

N° d'ordre : 772

50376
1979
100

50376
1979
100

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR 3ème CYCLE

par

Annick BUQUET



**PHOTOREACTIVITE DE SYSTEMES AROMATIQUES
HEXATRIENIQUES EN MILIEU AMINE**

Soutenue le 3 juillet 1979 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.

LATTES A.

Président

COUTURE A.

Rapporteur

LABLACHE-COMBIER A.

Rapporteur

LHOMME J.

Examineur

LERNER D.

Examineur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

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

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

| | |
|---------------------------|-------------------------|
| M. BACCHUS Pierre | Astronomie |
| M. BEAUFILS Jean-Pierre | Chimie Physique |
| M. BILLARD Jean | Physique du Solide |
| M. BIAYS Pierre | Géographie |
| M. BONNOT Ernest | Biologie Végétale |
| M. BOUGHON Pierre | Algèbre |
| M. BOURIQUET Robert | Biologie Végétale |
| M. CELET Paul | Géologie Générale |
| M. COEURE Gérard | Analyse |
| M. CONSTANT Eugène | Electronique |
| M. CORDONNIER Vincent | Informatique |
| M. DEBOURSE Jean-Pierre | Gestion des Entreprises |
| M. DELATTRE Charles | Géologie Générale |
| M. DELHAYE Michel | Chimie Physique |
| M. DERCOURT Jean | Géologie Générale |
| M. DURCHON Maurice | Biologie Expérimentale |
| M. FAURE Robert | Mécanique |
| M. FOURET René | Physique du Solide |
| M. GABILLARD Robert | Electronique |
| M. GRANELLE Jean-Jacques | Sciences Economiques |
| M. GRUSON Laurent | Algèbre |
| M. GUILLAUME Jean | Microbiologie |
| M. HECTOR Joseph | Géométrie |
| M. HEUBEL Joseph | Chimie Minérale |
| M. LABLACHE-COMBIER Alain | Chimie Organique |

| | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| M. LACOSTE Louis | Biologie Végétale |
| M. LANSRAUX Guy | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. LAVEINE Jean-Pierre | Paléontologie |
| M. LEBRUN André | Electronique |
| M. LEHMANN Daniel | Géométrie |
| Mme LENOBLE Jacqueline | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. LHOMME Jean | Chimie |
| M. LINDER Robert | Biologie et Physiologie Végétales |
| M. LOMBARD Jacques | Sociologie |
| M. LOUCHEUX Claude | Chimie Physique |
| M. LUCQUIN Michel | Chimie Physique |
| M. MAILLET Pierre | Sciences Economiques |
| M. MONTREUIL Jean | Biochimie |
| M. PARREAU Michel | Analyse |
| M. PAQUET Jacques | Géologie Générale |
| M. PROUVOST Jean | Minéralogie |
| M. SALMER Georges | Electronique |
| Mme SCHWARTZ Marie-Hélène | Géométrie |
| M. SEGUIER Guy | Electrotechnique |
| M. STANKIEWICZ François | Sciences Economiques |
| M. TILLIEU Jacques | Physique Théorique |
| M. TRIDOT Gabriel | Chimie Appliquée |
| M. VIDAL Pierre | Automatique |
| M. VIVIER Emile | Biologie Cellulaire |
| M. WERTHEIMER Raymond | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. ZEYTOUNIAN Radyadour | Mécanique |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | |
|------------------------|-------------------------------------|
| M. BELLET Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. BKOUCHE Rudolphe | Algèbre |
| M. BODARD Marcel | Biologie Végétale |
| M. BOILLY Bénoni | Biologie Animale |
| M. CAPURON Alfred | Biologie Animale |
| M. CARREZ Christian | Informatique |
| M. CORTOIS Jean | Physique Nucléaire et Corpusculaire |
| Mme DACHARRY Monique | Géographie |
| M. DEVRAINNE Pierre | Chimie Minérale |
| M. GOSSELIN Gabriel | Sociologie |
| M. GOUDMAND Pierre | Chimie Physique |
| M. GUILBAULT Pierre | Physiologie Animale |
| M. HERMAN Maurice | Physique Spatiale |
| M. JOURNEL Gérard | Physique Atomique et Moléculaire |
| Mme LEHMANN Josiane | Analyse |
| M. LENTACKER Firmin | Géographie |
| M. LOUAGE Francis | Electronique |
| M. MAIZIERES Christian | Automatique |
| Mle MARQUET Simone | Probabilités |
| M. MESSELYN Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. MIGEON Michel | Chimie Physique |
| M. MONTEL Marc | Physique du Solide |
| M. RACZY Ladislas | Electronique |
| M. ROUSSEAU Jean-Paul | Physiologie Animale |
| M. SLIWA Henri | Chimie Organique |
| M. WATERLOT Michel | Géologie Générale |

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

| | |
|---------------------------|--------------------------------|
| M. AL FAKIR Sabah | Algèbre |
| M. ANTOINE Philippe | Analyse |
| M. BART André | Biologie Animale |
| Mme BATTIAU Yvonne | Géographie |
| M. BEGUIN Paul | Mécanique |
| M. BOBE Bernard | Sciences Economiques |
| M. BONNELLE Jean-Pierre | Chimie |
| M. BOSCOQ Denis | Probabilités |
| M. BREZINSKI Claude * | Analyse Numérique |
| M. BRUYELLE Pierre | Géographie |
| M. CHAMLEY Hervé | Géotechnique |
| M. COQUERY Jean-Marie | Psychophysiologie |
| M. COURBIS Bernard | Sciences Economiques |
| M. COUTURIER Daniel | Chimie Organique |
| M. DEBRABANT Pierre | Géologie Appliquée |
| M. DEGAUQUE Pierre | Electronique |
| M. DELORME Pierre | Physiologie Animale |
| M. DE PARIS Jean-Claude | Mathématiques |
| M. DHAINAUT André | Biologie Animale |
| M. DOUKHAN Jean-Claude | Physique du Solide |
| M. DUBOIS Henri | Physique |
| M. DUBRULLE Alain | Physique |
| M. DUEE Gérard | Géologie |
| M. DYMENT Arthur | Mécanique |
| M. ESCAIG Bertrand | Physique du Solide |
| M. FLAMME Jean-Marie | Technologie de Construction |
| M. FONTAINE Hubert | Physique |
| M. GAMBLIN André | Géographie |
| M. GOBLOT Rémi | Algèbre |
| M. GREVET Patrick | Sciences Economiques |
| M. JACOB Gérard | Informatique |
| M. KREMBEL Jean | Biochimie |
| M. LAURENT François | Automatique |
| Mlle LEGRAND Denise | Algèbre |
| Mlle LEGRAND Solange | Algèbre |
| M. LEVASSEUR Michel | Sciences Economiques |
| M. LHENAFF René | Géographie |
| M. LOCQUENEUX Robert | Physique Théorique |
| M. LOSFELD Joseph | Informatique |
| M. MACKE Bruno | Physique |
| M. MIGNOT Fulbert | Analyse Numérique |
| M. N'GUYEN VAN CHI Régine | Géographie |
| M. PARSY Fernand | Mécanique |
| Mlle PAUPARDIN Colette | Biologie Physiologie Végétales |
| M. PERROT Pierre | Chimie Appliquée |
| M. PERTUZON Emile | Physiologie Animale |
| M. PONSOLLE Louis | Chimie Physique |
| M. POVY Lucien | Automatique |
| M. RICHARD Alain | Biologie |
| M. RIETSCH François | Chimie |
| M. ROGALSKI Marc | Analyse |
| M. ROY Jean-Claude | Psychophysiologie |
| M. SALAMA Pierre | Sciences Economiques |
| Mme SCHWARZBACH Yvette | Mathématiques |
| M. SIMON Michel | Sociologie |
| M. SOMME Jean | Géographie |

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. WALLART Francis
M^{me} ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Informatique
Biologie
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Chimie
Algèbre

A mes parents,

A Didier,

A ceux qui me sont chers

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille où Monsieur le Professeur Alain LABLACHE-COMBIER a bien voulu m'accueillir. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je suis très heureuse de témoigner à Monsieur Axel COUTURE, chargé de recherche au C.N.R.S. ma très sincère reconnaissance pour m'avoir fourni le sujet de ce travail et pour l'aide efficace qu'il m'a toujours apportée tant au cours de la réalisation de ce travail que lors de la rédaction du mémoire.

Monsieur Armand LATTES, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Qu'il veuille bien accepter mes plus respectueux remerciements.

Je suis également heureuse de remercier Monsieur Jean LHOMME, Professeur à l'Université de Lille I ainsi que Monsieur Dan LERNER Maître-assistant à l'E.N.S. de Chimie de Montpellier, qui ont accepté d'examiner ce travail et ont bien voulu faire partie du Jury.

Je tiens à remercier amicalement mes collègues de Laboratoire qui m'ont soutenue et encouragée tout au long de ce travail. En particulier je remercie Monsieur Alain POLLET, qui m'a initiée aux techniques de la fluorescence et m'a aidée à exploiter mes résultats.

Je remercie tout particulièrement Madame Brigitte VANICATTE, secrétaire à l'E.N.S.C.L., qui a réalisé avec soin et patience la dactylographie de ce travail, ainsi que Madame SAINLEGER qui s'est chargée de son impression.

PLAN

INTRODUCTION

| | |
|---|-------|
| A - <u>Réactions de photocyclisation de systèmes hexatriéniques</u> | |
| I - Photocyclisations conduisant à des systèmes à 6 chaînons | P. 1 |
| II - Photocyclisations conduisant à des systèmes à 5 chaînons | P. 6 |
| B - <u>Interactions dérivés aromatiques-amines</u> | P. 7 |
| C - <u>But de notre travail</u> | P. 8 |
| <u>Bibliographie</u> | P. 12 |

CHAPITRE I : PHOTOREACTIVITE DE SYSTEMES HEXATRIENIQUES EN PRESENCE D'AMINES PRIMAIRES

| | |
|---|-------|
| A - <u>Systèmes hexatriéniques "parents" : stilbène et vinyl-2 biphényl</u> | |
| I - Stilbène et dérivés | P. 15 |
| a - Résultats | P. 16 |
| b - Détermination de la structure de 3a-d | P. 18 |
| c - Détermination des rendements quantiques | P. 20 |
| d - Etude du mécanisme de réaction | P. 20 |
| II - Vinyl-2 biphényl | P. 22 |
| B - <u>Photoreactivité de systèmes hexatriéniques hétérocycliques</u> | P. 23 |
| I - Photolyse du diphényl-2,3 benzo (b) thiophène | P. 24 |
| a - dans un solvant neutre | P. 24 |
| b - dans la triéthylamine | P. 25 |
| c - dans la promylamine | P. 25 |
| II - Photolyse de l' α naphtyl-2 benzo (b) thiophène | P. 27 |
| III - Photolyse de l' α naphtyl-3 benzo (b) thiophène | P. 28 |
| IV - Photolyse de l'ortho biphényl-2 benzo (b) thiophène | P. 32 |

| | |
|-------------------|-------|
| <u>CONCLUSION</u> | P. 35 |
|-------------------|-------|

| | |
|----------------------|-------|
| <u>Bibliographie</u> | P. 36 |
|----------------------|-------|

| | |
|--|-------|
| <u>CHAPITRE II : PHOTOLUMINESCENCE DE COMPOSES HETEROCYCLIQUES EN PRESENCE D'AMINES ALIPHATIQUES</u> | P. 39 |
| A - <u>Caractéristiques spectroscopiques des singluets de 10, 11, 18, 19</u> | P. 40 |
| I - Détermination des rendements quantiques de fluorescence | P. 42 |
| II - Estimation des durées de vie radiative du singulet ($^1\tau$) des composés 10, 11, 18, 19 | P. 42 |
| III - Influence de la polarité du solvant sur l'énergie du singulet de 11 | P. 44 |
| B - <u>Inhibition de la fluorescence par les amines aliphatiques</u> | P. 45 |
| I - Influence du solvant sur la constante d'inhibition Ksv | P. 46 |
| II - Influence du potentiel d'ionisation vertical (I.P.v) de l'amine | P. 47 |
| C - <u>Existence d'un exciplexe fluorescent</u> | P. 52 |
| I - Caractère de transfert de charge de l'exciplexe-Evalu- ation du moment dipolaire | P. 53 |
| II - Evaluation de la stabilité de l'exciplexe | P. 56 |
| <u>CONCLUSION</u> | P. 60 |
| <u>Bibliographie</u> | P. 61 |
| <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u> | |
| A - <u>Généralités</u> | P. 63 |
| B - <u>Partie expérimentale relative aux dérivés du stilbène et au vinyl-2 biphényl</u> | P. 64 |
| I - <u>Détermination des rendements quantiques</u> | P. 64 |
| II - <u>Synthèse des produits de départ</u> | P. 65 |
| a - Stilbène et dérivés 1a-c | P. 65 |
| b - Vinyl-2 biphényl 7 | P. 65 |
| III - <u>Photoconversion des trans-stilbènes en cis-stilbènes</u> | P. 66 |
| IV - <u>Photoconversion des stilbènes en phénanthrènes</u> | P. 67 |

| | | |
|------|--|-------|
| V | - <u>Diaryl-1,2 éthanes 5a-d</u> | P. 68 |
| VI | - <u>Dihydro-9,10 phénanthrènes</u> | P. 68 |
| VII | - <u>Photolyse de la-d dans des amines primaires</u> | P. 69 |
| VIII | - <u>Photolyse du vinyl-2 biphényl</u> | P. 71 |

C - Partie expérimentale relative aux dérivés du benzo (b) thiophène P. 71

I - Synthèse des produits de départ P. 71

| | | |
|---|---|-------|
| a | - Diphényl-2,3 benzo (b) thiophène 9a et ses dérivés 9b-c | P. 71 |
| b | - α Naphtyl-2 benzo (b) thiophène 10 | P. 74 |
| c | - α Naphtyl-3 benzo (b) thiophène 11 | P. 75 |
| d | - O-Biphényl-2 benzo (b) thiophène 12 | P. 76 |
| e | - Synthèse du produit deutéré 9d | P. 77 |
| f | - O-biphényl-2 thiophène | P. 79 |
| g | - Phényl-3 benzo (b) thiophène 19 | P. 79 |

II - Photolyses

| | | |
|---|--|-------|
| a | - Photolyse de 9a-c en solvant neutre | P. 81 |
| b | - Photolyse de 9a-d dans la propylamine | P. 82 |
| c | - Photolyse de 10 dans la propylamine | P. 83 |
| d | - Photolyse de l'O-biphényl-2 benzo (b) thiophène 12 | P. 84 |

Bibliographie P. 86

I N T R O D U C T I O N

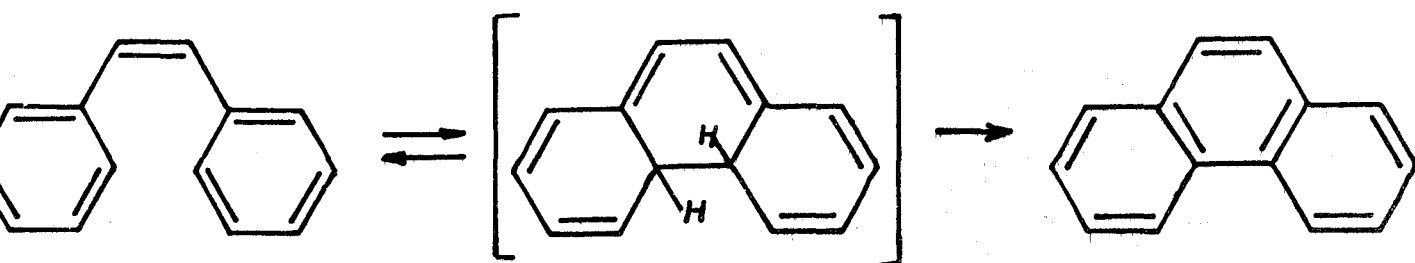
A - REACTIONS DE PHOTOCYCLISATION DE SYSTEMES HEXATRIENIQUES

Les réactions de photocyclisation de composés hexatriéniques sont des réactions d'une remarquable généralité et la littérature contient de très nombreux exemples qui illustrent les aspects synthétiques et mécanistiques de ce type de photoréaction. En particulier, lorsque une ou plusieurs doubles liaisons sont "engagées" dans un système aromatique, la réaction de photocyclisation constitue, en synthèse organique, une méthode d'accès commode à de multiples systèmes aromatiques condensés.

Dans cette série de composés on peut distinguer deux grands types de réaction. Certaines conduisent à la formation de nouveaux cycles à 6 chaînons. Elles sont de loin les plus répandues et concernent notamment le stilbène et ses analogues ainsi qu'une famille de composés dérivant du vinyl-2 biphényle. La seconde série, correspondant à une littérature plus récente, concerne certains dérivés du type diaryl-1,1 éthylène dont la photocyclisation donne naissance à de nouveaux cycles à 5 chaînons.

I - Photocyclisations conduisant à des systèmes à 6 chaînons

1 - Stilbène et dérivés

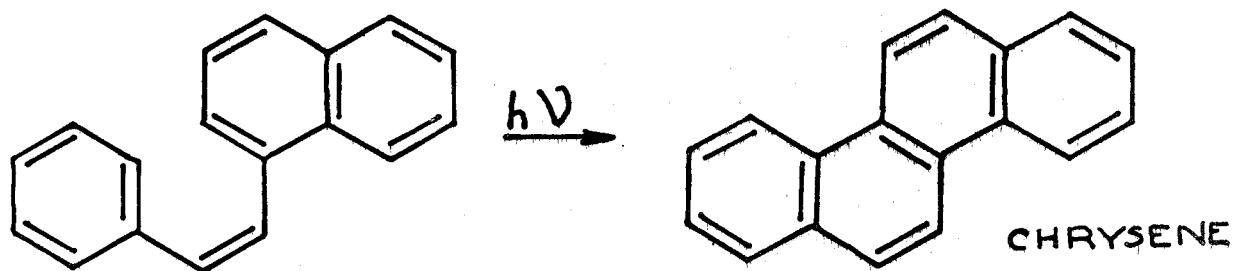


Cette réaction d'une généralité remarquable a fait l'objet de très nombreuses études tant du point de vue synthétique que du point de vue mécanistique (1).

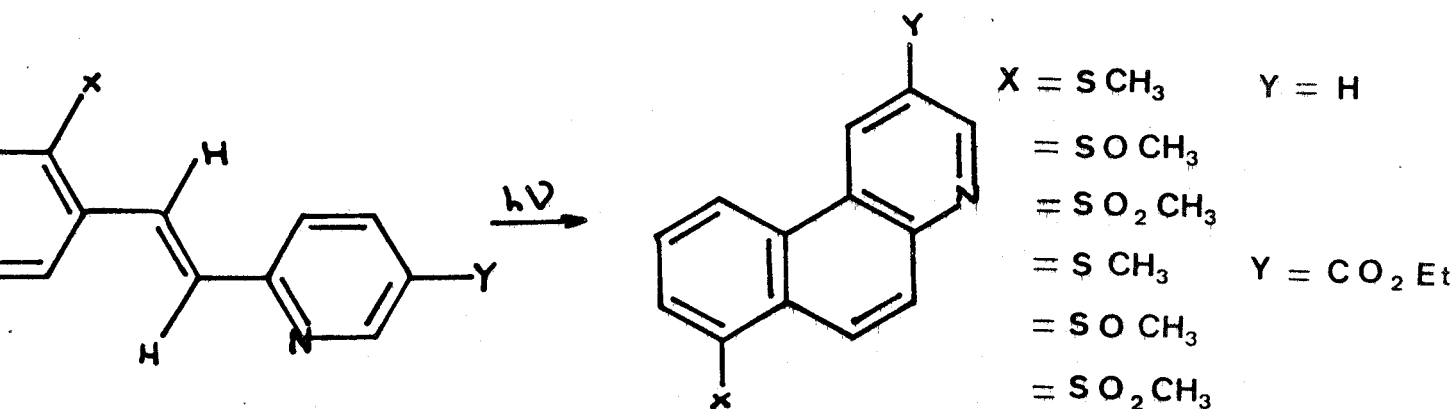
a) Aspect synthétique

Cette photocyclisation a été très souvent utilisée en synthèse organique : elle s'effectue en milieu oxydant (O_2 , I_2) avec des rendements souvent appréciables.

A titre d'exemple, dans la série des hydrocarbures aromatiques, on peut citer la cyclisation du stilbène en phénanthrène (1) et celle de l' α naphtyl-1 phényl-2 éthylène en chryse-
ne (2).

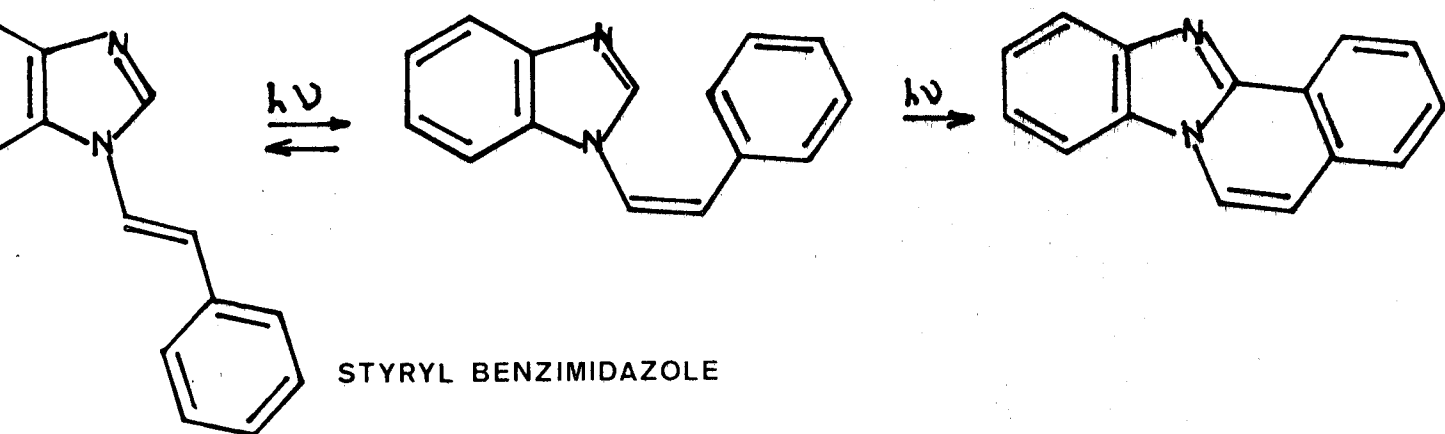


Cette méthode a été également très souvent employée pour synthétiser toute une famille de composés hétérocycliques et présentant, par exemple, des activités pharmacologiques intéressantes : c'est le cas de la photosynthèse de benzo (f) quinolines décrite par Beller et ses collaborateurs (3)



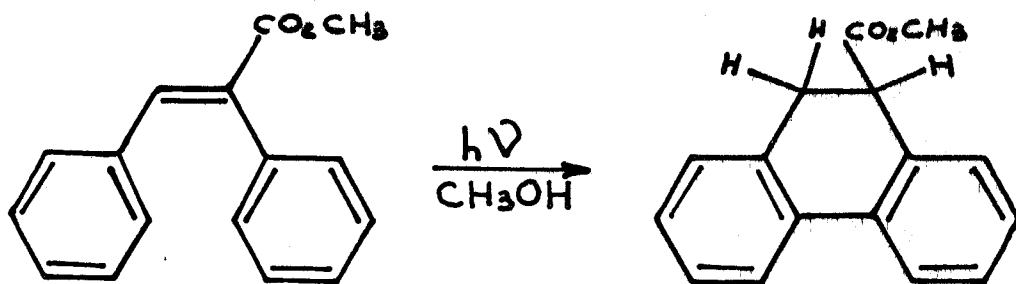
On peut enfin citer la photocyclisation du styryl-2 thiophène en naphto [2-1(b)] thiophène (4) et la photocyclodé-

hydrogénation du styryl benzimidazole en benzimido [2,1 (a)] isoquinoline (5)



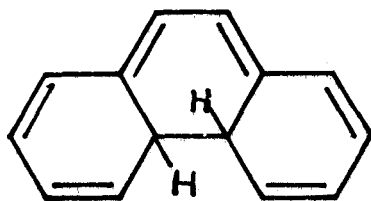
Comme les cas cités précédemment le montrent, la photolyse du stilbène et de dérivés analogues conduit à des composés totalement aromatiques.

Cependant, lorsque la double liaison est substituée par des groupements CN (6), CO-NH-CO (6) (diphénylmaléinimide) ou COO CH₃ (7), on observe en milieu non oxydant la formation de dérivés dihydro-9-10 phénanthrènes, les hydrogènes en position 9 et 10 étant issus du solvant (7). La structure et le mécanisme de formation de ces composés ont été récemment rediscutés par Laarhoven et son groupe (8).

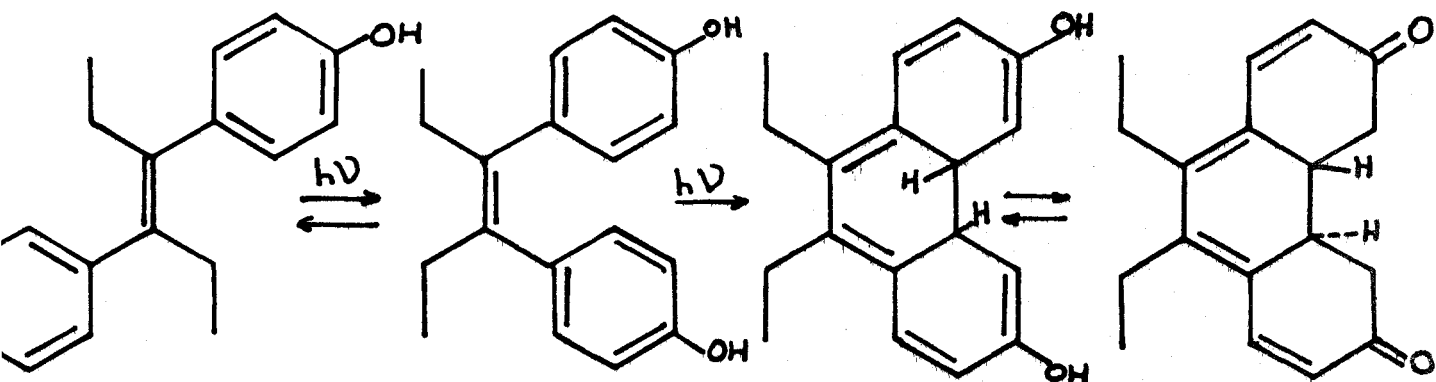


b) Parallèlement à l'étude des aspects synthétiques, cette réaction de photocyclisation a fait l'objet de nombreuses recherches sur le plan mécanistique, en particulier sur la nature et le devenir des hydrogènes libérés au cours de la cyclisation.

