

N° d'ordre : 521

50376
1981
72

50376
1981
72

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Azelio CASTELLANO

Maître-Assistant

**PHOTOSUBSTITUTIONS DE COMPOSES
AROMATIQUES AZOTES BICYCLIQUES
R.P.E. DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS
MECANISME**



Soutenu le 19 juin 1981 devant la Commission d'Examen

MM.	R. CARRIÉ	Professeur à l'Université de Rennes
	J. FAURE	Professeur à l'Université de Paris-Sud
	F.C. DE SCHRYVER	Professeur à l'Université de Louvain
	A. LABLACHE-COMBIER	Professeur à l'Université de Lille I
	P. TORDO	Professeur à l'Université de Provence
	J. LHOMME	Professeur à l'Université de Lille I
Mme	L. IVAN	Professeur à l'Université de Bucarest

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, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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 - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
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. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M.	CCQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme	CORSIN Paule	Paléontologie
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M.	CROSNIER Yves	Electronique
Mle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DEMUNTER Paul	Sociologie
M.	DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M.	DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle	DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme	DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M.	DORMARD Serge	Sciences Economiques
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M.	DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
Mme	EVARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M.	FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M.	GERVAIS Michel	Gestion
M.	GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M.	JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M.	JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mme	LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mle	LEGRAND Solange	Algèbre
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M.	LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{lle} MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{lle} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A la mémoire de mon père,

A ma mère,

Témoignage de reconnaissance.

A ma famille,

Témoignage d'affection.

A mes amis.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique Physique, sous la direction de Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER. Je le remercie vivement tant pour les conseils et les encouragements précieux qu'il m'a prodigués, que pour la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers Monsieur le Professeur R. CARRIE qui m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire et de présider le Jury.

C'est également un grand honneur que me font Messieurs les Professeurs J. FAURE et F.C. DE SCHRYVER en acceptant de juger ce travail. Je leur adresse mes plus chaleureux remerciements.

Madame et Messieurs les Professeurs L. IVAN, P. TORDO et J. LHOMME ont bien voulu examiner ce travail. Je leur en suis très reconnaissant.

Je remercie les Docteurs G. ALLAN et B. TINLAND pour leur collaboration, nécessaire à la réalisation de certaines simulations et de quelques calculs.

Je tiens à associer à ce travail le Docteur J.P. CATTEAU, qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements pour sa collaboration amicale et bénéfique.

Que mes camarades de laboratoire trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu de travailler avec eux.

J'associe également à mes remerciements Madame N. STRATMAINS pour le très grand effort qu'elle a fourni tout au long de la dactylographie et Mesdames L. SAINLEGER et E. PARENT pour la réalisation matérielle du présent mémoire.

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Le travail que nous avons effectué s'insère dans le cadre général des études sur le mécanisme des réactions photochimiques d'hétérocycles aromatiques qui constituent une part importante des travaux réalisés au laboratoire.

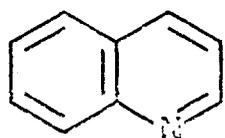
En ce qui concerne les hétérocycles à cinq chaînons, ceux-ci sont souvent le siège de réactions de photoisomérisation lorsqu'ils sont irradiés dans des solvants de type hydrocarbure ou éther. On peut citer, à titre d'exemple, l'isomérisation des isothiazoles en thiazoles (1). Ces composés irradiés dans des solvants polaires, tels qu'une amine, sont parfois le siège de réaction d'échange de l'hétéroatome par l'azote de l'amine. On peut citer, à titre d'exemple, le passage du furanne au pyrrole (2). Des réactions de photoaddition ont été observées dans des systèmes bicycliques tels que le benzo[b]thiophène (3). Par contre, des dérivés phénylés du benzo[b]furanne donnent lieu à des réactions de photocyclisation (4).

Dans ces divers exemples, il ne semble pas que ces réactions se fassent par l'intermédiaire d'espèces radicalaires.

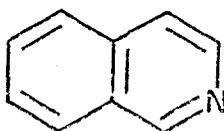
Par opposition, les hétérocycles azaaromatiques hexagonaux peuvent avoir un comportement différent (5). Certains d'entre eux, comme pour les molécules précédentes, peuvent conduire à l'observation de réaction de photoisomérisation. C'est le cas, par exemple, des diazines (6), de dérivés de la pyridine (7). La différence principale avec les hétérocycles à cinq chaînons réside dans le fait que la plupart des composés azaaromatiques à six chaînons (pyridine, quinoléine, quinoxaline, etc...) peuvent également donner lieu à des réactions de photosubstitution. L'étape première de ces réactions peut être considérée comme étant une photoaddition. Si les composés ainsi obtenus sont stables (lorsque la molécule porte des groupements électroattracteurs), la réaction s'arrête à ce stade. Dans le cas contraire, l'aromatisme du dérivé dihydro conduit soit aux produits de photosubstitution, soit aux produits de départ. Ces molécules irradiées dans des solvants de type hydrocarbure saturé, alcool ou éther, voient certains de leurs hydrogènes, portés par le cycle, être substitués par des radicaux dérivant du solvant (8,9,10,11). C'est à ce genre de réactions que nous nous sommes particulièrement intéressés, réactions pour lesquelles des intermédiaires radicalaires sont souvent postulés. Nous avons appliqué à l'étude de ces réactions les techniques de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) pour plusieurs raisons : en premier lieu, montrer qu'il s'agissait bien de réactions radicalaires ; en second lieu, carac-

tériser les radicaux observés en étudiant les spectres obtenus ; enfin, déterminer un mécanisme concordant avec l'ensemble des données expérimentales.

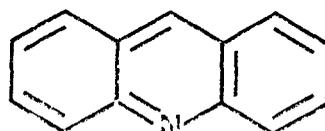
Pour l'étude des réactions de photosubstitution des composés azaaromatiques, nous avons choisi des molécules ne possédant qu'un seul atome d'azote telles que la quinoléine (I), l'isoquinoléine (II) ou l'acridine (III). Nous avons comparé leur comportement à celui des diazines ayant leur deux atomes d'azote voisins, soit les modèles (IV) : phtalazine (V) : cinnoline ou (VI) : benzo[c]cinnoline.



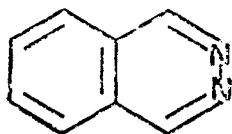
I



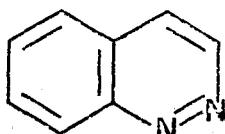
II



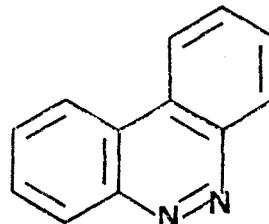
III



IV



V



VI

L'essentiel de nos travaux dans ce domaine sera résumé en deux parties. Dans une première partie, d'aspect photochimie organique, nous exposerons les photoproduits obtenus lors de l'irradiation de certains des modèles précédents dans des solvants tels que le cyclohexane, l'éther, l'éthanol ou le méthanol. En nous appuyant sur ces résultats chimiques et sur la nature des radicaux, détectés par R.P.E., ainsi que sur leur cinétique de formation, nous avons essayé de dégager un mécanisme pour ces réactions de photosubstitution. Nous avons ainsi pu montrer qu'il existait deux mécanismes distincts selon que le composé possède ou ne possède pas d'état excité (S ou T) de type $n\pi^*$ de durée de vie suffisamment longue.

Dans la deuxième partie de ce travail, d'aspect plus physico-chimique, nous avons caractérisé et établi la structure des radicaux formés à partir de ces composés. Les radicaux ont été produits par irradiation U.V. dans des solvants hydrogénés, en milieu neutre ou acidifié (HCl). Ils ne se sont avérés stables qu'en matrice solide, sauf pour celui provenant de la phényl-9 acridine (détectable jusqu'à température ambiante). Ce fait rend leur identification

délicate car les méthodes classiques d'interprétation des spectres R.P.E. ne conviennent pas en raison de l'absence de structure hyperfine assez prononcée. Nous avons donc employé la méthode des seconds moments pour l'interprétation des spectres. La structure des radicaux est confirmée par simulation électronique lorsque le signal présente une amorce de structure hyperfine. Enfin, la stabilité relative en phase liquide du radical dérivant de la phényl-9 acridine a été utilisée lors de l'étude de la réaction d'échange d'électron intermoléculaire, observée pour les réactions faites en milieu acide.

-§-§-§-§-§-§-

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et A. POLLET
Tetrahedron, 28, 3141 (1972).
- (2) A. COUTURE, A. DELEVALLEE, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI
Tetrahedron, 31, 785 (1975).
- (3) P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI
Tetrahedron, 29, 651 (1973).
- (4) A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et H. OFENBERG
Tetrahedron, 31, 2023 (1975).
- (5) Pour une revue sur ce sujet voir : A. LABLACHE-COMBIER
dans "Photochemistry of Heterocyclic Compounds"
O. Buchardt Editeur, J. Wiley, New-York, 207 (1976).
- (6) F. LAHMANI et N. IVANOFF
J. Phys. Chem., 76, 2245 (1972).
- (7) S. CAPLAIN, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Chem. Comm., 1475 (1970).
- (8) S. CAPLAIN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 27, 3541 (1971).
- (9) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 27, 4687 (1971).
- (10) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 31, 2255 (1975).
- (11) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et B. TINLAND
J. Chem. Research (S), 70 (1979) ; (M), 0901 (1979).

PREMIERE PARTIE

-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-

Cette première partie du travail développe les principaux résultats chimiques obtenus sur les dérivés aromatiques azotés à six chaînons. Le premier chapitre se rapporte principalement aux réactions observées en milieu neutre sur la quinoléine et l'isoquinoléine. Le second décrit les mêmes phénomènes pour les orthodiazines. Le dernier chapitre traite des réactions qui se produisent en milieu acide pour chacune des deux catégories de composés.

Enfin, de l'ensemble de ces résultats, nous tenterons de dégager les mécanismes généraux de ces réactions de photosubstitution d'hétérocycles aromatiques à six chaînons tant en milieu neutre qu'en milieu acide.

CHAPITRE I

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

PHOTOCHIMIE DE LA QUINOLÉINE

ET DE L'ISOQUINOLÉINE EN MILIEU NEUTRE

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	6
I - PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES MONOAZINES BICYCLIQUES.....	7
A) QUINOLEINE.....	7
B) ISOQUINOLEINE.....	7
C) NATURE DES ETATS DE PLUS FAIBLE ENERGIE.....	8
II - PRODUITS RESULTANT DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES..	9
A) CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	9
B) PRODUITS DE DEPART.....	9
a) Quinoléine, isoquinoléine.....	9
b) Le solvant.....	10
C) RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	10
D) MECANISME DE LA REACTION DE PHOTOSUBSTITUTION EN MILIEU NEUTRE.....	13
a) Réaction du radical R' du solvant RH sur les monoazines bicycliques.....	13
b) Réaction de la quinoléine et de l'isoqui- noléine excitées sur le solvant RH.....	13
c) Processus cinétique d'obtention des radi- caux N-semiquinoniques.....	14
d) Mécanisme réactionnel des réactions de photosubstitution.....	14
e) Discussion sur la nature des photoproduits obtenus.....	16

.../...

E) ETAT EXCITE RESPONSABLE DES REACTIONS PHOTOCHIMIQUES.....	17
a) Réaction avec l'éther.....	17
b) Réaction avec le cyclohexane.....	18
c) Configuration de l'état excité.....	18
F) CONCLUSION.....	19
PARTIE EXPERIMENTALE.....	20
PRODUITS DE DEPART.....	20
A) PURIFICATION DE LA QUINOLEINE.....	20
B) PURIFICATION DE LA METHYL-2 QUINOLEINE.....	20
SEPARATION ET CARACTERISATION DES PRODUITS FORMES LORS DE LA PHOTOLYSE.....	21
A) IRRADIATION DE LA QUINOLEINE DANS LE CYCLOHEXANE SOUS COURANT D'AZOTE.....	21
B) IRRADIATION DE LA QUINOLEINE DANS LE CYCLOHEXANE SOUS COURANT D'OXYGENE.....	22
C) IRRADIATION DE LA QUINOLEINE DANS L'ETHER.....	22
D) IRRADIATION DE LA METHYL-6 QUINOLEINE DANS L'ETHER.....	23
E) IRRADIATION DE LA METHYL-8 QUINOLEINE DANS L'ETHER.....	24
F) IRRADIATION DE LA METHYL-4 QUINOLEINE DANS L'ETHER.....	25
G) IRRADIATION DE LA METHYL-2 QUINOLEINE DANS L'ETHER.....	26
H) IRRADIATION DE L'ISOQUINOLEINE DANS L'ETHER...	26
MANIPULATIONS R.P.E.....	26
BIBLIOGRAPHIE.....	27

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Dans ce chapitre, nous décrivons en premier lieu les propriétés spectroscopiques de la quinoléine et de l'isoquinoléine. En effet, le comportement photochimique de ces dérivés est certainement lié à la nature et à la position relative de leurs divers états excités. Dans une deuxième partie, nous développons les principaux résultats photochimiques obtenus lors des réactions effectuées dans divers solvants (cyclohexane, éther par exemple). Enfin, la connaissance de la nature des intermédiaires réactionnels ainsi que leur cinétique de formation nous permettent de postuler un mécanisme pour les réactions de photosubstitution observées en milieu neutre.

-§-§-§-§-§-§-

I - PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES MONOAZINES BICYCLIQUES -

Les états électroniques et les propriétés luminescentes de ces molécules ont été l'objet de nombreuses études. Les hétérocycles azotés se distinguent de leurs homologues hydrocarbonés par la présence d'états de type $n\pi^*$ de basse énergie, résultant de la promotion d'un électron d'une orbitale non liante (n) de l'hétéroatome à une orbitale antiliante de la molécule. Dans beaucoup de ces molécules, l'état $n\pi^*$ de plus basse énergie est très proche de l'état $\pi\pi^*$ de plus basse énergie. Ces états interagissent fortement par couplage "vibronic" (électronique-vibrationnel). Cette interaction entre les niveaux de basse énergie $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ a des effets importants sur les propriétés de l'état excité le plus bas. Donc, une localisation et une caractérisation des états $n\pi^*$ a une importance à la fois pratique et théorique. Les études spectroscopiques faites sur ces composés ont parfois conduit à des conclusions contradictoires. Nous allons donc rappeler brièvement quelques propriétés spectroscopiques de ces molécules.

A) QUINOLEINE

Les premiers travaux sur les propriétés luminescentes de ce dérivé ont été réalisés par MATAGA et coll (1) et les plus récents par LIM et coll. (2). Irradiée en solution alcoolique, à 77K, la quinoléine fluoresce ($F_0 = 31\ 950\ \text{cm}^{-1}$) et phosphoresce ($P_0 = 21\ 870\ \text{cm}^{-1}$) (3) simultanément. A l'inverse, en solution hydrocarbonée, la quinoléine phosphoresce uniquement (3) alors que pour d'autres auteurs, cela s'accompagne d'une faible fluorescence (4,5). En solution hydrocarbonée, une valeur limite du rapport des rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence : ϕ_F/ϕ_P a été établi à 2×10^{-5} dans le méthyl-3 pentane (3). La durée de vie de phosphorescence varie selon la nature du milieu et aussi selon la longueur d'onde d'excitation (6) avec comme valeur moyenne 1 seconde.

B) ISOQUINOLEINE

Les résultats obtenus sur ce dérivé sont souvent parallèles à ceux décrits pour la quinoléine. L'isoquinoléine ne fluoresce pas en solution hydrocarbonée (3) et tous les spectres observés proviennent de l'utilisation d'isoquinoléine insuffisamment pure. En matrice alcoolique, à 77K, les spectres de fluorescence ($F_0 = 31\ 300\ \text{cm}^{-1}$) et de phosphorescence ($P_0 = 21\ 400\ \text{cm}^{-1}$) (3) sont observés, avec une intensité double pour la fluorescence. Comme pour la quinoléine, la durée

de vie de phosphorescence est fonction de la nature du milieu : τ_p varie de 0,7 seconde (7) à 0,95 seconde (3). Par contre, le rendement quantique de formation de triplet est sensiblement le même dans les divers solvants ($\phi_T \approx 0,17$ dans l'éthanol contre 0,22 dans le pentane) (8). Le rendement quantique et la durée de vie de fluorescence, en solution alcoolique, sont sensibles à la température et à des valeurs suffisamment élevées, la fluorescence est totalement inhibée (8). Ceci est interprété par une augmentation de la vitesse de conversion interne $S_1 \rightarrow S_0$ (2).

Les spectres d'émission et les diverses données expérimentales suggèrent que la phosphorescence dans ces composés a pour origine des espèces ne présentant pas de liaison hydrogène. A l'opposé, seule la quinoléine ou l'isoquinoléine ayant des liaisons hydrogène peuvent fluorescer à 77K. Ces conclusions restent valables quelle que soit la nature du solvant.

C) NATURE DES ETATS DE PLUS FAIBLE ENERGIE

La figure I.1. représente les diverses possibilités d'ordre pour les états excités et les effets qui en résultent sur les propriétés radiatives ou non de la molécule. De nombreuses recherches ont été faites pour connaître la nature de l'état S_1 et T_1 .

Des mesures de polarisation de phosphorescence indiquent que pour les monoazines bicycliques, l'état triplet de plus basse énergie est de type $\pi\pi^*$ (10).

Le lien entre la fluorescence et la nature du solvant a conduit de nombreux auteurs à stipuler que les deux états singulets $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ sont très proches, proximité justifiée ensuite par l'étude des spectres d'absorption (11). EL SAYED et KASHA (12) proposèrent qu'en milieu non polaire l'état singulet le plus bas est $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ lorsqu'il existe des liaisons hydrogène. Cette inversion d'état se trouve confirmée par le calcul suivant : en prenant comme constante de vitesse des divers processus non radiatifs, en milieu aprotique, une valeur proche de celle obtenue pour l'acridine (13), soit $k_{nr} \approx 10^{10} \text{ sec.}^{-1}$ et un rendement quantique de fluorescence $\phi_F > 10^{-5}$ (valeur limite instrumentale de détection), la durée de vie radiative est au moins de 10^{-5} sec. pour l'état singulet excité le plus bas. Cette valeur est très supérieure à celle d'un état $\pi\pi^*$ ($\sim 10^{-7} \text{ sec.}$, figure I.1). L'hypothèse de l'état singulet de plus basse énergie de type $n\pi^*$, dans les solvants hydrocarbonés, se trouve justifiée. La présence d'un état $^1(n\pi^*)$ en-dessous de l'état $^1(\pi\pi^*)$ a été récemment détectée en phase vapeur (14), supportant l'hypothèse théorique de cette existence (45).

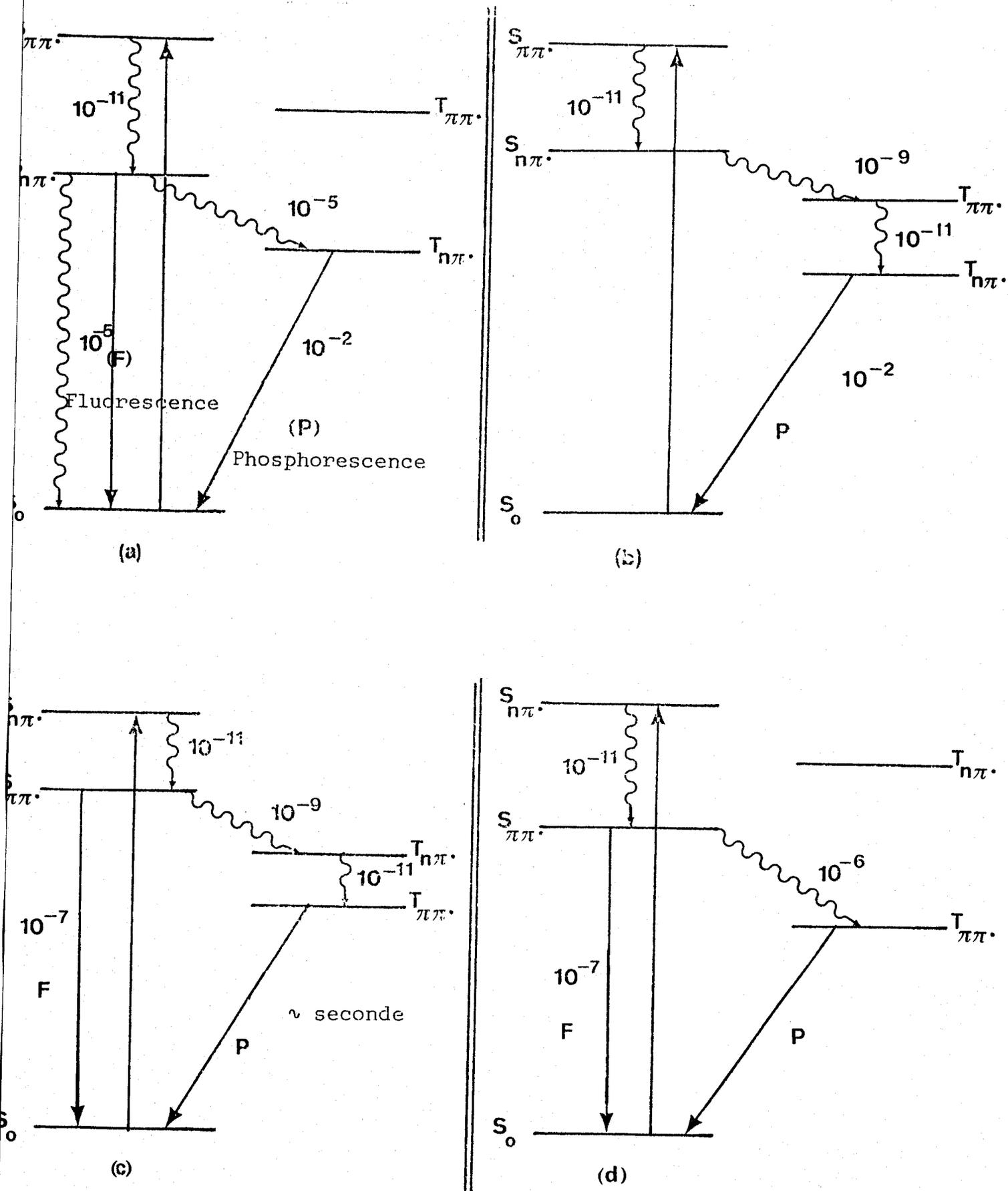


FIGURE I-1

Influence de la position et de la nature des états, sur les processus radiatifs ou non radiatifs dans des hétérocycles azotés (9).

Une localisation précise de l'état triplet de type $n\pi^*$ est complètement inconnue pour les monoazines polycycliques. Comme le processus de passage intersystème est 1000 fois plus rapide pour la quinoléine que pour le naphthalène, El SAYED (15) en déduit qu'un état triplet de type $n\pi^*$ doit se situer entre l'état singulet de plus basse énergie et l'état triplet radiatif $\pi\pi^*$.

En conclusion, les divers états excités des monoazines bicycliques s'ordonnent selon le cas (c) de la figure 1 avec inversion ou non des états singulets selon la nature du milieu.

II - PRODUITS RESULTANT DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES -

A) CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'irradiation est effectuée à l'aide d'une lampe HANAU N.N. d'une puissance de 15 Watts. C'est une lampe basse pression à vapeur de mercure. Cette lampe est plongée dans un tube de quartz qui est lui-même immergé dans la solution à irradier. Durant toute l'irradiation (24 heures environ), un léger courant d'azote est maintenu à travers la solution.

L'examen du spectre d'émission de cette lampe montre la présence d'une bande intense entre 2480 Å et 2580 Å et plusieurs bandes assez monochromatiques à 2652 Å, 2894 Å, 2967 Å et 3162 Å d'intensité beaucoup plus faible.

B) PRODUITS DE DEPART

a) Quinoléine, isoquinoléine :

La quinoléine, l'isoquinoléine et les divers composés méthylés utilisés sont commercialisés. Tous les produits ont été distillés avant irradiation.

- La quinoléine est purifiée par distillation sous pression réduite. Seule la fraction médiane incolore est recueillie. Auparavant on élimine, par action du chlorure de zinc, l'aniline pouvant se trouver dans la quinoléine (16). On se base sur le fait que le complexe quinoléine-chlorure de zinc est insoluble dans l'eau alors que, dans les mêmes conditions, le chlorozincate d'aniline reste en solution.

- La méthyl-2 quinoléine est purifiée par distillation sous pression réduite. Les traces d'aniline ont été précédemment éliminées par action de l'anhydride acétique (16). Seules les amines primaires et secondaires sont acétylées. Les amines acétylées sont moins volatiles, de telle sorte qu'un entraînement par la vapeur permet ensuite de recueillir la méthyl-2 quinoléine.
- L'isoquinoléine est purifiée par plusieurs distillations fractionnées. Une nouvelle méthode de purification de la quinoléine et de l'isoquinoléine a été récemment décrite (3). Elle permet d'obtenir des produits de pureté spectroscopique. Elle n'utilise pas de chlorozincates mais des picrates comme moyen de purification.

Le tableau I donne, pour les diverses molécules irradiées, les longueurs d'onde maximale d'absorption ainsi que le coefficient d'extinction molaire correspondant.

Le détail des spectres de R.M.N. des produits de départ est fourni dans le tableau II.

b) Le solvant :

L'irradiation est effectuée sur des solutions à 1% de quinoléine ou d'isoquinoléine et de leurs dérivés monométhylés dans le cyclohexane ou l'éther.

C) RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Les produits finaux de la réaction sont obtenus après évaporation du solvant sous pression réduite. Le brut de réaction, qui contient une quantité importante de résines, est alors chromatographié sur colonne d'alumine standard. Certaines fractions sont ensuite purifiées par chromatographie en phase vapeur sur un *AUTOPREP A 700* équipé d'une colonne *S.E. 52*.

Le détail des diverses méthodes de séparation est donné dans la partie expérimentale, à la fin de ce chapitre.

PRODUITS DE DEPART	λ_{\max} Å	Log ϵ	SOLVANT
Quinoléine	2 750	3,7	heptane
	3 110	3,8	
Isoquinoléine	2 620	3,6	heptane
	3 180	3,6	
Méthyl-2 quinoléine	2 700	3,6	isooctane
	3 160	3,5	
Méthyl-4 quinoléine	2 700	3,7	isooctane
	3 140	3,3	
Méthyl-6 quinoléine	2 700	3,5	isooctane
	3 180	3,5	
Méthyl-8 quinoléine	2 920	3,6	10% alcool
	3 140	3,4	

TABEAU I

Longueurs d'onde maximale et coefficient d'extinction molaire des diverses quinoléines et isoquinoléines.



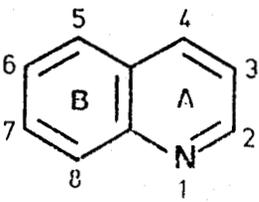
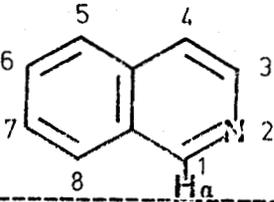
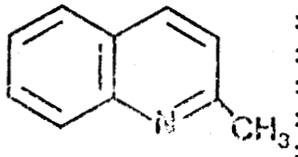
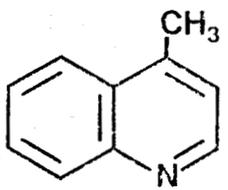
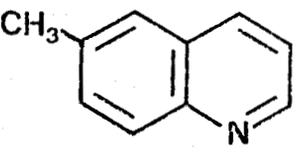
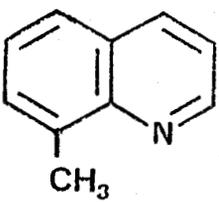
PRODUITS DE DEPART	SIGNAL DU PROTON	SIGNAL DU PROTON	CYCLE A	CYCLE B
	PORTE PAR C ₂	PORTE PAR C ₃	Signal du CH ₃	Signal du CH ₃
	Quadruplet à 9,03 ppm $J = 4$ cps 1,8 cps	Quadruplet à 7,2 ppm $J = 4$ cps		
	Signal de H (a) Singulet à 9,26 ppm	Doublet à 8,52 ppm $J_{3-4} = 6$ cps		
		Doublet à 7,06 ppm $J_{3-4} = 8$ cps	Singulet à 2,66 ppm	
	Doublet à 8,68 ppm $J_{2-3} = 4$ cps	Doublet à 6,96 ppm $J_{2-3} = 4$ cps	Singulet à à 2,5 ppm	
	Quadruplet à 8,92 ppm $J_{2-3} = 4$ cps $J_{2-4} = 1,8$ cps	Quadruplet à 7,24 ppm $J_{3-2} = 4$ cps $J_{3-4} = 8$ cps		Singulet à à 2,43 ppm
	Quadruplet à 9 ppm $J_{2-3} = 4$ cps $J_{2-4} = 1,8$ cps	Quadruplet à 7,27 ppm $J_{2-3} = 4$ cps $J_{3-4} = 8$ cps		Singulet à à 2,88 ppm

TABLEAU II



Spectres de R.M.N. : les glissements chimiques sont donnés par rapport au tétraméthylsilane, référence interne.

b) Le tableau III donne la nature des composés formés par irradiation de quinoléines ou d'isoquinoléines dans le cyclohexane ou l'éther. L'irradiation de la quinoléine conduit à la formation de produits de substitution sur les positions 2 et 4 et l'irradiation de l'isoquinoléine donne des produits substitués en position 1. Lorsqu'on irradie leurs homologues méthylés, on obtient uniquement la substitution sur la position non méthylée. A côté des produits principaux, il se forme des composés mineurs : une très faible quantité (0,5%) de bicyclohexyle est obtenue lors de l'irradiation de la quinoléine dans le cyclohexane.

Dans le cas de la méthyl-4 quinoléine, l'éthyl-2 méthyl-4 quinoléine (5%) est détectée.

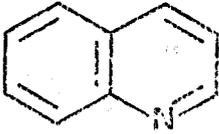
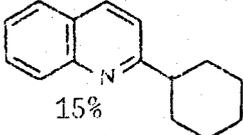
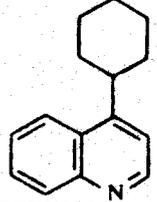
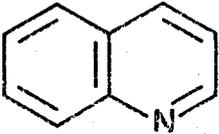
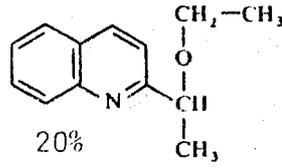
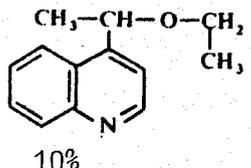
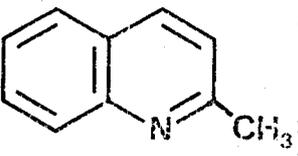
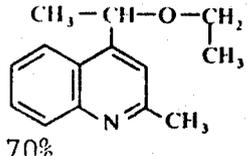
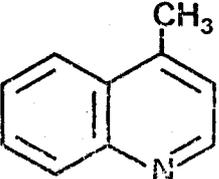
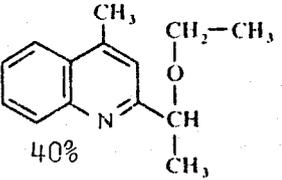
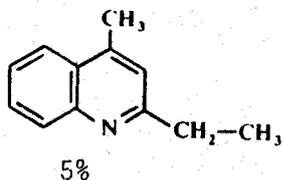
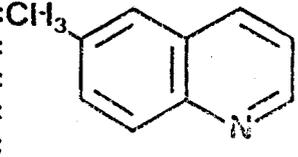
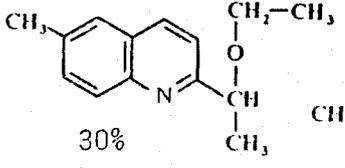
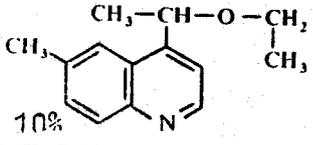
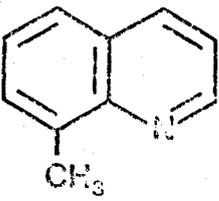
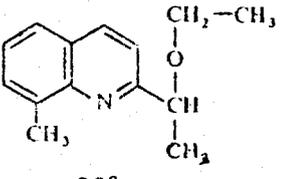
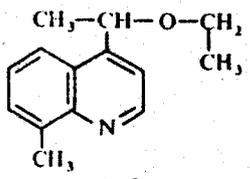
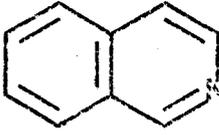
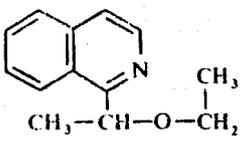
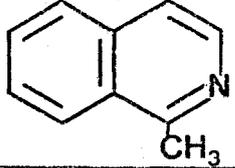
Par contre, aucun dimère, soit de la quinoléine soit de l'isoquinoléine, n'a pu être mis en évidence. Ceci peut s'expliquer par la très faible concentration des solutions irradiées (17). De même, la réactivité de l'isoquinoléine dans l'éther est différente de celle observée dans le cyclohexane (18). L'irradiation ultraviolette de cet hétérocycle dans le cyclohexane ne permet pas l'isolation de produits cyclohexylés bien que leur présence soit stipulée à partir de données spectrales.

c) La structure des produits obtenus a été établie d'après leurs spectres infra-rouge, de résonance magnétique nucléaire (R.M.N.), de masse et leur analyse pour les dérivés de la quinoléine, de R.M.N. pour celui de l'isoquinoléine. Les tableaux IV-IV₂ fournissent le détail des spectres de R.M.N..

Les spectres infra-rouge des cyclohexylquinoléines présentent les bandes caractéristiques de la quinoléine à 3050 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹, ainsi que celles du cyclohexane à 2930 cm⁻¹ et 1450 cm⁻¹.

Les spectres infra-rouge des (éthoxy-1)éthyl méthylquinoléines possèdent les bandes caractéristiques de la quinoléine et celles du groupement éthoxy à 2970 cm⁻¹ et 1150 cm⁻¹.

Les spectres de masse des produits résultant des réactions de la quinoléine et de ses dérivés monométhylés avec l'éther sont dominés par le réarrangement de McLAFFERTY. Ce réarrangement est total pour les composés substitués en 2 par l'éther. Il est important dans le cas des dérivés substitués en position 4 par l'éther, mais dans ce cas le pic parent est néanmoins visible. Cette différence s'explique par la participation de l'azote uniquement lorsque

PRODUIT IRRADIE	SOLVANT	PRODUITS OBTENUS
		 15% + bicyclohexyle 0,5%  5%
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{O}$	 20%  10%
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{O}$	 70%
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{O}$	 40%  5%
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{O}$	 30%  10%
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{O}$	 20%  10%
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{O}$	 5%
	$(\text{CH}_3 - \text{CH}_2)_2\text{O}$	Aucun produit de réaction

BUS
LILLE

TABLEAU III
Structure des différents photoproduits.

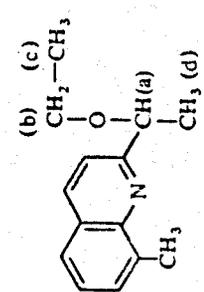
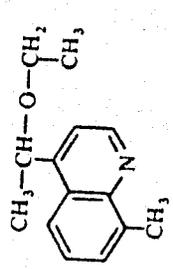
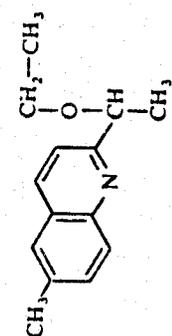
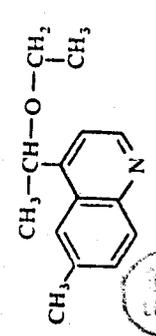
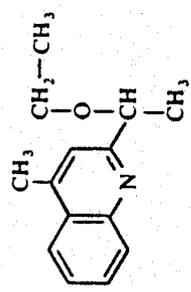
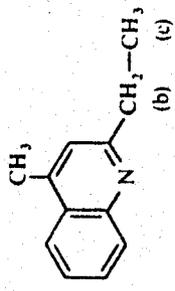
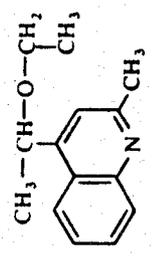
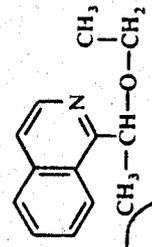
PRODUIT	SIGNAL DU PROTON EN C ₂	SIGNAL DU PROTON EN C ₃	SIGNAL DU CH ₃ DU CYCLE	PROTONS DE LA CHAÎNE
	Doublet à 8,83 ppm J = 4 Hz	Se situe dans le massif aromatique à 7,32 ppm	Singulet à 2,78 ppm	Signal du H (a) : Quadruplet à 4,7 ppm J = 6 Hz Signal du CH ₂ (b) : Quadruplet à 3,47 ppm J = 7 Hz Signal du CH ₃ (c) : Triplet à 1,18 ppm Signal du CH ₃ (d) : Doublet à 1,5 ppm J = 6 Hz
	Doublet à 8,83 ppm J = 4 Hz	Doublet à 7,32 ppm J = 4 Hz	Singulet à 2,80 ppm	Signal du H (a) : Quadruplet à 5,03 ppm J = 6 Hz Signal du CH ₃ (c) : Triplet à 1,2 ppm Signal du CH ₃ (d) : Doublet à 1,5 ppm J = 6 cps J = 7 cps
	Doublet à 8,7 ppm J = 4 Hz	Se situe dans le massif aromatique à 7,31 ppm	Singulet à 2,45 ppm	Signal du H (a) : Quadruplet à 4,61 ppm J = 6 Hz Signal du CH ₂ (b) : Quadruplet à 3,40 ppm J = 7 cps Signal du CH ₃ (c) : Triplet à 1,18 ppm Signal du CH ₃ (d) : Doublet à 1,53 ppm J = 6 Hz
	Doublet à 8,7 ppm J = 4 Hz	Doublet à 7,34 ppm J = 4 Hz	Singulet à 2,52 ppm	Signal du H (a) : Quadruplet à 5 ppm J = 6 Hz Signal du CH ₂ (b) : Quadruplet à 3,83 ppm J = 7 cps Signal du CH ₃ (c) : Triplet à 1,19 ppm Signal du CH ₃ (d) : Doublet à 1,53 ppm J = 6 Hz

TABLEAU IV : SPECTRES DES DIVERSES QUINOLEINES ET ISOQUINOLÉINES SUBSTITUÉES



PRODUIT	SIGNAL DU PROTON EN C ₂	SIGNAL DU PROTON EN C ₃	SIGNAL DU CH ₃ DU CYCLE	PROTONS DE LA CHAÎNE
	Singulet à 7,40 ppm	Singulet à 2,7 ppm	Singulet à 4,60 ppm J = 6 Hz	H (a) : Quadruplet à 3,43 ppm CH ₂ (b) : Quadruplet à 1,2 ppm CH ₃ (c) : Triplet à 1,47 ppm CH ₃ (d) : Doublet à 1,47 ppm J = 7 cps J = 7 Hz J = 6 Hz
 (b) (c)	Singulet à 7,02 ppm	Singulet à 2,6 ppm	Singulet à 2,9 ppm J = 7 Hz	Quadruplet: Triplet à 1,37 ppm J = 7 Hz
	Singulet à 7,22 ppm	Singulet à 2,7 ppm	Singulet à 4,98 ppm J = 6 Hz	Quadruplet: Triplet à 1,2 ppm J = 7 Hz J = 6 Hz J = 7 Hz J = 6 Hz
			Quadruplet à 5 ppm	Quadruplet: Triplet à 1,1 ppm J = 7 Hz J = 6 Hz J = 6 Hz J = 6 Hz

BUS LILLE

TABLEAU IV1 : Les spectres sont pris en solution dans CCl₄ ou CDCl₃ (déplacements chimiques donnés par rapport au tétraméthylsilane).

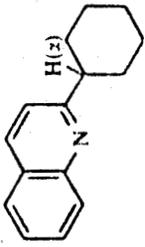
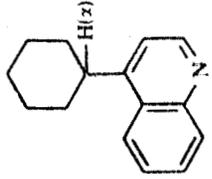
PRODUIT	SIGNAL DU PROTON EN C-2	SIGNAL DU PROTON EN C ₃	SIGNAL DU PROTON H(α) DU CYCLOHEXYLE	SIGNAL DES CH ₂ DU CYCLOHEXYLE
		Doublet à 7,27 ppm J = 8 Hz	Massif non résolu à 2,83 ppm	Massif non résolu à 1,77 ppm
	Massif non résolu à 8,87 ppm $\Delta\nu_{1/2} = 8$ Hz	Doublet à 7,2 ppm J = 4 Hz	Massif non résolu à	Massif non résolu à 1,74 ppm

TABLEAU IV₂-

SPECTRE DE R.M.N. DES CYCLOHEXYL QUINOLEINES



les produits sont substitués en 2 (19). Les autres pics s'expliquent par les processus de décomposition des méthylquinoléines qui ont lieu soit à partir de l'ion parent -et cela uniquement pour les produits substitués en 4 par l'éther- soit, et ceci dans tous les cas, à partir de l'ion N^+ résultant du réarrangement de McLAFFERTY ou de $(N-1)^+$ (20). Le pic à $\frac{m}{e} = 73$ correspondant à l'ion $CH_3-\overset{+}{C}H-O-C_2H_5$ et celui à $\frac{m}{e} = 45$ correspondant à $C_2H_5O^+$ sont présents pour ces produits. Dans le cas des cyclohexyl quinoléines, l'ion parent est visible.

d) Nos résultats expérimentaux sont analogues à ceux décrits simultanément par STERMITZ et coll. (21) lors de l'irradiation de la quinoléine en solution alcoolique. Mais à l'inverse de ce que nous avons observé, seule la position 2 de cette molécule est réactive dans ces conditions. Dans cette réaction, en plus du produit de substitution, ces auteurs isolent un dérivé tétrahydro résultant d'une dismutation du composé dihydro formé initialement (Figure I-2).

Contrairement à ce que nous venons de décrire, le comportement photochimique des cyanomonoazines est fortement fonction de la position du motif cyano. Ainsi, la cyano-2 quinoléine, irradiée dans un éther ou un alcool, conduit à un composé substitué en position 2 (Figure I-3), mais aucun dérivé où l'hydrogène en 4 a été remplacé, n'est détecté (22). Par contre, l'irradiation dans les mêmes conditions de la cyano-4 quinoléine fournit des dérivés où le groupement cyano n'est pas remplacé mais où l'hydrogène en 2 est substitué (Figure I-4) (23). Enfin, la cyano-3 quinoléine ou la cyano-4 isoquinoléine, irradiée dans un alcool ou un éther, conduit à l'isolement des produits primaires de ce type de réactions, c'est-à-dire des dérivés dihydro (Figure I-5) (24).

De l'ensemble des résultats chimiques que nous venons de décrire, certaines constatations peuvent être dégagées :

- sur les monoazines bicycliques, les réactions d'addition ou de substitution s'effectuent sur des positions privilégiées : 2 ou 4 pour la quinoléine, 1 pour l'isoquinoléine,
- lorsqu'il y a réaction sur plusieurs positions, c'est dans l'ensemble la position voisine de l'azote qui paraît la plus réactive. Une formation moindre des produits de substitution en 4 peut être due, en partie, à une interaction stérique avec l'hydrogène en péri.

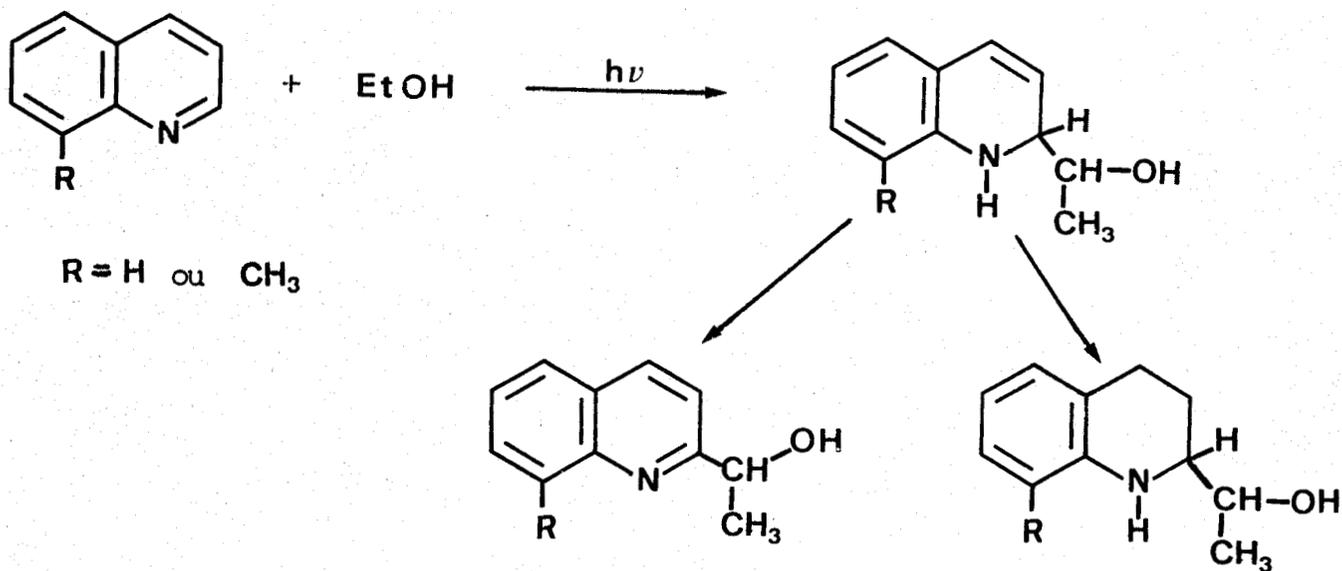


FIGURE I-2

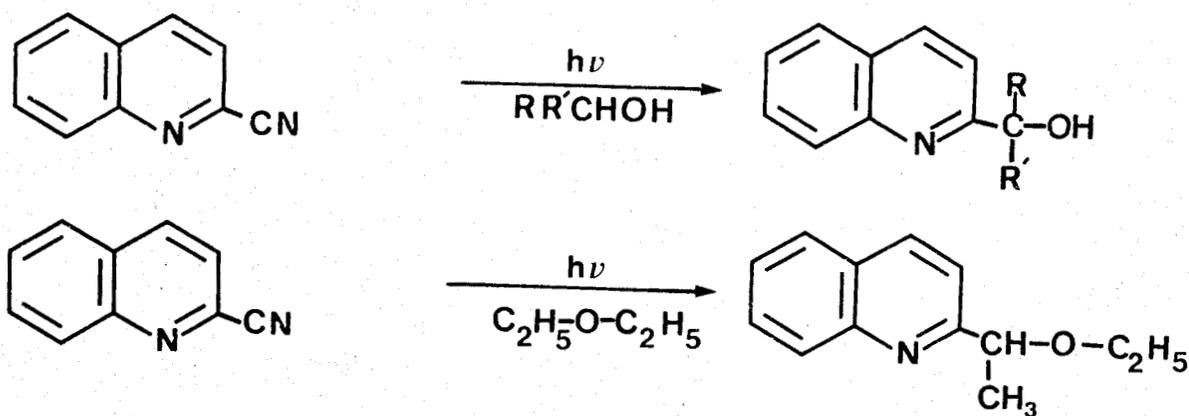


FIGURE I-3

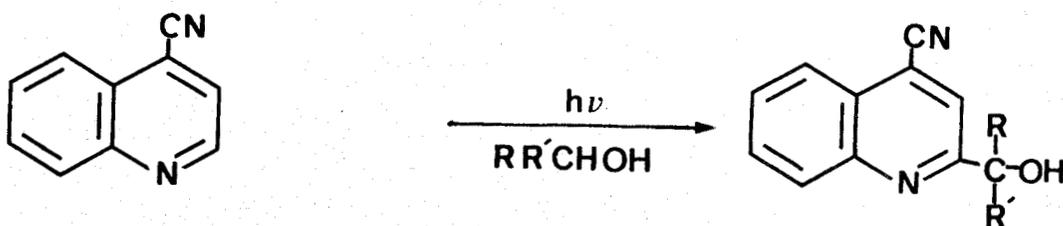


FIGURE I-4

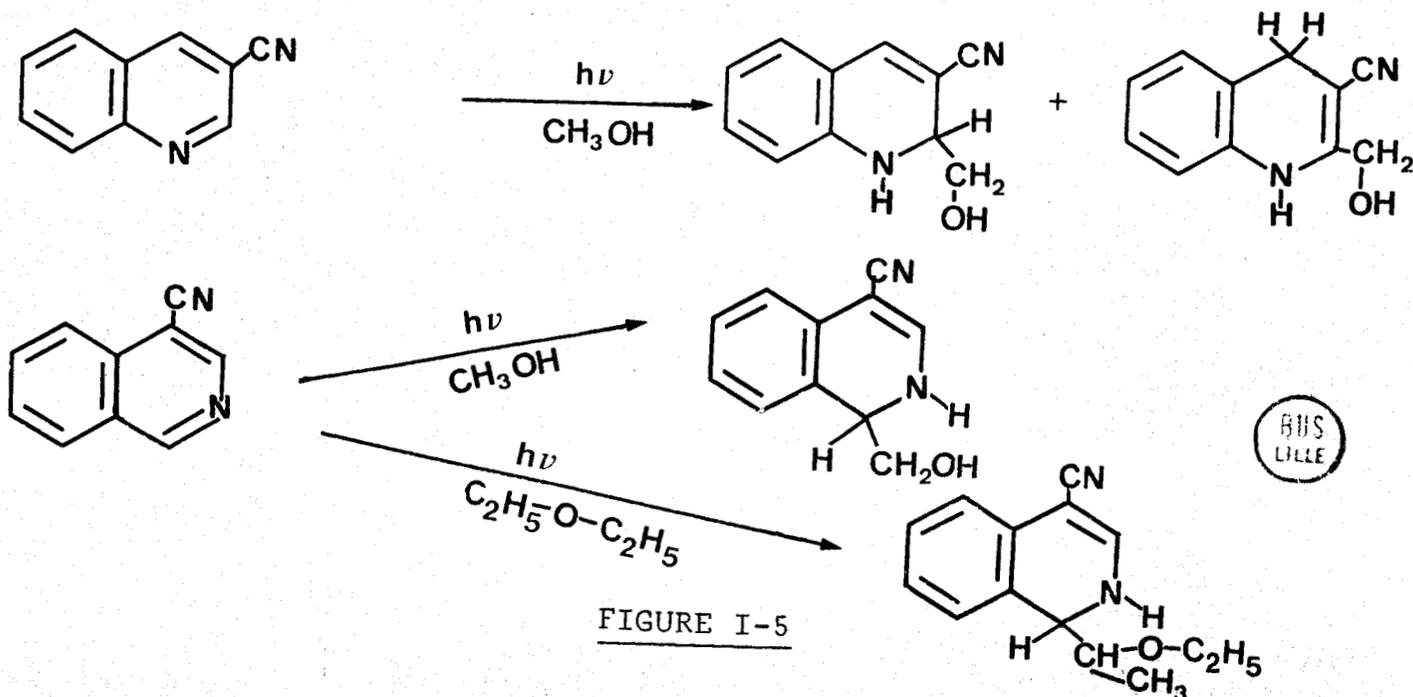


FIGURE I-5

Nous reviendrons sur ces conclusions lors de l'établissement du mécanisme de ces réactions.

D) MECANISME DE LA REACTION DE PHOTOSUBSTITUTION EN MILIEU NEUTRE

Comme la majorité des réactions de photoaddition et de photosubstitution de dérivés aromatiques azotés décrites dans la littérature, celles que nous avons étudiées semblent être radicalaires. Diverses possibilités réactionnelles peuvent être proposées :

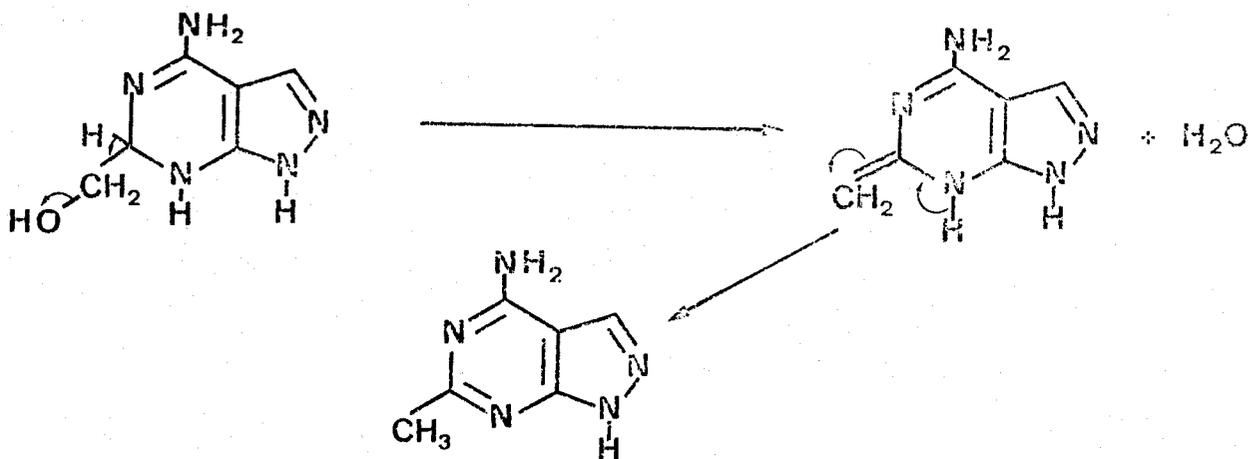
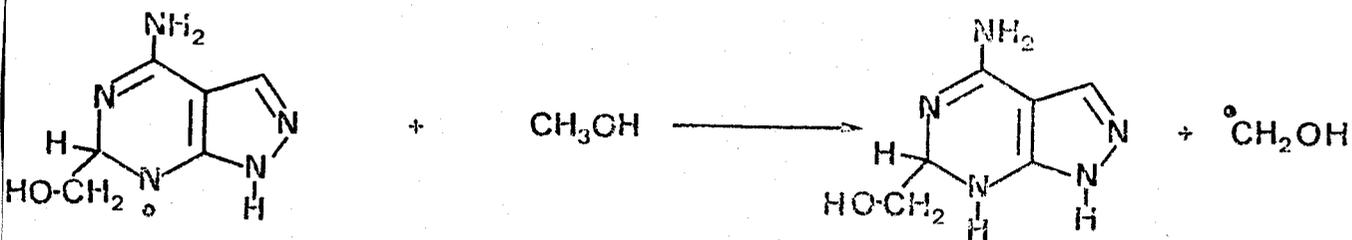
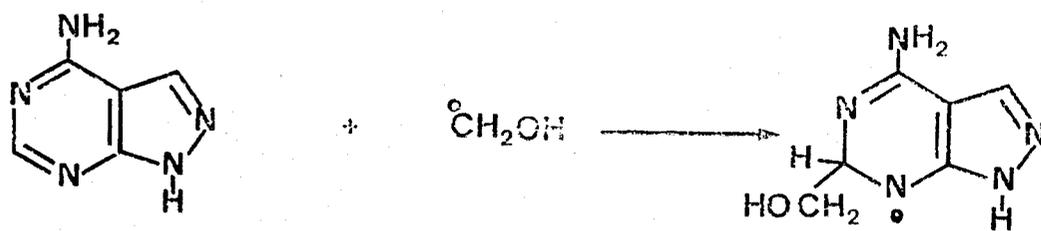
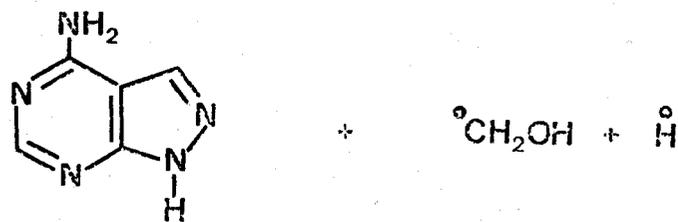
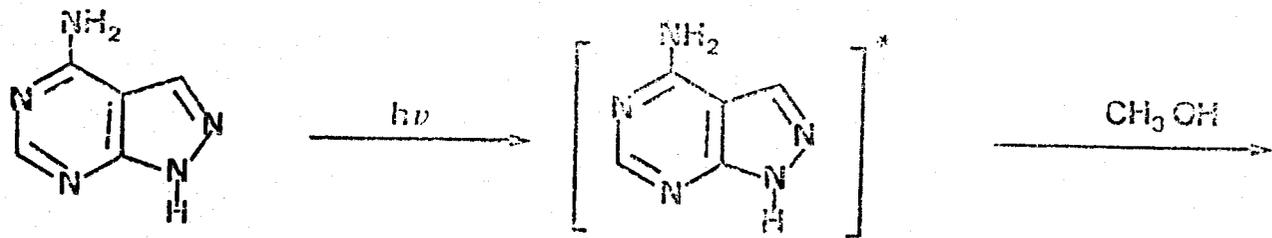
a) Réaction du radical R' du solvant RH sur les monoazines bicycliques :

La sélectivité relative des produits de photosubstitution rend peu probable une réaction s'effectuant par un mécanisme de substitution radicalaire analogue à celui proposé par OCHIAI et Coll. (25) pour la réaction photochimique de l'amino-4 pyrazolo (3,4-d) pyrimidine avec le méthanol. L'étape principale de cette réaction est l'attaque du radical R' du solvant sur le cycle pyrimidine (Figure I-6).

L'indice de valeur libre, Fr , est une grandeur qui peut être utilisée pour la mesure de la facilité d'attaque d'une molécule par les radicaux libres (26). Or, les indices de valence libre pour les carbones 2 et 4 de la quinoléine ou du carbone 1 de l'isoquinoléine ne diffèrent guère de ceux des autres positions dans l'état fondamental ou dans le premier état excité singulet ou triplet (tableau V). Donc, un tel processus réactionnel semble peu probable.

b) Réaction de la quinoléine et de l'isoquinoléine excitées sur le solvant RH :

Deux radicaux différents peuvent être postulés lors d'une telle réaction. Dans le cas de la quinoléine, ils sont représentés sur la figure I-7. Le radical III ne permet pas de rendre compte de la sélectivité des réactions



BUS
LILLE

FIGURE I-6

Mécanisme de la photoréaction de l'amino-4 pyrazolo(3,4-d) pyrimidine en solution alcoolique.

QUINOLEINE	2	3	4	5	6	7	8
Etat fondamental	0,4189	0,4068	0,4470	0,4498	0,4075	0,4048	0,4540
S ¹	0,5892	0,5883	0,5689	0,5706	0,5958	0,5894	0,5750
T ¹	0,4281	0,5420	0,6661	0,7055	0,5637	0,5425	0,7017
ISOQUINOLEINE	1	3	4	5	6	7	8
Etat fondamental	0,4658	0,4111	0,4544	0,4517	0,4037	0,4040	0,4507
S ¹	0,5837	0,5759	0,5806	0,5830	0,5849	0,5804	0,5857
T ¹	0,6655	0,5525	0,6849	0,6933	0,5420	0,5431	0,6881

TABLEAU V

Indices de valence libre de la quinoléine et de l'isoquinoléine(27)



pour les mêmes critères que ceux indiqués dans la partie a) précédente. A l'inverse, le radical II, par ses formes mésomères, semble bien mieux traduire cette sélectivité. En effet, les formes mésomères du radical II faisant intervenir le cycle benzo semblent moins probables.

Nous avons caractérisé, par des études de résonance paramagnétique électronique sur des solutions de quinoléine ou d'isoquinoléine dans l'éthanol ou l'éther, le radical II dans le cas de la quinoléine et son homologue IV dans le cas de l'isoquinoléine (Figure I-7) (28).

La nature de ces intermédiaires radicalaires, de type N-H, a été confirmée par la détection d'un radical stable en phase liquide lors de l'irradiation de la phényl-9 acridine en solution alcoolique ou étherée. La structure N-H de ce radical V (Figure I-7) peut être justifiée très succinctement par l'observation de la disparition d'un couplage lorsqu'on passe d'une solution de méthanol (8 raies) à une solution de méthanol-d₄ (7 raies). La nature exacte de celui-ci a été établie sans ambiguïté par simulation électronique. Le détail de cette méthode et la discussion sur la nature de ce radical sont développés dans la deuxième partie de la thèse.

c) Processus cinétique d'obtention des radicaux N-semiquinoniques :

Nous avons déterminé l'ordre de la réaction de formation des radicaux N-H par rapport à l'intensité lumineuse. Sa détermination s'effectue en suivant les cinétiques d'apparition des radicaux N-H pour diverses intensités lumineuses. En milieu alcoolique ou étheré, les résultats obtenus montrent que le radical quinoléinyle et le radical isoquinoléinyle se forment par un processus monophotonique. La figure I-8a représente la concentration en radicaux quinoléinyles (unités arbitraires) enregistrée en fonction du temps, pour différentes intensités lumineuses. La relation linéaire entre la vitesse initiale de formation du radical quinoléinyle et l'intensité lumineuse, traduite par la figure I-8b, indique bien que le processus est monophotonique (28).

d) Mécanisme réactionnel des réactions de photosubstitution :

L'obtention des radicaux II et IV, selon un processus monophotonique, exclut tout mécanisme analogue à celui proposé par OCHIAI et Coll. (25) (Figure I-6). En effet, la formation de ces deux radicaux pourrait s'envisager par action du radical hydrogène H', provenant de la photodécomposition du solvant, sur l'azote du composé aromatique se trouvant à l'état fondamental. Un tel mé-

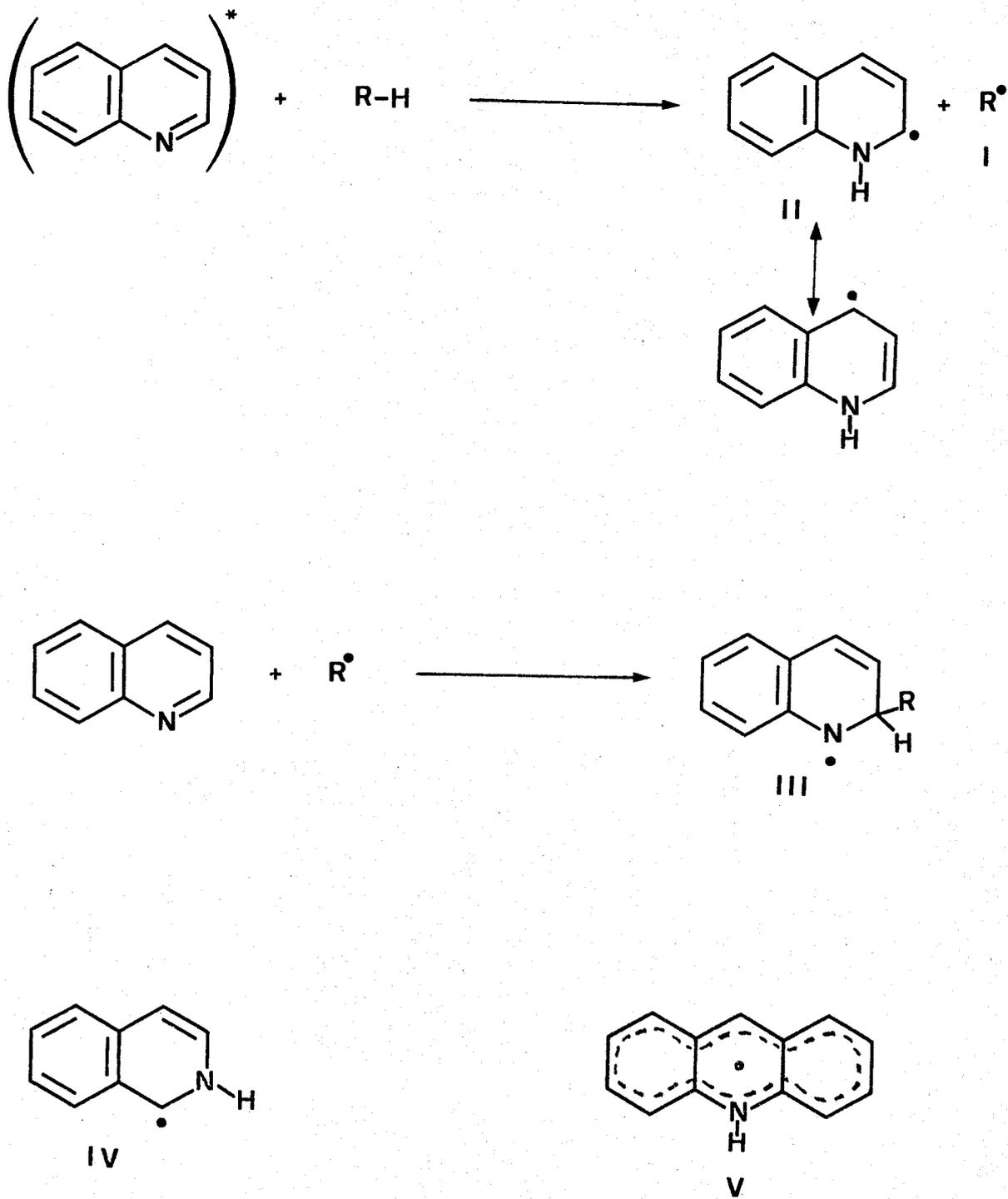
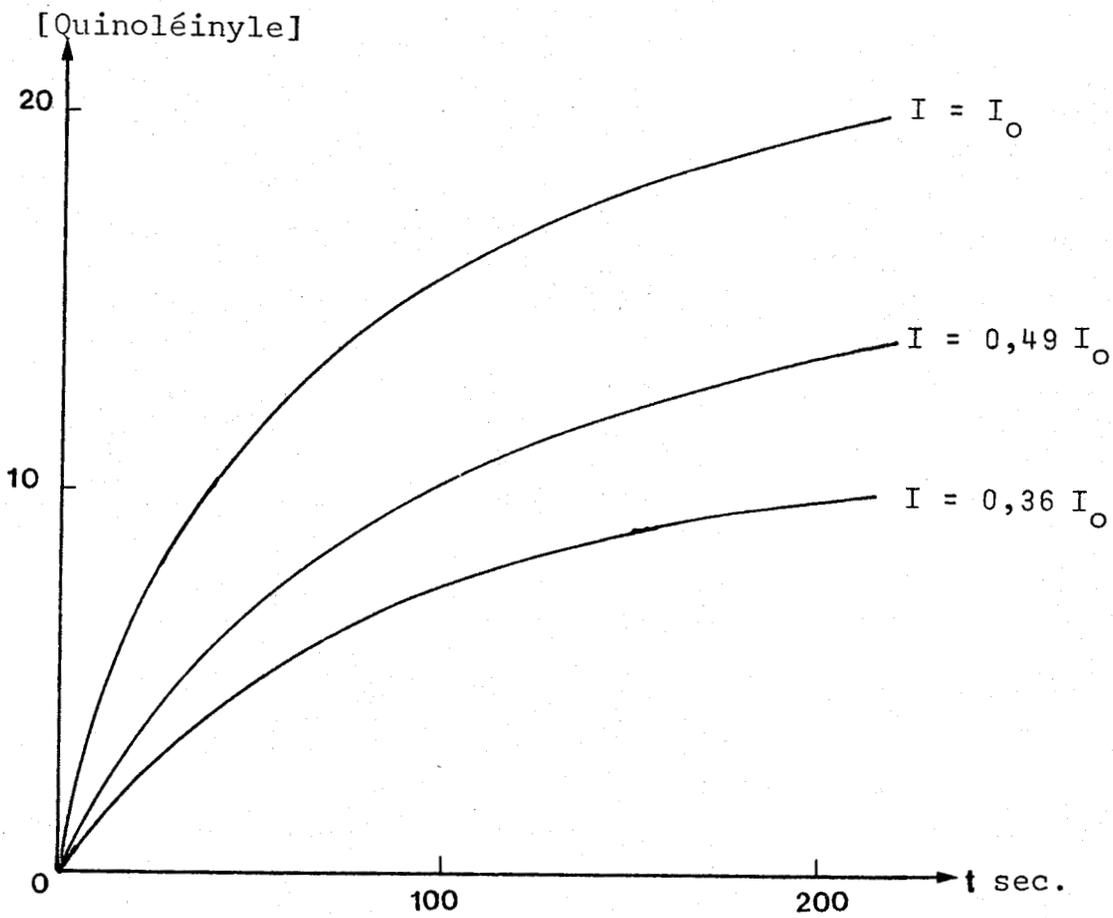


FIGURE I-7

Structure des divers radicaux dérivant de monoazines

FIGURE I-8a



Cinétique d'apparition des radicaux pour diverses intensités lumineuses.

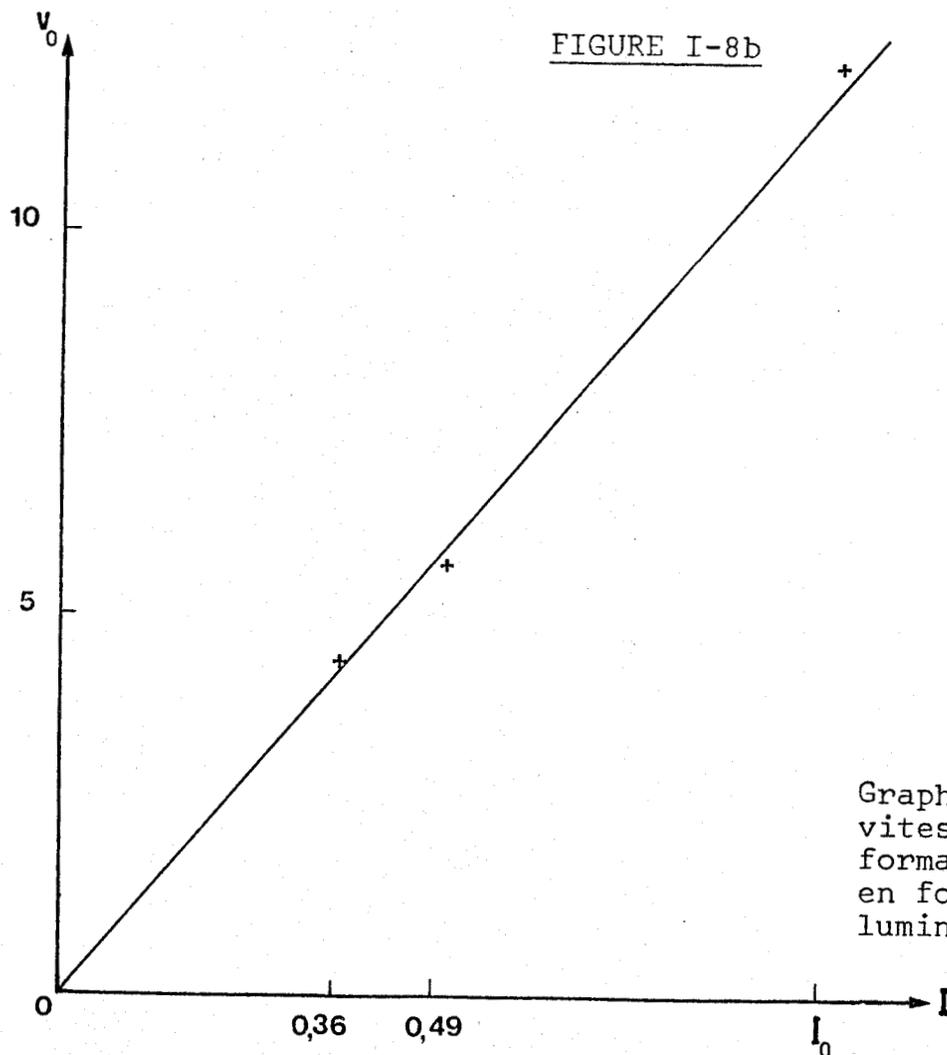


FIGURE I-8b

Graphe représentant la vitesse initiale de formation des radicaux en fonction de l'intensité lumineuse.

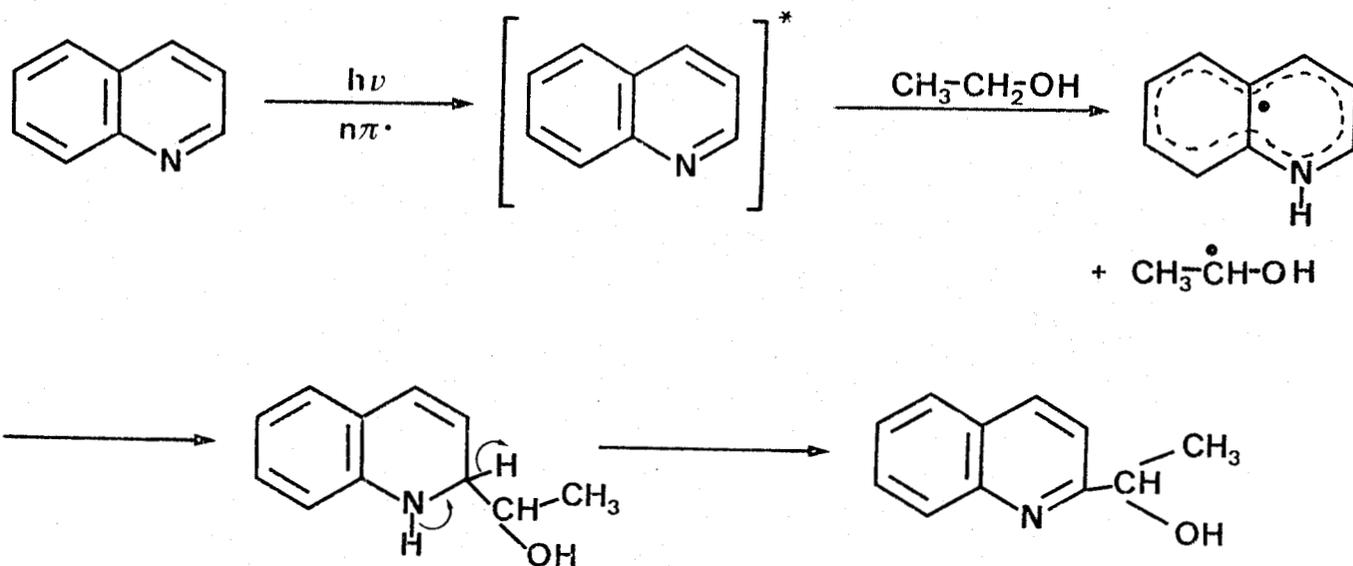


canisme ne peut être retenu car la décomposition photochimique de l'éther ou de l'éthanol nécessite un processus biphotonique (29).

L'obtention des photoproduits peut s'expliquer par un mécanisme analogue à celui décrit par STERMITZ (21). Il est détaillé sur la figure I-9. Il présente de nombreuses analogies avec le mécanisme de photoréduction des cétones aromatiques qui a été bien étudié. Le composé aromatique azoté, excité dans un état $n\pi^*$, arrache un hydrogène au solvant conduisant ainsi à la formation du radical N-H (radical II ou IV selon le dérivé) et à un radical du solvant. Celui-ci réagit ensuite avec le radical N-semiquinonique pour conduire à la formation de composés dihydro. Ces derniers peuvent, le cas échéant, s'aromatiser pour fournir les produits de substitution finaux. Ce mécanisme semble traduire le mieux l'ensemble des résultats expérimentaux :

- Le passage par une addition photoréductrice tient compte du fait que les réactions de photoaddition et de photosubstitution sont intimement liées. La non observation de composés dihydro, lors de nos études, n'est pas en contradiction avec le mécanisme. En effet, il a été noté que les dihydroquinoléines ont une forte aptitude à se transformer en quinoléines même dans des solvants fortement réducteurs (30). De plus, la détection de ces composés dihydro a été faite lorsque le cycle aromatique azoté est porteur de groupements électroattracteurs tels que le groupement cyano pour la quinoléine et l'isoquinoléine (24) (Figure I-5) ou le groupement carbométhoxy pour la pyridine (31) (Figure I-10). Il est à remarquer que, dans toutes ces monoazines, les groupements électroattracteurs se situent sur le carbone en β de l'atome d'azote.
- Un tel mécanisme d'arrachement d'un hydrogène du solvant peut s'effectuer par un processus monophotonique (44).
- Le radical N-semiquinonique permet également de rendre compte de la sélectivité de ces réactions. En effet, il est admis généralement qu'une forte densité d'électron non apparié sur un atome y favorise les réactions de nature radicalaire. On peut donc s'attendre à ce que la substitution se fera essentiellement sur les positions du noyau aromatique où les densités d'électron non apparié sont maximales, soit les positions 2 et 4 dans le cas de la quinoléine, la position 1 dans celui de l'isoquinoléine.

En solution alcoolique



En solution étherée

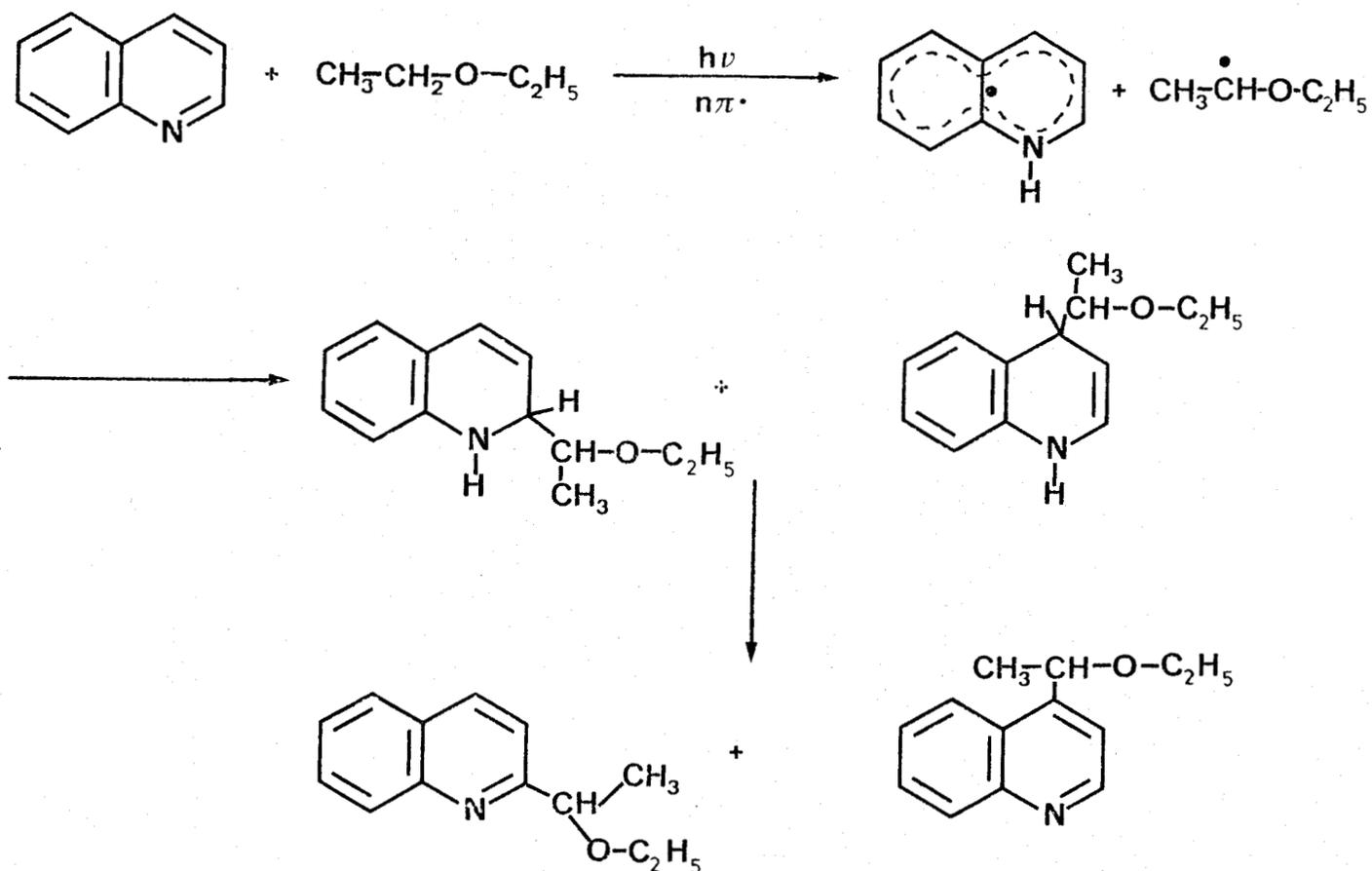


FIGURE I-9

BUS
LILLE

Mécanisme de la réaction de photosubstitution des monoazines en milieu neutre.

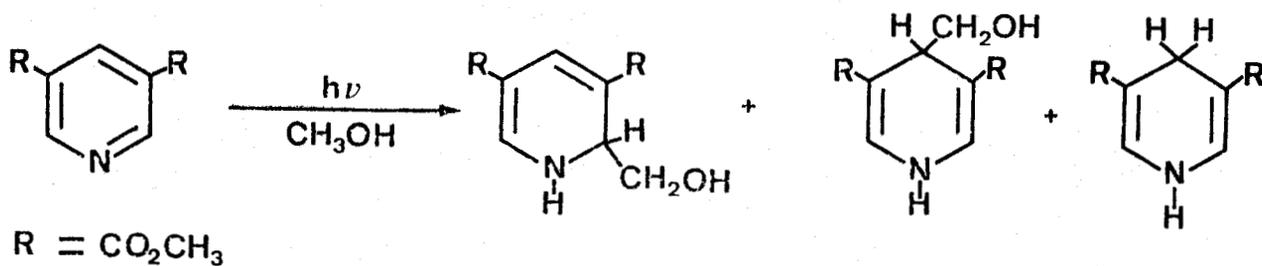


FIGURE I-10

Photoréactivité de la carbométhoxy pyridine en solution alcoolique

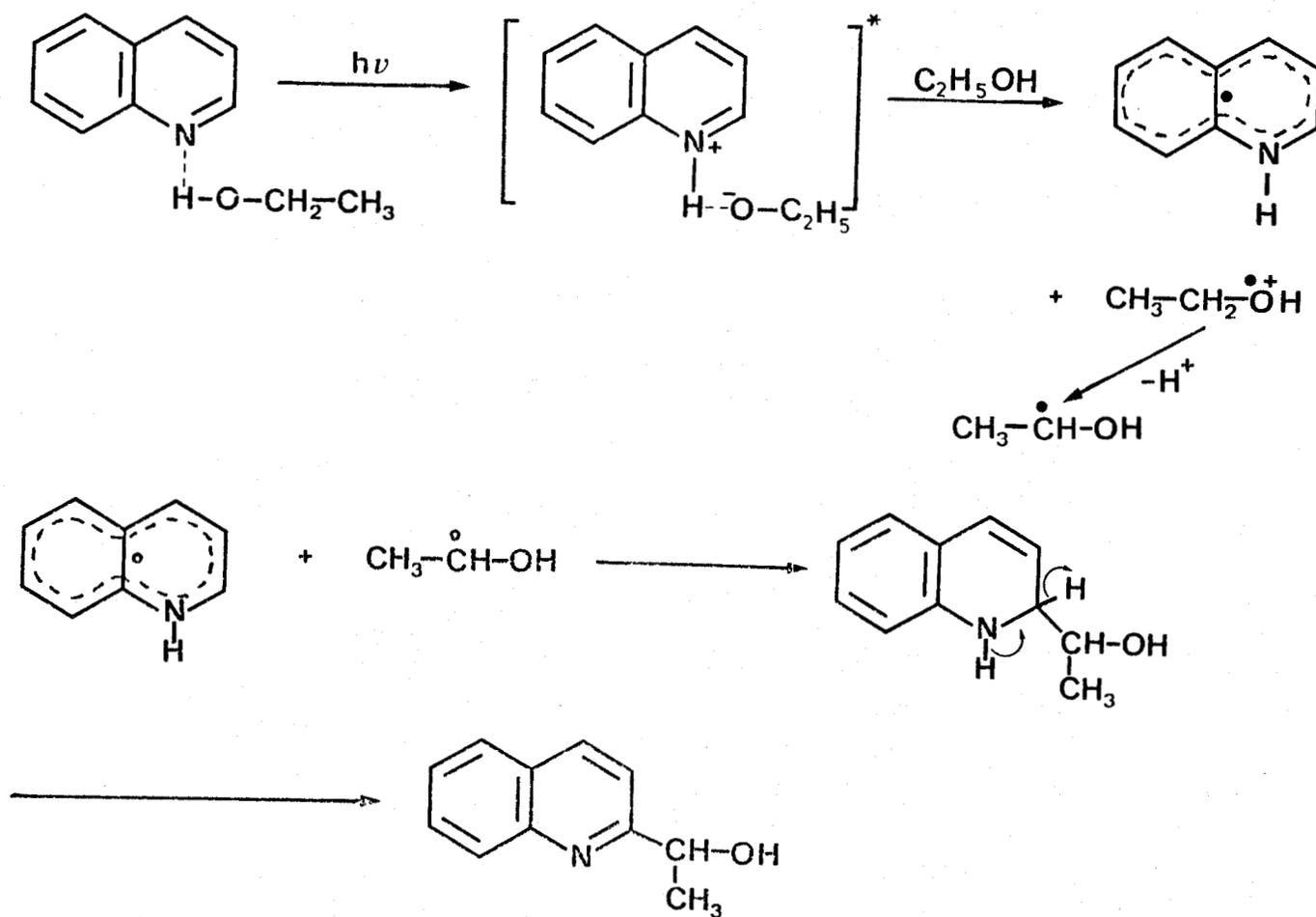


FIGURE I-11



Mécanisme des photoréactions de la quinoléine en présence d'acides carboxyliques.

