

ETUDES PHOTOCHEMIQUES—XI¹

REACTION DE PHOTOSUBSTITUTION DE LA QUINOXALINE EN MILIEU NEUTRE

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 59-Villeneuve d'Ascq, France

et

G. ALLAN
Laboratoire de Physique des Solides, I.S.E.N. 3, rue F. Baes, 59-Lille, France

(Received in France 22 November 1971; Received in the UK for publication 16 March 1972)

Résumé—La quinoxaline irradiée dans l'éther est photosubstituée en position 2 suivant le schéma 3. Cette réaction est monophotonique et passe par l'intermédiaire du radical VIII. Ce radical, qui se forme également dans le méthanol et dans l'éthanol, a été caractérisé par R.P.E. à l'aide de la méthode des seconds moments. Les densités de spin de VIII et des radicaux analogues dérivant de la méthyl-3 quinoxaline et de la diméthyl-2,3 quinoxaline rendent compte des résultats expérimentaux.

Abstract—Irradiated in ether, quinoxaline is substituted on C₂ according to scheme 3. Radical VIII, which is formed by a monophotonic process is the intermediate of the reaction. VIII is also formed in methanol and in ethanol. It has been characterised by ESR by the second moment method. Spin densities of VIII and of similar radicals formed from 3-methyl quinoxaline and 2,3-dimethyl quinoxaline have been calculated and agree with experimental results.

NOUS AVONS récemment montré que les réactions de photosubstitution de la pyridine,² de la quinoléine et de l'isoquinoléine³ en milieu neutre ont lieu, du moins en partie, par un mécanisme radicalaire: le dérivé azaaromatique excité, par un seul photon, arrache un hydrogène au solvant RH. Il se forme un C radical—I dans le cas de la pyridine—et le radical R. La recombinaison de ces radicaux conduit à des dérivés dihydro qui par réaromatisation donnent les produits de substitution isolés.

Schmid et Alii⁴ ont montré que la quinoxaline, la t-butyl-2 quinoxaline et la diméthyl-2,3 quinoxaline irradiées en présence de benzophénone dans un éther, donnent des dérivés de substitution. Dans certains cas les composés dihydro correspondants, stables dans les conditions de l'expérience, ont été également isolés. La similitude de structure des produits de photoaddition—photosubstitution de la quinoxaline et de ses dérivés, avec celle des corps obtenus par irradiation de la pyridine,^{2,5} de la quinoléine et de l'isoquinoléine⁶ dans des solvants hydrogénés, n'implique pas que dans le cas de la quinoxaline et de ses dérivés, les produits isolés par Schmid et Alii se forment par un processus analogue à celui mis en évidence dans le cas de la pyridine, de la quinoléine et de l'isoquinoléine. En effet, Van Der Donck et Porter⁷ ont montré, dans le cas de l'acridine, que l'obtention de radicaux

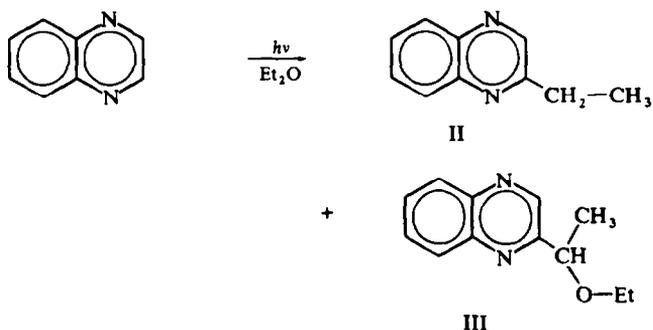
du dérivé azaromatique lors de l'irradiation de ce corps dans des solvants donneurs de proton en présence de benzophénone, est due à une "sensibilisation chimique"⁸ et non à un transfert d'énergie triplet-triplet: c'est la benzophénone qui est photoréduite. Il se forme le radical $\phi_2 \dot{C} OH$. Ce radical transfère ensuite à l'acridine l'hydrogène arraché au solvant. Le C radical du dérivé azaaromatique ainsi obtenu, ne l'est pas par réaction directe de l'acridine photoexcitée avec le solvant.

De même, Padwa⁹ a prouvé que les réactions photochimiques ayant lieu sur une liaison C = N non incluse dans un cycle aromatique ne sont pas dues à ce chromophore, mais à une sensibilisation chimique provoquée par des traces de cétone provenant de l'hydrolyse des imines.

