

ETUDES PHOTOCHIMIQUES—VIII*

ETUDE PAR RPE DES RADICAUX QUINOLEINYLE ET ISOQUINOLEINYLE

G. ALLAN†, A. CASTELLANO‡, J. P. CATTEAU‡ et A. LABLACHE-COMBIER‡

Universite des Sciences et Techniques de Lille B.P. 36 59-Villeneuve D'ascq (France)

(Received in France 8 April 1971; Received for publication in the UK 17 May 1971)

Résumé—Lors de l'irradiation de la quinoléine et de l'isoquinoléine dans le méthanol, l'éthanol ou l'éther, il se forme le radical XV dans le cas de la quinoléine, XIX dans celui de l'isoquinoléine. Ces radicaux, ainsi que leurs homologues obtenus à partir de la méthyl-2 quinoléine, de la méthyl-4 quinoléine, de la diméthyl-2,4 quinoléine, de la méthyl-3 isoquinoléine ont été étudiés par RPE à 77°K et à 113°K. Les densités de spin des radicaux intermédiaires ainsi que leur second moment—qui ont des valeurs très voisines des valeurs expérimentales—ont été calculés. Ces radicaux se forment par des processus monophotoniques.

Abstract—Quinoline irradiated in methanol, ethanol or ether leads to radical XV, and isoquinoline to radical XIX. These radicals and the radicals formed from 2 and 4-methylquinoline, 2,4-dimethylquinoline and 3-methylisoquinoline have been studied by ESR at 77°K and at 113°K. Spin densities of the radicals and their second moment have been calculated, experimental and theoretical second moments have nearly the same value. The radicals are formed by a monophotonic process.

INTRODUCTION

DE NOMBREUSES études ont été réalisées sur la photosubstitution des composés aromatiques azotés.¹ Mis à part les réactions de l'acridine et de l'acridane en présence de solvant,^{2a, 2b} les mécanismes de ces réactions sont très mal connus. Nous avons montré que les réactions de photosubstitution de la pyridine en milieu neutre passent par l'intermédiaire du radical pyridinyle³ déjà mis en évidence par Chachaty lors de l'irradiation γ de solutions éthanoliques de pyridine.⁴

Afin de savoir si le mécanisme de la pyridine se généralise à la photosubstitution d'autres dérivés aromatiques azotés, nous avons étudié par RPE les radicaux formés lors de l'irradiation de la quinoléine et l'isoquinoléine dans les alcools et l'éther en milieu neutre. Cette étude nous a permis de montrer que les radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle peuvent être les intermédiaires de réaction. L'interprétation des spectres RPE repose essentiellement sur la méthode des seconds moments.⁵ Les résultats obtenus par RPE confirment les hypothèses formulées à partir de considérations chimiques.^{6, 7, 8}

RESULTATS CHIMIQUES

Irradiations des solutions de quinoléine et isoquinoléine dans l'éther ou le cyclohexane

A. Castellano et A. Lablache-Combiere ont observés les résultats suivants.⁶

Quinoléine et dérivés méthylés. Dans l'éther la quinoléine se substitue en position 2 ou 4 en donnant les produits I et II. La méthyl-2 quinoléine se substitue en position 4

* Etudes photochimiques VII—Référence 6.

† Laboratoire de Catalyse

‡ Laboratoire de Chimie Organique Physique

en donnant le produit III. La méthyl-4 quinoléine se substitue en position 2 en donnant les produits IV et V. Dans le cas de la diméthyl-2,4 quinoléine il ne se forme pas de produits analogues aux précédents. Lorsque le solvant est le cyclohexane, la quinoléine irradiée conduit aux produits VI et VII.

Isoquinoléine et dérivés méthylés. L'irradiation de l'isoquinoléine dans l'éther conduit uniquement au produit VIII substitué en position 1. Il ne se forme aucun produit substitué en position 3. La méthyl-1 isoquinoléine ne donne pas de produit de réaction.

Irradiation des solutions de quinoléine et isoquinoléine dans l'éthanol

Stermitz a observé les résultats suivants.^{7,8}

En milieu acide. La quinoléine conduit aux dérivés éthylés substitués en positions 2 et 4 (composés IX et X), alors que l'isoquinoléine ne se substitue qu'en position 1 (composé XI).

En milieu neutre. Pour la quinoléine la substitution n'a lieu qu'en position 2 et conduit aux alcools XII et XIII qui se forment, d'après Stermitz, par dismutation du dérivé dihydro XIV.⁷

Irradiation d'une solution de quinoléine dans l'éthanol à 77°K

Les radicaux intermédiaires se formant au cours des réactions de photosubstitution de la quinoléine et de l'isoquinoléine ont été mis en évidence par RPE à très basse température dans une matrice vitreuse. Afin de vérifier si ces entités sont responsables des réactions effectuées en phase liquide à la température ordinaire, nous avons irradié à 77°K une solution 0.4 M de quinoléine dans EtOH. Les produits formés à 77°K après plusieurs cycles, -irradiation de 15 min. à 77°K suivie du réchauffement à la temp. ordinaire-, ont même temps de rétention en cpv* que ceux obtenus lors de l'irradiation de la même solution de quinoléine dans EtOH à la temp. ordinaire. Il se forme deux produits qui sont vraisemblablement XII et XIII. Le rendement chimique de la réaction effectuée à 77°K étant très faible, il ne nous a pas été possible de caractériser autrement que par cpv les produits formés dans ces conditions.

Nous concluons de ces expériences, que les radicaux mis en évidence par RPE à basse temp. peuvent être également les intermédiaires réactionnels à temp. ordinaire.

MISE EN EVIDENCE PAR RPE DES RADICAUX FORMES INTERMEDIAIREMENT

Les études par RPE ont été réalisées sur des solutions de quinoléine, d'isoquinoléine et de quelques uns des dérivés méthylés de ces deux produits. Les solvants utilisés sont le MeOH, le méthanol d₄, EtOH et l'éther éthylique, ces quatre solvants donnant des verres transparents à la temp. de l'azote liquide. Toutes ces expériences ont été réalisées en milieu neutre, soit à 77°K, soit à 113°K.

Irradiations à 77°K

Solution quinoléine-méthanol. Après quelques min. d'irradiation avec une lampe à vapeur de mercure haute pression de 500 Watts dont on utilise tout le rayonnement une solution 0.1 M de quinoléine dans MeOH conduit au spectre représenté sur la Fig 1 (a). On peut identifier un quadruplet d'écart hyperfin 23.5 gauss superposé à

* cpv: colonne Carbowax.