Pour les réactions effectuées dans l'alcool, on ne peut exclure totalement un mécanisme proche de celui proposé par NOYORI et Coll. (32), lors des réactions de photosubstitution de monoazines bicycliques par des acides carboxyliques, pour expliquer la formation de radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle (Figure I-11). Dans ce chemin réactionnel, la première étape est une protonation de l'azote. Celle-ci est suivie d'un transfert d'électron du solvant au soluté. L'argument en défaveur d'un tel mécanisme est que la photoionisation s'effectue souvent par un processus biphotonique pour des radiations de faible énergie (33).

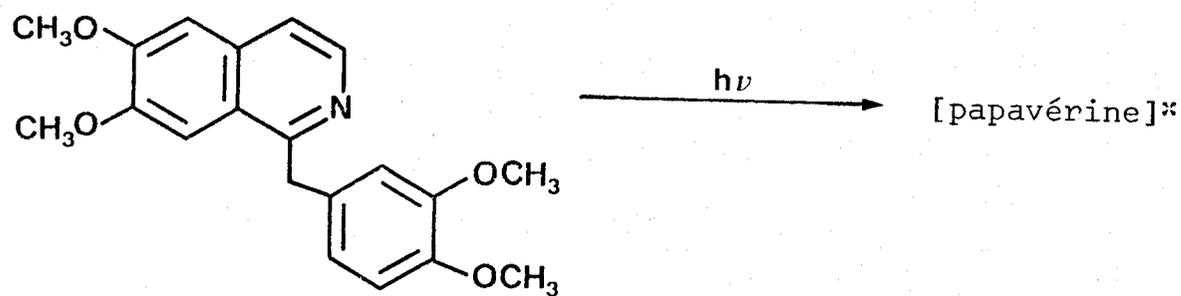
e) Discussion sur la nature des photoproduits obtenus :

Nous avons signalé que, lorsque la position 2 ou 4 dans la quinoléine et la position 1 dans l'isoquinoléine est occupée par un groupe méthyle, aucune substitution n'a lieu sur ces positions (Tableau III). L'empêchement de toute réactivité de ces sites peut être attribué à une gêne stérique ou bien au fait que les composés dihydro correspondants se réaromatisent préférentiellement par perte du motif provenant du solvant. L'obtention d'un dérivé de l'éthylisoquinoléine à partir de la papavérine (34) (Figure I-12) laisse penser qu'au moins dans le cas de la méthyl-1 isoquinoléine, la dernière hypothèse est la plus probable.

La très faible quantité de bicyclohexyle obtenue lors de l'irradiation de la quinoléine dans le cyclohexane peut résulter d'une réaction très rapide du radical quinoléinyle et du radical cyclohexyle. Cette grande réactivité peut rendre compte également de la non détection de dimère de la quinoléine.

L'obtention, lors de l'irradiation de la méthyl-4 quinoléine en plus du produit de substitution attendu, de l'éthyl-2 méthyl-4 quinoléine peut s'expliquer de deux façons :

1° - Par une réaction de photoélimination semblable aux réactions d'élimination de NORRISH II des dérivés carbonylés. Ceci a été observé lors de l'irradiation d'alkyl-2 quinoléines (21,35) ou d'alkyl-1 isoquinoléines (36) possédant un hydrogène en γ sur la chaîne latérale (Figure I-13). Ce processus est possible compte tenu de la quantité importante d'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-4 quinoléine (40%) formée lors de cette réaction. Ce mécanisme rend compte également de la non observation de cette réaction lors de l'irradiation de la méthyl-2 quinoléine dans l'éther. L'absence de tout produit de photoélimination dans les autres expériences résulte certainement d'une quantité trop faible de produit de photosubstitution.



papavérine

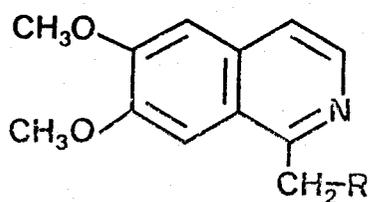
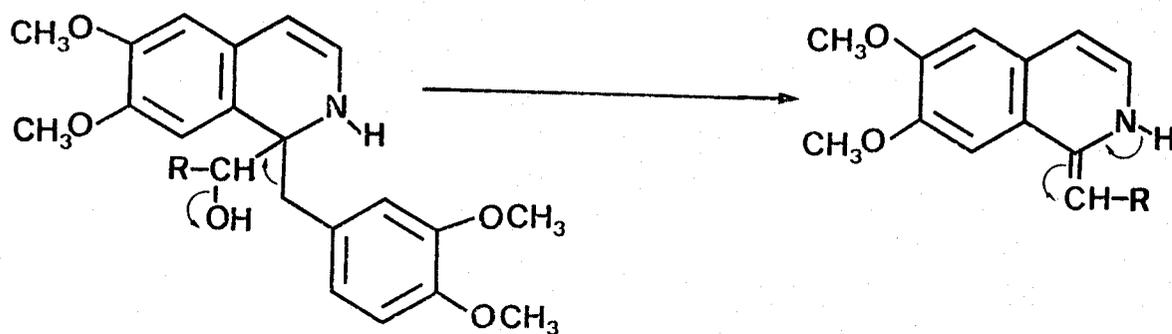
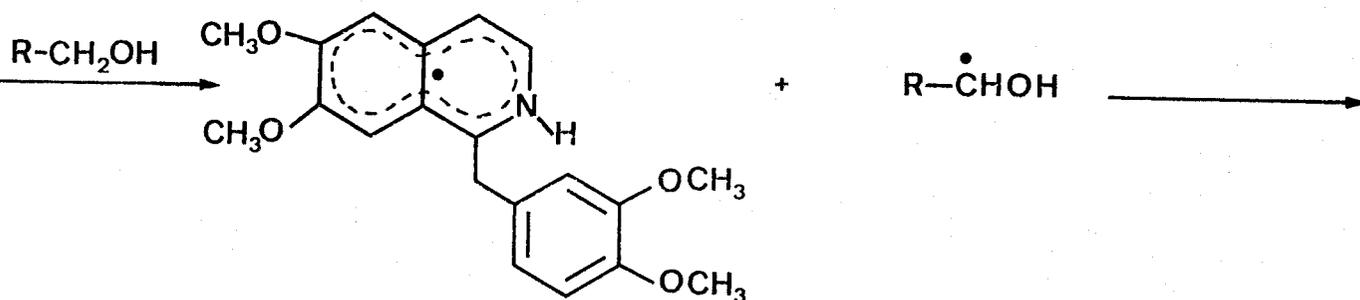


FIGURE I-12

Comportement photochimique de la papavérine en solution alcoolique



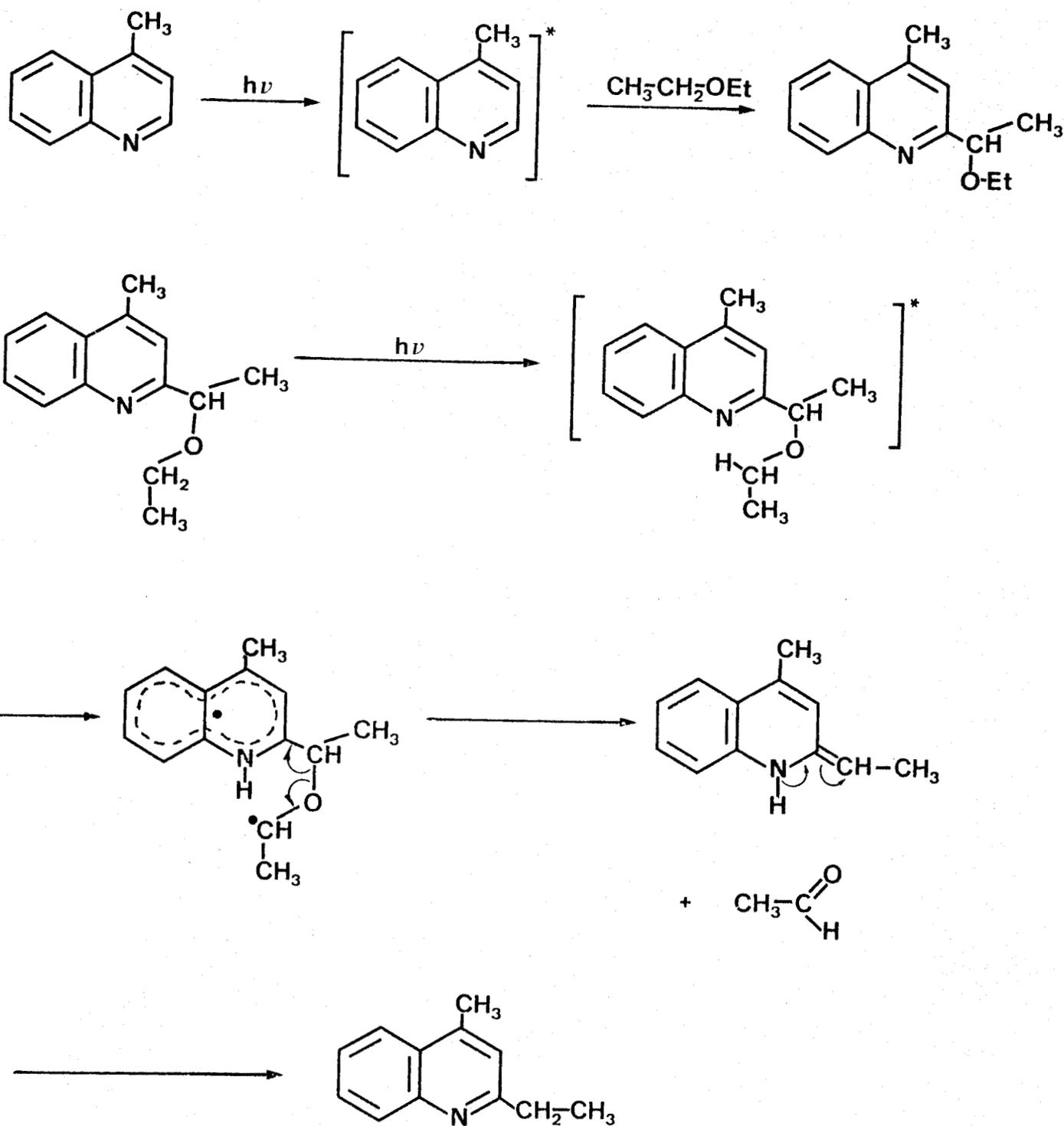


FIGURE I-13

Mécanisme de formation d'éthyl-2-méthyl-4-quinoléine à partir de 1'(éthoxy-1-éthyl)-2-méthyl-4-quinoléine.

2° - Par la formation du radical éthyle provenant de la transformation photochimique du radical éthoxy-1 éthyle. Un tel processus a été mis en évidence par JUDEIKIS et SIEGEL (37). La contribution d'un tel mécanisme doit être mineure car, dans le cas contraire, il devra, par exemple, conduire à l'observation d'éthyl-4 méthyl-2 quinoléine à partir de la méthyl-2 quinoléine.

E) ETAT EXCITE RESPONSABLE DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES

Une grandeur importante dans la réactivité photochimique est la connaissance de la nature de l'état excité intervenant dans ces réactions. Pour cela, des études d'inhibition ou de sensibilisation sont souvent utilisées.

a) Réaction avec l'éther :

Nous avons montré que la réaction de la quinoléine avec l'éther est sensibilisée par une cétone telle que la benzophénone. L'énergie triplet de la benzophénone est de 69 kcal/mole (38), supérieure à celle du premier état triplet de la quinoléine (62 kcal/mole) (38). L'expérience est réalisée au moyen de lampes émettant autour de 3600 Å, dans une région où la majorité de la lumière est absorbée par la benzophénone. Mais ceci ne peut pas être considéré comme une preuve absolue de l'intervention de l'état triplet du dérivé aromatique azoté dans la réaction. En effet, la sensibilisation de la réaction peut ne pas être due à un transfert d'énergie mais provenir d'un transfert d'hydrogène du radical hydroxydiphénylméthyle à la quinoléine pour former le radical quinoléinyle (39).

De même, l'emploi de pipérylène comme inhibiteur d'état triplet ne convient pas dans l'étude des réactions photochimiques de la quinoléine car il réagit partiellement avec elle (21).

Aucune conclusion quant à la nature de ou des états excités, responsables des réactions décrites, ne peut être tirée de ces résultats expérimentaux. Néanmoins, pour l'acridine, composé pour lequel la nature de l'état réactif a été étudiée de manière détaillée, les réactions effectuées en solution étherée passent pour l'essentiel par un état singulet (40).

b) Réaction avec le cyclohexane :

Lorsque la réaction de photosubstitution de la quinoléine avec le cyclohexane est effectuée en présence d'oxygène, la quantité de cyclohexyl-2 quinoléine est le cinquième de ce qu'elle est en absence d'oxygène. Celle de la cyclohexyl-4 quinoléine est, elle, diminuée par un facteur de 50 (Tableau VI). Cette influence différente de l'oxygène sur les photoproduits est surprenante. Dans le cas des réactions de photosubstitution de la pyridine par le cyclohexane, la présence d'oxygène diminue de 20% la quantité des cyclohexylpyridines formées (41).

L'effet de l'oxygène sur ces réactions de la quinoléine nous indique que l'état excité réactif est en partie un état triplet.

c) Configuration de l'état excité :

Nous avons indiqué, précédemment, qu'il existait une grande similitude entre les réactions de photosubstitution de monoazines et les réactions de photoréduction de cétones, d'où l'idée que la configuration de l'état excité soit la même dans les deux réactions.

Dans de nombreux cas, l'état singulet fluorescent π, π^* possède une densité électronique sur l'atome d'azote supérieure à celle de l'état fondamental (42) de telle sorte qu'une réaction d'arrachement d'hydrogène à partir de cet état semble peu vraisemblable.

Dans les états n, π^* des composés aromatiques azotés, l'azote possède une déficience en électrons (43). Il est de ce fait logique de penser que ces monoazines sont capables d'arracher un atome d'hydrogène du solvant, par excitation, à partir d'un état de configuration n, π^* (singulet ou triplet). D'autre part, la réaction ne doit pas avoir lieu ou la vitesse de réaction doit être très faible à partir d'un état π, π^* (46). Des considérations théoriques appuient également une telle éventualité (44,47).

	RENDEMENT PAR RAPPORT AU CYCLOHEXANE		
	CYCLOHEXANOL	CYCLOHEXANONE	PRODUITS DE SUBSTITUTION
Cyclohexane O ₂ + 1% quinoléine	0,05 %	0,05 %	Cyclohexyl-2 quinoléine : 0,025 % Cyclohexyl-4 quinoléine : 0,001 %
Cyclohexane N ₂ + 1% quinoléine			Bicyclohexyle : 0,005 % Cyclohexyl-2 quinoléine : 0,12 % Cyclohexyl-4 quinoléine : 0,05 %
Cyclohexane O ₂	0,08 %	0,05 %	
Cyclohexane O ₂ + 0,5% benzophé- none	0,28 %	0,2 %	

Lampe à vapeur de mercure basse pression type Hanau I 544 15 W

TABLEAU VI

Influence de l'oxygène dans la photosubstitution de la quinoléine dans le cyclohexane



F) CONCLUSION

Les réactions photochimiques en milieu neutre des monoazines mono et polycycliques s'effectuent à partir d'un intermédiaire radicalaire, à savoir le radical N-H. Celui-ci se forme, aussi bien dans l'éther que dans les alcools, par arrachement d'un hydrogène du solvant par le soluté se trouvant dans un état excité de configuration $n\pi^*$, ayant un certain caractère radicalaire, et selon un processus monophotonique.

Cependant, le mécanisme des réactions photochimiques décrites en solution alcoolique se complique par l'observation d'un échange isotopique. Le radical formé par irradiation dans CD_3OH ou CH_3OD n'est pas celui postulé par le mécanisme précédemment décrit. Le tableau VII rassemble les résultats obtenus par irradiation de diverses solutions de phényl-9 acridine. On constate que dans ces conditions l'hydrogène (ou le deutérium) porté par l'azote du radical N-H semiquinone est toujours l'hydrogène (ou le deutérium) acide. Mais l'intervention d'un échange isotopique $N-H \leftrightarrow N-D$ permet de rendre compte de la nature de ces radicaux. Son existence est renforcée par le fait que l'irradiation d'une solution 0,2 M de phényl-9 acridine dans un mélange d'éther éthylique et de méthanol- d_1 à 183K conduit uniquement à la formation très rapide (après 10 secondes d'irradiation) du radical N-D. Ceci se produit même lorsque la concentration en alcool est très faible, de l'ordre de 1%. Ce résultat ne peut pas être induit par une différence de réactivité. La cinétique d'apparition et la quantité de radicaux formés sont sensiblement identiques dans l'éther et dans CH_3OD . Cet échange isotopique est instantané aussi bien en phase liquide, qu'en phase solide.

En milieu alcoolique, la réaction d'arrachement d'un hydrogène (ou d'un deutérium) du solvant par le soluté excité est suivie très rapidement par un échange de cet atome avec le deutérium (ou l'hydrogène) acide de l'alcool.

SOLVANT		NATURE DU RADICAL	
CH ₃ OH		V-H	
CH ₃ OD		V-D	
CD ₃ OH		V-H	
CD ₃ OD		V-D	
CH ₃ OH	50%	V-H	50%
CH ₃ OD	50%	V-D	50%
CH ₃ OH	80%	V-H	80%
CH ₃ OD	20%	V-D	20%

TABLEAU VII

Radicaux formés par irradiation U.V. de la phényl-9 acridine à 183K



PARTIE EXPÉRIMENTALE

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

PRODUITS DE DEPART

Les produits de départ sont des produits *FLUKA* sauf la méthyl-4 quinoléine et l'isoquinoléine (produits *SCHUCHARDT*).

A) PURIFICATION DE LA QUINOLEINE

On ajoute 60g de quinoléine à 600 cc d'acide chlorhydrique dilué (1:4 en volume). On porte la solution à 60°C et on ajoute une solution de 70g de $ZnCl_2$ dans 120 cc d'acide chlorhydrique dilué. La chlorozincate de quinoléine $[(C_9H_7N)_2ZnCl_4] \cdot H_2O$ commence à précipiter. La solution acide est refroidie. On filtre et lave le précipité à l'acide chlorhydrique dilué. Au solide recueilli, on ajoute un peu d'eau puis une solution de soude à 10% jusqu'à ce que le précipité initial d'hydroxyde de zinc soit complètement redissout. On extrait la quinoléine à l'éther (2 x 100 cc). Les phases étherées sont séchées sur sulfate de magnésium anhydre. On chasse le solvant et la quinoléine incolore est recueillie par distillation sous vide : $E_D = 119 \pm 1^\circ C$ sous 20 mm de mercure.

B) PURIFICATION DE LA METHYL-2 QUINOLEINE

On chauffe à reflux 40g de méthyl-2 quinoléine durant 30 mn avec 20 cc d'anhydride acétique. La solution refroidie est rendue alcaline à l'aide d'une solution de Na_2CO_3 . Cette solution est entraînée à la vapeur. On décante, la méthyl-2 quinoléine restant dans la phase aqueuse est extraite au benzène (2 x 50 cc). On élimine le benzène, puis la méthyl-2 quinoléine distille à $117 \pm 1^\circ C$ sous 12 mm de mercure.

SEPARATION ET CARACTERISATION DES PRODUITS FORMES LORS DE LA
PHOTOLYSE

Après distillation du solvant, le brut de réaction est chromatographié sur colonne d'alumine. Certains produits sont purifiés par chromatographie préparative en phase gazeuse à l'aide d'un *AUTOPREP A 700*, équipé d'une colonne de 3m de long, de type S.E. 52 à 30% sur chromosorb W.

Les photoproduits ont été principalement caractérisés par leurs spectres de R.M.N. (pris sur un appareil *VARIAN A 60* et reportés au début de ce chapitre (tableaux III et IV), par leurs spectres I.R. (obtenus à l'aide d'un appareil *PERKIN-ELMER IR 257*), par leurs analyses (effectuées au Service Central de Microanalyse de Thiais) et pour certains par leur spectre de masse.

A) IRRADIATION DE LA QUINOLEINE DANS LE CYCLOHEXANE
SOUS COURANT D'AZOTE

a) Le produit principal de la photoréaction est la cyclohexyl-2 quinoléine qui est obtenue avec un rendement de 15%. Ce produit est élué avec un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-50.

. U.V. : dans le n-hexane

$\lambda = 233 \text{ nm}$ ($\epsilon = 32\,400$)

$\lambda = 228 \text{ nm}$ ($\epsilon = 39\,000$)

$\lambda = 208 \text{ nm}$ ($\epsilon = 43\,000$)

. I.R. : principales bandes à :

3050 cm^{-1} ; 2940 cm^{-1} ; 2860 cm^{-1} ; 1620 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} ;
 1500 cm^{-1} ; 1450 cm^{-1} ; 1350 cm^{-1} ; 1310 cm^{-1} .

. Spectre de masse : M/e = 211 (intensité relative) (21) ;
210 (12) ; 182 (27) ; 168 (12) ; 167 (20) ; 156 (100) ; 143 (70) ; 128 (20) ;
115 (3,5).

. Analyse : pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$

	C	H	N
% calculé :	85,26	8,11	6,63
% trouvé :	85,24	8,29	6,84

b) On isole aussi la cyclohexyl-4 quinoléine avec un rendement de 5%. C'est le second produit élué avec un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-50.

. I.R. : principales bandes à :

3050 cm^{-1} ; 2940 cm^{-1} ; 2860 cm^{-1} ; 1590 cm^{-1} ;
1500 cm^{-1} ; 1450 cm^{-1} .

. Spectre de masse : M/e = 211 (intensité relative) (81) ;
210 (25) ; 182 (19) ; 170 (12) ; 168 (33) ; 156 (55) ; 143 (66) ; 132 (100) ;
130 (8) ; 115 (15).

. Analyse : pour $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$

	C	H	N
% calculé :	85,26	8,11	6,63
% trouvé :	85,32	7,99	6,57

c) Il se forme également du bicyclohexyle avec un rendement égal à 0,5%. Ce dernier composé n'est caractérisé que par son temps de rétention en c.p.v., comparé avec celui d'un échantillon pur.

B) IRRADIATION DE LA QUINOLEINE DANS LE CYCLOHEXANE SOUS COURANT D'OXYGENE

On observe :

- la formation de cyclohexanol et de cyclohexanone
- la formation de cyclohexyl-2 quinoléine avec un rendement de 3%
- la formation de cyclohexyl-4 quinoléine avec un rendement de 0,1%

Ces divers produits ont été caractérisés par chromatographie analytique sur colonne S.E. 52.

C) IRRADIATION DE LA QUINOLEINE DANS L'ETHER

Il se forme deux produits identifiés uniquement par c.p.v. :

- 1'(éthoxy-1 éthyl)-2 quinoléine avec un rendement de 20%
- 1'(éthoxy-1 éthyl)-4 quinoléine avec un rendement de 10%

D) IRRADIATION DE LA METHYL-6 QUINOLEINE DANS L'ETHER

On observe la formation de :

a) L'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-6 quinoléine avec un rendement de 30%. Ce premier produit est élué avec un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-30.

. I.R. : les principales bandes se situent à :

2980 cm^{-1} ; 2860 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} ; 1500 cm^{-1} ; 1440 cm^{-1} ;
1370 cm^{-1} ; 1110 cm^{-1} ; 835 cm^{-1} .

. Spectre de masse : M/e = 186 (intensité relative) (3) ;
172 (19) ; 171 (100) ; 170 (83) ; 144 (9,5) ; 143 (38) ; 142 (33) ; 115 (15) ;
89 (3) ; 73 (2) ; 45 (13).

. Analyse : pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	77,90	7,97	6,68	7,23

b) L'(éthoxy-1 éthyl)-4 méthyl-6 quinoléine avec un rendement de 10%. Il s'agit du composé, élué par un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-20.

. I.R. : principales bandes à :

2970 cm^{-1} ; 2860 cm^{-1} ; 1570 cm^{-1} ; 1500 cm^{-1} ; 1370 cm^{-1} ;
1110 cm^{-1} et 850 cm^{-1} .

. Spectre de masse : M/e = 215 (intensité relative) (23) ;
200 (20) ; 172 (62) ; 171 (100) ; 170 (83) ; 144 (64,5) ; 143 (71,5) ; 142 (61) ;
115 (42,5) ; 89 (13) ; 73 (7,5) ; 45 (44).

. Analyse : pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	78,03	7,95	6,74	7,56

E) IRRADIATION DE LA METHYL-8 QUINOLEINE DANS L'ETHER

On isole :

a) L'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-8 quinoléine avec un rendement de 20%. Ce composé est élué par un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-30.

. I.R. : principales bandes à :

2980 cm^{-1} ; 2860 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} ; 1500 cm^{-1} ; 1370 cm^{-1} ;
1110 cm^{-1} .

. Spectre de masse : M/e = 186 (intensité relative) (3) ;
172 (18) ; 171 (100) ; 170 (78) ; 144 (11) ; 143 (17) ; 142 (25) ; 115 (18) ;
89 (7) ; 73 (4) ; 45 (28).

. Analyse : pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	78,00	7,99	6,40	7,63

b) L'(éthoxy-1 éthyl)-4 méthyl-8 quinoléine avec un rendement de 10%. Ce second produit est élué par un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-20.

. I.R. : les principales bandes se situent à :

2980 cm^{-1} ; 2860 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} ; 1500 cm^{-1} ; 1110 cm^{-1} .

. Spectre de masse : M/e = 216 (intensité relative) (11) ;
215 (100) ; 200 (31) ; 172 (38,5) ; 171 (85) ; 170 (41) ; 144 (66) ; 143 (20) ;
142 (22) ; 115 (31) ; 89 (8) ; 73 (7) ; 45 (20).

. Analyse : pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	77,80	7,90	6,63	7,55

F) IRRADIATION DE LA METHYL-4 QUINOLEINE DANS L'ETHER

Par chromatographie sur colonne, on obtient :

a) L'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-4 quinoléine avec un rendement de 40%. Ce produit est élué par un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-30.

. I.R. : principales bandes à :

3050 cm^{-1} ; 2960 cm^{-1} ; 2860 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} ; 1500 cm^{-1} ;
1450 cm^{-1} ; 1105 cm^{-1} .

. Spectre de masse : M/e = 186 (intensité relative) (6) ;
172 (29) ; 171 (100) ; 170 (93) ; 144 (24) ; 143 (60) ; 142 (25,5) ; 115 (47) ;
89 (11) ; 73 (4) ; 45 (49).

. Analyse : pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	78,10	7,96	6,41	7,72

b) L'éthyl-2 méthyl-4 quinoléine obtenue avec un rendement de 5%. Ce produit est isolé par c.p.v. à partir de la fraction éluée par un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-30.

. I.R. : principales bandes à :

3050 cm^{-1} ; 2960 cm^{-1} ; 2860 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} ; 1500 cm^{-1} ;
1450 cm^{-1} ; 860 cm^{-1} .

. Spectre de masse : M/e = 171 (intensité relative) (80) ;
170 (100) ; 144 (10) ; 142 (19) ; 128 (8) ; 115 (34) ; 89 (8).

. Analyse : pour $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$

	C	H	N
% calculé :	84,17	7,65	8,18
% trouvé :	83,17	7,56	8,07

G) IRRADIATION DE LA METHYL-2 QUINOLEINE DANS L'ETHER

Par chromatographie sur colonne, on sépare la méthyl-2(éthoxy-1 éthyl)-4 quinoléine avec un rendement de 70%. Ce produit est élué par un mélange éther éthylique-éther de pétrole : 1-40.

. I.R. : les bandes les plus caractéristiques se situent à :

3050 cm^{-1} ; 2980 cm^{-1} ; 2860 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} ; 1500 cm^{-1} ;
1440 cm^{-1} ; 1370 cm^{-1} ; 1110 cm^{-1} .

. Spectre de masse : M/e = 215 (intensité relative) (41) ;

200 (35) ; 186 (2) ; 172 (56,5) ; 171 (100) ; 170 (58) ; 156 (10) ; 144 (77) ;
143 (20) ; 128 (14) ; 115 (10) ; 73 (7,5) ; 45 (24).

. Analyse : pour $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$

	C	H	N	O
% calculé :	78,10	7,96	6,51	7,43
% trouvé :	77,94	7,48	6,67	7,30

H) IRRADIATION DE L'ISOQUINOLEINE DANS L'ETHER

On isole dans ce cas un seul produit : 1'(éthoxy-1 éthyl)-1 isoquinoléine avec un rendement de 5%.

Dans les mêmes conditions, la méthyl-1 isoquinoléine est inactive. Tout le produit de départ se retrouve en fin de la photoréaction, il ne se forme aucun produit.

MANIPULATIONS R.P.E.

Les conditions expérimentales, relatives à l'étude cinétique de formation des radicaux piégés, sont exposées de manière plus détaillée dans le chapitre suivant. Les variations d'intensité lumineuse sont réalisées à l'aide de deux grilles ayant des transmissions respectives de 36% et 49%.

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) N. MATAGA, Y. KAIFU et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 373 (1956).
- (2) TING-ING LAI et E.C. LIM
Chem. Phys. Letters, 62, 507 (1979).
- (3) M.F. ANTON et W.R. MOOMAW
J. Chem. Phys., 66, 1808 (1977).
- (4) B.L. VAN DUUREN
Analyt. Chem., 32, 1436 (1960).
- (5) Y.H. LI et E.C. LIM
Chem. Phys. Letters, 9, 279 (1971).
- (6) I. FU HUNG, T. OKAMURA, S. SUGAMORI et R.W. VIP
Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 3283 (1978).
- (7) a) E.C. LIM et J.M.H. YU
J. Chem. Phys., 45, 4742 (1966).
b) E.C. LIM et J.M.H. YU
J. Chem. Phys., 47, 3270 (1967).
- (8) S.L. MADEJ, S. OKAJIMA et E.C. LIM
J. Chem. Phys., 65, 1219 (1976).
- (9) S.K. LOWER et M.A. EL SAYED
Chem. Rev., 66, 199 (1966).
- (10) F. DÖRR et H. GROPPER
Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 67, 46, 193 (1963).
- (11) G. COPPENS, C. GILLET, J. NASTIELSKI et E.V. DONCKT
Spectrochim. Acta, 18, 1441 (1962).

- (12) M.A. EL SAYED et M. KASHA
Spectrochim. Acta, 15, 758 (1959).
- (13) V. SUNDSTROM, P.M. RENTZEPIS et E.C. LIM
J. Chem. Phys., 66, 4287 (1977).
- (14) S. OKAJIMA et E.C. LIM
J. Chem. Phys., 69, 1929 (1978).
- (15) M.A. EL SAYED
J. Chem. Phys., 38, 2834 (1963).
- (16) A.I. VOGEL
"Practical Organic Chemistry", 3ème Edition, 829, Longmans, Green and Co, London.
- (17) K. PFORDTE et G. LEUSCHNER
Liebigs Ann. Chem., 646, 30 (1961).
- (18) C.E. LOADER et C.J. TIMMONS
J. Chem. Soc. (C), 1457 (1967).
- (19) H.E. HILL
"Introduction to Mass Spectrometry", 66, Heyden and Son Ltd, London (1966).
- (20) BUDZIKIEWICZ, DJERASSI et WILLIAMS
"Mass Spectrometry of Organic Compounds", 573, Holden Day, San Francisco (1967).
- (21) F.R. STERMITZ, C.C. WEI et C.M. O'DONNELL
J. Amer. Chem. Soc., 92, 2745 (1970).
- (22) H. HATO, I. ONO et S. OGAWA
Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2286 (1971).
H. HATO, I. ONO, S. MATONO et H. HIROSE
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 942 (1973).
- (23) N. HATA I. ONO et H. SUZUKI
Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 2609 (1974).
- (24) M. NATSUME et M. WADA
Tetrahedron Letters, 47, 4503 (1971).
- (25) M. OCHIAI, E. MIZUTA, Y. ASAKI et K. MORITA
Tetrahedron, 24, 5861 (1968).

- (26) A. STREITWIESER Jr.
"Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley, New-York (1961).
- (27) N. TYUTYULKOV, F. FRATEV et D. PETKOV
Theor. Chim. Acta, 8, 236 (1967).
- (28) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 27, 4687 (1971).
- (29) S. SIEGEL et K. EISENTHAL
J. Chem. Phys., 42, 2494 (1965).
- (30) W.S. JOHNSON et B.G. BUELL
J. Amer. Chem. Soc., 74, 4517 (1952).
- (31) T.J. VAN BERGEN et R.M. KELLOGG
J. Amer. Chem. Soc., 94, 8451 (1972).
- (32) R. NOYORI, M. KATO, M. KAWANISI et H. NOSAKI
Tetrahedron, 25, 1125 (1969).
- (33) J. JOUSSOT-DUBIEN et R. LESCLAUX
Israël J. Chem., 8, 181 (1970).
- (34) F.R. STERMITZ, R.P. SEIBER et D.E. NICODEM
J. Org. Chem., 33, 1136 (1968).
- (35) F.R. STERMITZ et C.C. WEI
J. Amer. Chem. Soc., 92, 3103 (1970).
- (36) F.R. STERMITZ, W.H. HUANG, D.J. BLYTHIN, A. HOEFT, D.K. KIM et C.M. O'DONNELL
J. Heterocyclic Chem., 9, 1289 (1972).
- (37) H.S. JUDEIKIS et S. SIEGEL
J. Chem. Phys., 43, 3625 (1965).
- (38) J.G. CALVERT et J.N. PITTS
"Photochemistry", 297, John Wiley et Sons Inc., New-York (1966).
- (39) E. VANDER DONCKT et G. PORTER
J. Chem. Phys., 46, 1173 (1967).
- (40) G. VERMEERSCH, N. FEBVAY-GAROT, S. CAPLAIN et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 31, 867 (1975).
- (41) S. CAPLAIN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 27, 3541 (1971).

- (42) a) G. JACKSON et G. PORTER
Proc. Roy. Soc., Ser. A, 260, 13 (1961).
- b) A. WELLER
Prog. React. Kinet., 1, 189 (1961).
- (43) A. KELLMANN
J. Chim. Phys., 63, 949 (1966).
- (44) L. SALEM
J. Amer. Chem. Soc., 96, 3486 (1974).
- (45) J.E. RIDLEY et M.C. ZERNER
J. Mol. Spectroscopy, 50, 457 (1974).
- (46) G.S. HAMMOND et P.A. LEERMAKERS
J. Amer. Chem. Soc., 84, 207 (1962).
- (47) B. BIGOT, A. DEVAQUET et N.J. TURRO
J. Amer. Chem. Soc., 103, 6 (1981).

CHAPITRE II

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

PHOTOCHIMIE DES ORTHODIAZINES POLYCYCLIQUES EN MILIEU NEUTRE

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	31
I - NATURE ET CONFIGURATION DES ETATS EXCITES DE PLUS FAIBLE ENERGIE D'ORTHODIAZINES BICYCLIQUES..	32
A) PHTALAZINE.....	32
B) CINNOLINE ET BENZO[C]CINNOLINE (OU PHENAN- THROLINE-9,10).....	33
II - REACTIONS DE PHOTOADDITION-PHOTOSUBSTITUTION DES ORTHODIAZINES.....	34
A) PHTALAZINE.....	34
B) CINNOLINE ET DERIVES.....	35
III - MECANISME DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION DES ORTHODIAZINES POLYCYCLIQUES.....	35
A) NATURE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS.....	35
B) ORDRE DE LA REACTION DE FORMATION DU RADICAL N-H EN FONCTION DE L'INTENSITE LUMINEUSE.....	36
a) Conditions expérimentales.....	36
b) Résultats expérimentaux.....	37
c) Discussion des résultats.....	37

.../...

C) MECANISME DE LA REACTION PHOTOCHEMIQUE EN SOLUTION ALCOOLIQUE.....	40
a) Le premier mécanisme.....	40
b) Le second mécanisme.....	40
D) MECANISME DE LA REACTION PHOTOCHEMIQUE EN SOLUTION ETHEREE.....	41
CONCLUSION.....	42
BIBLIOGRAPHIE.....	43

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Nous avons prolongé l'étude précédente aux diazines bicycliques afin de voir si l'incorporation d'un deuxième hétéroatome, sur une position voisine du premier, modifie leur comportement photochimique. Celui-ci peut résulter d'une variation des interactions entre les états excités. Nous rappelons, tout d'abord, la nature et la disposition relative des divers états excités de la phtalazine, de la cinnoline et de leurs dérivés. Puis nous décrivons les principaux résultats photochimiques connus actuellement, concernant les dérivés aromatiques diazotés en ortho que nous avons choisis comme modèles. Comme pour les azanaphthalènes, nous nous limiterons aux réactions de photosubstitution et de photoaddition.

Enfin, le mécanisme de ces réactions est discuté en s'appuyant sur la nature des intermédiaires réactionnels, identifiés par R.P.E., et sur la cinétique d'obtention de ces radicaux.

-§-§-§-§-§-

I - NATURE ET CONFIGURATION DES ETATS EXCITES DE PLUS FAIBLE ENERGIE D'ORTHODIAZINES BICYCLIQUES -

Les transitions électroniques les moins énergétiques dans les hétérocycles azotés sont habituellement des transitions $n \rightarrow \pi^*$. Dans les molécules possédant deux hétéroatomes, l'ordre des états excités de type $n\pi^*$ et l'écart entre ceux-ci, fournissent une mesure des interactions entre orbitales n . De même, l'attribution à l'état triplet de plus faible énergie d'une configuration n, π^* ou π, π^* est un problème d'un intérêt constant pour les composés aromatiques azotés.

A) PHTALAZINE

La nature exacte de la configuration de l'état triplet de plus basse énergie n'est pas définie de manière univoque. Le spectre de phosphorescence de la phtalazine présente des propriétés particulières et l'état phosphorescent est décrit comme étant π, π^* ou n, π^* selon les techniques employées.

La phosphorescence de la phtalazine présente une bande 0-0 de faible intensité située à 435 nm (1) polarisée dans le plan. Le spectre de phosphorescence ne présente pas de structure vibrationnelle analogue à celui du naphthalène. De plus, dans des solvants hydroxylés, un déplacement vers de plus petites longueurs d'onde est observé. L'ensemble de ces observations a conduit à attribuer au triplet de plus basse énergie une configuration de type n, π^* (2). Une telle hypothèse se trouve renforcée par une étude récente de la phtalazine à l'aide de la photolyse éclair (3).

Cependant, d'autres données expérimentales infirment une telle attribution. Ainsi la durée de vie de phosphorescence est grande. Elle varie selon la nature du milieu ($\tau_p = 0,54$ s. en milieu alcoolique contre 0,35 s. en milieu non polaire) (1). Il en va de même pour le rendement quantique de phosphorescence ($\phi_p = 0,08$ dans des solvants hydroxylés et $\phi_p = 0,04$ en milieu aprotique) (4). De même, les valeurs des paramètres à champ nul (Z.F.S.) D et E obtenues à partir du spectre R.P.E. du triplet de la phtalazine sont proches de celles de la quinoléine et du naphthalène. Il a également été montré qu'une activité "vibronic" à partir d'un état triplet supérieur (n, π^*) peut induire dans l'ensemble de la phosphorescence, polarisée hors du plan, un caractère de polarisation dans le plan. D'où l'état triplet de plus basse énergie a été défini, à partir de ces diverses observations, comme étant fondamentalement de configuration π, π^* avec un carac-

tère n, π^* prononcé induit par un couplage "vibronic" important entre les deux niveaux. Cette attribution π, π^* à l'état triplet de plus faible énergie est confirmée par des études récentes d'inhibition de triplet par des donneurs d'atomes d'hydrogène (5).

En conclusion, l'état triplet, de plus faible énergie, est de caractère π, π^* perturbé par un état triplet n, π^* très proche en énergie.

A l'inverse, l'état singulet le plus bas en énergie a été défini sans aucun doute sur sa nature. Il s'agit d'un état n, π^* (6). Comme le rendement quantique de passage intersystème est proche de l'unité ($\phi_{isc} = 0,99 \pm 0,07$), la phtalazine ne fluoresce pas, quel que soit le milieu considéré (7).

La figure I-14 résume l'ensemble des données définies pour la phtalazine.

B) CINNOLINE ET BENZO[C]CINNOLINE (OU PHENANTHROLINE-9,10)

En se basant sur des résultats antécédents de R.P.E. (8) et en constatant que la transition $n \rightarrow \pi^*$, singulet-singulet, est plus faible en énergie que celle de la phtalazine, LIM et YU attribuent à l'état triplet le plus bas une configuration n, π^* (2). La substitution par un méthyle en position 4 sur la cinnoline provoque une phosphorescence à partir d'un état π, π^* (9). Un examen plus approfondi de la phosphorescence de la cinnoline a été réalisé du fait de cette particularité. Celle-ci est fortement liée à la nature du solvant. Aucune phosphorescence n'est détectée dans les solvants hydrocarbonés ($\phi_p < 10^{-5}$) alors que les solvants hydroxylés induisent une forte activation ($\phi_p \approx 10^{-2}$ et $\tau_p = 0,17$ sec.) (10). La phosphorescence est légèrement polarisée dans le plan sur la totalité du spectre et ne présente pas de structure vibrationnelle analogue au naphthalène. De ces diverses données, l'état triplet de plus basse énergie, dans les alcools, peut être défini comme étant de type π, π^* avec un important caractère n, π^* . Dans les hydrocarbures, il demeure difficile de déterminer la nature exacte du triplet le plus bas à cause de la très forte interaction entre les états triplets et de l'absence de phosphorescence.

L'état singulet de la cinnoline, le plus bas en énergie, est de type n, π^* comme celui de la phtalazine. Cependant, elle présente la particularité d'être un des premiers diazanaphthalènes qui fluorescent en solution ($\phi_F = 1,8 \cdot 10^{-3}$ et $\tau_F < 2$ n.sec.) (11).

A l'opposé, la benzo[c]cinnoline est une des orthodiazines polycycliques dont l'état triplet de plus basse énergie a été caractérisé sans ambi-

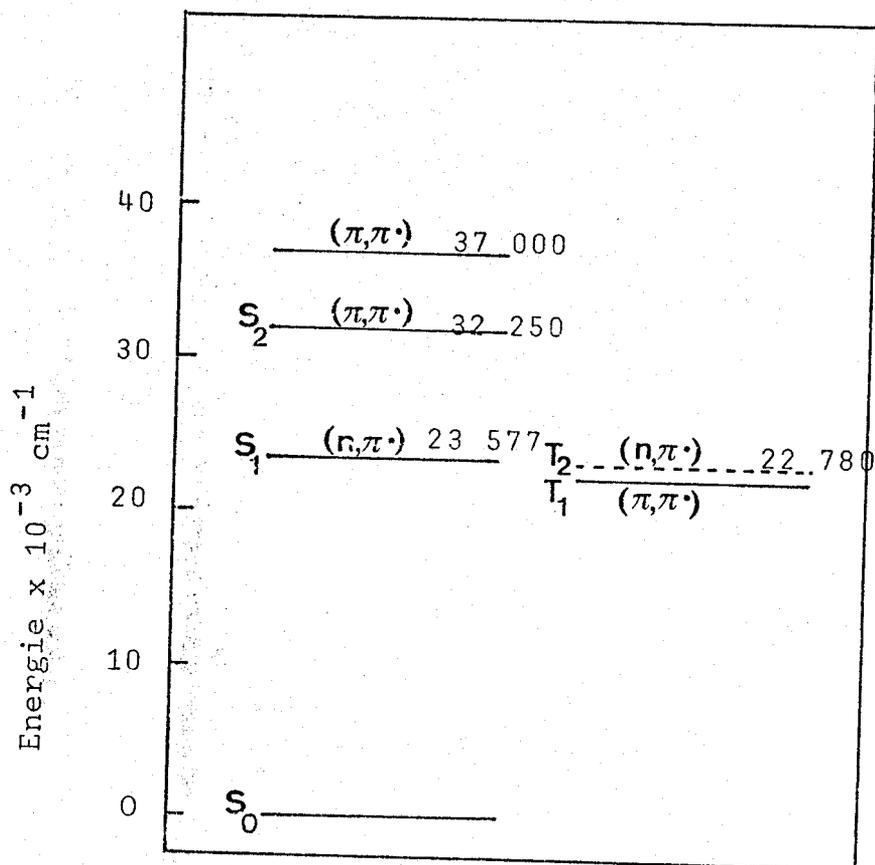


FIGURE I-14

Diagramme d'énergie de la phthalazine

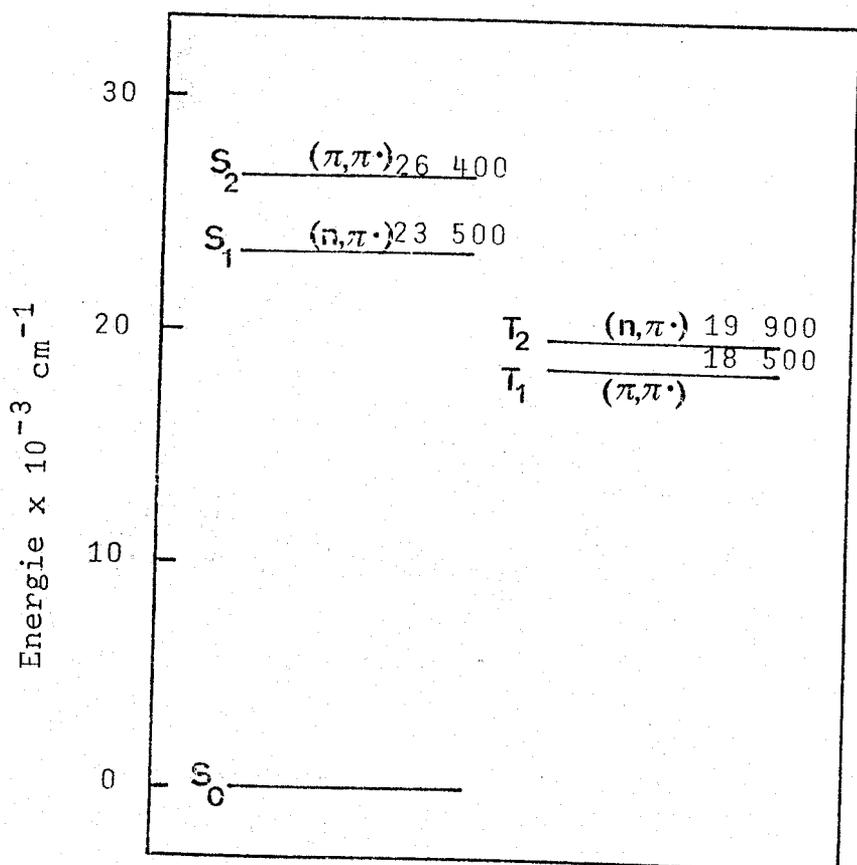


FIGURE I-15

Niveaux d'énergie de la benzo[c]cinnoline



guité comme étant de nature π, π^* , par une analyse vibrationnelle du spectre d'absorption $S_0 \rightarrow T_1$ (12). Comme la cinnoline, la phénanthroline 9,10 ne phosphoresce que dans des solvants hydroxylés fortement acides ($\tau_p = 0,14$ sec.)(13). L'état singulet le plus bas est de même nature que celui de la cinnoline, soit n, π^* . La durée de vie de fluorescence dépend à la fois de la nature du milieu et de la température (τ_F varie de 1 n.sec. à 5 n.sec)(14). Elle fluoresce de manière intense à la fois dans l'éthanol et les solvants hydrocarbonés. C'est un exemple rare de composés hétérocycliques où, en dépit d'un état singulet n, π^* et d'un état triplet π, π^* , il n'y a pas une suppression partielle de la fluorescence en faveur d'une forte phosphorescence par un passage intersystème efficace. La figure I-15 représente les différents niveaux d'énergie pour cette molécule.

En conclusion, nous pouvons dire que les diverses orthodiazines, choisies comme modèles, possèdent comme état singulet de plus basse énergie un état de type n, π^* . Leur premier état triplet est de configuration π, π^* et il est plus ou moins perturbé par un état triplet n, π^* proche.

II - REACTIONS DE PHOTOADDITION-PHOTOSUBSTITUTION DES ORTHODIAZINES -

Le comportement photochimique des orthodiazines polycycliques est très différent de celui de la pyridazine où l'essentiel des travaux décrits concerne des réactions de photoisomérisation. Un seul cas analogue est décrit pour les orthodiazines bicycliques : il s'agit de la transformation de l'hexafluorocinnoline en hexafluoroquinazoline (15).

A l'inverse des azanaphthalènes, peu d'études ont été faites sur les réactions de photosubstitution des composés aromatiques diazotés en ortho en milieu neutre.

A) PHTALAZINE

A l'opposé de la quinoléine ou de l'isoquinoléine, la phtalazine est inactive photochimiquement lorsqu'elle est irradiée en solution dans le cyclohexane ou en solution dans l'éther. Ce n'est qu'en présence d'une cétone que la phtalazine est photosubstituée par un solvant hydrogéné. Lors de l'irradiation d'une solution 0,2 M de phtalazine dans l'éther contenant 0,02 M d'acétophénone, il se forme un photoproduit : l'(éthoxy-1 éthyl)-1 phtalazine avec un rendement de 10% (Figure I-16) (16).

Cependant, comme les monoazines bicycliques, elle conduit à la formation d'un dimère par irradiation dans le propanol-2 (Figure I-16) (34).

B) CINNOLINE ET DERIVES

Comme dans le cas de la phtalazine la présence d'une cétone est nécessaire pour qu'une réaction de photosubstitution puisse avoir lieu. Ainsi, la méthyl-4 cinnoline, irradiée en présence de benzophénone en solution dans différents éthers, conduit à la formation de produits de photoaddition ayant la structure de dérivés dihydro en 1,4 (17). L'ensemble des résultats décrits se trouve rassemblé dans la figure I-16.

La seule réaction photochimique, effectuée en milieu neutre, concernant la benzo[c]cinnoline (ou diaza-9,10 phénanthrène) correspond à une photoréduction en dihydro-9,10 diaza-9,10 phénanthrène. Celle-ci est décrite dans diverses conditions, en présence de triéthylamine (18) (Figure I-16), photoirradiée dans un film d'alcool polyvinylique ou en solution dans l'éthylène glycol (35).

III - MECANISME DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION DES ORTHODIAZINES POLYCYCLIQUES -

A) NATURE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

Les réactions photochimiques décrites précédemment s'effectuent par un processus radicalaire. La nature des photoproduits caractérisés et les résultats obtenus lors de l'étude des monoazines limitent le nombre d'hypothèses possibles pour la nature des intermédiaires radicalaires. L'irradiation U.V. des orthodiazines en milieu neutre conduit à la formation d'un seul radical mis en évidence par R.P.E.. Il s'agit d'un radical de type $\dot{\text{N}}\text{-H}$. Les structures des radicaux de ce type, dérivant de la phtalazine, de la cinnoline et de la benzo[c]cinnoline sont respectivement I, II et III. Elles sont rassemblées sur la figure I-17. Ces hypothèses ont été confirmées par la méthode du deuxième moment et le tableau VIII contient les données expérimentales du second moment pour les divers radicaux étudiés. Lorsque le signal R.P.E. présente l'amorce d'une structure hyperfine, la simulation électronique du signal, à l'aide du programme décrit par LEFEBVRE et MARUANI (19), vient compléter le premier moyen d'identification employé. Le détail de ces deux méthodes de caractérisation et la discussion sur la détermination de la structure de ces intermédiaires réactionnels sont développés dans la deuxième partie de la thèse.

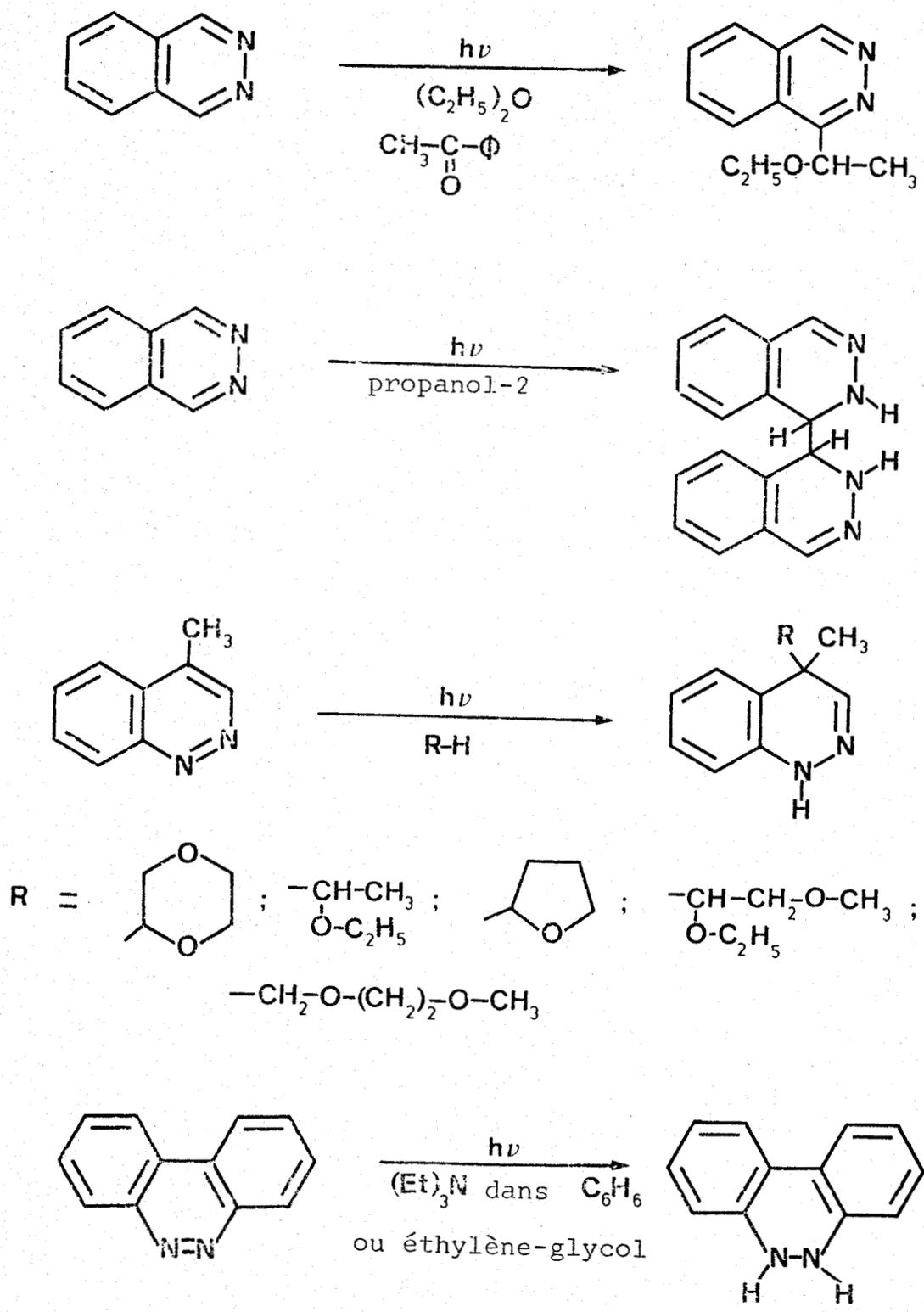
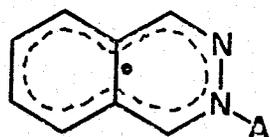


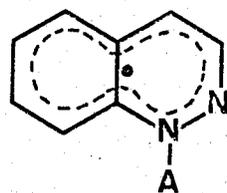
FIGURE I-16

Réactions photochimiques des diverses orthodiazines en milieu neutre.

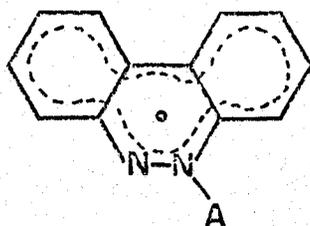




: structure du radical (I)



: structure du radical (II)



: structure du radical (III)

A = H ou D

FIGURE I-17



Structure des divers radicaux provenant des orthodiazines

SECOND MOMENT	MeOH	CD ₃ OD
Phtalazine	90	74
Phényl-1 phtalazine	72,5	55
Diphényl-1,4 phtalazine	53,5	37
Cinnoline	165	155
Méthyl-4 cinnoline	193	184
Phényl-3 cinnoline	165,5	153,5
Benzo[c]cinnoline	222	205

TABLEAU VIII

Valeurs expérimentales du second moment pour les divers radicaux formés.



En plus de la structure des radicaux, un deuxième paramètre nécessaire dans l'élucidation du mécanisme de la réaction photochimique est la connaissance de l'ordre de la réaction de formation du radical.

B) ORDRE DE LA REACTION DE FORMATION DU RADICAL N-H EN FONCTION DE L'INTENSITE LUMINEUSE

La détermination de l'ordre de cette réaction s'effectue en suivant la cinétique d'apparition des radicaux N-H des modèles étudiés, dans l'alcool, pour différentes intensités lumineuses.

a) Conditions expérimentales :

Le processus utilisé dans les divers cas a toujours été le même. Comme le signal R.P.E. observé est formé d'une seule raie, les cinétiques d'apparition des radicaux NH sont enregistrées directement à 113K en calant l'enregistreur sur le sommet du pic. Ensuite, un balayage en fonction du temps est réalisé. Les cinétiques sont de courte durée (au maximum deux minutes). Nous n'observons pas, durant ce laps de temps, de dérive tangible des conditions de réglage de l'appareil. De même, la consommation de produit pendant cette période et à la température de l'expérience est très faible.

Les variations d'intensité lumineuse sont obtenues en intercalant sur le trajet du faisceau lumineux des grilles ayant respectivement des transmissions de 36% et 49%. Pour chaque valeur de l'intensité lumineuse et pour chaque hétérocycle azoté, les cinétiques de formation des radicaux sont reproduites trois fois.

Durant une série de mesures, le même échantillon est utilisé. Entre chaque cinétique, le tube est ramené à température ambiante de manière à éliminer totalement les radicaux observés précédemment. Comme la disparition du produit dans les conditions expérimentales est négligeable, ce procédé est préférable à celui qui consisterait à renouveler l'échantillon entre deux cinétiques successives. Par la technique utilisée, on élimine au maximum la variation de paramètres tels que la position du tube dans la cavité ou par rapport au faisceau optique, la modification des caractéristiques du tube.

L'étape suivante est la mesure de la vitesse initiale d'apparition des radicaux, soit v_0 . Chaque valeur déterminée de la vitesse résulte de la moyenne des trois mesures réalisées pour chaque intensité lumineuse. L'emploi comme grandeur de la vitesse initiale de la réaction, v_0 , permet de ne pas tenir compte des divers processus de recombinaison des radicaux. Cette variable

est reliée à l'intensité de la lumière incidente par la relation :

$$v_0 = k I_0^n \quad (I)$$

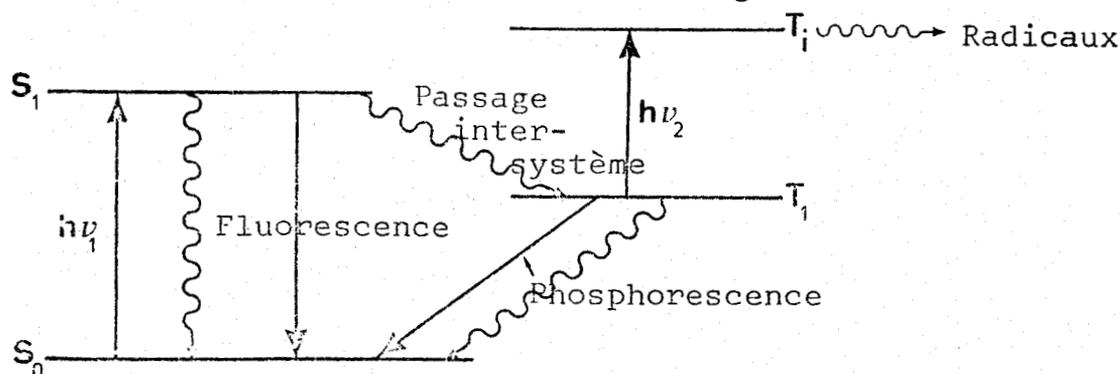
où n représente la photonicité de la réaction (20).

b) Résultats expérimentaux :

En solution alcoolique, l'ensemble des résultats obtenus est représenté sur les figures I-18 à I-20. Dans toutes ces mesures, la concentration en soluté est de 0,1 M. Les vitesses v_0 et les concentrations des radicaux sont exprimées en unités arbitraires. En aucun cas, il n'a pas été possible de trouver une variation linéaire de v_0 en fonction de I, comme cela a été observé pour les monoazines dans les mêmes conditions. Pour la cinnoline, la variation de v_0 est fonction de I^2 (figure I-21). Nous avons donc porté, pour les autres composés, $\log v_0$ en fonction de $\log(I_0)$. Les valeurs ainsi trouvées pour l'exposant n de la relation (I) sont rassemblées dans le tableau IX.

c) Discussion des résultats :

Pour les divers composés étudiés le paramètre n est toujours supérieur à 1. Il est donc possible d'admettre que le processus photochimique considéré fait intervenir l'absorption successive de deux photons. Le second photon est absorbé par un état intermédiaire métastable qui, pour les molécules aromatiques azotées, est vraisemblablement l'état triplet de celles-ci. Le schéma du mécanisme à deux photons est représenté sur la figure suivante :



La formation des radicaux N-H étant induite par l'absorption de deux photons, un schéma cinétique proche de celui décrit par MIGIRDICYAN (21), lors de la photolyse du benzène en milieu rigide, peut être appliqué. Le schéma global et les expressions correspondantes des vitesses, pour une concentration en hétérocycle azoté [A], peuvent se résumer selon :

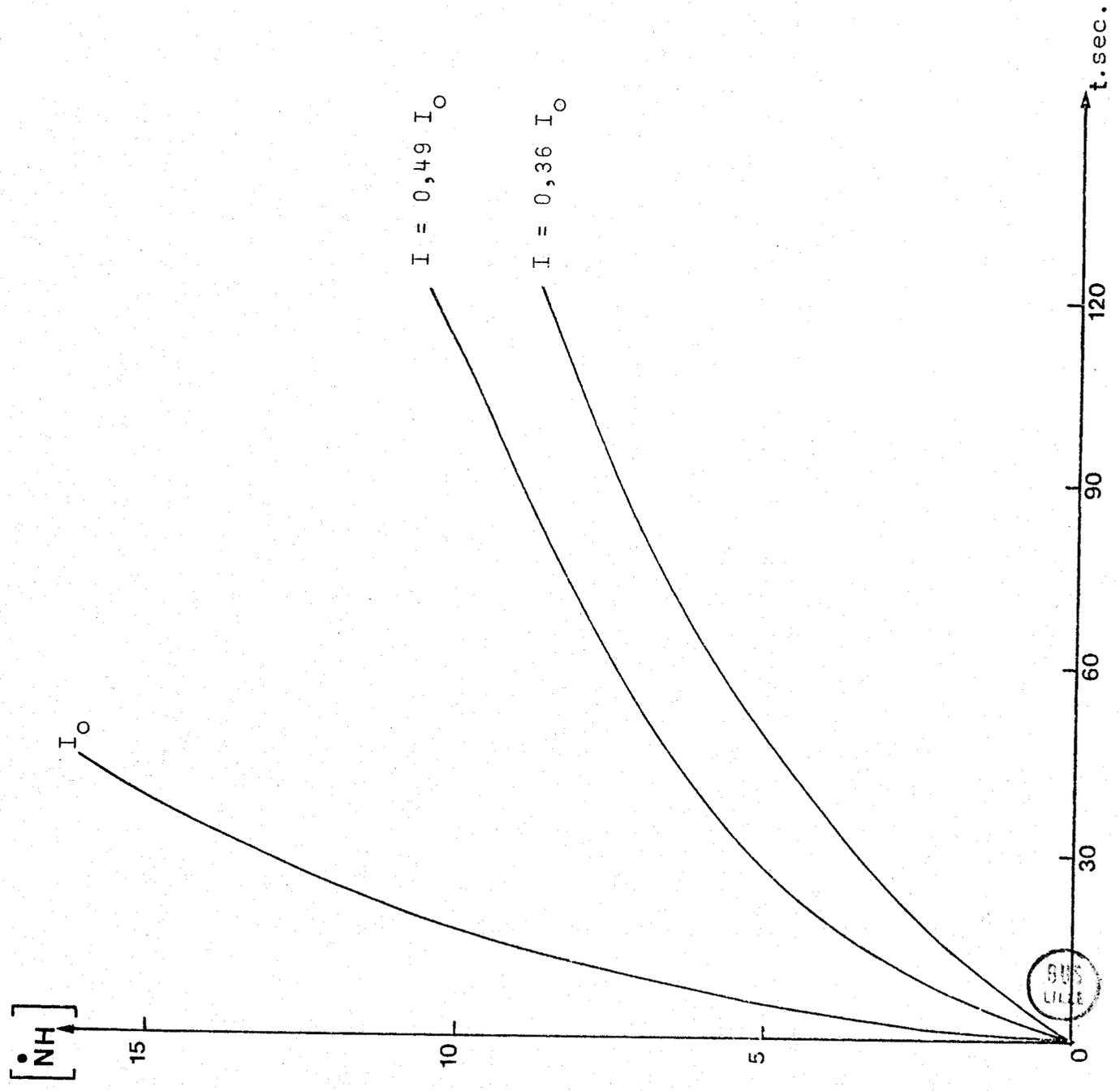
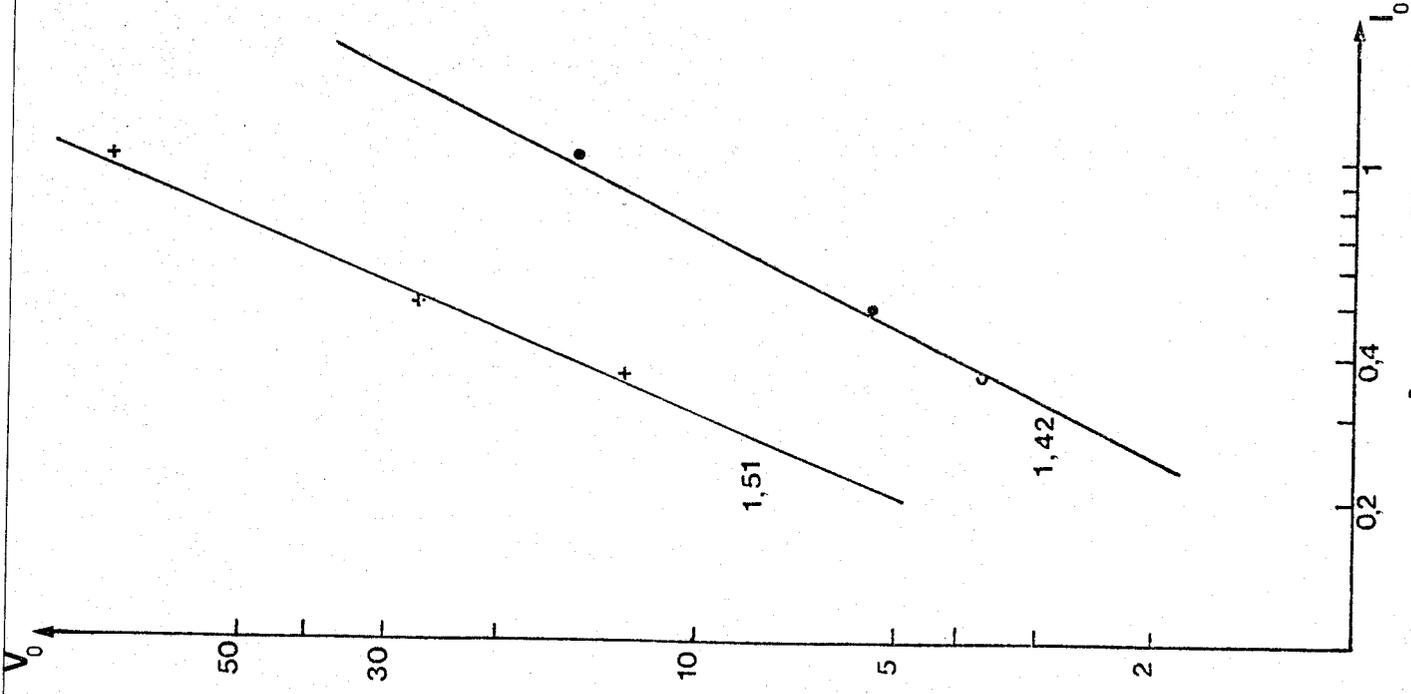
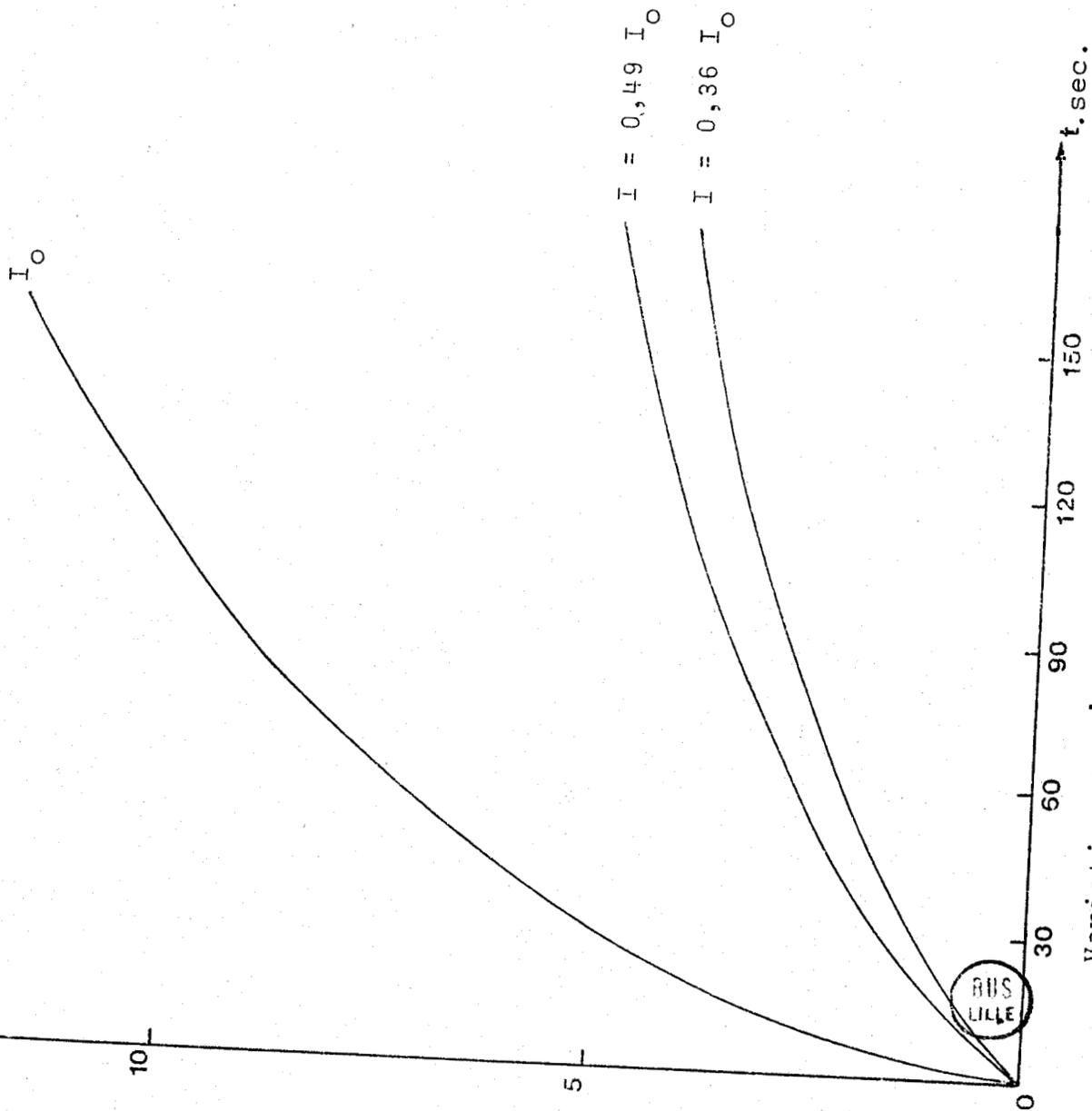


FIGURE I-18

Variation de la concentration des radicaux phtalazinyles en fonction du temps

[NH]



Variation de $[NH] = f(\text{temps})$
pour la benzo[c]cinoline

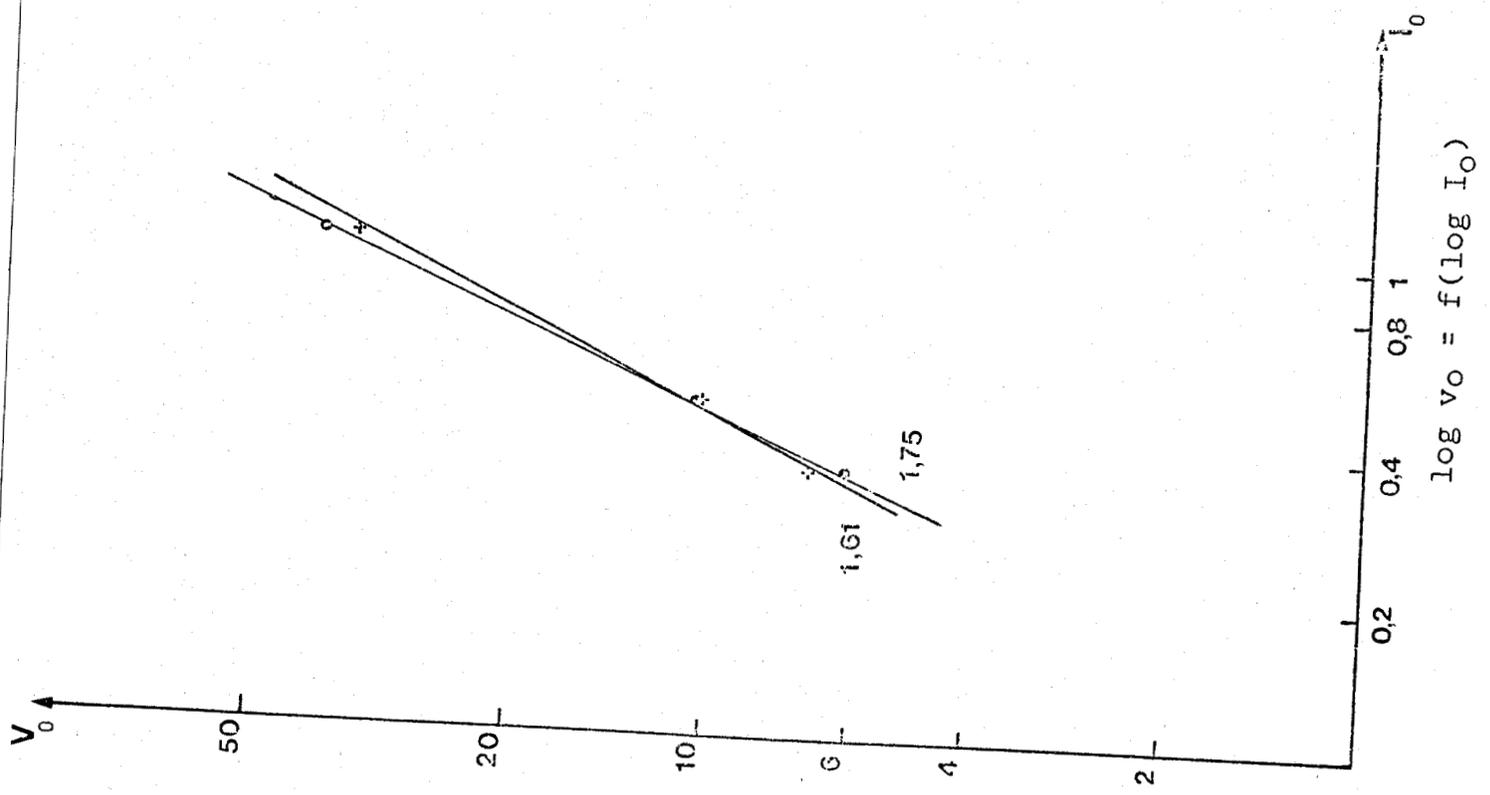


FIGURE I-19

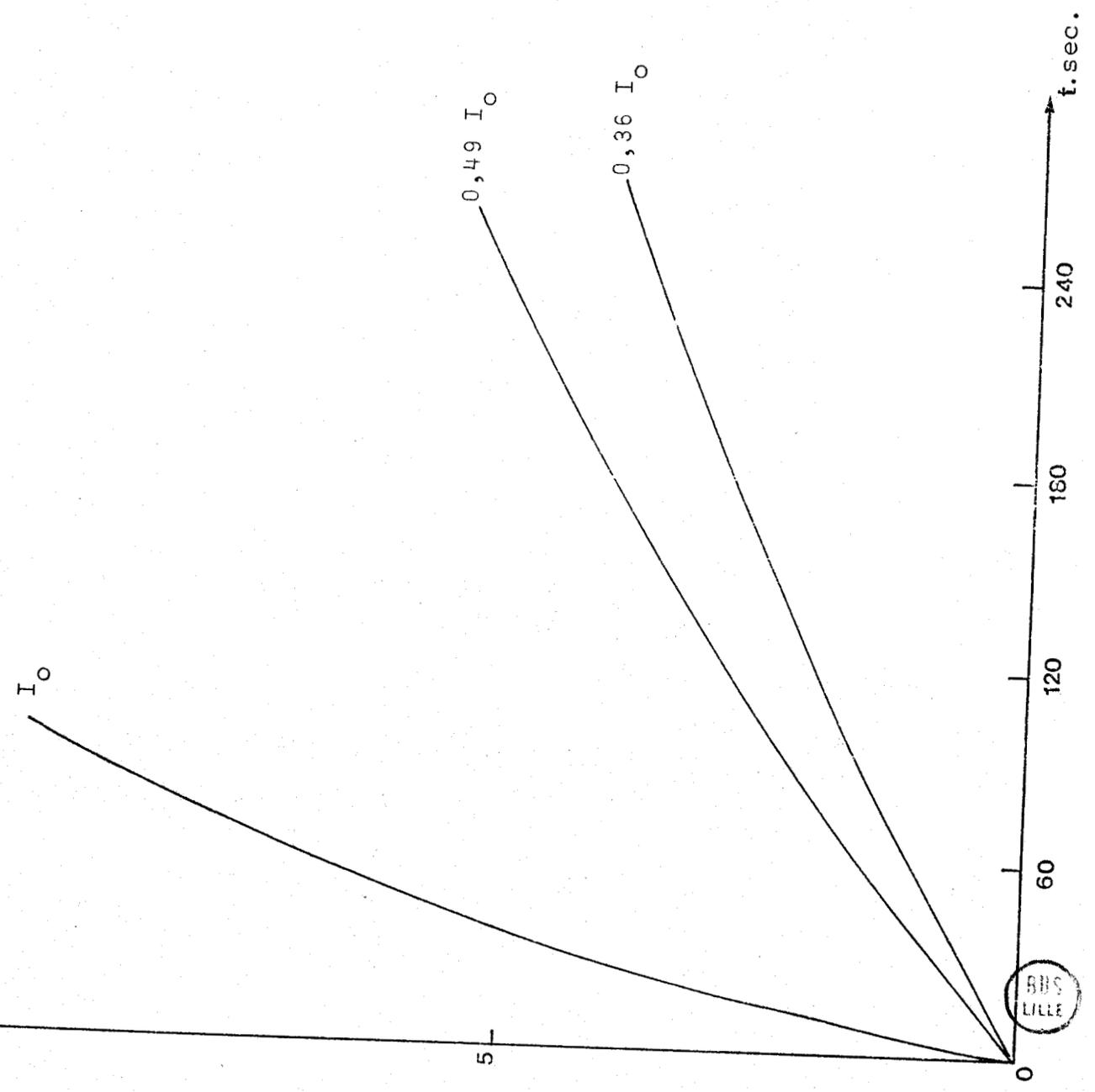
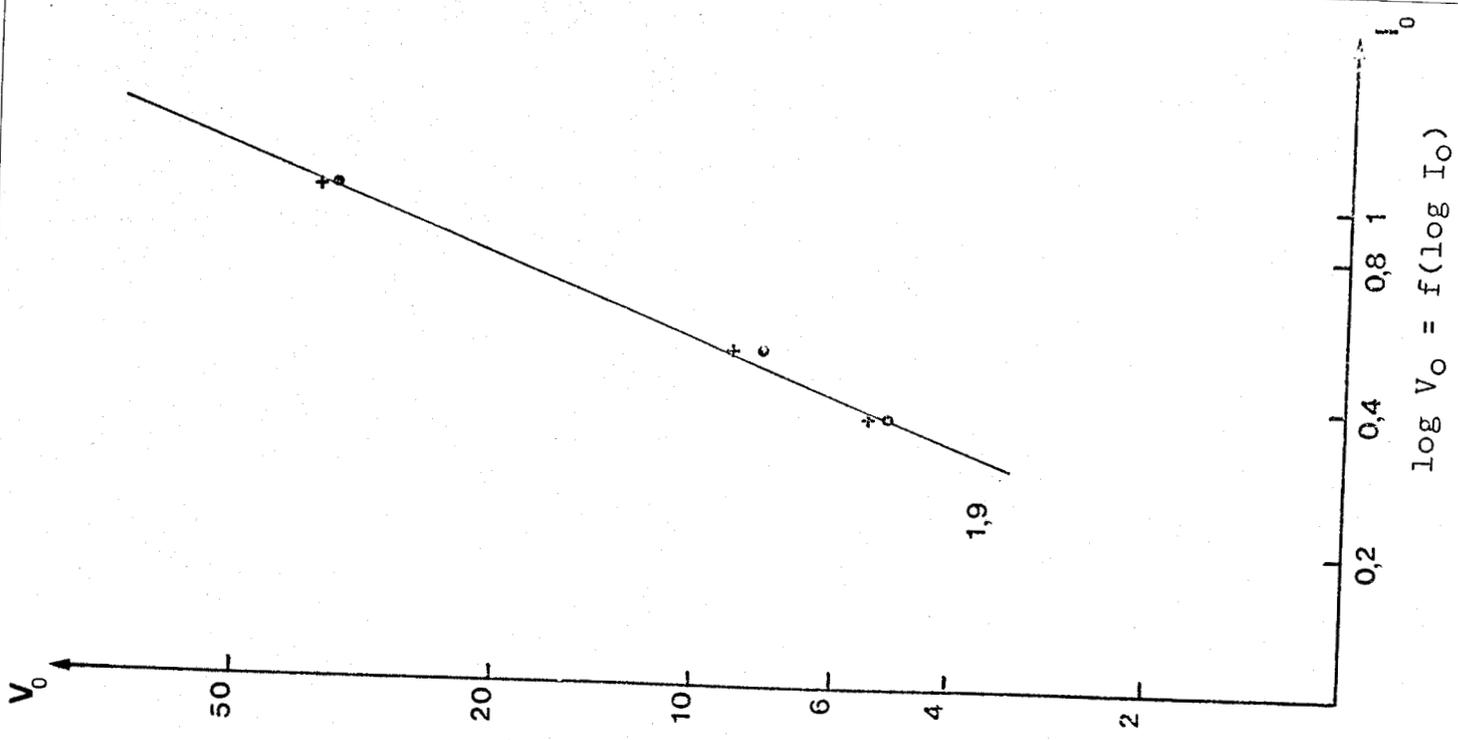
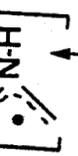


FIGURE I-20

Variation de $[NH]$ en fonction du temps pour la cinnoline

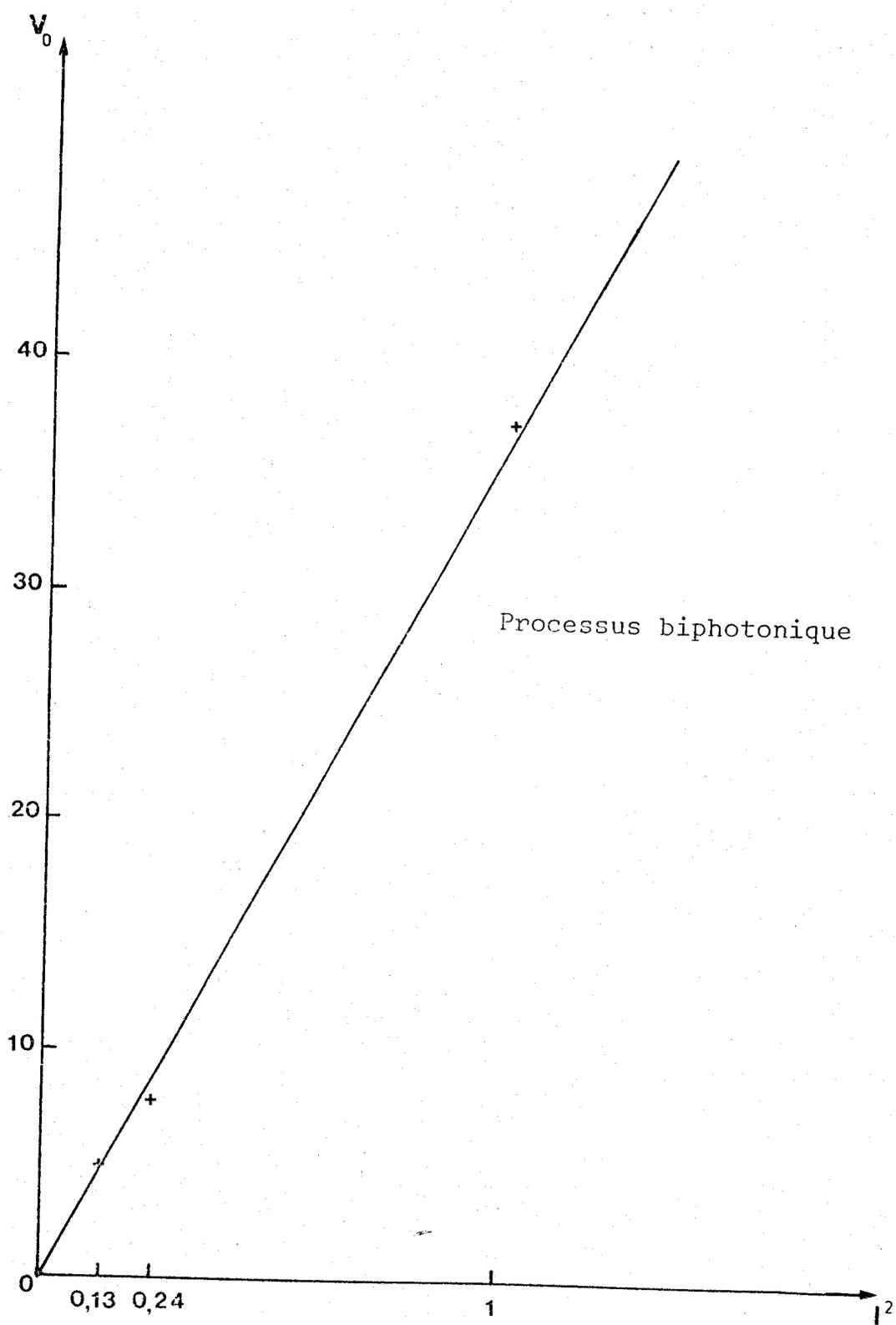


FIGURE I-21

Courbe $V_0 = f(I^2)$ pour la cinnoline en solution dans le méthanol

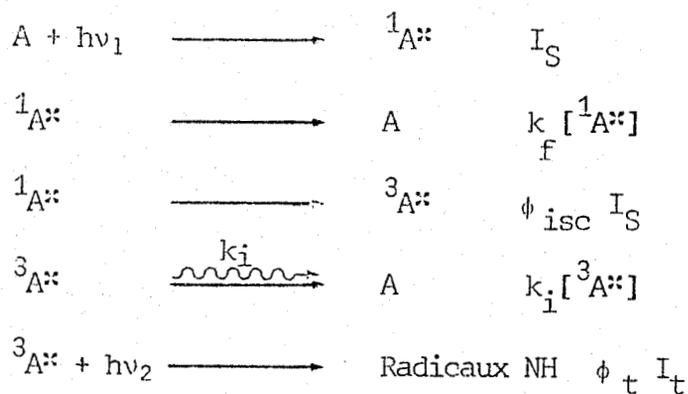


PRODUIT	VALEUR DE n EN MILIEU NEUTRE
Phtalazine	1,45
Cinnoline	1,9
Benzo[c]cinnoline	1,68

TABLEAU IX

Valeur de n de la relation (I) pour les divers radicaux observés en milieu neutre.





où I_S et I_t sont les intensités d'éclairement absorbées par l'hétérocycle respectivement à l'état fondamental A et à l'état triplet ${}^3A^{**}$; k_i représente la constante de vitesse des désactivations radiatives et non radiatives de ${}^3A^{**}$. Elle est égale à $\frac{1}{\tau_p}$ où τ_p désigne la durée de vie de phosphorescence du composé considéré. ϕ_{isc} correspond au rendement quantique de passage intersystème singulet-triplet et ϕ_t mesure le rendement quantique de formation des radicaux N-H à partir de ${}^3A^{**}$.

