . La droite théorique  $\log V_0 = f(\log I)$  est tracée sur la figure II-23. Elle donne une pente de 1,76 pour une valeur expérimentale de 1,69.

Ce résultat ne permet évidemment pas d'exclure totalement l'hypothèse d'un mélange de deux processus. Cependant nous avons pu constater que, lors de l'irradiation de la quinoléine ou de l'isoquinoléine en milieu méthanolique acidifié par HCl, la transition  $\Delta M = \pm 2$  de l'état triplet est observable à champ moitié vers 1650 gauss. Au contraire, irradiés dans des solutions acidifiées par HI, cette transition disparaît totalement et corrélativement nous n'observons plus la formation du radical NH. Cette observation peut être interprétée par l'effet d'atome lourd de l'iode. Siegel (14) a montré, dans le cas du naphthalène, que l'introduction d'atomes lourds  $B_n$  ou iode dans une matrice d'alcool à 77°K augmentait considérablement la vitesse de décroissance de l'état triplet alors qu'elle modifie beaucoup moins la vitesse de passage intersystème. La diminution importante de la durée de vie du triplet aura donc pour effet d'inhiber un mécanisme se faisant par un processus biphotonique, alors qu'un mécanisme se faisant par un processus monophotonique devrait être peu perturbé. L'absence totale de radicaux NH en présence d'iode nous fait donc penser qu'il n'existe, en milieu acide, qu'un seul mécanisme répondant à un processus biphotonique.

En conclusion, nous pensons donc pouvoir affirmer qu'en ce qui concerne nos différents modèles étudiés, les réactions effectuées en milieu neutre se font par un processus monophotonique alors que celui-ci est biphotonique lorsque ces réactions sont effectuées en milieu acide, tout au moins pour les modèles à un seul atome d'azote. Cette conclusion va donc nous conduire à envisager deux mécanismes différents selon que les réactions s'effectuent en milieu neutre ou en milieu acide.



## II - MÉCANISME DES REACTIONS EFFECTUEES EN MILIEU NEUTRE -

Nous avons vu, dans le premier chapitre de cette seconde partie de notre travail, qu'un nombre important d'études avaient été réalisées sur la photosubstitution des dérivés azaaromatiques en milieu neutre. Quelques mécanismes ont été proposés sans qu'il ne leur soit apporté toutefois une justification suffisante. De l'ensemble des travaux on peut dégager deux mécanismes principaux qui apparaissent clairement : d'une part dans les travaux de Ochiai (15) et d'autre part dans ceux de Stermitz (16).

### - Mécanisme de Ochiai :

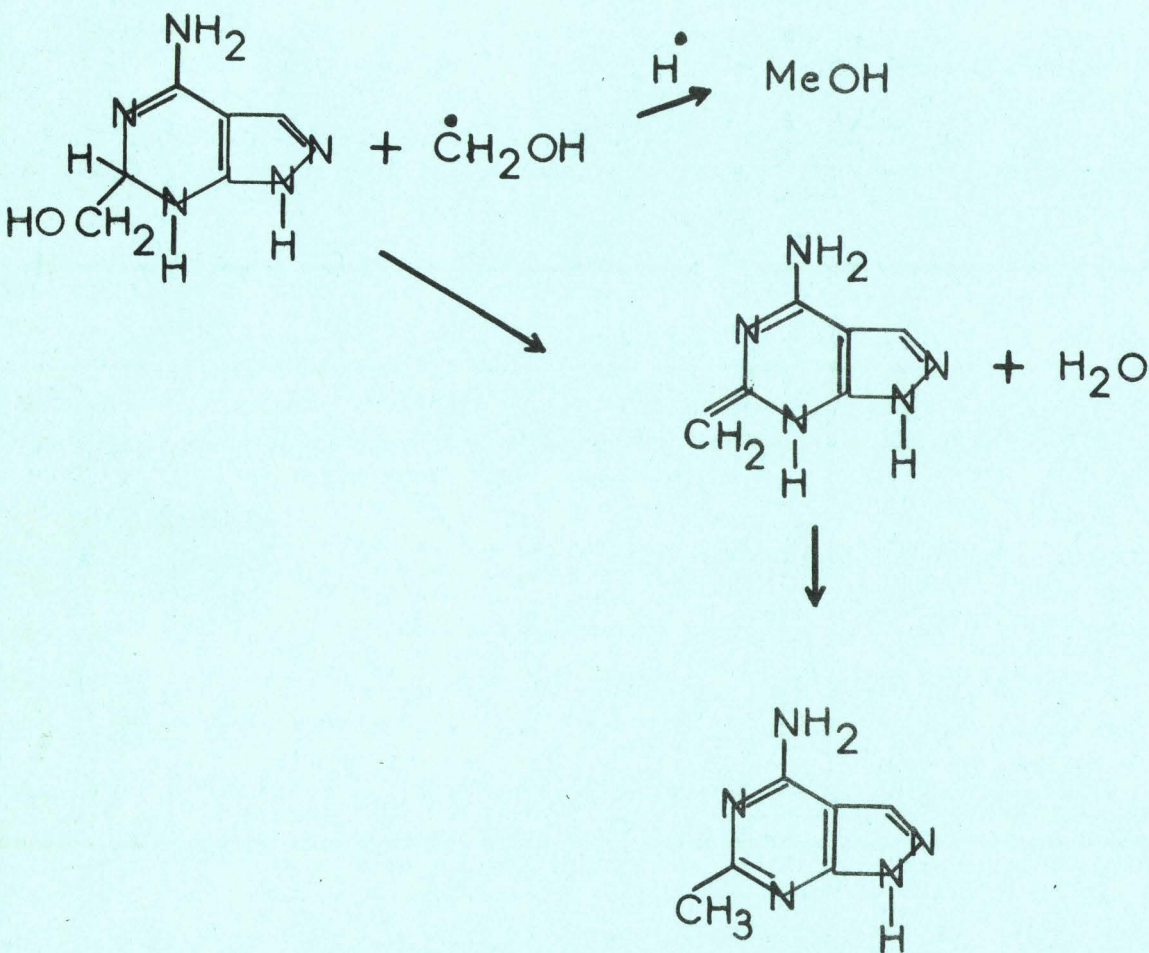
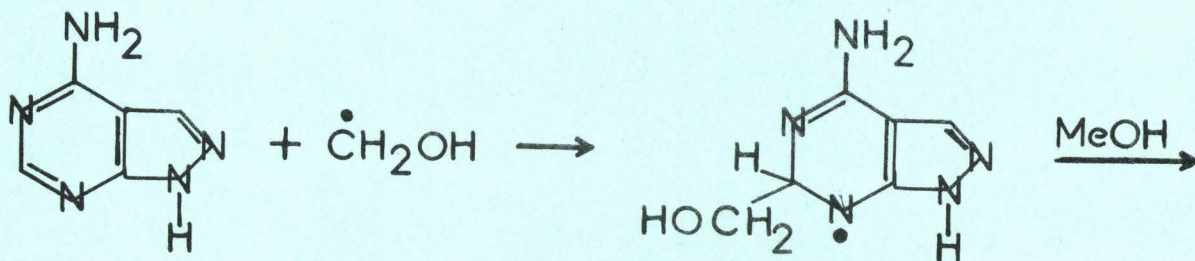
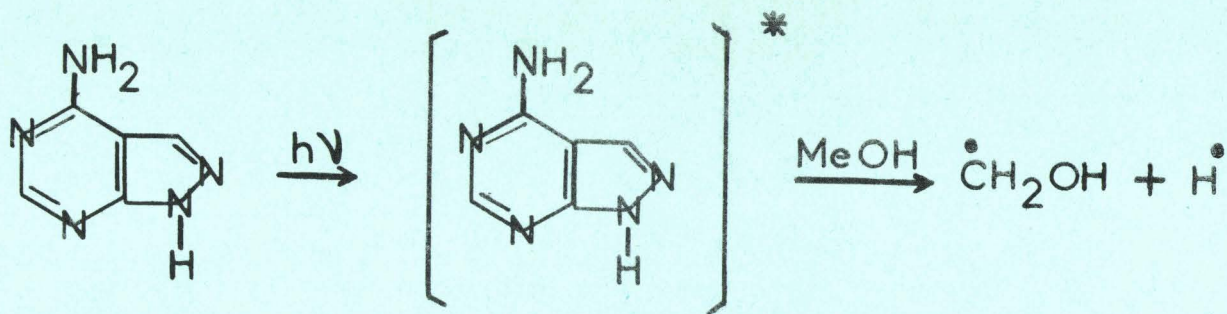
Les travaux de cet auteur ont trait essentiellement à l'étude de la photosubstitution des pyrimidines et de dérivés dans le méthanol. Le mécanisme proposé peut être décrit de la façon suivante : le dérivé azaaromatique excité transfère son énergie au solvant provoquant la rupture de celui-ci en radicaux  $H^{\bullet}$  et  $\dot{C}H_2OH$ . Il y a ensuite attaque des radicaux du solvant sur le dérivé azaaromatique à l'état fondamental. L'ensemble du mécanisme est représenté par le schéma II-25.