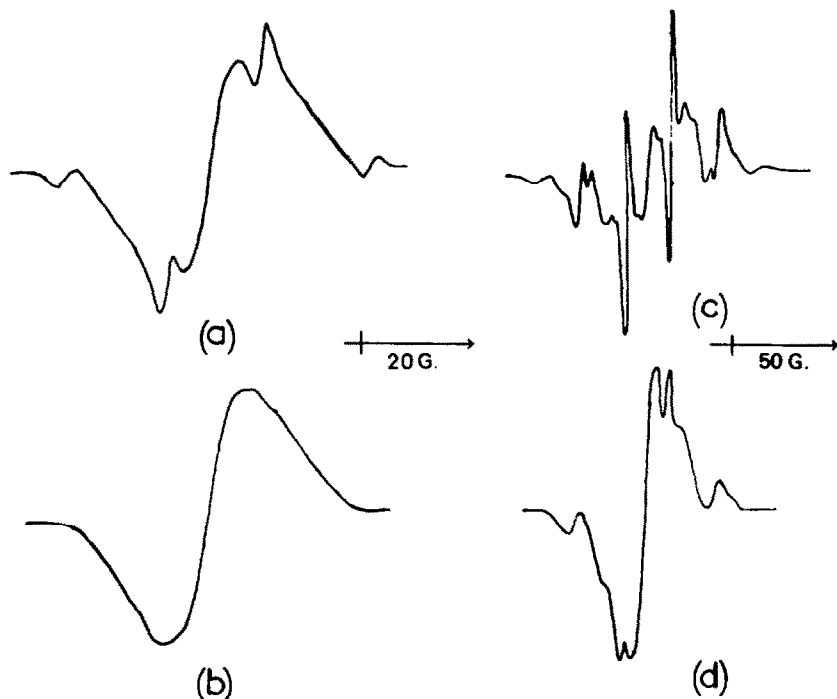
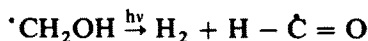


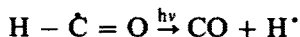
FIG 1.

une raie large. Ce quadruplet correspond au radical méthyle.⁹ Les radicaux $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{H} - \dot{\text{C}} = \text{O}$ que l'on trouve habituellement dans la photolyse du MeOH. n'apparaissent pas ici. L'absence de ces radicaux peut se justifier par la photolyse du radical $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$.

Cochran a montré que;¹⁰



et selon Johnsen¹¹



De plus, Chachaty^{12a} a prouvé que la photolyse de $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ conduit au radical $\cdot\text{CH}_3$ et $\text{H} - \dot{\text{C}} = \text{O}$. La seule présence du radical méthyle provenant du solvant ne paraît donc pas incompatible avec les résultats déjà connus. Il est à noter, d'une part, que l'on observe un phénomène analogue lors de l'irradiation des solutions pyridine-MeOH.³ d'autre part que l'irradiation de MeOH pur dans les mêmes conditions expérimentales ne fournit qu'une très faible concentration en radicaux $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ et $\text{H} - \dot{\text{C}} = \text{O}$.

Pour des solutions plus concentrées en quinoléine, les radicaux méthyle disparaissent à partir d'une concentration 0.5 M. Une interprétation de ce phénomène sera proposée plus loin.

A 77°K les radicaux méthyle disparaissent rapidement (en 20 min. environ). On observe alors une raie large sans structure hyperfine que l'on attribue au radical quinoléinyle (Fig 1b). L'interprétation du spectre sera faite plus loin.

Solution quinoléine-méthanol d_4 . La méthanol d_4 irradié pur dans les conditions

précédentes donne naissance au radical $\cdot\text{CD}_3$ dont le spectre présente 7 raies d'écart hyperfin 3.5 gauss et d'intensités respectives 1, 3, 6, 7, 6, 3. 1.⁹ En présence de quinoléine, ce radical se superpose à une raie large sensiblement identique à celle obtenue dans le MeOH. Lorsqu'on atteint une concentration en quinoléine de l'ordre de 0.5 M le radical $\cdot\text{CD}_3$ n'apparaît plus.

Solution quinoléine-éthanol. Pour une concentration en quinoléine de 0.1 M on observe un signal large auquel se superpose principalement le radical éthyle.¹³ La très faible proportion ou l'absence du radical $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—OH}$ peut s'expliquer par sa photolyse. Siegel¹³ constate que dans la photolyse de EtOH à 77°K le radical $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ se forme surtout durant les premières minutes d'irradiation avec une lampe de faible puissance et disparaît en donnant $\text{CH}_3\text{—}\text{CH}_2\cdot$. Chachaty^{12a} a réalisé la photolyse de $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ formé par irradiation γ . Il obtient le radical éthyle.

Pour une concentration plus importante en quinoléine les radicaux éthyle disparaissent. Cette disparition est totale pour une concentration de 0.5 M. Le spectre ne présente dans ces conditions qu'une raie large sans structure hyperfine.

Solution quinoléine-éther. Les phénomènes observés sont pratiquement analogues à ceux constatés dans la solution quinoléine-EtOH. Pour la solution 0.1 M on obtient surtout des radicaux éthyle qui se superposent à un signal large. L'absence ou la très faible concentration des radicaux $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—O}$ Et est interprétée par Siegel¹³ de la même façon que pour EtOH. Les Figs 1c et 1d représentent les signaux obtenus pour des solutions de concentration respectives 0.1 M et 0.4 M. Il faut atteindre une concentration d'environ 1 M pour observer la disparition totale des radicaux éthyle.

Des résultats analogues sont observés avec l'isoquinoléine.

Irradiations à 113°K

Les signaux RPE attribués aux radicaux de la quinoléine ou de l'isoquinoléine étant peu intenses à 77°K, et de plus souvent superposés aux radicaux du solvant, il nous a semblé plus intéressant de les obtenir à 113°K température à laquelle, même pour les solutions 0.1 M, les signaux des radicaux du solvant n'apparaissent plus. La concentration de toutes les solutions employées dans cette étude a été uniformisée à 0.4 M. Les spectres ont été enregistrés en cours d'irradiation de façon à obtenir la concentration stationnaire maximale. Après chaque irradiation, la décroissance du signal est observée, ce qui permet de contrôler que le signal obtenu pendant l'irradiation correspond à un seul radical. Des conditions identiques ont déjà été utilisées pour la mise en évidence du radical pyridinyle.³

La quinoléine a été irradiée dans les trois solvants: MeOH, EtOH et éther. Dans les trois cas on obtient une raie large à $g = 2.0028$ sans structure hyperfine apparente (Fig 2a). Les seconds moments expérimentaux calculés par rapport à $g = 2.0023$ sont donnés dans le Tableau 1. Il y a un très bon accord entre les valeurs obtenues lorsque la quinoléine et l'isoquinoléine sont irradiées dans MeOH ou EtOH. Lorsque le solvant est l'éther le second moment est, pour la quinoléine, plus élevé que dans les deux cas précédents. Cette différence peut être attribuée à un effet de matrice. On a d'ailleurs constaté le même phénomène pour le radical formé à partir de la quinoxaline dans l'éther.¹⁴

L'isoquinoléine a été irradiée dans les mêmes conditions que la quinoléine. Le

TABLEAU I

Solvant	Quinoléine	Isoquinoléine
Méthanol	88	81
Ethanol	88	83
Ether	100	— ^a

Les seconds moments sont calculés par rapport à $g = 2.0023$, les spectres étant enregistrés à 113°K. Les valeurs sont exprimées en gauss.²

^a Le second moment du spectre obtenu avec l'isoquinoléine en solution dans l'éther n'a pu être mesuré avec précision compte tenu d'un rapport signal/bruit très faible.