Si le premier terme est seulement conservé lors du développement en série de l'exponentielle dans la formule de Beer-Lambert, I_S et I_t peuvent s'exprimer sous la forme suivante :

$$I_S = I_0 \cdot \epsilon_S \cdot l([A] - [{}^3A^{**}])$$

$$I_t = I_0 \cdot \epsilon_t \cdot l[{}^3A^{**}]$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente.

ϵ_S et ϵ_t représentent respectivement les coefficients d'extinction molaire du composé aromatique azoté à l'état fondamental et à l'état triplet.

l correspond à l'épaisseur de la solution.

L'application du principe de l'état stationnaire à la concentration de ${}^3A^{**}$ donne :

$$\phi_{isc} I_S = k_i ({}^3A^{**}) + \phi_t I_t$$

$$\phi_{isc} I_0 \epsilon_S l([A] - [{}^3A^{**}]) = k_i ({}^3A^{**}) + \phi_t I_0 \epsilon_t l[{}^3A^{**}]$$

d'où

$$[{}^3A^{**}] = \frac{\phi_{isc} I_0 \epsilon_S l[A]}{k_i + I_0 l(\phi_{isc} \epsilon_S + \phi_t \epsilon_t)}$$

En portant cette valeur dans l'expression de la vitesse de formation des radicaux NH, on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{NH})}{dt} &= \phi_t I_t = \phi_t I_0 \epsilon_t I[A] \\ &= \frac{\phi_{isc} \phi_t I_0^2 \epsilon_S \epsilon_t I^2[A]}{k_i + I_0 I(\phi_{isc} \epsilon_S + \phi_t \epsilon_t)} \end{aligned} \quad (II)$$

Selon la grandeur de k_i comparée à celle de $I_0 I(\phi_{isc} \epsilon_S + \phi_t \epsilon_t)$, on peut aboutir à diverses conclusions :

- $k_i \ll I_0 I(\phi_{isc} \epsilon_S + \phi_t \epsilon_t)$, l'équation (II) se simplifie à $\frac{\phi_{isc} \phi_t I_0 \epsilon_S \epsilon_t I[A]}{\phi_{isc} \epsilon_S + \phi_t \epsilon_t}$ d'où la réaction biphotonique sera d'ordre 1 par rapport à l'intensité d'éclairement I_0 .
- $k_i \# I_0 I(\phi_{isc} \epsilon_S + \phi_t \epsilon_t)$, l'ordre de la réaction sera compris entre 1 et 2 par rapport à I_0 .
- $k_i \gg I_0 I(\phi_{isc} \epsilon_S + \phi_t \epsilon_t)$, le processus doit être d'ordre 2 par rapport à l'intensité lumineuse.

Nous avons effectué le calcul de la droite théorique $\log(v_0) = f(\log I_0)$ pour ces dérivés à l'aide de la relation (II) (figures I-22 à I-24). Les diverses données intervenant dans cette expression, publiées dans la littérature, sont rassemblées dans le tableau X. L'intensité d'éclairement I_0 n'excède jamais dans nos expériences 10^{20} quanta/l/sec. soit $1,6 \cdot 10^{-4}$ Einstein/l/sec.. L'épaisseur de la solution est au maximum de 0,2 cm. Pour les composés où ϕ_{isc} et ϕ_t sont inconnus, nous avons pris des valeurs égales à l'unité. Le coefficient d'extinction molaire à l'état triplet, ϵ_t , n'est connu que dans le cas de la phtalazine. Pour les autres corps, nous avons tracé deux droites en prenant pour ϵ_t les valeurs extrêmes connues pour les hétérocycles azotés (tableau XI), soit $\epsilon_t = 14,9 \cdot 10^3$ et $\epsilon_t = 4 \cdot 10^3$. Nous obtenons des valeurs théoriques de n comprises entre $1,83 < n < 1,97$.

Dans le cas de la phtalazine, on observe un écart important entre la valeur expérimentale, fractionnaire, de l'ordre par rapport à l'intensité lumineuse et la valeur théorique. Aussi, la question suivante peut être émise : s'agit-il réellement d'un mécanisme biphotonique ou d'un mélange de deux processus, l'un monophotonique, l'autre biphotonique ? Il nous semble difficile d'apporter une réponse absolue à ce problème.

FIGURE I-22 : $\log(V_0) = f(\log I)$

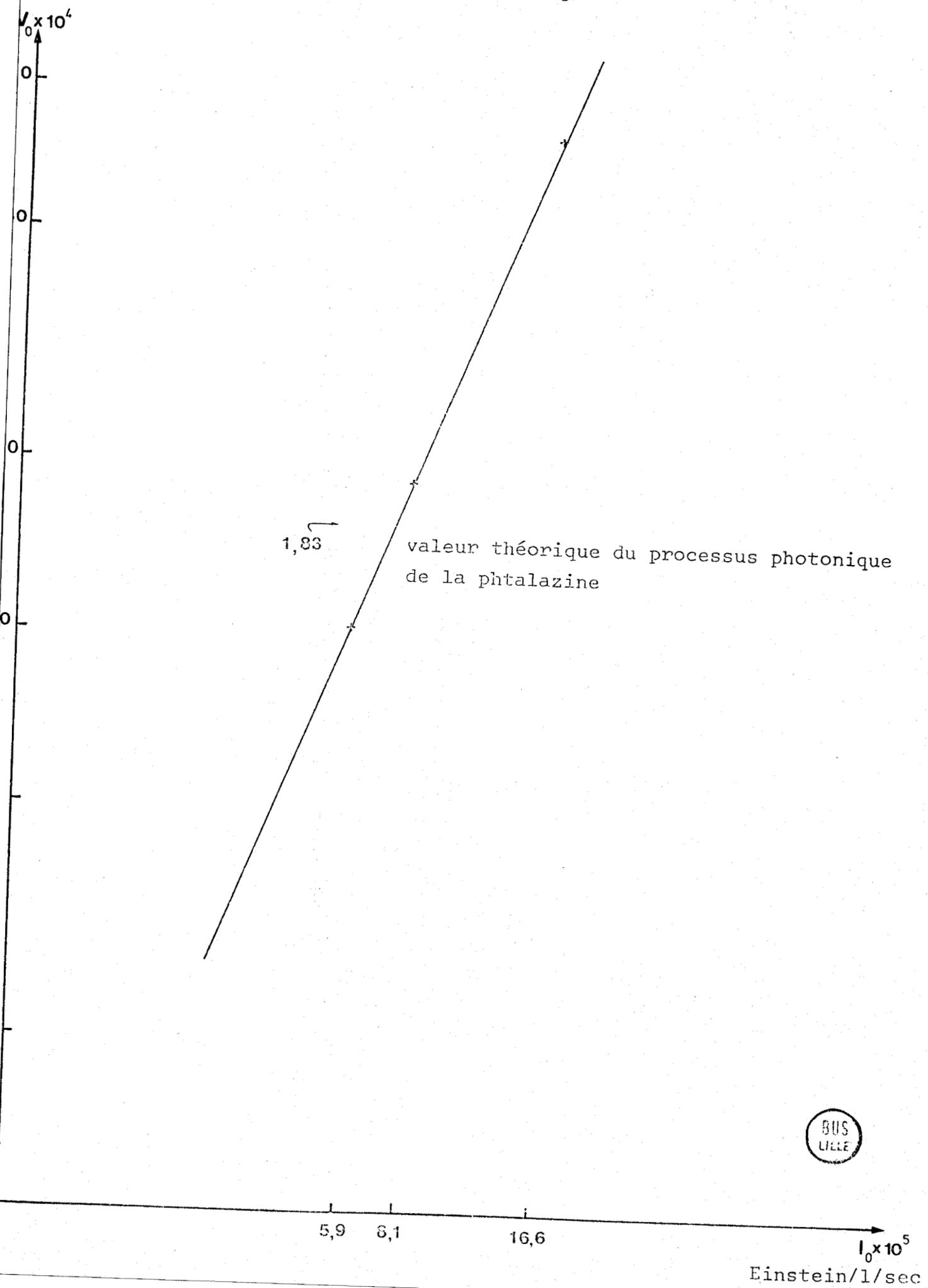


FIGURE I-23 : $\log(V_0) = f(\log I)$

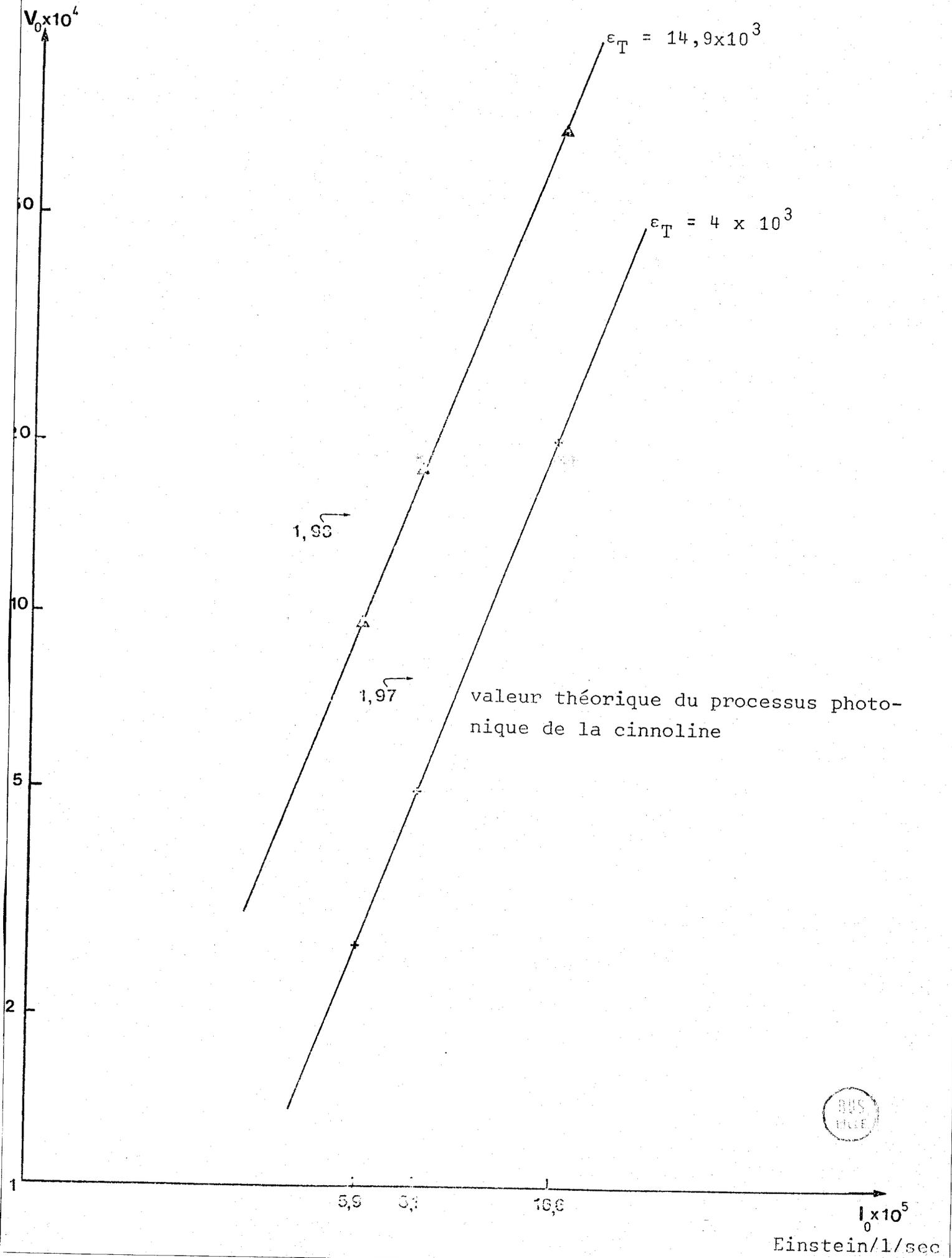
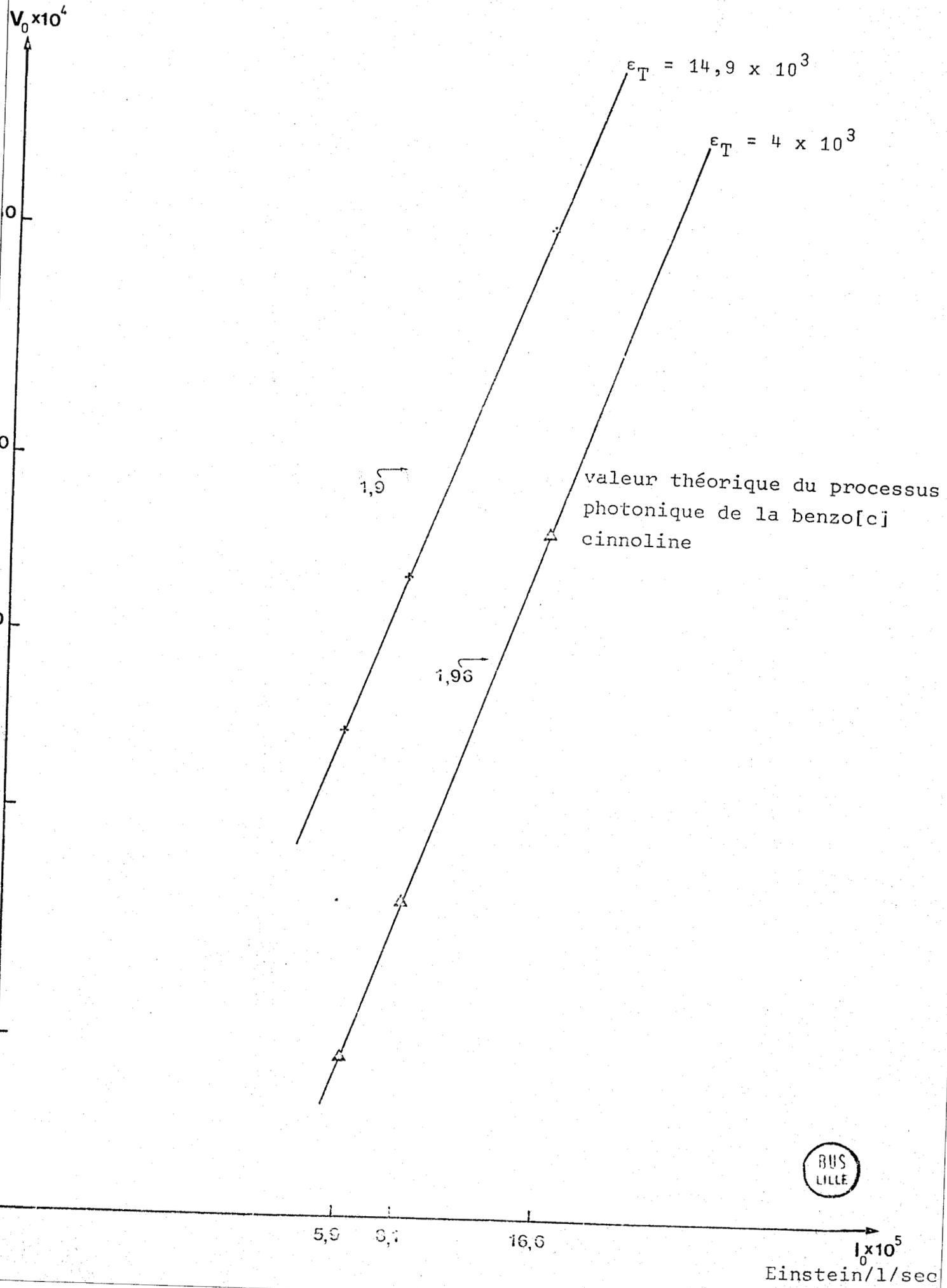


FIGURE I-24 : $\log(V_0) = f(\log I)$



COMPOSE	$\epsilon_S \cdot 10^{-3}$	ϕ_{isc}	$\epsilon_t \cdot 10^{-3}$	$k_i = \frac{1}{\tau_p}$	$I_{Cl}(\phi_{isc} \epsilon_S + \phi_t \epsilon_t)$
Phtalazine	4,2 - 4,89 (22)	1 (7)	4,45 (7)	2,5 (7)	$2,8 \cdot 10^{-1} - 3,1 \cdot 10^{-1}$
Cinnoline	2,8 (22)			5,88 (10)	$< 5,8 \cdot 10^{-1}$
Benzo[c]cinnoline	15,8 (23)	$\leq 0,15^{**}$ (24)		7,14 (13)	$< 5,8 \cdot 10^{-1}$

TABLEAU X

** Une valeur supérieure semble être plus correcte (13)

COMPOSE	$\epsilon_t \cdot 10^{-3}$ (25)
Quinoléine	7,1
Isoquinoléine	14,9
Quinoxaline	8,1

TABLEAU XI

Valeurs du coefficient d'extinction molaire à l'état triplet.



C) MECANISME DE LA REACTION PHOTOCHEMIQUE EN SOLUTION
ALCOOLIQUE

La photoréaction d'orthodiazines polycycliques en solution alcoolique, conduisant à la formation des radicaux NH correspondants est un processus biphotonique. L'obtention des radicaux I-III de la figure I-17 par arrachement d'hydrogène du solvant par le soluté photoexcité, comme cela se produit dans le cas des monoazines, n'a pas lieu pour les orthodiazines. En effet, une telle réaction s'effectue selon un processus monophotonique. La réactivité photochimique des composés aromatiques diazotés à six chaînons peut se traduire essentiellement par deux mécanismes :

a) Le premier mécanisme est un transfert d'énergie du soluté, photoexcité dans un état triplet de haute énergie, au solvant. Ce processus est alors suivi d'une dissociation du méthanol excité et d'une addition de l'hydrogène sur la molécule de soluté (figure I-25). Un tel mécanisme par transfert d'énergie, biphotonique, a été observé lors de l'irradiation du naphthalène dans des solvants hydrogénés (26).

Diverses observations rendent un tel mécanisme peu vraisemblable dans notre cas. En premier lieu, deux radicaux devraient normalement se former dans notre cas : un radical de type N-H et un radical tel que IV (figure I-25). Or, dans toutes nos expériences aucun radical analogue à IV n'a pu être détecté. En second lieu, dans le cas des composés tels que la phényl-1 phtalazine, la cinnoline ou la phényl-3 cinnoline, deux radicaux N-H peuvent se former. Mais nous n'avons toujours trappé qu'un seul radical.

La différence de comportement de la phtalazine photoexcitée avec le méthanol et l'éther peut également être prise comme argument en défaveur d'un tel mécanisme. En effet, quand le solvant est l'éther, les orthodiazines photoexcitées ne sont pas transformées en radicaux. Si un transfert d'énergie du soluté au solvant intervient dans le mécanisme, cette différence de comportement entre le méthanol et l'éther n'est guère compréhensible. Le transfert d'énergie devrait s'observer aussi bien dans le méthanol que dans l'éther, comme cela se produit avec le naphthalène comme soluté (26).

b) Le second mécanisme possible fait intervenir un transfert d'électron. Dans ce chemin réactionnel, c'est la forme monoprotinée de l'hétérocycle azoté qui est l'entité réactive. Le transfert d'électron a lieu entre la forme protonée, photoexcitée dans un état triplet de haute énergie, et l'alcool. Le complexe de charge formé avec le méthanol se dissocie en radical

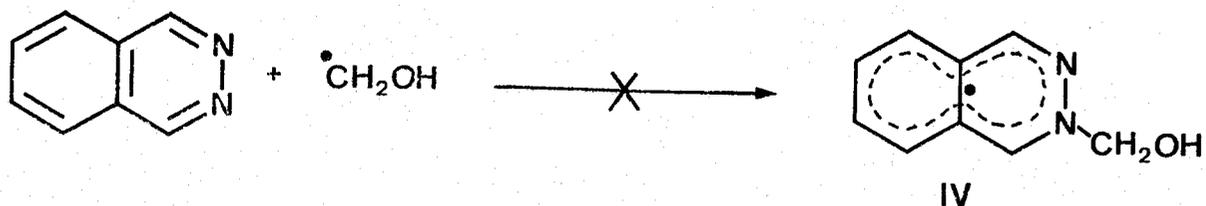
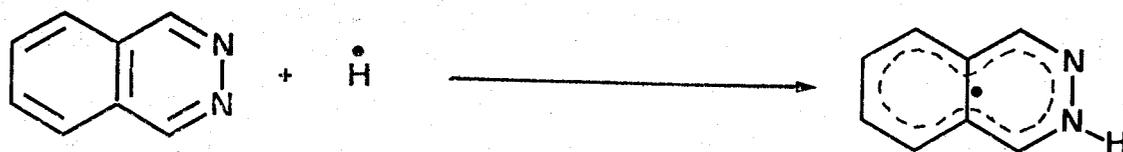
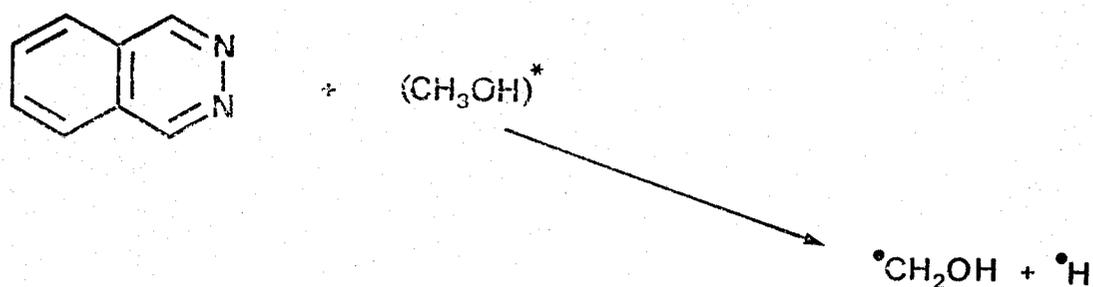
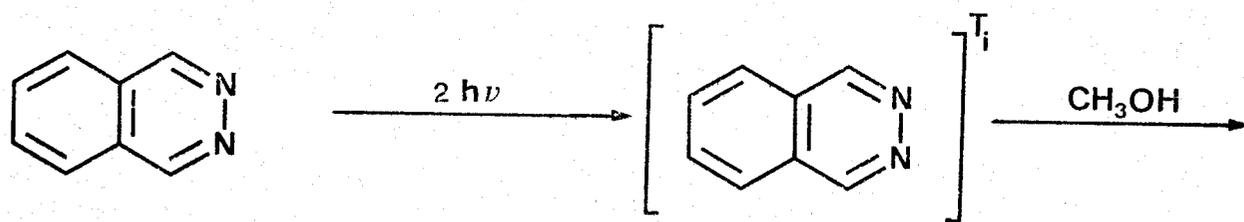


FIGURE I-25

Mécanisme des réactions photochimiques d'orthodiazines impliquant un transfert d'énergie du soluté au solvant.

NH et en radical cation du solvant. Ce radical cation évolue par perte d'un proton en radical $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ qui peut ensuite réagir avec le radical NH pour conduire aux produits de la réaction (figure I-26). Si un tel transfert d'électron en milieu polaire, d'une amine à un composé aromatique azoté excité, est bien connu (27), peu d'exemples de transfert d'électron à partir d'un alcool sont décrits. LEDWITH et Coll. observent un transfert d'électron du méthanol au paraquat, PQ^{2+} , excité à l'état singulet conduisant à la formation d'un radical cation $\text{PQ}^{\cdot+}$ (28a). WAKE et Coll. décrivent le même type de réaction à partir d'un autre hétérocycle où l'azote est protoné (29). Un transfert photoinduit d'électron d'un alcool à une quinone est également postulé lors de la photoréduction de la benzoquinone (30). Un transfert d'électron du méthanol au radical anion sulfate a également été étudié (28b).

Ce mécanisme permet également de rendre compte de la non observation de radicaux N-H en solution étherée. En effet, la non-réactivité s'explique par l'absence d'hydrogène acide dans l'éther. Il en résulte une impossibilité de protonation de l'atome d'azote dans l'orthodiazine photoexcitée. Cette non protonation a été mise en évidence par spectroscopie. Le spectre de phosphorescence de la phthalazine subit en solution alcoolique un déplacement vers le bleu provoqué par la formation d'une liaison hydrogène avec le doublet non liant de l'azote (1). D'autres faits expérimentaux appuient cette hypothèse, traduisant l'absence de réactivité dans l'éther. Quand des sels quaternaires de pyridyléthylène sont irradiés dans l'éther, un transfert d'électron de l'éther au soluté est observé (31). Par contre, lorsque des pyridyléthylènes non quaternisés sont photoexcités, les réactions photochimiques se produisent par un mécanisme différent (32). Ceci suggère qu'un transfert d'électron de solvants oxygénés à des composés aromatiques azotés est possible, principalement lorsque ceux-ci sont quaternisés.

D) MECANISME DE LA REACTION PHOTOCHIMIQUE EN SOLUTION

ETHEREE

La phthalazine et la méthyl-4 cinnoline sont inactives en solution étherée, en absence de toute cétone. L'addition d'une cétone (acétophénone ou benzophénone) permet la détection de radicaux (structures I ou II) et l'isolement de photoproduits.

Le radical phthalazinyle (I) est formé par une réaction monophotonique en solution étherée. Deux processus peuvent traduire la formation de ce radical :

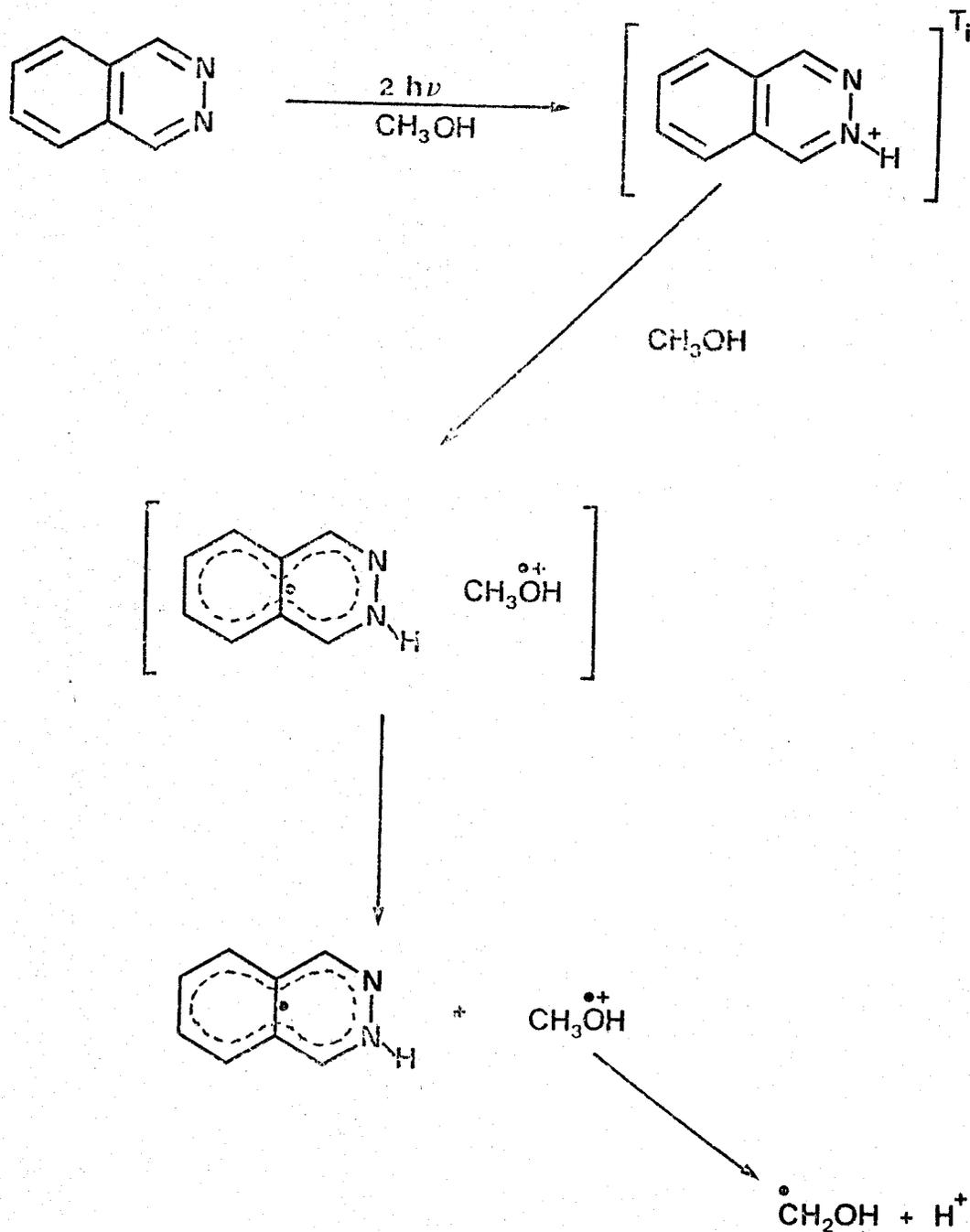


FIGURE I-26

Mécanisme des réactions photochimiques d'orthodiazines, nécessitant un transfert d'électron du solvant au soluté.

- L'un où la cétone joue le rôle de photosensibilisateur ; elle permet un transfert d'énergie triplet-triplet. L'acétophénone possède une énergie triplet (73 kcal/mole) supérieure à l'énergie du triplet de la phtalazine (66,9 kcal/mole).
- L'autre où la cétone intervient par une sensibilisation chimique (33).

Comme le rendement quantique de passage intersystème de la phtalazine est proche de l'unité (7), il n'est guère probable que le dérivé carbonylé interviene selon le premier mécanisme. Lors de la réaction par sensibilisation chimique, la cétone est tout d'abord photoréduite en un radical cétyle ($>\dot{C} - OH$) par arrachement d'un hydrogène du solvant. Le radical transfère ensuite son hydrogène alcoolique à l'orthodiazine. Il se forme alors le radical NH correspondant, mis en évidence par R.P.E., avec régénération de la cétone (figure I-27).

CONCLUSION

Les orthodiazines polycycliques ont en milieu neutre un comportement photochimique différent des méta- et paradiazines, lequel s'apparente à celui des monoazines mono et polycycliques. Ces derniers composés forment le radical NH correspondant à partir d'un état singulet ou triplet de caractère n, π^* .

Dans le cas de la phtalazine, orthodiazine pour laquelle le volume de données spectroscopiques est le plus important, on sait qu'il n'existe pas d'état singulet ou triplet de configuration n, π^* ayant une durée de vie suffisamment longue pour arracher directement un hydrogène au solvant. De ce fait, lorsqu'elle est irradiée en solution alcoolique, elle devient plus basique qu'à l'état fondamental et une certaine quantité de la base libre peut alors se protoner. La protonation est suivie d'un transfert d'électron du solvant à la base protonée excitée. Cette conclusion peut être étendue aux autres diazines si deux critères sont au moins vérifiés :

- Elles doivent posséder un état triplet T_1 de type π, π^* , inactif vis-à-vis des solvants hydrogénés.
- Le rendement quantique de passage intersystème singulet-triplet doit avoir une valeur élevée.

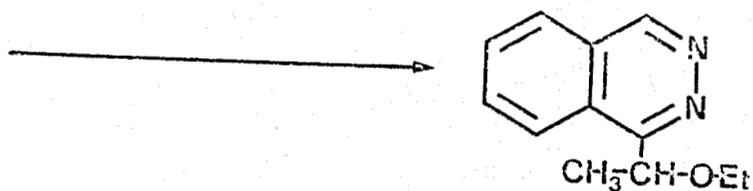
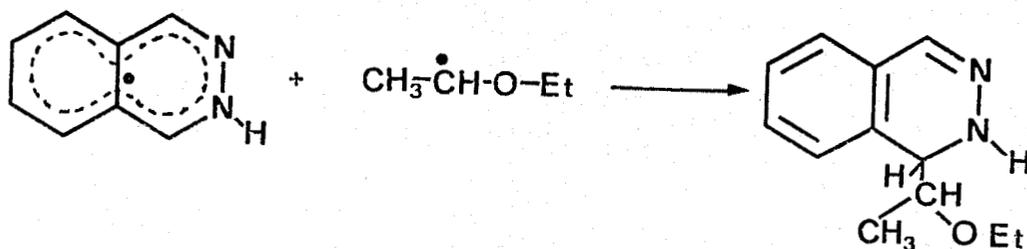
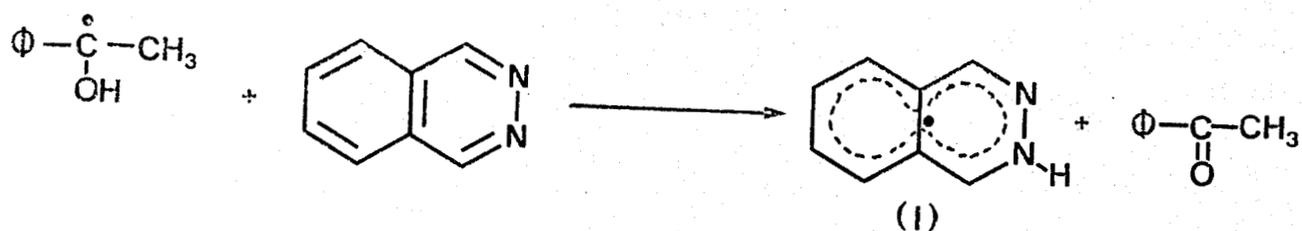
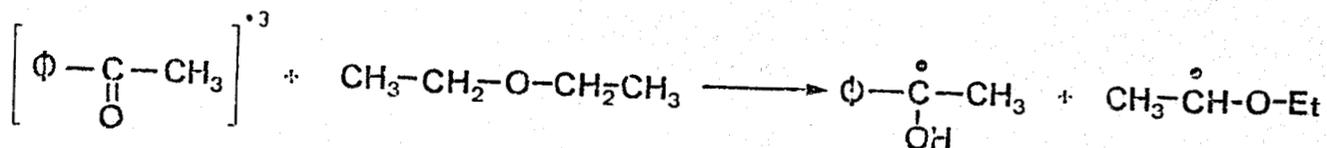
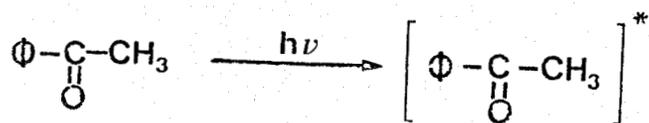


FIGURE I-27

Mécanisme, par sensibilisation chimique, de la réaction de la phthalazine en solution étherée.

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) E.C. LIM et J. STANISLAUS
J. Chem. Phys., 53, 2096 (1970).
- (2) E.C. LIM et J.M.H. YU
J. Chem. Phys., 49, 3878 (1968).
- (3) N. KANAMARU, S. NAGAKURA et K. KIMURA
Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 745 (1974).
- (4) H. BABA, I. YAMAZAKI et T. TAKEMURA
Spectrochim. Acta, 27A, 1271 (1971).
- (5) D.V. BENT, E. HAYON et P.N. MOORTHY
J. Amer. Chem. Soc., 97, 5065 (1975).
- (6) a) J.E. RIDLEY et M.C. ZERNER
J. Mol. Spectroscopy, 50, 457 (1974).
b) M. VASAK, M.R. WHIPPLE et J. MICHL
J. Amer. Chem. Soc., 100, 6838 (1978).
- (7) V.L. ALVAREZ et S.G. HADLEY
J. Phys. Chem., 76, 3937 (1972).
- (8) J.S. VINCENT et A.H. MAKI
J. Chem. Phys., 42, 865 (1965).
- (9) R. MULLER et F. DORR
Z. Electrochem., 63, 1150 (1959).
- (10) J.A. STIKELEATHER
Chem. Phys. Letters, 24, 253 (1974).
- (11) J.A. STIKELEATHER
Chem. Phys. Letters, 21, 326 (1973).

- (12) R.M. HOCHSTRASSER et C. MARZZACCO
J. Chem. Phys., 45, 4861 (1966).
- (13) C.T. LIN et J.A. STIKELEATHER
Chem. Phys. Letters, 38, 561 (1976).
- (14) I. YAMAZAKI, H. TAKEDA et H. BABA
Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 541 (1980).
- (15) R.D. CHAMBERS, J.A.H. McBRIDE et W.K.R. MUSGRAVE
J.C.S. Chem. Comm., 739 (1970).
- (16) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et B. PLANCKAERT
Tetrahedron Letters, 4185 (1973).
- (17) T.T. CHEN, W. DORSCHELN, H. GOTH, M. HESSE et H. SCHMID
Helv. Chim. Acta, 51, 632 (1968).
- (18) G.A. DAVIS et S.G. COHEN
J.C.S. Chem. Comm., 675 (1971).
- (19) J. MARUANI
Can. Phys., 21, 209 (1967).
R. LEFEBVRE et J. MARUANI
J. Chem. Phys., 42, 1480 (1965).
J. MARUANI, C.A. McDOWELL, H. NAKAJIMA et P. RAGHUNATHAN
Mol. Phys., 14, 349 (1968).
J. MARUANI, J.A.R. COOPE et C.A. McDOWELL
Mol. Phys., 18, 165 (1970).
- (20) R. ARCE et L. RAMIREZ
Photochem. and Photobiol., 21, 13 (1975).
- (21) E. MIGIRDICYAN
J. Chim. Phys., 63, 535 (1966).
- (22) H.H. JAFFE et M. ORCHIN
"Theory and applications of ultraviolet spectroscopy", 371, John Wiley, New-York (1962).
- (23) K. HIRAMAYA
"Handbook of UV and visible absorption spectra of organic compounds", Plenum Press Data Divison, New-york (1967).
- (24) H. DEWEY et S.G. HADLEY
Chem. Phys. Letters, 12, 57 (1971).

- (25) S.G. HADLEY
J. Phys. Chem., 74, 3551 (1970).
- (26) S. SIEGEL et K. EISENTHAL
J. Chem. Phys., 42, 2494 (1965).
- (27) S.G. COHEN, A. PAROLA et G.H. PARSONS Jr.
Chem. Rev., 73, 141 (1973).
- (28) a) A. LEDWITH
Accounts Chem. Research, 5, 133 (1972).
b) A. LEDWITH, P.J. RUSSEL et L.H. SUTCLIFFE
J.C.S. Chem. Comm., 964 (1971).
- (29) S. WAKE, Y. OTSUJI et E. IMOTO
Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1251 (1974).
- (30) S. NODA, T. DOBA, T. MIZUTA, M. MIURA et H. YOSHIDA
J.C.S. Perkin II, 61 (1980).
- (31) W. HAPP, M.T. McCALL et D.G. WHITTEN
J. Amer. Chem. Soc., 93, 5496 (1971).
- (32) D.G. WHITTEN et Y.J. LEE
J. Amer. Chem. Soc., 92, 415 (1970).
- (33) P.S. ENGEL et B.M. MONROE
"Advances in Photochemistry", vol. 8, 245, ed. J.N. Pitts Jr., G.S. Hammond et W.A. Noyes Jr., Wiley-Interscience, New-York (1971).
- (34) S. WAKE, Y. TAKAYAMA, Y. OTSUJI et E. IMOTO
Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1257 (1974).
- (35) H. INOUE, Y. HIROSHIMA et K. MIYAZAKI
Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 664 (1979).

CHAPITRE III

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

PHOTOCHEMIE DES HÉTÉROCYCLES AROMATIQUES AZOTÉS

EN MILIEU ACIDE

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	45
PHOTOSUBSTITUTION DES DERIVES MONOAZAAROMATIQUES A SIX CHAÎNONS EN MILIEU ACIDE.....	47
I - REACTIONS PHOTOCHEMIQUES OBSERVEES EN MILIEU ACIDE.....	47
II - NATURE DES INTERMEDIAIRES DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION EN MILIEU ACIDE.....	48
III - MECANISME DE LA PHOTOSUBSTITUTION OBSERVEE EN MILIEU ALCOOLIQUE ACIDIFIE.....	49
IV - CONCLUSION.....	51
PHOTORÉACTIONS DES ORTHODIAZINES BICYCLIQUES EN MILIEU ACIDE.	52
I - COMPORTEMENT PHOTOCHEMIQUE DES ORTHODIAZINES EN MILIEU ACIDE.....	53
II - MECANISME DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES DECRITES EN MILIEU ACIDE.....	53
A) NATURE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS.....	53
B) PROCESSUS DE FORMATION DES RADICAUX CATIONS..	54

.../...

.../...

C) MECANISME DES REACTIONS.....	54
III - CONCLUSION.....	55
CONCLUSION GÉNÉRALE DE LA PREMIÈRE PARTIE.....	56
BIBLIOGRAPHIE.....	58

-§-§-§-§-§-

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Dans les chapitres précédents, nous avons montré l'importance de l'existence d'un premier état singulet ou triplet, de configuration n, π^* , sur la nature du mécanisme des réactions de photoaddition-photosubstitution. Il nous a donc semblé logique d'étendre nos études aux réactions photochimiques des monoazines et orthodiazines effectuées en milieu acide, afin de déterminer les modifications apportées au mécanisme par la disparition des états de type n, π^* . Comme précédemment, les réactions observées en milieu acide conduisent à l'observation de produits de photosubstitution.

-§-§-§-§-§-

PHOTOSUBSTITUTION DES DÉRIVÉS MONOAZAAROMATIQUES
À SIX CHAÎNONS EN MILIEU ACIDE

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

L'absence d'états n, π^* modifie les propriétés photophysiques des hétérocycles azotés. Les molécules étant protonées en milieu acide (HCl), leurs propriétés luminescentes ont été définies depuis longtemps sans ambiguïté. Le cation quinoléinium ou isoquinoléinium fluoresce aussi bien en milieu polaire (EtOH, H₂O) (1) qu'en milieu non polaire (méthyl-3 pentane) (2), mais aucun spectre de phosphorescence n'a été reporté (2). Cependant, les réactions photochimiques décrites en milieu acide s'apparentent en grande majorité à des réactions de photosubstitution.

I - REACTIONS PHOTOCHEMIQUES OBSERVEES EN MILIEU ACIDE -

La quinoléine et la méthyl-8 quinoléine, irradiées en solution alcoolique acidifiée par HCl, donnent lieu à des réactions de photoalkylation. Lorsque l'alcool est l'éthanol, des dérivés éthylés en position 2 ou 4 sont isolés (3). Les positions 2 ou 4 sont actives en milieu acide alors qu'en milieu alcoolique neutre seule la position 2 est réactive. Ces réactions sont analogues à celles observées pour la pyridine en solution alcoolique acidifiée (4). Dans le cas de l'isoquinoléine, l'éthyl-1 isoquinoléine est uniquement caractérisée en milieu acide (3). De même, l'irradiation d'un dérivé naturel de l'isoquinoléine -la papavérine (figure I-12)- conduit à l'obtention d'alkyl-1 diméthoxy-6,7 isoquinoléine, en solution alcoolique acidifiée (5).

II - NATURE DES INTERMEDIAIRES DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION EN MILIEU ACIDE -

Les réactions photochimiques décrites en milieu acide sont également de nature radicalaire. Les intermédiaires radicalaires, détectés par R.P.E., ont été caractérisés comme étant identiques aux radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle, analogues à ceux observés en milieu neutre, soit les structures I et II (figure I-28) (6). Cette hypothèse se trouve confirmée par la détection dans les mêmes conditions du radical III provenant de la phényl-9 acridine. On observe, comme en milieu neutre, la disparition d'un couplage lorsque le milieu réactionnel MeOH, HCl (détection de 8 raies) est remplacé par CD₃OD, DCl (observation de 7 raies) (figure I-30). La largeur globale du signal est proche de celle mesurée en milieu alcoolique neutre. Elle est égale à 23,75 Gauss en milieu acide soit une grandeur très voisine de 23,45 Gauss, valeur déterminée en milieu neutre. Par contre, l'allure est sensiblement différente et nous montrerons ultérieurement que cela est provoqué par une réaction de transfert d'électron entre le radical et le cation correspondant (figure I-29). Cette réaction de transfert d'électron entraîne un élargissement de la largeur de raie d'où la modification de l'aspect du spectre R.P.E..

Si les radicaux trappés en milieu acide sont identiques à ceux observés en milieu neutre, leur cinétique de formation est par contre différente. Pour cela, nous avons mesuré la vitesse initiale, v_0 , de formation du radical en fonction de l'intensité d'éclairement I_0 . Ces deux grandeurs sont reliées entre elles par la relation : $v_0 = k I_0^n$. En milieu acide, l'ordre de la réaction de formation du radical N-H par rapport à l'intensité lumineuse est toujours supérieur à l'unité. Pour la quinoléine, la valeur moyenne de la grandeur n , de l'égalité précédente, est de 1,6 et pour l'isoquinoléine elle est de 1,7, proche de la valeur théorique 1,76 déterminée à partir de l'équation (II) définie au chapitre précédent. Ces résultats expérimentaux sont obtenus à partir d'une concentration en soluté de 0,4M dans une solution alcoolique acidifiée par HCl (0,4M).

Les valeurs expérimentales de la grandeur n nous permettent de conclure que les réactions photochimiques des monoazines polycycliques, observées en milieu acide, s'effectuent principalement selon un processus biphotonique.

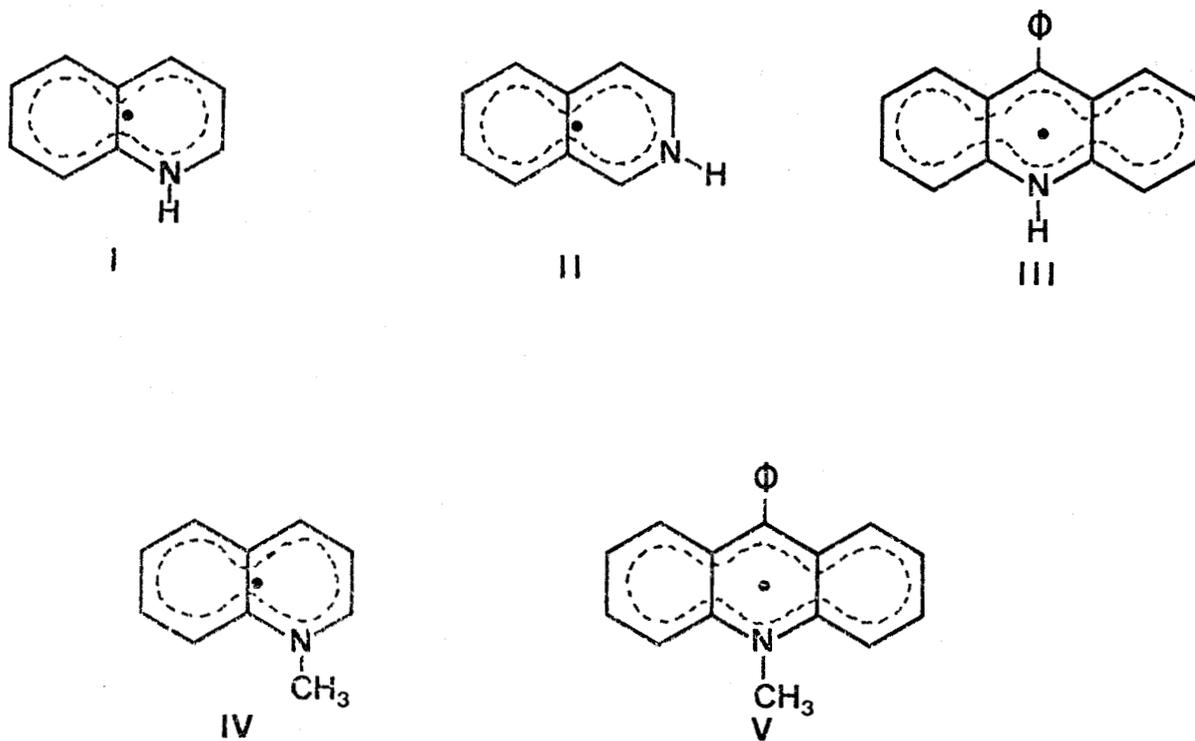


FIGURE I-28

Structure des radicaux détectés en milieu acide

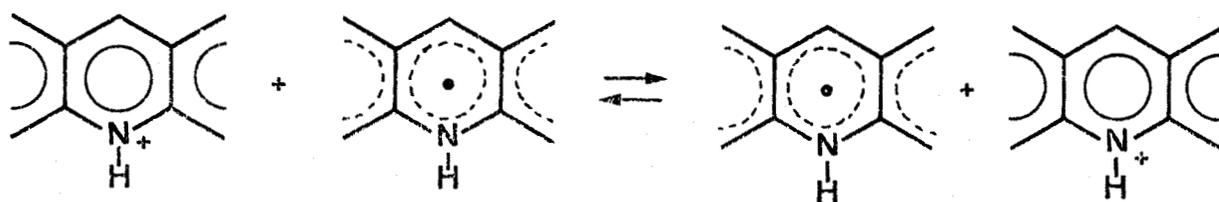
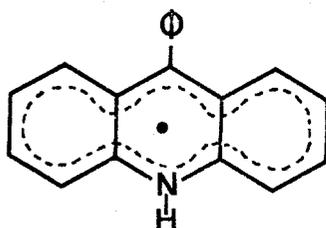
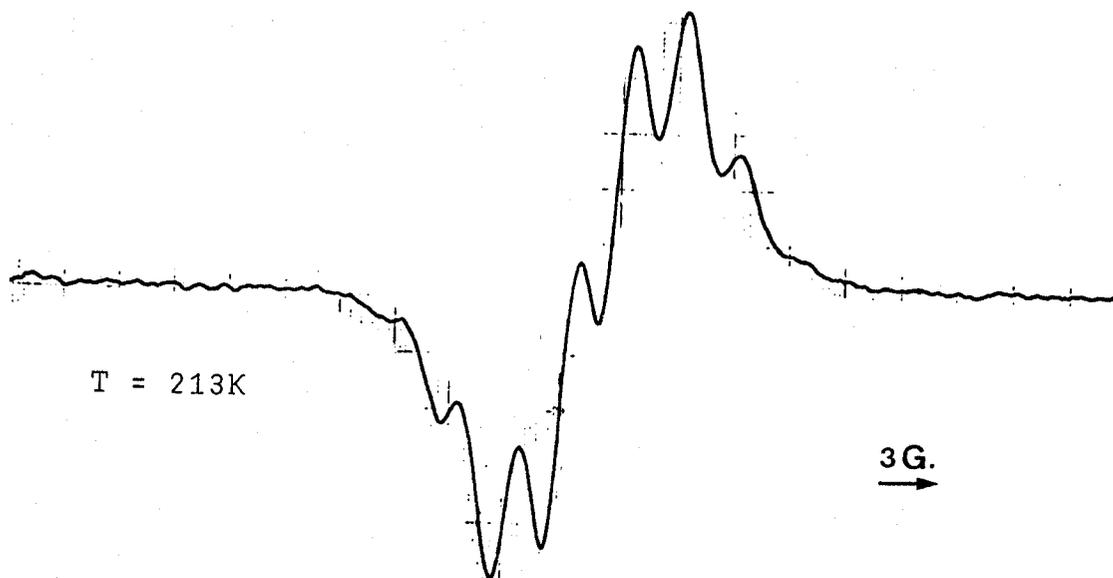


FIGURE I-29

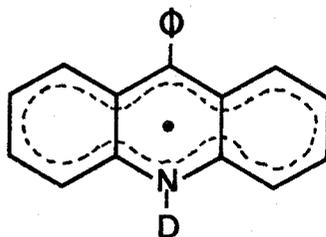
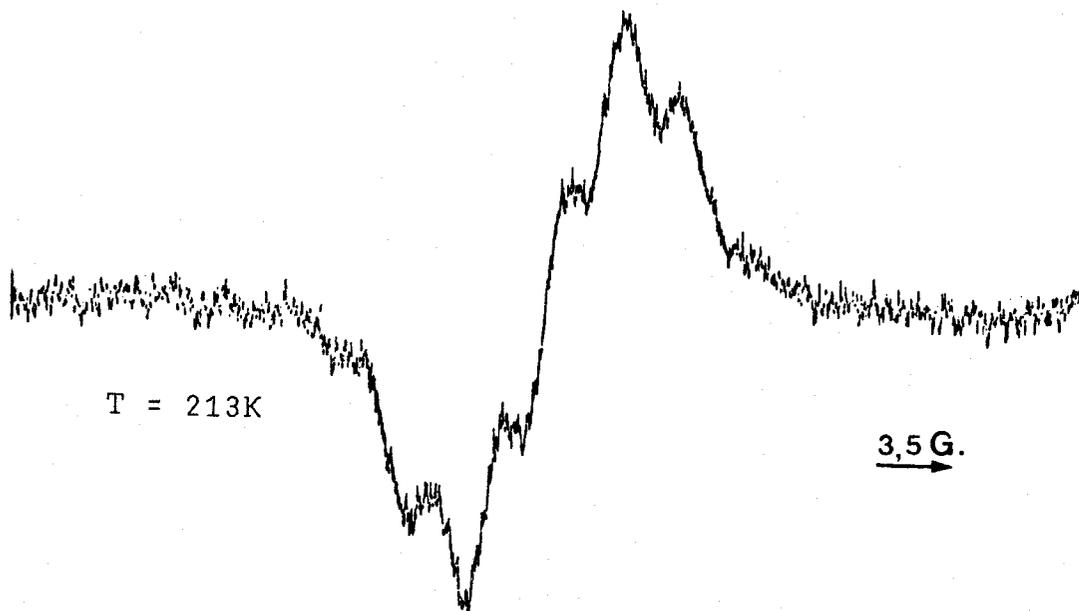
Réaction de transfert d'électron observée en milieu acide

FIGURE I-30

Spectres R.P.E. des radicaux détectés en milieu acide



MeOH + phényl-9 acridine + HCl



CD₃OD + phényl-9 acridine + DCl



III - MECANISME DE LA PHOTOSUBSTITUTION OBSERVEE EN MILIEU ALCOOLIQUE ACIDIFIE -

En solution alcoolique acidifiée par HCl, l'obtention des radicaux intermédiaires (I-III) par arrachement d'un hydrogène du solvant par le soluté photoexcité est peu vraisemblable. En effet, nous avons montré précédemment, qu'en milieu neutre où un tel mécanisme intervient, le processus réactionnel était monophotonique. De plus, l'arrachement d'un atome d'hydrogène s'effectue par un état excité de configuration n, π^* et non par un état de type π, π^* (7,25).

Le radical NH mis en évidence en milieu acide et les remarques précédentes montrent que le mécanisme de STERMITZ (8) proposé pour expliquer les réactions de photosubstitution de la quinoléine en milieu acide est erroné. Le schéma de ce mécanisme, détaillé sur la figure I-31, montre que l'intermédiaire réactionnel est un radical cation où l'atome d'azote est hybridé sp^3 , ce qui est en opposition avec ce que nous avons observé. Un intermédiaire réactionnel de cette nature avait également été postulé pour rendre compte des réactions photochimiques de la quinine en solution alcoolique acidifiée (9). Le mécanisme que nous proposons, pour tenir compte de l'ensemble des résultats expérimentaux, fait intervenir un transfert d'électron comme étape déterminante dans le chemin réactionnel. Il est schématisé sur la figure I-32.

Dans ce mécanisme, l'entité réactive est la forme protonée de la monoazine. Celle-ci absorbe un photon qui la porte dans le premier état triplet. Celui-ci absorbe un second photon. La molécule est alors portée dans un état triplet d'énergie supérieure. Il y a ensuite un transfert d'électron entre la monoazine protonée, excitée dans un état triplet de haute énergie, et l'alcool. Le complexe de transfert de charge ainsi formé se dissocie en milieu polaire en conduisant à la formation du radical N-H et du radical cation du solvant. Ce dernier évolue par perte d'un proton en un radical $\dot{C}H_2OH$ qui, le cas échéant, peut se combiner avec le radical N-H pour conduire finalement aux photoproduits observés.

- Réactions des sels quaternisés des monoazines :

Le mécanisme précédemment décrit, rendant compte de l'ensemble des faits expérimentaux, a été confirmé par les études effectuées sur des monoazines ne présentant que des états excités de type $\pi\pi^*$, soit le chlorure de N-méthylquinoléinium et le chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium. Ces dérivés, où l'hétéroatome se trouve sous forme quaternisée, sont irradiés en solution alcoolique non acidifiée.

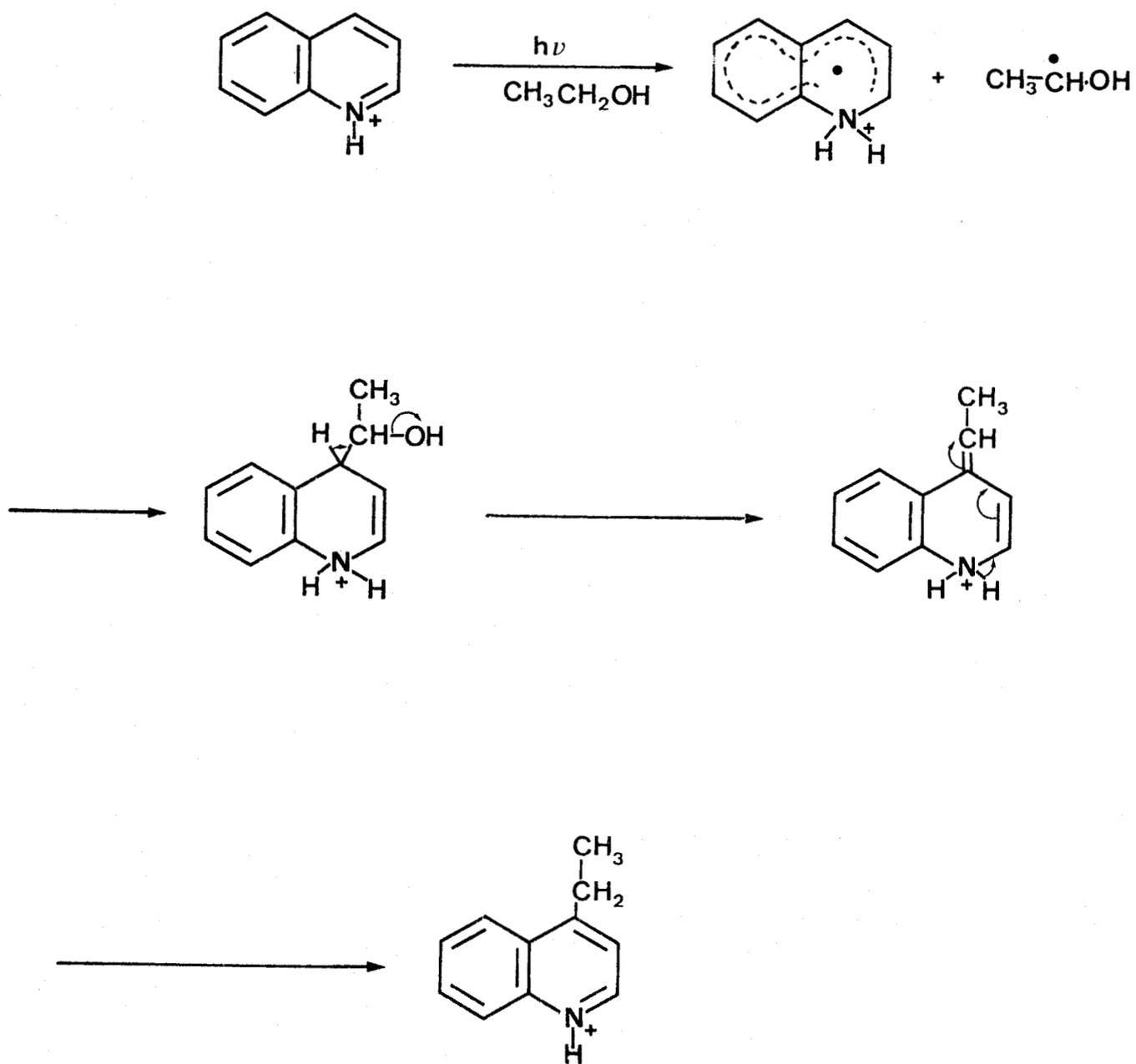


FIGURE I-31

Mécanisme de Stermitz des réactions photochimiques observées en milieu acide.

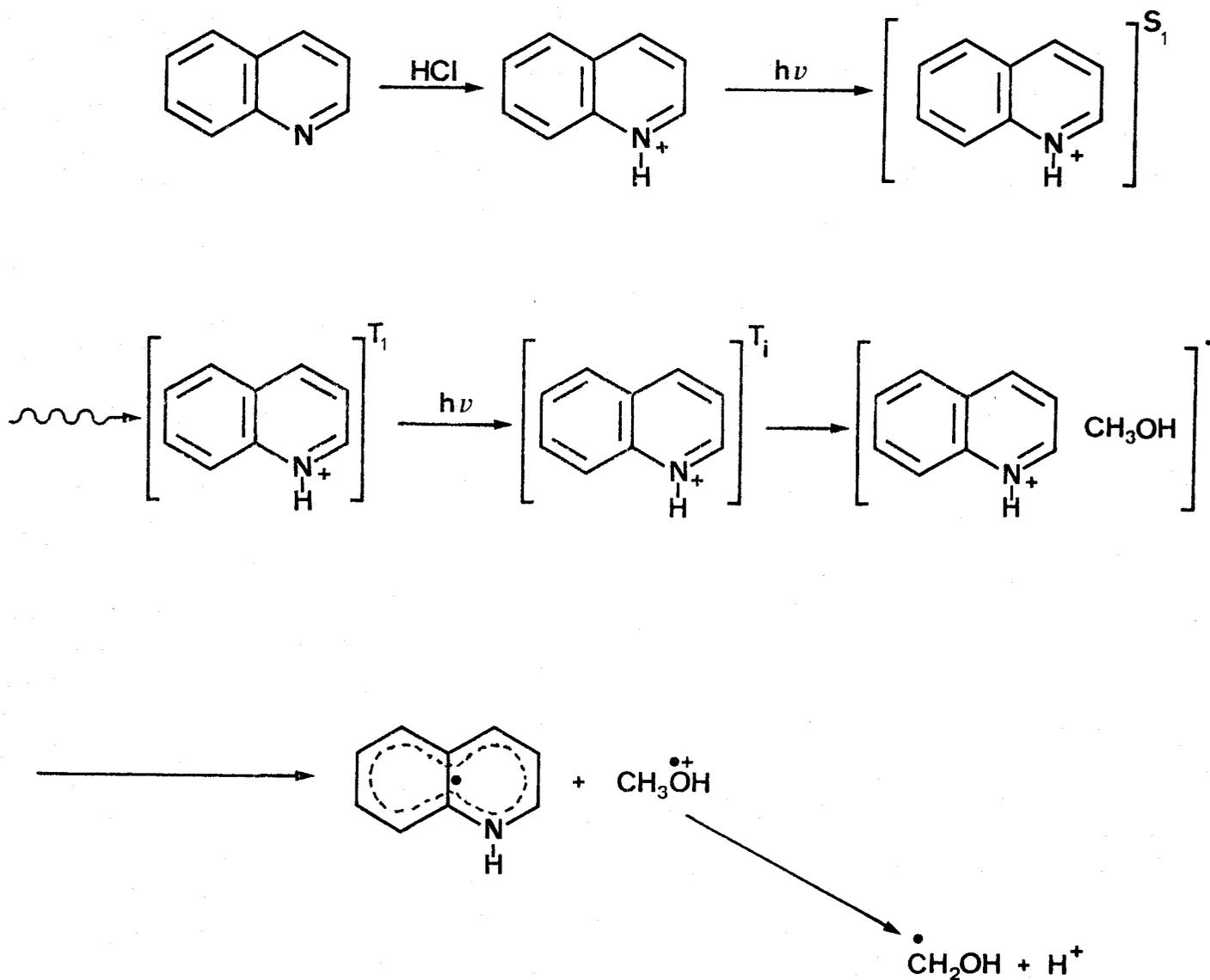


FIGURE I-32

Mécanisme des réactions en solution alcoolique acidifiée

Si un transfert d'électron se produit, les radicaux intermédiaires formés ont les structures IV et V (figure I-28). Ce sont divers arguments, détaillés dans un autre chapitre, qui nous conduisent à cette attribution. Néanmoins, le fait marquant est que le spectre dressé lorsque le solvant est le méthanol perdeutéérié est identique à celui enregistré dans le méthanol. Cette observation renforce l'hypothèse d'un transfert d'électron. De même, une réaction de transfert d'électron entre un radical et un cation, analogue à celle décrite dans la figure I-29, altère fortement l'aspect du signal.

Un deuxième paramètre a été déterminé lors de ces études : l'ordre de formation des radicaux. Le radical V demeurant stable même à température ambiante, il n'est guère possible de connaître l'ordre de sa réaction de formation. A l'opposé, le radical IV, obtenu par irradiation ultra-violette du dérivé quaternisé, n'est stable qu'en matrice vitreuse. La mesure de l'ordre de la réaction de formation est donc aisée. En opérant selon la même méthode que celle décrite pour les réactions faites en milieu neutre, la grandeur n de la relation $v_o = k I_o^n$ peut être déterminée. Pour ce composé, n est égal à 1,3 (figure I-33). Cela signifie donc que le radical IV se forme selon un processus biphotonique.

Il en résulte une grande similitude entre la photoréaction des composés hétérocycliques à six chaînons où l'azote est protoné et celle de leurs homologues N-méthylés. Cette constatation accentue l'hypothèse d'un mécanisme par transfert d'électron.

Un processus de formation du radical N-H à partir d'un complexe de transfert de charge faisant intervenir l'anion chlorure peut également être envisagé. En effet, ce type de photoréaction a été décrit lors des études faites sur des halogénures de N-méthylpyridinium (10), collidinium, quinoléinium (11) et sur l'iodure de (nitro-4 styryl)-4 N-éthylquinoléinium (12). De même, l'ion chlorure joue un rôle important comme donneur d'électron à l'état triplet de monoazines nitrées, lors des réactions de photoréduction de ces corps en solution alcoolique acidifiée (13). Cependant, pour les réactions réalisées en milieu acide, un transfert d'électron à partir de l'ion Cl^- semble peu probable. Aucun dérivé chloré n'a été isolé lorsque les monoazines sont irradiées en milieu alcoolique acidifié. De plus, aucun radical Cl^{\cdot} n'a été mis en évidence par R.P.E. ni en solution alcoolique acidifiée, ni par irradiation des dérivés N-méthylés. Enfin, si le complexe de transfert de charge se formait à partir de l'ion chlorure, l'obtention des produits finaux de la photoréaction nécessiterait un processus de substitution homolytique S_H2 . Dans un tel mécanisme, le radical N-H réagirait sur l'alcool pour fournir les dérivés dihydro, produits primaires de la photoréaction. Mais ce genre de processus de substitution n'a pas d'équivalent connu dans la littérature (14).

Graphe $\log(v_0) = f(\log I)$ pour le chlorure de N-méthylquinoléinium

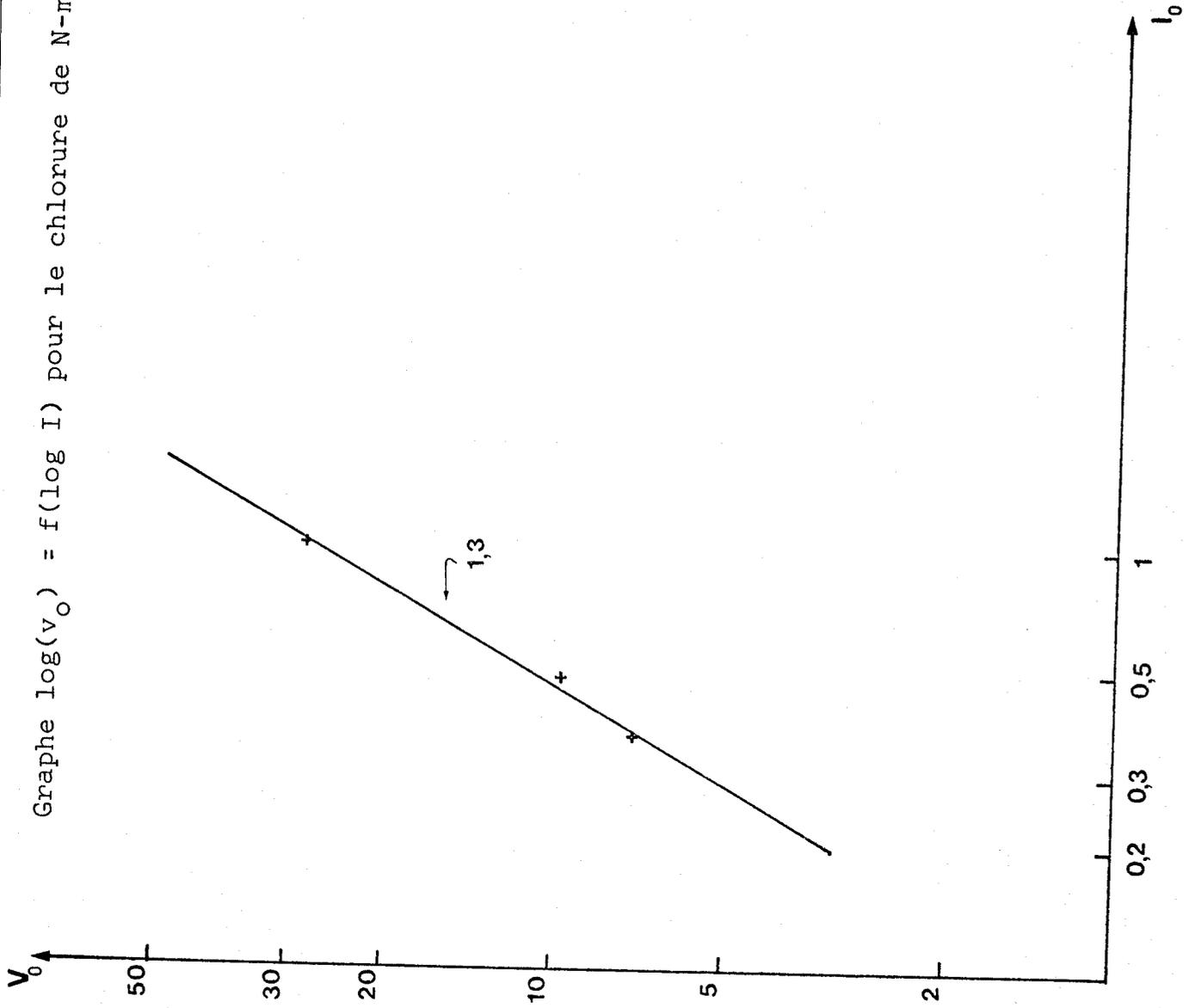


FIGURE I-33



IV - CONCLUSION -

Les réactions photochimiques observées en milieu alcoolique acidifié s'expliquent par la formation intermédiaire d'un radical N-H semiquinonique. L'obtention de celui-ci, bien qu'étant possible à partir d'un complexe de transfert de charge nécessitant l'intervention de l'ion Cl^- , se fera préférentiellement à partir d'un complexe avec l'alcool. Celui-ci se dissocie ensuite en un radical hydroxyalkyle.

Nous avons étendu cette étude aux réactions photochimiques des ortho-diazines observées en milieu alcoolique acidifié, afin de tenter une généralisation du mécanisme précédent. En effet, pour ces dérivés un transfert d'électron peut avoir lieu à partir d'une forme diprotonée. Mais nous pouvons de même penser que c'est une forme monoprotonée qui réagit par l'intermédiaire de son azote resté libre, lequel peut éventuellement arracher un atome d'hydrogène au solvant.

-§-§-§-§-§-

PHOTORÉACTIONS DES ORTHODIAZINES BICYCLIQUES

EN MILIEU ACIDE

-§-§-§-§-§-§-§-

Les diazines constituent une classe de composés présentant des propriétés particulières, induites par la proximité des états (n, π^*) et (π, π^*) . La modification de la nature du milieu peut, le cas échéant, influencer sur leurs propriétés en inversant l'ordre des états, par exemple. En conséquence, nous examinerons l'effet de la protonation du (ou des) atome(s) d'azote sur la position relative des états (n, π^*) et (π, π^*) dont nous avons signalé l'importance sur le mécanisme des réactions observées en milieu alcoolique.

Par opposition aux observations faites en milieu neutre, la phtalazine fluoresce par protonation. Les rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence augmentent, dans ces conditions, de manière remarquable (tableau XII). Après addition du proton, les diverses orbitales de type n subissent un déplacement plus ou moins prononcé vers de plus faibles énergies sans modification de leur forme. La première protonation a pour effet d'augmenter la valeur de l'énergie du premier état singulet de nature (n, π^*) , tandis que le second état singulet (n, π^*) demeure pratiquement inchangé par addition de proton. Il en résulte, dans la phtalazine monoprotonée, un rapprochement entre les niveaux $^1(n, \pi^*)$ et $^1(\pi, \pi^*)$ les plus bas, entraînant une modification des propriétés spectroscopiques (figure I-34) (16).

La conservation des propriétés radiatives de l'état S_1 et T_1 lors de la protonation différencie la phtalazine des diazines 1,4. Lors de la protonation, la molécule conserve à l'état excité sa planéarité, ce qui n'est nullement le cas pour la quinoxaline protonée excitée. Ce comportement peut s'étendre aux autres orthodiazines. Ainsi, les formes protonées de la benzo[c]cinnoline phosphorescent de manière plus conséquente que les espèces non protonées (17).

	τ_{fl} (ns)	ϕ_{fl}	τ_P (s)	ϕ_P
	293K	293K	90K	90K
F	-	-	0,5	0,08
HF ⁺	1	0,025	1,4	0,15
H ₂ F ⁺⁺	5	0,07	3,8	0,45

TABLEAU XII

Propriétés luminescentes de la phtalazine (F) et de ses formes protonées (15).

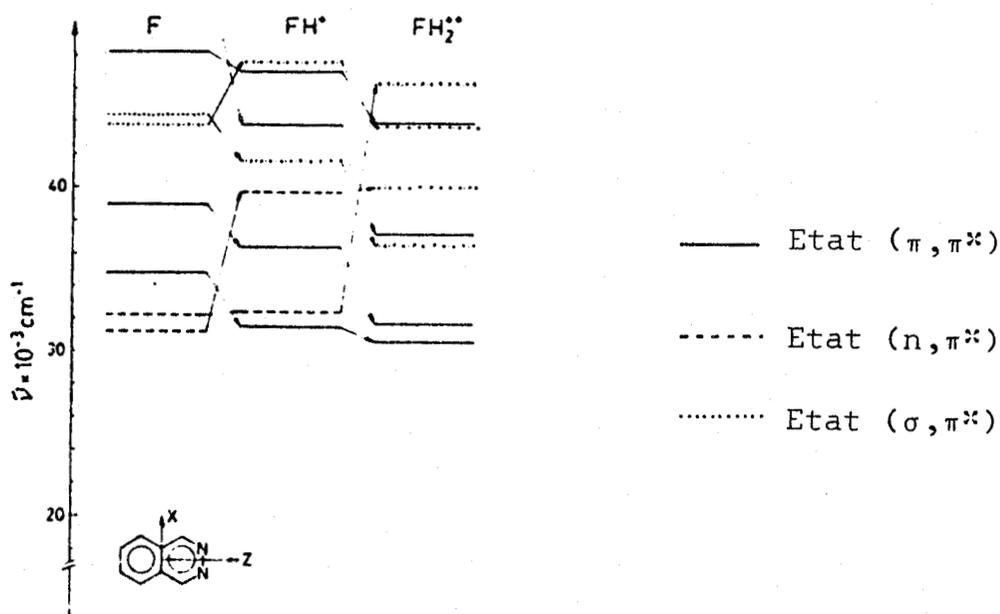


FIGURE I-34

Position des divers états excités singulets de la phtalazine et de ses formes protonées.



