

PHOTOCHIMIE DE LA PHTALAZINE

A. Castellano, J.P. Catteau, A. Lablache-Combier et B. Planckaert

Laboratoire de Chimie Organique Physique

Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36 -59650-Villeneuve d'Ascq, France

(Received in France 4 September 1973; received in UK for publication 10 September 1973)

Au cours de travaux précédents nous avons montré que les dérivés aromatiques diazotés à six chaînons, tels que la pyrazine, la quinoxaline, la pyrimidine (1), réagissent photochimiquement avec des solvants hydrogénéés comme le cyclohexane, l'éther ou le méthanol de la même façon que les composés aromatiques monoazotés à six chaînons (2). Photoexcités dans un état $n\pi^*$, ces corps arrachent un hydrogène au solvant et sont ainsi transformés en radicaux semiquinoniques qui, en se recombinaut avec les radicaux du solvant, conduisent à des produits d'addition dihydro, généralement non isolables. La réaction se traduit globalement par une photosubstitution.

Les molécules aromatiques à six chaînons ortho diazotés photoexcitées ne réagissent ni avec le cyclohexane, ni avec l'éther. Nous voulons, dans cet article, analyser en détail la photoréactivité de la phtalazine et expliquer son comportement anormal.

Ce n'est qu'en présence d'une cétone que la phtalazine est photosubstituée par l'éther : lors de l'irradiation, dans une verrerie en PYREX, par une lampe PHILIPS HQ 400, d'une solution 0,2 M de phtalazine et 0,02 M d'acétophénone dans l'éther, il se forme l'(éthoxy-1 éthy)-1 phtalazine I avec un rendement de 10%. Au cours de cette réaction l'acétophénone n'agit pas comme photosensibilisateur, mais comme sensibilisateur chimique (3) car le rendement quantique de passage intersystème de la phtalazine est de 1 (4).

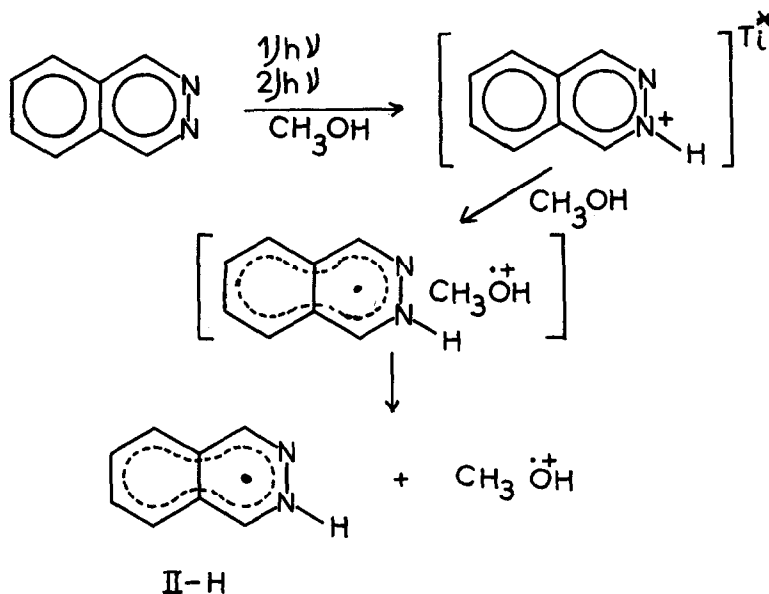
La non réactivité de la phtalazine photoexcitée avec l'éther a été confirmée par R.P.E.. Lors de l'irradiation, dans la cavité d'un spectromètre R.P.E., de solution 0,2 M de phtalazine dans l'éther, aucun radical n'est mis en évidence même à 77°K (5). Par contre, si de la benzophénone est ajoutée à la solution précédente, il apparaît à 113°K un spectre correspondant à la juxtaposition des radicaux $Ph_2\dot{C}OH$ et II-H.