Ce mécanisme ne peut être retenu pour diverses raisons.

Tout d'abord le radical intermédiaire postulé dans ce mécanisme n'est pas un radical NH, mais un radical de type cyclohexadienyle, hypothèse à exclure d'après les spectres R.P.E..

D'autre part on peut s'attendre à ce qu'un tel mécanisme se fasse par un processus biphotonique. En effet, il a été montré que la photodécomposition de l'éthanol ou de l'éther sensibilisée par le naphthalène nécessite un processus biphotonique (17). Cette observation serait contraire aux résultats que nous avons obtenus.

Enfin l'attaque du dérivé aromatique à l'état fondamental par un radical du solvant ne se ferait pas sélectivement sur certaines positions. Il a été montré (18) que la phénylation radicalaire de la quinoléine se fait sur toutes les positions du cycle. On pourrait cependant envisager la formation d'un radical NH par attaque d'un radical hydrogène sur l'azote du dérivé azaaromatique. Cette hypothèse, bien que conduisant à l'intermédiaire réactionnel observé, ne peut être retenue : le radical  $H^{\bullet}$  formé par décomposition du solvant se faisant par un processus biphotonique.



BUS  
LILLE

- Mécanisme de Stermitz :

Le mécanisme proposé par cet auteur est basé sur l'analogie avec les réactions de photoréduction des cétones.

La photoréduction de la benzophénone par les solvants hydrogénéés est une réaction bien connue dont la première étape est l'arrachement d'un hydrogène du solvant par la benzophénone excitée à l'état triplet  $n\pi^*$ . Cette réaction, bien qu'assez générale, ne s'applique pourtant pas à tous les cas, en particulier les naphtylcétones ne sont pas réduites lorsqu'elles sont irradiées dans des solvants hydrogénéés. Dans ces composés les niveaux de plus basse énergie ne seraient plus  $n\pi^*$ , mais  $\pi\pi^*$ . En constatant de nombreuses analogies entre les chromophores  $C=N$  et  $C=O$ , Stermitz a donc postulé au cours d'études sur la quinoxaline que cette molécule excitée à l'état  $n\pi^*$  arrache un hydrogène au solvant conduisant ainsi à un radical NH et à un radical du solvant. Celui-ci réagit ensuite sur le radical NH ce qui conduit à un composé d'addition de type dihydro qui peut, éventuellement, s'aromatiser pour donner un produit de substitution. Ce mécanisme est décrit sur le schéma II-26. Il paraît suivre de plus près la réalité expérimentale.

En effet l'intermédiaire postulé est un radical NH. La structure exacte de ce radical n'est évidemment pas envisagée ; néanmoins l'hypothèse de son existence est en accord avec nos conclusions.

D'autre part un tel mécanisme d'arrachement d'un hydrogène au solvant peut s'effectuer par un processus monophotonique et ne nécessite pas obligatoirement, comme dans le cas précédent, un processus à deux photons.

Enfin, l'intermédiaire réactionnel, à savoir le radical NH, permet de rendre compte de la sélectivité des réactions de photosubstitution. On peut en effet s'attendre à ce que la substitution s'effectue sur les positions du noyau quinoxaline où les densités d'électron non appariées sont maximales. Ces substitutions s'effectuent essentiellement en position 2 ou 4 où les densités d'électron non appariées sont effectivement maximales.

Avant d'envisager éventuellement un troisième mécanisme, nous nous sommes intéressés à ce dernier en tentant d'y apporter une justification plus complète :

1° - Mise en évidence de l'échange isotopique NH  $\rightarrow$  ND à 113°K :

Afin de déterminer la provenance de l'hydrogène contribuant à former le radical NH, nous avons utilisé, comme solvant, des échantillons de méthanol partiellement deutéré, à savoir  $CH_3OD$  et  $CD_3OH$ . Comme modèle de dérivé azaaromatique nous avons choisi la quinoxaline dont les spectres des radicaux NH et ND se distinguent



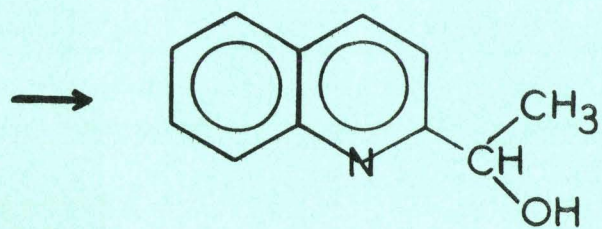
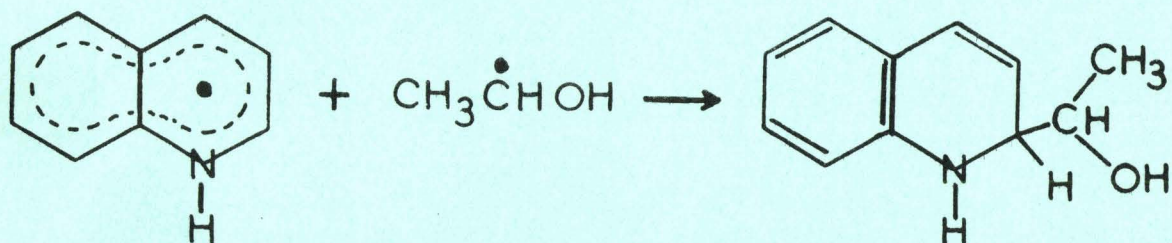
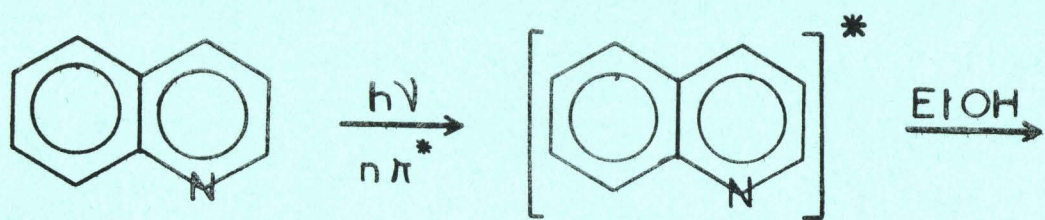