Ainsi, après que Muszkat et Fisher (9) aient mis en évidence, en 1967, la présence, dans la cyclisation du stilbène, d'un intermédiaire absorbant aux U.V. vers 450 nm et qui correspondrait à un système conjugué tel que :



Doyle et ses collaborateurs (10) ont isolé un intermédiaire analogue dans la photolyse du diéthylstilbestrol :

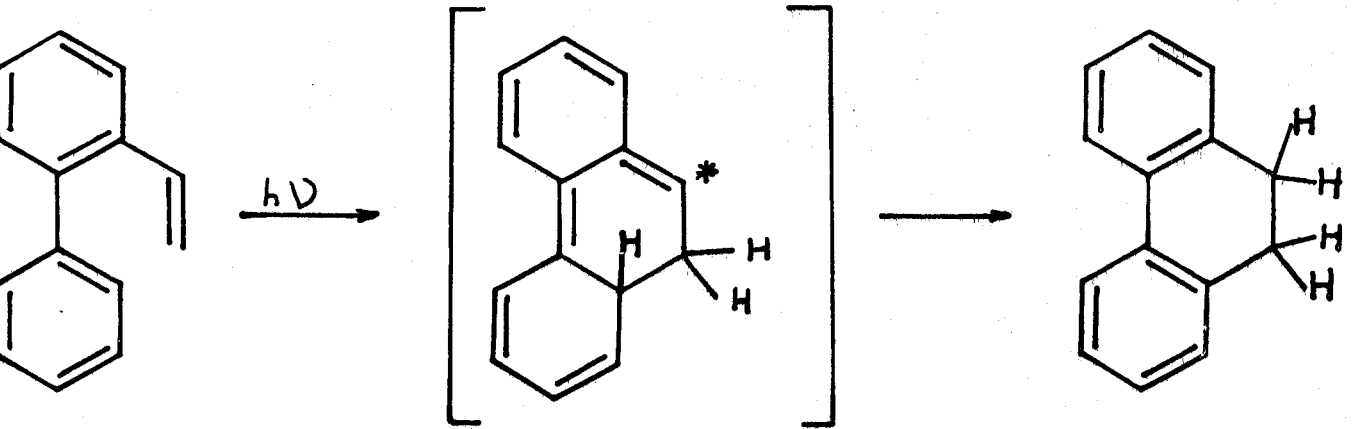


L'étude de cette réaction a été reprise par Laarhoven et son groupe (11), qui ont démontré que les hydrogènes en 4 a, 4 b possédaient la stéréochimie trans en accord avec les règles de symétrie des orbitales de Woodward-Hoffmann qui prévoient une cyclisation conrotatoire ; cette étude couplée avec celle de Mallory (12) sur la photosensibilisation et l'inhibition de la photocyclisation du stilbène ont permis de déterminer que l'état réactionnel était le premier état singulet excité S1

2 - Vinyl-2 biphényl et dérivés

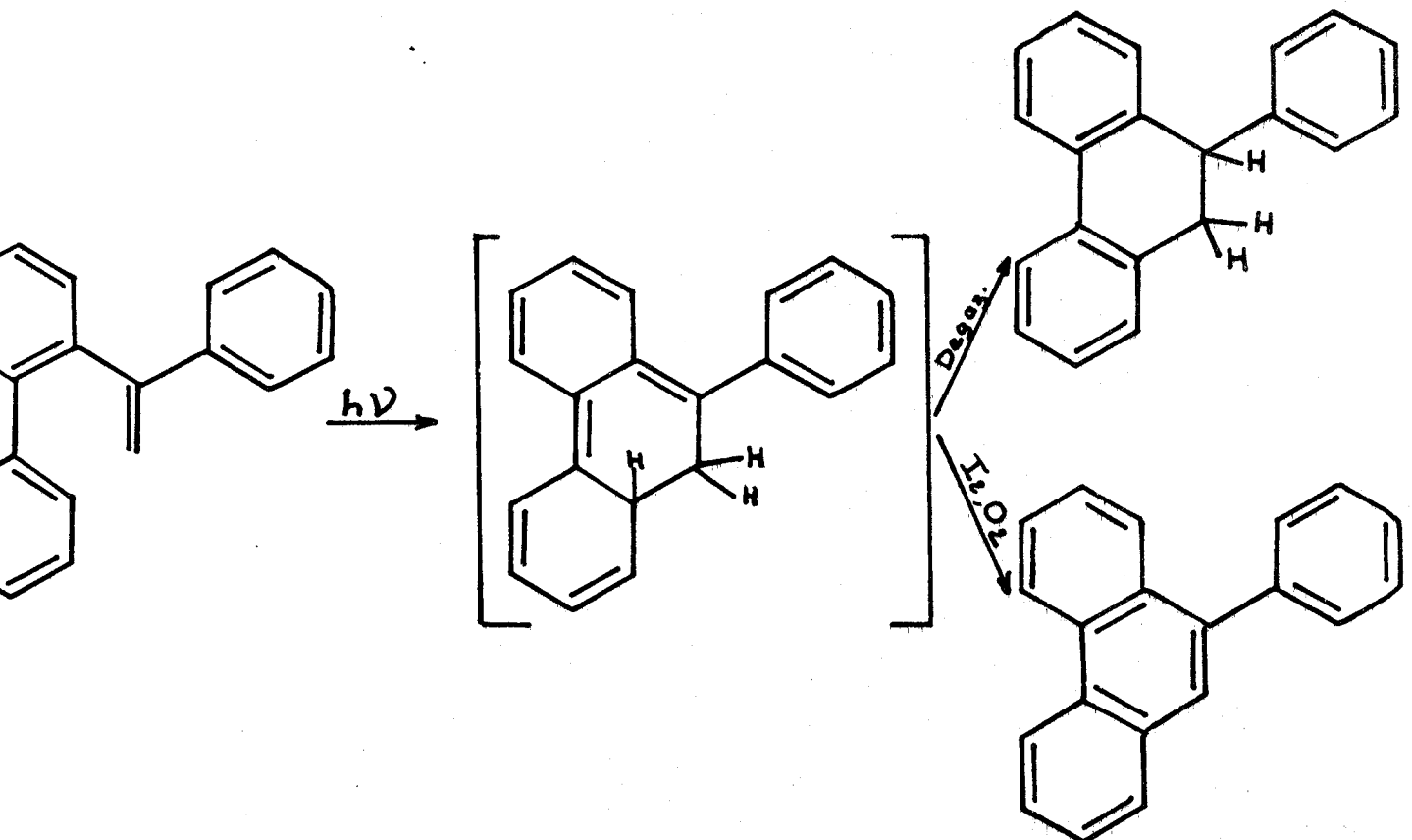
Le mécanisme de ces réactions, qui conduisent également à la formation de cycles à 6 chaînons a intéressé plusieurs groupes :

Horgan, Morgan et Orchin (13) ont en particulier regardé la photoréactivité du vinyl-2 biphényl et du vinyl-4 phénanthrène ;



ils ont montré que la cyclisation s'accompagnait d'un glissement sigmatropique 1-5 de l'hydrogène "tertiaire" à la position * pour donner naissance au dihydro-9,10 phénanthrène et dihydro-4,5 pyrène respectivement.

Lapouyade et ses collaborateurs (14) ont d'autre part étudié très en détail le mécanisme de la photocyclisation du styryl-2 biphényl :

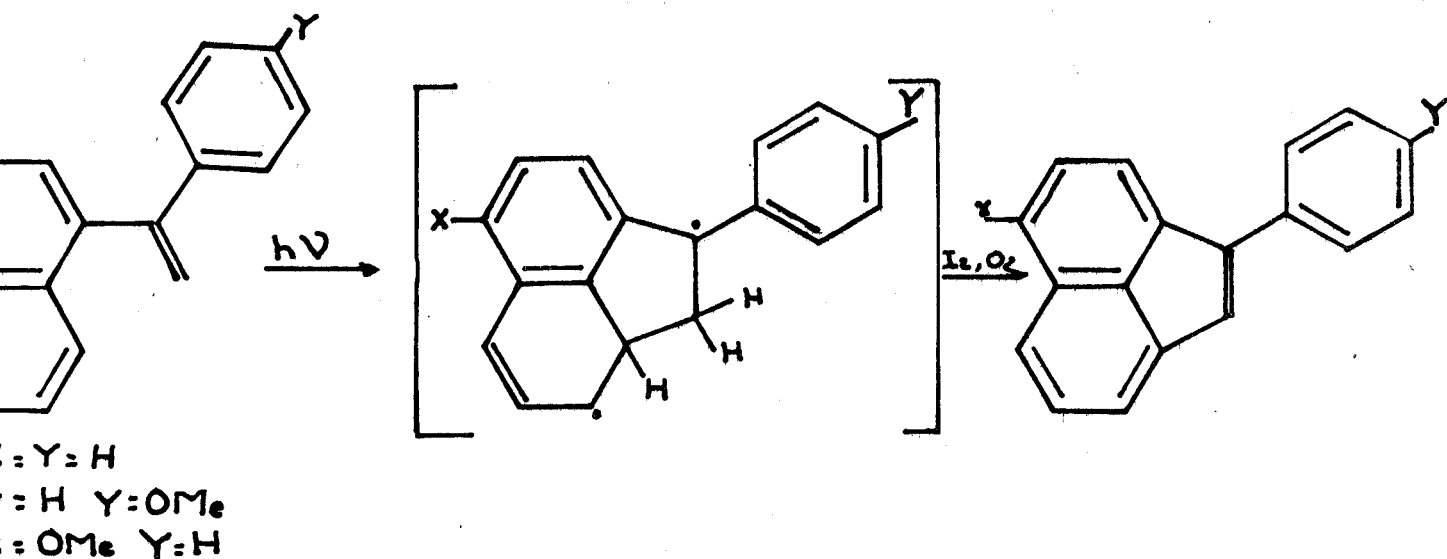


ils ont déterminé, par photosensibilisation, que l'état triplet était responsable de la cyclisation.

L'irradiation dans un solvant deutérié a montré que, contrairement au cas de certains dérivés du stilbène (8) les hydrogènes en C9 et C10 n'étaient pas issus du solvant mais du composé de départ.

II - Photocyclisations conduisant à des systèmes à 5 chaînons

En 1975, Lapouyade et son groupe (14) ont décrit la photocyclisation en conditions oxydantes de l' α -naphtyl-1 phényl-1 éthylène en phényl acénaphthylène, ce qui constitue le premier exemple de photocyclisation d'hydrocarbure aromatique conduisant à la formation d'un cycle à cinq chaînons.



Cette étude leur a permis d'établir que l'état S1 était responsable de la cyclisation, la xanthone et la cétone de Michler ne sensibilisant pas la réaction.

La photocyclisation de ces systèmes est néanmoins rare.

D'autres composés équivalents ont été étudiés (15) : le 9-phénanthryl-1 phényl-1 éthylène et le 5 chrysényl-1 phényl-1 éthylène et ne donnent lieu à aucune cyclisation.

Il faut noter que, dans les études rapportées précédemment, le solvant est généralement neutre, et n'a qu'un rôle mineur dans la cyclisation.

B - INTERACTIONS DERIVES AROMATIQUES-AMINES

Les interactions entre dérivés aromatiques et amines ont fait l'objet d'importants travaux tant au point de vue réactionnel qu'au point de vue chimiluminescence.

Cohen et son groupe (16) ont rassemblé les différentes études effectuées sur ce sujet jusqu'en 1972.

Il en résulte que les interactions entre amines et aromatiques conduisent à la formation de trois dérivés principaux :

1 - L'arène photoréduit : par exemple la photolyse dans CH_3CN de l'anthracène en présence de diméthylaniline conduit à la formation de dihydro-9,10 anthracène (17, 18) ; de même l'acénaphtylène se photoréduit en acénaphène (17) dans les mêmes conditions.

Le benzène et le naphthalène sont photoréduits en présence des trois classes d'amines en dérivé dihydro-1,4 (16).

2 - Le photodimère : le bianthryle est ainsi formé lors de l'irradiation de l'anthracène en présence d'amines I^{res} et III^{res} (17, 8)

3 - Le composé d'addition de l'amine :

Les exemples de photoadditions d'amines sont très nombreux ; on peut citer en particulier : la fixation en C9 des amines secondaires sur l'anthracène, l'addition sur le carbone α de la double liaison du styrène du Cl de la triéthylamine (16) et enfin la fixation par l'azote de la propylamine ou de la pipéridine sur le carbone en position 3 du benzo (b) thiophène (19).

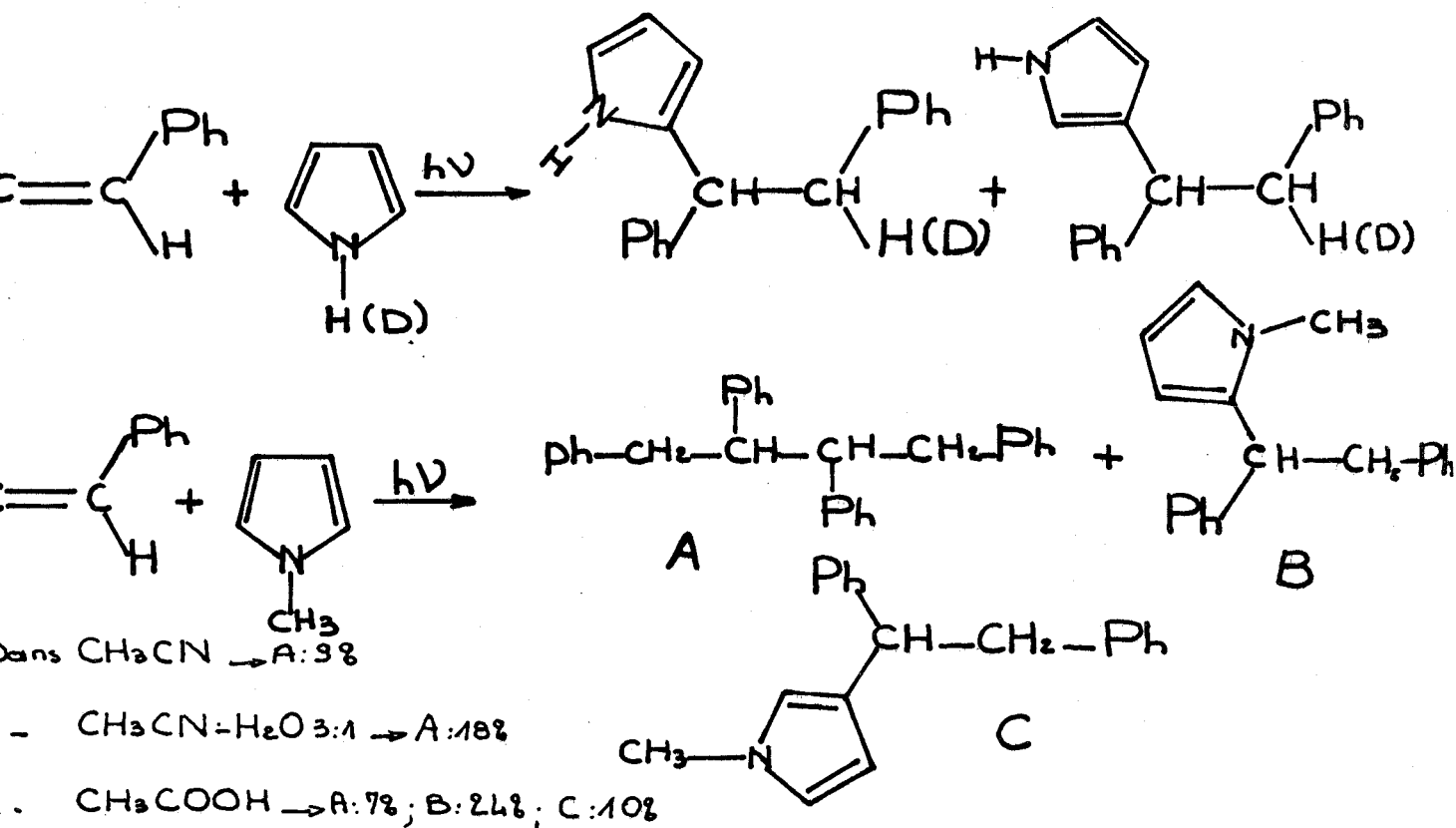
Les aspects physiques de l'interaction entre amines et dérivés aromatiques ont également intéressé de nombreux groupes :

L'étude de l'inhibition de la fluorescence de ces aromatiques par les amines I^{res}, II^{res} et III^{res} a fait l'objet de nombreuses publications et mises au point (20, 21, 22), cette inhibition s'accompagnant souvent lorsque l'amine est tertiaire, de la formation d'un exciplexe fluorescent.

C - BUT DE NOTRE TRAVAIL

Si, comme il a été vu précédemment, les réactions de photocyclisation de composés aromatiques ainsi que les interactions chimiques et physiques de ces composés avec des amines I^{res}, II^{res} et III^{res} sont des phénomènes bien connus et discutés, la littérature compte cependant très peu d'exemples d'études de l'influence d'amines sur des composés aromatiques susceptibles d'être le siège d'une réaction de photocyclisation.

Ce n'est en effet qu'en 1972 que Kubota et Sakurai (23, 24) ont entrepris l'étude de la photoréactivité du stilbène en présence de pyrrole et de N-méthyl pyrrole dans différents solvants :



La même année Kawanisi et Matsunaga (25) ont montré au cours de l'examen du comportement photochimique du diphényl acétylène dans plusieurs amines secondaires que le stilbène préalablement formé réagit avec l'amine pour conduire au diphényl éthane et à divers produits d'addition.

Plus récemment, en 1977, Lewis et HO (26) ont repris l'étude de l'interaction stilbène-amine dans différents solvants polaires et non polaires.

De leur travail il ressort que :

- La fluorescence du t-stibène est quenchée par les amines II^{res} et III^{res}, mais demeure inchangée en présence d'amines I^{res}.

- Bien qu'un exciplexe ne soit mis en évidence qu'en présence d'amines tertiaires, ce dernier semble être l'intermédiaire réactionnel dans la photoaddition d'amines II^{res} et III^{res}

- Cette étude ainsi que celles qui ont été précédemment réalisées font surtout apparaître que les photolyses se traduisent uniquement par la formation de produits d'addition et de réduction, aucune réaction de photocyclisation n'étant observée par ailleurs.

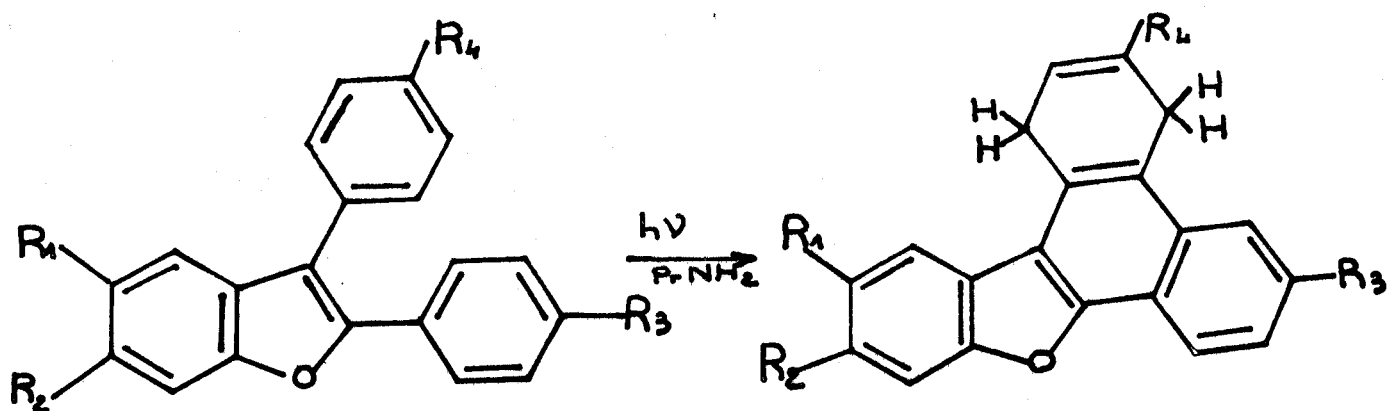
Les amines secondaires et tertiaires étant connues comme excellents inhibiteurs d'états singulets fluorescents de composés aromatiques, l'absence de réaction de photocyclisation peut se justifier si ces états singulets sont responsables de ce type de photoréaction.

Par opposition aux amines II^{res} et III^{res}, les amines primaires inhibent peu ou pas du tout la fluorescence des dérivés aromatiques. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier le rôle de telles amines dans la photolyse de composés susceptibles d'être le siège d'une réaction de photocyclisation.

Il y a en effet très peu d'exemples de telles études dans la littérature.

Le premier de ces exemples se rapporte à un travail effectué en 1975 par A. Couture, A. Lablache-Combiere et H. Offenberger (27) sur la photolyse de diphényl-2,3 benzo (b) furanne et de certains de ses dérivés dans une amine primaire légère : la propylamine.

Les auteurs ont montré qu'un tel composé est le siège d'une photocyclisation réductrice :

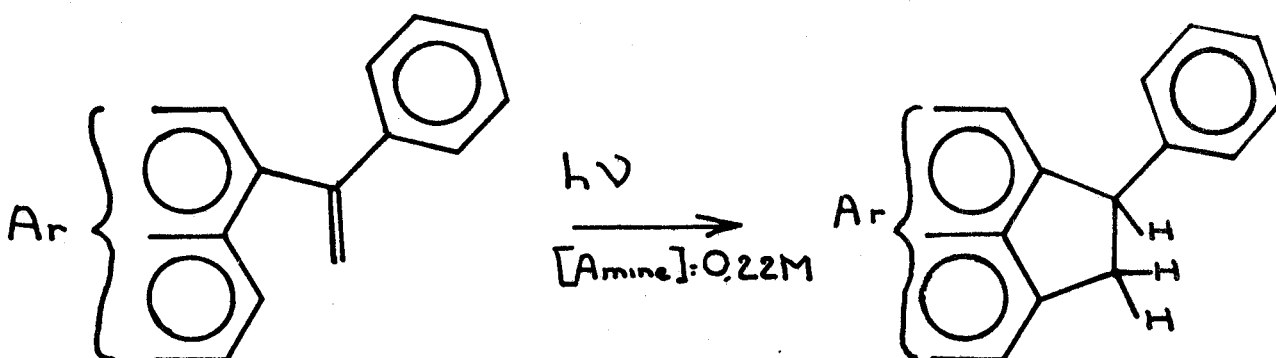


- a- $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$
- b- $R_1 = CH_3 ; R_2 = R_3 = R_4 = H$
- c- $R_1 = R_2 = CH_3 ; R_3 = R_4 = H$
- d- $R_1 = CH_3 ; R_2 = R_3 = H ; R_4 = OCH_3$

Par des marquages isotopiques, cette étude a également montré que les hydrogènes en C1 et C4 du dérivé dihydro-1,4 phénanthrène formé, étaient issus de la chaîne latérale de l'amine.

Plus récemment R. Lapouyade et son groupe (15) ont relaté les photocyclisations de diaryl-1,1 éthylènes en présence d'amines et de diamines primaires.

Ces photolyses conduisent également à la formation d'un produit cyclisé dihydro :

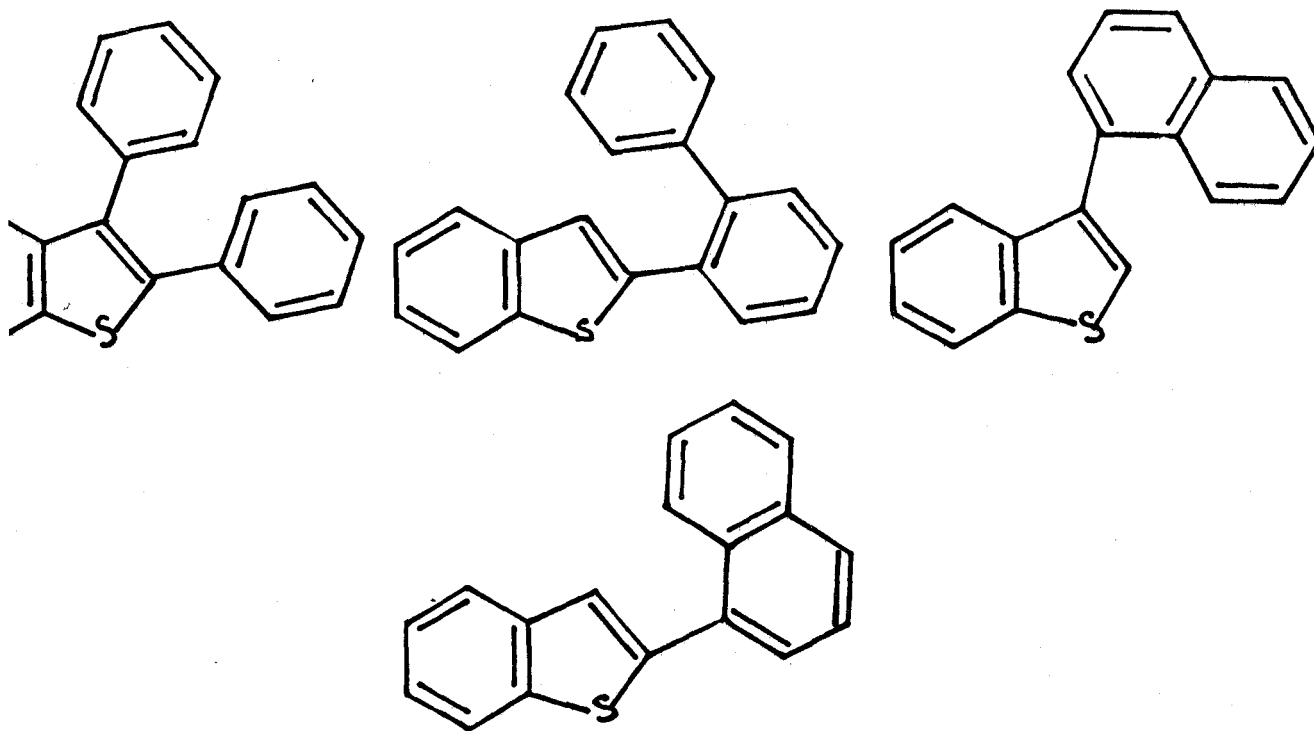


Il a été mis en évidence, lors de ces recherches, que l'amine avait un rôle catalytique et qu'elle intervenait dans le transfert d'hydrogène.

Le travail que nous nous sommes proposés d'effectuer au laboratoire a été axé sur trois principales études :

- Etude de la photoréactivité en présence d'amines primaires de systèmes hétérocycliques "parents" tels que le trans stilbène, le vinyl-2 biphenyl.

- Prolongement de cette étude à d'autres systèmes analogues en série hétérocyclique et notamment :



Le comportement photochimique de ces composés a fait l'objet également d'une étude comparative entre solvant neutre et solvant aminé

- Ce travail a été complété par une étude spectroscopique de l'inhibition de fluorescence de ces différents dérivés aromatiques hétérocycliques par différentes amines I^{res}, II^{res}, III^{res}.

Les résultats obtenus nous ont amené à effectuer une étude comparative avec d'autres systèmes de la même série mais moins "encombrés" tels que phényl-2 et phényl-3 benzo (b) thio-phène.