Tableau I montre que les seconds moments des spectres sont très voisins dans MeOH et EtOH. Le signal obtenu dans ces solvants présente une très légère amorce de structure hyperfine (Fig 4a).

Comparaison des signaux obtenus à 113°K dans le méthanol et le méthanol d₄

Afin de mettre en évidence l'influence du solvant sur les spectres obtenus précédemment, nous avons comparé les signaux obtenus lors de l'irradiation des

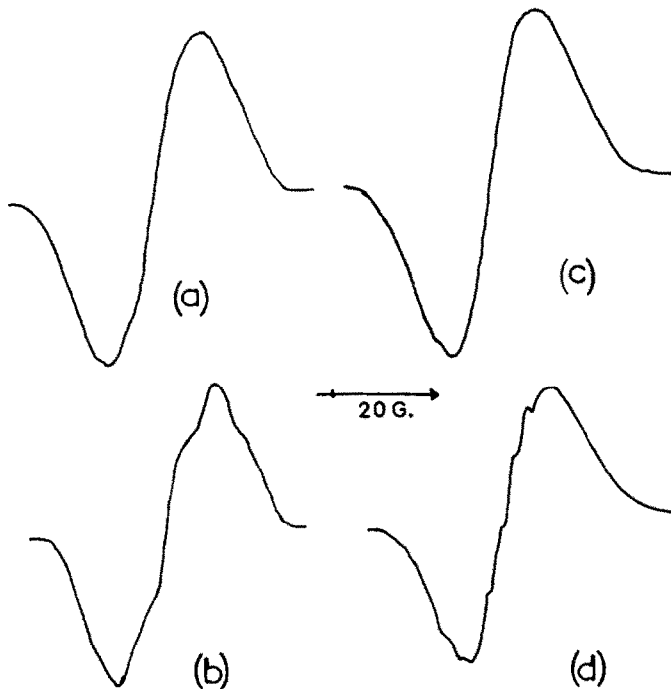
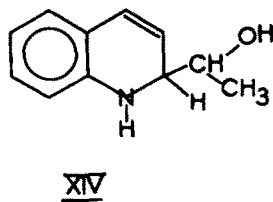
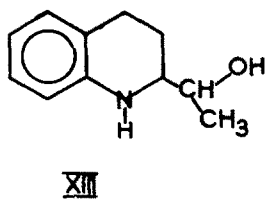
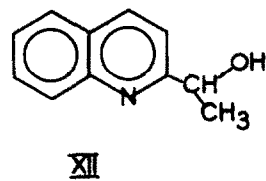
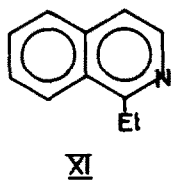
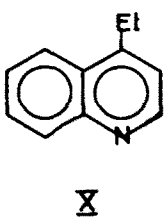
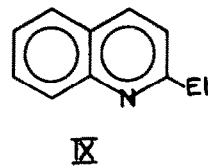
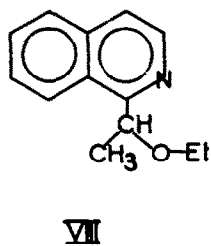
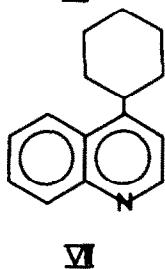
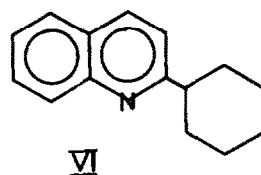
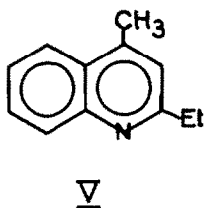
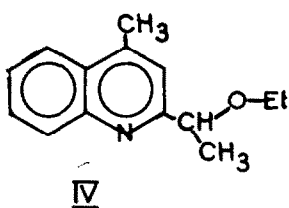
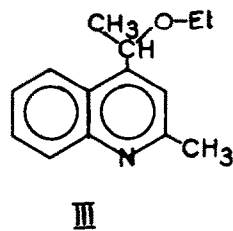
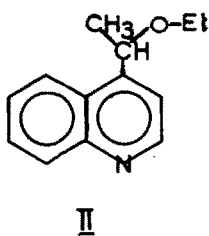
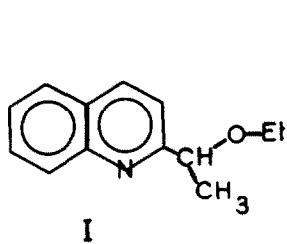


FIG 2.

- 2(a) Méthanol + Quinoléine
- 2(b) Méthanol d₄ + Quinoléine
- 2(c) Méthanol + Méthyl-2 quinoléine
- 2(d) Méthanol d₄ + Méthyl-2 quinoléine



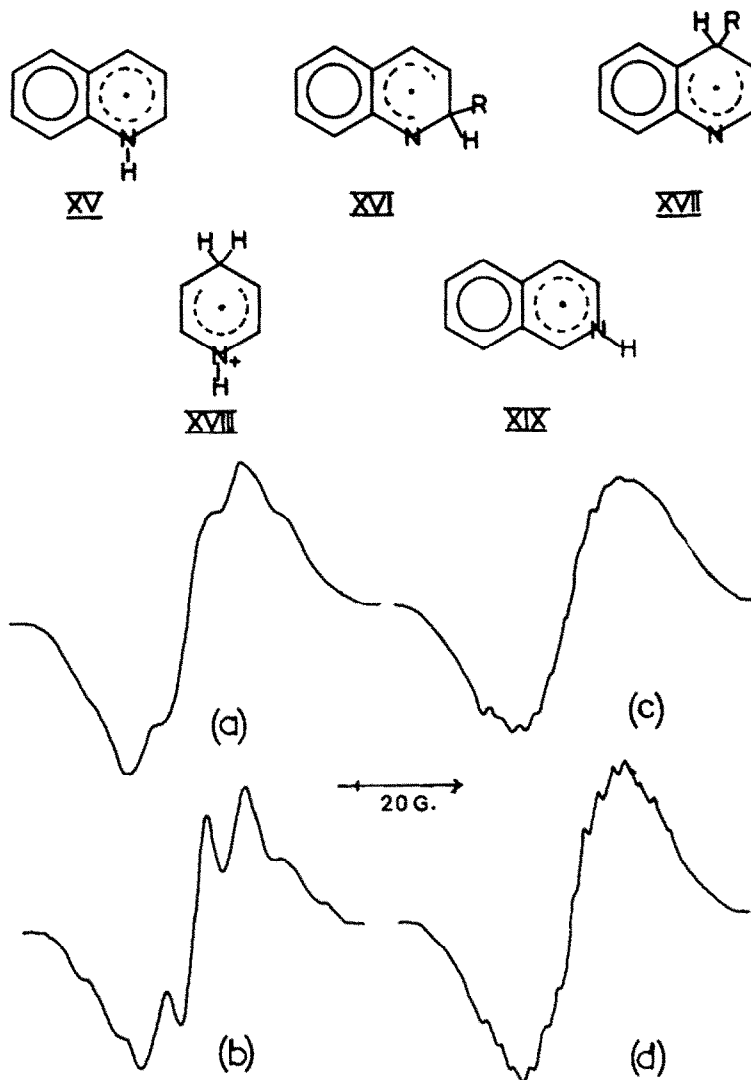


FIG 3.