SCHÉMA II-26

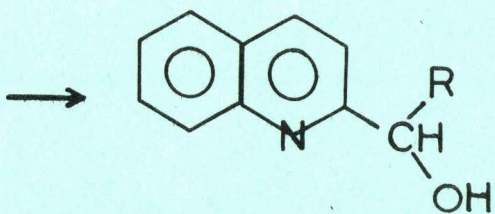
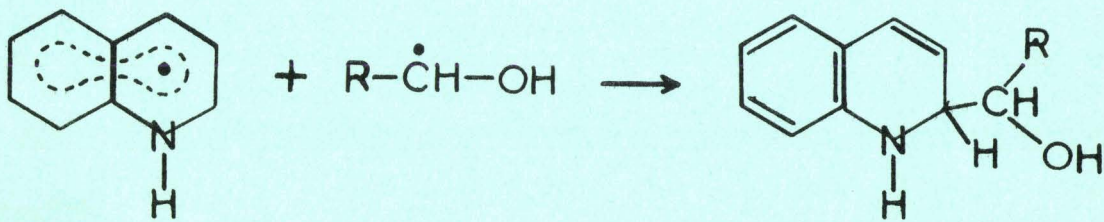
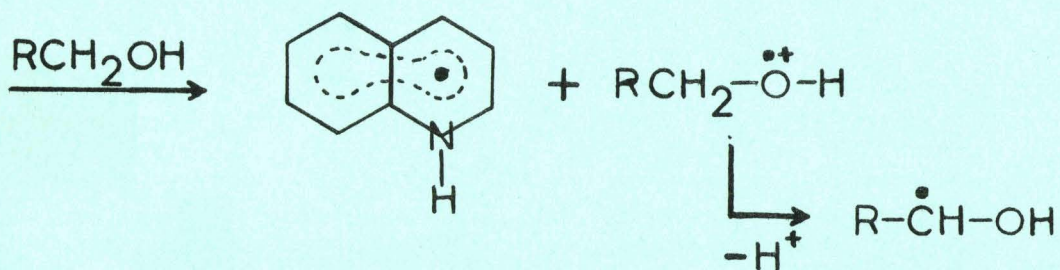
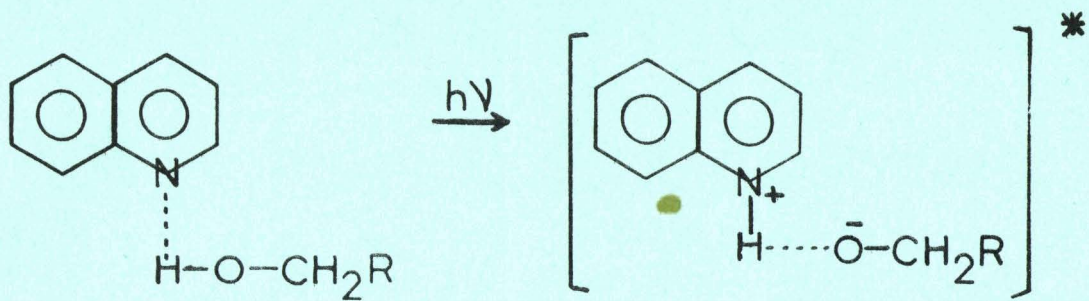
facilement et dont la réactivité est importante à 113°K.

La quinoxaline irradiée en solution 0,4M dans  $\text{CH}_3\text{OD}$  à 113°K conduit au radical ND, alors qu'irradiée dans les mêmes conditions dans  $\text{CD}_3\text{OH}$  elle conduit au radical NH. Les spectres ont été enregistrés au plus tard 15 secondes après le début de l'irradiation. Ces deux résultats paraissent en contradiction avec l'hypothèse de Stermitz. Un troisième mécanisme pourrait rendre compte de ces résultats. Il a été envisagé dans le cas de réactions de photosubstitution de dérivés azaaromatiques en solution dans des acides carboxyliques (19). Appliqué à la quinoxaline et transposé à un solvant de type alcool, il donnerait le schéma II-27. Un tel schéma permet alors de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus avec  $\text{CD}_3\text{OH}$  et  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

Cependant nous ne pouvons pour autant exclure le mécanisme de Stermitz. En effet ce mécanisme demeure valable dans l'hypothèse d'un échange isotopique de l'hydrogène ou du deutérium lié à l'azote du radical par le deutérium ou l'hydrogène de la fonction alcool. Intuitivement cet échange isotopique total à 113°K en moins de 15 secondes peut paraître peu vraisemblable. De plus Kellog (20) a montré que les 1-4 dihydropyridines substituées en 3 et 5 par des groupements carbométhoxy n'échangeaient pas l'hydrogène lié à l'azote, même après chauffage à reflux pendant une heure dans  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Il serait cependant hasardeux d'extrapoler les résultats obtenus sur une dihydro pyridine, substituée par des groupements électroattracteurs à un radical NH.

Afin de résoudre ce problème, nous avons effectué des irradiations de solutions mixtes de quinoxaline dans l'éther et dans  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Irradiées dans les mêmes conditions, des solutions de quinoxaline dans les solvants purs éther et  $\text{CH}_3\text{OD}$  donnent des cinétiques d'apparition des radicaux NH sensiblement identiques. On peut donc s'attendre, pour un mélange 50-50 de  $\text{CH}_3\text{OD}$  et d'éther, à des radicaux provenant pour une moitié de réactions avec  $\text{CH}_3\text{OD}$  et pour l'autre moitié avec l'éther. Nous avons fait varier les pourcentages de chacun des solvants et observé, après 15 secondes d'irradiation à 113°K, les radicaux formés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II-28. On ne peut espérer détecter moins de 10% de radicaux ND dans un mélange NH, ND et réciproquement. On peut néanmoins remarquer que, parmi les différents mécanismes envisagés, seuls sont compatibles avec les résultats expérimentaux ceux faisant intervenir un échange isotopique. Nous pensons donc que l'échange isotopique  $\text{NH} \rightarrow \text{ND}$  à 113°K est quasiment instantané.