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

- (1) a- F.R. STERMITZ
Organic photochemistry, Marcel DECKER : New-York
247-282 (1967)
b- E.V. BLACKBURN, C.J. TIMMONS
Quat. Rev. 23, 482 (1969)
c- W.H. LAARHOVEN, R.J.F. NIVARD
International Review of Science, Organic Chemistry,
Série 2, Vol. 3, 125 (1976)
- (2) D.L. NAGEL, R. KUPPER, K. ANTONSON, L. WALLCAVE
J. Org. Chem. 42, 3626 (1977)
- (3) N.R. BELLER, D.J. NECKERS, E.P. PAPADOPOULOS
J. Org. Chem. 42, 3514 (1977)
- (4) W. CARRUTHERS, H.N.M. STEWART
J. Chem. Soc. 6221 (1965)
- (5) G. COOPER, W.J. IRWIN
J.C.S. Perkin I 75 (1976)
- (6) M.V. SARGENT, C.J. TIMMONS
J. Am. Chem. Soc. 85, 2186 (1963)
- (7) R. SRINIVASAN, J.N.C. HSU
J. Am. Chem. Soc. 93, 2816 (1971)
- (8) P.H.G. OP.HET VELD, W.H. LAARHOVEN
J. Am. Chem. Soc. 99, 7221 (1977)
- (9) K.A. MUSZKAT, E. FISCHER
J. Chem. Soc. (B) 662 (1967)
- (10) J.D. DOYLE, W.R. BENSON, N. FILIPESCU
J. Am. Chem. Soc. 98, 3262 (1976)
- (11) T.J.H.M. CUPPEN, W.H. LAARHOVEN
J. Am. Chem. Soc. 94, 5914 (1972)
- (12) F.B. MALLORY, C.S. WOOD, J.T. GORDON
J. Am. Chem. Soc. 86, 3094 (1964)

- (13) S.W. HORGAN, D.D. MORGAN, M. ORCHIN
J. Org. Chem. 38, 3801 (1973)
- (14) a- R. LAPOUYADE, R. KOUSSINI, J.C. RAYEZ
J.C.S. Chem. Comm. 676 (1975)
b- R. KOUSSINI, R. LAPOUYADE, P. FOURNIER de VIOLET
J. Am. Chem. Soc. 100, 6679 (1978)
- (15) R. LAPOUYADE, R. KOUSSINI, H. BOUAS LAURENT
J. Am. Chem. Soc. 99, 7374 (1977)
- (16) S.G. COHEN, A. PAROLA, G.H. PARSONS
Chem. Rev. 73, 141 (1973)
- (17) R.S. DAVIDSON
J.C.S. Chem. Comm. 1450 (1969)
- (18) N.C. YANG, J. LIBMAN
J. Am. Chem. Soc. 95, 5783 (1973)
- (19) P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER
J.C.S. Chem. Comm. 892 (1971)
- (20) a- W.R. WARE
"The exciplex" ed. M. GORDON, Academic press, New-York
(1975)
b- A. WELLER
Pure App. Chem. 16, 115 (1968)
c- R.S. DAVIDSON
"Molecular associations" ed. R. FOSTER, Academic press,
New-York 215 (1975)
d- N. OTTOLENGUI
Accounts Chem. Research 6, 153 (1973)
- (21) J.A. BARLTROP
Pure App. Chem. 33, 179 (1973)
- (22) A. LABLACHE-COMBIER
Bull. Soc. Chim. Fr. 4791 (1972)
- (23) T. KUBOTA, H. SAKURAI
Chem. Lett 923 (1972)
- (24) T. KUBOTA, H. SAKURAI
Chem. Lett. 1249 (1972)

- (25) M. KAWANISI, K. MATSUNAGA
J.C.S. Chem. Comm. 313 (1972)
- (26) F.D. LEWIS, T.I. HO
J. Am. Chem. Soc. 99, 7991 (1977)
- (27) A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER, H. OFFENBERG
Tetrahedron 31, 2023 (1975)

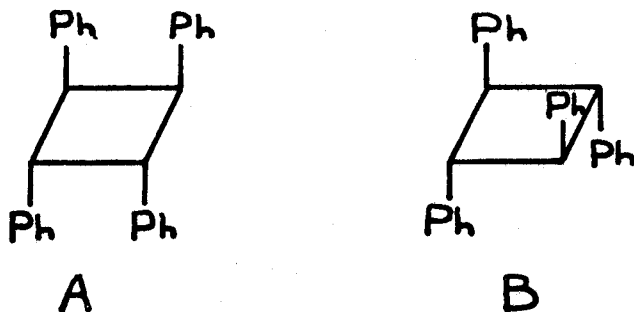
CHAPITRE I

PHOTOREACTIVITE DE SYSTEMES HEXATRIENIQUES
EN PRESENCE D'AMINES PRIMAIRES

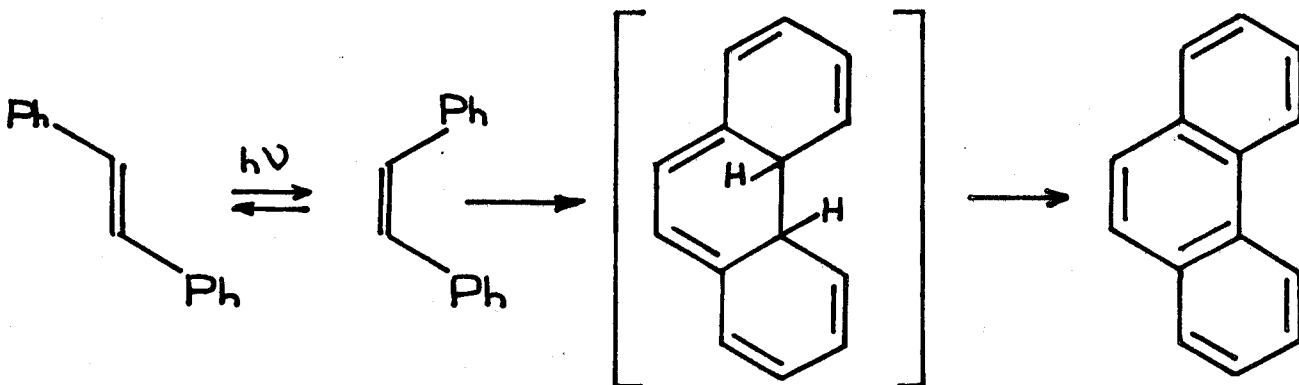
A - SYSTEMES HEXATRIENIQUES "PARENTS" : STILBENE ET VINYL-2
BIPHENYL

I - STILBENE ET DERIVES

La photolyse du stilbène et de ses analogues peut donner naissance à de multiples et intéressantes réactions : en premier lieu, une réaction de photoisomérisation entre formes trans et cis, deux isomères connus du stilbène, qui peuvent s'interconvertir photochimiquement par irradiation directe ou en présence d'un sensibilisateur (1-3). La photodimérisation est également bien connue et la structure des dimères obtenus après irradiation de solution de trans a été attribuée aux deux formes A et B (4-8).



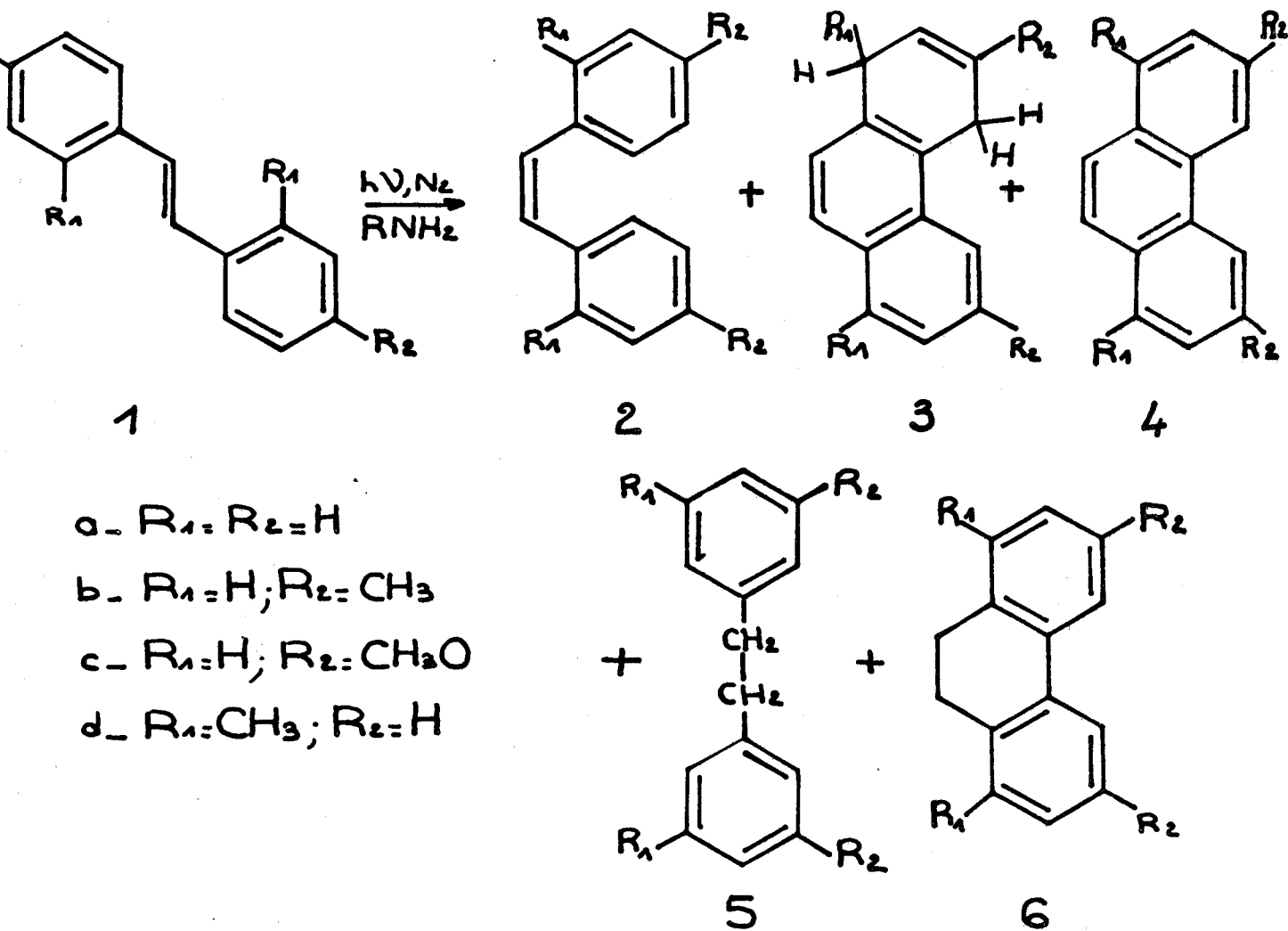
Mais la plus importante réaction photochimique du stilbène est incontestablement, on l'a vu dans l'introduction, sa photocyclo-déhydrogénéation qui donne naissance au phénanthrène (9, 10)



L'étude du comportement photochimique du stilbène la et de quelques dérivés lb-d dans une amine primaire nous a permis de mettre en évidence un nouveau mode de photocyclisation et la formation préférentielle d'un nouveau composé : le dihydro-1,4 phénanthrène (schéma 1)

a - Résultats

schéma 1



Les solutions de trans stilbènes la-d ($10^{-2}M$) dans la propylamine sont désoxygénées par barbotage d'azote et irradiées dans un tube en quartz à l'aide de lampes RUL 2537 Å placées dans un réacteur photochimique RAYONET type RPR 208.

Après évaporation de l'amine sous vide, le brut de la réaction est traité par chromatographie sur colonne d'alumine imprégnée de nitrate d'argent (voir partie expérimentale). Les composés 3a-d comportant une double liaison oléfinique sont élués en dernier. Les autres produits de photolyse 2, 4, 5, 6 a-d ont été séparés par chromatographie en phase gaz et leur identification a été effectuée par comparaison de leurs propriétés spectrales (U.V., I.R., R.M.N.) avec celles d'échantillons authentiques synthétisés par d'autres méthodes :

- C'est ainsi que les isomères cis 2a-d et leurs dérivés totalement aromatiques 4a-d ont été obtenus par photoisomérisation et photocyclisation respectives de 1a-d. Dans le premier cas les photolyses sont effectuées à 300 nm sur des solutions dégazées de trans stilbène dans le n hexane ; dans le second les solutions sont irradiées à 254 nm en présence d'un oxydant (barbotage d'oxygène, cristal d'iode). Ces conditions opératoires sont celles qui ont été décrites par Blackburn et Timmons dans leur mise au point sur les réactions de photocyclisation de stilbène et d'analogues (9).

- Les composés 5a-d et 6a-d sont obtenus aisément par réduction respective des composés 1a-d et 4a-d. Les diaryl 1-2 éthanes 5a-d sont synthétisés selon un procédé classique, par hydrogénation catalytique sur Palladium des stilbènes de départ 1a-d. Les dihydro-9, 10 phénanthrènes sont formés après hydrolyse du radical anion du dérivé phénanthréniqne correspondant selon un procédé décrit dans la littérature (11).

L'analyse du spectre de RMN du brut de réaction obtenu après photolyse de 1a-d dans la propylamine permet d'établir, par comparaison avec des échantillons témoins, la composition qualitative et quantitative du mélange des différents produits. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

BLEAU I

| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 |
|----|----|----|----|----|----|----|
| 1a | <5 | 70 | 5 | 12 | 8 | <5 |
| 1b | <5 | 75 | 5 | 10 | 5 | 5 |
| 1c | 5 | 60 | 10 | 15 | 5 | 5 |
| 1d | 10 | 50 | 10 | 15 | <5 | 10 |

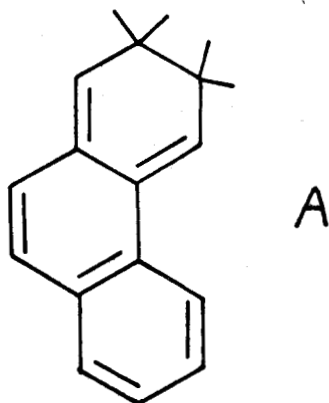
Les résultats font apparaître que les produits principaux de la réaction sont le dihydro-1,4 phénanthrène 3a et ses différents dérivés 3b-d.

Des essais de photolyse entrepris à différentes concentrations ont permis d'établir que jusqu'à une concentration en produit la de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2} M$, les différents rendements, en particulier ceux des produits 3a-d, n'étaient pas considérablement affectés. On peut donc considérer que cette méthode constitue une voie d'accès intéressante au dihydro-1,4 phénanthrène et à de nombreux dérivés du même type qui sont particulièrement difficiles d'accès par des méthodes de synthèse organique classique. En effet, Richards et son groupe ont relaté récemment la formation, après hydrolyse du radical anion du phénanthrène, d'un composé mineur dont le spectre de RMN correspondrait à celui du dihydro-1,4 phénanthrène (11). Un dérivé du même type a également été obtenu par réduction de Birch du diméthyl-9, 10 phénanthrène (12). Mais dans les deux cas cités, les composés obtenus sont des produits annexes de la réaction et sont obtenus avec des rendements inférieurs à 7 %. En outre la structure de ces produits n'a pas été établie de façon formelle.

b - Détermination de la structure de 3a-d

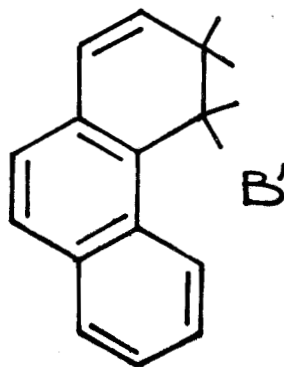
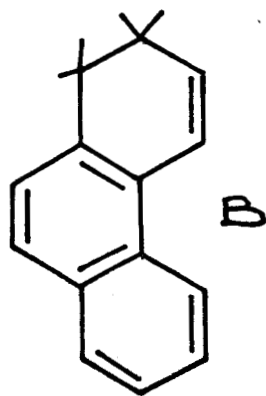
La structure des produits 3a-d a été déterminée par le comportement chimique de ces composés et confirmée par analyse spectroscopique.

Par chauffage à 210° à l'aide d'un bain métallique ou à l'ébullition dans le toluène en présence de p-chloranil, ces composés sont facilement déhydrogénés pour donner naissance aux composés aromatiques 4a-d. D'autre part, l'absence de réaction avec un diénophile puissant tel que la N-phényl maléinimide nous a permis d'exclure une structure correspondant au dihydro-2,3 phénanthrène A, son homologue instable, le dihydro-2,3 naphthalène ayant été mis en évidence de cette façon par Avram et Dinulescu (13)



Ces différentes réactions nous ont conduit à proposer pour les composés 3a-d la structure dihydro-1,4. Cette structure est en accord avec l'analyse, le spectre de masse, le spectre U.V. (maximum à 228 nm) et le spectre I.R. dont les bandes les plus caractéristiques se situent à 3040 cm^{-1} ($\nu = \text{CH}$), 1640 cm^{-1} ($\nu \text{ C} = \text{C}$), 1420 cm^{-1} ($\nu_{\text{CH} = \text{CH}}$ déformation dans le plan), 1700 cm^{-1} ($\nu \text{CH} = \text{CH}$ déformation hors du plan).

L'examen du spectre de RMN fait apparaître la présence de deux protons vinyliques à 5,9 ppm et d'un massif de protons allyliques à 3,4 ppm dont la complexité s'explique par les couplages transannulaires des protons en position 1 et 4 (14) et par les couplages surimposés de ces protons avec les protons oléfiniques voisins. La comparaison du spectre de RMN de 3a avec celui du dihydro-1,2 naphthalène décrit dans la littérature (15) permet d'éliminer les structures correspondant aux formes B et B'



c - Détermination des rendements quantiques

Lorsque les photolyses des composés 1a-d sont effectuées à 313 nm, une analyse qualitative du brut de réaction montre que les mêmes produits 2-6 a-d sont également formés mais avec des rendements très légèrement inférieurs à ceux du tableau I, notamment en ce qui concerne les composés 3a-d : 67, 70, 55 et 47 % respectivement.

Etant donné cette faible variation entre irradiations à 254 nm et 313 nm et pour éviter les problèmes liés à une légère absorption de l'amine primaire à 254 nm, nous avons effectué une détermination du rendement quantique de formation des dérivés dihydro-1,4 phénanthrènes à la plus haute longueur d'onde. Ces rendements quantiques ($\phi_{3a} = 0,085$; $\phi_{3b} = 0,090$; $\phi_{3c} = 0,079$) sont supérieurs au rendement quantique de formation de phénanthrène à partir de trans stilbène, cité dans la littérature (16).

d - Etude du mécanisme de réaction

Le mécanisme de formation de ces dérivés n'a pu être déterminé de façon formelle, mais les données de la littérature et quelques expériences ultérieures ont permis d'éliminer un certain nombre d'hypothèses.

Tout d'abord il est exclu que les composés 3a-d soient issus d'une photoréduction par la propylamine des phénanthrènes respectifs 4a-d. La photolyse du phénanthrène, dans les conditions décrites plus haut pour le trans stilbène, ne donne naissance qu'à une très faible quantité (rendement < 5 %) de dihydro-9, 10 ; ce produit est également obtenu lorsque la photoréaction est effectuée en présence d'amines tertiaires (17), aucune trace de dihydro-1,4 n'ayant été décelée dans les deux cas. Ces différents résultats sont tout à fait en accord avec les prévisions théoriques (18).

La formation préliminaire de dihydro-9, 10 phénanthrène et sa photoisomérisation ultérieure en dihydro-1,4 ne constituent pas non plus une hypothèse de mécanisme valable : l'irradiation de 6a-d dans la propylamine ou différents solvants laisse ces produits inchangés.

Il semble également improbable que la première étape de la photoréaction résulte de l'interaction entre l'amine primaire et un noyau phényl du transstilbène ; selon Bryce - Smith et Gilbert (19) les amines aliphatiques primaires se photoadditionnent en effet sur les positions 1-2, 1-3 et 1-4 du noyau benzénique. La photocyclisation ultérieure du ou des produits d'addition préalablement formés ne conduiraient pas aux dérivés dihydro-1,4.

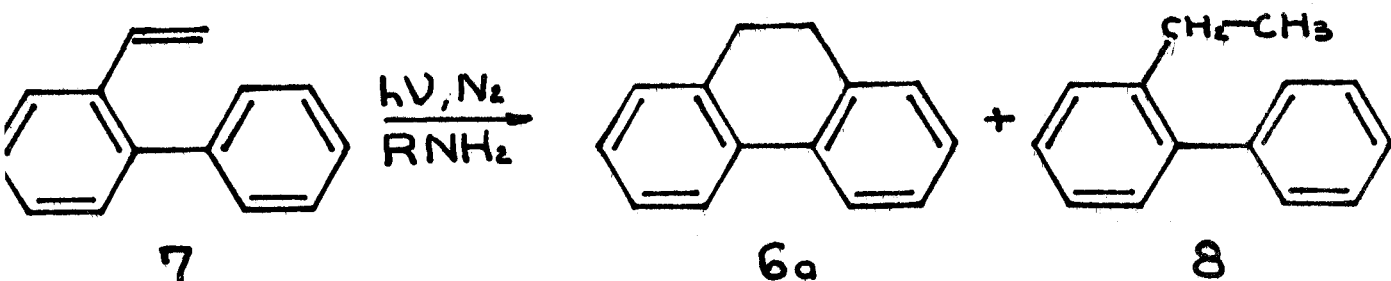
De plus il ne semble pas que la photocyclisation réductrice des stilbènes la-d soit en corrélation avec la basicité de l'amine comme le cas a été relevé pour certains composés photocyclisés par Lapouyade et son groupe (20) ; en effet la photolyse du t-stilbène dans une diamine primaire telle que le diamino-1,3 propane, dont la basicité est plus importante que celle de la propylamine (21), n'affecte pas considérablement les rendements des divers produits de la réaction.

Enfin le mécanisme de formation des composés 3a-d n'est vraisemblablement pas un mécanisme radicalaire des essais de photolyse dans une sonde RMN modifiée (22), n'ont pas mis en évidence d'effet de polarisation nucléaire induite chimiquement (PNIC ou CIDNP).

La présence de dihydro-9,10 phénanthrènes dans les produits de la photolyse nous a permis d'établir qu'au cours de la photocyclisation dans l'amine primaire, des espèces reductrices étaient présentes dans le milieu. L'irradiation en effet d'un mélange stilbène-phénanthrène dans la propylamine augmente considérablement la proportion de ces dérivés dihydro en position-9, 10 alors qu'on l'a vu précédemment la photolyse du phénanthrène seul dans les mêmes conditions laisse ce composé pratiquement inchangé. C'est l'action de ces espèces réductrices sur l'intermédiaire "classique" dans la photocyclisation du stilbène (dihydro-4a, 4b phénanthrène) (9) ou tout autre intermédiaire qui pourrait donner naissance aux différents composés 3a-d. De telles espèces sont présentes dans les réductions de Birch qui peuvent être effectuées, selon Benkeser (23), dans certaines amines primaires de faible poids moléculaire : méthyl, éthyl et propylamine.

II - VINYL-2 BIPHENYL

Le type de photocyclisation décrit ci-dessus semble être limité aux dérivés hexatriéniques du type diaryl-1,2 éthylènes. En effet la photolyse dans la propylamine d'un système hexatriénique analogue, le vinyl-2 biphényl, ne donne pas naissance à des produits de cyclisation "inattendus", le produit principal de la réaction étant 6a.

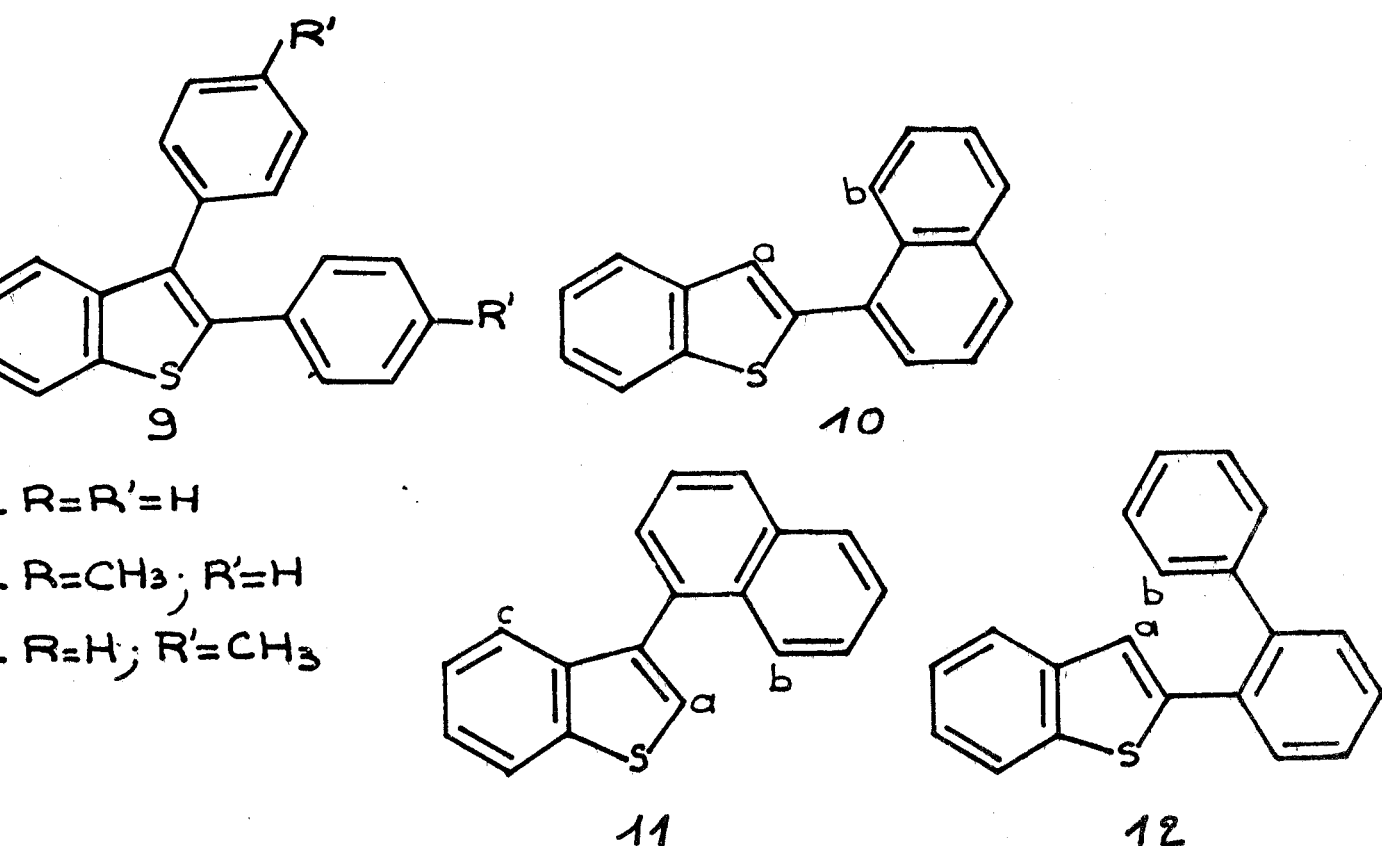


L'éthyl-2 biphényl provient vraisemblablement, comme le diphényl-1,2 éthane obtenu à partir du stilbène, d'une photoréduction par l'amine de la double liaison oléfinique.

Aucune trace de composé 3a n'a pu être détectée dans le brut de réaction de la photolyse.

B - PHOTOREACTIVITE DE SYSTEMES HEXATRIENIQUES HETEROCYCLIQUES

Suite aux travaux effectués par Lapouyade et son groupe sur l'influence d'amines et de diamines primaires sur la photocyclisation de divers aryl-1 naphtyl-1 éthylènes (20) et afin d'établir une possible généralisation des réactions décrites dans la première partie de ce manuscrit, nous nous sommes proposés d'étudier la photoréactivité d'autres systèmes hexatriéniques hétérocycliques dérivant du benzo (b) thiophène ; les composés 9-12.



Si l'on admet (24-26) qu'il existe une relation entre ΣF^* , somme des indices de valence libre dans le premier état excité des deux carbones qui se lient au cours d'une photocyclisation et la facilité avec laquelle celle-ci s'effectue, les composés 10-12 devraient normalement être le siège d'une telle réaction. En effet la somme des indices de valence libre calculée par C. Parkányi pour les positions a et b de 10-12 (et b et c pour 12) selon la théorie de Hückel des orbitales moléculaires

(tableau I) est très largement supérieure à la valeur limite 1 (27).

| | a | b(ou c) | ΣF^* |
|----|--------|----------------------|------------------|
| 10 | 0,5418 | 1,0166 | 1,5584 |
| 11 | 0,6790 | b 0,6240 c 0,4763 | 1,3030 1,1003 |
| 12 | 0,6643 | 0,4762 | 1,1411 |

TABLEAU I

Les résultats que nous avons obtenus permettent notamment d'apprécier les limites d'un tel raisonnement.