- 3(a) Méthanol + Méthyl-4 quinoléine
 3(b) Méthanol d_4 + Méthyl-4 quinoléine
 3(c) Méthanol + Diméthyl-2,4 quinoléine
 3(d) Méthanol d_4 + Diméthyl-2,4 quinoléine

dérivés azaaromatiques dans le méthanol avec ceux obtenus lors de l'irradiation dans MeOH perdeutérié. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment sur la quinoléine, la méthyl-2 quinoléine, la méthyl-4 quinoléine ainsi que la diméthyl-2,4 quinoléine d'une part, l'isoquinoléine et la méthyl-3 isoquinoléine d'autre part. Dans tous les cas on observe un changement de structure du signal lorsque l'on passe du solvant hydrogéné au solvant deutérié. Les spectres obtenus sont rassemblés sur les Figs 2, 3 et 4. Le Tableau 2 compare les seconds moments M_2 des différents spectres, calculés par rapport à $g = 2.0023$ à la temp. de

113°K. ΔM_2 représente l'écart entre les seconds moments obtenus dans MeOH et le méthanol d_4 .

INTERPRETATION DES RESULTATS

Le fait que la structure des spectres des radicaux observés n'est pas la même lorsque les dérivés azaaromatiques sont irradiés dans du MeOH et dans du méthanol deutérié est dû à ce qu'une fraction du solvant est incorporée dans ces radicaux.

Etant donné la nature des produits de substitution obtenus⁶ le nombre de radicaux intermédiaires possibles est restreint dans le cas de la quinoléine: radicaux XV, XVI ou XVII.

L'hypothèse concernant la formation des radicaux XVI et XVII à partir de la quinoléine, semble peu probable pour les raisons suivantes:

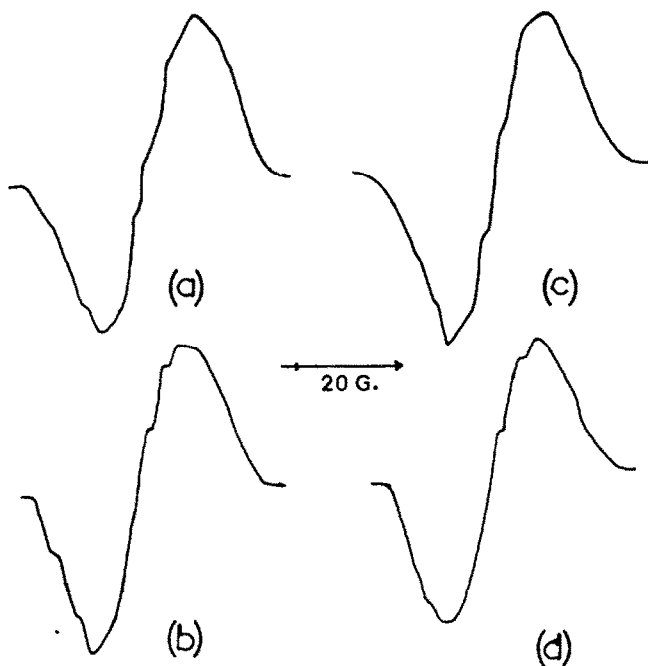


FIG 4.

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

Radicaux de type π . Bower et Symons ont montré¹⁵ que l'irradiation γ du chlorure de pyridinium dans HCl anhydre à 77°K conduit à la formation du radical XVIII. La constante de couplage trouvée pour les deux protons du méthylène est dans ce cas de 61.6 gauss. On pourrait donc s'attendre à trouver dans les radicaux XVI et XVII une constante de couplage élevée pour l'hydrogène du carbone sp^3 , ce qui donnerait une valeur du second moment beaucoup plus importante que celle observée.

Quand $R = \cdot CH_2-OH$ les protons du groupement R des radicaux XVI et XVII

TABLEAU 2

Produit	Solvant	M_2	ΔM_2
Quinoléine	Méthanol	88	12
	Méthanol d_4	76	
Méthyl-2 quinoléine	Méthanol	95	13
	Méthanol d_4	82	
Méthyl-4 quinoléine	Méthanol	127	13
	Méthanol d_4	114	
Diméthyl-2,4 quinoléine	Méthanol	134	13
	Méthanol d_4	121	
Isoquinoléine	Méthanol	81	8
	Méthanol d_4	73	
Méthyl-3 isoquinoléine	Méthanol	82	7
	Méthanol d_4	75	

sont des protons γ . Les couplages qui ont été observés avec ce type de protons sont très faibles, inférieurs à 1 gauss dans le cas des radicaux alkyles.¹⁶ Une constante de couplage aussi faible n'expliquerait pas une différence de 13 gauss² lorsque l'on passe du solvant hydrogéné au solvant deutérié.

Radicaux de type σ . Cramer et Drago³⁰ ont calculé la constante de couplage hyperfin de l'azote pour le radical cation de la pyridine (radical σ).

Elle est de 52.5 gauss. On pourrait donc s'attendre à trouver pour les radicaux XVI et XVII, de type σ , une constante de couplage hyperfin de l'ordre de 50 gauss ce qui est incompatible avec la structure des spectres obtenus: la largeur des spectres serait alors beaucoup plus grande.

Au contraire, la formation du radical XV à partir de la quinoléine et de XIX à partir de l'isoquinoléine est en accord avec les résultats expérimentaux observés. La suite de la discussion à trait à ces radicaux et à leurs dérivés méthylés.

Vincow et Johnson⁵ ont montré que le second moment du spectre RPE d'un radical, calculé par rapport à $g = 2.0023$ peut s'exprimer sous la forme:

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

où M_{2H} et M_{2g} représentent les contributions respectives de l'interaction hyperfine et de l'anisotropie de g . σ étant la largeur "monocristalline". (Nous négligerons l'effet du carbone 13).

Pour des radicaux du type quinoléinyle XV il faudra tenir compte des interactions hyperfines dues à l'azote et à l'hydrogène porté par l'azote

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

Pour les radicaux produits en matrice deutériée on pourra négliger la contribution du deutérium fixé à l'azote, puisque $a_D \approx 0.153 a_H$. On aura donc

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

avec

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

où A_0 , B_0 et C_0 sont les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin d'un proton pour $\rho = 1$. Nous adopterons les valeurs trouvées pour le radical malonyle.¹⁷

ρ_i est la densité de spin sur la carbone lié au proton i .

n_i est le nombre d'atomes d'hydrogène fixés au carbone i .