T A B L E A U II-28

| SOLVANT                   | RADICAUX PREVUS THEORIQUEMENT POUR CHAQUE MECANISME |               |        |               | RESULTATS EXPERIMENTAUX |
|---------------------------|-----------------------------------------------------|---------------|--------|---------------|-------------------------|
|                           | I                                                   | II            | III    | IV            |                         |
| CH <sub>3</sub> OD<br>50% | uniquement NH                                       | uniquement ND | 50% ND | uniquement ND | uniquement ND           |
| Ether<br>50%              |                                                     |               | 50% NH |               |                         |
| CH <sub>3</sub> OD<br>10% | uniquement NH                                       | uniquement ND | 10% ND | uniquement ND | uniquement ND           |
| Ether<br>90%              |                                                     |               | 90% NH |               |                         |
| CH <sub>3</sub> OD<br>1%  | uniquement NH                                       | uniquement ND | 1% ND  | uniquement ND | uniquement ND           |
| Ether<br>99%              |                                                     |               | 99% NH |               |                         |

I : Mécanisme de Stermitz sans échange isotopique

II : Mécanisme de Stermitz avec échange isotopique

III : Mécanisme par protonation dans l'alcool sans échange isotopique

IV : Mécanisme par protonation dans l'alcool avec échange isotopique



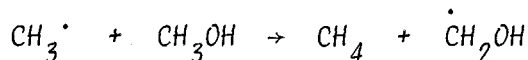
Cette observation ne nous permet pas pour autant de choisir entre le mécanisme de Stermitz et celui s'effectuant en milieu alcoolique par protonation de l'azote.

2° - Effet isotopique dans la rupture des liaisons C-H et C-D :

Si plusieurs mécanismes peuvent rendre compte des réactions effectuées en milieu alcoolique neutre, il paraît difficile de concevoir un autre mécanisme que celui de Stermitz pour les réactions effectuées dans l'éther. Nous considérons donc que, pour toutes les réactions effectuées dans l'éther, le radical NH est formé à partir du dérivé azaaromatique excité  $n\pi^*$  qui arrache un hydrogène au solvant. Peut-on dès lors envisager l'existence d'un effet isotopique au niveau de la rupture d'une liaison C-H ou C-D du solvant.

Afin de répondre à cette question, nous avons effectué des irradiations de solutions de pyridine et de pyrimidine dans l'éther  $d_{10}$ . Dans les deux cas c'est le radical NH qui est obtenu à 113°K. Ce résultat peut paraître surprenant et afin de vérifier que l'hydrogène du radical NH ne provient pas du dérivé azaaromatique, nous avons irradié à 113°K une solution de pyridine  $d_5$  dans l'éther  $d_{10}$ . C'est à nouveau le radical NH qui est obtenu. Nous ne pouvons cependant exclure totalement la présence de radicaux ND ; une concentration inférieure à 10% de ces radicaux nous paraît difficilement détectable.

Ces résultats peuvent s'expliquer par l'existence d'un effet isotopique considérable à basse température qu'il n'est pas possible de calculer a priori. Cependant des exemples analogues peuvent être rencontrés dans la littérature ; la vitesse de la réaction à 77°K



est environ 1000 fois plus grande que celle de la réaction analogue effectuée en matrice deutérée (21) :



Cet effet isotopique explique la remarquable stabilité des radicaux méthyle dans une matrice de méthanol  $d_4$ .



Un calcul simple effectué sur le méthane montre qu'il existe un effet isotopique important lors de la rupture par un processus thermique d'une liaison C-H ou C-D. D'après les données de Jungers (22) nous pouvons évaluer un rapport  $k_H/k_D$ , des constantes de vitesse de dissociation des liaisons CH et C-D qui sera de l'ordre de 200 pour une température de 113°K.

L'existence d'un effet isotopique important lorsqu'on passe de l'éther à l'éther  $d_{10}$  peut donc paraître tout à fait raisonnable. Elle l'est d'autant plus si l'on considère que la pureté isotopique de l'éther  $d_{10}$  est de 99%. L'étude du spectre R.M.N. de l'éther  $d_{10}$  ne laisse apparaître que des protons non couplés, on peut donc s'attendre à n'avoir essentiellement, comme impureté de l'éther  $d_{10}$ , que des molécules d'éther  $d_9$ , soit environ une molécule d'éther  $d_9$  pour 10 molécules d'éther  $d_{10}$ . On conçoit facilement dans ces conditions que, s'il existe un effet isotopique important au niveau de l'arrachement d'un hydrogène de la molécule d'éther, on ne trouvera essentiellement que des radicaux N-H. Ces radicaux N-H devrait d'ailleurs se former avec une vitesse peu différente de celle obtenue dans l'éther non deutéré car dans les molécules formant la cage de solvant on aura une grande probabilité d'avoir au moins une molécule incomplètement deutérée qui réagira préférentiellement avec le dérivé azaaromatique. Nous constatons effectivement que les vitesses de formation du radical NH dans l'éther et l'éther  $d_{10}$  sont du même ordre de grandeur, cette dernière étant toutefois légèrement plus faible.

La possibilité d'existence de cet effet isotopique à basse température\* ne nous permet pas pour autant d'apporter des renseignements supplémentaires concernant le mécanisme en milieu alcoolique. En effet, bien qu'on puisse s'attendre à trouver un effet isotopique analogue dans le méthanol, l'échange rapide par du deutérium de l'hydrogène lié à l'azote du radical NH, doit nous conduire en matrice deutérée à la formation totale du radical ND avec une vitesse peu différente de celle obtenue en matrice hydrogénée. Ce résultat sera donc identique quel que soit le mécanisme envisagé : mécanisme par arrachement d'un hydrogène en  $\alpha$  (Stermitz) ou mécanisme par protonation de l'azote.

\* Nous ne pouvons affirmer de façon absolue l'existence de cet effet isotopique. En effet, malgré les précautions prises lors de la manipulation de l'éther  $d_{10}$ , nous ne pouvons exclure la présence dans cet éther d'une faible teneur en eau, néanmoins suffisante pour provoquer l'échange des radicaux N-D en radicaux N-H.

De l'ensemble des résultats que nous venons d'exposer, il apparaît clairement que le mécanisme  $n\pi^*$  proposé par Stermitz s'adapte parfaitement aux réactions de photosubstitution effectuées dans les solutions éthérées. Un doute subsiste sur le mécanisme en milieu alcoolique neutre, cependant nous pensons que c'est le mécanisme de Stermitz qui rend compte des faits expérimentaux. En effet, dans le mécanisme par protonation proposé au schéma II-27 nous sommes obligés, pour rendre compte des résultats expérimentaux, d'envisager un processus monophotonique. Un tel processus est en contradiction avec les résultats cités dans la littérature : la photoionisation se faisant en règle générale par un processus biphotonique pour des radiations de faible énergie (23). De plus nous allons voir, en étudiant le mécanisme en milieu acide, que les résultats obtenus dans ce cas ne sont pas en faveur du mécanisme par protonation de l'azote en milieu alcoolique.