Afin de savoir si la quinoxaline photoexcitée peut arracher directement un hydrogène aux solvants donneurs de proton, ou bien si la présence d'une cétone est nécessaire pour que les photoréactions aient lieu, nous avons étudié la réaction photochimique de la quinoxaline avec l'éther, en absence de cétone et caractérisé les signaux RPE obtenus en irradiant à basse température la quinoxaline dans divers solvants hydrogénés.

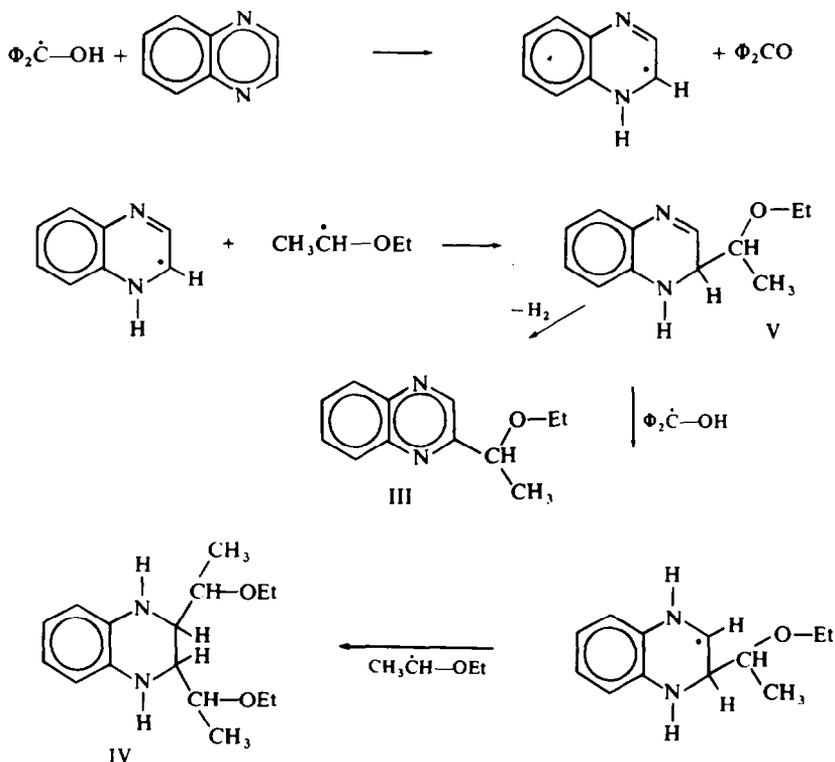
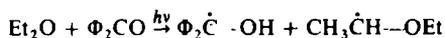
Réaction de la quinoxaline avec l'éther en absence de cétone

Une solution à 1% de quinoxaline dans de l'éther est irradiée pendant 12 h à l'aide d'une lampe Philips HOQ 400 à moyenne pression de vapeur de mercure dans une verrerie en Pyrex. Il se forme, comme le montre le Schéma 1, deux produits: l'éthyl-2 quinoxaline II et l'(éthoxy-1 éthyl)-2 quinoxaline III en proportion 1-10. 23% de la quinoxaline réagit dans ces conditions.



SCHEMA 1

Schmid et Alii⁴ ont obtenu essentiellement des goudrons en irradiant la quinoxaline dans le THF en absence de benzophénone. Dans l'éther, en présence de benzophénone, ces auteurs ont obtenu en plus de III du di(éthoxy-1 éthyl)-2,3 tétrahydro-1,2,3,4 quinoxaline IV dans un rapport 14-1. Au cours de cette expérience 7.5% de la quinoxaline a réagi. Il est très probable, d'après les travaux de Padwa,⁹ que IV se forme par sensibilisation chimique à partir de l'(éthoxy-1 éthyl)-2 dihydro-1,2 quinoxaline V, produit primaire de la réaction. Il est tout à fait normal que IV ne se forme pas en absence de benzophénone. Le Schéma 2 rend compte de la réaction effectuée par Schmid et Alii: V n'est pas stable dans les conditions de l'expérience.



SCHEMA 2

Nous ne l'avons pas non plus isolé par réaction non photosensibilisée. Les dérivés dihydro résultant de la réaction de la diméthyl-2,3 quinoxaline et de la tertio-butyl-2 quinoxaline avec le THF sont stables.⁴ V, tout comme les dérivés dihydro obtenus par irradiation de la pyridine² et de la quinoléine⁶ dans le cyclohexane, de la quinoléine et de l'isoquinoléine dans l'éther,⁶ doit s'aromatiser spontanément dans les conditions de l'expérience. L'aromatisation de dérivés dihydro de composés azaaromatiques a été discutée par Noyori et Alii.³³ Ce n'est que dans le cas de la photoréaction de la quinoléine avec EtOH en milieu neutre que la dihydroquinoléine initialement formée se dismute en donnant un composé tétrahydro et un composé aromatique.³⁴ Dans le cas de la pyridine,^{5,35} de la quinoléine et de l'isoquinoléine³⁵ les dérivés dihydro, produits primaires des réactions photochimiques de ces composés avec des solvants hydrogénés n'ont été isolés que lorsque le dérivé azaaromatique est substitué par un groupement électroattracteur.

