

45. Etude du Comportement Photochimique de quelques Diaryl-1,3-triazènes

par Michel Julliard¹⁾, Gaston Vernin et Jacques Metzger

Laboratoire de Chimie moléculaire, Associé au CNRS, LA 126, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme, Rue Henri Poincaré, F-13397 Marseille Cedex 4

(1. VI. 79)

Study of the Photochemical Behaviour of Some Diaryl-1,3-triazenes

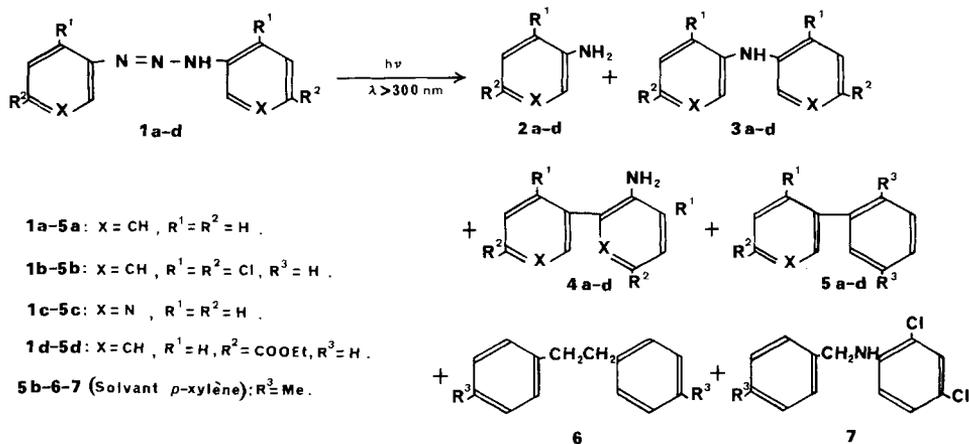
Summary

The photolysis of Diaryl-1,3-triazenes gives products whose structures are consistent with a cage recombination process of homolytically formed radicals and subsequent abstraction of hydrogen from the solvent molecules by arylamino radicals. In aromatic solvents, a free-radical chain process leads to the formation of products resulting from the homolytic substitution on the solvent. Quenching experiments show that singlet and triplet excited states are reactive but that intersystem crossing efficiency is low.

Introduction. - Les travaux antérieurs traitant de l'action de la lumière sur les triazènes concernent la spectroscopie et le mécanisme de leur décomposition photochimique. *Grammaticakis* [1] [2] a décrit les spectres d'absorption d'une série de triazènes; *Campbell et al.* [3] ont essayé, sans y parvenir, de distinguer à l'aide de ces spectres les deux formes tautomères d'aryltriazènes dissymétriques. Le processus photochimique primaire résultant de l'excitation d'un triazène est controversé: l'irradiation des azobenzènes provoquant une photoisomérisation $E \rightleftharpoons Z$ autour de la double liaison azo ($-N=N-$), *Freeman & Le Fèvre* [4] ont essayé de mettre en évidence le même phénomène pour le diazoaminobenzène irradié dans l'éthanol, mais excluent cette possibilité. *Majer et al.* [5] effectuant la même expérience avec le bis(méthoxy-4-phényl)-1,3-triazène, aboutissent à une conclusion inverse: la forme *Z*, moins stable thermodynamiquement, s'homolyserait ou redonnerait l'isomère *E* dans l'obscurité. *Szczerek et al.* [6] [7] postulent la formation d'un cation aryldiazonium, les photo-produits obtenus à partir du (pyridyl-3')-1-diméthyl-3,3-triazène en solution dans la pyridine étant pratiquement les mêmes que ceux obtenus par irradiation du chlorure de pyridyl-3-diazonium dans la pyridine (réaction de *Gomberg*). *Skripnik & Pochinok* [8] ainsi que *Eliel & Saha* [9] proposent par contre un mécanisme, également invoqué par *Szczerek* [7], mettant en jeu une paire de radicaux formés au sein d'une cage de solvant. D'après *Kathiriya* [10]

¹⁾ Auteur de correspondance.

Schéma 1. Principaux produits obtenus par photolyse des triazènes.



enfin, les états excités singulet et triplet du diazoaminobenzène seraient les pré-curseurs de cette paire de radicaux. Ces différentes observations, jointes à l'absence d'information sur le bilan des produits résultant de la photolyse des triazènes, nous ont incités à reprendre cette étude. Après les résultats préliminaires [11], nous exposerons les conclusions auxquelles nous sommes parvenus.

1. Résultats expérimentaux. - Nous avons examiné les principaux produits formés lors de la décomposition photochimique dans différents solvants des triazènes suivants: diazoaminobenzène (**1a**), bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**), di(pyridyl-3)-1,3-triazène (**1c**) et bis(carbéthoxy-4-phényl)-1,3-triazène (**1d**) (cf. Schéma 1). Ils ont été choisis pour déterminer l'influence des substituants sur le noyau aromatique et de l'azote cyclique dans le cas de **1c**. Les irradiations ont été effectuées avec une lampe à vapeur de mercure haute pression à des concentrations en triazènes de l'ordre de 10⁻³ M.