De même, cette différence de propriétés se reflète également au niveau de la basicité de ces molécules à l'état excité. Les diazines-1,4 sont nettement plus basiques à l'état excité singulet qu'à l'état fondamental alors que la phthalazine est telle que sa basicité diminue lorsqu'elle se trouve à l'état excité (tableau XIII).

I - COMPORTEMENT PHOTOCHIMIQUE DES ORTHODIAZINES EN MILIEU ACIDE -

Les réactions photochimiques observées en solution alcoolique acidifiée sont principalement des réactions de photoréduction et de photosubstitution.

Lorsque la phthalazine est irradiée dans de telles conditions, les réactions observées sont principalement des photoalkylations. Le rendement en alkyl-1 phthalazine dépend fortement de la nature de l'alcool et des conditions expérimentales (20). Le tableau XIV rassemble quelques résultats illustrant ces remarques.

Du fait de sa structure, la benzo[c]cinnoline ne peut donner lieu à la formation de dérivés alkylés en position α de l'azote. Sa photoirradiation en solution alcoolique fortement acidifiée (4 M HCl) conduit à l'isolement de diamino-2,2' biphényle ou de carbazole comme produit final de la réaction. L'obtention de l'un ou l'autre de ces photoproduits dépend de la longueur d'onde d'excitation et de l'alcool utilisé comme solvant. Cependant, dans ces diverses réactions, les produits ultimes résultent de la transformation du produit primaire de la réaction, caractérisé comme étant la dihydro-5,6 benzo[c]cinnoline (figure I-35) (17,21,22).

II - MECANISME DES REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DECRITES EN MILIEU ACIDE -

Les réactions des orthodiazines observées en milieu alcoolique acidifié s'effectuent également par voie radicalaire. Pour établir le mécanisme de ces réactions, nous avons caractérisé la nature de ces radicaux ainsi que leur processus de formation.

A) NATURE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

Les intermédiaires réactionnels, mis en évidence par R.P.E., ne sont pas identiques à ceux détectés en milieu alcoolique neutre, comme cela est observable pour les monoazines. L'irradiation d'une solution alcoolique d'orthodiazines (0,1M) acidifiée par l'acide chlorhydrique (0,3M) conduit à l'observation de ra-

EQUILIBRE	pK_o	pK^*
$H_2Qu^{++} \rightleftharpoons HQu^+ + H^+$	- 5,5	2,2
$HQu^+ \rightleftharpoons Qu + H^+$	0,55	5
$H_2P^{++} \rightleftharpoons HP^+ + H^+$	- 4,3	4,1
$HP^+ \rightleftharpoons P + H^+$	1,2	6
$H_2F^{++} \rightleftharpoons HF^+ + H^+$	- 7	- 5
$HF^+ \rightleftharpoons F + H^+$	3,4	2
$H_2Benzo^{++} \rightleftharpoons H Benzo^+ + H^+$	- 3,5	
$H Benzo^+ \rightleftharpoons Benzo + H^+$	2,1	
$H Cinn.^+ \rightleftharpoons Cinn. + H^+$	2,42	

Qu = Quinoxaline (18)
P = Phénazine (19)

F = phtalazine (15)
Benzo = Benzo[c]cinnoline (27)
Cinn. = Cinnoline (27)

TABLEAU XIII

Valeurs des pK_o et pK^* (dans le premier état singulet) de diverses diazines.



TABLEAU XIV

Obtention d'alkyl-1 phtalazine en fonction des conditions expérimentales.

SOLVANT	TEMPERATURE °C:	RENDEMENT %
MeOH 0,08M HCl	20	30
MeOH 0,08M HCl	reflux	50
EtOH 0,08M HCl	20	5
MeOH 0,1M TsOH	20	32
Propanol-2 0,1M TsOH	20	traces

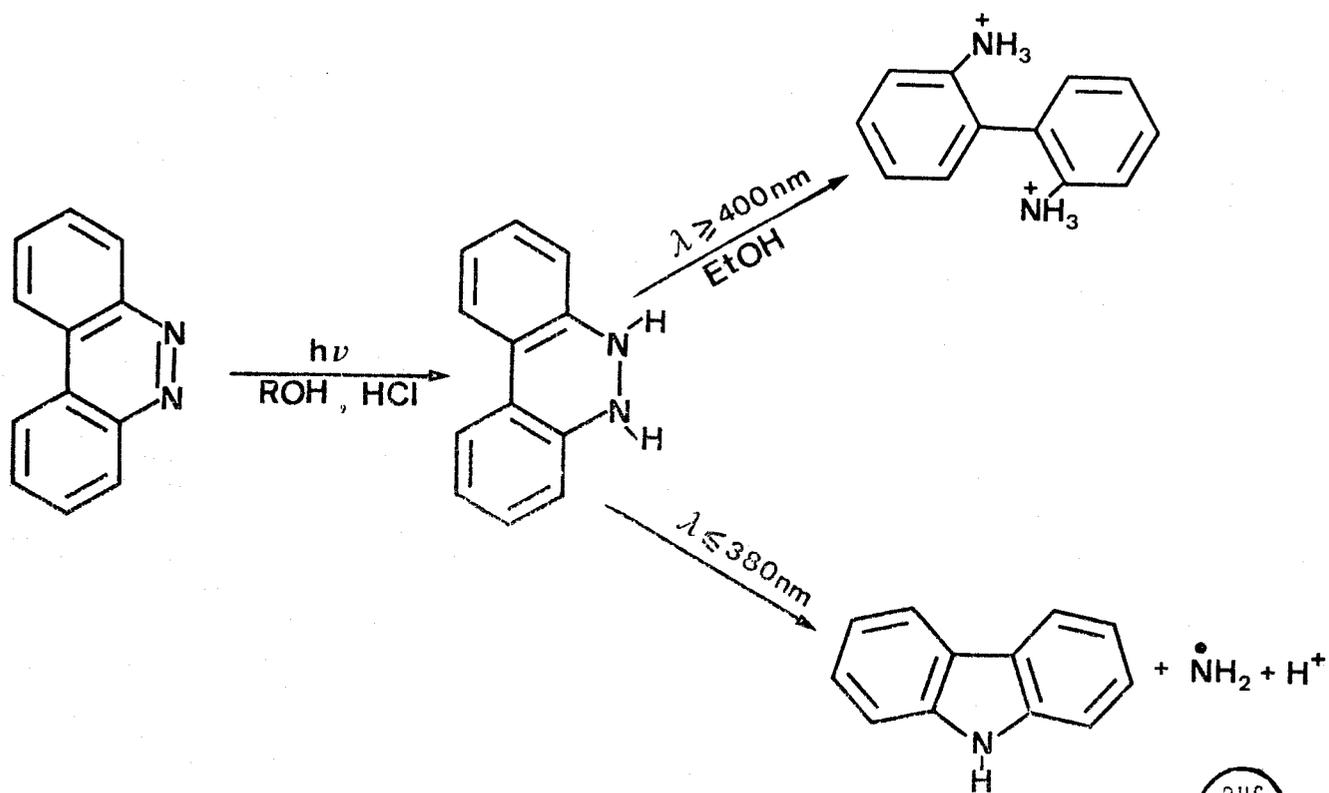


FIGURE I-35

Réaction photochimique de la benzo[c]cinnoline en milieu acide.

dicaux cations dont les structures VI-VIII (figure I-36) seront discutées dans la deuxième partie de la thèse. Une réaction de transfert d'électron entre le radical cation et le cation correspondant vient perturber l'allure des signaux des spectres R.P.E., enregistrés en milieu acide. Elle s'apparente fortement à celle décrite lors de l'étude des monoazines en milieu acide.

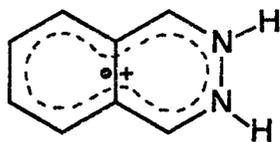
B) PROCESSUS DE FORMATION DES RADICAUX CATIONS

Comme lors des précédentes études, nous avons mesuré la vitesse initiale, v_0 , de formation des radicaux cations en fonction de l'intensité lumineuse incidente I_0 . Ces deux paramètres vérifient l'égalité suivante : $v_0 = k I_0^n$. Les droites obtenues en traçant $\log v_0 = f(\log I_0)$ (figures I-37-40) nous fournissent des valeurs expérimentales pour le coefficient n comprises entre 1,4 et 1,9, selon la nature du soluté. De ces données, nous pouvons donc conclure que les orthodiazines réagissent en milieu alcoolique acidifié par un processus nécessitant l'intervention de deux photons, de manière identique aux réactions décrites en milieu neutre pour ces composés.

C) MECANISME DES REACTIONS

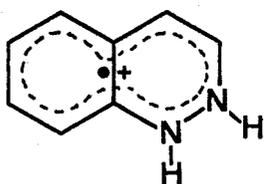
Pour des raisons analogues à celles qui ont été détaillées lors de l'étude des monoazines en milieu acide, il ne peut y avoir arrachement d'un hydrogène du solvant par le soluté photoexcité. Les réactions qui s'effectuent selon un processus biphotonique sont régies par un transfert d'électron conduisant à la formation de radicaux ou de radicaux cations.

Le spectre d'absorption suggère que, dans les conditions expérimentales, les orthodiazines se trouvent principalement sous forme monoprotinée à l'état fondamental. Les radicaux VI-VIII, détectés par R.P.E., peuvent se former selon deux chemins réactionnels. Dans un premier processus, le transfert d'électron se produit du solvant à la molécule monoprotinée, excitée dans un état de haute énergie. Cela s'accompagne d'une protonation du radical N-H semiquinonique obtenu intermédiairement (figure I-41-a). Ce mécanisme intervient très certainement dans le cas de la phénazine, dérivé pour lequel la valeur très élevée du pK'' (# 9) du radical N-H correspondant est équivalente à celle d'amines aliphatiques (23). Dans le second mécanisme, la seconde protonation de l'orthodiazine précède l'arrachement d'un électron de l'alcool par l'espèce diprotinée excitée (figure I-41-b). Les valeurs du tableau XII indiquent que cette deuxième protonation s'effectue à partir du soluté monoprotiné photoexcité. Des données fournies par la R.P.E., un choix entre ces deux voies ne peut être fait de manière absolue.



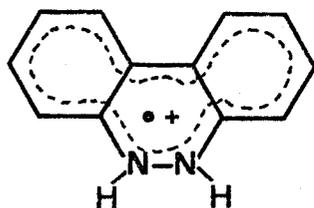
VI

Structure du radical cation
provenant de la phtalazine



VII

Structure du radical cation
dérivant de la cinnoline



VIII

Structure du radical cation
issu de la benzo[c]cinnoline

FIGURE I-36

Structure des radicaux formés en milieu acide.



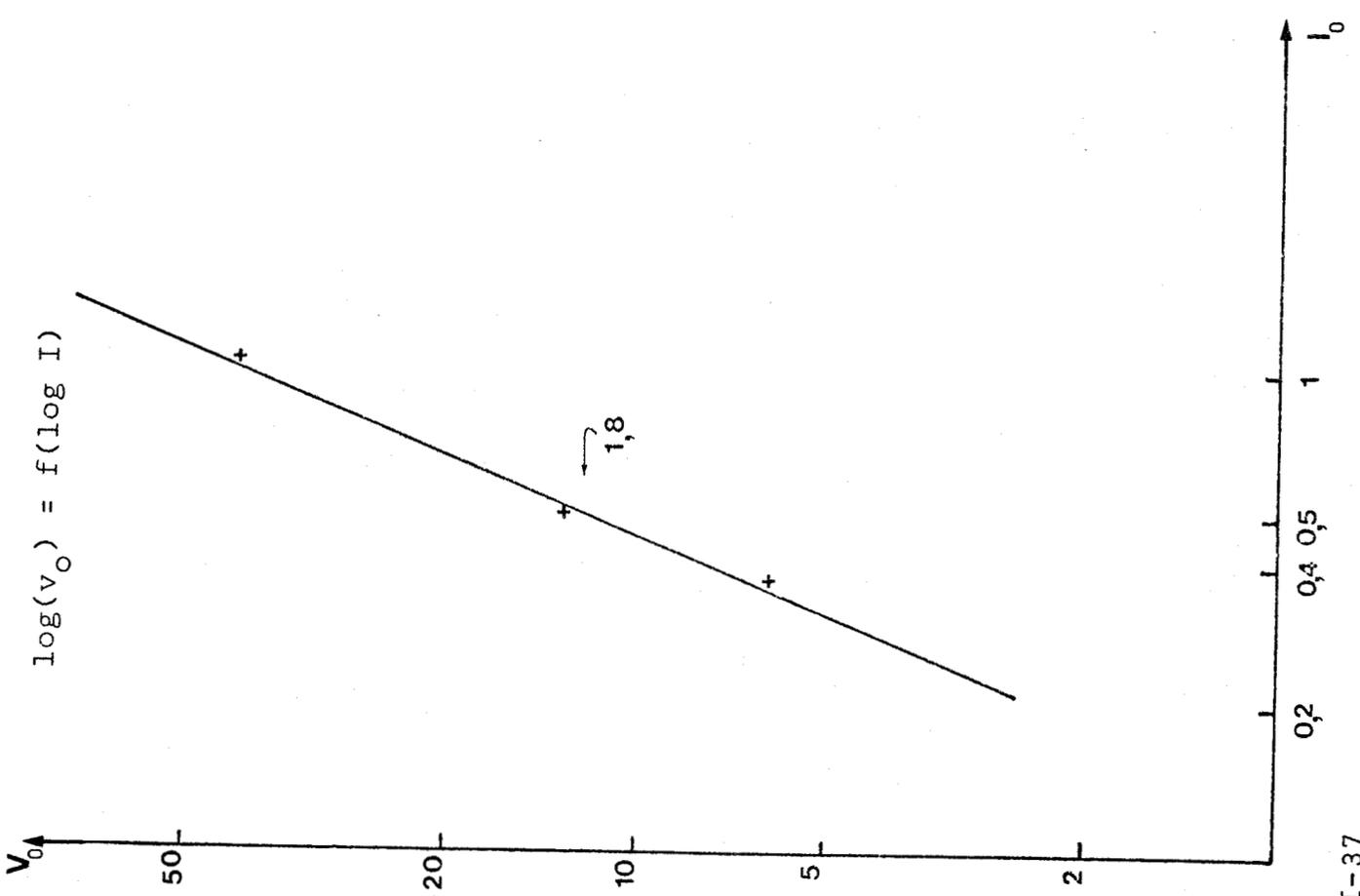
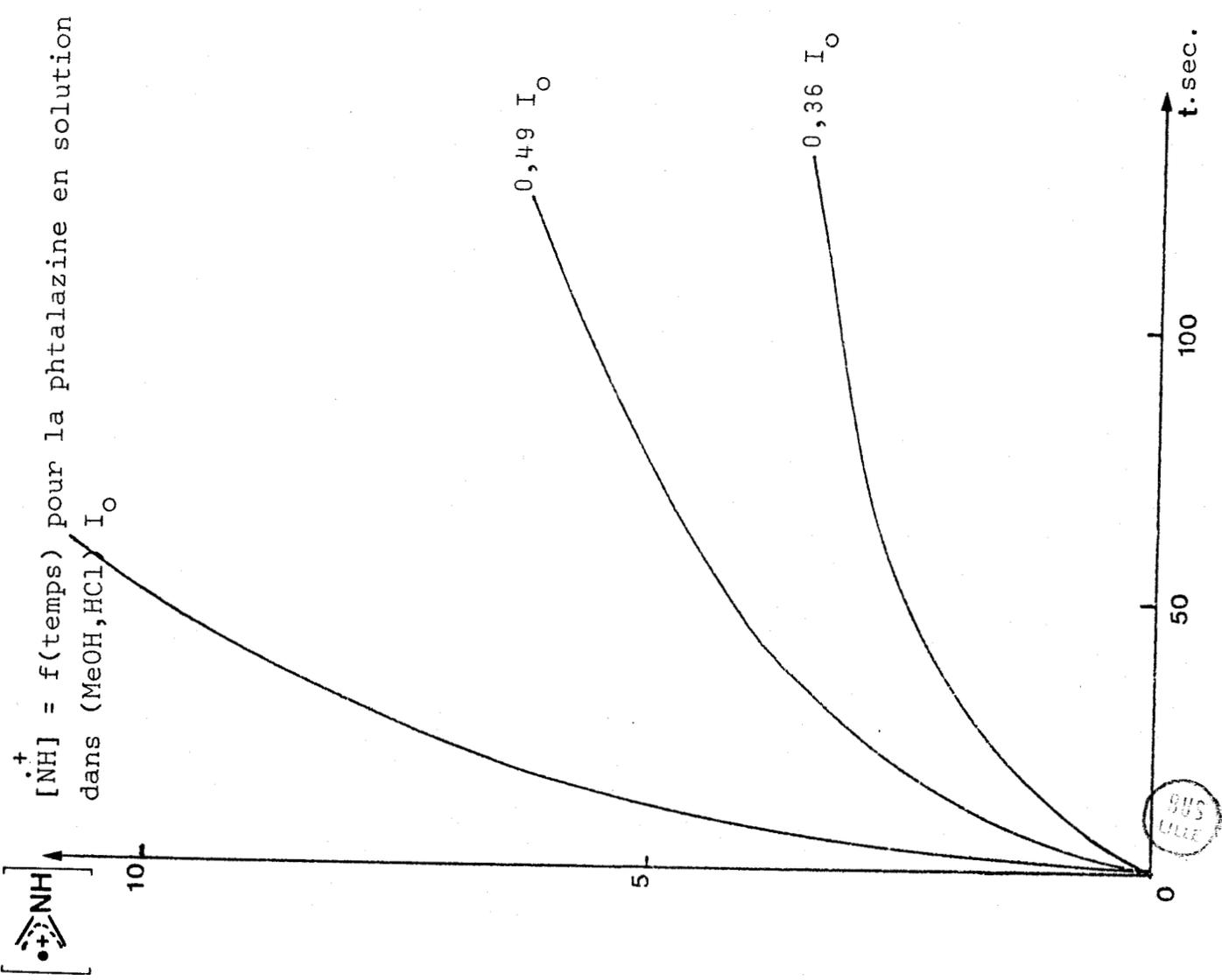


FIGURE I-37

$[NH^+]$

$[NH^+] = f(\text{temps})$ pour une solution méthanolique de cinnoline acidifiée par HCl

$\log(v_0) = f(\log I)$

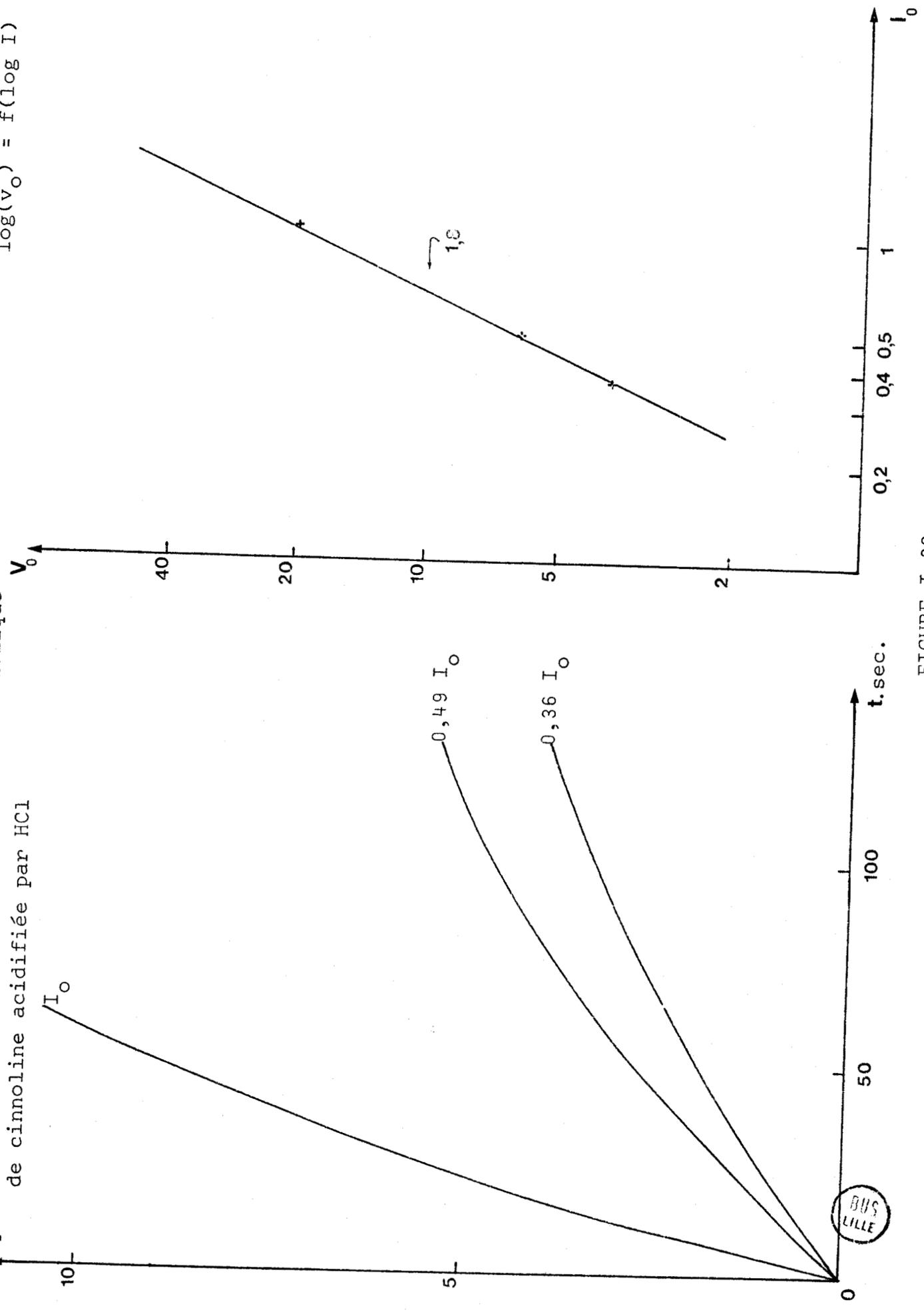
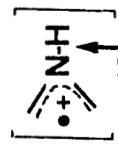


FIGURE I-38



$[\text{NH}]^+ = f(\text{temps})$ pour la phényl-3 cinnoline en solution dans (MeOH, HCl)

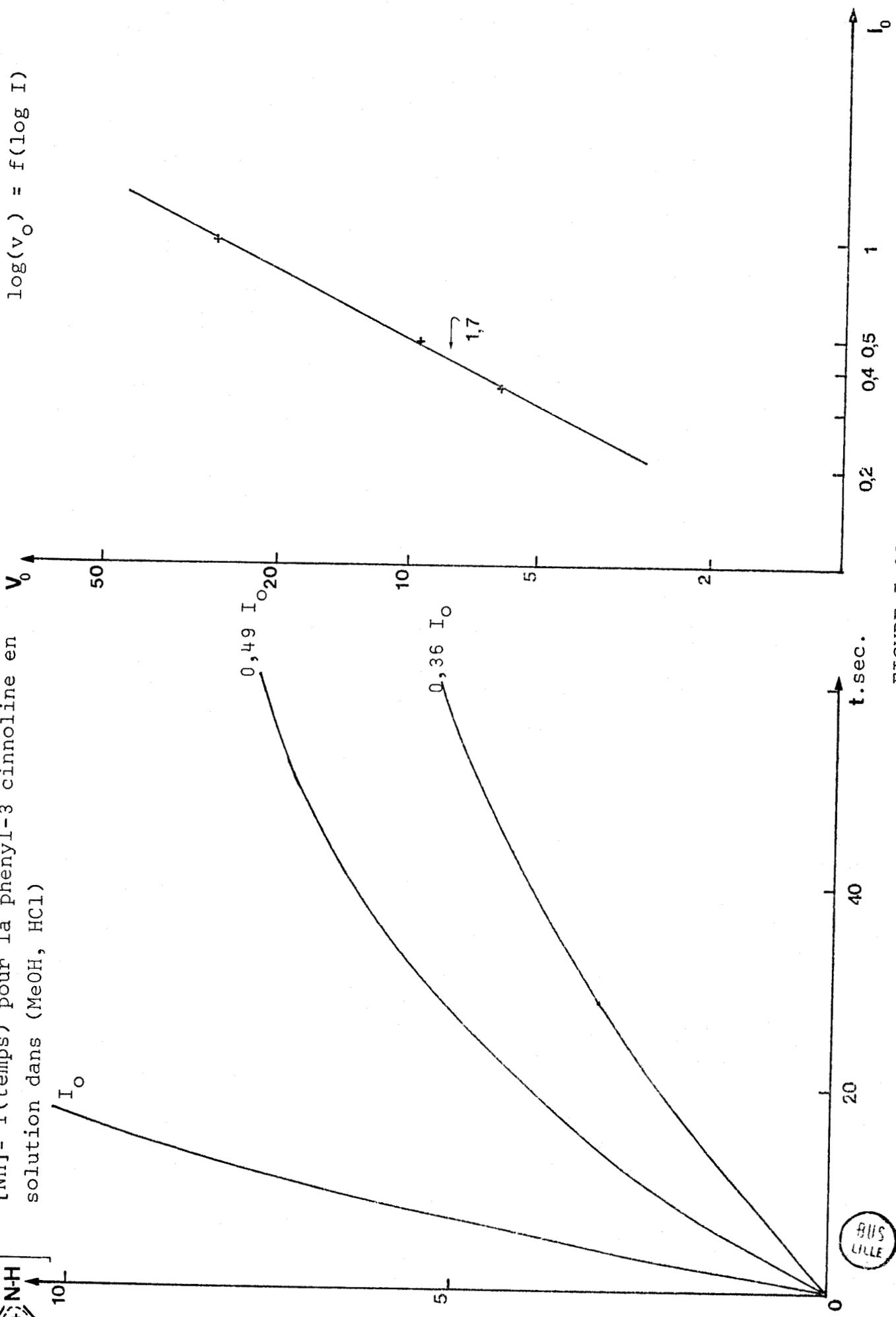


FIGURE I-39

BUS LILLE



$[\text{NH}]^+ = f(\text{temps})$ pour la benzo[c]cinnoline en solution méthanolique acidifiée

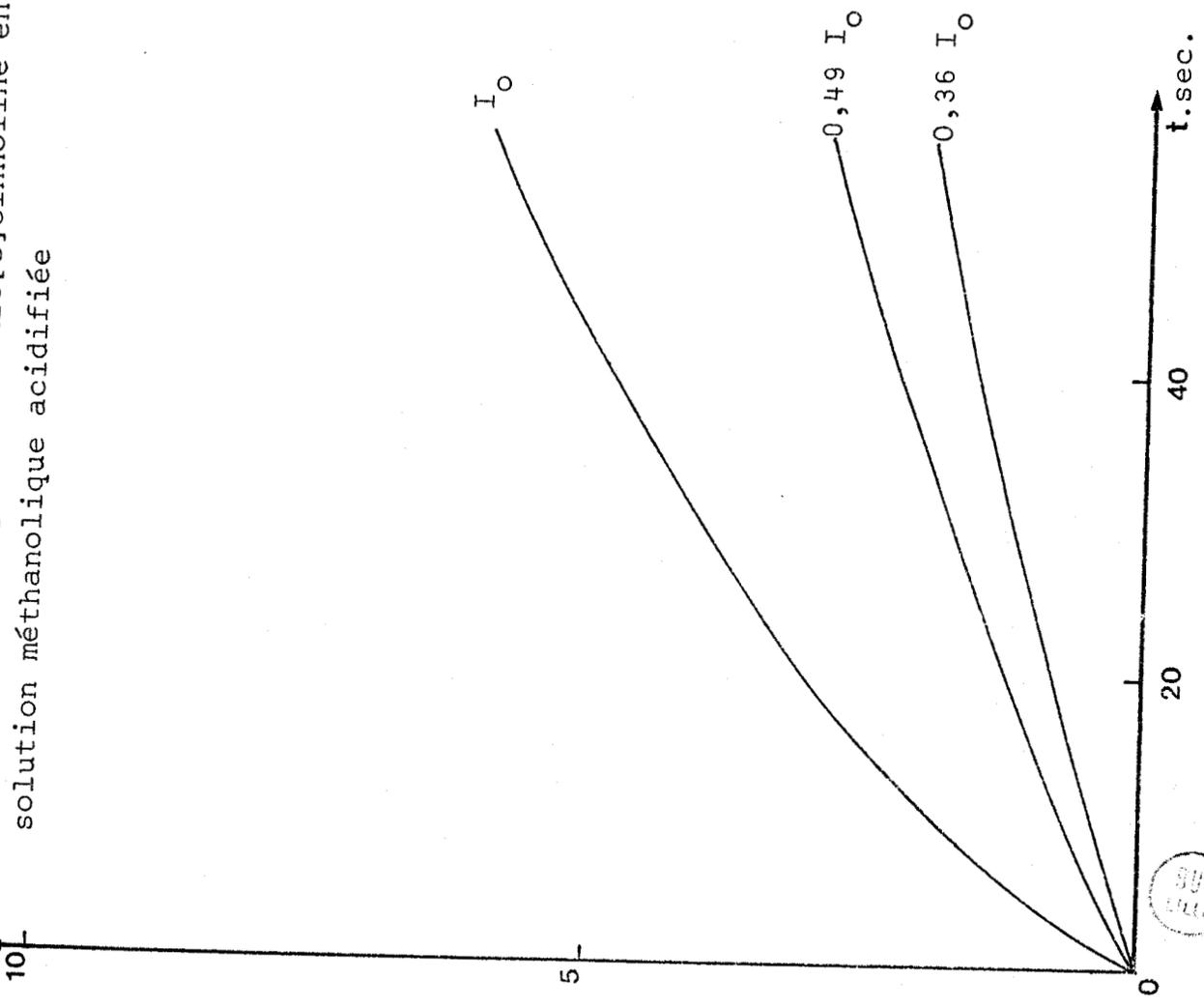
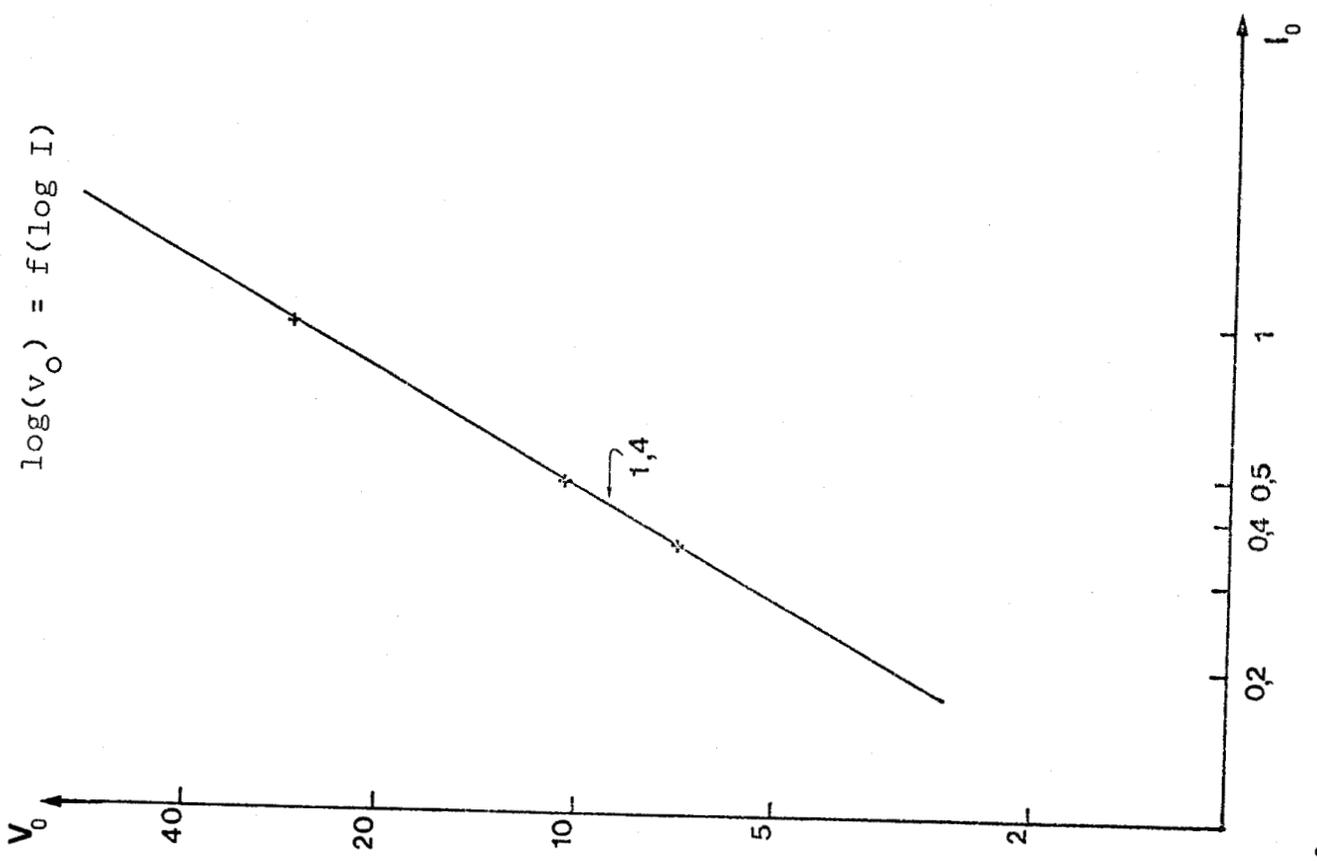


FIGURE I-40

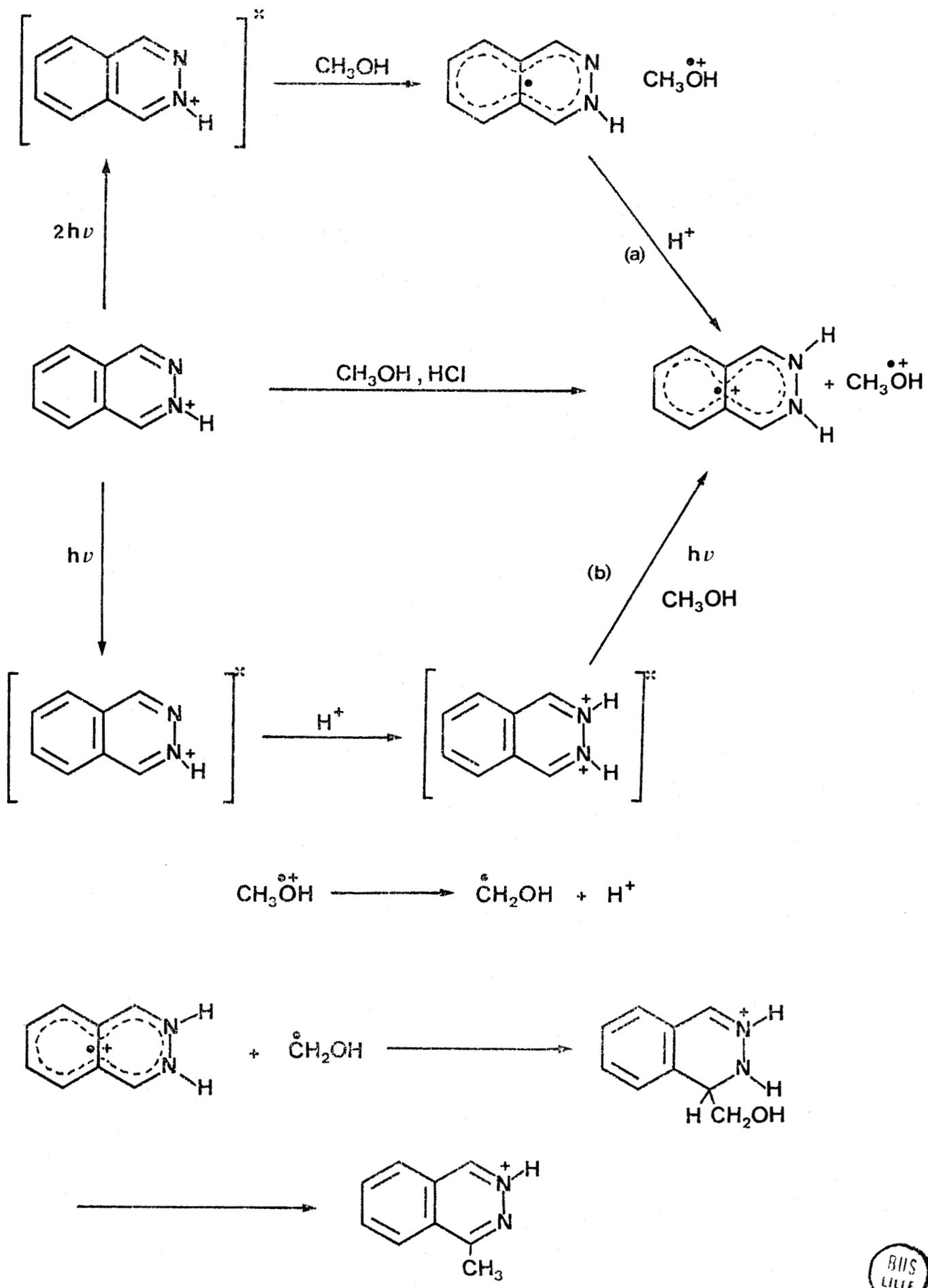


FIGURE I-41

Mécanisme de la photoréaction des orthodiazines en milieu acide



Cependant, il est raisonnable de stipuler que l'espèce diprotonée arrache de manière plus efficace un électron que l'espèce monoprotonée.

Le transfert d'électron à l'orthodiazine protonée excitée est renforcé par les observations suivantes. L'affinité électronique de la molécule diprotonée est suffisamment grande pour enlever un électron à l'alcool. Une telle constatation a été faite dans le cas des dications de diazines telles que la pyrazine. La simple dissolution du difluoroborate de N,N-diéthylpyrazinium dans l'alcool et en absence de lumière permet l'obtention du radical cation correspondant (24). De même, un tel mécanisme doit être sensible à la nature du solvant et la facilité de la réaction diminue alors du méthanol à l'isopropanol. Les résultats rassemblés dans le tableau XIII varient bien dans ce sens. Enfin, un mécanisme par transfert d'électron est nécessaire pour expliquer la réaction suivante. L'irradiation, en milieu acide, de la phtalazine en présence de ditert-butyl-2,6 phénol conduit à la formation de tétrabutyl-3,3',5,5' diphénoquinone (20). Cette photooxydation s'explique le mieux par l'intervention d'un transfert d'électron du phénol à la phtalazine protonée excitée, qui donne naissance au radical phénoxy intermédiaire (figure I-42).

L'obtention du radical N-H par un complexe de transfert de charge qui fait intervenir l'anion chlorure semble peu probable. Le tableau XVIII montre que le rendement de la réaction photochimique ne varie guère lorsque l'acide chlorhydrique est remplacé par l'acide paratoluène sulfonique. De même, les ions chlorures ne présentent pas d'effets d'inhibition ou d'effets inverses lors de la photoréduction de la benzo[c]cinoline (17). Ces quelques observations impliquent qu'un transfert d'électron de l'anion Cl^- à l'orthodiazine protonée excitée est peu vraisemblable.

III - CONCLUSION -

En milieu acide, les réactions photochimiques des orthodiazines s'effectuent selon un processus biphotonique, comme en milieu neutre. Le radical cation intermédiaire est obtenu préférentiellement à partir d'un complexe de transfert de charge entre l'orthodiazine et l'alcool. Puis, il se forme un composé d'addition qui subit, le cas échéant, une élimination pour donner le produit de photosubstitution final.

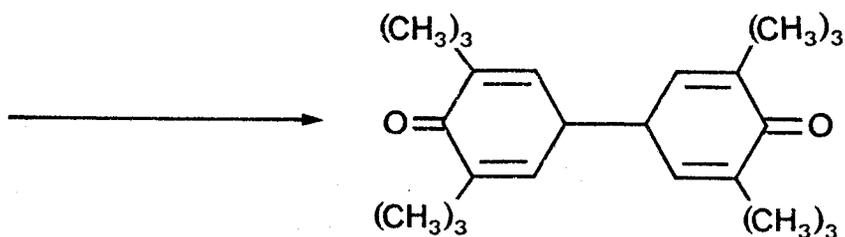
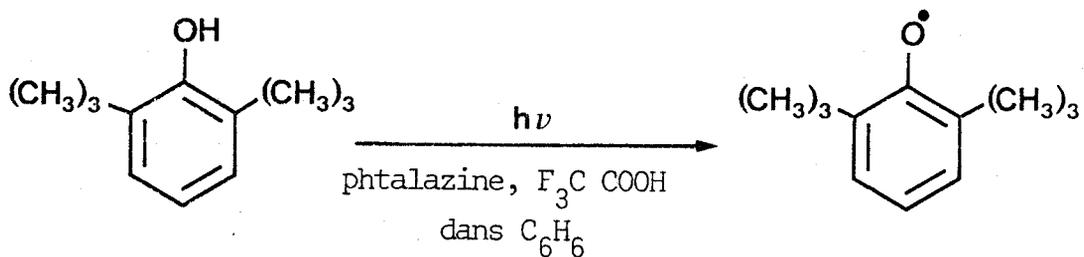


FIGURE I-42

Photoréaction du di-*t*-butyl-2,6 phénol en présence de phtalazine en milieu acide.

CONCLUSION GÉNÉRALE

DE LA

PREMIÈRE PARTIE

-§-§-§-§-§-§-§-

De l'ensemble des résultats précédemment reportés, nous pouvons tirer certaines notions générales sur les réactions photochimiques de dérivés aromatiques azotés à six chaînons. Les réactions de photoaddition, photosubstitution font intervenir deux mécanismes qui sont fonction de la nature des dérivés et des conditions expérimentales.

Le premier chemin réactionnel s'effectue selon un processus monophotonique et l'étape dominante est l'arrachement d'un atome d'hydrogène. Il se produira, lorsque l'hétérocycle possèdera un état excité singulet ou triplet, de configuration $n\pi^*$, ayant une durée de vie suffisamment longue pour arracher un hydrogène du solvant, selon un processus adiabatique (25). Il s'apparente fortement à celui qui est décrit pour expliciter les réactions des cétones photoexcitées, dans des solvants hydrogénés (26). Ce mécanisme interviendra donc dans les photoréactions des monoazines et des méta- et paradiazines mono et polycycliques décrites en milieu neutre, aussi bien dans les alcools que dans les éthers. Pour tous ces dérivés un radical de structure N-H semi-quinonique peut être détecté. Lorsque plusieurs photoproduits peuvent se former, on constate que le produit résultant d'une substitution en α de l'azote est toujours très abondant (cf. tableau III). Ce fait peut s'expliquer par la proximité des deux radicaux formés, celui du solvant et du soluté. La recombinaison radicalaire s'effectue alors surtout dans la cage du solvant.

Le second mécanisme, qui peut intervenir dans les photoréactions des azines, se fait selon un processus biphotonique. Dans ces réactions, l'étape fondamentale est le transfert d'électron du solvant à l'hétérocycle azoté, excité dans un état singulet ou triplet de haute énergie. Il est observable lorsque ces composés ne présentent aucun état excité de nature n, π^* , c'est-à-dire dans toutes les réactions décrites en milieu acide. L'intermédiaire radicalaire des monoazines sera le radical N-H, semblable à celui qui est détecté en milieu neutre. Il se forme à partir du cation résultant de la protonation de l'azote. Les photoproduits proviennent alors d'une recombinaison radicalaire qui ne s'effectue que lorsque les radicaux sont en dehors de la cage du

solvant. Pour les diazines ortho ou para, le radical trappé est différent de celui décrit en milieu neutre. Il s'agit d'un radical cation, formé très probablement à partir de la molécule diprotonée.

Ce transfert d'électron peut aussi être postulé lorsque les états excités S_1 ou T_1 , de nature n, π^* , existent mais possèdent une durée de vie trop faible pour pouvoir arracher un hydrogène du solvant. Cela s'applique surtout aux orthodiazines polycycliques pour les réactions réalisées en milieu alcoolique non acidifié. Le radical N-H observé se forme à partir du cation obtenu par apport d'un hydrogène sur l'azote.

Ces derniers composés présentent une autre particularité : leur absence totale de réactivité en solution étherée. L'adjonction d'une cétone est nécessaire en solution étherée afin qu'une photoréaction puisse avoir lieu. Cette réactivité spécifique s'explique préférentiellement en invoquant un mécanisme par sensibilisation chimique plutôt qu'un mécanisme par transfert d'énergie.

-S-S-S-S-S-S-

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) H. ZIMMERMANN et N. JOOP
Z. Elektrochem., 65, 61 (1961).
- (2) W.R. MOOMAW et M.F. ANTON
J. Phys. Chem., 80, 2243 (1976).
- (3) F.R. STERMITZ, C.C. WEI et C.M. O'DONNELL
J. Amer. Chem. Soc., 92, 2745 (1970).
- (4) E.F. TRAVECEDO et V.I. STENBERG
J.C.S. Chem. Comm., 609 (1970).
- (5) F.R. STERMITZ, R.P. SEIBER et D.E. NICODEM
J. Org. Chem., 33, 1136 (1968).
- (6) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 31, 2255 (1975).
- (7) D.G. WHITTEN et V.J. LEE
J. Amer. Chem. Soc., 93, 961 (1971).
- (8) F.R. STERMITZ, C.C. WEI et W.H. HUANG
J.C.S. Chem. Comm., 482 (1968).
- (9) V.I. STENBERG et E.F. TRAVECEDO
J. Org. Chem., 35, 4131 (1970).
- (10) E.M. KOSOWER et L. LINDQUIST
Tetrahedron Letters, 4481 (1965).
- (11) R.F. COZZENS et Th. A. GOVER
J. Phys. Chem., 74, 3003 (1970).
- (12) H. GÜSTEN et L. KLASINC
J. Phys. Chem., 76, 2452 (1972).

- (13) A. CU et A.C. TESTA
J. Phys. Chem., 79, 644 (1975).
J. Photochem., 6, 277 (1976/77).
- (14) D.C. NONHEBEL et J.C. WALTON
"Free Radical Chemistry", Cambridge University Press, 417 (1974).
K.U. INGOLD et B.P. ROBERTS
"Free Radical Substitution Reactions", Wiley, New-York, N.Y. (1971).
- (15) A. GRABOWSKA et J. WALUK
J. Luminescence, 18-19, 201 (1979).
- (16) J. WALUK
Chem. Phys. Letters, 63, 579 (1979).
- (17) H. INOUE, Y. HIROSHIMA et N. MAKITA
Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 351 (1979).
- (18) A. GRABOWSKA, J. HERBICH, E. KIRKOR-KAMINSKA et B. PAKULA
J. Luminescence, 11, 403 (1976).
- (19) A. GRABOWSKA et P. PAKULA
Photochem. and Photobiol., 9, 339 (1969).
- (20) S. WAKE, Y. TAKAYAMA, Y. OTSUJI et E. IMOTO
Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1257 (1974).
- (21) H. INOUE, T. SAKURAI et F. TANAKA
Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 924 (1975).
- (22) H. INOUE, Y. HIROSHIMA et K. MIYAZAKI
Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 664 (1979).
- (23) W. RUBAZEWSKA et Z.R. GRABOWSKI
J.C.S. Perkin II, 417 (1975).
- (24) T.J. CURPHEY
J. Amer. Chem. Soc., 87, 2063 (1965).
- (25) L. SALEM
J. Amer. Chem. Soc., 96, 3486 (1976).
- (26) P.J. WAGNER
Fortschr. Chem. Forsch., 66, 1 (1976).
- (27) Th. BLUHM, A. BLUHM, B. BEHJATI et J.V. KNOP
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 82, 624 (1978).

DEUXIEME PARTIE

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Cette seconde partie de la thèse est principalement axée sur la méthode de caractérisation par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) des radicaux libres formés lors des réactions photochimiques détaillées dans la première partie.

Les trois premiers chapitres fournissent quelques rappels théoriques sur la R.P.E. appliquée aux radicaux organiques (1), sur les méthodes employées pour caractériser les radicaux détectés (2), sur le calcul des densités de spin de radicaux libres (3).

Les paramètres introduits dans les chapitres (2) et (3) permettent l'identification des radicaux provenant de la phényl-9 acridine (4) et de ceux obtenus à partir des orthodiazines étudiées (5).

Le dernier chapitre (6) traite de la réaction de transfert d'électron entre un radical et un cation. Celle-ci perturbe l'allure des divers spectres R.P.E. dressés en solution alcoolique acidifiée. Cette étude permet de confirmer les différentes hypothèses émises précédemment.

CHAPITRE I

-§-§-§-§-§-§-§-§-

LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

APPLIQUÉE AUX RADICAUX ORGANIQUES

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	61
I - PRINCIPE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.....	62
II - INTERACTION ELECTRON-NOYAU : STRUCTURE HYPERFINE DES SPECTRES.....	63
A) INTERACTION HYPERFINE DE CONTACT, ISOTROPE....	64
B) INTERACTION HYPERFINE DIPOLAIRE, ANISOTROPE...	64
III - INTERACTION SPIN-ORBITE : VARIATION DU FACTEUR g .	65
IV - FORME ET LARGEUR DE RAIE.....	66
V - APPLICATION AUX RADICAUX OBSERVES.....	66
a) Les radicaux de type σ	66
b) Les radicaux de type π	67
A) COUPLAGE HYPERFIN DU AUX PROTONS α	67
a) Cas d'un hydrogène fixé sur un carbone....	67
b) Cas d'un hydrogène lié à un azote.....	68
B) COUPLAGE HYPERFIN DU A DES PROTONS β	69
C) COUPLAGE HYPERFIN DU A L'AZOTE.....	71
D) COUPLAGE HYPERFIN DU AUX ATOMES ^{13}C	72
E) LE TENSEUR g DANS LES RADICAUX π	73
BIBLIOGRAPHIE.....	75

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Les informations que le photochimiste peut retirer de la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) sont en général différentes de celles exigées par le physicien. Le photochimiste est intéressé par la détection, l'identification de radicaux ou de molécules photoexcitées. Le but de ce chapitre est donc de fournir des notions très succinctes sur le principe de la R.P.E.. Nous développerons ensuite les divers points importants qui sont nécessaires dans l'interprétation de la structure hyperfine des spectres.

-§-§-§-§-§-§-

I - PRINCIPE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE -

Pour qu'un radical soit détecté par R.P.E., il doit posséder un moment magnétique provenant de son électron non apparié. La possession simultanée d'un spin et d'une charge confère à l'électron un moment magnétique proportionnel à la grandeur du spin, soit :

$$\vec{\mu}_e = - g_e \beta_e \vec{S}$$

où β_e correspond au magnéton de Bohr électronique

g_e désigne le facteur de décomposition spectroscopique électronique qui a comme valeur : 2,00232.

L'application d'un champ magnétique provoque une interaction entre le moment magnétique électronique μ_e et le champ appliqué H. Celle-ci peut être représentée par l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = - \vec{\mu}_e \cdot \vec{H}$$

Le moment magnétique de spin peut prendre deux orientations possibles par rapport à ce champ. Sa projection suivant la direction du champ

$$\mu = - g_e \beta_e M_S$$

peut être soit parallèle, soit antiparallèle, par rapport à ce champ. Il en résulte deux niveaux, d'énergie différente :

$$E_1 = + 1/2 g_e \beta_e H \quad \text{et} \quad E_2 = - 1/2 g_e \beta_e H$$

La population relative de ces deux états, à l'équilibre thermique et en l'absence d'autres effets de polarisation, est gouvernée par la distribution de Maxwell-Boltzmann. Les transitions entre ces deux niveaux ($\Delta M_S = \pm 1$) peuvent être induites de façon égale par la composante magnétique d'un champ \vec{H}_1 oscillant à la fréquence ν , polarisée perpendiculairement au champ magnétique constant \vec{H} , de manière à réaliser la condition :

$$h\nu = g_e \beta_e H \quad (I)$$

Pour des raisons techniques, le phénomène de résonance est provoqué en faisant varier l'intensité du champ magnétique et en conservant la fréquence ν constante. La plupart des expériences R.P.E. sont effectuées dans le domaine des ondes centimétriques, avec une fréquence ν de l'ordre de 9000-10 000 MHz

(bande X). De ce fait, le champ provoquant la résonance est de 3000-3500 Gauss. Mais il peut être intéressant de pouvoir effectuer des expériences comparatives à deux longueurs d'onde très différentes (1).

Un spectre R.P.E. est caractérisé par trois paramètres : le couplage hyperfin, le facteur g et la largeur de raie. Un quatrième paramètre, le couplage électronique, s'applique aux triplets ou aux diradicaux.

II - INTERACTION ELECTRON-NOYAU: STRUCTURE HYPERFINE DES SPECTRES -

L'équation (I) ne devrait conduire qu'à l'observation d'une seule raie. Or, un spectre R.P.E. est généralement constitué de plusieurs raies d'absorption. Cela est dû au fait que l'électron non apparié n'est pas isolé dans la molécule. Il peut interagir avec les noyaux de la molécule dont le spin est différent de zéro. Le champ magnétique appliqué est donc perturbé par des champs locaux dus à l'environnement. Cette interaction subdivise les deux niveaux d'énergie.

Les sous-niveaux, entre lesquels les diverses transitions s'effectuent, peuvent être obtenus à partir de l'hamiltonien (2) :

$$\mathcal{H} = \beta_e \cdot \vec{S} \cdot g_e \cdot \vec{H} + \sum_i T_i \cdot \vec{S} \cdot \vec{I}_i - \sum_i \beta_{Ni} \cdot g_{Ni} \cdot \vec{I}_i \cdot \vec{H} \quad (II)$$

Le premier terme correspond à l'effet Zeeman électronique ; le second désigne le couplage hyperfin. Le dernier terme représente l'effet Zeeman nucléaire qui peut être négligé parce qu'il modifie les valeurs absolues des énergies des différents niveaux sans en modifier les écarts.

\vec{S} est le spin électronique ; \vec{I}_i correspond au spin d'un noyau i .

T_i mesure le couplage de l'électron avec le noyau i .

β_N et g_N sont le magnéton de Bohr nucléaire et le facteur de décomposition spectroscopique nucléaire.

g_e et T_i sont des tenseurs symétriques du second ordre.

L'interaction hyperfine fait intervenir deux mécanismes distincts :

- L'interaction hyperfine de contact ou interaction de Fermi (3). Celle-ci est isotrope.
- L'interaction de type dipôle-dipôle. Il s'agit de l'interaction dipolaire électron-noyau qui est anisotrope..

Le tenseur de couplage hyperfin T_i de l'expression (II) peut donc être décomposé en deux parties :

$$T_i = a_i U + T_{di}$$

a_i est la constante de couplage hyperfin isotrope

U représente le tenseur unité

T_{di} correspond à la partie anisotrope de T_i ; il s'agit d'un tenseur dont la trace est nulle.

A) INTERACTION HYPERFINE DE CONTACT, ISOTROPE

Elle est représentée par le terme $a_i \vec{S} \cdot \vec{I}$ dans l'hamiltonien (II). Elle représente l'énergie du moment nucléaire dans le champ magnétique produit au noyau par les courants électriques qui sont associés à l'électron.

La constante de couplage hyperfin a_i est donnée par l'approximation de Fermi :

$$a_i = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_{Ni} \beta_{Ni} \rho_i(0) \quad (III)$$

où $\rho_i(0)$ est la densité de spin électronique au noyau i . Elle dépendra fortement de la forme des orbitales.

Cette interaction de contact ne se produit que lorsque la densité de spin électronique au noyau n'est pas nulle, donc pour une orbitale de type s . L'orbitale contenant l'électron non apparié doit toujours posséder un caractère s . La comparaison de a_i avec la valeur a_0 , correspondant à l'atome d'hydrogène (1420 MHz) (4), permettra de connaître ce pourcentage de caractère s .

B) INTERACTION HYPERFINE DIPOLAIRE, ANISOTROPE

Cette interaction, représentée par le terme $\vec{S} \cdot T_{di} \cdot \vec{I}$ de l'hamiltonien (II) résulte de l'influence du dipôle du noyau $\vec{\mu}_N$ sur le dipôle de l'électron $\vec{\mu}_e$.

Une composante T_{di}^{xx} , suivant un axe x , de T_{di} s'écrit, dans un repère (x,y,z) donné :

$$T_{di}^{xx} = - g_e \beta_e g_{Ni} \beta_{Ni} \int \rho(\vec{r}) \frac{r^2 \delta_{xx} - 3r_x r_x}{r^5} dv \quad (IV)$$

\vec{r} désigne la position de l'électron par rapport au noyau et δ représente la fonction de Kronecker.

La connaissance des valeurs principales de T_{di} permet d'évaluer le caractère P de l'orbitale contenant l'électron non apparié (5). En effet, l'hamiltonien correspondant à l'interaction dipolaire s'annule pour une orbitale de type sphérique.

Pour que l'on puisse observer cette interaction, il faut que les radicaux se trouvent en phase solide ou visqueuse. Au contraire, dans les milieux liquides ou dans les gaz denses, où la fréquence des collisions dues aux mouvements browniens est supérieure aux valeurs principales de T_{di} exprimées en fréquences, l'interaction hyperfine dipolaire est moyennée à zéro.

III - INTERACTION SPIN-ORbite : VARIATION DU FACTEUR g -

La valeur du facteur g de l'électron non apparié lié diffère en général de celle de l'électron libre g_e . L'écart Δg entre ces deux grandeurs est dû surtout à deux interactions magnétiques impliquant le moment cinétique orbital.

- La première représente l'interaction entre le moment cinétique orbital et le spin électronique : il s'agit du couplage spin-orbite qui est défini par l'hamiltonien (6) :

$$\mathcal{H}_{L.S} = \zeta \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$$

L désigne l'opérateur moment cinétique

ζ est la constante de couplage spin-orbite, dont la valeur est déterminée par spectroscopie atomique.

- La deuxième interaction est celle qui se produit entre le moment cinétique orbital et le champ magnétique extérieur. Elle est décrite par l'hamiltonien (6) :

$$\mathcal{H}_{L.H} = \beta_0 \cdot \vec{L} \cdot \vec{H}$$

L'écart Δg est d'autant plus important que le moment cinétique orbital L est grand. Le sens de variation de g dépend uniquement du signe de la constante ζ du couplage spin-orbite. Si cette constante est positive, g est souvent plus petit que g_e (7).

Dans le cas des molécules polyatomiques ou des solides, le moment cinétique orbital dépendra de la symétrie de ces molécules. En conséquence, si la molécule ne présente aucun élément de symétrie, le tenseur g sera défini par les trois valeurs principales g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} obtenues selon les axes x, y, z de

la molécule. Seules deux valeurs principales $g_{//}$ et g_{\perp} seront nécessaires si le cristal présente une symétrie axiale. La grandeur $g_{//}$ est la valeur de g mesurée quand un axe du cristal est parallèle au champ extérieur H , g_{\perp} désigne la valeur de g quand ce même axe est perpendiculaire à H .

En phase solide, l'anisotropie du facteur g provoque une dissymétrie des raies. En phase liquide, les mouvements moléculaires rendent le système isotrope et le facteur g mesuré est tel que :

$$\langle g_{iso} \rangle = \frac{1}{3} [g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}]$$

IV - FORME ET LARGEUR DE RAIE -

Les formes des raies sont déterminées par les types d'interaction entre le spin électronique et son environnement, tandis que les largeurs de raies dépendent de la force de l'interaction et du temps de relaxation.

Dans un milieu homogène, l'allure de la raie doit être lorentzienne (8). A l'inverse, dans un système non homogène, les raies observées seront d'allure gaussienne. Mais beaucoup de spectres sont tels qu'ils apparaissent comme un mélange des deux types.

Une analyse des largeurs de raies, dans ces spectres, peut fournir d'importantes informations se rapportant à des phénomènes fonction du temps, en solution, tels que des réarrangements internes (9). Les largeurs de raies dépendent fortement de facteurs tels que la température, la viscosité ou la concentration.

V - APPLICATION AUX RADICAUX OBSERVES -

Les radicaux organiques étudiés par R.P.E. peuvent se répartir dans deux classes :

a) Les radicaux de type σ : ces radicaux peuvent présenter des constantes de couplage hyperfin, dues aux protons et possédant une grande anisotropie, très élevées (150 à 400 MHz). Dans de tels radicaux, l'électron non apparié doit être considéré comme "occupant" une position normalement tenue par un atome. Il est localisé dans une orbitale hybridée sp^3 ou sp^2 (10). On peut citer comme modèles divers radicaux vinyliques (11) ou les radicaux acyles dérivant des aldéhydes correspondants (12).

Les radicaux σ ont fait l'objet de moins d'études que les radicaux π à cause de leur plus grande réactivité.

b) Les radicaux de type π : Ils constituent la majorité des radicaux organiques décrits actuellement dans la littérature. Dans ce genre de radical, l'électron non apparié est localisé de manière prépondérante dans une orbitale $2p_z$ de l'atome de carbone. L'axe principal de cette orbitale p est perpendiculaire au plan du squelette trigonal du radical. En ce qui concerne les radicaux provenant de molécules aromatiques, l'électron non apparié peut naturellement être délocalisé sur l'ensemble des orbitales $2p_z$ du cycle.

Les molécules étudiées conduisent à l'observation de radicaux polycentriques se classant dans cette dernière catégorie. La structure des spectres sera essentiellement due au couplage hyperfin des protons portés par les carbones ou les atomes d'azote inclus dans le cycle aromatique.

Dans les systèmes aromatiques, deux types de protons peuvent être considérés :

- les protons α (ou σ (13)) liés à des atomes (carbone ou azote) hybridés sp^2 et porteurs d'une fraction de la densité de spin,
- les protons β (ou π (13)) portés par un atome hybridé sp^3 (substituant méthyle par exemple), lui-même contigu à un atome en l'état d'hybridation sp^2 porteur d'une partie de la densité de spin.

Nous allons résumer l'essentiel des mécanismes de couplage de ces différents cas.

A) COUPLAGE HYPERFIN DU AUX PROTONS α

a) Cas d'un hydrogène fixé sur un carbone :

Quoique le proton α soit situé dans le plan nodal de l'orbitale $2p_z$ contenant l'électron non apparié, un couplage hyperfin sera observé. Il résulte d'une densité de spin négative au niveau du proton, induite par polarisation de spin. En effet, l'interaction d'échange entre l'électron non apparié et l'électron σ du carbone, participant dans la liaison avec l'hydrogène, sera maximale quand leurs spins sont parallèles. Il en résultera une faible densité de spin négative dans l'orbitale s du proton et une densité de spin positive au niveau de l'atome de carbone.

Le couplage d'un proton α est alors relié à la densité de spin ρ_C dans l'orbitale $2p_z$ de l'atome de carbone voisin par la relation de McCONNELL (14).

$$a_{C-H}^H = Q_{C-H}^H \rho_C \quad (V)$$

a_H est la constante de couplage isotrope

Q_{C-H}^H est une constante comprise généralement entre -22 et -30 Gauss (15).

Des auteurs ont ensuite proposé diverses modifications semi-empiriques pour tenir compte de certains faits expérimentaux particuliers (voir par exemple ref. (16,17)).

Le couplage hyperfin des protons α est sensiblement anisotrope (18). De nombreuses études expérimentales (19,5) ont permis de déterminer les valeurs principales du tenseur T_i de couplage hyperfin. Pour un fragment C-H, celles-ci sont reliées approximativement à la constante de couplage isotrope a_H par les relations :

$a_{xx} \# a_{C-H}^H$ selon l'axe de l'orbitale $2p_\pi$ de l'électron non apparié

$a_{yy} \# 1,5 a_{C-H}^H$ selon l'axe perpendiculaire à la liaison C-H dans le plan nodal de l'orbitale $2p_\pi$

$a_{zz} \# 0,5 a_{CH}^H$ selon l'axe de la liaison C-H

On voit donc que la détermination de la densité de spin ρ_C sur un carbone nous permettra à l'aide de la relation (V) d'avoir une idée assez précise des valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin concernant les hydrogènes α liés à un carbone.

b) Cas d'un hydrogène lié à un azote :

Dans le cas d'un hydrogène porté par un atome d'azote, se trouvant dans un état d'hybridation sp^2 , la constante de couplage hyperfin a_{N-H}^H peut être calculée à l'aide d'une relation analogue à (V) :

$$a_{N-H}^H = Q_{N-H}^H \rho_N$$

La constante de proportionnalité Q_{N-H}^H a une valeur légèrement supérieure à Q_{C-H}^H . MALRIEU et Coll. indiquent une valeur voisine de -32 Gauss (20).

En phase solide, une interaction hyperfine anisotrope vient s'ajouter à l'interaction isotrope précédemment définie. Les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin, dans ce cas, sont voisines de celles observées pour des protons liés à des carbones. Elles sont évaluées d'après la moyenne des résultats obtenus pour les radicaux dérivant de l'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ (21) et de l'acide sulphamique $\text{SO}_3^- - \text{NH}_3^+$ (22). Par irradiation γ , il se forme dans les deux cas un radical π centré sur l'atome d'azote et les valeurs principales pour le motif $\text{H} - \dot{\text{N}}^+$ sont de la forme :

$$a_{xx} \# a_{\text{N-H}}^{\text{H}} ; a_{yy} \# 1,6 a_{\text{N-H}}^{\text{H}} ; a_{zz} \# 0,4 a_{\text{N-H}}^{\text{H}} \quad (\text{VI})$$

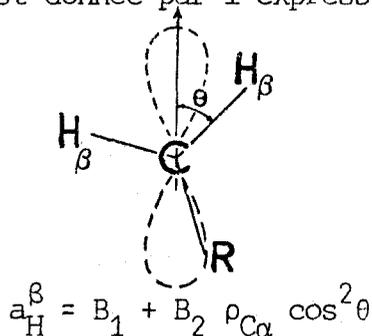
Les divers axes sont définis comme dans le cas d'un proton porté par un carbone.

Les relations (V) et (VI) permettent de constater que le comportement d'un proton α diffère peu selon qu'il est fixé à un carbone ou à un azote.

B) COUPLAGE HYPERFIN DU A DES PROTONS β

La grandeur du couplage hyperfin de protons β est souvent supérieure à celle des protons α , bien qu'ils soient plus éloignés de l'atome portant l'orbitale $2p_z$. Ce phénomène peut s'expliquer par deux mécanismes dans le cas de radicaux aromatiques substitués. Le premier est une délocalisation $\sigma-\pi$ qui s'effectue par un processus d'hyperconjugaison. Il induit une densité de spin positive au niveau du proton β . A l'inverse, le second qui est une polarisation de spin, provoque une densité de spin négative. Le signe de la densité de spin résultante dépendra de la contribution relative de ces deux effets contraires ; néanmoins, l'effet d'hyperconjugaison est le plus important dans les systèmes aromatiques (23).

Le recouvrement partiel de l'orbitale $2p_z$ portée par le carbone α et de l'orbitale σ de la liaison $\text{C}_\beta - \text{H}_\beta$ dépendra fortement de l'orientation relative de celles-ci. La valeur de la constante de couplage hyperfin des protons β , tenant compte de ce fait, est donnée par l'expression de HELLER-McCONNELL (24) :



où B_1 (polarisation de spin π - σ indirecte) est une constante de quelques Gauss (0 à 4 Gauss) (25), que l'on néglige souvent par rapport au second terme. Une certaine incertitude demeure quant à son expression théorique, son origine et même son signe.

B_2 (délocalisation et polarisation de spin π - π entre atomes géminaux) est une autre constante égale à 58 Gauss (26).

θ est l'angle dièdre entre l'orbitale $2p_z$ de l'électron non apparié et le plan contenant C_α , C_β et H_β .

$\rho_{C\alpha}$ représente la densité de spin sur le carbone α .

Cette relation a été étendue aux radicaux π où les substituants géminaux du carbone portant le proton β considéré ne sont plus identiques (27).

Lorsque la rotation autour de la liaison C_α - C_β est libre, dans le cas d'un groupement méthyle, les trois protons seront équivalents et la constante de couplage pour chacun d'eux aura comme valeur :

$$a_H^\beta = B_1 + B_2 \rho_{C\alpha} \langle \cos^2 \theta \rangle = B_1 + 1/2 B_2 \rho_{C\alpha} \neq 29 \rho_{C\alpha}$$

Elle sera donc, dans ce cas, du même ordre de grandeur que celle des protons α et certains auteurs ont utilisé cette propriété pour déterminer la densité de spin $\rho_{C\alpha}$ à partir des constantes de couplage du groupe méthyle (26).

A l'inverse du couplage hyperfin des protons α , celui des protons β est en première approximation isotrope puisque les valeurs principales du tenseur dipolaire T_{di} dépendent de $\langle r^{-3} \rangle$ (IV) et sont donc très faibles (28) : elles n'excèdent pas 3 Gauss pour une densité de spin égale à 1 sur C_α . Nous admettrons donc, qu'en phase solide, le couplage hyperfin dû à un méthyle est isotrope.

Les constantes de couplage hyperfin H_α ou H_β dépendent également de paramètres tels que la nature du solvant ou la température. Ainsi, les constantes de couplage H_α montrent des variations en phase liquide de l'ordre de 0,1 Gauss dans le cas du radical méthyle, selon la nature du milieu (29). SUTCLIFFE et GAZE (30) traitent en détail la variation des constantes de couplage hyperfin isotrope avec la température. Leur modèle théorique est basé sur l'hypothèse que cette variation, due à la température, est provoquée surtout par des changements dans les populations des niveaux d'énergie vibrationnelle.

Les interactions hyperfines à plus longue distance (celles de protons γ ou δ par exemple) peuvent également être observées. Leur grandeur dépend fortement du type de proton. Dans le cas de composés aromatiques alkylés, les constantes de couplage H_γ trouvées ne sont pas très élevées (de l'ordre de 0,5 Gauss), mais leur détection peut fournir des indications sur la conformation des composés

(31). En phase solide, les couplages avec les protons γ ne seront pas visibles et contribueront uniquement à la largeur de raie.

En plus des couplages dus aux protons, l'allure du spectre, dans le cas de composés aromatiques azotés, est fonction aussi de ceux induits par les atomes d'azote.

C) COUPLAGE HYPERFIN DU A L'AZOTE

La contribution majeure à la constante hyperfine de l'azote provient de la densité de spin ρ_N localisée dans l'orbitale $2p_z$ de cet atome. La grandeur du couplage hyperfin isotrope a_N peut être obtenue par une relation similaire à (V).

$$a_N = Q_N \rho_N \quad (VII)$$

La valeur utilisée pour la constante de proportionnalité Q_N est celle fournie par MALRIEU et Coll. (20), soit :

$$Q_N = 28 \text{ Gauss.}$$

Une valeur légèrement plus faible est parfois employée lorsque l'atome d'azote n'est pas protoné.

Quand le radical est piégé en matrice rigide, une interaction hyperfine anisotrope entre l'électron non apparié, se trouvant dans l'orbitale $2p_z$ de l'azote, et le spin nucléaire de cet atome intervient. Le tenseur de couplage hyperfin dipolaire T_{di} aura souvent une symétrie axiale. Les valeurs principales sont définies par :

- b selon les deux axes principaux perpendiculaires à l'orbitale $2p_z$

+ 2b selon l'axe parallèle à l'orbitale $2p_z$

où la grandeur b (exprimée en MHz) a comme expression :

$$b = \frac{2}{5h} g_e \beta_e g_N \beta_N \langle r^{-3} \rangle$$

Pour un atome d'azote dont $\rho_N = 1$, cette constante a été déterminée théoriquement (32). Elle est égale à : $b_0 = 47,8 \text{ MHz}$, soit $17,1 \text{ Gauss}$.

Pour un atome d'azote inclus dans une molécule, le terme b est relié à b_0 par :

$$b = b_0 \rho_N \quad (VIII)$$

En conclusion, les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin T_i de l'azote sont respectivement :

$$A_{N//} = a_N + 2b \quad \text{direction parallèle à l'orbitale } 2p_z$$

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

La détermination de la densité de spin ρ_N permettra de connaître ces deux grandeurs grâce aux relations (VII) et (VIII)

En dernier lieu, il faudrait également tenir compte du couplage hyperfin dû aux atomes de ^{13}C .

D) COUPLAGE HYPERFIN DU AUX ATOMES ^{13}C

En plus de la densité de spin portée par l'orbitale $2p_z$ de l'atome ^{13}C considéré, celles portées par les atomes voisins contribuent également au couplage hyperfin isotrope. La relation générale, tenant compte des diverses contributions a été établie par KARPLUS et Coll. (33) :

$$a_i^c = (S^c + \sum_{j=1}^3 Q_{cX_j}^c) \rho_i + \sum_{j=1}^3 Q_{X_j c}^c \rho_j$$

où X_j sont les atomes liés au carbone i et S et Q diverses constantes.

Le tenseur de couplage hyperfin T_i du ^{13}C est généralement de symétrie axiale et les valeurs principales sont comme celles de l'azote :

$$a_{c//} = a_c + 2b$$

$$a_{c\perp} = a_c - b$$

avec $b = b_0 \rho_c$ et $b_0 = 91 \text{ MHz}$ ou $32,5 \text{ Gauss}$ (5).

L'observation du couplage hyperfin du ^{13}C en solution ne se fera qu'en système dynamique, alors qu'en phase solide l'enrichissement en ^{13}C sera nécessaire pour le détecter.

E) LE TENSEUR g DANS LES RADICAUX π

La déviation du facteur g de la valeur de celui de l'électron libre g_e , pour la plupart des radicaux organiques de type aromatique, est faible et généralement n'excède pas 10^{-3} .

En phase solide, l'anisotropie du facteur g est telle que l'écart entre les valeurs principales (g_{xx} , g_{yy} , g_{zz}) et celle de g_e provient de l'interaction spin-orbite combinée à l'excitation éventuelle d'un électron de la liaison σ dans une orbitale π contenant l'électron non apparié (entraînant une grandeur négative pour ζ) et à l'excitation de l'électron π non apparié dans une orbitale antiliante σ^* (soit une valeur positive pour ζ).

L'excitation $\sigma \rightarrow \pi$ (ΔE_1) augmente g_{xx} , g_{yy} (ou g_{\perp}) de $2\zeta/\Delta E_1$, tandis que l'excitation $\pi \rightarrow \sigma^*$ (ΔE_2) diminue g_{xx} , g_{yy} de $2\zeta/\Delta E_2$. Par conséquent, g_{xx} , g_{yy} (ou g_{\perp}) seront supérieurs à g_e car $\Delta E_1 > \Delta E_2$.

Les excitations de type $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ne modifient guère la valeur de g_{zz} . Comme l'énergie de la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ est très grande, les valeurs de g_{zz} (ou $g_{//}$) seront voisines de celle de g_e .

Les composés aromatiques contenant un hétéroatome auront des valeurs g_{xx} , g_{yy} qui seront fonction :

- de la nature de l'hétéroatome, par la constante de couplage spin-orbite ζ qui croît rapidement avec le numéro atomique : ainsi pour le carbone $\zeta = 28 \text{ cm}^{-1}$; pour l'azote $\zeta = 70 \text{ cm}^{-1}$; pour l'oxygène $\zeta = 152 \text{ cm}^{-1}$ (34),
- de la densité d'électron non apparié localisé sur l'hétéroatome.

Un traitement quantitatif des valeurs de g , pour les radicaux aromatiques détectés en solution, a été établi par STONE (35). Pour ces systèmes plans, une relation linéaire entre le facteur g et l'énergie de l'orbitale moléculaire π contenant l'électron célibataire est observée. L'équation traduisant ce fait est :

$$\Delta g = g - g_e = b + \lambda c$$

où λ est le coefficient de l'intégrale de résonance β dans l'expression de l'énergie de l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié, selon l'approximation de HÜCKEL, soit $E_{\pi} = \alpha + \lambda\beta$.

b et c sont des constantes semi-empiriques :

$$24,7 \cdot 10^{-5} \quad (35) < b < 31,9 \cdot 10^{-5} \quad (36) \quad 19,3 \cdot 10^{-5} < c < - 16,6 \cdot 10^{-5}$$

Récemment cette théorie a été étendue à des radicaux carbonés phénylés non plans (37). Les calculs montrent qu'une fraction non négligeable de la densité de spin se trouve dans le système σ . Ce mélange direct π - σ explique, en partie, les anomalies observées pour le facteur g dans les systèmes non plans (38).

-§-§-§-§-§-§-

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) B.J. HALES
J. Amer. Chem. Soc., 97, 21, 5993 (1975).
A. MINEGISHI
J. Phys. Chem., 81, 17, 1688 (1977).
- (2) A. ABRAHAM et M.L.H. PRICE
Proc. Roy. Soc., A 205, 135 (1951).
- (3) E. FERMI
Z. Physik., 60, 320 (1930).
- (4) R. BERINGER et M.A. HEALD
Phys. Rev., 95, 1474 (1954).
P. KUSCH
Phys. Rev., 100, 1188 (1955).
- (5) R.J. MORTON
Chem. Rev., 64, 453 (1964).
- (6) A.J. STONE
Proc. Roy. Soc., A 271, 424 (1963).
- (7) G.E. PAKE
Paramagnetic Resonance, Benjamin, New-York (1962).
- (8) D.E. O'REILLY et J.H. ANDERSON
"Magnetic Properties" dans "Physics and Chemistry of Organic Solid State",
Vol. II ; D. Fox, M.M. Labes et A. Weissberger, eds., Interscience, New-York
(1965).
- (9) Parmi les nombreuses études, voir par exemple :
G. BRUNTON, H.C. McBAY et K.U. INGOLD
J. Amer. Chem. Soc., 99, 13, 4447 (1977).
L. PARSIMENI, C. CORVAJA et C. GHIO
Chem. Phys., 31, 31 (1978).

- (10) M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc., 2276 (1965).
- (11) J.N. COOPER, D. GRILLER et K.U. INGOLD
J. Amer. Chem. Soc., 97, 1, 233 (1975) et références citées.
- (12) A.G. DAVIES et R. SUTCLIFFE
J.C.S. Chem. Comm., 11, 473 (1979).
- (13) R. LEFEBVRE et J. MARUANI
J. Chem. Phys., 42, 1480 (1965).
- (14) H.M. McCONNELL
J. Chem. Phys., 24, 764 (1956).
H.M. McCONNELL et D.B. CHESNUT
J. Chem. Phys., 28, 107 (1958).
- (15) J.A. POPLE, D.L. BEVERIDGE et P.A. DOBOSH
J. Amer. Chem. Soc., 90, 4201 (1968).
- (16) J.P. COLPA et J.R. BOLTON
Mol. Phys., 6, 273 (1963).
- (17) T.F. HUNTER et M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. (A), 1770 (1967).
- (18) H.M. McCONNELL et J. STRATHDEE
Mol. Phys., 2, 129 (1959).
- (19) H.M. McCONNELL, C. HELLER, T. COLE et R.W. FESSENDEN
J. Amer. Chem. Soc., 82, 766 (1960).
- (20) J.P. MALRIEU et B. PULLMAN
Theor. Chim. Acta., 2, 302 (1964).
- (21) J.R. MORTON
J. Phys. Chem. Solids, 24, 209 (1963).
- (22) J.R. ROWLANDS et D.H. WHIFFEN
Nature, 193, 61 (1962).
- (23) J.P. COLPA et E. DE BOER
Mol. Phys., 7, 333 (1964).
D.H. LEVY
Mol. Phys., 10, 233 (1966).

- (24) C. HELLER et H.M. McCONNELL
J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960).
- (25) A. HORSFIELD, J.R. MORTON et D.H. WHIFFEN
Mol. Phys., 4, 425 (1961).
- (26) H. FISCHER
Z. Naturforsch., 20 A, 428 (1965).
- (27) J. MARUANI
Mol. Phys., 30, 6, 1685 (1975).
- (28) J.W. WELLS
J. Chem. Phys., 66, 632 (1977).
- (29) H. FISCHER et H. HEFTER
Z. Naturforsch., 23 A, 1763 (1968).
- (30) B.T. SUTCLIFFE et C. GAZE
Mol. Phys., 35, 2, 525 (1978).
- (31) F.W. KING
Chem. Rev., 76, 2, 157 (1976).
- (32) G.W. CHANTRY, A. HORSFIELD, J.R. MORTON, J.R. ROWLANDS et D.H. WHIFFEN
Mol. Phys., 5, 233 (1962).
- (33) M. KARPLUS et G.K. FRAENKEL
J. Chem. Phys., 35, 1312 (1961).
- (34) D.S. McCLURE
J. Chem. Phys., 20, 682 (1952).
- (35) A.J. STONE
Mol. Phys., 6, 509 (1963).
Mol. Phys., 7, 311 (1964).
Proc. Roy. Soc., A 271, 424 (1963).
- (36) B.G. SEGAL, M. KAPLAN et G.K. FRAENKEL
J. Chem. Phys., 43, 4191 (1965).
- (37) R. BIEHL, M. PLATO et K. MÖBIUS
Mol. Phys., 35, 985 (1978).
- (38) K. MÖBIUS et M. PLATO
Z. Naturforsch., A 24, 1078, 1084 (1969).

C H A P I T R E I I

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

MÉTODES DE CARACTÉRISATION DES RADICAUX ORGANIQUES

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	78
I - METHODE DU DEUXIEME MOMENT.....	79
A) CALCUL EXPERIMENTAL DU SECOND MOMENT.....	79
a) Correction de la ligne de base.....	80
b) Détermination de l'axe de référence.....	80
c) Facteurs influençant la détermination du deuxième moment expérimental.....	81
B) DETERMINATION THEORIQUE DU DEUXIEME MOMENT....	83
a) Contribution des protons : $\langle H^2 \rangle_{1H}$	83
b) Contribution des carbones 13 : $\langle H^2 \rangle_{13C}$	84
c) Contribution due à l'anisotropie du facteur g : $\langle H^2 \rangle_g$	84
d) Contribution due à la largeur monocristalli- ne : $\frac{\sigma^2}{4}$	85
e) Contribution d'un proton porté par un atome d'azote : $\langle H^2 \rangle_{N-H}$	85
f) Contribution d'un atome d'azote, hybridé sp^2 : $\langle H^2 \rangle_N$	86
g) Contribution de protons β : $\langle H^2 \rangle_{CH_3}$	86
h) Facteurs influençant le calcul théorique du deuxième moment.....	87

.../...

.../...