### III- MECANISME DES REACTIONS EFFECTUEES EN MILIEU ACIDE -

Parmi les mécanismes proposés dans la littérature pour les réactions de photosubstitution en milieu acide on peut citer essentiellement celui de Stermitz (24). Le schéma de ce mécanisme est reporté sur la figure II-29, il a été proposé dans le cas de la quinoléine irradiée en milieu éthanolique acidifié par HCl. Ce schéma ne permet pas de rendre compte de nos résultats. En effet l'intermédiaire radicalaire obtenu est un radical cation dans lequel l'azote est hybridé  $sp_3$  alors qu'en milieu acide nous avons mis en évidence un radical NH identique à celui obtenu en milieu neutre. De plus nous voyons mal pourquoi l'abstraction d'hydrogène par l'azote se fait en milieu neutre par un processus monophotonique alors qu'en milieu acide celui-ci devient biphotonique. Nous pensons donc que le mécanisme de Stermitz est erroné et nous proposons un mécanisme par transfert d'électron, schématisé sur la figure II-30.

Dans ce mécanisme c'est la forme protonée du dérivé azaaromatique qui est l'entité réactive. Le cation quinoléinium, après absorption d'un photon, est porté dans le premier état triplet qui, à son tour, absorbe un photon pour le porter dans un état triplet d'énergie supérieure. Il y a alors formation d'un complexe de transfert de charge avec le méthanol qui, en milieu polaire, se dissocie en radi-