 Tableau 1. Pourcentages relatifs en produits obtenus par photolyse des triazènes **1** dans le benzène et le méthanol

Triazènes de départ	Solvant	Rendement en produits, %					
		Méthanol (a)	2	3	4	5	Non identifiés
X = CH, R ¹ = R ² = H	1a ^{a)}	(a)	39	5	15,5 ^{b)}	-	21,5
		(b)	13,5	6,5	19 ^{b)}	50	11
X = CH, R ¹ = R ² = Cl	1b	(a)	65	15	15	-	5
		(b)	15	5	30	25	25
X = N, R ¹ = R ² = H	1c	(a)	30	50 (3+4)	-	-	20
		(b)	25	50 (3+4)	-	12	13
X = CH, R ¹ = H, R ² = CO ₂ Et	1d	(a)	60	30 (3+4)	-	-	10
		(b)	35	15 (3+4)	-	30	20

a) Lors de la photolyse de ce composé dans le méthanol, on a observé la formation de dibenzopyrrole avec un rendement de 30%.

b) Isomères *o* + *p*.

1.1. *Photolyse dans le benzène et le méthanol.* Les produits formés peuvent être classés en 4 catégories: les amines ayant servi à préparer les triazènes **2** (anilines substituées et amino-3-pyridine), les amines secondaires **3** (diarylamines et di(pyridyl-3)amine), les amines primaires **4** (aminobiaryles) et les produits de substitution homolytique **5** (biaryles) (*Schéma 1*) dont la formation est prédominante dans le cas de substrats aromatiques. Les rendements en chacun de ces produits sont rassemblés dans le *Tableau 1*. Dans le benzène, la vitesse de disparition des triazènes est plus élevée que dans le méthanol ce qui a été confirmé par la mesure des rendements quantiques de disparition.

1.2. *Photolyse dans d'autres solvants.* Le bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**) a été photolysé dans le *p*-xylène, le sulfure de carbone, l'oxyde d'isopropyle, la diéthylamine, l'acétonitrile et le propanol-2. Dans les solvants non aromatiques les produits formés sont les mêmes que dans le méthanol, mais leurs proportions varient (*cf. Tabl. 2*).

Dans le *p*-xylène, on observe des produits analogues à ceux de la photolyse dans le benzène, et aussi les produits **6** et **7** de recombinaison des radicaux issus du solvant et des radicaux arylamino libérés au cours de la décomposition des triazènes (*cf. Schéma 1 et Tabl. 3*).

2. Mécanisme de la décomposition photochimique des triazènes. - Les produits de photolyse sont issus de processus différents (*cf. Schéma 2*).

2.1. *Produits de cage.* La rupture homolytique d'un triazène **1**, sous l'excitation photonique, libère des radicaux aryle et arylamino, ce dernier étant issu du radical aryl diazényle formé transitoirement. Le couplage de ces deux radicaux à l'intérieur de la cage de solvant conduit à une arylamine (**3**) ou à un aminobiphényle (**4**). On obtient un peu moins de produits de cage en éliminant les longueurs d'onde inférieures à 300 nm. *Kathiriya* [10] mentionne également, lors de la photolyse du

Tableau 2. Pourcentages relatifs en produits obtenus par photolyse du bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**) dans les solvants non aromatiques

Photoproduits	Solvants					
	MeOH	iPrOH	(iPr) ₂ O	MeCN	CS ₂	(Et) ₂ NH
2b	65	51	57	66	35	60
3b	15	11	8	10	14	12
4b	15	23	35	24	28	22
Non identifiés	5	15	-	-	23	6

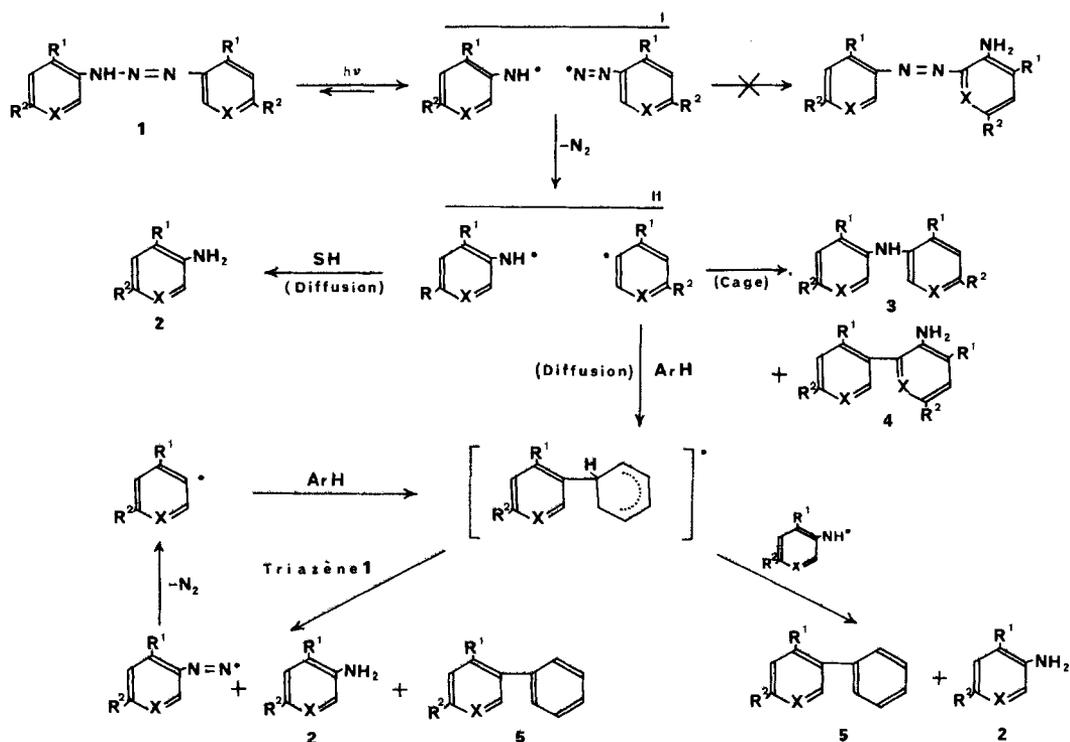
Les pourcentages donnés correspondent à un taux de conversion de 70% du triazène.