I - PHOTOLYSE DU DIPHENYL-2,3 BENZO (b) THIOPHENE

Le diphenyl-2,3 benzo (b) thiophène 9a et ses dérivés méthylés 9 b-c en solution 10^{-4} M, ont été irradiés à 254 nm en milieu neutre et aminé.

a - Dans un solvant neutre

Irradié dans l'éther éthylique ou le n hexane en conditions oxydantes (I_2), le diphenyl-2,3 benzo (b) thiophène 9a est le siège d'une photocyclisation classique et donne naissance au phénanthro [(9,10)d] benzo (b) thiophène 13a de façon presque quantitative (85 %) (schéma 1).

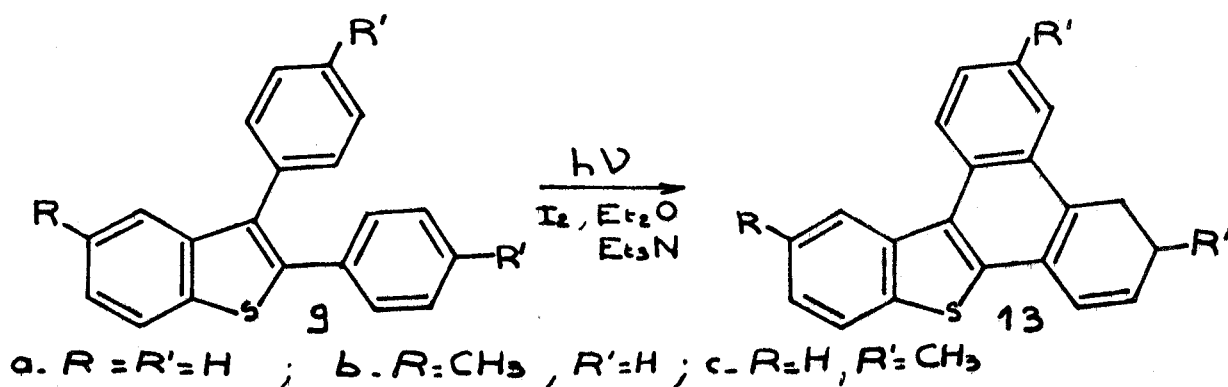


Schéma 1

Cette réaction est générale et peut être étendue aux dérivés méthylés 9b-c.

b - Dans la triéthylamine

La photolyse des composés 9a-c effectuée dans une amine tertiaire, la triéthylamine, conduit également à la formation des dérivés cyclisés aromatiques 13a-c, mais avec des rendements moindres (de l'ordre de 40 %).

Les exemples de telles cyclisations sont rares et nous pouvons déjà observer une différence importante de comportement entre 9a-c et le stilbène dont la photolyse en présence d'une amine tertiaire ne donne lieu, dans des solvants polaires aprotiques, qu'à la formation de produits d'addition (28) aucun produit n'étant obtenu lors de l'irradiation du stilbène dans la triéthylamine pure (29).

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'état singulet fluorescent du stilbène "responsable" de la photocyclisation est inhibé par les amines aliphatiques II^{res} et III^{res} alors qu'aucune inhibition de ce type n'a pu être observée pour 9a-c dont la fluorescence à 298 K dans différents solvants (n hexane, acétonitrile) n'est pas altérée par la présence d'amines I^{res}, II^{res} et III^{res}.

c - Dans la propylamine

La photolyse de 9a-c dans une amine primaire légère, la propylamine se traduit principalement par la formation du composé 14 (75 %), le composé totalement aromatique 13 n'étant présent qu'en faible quantité (20 %) (schéma 2).

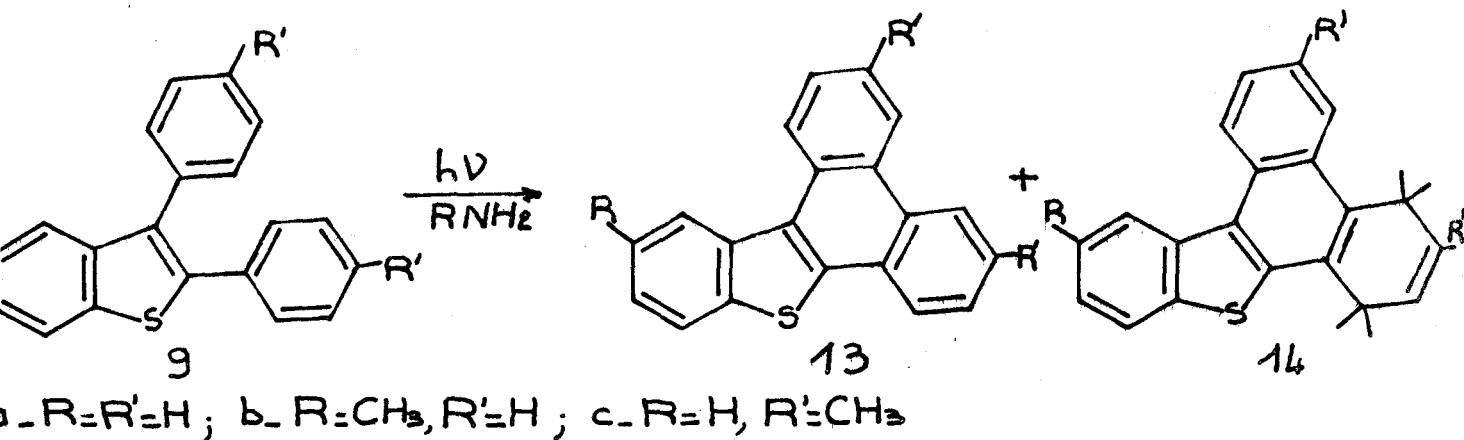
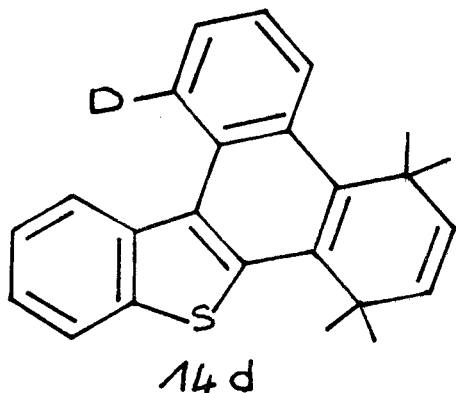
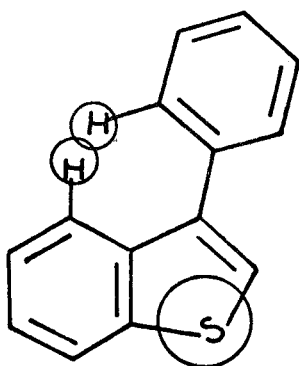


Schéma 2

Le spectre de RMN du composé obtenu après photolyse de 9d dans la propylamine indiquant la présence deux protons vinyliques pour quatre méthyléniques et sept aromatiques, c'est la structure 14d (et non 14'd) qui a été retenue.



La géométrie de la molécule initiale due principalement à la taille de l'hétéroatome et la présence de l'hydrogène en péri peuvent expliquer la formation préférentielle de 14. La comparaison des spectres UV des phényl-2, phényl-3 et α naphthyl-3 benzo (b) thiophène entreprise par Midleton (30) et Ciporin (31) a déjà mis en évidence un tel phénomène qui se traduit par une baisse de planarité du système aromatique pour les produits substitués en 3.



II - PHOTOLYSE DE L' α NAPHTYL-2 BENZO (b) THIOPHENE 10

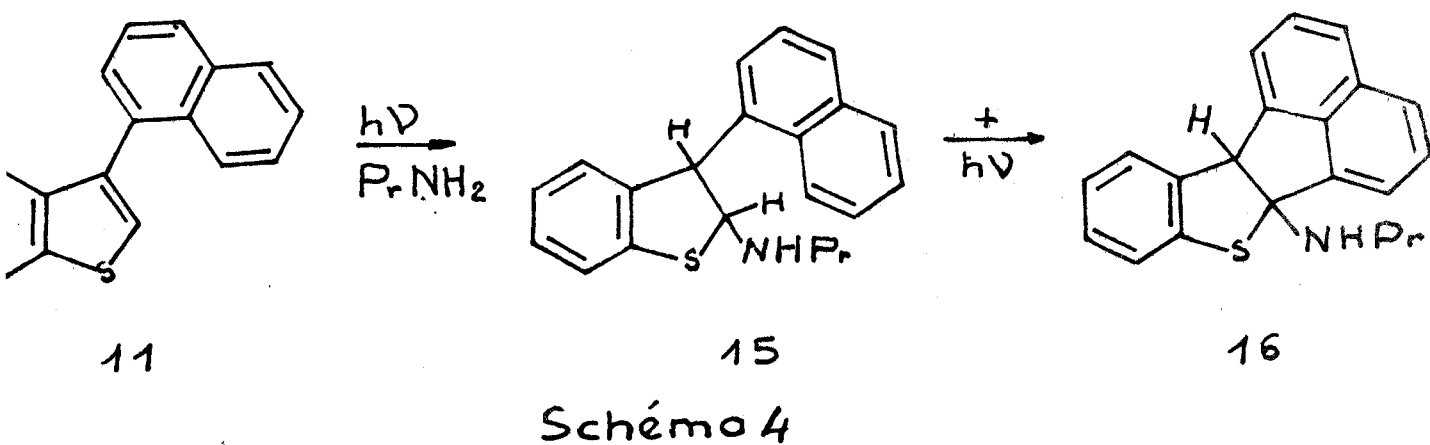
Quelles que soient les conditions de la photolyse (solvant neutre ou aminé, amine I^{re}, II^{re} ou III^{re}, solution dégazée ou conditions aérobiques), l' α naphthyl-2 benzo (b) thiophène 10 est photostable.

En effet aucun produit de photocyclisation, photoaddition ou photodimérisation n'est obtenu après photolyse de ce composé. L'absence d' α naphthyl-3 après photolyse exclut également l'hypothèse d'une photoisomérisation.

III - PHOTOLYSE DE L' α NAPHATYL-3 BENZO (b) THIOPHENE 11

L' α naphthyl-3 benzo (b) thiophène ne se photocyclise pas quelles que soient les conditions de la photolyse et la formation d'autres photoproduits n'est pas observée lorsqu'il est irradié dans un solvant neutre ou dans la triéthylamine.

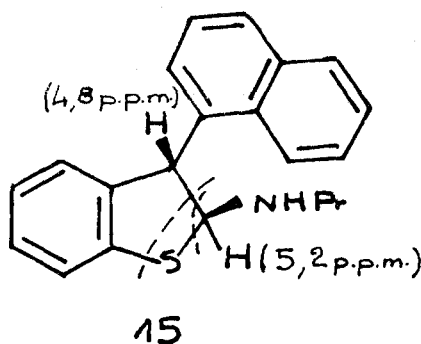
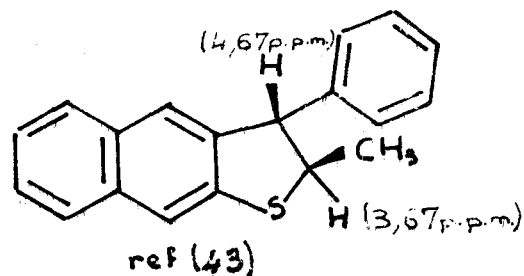
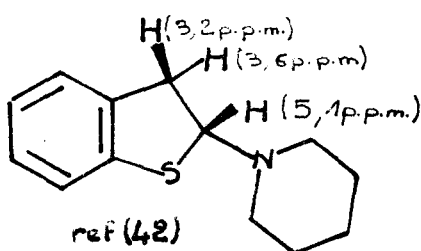
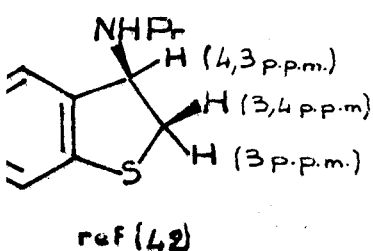
Par contre, la photolyse de 11 dans une amine primaire telle que la propylamine se traduit par la formation de deux principaux composés 15 et 16 avec des rendements respectifs de l'ordre de 55 et 25 % (schéma 4)



Le produit 15 résulte d'une photoaddition du groupement amino sur le dérivé aromatique. De telles photoadditions d'amines primaires ont déjà été rapportées dans la littérature, par Bryce Smith et Gilbert notamment au cours de la photolyse du benzène dans la ter-butylamine (19).

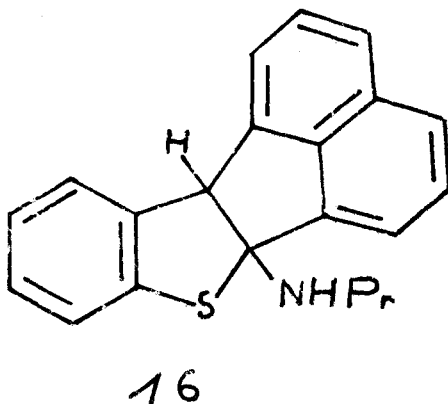
C'est la photolyse ultérieure du produit d'addition 15 qui donne naissance au produit cyclisé 16. En effet son irradiation dans des solvants de faible constante diélectrique (benzène, éther) qui facilitent généralement les réactions de photoaddition (19) nous a permis d'isoler et de caractériser le composé 16.

La structure du produit d'addition 15 a été déterminée par analyse de son spectre de RMN et sa comparaison avec celui de composés décrits dans la littérature :



La fixation en 2 du groupement aminé a pu être également établie par l'examen du spectre de masse de 15 dont les coupures les plus significatives sont indiquées sur la figure précédente.

Le peu de fragmentation observé dans le spectre de masse de 16 est caractéristique des systèmes condensés. D'autre part la comparaison du spectre de RMN de ce composé avec celui de 15 met en évidence la perte d'un des protons méthyléniques situé sur le carbone en α de l'hétéroatome. Ces différents éléments permettent d'en établir sans ambiguïté la structure.



Mécanisme

Les photoadditions d'amines III^{res}, II^{res} et surtout I^{res} sur des composés aromatiques (benzène, naphtalène) ont été étudiées très en détail par Bryce Smith et son groupe (19, 32). Pour expliquer l'ensemble de leurs résultats les auteurs proposent un mécanisme général qui fait intervenir, dans une première étape, la formation d'un complexe amine-aromatique possédant un certain caractère polaire, pouvant être celui d'un "complexe de rencontre", d'un exciplexe ou d'une "paire d'ions intimes". Si un tel complexe a été mis en évidence récemment avec des amines tertiaires(33), son existence est plutôt suggérée par le fait que la fluorescence du benzène est inhibée par les amines de toutes classes.

Le cas de la photoaddition de la propylamine sur l'anaphyl-3 benzo (b) thiophène 11 diffère très sensiblement des résultats de Bryce-Smith.

Contrairement au benzène la fluorescence de 11 n'est que très peu ou pas du tout inhibée par les amines primaires (voir chapitre suivant). La photoaddition, via exciplexe, est d'autre part plutôt favorisée par des solvants de faible constante diélectrique (hexane, Benzène) alors que le photoproduit 15 est obtenu dans l'amine primaire pure (de constante diélectrique 3 fois supérieure).

Surtout, si l'on suppose un mécanisme par transfert de charge (schéma 5),

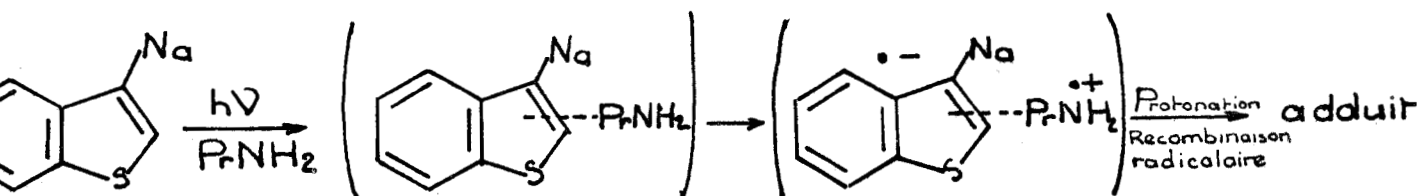
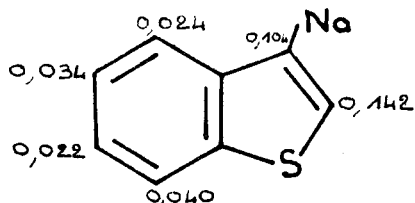


Schéma 5

la protonation du radical anion devrait intervenir là où la densité de charge (ou densité électronique) est maximale. Le calcul des densités de charge effectué selon la méthode de Hückel des orbitales moléculaires (HMO) pour le composé 11



fait apparaître que la densité électronique est maximale en position 2. Le photoadduit obtenu après protonation et recombinaison radicalaire serait donc l'adduit en position 3 qui n'est pas obtenu expérimentalement.

Enfin les amines primaires possèdent des potentiels d'ionisation très élevés qui rendent difficile la formation de complexes par transfert de charge.

La photocyclisation de 15 en 16 constitue à notre connaissance un exemple rare dans la littérature de cyclisation d'un produit saturé.

La formation de 16 peut s'expliquer en envisageant dans une première étape un transfert d'électron intramoléculaire entre l'amine secondaire de 15 et le noyau naphthalénique (schéma 6)

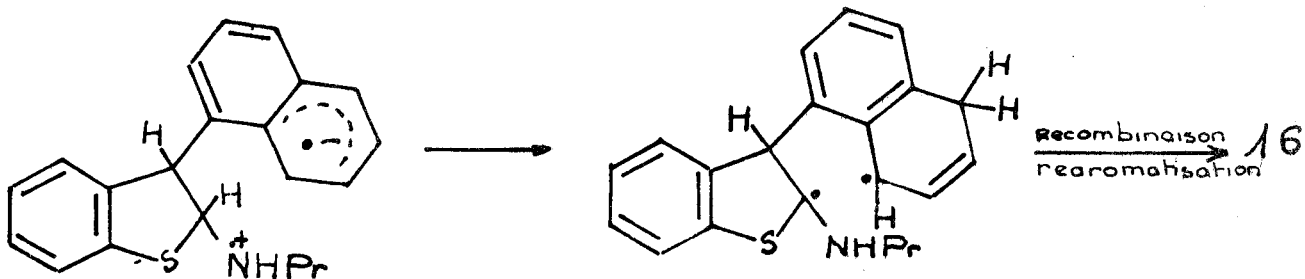


Schéma 6

Un tel transfert a déjà été postulé et mis en évidence par Chandross et Thomas (34) qui ont étudié les interactions intramoléculaires amines-aromatiques de différents dialkylamino éthyl-naphtalènes. Ce transfert serait suivi d'une protonation rapide du radical anion par l'hydrogène particulièrement labile du carbone en α des deux hétéroatomes, la cyclisation du diradical formé et la réaromatisation conduisant au produit 16.

Par opposition aux dialkylamino éthyl naphthalène qui ne se cyclisent pas, la fluorescence du produit d'addition n'est pas accompagnée d'une fluorescence d'exciplexe.

D'autres études sont actuellement en cours au laboratoire pour déterminer si ce nouveau type de photocyclisation est généralisable à d'autres systèmes.

IV - PHOTOLYSE DE L'ORTHO BIPHENYL-2 BENZO (b) THIOPHENE 12

Le comportement photochimique de l'orthobiphényl-2 benzo (b) thiophène 12 s'apparente en partie à celui de l' α naphtyl-2 correspondant car sa photolyse en milieu aminé (amine III^{re} ou I^{re}) ne donne lieu à aucune réaction.

Cependant lorsque la photolyse est effectuée en milieu neutre (nhexane, benzène), les quatre photodimères de 12 sont obtenus de façon presque quantitative à côté d'une faible quantité du composé aromatique 13a (schéma 7).

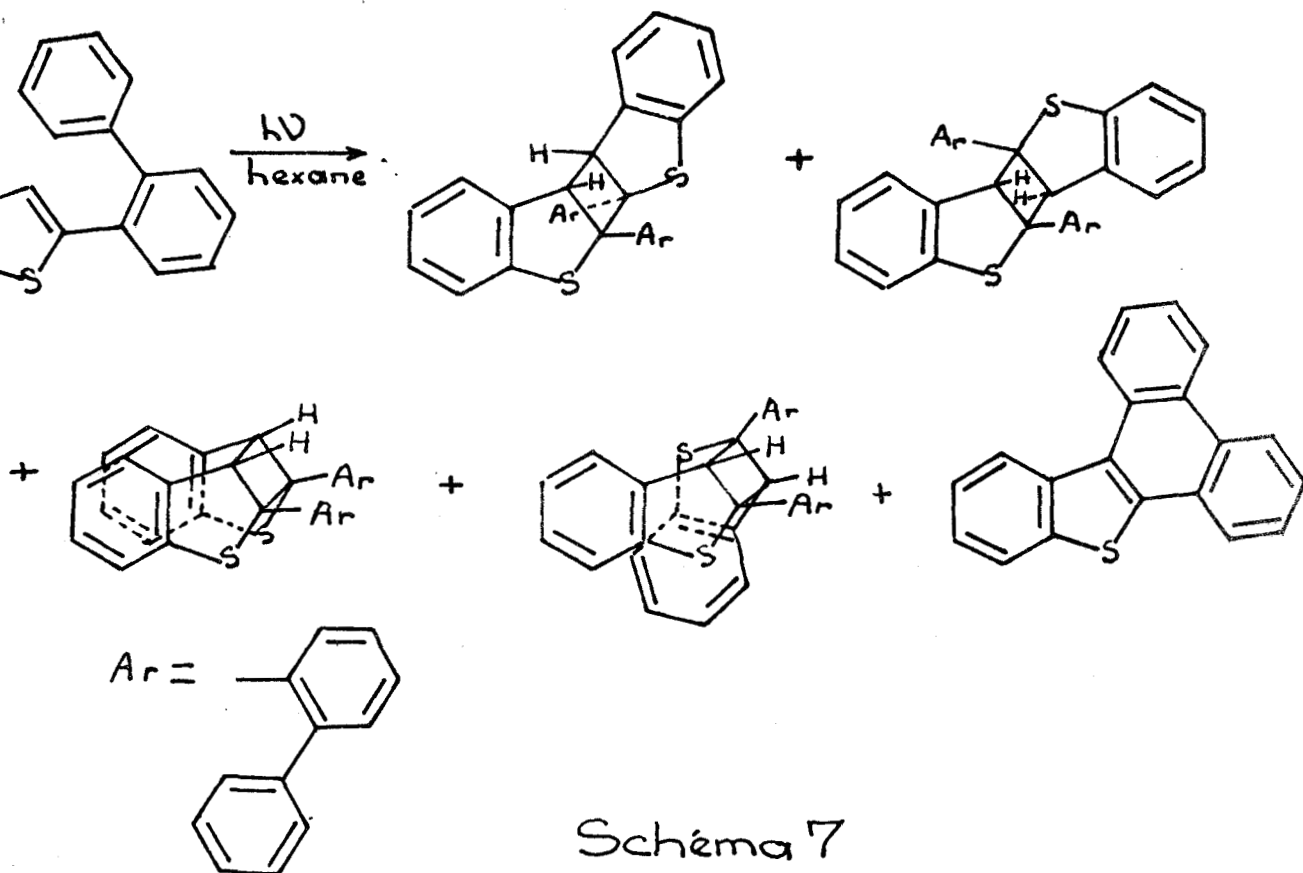


Schéma 7

Cette photodimérisation est inattendue car si une telle réaction a déjà été observée en phase gaz pour le benzo (b) thiophène (35) et en solution pour certains dioxydes (36), ni l' α naphthyl-2 ni le phényl-2 ne provoquent une telle réaction.

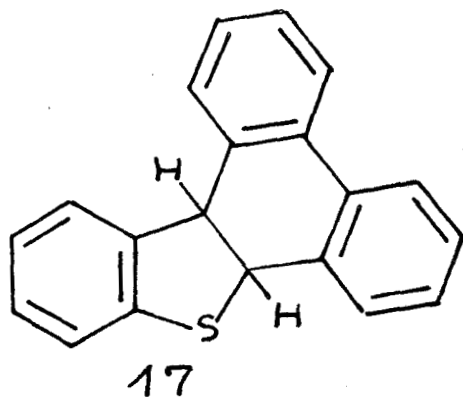
Une étude spectroscopique du composé 12 à 77K dans le méthyl cyclohexane a permis de mettre en évidence, en plus de l'émission de la fluorescence, l'existence d'une espèce émettant à une longueur d'onde légèrement supérieure.

La nature de cette émission ne peut être la phosphorescence de l'ortho biphényl-2 benzo (b) thiophène car en modulant l'excitation par la technique classique du phosphoroscope, on ne détecte plus d'émission. La durée de vie de l'espèce émissive est donc inférieure à 50 msec (limite inférieure du montage mécanique).

Cette émission pourrait être due à la fluorescence de l'excimère de 12. Il faut toutefois remarquer que le spectre n'a été obtenu qu'en milieu rigide (diffusion presque nulle) ce qui ne permet pas d'exclure l'hypothèse de la formation d'agregat moléculaire. A signaler également qu'en matrice alcoolique, à 77K, aucune nouvelle émission n'est détectée.

L'absence de photocyclisation notable (15 %) est plus surprenante car s'il est admis qu'à l'état fondamental les deux noyaux du groupement biphényl forment un angle de l'ordre de 20 à 25° (37) une théorie élémentaire (38) confirmée par des résultats expérimentaux (39) permet de prédire un état excité plan. Cette planarité qui se traduit par une plus grande conjugaison du système devrait favoriser la formation d'une nouvelle liaison entre la position ortho du biphényl et un substituant en position (ortho) non saturé, un système aromatique en particulier. C'est le cas notamment de l'orthoterphényl dont la photoconversion en triphénylène est totale (40).

D'autre part la photocyclisation en conditions aérobiques de 12 conduisant au composé totalement aromatique 13 a et non a un composé dihydro tel que 17,



il convient donc de considérer l'ortho biphényl-2 benzo (b) thiophène comme un analogue du stilbène et non de l'ortho vinyl biphényl (41).

C O N C L U S I O N

Les résultats obtenus pour l'ensemble des composés 1_{a-d}, 9-12 permettent d'établir :

1) que la photocyclisation réductrice observée dans une amine primaire pour un système "parent", le stilbène, est une réaction générale qui peut être appliquée à d'autres systèmes du même type, en chimie hétérocyclique notamment.

2) que ce type de cyclisation n'est observable que pour les diaryl-1,2 éthylènes, la photolyse du vinyl-2 biphényl comme de l'ortho biphényl-2 benzo (b) thiophène dans ces amines ne donnant pas lieu à la formation de produits "non classiques".

3) que l' α Naphtyl-2 et α Naphtyl-3 benzo (b) thiophène échappent au principe généralement admis suivant lequel un système aromatique hexatriénique se photocyclise lorsque la somme des indices de valence libre, dans le premier état excité, des atomes de carbone susceptibles de former une nouvelle liaison est supérieure à 1.

L'absence de photocyclisation pour l'orthobiphényl-2 benzo (b) thiophène est plus surprenante. En effet, la comparaison des spectres UV et de fluorescence de ce composé fait apparaître une plus grande planarité du système à l'état excité (spectre de fluorescence très structuré) ce qui devrait, en l'absence d'un substituant en position 3, faciliter ce type de photoréaction. La photodimérisation observée au cours de la photolyse de ce composé n'est pas en compétition avec la photocyclisation car l'orthobiphényl-2 thiophène ne donne lieu à aucune de ces deux photoréactions.