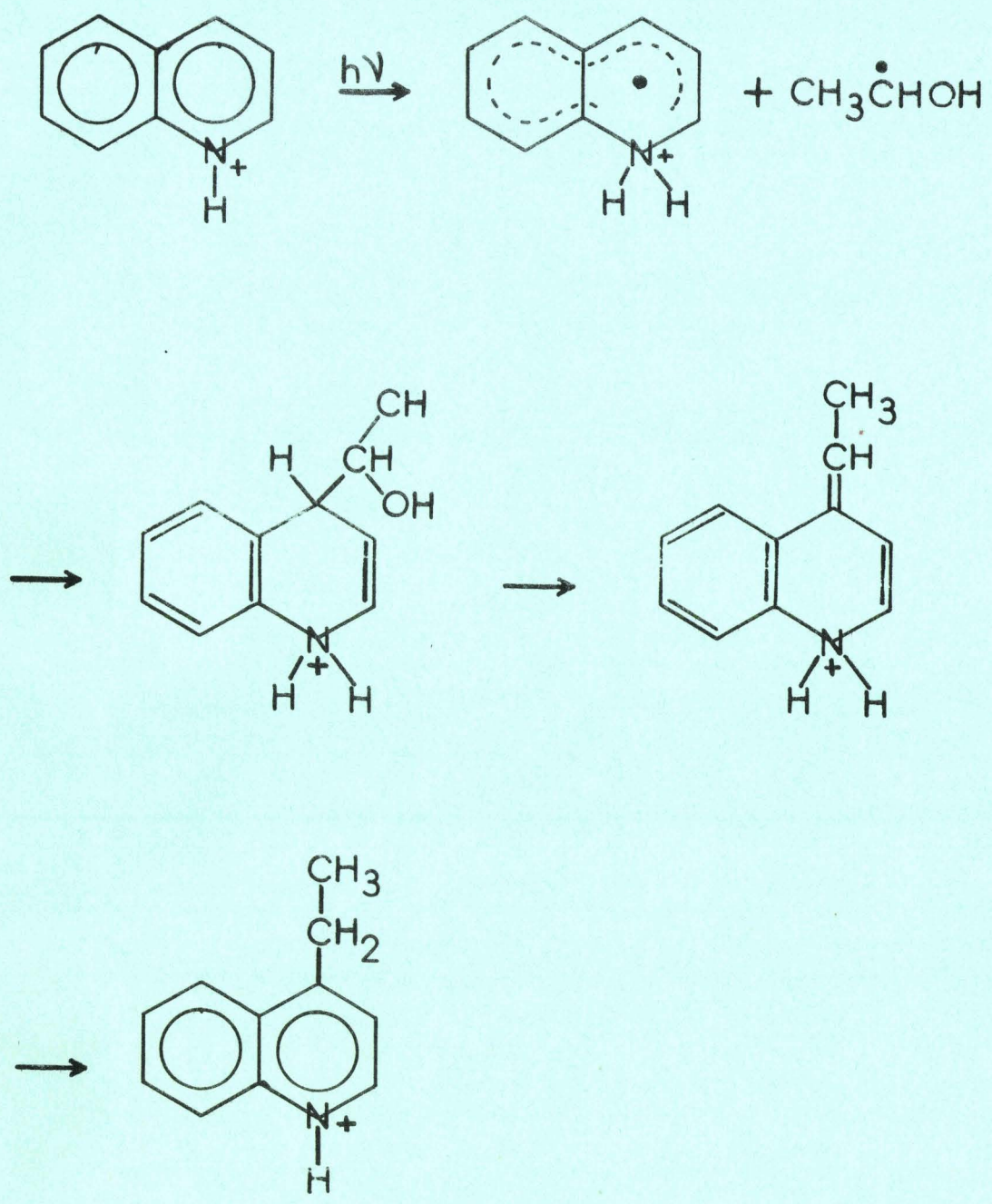


SCHÉMA II-29



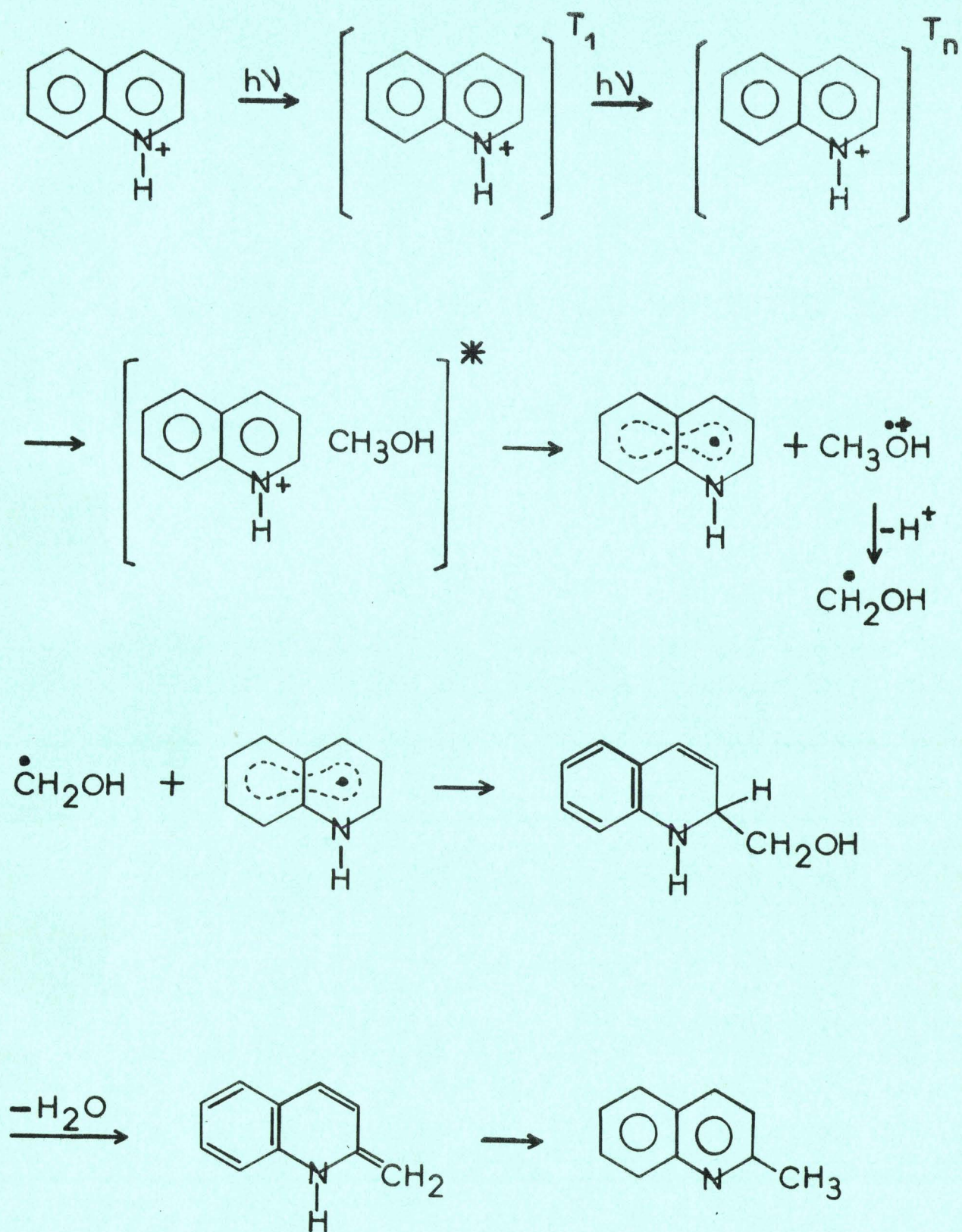
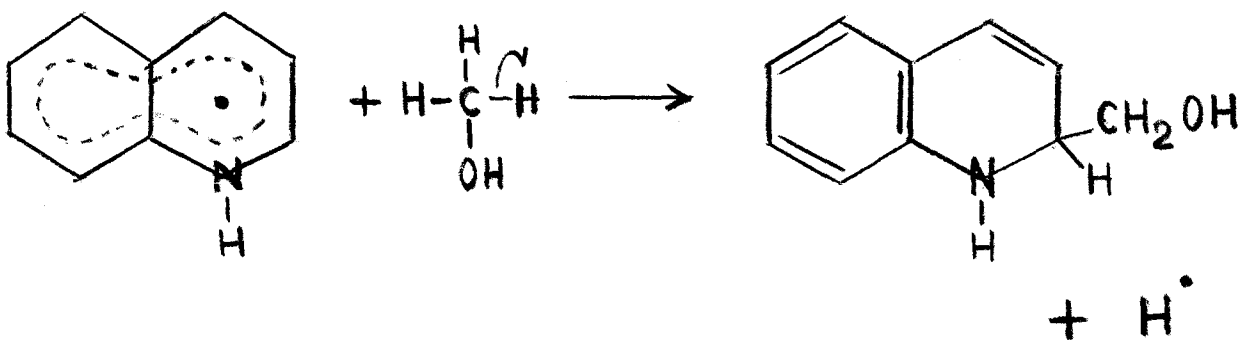


SCHÉMA II-30

cal NH et en radical cation du solvant. Ce cation évolue par perte d'un ion  $H^+$  en radical  $\dot{C}H_2OH$  qui peut ensuite réagir avec le radical NH pour conduire finalement aux produits de substitution observés.

Ce mécanisme permet de rendre compte des résultats expérimentaux. On obtient bien comme intermédiaire un radical NH se formant par un processus biphotonique. L'existence de ce processus est confirmée par les résultats obtenus en présence d'acide iodhydrique. On observe en effet dans ce cas la disparition simultanée des radicaux NH et de la transition  $\Delta M = \pm 2$  de l'état triplet. Nous avons dans ce mécanisme envisagé la formation d'un complexe de transfert de charge à partir de l'ion quinoléinium excité et du méthanol. Ce complexe pourrait aussi se former a priori à partir de l'ion  $Cl^-$  présent dans la solution. Une telle hypothèse ne peut être exclue : en effet une solution de quinoléine dans HCl 8N irradiée à 77°K conduit aussi au radical NH. Cependant, si le complexe de transfert de charge se formait à partir de  $Cl^-$  en milieu alcoolique, la formation de produits de substitution ne pourrait s'expliquer que par une réaction telle que :



Un tel processus de substitution homolytique n'a pas d'analogue connu dans la littérature (25). Nous pensons donc que, si la formation du radical NH est possible à partir d'un complexe de transfert de charge faisant intervenir  $Cl^-$ , elle se fera préférentiellement à partir du complexe avec le méthanol dont la dissociation conduit au radical  $\dot{C}H_2OH$ .

Ce mécanisme que nous venons de discuter concerne uniquement les réactions de photosubstitution en milieu acide des monoazines. Il nous paraît hasardeux de vouloir le généraliser au cas des diazines. En effet si un tel mécanisme peut se concevoir à partir de la forme diprotonée captant un électron pour conduire aux radicaux cations décrits au chapitre précédent, nous pouvons aussi penser que c'est la forme monoprotionée qui réagit par son azote resté libre, lequel arracherait alors un atome d'hydrogène au solvant. Une étude plus approfondie de ce problème serait nécessaire pour apporter une réponse tranchée.

Le mécanisme des réactions de photosubstitution en milieu acide permet de plus de confirmer celui de Stermitz pour le milieu neutre. En effet si l'on envisageait un mécanisme par protonation de l'azote en milieu alcoolique, le complexe intermédiaire serait identique à celui formé en milieu acide ; on conçoit difficilement dans ce cas pourquoi il se formerait par un processus monophotonique en milieu neutre et biphotonique en milieu acide.

---0000000---

## PARTIE EXPERIMENTALE

-----

### PRODUITS ET SOLVANTS :

Les acides HCl et DCl utilisés lors des réactions en milieu acide sont de très grande pureté : HCl est de chez Merck, qualité "Suprapur", DCl nous a été fourni par Fluka, il est garanti à 99,1% en deutérium.

Les solvants  $\text{CH}_3\text{OD}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  et l'éther  $d_{10}$  sont de chez "Spectrométrie, Spin et Technique". Leur pureté est garantie à 99% en deutérium.

La provenance des autres produits utilisés est la même que celle indiquée à la fin de la première partie.

### AUTRES CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES :

Elles sont identiques à celles décrites en fin de première partie.