II - CALCUL ELECTRONIQUE DES SPECTRES.....	88
A) SPECTRES DE RADICAUX PIEGES EN PHASE SOLIDE.....	88
B) SPECTRES DE RADICAUX DETECTES EN PHASE LIQUIDE..	89

BIBLIOGRAPHIE.....	90
--------------------	----

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Par photolyse en matrice vitreuse de composés aromatiques azotés, les spectres R.P.E. des radicaux obtenus ne présentent généralement pas de structure hyperfine bien résolue. Leur aspect est souvent celui d'une raie unique de largeur variable sur laquelle l'amorce d'une structure hyperfine plus ou moins prononcée peut parfois être observée. Cela s'explique par le fait que les couplages hyperfins dus aux protons ou aux azotes sont faibles. En effet, dans ces systèmes aromatiques, l'électron non apparié se trouve délocalisé sur tous les atomes et la densité de spin portée par chacun d'eux est donc faible. Il en résulte que la grandeur des constantes de couplage est inférieure ou du même ordre que celle de la largeur de raie, d'où le manque de structure hyperfine.

Dans le cas de radicaux polycentriques dérivant de composés aromatiques, piégés en matrice vitreuse, la méthode des champs stationnaires est difficilement applicable. En conséquence, les moyens d'interprétation des spectres, durant notre étude, ont été de deux types :

- la méthode du deuxième moment : elle considère un radical polycentrique comme étant formé par la juxtaposition de différents fragments CH indépendants,
- le calcul électronique de spectres : il permet de tenir compte des divers tenseurs et de l'élargissement gaussien.

-§-§-§-§-§-

I - METHODE DU DEUXIEME MOMENT -

Pour des radicaux polycentriques, l'identification de la nature possible du radical s'obtient en comparant la valeur expérimentale du second moment à la valeur théorique déterminée à partir des densités de spin.

A) CALCUL EXPERIMENTAL DU SECOND MOMENT

L'expression du second moment d'un spectre de résonance magnétique est fournie par :

$$\langle H^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta H)^2 G(H) dH \quad (I)$$

où ΔH représente l'écart en champ magnétique entre l'abscisse d'un point de la courbe d'absorption normalisée $G(H)$ et celle de l'axe par rapport auquel $\langle H^2 \rangle$ est calculé (figure II-1a).

Le second moment est obtenu en calculant pratiquement la relation :

$$\langle H^2 \rangle = \frac{H_j - H_{j-1}}{A} \sum_{j=1}^m (H_j - H_0) y_j \quad (II)$$

où y_j désigne l'amplitude de la courbe d'absorption correspondant au champ magnétique H_j .

H_0 est la valeur du champ magnétique correspondant à l'axe de référence.

En pratique, il est avantageux de prendre des intervalles $H_j - H_{j-1}$ constants sur l'axe du champ, de telle sorte qu'il y a m intervalles au total.

A désigne l'aire de la courbe d'absorption :

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

Expérimentalement, le spectre enregistré correspond à la première dérivée de la courbe d'absorption (figure II-1b).

L'amplitude y_j de la courbe d'absorption est égale à :

$$y_j = (H_j - H_{j-1}) \sum_{i=1}^j y'_i$$

où y'_i est l'amplitude de la courbe dérivée.

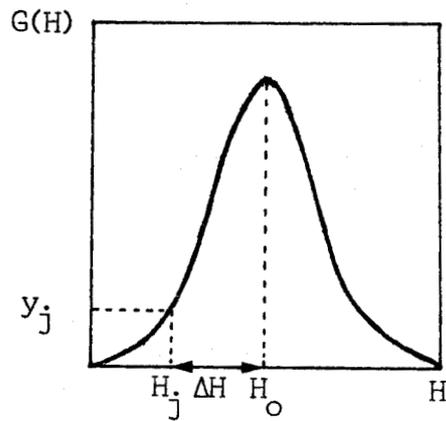


FIGURE II-1a

Allure de la courbe d'absorption $G(H)$

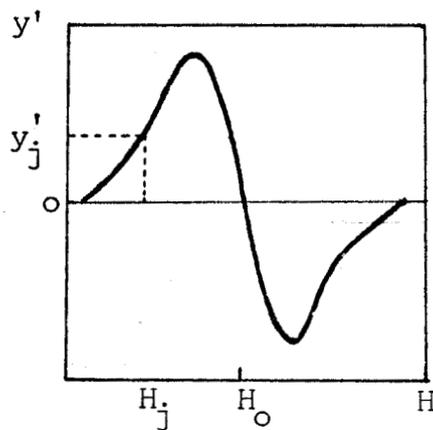


FIGURE II-1b

Aspect de la première dérivée y' de la courbe d'absorption $G(H)$

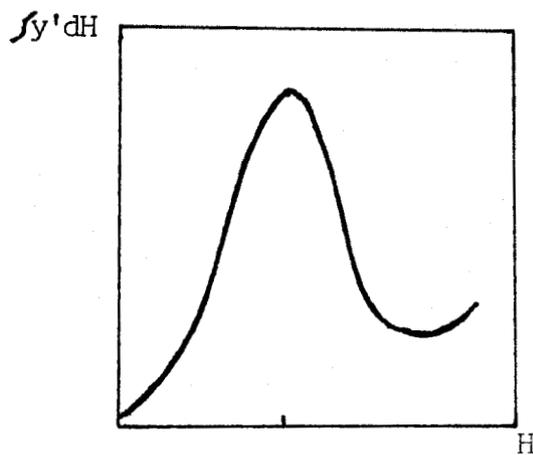


FIGURE II-1c

Allure de la raie de résonance consécutive à un choix incorrect de la ligne de base sur la première dérivée.



L'aire devient égale à :

$$A = (H_j - H_{j-1})^2 \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^j y'_i \quad (III)$$

a) Correction de la ligne de base :

Les équations précédentes présupposent que la ligne de base est correctement choisie de telle sorte que :

$$\sum_{j=1}^m y'_j = 0$$

Dans le cas contraire, un terme correctif B_1 doit être introduit dans l'expression de y'_j . Sa valeur est définie par l'expression :

$$B_1 = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m y'_j \quad (IV)$$

Un choix incorrect de la ligne de base fournira une courbe intégrée dissymétrique (figure II-1c).

b) Détermination de l'axe de référence :

De même, l'équation (II) suppose que H_0 est tel qu'il divise la courbe d'absorption en deux parties égales. Si celle-ci est symétrique, H_0 désigne la valeur du champ correspondant au maximum de la courbe d'absorption, donc à l'axe de symétrie de la courbe. De ce fait, le premier moment est nul. Si le choix de H_0 est incorrect ou si la courbe d'absorption n'est pas symétrique, l'égalité précédente n'est plus vérifiée. H_0 est alors corrigé de telle sorte que le premier moment soit nul. Le terme correctif introduit B_2 est donné par :

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

L'expression finale du deuxième moment devient :

$$\langle H^2 \rangle = \frac{(H_j - H_{j-1})^2}{A} \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^j (H_j - H_0 - B_2)^2 (y'_i - B_1) \quad (V)$$

Un choix impropre de H_0 (soit $B_2 \neq 0$) n'affecte pas l'aire de la courbe d'absorption, mais peut fournir des valeurs erronées pour le moment. Comme expérimentalement les signaux enregistrés sont peu dissymétriques, les valeurs du deuxième moment, données par la suite, ont été calculées par rapport au champ de résonance de l'électron libre ($g = 2,0023$). Dans chaque cas, nous avons

constaté que ces valeurs ne diffèrent guère de celles obtenues par rapport au champ H_0 , défini de telle sorte que $\langle H^1 \rangle$ soit nul.

c) Facteurs influençant la détermination du deuxième moment expérimental:

Les causes d'erreur lors de la détermination du deuxième moment expérimental sont nombreuses. En effet, beaucoup de précautions sont nécessaires dans les calculs effectués à partir de la première dérivée car les erreurs peuvent s'accumuler du fait de la double sommation.

Le calcul est réalisé en prenant un écart ($H_j - H_{j-1}$) petit de l'ordre de 0,5 Gauss (ce qui correspond généralement à un relevé de 150-200 points selon la largeur du spectre). Les ordonnées y_j' sont modifiées le cas échéant par le terme correctif B_1 ; de même, le champ H_0 est éventuellement corrigé par la grandeur du premier moment.

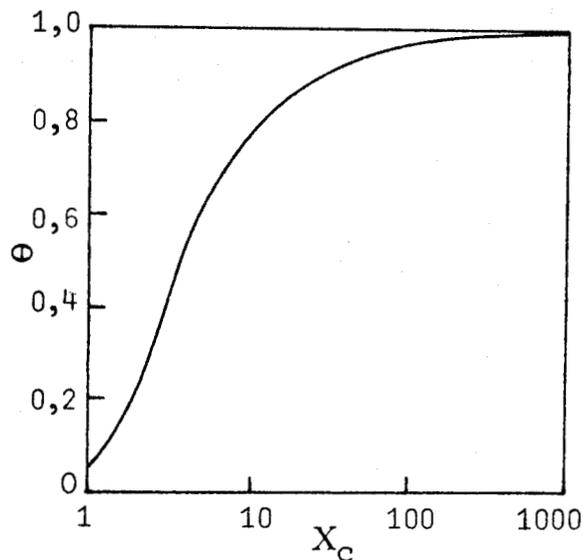
La non-linéarité du balayage en champ peut également être une source d'erreur. Sur notre spectromètre R.P.E., un étalonnage de la gamme de balayage en champ, à l'aide d'une solution diluée de D.P.P.H. dans le benzène, montre que ce paramètre est négligeable.

La principale source d'erreur, dans le calcul expérimental du second moment, réside dans le choix des limites du spectre. JUDEIKIS (1) a analysé les erreurs qui résultent de la négligence des "ailes" d'une raie lors de l'évaluation des moments à partir d'un spectre. Mais, le pourcentage d'erreur est plus important pour une raie de forme lorentzienne (pour laquelle le second moment théorique est infini) que gaussienne (forme de raie observée dans nos expériences) (figure II-2b). Pour les radicaux étudiés, nous avons calculé les seconds moments sur plusieurs spectres. Les résultats numériques fournis correspondent à une valeur moyenne.

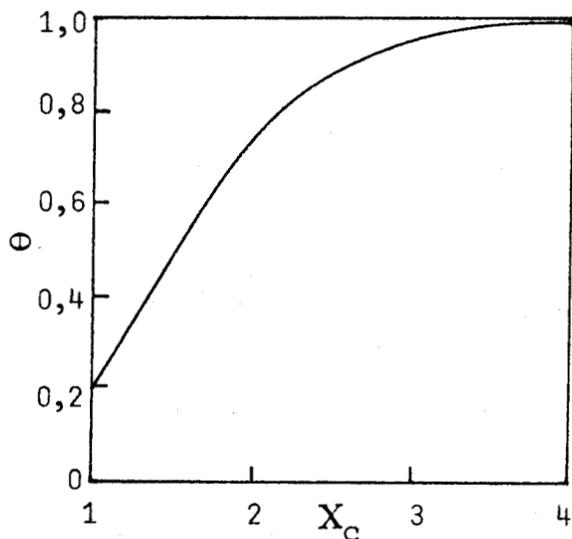
La valeur du deuxième moment dépend fortement de l'allure de la raie. Elle pourra être modifiée par les facteurs pouvant provoquer un élargissement ou un rétrécissement de celle-ci. Une déformation de la raie peut résulter des conditions expérimentales telles que amplitude de modulation, fréquence de modulation, saturation du signal ou bien interaction dipôle-dipôle.

L'amplitude de modulation H_m utilisée est telle que la condition $H_m \leq 0,2 \Delta H_{pp}$ soit satisfaite (ΔH_{pp} désigne la largeur pic à pic de la raie) (3). La distorsion subie par la raie est alors assez faible.

FIGURE 2a : Variation du rapport $\frac{\text{aire mesurée}}{\text{aire réelle}}$ en fonction de X_c qui est exprimé en unités de ΔH_{pp} (largeur pic en pic)(1)



Raie Lorentzienne



Raie Gaussienne

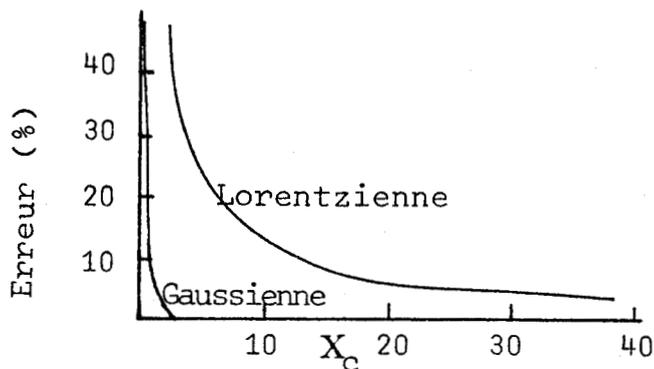


FIGURE 2b : Pourcentage d'erreur dans la mesure de l'aire d'une courbe d'absorption quand la 1^{ère} dérivée lorentzienne ou gaussienne est tronquée à des grandeurs finies X_c (2).

L'importance de la fréquence de modulation ω_m sur la forme de raie est moindre. La raie observée aura une forme modifiée si ω_m est de l'ordre de grandeur de la largeur de raie exprimée en herz, soit $\omega_m = \frac{g\beta}{h} \Delta H_{pp}$. En phase solide, ω_m est toujours nettement inférieure à la largeur de raie, d'où cette contribution est faible.

HALBACH (4) a établi une relation tenant compte à la fois des effets de l'amplitude de modulation H_m et de la fréquence de modulation ω_m sur la forme de raie. Sa relation peut s'établir de la manière suivante :

$$\langle H^2 \rangle_{\text{calculé}} = \langle H^2 \rangle + 1/3(\omega_m/\gamma)^2 + 1/4(H_m)^2$$

où la modulation en champ est de la forme $H_m \cos \omega_m t$ et γ désigne le rapport gyromagnétique. Opérant avec une fréquence de modulation de 100 KHz et une amplitude de modulation $H_m \leq 1,5$ Gauss, le terme correctif du second moment devient négligeable (inférieur à 1 Gauss²).

De plus, l'amplitude maximale de la raie dépend fortement de la puissance d'hyperfréquence. Il est nécessaire d'opérer à une puissance aussi faible que possible pour éviter le phénomène de saturation qui aplatirait le signal. Nous avons toujours opéré, en matrice vitreuse, avec une atténuation de 20 Db de la puissance du klystron, de manière que l'erreur introduite dans $\langle H^2 \rangle$ par une saturation possible soit inférieure à celle que l'on aurait pour un rapport signal/bruit plus faible (obtenu par une augmentation de l'atténuation).

Une autre source d'élargissement de raie est l'interaction dipôle-dipôle entre spins électroniques voisins ("dipolar broadening"). Ces interactions seront appréciables si la concentration en radicaux dans le milieu est forte.

Dans notre cas, la concentration n'excédant pas 10^{17} spins/cm³, l'influence de cette interaction sur la valeur du second moment peut se chiffrer à 2 Gauss² (5).

Ce mécanisme d'élargissement de raie, de forme gaussienne dans ce cas, est surtout important dans les solides. Pour des solutions de faible viscosité, cet effet est généralement faible. Il est masqué par ceux résultant d'une interaction d'échange de spins électroniques. Ce processus entraîne une modification de la forme de raie, qui évolue vers une raie d'allure lorentzienne. Lorsque l'échange de spins est très rapide, une diminution de la largeur de raie est observée ("exchange narrowing"). Un transfert d'électron entre espèces paramagnétiques et diamagnétiques conduit aux mêmes conclusions. Les effets dus aux interactions d'échange sont minimisés en opérant sur des solutions diluées.

Il faut également citer l'influence de la nature du solvant sur la répartition des densités de spin, donc sur la grandeur des constantes de couplage, entraînant une variation de la largeur du signal. Sur des radicaux semiquinones, de profondes modifications des constantes de couplage sont observées lorsqu'on passe d'un milieu protique à un milieu aprotique. Mais ce genre de variation présente cependant un caractère particulier lié à des radicaux possédant des groupements tels que des substituants amino ou alkoxy (6).

B) DETERMINATION THEORIQUE DU DEUXIEME MOMENT

Cette méthode a été introduite en R.P.E. par VINCOW et JOHNSON (5). Ils ont étendu le traitement théorique précédemment décrit par McCONNELL (7). Dans les radicaux de type π , cet auteur ne tenait compte, dans le calcul du second moment théorique, que de la contribution du couplage hyperfin dû aux protons. VINCOW a montré que le second moment d'un spectre large, en milieu non homogène, est égal à la somme des seconds moments des divers facteurs d'élargissement, soit les différents couplages hyperfins, l'anisotropie du facteur g et la largeur de raie. Les diverses contributions intervenant dans le calcul du second moment théorique, d'un radical π hydrocarboné, peuvent se mettre sous la forme :

$$\langle H^2 \rangle = \langle H^2 \rangle_{1H} + \langle H^2 \rangle_{13C} + \langle H^2 \rangle_{g\text{-anis.}} + \frac{\sigma^2}{4} \quad (VI)$$

où $\langle H^2 \rangle_{1H}$ et $\langle H^2 \rangle_{13C}$ représentent la contribution de l'interaction hyperfine des protons et du carbone 13.

$\langle H^2 \rangle_{g\text{-anis.}}$ désigne la contribution due à l'anisotropie du facteur g.

$\frac{\sigma^2}{4}$ indique celle provenant de la largeur des raies.

a) Contribution des protons : $\langle H^2 \rangle_{1H}$:

La contribution au second moment d'un noyau présentant un couplage hyperfin peut s'écrire :

$$\langle H^2 \rangle = \frac{1}{3} \sum_i \sum_u n_i s_i A_{i,u}^2 \rho_i^2 \quad (VII)$$

$A_{i,u}$ représente la valeur principale selon l'axe u du tenseur A_i de n_i noyaux identiques i, pour une densité de spin égale à 1 sur l'atome i lui-même ou sur l'atome adjacent s'il s'agit d'un proton.

s_i est une constante égale à 1/4 pour un spin $I = 1/2$ et à 2/3 pour $I = 1$.

Pour des protons liés à des carbones, l'expression (VII) se réduit à :

$$\langle H^2 \rangle_{1H} = \frac{1}{12} \sum_i n_i (A_O^2 + B_O^2 + C_O^2) \rho_i^2 \quad (VIII)$$

Les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin d'un proton A_O , B_O et C_O sont à peu près constantes pour des protons α (ou encore protons σ). Les valeurs déterminées à partir du radical malonyle (8) $\dot{H}C(COOH)_2$ peuvent être adoptées. En tenant compte du fait que la densité de spin ρ sur le carbone central est de 0,89 (9), on obtient :

$$A_O = 11,6 \text{ Gauss} \quad B_O = 24,5 \text{ Gauss} \quad \text{et} \quad C_O = 36,6 \text{ Gauss}$$

L'expression (VII) devient :

$$\langle H^2 \rangle_{1H} = \sum_i n_i 174 \rho_i^2$$

b) Contribution des carbones 13 : $\langle H^2 \rangle_{13C^-}$:

La relation (VII) se réduit à :

$$\langle H^2 \rangle_{13C} = \frac{0,01108}{12} (A_{OC}^2 + B_{OC}^2 + C_{OC}^2) \rho_i^2$$

où A_{OC} , B_{OC} et C_{OC} sont les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin du carbone 13.

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

En prenant comme valeurs principales pour le tenseur hyperfin du carbone 13 celles mesurées à partir du radical malonyle (10), soit $A_{OC} = 9,15$ Gauss, $B_{OC} = 17$ Gauss et $C_{OC} = 85,35$ Gauss, nous pouvons montrer que la contribution $\langle H^2 \rangle_{13C}$ est environ 4% de la valeur $\langle H^2 \rangle_{1H}$, correspondant à un proton porté par ce même atome de carbone. Cette contribution s'étant montrée inférieure à 2 Gauss², dans la suite de notre travail, nous l'avons de ce fait négligée.

c) Contribution due à l'anisotropie du facteur g : $\langle H^2 \rangle_{g^-}$:

Elle peut s'exprimer à l'aide de la relation établie par LEFEBVRE et MARUANI (11).

$$\langle H^2 \rangle_g = \frac{H_e}{5} [\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 + \epsilon_z^2 + \frac{2}{3}(\epsilon_x \epsilon_y + \epsilon_y \epsilon_z + \epsilon_z \epsilon_x)]$$

avec par exemple :

$$\epsilon_x = \frac{g_{xx}}{g_e} - 1$$

g_{xx} désignant une valeur principale du tenseur g

g_e correspondant au facteur g de l'électron libre ($g_e = 2,0023$)

H_e représente le champ magnétique où l'électron libre résonne (autour de 3300 Gauss).

Pour déterminer cette contribution, il est nécessaire de connaître les valeurs principales du tenseur g . La détermination de ces trois grandeurs ne peut se faire qu'en milieu monocristallin. Comme expérimentalement nous opérons en matrice vitreuse d'alcool ou d'éther, cette mesure n'est guère possible dans notre cas. Mais nous pouvons malgré tout chiffrer approximativement cette contribution.

Les valeurs principales de g sont fonction de la nature de l'hétéroatome dans le radical et elles dépendent fortement de la densité de spin portée par celui-ci (12). Pour les dérivés aromatiques azotés étudiés, la densité de spin ρ_N sur l'azote n'excède pas 0,35. Pour des valeurs de cet ordre, l'anisotropie de g ne sera pas importante. En plus, les radicaux observés ont une valeur moyenne de g de l'ordre de 2,0030.

La contribution $\langle H^2 \rangle_g$, prise par la suite, sera de l'ordre de 4 Gauss². Cela correspond à la valeur maximale possible obtenue à partir de diverses données expérimentales (13,14) établies sur des radicaux de même type que ceux que nous avons observés.

d) Contribution due à la largeur monocristalline : $\frac{\sigma^2}{4}$:

Le terme $\frac{\sigma^2}{4}$ tient compte de la largeur des raies qui, en phase solide, sont essentiellement de type gaussien. σ est la largeur des raies gaussiennes, mesurée entre les points de pente maximum, pour une orientation donnée du radical par rapport au champ magnétique (largeur "monocristalline"). La connaissance de la valeur exacte de σ est difficile. En milieu polycristallin ou vitreux, la valeur de σ n'excède pas 5 Gauss. Elle correspond à une valeur moyenne des diverses données établies par optimisation du spectre calculé, comparé au spectre expérimental, pour des radicaux de type pyridinyle (13,15). Par conséquent, le terme $\frac{\sigma^2}{4}$ n'excède pas 6 Gauss².

Nous avons étendu cette méthode au cas de radicaux π sur l'azote 14 et aux protons β de groupements méthyles. A la relation (VI) établie précédemment, il faut ajouter les contributions $\langle H^2 \rangle_N$ (azote hybridé sp^2), $\langle H^2 \rangle_{N-H}$ (proton fixé à un azote hybridé sp^2), $\langle H^2 \rangle_{CH_3}$ (protons β d'un substituant méthyle).

e) Contribution d'un proton porté par un atome d'azote : $\langle H^2 \rangle_{N-H}$:

En prenant comme valeurs principales pour le tenseur de couplage hyperfin d'un proton lié à un atome d'azote celles établies au chapitre précédent, soit :

$$A \# a_{N-H} \quad B \# 1,6 a_{N-H} \quad C \# 0,4 a_{N-H}$$

la relation (VII) devient :

$$\langle H^2 \rangle_{N-H} = \frac{1}{12}(A^2 + B^2 + C^2) \neq \frac{1}{12} \times 3,7 a_{N-H}^2$$

En faisant intervenir la densité de spin ρ_N de l'atome d'azote, grâce à la relation de McCONNELL : $a_{N-H} = Q_{N-H} \rho_N$ avec $Q_{N-H} = -32$ Gauss, on aboutit à :

$$\langle H^2 \rangle_{N-H} \neq 316 \rho_N^2$$

f) Contribution d'un atome d'azote, hybridé sp^2 : $\langle H^2 \rangle_{N-}$:

Sa valeur est fournie par la relation (VII) :

$$\langle H^2 \rangle_N = \frac{2}{9}(A^2 + B^2 + C^2) \quad (IX)$$

Comme le tenseur de couplage hyperfin de l'atome d'azote est à symétrie axiale, les valeurs principales sont celles indiquées au chapitre précédent :

$$A_{N//} = a_N + 2b$$

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

avec $a_N = Q_N \rho_N^\pi$ et $b_N = b_O \rho_N^\pi$

L'expression (IX) devient :

$$\begin{aligned} \langle H^2 \rangle_N &= \frac{2}{9}(A_{N//}^2 + 2 A_{N\perp}^2) \\ &= \frac{2}{3}(a_N^2 + 2b^2) = \frac{2}{3}(Q_N^2 + 2b_O^2) \rho_N^2 \end{aligned}$$

En prenant pour les deux constantes Q_N et b_O , les valeurs fournies précédemment, soit $Q_N = 28$ Gauss et $b_O = 17,1$ Gauss, la relation (IX) se réduit à :

$$\langle H^2 \rangle_N = 914 \rho_N^2$$

g) Contribution de protons β : $\langle H^2 \rangle_{CH_3-}$:

Dans le cas de dérivés méthylés, ce terme interviendra dans le calcul du second moment. Ce sont des protons de type β (ou π) et nous avons montré, dans le chapitre précédent, qu'en première approximation le couplage

hyperfin de ce type de proton était isotrope. De ce fait, dans le tenseur de couplage hyperfin : $T_i = a_i U + T_{di}$, les valeurs principales du tenseur dipolaire T_{di} s'annulent. La relation (VII), dans le cas d'un proton de type β devient :

$$\langle H^2 \rangle_{H\beta} = \frac{1}{12} \times 3 a_H^2 = \frac{1}{4} a_H^2$$

La contribution du groupe méthyle au second moment sera :

$$\langle H^2 \rangle_{CH_3} = \frac{3}{4} a_H^2$$

La constante de couplage d'un hydrogène du méthyle, a_H , peut être reliée à la densité de spin grâce à la relation employée par TALCOTT et COLL. (16).

$$a_{CH_3}^H = Q_{CH_3}^{eff.} \times \rho_t$$

où ρ_t désigne la densité de spin totale associée au groupement méthyle :

$$\rho_t = \rho_H + \rho_C + \rho_N, \quad (c' \text{ étant le carbone du méthyle})$$

Nous détaillerons cette égalité au chapitre suivant.

La relation introduite par TALCOTT et MYERS, valable pour un méthyle fixé sur un carbone, peut s'appliquer de manière similaire à un méthyle lié à un atome d'azote (23).

Pour la constante $Q_{CH_3}^{eff.}$, nous avons pris une valeur moyenne de 25,7 Gauss déterminée à partir de nombreuses études faites sur des radicaux provenant de diverses pyridines méthylées (16,17). On obtient donc :

$$\langle H^2 \rangle_{CH_3} = 495 \rho_t^2$$

h) Facteurs influençant le calcul théorique du deuxième moment :

Dans le calcul théorique du deuxième moment, la principale cause d'erreur proviendra de la détermination des constantes de couplage, donc dans le choix des valeurs de Q détaillées précédemment, et dans le calcul des densités de spin. Nous examinerons, dans le chapitre suivant, le choix des différents paramètres intervenant lors de ce type de calcul.

La méthode des moments est insuffisante à elle seule pour interpréter le spectre d'un radical libre. Son emploi permet par contre de faire la discrimination entre plusieurs hypothèses donnant des valeurs théoriques de $\langle H^2 \rangle$ nettement différentes. Un écart de l'ordre de 20% entre les valeurs théoriques et

expérimentales des moments permet de rejeter de telles hypothèses. Cette méthode peut être complétée, lorsque cela est possible, par le calcul électronique des spectres.

II - CALCUL ELECTRONIQUE DES SPECTRES -

A) SPECTRES DE RADICAUX PIEGES EN PHASE SOLIDE

L'expression analytique des spectres de radicaux polyorientés a été calculée dans des cas simples. BLINDER (18) et STERNLICHT (19) décrivent celle qui résulte de l'interaction hyperfine anisotrope avec un seul noyau de spin 1/2 ou 1. Si seulement l'anisotropie du tenseur g intervient, l'expression n'est pas trop complexe (20). Par contre, elle devient très compliquée dans le cas général où il faut tenir compte de l'anisotropie des divers tenseurs (g et T_i) et de l'élargissement gaussien. Il devient alors nécessaire d'avoir recours au calcul électronique. Récemment, une méthode de calcul d'un spectre polycristallin, moins complexe que celle employée, a été décrite (21).

Les divers spectres calculés, présentés dans ce travail, ont été obtenus en utilisant le programme de LEFEBVRE, MARUANI et Coll. (11,22). Les spectres des radicaux polyorientés, piégés en phase solide, sont calculés à partir des valeurs principales des différents tenseurs, des cosinus directeurs de leurs axes principaux et de la largeur "monocristalline" des raies. Dans la reconstitution des spectres, l'anisotropie du facteur g a été négligée. Les valeurs principales des tenseurs de couplage hyperfin des protons α (ou σ) sont celles données au chapitre précédent : soit a_H ; $15 a_H$ et $0,5 a_H$. Les couplages des protons β (ou π) sont pris comme étant isotropes. Le tenseur de couplage hyperfin de l'azote étant de symétrie axiale, les grandeurs introduites sont : $A_{N//}$ et $A_{N\perp}$. La comparaison des moments théoriques, calculés à partir des données fournies et ceux déterminés à partir du spectre simulé, permet de vérifier l'exactitude de celles-ci.

Le programme permet également de tenir compte le cas échéant d'effets du second ordre, de formes de raies non analytiques. La simulation d'un spectre provenant d'un mélange de radicaux est possible. Par contre, il faut éviter une concentration de radicaux trop élevée pour éviter une diminution de la structure hyperfine par un phénomène d'échange d'électrons ou un élargissement du spectre par des interactions dipôle-dipôle entre spins électroniques.

Il est difficile, même dans les cas simples, de reproduire exactement un spectre expérimental, mais la méthode de calcul électronique permet au moins d'écartier les hypothèses fausses. De plus, pour des radicaux polycycliques assez

complexes, la durée des calculs électroniques augmente considérablement.

B) SPECTRES DE RADICAUX DETECTES EN PHASE LIQUIDE

A partir des valeurs théoriques des constantes de couplage, nous pouvons simuler, par calcul électronique, les spectres des radicaux détectés en phase liquide. Pour cela, nous utilisons un programme basé sur l'addition de raies lorentziennes, la simulation s'effectuant par introduction successive des couplages. En procédant par ajustement successif de chaque constante de couplage et en introduisant une largeur de raie pic à pic, mesurée à partir des spectres expérimentaux, nous essayons de faire coïncider, le plus possible, le spectre théorique et le spectre expérimental.

La combinaison de ces deux méthodes permet de déduire la structure la plus probable du radical correspondant au signal observé. Dans notre travail, elle nous a permis d'identifier les intermédiaires des réactions photochimiques et d'en préciser le mécanisme. Elle peut également s'étendre au cas où l'on observerait plusieurs radicaux. En effet, les seconds moments étant additifs, cette méthode ne s'applique que si l'on a un seul radical présent. Mais si l'on connaît les deuxièmes moments M_A et M_B des deux radicaux dont les spectres sont superposés, leur proportion relative x peut être connue par la relation :

$$\langle H^2 \rangle = x M_A + (1 - x) M_B$$

Le résultat obtenu est alors confirmé par la simulation électronique du spectre résultant de la superposition du spectre de chaque radical.

-S-S-S-S-S-S-S-

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) H.S. JUDEIKIS
J. Appl. Phys., 35, 2615 (1964).
- (2) M.L. RANDOLPH
"Quantitative Considerations in the ESR Studies of biological Materials"
dans "Biological Applications of Electron Spin Resonance" de H.M. Schwartz,
J.R. Bolton et D.C. Borgs, John Wiley Sons, New-York (1972).
- (3) G.W. SMITH
J. Appl. Phys., 35, 1217 (1964).
- (4) K. HALBACH
Phys. Rev., 119, 1230 (1960).
- (5) G. VINCOW et P.M. JOHNSON
J. Chem. Phys., 39, 1143 (1963).
- (6) P. ACKERMANN, F. BARBARIN, J.P. GERMAIN, C. FABRE et B. TCHOUBAR
Tetrahedron, 30, 1019 (1974).
- (7) M.W. HANNA, A.D. McLACHLAN, H.H. DEARMAN et H.M. McCONNELL
J. Chem. Phys., 37, 361 (1962).
- (8) H.M. McCONNELL, C. HELLER, T. COLE et R.W. FESSENDEN
J. Amer. Chem. Soc., 82, 766 (1960).
- (9) M. KARPLUS et G. FRAENKEL
J. Chem. Phys., 35 1312 (1961).
- (10) T. COLE et C. HELLER
J. Chem. Phys., 34, 1085 (1961).
- (11) R. LEFEBVRE et J. MARUANI
J. Chem. Phys., 42 1480 (1965).

- (12) H.M. McCONNELL et R.E. ROBERTSON
J. Phys. Chem., 61, 1018 (1957).
- (13) J.C. RONFARD-HARET, A. LABLACHE-COMBIER et C. CHACHATY
J. Phys. Chem., 78, 899 (1974).
- (14) C. CHACHATY
J. Chim. Phys., 64, 608 (1967).
- (15) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et B. TINLAND
J. Chem. Research (S), 70 (1979).
- (16) C.L. TALCOTT et R.J. MYERS
Mol. Phys., 12, 549 (1967).
- (17) Th. RAKOWSKY et J.K. DOHRMANN
Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 79, 18 (1975).
- (18) S.M. BLINDER
J. Chem. Phys., 33, 748 (1960).
- (19) H. STERNLICHT
J. Chem. Phys., 33, 1128 (1960).
- (20) F.K. KNEUBÜHL
J. Chem. Phys., 33, 1074 (1960).
- (21) K. SHIMOKOSHI
Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 635 (1978).
- (22) J. MARUANI
Can. Phys., 21, 209 (1967).
- J. MARUANI, C.A. McDOWELL, H. NAKAJIMA et P. RAGHUNATHAN
Mol. Phys., 14, 349 (1968).
- J. MARUANI, J.A.R. COOPE et C.A. McDOWELL
Mol. Phys., 18, 165 (1970).
- (23) J.W. HAPP et E.G. JANZEN
J. Org. Chem., 35, 96 (1970).

CHAPITRE III

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

MÉTHODES APPROCHÉES DU CALCUL DES DENSITÉS DE SPIN DE RADICAUX LIBRES

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	92
I - METHODE DE HÜCKEL.....	93
II - METHODE DE MCLACHLAN.....	94
III - APPLICATIONS DES METHODES PRECEDENTES AUX DERIVES AROMATIQUES AZOTES.....	95
IV - RADICAUX DERIVANT DE DERIVES METHYLES.....	97
a) Modèle inductif.....	97
b) Modèle d'hyperconjugaison.....	97
c) Modèle hétéroatomique.....	97
V - CAS DE RADICAUX ISSUS D'HETEROCYCLES AZOTES PHENYLES.....	98
A) METHODE DE PARISER-PARR-POPLE (P.P.P.).....	99
a) Calcul des intégrales de répulsion.....	99
b) Modification de la méthode de P.P.P. par l'approximation de la variation de β	100
c) Cas de l'intégrale de résonance relative à la liaison "tordue".....	100
d) Procédure de calcul.....	101
VI - CRITIQUE DE LA METHODE - CONCLUSION.....	101
BIBLIOGRAPHIE.....	103

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

La détermination théorique des constantes de couplage hyperfin à l'aide d'équations du type de McCONNELL ou KARPLUS-FRAENKEL, ou du second moment, détaillée dans les chapitres précédents, nécessite la connaissance des densités de spin portées par les divers atomes. Dans ce chapitre, nous traiterons des principales méthodes de calcul, que nous avons utilisées pour déterminer théoriquement les densités de spin de radicaux libres.

La densité de spin sur un atome de carbone s'obtient en faisant la somme des spins de tous les électrons sur cet atome. S'il en résulte un excès de spin β , la densité de spin sera négative ; dans le cas contraire où il y aura un excès de spin α , celle-ci sera positive soit :

$$\rho_i = P_i(\alpha) - P_i(\beta)$$

où $P_i(\alpha)$ et $P_i(\beta)$ représentent les probabilités pour que l'orbitale atomique ϕ_i soit occupée respectivement par des spins α et des spins β .

Les valeurs des densités de spin ont été obtenues en utilisant la méthode de McLACHLAN (1). Cet auteur a développé un processus de calcul où il utilise les orbitales de HÜCKEL comme fonctions non perturbées. Nous allons, en premier lieu, donner quelques rappels sur la méthode de HÜCKEL.

-§-§-§-§-§-

I - METHODE DE HÜCKEL -

Cette méthode permet de connaître la densité d'électron non apparié, c'est-à-dire la probabilité de présence de l'électron célibataire sur l'orbitale de carbone. De ce fait, elle est soit positive ou nulle.

Les grands principes de ce mode de calcul sont les suivants (2) :

- Cette méthode néglige les orbitales donnant naissance aux liaisons σ .
- Les électrons π se déplacent indépendamment les uns des autres ; ils occupent des orbitales moléculaires (ψ_j) déterminées par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $2p_z$ (ϕ_r), soit :

$$\psi_j = \sum_{r=1}^n C_{jr} \phi_r$$

C_{jr} représente le coefficient de la $r^{\text{ième}}$ orbitale atomique dans la $j^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire.

- Le problème se résume à la connaissance des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et des valeurs des divers coefficients C_{jr} .
Pour cela, on utilise la méthode variationnelle et les coefficients devront être tels qu'ils fournissent la valeur la plus faible pour l'énergie de l'orbitale moléculaire. Cette énergie est exprimée en fonction de deux paramètres :

- . α_r désignant l'intégrale de Coulomb pour un électron π d'un atome de carbone,
- . β_{rs} représentant l'intégrale de résonance d'une liaison C-C.

- Dans le cas de systèmes π , les coefficients C_{jr} permettent de connaître la densité d'électron non apparié à l'aide de la relation :

$$\rho_r = C_{jr}^2$$

Bien que la théorie de HÜCKEL ait été très utile dans l'interprétation des constantes de couplage hyperfin dues aux protons, pour des radicaux π , elle a été mise en échec dans de nombreux cas (3). Une des lacunes les plus sérieuses de cette théorie est qu'elle prédit une densité d'électron non apparié

nulle sur des positions où de faibles constantes de couplage hyperfin sont observées. Une compréhension de ces couplages nécessite une approche différente.

II - METHODE DE MCLACHLAN -

La théorie précédente ne tient pas compte du fait que les électrons de spin α ou β sont influencés de façon différente par l'électron célibataire. Le calcul de la densité de spin nécessite que tous les électrons π soient considérés.

Pour introduire ce fait, la méthode de McLACHLAN (1), qui dérive de la théorie du champ autocohérent (S.C.F.), affecte des orbitales moléculaires différentes pour des électrons de spin différent. Les électrons situés dans des orbitales moléculaires distinctes auront une énergie plus basse si leurs spins sont parallèles à celui de l'électron célibataire.

Il en résulte que l'intégrale de résonance β_{rs} demeure inchangée et l'intégrale de Coulomb α_r est augmentée de la quantité :

$$\Delta\alpha_r = 2 \lambda C_{or}^2 \beta_{rs}$$

où C_{or} est le coefficient de l'orbitale atomique r dans l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié, calculé selon la méthode de HÜCKEL.

λ est un paramètre empirique dérivant de la théorie et égal à $-1/2 \gamma/\beta$ (où $\gamma \approx 10,5$ eV et $\beta \approx -4,5$ eV ; γ correspond aux intégrales de répulsion) (4).

Les densités de spin, déduites par la méthode perturbative, sont fournies par l'expression :

$$\rho_r = C_{or}^2 - \lambda \sum_s \pi_{rs} C_{os}^2$$

où π_{rs} désigne la polarisabilité mutuelle des atomes r et s .

Dans la procédure de calcul, on n'utilise pas les coefficients de polarisabilité. On détermine en premier lieu les orbitales moléculaires (ψ_j) selon HÜCKEL. La modification de l'intégrale de Coulomb α_r par la quantité $\Delta\alpha_r$, définie précédemment, fournira ensuite de nouvelles orbitales moléculaires (ψ'_j) auxquelles sont assignés les électrons dont le spin est parallèle à celui de l'électron non apparié. La densité de spin, pour un atome r , pourra être obtenue à partir d'une relation dérivant de la théorie de POPLÉ et NESBERT (5) :

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

où C_{jr} représente le coefficient de la $r^{\text{ième}}$ orbitale atomique dans la $j^{\text{ème}}$ orbitale moléculaire. La sommation est étendue à toutes les orbitales moléculaires exceptée celle contenant l'électron célibataire. La relation précédente permet d'obtenir pour ρ_r des valeurs positives et également négatives.

Extension de cette méthode aux radicaux cations :

Le radical cation peut être considéré comme résultant de l'enlèvement d'un électron β d'une molécule neutre. Il en résulte donc une perturbation des orbitales ψ_β . Il a été démontré (6,7), qu'elle est équivalente à une perturbation de signe inverse des orbitales ψ_α . Tous les électrons α , y compris l'électron non apparié, seront dans ce cas soumis à cette perturbation. Les densités de spin, pour les radicaux cations, seront données par la relation :

$$\rho_r = C_{or}'^2 + \sum_{j=1}^{n-1} (C_{jr}'^2 - C_{jr}^2)$$

où C_{or}' représente le coefficient de HÜCKEL dans l'orbitale moléculaire perturbée contenant l'électron non apparié.

III - APPLICATIONS DES METHODES PRECEDENTES AUX DERIVES AROMATIQUES AZOTES -

Les théories précédentes ont été établies à partir de molécules hydrocarbonées. Elles peuvent être étendues à des molécules contenant un ou plusieurs hétéroatomes. L'hétéroatome dans ces molécules est traité comme un pseudo carbone avec des intégrales de Coulomb et de résonance appropriées. Ces modifications s'écriront en unités de α_0 et β_0 soit :

- pour l'intégrale de Coulomb :

$$\alpha_x = \alpha_0 + h_x \beta_0$$

α_0 est l'intégrale de Coulomb pour l'orbitale atomique $2p_z$ d'un atome de carbone du benzène.

h_x représente un paramètre qui varie avec le type d'atome et de liaison ; il augmente avec l'électronégativité de l'atome.

- pour l'intégrale de résonance :

$$\beta_x = k_{C-x} \beta_0$$

β_0 correspond à l'intégrale de résonance pour une liaison π C-C du benzène.

k_{C-x} varie avec la longueur de la liaison, la nature de la liaison.

Les dérivés étudiés ne contiennent que l'azote comme hétéroatome. Les valeurs de h_N varient depuis 0,1 jusque 1,2 (2a). De même, k_{C-N} prend de nombreuses valeurs selon la littérature : 0,4 à 1,1 (2a).

La connaissance de ces deux paramètres doit être faite avec le maximum de précision, car de leur ordre de grandeur dépendra les valeurs des seconds moments théoriques. Ces deux paramètres peuvent être déterminés à l'aide des méthodes théoriques, mais les valeurs dépendront énormément des méthodes de calcul utilisées. Il a semblé préférable, en ce qui concerne notre cas, de nous référer à des données expérimentales obtenues sur des radicaux proches de ceux que nous avons étudiés. Nous rencontrerons dans les radicaux étudiés, divers types d'atomes d'azote que nous pouvons schématiser de la manière suivante :



Dans tous ces modèles, les atomes d'azote sont dans l'état d'hybridation sp^2 et la liaison azote-hydrogène est située dans le plan du radical.

Pour le modèle N-H, les valeurs employées dépendent du type de molécules dont les radicaux dérivent.

Dans le cas d'hétérocycles monoazotés, nous avons déterminé h_N et k_{C-N} à partir de données provenant du radical pyridinyle (8), soit :

$$h_N = 0,9 \qquad k_{C-N} = 1$$

Pour des hétérocycles diazotés en ortho, peu de données expérimentales existent. Nous avons déterminé h_N , k_{C-N} et k_{N-N} par comparaison avec les données connues du radical pyridazinyle (9). Les densités de spin de ce radical ont été calculées selon la méthode de McLACHLAN en adoptant successivement une série de valeurs différentes pour h_N , k_{C-N} et k_{N-N} . Les meilleurs résultats sont obtenus pour :

$$h_N = 1,15 \qquad k_{C-N} = k_{N-N} = 1,1$$

On peut remarquer que ces valeurs sont compatibles avec celles citées dans la littérature (10).

Les radicaux dérivant de molécules diazotées possèdent, dans certains cas, un atome d'azote se présentant sous la forme du premier modèle, \ddot{N} . Les valeurs employées pour h et k dérivent des calculs précédents et sont proches de celles utilisées pour d'autres diazines (11).

$$h_N = 0,75 \qquad k_{C-N} = k_{N-N} = 1,1$$

Le passage à un radical cation, radical où l'atome d'azote se trouve sous la forme $\overset{+}{\text{N}}\text{-H}$, entraîne une augmentation de l'intégrale de Coulomb (12). Les valeurs deviennent égales à :

$$h_{\text{N}} = 1,2$$

$$k_{\text{C-N}} = k_{\text{N-N}} = 1,1$$

IV - RADICAUX DERIVANT DE DERIVES METHYLES -

L'étude de dérivés méthylés est parfois nécessaire dans l'identification de certains radicaux. Elle permet la détermination de la constante de couplage de l'hydrogène substitué par le méthyle.

Dans le calcul des densités de spin de dérivés méthylés, divers modèles théoriques existent traduisant la substitution d'un hydrogène par un groupe méthyle.

a) Modèle inductif :

Ce modèle utilisé par LONGUET-HIGGINS (13) fut introduit par WHELAND et PAULING (14). Il ne considère que l'effet inductif donneur du groupement méthyle. Cela se traduit par un paramètre h_{C} négatif pour l'atome de carbone porteur du groupe méthyle.

b) Modèle d'hyperconjugaison :

Ce modèle considère le groupe méthyle comme une variante d'un substituant vinyle $\text{C-C}'\text{-H}_3$ (15). Dans ce modèle, C est l'atome de carbone normal du cycle aromatique. C' désigne l'atome de carbone du groupement méthyle et H_3 représente un pseudo-atome formé par les trois hydrogènes du substituant méthyle. La liaison $\text{C}'\text{-H}_3$ est considérée comme une pseudo-liaison π . Ce modèle nécessite l'introduction de quatre paramètres : $h_{\text{C}'}$; h_{H} ; $k_{\text{C-C}'}$; $k_{\text{C}'\text{-H}}$.

c) Modèle hétéroatomique :

MATSEN (16) représente le groupement méthyle comme un pseudo-hétéroatome dont un doublet non liant serait conjugué avec le cycle aromatique. Son modèle nécessite, pour définir le pseudo-hétéroatome X, deux paramètres : h_{X} et $k_{\text{C-X}}$.

Dans le calcul des densités de spin, la substitution d'un hydrogène par un groupement méthyle est traitée en employant le modèle d'hyperconjugaison combiné avec l'effet inductif. Un tel modèle s'est révélé correct dans l'étude de radicaux anions de pyridines substituées (17) ou dans la caractérisa-

tion de radicaux hydro-1 pyridinyles provenant de diverses picolines (18). Il nécessite la définition de cinq paramètres : les quatre premiers se réfèrent au modèle d'hyperconjugaison. Les valeurs employées sont celles préconisées par COULSON et CRAWFORD (19) et utilisées par STONE et Coll. (17).

$$\begin{array}{ll} h_{C'} = - 0,1 & h_{H_3} = - 0,5 \\ k_{C'-C} = 0,76 & k_{C'-H_3} = 2 \end{array}$$

Le dernier paramètre h_C se rapporte au modèle avec effet inductif. La valeur prise est celle indiquée par TALCOTT et MYERS (20).

V - CAS DES RADICAUX ISSUS D'HETEROCYCLES AZOTES PHENYLES -

Dans la méthode de calcul des densités de spin, nous avons indiqué précédemment que l'intégrale de résonance β est fonction de la longueur et de la nature de la liaison. En particulier, dans le cas de composés phénylés, l'intégrale de résonance de la liaison C-C, joignant le cycle azoté au groupement phényle, est certainement différente de β_0 . Elle dépendra de l'angle θ , angle dièdre formé par le plan comprenant le cycle hétéroatomique et le plan dû au substituant phényle. DEWAR (21) a établi une relation tenant compte de ces divers facteurs :

$$\beta = \beta_0 \cos \theta$$

L'interaction entre deux orbitales π est maximale quand leurs axes sont parallèles. Elle diminuera si, pour des raisons stériques, il existe un angle de torsion θ entre ces axes. Alors, des propriétés spectrales apparaissent qui diffèrent de celles attendues en supposant un modèle plan. La géométrie réelle de la molécule peut donc être prévue par comparaison du spectre électronique théorique, calculé pour diverses valeurs de θ , avec le spectre d'absorption ultraviolet enregistré en phase liquide. Le traitement semi-empirique dû à PARISER-PARR-POPLE (4,22) a été employé très souvent dans le calcul des transitions électroniques pour des molécules conjuguées.

A) METHODE DE PARISER-PARR-POPLE (P.P.P.)

Comme la méthode des perturbations de McLACHLAN (1), la méthode S.C.F.-M.O. de la théorie de P.P.P. ne considère que les orbitales $2p_z$. Elle y inclut les effets d'une interaction de configurations. Les recouvrements "differential" entre orbitales atomiques sont négligés et certaines grandeurs théoriques sont ajustées par des processus empiriques ou semi-empiriques. Les différentes notions de cette théorie, qui entrent dans les expressions des niveaux d'énergie électronique d'une molécule, sont de quatre types :

- les potentiels d'ionisation atomique,
- les intégrales de résonance β_{ts}

$$\beta_{ts} = \int \phi_t(1) H^{\text{coeur}}(1) \phi_s(1) d_v \quad t \neq s$$

où $H^{\text{coeur}}(1)$ est l'opérateur énergie cinétique pour l'électron (1) plus son opérateur énergie potentielle sous l'influence du coeur

- les intégrales de pénétration entre électrons π et atomes neutres,
- les intégrales de répulsion coulombienne entre deux électrons π sur le même atome ou entre deux électrons π sur des atomes différents :

$$\gamma_{ts} = \iint \phi_t(1) \phi_s(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_t(1) \phi_s(2) dv_1 dv_2$$



où ϕ_t est l'orbitale atomique $2p_z$ de l'atome t.

a) Calcul des intégrales de répulsion :

Les intégrales de répulsion sont déterminées à l'aide de la relation établie par NISHIMOTO et MATAGA (23) :

$$\gamma_{ts} = \frac{e^2}{a_{ts} + r_{ts}} = \frac{14,397}{a_{ts} + r_{ts}} \text{ eV} \quad (I)$$

r_{ts} représente la distance interatomique entre les atomes t et s
 a_{ts} est un paramètre égal à :

$$a_{ts} = \frac{14,397}{2} \left(\frac{1}{\gamma_{tt}} + \frac{1}{\gamma_{ss}} \right) \quad (II)$$

Les intégrales de répulsion à un centre, γ_{tt} , sont estimées à partir de l'énergie d'ionisation, I, pour l'état de valence $2p_{\text{Pt}}$ et de l'affinité électronique, A, pour le même état soit :

$$\gamma_{tt} = I_t - A_t \quad (III)$$

b) Modification de la méthode de P.P.P. par l'approximation de la variation de β :

Les intégrales de résonance β_{ts} , dans la théorie de P.P.P., sont considérées comme égales à une constante, spécifique de la liaison considérée, pour toutes les paires d'atomes voisins et nulles dans les autres cas. A l'inverse, NISHIMOTO et FORSTER (24) considèrent cette grandeur comme une variable et établissent une relation où β_{ts} est une fonction linéaire de l'ordre de liaison P_{ts} :

$$\beta_{ts} = A_1 P_{ts} + A_0 \quad (IV)$$

Le coefficient A_1 est proportionnel à la constante de force d'une liaison simple. De plus, l'intégrale β_{ts} , correspondant à une longueur de liaison donnée, décroît en valeur absolue quand le nombre de cycles augmente (25) d'où une diminution du coefficient A_0 dans ce cas.

Cette modification de la théorie entraîne que les longueurs de liaison r_{ts} sont également liées à l'ordre de liaison par :

$$r_{ts} = [r_{C-C} - r_{C=C}] P_{ts} + r_{C-C}$$

Pour les hétérocycles aromatiques alternés, les auteurs ont admis que les différences entre la longueur d'une liaison double et celle d'une liaison simple (hybridation sp^2) sont toutes égales à $0,18 \text{ \AA}$,

$$\text{d'où } r_{ts} = - 0,18 P_{ts} + r_{C-C} \quad (V)$$

Une conséquence essentielle de la méthode de variation de β_{ts} est que les résultats sont insensibles à la géométrie supposée. Toutes les molécules peuvent être assimilées à des structures formées de polygones réguliers avec des longueurs de liaison C-C identiques ($\approx 1,4 \text{ \AA}$) et des angles de liaison proches de 120° .

c) Cas de l'intégrale de résonance relative à la liaison "tordue" :

La liaison C-C reliant le cycle hétéroatomique et le groupement phényle est supposée avoir une longueur constante ($1,5 \text{ \AA}$) comme dans le cas du bipyridyle-2,2' à l'état cristallin (26), ceci pour toutes les valeurs de l'angle de torsion θ .

Dans le calcul de la valeur de β , relative à cette liaison, nous avons tenu compte de la proportionnalité qui existe entre β et l'intégrale de re-

couvrement π - π : S (27). De ce fait, la valeur de β de la liaison C-C du cycle benzénique (- 2,39 eV) a été diminuée par le facteur $S_{1,4}/S_{1,5} = 0,859$ (28).

Pour $\theta = 0^\circ$: $\beta_{\text{tordue}} = - 2,39 \times 0,859 = - 2,05$ eV

Pour $\theta > 0^\circ$: la validité de la relation suivante a été prise en compte (29) :

$$\beta_{\text{tordue}} = - 2,05 \times \cos \theta$$

d) Procédure de calcul :

Lors du calcul, les intégrales de pénétration sont négligées. Les vecteurs de départ utilisés sont les coefficients de la théorie de HÜCKEL. Les intégrales de répulsion à deux centres γ_{ts} entre atomes non voisins sont calculées à partir de la géométrie standard décrite auparavant. Les intégrales de résonance β_{ts} , les longueurs de liaison r_{ts} (à l'exception de la liaison tordue, maintenue constante) et les intégrales de répulsion électronique γ_{ts} entre atomes voisins sont ajustées à chaque itération à l'aide des relations (I, IV-V) définies précédemment.

Le spectre d'absorption est calculé par une interaction de configurations faisant intervenir les quatre plus basses orbitales vides et les quatre plus hautes orbitales occupées.

VI - CRITIQUE DE LA METHODE - CONCLUSION -

Les méthodes décrites précédemment, en dépit de leur approximation, sont très utilisées grâce à leur souplesse et leur simplicité. Cependant, dans le calcul des densités de spin, le problème principal réside dans la recherche des paramètres semi-empiriques. Le bon choix de ceux-ci est lié à la connaissance de nombreuses données expérimentales. En conséquence, de nombreuses versions du calcul des densités de spin dans les radicaux π , selon la méthode de McLACHLAN (1), ont été présentées mais sans trop d'attention, parfois, à la théorie (30,31).

Les densités de spin ont aussi été déterminées par des méthodes plus complexes comme par exemple "Restricted Hartree Fock" (RHF) avec ou sans interaction de configurations (CI). Mais dans de nombreux cas, ces calculs ne donnent pas de résultats supérieurs à ceux obtenus par la méthode "naïve" de McLACHLAN (32).

Enfin, des méthodes tenant compte d'une part des termes de répulsion coulombienne électronique et d'autre part de la modification des orbitales moléculaires intérieures par l'électron célibataire ont été établies (CNDO, INDO).

Mais dans ce cas, le problème principal réside dans la connaissance de la géométrie exacte de l'espèce considérée à laquelle les résultats du calcul sont liés (33). Une comparaison des résultats obtenus par INDO et McLACHLAN montre que cette dernière méthode est souvent plus qualifiée dans le calcul des constantes de couplage pour de grandes molécules (34).

--S-S-S-S-S-S-S

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) A.D. McLACHLAN
Mol. Phys., 3, 233 (1960).
- (2) a) A. STREITWIESER Jr.
"Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley, New-York
(1961).
b) R.G. PARR
"Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", W.A. Benjamin,
New-York (1964).
- (3) E. de BOER et S.I. WEISSMAN
J. Amer. Chem. Soc., 80, 4549 (1958).
- (4) R. PARISER et R.G. PARR
J. Chem. Phys., 21, 466 (1953).
R. PARISER et R.G. PARR
J. Chem. Phys., 21, 767 (1953).
- (5) J.A. POPLÉ et R.K. NESBERT
J. Chem. Phys., 22, 571 (1954).
- (6) J.C. BICKERTON et R.E. MOSS
Mol. Phys., 21, 341 (1971).
- (7) C.L. HONEYBOURNE
Mol. Phys., 21, 1057 (1971).
Tetrahedron Letters, 52, 4927 (1971).
- (8) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 27, 4687 (1971).
- (9) C. CHACHATY
Thèse Paris, 1969.

- (10) B.L. BARTON et G.K. FRAENKEL
J. Chem. Phys., 41, 1455 (1964).
- (11) D.M.W. VAN DEN HAM, J.J. DU SART et D. VAN DER MEER
Mol. Phys., 21, 989 (1971).
- (12) J.R. BOLTON, A. CARRINGTON et J. DOS SANTOS-VEIGA
Mol. Phys., 5, 465 (1962).
- (13) H.C. LONGUET-HIGGINS
J. Chem. Phys., 18, 283 (1950).
- (14) G.W. WHELAND et L. PAULING
J. Amer. Chem. Soc., 57, 2086 (1935).
- (15) C.A. COULSON
Quart. Rev., 1, 144 (1947).
- (16) F.A. MATSEN
J. Amer. Chem. Soc., 72, 5243 (1950).
- (17) A.R. BUICK, T.J. KEMP, G.T. NEAL et T.J. STONE
J. Chem. Soc. (A), 1609 (1969).
- (18) Th. RAKOWSKY et J.K. DOHRMANN
Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 79, 18 (1975).
- (19) C.A. COULSON et V.A. CRAWFORD
J. Chem. Soc., 2052 (1953).
- (20) C.L. TALCOTT et R.J. MYERS
Mol. Phys., 12, 549 (1967).
- (21) M.J.S. DEWAR
J. Amer. Chem. Soc., 74, 3345 (1952).
- (22) R. PARISER
J. Chem. Phys., 24, 250 (1956).
- (23) K. NISHIMOTO et N. MATAGA
Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 12, 335 (1957).
- (24) K. NISHIMOTO et L.S. FORSTER
Theor. Chim. Acta., 3, 407 (1965) ; *ibid.*, 4, 155 (1966).
- (25) K. NISHIMOTO et R. FUJISHIRO
Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1660 (1964).
- (26) Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions,
The Chemical Society, London (1958).

- (27) R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE et W.G. BROWN
J. Amer. Chem. Soc., 63, 41 (1941).
- (28) R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF
J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).
- (29) H. SUZUKI
Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules, p. 261,
New-York, Academic Press (1967).
- (30) H. HAMANO et H. KONDO
Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 1255 (1979).
- (31) P. DEVOLDER
Tetrahedron, 35, 1307 (1979).
- (32) C.A. McDOWELL
Magnetic Resonance (Physical Chemistry, serie 2, vol. 4) ; chapitre 4,
Butterworths, London (1975).
- (33) J. BURDON et I.W. PARSONS
Tetrahedron, 32, 103 (1976).
- (34) M. BARZAGHI, A. GAMBA, G. MOROSI et M. SIMONETTA
J. Phys. Chem., 82, 2105 (1978).

CHAPITRE IV

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

RADICAUX PROVENANT DE MONOAZINES POLYCYCLIQUES

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	106
I - RADICAUX FORMES A PARTIR DES DERIVES DE L'ACRIDINE.....	107
A) PROPRIETES CHIMIQUES.....	107
B) ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.....	107
a) Résultats expérimentaux.....	107
b) Interprétation des résultats.....	109
II - RADICAUX PRODUITS A PARTIR DE CHLORURE DE N-METHYLPHENYL-9 ACRIDINIUM (A).....	112
III - INTERMEDIAIRES RADICALAIRES DETECTES EN MILIEU ACIDE.....	113
IV - CONCLUSION.....	114
 PARTIE EXPERIMENTALE.....	 116
I - SOLVANTS ET PRODUITS.....	116
II - ECHANTILLONS ET SOURCE D'IRRADIATION.....	117
III - SPECTROMETRE R.P.E.....	117
 BIBLIOGRAPHIE.....	 118

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Précédemment, nous avons indiqué que la principale méthode employée dans la caractérisation des radicaux, trappés en phase solide, est la méthode du second moment ou la simulation électronique. Ces calculs, dépendant des densités de spin, sont liés au choix d'un nombre important de paramètres semi-empiriques. La détection d'un radical N-H semiquinonique, en matrice liquide, va nous permettre d'affiner la grandeur de ces constantes. Elle montrera également que la méthode du deuxième moment est un outil efficace pour identifier les radicaux provenant de systèmes aromatiques azotés à six chaînons.

-§-§-§-§-§-§-§-

I - RADICAUX FORMES A PARTIR DES DERIVES DE L'ACRIDINE -

A) PROPRIETES CHIMIQUES

Les réactions photochimiques de l'acridine et de ses dérivés ont fait l'objet de nombreuses études, tant chimiques que spectroscopiques (1). Les photo-réactions de l'acridine dans des solvants hydrogénés SH conduisent à la formation de produits de réduction et d'addition. La figure II-3 résume ces réactions, qui s'apparentent fortement à celles qui ont été développées dans la première partie.

B) ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Au moment de la mise en oeuvre de ce travail, seuls ZANKER et ERHARDT (2) avaient effectué une étude très succincte sur les radicaux produits par irradiation ultra-violette, en phase solide, de la phényl-9 acridine ou du phényl-9 acridane. Les réactions étaient faites en matrice alcoolique à 173K et la structure du radical correspondant au spectre enregistré n'était que postulée, à partir de considérations chimiques, mais non prouvée.

Nous avons donc repris ces études de manière plus détaillée afin de caractériser de manière absolue le radical.

a) Résultats expérimentaux :

1° - Phényl-9 acridine :

Des solutions 0,2M de phényl-9 acridine dans les trois solvants méthanol, éthanol et éther, ont été irradiées in situ dans la cavité du spectromètre R.P.E.. Lorsque l'irradiation s'effectue directement à 113K, la concentration radicalaire demeure toujours faible. Par contre, l'irradiation ultra-violette à 233K donne lieu, dans les divers solvants, à un spectre R.P.E. centré vers $g = 2,0025$, présentant une structure hyperfine. Il est formé de huit raies équidistantes et l'écart moyen est de $2,86 \pm 0,03$ Gauss. Les intensités relatives des raies sont 1-4,5-10,5-15-15-10,5-4,5-1. La largeur totale du signal est dans les trois cas de 23,45 Gauss (figure II-4a).

Si l'irradiation est maintenant réalisée dans le méthanol perdeutérié, le spectre observé ne comprend que sept raies, pour un enregistrement effectué dans les mêmes conditions que précédemment. Le signal est situé vers

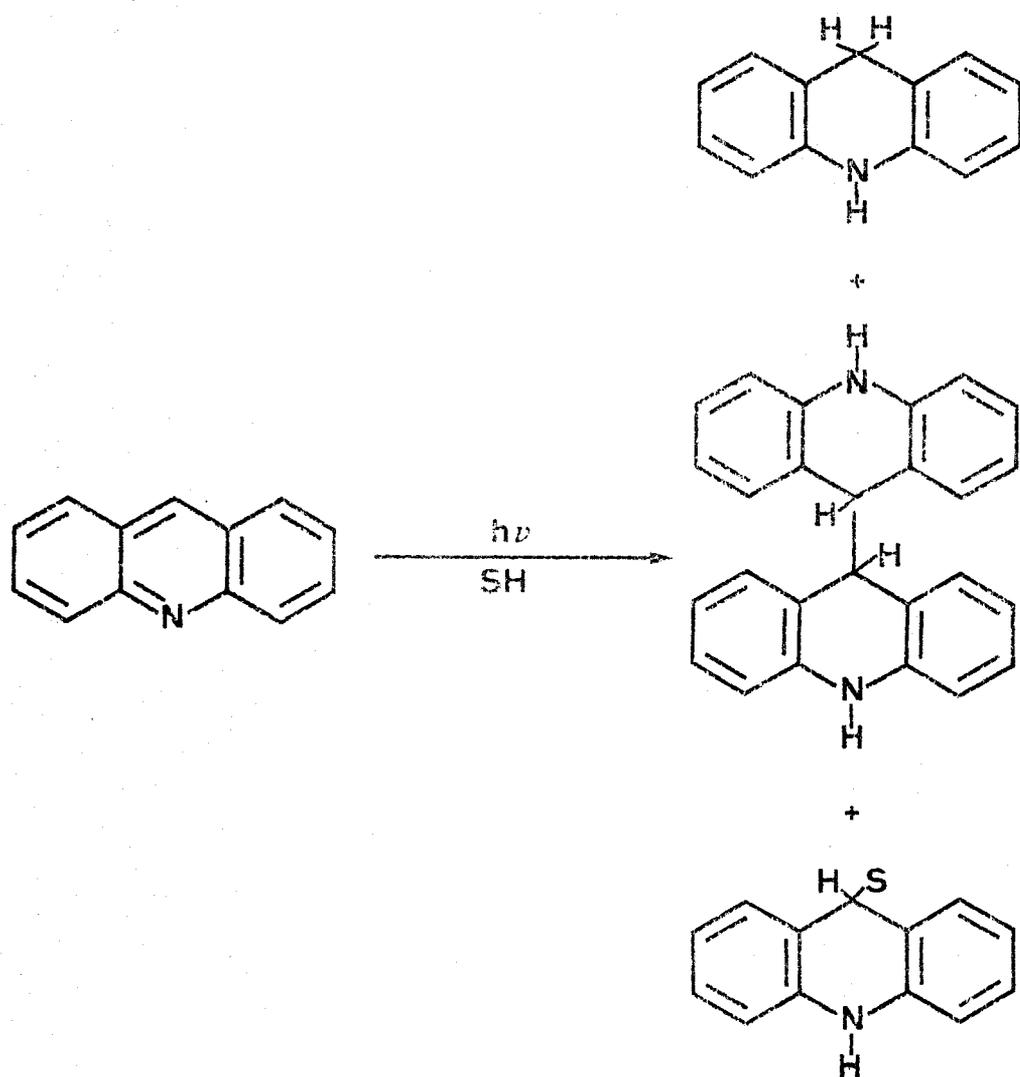
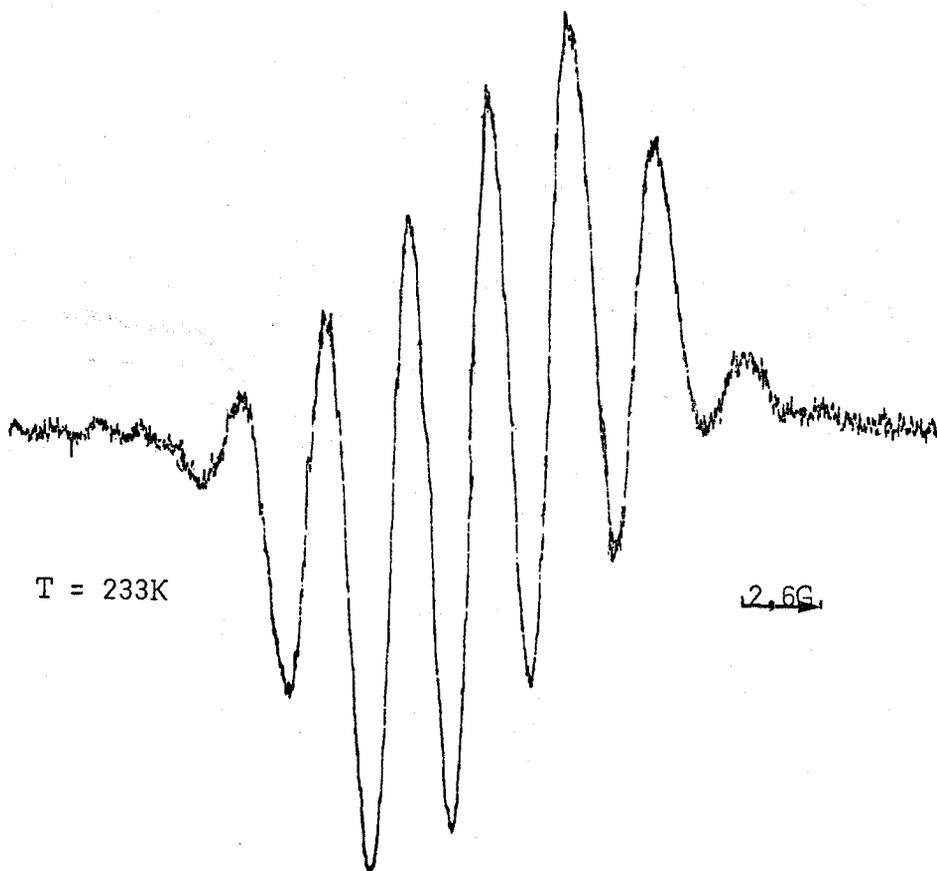


FIGURE II-3

Comportement photochimique de l'acridine dans des solvants hydrogénés

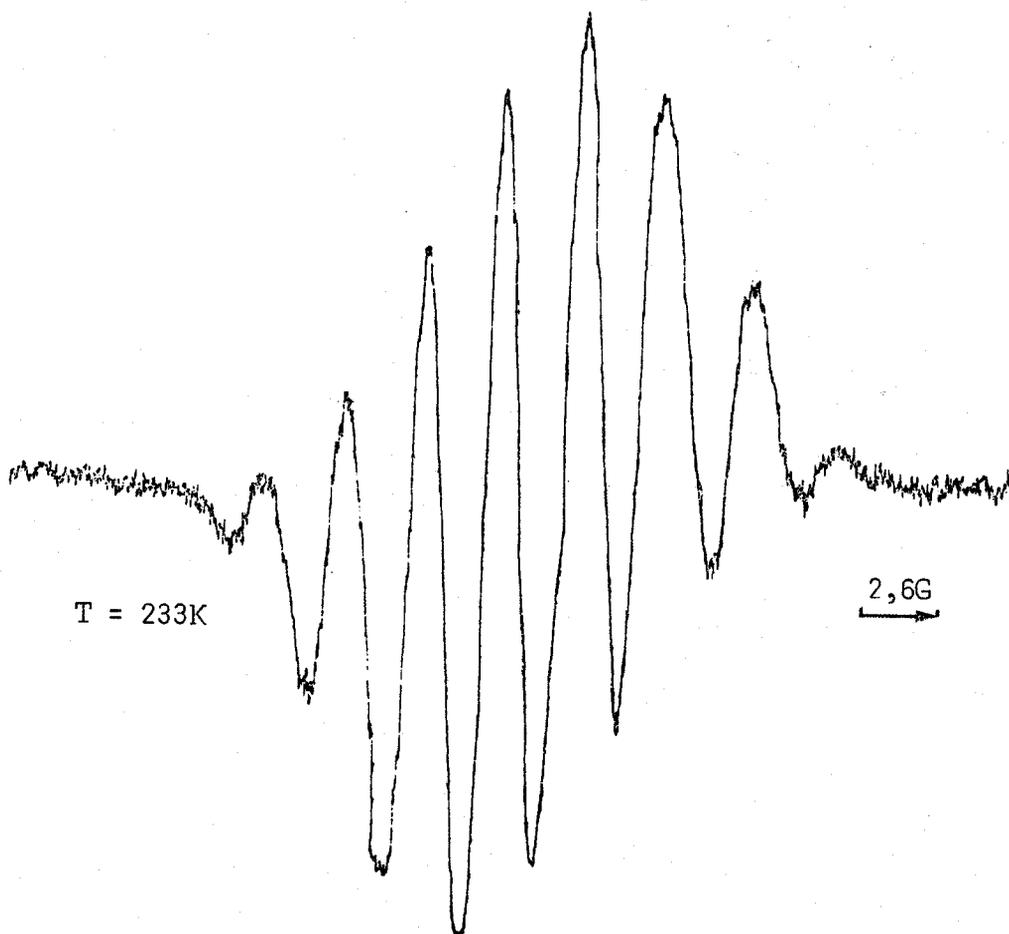


T = 233K

2,6G

CD_3OD + phényl-9 acridine (0,2M)

FIGURE II-4b



T = 233K

2,6G

MeOH + phényl-9 acridine (0,2M)

FIGURE II-4a



$g = 2,0025$ et l'écart moyen entre deux raies est de l'ordre de $2,85 \pm 0,03$ Gauss. Les intensités relatives des raies sont égales à 1-4,5-8-9-8-4,5-1. La largeur totale du spectre est réduite à 20,90 Gauss. Ce changement dans la structure hyperfine montre qu'il y a incorporation d'une fraction du solvant dans les radicaux produits (figure II-4b).

Si nous diminuons la température, tout en maintenant l'irradiation, la structure hyperfine disparaît progressivement. Quand le milieu passe sous forme de matrice vitreuse, une raie large est observée. La largeur de cette raie est plus grande quand le solvant est le méthanol ($\Delta H = 42,3 \pm 0,3$ Gauss) que lorsque celui-ci est le méthanol perdeutérié ($\Delta H = 38,2 \pm 0,3$ Gauss). En dehors de cette grandeur, les deux spectres sont identiques (figure II-5).

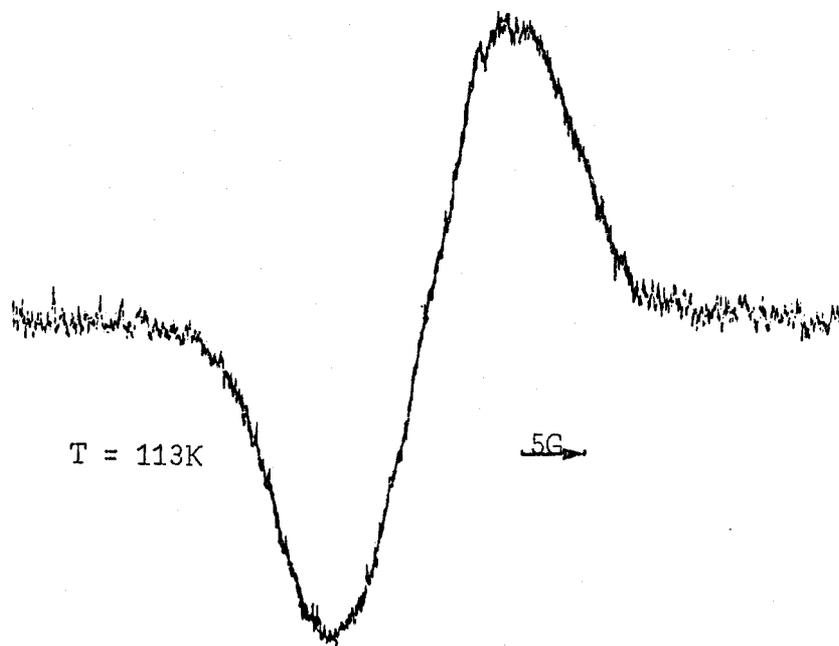
Lorsque des solutions de phényl-9 acridine de concentrations inférieures à 0,2M sont irradiées, le spectre enregistré présente une structure hyperfine plus complexe. Celle-ci est fonction à la fois de la température et de la concentration. Les figures II-6 et II-7 montrent les spectres R.P.E. obtenus par irradiation de solutions 0,04M (concentration limite pour avoir un bon rapport signal/bruit) de phényl-9 acridine dans le méthanol et le méthanol- d_4 à 233K et 203K.

2° - Phényl-9 acridane :

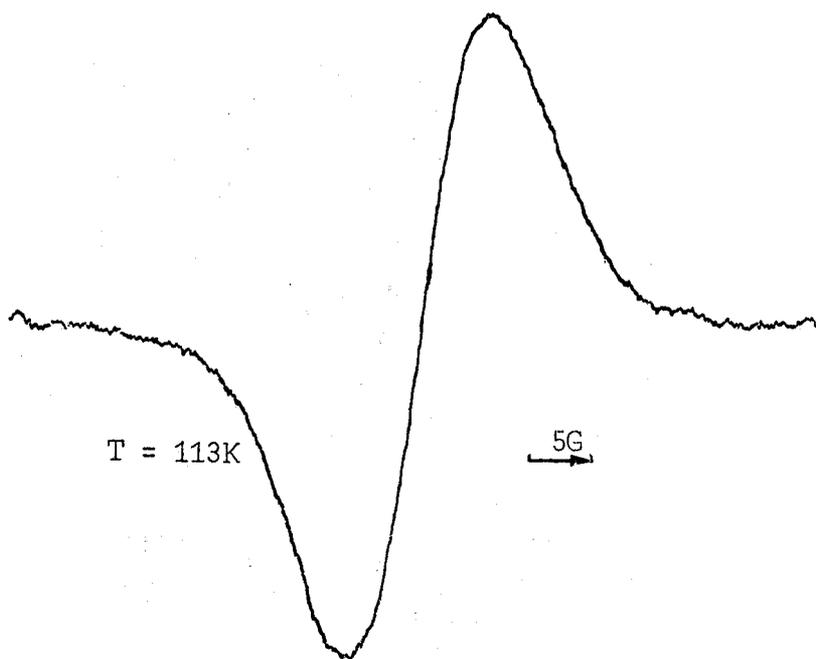
L'irradiation d'une solution 0,2M de phényl-9 acridane dans le méthanol conduit à l'observation à 233K d'un spectre R.P.E. présentant une structure hyperfine. Il s'apparente fortement à celui qui est détecté lors de l'étude de la phényl-9 acridine. En effet, il est formé de huit raies et la largeur totale du signal est de 23,5 Gauss (figure II-8a). Comme précédemment, l'irradiation dans le méthanol- d_4 implique la disparition d'une raie dans le spectre. Le signal enregistré comprend alors sept raies dont l'écart est de $2,84 \pm 0,3$ Gauss. La largeur totale du signal est de 20,85 Gauss (figure II-8b). L'examen rapide ces spectres semble indiquer que le radical trappé dans le cas du phényl-9 acridane est identique à celui qui est observé lors de l'étude de la phényl-9 acridine. La seule différence entre ces deux composés réside dans une réactivité moindre du phényl-9 acridane.