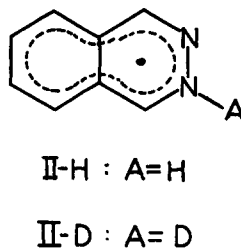
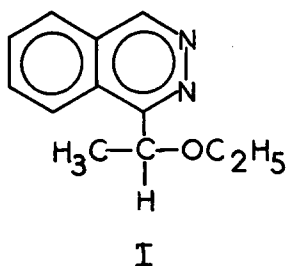
Le comportement de la phthalazine photoexcitée vis-à-vis du méthanol est totalement différent de ce qu'il est vis-à-vis de l'éther. On met en évidence les radicaux semiquinoniques II-H ou II-D lors de l'irradiation à 113°K dans la cavité d'un spectromètre R.P.E. de solutions 0,2 M de phthalazine dans CH_3OH ou CD_3OD , sans que la présence d'une cétone soit nécessaire. Ces radicaux ont été caractérisés, comme les radicaux semiquinoniques du même type que nous avons précédemment étudiés, par la méthode des seconds moments (1). Le détail des calculs sera exposé ultérieurement. II-H se forme par un processus biphotonique alors que les radicaux analogues obtenus par irradiation de la pyrazine, de la quinoxaline, de la pyrimidine, de la pyridine, de la quinoléine, de l'isoquinoléine (1), de l'acridine, de la phényl-9 acridine (2), se forment par un processus monophotonique.

La photoréaction de la phthalazine avec le méthanol peut s'expliquer par deux mécanismes différents :

- soit par transfert d'énergie de la phthalazine photoexcitée dans un état triplet d'énergie élevée au méthanol, suivi d'une coupure du méthanol en radicaux $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ et H. et d'une addition de H° sur la phthalazine à l'état fondamental

- soit, comme le montre le schéma, par transfert d'électron du méthanol à la phthalazine protonée photoexcitée dans un état triplet d'énergie élevée (8).





C'est par le premier mécanisme que Siegel et Eissenthal rendent compte de la photoréaction du naphthalène avec l'éthanol(6). Il est peu probable qu'il intervienne dans le cas de la phtalazine, car dans ce cas la phtalazine devrait réagir photochimiquement de façon identique avec l'éther et avec le méthanol.

Le second mécanisme permet de rendre compte de cette différence de photoréactivité. Seul le méthanol possède un hydrogène acide. Il est à l'heure actuelle impossible de prévoir dans quel état se ferait la protonation. C'est par un mécanisme analogue que nous expliquerons la photoréaction des dérivés aromatiques monoazotés à six chaînons par un alcool acidifié par HCl (7).

Le comportement "anormal" de la phtalazine, vis-à-vis tant de l'éther que du méthanol, est dû à ce qu'elle ne possède pas d'état photoexcité $n\pi^*$ ayant une durée de vie suffisante pour arracher un proton à un tel solvant. Ses états singulets ont une durée de vie très courte (9) et son état triplet, de plus bas niveau d'énergie, est $\pi\pi^*$ (10). Par opposition au naphthalène, elle ne peut pas transférer d'énergie au solvant à partir d'un état triplet d'énergie élevée, mais, comme les composés aromatiques monoazotés précédemment cités, elle peut, à l'état protoné, excité dans un état triplet d'énergie élevée, arracher un électron à un alcool. Signalons que, et par opposition aux composés aromatiques azotés à cinq chaînons possédant deux azotes côte à côte, ni la pyridazine, ni la phtalazine, ni la cinnoline ne libèrent N_2 par irradiation.

R E F E R E N C E S

- (1) A. Castellano, J.P. Catteau, A. Lablache-Combiér et B. Planckaert
Tetrahedron **28**, 3511, 1972
- (2) Pour une revue se rapporter à :
A. Lablache-Combiér dans Eléments de Photochimie avancée
P. Courtot Editeur, Hermann, Paris, p. 289, 1972.
- (3) P.S. Engel et B.N. Monroe in Advances in Photochemistry
Vol. 8, J.N. Pitts Jr, G.S. Hammond et W.A. Noyes Jr, Editors. Wiley-Interscience,
New-York (N.Y.), p. 265, 1971.
- (4) V.L. Alvarez et S.G. Hadley
J. Phys. Chem. **76**, 3937, 1972.
- (5) Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles décrites dans la référence 1.
- (6) S. Siegel et K. Eisenthal
J. Chem. Phys. **42**, 2494, 1965.
- (7) A. Castellano, J.P. Catteau et A. Lablache-Combiér
Résultats non publiés.
- (8) A. Lablache-Combiér
Bull. Soc. Chim. Fr., 4791, 1972.
- (9) Y.H. Li et E.C. Lim
J. Chem. Phys. **56**, 1004, 1972.
- (10) E.C. Lim et J. Stanislaus
Ibid. **53**, 2096, 1970.