--0000000--



BIBLIOGRAPHIE



- (1) H. Zeldes et R. Livingston  
*J. Phys. Chem.* 76, 3348 (1972).
- (2) S. Speiser et S. Kimel  
*Chem. Phys. Letters* 7, 19 (1970).
- (3) B. Stevens et M.S. Walker  
*Chem. Comm.* 8 (1965).
- (4) E. Migirdicyan  
*J. Chem. Phys.* 4, 535 (1966).
- (5) C. Chachaty  
*Thèse Paris* (1968).
- (6) K. Hiramaya  
*Handbook of U.V. and visible absorption spectra of organic compounds.*  
Plenum Press Data Division New-York (1967).
- (7) M.A. El Sayed et M. Kasha  
*Spectrochim. Acta* 15, 758 (1959).
- (8) S.G. Hadley  
*J. Phys. Chem.* 74, 3551 (1970).
- (9) Kh. S. Bagdasarian, Yu. I. Kirjuklin et Z.A. Sinitsima  
*J. Photochem.* 1, 225 (1973).
- (10) B.J. Cohen et L. Goodman  
*J. Chem. Phys.* 46, 713 (1967).
- (11) L. Goodman et V.G. Krishna  
*Rev. Mod. Phys.* 35, 541 (1963).
- (12) G. Allan, A. Castellano, J.P. Catteau et A. Lablache-Combiere  
*Tétrahédron* 27, 4687 (1971).



- (13) J.S. Vincent et A.H. Maki  
*J. Chem. Phys.* 39, 3088 (1963).
- (14) S. Siegel et H.S. Judeikis  
*J. Chem. Phys.* 42, 3060 (1965).
- (15) M. Ochiai, E. Mizuta, Y. Asaki et K. Morita  
*Tétrahédron* 24, 5861 (1968).
- (16) F.R. Stermitz, C.C. Wei et C.M. O'Donnell  
*J. Am. Chem. Soc.* 92, 2745 (1970).
- (17) S. Siegel et K. Eisenthal  
*J. Chem. Phys.* 42, 2494 (1965).
- (18) K.H. Pausaker  
*Austr. J. Chem.* 11, 200 (1958).
- (19) R. Noyori, M. Katō, M. Kawanisi et H. Nozaki  
*Tétrahédron* 25, 1125 (1969).
- (20) T.J. Van Bergen et R.M. Kellog  
*J. Am. Chem. Soc.* 94, 8451 (1972).
- (21) A. Campion et F. Williams  
*J. Am. Chem. Soc.* 94, 7633 (1972).
- (22) J.C. Jungers et L. Sajus  
*Analyse cinétique de la transformation chimique.*  
*Editions Technip. Paris* 1120 (1968).
- (23) J. Jousot-Dubien et R. Lesclaux  
*Israël J. Chem.* 8, 181 (1970).
- (24) F.R. Stermitz, C.C. Wei et W.H. Huang  
*Chem. Comm.* 482 (1968).
- (25) K.U. Ingold et B.P. Roberts  
*"Free radical substitution reactions". Wiley, New-York, N.Y. (1971).*

## CONCLUSION GENERALE



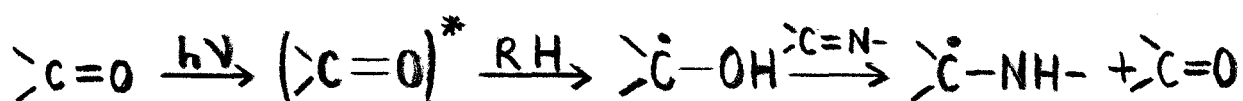
De l'ensemble des résultats que nous venons d'exposer, il nous semble qu'il est possible de dégager des idées générales sur les réactions de photoaddition-photosubstitution des dérivés azaaromatiques en solution neutre ou acide.

En ce qui concerne les dérivés monoazotés nous pouvons affirmer que les réactions s'effectuent tant en milieu neutre qu'en milieu acide à partir du même intermédiaire radicalaire, à savoir le radical NH. C'est le mode de formation de ce radical qui diffère selon la nature du milieu. Nous pensons qu'en milieu neutre ce radical se forme par arrachement d'un hydrogène du soluté à partir d'un état excité  $n\pi^*$ , aussi bien dans les alcools que dans l'éther ; la mise en évidence dans les deux cas d'un processus monophotonique corrobore cette affirmation. Au contraire, en milieu acide, nous pensons que le radical NH se forme à partir du cation obtenu par apport d'un proton sur l'azote. Ce cation recevant un électron du solvant conduirait alors au radical NH mais par un processus biphotonique.

Nous pouvons de plus constater que cette différence entre les mécanismes en milieu neutre et acide permet peut-être de rendre compte d'une différence de sélectivité dans les produits de photosubstitution obtenus. En effet, si nous reprenons le tableau II-5, nous pouvons constater que, pour toutes les réactions effectuées en milieu neutre, le rendement en produit de photosubstitution est supérieur sur la position 2, alors qu'au contraire, en milieu acide, c'est le

rendement en produit photosubstitué sur la position 4 qui est le meilleur. Une telle constatation peut se concevoir dans l'hypothèse des deux mécanismes que nous avons envisagés. En milieu neutre le radical NH se forme par arrachement d'un hydrogène au solvant ; le radical correspondant formé à partir du solvant se trouvera donc en position voisine de l'azote, ce qui augmente ses chances de réactions sur la position 2, la réaction se faisant dans la cage de solvant. Au contraire en milieu acide, selon nos hypothèses, l'hydrogène lié à l'azote du radical NH provient de l'acide. L'apport ultérieur d'un électron au cation, qui conduit au radical NH, ne nécessite pas de disposition géométrique particulière des radicaux du solvant par rapport aux radicaux NH. On peut donc s'attendre, dans ce cas, à ce que le rendement en produit de photosubstitution soit supérieur sur les positions à forte densité d'électron non apparié. Les densités d'électron non apparié se calculent par la méthode de Hückel. Elles sont du même ordre de grandeur que les densités de spin et environ double sur la position 4 par rapport à la position 2. Les rendements en produits de substitution obtenus en milieu acide, bien qu'assez approximatifs, respectent l'ordre de grandeur de cette proportion.

En ce qui concerne les diazines, les réactions effectuées en milieu neutre se déroulent selon un mécanisme analogue à celui des monoazines. Il faut cependant attirer l'attention sur les cas des orthodiazines. En effet nous avons constaté dans ce travail le comportement particulier de la pyridazine : absence totale de réactivité en milieu neutre, alors qu'en présence de benzophénone on obtient très facilement les radicaux NH ou ND. Il nous paraît actuellement très difficile de proposer une explication autre que spéculative du manque de réactivité de la pyridazine en absence de benzophénone. Nous avons, dans le but d'éclaircir ce problème, entrepris l'étude d'autres orthodiazines, à savoir la phtalazine et la cinnoline. Les résultats déjà obtenus confirment le comportement particulier de ces composés sans pour cela qu'il soit possible de dégager une interprétation commune des divers phénomènes observés. A propos de la réactivité de la pyridazine en présence de benzophénone il semble qu'on puisse invoquer un mécanisme par "sensibilisation chimique", selon le schéma suivant :



Ce mécanisme doit être retenu préférentiellement au mécanisme par transfert d'énergie, l'énergie du triplet de la benzophénone étant inférieure (69 kcal) à celle du triplet de la pyridazine (71 kcal).