3° - Acridine :

Des solutions 0,2M d'acridine dans le méthanol, l'éthanol et l'éther, soumises à un rayonnement ultra-violet, donnent naissance à des spectres R.P.E. très semblables. Ceux-ci ne sont observables qu'à une température in-



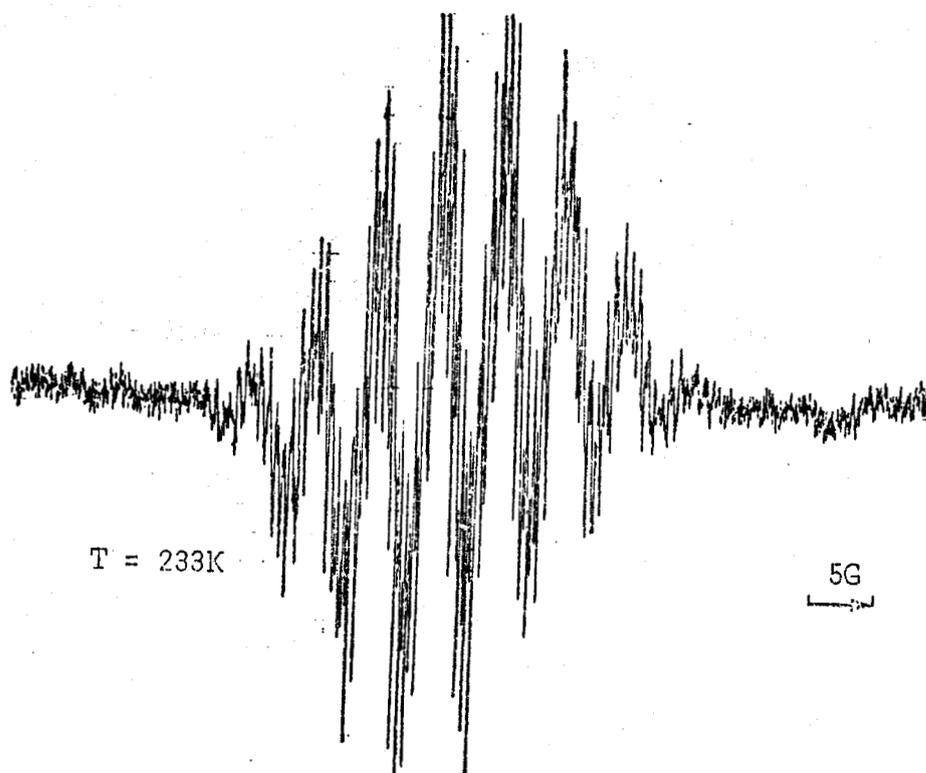
MeOH + phényl-9 acridine



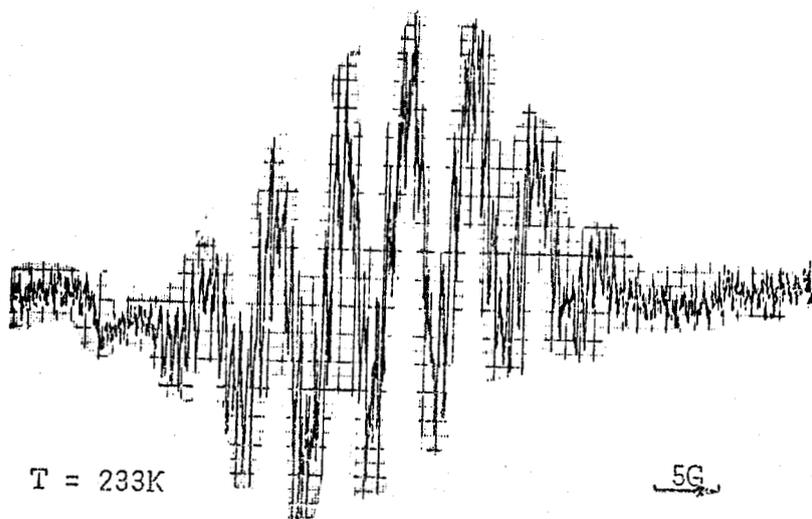
CD₃OD + phényl-9 acridine

FIGURE II-5





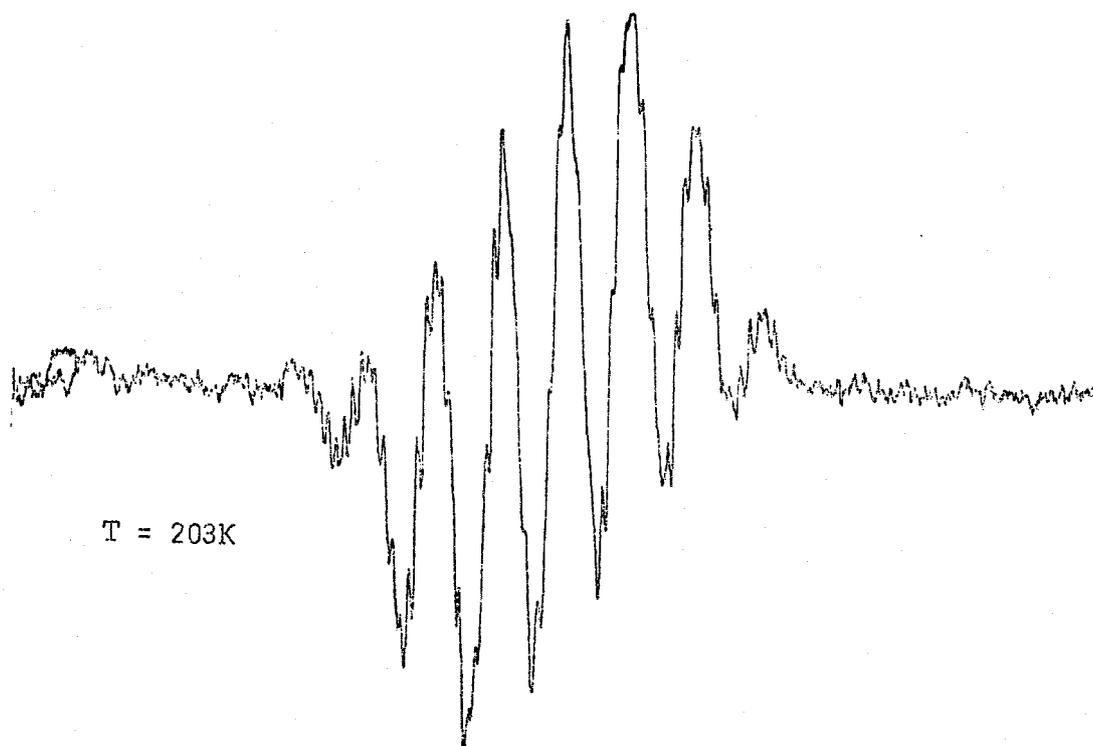
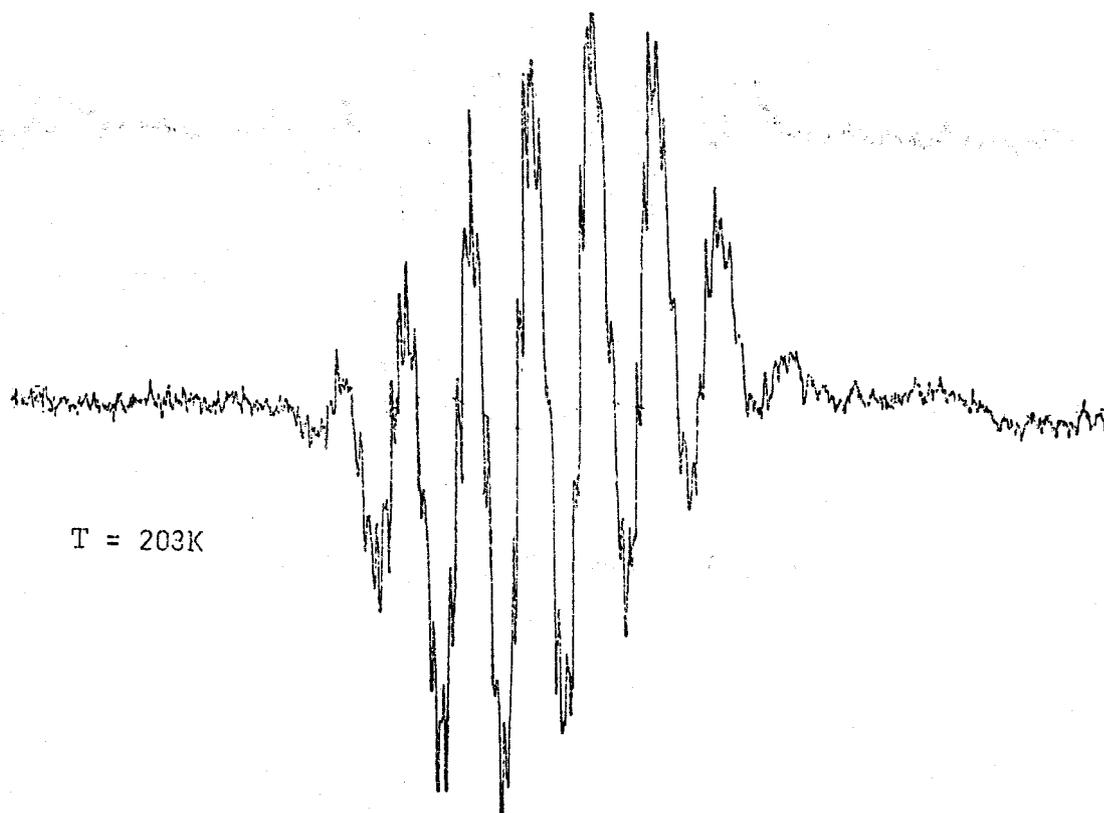
MeOH + phényl-9 acridine (0,04M)



CD₃OD + phényl-9 acridine (0,04M)

FIGURE II-6

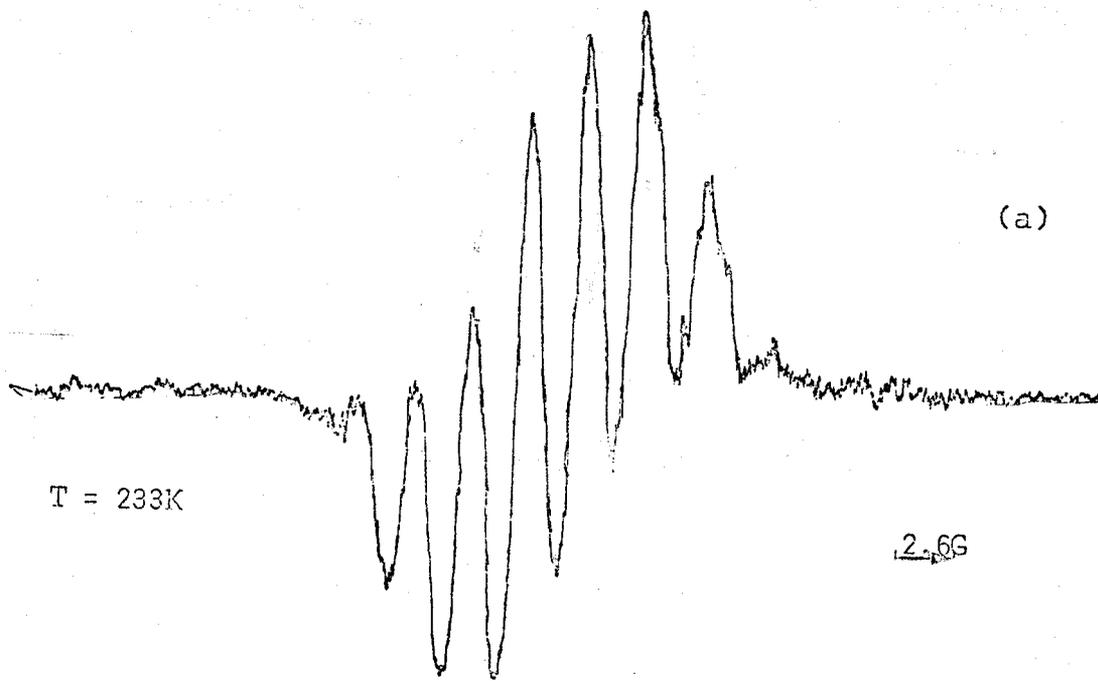




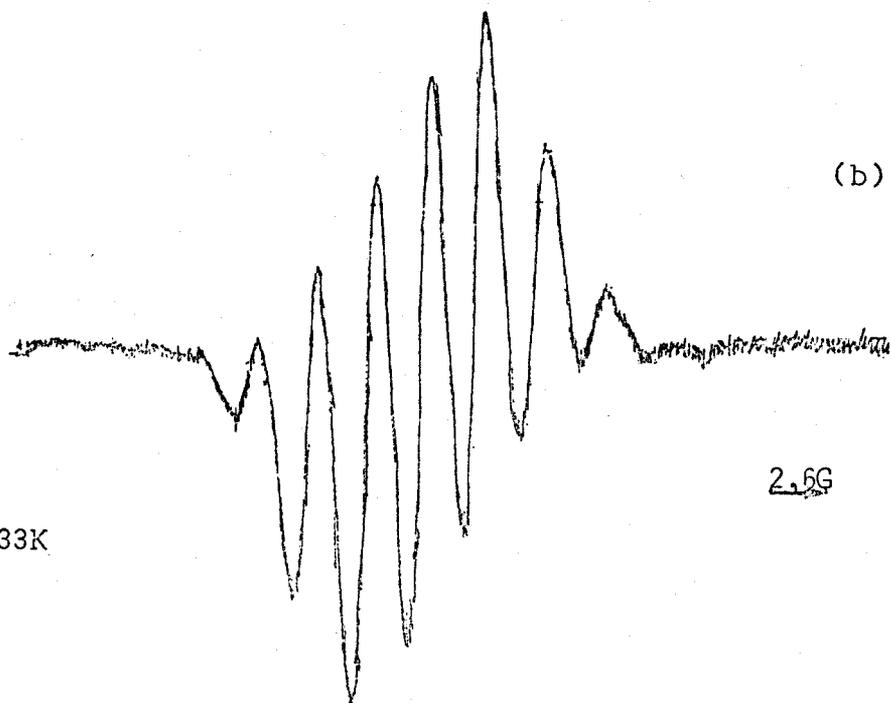
CD₃OD + phényl-9 acridine (0,04M)



FIGURE II-7



MeOH + phényl-9 acridane (0,2M)



CD₃OD + phényl-9 acridane (0,2M)

FIGURE II-8



férieure à 173K. Ils sont constitués d'une raie large centrée vers $g = 2,0028$, présentant une structure hyperfine très faiblement résolue (figure II-9). Le signal est légèrement différent lorsque le méthanol perdeutérié est employé comme solvant (figure II-9). En particulier, la largeur totale de la raie est plus faible dans ce cas que lors des trois expériences précédentes : $\Delta H \# 50,7$ Gauss contre $\Delta H \# 52,4$ Gauss.

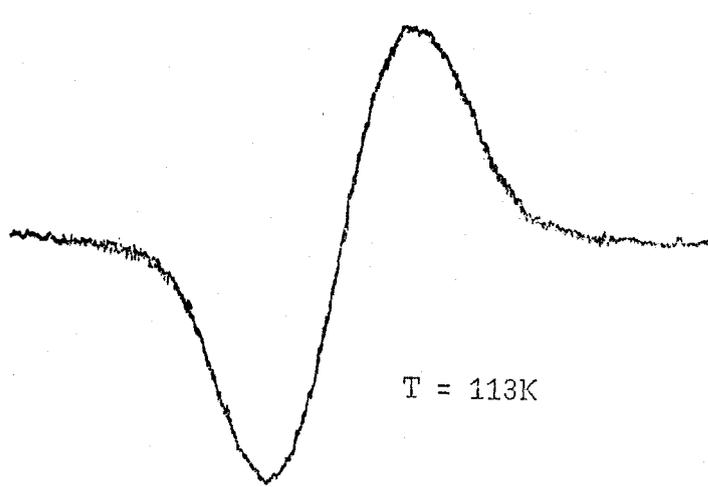
b) Interprétation des résultats :

Le fait que l'allure des spectres des radicaux n'est plus la même lorsque le solvant est hydrogéné ou deutérié, indique qu'une fraction du solvant est incorporée dans ces radicaux. Etant donnée la nature des produits des photoréactions de l'acridine (figure II-3) et des résultats obtenus avec d'autres monoazines, il nous semble raisonnable d'attribuer aux radicaux de type π , I et II dans le cas de la phényl-9 acridine ou du phényl-9 acridane, III et IV dans celui de l'acridine (figure II-10), les signaux des figures II-4 à 8 et II-9. Dans ces radicaux, les atomes d'azote et du carbone en position 9 sont hybridés sp^2 . Ces hypothèses se trouvent confirmer par la simulation des spectres présentant une structure hyperfine et par comparaison des seconds moments théoriques et expérimentaux. Les deux méthodes font intervenir les densités de spin.

1° - Calcul des densités de spin :

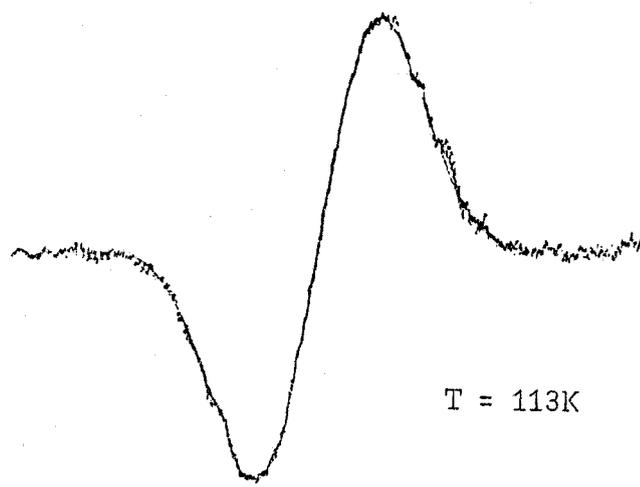
Les densités de spin ont été établies par la méthode de McLACHLAN, décrite au chapitre III. Le coefficient h intervenant dans l'intégrale de Coulomb : $\alpha_N = \alpha_C + h \beta_{C-C}$ est égal à 0,9 et le coefficient k de l'intégrale de résonance : $\beta_{C-N} = k \beta_{C-C}$ a été pris égal à 1. La valeur du paramètre λ de l'intégrale d'échange interatomique a été fixée à 1,2, soit celle employée par LUNAZZI et Coll. lors de l'étude des radicaux anions de la quinoléine et de l'isoquinoléine (3).

Pour les dérivés phénylés, l'intégrale de résonance entre les carbones en position 9 et 15 est différente de β_0 . Elle est reliée à cette grandeur par la relation de Dewar : $\beta = \beta_0 \cos \theta$. La valeur de β employée dans les calculs correspond à $\beta = 0,3 \beta_0$, ce qui équivaut à une valeur de $\theta \approx 70^\circ$. Cette donnée pour θ est proche de celles observées dans des structures analogues ($\theta \approx 60^\circ$ à 72°), comme le phényl-9 anthracène (4,5). Un examen de la structure de la phényl-9 acridine, sur la base de son spectre ultra-violet corrobore cette valeur. Cette étude implique pour l'angle de torsion θ une valeur supérieure à 60° (6).



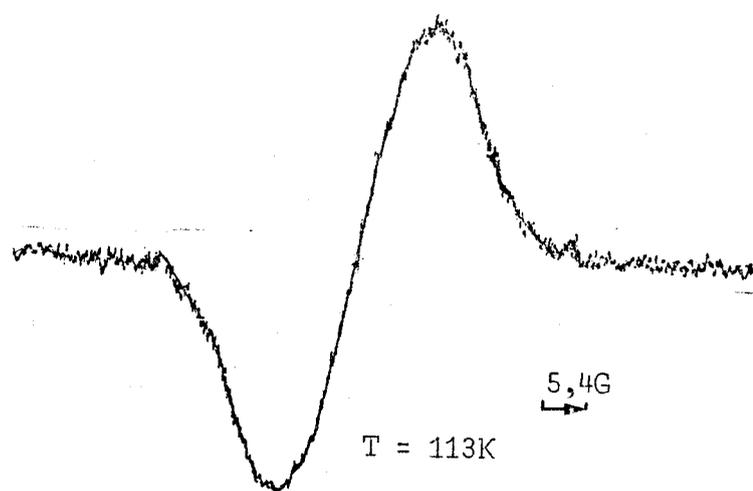
T = 113K

MeOH + acridine (0,2M)



T = 113K

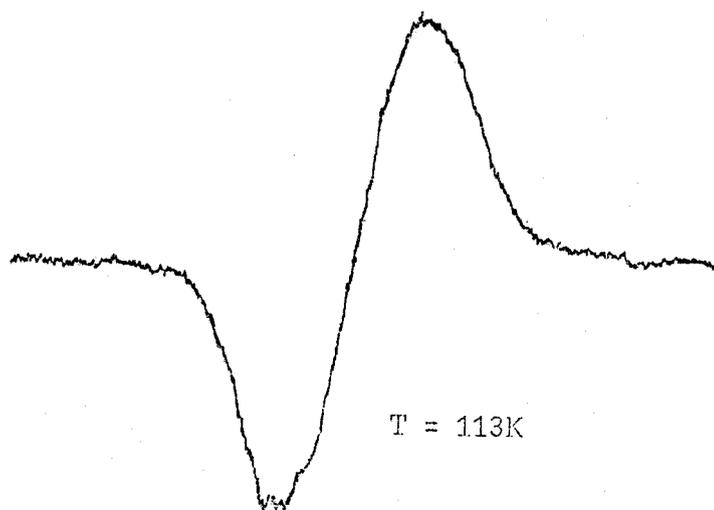
EtOH + acridine (0,2M)



5.4G

T = 113K

Ether + acridine (0,2M)

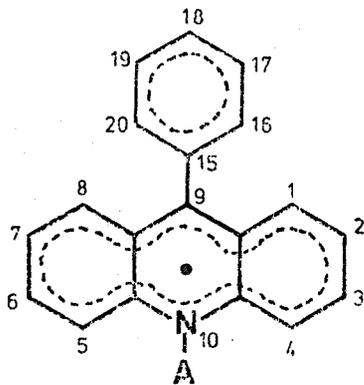


T = 113K

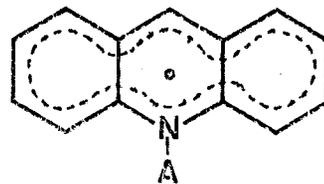
CD₃OD + acridine (0,2M)



FIGURE II-9



I : A = H
 II: A = D
 V: A = CH₃



III: A = H
 IV: A = D

FIGURE II-10

Structures des radicaux provenant de l'acridine

POSITION	RADICAL PHENYL-9 ACRIDINYLE	RADICAL ACRIDINYLE
1	0,1377	0,14312
2	- 0,01658	- 0,01862
3	0,08423	0,08720
4	0,03149	0,03167
5	0,03150	0,03168
6	0,08422	0,08719
7	- 0,01658	- 0,01862
8	0,13770	0,14311
9	0,42564	0,44065
10 (N)	0,11191	0,11049
16	0,01049	
17	- 0,00349	
18	0,01088	
19	- 0,00349	
20	0,01050	

TABLEAU II-1

Densités de spin théoriques des radicaux I ou II et III ou IV



Les valeurs des densités de spin des radicaux phényl-9 acridinyles, I et II, et des radicaux acridinyles, III et IV, sont rassemblées dans le tableau II-1.

2° - Simulation électronique des spectres présentant une structure hyperfine :

Les spectres de la phényl-9 acridine, obtenus en phase liquide (figure II-6) ont été simulés. Les spectres calculés sont obtenus par l'emploi de constantes de couplage théoriques, avec l'hypothèse que la forme de raie est totalement lorentzienne. Ces constantes sont déterminées à partir des densités de spin, à l'aide de la relation de McCONNELL. L'accord entre le spectre expérimental et le spectre théorique s'obtient en faisant varier les constantes de couplage, par l'intermédiaire du paramètre Q. Les valeurs de Q correspondant à l'accord optimum sont :

$$Q_{C-H} = - 25 \text{ Gauss} \quad ; \quad Q_N = 28,3 \text{ Gauss} \quad ; \quad Q_{N-H} = - 31,8 \text{ Gauss}$$

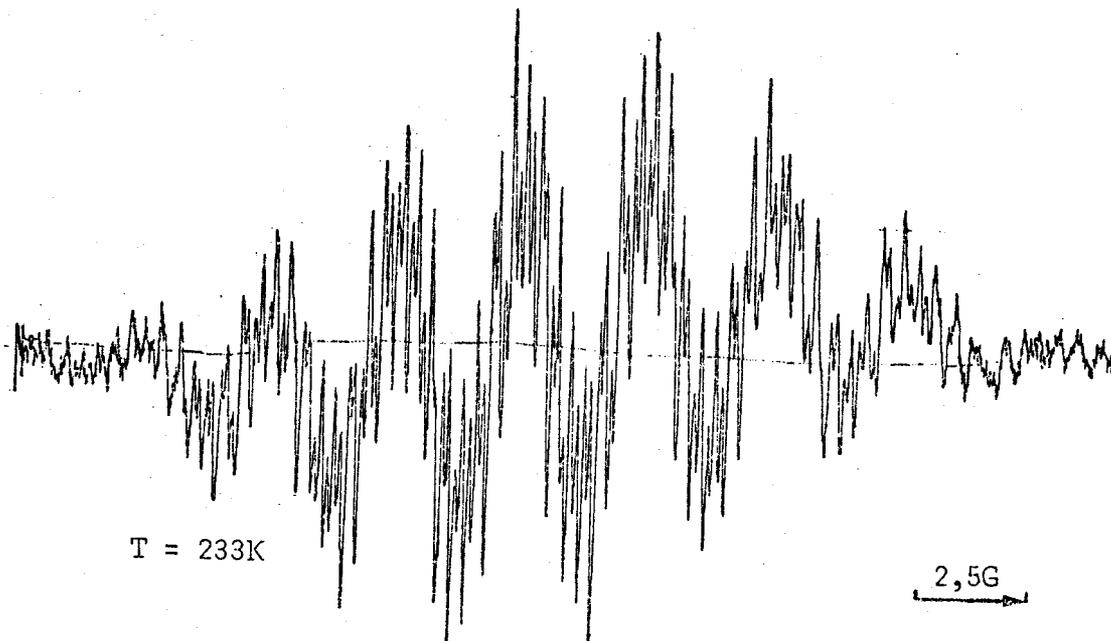
Ces valeurs optimisées sont très voisines de celles utilisées généralement lors d'études sur des monoazines ($Q_N = 28$ Gauss et $Q_{C-H} = 24,5$ Gauss) (7). La valeur de Q_{N-H} est proche de celle fournie par MALRIEU et FULLMAN, pour un atome d'azote hybridé sp^2 ($Q_{N-H} = - 32$ Gauss) (8). Une variation de la largeur de raie lorentzienne peut être utilisée pour traduire l'influence de la température et de la concentration sur l'aspect des spectres des radicaux. Les figures II-11 et II-12 montrent les spectres calculés des radicaux I et II pour une concentration 0,04 M et à la température de 233K et 203K. La largeur de raie est respectivement 0,25 Gauss et 0,5 Gauss. La constante de couplage de deutérium a été négligée lors de la simulation du spectre du radical II.

La largeur totale théorique du spectre du radical I est très proche de la valeur expérimentale : 24,31 Gauss et 23,45 Gauss. Il en va de même pour les largeurs du spectre du radical II : 20,75 Gauss et 20,90 Gauss. Nous pouvons déterminer la constante de couplage a_{N-H} , par différence entre les spectres obtenus en solution hydrogénée ou deutériée, en résolvant le système d'équations :

$$a_{N-H} - 2 a_{N-D} = 2,55 \text{ Gauss}$$

$$a_{N-D} = 0,153 a_{N-H}$$

L'accord entre la valeur expérimentale ainsi trouvée (3,66 Gauss) et la valeur théorique (3,56 Gauss) est particulièrement satisfaisant.

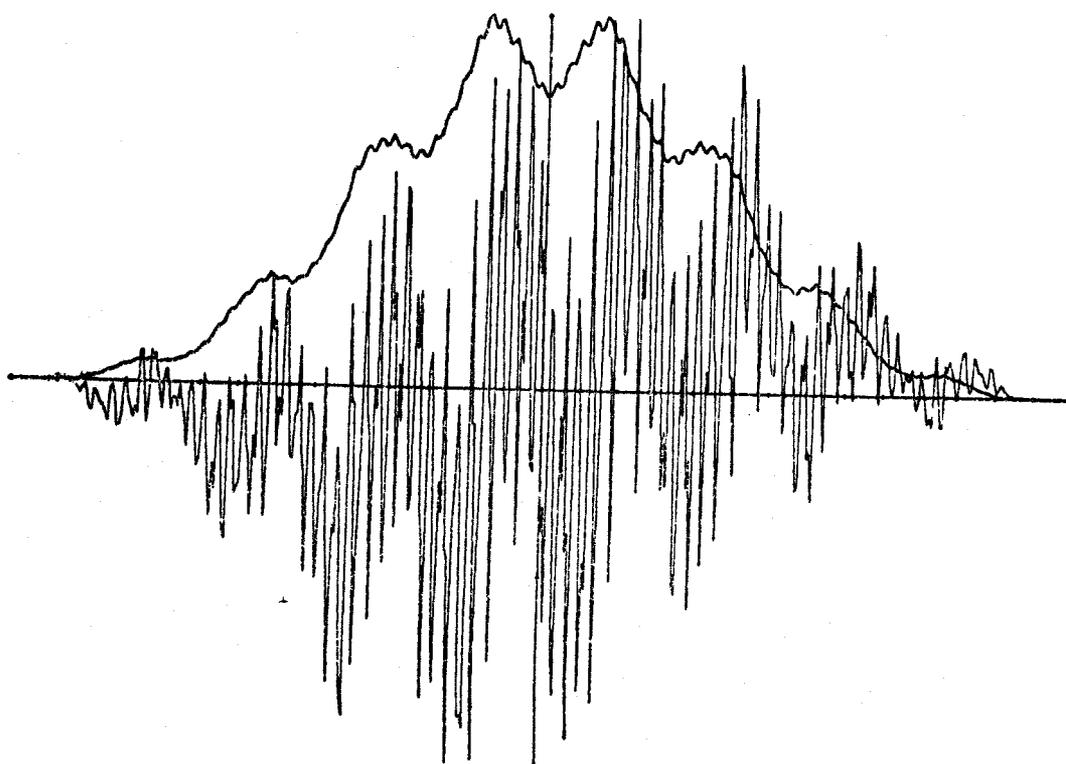


T = 233K

2,5G

Spectre expérimental

MeOH + phényl-9 acridine - solution 0,04M

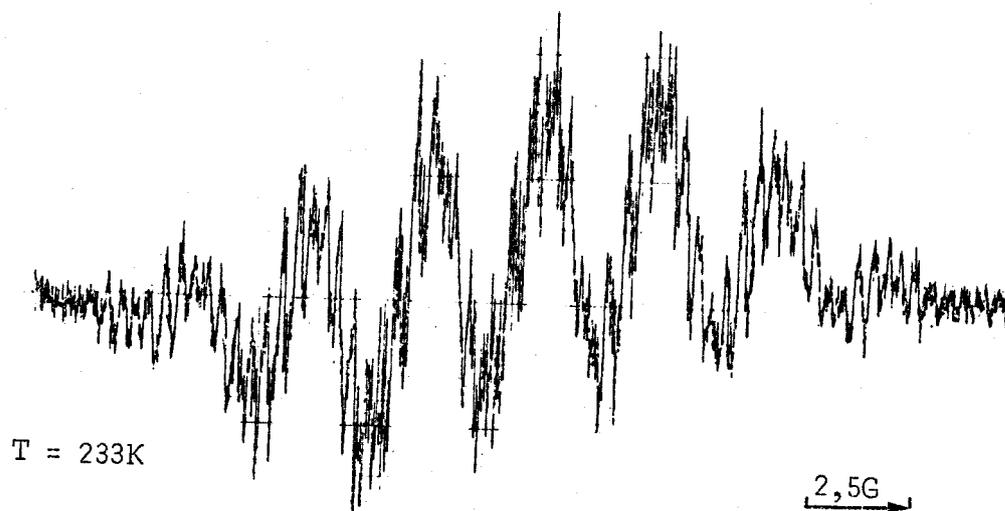


Spectre calculé



FIGURE II-11a

FIGURE II-11b

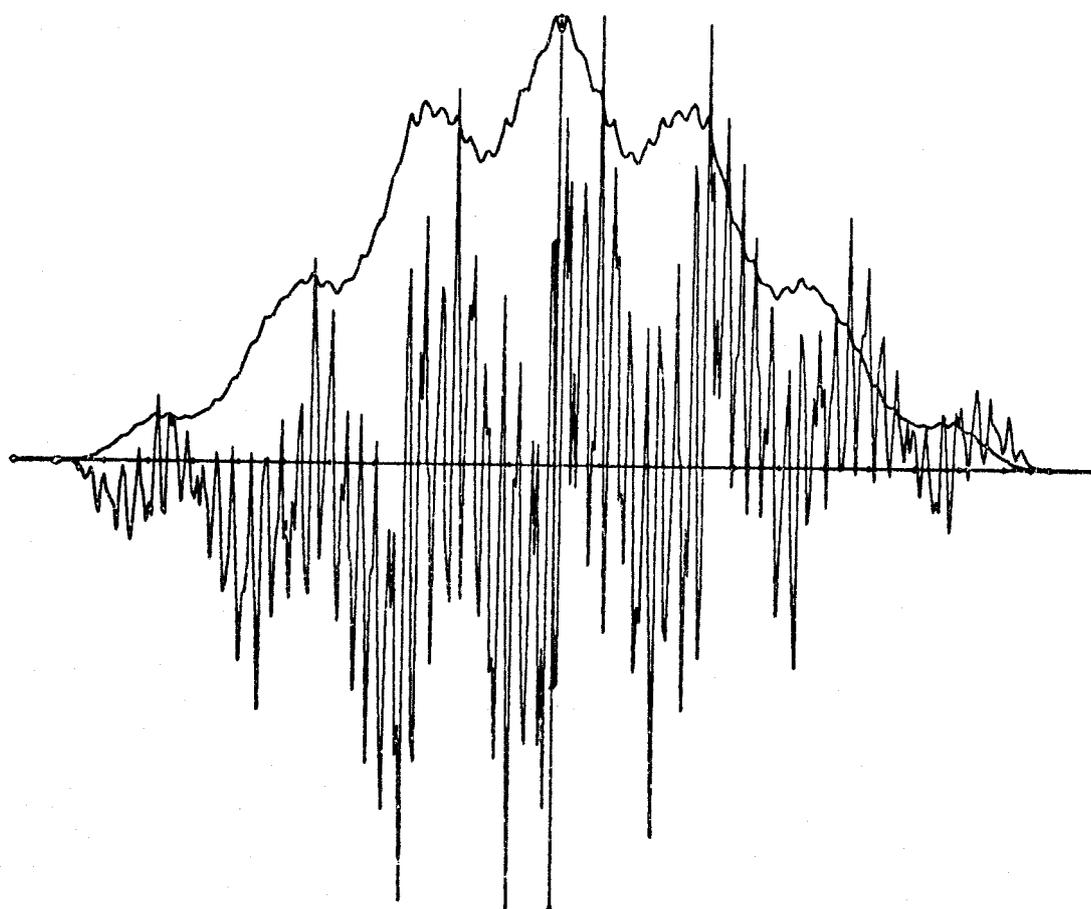


T = 233K

2,5G

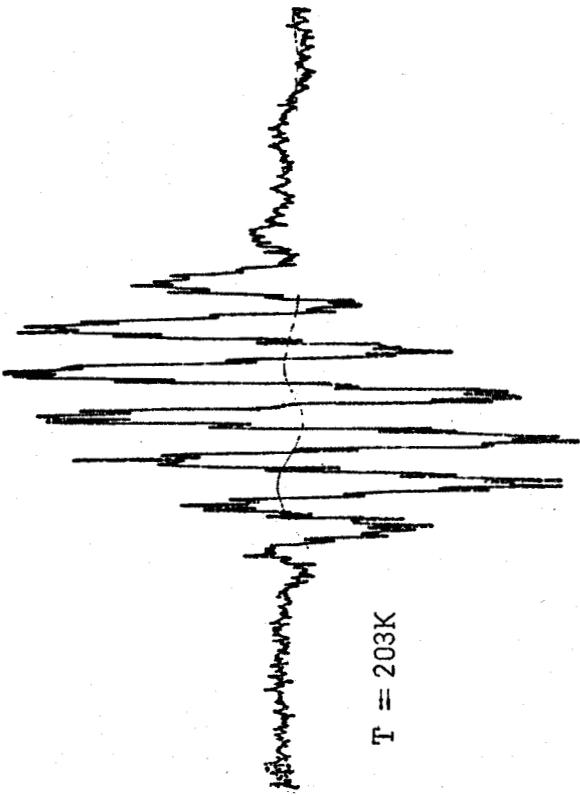
Spectre expérimental

CD₃OD + phényl-9 acridine - solution 0,04M



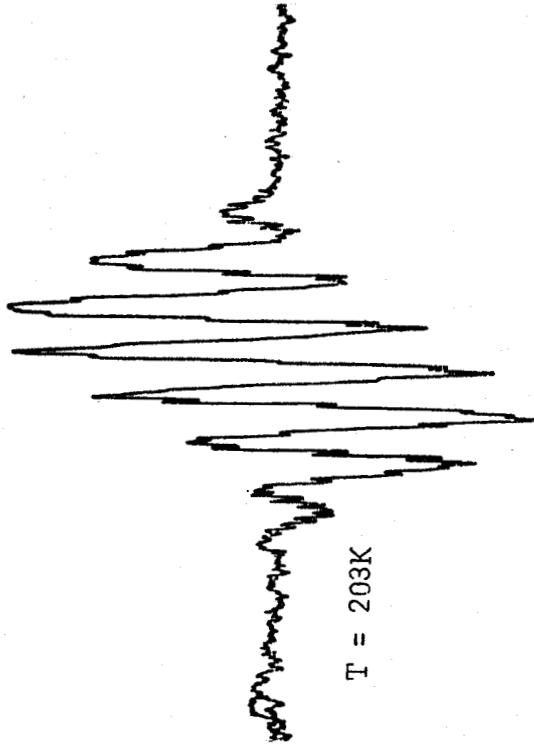
spectre calculé





T = 203K

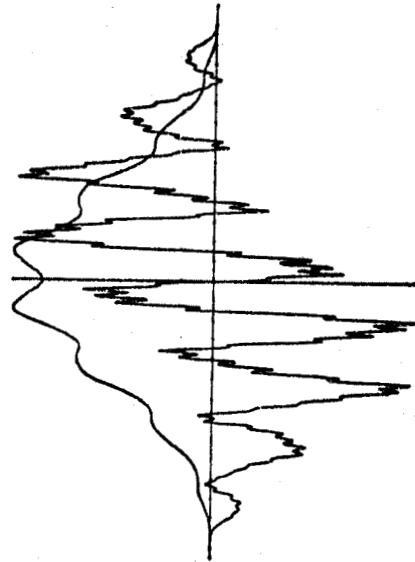
MeOH + phényl-9 acridine (0,04M)



T = 203K

CD₃OD + phényl-9 acridine (0,04M)

Spectres expérimentaux



Spectres simulés

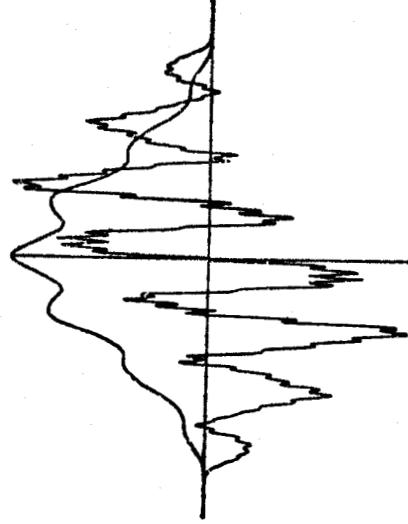


FIGURE II-12

La bonne concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux confirme les structures postulées pour les radicaux I et II et affine les valeurs des paramètres employés dans le calcul des densités de spin et des constantes de couplage de radicaux N-H semiquinoniques.

3° - Seconds moments des spectres sans structure hyperfine :

Pour tester la validité de la méthode des seconds moments, c'est-à-dire les paramètres employés dans le calcul théorique du second moment (cf. chapitre II), nous avons déterminé les seconds moments expérimentaux et théoriques des spectres obtenus lors de l'irradiation de la phényl-9 acridine et de l'acridine, en matrice vitreuse et à 113K.

Les seconds moments des spectres obtenus dans les divers solvants ont été calculés par rapport à $g = 2,0023$ pour la température de 113K. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau II-2. Nous pouvons constater que le second moment obtenu dans les divers solvants hydrogénés est sensiblement identique. Lorsque le solvant est le méthanol- d_4 , il est inférieur à celui calculé dans le méthanol. Cette différence entre les deux valeurs (4 Gauss^2 et 7 Gauss^2) indique la disparition d'un couplage lorsque l'irradiation est effectuée en matrice deutériée ($a_{N-D} \approx 0,153 a_{N-H}$).

Ces données expérimentales ont été comparées aux seconds moments théoriques des radicaux, établis à partir de la théorie de VINCOW et JOHNSON, décrite au chapitre II :

$$\langle H^2 \rangle = \langle H^2 \rangle_H + \langle H^2 \rangle_N + \langle H^2 \rangle_{N-H} + \langle H^2 \rangle_g + \frac{\sigma^2}{4}$$

La contribution $\langle H^2 \rangle_{N-H}$ n'étant que très approximative, il nous a semblé préférable d'effectuer le calcul sur les radicaux trappés en matrice deutériée. Comme $a_D \approx 0,153 a_H$, nous avons négligé $\langle H^2 \rangle_{N-D}$, contribution du deutérium porté par l'azote.

L'expression du second moment devient, dans ces conditions, :

$$\langle H^2 \rangle = \langle H^2 \rangle_H + \langle H^2 \rangle_N + \langle H^2 \rangle_g + \frac{\sigma^2}{4}$$

avec $\langle H^2 \rangle_H = \sum_i 174 \rho_i^2$

$$\langle H^2 \rangle_N = 914 \rho_N^2$$

$$\langle H^2 \rangle_g \# 4 \text{ Gauss}^2 \quad \text{et} \quad \frac{\sigma^2}{4} \# 6 \text{ Gauss}^2 \quad (\text{on a choisi } \sigma \approx 5 \text{ Gauss})$$

SOLVANT	PHENYL-9 ACRIDINE		ACRIDINE	
	Expérimental	Théorique	Expérimental	Théorique
Méthanol	42		73	
Méthanol-d ₄	38	31	66	65
Ethanol	41		72	
Ether	45		72	

TABLEAU II-2

Seconds moments théoriques et expérimentaux sur des spectres enregistrés à 113K. Les valeurs sont exprimées en Gauss².



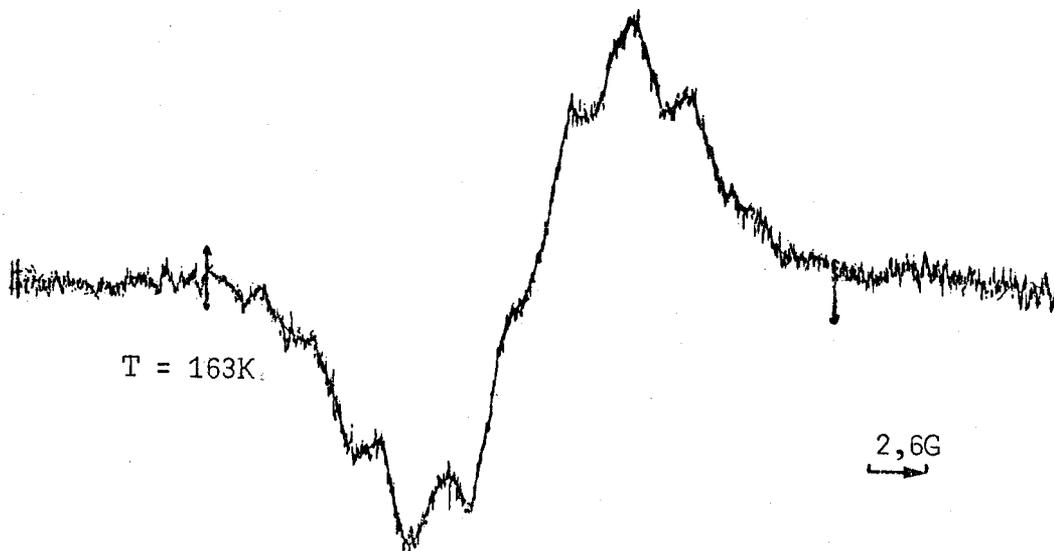
La valeur théorique du second moment fournie par les précédentes équations est de 31 Gauss^2 pour le radical II et 65 Gauss^2 pour le radical IV. L'accord, ainsi obtenu entre les valeurs théoriques et expérimentales (38 et 66 Gauss^2 , respectivement) est satisfaisant. L'emploi de la méthode du second moment aux spectres ne présentant aucune structure hyperfine résolue, confirme l'hypothèse que les radicaux produits par irradiation U.V. de la phényl-9 acridine et de l'acridine dans des solvants deutériés sont II et IV.

II - RADICAUX PRODUITS A PARTIR DE CHLORURE DE N-METHYLPHENYL-9 ACRIDINIUM (A) -

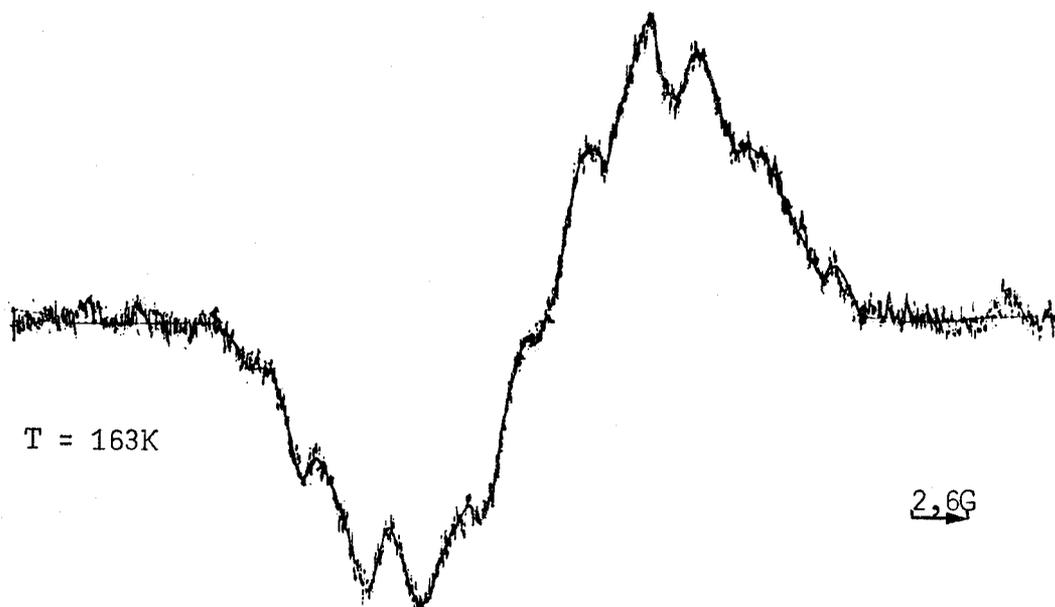
Afin de confirmer le mécanisme réactionnel observé en milieu acide, lors de l'étude des monoazines, nous nous sommes intéressés aux radicaux dérivant du composé (A) (première partie, chapitre III). De nombreux faits expérimentaux nous permettent de conclure que le spectre, dressé à partir de solutions méthanoliques du composé (A), correspond au radical V (figure II-10).

L'irradiation ultra-violette d'une solution $0,013\text{M}$ du dérivé (A) dans le méthanol ou l'éthanol fournit un spectre R.P.E. ayant une structure hyperfine partiellement résolue (figure II-13). L'irradiation, pour une même concentration, faite en solution deutériée permet la détection d'un signal semblable au précédent (figure II-13). La largeur expérimentale est identique dans les divers cas : $30,9 \pm 0,05 \text{ Gauss}$. L'enregistrement d'un même signal, quelle que soit la nature du milieu, est logique avec la structure V pour ce radical.

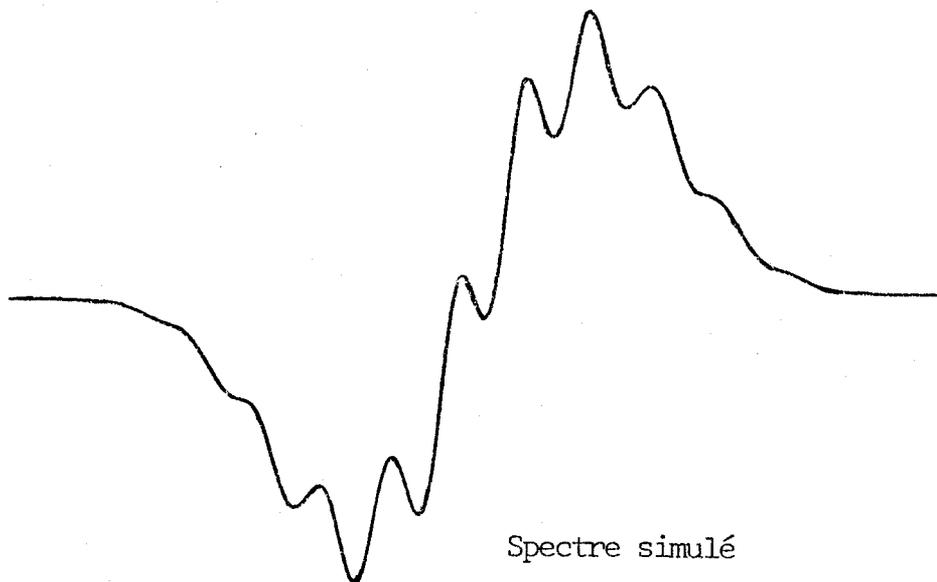
La seconde observation, renforçant la structure de ce radical est le nombre de raies. Si nous admettons que la substitution d'un hydrogène par un groupe méthyle ne perturbe que très faiblement la répartition des densités de spin (3,7,9), la somme des densités de spin du motif méthyle et de l'atome auquel il est fixé ne diffère guère de celle obtenue quand cet atome est porteur d'un hydrogène. Dans ces conditions, on peut admettre, qu'en première approximation, l'introduction d'un groupement méthyle entraînera l'apparition de deux constantes de couplage supplémentaires. Le spectre du radical V permet l'observation de dix raies alors que sur celui du radical I nous n'en détectons que huit. Ces constantes de couplage supplémentaires doivent être voisines de celle de l'hydrogène substitué. La largeur totale du spectre du radical I étant de $23,45 \text{ Gauss}$ et la constante de couplage de l'hydrogène fixé à l'azote de $3,66 \text{ Gauss}$, la largeur totale du spectre R.P.E. du radical V devient donc : $23,45 + 2 a_{\text{N-H}} = 30,77 \text{ Gauss}$. La bonne concordance entre la valeur calculée et la valeur expérimentale ($30,9 \text{ Gauss}$) confirme la structure du radical V.



MeOH + chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium (0,013M)



CD₃OD + chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium (0,013M)



BUS
LILLE

FIGURE II-13

La perturbation apportée par l'introduction d'un groupe méthyle est donc négligeable. Ceci se trouve justifié également par une simulation du spectre enregistré. Dans cette simulation, nous utilisons les constantes de couplage déterminées à partir des densités de spin de la table II-1, à l'aide de la relation de McCONNELL. L'introduction de deux constantes a_{N-H} supplémentaires et l'emploi d'une largeur de raie de 1,4 Gauss fournissent un spectre calculé qui est très semblable au spectre expérimental (figure II-13).

La présence d'une structure hyperfine moins résolue que dans le spectre du radical I ou II, pris dans les mêmes conditions, s'explique par l'existence d'un phénomène de transfert d'électron entre le radical et le cation correspondant, analogue à celui qui a été détecté en milieu acide (figure I-29). Ce transfert électronique apparaît même lorsque la solution est très diluée. La conséquence est un élargissement de la largeur de raie qui entraîne une diminution dans la résolution du spectre.

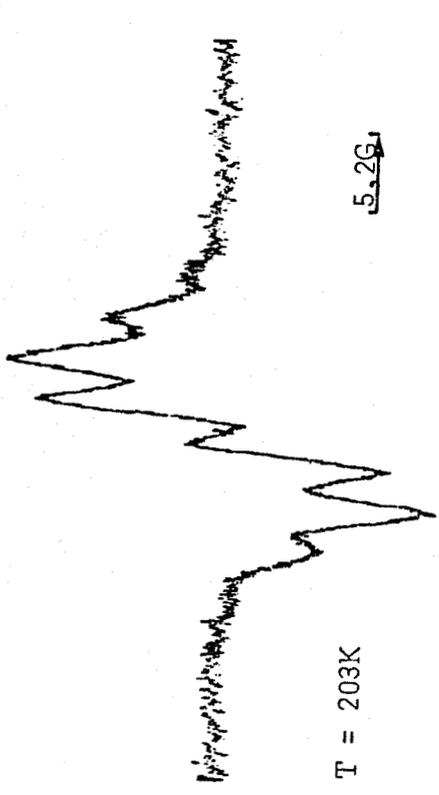
III - INTERMEDIAIRES RADICALAIRES DETECTES EN MILIEU ACIDE -

Cette réaction de transfert d'électron, observée également lors des réactions effectuées en milieu acide, vient modifier l'allure des spectres des radicaux piégés en milieu alcoolique acidifié.

Une solution (0,04M) de phényl-9 acridine dans le méthanol, acidifié par HCl (0,1M) est irradiée sous U.V. à 203K. Il apparaît un spectre R.P.E. constitué de huit raies où la structure hyperfine n'est que partiellement résolue (figure II-14b). L'écart moyen entre les raies est de $2,90 \pm 0,05$ Gauss. Cette perturbation dans la résolution spectrale est visible même lorsque la concentration en acide est moindre (0,03M) (figure II-14a). La largeur totale du spectre dressé en solution acide est voisine de celle mesurée en milieu neutre : 23,75 Gauss et 23,45 Gauss, dans le second cas.

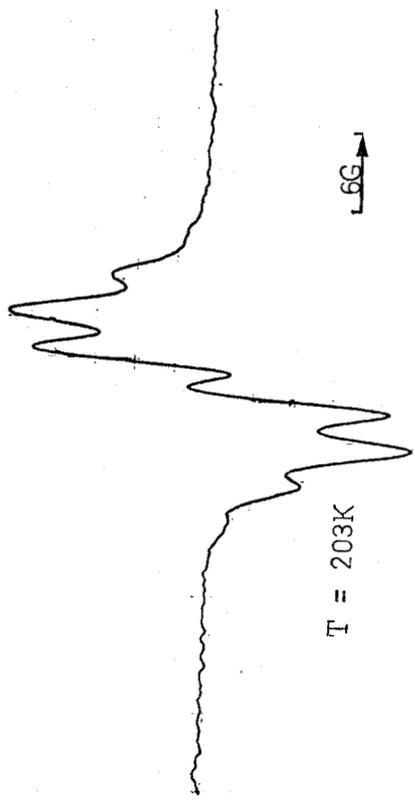
L'irradiation d'une solution (0,04M) de phényl-9 acridine dans le méthanol perdeutérié, acidifié par DCl (0,1M) conduit, dans des conditions identiques aux précédentes, à l'observation de sept raies, dont l'écart est semblable à celui mesuré en solution hydrogénée. La largeur totale du spectre est de 21,15 Gauss soit une valeur comparable à celle mesurée en milieu neutre : 20,90 Gauss (figure II-14c).

La détection du même nombre de raies qu'en milieu neutre et des largeurs de signaux identiques dans les deux cas impliquent que les radicaux piégés en milieu acide sont équivalents à ceux caractérisés en milieu neutre, soit les structures I et II, selon les conditions expérimentales.



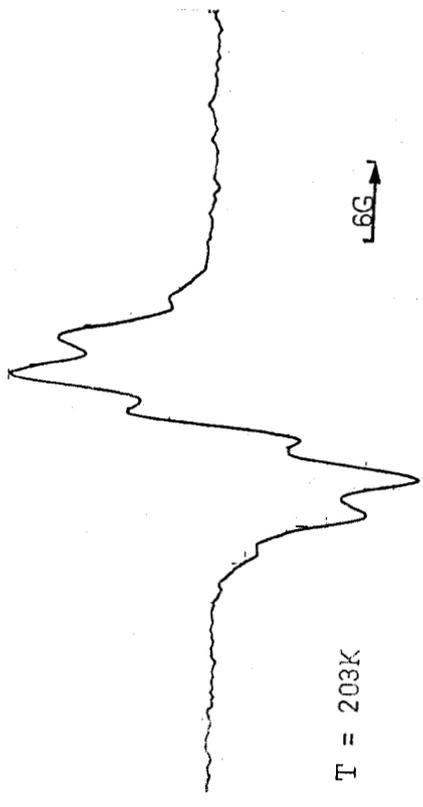
MeOH + phényl-9 acridine (0,04M) + HCl (0,03M)

(a)



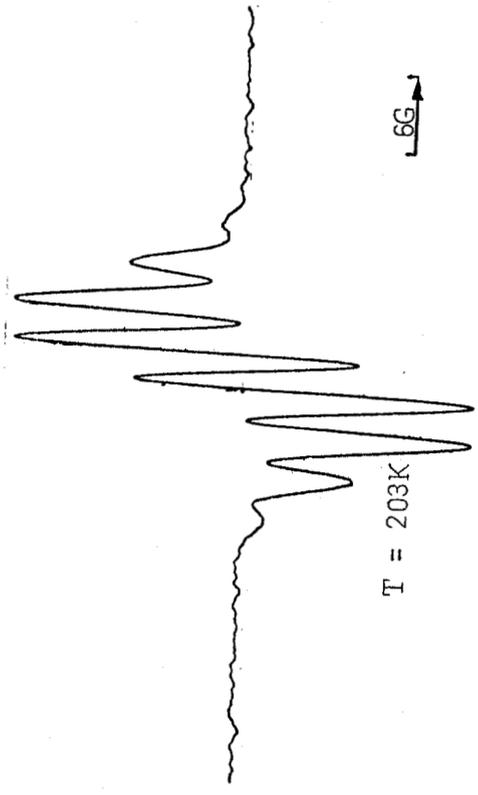
MeOH + phényl-9 acridine (0,04M) + HCl (0,1M)

(b)



CD₃OD + phényl-9 acridine (0,04M) + DCl (0,1M)

(c)



MeOH + phényl-9 acridine (0,04M) + HCl (0,1M)

solution diluée 2 fois

(d)

FIGURE II-14

BUS
LILLE

Si l'hypothèse de la diminution de la résolution due à des phénomènes d'échange est correcte, elle doit pouvoir se vérifier en faisant varier simultanément et de la même manière les concentrations en soluté et en acide. Par dilution, les effets induits par le transfert d'électron sont atténués. La figure II-14d montre que le signal, provenant de la solution hydrogénée diluée deux fois, a une structure très proche de celui obtenu en milieu neutre.

Le refroidissement progressif des solutions des radicaux I et II montre une disparition progressive de la structure hyperfine. Un changement de structure important apparaît lors du passage en phase solide (173K) et les spectres prennent alors une allure très différente de ceux obtenus en milieu neutre. Le phénomène d'échange se traduit, dans ce domaine de température, par une coalescence des raies en un signal étroit de forme lorentzienne (figure II-15). A 113K, la largeur de la raie pic à pic varie de 1,45 Gauss et 1,1 Gauss en fonction de la concentration en acide. La figure II-15d montre que le signal de la solution diluée redevient gaussien et la largeur pic à pic (11,2 Gauss) est voisine de celle mesurée en milieu neutre (11,8 Gauss).

Dans les réactions décrites en milieu acide, nous pouvons aussi stipuler l'existence d'un phénomène d'échange de spins entre deux radicaux. Il se traduirait par des résultats expérimentaux analogues à ceux que nous avons observés. Cependant, nous montrerons, lors de l'étude détaillée de la réaction de transfert d'électron, que la probabilité d'intervention de ce processus dans nos réactions est faible, car la concentration en radicaux n'est pas suffisamment élevée.

IV - CONCLUSION -

Les résultats obtenus par la simulation et par le calcul des seconds moments des spectres confirment les hypothèses concernant la structure des radicaux formés par irradiation ultra-violette de la phényl-9 acridine et de ses dérivés en milieu protique.

Les radicaux I et II sont les premiers radicaux de type pyridinyle, obtenus par irradiation U.V. de composés aromatiques azotés en milieu protique neutre, à être stables en phase liquide et dont les spectres présentent une structure hyperfine.

Cette étude fournit aussi les valeurs des paramètres nécessaires pour le calcul théorique du second moment. En conséquence, nous pouvons maintenant utiliser la méthode du second moment pour identifier les structures des radicaux dérivant de composés aromatiques azotés à six chaînons, même lorsque leurs

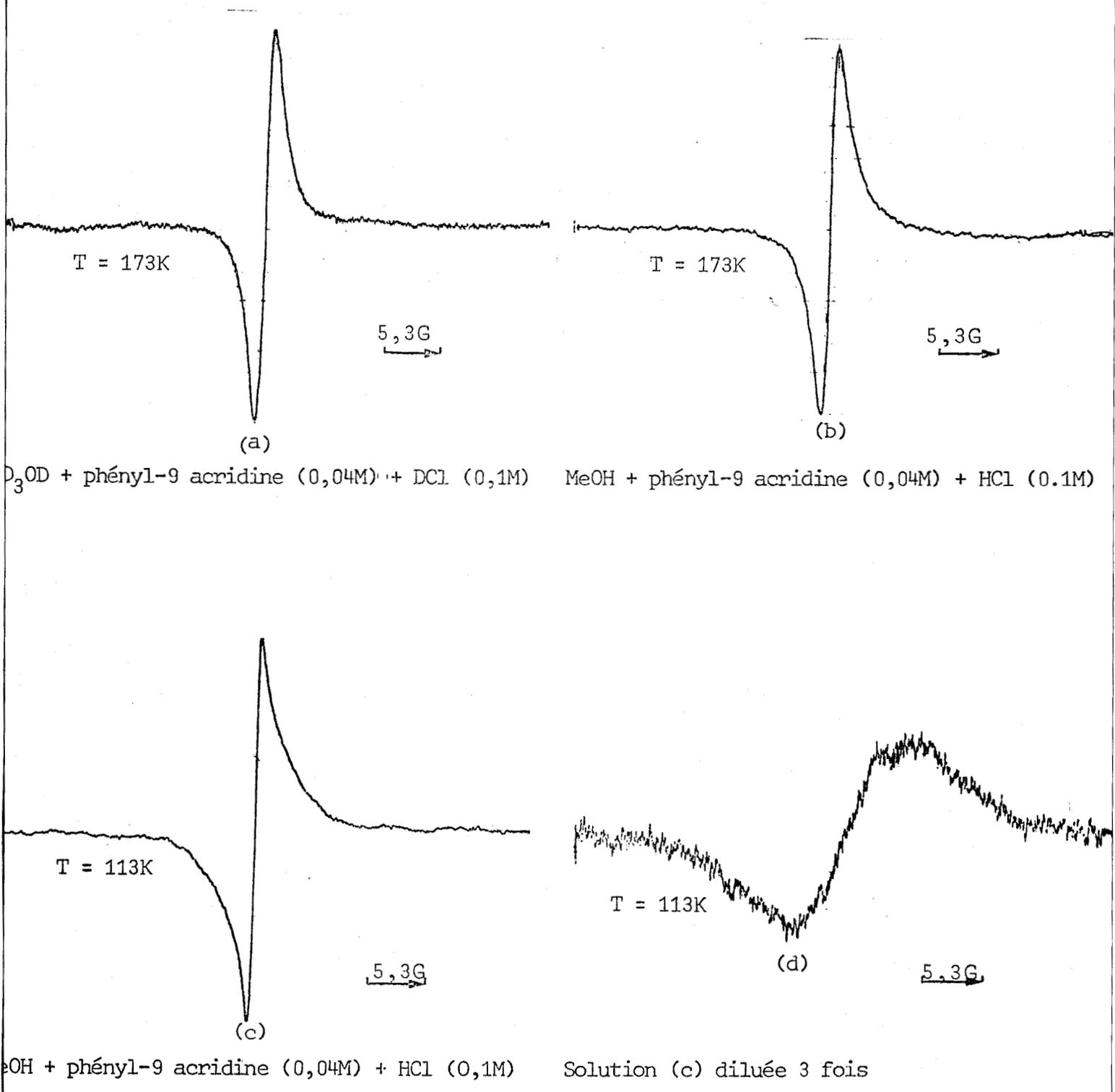


FIGURE II-15



spectres ne présentent aucune structure hyperfine.

Ainsi, pour l'acridine les conclusions qui en découlent sont que les radicaux ont la structure III dans le méthanol ou l'éther et la structure IV dans le méthanol-d₄.

Nous avons ensuite étendu cette méthode aux radicaux formés à partir d'orthodiazines polycycliques, modèles plus compliqués.

-S-S-S-S-S-S-

PARTIE EXPÉRIMENTALE

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

I - SOLVANTS ET PRODUITS -

En ce qui concerne les solvants, l'éthanol et l'éther sont de qualité courante. Ils ont été distillés trois fois. L'éther est ensuite conservé sur sodium. Le méthanol est du méthanol *MERCK* pour analyse. Le méthanol per-deutérié nous est fourni par "*SPECTROMETRIE, SPIN et TECHNIQUES*". Son enrichissement est supérieur à 99%. L'acide chlorhydrique est un produit *MERCK* (suprapur), la densité de la solution est de 1,15. L'acide chlorhydrique deutérié est un produit *FLUKA*. Le pourcentage en poids est de 38% dans D_2O . L'enrichissement isotopique est supérieur à 99%.

L'acridine est un produit *FLUKA* (purum). Ce composé est utilisé sans purification supplémentaire.

La phényl-9 acridine est préparée selon la méthode de *BERNTHSEN* (10) par condensation de la diphénylamine (0,2 mole) avec l'acide benzoïque (0,2 mole) en présence de chlorure de zinc (0,6 mole) (figure II-16). L'ensemble est chauffé à 260°C pendant 10 heures. Aucun solvant n'est employé dans cette réaction et la quantité de chlorure de zinc utilisée est de 3 moles pour 1 mole de diphénylamine. Le solide brun-noir ainsi obtenu est dissout dans 200 cc d'éthanol. La solution est ensuite neutralisée par 120 cc d'ammoniaque concentrée. On laisse reposer toute une nuit et on ajoute un litre d'eau. On filtre et on extrait le produit par le benzène. La concentration des diverses fractions benzéniques permet la précipitation de cristaux jaunes de phényl-9 acridine. On recristallise dans le méthanol : $F = 183^\circ C$ (Litt. = 184°).

Le chloro N-méthylate de phényl-9 acridine s'obtient selon *KAUFMANN* (11), par méthylation de la phényl-9 acridine à l'aide du sulfate de diméthyle (figure II-16). Le produit d'addition est dissout dans l'eau. L'excès de phényl-9 acridine est éliminé par action du bicarbonate de sodium. La solution aqueuse est ensuite saturée par le chlorure de sodium. Le chlorométhylate précipite alors sous forme d'aiguilles soyeuses, jaunes. Le produit est recristallisé dans l'alcool-éther : $F = 223^\circ C$ (Litt. = 226°).

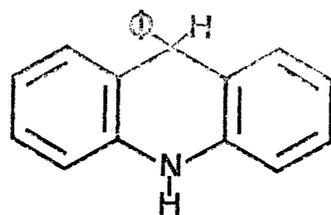
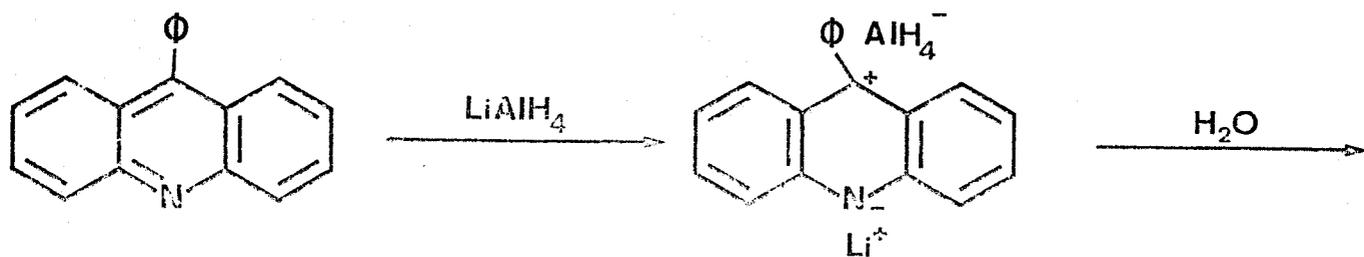
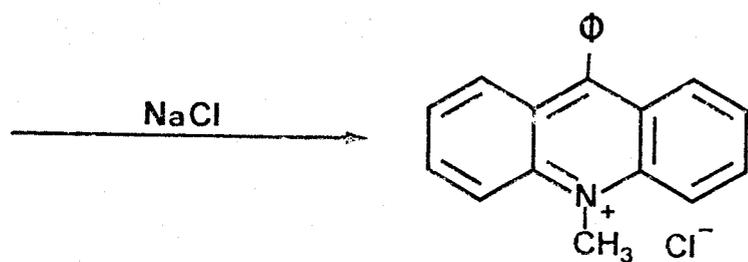
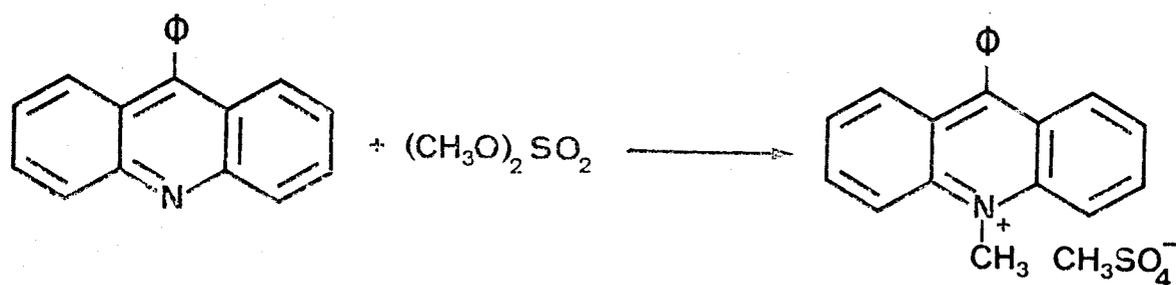
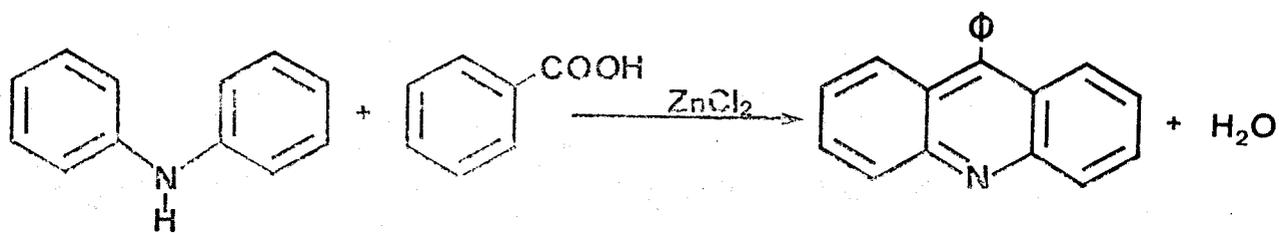


FIGURE II-16

Le phényl-9 acridane est préparé par réduction de la phényl-9 acridine par l'hydrure double de lithium et d'aluminium (figure II-16) selon la méthode de BOHLMANN (12). On dissout 1g de phényl-9 acridine dans 10 cc d'un mélange de benzène et d'éther (1:1). Après 12 heures à reflux, on hydrolyse le milieu par une solution aqueuse de chlorure de sodium. Après le traitement habituel de la phase étherée, l'évaporation sous vide du solvant conduit à la formation de cristaux. Après recristallisation dans l'éthanol, le point de fusion est : F = 168°C (Litt. = 168°C).

II - ECHANTILLONS ET SOURCE D'IRRADIATION -

Les divers échantillons sont dégazés sous un vide de 10^{-5} Torr et scellés dans des tubes de quartz "SPECTROSIL" de 4 mm de diamètre externe. Les irradiations à 233K et 203K sont effectuées à l'aide d'un système à température variable VARIAN V 4557.

Les échantillons sont irradiés directement dans la cavité d'un spectromètre R.P.E., à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression PHILIPS S.P. 500, à rayonnement dirigé. L'ensemble du rayonnement est utilisé dans tous les cas. Il est focalisé à l'aide de deux lentilles en quartz sur la fenêtre d'irradiation de la cavité R.P.E.. L'irradiation ultra-violette prolongée du quartz peut créer des centres paramagnétiques à l'intérieur de celui-ci. La suppression de ce pic parasite, centré vers $g = 2,0023$, s'effectue en soumettant la pièce de quartz irradiée à un recuit vers 450°C pendant une dizaine d'heures.

III - SPECTROMETRE R.P.E. -

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre R.P.E. VARIAN V 4502, équipé d'une double cavité V 4532 et fonctionnant à 9250 Mz avec une modulation de 100 KHz. Les mesures de g sont réalisées en double cavité par référence au "strong pitch" Varian dont la valeur de g est de 2,0028. Les variations de température sont réalisées grâce au système à température variable V 4557.

Le montage haute puissance est utilisé dans nos expériences avec une atténuation de la puissance du klystron généralement fixée à 20 Db. L'emploi d'une atténuation plus élevée conduit à un mauvais rapport signal/bruit. L'amplitude de la modulation 100 KHz est choisie de manière à obtenir un bon rapport signal/bruit, sans provoquer une déformation de l'allure du spectre. Les divers spectres enregistrés sont tels que l'amplitude de modulation n'excède jamais 0,5 Gauss.

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) Pour une revue sur ce sujet voir :
A. LABLACHE-COMBIER dans "Eléments de Photochimie Avancée", P. Courtot,
Editeur Hermann, Paris, 289 (1972).
- (2) V. ZANKER et E. ERHARDT
Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 72, 267 (1968).
- (3) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G.F. PEDULLI et F. TADDEI
J. Chem. Soc. (B), 166 (1970).
- (4) L.S. MARCOUX, A. LOMAX et A.J. BARD
J. Amer. Chem. Soc., 92, 243 (1970) et références citées.
- (5) A. LOMAX, L.S. MARCOUX et A.J. BARD
J. Phys. Chem., 76, 3958 (1972).
- (6) B. TINLAND
Communication personnelle.
- (7) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 27, 4687 (1971).
- (8) J.P. MALRIEU et B. PULLMAN
Theor. Chim. Acta, 2, 302 (1964).
- (9) a) J.R. BOLTON, A. CARRINGTON et A.D. McLACHLAN
Mol. Phys., 5, 31 (1962).
b) C.L. TALCOTT et R.J. MYERS
Mol. Phys., 12, 549 (1967).
c) F. GERSON, B. WEIDMANN et E. HEILBRONNER
Helv. Chim. Acta, 47, 1951 (1964).
d) J.M. LHOSTE et F. TOUNARD
J. Chim. Phys., 63, 678 (1966).
- (10) A. BERNTHSEN
Annalen., 224, 13 (1884).

(11) A. KAUFMANN *et* A. ALBERTINI
Ber., 42, 2003 (1909).

(12) F. BOHLMANN
Ber., 85, 390 (1952).

-§-§-§-§-§-§-

CHAPITRE V

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

IDENTIFICATION DES RADICAUX PRODUITS PAR IRRADIATION U.V. D'ORTHODIAZINES POLYCYCLIQUES

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	120
I - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	121
a) Milieu neutre.....	121
b) Milieu acide.....	122
II - INTERPRETATION DES RESULTATS.....	122
A) STRUCTURE DES RADICAUX FORMES EN MILIEU NEUTRE	123
a) Densités de spin théoriques.....	123
b) Valeur théorique de l'angle de torsion θ ..	124
c) Seconds moments théoriques.....	125
d) Simulation des spectres R.P.E.....	126
B) NATURE DES RADICAUX DETECTES EN MILIEU ACIDE.	127
III - CONCLUSION.....	129
PARTIE EXPERIMENTALE.....	130
BIBLIOGRAPHIE.....	132

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Lors de l'étude mécanistique des photoréactions d'orthodiazines polycycliques, nous avons indiqué que les réactions de photoaddition-photo-substitution de ces dérivés azotés, décrites en milieu neutre ou acide, étaient de nature radicalaire. Nous avons donc irradié sous U.V., dans la cavité d'un spectromètre R.P.E., des solutions de phtalazine, de cinnoline, de benzo[c]cinnoline, ainsi que celles de certains de leurs dérivés dans des solvants de type alcool ou éther. Les radicaux provenant du soluté ne conduisent à aucun signal observable en phase liquide. Leur piégeage n'est réalisé qu'en matrice vitreuse. L'ensemble des études est donc effectué à 113K, soit une température permettant la détection des radicaux du soluté tout en éliminant la majorité de ceux qui dérivent du solvant.

-§-§-§-§-§-§-§-

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

La technique expérimentale employée est la suivante : des solutions d'orthodiazines dans le méthanol ou l'éther sont irradiées directement dans la cavité du spectromètre R.P.E., à 113K. Les irradiations sont réalisées avec une lampe Philips SP 500, dont le rayonnement entier est utilisé. Les signaux R.P.E. sont enregistrés pendant l'irradiation, de manière à atteindre une concentration stationnaire maximale en radicaux.

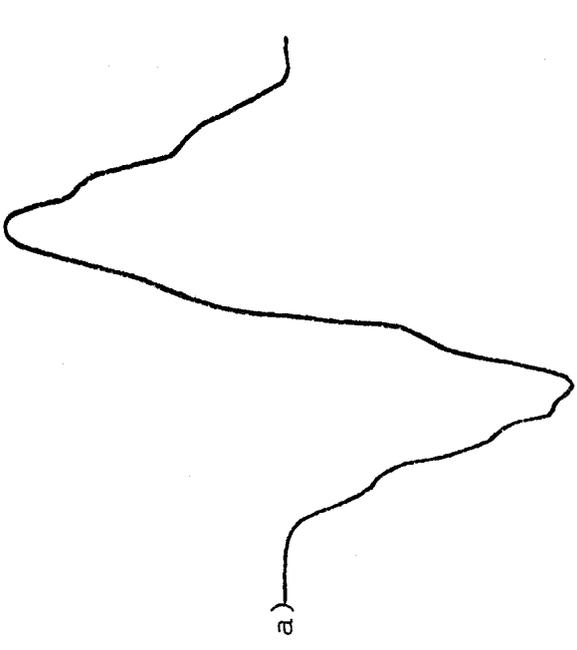
a) Milieu neutre :

Lorsque des solutions 0,25M de phtalazine ou cinnoline dans le méthanol sont irradiées, le signal R.P.E. détecté est constitué d'une raie large centrée de $g = 2,0028$ et présentant une structure hyperfine très légèrement résolue (figures II-17a-18a).

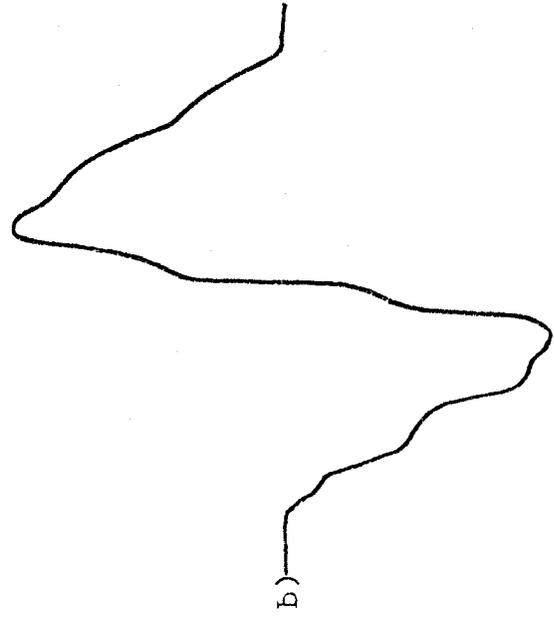
Si nous irradiions ces orthodiazines dans l'éther, nous n'observons un signal que si une cétone, telle que la benzophénone, est ajoutée à la solution. Dans ces conditions, le résultat est semblable à celui qui est constaté dans le méthanol.

Les diazines bicycliques, irradiées dans du méthanol perdeutérié, conduisent toujours à des spectres R.P.E. présentant une structure différente des précédentes (figures II-17a et 18a).

Pour justifier la structure des radicaux provenant de la phtalazine et de la cinnoline, nous avons étudié quelques dérivés méthylés et phénylés de ces molécules. Nous avons comparé, dans les divers cas, les signaux obtenus par irradiation U.V. dans le méthanol et le méthanol- d_4 . Les expériences sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment sur la phényl-1 phtalazine (0,12M), la diphényl-1,4 phtalazine (0,05M) d'une part, la méthyl-4 cinnoline (0,25M) et la phényl-3 cinnoline (0,12M) d'autre part. Cette étude a été étendue au cas de la benzo[c]cinnoline (0,1M), orthodiazine tricyclique. Cette variation de concentrations en soluté résulte d'une différence de la réactivité de ces composés. Dans tous les cas on observe un changement dans la structure du signal lorsqu'on passe du solvant hydrogéné au solvant deutérié. Cette modification plus ou moins prononcée implique qu'une fraction de la molécule du solvant est introduite dans les radicaux produits. Les figures II-19 et II-20 rassemblent les divers spectres obtenus.