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

La contribution de l'interaction hyperfine de l'azote M_{2N} est donnée par la relation

$$M_{2N} = \frac{2}{3} (A_{N\parallel}^2 + 2A_{N\perp}^2)$$

$A_{N\parallel}$ et $A_{N\perp}$ sont les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin de l'azote, et l'on a

$$\begin{aligned} A_{N\parallel} &= a_N + 2B && \text{où } B \text{ représente le couplage} \\ A_{N\perp} &= a_N - B && \text{hyperfin dipolaire.} \end{aligned}$$

Pour une densité de spin de 1 dans l'orbitale p de l'azote on a calculé que $B_0 = 48$ MHz.¹⁸

En prenant $a_N = Q_N \rho_N$ avec $Q_N = 28$ gauss¹⁹ nous trouvons finalement $M_{2N} = 914 \rho_N^2$.

Les contributions M_{2g} et $\sigma_2/4$ peuvent être évaluées a priori à partir de celles utilisées pour le radical pyridinyle.

Avec $g_{\parallel} = 2.002$ et $g_{\perp} = 2.004^4$ on trouve pour M_{2g} une valeur comprise entre 3 et 4 gauss.²

Pour σ on peut adopter une valeur moyenne d'environ 5 gauss ce qui donne une contribution $\sigma^2/4$ de l'ordre de 6 gauss.²

Cas des dérivés méthylés.

La contribution au second moment d'un groupement méthyle sera évaluée en utilisant la relation introduite par Talcott et Myers²⁰

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

où ρ_t est la densité de spin totale associée au groupement méthyle c'est-à-dire $\rho_H + \rho_C + \rho_C$ (ρ_C est la densité de spin sur le carbone du groupement méthyle) et où $Q_{CH_3}^{eff}$ a une valeur moyenne de 25.7 gauss déterminée à partir des radicaux anions de la picoline-4, et de la lutidine-3,5. Le couplage hyperfin des protons du méthyle étant pratiquement isotrope (protons β) la contribution au second moment d'un groupe méthyle sera :

$$M_{2CH_3} = 3 \times \frac{1}{4} a_{H(CH_3)}^2 = 495 \rho_t^2$$

Calcul des densités de spin

Ces calculs ont été effectués par la méthode des orbitales moléculaires en utilisant l'approximation de McLachlan.²¹ On a posé classiquement :

$$\alpha_N = \alpha_C + h\beta_{C-C}$$

où α_N est l'intégrale de Coulomb pour l'azote; α_C l'intégrale de Coulomb pour le carbone et β_{C-C} l'intégrale de résonance de la liaison C—C.

$$\beta_{C-N} = k\beta_{C-C}$$

où β_{C-N} est l'intégrale de résonance relative à la liaison C—N.

La paramètre λ relatif à l'intégrale d'échange intraatomique a été fixé à 1,2 valeur utilisée par Lunazzi²² pour les radicaux anions de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

Nous avons choisi $h = 0.9$ et $k = 1$, valeurs donnant un bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Chachaty sur la radical pyridinyle.⁴ Le Tableau 3 compare les densités de spin calculées sur le radical pyridinyle ($h = 0.9$; $k = 1$) avec les densités de spin expérimentales.

Pour effectuer le calcul des densités de spin sur les dérivés méthylés nous avons choisi un modèle d'hyperconjugaison avec effet inductif. Les paramètres utilisés sont ceux préconisés par Coulson et Crawford²³ et utilisés par Talcott et Myers²⁰ sur les radicaux anions de la picoline-4 et de la lutidine-3,5.

$$\begin{aligned} k_{C'-C} &= 0.76 & ; & k_{C'-H} = 2.00 \\ h_C &= -0.1 & ; & h_C = -0.2; h_H = -0.5 \end{aligned}$$

C' représente le carbone du groupement méthyle. H la pseudo-orbitale de type π formée à partir des orbitales 1s des atomes d'hydrogène et C l'atome de carbone du noyau aromatique sur lequel est fixé le groupement méthyle.

TABLEAU 3

Position	Densités calculées avec $h = 0.9$ $k = 1$	de spin expérimentales (4)
1 (N)	0.2734	$0.21 < \rho_N < 0.25$
2	0.1963	$0.16 < \rho_2 < 0.21$
3	-0.0461	—
4	0.4262	$0.35 < \rho_4 < 0.45$

TABLEAU 4

Position	Quinoléine	Me-2 Quinoléine	Me-4 Quinoléine	Diméthyl-2.4 Quinoléine	Isoquinoléine	Me-3 Isoquinoléine
1(N)	0.1566	0.1320	0.1345	0.1130	0.4042	0.4084
2	0.2109	0.1833	0.2135	0.1825	0.1007	0.1095
3	-0.0250	0.0101	-0.0443	-0.0130	-0.0510	-0.0495
4	0.3634	0.3568	0.3762	0.3658	0.1507	0.1396
5	0.1837	0.1966	0.1996	0.2132	0.1178	0.1124
6	-0.0065	-0.0151	-0.0119	-0.0209	0.1216	0.1247
7	0.0791	0.0931	0.0880	0.1036	-0.0295	-0.0334
8	0.1037	0.1001	0.1115	0.1088	0.2476	0.2486

TABLEAU 5

Produit	M_2 Théorique	M_2 Expérimental
Quinoléine	72	76
Méthyl-2 quinoléine	75	82
Méthyl-4 quinoléine	114	114
Diméthyl-2.4 quinoléine	116	121
Isoquinoléine	68	73
Méthyl-3 isoquinoléine	70	75

Les résultats obtenus pour les différents radicaux envisagés sont rassemblés dans le Tableau 4. A partir des densités de spin ainsi obtenues les seconds moments théoriques ont été calculés. Dans le Tableau 5 leurs valeurs sont comparées aux valeurs expérimentales obtenues pour les radicaux formés en matrice deutériée.

L'accord obtenu entre les valeurs expérimentales et théoriques est tout à fait satisfaisant compte tenu du fait qu'il est possible de faire varier h et k dans des proportions assez importantes. Il est de plus intéressant de constater que l'introduction de groupements méthyle sur les positions à forte densité de spin, permet de lever en grande partie l'ambiguïté qui subsisterait si nous n'avions comparé que les seconds moments des radicaux non substitués. En effet, deux radicaux différents peuvent avoir deux seconds moments identiques, mais si ces radicaux sont différents il est peu probable que les variations du second moment dues à des groupements méthyle soient du même ordre de grandeur.

L'écart observé entre les seconds moments des spectres obtenus dans MeOH et le méthanol d_4 ne nous permet pas de déduire la constante de couplage du proton fixé sur l'azote car la contribution $\sigma^2/4$ varie avec la nature du solvant. Cependant la faiblesse de l'écart obtenu dans le cas de l'isoquinoléine semble être en accord avec le fait que la densité de spin sur l'azote est inférieure dans le cas de l'isoquinoléine à ce qu'elle est dans celui de la quinoléine.

Les changements de structure des spectres des radicaux en fonction du solvant (deutérié ou non), prouvent que l'intermédiaire réactionnel lors de l'irradiation de la quinoléine et de l'isoquinoléine en milieu neutre, n'est ni le radical anion, ni le radical cation de ces composés.

Les résultats que nous venons d'exposer confirment l'hypothèse formulée à partir de considérations chimiques:⁶ les radicaux XV dans le cas de la quinoléine, XIX dans celui de l'isoquinoléine sont les intermédiaires réactionnels en milieu neutre.