Tableau 3. Pourcentages relatifs en produits obtenus par photolyse du bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**) dans le benzène et le *p*-xylène

Solvants	Produits						
	2b	3b	4b	5b	6	7	Non identifiés
Benzène (R = H)	15	5	30	25	-	-	25
<i>p</i> -xylène (R = Me)	11	3	6	24 ^{a)}	21	19	16

^{a)} Diméthyl-2,5-dichloro-2',4'-biphényle.

Schéma 2. Mécanisme de la décomposition photochimique des triazènes.



diazoaminobenzène **1a**, une proportion double des produits de cage en passant d'une irradiation à 300 nm à une irradiation à 254 nm.

2.2. Produits formés par arrachement intermoléculaire d'hydrogène. Les radicaux arylamino qui s'échappent de la cage arrachent un hydrogène du solvant et donnent une aniline resp. l'amino-3-pyridine (**2**), produits que l'on obtient surtout lors d'irradiations dans les solvants bon donneurs d'hydrogène (propanol-2, méthanol, acétonitrile *etc.*); les solvants aromatiques présentant une plus faible labilité de la liaison C-H sont moins favorables à ce processus. Ce facteur ne semble cependant pas être le seul à considérer. En effet, par photolyse du bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène dans le propanol-2, la proportion de dichloro-2,4-aniline (**2b**) est plus faible que dans le méthanol ou l'acétonitrile. La viscosité, nettement plus élevée du propanol-2, qui favorise la recombinaison en cage des radicaux semble être dans ce cas le facteur prépondérant.

2.3. Produits de substitution homolytique. Dans les solvants aromatiques, les radicaux aryle réagissent avec le solvant pour former un complexe σ -arylcyclohexadiényle (les radicaux aminyle ne donnent pas cette réaction [12]). Ce complexe peut être oxydé par les radicaux arylamino, les empêchant ainsi de se dimériser et de se dismuter. Il peut aussi réagir avec une molécule du triazène **1** pour donner une aniline resp. l'amino-3-pyridine **2**, un biaryle **5** et un radical arylidiazényle qui,

après élimination d'azote, redonne un radical aryle. L'absorption d'un photon provoque la disparition de plus d'une molécule de triazène. Ces hypothèses sont vérifiées par les valeurs des rendements quantiques de disparition de ces triazènes (cf. §3, *Tabl. 6*).

Dans le cas du benzène il n'y a vraisemblablement pas formation de radicaux phényle car on ne trouve pas de biphényle dans les produits réactionnels. Il en va différemment avec le *p*-xylène: les radicaux xylyle se recombinent sous forme de dimère **6** et d'amine mixte **7**.

3. Caractéristiques des états excités de plus faible énergie. - 3.1. *Energies des premiers états singulet et triplet des triazènes.* Elles ont été déterminées par l'enregistrement des spectres électroniques d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence.

a) *Spectres d'absorption.* Ils présentent trois bandes de forte intensité (cf. *Tabl. 4*). La transition de plus faible énergie ($\lambda = 360$ nm) est attribuée au chromophore $-N=N-$ [3]. Les deux autres bandes sont caractéristiques des amines aromatiques. Ce sont la bande primaire 1L_a et la bande secondaire 1L_b du benzène légèrement déplacées vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda_{\max} = 230$ et 300 nm). Les valeurs du maximum d'absorption de ces deux bandes dépendent des substituants présents sur le cycle aromatique et subissent un déplacement hypochrome de l'ordre de 8 nm par rapport aux bandes des amines aromatiques correspondantes. On n'observe pas le dédoublement de la bande d'absorption due au chromophore $-N=N-$. Dans l'azobenzène, les maximums d'absorption de la même transition sont à 324 nm pour l'isomère *Z* et 319 nm pour l'isomère *E*. L'isomérisation semble exclue avec les triazènes, peut être à cause d'une gêne stérique défavorisant l'isomère *Z* [4].

b) *Spectres de fluorescence et de phosphorescence.* La fluorescence des triazènes dans l'EPA (éther/isopentane/éthanol 5:5:2) n'est pas décelable à température ambiante (elle n'a pu être enregistrée qu'à 77 K en même temps que l'émission de phosphorescence). On n'observe de structures vibrationnelles ni dans le spectre de fluorescence, ni dans celui de phosphorescence. Les énergies des premiers états singulet et triplet que l'on peut en déduire ainsi que les durées de vie du triplet T_1 sont rassemblées dans le *Tableau 5*. Bien que les rendements quantiques n'aient pas été mesurés, nous indiquons le rapport approximatif des intensités d'émission.