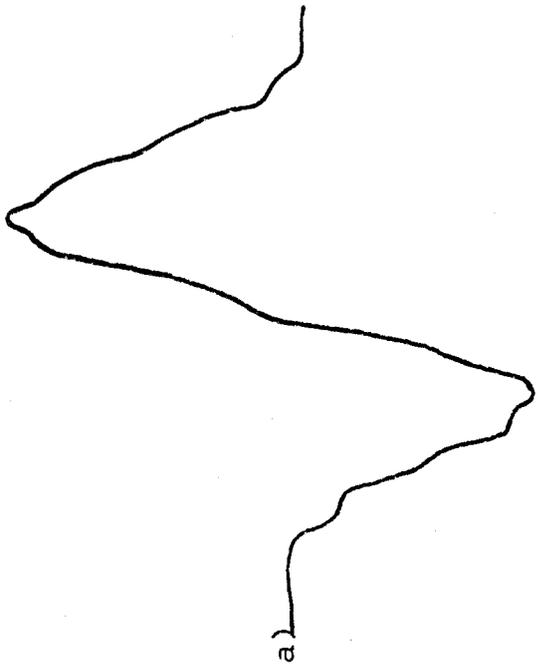
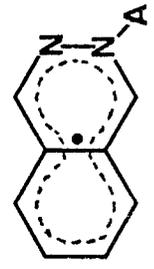


a)

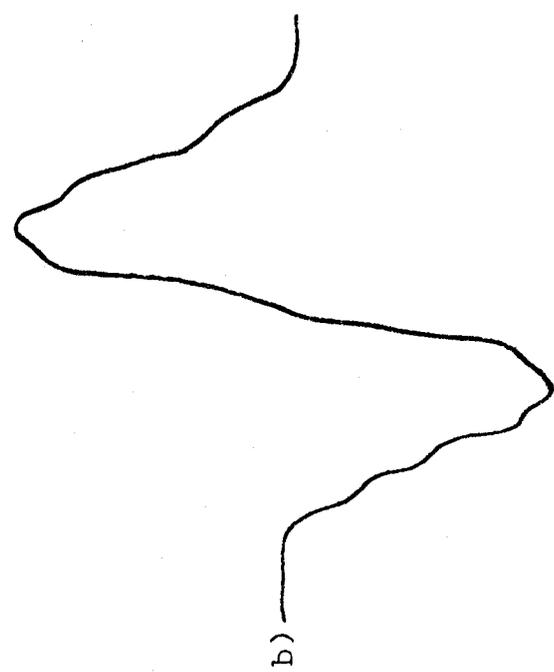


b)

9G



a)



b)

Radical I A = H

Radical I A = D

FIGURE II-17

Spectres expérimentaux (a) (T = 113K) et calculés (b) pour le radical I



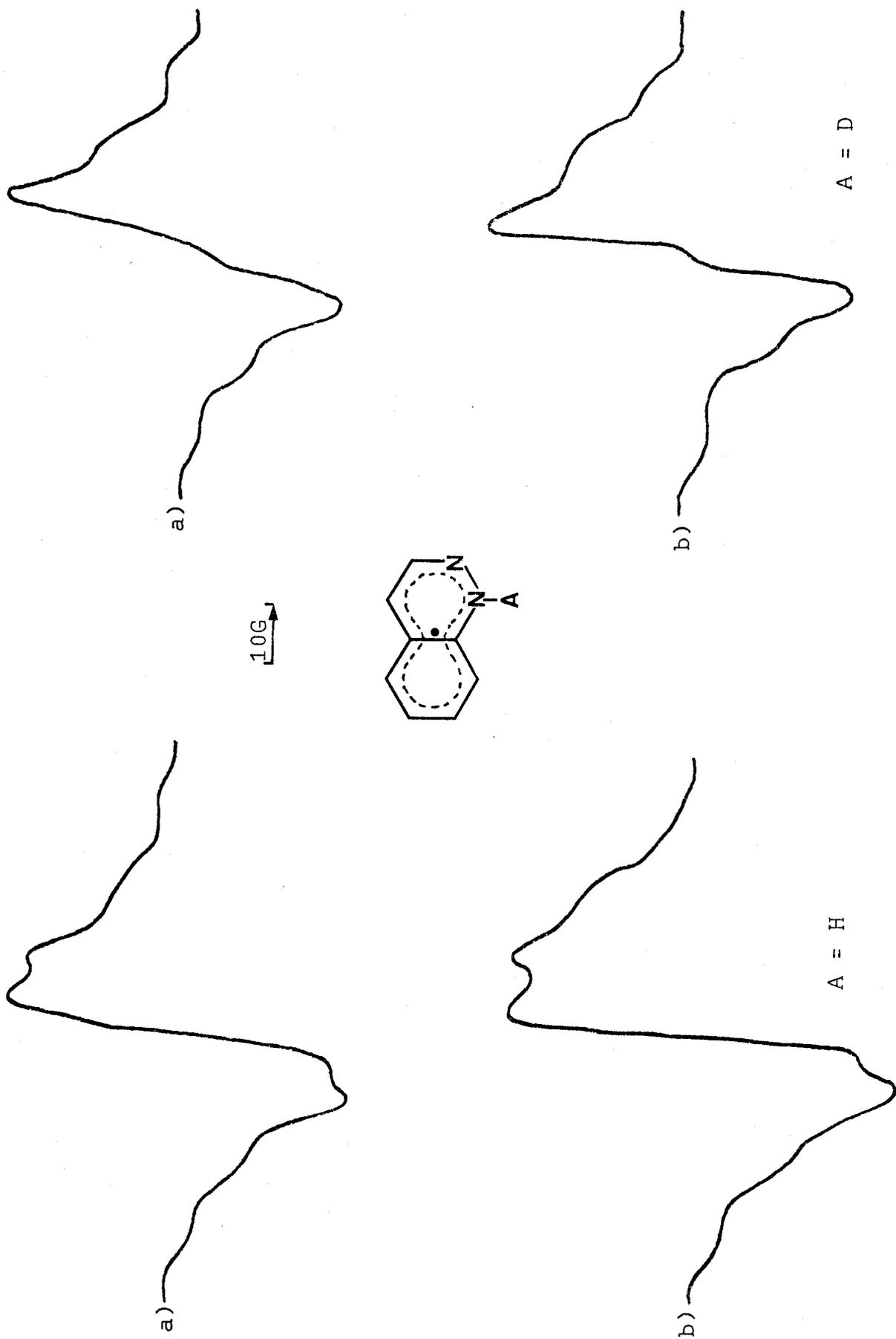


FIGURE II-18

Spectres expérimentaux (a) ($T = 113K$) et calculés (b) pour le radical II-a



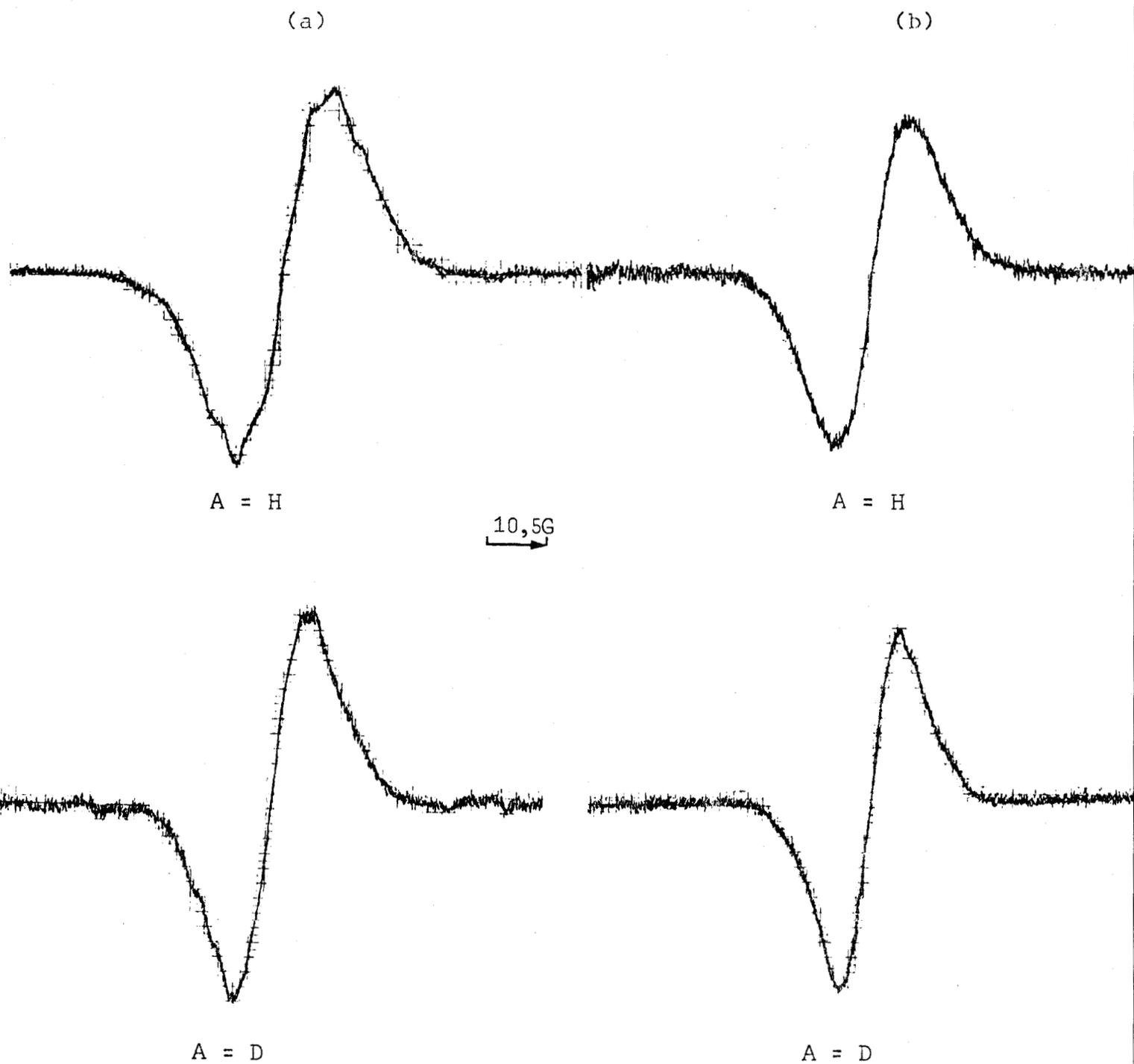


FIGURE II-19

Spectres expérimentaux des radicaux IIIa (a) et IIIb (b)

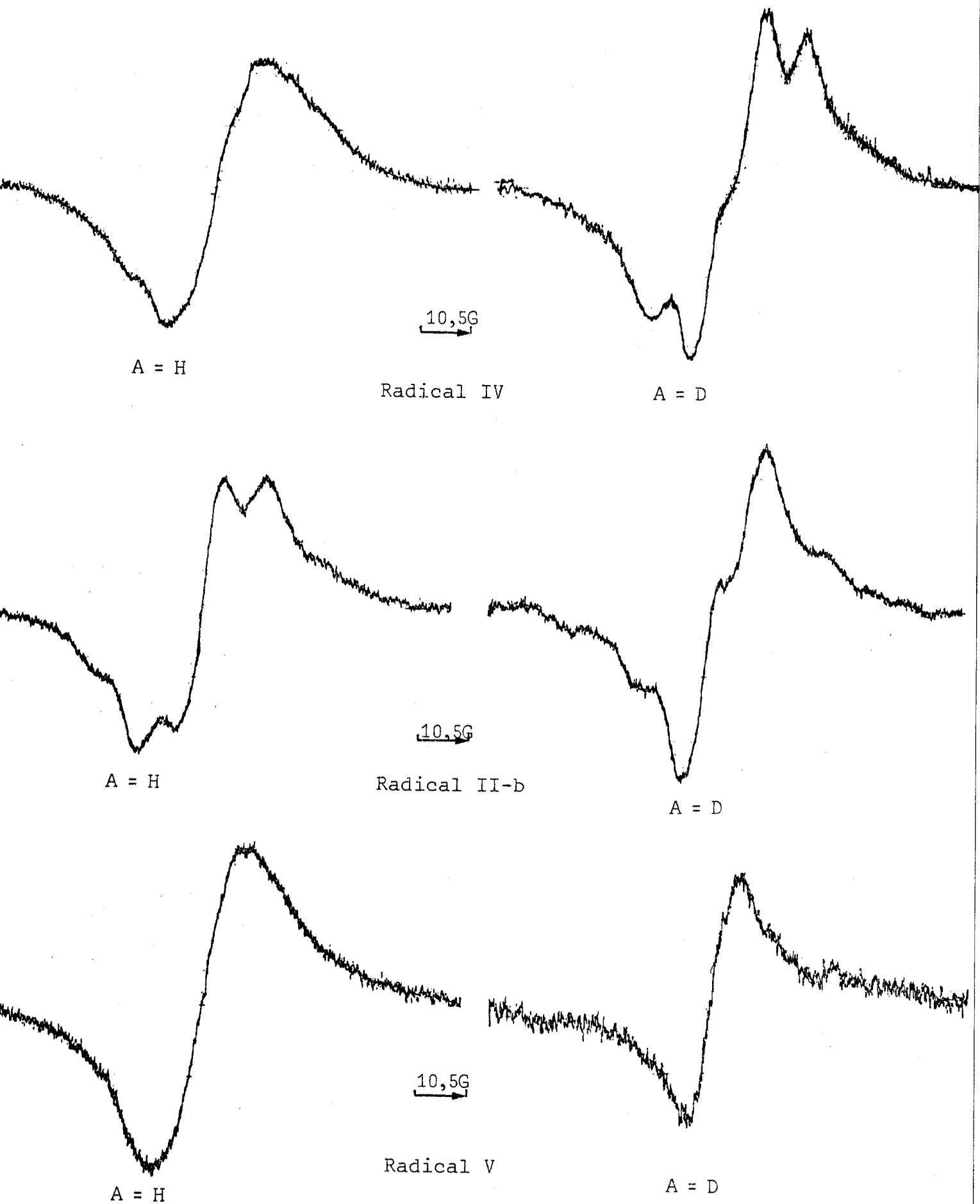


FIGURE II-20

Spectres expérimentaux de dérivés de la cinnoline et de la benzo[c]cinnoline (T = 113K).



b) Milieu acide :

Une solution (0,1M) de phtalazine ou cinnoline dans le méthanol acidifié par HCl (0,3M) est irradiée sous U.V. à 113K. Il apparaît un signal R.P.E. formé d'une raie large, centrée vers $g = 2,0028$, et présentant parfois une très légère amorce de structure hyperfine. Cette raie possède une largeur mesurée pic à pic, supérieure à celle obtenue dans les mêmes conditions à partir d'une solution méthanolique neutre. Comme dans les précédentes expériences, l'allure du signal est modifiée lorsque le solvant méthanol-HCl est remplacé par une solution méthanol- d_4 -DCl.

Les mêmes conclusions sont tirées des expériences réalisées sur les dérivés phénylés de ces orthodiazines bicycliques.

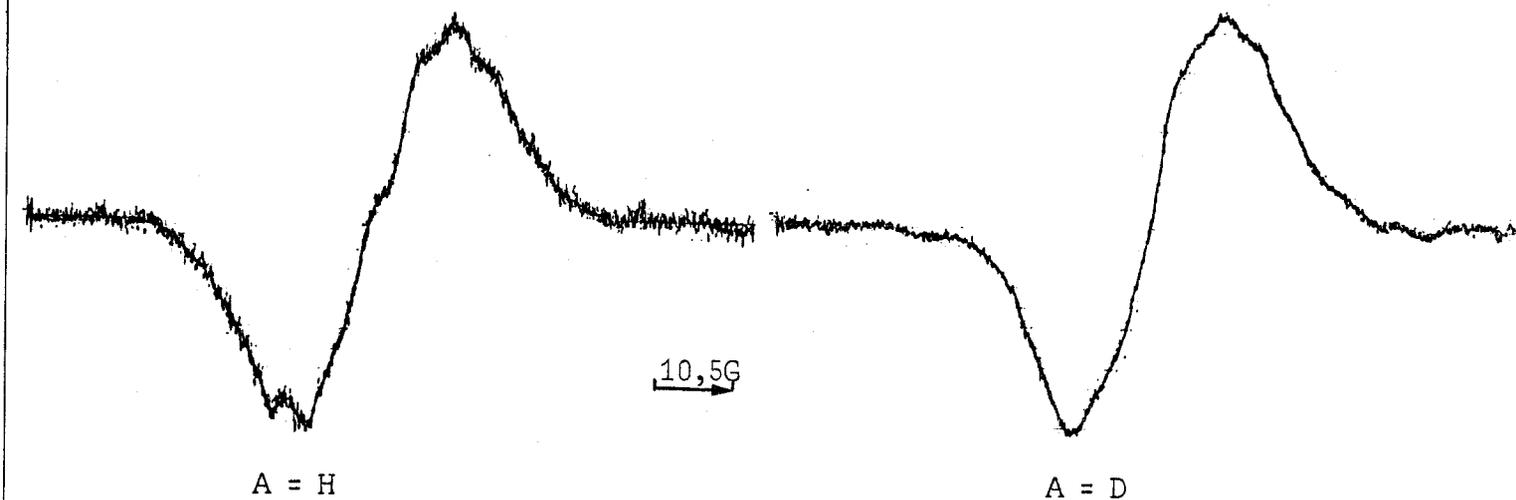
Les spectres obtenus sont rassemblés dans les figures II-21,22.

II - INTERPRETATION DES RESULTATS -

Les radicaux n'étant piégés qu'à basse température, la plupart des spectres obtenus sont exempts de structure hyperfine totalement résolue. Nous avons donc utilisé la méthode du second moment pour identifier la nature des radicaux. Le tableau II-3 compare les seconds moments expérimentaux des divers spectres enregistrés en milieu neutre à 113K. $\langle \Delta H^2 \rangle$ donne l'écart entre les seconds moments obtenus dans le méthanol et le méthanol- d_4 . Il apparaît que cette différence est constante pour les divers dérivés de la phtalazine ($\langle \Delta H^2 \rangle \# 16 \text{ Gauss}^2$) et de la cinnoline ($\langle \Delta H^2 \rangle \# 10 \text{ Gauss}^2$). Cette différence indique que la même constante de couplage disparaît lorsque les irradiations sont faites dans le méthanol- d_4 .

Lorsque les spectres possèdent une structure hyperfine quelque peu résolue, nous avons simulé ces spectres en utilisant le programme de LEFEBVRE et MARUANI précédemment décrit (chapitre II).

Pour les expériences faites en milieu acide, les seconds moments expérimentaux des spectres obtenus dans des solutions méthanol-HCl et méthanol- d_4 -DCl sont rassemblés dans le tableau II-4.



Radical IXa



Radical Xa

FIGURE II-21

Spectres expérimentaux ($T = 113K$) des radicaux cations de la phtalazine et de la cinnoline.



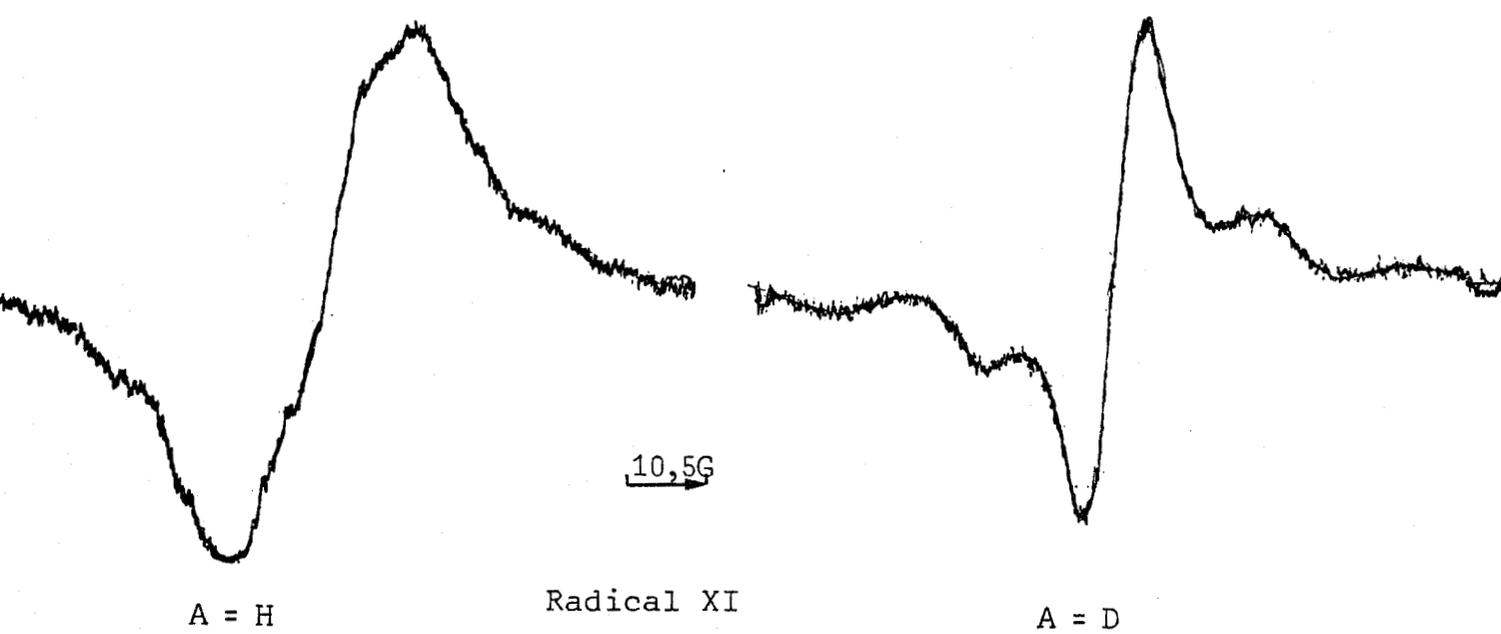
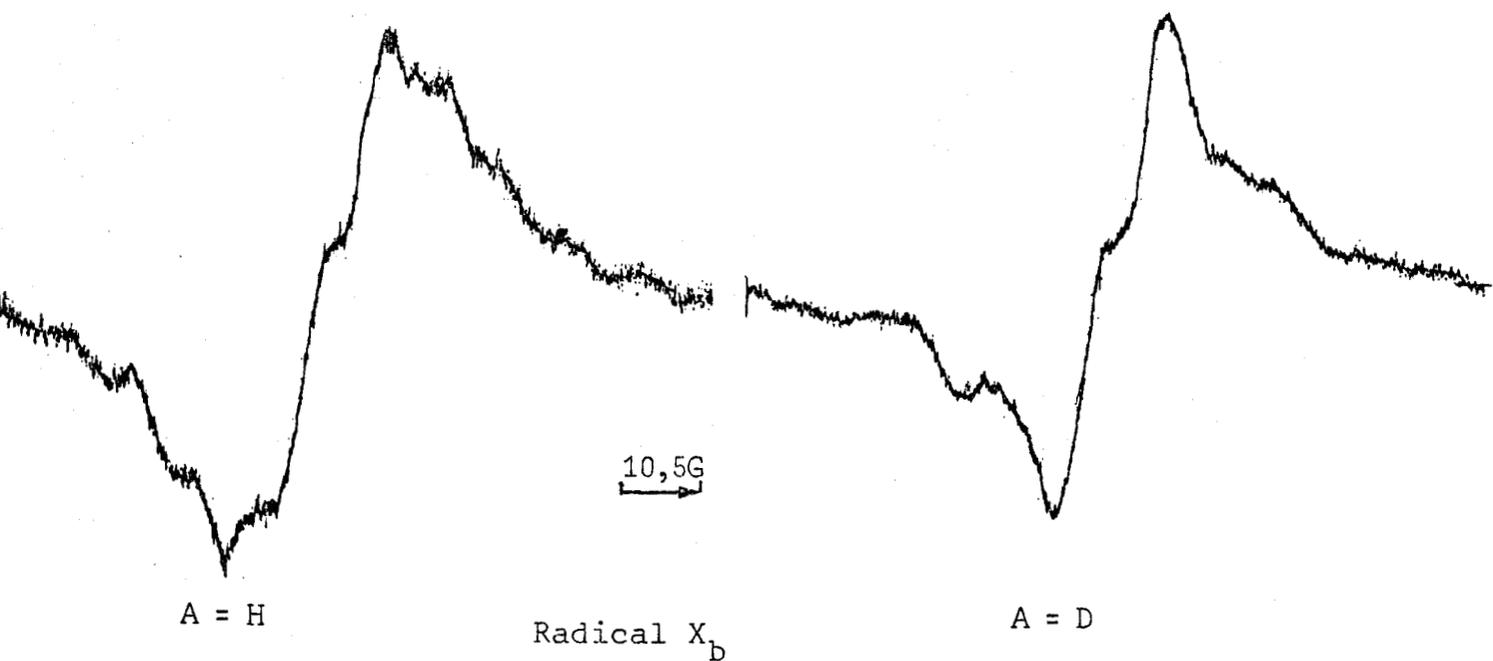


FIGURE II-22

Spectres expérimentaux ($T = 113K$) des radicaux cations de la phényl-3 cinnoline et de la benzo[c]cinnoline.



SECOND MOMENT	METHANOL	METHANOL-d ₄	$\langle \Delta H^2 \rangle$
Phtalazine	90	74	16
Phényl-1 phtalazine	72,5	55	17,5
Diphényl-1,4 phtalazine	53,5	37	16,5
Cinnoline	165	155	10
Méthyl-4 cinnoline	193	184	9
Phényl-3 cinnoline	165,5	153,5	12
Benzo[c]cinnoline	222	205	17

TABLEAU II-3

Valeurs expérimentales du second moment, calculées par rapport à $g = 2,0023$, des radicaux provenant des orthodiazines (Gauss²).



PRODUIT (0,1M)	MeOH + HCl (0,3M)	CD ₃ OD + DCl (0,3M)
Phtalazine	97	73
Phényl-1 phtalazine	73,5	59
Diphényl-1,4 phtalazine	87	55
Cinnoline	182	166
Phényl-3 cinnoline	199	185
Benzo[c]cinnoline	243	201

TABLEAU II-4

Seconds moments expérimentaux, calculés par rapport à $g = 2,0023$, des radicaux observés en milieu acide (Gauss²).



A) STRUCTURE DES RADICAUX FORMES EN MILIEU NEUTRE

Etant donnée la nature des produits de substitution obtenus (chapitre II) et des résultats décrits sur des méta diazines (1), il nous semble raisonnable d'attribuer à des radicaux de type N-H semiquinoniques I à V (figure II-23), les signaux des figures II-17 à II-20.

Dans cette hypothèse, nous avons calculé, à partir des densités de spin, les seconds moments théoriques des radicaux obtenus afin de les comparer aux valeurs expérimentales.

a) Densités de spin théoriques :

Les densités de spin ont été établies par la méthode de McLACHLAN décrite au chapitre III. Les paramètres suivants sont adoptés pour l'atome d'azote, hybridé sp^2 , porteur d'un atome d'hydrogène ou de deutérium :

$$\alpha_N = \alpha_C + 1,15 \beta_{C-C}$$

$$\beta_{C-N} = 1,1 \beta_{C-C}$$

$$\beta_{N-N} = 1,1 \beta_{C-C}$$

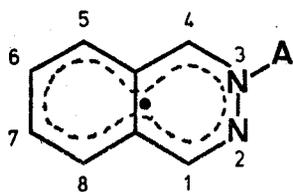
Pour le deuxième atome d'azote, les valeurs employées se rapprochent de celles utilisées par SZWARC et Coll. lors de l'étude du radical anion de la benzo[c]cinnoline (2) :

$$\alpha_N = \alpha_C + 0,75 \beta_{C-C}$$

$$\beta_{C-N} = \beta_{N-N} = 1,1 \beta_{C-C}$$

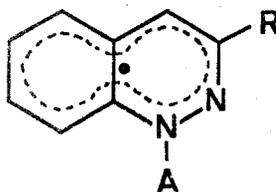
Pour calculer les densités de spin du radical provenant de la méthyl-4 cinnoline, nous avons adopté le modèle d'hyperconjugaison avec effet inductif, détaillé dans le chapitre III. Les valeurs des paramètres cités sont : $h_{C'} = -0,1$; $h_{H_3} = -0,5$; $k_{C'-C} = 0,76$; $k_{C'-H_3} = 2$ et $h_C = -0,2$.

Dans le cas des composés phénylés nous avons indiqué, dans le chapitre III, que l'intégrale de résonance entre les carbones de la liaison joignant le cycle azoté au cycle phényle dépend de l'angle dièdre θ , formé par les deux plans contenant chacun un cycle. La connaissance de la grandeur de l'angle θ est faite par comparaison des transitions électroniques observées avec celles calculées par la méthode de PARISER-PARR-POPLE (chapitre III).

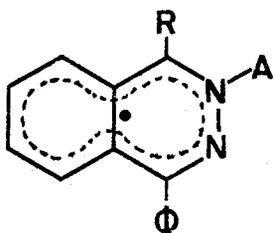


I

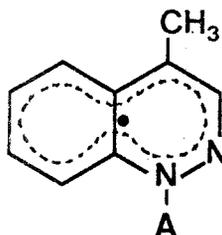
A = H ou D



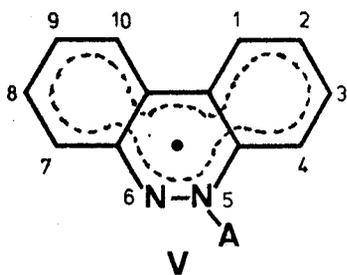
IIa: R = H IIb: R = Φ



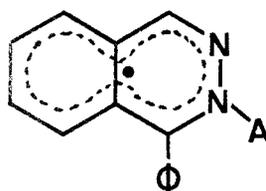
IIIa: R = H IIIb: R = Φ



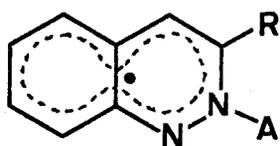
IV



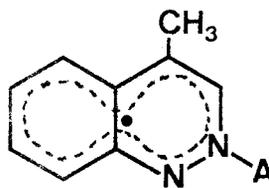
V



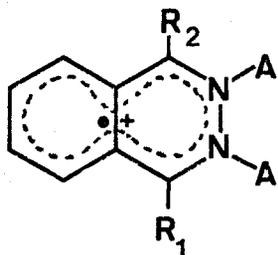
VI



VIIa: R = H VIIb: R = Φ



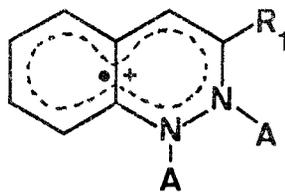
VIII



a: $R_1 = R_2 = H$

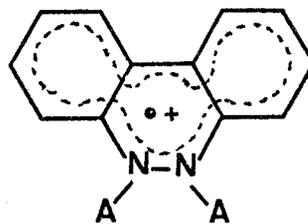
IX b: $R_1 = \Phi$; $R_2 = H$

c: $R_1 = R_2 = \Phi$



X a: $R_1 = H$

b: $R_1 = \Phi$



XI

FIGURE II-23

Structure des divers radicaux

b) Valeur théorique de l'angle de torsion θ :

Le formalisme de cette méthode est utilisé avec l'approximation introduite par NISHIMOTO et FORSTER. Les intégrales de résonance β_{ts} , entre deux atomes voisins et les longueurs de liaisons r_{ts} sont ajustées à chaque itération à l'aide des relations suivantes :

- pour les liaisons C-C du groupement phényle :

$$\beta_{ts} = - 0,510 P_{ts} - 2,040$$

$$r_{ts} = - 0,18 P_{ts} + 1,517$$

- pour les liaisons C-C et N-N dans le motif orthodiazine :

$$\beta_{ts} = - 0,510 P_{ts} - 1,900$$

$$r_{ts} = - 0,18 P_{ts} + 1,517$$

- pour les liaisons C-N de l'orthodiazine :

$$\beta_{ts} = - 0,510 P_{ts} - 2,090$$

$$r_{ts} = - 0,18 P_{ts} + 1,451$$

Les intégrales de répulsion coulombienne entre deux électrons, situés sur deux atomes voisins, γ_{ts} , et celles à un centre, γ_{tt} , sont calculées à l'aide des relations I et III définies au chapitre III. Les valeurs de l'énergie d'ionisation, I_t , et de l'affinité électronique, A_t , employées sont celles qui sont le plus couramment citées (3)

Atome	I_t eV	A_t eV	γ_{tt} eV
C	11,16	0,03	11,13
N	14,12	1,78	12,34

L'intégrale de résonance de la liaison tordue est déterminée à l'aide de l'égalité définie au chapitre III :

$$\beta_{\text{tordue}} = - 2,05 \cos \theta$$

Les relations précédentes ont été testées en calculant le spectre d'absorption U.V. des modèles de base : la phtalazine et la cinnoline. Le tableau II-5 indique qu'il existe une bonne concordance entre les transitions calculées et celles observées. Les transitions calculées pour les diverses orthodiazines phénylées sont rassemblées dans le tableau II-6. De ces données, nous avons déduit :

- $\theta \neq 65^\circ$ pour la phényl-1 phtalazine
- $\theta \neq 70^\circ$ pour la diphényl-1,4 phtalazine
- $\theta \neq 25^\circ$ pour la phényl-3 cinnoline

La grandeur faible de θ dans le cas de la phényl-3 cinnoline est en accord avec l'observation expérimentale faite par AMES et Coll. (4).

Les valeurs calculées des densités de spin des radicaux obtenus à partir de la phtalazine, de la cinnoline et des différents dérivés phénylés et méthylés sont rassemblées dans le tableau II-7. En ce qui concerne le dérivé méthylé, la densité de spin donnée pour la position substituée correspond à la somme des densités de spin sur le carbone substitué, sur le carbone du méthyle et sur les hydrogènes du méthyle.

c) Seconds moments théoriques :

A partir de ces valeurs obtenues, les seconds moments théoriques des radicaux ont été établis à partir de la théorie de VINCOW et JOHNSON, détaillée dans le chapitre II :

$$\langle H^2 \rangle = \langle H^2 \rangle_H + \langle H^2 \rangle_N + \langle H^2 \rangle_{N-H} + \langle H^2 \rangle_{CH_3} + \langle H^2 \rangle_g + \frac{\sigma^2}{4}$$

Comme lors de l'étude sur les radicaux provenant de l'acridine, nous avons effectué le calcul sur les radicaux deutérés, en négligeant $\langle H^2 \rangle_{N-D}$. On aboutit donc à :

$$\begin{aligned} \langle H^2 \rangle &= \langle H^2 \rangle_H + \langle H^2 \rangle_N + \langle H^2 \rangle_{CH_3} + \langle H^2 \rangle_g + \frac{\sigma^2}{4} \\ \text{avec } \langle H^2 \rangle_H &= \sum_i n_i \cdot 174 \rho_i^2 & \langle H^2 \rangle_N &= 914 \rho_N^2 \\ \langle H^2 \rangle_{CH_3} &= \sum_i 495 \rho_{ti}^2 & \langle H^2 \rangle_g + \frac{\sigma^2}{4} &\neq 10 \text{ Gauss}^2 \end{aligned}$$

où ρ_{ti} représente la densité de spin totale associée au groupe méthyle.

ORTHODIAZINE	TRANSITIONS OBSERVEES	TRANSITIONS CALCULEES
Phtalazine	215	216
	259	263,5
	290]	301,8
	308]	
Cinnoline	222	222
	276]	297,7
	286]	
	308]	

TABLEAU II-5

Transitions électroniques, expérimentales et calculées (nm), des orthodiazines.



ORTHODIAZINE PHENYLEE	TRANSITIONS OBSERVEES	TRANSITIONS CALCULEES		
		$\theta = 0^\circ$	$\theta = 30^\circ$	$\theta = 60^\circ$
Phényl-1 phtalazine	228	226,2	223,3	218,4
		244,8	241,4	231,5
Phényl-1 phtalazine	268	286,7	280,8	268,3
Diphényl-1,4 phtalazine	223	235,5	234	226,1
		243,3	238,9	227,1
		311,3	298,4	269
Phényl-3 cinnoline	216	217,3	215,4	210,1
		253	253,8	239,5
		290	293,6	291,9

TABLEAU II-6

Transitions électroniques calculées (nm) pour diverses orthodiazines phénylées

POSITION	PHthalAZINE RADICAL I	PHENYL-1 PHthalAZINE RADICAL III a)	DIPHENYL-1,4 PHthalAZINE RADICAL III b)	CINNOLINE RADICAL II a)	PHENYL-3 CINNOLINE RADICAL II b)	METHYL-4 CINNOLINE RADICAL IV	BENZO[c] CINNOLINE RADICAL V
1	0,177	0,196	0,180	0,223 (N)	0,223 (N)	0,198 (N)	0,008
2	- 0,050 (N)	- 0,038 (N)	- 0,046 (N)	0,270 (N)	0,270 (N)	0,280 (N)	0,069
3	0,059 (N)	0,032 (N)	0,054 (N)	- 0,085	- 0,074	- 0,082	- 0,024
4	0,393	0,374	0,373	0,351	0,359	0,356	0,107
5	0,251	0,231	0,225	0,121	0,123	0,131	0,253 (N)
6	- 0,020	- 0,007	- 0,013	0,026	0,026	0,023	0,383 (N)
7	0,118	0,100	0,104	0,039	0,040	0,042	0,151
8	0,135	0,140	0,125	0,107	0,107	0,110	- 0,043
9							0,114
10							- 0,015

TABLEAU II-7

Densités de spins théoriques des divers radicaux



L'écart $\langle \Delta H^2 \rangle$ entre les seconds moments des spectres obtenus dans le méthanol et le méthanol- d_4 ne nous permet pas de déduire une valeur de la constante de couplage de l'hydrogène lié à l'azote, car la largeur de raie "monocristalline" varie avec la nature du solvant.

Les seconds moments théoriques des radicaux produits en matrice deutériée ont ainsi été calculés. Le tableau II-8 résume les résultats obtenus et compare les données théoriques aux valeurs expérimentales. Le bon accord entre ces valeurs justifie nos hypothèses quant à la nature des radicaux produits par irradiation U.V. d'orthodiazines dans des solvants hydrogénés. De ce tableau II-8 nous pouvons tirer d'autres conclusions. La cinnoline et ses dérivés, ainsi que la phényl-1 phtalazine peuvent conduire, par addition d'un atome d'hydrogène sur l'un des deux atomes d'azote, à deux modèles de radicaux, par exemple II et VII dans le cas de la cinnoline (figure II-23). Les seconds moments théoriques des radicaux VI-VIII, figurant dans ce tableau, sont déterminés à partir des densités de spin rassemblées dans le tableau II-9. L'analyse des données du tableau II-8 permet un choix entre ces deux types de structure. Seul le problème de la méthyl-4 cinnoline semble délicat à trancher. Cependant, le modèle de radical formé dans les autres dérivés est celui où l'azote porteur de l'atome d'hydrogène est le plus éloigné du substituant. Etant données cette constatation et la nature du radical formé à partir de la cinnoline, il semble que la structure du radical obtenu par irradiation U.V. de la méthyl-4 cinnoline corresponde au radical IV plutôt qu'au radical VIII.

d) Simulation des spectres R.P.E. :

Une preuve plus convaincante de la structure des radicaux est obtenue par simulation électronique des spectres présentant une structure hyperfine partiellement résolue. Dans le programme, nous tenons compte de l'anisotropie du couplage des protons directement liés au système conjugué. Les valeurs principales de ce tenseur, qui sont employées, sont les plus usuelles (5). Pour le fragment N-H de la molécule, les valeurs principales de ce tenseur sont légèrement différentes des précédentes (cf. chapitre I). L'orientation relative de ces tenseurs est déterminée à partir de la géométrie présumée de ces radicaux. Le tenseur correspondant au couplage de l'azote est supposé à géométrie axiale, selon la direction perpendiculaire au plan du cycle.

Les grandeurs des constantes de couplage intervenant dans les valeurs principales sont déduites à partir des densités de spin théoriques à l'aide des relations suivantes :

$$a_{X-H}^H = Q_{X-H}^H \rho_X$$

PRODUIT	RADICAL	$\langle H^2 \rangle$ THEORIQUE (Gauss ²)	$\langle H^2 \rangle$ EXPERIMENTAL (Gauss ²)
Phtalazine	Radical I	65	74
Phényl-1 phtalazine	Radical IIIa	51,5	55
	Radical VI	35,5	
Diphényl-1,4 phtalazine	Radical IIIb	28,5	37
Cinnoline	Radical IIa	151	155
	Radical VIIa	176	
Phényl-3 cinnoline	Radical IIb	150	153,5
	Radical VIIb	182	
Méthyl-4 cinnoline	Radical IV	188	184
	Radical VIII	183	
Benzo[c]cinnoline	Radical V	211	205

TABLEAU II-8

Seconds moments théoriques et expérimentaux des différents radicaux



POSITION	PHENYL-1 PHTALAZINE RADICAL VI	CINNOLINE RADICAL VIIa	PHENYL-3 CINNOLINE RADICAL VIId	METHYL-4 CINNOLINE RADICAL VIII
1	0,371	0,343 (N)	0,349 (N)	0,311 (N)
2	0,075 (N)	0,207 (N)	0,217 (N)	0,222 (N)
3	- 0,050 (N)	- 0,070	- 0,060	- 0,062
4	0,165	0,248	0,240	0,252
5	0,113	0,085	0,081	0,093
6	0,108	0,075	0,078	0,071
7	- 0,018	0,000	- 0,002	0,003
8	0,222	0,161	0,164	0,161

TABLEAU II-9

Densités de spin des radicaux VI à VIII



avec $- 25 \text{ Gauss} < Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} < - 28 \text{ Gauss}$

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

et $a_{\text{N}} = 28,3 \rho_{\text{N}}$

Nous avons pu ainsi simulé les spectres R.P.E. des radicaux obtenus lors de l'irradiation U.V. de la phtalazine (radical I), de la cinnoline (IIa) et de la méthyl-4 cinnoline (IV ou VIII), en solution dans le méthanol et le méthanol perdeutérié. Un examen comparatif des spectres expérimentaux (a) et calculés (b) (figures II-17,18,24) indique un bon accord entre ces deux séries de spectres. De même, le spectre calculé (c) de la figure II-24 renforce l'hypothèse que le radical IV se forme préférentiellement au radical VIII dans le cas de la méthyl-4 cinnoline.

B) NATURE DES RADICAUX DETECTES EN MILIEU ACIDE

A partir des résultats que nous venons de décrire en milieu neutre et des réactions photochimiques réalisées en milieu acide (chapitre III), il nous semble raisonnable d'attribuer aux radicaux formés en milieu alcoolique acidifié, les structures des radicaux cations IX pour la phtalazine, X pour la cinnoline et XI pour la benzo[c]cinnoline (figure II-23).

Si ces hypothèses s'avèrent exactes, l'aspect des spectres des radicaux I et IX_a ou IIa et X_a, trappés en milieu deutérié, doit être très semblable. En effet, l'introduction d'un deutérium supplémentaire dans IX_a ou X_a ne doit pas affecter de manière importante l'allure du signal. On peut constater cette similitude dans le cas de la phtalazine ou de la cinnoline. Par contre, le couplage avec un hydrogène supplémentaire se traduit par un changement plus ou moins sensible, selon le dérivé, dans la structure du spectre.

Pour renforcer ces hypothèses, nous avons calculé, comme en milieu neutre, les seconds moments des radicaux formés en matrice deutériée à partir des densités de spin théoriques. Celles-ci sont obtenues à l'aide de la méthode de McLACHLAN, corrigée par HONEYBOURNE dans le cas de radicaux cations (chapitre III). Pour les atomes d'azote, porteur chacun d'un atome d'hydrogène, nous avons pris :

$$\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1,2 \beta_{\text{C-C}}$$

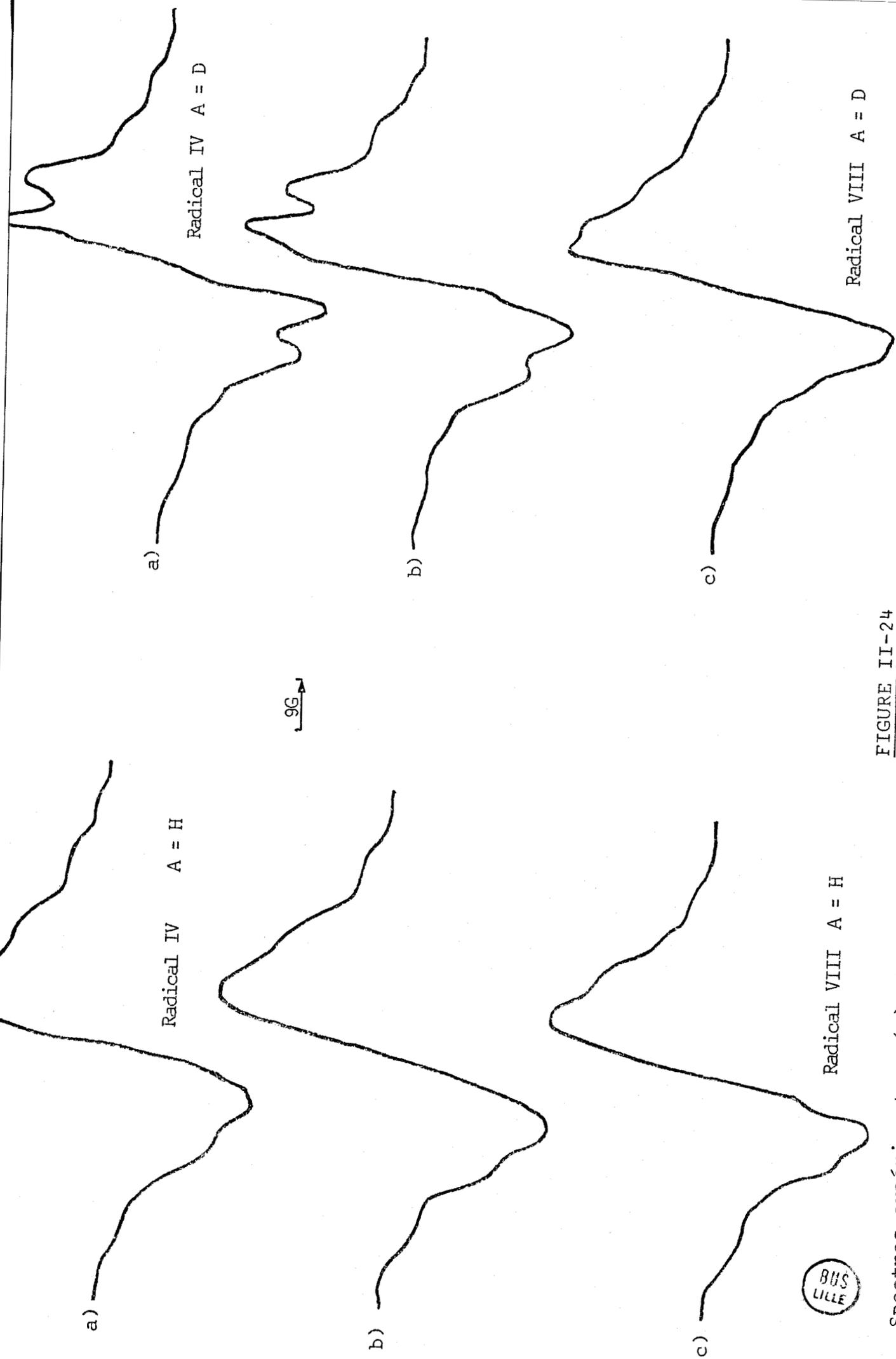


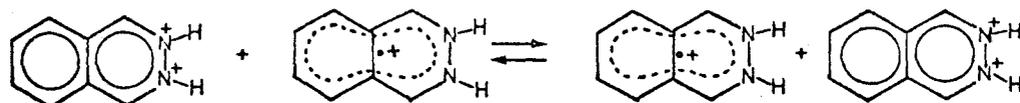
FIGURE II-24

Spectres expérimentaux (a) et spectres calculés (b) du radical IV ; spectres calculés (c) du radical VIII

$$\beta_{C-N} = \beta_{N-N} = 1,1 \beta_{C-C}$$

La valeur de 1,2 du paramètre h a été employée par CARRINGTON et Coll. (6) lors de l'étude de radicaux cations des paradiazines. Les densités de spin calculées sont rassemblées dans le tableau II-10 et les seconds moments théoriques déduits de ces valeurs sont reportés dans le tableau II-11. Un examen des données du tableau II-4 avec ces grandeurs montre que les seconds moments théoriques sont toujours inférieurs aux seconds moments expérimentaux, calculés à partir de solutions 0,1M. Il nous faut donc expliquer s'il s'agit bien de radicaux cations, hypothèse compatible avec la similitude d'allure entre les spectres observés en matrice deutériée neutre et acidifiée, pourquoi un tel désaccord est observé entre les deux séries de valeurs.

Nous avons indiqué que les spectres enregistrés en milieu acide ont une largeur de raie plus grande qu'en milieu neutre. Cet élargissement de largeur du signal peut être dû à un phénomène d'échange du type transfert d'électron entre un radical cation et un cation, analogue à celui qui est observé dans le cas de la phényl-9 acridine :



Cette hypothèse doit pouvoir se vérifier en faisant varier dans le même rapport les concentrations en orthodiazines et en acide, ceci simultanément. Une dilution de la solution doit avoir pour conséquence une atténuation des effets. Les modifications des largeurs de raie des signaux, prises pic à pic, en fonction de la concentration en soluté sont reportées sur les figures II-25,27. Nous constatons toujours une diminution de cette largeur qui tend vers une limite, correspondant à des conditions où le phénomène d'échange devient inexistant. Nous avons calculé (tableau II-11) les seconds moments expérimentaux des spectres dressés en solution diluée d'orthodiazines. Les calculs sont faits pour des conditions où l'intensité du signal détecté est telle que le rapport signal/bruit est correct. Nous constatons que, dans ce cas, les mesures expérimentales sont proches des valeurs théoriques et confirment donc l'existence de radicaux cations en milieu acide.

POSITION	PHthalazine RADICAL IXa	PHENYL-1 PHthalazine RADICAL IXb CATION	DIPHENYL-1,4 PHthalazine RADICAL IXc CATION	CINNOline RADICAL Xa CATION	PHENYL-3 CINNOline RADICAL X(b) CATION	BENZO[c]CINNOline RADICAL XI CATION
1	0,309 (N)	0,372	0,302	0,258 (N)	0,259 (N)	- 0,008
2	- 0,012 (N)	0,085 (N)	- 0,009 (N)	0,279 (N)	0,232 (N)	0,087
3	- 0,012 (N)	- 0,052 (N)	- 0,009 (N)	- 0,067	- 0,054	- 0,014
4	0,309	0,202	0,302	0,295	0,295	0,093
5	0,182	0,122	0,169	0,066	0,065	0,283 (N)
6	0,059	0,097	0,057	0,057	0,058	0,283 (N)
7	0,059	0,008	0,057	0,037	0,036	0,093
8	0,182	0,184	0,169	0,084	0,085	- 0,014
9						0,087
10						- 0,008

TABLEAU II-10

Densités de spin des radicaux cations des diverses orthodiazines



PRODUIT	$\langle H^2 \rangle$ EXPERIMENTAL: (Gauss ²)	$\langle H^2 \rangle$ THEORIQUE (Gauss ²)
Phtalazine (0,02M)	63	56
Cinnoline (0,02M)	145	138
Phényl-3 cinnoline (0,016M)	149	139
Benzo[c]cinnoline (0,02M)	163,5	162,5
Phényl-1 phtalazine*		36,5
Diphényl-1,4 phtalazine*		21,5

TABLEAU II-11

Seconds moments théoriques et expérimentaux des radicaux cations obtenus en matrice deutériée.

* Pour ces dérivés, une diminution de la concentration du soluté entraîne un mauvais rapport signal/bruit.



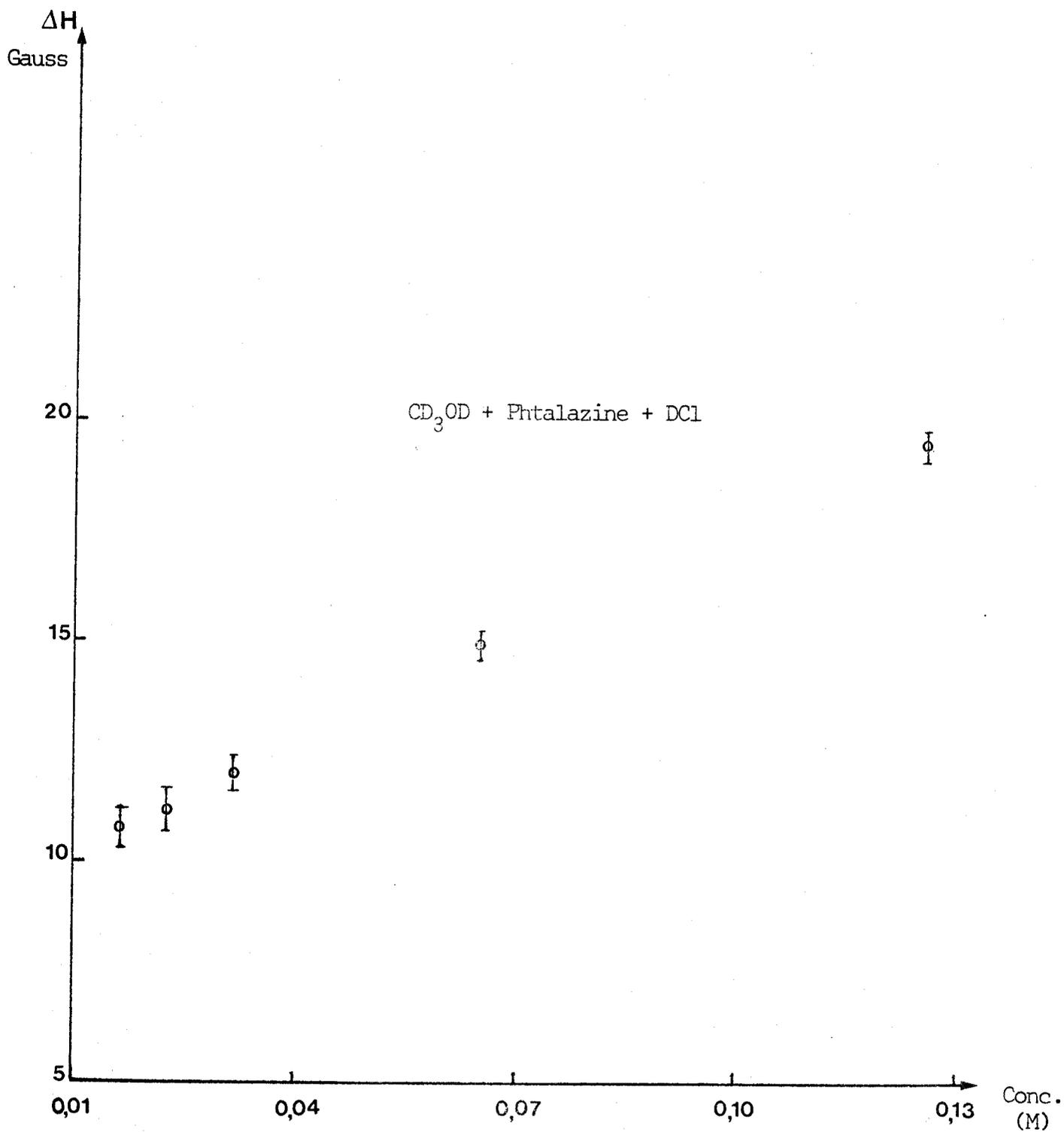


FIGURE II-25

Variation de la largeur de raie en fonction de la concentration



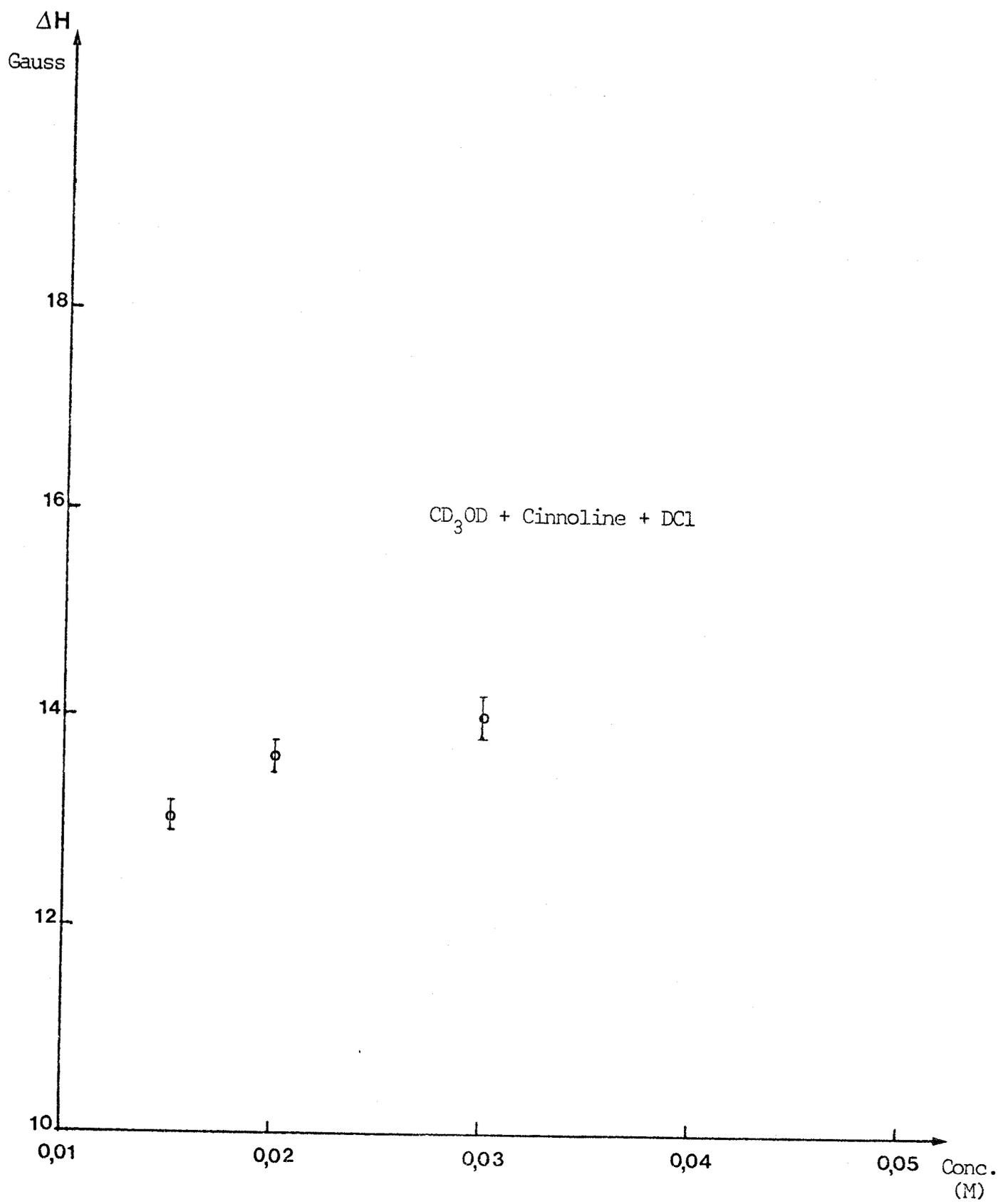


FIGURE II-26

Variation de la largeur de raie en fonction de la concentration



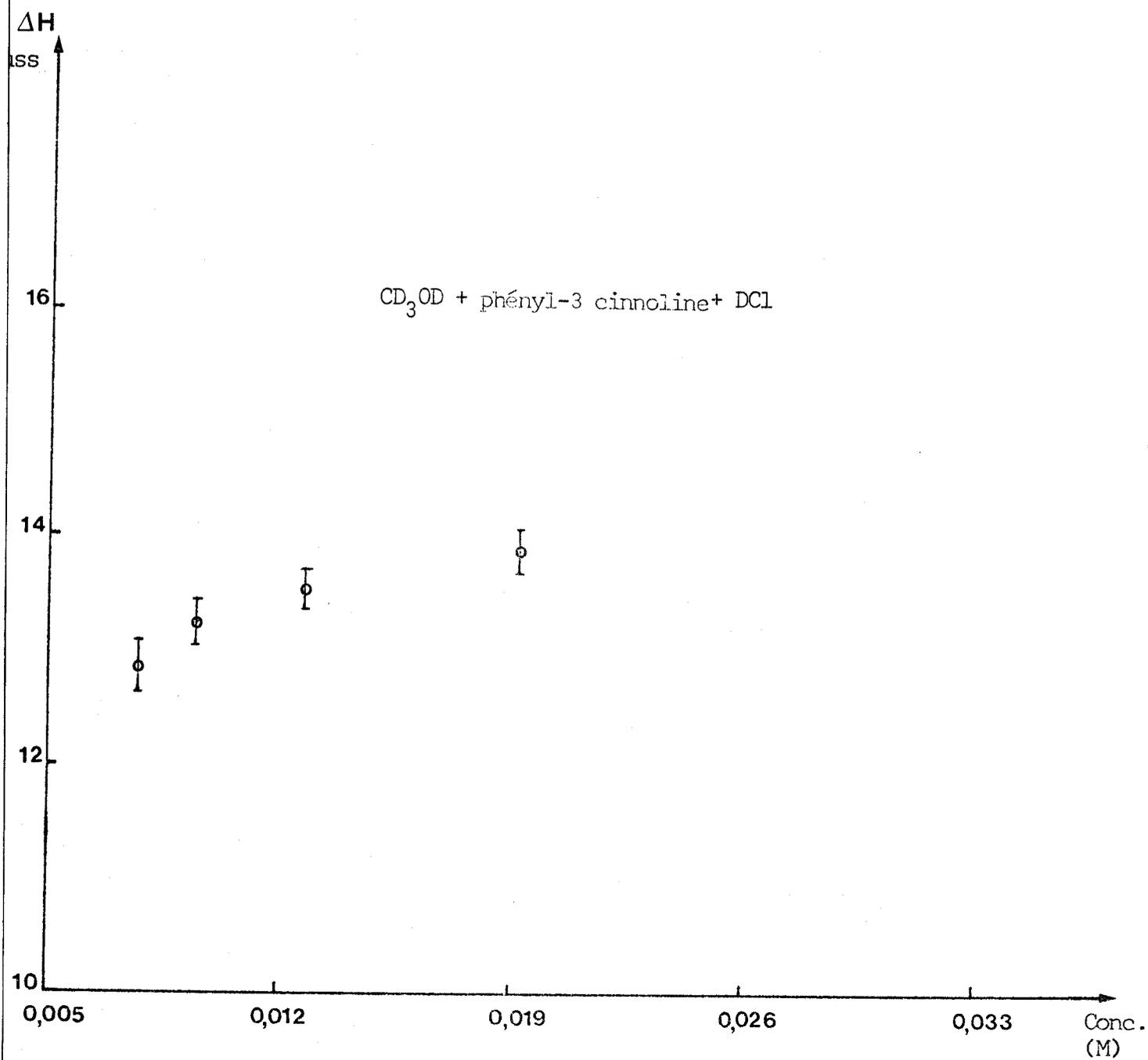


FIGURE II-27

Variation de la largeur de raie en fonction de la concentration



III - CONCLUSION -

L'irradiation U.V. en milieu alcoolique neutre des diverses orthodiazines conduit à l'observation de radicaux, de type N-H semiquinone. Ils ne sont trappés qu'en matrice vitreuse, s'étant tous révélés instables en phase liquide. La méthode des seconds moments s'est donc avérée particulièrement utile pour l'étude de ces radicaux. Mais cette méthode présente l'inconvénient de mettre en oeuvre un nombre important de paramètres, d'où la nécessité de prendre un grand nombre de précautions. Néanmoins, la simulation électronique des radicaux, tant en phase liquide (cas du radical phényl-9 acridinyle précédent) qu'en phase solide à partir de données purement théoriques, vient justifier les valeurs choisies pour ces paramètres.

En milieu neutre, les monoazines mono et polycycliques et les ortho-méta- et paradiazines mono et bicycliques conduisent toutes, à l'exception de la pyridazine, à des radicaux N-H de type pyridinyle dans lesquels l'azote se trouve à l'état d'hybridation sp^2 . Ils possèdent tous une durée de vie trop faible en phase liquide pour être détectés, sauf le radical provenant de la phényl-9 acridine.

En milieu acide, les orthodiazines conduisent à la formation de radicaux différents de ceux observés en milieu neutre. Les radicaux cations obtenus dans ces conditions ne conduisent qu'à basse température à une concentration stationnaire détectable. Ils ont ainsi un comportement différent de ceux qui proviennent des paradiazines. Les radicaux cations de ces composés se forment très facilement. Une exposition à la lumière du jour est suffisante et les spectres peuvent être dressés à température ambiante.

L'allure des spectres des radicaux cations des orthodiazines est perturbée par des phénomènes d'échange, de type transfert électronique. Dans nos études, ceux-ci provoquent un élargissement des raies. Ce transfert est également présent dans les réactions des monoazines en milieu alcoolique acidifié. Une étude plus approfondie de cette réaction d'échange a été entreprise en employant comme modèle la phényl-9 acridine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

I - SPECTROMÈTRE R.P.E. - ÉCHANTILLONS -

Toutes les expériences R.P.E. sont faites sur un spectromètre R.P.E. *VARIAN V 4502* dans des conditions analogues à celles détaillées dans le chapitre précédent.

La préparation des échantillons et la méthode d'irradiation sont identiques à celles décrites lors de l'étude de la phényl-9 acridine.

II - SOLVANTS - PRODUITS -

Le méthanol utilisé est du méthanol *MERCK* pour analyse. Le méthanol per-deutérié est un produit fourni par "*SPECTROMÉTRIE, SPIN et TECHNIQUES*" avec un enrichissement isotopique supérieur à 99%. L'éther est un produit "R.P.E." *CARLO ERBA*. L'acide chlorhydrique et l'acide chlorhydrique deutéré utilisés ont la même provenance que celle indiquée à la fin du chapitre précédent.

La phtalazine et la benzo[c]cinnoline sont des produits *FLUKA* (qualité purum). La cinnoline provient de chez *EGA-CHEMIE* et la méthyl-4 cinnoline nous est fournie par *ALDRICH*.

La phényl-1 phtalazine est synthétisée selon la méthode de MUSTAFA (7) par réaction de bromure de phényl magnésium sur la phtalazine (figure II-28a). A la solution étherée de bromure de phénylmagnésium (préparée par action de 2g de magnésium, 16g de bromobenzène et 80 ml d'éther anhydre), on ajoute 2g de phtalazine en solution dans 60 ml de benzène. Après évaporation de l'éther, le mélange réactionnel est chauffé à reflux durant 3 heures, puis maintenu à température ambiante pendant toute une nuit. L'hydrolyse est faite par action d'une solution saturée de chlorure d'ammonium refroidie. Le résidu huileux obtenu après concentration de la fraction étherée est lavé plusieurs fois à l'éther de pétrole, puis cristallisé dans un mélange benzène-éther. Le solide final se présente sous la forme de cris-

taux soyeux blancs (1,3g) F = 143°C (Litt. = 142-143°C).

La diphényl-1,4 phtalazine est préparée selon le même processus (7) à partir de la phtalazone (2H-phtalazinone-1produit *FLUKA*) (figure II-28b). La seule modification est un reflux important de la fraction benzénique (6 heures). La recristallisation dans le benzène fournit des cristaux blancs de diphényl-1,4 phtalazine. F = 194°C (Litt. = 194°C).

La phényl-3 cinnoline est préparée suivant la méthode de LOWRIE (8) par décarboxylation de la phényl-3 carboxy-4 cinnoline. Ce dérivé est obtenu par condensation de la benzaldéhydephénylhydrazone avec le chlorure d'oxalyle en présence de chlorure d'aluminium, soit le processus préconisé par BAUMGARTEN et FURNAS (9) (figure II-28c).

* Préparation de la N-benzylidèneaminoisatine (XIII) : 19,6g (0,1 mole) de benzaldéhydephénylhydrazone (XII) en solution dans 200 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés sous agitation à une solution de 12,6g (0,1 mole) de chlorure d'oxalyle dans 200 ml de CH_2Cl_2 à reflux. Le reflux est prolongé ensuite durant 2 heures, puis 45g (0,34 mole) de AlCl_3 sont additionnés rapidement. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant une nuit, puis hydrolysé. La phase organique est lavée avec HCl, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage, sur Na_2SO_4 , elle est concentrée à 100 ml. Après addition de 200 ml d'éthanol et refroidissement à 0°C, des cristaux rouges se forment (17g ; 70%). Le produit est recristallisé dans l'éther : F = 147°C (Litt. = 148-149°C).

* Préparation de la phényl-3 carboxy-4 cinnoline (XIV) : A 100 ml de KOH à 50%, on ajoute 15g (0,06 mole) de l'isatine (indolinedione-2,3) précédemment obtenue. Le mélange hétérogène est chauffé à reflux et sous agitation pendant 30 mn, puis dilué par addition de 300 ml d'eau bouillante. La partie non dissoute est alors éliminée et la solution restante est acidifiée par HCl jusque pH 4. Par refroidissement, un solide poudreux jaune est obtenu. Après lavage à l'eau et séchage, on recueille 13,5g d'acide. Le produit est alors recristallisé dans l'éthanol : F = 225°C (Litt. 224,5°C).

* Préparation de la phényl-3 cinnoline : 5g (0,02 mole) de l'acide préparé dans la précédente synthèse sont fondus et chauffés dans un bain d'huile jusqu'à cessation de tout dégagement gazeux. Le produit formé est purifié par distillation réduite (0,5 mmHg) (3,4g, 80%). Il est ensuite recristallisé dans le méthanol : F = 121°C (Litt. = 119°C).

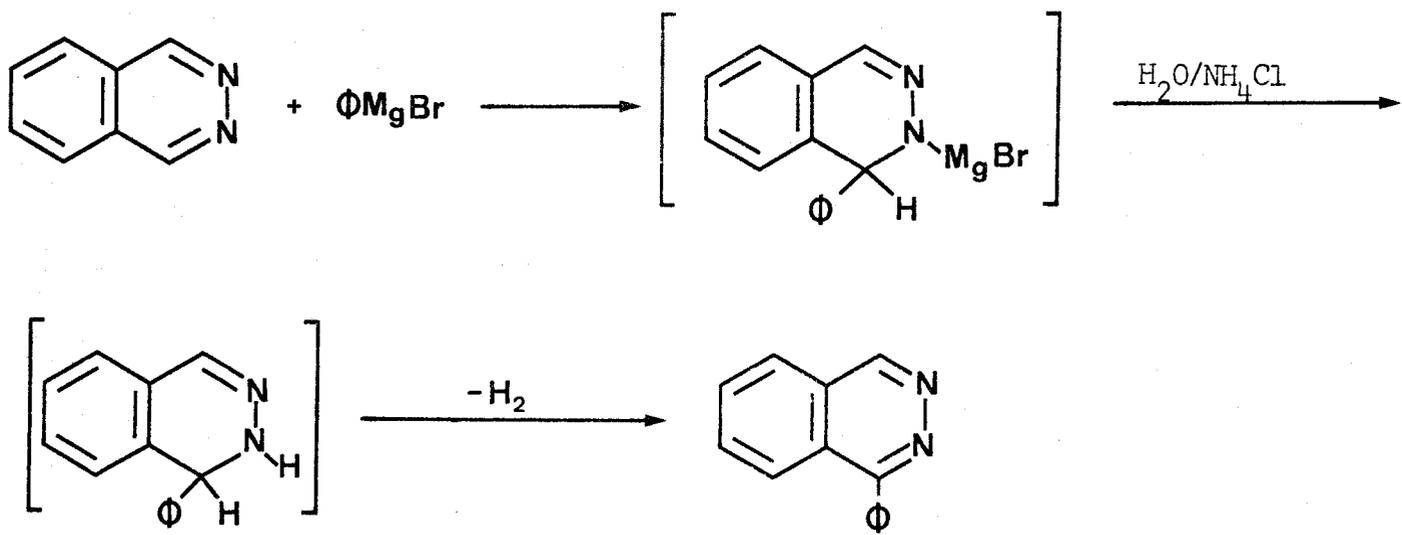


FIGURE II-28a

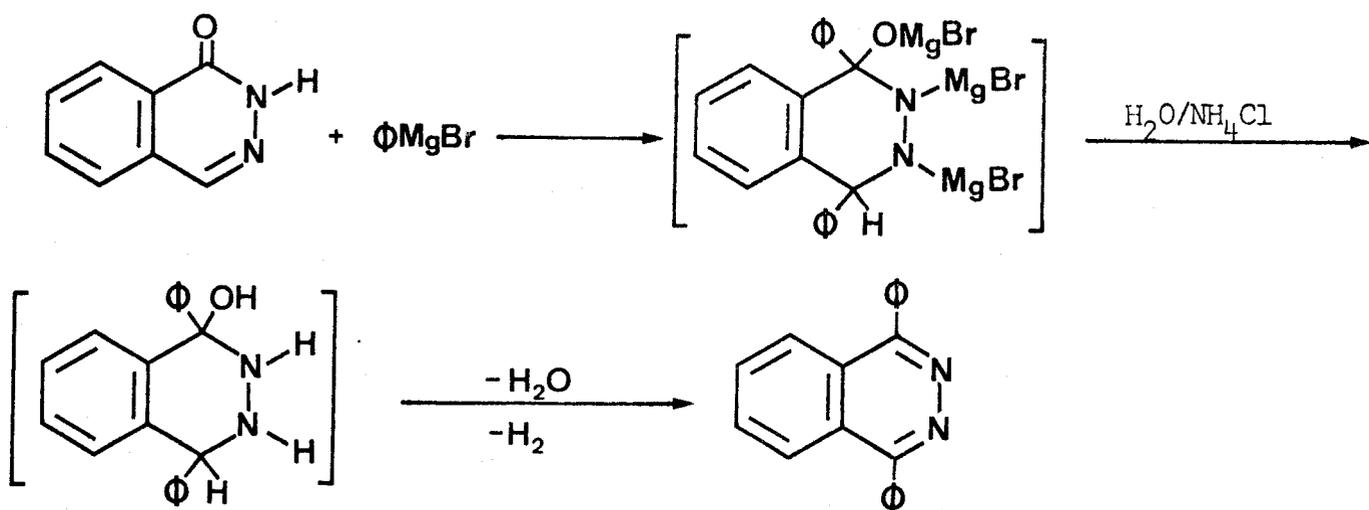


FIGURE II-28b

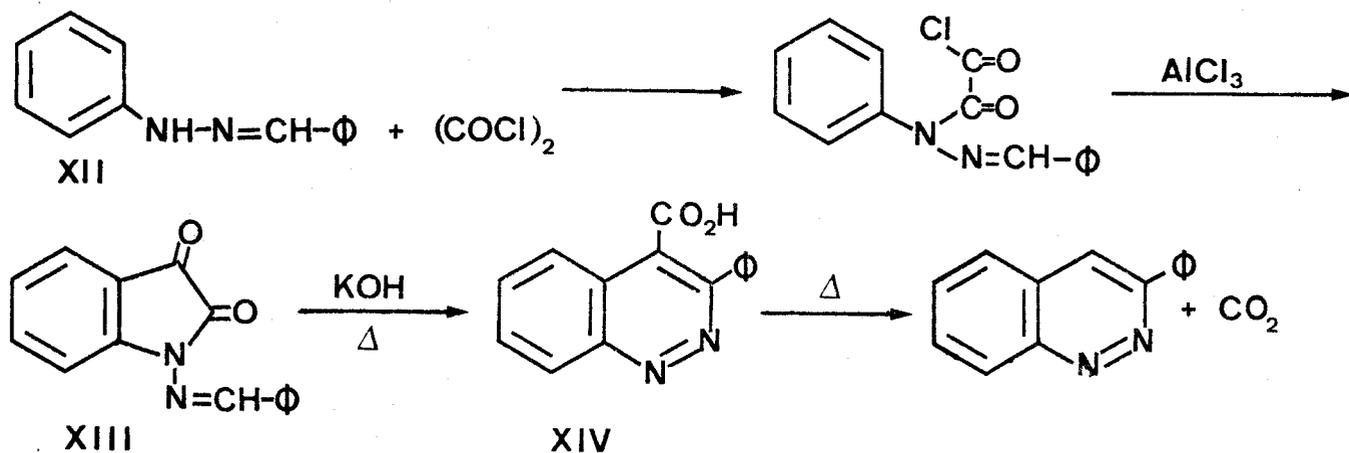


FIGURE II-28c



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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et G. ALLAN
Photochem. et Photobio., 20, 27 (1974).
- (2) J. CHAUDHURI, S. KUME, J. JAGUR-GRODZINSKI et M. SZWARC
J. Amer. Chem. Soc., 90, 6421 (1968).
- (3) J. HINZE et H.H. JAFFE
J. Amer. Chem. Soc., 84, 540 (1962).
- (4) D.E. AMES, B. NOVITT, D. WAITE et H. LUND
J. Chem. Soc. (C), 796 (1969).
- (5) J.R. MORTON
Chem. Rev., 64, 453 (1964).
- (6) J.R. BOLTON, A. CARRINGTON et J. DOS SANTOS-VEIGA
Mol. Phys., 5, 465 (1962).
- (7) A. MUSTAFA, A.H. HARHASH et A.A.S. SALEH
J. Amer. Chem. Soc., 82, 2735 (1960).
- (8) H.S. LOWRIE
J. Medicin. Chem., 9, 664 (1966).
- (9) H.E. BAUMGARTEN et J.L. FURNAS
J. Org. Chem., 26, 1536 (1961).

-§-§-§-§-§-§-

CHAPITRE VI

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

ETUDE DE LA RÉACTION D'ÉCHANGE D'ÉLECTRON ENTRE UN RADICAL ET UN CATION

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	133
I - INTRODUCTION.....	134
II - THEORIE.....	135
A) APPROXIMATION DE L'ECHANGE LENT.....	136
B) APPROXIMATION DE L'ECHANGE RAPIDE.....	138
III - RESULTATS.....	139
IV - DISCUSSION.....	140
A) DETERMINATION DES SECONDS MOMENTS DES SPECTRES NON PERTURBES.....	140
B) DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DE LA REACTION D'ECHANGE D'ELECTRON.....	142
C) RESTRICTION THEORIQUE AU TRAITEMENT DE L'ECHANGE RAPIDE.....	143
D) DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION DE TRANSFERT D'ELECTRON.....	145
V - CONCLUSION.....	146

.... /

PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	149
I - PRODUITS ET SOLVANTS.....	149
II - ECHANTILLONS - SPECTROMETRE R.P.E.....	149
BIBLIOGRAPHIE.....	150

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

Les monoazines irradiées en milieu alcoolique neutre ou acidifié donnent naissance dans les deux cas à des radicaux N-H semiquinoniques identiques, seul leur mode de formation diffère. Cependant, certaines différences peuvent être observées entre les spectres R.P.E. des radicaux formés dans des conditions acides et ceux détectés en milieu neutre. Ces modifications dépendent à la fois de la température à laquelle sont dressés les spectres et de la concentration en soluté. L'observation d'une variation de la forme de la raie, passage graduel d'une raie gaussienne vers une raie de forme lorentzienne, implique fortement la présence d'interactions d'échange. Nous avons donc émis l'hypothèse que ces variations dans l'allure du spectre résultent d'une réaction d'échange d'électron.

-§-§-§-§-§-§-§-

I - INTRODUCTION -

Si les réactions d'échange de toutes natures ont depuis longtemps fasciné les cinéticiens (1), les réactions d'échange d'électron ont parmi celles-ci un intérêt plus spécifique puisque ces processus représentent le type le plus simple de transfert d'électron. La publication par WARD et WEISSMAN (2) de l'étude de ce genre de réaction, en utilisant une technique spectroscopique (R.P.E.), fut très importante car elle fournit une méthode applicable à un grand nombre de molécules organiques.

Depuis ce travail de pionnier sur les réactions d'échange d'électron entre un radical anion et sa molécule parent neutre,



de nombreuses études ont été réalisées en employant une grande variété de radicaux anions (3-7). Par la suite, des systèmes, où interviennent des radicaux libres (8),



ou des dianions (9)



ont été examinés. Les divers travaux ont montré que les vitesses de ces réactions sont sensibles à de nombreux facteurs, tels que le solvant ou le degré d'association de la paire d'ions.

Ce type de réactions d'oxydo-réduction dans les molécules organiques où des radicaux cations interviennent a été beaucoup moins approfondi (10-12) :



Cela résulte peut-être d'une difficulté dans le contrôle des concentrations des radicaux cations et des molécules neutres correspondantes présentes dans la solution.

Enfin, les processus de transfert d'électron où le radical neutre joue le rôle de donneur,



correspondant aux phénomènes observés dans notre cas, sont peu fréquents dans littérature. Le seul exemple cité est celui où LOWN (13) décrit le transfert d'électron entre le radical triphénylméthyle et le cation triphénylméthyle, de

manière succincte.

Afin de vérifier si notre hypothèse de réaction d'échange d'électron est exacte, nous avons étudié ce genre de réaction en utilisant la spectroscopie R.P.E. et en prenant, comme modèles, le chlorure de phényl-9 acridinium et le chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium, monoazines dont les radicaux N-H semiquinoniques correspondants (I ou II) sont détectables à température ambiante.

Le phénomène de transfert d'électron affecte la durée de vie des états quantiques responsables de la structure hyperfine. Cette incertitude dans la durée de vie s'accompagne donc d'une augmentation de la largeur de raie. Un grand nombre de traitements théoriques, variant par leur degré de sophistication, décrivent la relation qui existe entre la vitesse de transfert (ou la durée de vie τ_j du $j^{\text{ème}}$ état hyperfin) et les largeurs de raies hyperfines (14,15). Nous allons succinctement décrire la théorie de PIETTE et ANDERSON (16) utilisée dans nos études et basée sur un modèle employant les équations de BLOCH. Elle s'applique à tout système d'échange comportant N sites.

II - THEORIE -

Dans un radical libre, l'état de spin nucléaire détermine la fréquence de résonance de l'électron. A chaque fréquence possible, on associe un site pour l'électron, et la réaction de transfert d'électron consiste à un saut électronique d'un site à un autre. La probabilité de transfert d'électron dans une molécule est indépendante des états de spin nucléaire intervenant. La fonction décrivant le spectre de résonance magnétique pour des électrons participant à un tel processus est :

$$I(\omega) = \text{Re} \left(\frac{\gamma H_1 M_0 \sum_j P_j / (1 + \alpha_j \tau)}{\sum_j P_j \alpha_j / (1 + \alpha_j \tau)} \right) \quad (\text{VI})$$

où Re désigne "la partie réelle de"

γ représente le rapport gyromagnétique électronique

H_1 est la grandeur du champ microonde oscillant

M_0 est le moment magnétique à l'équilibre

P_j est la fraction des états de spin nucléaire associée au $j^{\text{ème}}$ site

α_j est égal à $\frac{1}{(T_2)_j} + i(\omega_j - \omega)$ où ω correspond à la fréquence de H_1

τ est la durée de vie moyenne du radical entre les transferts d'électron.

Les auteurs définissent un nouveau temps T_j' par :

$$\frac{1}{T_j'} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{(T_2)_j}$$

La relation (VI) devient alors :

$$I(\omega) = \text{Re} \left(\frac{\gamma H_1 M_0 \sum_j P_j / (\frac{1}{T_j'} + i\Delta\omega_j)}{\sum_j P_j \left[\frac{1}{(T_2)_j} + i\Delta\omega_j \right] / (\frac{1}{T_j'} + i\Delta\omega_j)} \right) \quad (VII)$$

où $\Delta\omega_j = \omega_j - \omega$ et $(T_2)_j$ définit le temps de relaxation transversal (spin-spin) au site j en absence de transfert.

Bien que l'expression (VII) soit valable pour toute valeur de τ , des solutions simples de cette expression peuvent être obtenues dans deux cas limites.

A) APPROXIMATION DE L'ECHANGE LENT

Dans ce cas limite, toutes les raies hyperfines demeurent encore bien séparées les unes des autres, de sorte que l'inégalité suivante est vérifiée pour tout site i et j :

$$|\omega_i - \omega_j| \gg \frac{1}{(T_2)_i} + \frac{1}{\tau} \quad (VIII)$$

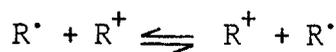
A proximité de la $j^{\text{ème}}$ résonance, la relation (VII) est égale approximativement à

$$I(\omega) = \text{Re} \left(\frac{\gamma H_1 M_0 P_j}{\left[\frac{1}{(T_2)_j} + (1 - P_j)/\tau \right] + i\Delta\omega_j} \right) \quad (IX)$$

Dans le cas limite de l'échange lent, chaque raie doit être d'allure lorentzienne et la largeur de raie à mi-hauteur $\Delta\nu$, en présence d'un transfert, est donnée par :

$$\frac{1}{T_j''} = \frac{1}{(T_2)_j} + \frac{1 - P_j}{\tau} = \pi\Delta\nu \quad (X)$$

Lors de l'étude d'une réaction bimoléculaire :



la vitesse de réaction est égale à :

$$v = k_{\text{ex}} [R^\cdot] [R^+] = \frac{[R^+]}{\tau_{R^+}} = \frac{[R^\cdot]}{\tau_{R^\cdot}}$$

$$\text{d'où} \quad k_{\text{ex}} = \frac{1}{\tau_R \cdot [R^+]} \quad (XI)$$

De la relation x et I du chapitre I, on peut calculer la contribution δH à la largeur de raie induite par la réaction d'échange :

$$\frac{1}{\tau_R} = \pi(2,83 \times 10^6) \sqrt{3} \delta H$$

$\sqrt{3}$ est le facteur de proportionnalité entre la largeur de raie à mi-hauteur et la largeur prise entre les points de pente extrême.

La relation (XI) devient :

$$k_{\text{ex}} = \frac{1,52 \times 10^7 (\Delta H - \Delta H_0)}{[1 - P_j][R^+]} \quad (XII)$$

où ΔH et ΔH_0 représentent les largeurs de raie dans la première dérivée, mesurées pic à pic, en présence et en absence de transfert. Le facteur $(1 - P_j)$ compense l'absence d'effets d'élargissement de raies observables lors d'un transfert d'électron entre radicaux ayant la même configuration de spin nucléaire.

Certains auteurs ont modifié l'égalité (XII) en substituant les largeurs de raies par leur intensité (2,18).

Ces équations simples ne se vérifient que lorsque l'élargissement des raies, provoqué par le transfert d'électron, est faible par rapport à l'écart entre deux raies adjacentes (6,8,9,11,17). Par conséquent, cette méthode n'est pas applicable à des radicaux qui présentent des spectres R.P.E. complexes. Ainsi, pour le radical phényl-9 acridinyle nous n'avons pas obtenu de résultats expérimentaux se conformant à ces exigences, quelles que soient les conditions de température et de concentration. Lors de l'étude faite sur ce radical en milieu alcoolique neutre et en absence de tout phénomène d'échange, la simulation du spectre R.P.E. correspondant (figure II-11) a nécessité l'emploi d'une largeur de raie, pic à pic, de 0,25 Gauss, c'est-à-dire une valeur proche des plus petites constantes de couplage, celles du groupe phényle. La même constatation peut être faite à propos du radical anion phényl-9 acridinyle (19) où une largeur de raie, pic à pic, de 0,06 Gauss est employée. Dans ce cas, les constantes de couplage des protons en position méta sur le substituant sont trop petites pour être mesurables.

CHANG et JOHNSON (20) ont cependant montré que les mesures effectuées dans la limite de l'échange rapide constituent une approche moins compliquée pour ces molécules du fait de la simplification des spectres.

B) APPROXIMATION DE L'ECHANGE RAPIDE

Ce cas limite intervient lorsque l'échange est si rapide que les fréquences de résonance individuelles sont moyennées et les raies hyperfines coalescent en une raie unique, de forme lorentzienne, apparaissant au centre du spectre initial. La condition qui doit être vérifiée dans ce cas, pour tout site i et j , est que la probabilité de transfert de l'électron, par unité de temps, soit plus grande que la séparation des raies de résonance, exprimées en fréquence, soit :

$$|\omega_i - \omega_j| \ll \frac{1}{(T_2)_i} + \frac{1}{\tau}$$

Une autre restriction qui entre en ligne de compte dans cette approximation est que toutes les raies hyperfines ont le même T_2 en absence d'échange : $(T_2)_i = (T_2)_j = T_2^0$. L'équation (VI) se transforme après quelques traitements algébriques en :

$$I(\omega) = \text{Re} \left(\frac{\gamma H_1 M_O T'''}{1 + i(\langle \omega \rangle - \omega) T'''} \right)$$

où
$$\frac{1}{T'''} = \frac{1}{T_2^0} + (\langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2) \left[\frac{\tau T_2^0}{T_2^0 + \tau} \right]$$

et
$$\langle \omega \rangle = \sum_j P_j \omega_j \quad ; \quad \langle \omega^2 \rangle = \sum_j P_j \omega_j^2$$

Comme les spectres R.P.E. des radicaux en solution sont généralement symétriques, la quantité $\nabla = \langle \omega^2 \rangle - \langle \omega \rangle^2$ correspond au second moment de celui-ci. Habituellement, $T_2^0 \gg \tau$, il en résulte que la largeur de raie à mi-hauteur $\Delta\nu$ est obtenue dans de telles conditions à partir de :

$$\frac{1}{T'''} = \frac{1}{T_2^0} + \nabla \tau = \pi \Delta\nu \tag{XIII}$$

La constante de vitesse k_{ex} de la réaction bimoléculaire se déduit des égalités (XI) et (XIII). On obtient l'expression suivante :

$$k_{ex} = \frac{2,05 \times 10^7 \langle H^2 \rangle}{(\Delta H - \Delta H_0) [R^+]} \tag{XIV}$$

où ΔH et ΔH_0 sont les largeurs de raies, pic à pic, en présence et en absence de transfert d'électron, mesurées en Gauss.