PROCESSUS MONOPHOTONIQUE

Ces radicaux se forment par un processus monophotonique. Nous avons mis en évidence ce phénomène en suivant les cinétiques d'apparition des radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle pour différentes intensités d'éclairement. Dans le cas d'un processus monophotonique la vitesse initiale V_0 de formation des radicaux doit être proportionnelle à l'intensité lumineuse émise par la lampe. Les vitesses initiales V_0 ont été déterminées pour trois intensités lumineuses différentes. La relation linéaire existant entre V_0 et I indique qu'il s'agit bien, dans ce cas, d'un processus monophotonique (Figs 5 et 6). Cependant, Stevens et Walker²⁴ ont montré que dans certaines réactions photochimiques induites par l'absorption de deux photons successifs la variation du nombre de molécules transformées en fonction de l'intensité d'éclairement pouvait être linéaire. Migirdicyan²⁵ en étudiant la photodécomposition du benzène en phase solide a montré qu'un processus biphotonique peut apparaître comme étant monophotonique si l'inégalité suivante est vérifiée

$$k_1 \ll I_0 l (\beta \varepsilon_s + \varphi \varepsilon_i)$$

avec $k_1 = (1/\tau_p)$ τ_p étant la durée de vie de phosphorescence du soluté à 77°K. I_0 est l'intensité lumineuse émise par la lampe. Elle peut être évaluée à 10^{20} , quanta $l^{-1} \text{ sec}^{-1}$ pour une lampe SP 500.^{12a}

l est l'épaisseur de la solution. Elle est au maximum de 0.2 cm.

ϵ_s et ϵ_t sont les coefficients d'extinction molaire du soluté dans l'état fondamental et dans l'état triplet.

β et φ sont respectivement les rendements quantiques de passage intersystème et de formation des produits à partir de l'état triplet.

ϵ_s est de l'ordre de $5 \cdot 10^3 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour la quinoléine et du même ordre de grandeur pour l'isoquinoléine.²⁶

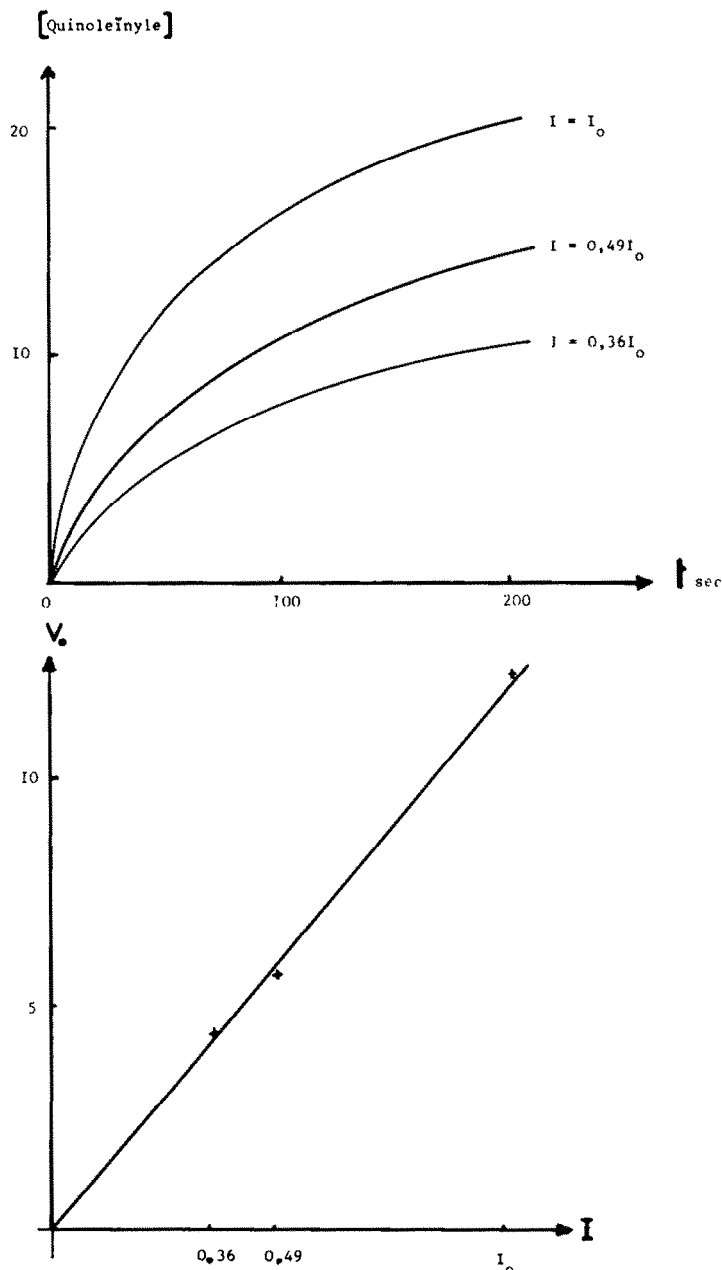


FIG 5.

ε_i n'est pas connu. Admettons qu'il soit du même ordre de grandeur que ε_s . Craig et Ross²⁷ ont remarqué que la quinoléine et l'isoquinoléine avaient une faible absorption triplet-triplet. La valeur choisie pour ε_i est donc très certainement supérieure à la valeur réelle.

L'ordre de grandeur de β peut être évalué à partir des résultats obtenus par El Sayed et Kasha.²⁸ Il peut être compris entre 0.44 et 0.88. Nous prendrons une valeur moyenne de 0.66. La valeur de φ ne pouvant être déterminée nous la prendrons égale à l'unité. Nous obtenons donc :