c) *Nature des états excités.* Si l'on se réfère aux critères de la spectroscopie du groupement carbonyle, les deux états S_1 et T_1 de ces triazènes sont de nature $\pi\pi^*$. Pour le singulet, une diminution de la polarité du solvant n'entraîne aucune séparation de la bande $\pi\pi^*$ dans le spectre d'absorption; le coefficient d'absorption moléculaire ϵ a une valeur élevée et aucune structure vibrationnelle n'est décelable en émission. Pour le triplet, les durées de vie, à l'exception de celle du bis (dichloro-

Tableau 4. *Spectres d'absorption des triazènes 1 dans le méthanol*

Triazènes	λ_{\max} nm (ϵ)		
1a	355 (15820)	288 (5050)	238 (8960)
1b	363 (21410)	305 (10280)	346 (14290)
1c	354 (15840)	293 (9300)	228 (4460)
1d	374 (28800)	Bande non résolue	255 (4430)

Tableau 5. *Energie des états excités des triazènes 1. Durée de vie des états triplets*

Triazènes	Energie du singulet S ₁ kcal/mol	Energie du triplet T ₁ kcal/mol	$\frac{\text{Intensité phosphorescence}}{\text{Intensité fluorescence}}$	Durée de vie du triplet en s
1a	85,0	71,6	> 20	1,5 ± 0,5
1b	78,5	65,1	≥ 100	0,20 ± 0,05
1c	78,5	64,3	≈ 10	2,0 ± 0,5
1d	78,3	64,2	-	2,5 ± 0,5

2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**), sont supérieures à 1 s. L'effet d'atome lourd entraîne une diminution de la durée de vie de l'état triplet de **1b**. A ces éléments s'ajoutent l'absence de structures vibrationnelles dans le spectre de phosphorescence et une différence d'énergie entre singulet et triplet supérieure à 8,5 kcal/mol.

3.2. *Rendements quantiques de disparition des triazènes irradiés à 360 nm.* Le comportement photochimique des triazènes étant différent dans les solvants aromatiques, nous avons choisi de mesurer les rendements quantiques de disparition dans le méthanol et le benzène (Tabl. 6). Les mesures actinométriques ont été faites par rapport au ferrioxalate de potassium suivant la méthode de *Parker* [13] (cf. partie expérimentale). L'indice de réfraction à 20° des solutions aqueuses de ferrioxalate de potassium ($n=1,3350$) est voisin de celui des solutions méthanoliques de triazènes ($n=1,3258$). Il n'en est pas de même pour les solutions benzéniques ($n=1,4997$) mais l'erreur commise dans ce cas reste dans des limites qui ne peuvent remettre en cause l'existence d'un mécanisme radicalaire en chaîne dans le benzène. On l'a vérifié dans le cas du bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**) en comparant les valeurs des rendements quantiques calculés à partir du ferrioxalate de potassium et du système benzophénone/pentadiène-1,3-(Z) dans le benzène [14]. Dans le premier cas $\phi = 2,60$ et dans le second $\phi = 2,39$.

Les valeurs des rendements quantiques globaux de disparition des triazènes confirment un mécanisme de décomposition différent dans les solvants aromatiques et non aromatiques. On a vérifié spectroscopiquement qu'aucun complexe de transfert de charge n'existe à l'état fondamental entre triazènes et benzène. Les rendements quantiques élevés observés dans ce solvant impliquent donc un mécanisme comportant au moins une composante radicalaire en chaîne telle que nous l'avons proposée au paragraphe 2. Les rendements quantiques inférieurs à 1 observés dans le méthanol n'excluent pas formellement un tel processus cepen-

Tableau 6. *Rendements quantiques de disparition des triazènes 1 à 360 nm: a) dans le méthanol; b) dans le benzène*

Triazènes	Solvant	Rendement	Taux de conversion %	Concentration mol/l
1a	a	0,11	11	5×10^{-4}
	b	2,85	22	$5,5 \times 10^{-3}$
1b	a	0,066	7,5	$5,2 \times 10^{-4}$
	b	2,61	22	$4,2 \times 10^{-3}$
1c	a	0,070	6	5×10^{-4}
	b	2,65	10	$5,3 \times 10^{-3}$
1d	a	0,040	4	$2,8 \times 10^{-4}$
	b	1,88	11	$4,5 \times 10^{-3}$

nant peu probable. Le rapport de 1 à 30 (en moyenne) existant entre les deux séries de mesures ne semble pas pouvoir être dissocié de la présence ou de l'absence dans le milieu réactionnel du complexe σ -arylcyclohexadiényle (donc de la possibilité de composante radicalaire en chaîne).

3.3. *Multiplicité de l'état réactif.* A l'exception de *Kathiriya* [10] ayant proposé que les états S_1 et T_1 du diazoaminobenzène pouvaient être réactifs, aucun auteur n'a abordé le problème de la multiplicité du ou des états excités à partir desquels s'opère la rupture homolytique de la molécule de triazène. Nous avons tenté de le faire en utilisant tour à tour des pièges de l'état singulet S_1 et de l'état triplet T_1 des triazènes **1**.