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

- (1) J. SALTIEL
J. Am. Chem. Soc. 90, 6394 (1968)
- (2) D. GEGIOU, K.A. MUSZKAT, E. FISHER
J. Am. Chem. Soc. 90, 3907 (1968)
- (3) J. SALTIEL, E.D. MEGARITY
J. Am. Chem. Soc. 91, 1265 (1969)
- (4) a - G. CIAMICIAN, P. SILBER
Ber. 35, 4128 (1902)
b - H. STOBBE
Ber. 47, 2701 (1914)
c - H.M. ROSENBERG, R. RONDEAU, P. SERVE
J. Org. Chem. 34, 471 (1969)
- (5) J.D. DUNITZ
Acta Cryst. 2,1 (1949)
- (6) H. SCHECHTER, W.J. LINK, G.V.D. TIERS
J. Am. Chem. Soc. 85, 1601 (1963)
- (7) G. MONTAUDO
Gazz. Chim. Ital. 94, 127 (1964)
- (8) H. STEGEMEYER
Chimia (Aarau) 19, 536 (1965)
- (9) E.V. BLACKBURN, C.J. TIMMONS
Quart. Rev. 23, 482 (1969)
- (10) F.R. STERMITZ
"Organic Photochemistry", vol. 1, O.L. CHAPMAN, Ed. Marcel
DEKKER, New-York, N.Y. (1967)
- (11) F.J. BURGESS, D.H. RICHARDS
European Polym. J. 10, 645 (1974)
- (12) P.W. RABIDEAU, R.G. HARVEY
J. Org. Chem. 35, 25 (1970)
- (13) I.G. DINULESCU, M. AVRAM, C.D. NENITZESCU
Chem. Ber. 93, 1795 (1960)
- (14) L.J. DURHAM, J. STUDEBAKER, M.J. PERKINS
Chem. Comm. 456 (1965)
- (15) M.J. COOK, A.R. KATRITZKY, F.C. PENNINGTON, B.M. SEMPLE
J. Chem. Soc. (B) 523 (1969)

- (16) H. STEGEMEYER
Z. Naturforsch 17 B, 153 (1962)
- (17) J.A. BARLTROP
Pure Appl. Chem. 33179 (1973)
- (18) A. STREITWIESER
"Molecular orbital theory for organic chemists" John Wiley
and Sons, Inc., Publishers (1961)
- (19) M. BELLAS, D. BRYCE-SMITH, A. GILBERT, G. KLUNKIN, S. KRES-
TONOSICH, C. MANNING, S. WILSON
J.C.S. Perkin I, 2571 (1977)
- (20) R. LAPOUYADE, R. KOUSSINI, H. BOUAS-LAURENT
J. Am. Chem. Soc. 99, 7374 (1977)
- (21) R. YAMDAGNI, P. KEBARLE
J. Am. Chem. Soc. 95, 3504 (1973)
- (22) S. CAPLAIN, G. VERMEERSCH
Org. Magn. res. 8, 277 (1976)
- (23) R.A. BENKESER, E.M. KAISER, P.W. RYAN
J. Org. Chem. 29, 1313 (1964)
- (24) M. SCHOLZ, M. MUHLSTADT et F. DIETZ
Tetrahedron Letters 665 (1967)
- (25) F. DIETZ et M. SCHOLZ
Tetrahedron 24, 6845 (1968)
- (26) W.H. LAARHOVEN, Th. J.H. CUPPEN et R.J.F. NIVARD,
Rec. Trav. Chim. 87, 687 (1968)
- (27) D.D. MORGAN, S.W. HORGAN et M. ORCHIN,
Tetrahedron Letters 1789 (1972)
- (28) F.D. LEWIS et T.I. HO,
J. Am. Chem. Soc. 99, 7991 (1977)
- (29) M. KAWANISI et K. MATSUNAGA,
J. Chem. Comm. 313 (1972)
- (30) S. MIDDLETON,
Austr. J. Chem. 218 (1959)
- (31) R.D. SCHÜETZ, L. CIPORIN,
J. Am. Chem. Soc. 23, 209 (1958)

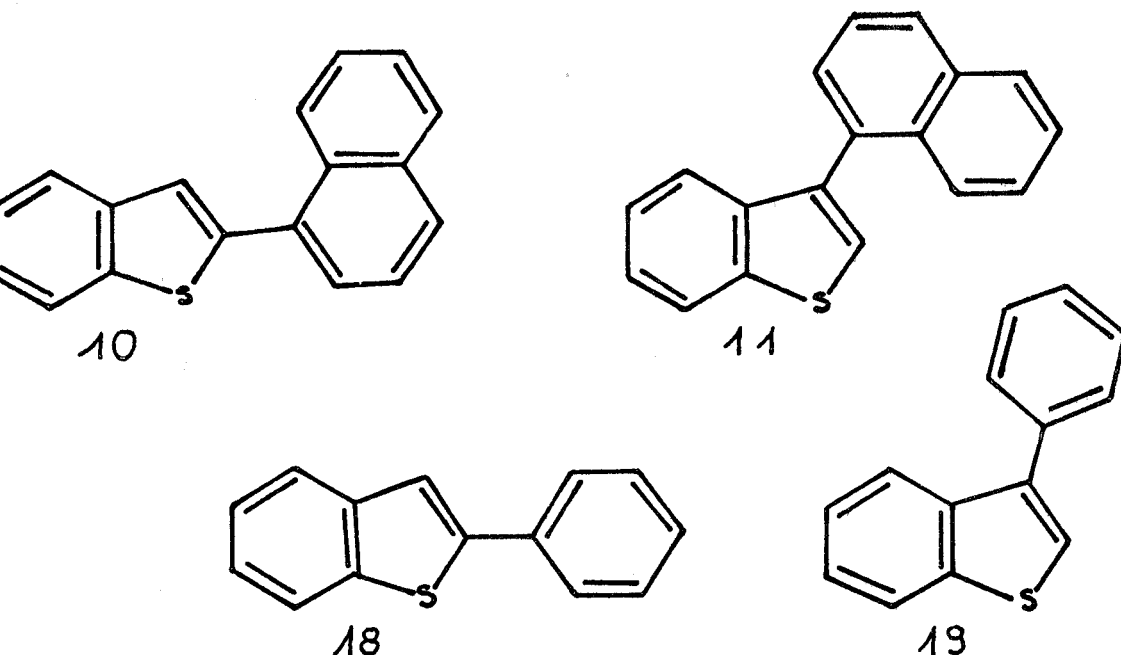
- (32) M. BELLAS, D. BRYCE-SMITH et A. GILBERT
J.C.S. Chem. Comm. 862 (1967)
- (33) H. LEISMANN, J. MATTAY,
Tetrahedron Lett. 44, 4265 (1978)
- (34) E.A. CHANDROSS et H.T. THOMAS,
Chem. Phys. Lett. 9, 393 (1971)
- (35) W.E. HAINES, L. COOK et J.S. BALL
J. Am. Chem. Soc. 78, 5713 (1956)
- (36) W.W. SCHLOMAN, B.F. PLUMIER
J. Am. Chem. Soc. 98, 3254 (1975) et références citées
- (37) H. SUZUKI,
Electronic Absorption Spectra and the Geometry of Organic
Molecules (Academis Press, N.Y. 1967)
- (38) A. IMAMURA et R. HOFFMANN,
J. Am. Chem. Soc. 90, 5379 (1968)
- (39) P.J. WAGNER,
J. Am. Chem. Soc. 89, 2820 (1967)
- (40) N.K. KHARASH, T.G. ALSTON, H.B. LEWIS et N. WOLF
J.C.S. Chem. Comm. 242 (1965)
- (41) D.D. MORGAN, S.W. HORGAN et M. ORCHIN,
J. Org. Chem. 38, 3801 (1973) ;
J.C. LANGENDAM et W.H. LAARHOVEN,
Tetrahedron Letters 231 (1975)
- (42) P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER, C. PARKANYI
Tetrahedron 29, 651 (1972)
- (43) A.G. SCHULTZ, M.B. DE TAR
J. Am. Chem. Soc. 98, 3564 (1976)

CHAPITRE II

The formation of "exciplex" to explain reactions and kinetic data is a great temptation but, particularly when they cannot be independently demonstrated, has little more intellectual justification than invoking malignant spirits

Cheves Walling (1)

PHOTOLUMINESCENCE DE COMPOSES AROMATIQUES HETEROCYCLIQUES
EN PRESENCE D'AMINES ALIPHATIQUES



L'irradiation de 11 dans des amines primaires conduisant, dans un premier temps, à un composé de photoaddition 15, un intermédiaire du type complexe amine-aromatique a été envisagé. Il a paru intéressant :

- D'une part d'étudier l'inhibition de la fluorescence de 11 par des amines aliphatiques des trois classes.
- D'autre part d'étendre cette étude au composé 10, photostable lors des irradiations en milieu aminé.

Les différentes mesures d'inhibition de fluorescence de 10 et 11 ont mis en évidence l'intervention d'encombrements stériques au niveau de la formation du complexe. L'étude de l'inhibition des composés analogues, moins volumineux, 18 et 19 par les mêmes amines aliphatiques, a confirmé qualitativement l'importance de la taille du fluorophore lors du processus d'association.

A - CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES SINGULETS DE 10, 11, 18, 19

Les quatre composés étudiés sont fluorescents entre 320 et 380 nm.

La comparaison de leurs spectres de fluorescence et d'absorption permet de différencier les composés arylés en 2- de ceux arylés en 3- ; en effet les spectres d'émission des premiers sont plus structurés que ceux des seconds et le phénomène inverse peut-être observé dans le cas de l'absorption (figure 1). Ceci laisse à penser qu'il existe des différences de géométries entre l'état fondamental et l'état excité pour les 4 composés (2).

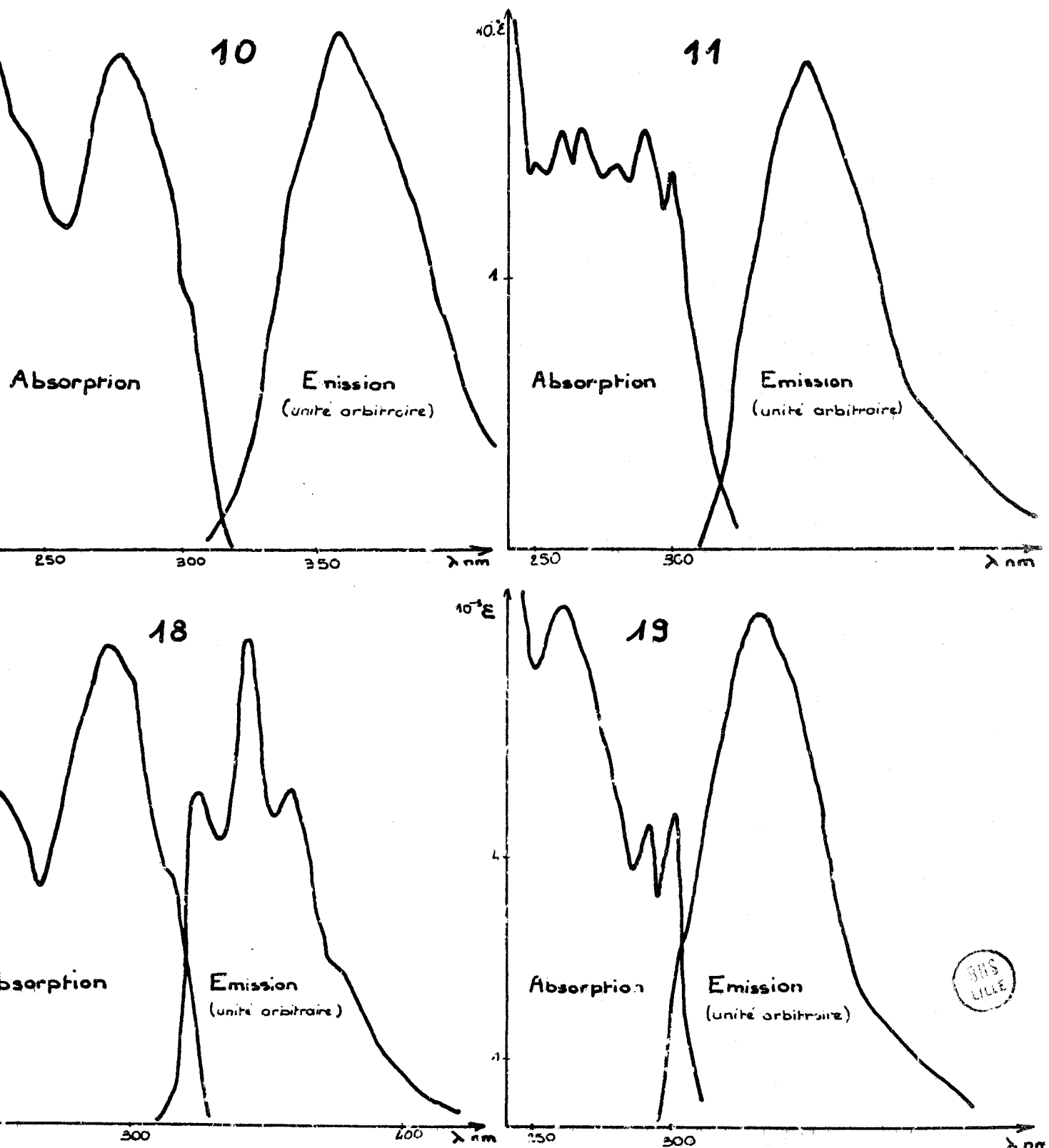


Figure 1

I - DETERMINATION DES RENDEMENTS QUANTIQUES DE FLUORESCENCE

Le fluorimètre employé (FICA 55) pour cette étude étant totalement corrigé en absorption et en émission, les mesures de rendements quantiques de fluorescence ϕ_F nous ont donc été facilités.

La comparaison avec un composé de référence, l'anthracène, dont le ϕ_F dans l'éthanol à 298 K est de 0,30 (3) et la relation (I) établie par Parker et Rees (4) nous a permis d'accéder aux rendements quantiques de fluorescence des composés 10, 11, 18, 19 :

$$(I) \quad \phi_{FE} = \phi_{FS} \times \frac{A_E}{A_S} \times \frac{D.O.S}{D.O.E} \times \left(\frac{n_E}{n_S} \right)^2$$

avec :

A_E et A_S : aires des spectres de fluorescence de l'échantillon et du standard excités à la même longueur d'onde.

(maximum d'excitation de fluorescence du composé étudié).

$D.O.E$ et $D.O.S$: Densités optiques de l'échantillon et du standard mesurées à la longueur d'onde d'excitation.

n_E et n_S : indice de réfraction du solvant employé pour l'échantillon (n hexane) et le standard (éthanol)

Les solutions utilisées pour l'étude de fluorescence ont été soigneusement dégazées à 10^{-4} Torr.

Les rendements quantiques, ainsi déterminés sont rassemblés dans le tableau I

| Composés | 10 | 11 | 18 | 19 |
|----------|------|------|------|------|
| ϕ_f | 0,33 | 0,19 | 0,12 | 0,07 |

TABLEAU I

II - ESTIMATION DES DUREES DE VIE RADIATIVE DU SINGULET ($^1\tau$) DES COMPOSES 10, 11, 18, 19

Les durées de vie radiatives du singulet ($^1\tau$) de 10 et 11 ont été déterminées par D. Lerner (5) à 298 K dans différents soi-

vants, à l'aide de la technique du photoelectron unique.

Les durées de vie ${}^1\tau$ des quatre composés ont été estimées par application de l'équation de Stern-Volmer à l'inhibition de la fluorescence par l'oxygène :

$$\frac{\phi_0}{\phi_{O_2}} = 1 + k_{O_2} {}^1\tau [O_2]$$

ϕ_0 et ϕ_{O_2} étant les rendements quantiques de fluorescence en l'absence et en présence d'oxygène respectivement, k_{O_2} étant assimilée à la constante de diffusion contrôlée de l'oxygène obtenue à partir de la relation :

$$k \text{ diff} = \frac{8RT}{3000 \eta}$$

avec : $R = 8,315 \cdot 10^7 \text{ erg.K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$

$T : 298 \text{ K}$

η (viscosité) = $0,294 \cdot 10^{-2}$ poise pour le n hexane à 298 K

$k \text{ diff} = 2,24 \cdot 10^{10} \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

et $[O_2]$ étant la concentration en oxygène à 298 K : $3,09 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$ pour le nhexane (6).

Les valeurs de ${}^1\tau$ de 10 et 11 déterminées par les deux méthodes précédemment citées indiquent que la seconde technique est fiable.

Les valeurs de ${}^1\tau$ obtenues dans le nhexane à 298 K sont rapportées dans le tableau II et sont peu différentes dans l'éther éthylique et l'acétonitrile.

| Composés | 10 | 11 | 18 | 19 |
|-----------------|-----|----|----|-----|
| ${}^1\tau$ nsec | 1,5 | 2 | 1 | 2,6 |

TABLEAU II

III - INFLUENCE DE LA POLARITE DU SOLVANT SUR L'ENERGIE DU SINGULET DE 11

La variation de la polarité du solvant n'altère que faiblement la longueur d'onde d'émission de la fluorescence des composés 10, 18, 19 ; seul le spectre de l'anaphtyl-3 benzo (b) thiophène 11 subit un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde lors de l'accroissement de la polarité du milieu.

Un phénomène identique a déjà été rapporté pour le 9-9' bianthryle (7) et cette étude a mis en évidence une relation linéaire entre $(\nu_a - \nu_f)$ et le paramètre empirique de polarité de solvant : $E_{T(30)}$ (8), ν_a et ν_f étant respectivement les fréquences d'absorption et de fluorescence du composé étudié.

Une étude analogue entreprise pour l'anaphtyl-3 benzo (b) thiophène (figure 2) conduit à des résultats équivalents à ceux du bianthryle, c'est à dire la linéarité de la courbe : $\nu_a - \nu_f = f(E_{T(30)})$ et un caractère différent de l'état excité S_1^* dans un solvant protique ou aprotique (figure 2).

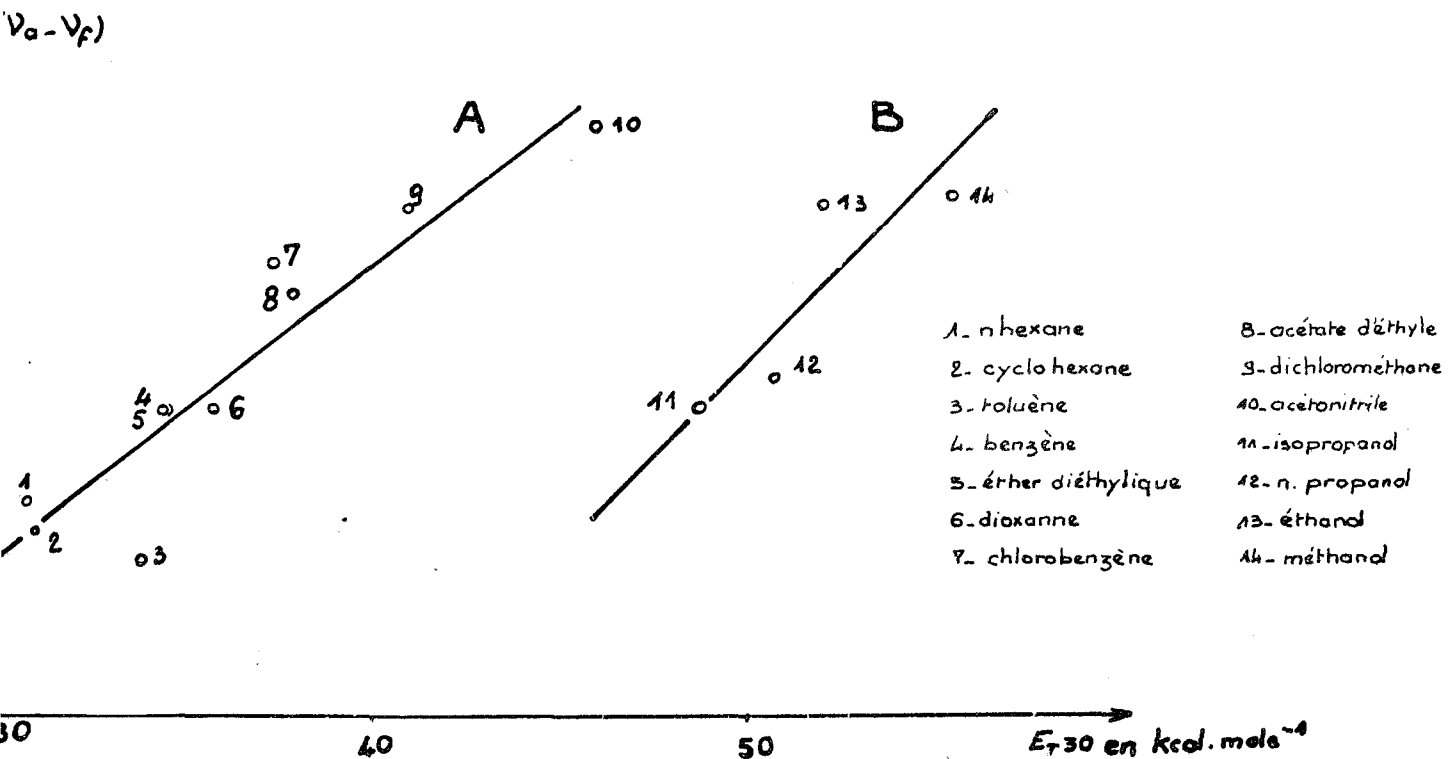


Figure 2

En accord avec les conclusions de Kosower (7) nous pouvons interpréter la variation du λ_{max} de fluorescence de 11 avec la polarité du solvant comme une conséquence du caractère de transfert de charge très prononcé dans l'état excité S_1^* . La présence de deux courbes A et B :

$$\text{Solvants aprotiques : A } (\nu_a - \nu_f)_{\text{cm}^{-1}} = 7,69 E_{\text{T}(30)} \text{ kcal.mole}^{-1} + 310_{\text{cm}^{-1}}$$

$$r^2 = 0,88$$

$$\text{Solvants pratiques : B } (\nu_a - \nu_f)_{\text{cm}^{-1}} = 9,98 E_{\text{T}(30)} \text{ kcal.mole}^{-1} + 96_{\text{cm}^{-1}}$$

$$r^2 = 0,73$$

avec r^2 coefficient de corrélation aux droites calculées par la méthode des moindres carrés, nous amène à considérer une géométrie différente du composé dans l'état S_1^* , selon que le milieu est protique ou aprotique.

B - INHIBITION DE LA FLUORESCENCE PAR LES AMINES ALIPHATIQUES

Une étude détaillée de l'inhibition de la fluorescence par des amines aliphatiques I^{res}, II^{res} et III^{res} a été effectuée pour les 4 dérivés 10, 11, 18, 19 dans différents solvants.

Le rapport des intensités de fluorescence en l'absence et en présence d'amine $\frac{I_0}{I_q}$, variant linéairement avec la concentration en inhibiteur [Q], comme il a été rapporté de nombreuses fois, nous avons donc appliqué aux mesures obtenues le traitement classique de Stern-Volmer :

$$\phi_0/\phi_q = I_0/I_q = 1 + k_q^1 \tau [Q] = 1 + K_{\text{SV}} [Q]$$

ϕ_0 = Rendement quantique de fluorescence en l'absence d'inhibiteur

ϕ_q = Rendement quantique de fluorescence en présence d'inhibiteur

k_q = Constante d'inhibition bimoléculaire

$^1 \tau$ = Durée de vie radiative du singulet

K_{SV} = Pente de la droite de Stern-Volmer

Les résultats de cette étude spectroscopique peuvent être analysés comme suit :

I - INFLUENCE DU SOLVANT SUR LA CONSTANTE D'INHIBITION K_{sv}

Les constantes K_{sv} ont été calculées dans différents solvants à 298 K en présence de différentes amines. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau III.

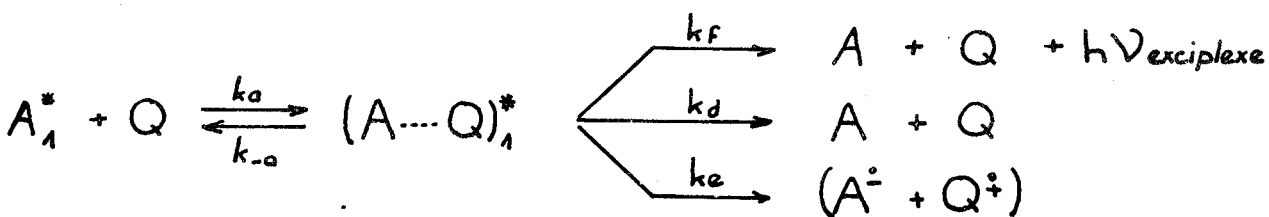
| Composés | | 10 | | | 11 | | | 18 | | | 19 | | |
|----------|-------------------|----------|-------------------|--------------|----------|-------------------|--------------|----------|-------------------|--------------|----------|-------------------|--------------|
| Amines | I.P. _v | solvant | | | n hexane | Ether diéthylique | Acétonitrile | n hexane | Ether diéthylique | Acétonitrile | n hexane | Ether diéthylique | Acétonitrile |
| | | n hexane | Ether diéthylique | Acétonitrile | | | | | | | | | |
| pyramine | 8,08 | 4,44 | 6,24 | 9,6 | 4,82 | 5,82 | 6,0 | 2,75 | 2,8 | 5,6 | 1,65 | 1,8 | 2,8 |
| pyramine | 8,63 | 1,74 | 2,14 | 3,7 | 3,36 | 2,40 | 2,39 | 2,9 | 2,5 | 3,1 | 1,25 | 1,35 | 1,2 |
| pyramine | 8,54 | 2,5 | 2,76 | 4,28 | 3,94 | 3,20 | 2,92 | 3,25 | 3,15 | 3,35 | 1,65 | 1,5 | 1,55 |
| pyramine | 9,40 | 0,08 | 0,07 | 0,06 | 0,33 | 0,06 | 0,08 | 0,3 | 0,25 | 0,42 | 0,06 | 0,06 | 0,06 |

TABLEAU III, K_{sv} dans différents solvants

Du tableau III, on peut remarquer :

a - l'inhibition de la fluorescence des quatre composés hétérocycliques par une amine tertiaire telle que la triéthylamine augmente avec la polarité du solvant.

Ceci est en accord avec le mécanisme classique d'inhibition de fluorescence par formation d'un exciplexe possédant un certain caractère de transfert de charge (ceci est d'ailleurs confirmé par l'émission caractéristique d'un exciplexe dans le n hexane et l'éther diéthylique).



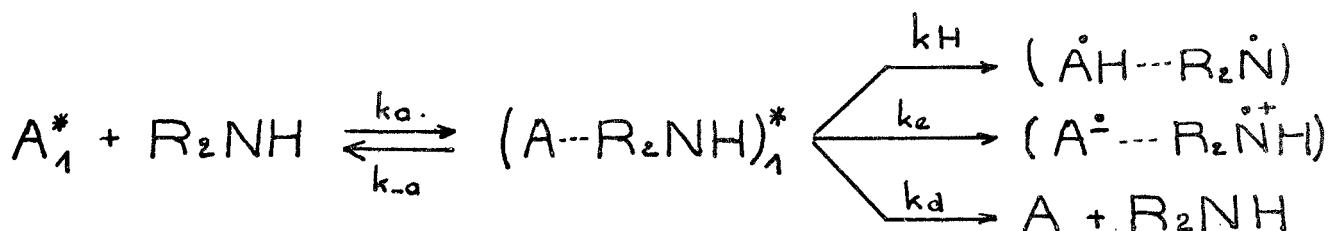
De ce mécanisme on tire :

$$k_q = \frac{k_a (k_f + k_d + k_e)}{k_{-a} + k_f + k_d + k_e}$$

k_e augmente avec la polarité du solvant, donc k_q augmente également ainsi que K_{SV} puisque $^1\tau$ est pratiquement constant dans les trois solvants utilisés.

b - L'inhibition par les amines secondaires et primaires semble plus complexe, K_{SV} augmentant peu dans certains cas, et diminuant même dans d'autres.