$$I_0 I (\beta \varepsilon_s + \varphi \varepsilon_i) = 0.27 \text{ s}^{-1}$$

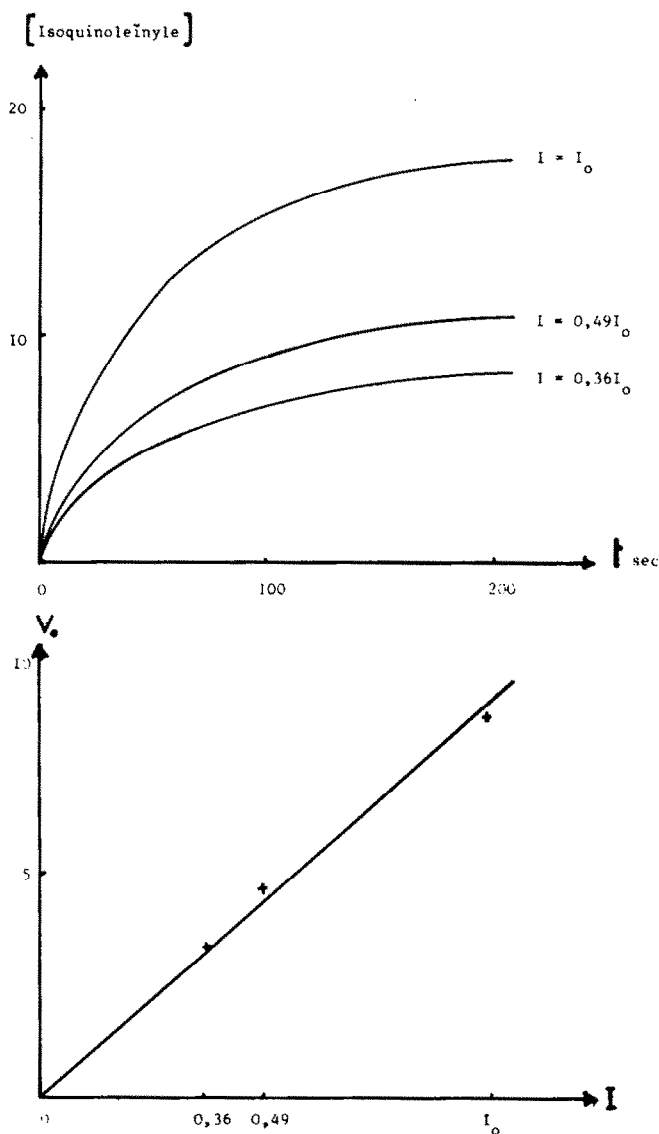
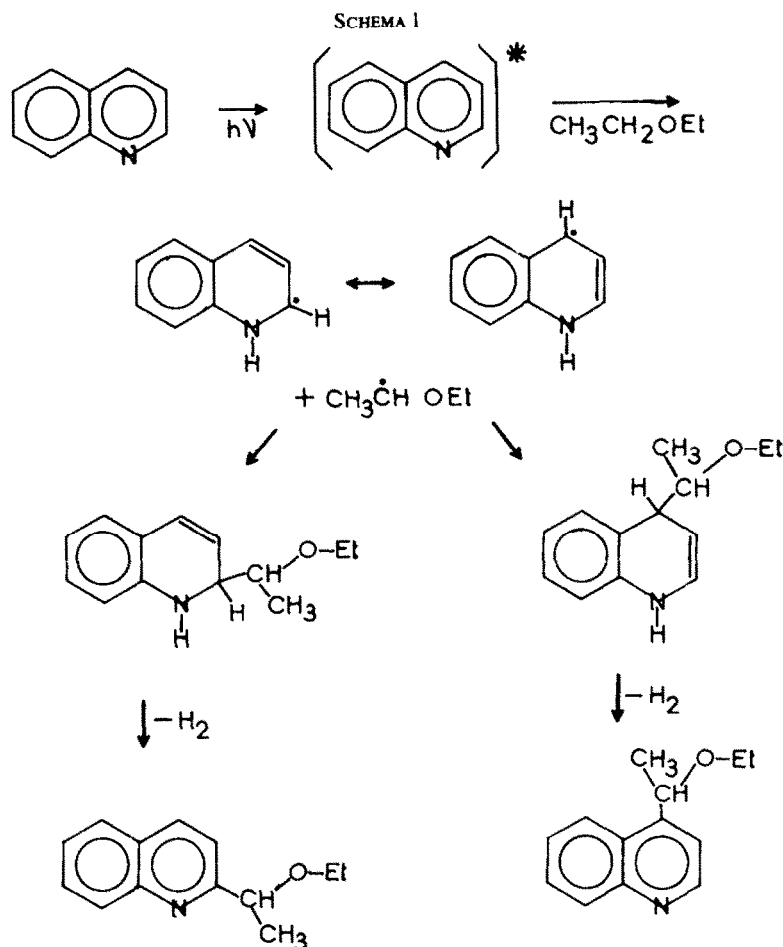


FIG 6.

τ_p a été mesurée en suivant, par RPE, la décroissance en fonction du temps de la transition $\Delta M = \pm 2$ lorsque l'éclairement est interrompu. La transition $\Delta M = \pm 2$ est observée à champ moitié vers 1650 gauss.

Nous avons effectué la mesure sur une solution 0.4 M de quinoléine dans MeOH à 77°K. Nous trouvons $\tau_p = 1 \pm 0.1$ seconde. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de celle trouvée par Vincent.²⁹ Cet auteur trouve pour la quinoléine en solution solide dans le durène

$$\tau_p = 0.8 \pm 0.02 \text{ sec.}$$

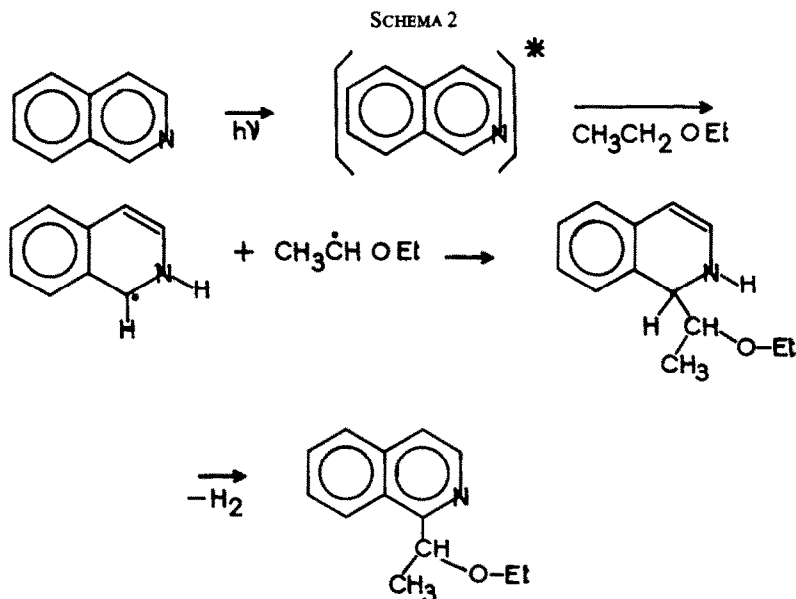


k_1 est donc de 1 s^{-1} et l'inégalité écrite plus haut n'est pas vérifiée. Il s'en suit que, si les radicaux quinoléinyle se formaient par un processus biphotonique leur vitesse d'apparition devrait être du second ordre par rapport à l'intensité d'éclairement. Or elle est du premier ordre. Donc leur formation se fait pas un processus monophotonique.

Pour l'isoquinoléine en raisonnement analogue conduit à la même conclusion ($\tau_p = 0.95 \mp 0.1 \text{ sec.}$)²⁹

DISCUSSION

Tant la nature des produits formés⁶ que les résultats exposés ici prouvent que la réaction se déroule dans le cas de la quinoléine suivant le schéma 1, dans celui de l'isoquinoléine suivant le schéma 2.



Les radicaux dérivant des dérivés azaaromatiques réagissent avec les radicaux provenant du solvant aux positions où les densités de spin sont maximales.

Les calculs de densités de spin rendent compte de la sélectivité des substitutions tant de la quinoléine—c'est en position 2 et 4 que ces densités de spin sont maximales ; il en est de même dans le cas de la pyridine (3)—que de l'isoquinoléine—c'est en position 1 pour ce composé que la densité de spin est la plus élevée—. Ces calculs expliquent qu'aucune substitution en position 3 de l'isoquinoléine n'ait pu être mise en évidence, la densité de spin y est très faible.