a) *Piégeage de l'état singulet S_1 .* Etant donné les niveaux d'énergie des états excités (cf. *Tabl. 5*), nous avons choisi la xanthone ($E_S=77$ kcal/mol) comme piège du singulet S_1 . En reportant les valeurs du rapport Φ_0/Φ des rendements quantiques de disparition Φ_0 en l'absence de piège et Φ en présence de concentrations croissantes de xanthone, on obtient des droites de *Stern Volmer*. Par ailleurs à 77 K, l'extinction de la fluorescence a bien lieu en présence de xanthone, et malgré le faible écart d'énergie entre le singulet S_1 des triazènes **1b**, **1c**, **1d** et celui de la xanthone, ce transfert d'énergie singulet-singulet n'est pas réversible. Une autre série d'expériences avec la butanedione-2,3 (diacétyle) ($E_S=65,3$ kcal/mol; $E_T=56,3$ kcal/mol), théoriquement capable de désactiver à la fois les états singulet S_1 et triplet T_1 des triazènes **1a** à **1d**, donne aussi des droites de *Stern Volmer*. Nous en avons conclu que l'état excité singulet dont les caractéristiques ont été obtenues à partir des spectres d'absorption et de fluorescence, était le seul à être désactivé par la xanthone.

b) *Rendement de passage inter-système.* La participation du premier état triplet dans la réaction de photolyse des triazènes a été envisagée. Des essais de photosensibilisation de ce triplet T_1 étant difficiles à réaliser à cause de la valeur élevée du coefficient d'absorption moléculaire ϵ de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ des triazènes, nous avons préféré déterminer la valeur du rendement de passage inter-système par la méthode de *Lamola* [15]. L'instabilité éventuelle du pentadiène-1,3-(Z) en présence de radicaux a été contrôlée lors de l'utilisation de cette méthode. On a toujours opéré à un faible taux de conversion et vérifié (CG.), que la somme des concentrations en pentadiène-1,3-(Z) et (E) restait constante par rapport à un étalon interne. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le *Tableau 7*. Le rendement de passage $S_1 \rightarrow T_1$ est de l'ordre de 10% pour les triazènes **1a**, **1c** et **1d**. Pour le bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**) la valeur un peu plus élevée est caractéristique de la perturbation interne apportée par les atomes de chlore. Etant donné l'existence probable d'une réaction radicalaire en chaîne dans le benzène, la comparaison des rendements quantiques globaux de disparition et des rendements

Tableau 7. Rendements de passage inter-système S_1-T_1

Solvants	Triazènes			
	1a	1b	1c	1d
Méthanol	0,064	0,158	0,091	0,031
Benzène	0,046	0,162	0,076	0,112

de population du triplet T_1 n'est significative que dans le méthanol. Si l'on fait exception du diazoaminobenzène (**1a**), les valeurs obtenues dans ce solvant ne sont pas incompatibles avec une formation de radicaux à partir d'un état excité triplet.

c) *Piégeage de l'état triplet*. Le naphthalène ($E_T = 60,9$ kcal/mol) et le stilbène-*(E)* ($E_T = 50$ kcal/mol) ne modifient pas le rendement quantique de disparition des triazènes. L'état triplet T_1 dont le rendement de population a été mesuré, n'intervient pratiquement pas comme état réactif dans la photolyse des triazènes par irradiation directe. On ne peut complètement exclure l'existence d'un triplet réactif, non piégeable (triplet orthogonal par exemple) bien que l'absence de photoisomérisation $E \rightleftharpoons Z$ ne soit pas un facteur favorable à cette hypothèse. Etant donné les expériences de désactivation précédemment décrites et le peu de différence observé entre les décompositions thermique et photochimique des triazènes, nous considérons que l'état excité réactif mis en jeu lors des irradiations directes à 360 nm est le premier singulet S_1 .

3.4. *Réactivité du premier état triplet T_1* . Lorsqu'on peuple uniquement l'état triplet T_1 , celui-ci est cependant réactif comme l'ont montré deux expériences de photosensibilisation.

a) *Photosensibilisation du triplet T_1 par l'acétone*. La photolyse de solutions des triazènes **1a** et **1b** dans l'acétone (concentration 10^{-5} M) conduit, après 25% de conversion, aux mêmes produits que l'irradiation directe dans le méthanol. L'acétone photosensibilise également le triplet des produits formés et l'on ne peut aboutir à une méthode préparative par cette voie.

b) *Photosensibilisation du triplet T_1 par la benzophénone*. En irradiant le bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**) en solution dans le benzène avec un grand excès de benzophénone (solution saturée), on arrive également à mettre en évidence, à un faible taux de conversion, les produits habituels de photolyse de ce triazène. Le grand excès de benzophénone est cependant très gênant pour toute analyse quantitative du mélange réactionnel.

Conclusion. - Cette étude sur la photochimie des triazènes nous a permis d'apporter quelques précisions sur les trois points soulevés dans l'introduction:

1) Les résultats spectroscopiques excluent une photoisomérisation réversible $E \rightleftharpoons Z$. La rupture homolytique de la molécule implique cependant un changement de conformation autour de la liaison $-N=N-$, chromophore sur lequel est localisée l'énergie lors des irradiations à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. La nécessité de ce changement conformationnel est confirmée par *Nelsen* [16] dans une étude RPE. sur la décomposition des tétrazènes aromatiques. C'est en effet la rotation autour de la double liaison $-N=N-$ qui provoque la délocalisation du doublet libre de l'atome d'azote inclus dans le futur radical anilino, ceci favorise la rupture de la liaison $=N-NH$;