Lors de l'inhibition du trans stilbène par des amines aliphatiques, Lewis et Ho (9) notent un comportement similaire et interprètent les faits par la possibilité de protonation de l'aromatique au niveau de l'exciplexe. Ce processus, compétitif avec le transfert d'électron, complique l'évolution de l'inhibition avec la variation de polarité du solvant.



$$k_q = \frac{k_a (k_H + k_e + k_d)}{k_{-a} + k_H + k_e + k_d}$$

k_H étant en général beaucoup plus grand que k_e (10), il est difficile d'évaluer le sens de variation de k_q avec la variation de la polarité du solvant.

Ce processus de désactivation par protonation directe de l'exciplexe pourrait, d'autre part, justifier l'absence d'émission d'une telle espèce avec les amines secondaires comme primaires.

II - INFLUENCE DU POTENTIEL D'IONISATION VERTICAL (I.P.v) DE L'AMINE

Dans l'acetonitrile, solvant polaire, un des processus de désactivation de l'exciplexe est le transfert d'électron condui-

| AMINE | I.P.v | kg l.mole ⁻¹ .s ⁻¹ | Log kg _{kdifff} -kg | kg l.mole ⁻¹ .s ⁻¹ | Log kg _{krst} -kg | kg l.mole ⁻¹ .s ⁻¹ | Log kg _{krst} -kg | kg l.mole ⁻¹ .s ⁻¹ | Log kg _{krst} -kg | kg l.mole ⁻¹ .s ⁻¹ | Log kg _{kdifff} -kg |
|---------------------------------|-------|--|------------------------------|--|----------------------------|--|----------------------------|--|----------------------------|--|------------------------------|
| NN diiso Propylethylamine | 1 | 8,33 | -0,247 | 6,1 | -0,749 | 7,3 | -0,472 | 1,81 | -2,25 | | |
| tri Butylamine | 2 | 6,4 | -0,677 | 3,48 | -1,495 | 5,6 | -0,872 | 1,35 | -2,57 | | |
| tri Propylamine | 3 | 6,35 | -0,689 | 3,25 | -1,578 | 5,9 | -0,798 | 1,36 | -2,56 | | |
| tri Ethylamine | 4 | 6,4 | -0,677 | 3 | -1,674 | 5,6 | -0,872 | 1,08 | -2,81 | | |
| NN di Ethyl methylamine | 5 | 3,73 | -1,109 | 2,05 | -2,112 | 3,4 | -1,52 | 0,58 | -3,46 | | |
| 2,2,6,6 tetra methyl piperidine | 6 | 0,85 | -3,06 | 0,52 | -3,57 | 2,1 | -2,085 | 0,38 | -3,89 | | |
| di sec. Butylamine | 7 | 1,47 | -2,479 | 0,64 | -3,356 | 2,4 | -1,934 | 0,3 | -4,13 | | |
| N iso Propyl cyclohexylamine | 8 | 2,06 | -2,107 | 0,93 | -2,967 | 2,5 | -1,887 | 0,32 | -4,07 | | |
| di iso Propylamine | 9 | 1,09 | -2,799 | 0,56 | -3,494 | 2,3 | -1,982 | 0,29 | -4,17 | | |
| di iso Butylamine | 10 | 2,93 | -1,702 | 1,48 | -2,471 | 3,5 | -1,488 | 0,63 | -3,37 | | |
| di Propylamine | 11 | 2,85 | -1,735 | 1,46 | -2,486 | 3,35 | -1,542 | 0,6 | -3,42 | | |
| di Butylamine | 12 | 3,5 | -1,488 | 1,62 | -2,373 | 3,6 | -1,453 | 0,6 | -3,42 | | |
| di Ethylamine | 13 | 2,17 | -1,901 | 1,19 | -2,706 | 3,1 | -1,635 | 0,46 | -3,69 | | |
| Piperidine | 14 | 2,85 | -1,735 | 1,94 | -2,174 | 3,2 | -1,597 | 0,5 | -3,61 | | |
| Cyclohexylamine | 15 | 0,06 | -5,75 | 0,025 | -6,632 | 0,5 | -3,611 | 0,02 | -6,85 | | |
| tertio Butylamine | 16 | 0,025 | -6,63 | - | - | 0,25 | -4,317 | - | - | | |
| Propylamine | 17 | 0,04 | -6,16 | 0,04 | -6,16 | 0,4 | -3,839 | 0,025 | -6,63 | | |

TABLEAU IV



sant à la formation du couple radical anion-radical cation. Pour différentes amines, plus leur potentiel d'ionisation est faible, plus le transfert d'électron est facile.

Dans l'hypothèse d'une inhibition de fluorescence par formation d'un exciplexe, dans l'acétonitrile il est possible d'obtenir une corrélation entre k_q (constante d'inhibition bimoléculaire) et I.P., potentiel d'ionisation vertical de l'amine, sous la forme de

$$RT \log k_q \sim E_s - I.P. + E.A. + C$$

- E_s énergie du singulet accepteur d'électron
- E.A. affinité électronique de l'accepteur
- I.P. potentiel d'ionisation du donneur d'électron
- C, constante tenant compte de différents facteurs dus aux solvants

Plutôt que de tracer $\log k_q = f(I.P.)$, Evans (11) propose une corrélation plus représentative du mécanisme par transfert de charge :

$$\log \frac{k_q}{k_{diff} - k_q} = f(I.P.)$$

k_{diff} : constante de diffusion contrôlée dans CH_3CN : $1,9 \cdot 10^{10} \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ à 298 K

L'inhibition de la fluorescence de 10, 11 et 18, 19 par 17 amines aliphatiques des trois classes a été étudiée dans CH_3CN à 298 K.

Le tableau IV résume les valeurs de k_q et $\log \frac{k_q}{k_{diff} - k_q}$ pour les quatre hétérocycles.

Les valeurs de I.P. utilisées sont celles du potentiel d'ionisation vertical. Elles sont soit extraites de la littérature (12) : amines 2-5, 9, 11, 13-17, soit obtenues par spectroscopie photoélectrique (Laboratoire de Chimie organique physique, Université de Pau) : amines 1, 6-8, 10, 12.

L'analyse des résultats (Figure 3) montre que :

1 - Pour les quatre composés il est impossible d'avoir une corrélation linéaire pour les 17 amines.

2 - L'allure générale des corrélations semble être une courbe, mais certains points s'écartent fortement, en particulier ceux qui correspondent à des amines fortement encombrées en α de l'azote.

3 - Il semble que dans le cas des dérivés naphtylés 10 et 11 la courbure soit plus prononcée que dans le cas des phénylés 18 et 19.

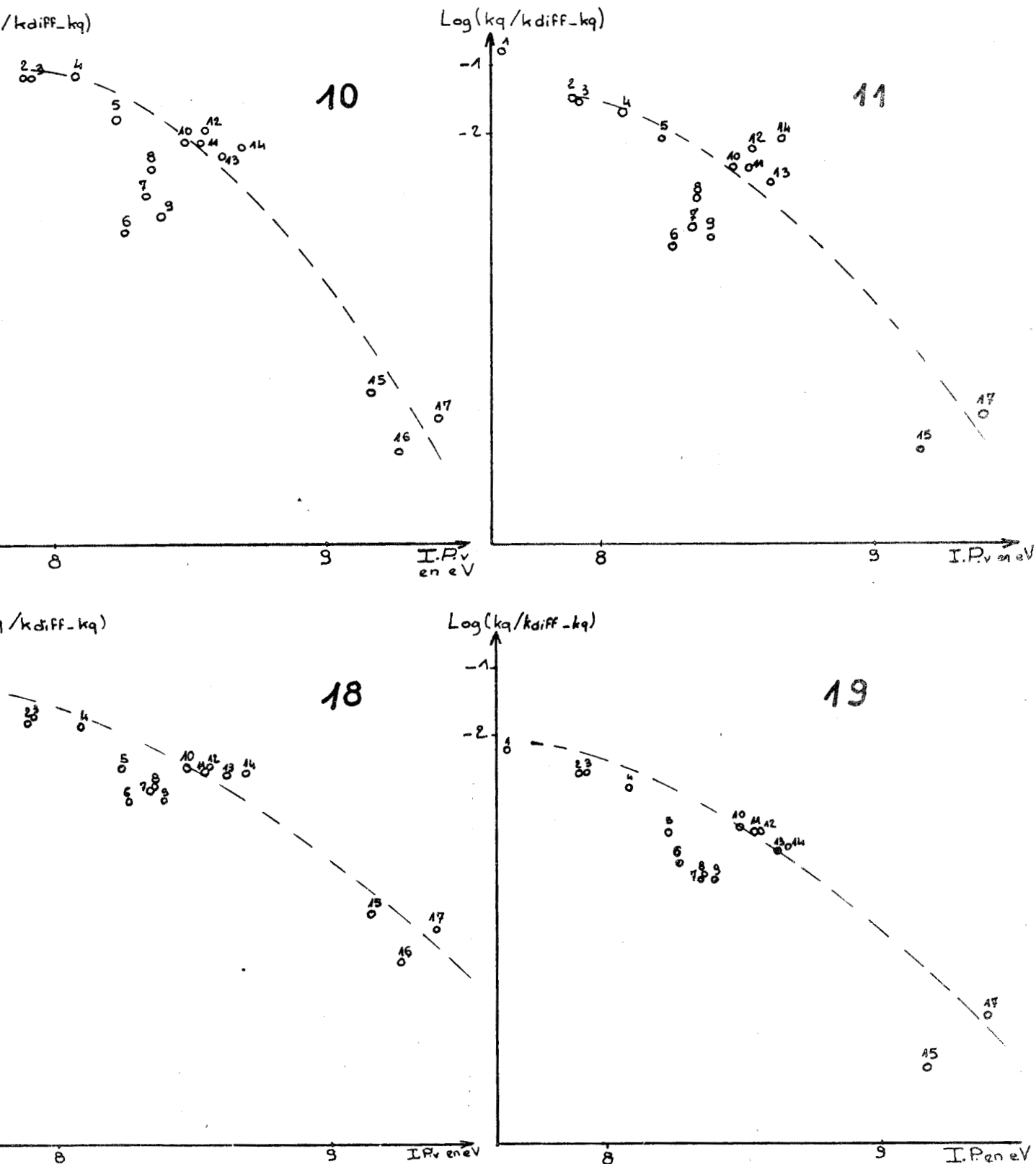


Figure 3 : inhibition de la fluorescence par des amines aliphatiques dans CH_3CN

La déviation à la linéarité peut, intuitivement, être attribuée aux encombrements stériques du fluorophore et de l'amine.

D'une part si, arbitrairement, on limite les valeurs expérimentales à 9 amines présentant un encombrement limité en α de l'azote (amines : 2 à 5 (III^{es}), 11 à 14 (II^{es}) et 17 (I^{re})) le traitement par la méthode des moindres carrés donne pour les 4 dérivés :

Naphtyl-2 : 10 $\text{Log}(k_q/k_{diff} - k_q) = -3,3 \text{ I.P.} + 25,96$, $r^2 = 0,83$

Naphtyl-3 : 11 $\text{Log}(k_q/k_{diff} - k_q) = -2,76 \text{ I.P.} + 20,73$, $r^2 = 0,83$

Phényl- 2 : 18 $\text{Log}(k_q/k_{diff} - k_q) = -1,82 \text{ I.P.} + 13,80$, $r^2 = 0,87$

Phényl-3 : 19 $\text{Log}(k_q/k_{diff} - k_q) = -2,44 \text{ I.P.} + 16,99$, $r^2 = 0,87$

Il apparait donc, en considérant les coefficients de corrélation, que dans les quatre cas l'écart à la linéarité est non négligeable avec une tendance plus marquée pour les dérivés naphtylés, plus volumineux que les phénylés.

L'absence d'inhibition notable observée pour le diphényl-2,3 benzo (b) thiophène, même pour des concentrations importantes en triéthylamine dans l'acétonitrile illustre bien l'influence de la taille et de la géométrie du fluorophore dans le processus d'inhibition.

D'autre part, il est très net que le degré de substitution en α de l'azote de l'amine inhibitrice minore la constante d'inhibiton ; un exemple caractéristique est la forte diminution de k_q dans le cas de la diisopropylamine par rapport à la diisobutylamine et à la dipropylamine.

En fait il semble difficile, au vu des résultats, d'exclure le mécanisme par transfert de charge, habituellement proposé pour expliquer l'inhibition de fluorescence d'aromatiques par des amines aliphatiques. Certes un écart à la linéarité pour $\text{Log}(k_q/k_{diff} - k_q) = f(\text{I.P.})$ existe mais il peut être attribué en première approximation à une difficulté d'approche du fluorophore par l'amine, soit à cause de la taille du fluorophore, soit à cause de la configuration de l'amine. On peut donc considérer que l'hypothèse formulée reste correcte.

C - EXISTENCE D'UN EXCIPLEXE FLUORESCENT

L'inhibition de la fluorescence de 10, 11, 18 et 19 par les amines aliphatiques tertiaires dans des solvants de faible polarité, s'accompagne d'une nouvelle émission.

Cette émission apparait à des longueurs d'onde supérieures à celles de la fluorescence du monomère et son intensité augmente, dans une certaine gamme, avec la concentration en amine (pour des concentrations importantes en amines, l'intensité de l'exciplexe n'augmente plus), elle peut donc être attribuée à la désactivation radiative d'un exciplexe singulet.

L'exciplexe naphtyl-2 benzo (b) thiophène-amine tertiaire n'a pu être détecté qu'en solution dégazée, les autres le sont en solutions saturées en azote.

L'émission des exciplexes n'est accompagnée d'aucune modification des spectres d'absorption de 10, 11, 18, 19, ceci signifiant qu'aucun complexe ne se forme à l'état fondamental.

Aucune corrélation n'a pu être établie entre les fréquences d'émission des différents exciplexes et les potentiels d'ionisation des amines tertiaires utilisées, comme ceci a pu être mis en évidence pour l'exciplexe naphthalène-amines aliphatiques tertiaires (13).

Le tableau V résume quelques exciplexes (λ max) obtenus lors de l'inhibition des hétérocycles 10, 11, 18, 19 par diverses amines aliphatiques tertiaires dans le n hexane.

| Amine (I.P.) / composé | 10 | 11 | 18 | 19 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| NNdisopropylethylamine (7,64) | 457 | 407 | 417 | 408 |
| Tributylamine (7,90) | 478 | 436 | 430 | 416 |
| Tripopylamine (7,92) | 472 | 427 | 427 | 413 |
| Triéthylamine (8,02) | 474 | 423 | 427 | 412 |
| NNdiéthylméthylamine(8,22) | | 435 | | |

TABLEAU V

I - CARACTERE DE TRANSFERT DE CHARGE DE L'EXCIPLEXE-EVALUATION
DU MOMENT DIPOLAIRE

La variation de l'énergie de l'exciplexe dans l'état excité avec la polarité du solvant a été de nombreuses fois relatée dans la littérature (14), ce phénomène a été également mis en évidence dans le cas des dérivés 10, 11, 18, 19 par mesure de la fréquence du maximum d'émission de l'exciplexe (λ max) dans différents solvants,

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.

| Solvant | $f - \frac{1}{2} f$ | $\lambda_{\text{max exciplexe}} \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ | | | | |
|---|---------------------|---|-------------|-------------|------------|------------|
| | | AN/DEA | 10 | 11 | 18 | 19 |
| pentane | 0,0787 | 21,50 | 21,81 | 24,70 | 24,15 | 24,75 |
| hexane | 0,0917 | 21,36 | 21,88 | 24,62 | 23,98 | 24,50 |
| heptane | 0,0999 | 21,23 | — | 24,56 | 24,04 | 24,75 |
| octane | 0,1009 | 21,16 | 21,78 | 24,62 | 24,10 | 24,75 |
| nonane | 0,1168 | 20,59 | 19,63 | 22,93 | 21,50 | 23,26 |
| décane | 0,1267 | 20,45 | — | 22,78 | 21,46 | 23,75 |
| ter-diéthylque | 0,2541 | 20,10 | 19,68 | 23,14 | 21,55 | 23,26 |
| oxanne 1,4 | 0,1221 | 20,10 | 18,94 | 21,88 | 21,46 | — |
| lorobenzène | 0,2607 | 19,75 | 19,17 | 22,62 | 21,46 | 22,78 |
| étate d'éthyle | 0,2928 | 19,25 | 17,78 | 21,74 | 19,76 | 21,69 |
| chlorométhane | 0,3199 | 18,78 | 18,08 | 21,74 | 19,84 | 21,50 |
| propanol | 0,3665 | — | — | 20,20 | 18,76 | — |
| $\Sigma \mu^2 / hcP^3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ | | 8,3 ± 0,6 | 13,35 ± 0,9 | 10,98 ± 0,7 | 14,7 ± 1,1 | 10,7 ± 0,8 |
| μ D | | 10,15 | 12,9 | 11,3 | 13,5 | 11,5 |

TABLEAU VI

H. Beens, H. Knibbe et A. Weller (14) ont établi une relation (I) entre le $\bar{\nu}$ max de l'exciplexe et un paramètre empirique de solvant $f - \frac{1}{2} f'$:

$$\bar{\nu} \text{ max} = C^{\text{te}} - \frac{2\mu^2}{hc\rho^3} \left(f - \frac{1}{2} f' \right) \quad (\text{I})$$

$$\text{avec : } f - \frac{1}{2} f' = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} - \frac{1}{2} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

ϵ : constante diélectrique du solvant

n : indice de réfraction du solvant

μ : moment dipolaire de l'exciplexe en D

h : constante de Plank

c : célérité de la lumière

ρ : rayon de la sphère d'inhibition en \AA (valeur habituelle 5 \AA)

L'utilisation graphique de cette équation conduit à une corrélation linéaire plus ou moins correcte, la dispersion de certains points pouvant être attribuée aux interactions soluté-solvant dont il n'est pas tenu compte dans la relation (I).

Néanmoins si, comme le suggère Weller (14), nous portons les variations de $\bar{\nu}$ max de l'exciplexe étudié en fonction du $\bar{\nu}$ max d'un exciplexe de référence tel que : anthracène-NN diéthylaniline, dans des solvants identiques, la courbe obtenue est une droite (figure 4) dont la pente nous permet d'obtenir le moment dipolaire de l'exciplexe.

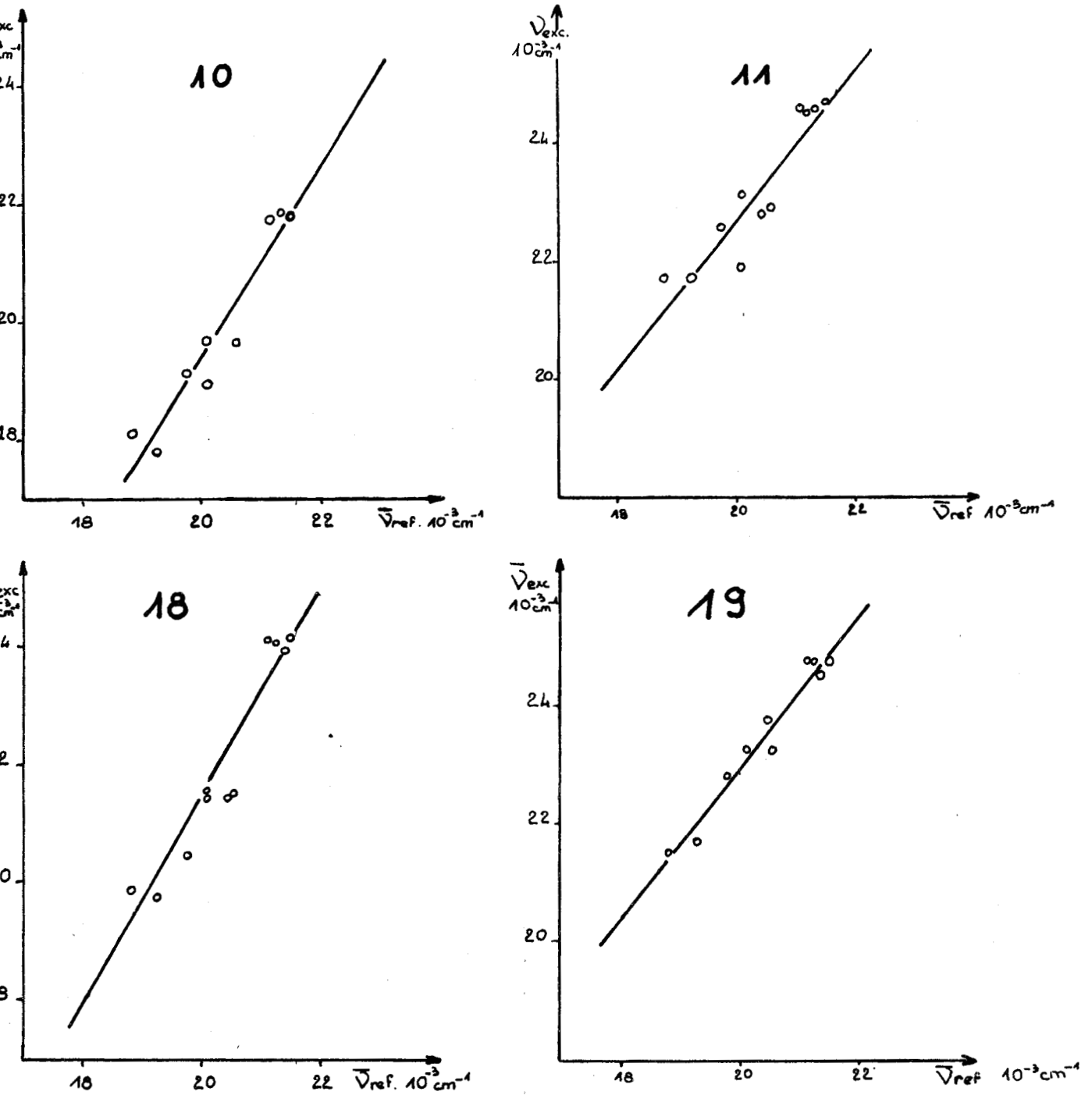


Figure 4

Si nous considérons que le rayon de la sphère d'inhibition est de 5 \AA , comme dans le cas de l'exciplexe de référence et en utilisant comme valeur 10,15 D pour le moment dipolaire de l'exciplexe anthracène-NN diéthylaniline, les exciplexes formés entre les



composés 10, 11, 18, 19 et la N,N diisopropyl-éthylamine ont dans le n hexane à 298 K les moments dipolaires rapportés dans le tableau VI.

Les valeurs des moments dipolaires des différents exciplexes étudiés sont du même ordre de grandeur que celle couramment trouvées, en particulier l'exciplexe fluorescent formé lors de l'inhibition de la fluorescence de l'anthracène par la tributylamine (13) dont le moment dipolaire est de 12,8 D.

Pour l'exciplexe entre $(11)_1^*$ et la NN diisopropyl-éthylamine il a été tenu compte de la variation du spectre de fluorescence de 11 avec la polarité du solvant. Arbitrairement on a choisi comme référence νS_1 dans le n pentane.

$$(\nu_{\text{exciplexe}})_{\text{corrigé}} = (\nu_{\text{exciplexe}})_{\text{solvant}} - [(\nu S_1)_{\text{solvant}} - (\nu S_1)_{\text{pentane}}]$$

II - EVALUATION DE LA STABILITE DE L'EXCIPLEXE

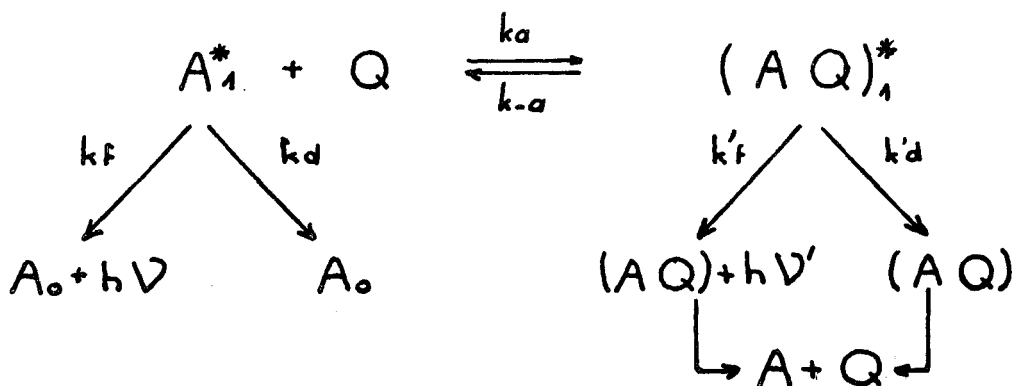
Il est intéressant de connaître la stabilité d'un exciplexe en mesurant le ΔH de formation.

Deux méthodes sont en principe applicables :

- Une méthode dynamique consistant à mesurer les vitesses d'association k_a et de dissociation k_{-a} . Il est indispensable pour cela de disposer d'un appareil du type comptage de photons.

- Une méthode statique (15) consistant à mesurer le rapport d'intensité d'émission exciplexe-fluorophore en fonction de la température. Toutefois cette méthode présente des risques d'erreur et les valeurs de ΔH sont souvent inférieures à celles obtenues par la méthode dynamique (16).

En prenant le schéma suivant :



On peut écrire :

$$\frac{I'}{I} = [Q] \cdot \frac{k'_f}{k_f} \times \frac{k_a}{k'_f + k'_d + k^{-a}}$$

I' intensité d'émission de l'exciplexe

I intensité d'émission du fluorophore

Deux cas sont alors possibles

a - Cas α : $k_{-a} \gg k'_f + k'_d$

on a alors

$$\frac{I'}{I} \# [Q] \frac{k'_f}{k_f} \times \frac{k_a}{k_{-a}} \sim K_{\text{équilibre}}^* \times [Q]$$

En principe si on trace $\text{Log} \left(\frac{I'}{I} [Q]^{-1} \right) = f(T^{-1})$

on obtient ΔH_{eq}^* ($\Delta H = -RT \text{Log} K$)

b - Cas β : $k_{-a} \ll k'_f + k'_d$

on a

$$\frac{I'}{I} \# [Q] \times \frac{k'_f}{k_f} \times \frac{k_a}{k'_f + k'_d}$$

Il est alors impossible dans ce cas d'avoir accès au

ΔH_{eq}^*

En principe le cas α est obtenu pour :

- des exciplexes à faible stabilité
- des solvants à faible viscosité
- des températures élevées

alors que le cas β est obtenu pour :

- des exciplexes stables
- des solvants visqueux
- des températures basses

Toutefois cette séparation n'est pas aussi nette et il a été montré (17, 18) que certains exciplexes dans des solvants à faible viscosité et dans une zone haute température sont en fait dans les conditions β .

Une méthode relativement simple permet de savoir le cas concerné par l'exciplexe. Elle consiste à mesurer I'/I pour une même valeur de [O], sans oxygène et en présence d'oxygène.

Dans le cas α , I'/I reste pratiquement constant, mais varie fortement dans le cas β .

Les exciplexes fluorescents formés entre les quatre hétérocycles 10, 11, 18, 19 et diverses amines aliphatiques tertiaires ont été étudiés dans la gamme de température 0° C à 50° C. L'analyse des résultats tendrait à trouver des ΔH_{eq}^* proches de 0 kcal.mole⁻¹, toutefois les mesures de I'/I en conditions aérobie et anaérobie montrent que ces exciplexes ne satisfont pas aux conditions α .

A titre d'exemple, le tableau VII reprend les valeurs I'/I pour l'exciplexe 10/NN diisopropyléthylamine dans différents solvants. Des résultats analogues ont été obtenus pour les 3 autres composés.

| Solvant | (I'/I) dégozé | (I'/I) en présence de O ₂ |
|-------------------|---------------|--------------------------------------|
| n pentane | 1,04 | 0,695 |
| n hexane | 1,012 | 0,547 |
| n heptane | 0,887 | 0,480 |
| Benzène | 0,364 | 0,232 |
| Ether diéthylique | 0,465 | 0,301 |
| Dioxane 1,4 | 0,222 | 0,160 |
| Chlorobenzène | 0,303 | 0,216 |
| Acétate d'éthyle | 0,165 | 0,103 |
| Dichlorométhane | 0,323 | 0,243 |

TABLEAU VII

Faute de mesures dynamiques il n'est pas possible à ce jour d'avoir une évaluation de la stabilité de ces différents exci-plexes.