Pour les quinoléines méthylées en 2 ou en 4, la substitution n'a pas lieu sur ces positions, vraisemblablement à cause de l'encombrement stérique du groupement méthyle.⁶ Nous n'avons pas caractérisé les produits formés à partir de la diméthyl-2,4 quinoléine.

Les schémas réactionnels proposés sont identiques à celui permettant de rendre compte des réactions de photosubstitution de la pyridine en milieu neutre.³

Les expériences de RPE que nous avons effectuées posent le problème de la disparition des signaux des radicaux du solvant dès que la concentration en dérivé azaaromatique atteint un certain seuil. Deux explications sont possibles :

La recombinaison entre les radicaux provenant du solvant—qui sont plus mobiles que ceux formés à partir du dérivé azaaromatique—devient effective que lorsqu'ils sont proches les uns des autres, donc que la concentration du dérivé azaaromatique qui induit la formation des radicaux du solvant devient suffisamment importante.

Le dérivé azaaromatique excité transfère son énergie aux radicaux provenant du

solvant qui conduisent à des substances non paramagnétiques. Ce transfert se fait d'autant mieux que la concentration en dérivé azaaromatique est plus élevée.

Aucune de ces explications n'est entièrement satisfaisante. Des expériences sont en cours pour essayer d'élucider ce problème.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits et solvants. La quinoléine, l'isoquinoléine ainsi que la méthyl-2 quinoléine et la méthyl-3 isoquinoléine sont des produits Fluka (purum). La quinoléine a été redistillée sous pression réduite. Les trois autres produits étant utilisés sans purification supplémentaire. La méthyl-4 quinoléine nous a été fournie par EGA-Chemie KG, elle a été purifiée par C.P.V. car elle contenait du nitrobenzène donnant par irradiation UV le radical $C_6H_5NO_2H$. La diméthyl-2.4 quinoléine nous a été fournie par Schuchardt, elle a été utilisée sans purification supplémentaire.

La méthanol est du méthanol Merck pour analyse.

L'éthanol et l'éther sont des solvants de qualité courante. Ils ont été redistillés deux fois, l'éther étant ensuite conservé sur sodium.

La méthanol d_4 est de Radio Electro (pureté > 99%).

Echantillons et source d'irradiation. Tous les échantillons ont été dégazés sous un vide de 10^{-5} Torr et scellés dans des tubes de quartz Spectrosil de 4 mm de diamètre extérieur. Ces tubes étaient placés dans un Dewar en quartz contenant de l'azote liquide pour les irradiations à 77°K. Les irradiations à 113°K ont été effectuées à l'aide du système à température variable Varian V 4557. Tous les échantillons ont été irradiés directement dans la cavité du spectromètre RPE à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression Philips SP 500. Le rayonnement entier a été utilisé dans tous les cas, en le focalisant à l'aide de deux lentilles en quartz sur la fenêtre d'irradiation de la cavité RPE.

Les variations d'intensité lumineuse ont été réalisées à l'aide de deux grilles ayant des transmissions respectives de 36% et 49%.

Spectromètre RPE. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RPE Varian V 4502 équipé d'une cavité double V 4532 et fonctionnant à 9250 MHz avec une modulation de 100 KHz. Les cinétiques d'apparition des radicaux ont été enregistrées directement en calant le champ magnétique sur le sommet du pic. Ces cinétiques étant rapides nous n'avons pas eu de dérive appréciable de la ligne de base.

Calculs. Les calculs des seconds moments expérimentaux ont été effectués sur ordinateur. Cette méthode nous a permis de prendre un maximum de points expérimentaux et d'atteindre une précision supérieure à 2% dans la reproductibilité des calculs. Elle n'exclue cependant pas une erreur systématique toujours possible due à une linéarité imparfaite du balayage en champ magnétique du spectromètre RPE.

Remerciements—Nous remercions le Docteur Chachaty du Commissariat à l'Energie Atomique, pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

REFERENCES

- ¹ P. Beak et W. R. Messer, dans *Organic Photochemistry* Vol. 2, Edité par O. L. Chapman, Marcel Dekker, New York, 117 (1969)
- ² ^a A. Lablache-Combier, dans *Elements de Photochimie avancée*, Edité par Hermann, Paris, à paraître;
^b T. Shida et A. Kira, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 197 (1969)
- ³ S. Caplain, A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combier, *Tetrahedron* **27**, 3541 (1971)
- ⁴ C. Chachaty, *J. Chim. Phys.* **64**, 608 (1967)
- ⁵ G. Vincow et P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **39**, 1143 (1963)
- ⁶ A. Castellano et A. Lablache-Combier, *Tetrahedron* **27**, 2303 (1971)
- ⁷ F. Stermitz, C. C. Wei et C. M. O'Donnell, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2745 (1970)
- ⁸ F. Stermitz, C. C. Wei et W. H. Huang, *Chem. Comm.* **482** (1968)
- ⁹ P. J. Sullivan et W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1 (1962)
- ¹⁰ E. L. Cochran, F. J. Adrian et V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.* **36**, 1661 (1962)
- ¹¹ S. B. Milliken et R. H. Johnsen, *J. Phys. Chem.* **71**, 2116 (1967)
- ¹² ^a C. Chachaty, Thèse, Paris (1968);
^b C. Chachaty et A. Forchioni, *J. Chim. Phys.* **66**, 929 (1969)

- ¹³ H. S. Judeikis et S. Siegel. *J. Chem. Phys.* **43**, 3625 (1965)
- ¹⁴ A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combiér. Résultats non publiés
- ¹⁵ H. J. Bower, J. A. Mac Rae et M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. (A)* 1918 (1968)
- ¹⁶ D. H. Levy et R. J. Myers, *J. Chem. Phys.* **43**, 3063 (1965)
- ¹⁷ H. M. McConnel, C. Heller, T. Cole et R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 766 (1960)
- ¹⁸ J. R. Morton, *Chem. Reviews* **64**, 453 (1964)
- ¹⁹ J. P. Malrieu et B. Pullman, *Theoretica Chim. Acta* **2**, 302 (1964)
- ²⁰ C. L. Talcott et R. J. Myers, *Mol. Phys.* **12**, 549 (1967)
- ²¹ A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960)
- ²² L. Lunazzi, A. Mangini, G. F. Pedulli et F. Taddei, *J. Chem. Soc. (B)* 166 (1970)
- ²³ C. A. Coulson et V. A. Crawford, *J. Chem. Soc.* 2052 (1953)
- ²⁴ B. Stevens et M. S. Walker, *Chem. Comm.* 8 (1965)
- ²⁵ E. Migirdicyan, *J. Chim. Phys.* **4**, 535 (1966)
- ²⁶ K. Hirayama, *Handbook of Ultraviolet and visible absorption spectra of organic compounds*. Plenum Press Data Division, New York 345 (1967)
- ²⁷ D. P. Craig et I. G. Ross, *J. Chem. Soc.* 1589 (1954)
- ²⁸ M. A. El Sayed et M. Kasha, *Spectrochim. Acta* **15**, 758 (1959)
- ²⁹ J. S. Vincent, *J. Chem. Phys.* **42**, 865 (1965)
- ³⁰ R. E. Cramer et R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4790 (1968)