2) Bien que l'étude RPE. de la photolyse du bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**), en présence de diméthyl-2,2-nitroso-2-éthane, n'ait pas permis de mettre en évidence la présence de (dichloro-2,4-phényl)-*t*-butylnitroxyde ou de (dichloro-2,4-phénylamino)-*t*-butylnitroxyde, nous pensons qu'en milieu neutre, la rupture de la liaison $=N-NH$ des triazènes est essentiellement homolytique. Cette hypothèse est basée sur les faits suivants: Les produits de substitution d'un cation

aryldiazonium sur le solvant, tel le dichloro-2,4-diméthyl-2',5'-azobenzène n'ont pas été isolés; or l'irradiation étant faite avec un filtre *Pyrex*, ce produit ne devrait pas se photolyser trop rapidement, seule l'extrémité de la bande d'absorption du chromophore $-N=N-$ étant soumise à l'action de la lumière. Par ailleurs, le mode de rupture ionique ou radicalaire est certainement lié au pH. Or nous avons opéré à pH neutre, ce qui en principe ne favorise pas la formation d'une paire d'ions. Enfin, les produits identifiés dans nos mélanges réactionnels proviennent soit de la recombinaison des radicaux libérés, soit de la substitution homolytique de ces radicaux sur les substrats aromatiques. Des études récentes sur la PANIC, des triazènes confirment d'ailleurs le mécanisme radicalaire de leur décomposition [17-19];

3) Les paires de radicaux formés dans la cage de solvant sont, conformément à la règle de conservation du spin total, essentiellement des paires singulet. Cet état est un facteur favorable aux réactions de recombinaison en cage des deux radicaux, ce qui n'est pas le cas avec des paires de radicaux triplet. Ceci explique le peu de différence observé entre les réactions de décomposition thermique et photochimique des triazènes.

Si la photosensibilisation des triazènes était aisément réalisable, elle permettrait d'obtenir photochimiquement davantage de produits issus de la diffusion des radicaux hors de la cage de solvant, ce qui serait intéressant pour certaines substitutions homolytiques difficilement réalisables par voie chimique.

Nous remercions le Professeur *R. Guglielmetti* de l'Université de Bretagne occidentale et Madame *C. Charlot* du centre de couplage CG./SM. pour leur amicale collaboration.

Partie expérimentale

Généralités. Les taux de conversion des triazènes et les rendements en produits formés lors des photolyses préparatives sont déterminés par photodensitométrie (appareil *Vernon* type TRD2) sur les spots séparés par CCM. (plaques de SiO_2 *Merck* HF 254+366, benzène/méthanol 9:1). Les produits résultants de la photolyse du diazoaminobenzène (**1a**) et du bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**) sont analysés en CG. sur un appareil *Hewlett Packard* 5750 à ionisation de flamme, équipé d'une colonne de 2m (1/8") SE 30 à 10% sur *Chromosorb* W AW DMCS 80/100 en programmation de température 8°/min de 150 à 300°. Les spectres de masse sont enregistrés sur un appareil MS9 de *AEI* ou par couplage CG./SM. sur un chromatographe *Varian-Aerograph* modèle 1400 (colonne SE 30 à 5%) couplé avec un spectrographe *Varian* Mat 111 (80 eV). Nous n'indiquons que les principaux fragments. Les spectres d'émission des triazènes ont été enregistrés sur un spectrophotomètre *Hitachi-Perkin Elmer*, à 77 K en solution dans l'EPA (éther/isopentane/éthanol 5:5:2). La fluorescence de ces composés étant extrêmement faible à température ambiante, elle n'a pu être enregistrée qu'à 77 K en même temps que l'émission de phosphorescence. Les spectres d'absorption (nm, ϵ) sont enregistrés sur un appareil *Cary* 14 en solution dans le méthanol. Les spectres 1H -RMN. sont obtenus à l'aide d'un appareil *Perkin Elmer* R 32 à 90 MHz. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au TMS. Les abréviations utilisées sont *s*= singulet, *d*= doublet, *t*= triplet, *qa*= quadruplet, *m*= massif.

Synthèse des triazènes. Nous avons utilisé la méthode décrite par *Vernin* [20] [21]. La solution d'amine est refroidie à 0°. On ajoute goutte à goutte le nitrite d'isopentyle en quantité double de la quantité stoechiométrique (soit 1 mol de nitrite par mol d'amine). L'agitation est maintenue 0,5 h après la fin de l'addition. Le triazène formé, peu soluble, cristallise. Il est filtré et lavé à l'éther de pétrole. Les solvants utilisés pour la synthèse des triazènes étudiés, les rendements et les points de fusion respectifs sont donnés ci-après: diazoaminobenzène (**1a**) (hexane, 80%), F. 98°; bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (**1b**) (hexane, 90%), F. 132°; di(pyridyl-3)-1,3-triazène (**1c**) (heptane/acide acétique 1,5:1, 90%), F. 178°; bis(carbéthoxy-4-phényl)-1,3-triazène (**1d**) (hexane/benzène 1:1, 85%), F. 158°.

Photolyse. Les photolyses préparatives sont réalisées dans un réacteur d'une capacité de 200 ml à des concentrations de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} M$, sous un balayage continu de N_2 . La lampe utilisée pour ces réactions est une Mazda 400 W à vapeur de Hg; montée dans un fourreau plongeant en Pyrex, refroidi par une circulation d'eau. Les durées d'irradiation, variables suivant le solvant, s'échelonnent de 20 min dans le benzène à 6 h dans le méthanol. Les photolyses sont généralement poursuivies jusqu'à un taux de conversion de 70 à 80% du triazène.