C O N C L U S I O N

Sur un plan uniquement spectroscopique cette étude nous apporte un nouvel exemple d'exciplexes fluorescents entre des hétérocycles aromatiques de la série benzo (b) thiophène et des amines aliphatiques tertiaires. Elle nous permet de constater qu'il n'existe apparemment pas de différences fondamentales entre des aromatiques hétérocycliques et non hétérocycliques comme le stilbène (9).

Elle met en évidence les limites des corrélations relatives au mécanisme de transfert de charge, leurs insuffisances à tenir compte de facteurs impondérables tels que l'encombrement stérique des deux partenaires.

Toutefois elle laisse de nombreuses questions sans réponse :

- Pourquoi le composé 11 réagit-il efficacement avec des amines primaires alors que ces dernières n'inhibent que très peu sa fluorescence, alors que les amines tertiaires, l'inhibent efficacement mais sont photochimiquement inertes ?
- Doit-on voir dans le caractère de transfert de charge de $(11)_1^*$ la raison de sa réactivité photochimique ? et l'absence de réactivité de 10 dans l'absence d'un phénomène analogue ?

L'absence de détermination de grandeurs thermodynamiques telles que ΔH et ΔS crée une barrière sérieuse à toute utilisation mécanistique des résultats spectroscopiques acquis. En effet d'après Caldwell (19) les grandeurs ΔH et ΔS paraissent différentes suivant que l'exciplexe est ou n'est pas réactif.

De plus les critères conduisant à la formation d'un exciplexe stable ne coïncident pas forcément avec ceux qui conduisent à des produits stables. Il est possible que l'absence de produits soit le fait d'instabilité de ces produits ou des intermédiaires provenant de l'exciplexe.

- (1) C. WALLING
Acc. Chem. Res. 8, 125 (1975)
- (2) T.C. WERNER
"Modern fluorescence spectroscopy" E.L. WEHRY, Ed., Plenum
press, New York, London, 2, 277 (1976)
- (3) C.A. PARKER
"Photoluminescence of solutions, elsevier publishing company
Amsterdam, London, New York 266 (1968)
- (4) C.A. PARKER, W.T. REES
Analyst 85, 587 (1960)
- (5) D. LERNER
Communication personelle
- (6) S.L. MUROV
Handbook of photochemistry, Marcel Dekker, inc, New York
89 (1973)
- (7) E.M. KOSOWER, K. TANISAWA
Chem. Phys. Lett. 16, 419 (1972)
- (8) C. REICHARDT, K. DIMROTH
Fortschr Chem. Forsch 11, 1 (1968)
- (9) F.D. LEWIS, T.I. HO
J. Am. Chem. Soc. 99, 7991 (1977)
- (10) D. REHM, A. WELLER
Israel J. Chem. 8, 259 (1970)
- (11) T.R. EVANS
J. Am. Chem. Soc. 93, 2081 (1971)
- (12) J.L. FRANKLIN, J.G. DILLARD, H.M. ROSENSTOCK, J.T. HERRON,
K. DROXL, F.H. FIELD
"Ionisation potentials, Appearance potentials and heats of
formation of gaseous positive ions" NSRDS-NBS n° 26
National Bureau of standards, Washington D.C. (1969)
- (13) A. NAKAJIMA
Bull. Chem. Soc. Japan 42, 3409 (1969)
- (14) H. BEENS, H. KNIBBE, A. WELLER
J. Chem. Phys. 47, 1183 (1967)

- (15) B. STEVENS
"Photoassociation in aromatic systems" advances in photochemistry, vol. 8, ch 4 (1971)
J.N. PITTS Jr, G.S. HAMMOND, W.A. NOYES Jr, ed. Wiley-interscience
- (16) M.H. HUI, W.R. WARE
J. Am. Chem. Soc. 98, 4718 (1976)
- (17) M. COHEN, B. SELINGER
Mol. Photochem. 1, 371 (1969)
- (18) R.J. Mc DONALD, B.K. SELINGER
Mol. Photochem. 3, 99 (1971)
- (19) D. CREED, P.H. WINE, R.A. CALDWELL, L.A. MELTON
J. Am. Chem. Soc. 98, 621 (1976)

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

A - GENERALITES

Les spectres UV ont été effectués sur un spectrophotomètre JOBIN YVON JY 201.

Les spectres de RMN ont été enregistrés dans CCl_4 ou CDCl_3 avec le tétraméthylsilane comme référence interne sur un appareil JEOL C60H.

Les spectres de masse ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RIBER 10-10 et les masses précises déterminées sur un appareil MAT 311.

Pour la chromatographie préparative sur colonne, l'alumine neutre (MERCK, Al_2O_3 90 ; 70-230 mesh) ou la silice (MERCK, Kieselgel 60 ; 70-230 mesh) ont été utilisées selon les cas. Les séparations par chromatographie sur couche mince ont été effectuées sur silice (MERCK, Kieselgel HF₂₅₄₋₃₆₆ Typ. 60).

L'isolation de composés par chromatographie en phase vapeur a été réalisée sur un appareil VARIAN autoprep équipé d'une colonne OV 101 de 3m dont le support est le chromosorb W 100/120 mesh. La séparation analytique par c.p.v. a été effectuée sur un chromatographe GIRDEL muni d'une colonne SE30 de 2,1 m et dont le support est le chromosorb Q 100/120 mesh.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un microscope REICHERT TERMOPAN et ne sont pas corrigés.

Le centre de microanalyse du CNRS a réalisé les analyses élémentaires des nouveaux composés.

Avant utilisation les solvants ont été purifiés par distillation, les amines ont été mises à reflux sur potasse avant d'être distillées.

Les abréviations suivantes ont été employées : (s) singulet, (d) doublet, (t) triplet, (q) quartet et (m) multiplet.

PHOTOLYSES

Les photolyses sont effectuées dans des réacteurs en Quartz munis d'un réfrigérant et d'un système d'agitation.

Les solutions contenant les composés à irradier sont placées dans des réacteurs photochimiques RAYONET RPR 208 et sont irradiées, sous agitation constante, à l'aide de 8 lampes RUL 2537 Å ou 3000 Å selon le cas.

Les solvants sont alors évaporés sous vide et les bruts de réaction de photolyse traités par chromatographie sur colonne ou c.p.v.

B - PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AUX DERIVES DU STILBENE ET AU VINYL-2 BIPHENYL

I - DETERMINATION DES RENDEMENTS QUANTIQUES

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un "merry go round" équipé d'un banc optique muni d'une lampe au mercure moyenne pression THORN 250 W.

Des solutions aqueuses de chromate de potassium ($0,2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) et de carbonate de potassium ($10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) ont été utilisées pour obtenir la longueur d'onde désirée : 313 nm.

La quantité de dihydro-1,4 phenanthrène formé a été mesurée par c.p.v. après 5 à 11 % de conversion.

L'intensité de lumière absorbée a été mesurée par actinométrie à l'aide de ferrioxalate suivant la méthode modifiée par Demas (1).

II - SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART

a - Stilbène et dérivés la-c

Le trans stilbène la et le p, p'-diméthoxy-trans-Stilbène lc commercialisés ont été recristallisés, dans l'éthanol 95 % pour la (F : 123° C) et dans le benzène pour lc (F : 212° C).

Les p,p'- et o,o'-diméthyl trans-stilbènes ont été synthétisés selon la méthode de R.L. Shriner et A. Berger (2), par réduction de la benzoïne correspondante à l'aide de zinc amalgamé.

Les p,p' et o,o'-diméthyl benzoïnes sont synthétisées par condensation benzoiniques des p- et o- tolualdehydes correspondants, en présence de cyanure de potassium (3).

Les spectres IR des stilbènes obtenus ont une bande intense entre 958 et 967 cm^{-1} , caractéristique de la configuration trans (29), ceci en accord avec la méthode de synthèse.

- p,p'-Diméthyl-trans-stilbène lb

Ce composé est recristallisé dans l'éthanol :

F : 179-180° C (lit. (4) 180° C) ;

RMN (CDCl_3 , δ ppm) 2,25 (6H, s, CH_3), 7,2 (10 H, m) ;

UV (nhexane, λ max) 295 nm, 310 nm.

- o,o'-Diméthyl-trans-stilbène ld

Ce composé est recristallisé dans l'éthanol :

F : 83-84° C (lit (5) 83° C)

RMN (CDCl_3 , δ ppm) 2,24 (6H, s, CH_3), 7 (10 H, m, H oléfiniques et aromatiques)

UV (nhexane, λ max) 286 nm

b - Vinyl-2 biphényl 7

Ce composé a été synthétisé selon la méthode de Bradsher et Wert (6) modifiée. L'alcool obtenu par action sur l'acétaldéhyde du réactif de Grignard de l'iodo-2 biphényl (7), est déshydraté par mise à reflux de l'alcool en solution benzénique en présence d'une quantité catalytique d'acide p-toluène sulfonique

et élimination simultanée de l'azéotrope eau : benzène. La réaction est quantitative.

Le composé 7 obtenu après distillation est une huile légèrement jaune.

Eb_{5mm} : 125° C

RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 5,05 (1H, q, $J_{AX} = 12$ Hz, $J_{AB} = 1,5$ Hz, partie A du spectre ABX), 5,55 (1H, q, $J_{BX} = 18$ Hz, $J_{AB} = 1,5$ Hz, partie B du spectre ABX), 6,6 (1H, dd, partie X), 7,3 (9 H, m, H aromatiques).

UV (EtOH, λ_{max}) 232 nm ($\epsilon = 21\ 000$), 253 nm ($\epsilon = 15\ 500$)

III - PHOTOCONVERSION DES TRANS-STILBENES EN CIS-STILBENES

Les composés cis 2 b-d sont obtenus par irradiation à 3000 Å de solutions dégazées de 1b-d (10^{-2} M) dans l'hexane pendant 6 heures. L'analyse en c.p.v. montre clairement que les principaux photoproduits sont les cis stilbenes 2b-d.

Le brut de la réaction est chromatographié sur une colonne d'alumine éluée avec du npentane; les premières fractions contiennent les cis stilbènes 2b-d, les isomères trans 1b-d étant élués en second.

Le cis stilbène 2a est commercialisé (Aldrich).

a - p-p' Diméthyl-cis-stilbène 2b

L'irradiation de 210 mg de trans 1b dans 100 ml d'une solution dégazée de nhexane, nous fournit 150 mg (70 %) de son analogue cis qui est recristallisé dans le nhexane.

F : 34-35° C (lit (8) 33,8° C)

RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 2,31 (6H, s, CH_3), 6,41 (2H, s, H oléfiniques), 6,95 (8H, m, H aromatiques).

b - p,p'-diméthoxy- cis-stilbène 2c

Des 220 mg de 1c irradiés dans 100 ml de cyclohexane dégazé, 145 mg (65 %) de cis 2 c ont été obtenus.

F 34-35° C (lit (9) 35° C)

RMN (CDCl₃, δ ppm) 3,65 (6H, s, OMe), 6,35 (2H, s, H oléfiniques), 6,85 (8H, m, H aromatiques)

UV (chloroforme, λ max) 296 nm

c - o,o' Diméthyl-cis-stilbène 2d

L'irradiation de 1d (210 mg) puis la séparation du brut de réaction effectuée suivant la méthode précédemment décrite fournit 2d (110 mg, 49 %) (10).

RMN (CDCl₃, δ ppm) 2,28 (6H, s, CH₃), 6,73 (2H, s, H vinyliques), 7 (8H, m, H aromatiques)

IV - PHOTOCONVERSION DES STILBÈNES EN PHÉNANTHÈNES

Le procédé général utilisé pour la photoconversion des stilbènes 1b-d en phénanthrènes correspondants 4b-d est le suivant. Un mélange de t-stilbène (10⁻²M) et d'iode (10⁻³M) est dissout dans 100 ml de cyclohexane et est irradié à 2537 Å sous agitation magnétique durant 12 heures. Après évaporation du solvant le brut de la photolyse est traité sur une colonne d'alumine éluée à l'éther de pétrole. Les premières fractions éluées sont celles contenant les cis et trans stilbènes ; les dérivés du phénanthrène sont élués en dernier et recristallisés dans l'éthanol.

a - Diméthyl-3,5 phénanthrène 4b

L'irradiation de 1b (210 mg) dans le cyclohexane (100 ml) en présence d'iode (26 mg) fournit 4b (170 mg, 81 %).

F 140-141° C (lit. (11) 141° C)

RMN (12) (CDCl₃, δ ppm) 2,49 (6H, s, CH₃), 7,3 (8H, m, H aromatiques).

Spectre de masse m/e 206 (M⁺ 100)

b - Diméthoxy-3,6 phénanthrène 4c

Après irradiation de 1c (240 mg) dans le cyclohexane en présence d'iode et purification du brut de la réaction sur colonne d'alumine, 190 mg (79 %) de 4c sont obtenus.

F 104-105° C (lit (13) 104-105°C)

RMN (CDCl₃ δ ppm) 4,01 (6H, s, OMe), 7,5 (8H, m, H aromatiques)

Spectre de masse m/e 238 (M⁺100)

b - Diméthyl-1,8 phénanthrène 4d

L'obtention du composé 4d avec un rendement inférieur aux précédents (45 %) est probablement provoqué par la présence de groupements méthyl en position ortho du composé de départ 1d ; ainsi l'irradiation de 210 mg de 1 d fournit seulement 100 mg de 4d.

F 188-190° C (lit (14) 189° C)

RMN (12) (CDCl₃, δ ppm) 2,75 (6H, s, CH₃), 7,35 - 8 (8H, m, H aromatiques)

Spectre de masse m/e 206 (M⁺100)

V - DIARYL-1,2 ETHANES 5a-d

Les composés 5a-d sont obtenus de manière classique par réduction catalytique, en présence d'hydrogène, des t-stilbènes 1a-d dans le méthanol sur palladium activé.

Les rendements de formation de 5a-d sont tous supérieurs à 80 % les composés 5b (4), 5c (15) et 5d (16) ont été recristallisés dans le méthanol.

VI - DIHYDRO-9,10 PHENANTHRENES

Les composés 6a-d sont synthétisés par hydrolyse du radical anion des phénanthrènes correspondants 5a-d, obtenus précédemment (IV).

Les radicaux anions sont formés en présence de lithium métallique, ceci selon la méthode de Richards et de ses collaborateurs (17).

Les dihydro-9,10 phénanthrènes sont isolés par c.p.v. préparative et recristallisés dans l'éthanol. Les composés 6b (18), 6c (19) et 6d sont ainsi obtenus.

VII - PHOTOLYSE DE 1a-d DANS DES AMINES PRIMAIRES

Les solutions de 1a-d ($10^{-2}M$) dans la propylamine (100ml) sont irradiées à 2537 Å, sous barbotage d'azote, pendant 8 heures. Le mélange obtenu est évaporé à sec, sous pression réduite, à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les produits de la réaction sont initialement purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine; les composés goudronneux sont ainsi éliminés.

Les rendements relatifs des photoproduits sont alors évalués par RMN et c.p.v. analytique et comparaison avec d'authentiques échantillons.

Le procédé employé pour isoler les dihydro-1,4 phénanthrènes 3a-d est le suivant. Le mélange réactionnel brut obtenu, comme décrit précédemment, est dissout dans le benzène puis placé sur une colonne d'alumine activée par le nitrate d'argent. La chromatographie est effectuée dans le noir et la colonne est éluée avec de l'éther de pétrole. Les premières fractions contiennent les composés 5a-d et 6a-d suivies de 2a-d et 4a-d puis le résidu des trans stilbenes 1a-d. Les dihydro-1,4 phénanthrènes 3a-d sont élués en dernier et sont recristallisés dans le n pentane à 0° C.

Pour nous permettre d'effectuer les spectres de RMN et les analyses des composés 2, 4, 5, 6a-d, une dernière purification de ceux-ci a été effectuée par c.p.v. préparative. Les temps de rétention de ces divers produits ont été comparés avec ceux d'authentiques échantillons.

a - Dihydro-1,4 phenanthrène 3a

F 71-72° C

RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 3,3-3,85 (4H, m, H méthyléniques), 5,9 (2H, m, H oléfiniques), 7,2-7,9 (6H, m, H aromatiques)

IR (cm^{-1}) 3040, 2950, 2920, 2860, 2820, 1640, 1600, 1420, 1395, 855, 700

Spectre de masse : m/e 180 (M^+100), 178 (62), 165 (37)

Détermination de masse précise calculée pour $C_{14}H_{12}$:
180, 093895

trouvée : 180, 0937

Analyse calculée pour $C_{14}H_{12}$: C, 93, 39, H, 6, 71

trouvée : C, 93, 29, H, 6, 78

b - Dihydro-1,4 diméthyl-3,6 phénanthrène 3b

F 106-108° C

RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 1,86 (3H, s large, CH_3), 2,47 (3H, s, CH_3), 3,45 (4H, m, H allyliques), 5,6 (1H, m, H oléfinique), 7-7,6 (5H, m, H aromatiques).

Spectre de masse : m/e 208 (M^{+100}), 206/65)

Détermination de masse précise, calculée pour C_6H_{16} :
208,125194

trouvée : 208,1251

Analyse, calculée pour C_6H_{16} : C, 92, 26 ; H, 7, 74

trouvée : C, 92, 05 ; H, 7, 76

c - Dihydro-1,4 diméthoxy-3,6 phénanthrène 3c

F 84,5-86° C

RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 3,5 (3H, s, OCH_3), 3,57 (4H, m, CH_2), 3,8 (3H, s, OCH_3), 4,8 (1H, m, H oléfinique), 7,2-8 (5H, m, H aromatiques)

Spectre de masse : m/e 240 (M^{+100}), 238 (35)

Détermination de masse précise, calculée pour $C_{16}H_{16}O_2$:
240,115022

trouvée : 240,1150

Analyse, calculée pour $C_{16}H_{16}O_2$: C, 79, 97 ; H, 6, 71,
0, 13, 32

trouvée : C, 79, 59 ; H, 6, 70,
0, 13, 63

d - Dihydro-1,4 diméthyl-1,8 phénanthrène 3d

F : 33-34° C

RMN ($CDCl_3$, δ ppm) 1,38 (3H, m, CH_3), 2,65 (3H, m, CH_3), 3,65 (3H, m, H benzyliques), 5,9 (2H, m, H oléfiniques) 7,5 (5H, m, H aromatiques).

Spectre de masse : m/e 208 (M+100), 206 (70)

Détermination de masse précise, calculée pour C₆H₁₆ :
208, 12 5194

trouvée : 208, 1251

Analyse, calculée pour C₆H₁₆ : C, 92, 26 ; H, 7, 74

trouvée : C, 92, 32 ; H, 7, 68

VIII - PHOTOLYSE DU VINYL-2 BIPHENYL ?

Une solution du composé 7 (10⁻²M) dans la propylamine, est désoxygénée par passage d'un courant d'azote puis est irradiée avec 8 lampes RUL 3000 Å durant 8 heures.

Après évaporation sous pression réduite de la propylamine, le brut de la réaction est analysé par RMN, il est ensuite purifié par chromatographie sur colonne d'alumine.

L'irradiation de 180 mg de 7 nous fournit 125 mg de 6a (70 %) et 15 mg de 8 (8 %).

La structure de ces composés a été établie par comparaison de leurs propriétés spectrales avec celles d'authentiques échantillons.

L'éthyl-2 biphényl 8 a été synthétisé, par la même méthode que les diaryl -1,2 éthanes 5, à partir du composé de départ 7.

C - PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE AUX DERIVES DU BENZO (b) THIO-PHENE

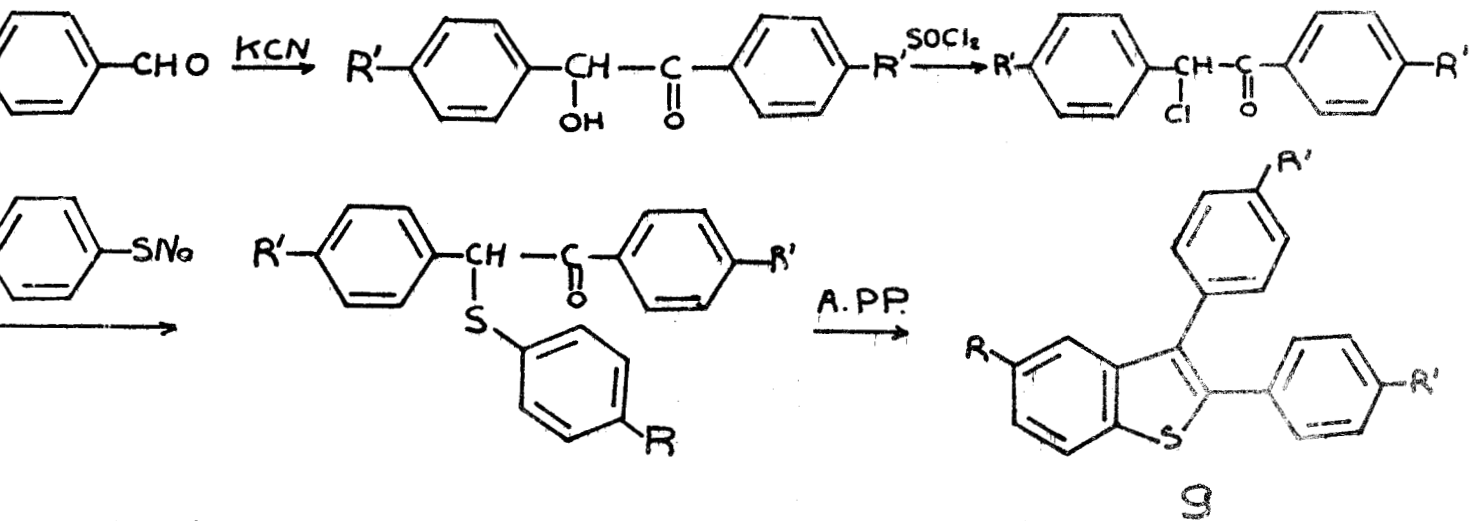
I - SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART (schéma général 1, page 72)

a - Diphényl-2,3 benzo (b) thiophène 9a et ses dérivés 9b-c

Le diphényl-2,3 benzo (b) thiophène 9a et ses dérivés 9b-c ont été préparés, selon la méthode décrite dans la littérature (20), par condensation, dans l'acide polyphosphorique, des aryl-2 arylthio-2 acétophénones appropriées qui ont été synthétisées à partir des benzenethiols et chloro-2 aryl-2 acétophénones correspondants.

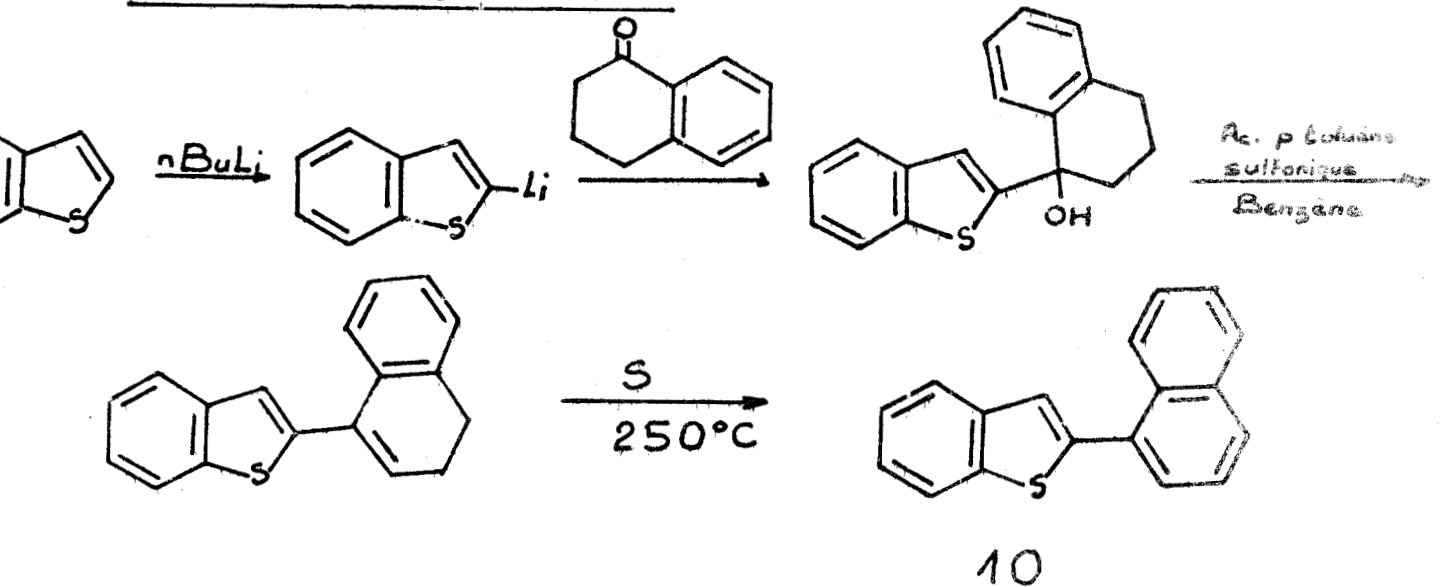
Schéma général 1

1- Diphényl-2,3 benzo(b)thiophène 9

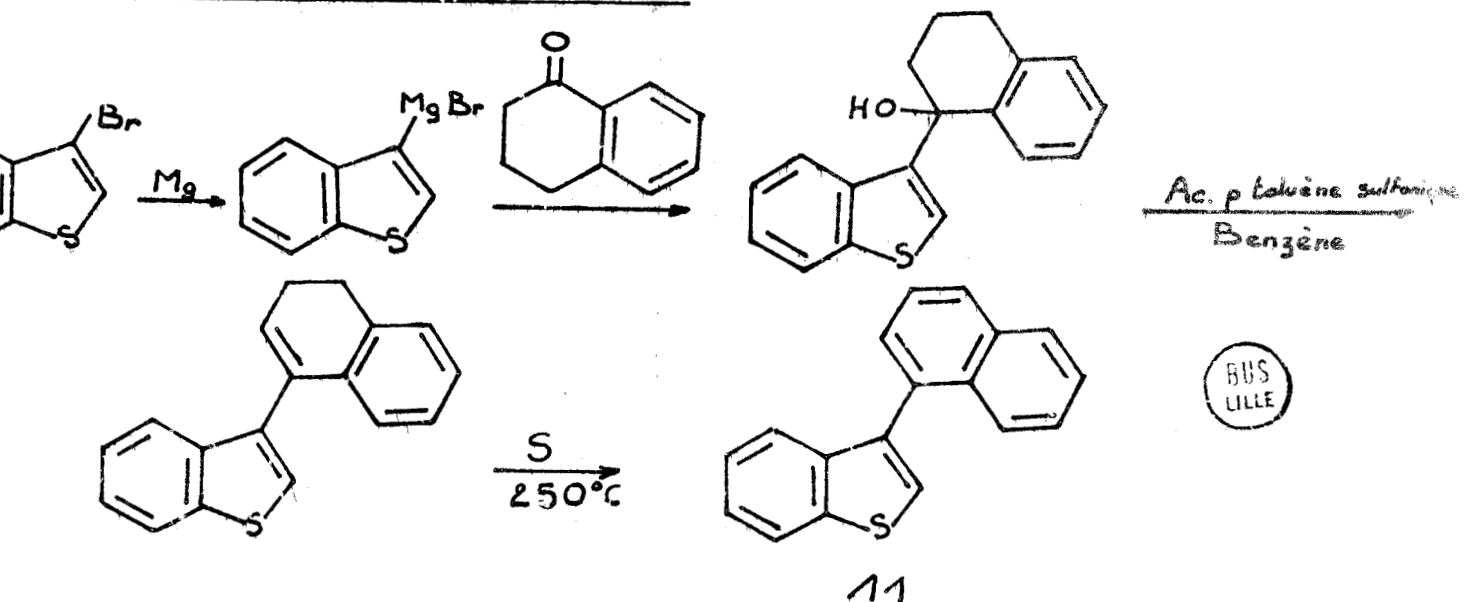


a. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; b. $\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{H}$; c. $\text{R}=\text{H}, \text{R}'=\text{CH}_3$