$\langle H^2 \rangle$ correspond au second moment, exprimé en Gauss², du spectre initial non perturbé.

$[R^+]$ est la concentration des espèces diamagnétiques, exprimée en mole.litre⁻¹.

Des mesures cinétiques dans le domaine d'échange rapide ont été réalisées à la fois sur des molécules simples et sur des molécules complexes (10,11,20).

Des études, hors des deux conditions limites précédemment décrites, sont également possibles. L'observation du phénomène d'échange dans la région intermédiaire implique l'emploi de techniques de calcul afin de simuler les spectres R.P.E. correspondant à partir des formes de raies (7,21).

Nous avons, pour notre part, limité nos études à l'approximation de l'échange rapide. En effet, une solution 0,18M de chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium dans le méthanol, irradiée à 313K, donne lieu à un spectre formé d'une raie lorentzienne. Sa largeur de raie, mesurée pic à pic, est dans ces conditions de 1,2 Gauss. Le même aspect est présenté, à 313K, par les spectres R.P.E. du radical phényl-9 acridinyle (I), formé en solution alcoolique acidifiée (figure II-29).

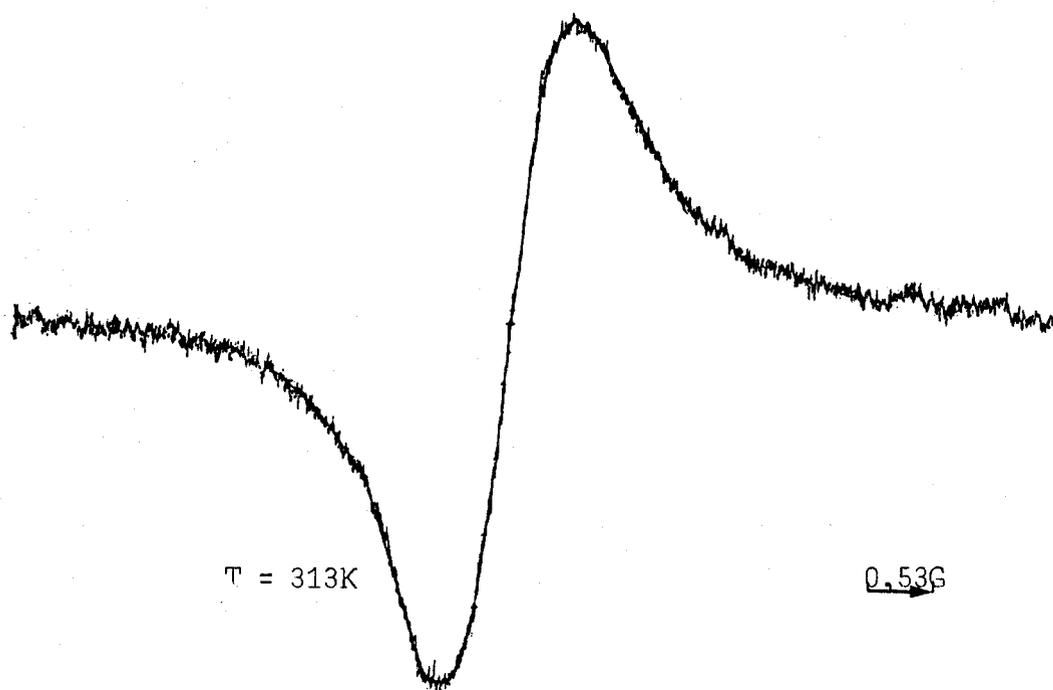
III - RESULTATS -

La relation XIV indique que, si nous traçons la courbe $\Delta H = f(1/[R^+])$, nous devons obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine doit normalement représenter la largeur naturelle des raies, en absence de transfert (ΔH_0), et dont la pente permet de déterminer la constante de vitesse k_{ex} , à condition que le second moment du spectre non perturbé soit connu.

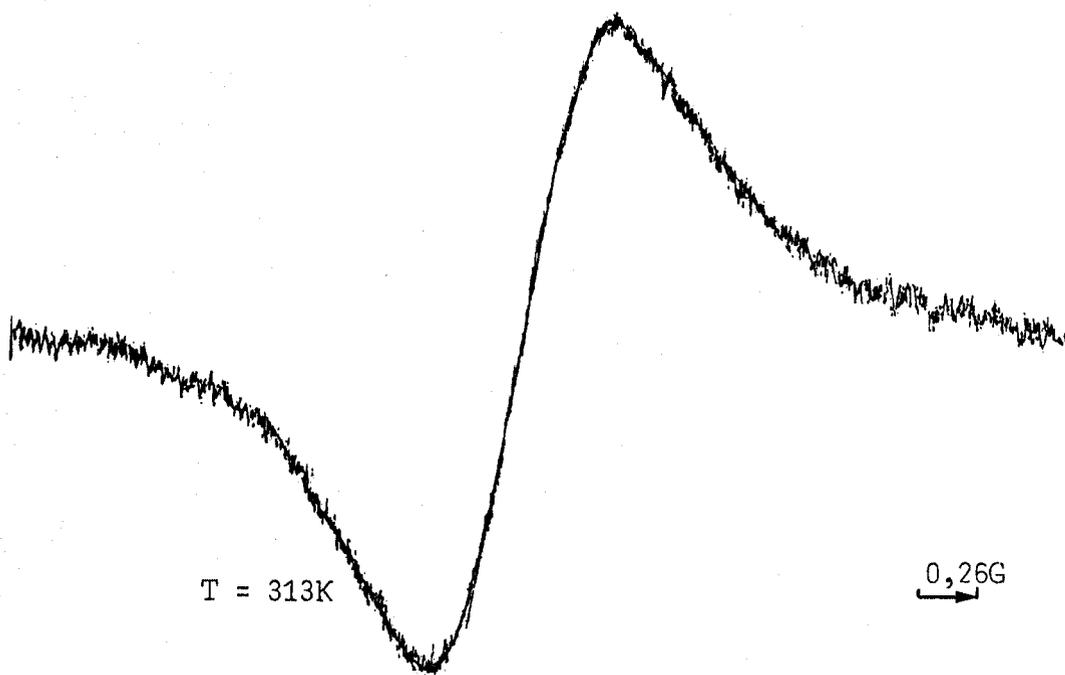
Les figures II-30 et 31 représentent les tracés respectifs de ces droites pour le chlorhydrate de phényl-9 acridine et le chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium, correspondant respectivement aux radicaux I et II.

Elles ont été établies en faisant varier les concentrations en phényl-9 acridine entre 0,05M et 0,33M et pour celles du chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium entre 0,1M et 1,25M. Ces diverses études ont été réalisées à 293K.

Les solutions de chlorhydrate de phényl-9 acridine sont obtenues par addition de quatre équivalents d'acide chlorhydrique aux solutions méthanoliques de ce composé. Nous pensons que, dans de telles conditions, toute la phényl-9 acridine dissoute se trouve sous forme protonée. Cela se trouve confirmé par les spectres U.V. reportés sur la figure II-32. Nous constatons que le spectre U.V. obtenu par addition de quatre équivalents HCl à une solution méthanolique de phényl-9 acridine est sensiblement le même que celui qui est enregistré lors de l'addition de vingt équivalents HCl. Une preuve supplémentaire, justifiant cette hypothèse, est la courbe de neutralisation de la solution méthanolique de phényl-9



MeOH + chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium (0,18M)



MeOH + phényl-9 acridine (0,2M) + 2 équivalents HCl

FIGURE II-29

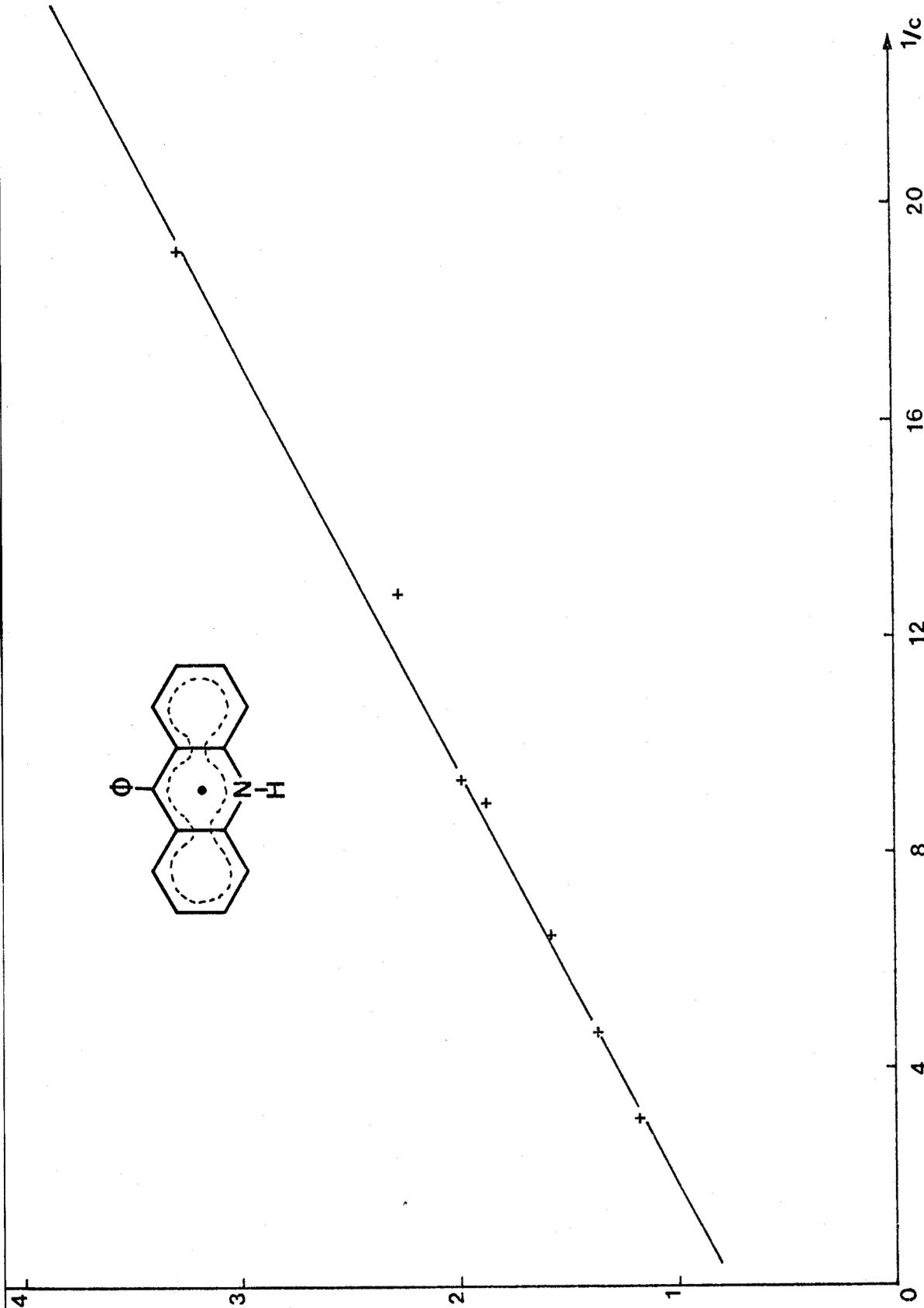
Forme des raies dans les processus d'échanges étudiés





Variation de la largeur de raie en fonction de la concentration pour le radical (I) à 2931

FIGURE II-30



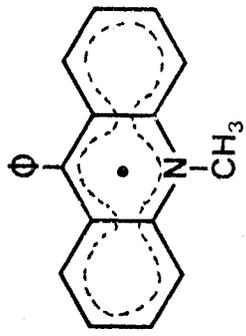
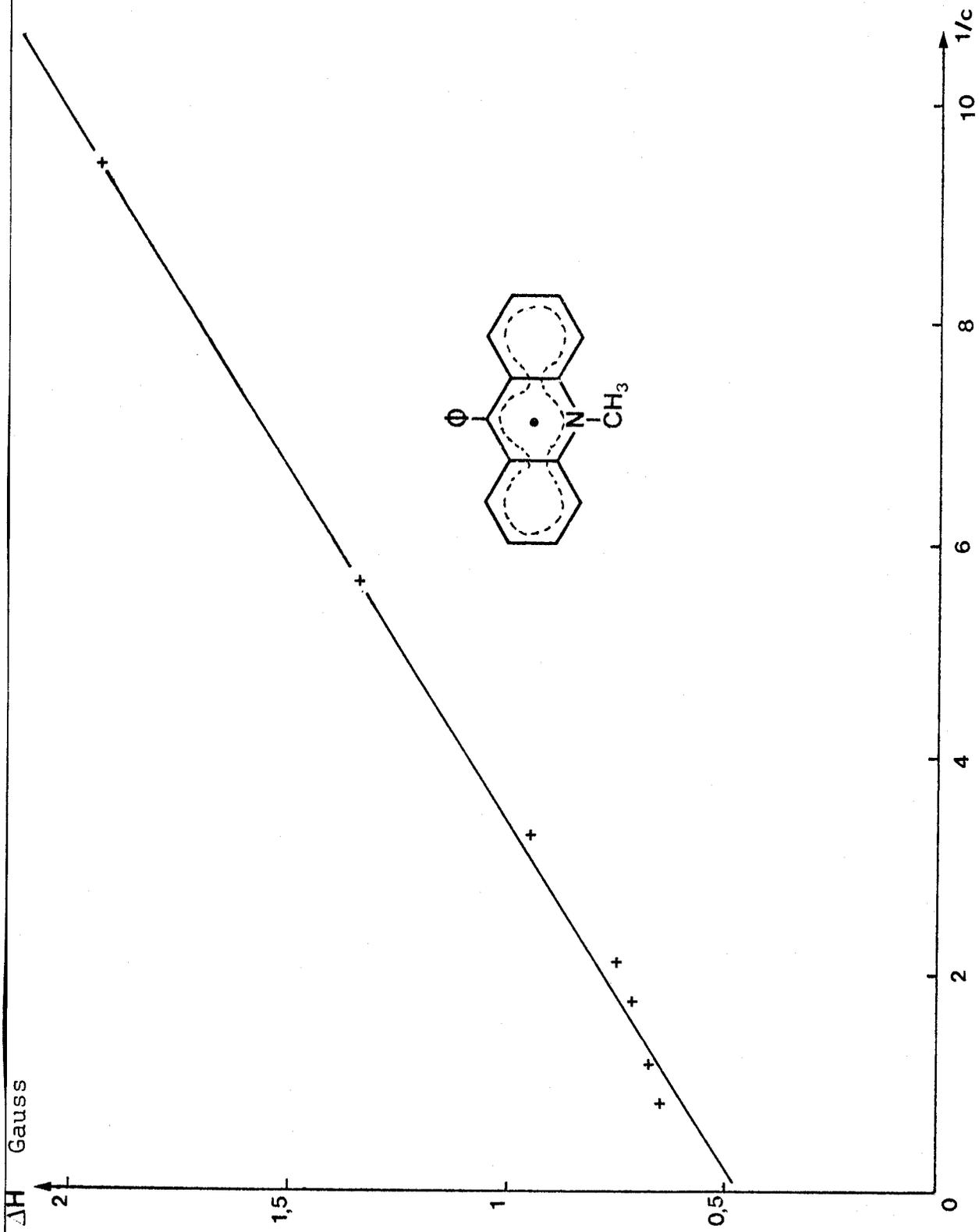


FIGURE II-31

Variation de la largeur de raie en fonction de la concentration pour le radical (II) à 29

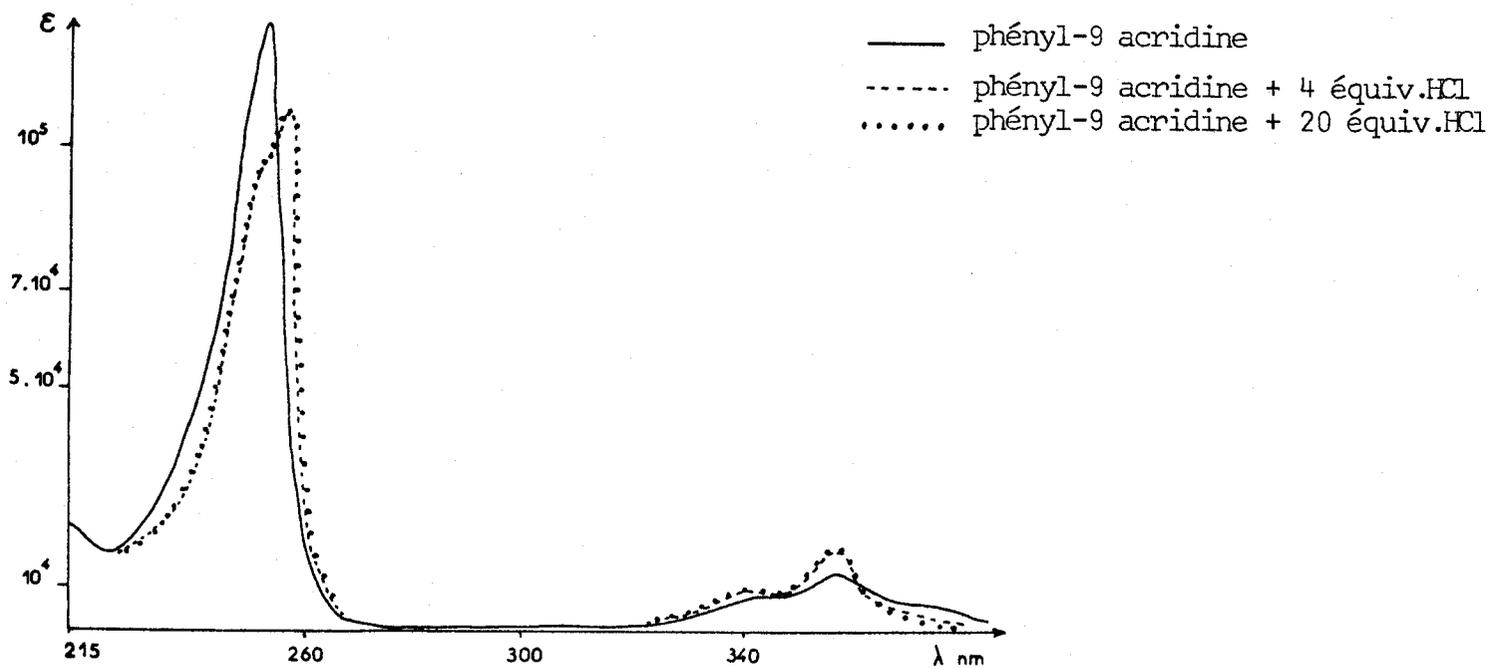


FIGURE II-32

Spectres U.V. de diverses solutions méthanoliques de phényl-9 acridine

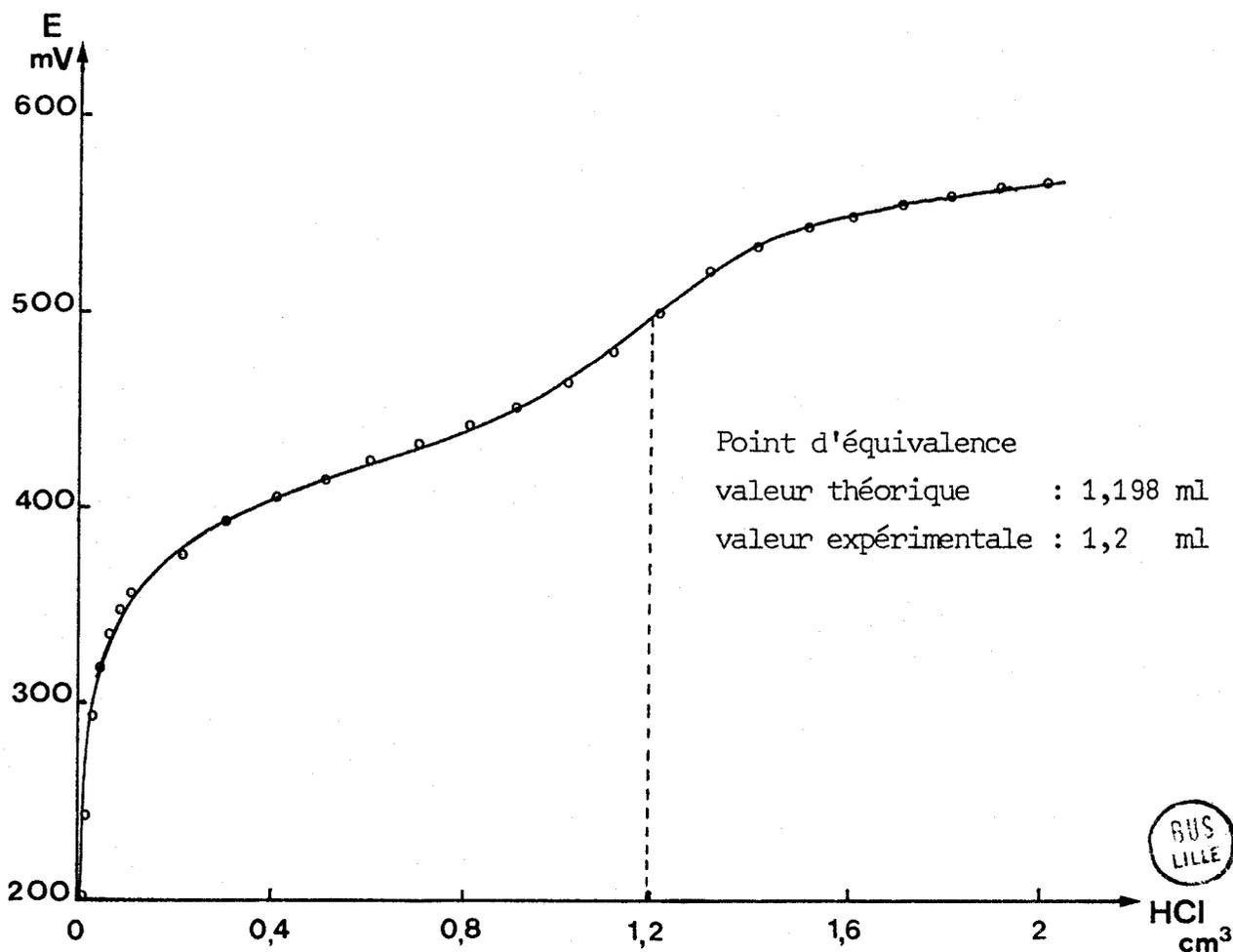


FIGURE II-33

Courbe de neutralisation de la phényl-9 acridine ($6,27 \times 10^{-5} M$) dissoute dans le méthanol par HCl ($5,23 \times 10^{-2} N$) en solution dans le méthanol.

BUS
LILLE

acridine ($6,27 \cdot 10^{-5}$ M) par une solution méthanolique d'acide chlorhydrique ($5,236 \cdot 10^{-2}$ N) (figure II-33). Au point d'équivalence, le volume versé de cette solution (1,2 ml) est le même que celui déterminé théoriquement (1,198 ml). La même expérience réalisée par conductimétrie fournit un résultat identique.

Les largeurs de raies sont mesurées entre les points de pente extrême de la courbe correspondant à la première dérivée. La valeur utilisée pour chaque échantillon résulte d'une moyenne effectuée sur trois spectres au minimum. La déviation standard dans la largeur de raie pour un échantillon donné se situe habituellement entre 2 et 3% et n'atteint les 5% que dans de très rares cas. La vitesse de balayage en champ est comprise entre 2G/mn et 0,5G/mn, avec une grande majorité de spectres où elle est égale à 1G/mn. Une modification de la vitesse de balayage ne produit pas de différences appréciables dans les largeurs de raies.

IV - DISCUSSION -

Nous avons indiqué précédemment qu'un des critères à respecter dans la limite de l'échange rapide est que les raies soient d'allure lorentzienne. Nous avons donc vérifié que, pour tous les échantillons, les raies sont de forme lorentzienne, dans la limite des erreurs expérimentales, en utilisant soit la méthode basée sur les pentes de la courbe dérivée (rapport des pentes $\frac{b}{a} = 4$), soit celle de la normalisation de la courbe (22).

Lorsque cela s'est avéré nécessaire, des corrections ont été faites pour tenir compte de la contribution de l'amplitude de modulation dans la largeur de raie expérimentale. Les effets de l'amplitude de modulation sur la largeur et l'intensité des raies ont été discutés par de nombreux auteurs (23a, 24). Les amplitudes de modulation varient de $5 \cdot 10^{-2}$ Gauss à $5 \cdot 10^{-1}$ Gauss pour des largeurs de raies, prises pic à pic, comprises entre 0,397 Gauss et 1,659 Gauss.

Afin de pouvoir utiliser l'équation XIV, le second moment du spectre hyperfin totalement résolu doit être obtenu.

A) DETERMINATION DES SECONDS MOMENTS DES SPECTRES NON PERTURBES

Avant de calculer ces seconds moments, quelques remarques semblent nécessaires. La forme des raies de radicaux obtenus en solution sont très généralement de type lorentzien (25). Ceci entraîne une complication puisque le second moment d'une raie lorentzienne est infini et tout spectre composé de raies

lorentziennes devrait donc avoir un second moment infini. Cependant, on peut admettre qu'un second moment bien défini est calculable pour des raies lorentziennes "tronquées" (23b). Ceci signifie qu'une détermination expérimentale du second moment est possible, mais que des précautions doivent être prises. Il en résulte que la différence entre le second moment du spectre en "bâtons" et le second moment des raies lorentziennes devient faible lorsque celles-ci sont tronquées à une distance du centre égale au moins à cinq fois la largeur de raie.

Nous avons donc calculé le second moment en employant la méthode de surmodulation, suggérée par CHANG et JOHNSON, pour des spectres complexes (26). Ces auteurs obtiennent un bon accord entre cette grandeur mesurée dans de telles conditions et le second moment réel correspondant au spectre en "bâtons".

En ce qui concerne le radical I, cette détermination n'a pas posé de problème important. En effet, celui-ci a déjà été obtenu dans des conditions où l'échange n'existe pas (cf. chapitre IV). Nous avons donc effectué plusieurs déterminations expérimentales avec des amplitudes de modulation différentes. Dans tous les cas, nous avons corrigé les seconds moments expérimentaux au moyen de l'équation de HALBACH (27), définie dans le chapitre III :

$$\langle H^2 \rangle^0 = \langle H^2 \rangle_{\text{exp.}} - \frac{1}{3}(\omega_m/\gamma)^2 - \frac{1}{4}(H_m)^2$$

Les seconds moments expérimentaux corrigés, ainsi que celui calculé théoriquement, sont fournis dans le tableau II-12. La valeur moyenne du second moment expérimental du spectre non perturbé est alors de 18 Gauss². Celle-ci est en bon accord avec la valeur théorique (18,34 Gauss²) calculée à partir des densités de spin obtenues par la méthode de McLACHLAN (tableau II-1).

La détermination du second moment du spectre non perturbé du radical II n'a pu être effectuée rigoureusement. En effet, le radical II ne peut pas être obtenu par voie photochimique, en absence de tout phénomène d'échange d'électron. Le spectre le plus résolu que nous ayons obtenu est celui de la figure II-13. On y voit une amorce de structure hyperfine qui correspond à un domaine d'échange intermédiaire. On peut admettre que le second moment d'un tel spectre peut être relié à celui du spectre non perturbé par la relation :

$$\langle H^2 \rangle = \langle H_0^2 \rangle + \frac{\sigma^2}{4}$$

où $\langle H_0^2 \rangle$ représente le second moment du spectre non perturbé. Le terme σ désigne la largeur apparente de raies responsable de l'amorce de structure hyperfine. Le terme $\frac{\sigma^2}{4}$ est la contribution au second moment due à la largeur de raie (28). De nombreuses expériences ont été effectuées dans des conditions différentes de concentrations en restant toujours dans le domaine d'échange intermédiaire. Le

AMPLITUDE DE MODULATION (Gauss)	SECOND MOMENT (Gauss ²)	SECOND MOMENT CORRIGE (Gauss ²)
0,20	18,50	18,49
0,40	18,02	17,98
0,64	17,60	17,50
1,28	18,42	18,01
2,00	18,97	17,97
Second moment calculé : 18,34 Gauss ²		

TABLEAU II-12

Seconds moments des spectres R.P.E. du radical phényl-9 acridinyle

AMPLITUDE DE MODULATION (Gauss)	SECOND MOMENT (Gauss ²)	SECOND MOMENT CORRIGE (Gauss ²)
0,40	23,85	23,81
0,64	23,09	22,99
0,80	23,18	23,02
1,00	23,10	22,85

TABLEAU II-13

Seconds moments des spectres R.P.E. du radical N-méthylphényl-9 acridinyle ; concentration en soluté : $1,8 \cdot 10^{-2}$ M.



tableau II-13 rassemble les seconds moments expérimentaux pour une concentration en soluté de $1,8 \cdot 10^{-2}$ M. Nous trouvons finalement une valeur moyenne pour $\langle H_O^2 \rangle$ de $22,2 \text{ Gauss}^2$.

Nous avons comparé cette dernière valeur au second moment théorique calculé à partir des densités de spin, rassemblées dans le tableau II-14, obtenues par la méthode de McLACHLAN. Les paramètres utilisés pour l'atome d'azote sont : $h_N = 0,85$; $k_{C-N} = 1$. L'intégrale d'échange interatomique λ a été fixée à 1,2. Nous avons choisi, comme pour le radical I, un angle de 70° entre les plans du noyau phényle et de la molécule acridine, ce qui entraîne $\beta = 0,3 \beta_0$ pour la liaison joignant ces deux atomes de carbone ($C_9 - C_{15}$). Pour tenir compte de l'effet du groupement méthyle fixé à l'azote, nous avons choisi un modèle d'hyperconjugaison avec effet inductif. Les paramètres correspondant sont ceux que nous avons utilisés précédemment : $k_{N-C} = 0,76$; $k_{C-H_3} = 2,00$; $h_C = -0,1$ et $h_{H_3} = -0,5$. Nous avons tenu compte de l'effet inductif du méthyle en modifiant directement h_N . Nous avons choisi $h_N = 0,85$ (29) au lieu de 0,9, valeur utilisée habituellement pour des radicaux de type semiquinonique. Dans ces conditions, en appliquant la relation de McCONNELL :

$$a_{X-H} = Q_{X-H} \rho_X$$

avec $Q_{C-H} = -25 \text{ Gauss}$; $Q_N = 28,3 \text{ Gauss}$ et $Q_{CH_3} = 25,7 \text{ Gauss}$ (30)

nous trouvons un second moment théorique de $23,9 \text{ Gauss}^2$. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale de $22,2 \text{ Gauss}^2$.

B) DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DE LA REACTION D'ECHANGE D'ELECTRON

A l'aide des tracés des figures II-30,31 et des seconds moments des spectres non perturbés, nous avons déterminé les constantes de vitesse pour la réaction d'échange d'électron entre le radical acridinyle et le cation correspondant. Les valeurs trouvées à 293K sont :

- pour le radical I : $k_{ex} = 2,72 \times 10^9 \text{ litre.mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- pour le radical II : $k_{ex} = 2,75 \times 10^9 \text{ litre.mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Ces valeurs ne sont évidemment acceptables que si tous les points expérimentaux se trouvent bien dans le domaine d'approximation de l'échange rapide. Plusieurs critères peuvent être retenus pour que l'équation XIV soit valable (31) :

- linéarité parfaite des courbes $\Delta H = f(1/[C])$
- l'ordonnée à l'origine de ces courbes doit donner une valeur pour ΔH_0 compatible avec la largeur naturelle des

POSITION	DENSITE DE SPIN	POSITION	DENSITE DE SPIN
1	0,1340	8	0,1340
2	- 0,0128	9	0,4087
3	0,0799	10 (N)	0,1191
4	0,0366	15	- 0,0031
5	0,0366	16	0,0101
6	0,0799	17	- 0,0033
7	- 0,0128		

TABLEAU II-14

Densités de spin calculées pour le radical N-méthylphényl-9 acridinyle.



- raies en absence d'échange,
 - enfin, la forme de la raie unique obtenue par coalescence doit être parfaitement lorentzienne.

Compte tenu des erreurs expérimentales introduites lors des mesures, ces diverses restrictions théoriques ne sont pas toujours facilement vérifiables. On peut cependant constater que les ΔH_0 , largeurs de raie en absence d'échange, obtenues par extrapolation des courbes $\Delta H = f(\frac{1}{C})$, présentent des valeurs qui peuvent paraître élevées : 0,72 Gauss pour le radical I et 0,44 Gauss pour le radical II.

Dans ces conditions, il nous a paru nécessaire d'appliquer le critère quantitatif et précis décrit par JOHNSON et HOLZ (31), permettant de connaître des vitesses en dehors des limites rigoureuses de l'échange rapide et ainsi de corriger, éventuellement, les constantes de vitesse calculées à partir des courbes des figures II-30,31.

C) RESTRICTION THEORIQUE AU TRAITEMENT DE L'ECHANGE RAPIDE

Le critère quantitatif nécessite de déterminer, pour chaque largeur de raie, une grandeur Z reliée à ΔH_{ex} par la relation :

$$Z = \frac{1}{2} \sqrt{3} \Delta H_{ex} \langle H_2 \rangle^{-1/2} \quad (XV)$$

où ΔH_{ex} représente la contribution à la largeur de raie due à l'échange, soit $(\Delta H - \Delta H_0)$.

Ce paramètre expérimental Z indiquera si les diverses données utilisées se situent dans la région d'échange rapide. JOHNSON et HOLZ trouvent que les points expérimentaux de la courbe correspondant à l'équation XIV doivent avoir des valeurs de Z inférieures à 0,2 pour que l'erreur sur la détermination de la constante de vitesse soit inférieure à 5%.

Cette grandeur Z a donc été calculée pour l'ensemble de nos points expérimentaux. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II-15. Nous constatons que dans l'ensemble les valeurs de Z, concernant le radical II, se trouvent toutes à une exception près inférieures à 0,2, alors que dans le cas du radical I elles se partagent également autour de cette limite.

Nous avons recalculé les constantes de vitesse des réactions d'échange en utilisant la procédure introduite par JOHNSON et HOLZ (31). L'équation XIV corrigée devient alors :

$$\Delta H_{ex} = \frac{2,05 \times 10^7 \langle H^2 \rangle}{k [R^+]} \left[1 + \frac{3,16 \times 10^{14} \langle H^2 \rangle x}{k^2 [R^+]^2} \right] \quad (XVI)$$

RADICAL I		RADICAL II	
ΔH (Gauss)	Z	ΔH (Gauss)	Z
3,33	0,532	1,99	0,285
2,16	0,293	1,39	0,175
1,98	0,257	0,95	0,093
1,87	0,234	0,75	0,056
1,58	0,175	0,71	0,049
1,35	0,128	0,68	0,044
1,16	0,089	0,66	0,040

TABLEAU II-15

Valeurs du paramètre Z correspondant à diverses largeurs ΔH expérimentales pour les radicaux I et II.



où $x = 2 - [\langle H^4 \rangle / \langle H^2 \rangle^2]$

La quantité $\langle H^4 \rangle$ désigne le quatrième moment du spectre non perturbé, en (Gauss)⁴, et est définie de la manière suivante : $\langle H^4 \rangle = \sum_i P_i H_i^4$.

L'emploi de l'équation XVI, corrigée par le quatrième moment, permet de déterminer des constantes de vitesse avec une erreur maximum de 5% pour des valeurs de Z atteignant maintenant 0,4.

- Calcul du quatrième moment des spectres du radical I et II :

Le quatrième moment du spectre est déterminé expérimentalement en effectuant sur un calculateur les sommations suivantes :

$$\langle H^4 \rangle = \frac{(H_j - H_{j-1})^2}{A} \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^j (H_j - H_0 - B_2)^4 (y'_i - B_1)$$

où A, B₁ et B₂ ont la même signification qu'au chapitre II.

La valeur expérimentale est comparée pour chaque spectre à la valeur théorique obtenue à partir de la relation suivante :

$$\langle H^4 \rangle = \langle H^4 \rangle_o + 6 \langle H^2 \rangle_o \langle H^2 \rangle_g + \langle H^4 \rangle_g \tag{XVII}$$

où $\langle H^4 \rangle_o$ et $\langle H^4 \rangle$ sont respectivement les quatrième moments du spectre avant et après introduction du dernier couplage. $\langle H^2 \rangle_g$ et $\langle H^4 \rangle_g$ se rapportent au second et quatrième moment du ième noyau ou groupe de noyaux introduit. Nous avons ainsi appliqué la relation XVII de manière répétitive pour chaque couplage introduit.

Pour chaque radical considéré, l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales est correct :

- . Radical I : $\langle H^4 \rangle_{exp.} = 902 \text{ (Gauss)}^4$ $\langle H^4 \rangle_{th.} = 894 \text{ (Gauss)}^4$
- . Radical II : $\langle H^4 \rangle_{exp.} = 1425 \text{ (Gauss)}^4$ $\langle H^4 \rangle_{th.} = 1554 \text{ (Gauss)}^4$

- Corrections apportées aux constantes de vitesse :

Ces valeurs nous ont alors permis de déterminer la quantité x pour le radical I : x = - 0,78 et pour le radical II : x = - 0,89. Ces deux données sont bien comprises entre - 0,5 et - 1, valeurs limites observées en ce qui concerne des radicaux de type π.

Sachant que le paramètre Z, défini précédemment, peut se réécrire sous la forme $Z = y(1 + x y^2)$ avec $y = \langle \omega \rangle^{1/2} \tau$, le tracé des courbes $Z = f(y)$

permet de déterminer, à partir des valeurs expérimentales de Z, les valeurs correspondantes de τ et donc finalement les constantes de vitesse correspondantes grâce à la relation X_I . Les courbes $Z = f(y)$ correspondant au radical I et II sont représentées sur les figures II-34 et 35.

Cette correction n'apporte pas de variation très importante des constantes de vitesse. Nous trouvons finalement les valeurs moyennes suivantes pour les constantes de vitesse corrigées, pour une température de 293K :

- . pour le radical I : $k_{\text{cor.}} = 2,66 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\pm 0,18 \times 10^9)$
- . pour le radical II : $k_{\text{cor.}} = 2,61 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\pm 0,48 \times 10^9)$

Ces résultats semblent donc indiquer finalement que nos diverses mesures ont bien été effectuées dans un domaine où l'approximation de l'échange rapide est bien justifiée.

En comparant les constantes de vitesse corrigées et non corrigées, on s'aperçoit que les corrections introduites par JOHNSON et HOLZ diminuent les constantes de vitesse calculées. Ceci est normal car, lorsque l'échange d'électron entre un radical et son précurseur s'approche en solution des limites de la région où une coalescence des raies se produit, il atteint une région intermédiaire où les états de spin nucléaire ne sont pas complètement moyennés. L'élargissement des raies qui se produit est alors moindre que celui auquel on doit normalement s'attendre. La largeur de raie R.P.E. anormalement petite dans cette région peut expliquer l'aspect non linéaire de la courbe $H = f(\frac{1}{C})$, qui peut être masqué le cas échéant par les erreurs expérimentales. Par conséquent, si les données provenant de ces cas extrêmes sont employées, une constante de vitesse élevée sera obtenue par l'emploi de l'équation XIV. La correction introduite tend ainsi à éliminer cette erreur.

D) DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION DE TRANSFERT D'ELECTRON

Les énergies d'activation des réactions de transfert d'électron entre le radical et le cation ont été déterminées pour les radicaux I et II. En ce qui concerne le radical I, nous avons pu faire varier la température entre 273K et 323K. Pour le radical II, nous avons dû nous limiter au domaine compris entre 293K et 323K. Dans de telles conditions, nous restons toujours dans un domaine où l'application de l'approximation de l'échange rapide est respectée. Les figures II-36 et 37 montrent les courbes que l'on obtient en portant $\text{Log } k_{\text{cor.}} = f(\frac{1}{T})$. Les valeurs des énergies d'activation que l'on déduit sont alors :

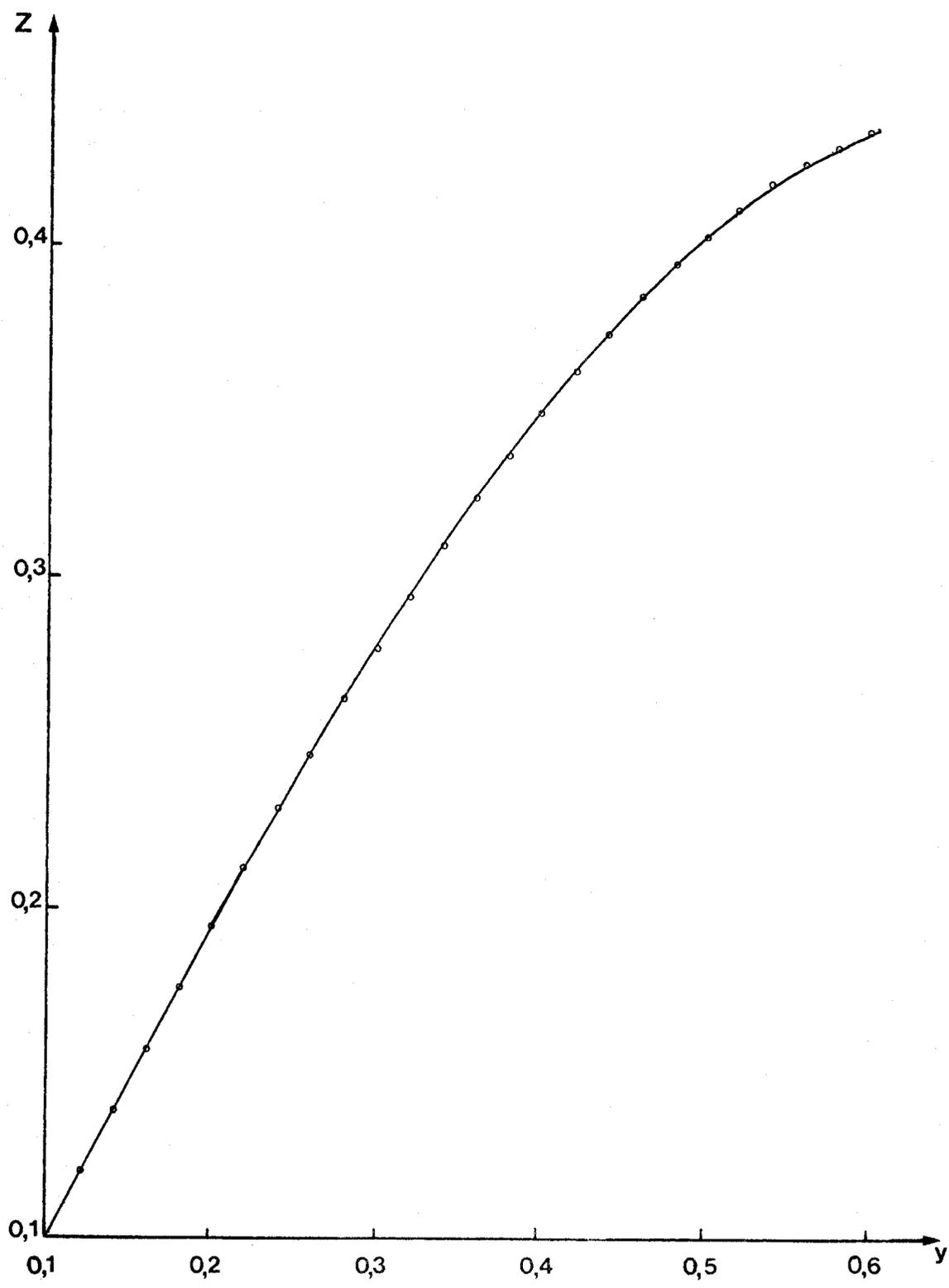


FIGURE II-34

Courbe $Z = f(y)$ pour le radical phényl-9 acridinyle (I)



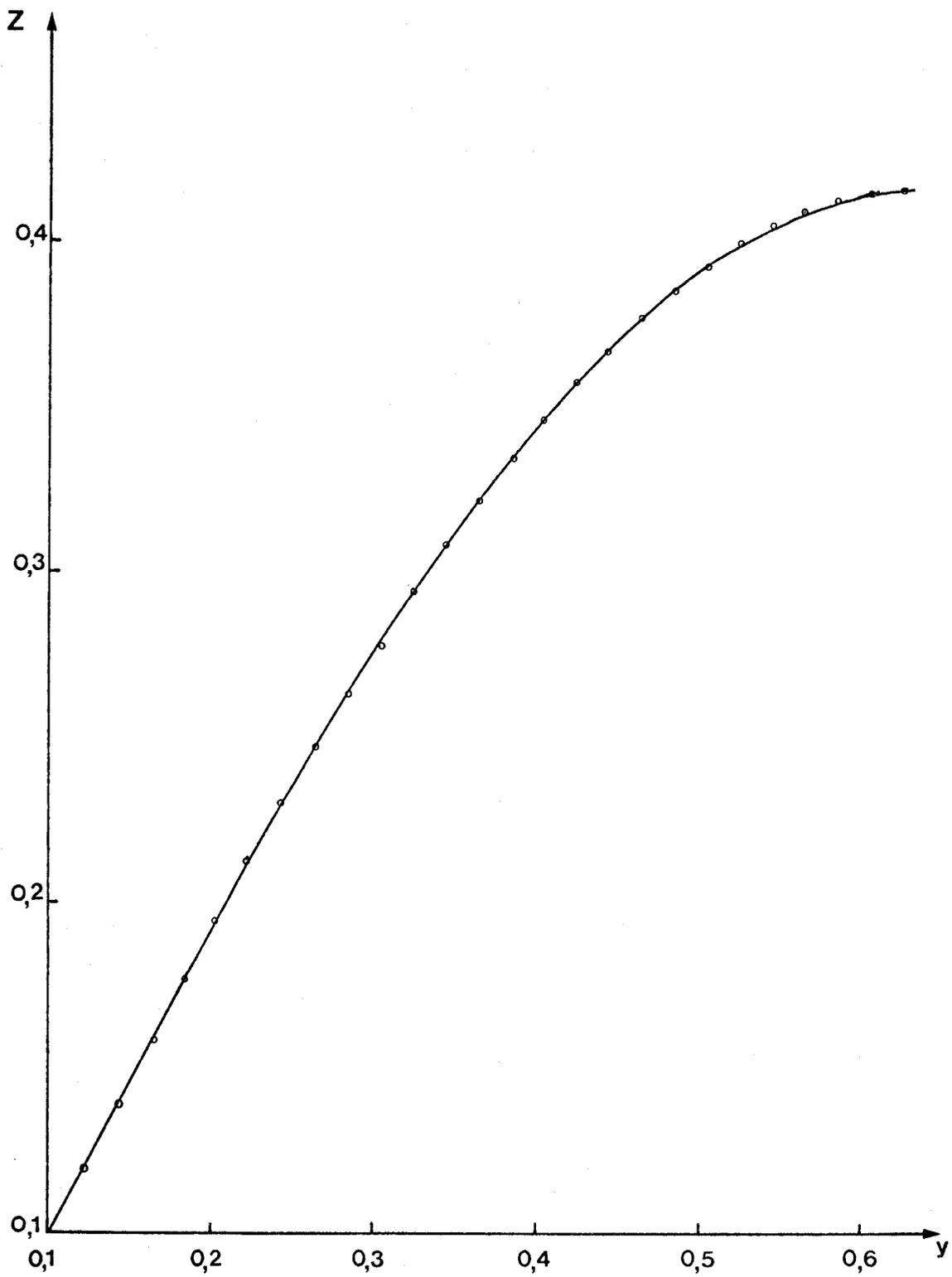
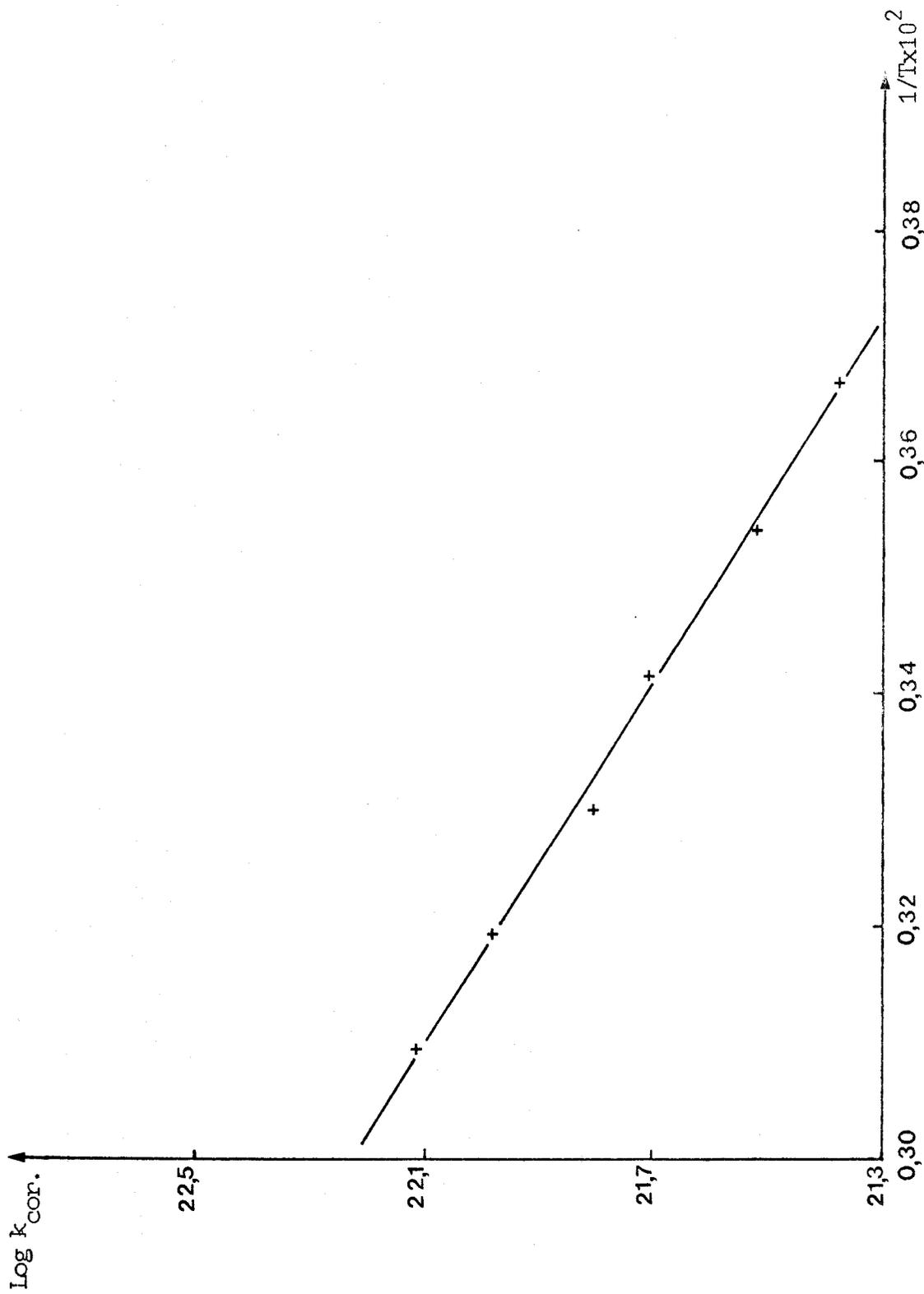


FIGURE II-35

Courbe $Z = f(y)$ pour le radical N-méthylphényl-9 acridinyle (II)





RUS
LILLE

FIGURE II-36

Variation de la constante de vitesse en fonction de la température pour le radical phényl-9 acridinyle (I).

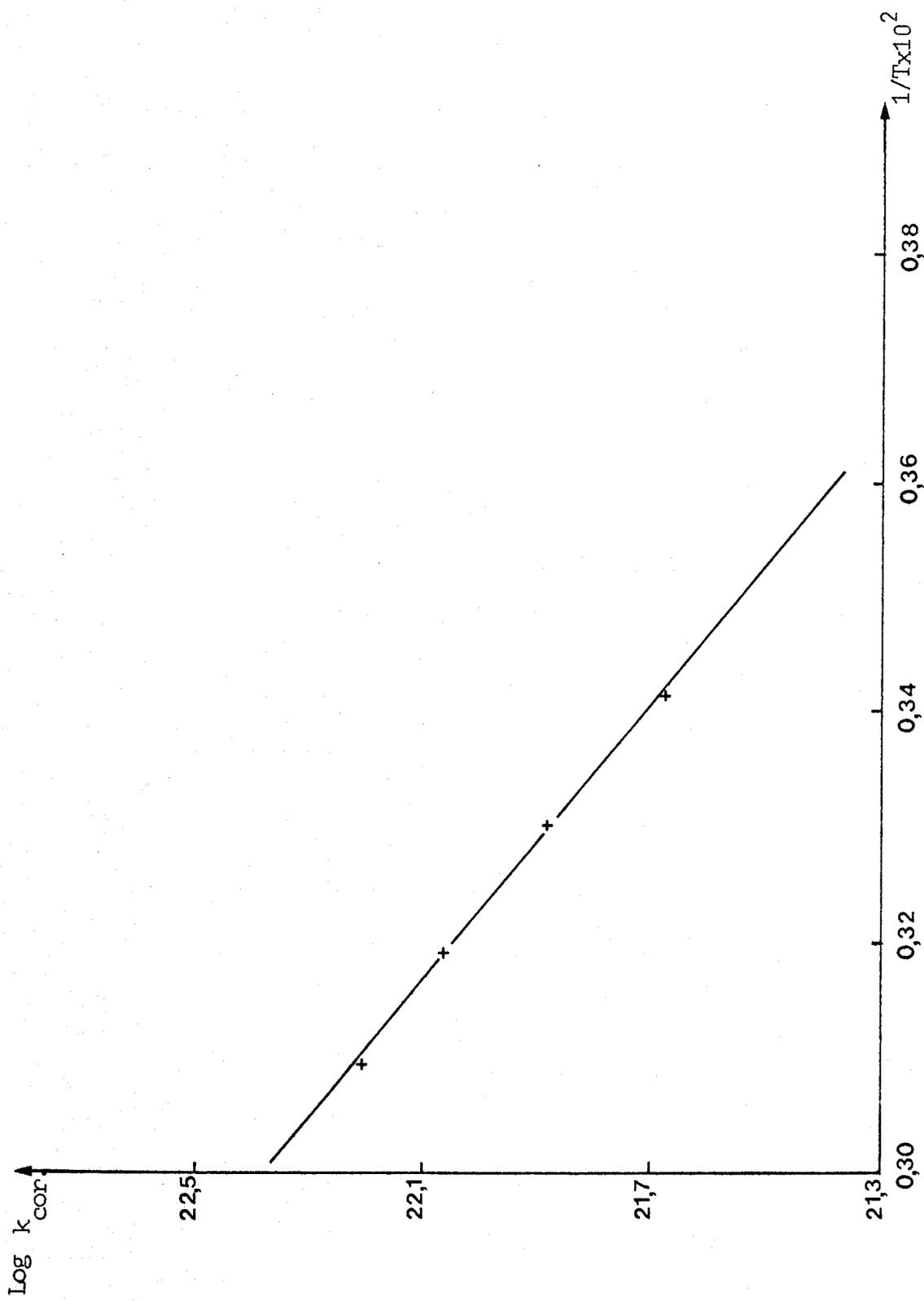


FIGURE II-37

Variation de la constante de vitesse en fonction de la température dans le cas du chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium.



- . $E_A = 2,77 \pm 0,41$ kcal/mole pour le radical I
- . $E_A = 3,36 \pm 0,21$ kcal/mole pour le radical II

V - CONCLUSION -

La réaction d'échange d'électron que nous venons de décrire, entre un radical phényl-9 acridinyle et le cation correspondant, constitue le premier processus d'échange, entre un radical neutre et un cation diamagnétique, étudié dans le domaine de l'échange rapide. Les résultats que nous venons de développer nous permettent de tirer plusieurs conclusions intéressantes.

En effet, si nous envisageons les valeurs des constantes de vitesse et des énergies d'activation, nous constatons que ces valeurs tombent dans le domaine caractéristique des réactions d'échange d'électron. Les constantes de vitesse de tels processus sont comprises entre 10^4 litre.mole⁻¹s⁻¹ et 10^9 litre.mole⁻¹s⁻¹ et les énergies d'activation sont généralement inférieures à 10 kcal.mole⁻¹.

Ces résultats ont donc comme premier effet de confirmer notre hypothèse quant au mécanisme de formation des radicaux de type pyridinyle en milieu acide selon le schéma décrit dans la figure I-32. En effet, la présence d'une réaction d'échange d'électron selon la figure I-29 est tout à fait cohérente avec cette interprétation.

Une autre remarque importante concerne les valeurs élevées des constantes de vitesse ($>10^9$ litre.mole⁻¹s⁻¹). Il est généralement admis dans la littérature que de telles valeurs ne sont obtenues que lorsque l'échange d'électron ne fait pas intervenir de paires d'ions intimes (32) et les énergies d'activation de telles réactions sont alors comprises entre 2,9 et 3,6 kcal.mole⁻¹. Dans les deux cas, que nous venons d'étudier, les espèces paramagnétiques ne sont pas chargées, ce qui exclut d'emblée la possibilité d'existence de paires d'ions paramagnétiques. Les valeurs élevées des constantes de vitesse ne sont donc pas surprenantes. Nous sommes alors en présence d'un phénomène très largement contrôlé par la diffusion.

Une estimation de la valeur limite de la constante de vitesse d'un processus entre deux réactifs sphériques non chargés de même dimension, dans un milieu diélectrique continu, et contrôlé par la diffusion, est donnée par la relation d'EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI (33) :

$$k_{\text{diff.}} = \frac{8 RT}{3000 \eta} = 1,09 \cdot 10^{10} \text{ litre.mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (pour CH}_3\text{OH à 293K)}$$

η désigne la viscosité du solvant. Dans nos expériences, les réactifs étant identiques, $k_{diff.}$ est égal à la moitié de la valeur précédente. Il en découle que, si ces approximations sont correctes, les constantes de vitesse des processus d'échange non limités par la diffusion, $k_{act.}$, seront très supérieures aux valeurs observées et elles seront obtenues à l'aide de l'expression (34) :

$$\frac{1}{k_{act.}} = \frac{1}{k_{ex.}} - \frac{1}{k_{diff.}}$$

Un des critères des processus contrôlés par la diffusion est que la réaction doit se produire à chaque rencontre entre le radical et le cation ; il en résulte que l'énergie d'activation doit être nulle (33). Par conséquent, celle mesurée est une énergie d'activation apparente due à la viscosité du solvant. On constate que les énergies d'activation mesurées sont très proches de l'énergie d'activation de $2,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$ pour la diffusion dans le méthanol (variation de $\frac{1}{\eta}$ en fonction de la température), suggérant que les réactions d'échange pourraient être fortement contrôlées par la diffusion. S'il en est ainsi, les valeurs de $k_{ex.}$ sont les limites inférieures des constantes de vitesse pour les phénomènes d'échange.

Certains auteurs ont appliqué le principe de FRANCK-CONDON aux transitions électroniques intermoléculaires (35). Ils en déduisent que le transfert d'électron entre une espèce paramagnétique et son homologue diamagnétique sera d'autant plus facile que les géométries des deux entités sont très semblables. KALZ et Coll. (36) ont montré que la constante de vitesse du transfert d'électron entre le radical anion et le dianion du cyclooctatétrène est de l'ordre de $10^9 \text{ litre.mole}^{-1}\text{s}^{-1}$, alors qu'elle n'est que de $10^4 \text{ litre.mole}^{-1}\text{s}^{-1}$ entre le cyclooctatétrène et son radical anion. Cette différence importante serait due à la non planéarité du cyclooctatétrène alors que le radical anion et le dianion sont plans. Le principe de FRANCK-CONDON peut donc être utilisé de manière qualitative pour obtenir des informations sur la structure des radicaux (10). Dans notre cas, les constantes de vitesse élevées sont tout à fait en accord avec des géométries analogues pour les radicaux et les espèces diamagnétiques dont ils dérivent. L'état d'hybridation de l'azote a toujours été supposé sp^2 dans les radicaux du type pyridinyle.

L'ensemble des résultats, que nous venons de décrire, est donc parfaitement cohérent avec nos hypothèses de départ.

L'emploi de la R.P.E. s'est révélé particulièrement fructueux lors de l'étude de ces processus d'échange intermoléculaire. L'application de cette technique nécessite de prendre un grand nombre de précautions, que nous avons

fait apparaître tout au long de ce chapitre. Un autre phénomène d'échange provoquant des modifications analogues aux raies spectrales est celui de l'échange de spin entre deux radicaux ("Heisenberg spin exchange") (37). Il est donc nécessaire de s'assurer que les concentrations en radicaux se situent toujours en dehors de la gamme où cet échange de spin peut jouer un rôle. Dans chacune de nos expériences, la concentration en radicaux est toujours demeurée inférieure à 10^{-4} mole.litre⁻¹. Les résultats de MILLER et ADAMS (38), sur les échanges de spin dans des radicaux organiques, nous conduisent à croire que la contribution de ce processus à la largeur de raie est négligeable. De même aucune correction, provenant de l'effet de l'interaction dipolaire entre les radicaux sur la largeur de raie, n'a été appliquée. Il a été montré que son effet est nettement inférieur à celui de l'échange de spin (6,37).

-S-S-S-S-S-S-S-

PARTIE EXPÉRIMENTALE

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

I - PRODUITS ET SOLVANTS -

La phényl-9 acridine a été synthétisée selon la méthode de BERNTHSEN décrite précédemment. Le produit est recristallisé deux fois dans le méthanol.

Le chlorure de N-méthylphényl-9 acridinium a été préparé comme précédemment, selon la méthode de KAUFMANN. Le produit est cristallisé deux fois dans une solution éther-éthanol.

Le méthanol utilisé est un produit *MERCK*, pour spectroscopie. L'acide chlorhydrique est un produit *MERCK*, qualité Suprapur.

Le dosage d'une solution méthanolique de phényl-9 acridine par une solution méthanolique d'acide chlorhydrique a été faite par potentiométrie en employant, comme électrode indicatrice, une électrode de verre remplie de mercure et, comme électrode de référence, une électrode au calomel. Elles sont reliées entre elles par un pont agar-agar.

II - ECHANTILLONS - SPECTROMETRE R.P.E. -

Les expériences R.P.E. sont faites sur un spectromètre *VARIAN V 4502* en utilisant le même montage que lors des études sur la phényl-9 acridine ou les phtalazines.

La préparation des échantillons et la méthode d'irradiation sont semblables à celles décrites lors des précédentes études.

Les mesures de concentration de spin, pour les échantillons sélectionnés, ont été effectuées par référence au "Strong Pitch" (0,1% de C dans KCl). Dans tous les cas, la concentration est inférieure à 10^{-4} M.

Tous les enregistrements sont effectués après un temps d'irradiation U.V. suffisamment long pour que les concentrations en radicaux aient atteint un état stationnaire. La vitesse de balayage est comprise entre 10G/5mm et 2,5G/5mm. Un balayage plus rapide (10G/2mm3s.) a parfois été fait.

-§-§-§-§-§-

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

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

- (1) Exch. React., Proc. Symp., 1 (1965).
- (2) R.L. WARD et S.I. WEISSMAN
J. Amer. Chem. Soc., 79, 2086 (1957).
- (3) M. SZWARC
Accounts Chem. Research, 5, 169 (1972).
- (4) N. HIROTA
"Physical Chemistry, series two", Vol. 4, p. 85, ed. C.A. McDowell,
Butterworths, Londres (1975).
- (5) D. MEISEL et R.W. FESSENDEN
J. Amer. Chem. Soc., 98, 7505 (1976).
- (6) M.A. KOMARVNSKY et A.C. WAHL
J. Phys. Chem., 79, 695 (1975).
- (7) Y. SHIMOZATO, K. SHIMADA et M. SZWARC
J. Amer. Chem. Soc., 97, 5831 (1975).
- (8) M.T. JONES et S.I. WEISSMAN
J. Amer. Chem. Soc., 84, 4269 (1962).
- (9) G.R. STEVENSON, R. CONCEPCIÓN et I. OCASIO
J. Phys. Chem., 80, 861 (1976).
- (10) B.A. KOWERT, L. MARCOUS et A.J. BARD
J. Amer. Chem. Soc., 94, 5538 (1972).
- (11) S.P. SORENSEN et W.H. BRUNING
 - a) J. Amer. Chem. Soc., 94, 6352 (1972).
 - b) J. Amer. Chem. Soc., 95, 2445 (1973).
- (12) S.F. NELSEN, P.J. HINTZ, J.M. BUSCHEK et G.R. WEISMAN
J. Amer. Chem. Soc., 97, 4933 (1975).

- (13) J.W. LOWN
Proc. Chem. Soc., 283 (1963).
- (14) C.S. JOHNSON Jr.
"Advances Magnetic Resonance", 1, 33, ed. J.S. Waugh, Academic Press (1965).
- (15) N. HIROTA
"Radical Ions", 35, ed. E.T. Kaiser et L. Kevan, Interscience (1968).
- (16) L.H. PIETTE et W.A. ANDERSON
J. Chem. Phys., 30, 899 (1959).
- (17) M.T. WATTS, M.L. LU, R.C. CHEN et M.P. EASTMAN
J. Phys. Chem., 77, 2959 (1973).
- (18) G.R. STEVENSON, A.E. ALEGRIA
J. Phys. Chem., 80, 69 (1976).
- (19) A. LOMAX, L.S. MARCOUX et A.J. BARD
J. Phys. Chem., 76, 3958 (1972).
- (20) R. CHANG et C.S. JOHNSON Jr.
J. Amer. Chem. Soc., 88, 2338 (1966).
- (21) G.L. MALINOSKI Jr., W.H. BRUNING et R.G. GRIFFIN
J. Amer. Chem. Soc., 92, 2665 (1970).
- (22) R.S. ALGER
"Electron Paramagnetic Resonance : Techniques and Applications", Interscience, New-York, N.Y., p. 42-44 (1968).
- (23) C.P. POOLE Jr.
a) "Electron Spin Resonance", Interscience, New-York, p. 398-413 (1967).
b) *ibid*, p. 807-811 (1967).
- (24) M.H. PROFFITT et W.C. GARDINER Jr.
J. Magnetic Resonance, 25, 423 (1977).
- (25) A. HUDSON et G.R. LUCKHURST
Chem. Rev., 69, 191 (1969).
- (26) R. CHANG et C.S. JOHNSON Jr.
J. Chem. Phys., 46, 2314 (1967).
- (27) K. HALBACH
Phys. Rev., 119, 1230 (1960).
- (28) G. VINCOW et P.M. JOHNSON
J. Chem. Phys., 39, 1143 (1963).

- (29) J.M. LHOSTE et F. TONNARD
J. Chim. Phys., 63, 678 (1966).
- (30) C.L. TALCOTT et R.J. MYERS
Mol. Phys., 12, 549 (1967).
- (31) C.S. JOHNSON Jr. et J.B. HOLZ
J. Chem. Phys., 50, 4429 (1969).
- (32) M. OGASAWARA, H. TAKAOKA et K. HAYASHI
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 35 (1973).
- (33) E.F. CALDIN
"Fast Reactions in Solution", Blackwell Scientific Publication, New-York,
p. 12 (1964).
- (34) R.A. MARCUS
J. Chem. Phys., 43, 3477 (1965).
- (35) W.F. LIBBY
J. Phys. Chem., 56, 863 (1952).
- (36) T.J. KALZ et H.L. STRAUSS
J. Chem. Phys., 32, 1873 (1960).
- (37) M.P. EASTMAN, R.G. KOOSER, M.R. DAS et J.H. FREED
J. Chem. Phys., 51, 2690 (1969).
- (38) T.A. MILLER et R.N. ADAMS
J. Amer. Chem. Soc., 88, 5713 (1966).

CONCLUSION GENERALE

-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-S-

Des résultats que nous venons de décrire, quelques idées générales semblent pouvoir être dégagées en ce qui concerne les réactions de photoréduction, photoaddition et photosubstitution de dérivés aromatiques à six chaînons mono- ou diazotés, en solution dans un hydrocarbure, un éther et un alcool neutre ou acidifié.

En milieu neutre, les réactions de l'ensemble des hétérocycles azotés s'effectuent à partir d'un même intermédiaire radicalaire, à savoir le radical N-H semiquinonique. Le mode de formation de ce radical diffère selon la configuration de l'état excité réactif, singulet ou triplet.

Lorsque l'état réactif est de nature n, π^* , état pouvant être le cas échéant en équilibre avec un état de configuration $\pi\pi^*$, l'intermédiaire réactionnel est alors obtenu par arrachement d'un atome d'hydrogène du solvant par le soluté photoexcité, selon un processus monophotonique. Les monoazines et les méta- et paradiazines mono et polycycliques réagissent photochimiquement par ce mécanisme.

Lorsque la réaction a lieu à partir d'un état de configuration $\pi\pi^*$, le radical N-H se forme alors par une réaction de transfert d'électron entre le solvant et l'azine monoprotonée, photoexcitée dans un état triplet de haute énergie. Pour que la réaction puisse avoir lieu, deux photons doivent intervenir dans ce processus. En milieu neutre, seules les orthodiazines polycycliques réagissent de cette manière.

En milieu acide, du fait de l'absence de tout état excité de configuration $n\pi^*$, un processus faisant intervenir l'arrachement d'un atome d'hydrogène par le soluté protoné photoexcité semble peu vraisemblable. Le mécanisme est le même pour l'ensemble des azines, à savoir un transfert d'électron du solvant au cation, obtenu par apport de protons sur les différents atomes d'azote, impliquant un processus biphotonique. La nature de l'intermédiaire réactionnel est alors fonction du type d'hétérocycle. Les monoazines conduisent à la formation d'un radical N-H alors qu'un radical cation est détecté dans le cas des diazines.

Les conclusions faites sur le mécanisme des réactions photochimiques décrites en solution proviennent principalement de données spectroscopiques, obtenues en phase solide. Aussi un point important qui peut aller à l'encontre de nos conclusions est le suivant : existe-t-il réellement une corrélation entre les résultats chimiques et les expériences R.P.E. ? Diverses constatations nous permettent d'y répondre.

Nous avons observé, en traitant les résultats obtenus avec la phtalazine en milieu neutre, qu'il semble exister un lien entre les produits formés à température ambiante et les radicaux piégés en phase solide à basse température. Nous avons remarqué que l'addition d'une cétone aux solutions de phtalazine dans l'éther est responsable de la formation du produit de substitution en même temps qu'elle permet la mise en évidence du radical phtalazinyle non observable directement.

De même, l'irradiation U.V. de dérivés aromatiques azotés en solution à basse température (77K) permet la détection des mêmes produits de réaction que l'irradiation de ces solutions en phase liquide à température ambiante.

Bien que ces données ne constituent pas une preuve formelle, elles nous permettent de penser que les radicaux piégés à basse température sont bien les intermédiaires des réactions photochimiques. Cependant, malgré tous les faits expérimentaux montrant que les réactions de photosubstitution sont des réactions radicalaires, l'intervention d'un mécanisme moléculaire concurrentiel ne peut pas être éliminée totalement. Mais, si un tel mécanisme intervient, sa contribution à l'ensemble de la réaction est mineure. En effet, l'observation d'effets "C.I.D.N.P.", suffisamment forts pour être facilement détectés lors de l'irradiation U.V. de certaines monoazines et diazines, implique que le processus est principalement radicalaire. Si un chemin réactionnel compétitif existe, les effets "C.I.D.N.P." produits seraient alors trop faibles pour être détectés par les techniques employées. Cette conclusion, indiquant que le chemin radicalaire est le processus majoritaire de ces réactions, se trouve renforcée par diverses considérations théoriques.

Notre travail montre donc la possibilité d'employer la R.P.E. comme méthode permettant d'élucider les mécanismes réactionnels de certaines réactions radicalaires.

-S-S-S-S-S-S-



TABLE DES MATIERES

-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-§-

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	4
 PREMIERE PARTIE.....	 5
<u>CHAPITRE I</u> : PHOTOCHEMIE DE LA QUINOLÉINE ET DE L'ISOQUINOLÉINE EN MILIEU NEUTRE	
INTRODUCTION.....	6
I - PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES MONOAZINES BICYCLIQUES.....	7
A) QUINOLEINE.....	7
B) ISOQUINOLEINE.....	7
C) NATURE DES ETATS DE PLUS FAIBLE ENERGIE.	8
II - PRODUITS RESULTANT DES REACTIONS PHOTOCHEMI- MIQUES.....	9
A) CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	9
B) PRODUITS DE DEPART.....	9
C) RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	10
D) MECANISME DE LA REACTION DE PHOTO- SUBSTITUTION EN MILIEU NEUTRE.....	13
E) ETAT EXCITE RESPONSABLE DES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES.....	17
F) CONCLUSION.....	19
 PARTIE EXPERIMENTALE.....	 20
I - PRODUITS DE DEPART.....	20
A) PURIFICATION DE LA QUINOLEINE.....	20
B) PURIFICATION DE LA METHYL-2 QUINOLEINE..	20

II - SEPARATION ET CARACTERISATION DES PRODUITS FORMES LORS DE LA PHOTOLYSE.....	21
A) IRRADIATION DE LA QUINOLEINE DANS LE CYCLOHEXANE SOUS COURANT D'AZOTE.....	21
B) IRRADIATION DE LA QUINOLEINE DANS LE CYCLOHEXANE SOUS COURANT D'OXYGENE.....	22
C) IRRADIATION DE LA QUINOLEINE DANS L'ETHER	22
D) IRRADIATION DE LA METHYL-6 QUINOLEINE DANS L'ETHER.....	23
E) IRRADIATION DE LA METHYL-8 QUINOLEINE DANS L'ETHER.....	24
F) IRRADIATION DE LA METHYL-4 QUINOLEINE DANS L'ETHER.....	25
G) IRRADIATION DE LA METHYL-2 QUINOLEINE DANS L'ETHER.....	26
H) IRRADIATION DE L'ISOQUINOLEINE DANS L'ETHER.....	26
II - MANIPULATIONS R.P.E.....	26
BIBLIOGRAPHIE.....	27

**CHAPITRE II : PHOTOCHEMIE DES ORTHODIAZINES POLYCYCLIQUES EN
MILIEU NEUTRE**

INTRODUCTION.....	31
I - NATURE ET CONFIGURATION DES ETATS EXCITES DE PLUS FAIBLE ENERGIE D'ORTHODIAZINES BYCYCLIQUES.....	32
A) PHTALAZINE.....	32
B) CINNOLINE ET BENZO{C}CINNOLINE (OU PHENANTHROLINE-9,10).....	33
II - REACTIONS DE PHOTOADDITION-PHOTOSUBSTITUTION DES ORTHODIAZINES.....	34
A) PHTALAZINE.....	34
B) CINNOLINE ET DERIVES.....	35

III - MECANISME DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION DES ORTHODIAZINES POLYCYCLIQUES.....	35
A) NATURE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS..	35
B) ORDRE DE LA REACTION DE FORMATION DU RADICAL N-H EN FONCTION DE L'INTENSITE LUMINEUSE.....	36
C) MECANISME DE LA REACTION PHOTOCHEMIE EN SOLUTION ALCOOLIQUE.....	40
D) MECANISME DE LA REACTION PHOTOCHEMIE EN SOLUTION ETHEREE.....	41
CONCLUSION.....	42
BIBLIOGRAPHIE.....	43

CHAPITRE III : PHOTOCHEMIE DES HÉTÉROCYCLES AROMATIQUES AZOTÉS
EN MILIEU ACIDE

INTRODUCTION.....	46
- PHOTOSUBSTITUTION DES DERIVES MONOAZAAROMATIQUES A SIX CHAÎNONS EN MILIEU ACIDE.....	47
I - REACTIONS PHOTOCHEMIE OBSERVEES EN MILIEU ACIDE.....	47
II - NATURE DES INTERMEDIAIRES DES REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION EN MILIEU ACIDE.....	48
III - MECANISME DE LA PHOTOSUBSTITUTION OBSERVEE EN MILIEU ALCOOLIQUE ACIDIFIE.....	49
IV - CONCLUSION.....	51
- PHOTORÉACTIONS DES ORTHODIAZINES BICYCLIQUES EN MILIEU ACIDE.....	52
I - COMPORTEMENT PHOTOCHEMIE DES ORTHODIAZINES EN MILIEU ACIDE.....	53
II - MECANISME DES REACTIONS PHOTOCHEMIE DECRIES EN MILIEU ACIDE.....	53
A) NATURE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS.	53
B) PROCESSUS DE FORMATION DES RADICAUX CATIONS.....	54
C) MECANISME DES REACTIONS.....	54

.../...

III - CONCLUSION.....	55
CONCLUSION GÉNÉRALE DE LA PREMIÈRE PARTIE.....	56
BIBLIOGRAPHIE.....	58
DEUXIÈME PARTIE.....	60
<u>CHAPITRE I</u> : LA RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE APPLIQUÉE AUX RADICAUX ORGANIQUES	
INTRODUCTION.....	61
I - PRINCIPE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.....	62
II - INTERACTION ELECTRON-NOYAU : STRUCTURE HYPERFINE DES SPECTRES.....	63
A) INTERACTION HYPERFINE DE CONTACT, ISOTROPE	64
B) INTERACTION HYPERFINE DIPOLAIRE, ANISOTROPE	64
III - INTERACTION SPIN-ORBITE : VARIATION DU FACTEUR g.....	65
IV - FORME ET LARGEUR DE RAIE.....	66
V - APPLICATION AUX RADICAUX OBSERVES.....	66
A) COUPLAGE HYPERFIN DU AUX PROTONS α	67
B) COUPLAGE HYPERFIN DU A DES PROTONS β	69
C) COUPLAGE HYPERFIN DU A L'AZOTE.....	71
D) COUPLAGE HYPERFIN DU AUX ATOMES ^{13}C	72
E) LE TENSEUR g DANS LES RADICAUX π	73
BIBLIOGRAPHIE.....	75
<u>CHAPITRE II</u> : MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES RADICAUX ORGANIQUES	
INTRODUCTION.....	78
I - METHODE DU DEUXIEME MOMENT.....	79
A) CALCUL EXPERIMENTAL DU SECOND MOMENT...	79
B) DETERMINATION THEORIQUE DU DEUXIEME MOMENT.....	83

.../...

II - CALCUL ELECTRONIQUE DES SPECTRES.....	88
A) SPECTRES DE RADICAUX PIEGES EN PHASE SOLIDE.....	88
B) SPECTRES DE RADICAUX DETECTES EN PHASE LIQUIDE.....	89
BIBLIOGRAPHIE.....	90

CHAPITRE III : MÉTHODES APPROCHÉES DU CALCUL DES DENSITÉS DE SPIN DE RADICAUX LIBRES

INTRODUCTION.....	92
I - METHODE DE HÜCKEL.....	93
II - METHODE DE McLACHLAN.....	94
III - APPLICATIONS DES METHODES PRECEDENTES AUX DERIVES AROMATIQUES AZOTES.....	95
IV - RADICAUX DERIVANT DE DERIVES METHYLES.....	97
V - CAS DES RADICAUX ISSUS D'HETEROCYCLES AZOTES PHENYLES.....	98
A) METHODE DE PARISER-PARR-POPLE (P.P.P.)..	99
VI - CRITIQUE DE LA METHODE - CONCLUSION.....	101
BIBLIOGRAPHIE.....	103

CHAPITRE IV : RADICAUX PROVENANT DE MONOAZINES POLYCYCLIQUES

INTRODUCTION.....	106
I - RADICAUX FORMES A PARTIR DES DERIVES DE L'ACRIDINE.....	107
A) PROPRIETES CHIMIQUES.....	107
B) ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.....	107
II - RADICAUX PRODUITS A PARTIR DE CHLORURE DE N-METHYLPHENYL-9 ACRIDINIUM (A).....	112
III - INTERMEDIAIRES RADICALAIRES DETECTES EN MILIEU ACIDE.....	113
IV - CONCLUSION.....	114
PARTIE EXPERIMENTALE.....	116
I - SOLVANTS ET PRODUITS.....	116
II - ECHANTILLONS ET SOURCE D'IRRADIATION.....	117

III - SPECTROMETRE R.P.E..... 117
BIBLIOGRAPHIE..... 118

CHAPITRE V : IDENTIFICATION DES RADICAUX PRODUITS PAR IRRADIATION U.V. D'ORTHODIAZINES POLYCYCLIQUES

INTRODUCTION..... 120
I - RESULTATS EXPERIMENTAUX..... 121
II - INTERPRETATION DES RESULTATS..... 122
A) STRUCTURE DES RADICAUX FORMES EN MILIEU NEUTRE..... 123
B) NATURE DES RADICAUX DETECTES EN MILIEU ACIDE..... 127
III - CONCLUSION..... 129
PARTIE EXPERIMENTALE..... 130
I - SPECTROMETRE R.P.E. - ECHANTILLONS..... 130
II - SOLVANTS - PRODUITS..... 130
BIBLIOGRAPHIE..... 132

CHAPITRE VI : ÉTUDE DE LA RÉACTION D'ÉCHANGE D'ÉLECTRON ENTRE UN RADICAL ET UN CATION

INTRODUCTION..... 133
I - INTRODUCTION..... 134
II - THEORIE..... 135
A) APPROXIMATION DE L'ECHANGE LENT..... 136
B) APPROXIMATION DE L'ECHANGE RAPIDE..... 138
III - RESULTATS..... 139
IV - DISCUSSION..... 140
A) DETERMINATION DES SECONDS MOMENTS DES SPECTRES NON PERTURBES..... 140
B) DETERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DE LA REACTION D'ECHANGE D'ELECTRON.... 142
C) RESTRICTION THEORIQUE AU TRAITEMENT DE L'ECHANGE RAPIDE..... 143
D) DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION DE TRANSFERT D'ELECTRON. 145

.../...

V - CONCLUSION.....	146
PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	149
I - PRODUITS ET SOLVANTS.....	149
II - ECHANTILLONS - SPECTROMETRE R.P.E.....	149
BIBLIOGRAPHIE.....	150

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	153
--------------------------	-----

-§-§-§-§-§-§-§-§-