Mesures des rendements quantiques et expériences de piégeage. La détermination des rendements quantiques de disparition ainsi que les expériences de piégeage sont effectuées dans un «carrousel» équipé de 20 tubes de 5 ml de capacité. L'énergie lumineuse utilisée est émise par un monochromateur à réseau construit au laboratoire [22] et délivrant un faisceau monochromatique de 20 nm de largeur de bande passante. La lampe est une Osram HBO 1000 W à vapeur de Hg. Le taux de disparition des triazènes est déterminé par mesure de la densité optique des solutions à 360 nm avant et après irradiation. Les produits identifiés dans le milieu réactionnel n'absorbent pas dans cette zone. Les faibles taux de conversion adoptés constituent une précaution supplémentaire. On a vérifié en enregistrant le spectre d'absorption d'une solution irradiée dans ces conditions, que la bande à 360 nm reste bien résolue et ne subit pas d'élargissement. Les tubes de ferrioxalate de potassium sont irradiés en 10 fractions successives d'une minute, choisies au hasard, au cours de la photolyse. Les concentrations des solutions sont telles que leurs densités optiques ne deviennent jamais inférieures à 2.

Isolement et identification des produits réactionnels. L'excès de solvant est éliminé du mélange réactionnel par évaporation sous pression réduite. Le résidu est filtré sur silice ($CHCl_3$) et l'éluat concentré sous vide. Les produits de photolyse de **1a** ont été analysés en CG. par comparaison de leurs temps de rétention avec ceux d'échantillon témoins [23]. Les produits de photolyse de **1b**, **1c** et **1d** ont été séparés par CCM. préparative.

Photolyse du bis(dichloro-2,4-phényl)-1,3-triazène (1b). - *Dichloro-2,4-aniline (2b).* Les caractéristiques (CCM., CG., F., UV., 1H -RMN., SM.) sont identiques à celles d'un échantillon témoin.

Bis(dichloro-2,4-phényl)amine (3b). - UV. (CH_3OH): 254, 300. - IR. ($CHCl_3$): 3400, 1320 cm^{-1} . 1H -RMN. ($CDCl_3$): 7,8-7,1 (*m*, 6 H); 2,8 (*s*, 1 H). - SM.: 311, 309, 307, 305 (M^+); 239, 237, 235 ($M^+ - 2 Cl$); 224, 222, 220 (100%, $M^+ - 2 Cl - NH$); 203, 202, 201, 152, 75, 63.

Amino-2-tétrachloro-3,5,2',4'-biphényle (4b). F. 142°. - UV. (CH_3OH): 240 (600), 290 (1900). - IR. ($CHCl_3$): 1630 (NH_2), 1580 cm^{-1} . - 1H -RMN. ($CDCl_3$): 7,5-7,3 (*m*, 6 H); 3,6 (*d*, 2 H). - SM.: 313, 311, 309, 307, 305 (M^+); 296, 294, 292, 290 ($M^+ - NH$); 260, 258, 256 (100%); 239, 237, 235 ($M^+ - 2 Cl$); 224, 222, 220 ($M^+ - 2 Cl - NH$); 188, 186, 152, 151, 150.

$C_{12}H_7Cl_4N$ (306,99) Calc. C 46,95 H 2,30 N 4,56% Tr. C 47,10 H 2,50 N 4,60%

Dichloro-2,4-biphényle (5b, R³=H). Un échantillon témoin a été préparé par décomposition aprotique de la dichloro-2,4-aniline dans le benzène en présence de nitrite d'isopentyle. - 1H -RMN. ($CDCl_3$): 7,8-7,3 (*m*, 8 H). - SM. (CG./SM.): 226, 224, 222 (100%, M^+); 189, 187 ($M^+ - Cl$); 152, 111, 77, 63.

$C_{12}H_8Cl_2$ (223,09) Calc. C 64,60 H 3,61% Tr. C 64,50 H 3,60%

Diméthyl-4,4'-dibenzyle (6). Ce produit, ainsi que les 2 suivants, observés lors de la photolyse de **1b** dans le *p*-xylène n'a pas été isolé mais identifié à l'aide de son spectre de masse. - SM. (CG./SM.): 210 (M^+); 195 ($M^+ - CH_3$); 180 ($M^+ - 2 CH_3$); 105 (100%, $C_8H_9^+$); 91 (ion tropylium).

p-Xylyl-1-dichloro-2,4-benzène (5b R³=CH₃). - SM.: 254, 252, 250 (M^+); 239, 237, 235 ($M^+ - CH_3$); 217, 215 ($M^+ - Cl$); 202, 200 ($M^+ - Cl - CH_3$); 180 ($M^+ - 2 Cl$); 165; 105 ($C_8H_9^+$).

N-p-Xylyldichloro-2,4-aniline (7). - SM.: 269, 267, 265 (100%, M^+); 232, 230 ($M^+ - Cl$); 195 ($M^+ - 2 Cl$); 105 ($C_8H_9^+$); 91 (ion tropylium).

Photolyse du di(pyridyl-3)-1,3-triazène (1c). - *Amino-3-pyridine (2c).* F. 64°. - UV. (CH_3OH): 230 (9200), 290 (2800). - 1H -RMN. ($CDCl_3$): 8,1-6,9 (*m*, 4 H); 3,75 (*s*, 2 H). - SM.: 94 (M^+), 93 ($M^+ - H$), 67 (C_4H_5N).