2- α -Naphthyl-2 Benzo(b)thiophène 10



3- α -Naphthyl-3 benzo(b)thiophène 11



BUS
LILLE

4- o. Biphényl-2 Benzol(b)thiophène 12

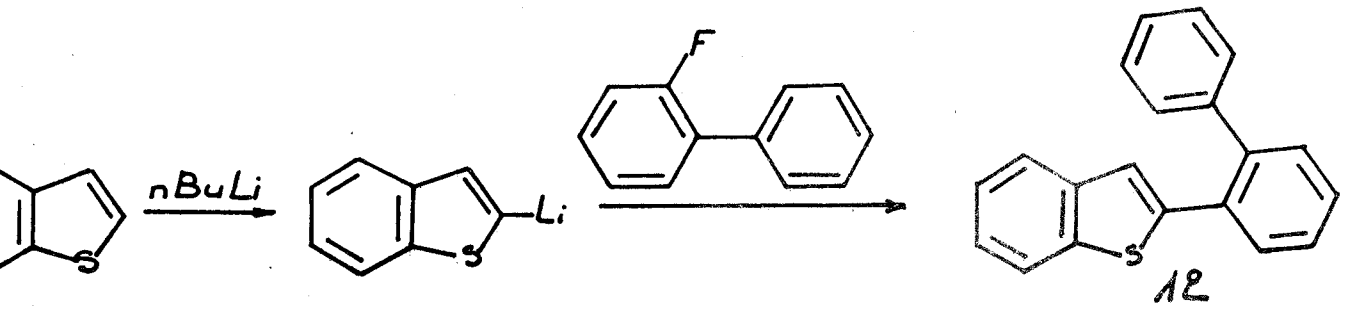
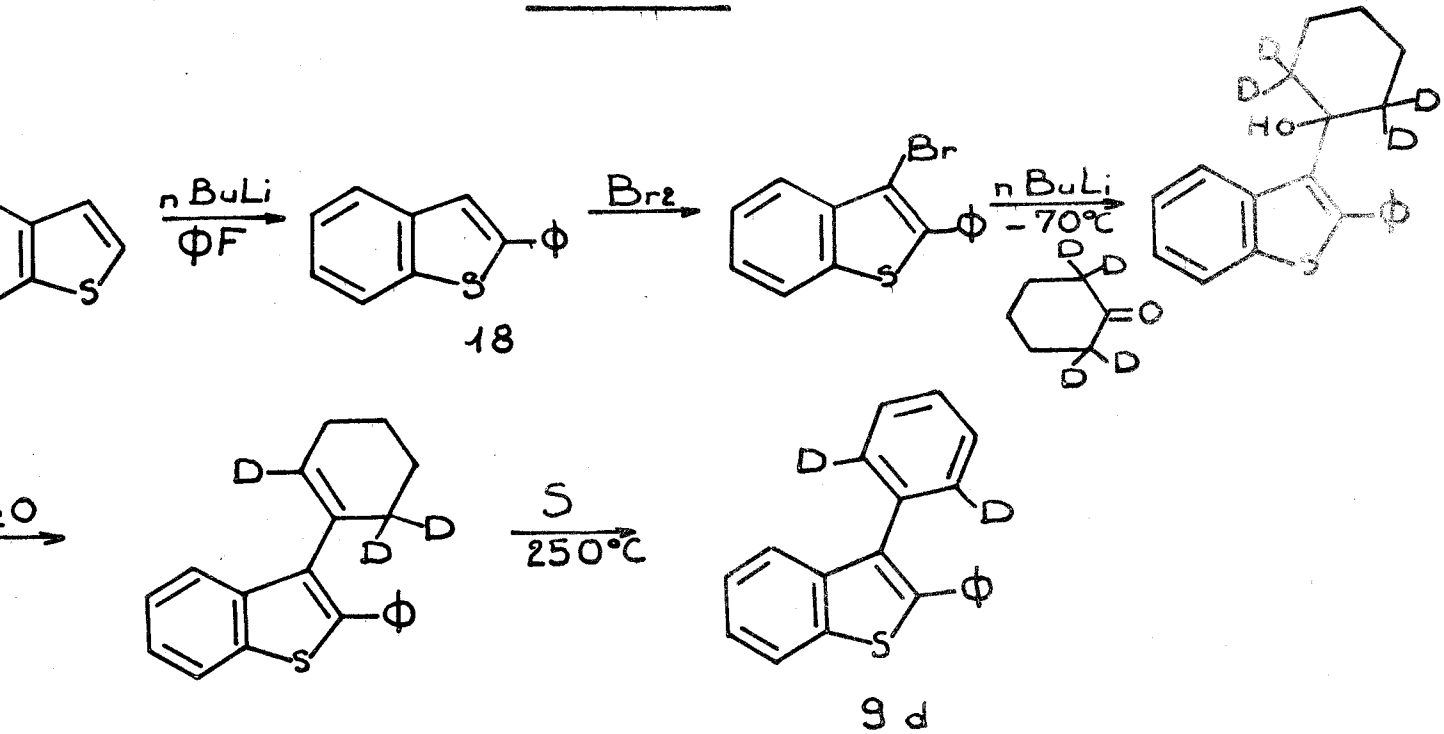


Schéma 2



b - α Naphtyl-2 benzo (b) thiophène 10

- (dihydro-3',4' naphtyl-1')-2benzo (b) thiophène

Une solution dans l'éther (150 ml) de benzo thiényl lithium est préparée selon la méthode de Shirley et Cameron (21) à partir de bromure de nbutyle (20 g), de lithium (2,45 g) et de benzo (b) thiophène (10 g). On ajoute à cette solution, à température ambiante, 14,6 g d' α -tétralone dans 30 ml d'éther anhydre. On maintient une agitation sous courant d'azote pendant 2 heures. La solution est ensuite lavée successivement avec une solution diluée d'acide chlorhydrique, à l'eau et enfin avec une solution de bicarbonate de sodium. La phase étherée est ensuite séchée sur $MgSO_4$.

Après évaporation de l'éther, le brut de la réaction est traité dans un appareil de Dean Stark par ébullition dans le benzène (50 ml) en présence de 1g d'acide p-toluène sulfonique et élimination de l'azéotrope. La solution benzénique est ensuite lavée avec une solution de soude 2N puis à l'eau et enfin séchée sur $MgSO_4$. Le benzène est évaporé et le (dihydro-3',4' naphtyl-1')-2 benzo (b) thiophène est isolé par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange éther éthylique-éther de pétrole (1-9) comme éluant, 1,5 g de benzo (b) thiophène sont récupérés dans les premières fractions.

9 g (46 %) du produit désiré sont récupérés ultérieurement et recristallisés dans l'éthanol : F = 79-80° C.

RMN (CCl_4 , δ ppm) 2,4 (2H, m, H allyliques), 2,8 (2H, m, H benzyliques), 6,35 (1H, m, H éthylénique), 7-7,8 (10H, m, H aromatiques)

Spectre de masse : m/e 262 (M^+)

Analyse calculée pour $C_{18}H_{14}S$ (262) : C : 82, 42 ;

H : 5, 38 ; S : 12, 20

trouvée

: C : 82, 49 ;

H : 5, 39 ; S : 12, 16

Le produit 11 obtenu (3,2 g, 84 %) est recristallisé dans l'éthanol.

F = 90-91° C (lit. (22) 92° C)

UV (hexane, λ max) 295 nm (ϵ 11800)

Spectre de masse m/e 260 (M⁺)

d - ortho Biphényl-2 benzo (b) thiophène 12

Une solution étherée (150 ml) de benzo thiényl lithium est préparée selon la méthode de Shirley et Cameron (21) à partir de bromure de butyle (20 g), de lithium (2,5 g) et de benzo (b) thiophène (10 g). A cette solution on ajoute, sous azote, 6,5 g d'ortho fluorobiphényl et en maintenant une agitation constante on laisse 24 heures à température ambiante. Le fluorure de lithium formé est décanté. Après lavage à l'eau, la solution étherée est séchée sur Na₂SO₄. L'éther et l'excès de bromure de butyle sont évaporés sous vide ; le brut de réaction est repris par l'éther de pétrole, filtré, le précipité est recristallisé dans l'éthanol. 9,5 g (45 %) de 12 sont obtenus.

F = 124-125° C

RMN (CDCl₃, δ ppm) 7,3-8 ppm (H aromatiques)

UV (Méthanol, λ max) 300 nm (ϵ 23000), 255 nm (ϵ 30000)

Spectre de masse : m/e 286 (M⁺)

e - Synthèse du produit deutéré 9d (schéma 2 page 73)

Cette synthèse a d'abord été réalisée et mise au point avec des composés non deutérés. Les différents intermédiaires ont été isolés, identifiés, caractérisés (RMN, masse, analyse) et sont décrits ci-dessous. Le processus réactionnel a ensuite été appliqué en utilisant la tétradeutéro 2,2,6,6 cyclohexanone. Les spectres de masse, de RMN des intermédiaires réactionnels de cette synthèse sont également décrits.

- Phenyl-2 benzo (b) thiophène 18

Ce composé a été préparé selon la méthode de Banfield et Davies (24), à partir de fluoro-benzène fraîchement distillé et de benzo (b) thiényl lithium (21).

- Phényl-2 (cyclohexène-1)yl-3 benzo (b) thiophène

L'alcool brut (4 g) obtenu précédemment est dissout dans le benzène. Une quantité catalytique d'acide p-toluènesulfonique est ajoutée à la solution qui est mise à reflux jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de formation d'azéotrope. La phase benzénique est successivement lavée avec une solution de soude 2N puis à l'eau et enfin séchée sur Na_2SO_4 . L'oléfine brute obtenue, après évaporation du benzène, est recristallisée plusieurs fois dans l'éther de pétrole (60-80° C). On obtient finalement 3,75 g (99 %) de phényl-2 (cyclohexène-1)yl-3 benzo (b) thiophène.

F = 118-9° C

RMN(CCl_4 , δ ppm) : 1,8 (4 H, m, H aliphatiques), 2,2 (4 H, m, H allyliques), 5,95 (1 H, m, H vinylique), 7,4 (5 H, m, H aromatiques), 7,7 (4 H, m, H aromatiques)

Masse : m/e 290 (M^+)

Analyse calculée pour $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}$: C : 82, 73 ; H : 6, 25 ; S : 11, 02

trouvée : C : 82, 93 ; H : 6, 43 ; S : 10, 82

La déshydratation de 500 mg d'alcool deutéré fournit dans les conditions décrites précédemment, 460 mg (99 %) d'oléfine deutérée.

RMN (CCl_4 , δ ppm) 1,8 (4 H, m, H aliphatiques), 2,2 (2 H, m, H allyliques), 7,4-7,7 (9 H, m, H aromatiques)

Spectre de masse : m/e 293 (M^+)

Masse précise calculée pour $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{SD}_3$: 293, 131748
trouvée : 293, 1318

- Synthèse du diphényl-2,3 benzo (b) thiophène deutéré
9d

500 mg d'oléfine deutérée sont mélangés intimement à 100mg de S et chauffés à 250° C pendant 30 mn à l'aide d'un bain métallique. Quand le dégagement d' H_2S a cessé on laisse refroidir et on dissout le brut de réaction dans le benzène. Le soufre est filtré et le filtrat est lavé avec une solution aqueuse de disulfite de

sodium puis séché sur Na_2SO_4 . Le benzène est évaporé et le résidu solide traité par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange benzène-éther de pétrole (1-3) comme éluant. 260 mg de produit 9d sont ainsi isolés et recristallisés dans l'éthanol.

F : 115° C

Spectre de masse m/e 288

Masse précise calculée pour $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{SD}_2$: 288, 094172
trouvée : 288, 0935

f - ortho biphényl-2 thiophène

Une solution étherée (100 ml) de thiényl lithium est préparée selon la méthode de Wynberg (26) à partir de 3,7 g de thiophène sous azote à -20° C. A cette solution on ajoute, sous azote, 7,5 g d'ortho fluoro biphényl; une agitation est maintenue durant 24 heures à température ambiante.

Après lavage à l'eau le fluorure de lithium formé est décanté et la solution étherée est séchée sur Na_2SO_4 . Le solvant est évaporé et le précipité est recristallisé dans l'éthanol. 4,5 g (45 %) d'ortho biphényl-2 thiophène sont ainsi formés.

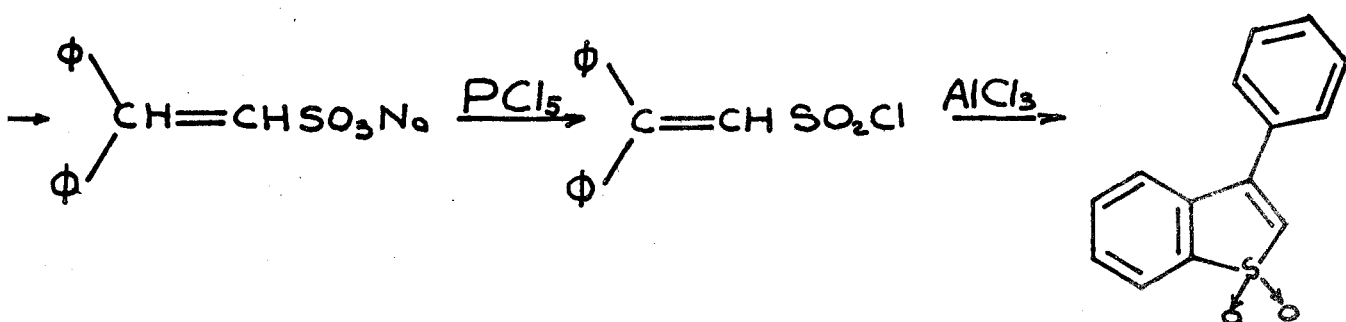
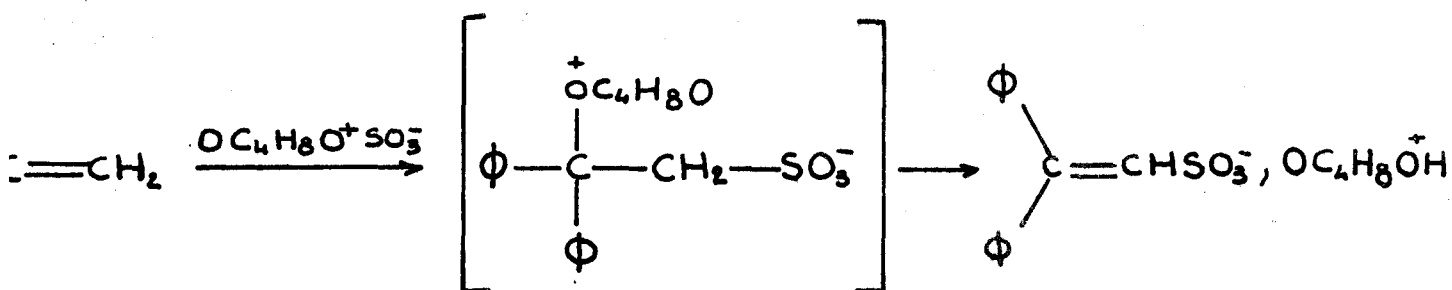
F : 78-81° C

Spectre de masse m/e 236 (M⁺)

Analyse calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}$: C, 81, 34 H, 5, 12 S,
13, 54
trouvée : C, 81, 20 H, 5, 19 S,
13, 40

g - Phényl-3 benzo (b) thiophène 19

Le phényl-3 benzo (b) thiophène a été synthétisé à partir du dioxyde-1,1 phényl-3 benzo (b) thiophène préparé selon la méthode de F.G. Bordwell et M.L. Peterson (27) suivant le schéma suivant



La synthèse du dioxyde a été effectuée à partir de 5 g de diphényl-1,1 éthylène qui nous fournissent 4,9 g (63 %) du sulfonate correspondant. Le diphényl-2,2 éthylène sulfonate est mélangé avec 4 g de PCl₅ et ce mélange est porté à 80° C durant quatre heures puis extrait au chloroforme. La solution chloroformée est lavée puis séchée sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant le précipité est recristallisé dans l'hexane; 4,2 g (76 %) de chlorure sont ainsi formés. 4 g de chlorure en solution dans 30 ml de nitrobenzène sont traités avec 4 g de AlCl₃ dans 15 ml de nitrobenzène et maintenus 24 heures sous agitation constante à température ambiante. Après évaporation sous vide du nitrobenzène le précipité est recristallisé dans l'éthanol 95 %. 3 g (70 %) du dioxyde -1,1 phényl-3 benzo (b) thiophène sont ainsi obtenus.

F = 158-160° C

Analyse calculée pour C₁₄H₁₀O₂S : C, 62, 39 ; H, 4, 16 ; O, 16, 72 ; S, 16, 72
 trouvée : C, 62, 41 ; H, 4, 15 ; O, 16, 75 ; S, 16, 7

1 g du dioxyde formé est réduit sur AlLiH₄ (800 mg) dans une solution de THF (10 ml). Le mélange est maintenu à -70° C sous agitation constante durant 24 heures. Après addition d'acétate d'éthyle (à -70°C) la solution est ramenée à température ambiante en 2 heures puis lavée. Le solvant est évaporé et le brut est chro-

Spectre de masse : m/e 312 (M⁺)

Analyse calculée pour C₂₂H₁₆S : C, 84, 59 ; H, 5, 16 ;
S, 10, 24

trouvée : C, 84, 42 ; H, 5, 17 ;
S, 10, 33

b - Photolyse de 9a-d dans la propylamine

120 mg de 9a-d dans 100 ml de propylamine sont irradiés comme préalablement à l'aide de lampes RUL 2537⁰A, mais avec des temps d'irradiation plus courts : 3 heures. L'amine est évaporée sous vide et le brut de réaction traité sur colonne d'alumine avec l'éther de pétrole comme éluant. Les composés 9a-d, 14a-d, 13a-d sont élués dans cette ordre. 80 mg (75 %) de produit 14a-d sont ainsi obtenus et recristallisés dans l'acétone.

- Dihydro-5,8 phénanthro [9,10-d] benzo (b) thiophène
14_a

F : 129-130° C

RMN (CDCl₃, δppm) : 3,5 (4H, m, H méthyléniques), 5,9 (2H, m, H vinyliques), 7-8,5 (8H, m, H aromatiques)

Analyse calculée pour C₂₀H₁₄S : C, 83, 90 ; H, 4, 93 ;
S, 11, 18

trouvée : C, 83, 64 ; H, 5, 01 ;
S, 10, 83

- Méthyl-12 dihydro-5,8 phénanthro [9,10-d] benzo (b)
thiophène 14_b

F : 200-1° C

RMN (CDCl₃, δppm) 2,55 (3H, s, H méthyléniques), 5,95 (2H, m, H vinyliques) 7-9 (7 H, m, H aromatiques)

Analyse calculée pour C₂₁H₁₆S : C, 83, 98 ; H, 5, 37 ;
S, 10, 65

trouvée : C, 84, 06 ; H, 5, 34 ;
S, 10, 55

- Diméthyl-3,6 dihydro-5,8 phénanthro [9,10-d] benzo (b) thiophène 14 c

F : 199-200° C

RMN (CDCl₃, δppm) 1,95 (3H, s, CH₃ allylique), 2,5 (3 H, s, CH₃ benzylique), 3,45 (4 H, m, H méthyléniques), 5,7 (1 H, m, H vinylique), 7,1 - 8,7 (7H, m, H aromatiques)

Analyse calculée pour C₂₂H₁₈S : C, 84, 05 ; H, 5, 77 ; S, 10, 18

trouvée : C, 84, 23 ; H, 5, 73 ; S, 10, 13

Masse précise calculée pour C₂₂H₁₈S : 314, 112917
trouvée : 314, 1127

- Deutéro-1 dihydro-5,8 phénanthro [9,10-d] benzo (b) thiophène 14d

Le spectre de RMN est identifié à celui de 14a à l'exception des aromatiques dont l'intégration correspond à 7 protons.

Spectre de masse m/e = 287

Masse précise calculée pour C₂₀H₁₃SD : 287, 087895
trouvée : 287, 0877

c - Photolyse de 10 dans la propylamine

130 mg (5.10⁻⁴M) de 10 dans 120 ml de propylamine sont irradiés 8 heures à l'aide de lampes RUL 3000 Å dans un réacteur RAYONET RPR 208. Après évaporation de l'amine sous vide, le brut de réaction est traité par chromatographie sur colonne d'alumine avec un mélange benzène-hexane (1-9) pour éluant. 15 mg de produit de départ sont isolés des premières fractions. Les fractions éluées ultérieurement contiennent successivement les composés 15 (85 mg, 55 %) et 16 (39 mg, 25 %) qui sont recristallisés dans le méthanol après purification finale par chromatographie sur couche mince.

- 15 : F : 85° C

RMN (CCl₄, δppm) 1 (3H, t, CH₃), 1,4 (2H, m, CH₂), 1,8 (1H, m, NH), 2,7 (2H, m, CH₂), 4,8 (1H, d, J = 2Hz, H benzylique), 5,2 (1H, d), 6,7 (1H, m, H aromatique), 6,9-7,8 (9H, m, H aromatiques), 8,3 (1H, m, H aromatique)

Spectre de masse m/e 319 (75), 260 (pic de base, M^+ Pr NH_2), 247 (40), 215 (68)

Analyse calculée pour $C_{21}H_{21}NS$: C, 78, 97 ; H, 6, 63 ; N, 4, 39 ; S, 10, 07

trouvée : C, 78, 68 ; H, 6, 64 ; N, 4, 19 ; S, 10, 07

- 16 : F = 110-2° C

RMN (CCl_4 , δ ppm) 0,9-1,8 (6H, m, CH_2 , CH_3 et NH), 2,6 (2H, m, CH_2), 5,7 (1H, s, H benzylique), 7,2-7,8 (10H, m, H aromatiques).

Spectre de masse m/e 317 (M^+) peu de fragmentations

Analyse calculée pour $C_{21}H_{19}NS$: C, 79, 47 ; H, 6, 03 ; N, 4, 41 ; S, 10, 08

trouvée : C, 79, 63 ; H, 6, 01 ; N, 4, 61 ; S, 9, 97

La photolyse, dans l'hexane, de 160 mg de 15 fournit après chromatographie sur colonne et sur couche mince 95 mg du composé cyclisé 16 (59 %)

d - Photolyse de l'orthobiphényl-2 benzo (b) thiophène 12

145 mg ($5 \cdot 10^{-4}M$) de 12 sont dissouts dans le minimum de benzène et mis en solution dans 100 ml d'hexane. Le mélange est irradié à l'aide de lampes RUL 3000 Å. Après 2 heures d'irradiation on observe la formation d'un dépôt blanchâtre sur les parois du réacteur. La solution est filtrée puis remise à irradier. L'opération est répétée trois fois (durée totale d'irradiation 6 heures) et l'on n'observe plus de formation de dépôt. Le produit précipité solide (130 mg) est mis en solution dans le chlorure de méthylène et traité par chromatographie préparative sur couche mince de silice (éluant : éther éthylique-éther de pétrole 1-9). Les 4 produits isolés correspondent aux différents photodimères de 12. Chauffés 1 heure à reflux dans le xylène, ils redonnent le composé de départ.

F = 209-213°C (décomposition)

RMN (CD_2Cl_2 , δ ppm) 5,23 (2H, s), 6,8-8 (26H, m, H aromatiques) pour le photodimère le plus important (70 mg, 50 %),

5,38 (2H, s), 7,10 - 7,8 (26 H, m, aromatiques) et 4,7 (2H, s), 7,1 - 7,8 (26 H, m, H aromatiques) pour deux photodimères obtenus en quantité sensiblement égale (25 mg, 20 %) et 5,1 (2H, s), 7-7,8 (26 H, m, H aromatiques) pour le quatrième photodimère (15 mg, 10 %)

Spectre de masse m/e 512 (M^+ , 5), 286 pic de base 100 monomère.

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

- (1) W.D. BOWMAN, J.N. DEMAS
J. Phys. Chem. 80, 2434 (1976)
- (2) R.L. SHRINER, A. BERGER
Org. Synth. Vol III, 786
- (3) W.S. IDE, J.S. BUCK
Org. Reactions, Vol IV, 269 (1948)
- (4) D.J. GRAMM, R.H. BAUER
J. Am. Chem. Soc. 81, 5983 (1959)
- (5) E. SPATH
Monasth. Chem. 35, 463 (1914)
- (6) G.K. CHERLES, K. BRADSHER, R.W. WERT
J. Am. Chem. Soc. 62, 2806 (1940)
- (7) H. GILMAN, J.E. KIRBY, C.R. KINNEY
J. Am. Chem. Soc. 51, 2260 (1929)
- (8) H. KUNIMATO
Nippon Kagaku Zasshi 84, 65 (1963)
- (9) F.D. GREENE, N. ADAM, J.E. CANTRILL
J. Am. Chem. Soc. 83, 3461 (1961)
- (10) W.J. MUIZEBELT
Thèse, Nijmegen (1967)
- (11) O. KRUBER, A. REITHEL
Chem. Ber. 87, 1469 (1954)
- (12) K.D. BARTLE, J.A.S. SMITH
Spectro. Acta, part A, 23 (6), 1689 (1967)
- (13) G.T. TATEVOSYAN, P.A. ZAGARETS, G.A. VARDANYAN
Zhur. Obschei. Khim. 23, 941 (1953)
- (14) F.E. KING, T.J. KING
J. Chme. Soc. 1373 (1954)
- (15) J.S. BUCK, S.S. JENKINS
J. Am. Chem. Soc. 51, 2163 (1925)
- (16) T. REICHSTEIN, A. COHEN, M. RUTH, H.F. MELDAHL
Helv. Chem. Acta 19, 412 (1936)
- (17) F.J. BURGESS, D.H. RICHARDS
European polym. J. 10, 645 (1974)

- (18) L.G. HUMBER, W.I. TAYLOR
J. Chem. Soc. 1044 (1955)
- (19) G.H. HEAVEN, D.M. HALL, M. LESSLIE, E.E. TURNER, G.R. BIRD
J. Chem. Soc. 131 (1954)
- (20) G. CAPPAZZI, G. MODENA
J. Chem. Soc. (C) 2621 (1970)
- (21) D.A. SHIRLEY, M.D. CAMERON
J. Am. Chem. Soc. 72, 2788 (1950)
- (22) R.D. SCHUETZ, L. CIPORIN
J. Org. Chem. 23, 206 (1958)
- (23) J. SZMUSKOVICZ, E.J. MODEST
J. Am. Chem. Soc. 72, 571 (1950)
- (24) J.E. BANFIELD, W. DAVIES, N.W. GAMBLE, S. MIDDLETON
J. Chem. Soc. 4 791 (1956)
- (25) R.P. DICKINSON, B. IDDON
J. Chem. Soc. (c) 2733 (1968)
- (26) H. WYNBERG, H.J.M. SINNIGE, H.M.J.C. CREEMERS
J. Org. Chem. 36, 1011 (1971)
- (27) F.G. BORDWELL, M.L. PATERSON
J. Am. Chem. Soc. 81, 1995 et 2000 (1959)
- (28) S. MIDDLETON
Austral. J. Chem. 12, 218 (1959)
- (29) L.J. BELLAMY
"The infrared spectra fo complex molecules"
2nd edition, Methuen and Co Ltd, London, 34 (1958)