Les réactions de photosubstitution des diazines en milieu acide ont été très peu étudiées dans la littérature. Nous avons pu mettre en évidence la formation d'un radical cation pour les paradiazines. Ce radical cation est-il un intermédiaire de réaction et par quel processus se forme-t-il ? Nous ne pouvons, dans l'état actuel de nos recherches, répondre à ces questions. Une étude approfondie de ces questions serait certainement intéressante.

Un point important, qui pourrait aller à l'encontre de nos conclusions, mérite d'être signalé ici. Nous avons constaté, lors d'irradiations effectuées à 77°K en milieu neutre, que les signaux correspondant aux radicaux du solvant disparaissent dès que la concentration du dérivé azaaromatique en solution atteint un certain seuil. Cette observation peut paraître contradictoire par rapport au mécanisme que nous avons proposé : la formation d'un radical NH entraînant nécessairement la formation d'un radical du solvant.

Nous avons de plus constaté que la concentration limite n'est pas la même dans le cas de la pyridine (>1,5M), de la quinoléine (0,4M), de l'isoquinoléine (0,6M) et de la quinoxaline (0,1M). Dans le cas de la pyrimidine la concentration limite est supérieure à 1,5M, alors qu'elle est légèrement inférieure à cette valeur pour la pyrazine. Nous avons représenté, sur la figure II-31, les différentes cinétiques d'apparition des radicaux dérivant des produits azaaromatiques. Il apparaît clairement que plus la vitesse initiale de formation des radicaux du soluté est grande, plus faible est la concentration du soluté à partir de laquelle les signaux du solvant disparaissent.

On peut envisager une explication simple de ce phénomène à partir des observations suivantes :

- à 77°K les radicaux du solvant et du soluté se recombinent avec un rendement non négligeable. En effet, l'analyse des solutions de quinoxaline ou quinoléine 0,4M irradiées à 77°K, montre l'existence des produits de photosubstitution alors que les radicaux du solvant ne sont pas observables ;

- dans le cas du méthanol, le radical primaire  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  se transforme en radicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$  et  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ , ce dernier conduisant à la formation de monoxyde de carbone. De plus  $\text{CH}_3$  étant un radical peu stable, on aura toujours un excès de radicaux du soluté par rapport aux radicaux du solvant.

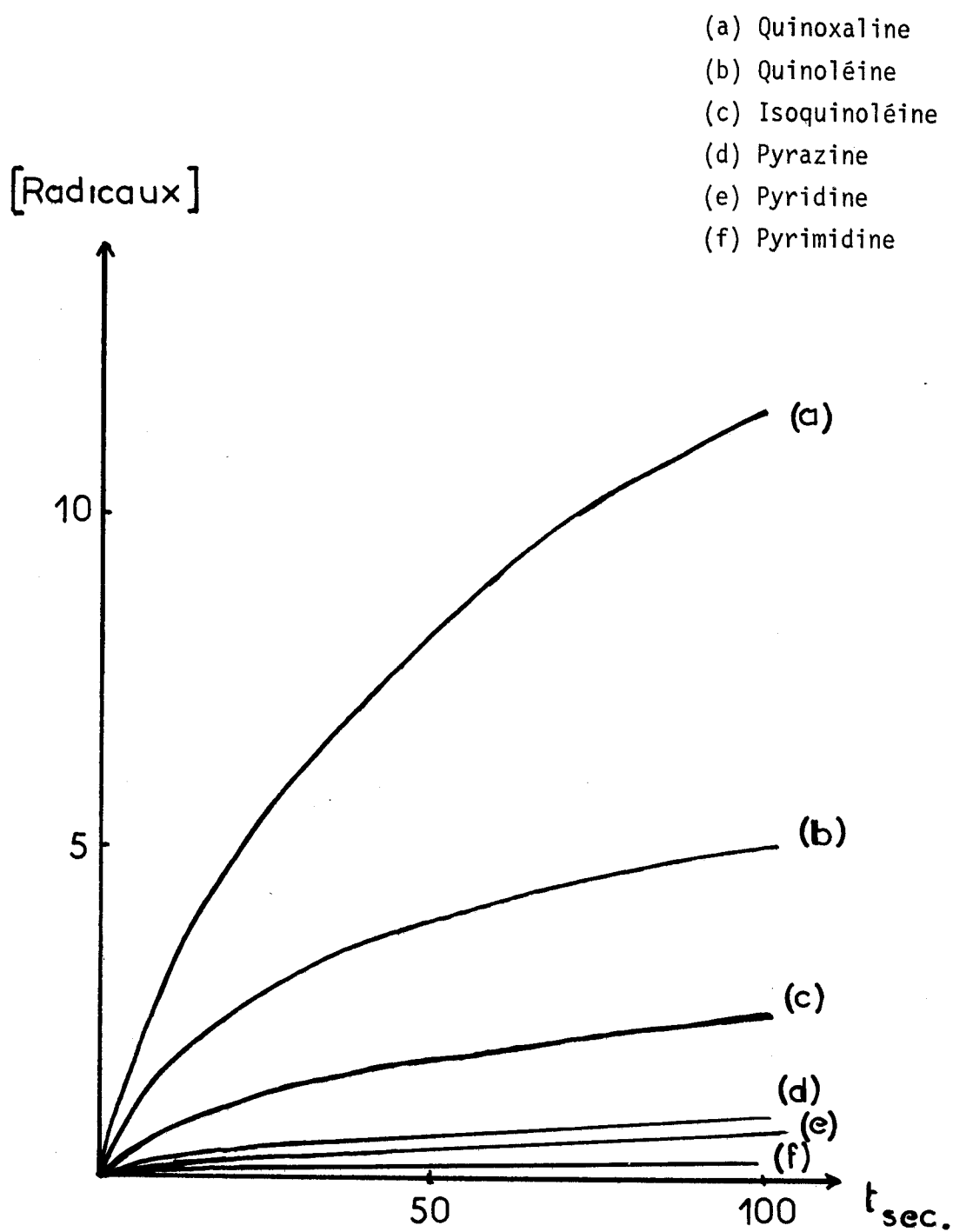


FIGURE II-31

Cinétiques d'apparition des radicaux provenant de différents composés azaaromatiques en solution 0,5M dans le méthanol à 113°K.

Les concentrations sont exprimées en unités arbitraires.



Lorsque la concentration en soluté augmente, la probabilité de recombinaisons entre-eux des radicaux du solvant augmente, alors que celle de la réaction entre les radicaux du solvant et les radicaux azaaromatiques reste constante : aucun dimère de dérivé azaaromatique n'a jamais été mis en évidence, les radicaux aromatiques sont volumineux et peu mobiles. Il est donc logique d'admettre, qu'à partir d'une certaine concentration en soluté, la concentration en radicaux du solvant par rapport à celle des radicaux du soluté devient suffisamment faible pour ne plus être observable. Ce seuil de concentration serait donc lié à la réactivité du dérivé azaaromatique.

Cependant, malgré tous les faits expérimentaux montrant que les réactions de photosubstitution sont des réactions radicalaires, il nous paraît difficile d'exclure définitivement l'hypothèse d'un mécanisme moléculaire concurrentiel. Une étude actuellement en cours utilisant comme solvant un alcool optiquement actif, permettra peut-être de résoudre ce problème.

--0000000--