Di(pyridyl-3)amine (3c). - UV. (CH_3OH): 254 (5200), 280 (14500). - 1H -RMN. ($CDCl_3$): 8,2-7,1 (*m*, 8 H); 3,75 (*s*, 1 H). - SM.: 171 (100%, M^+), 170 ($M^+ - H$).

Phényl-3-pyridine (5c). Ce produit a été identifié par comparaison de ses caractéristiques chromatographiques avec celles d'un échantillon témoin préparé par décomposition aprotique de l' amino-3-pyridine dans le benzène en présence de nitrite d'isopentyle.

Photolyse du bis(carbéthoxy-4-phényl)-1,3-triazène (1d). - *p*-Carbéthoxyaniline (2d). F. 76°. - UV. (CH₃OH): 225 (7300), 310 (23200). - ¹H-RMN. (CDCl₃): 7,9-6,5 (*m*, 4 H); 4,3 (*qa*, 2 H); 3,9 (*s*, 2 H); 1,25 (*t*, 3 H). - SM.: 165 (*M*⁺), 136 (*M*⁺ - C₂H₅), 120 (100%, *M*⁺ - OC₂H₅), 92 (*M*⁺ - CO₂C₂H₅).

Bis(carbéthoxy-4-phényl)amine (3d). F. 191°. - UV. (CH₃OH): 235, 295, 345. - ¹H-RMN. (CDCl₃): 8,0-7,2 (*m*, 8 H); 4,3 (*qa*, 4 H); 1,3 (*t*, 6 H). - SM.: 313 (*M*⁺), 268 (*M*⁺ - NH₂-C₂H₅), 240, 166, 165 (*M*⁺ - C₆H₅CO₂C₂H₅), 120 (100%), 92.

C₁₈H₁₈N₄O₄ (312,33) Calc. C 69,2 H 5,8 N 4,5% Tr. C 68,8 H 5,7 N 4,4%

Amino-2-dicarbéthoxy-5,4'-biphényl (4d). - ¹H-RMN. (CDCl₃): 8,0-7,2 (*m*, 8 H); 4,3 (*qa*, 4 H); 3,9 (*d*, 2 H); 1,3 (*t*, 6 H).

Carbéthoxy-4-biphényle (5d). F. 48°. - UV. (CH₃OH): 274 (2200), 330. - ¹H-RMN. (CDCl₃): 8,2-7,3 (*m*, 9 H); 4,3 (*qa*, 2 H); 1,3 (*t*, 3 H). - SM.: 226 (*M*⁺), 198 (*M*⁺ - C₂H₅), 181 (100%, *M*⁺ - OC₂H₅), 153, 152, 76.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Grammaticakis, Bull. Soc. chim. France 1957, 129.
- [2] P. Grammaticakis, Bull. Soc. chim. France 1959, 480.
- [3] B. F. Day, T. W. Campbell & G. M. Coppinger, J. Amer. chem. Soc. 73, 4687 (1951).
- [4] H. C. Freeman & R. J. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. 1952, 2932.
- [5] J. Majer, V. Rehak, J. Poskocil & L. Cihlo, Wiss. Z. Tech. Hochsch. Leuna-Merseburg 16, 335 (1974); Chem. Abstr. 82, 111291h (1975).
- [6] I. Szczerek & P. Nantka-Namirski, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. chim. 19, 457 (1971).
- [7] I. Szczerek, J. Kalinowski & P. Nantka-Namirski, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. chim. 21, 83 (1973).
- [8] I. Skripnik, V. Pochinok & T. Prikhodko, Chim. Geter. Soed. 2, 201 (1971); Chem. Abstr. 75, 48111n (1971).
- [9] E. L. Eliel & J. G. Saha, J. Amer. chem. Soc. 86, 3581 (1964).
- [10] S. A. Kathiriya, Ph. D. Thesis, Université de Détroit (Michigan), 1973.
- [11] M. Julliard, M. Scelles, A. Guillemonat, G. Vernin & J. Metzger, Tetrahedron Letters 1977, 375.
- [12] D. Mackay & W. A. Waters, J. chem. Soc. C, 1966, 813.
- [13] C. A. Parker & C. C. Hatchard, Proc. Roy. Soc. A 235, 518 (1956).
- [14] S. L. Murov, 'Handbook of Photochemistry', M. Dekker Ed. (1973).
- [15] A. A. Lamola & G. S. Hammond, J. chem. Physics 43, 2129 (1965).
- [16] S. F. Nelsen, R. T. Landis, L. H. Kiehle & T. H. Leung, J. Amer. chem. Soc. 94, 1610 (1972).
- [17] E. Lippmaa, T. Saluvere, T. Pehk & A. Olivson, Org. magn. Res. 5, 429 (1973).
- [18] E. Lippmaa, T. Pehk, T. Saluvere & M. Mägi, Org. magn. Res. 5, 441 (1973).
- [19] K. Albert, K. M. Dangel, A. Rieker, H. Iwamura & Y. Imahashi, Bull. chem. Soc. Japan 49, 2537 (1976).
- [20] G. Vernin, H. J. M. Dou & J. Metzger, Bull. Soc. chim. France 1976, 461.
- [21] a) G. Vernin, C. Siv & C. Parkanyi, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. (C) 284, 253 (1977); b) G. Vernin, C. Siv & J. Metzger, Synthesis 10, 691 (1977).
- [22] J. C. Négrel, travaux en cours.
- [23] G. Vernin, H. J. M. Dou & J. Metzger, Bull. Soc. chim. France 1974, 1079.