L'éthyl-2 quinoxaline II résulte vraisemblablement de la photodécomposition de III, tout comme l'éthyl-2 méthyl-4 quinoléine résulte de celle de l'(éthoxy-1 éthyl)-2 méthyl-4 quinoléine.⁶ Stermitz et Alii ont en effet montré que la pyridine,¹⁰ la quinoléine¹¹ et la pyrazine¹³ substituées en position 2, l'isoquinoléine¹¹ substituée

en position 1 et la phénanthridine¹² substituée en position 6, subissent des réactions de photodégradation analogues aux réactions de Norrish type II des cétones. Il faut évidemment que le substituant possède un hydrogène en position γ par rapport à l'azote.

Afin de mettre en parallèle les réactions effectuées à basse température et à température ambiante, nous avons, comme dans le cas de la quinoléine,³ vérifié que les réactions effectuées à la température de l'air liquide et à température ordinaire conduisent aux mêmes produits: nous avons effectué plusieurs cycles 10 min d'irradiation à 77°K d'une solution 0.4M de quinoxaline dans l'éther: rechauffage à la température ambiante à l'abri de la lumière puis analysé par chromatographie en phase vapeur les produits formés: leur temps de rétention est identique à ceux de II et de III.*

Mise en évidence par RPE des intermédiaires radicalaires

Des solutions 0.4M de quinoxaline dans le MeOH, EtOH et l'éther ont été irradiées à 77°K et 113°K dans la cavité d'un spectromètre RPE. Dans les 3 cas on obtient au bout d'un temps très court (moins d'une minute) un signal intense formé d'une raie large centrée à $g = 2.0028$ et présentant une très légère amorce de structure hyperfine (Fig 1). Les seconds moments des spectres obtenus dans les différents solvants ont

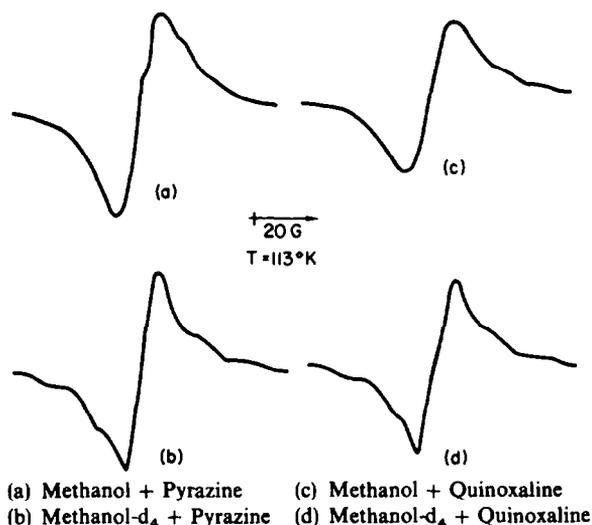


FIG 1

été calculés pour la température de 113°K. Les valeurs sont rassemblées dans le Tableau 1. Le second moment obtenu dans l'éther est supérieur à celui trouvé quand le solvant est le MeOH ou EtOH. Cette différence déjà observée dans le cas de la quinoléine³ confirme l'effet de matrice particulier dû à l'éther.

A 113°K, les radicaux provenant du solvant ne sont pas observables. A 77°K leur concentration est très faible et n'est appréciable que pour des solutions plus diluées en quinoxaline, 0.04M ou moins.

* Il n'a pas été possible de caractériser les composés obtenus par une autre méthode, le rendement chimique de la réaction étant très faible à 77°K, température à laquelle le système est vitreux.

TABLEAU 1. SECONDS MOMENTS
EXPÉRIMENTAUX DANS DIFFÉRENTS
SOLVANTS

Solvant	M ₂
MeOH	159
EtOH	161
Ether	178

Les valeurs indiquées concernent uniquement la quinoxaline. Elles sont exprimées en gauss² et calculées par rapport à $g = 2.0023$ pour la température de 113°K.

Les signaux obtenus ne présentant pas de structure hyperfine suffisamment résolue, nous avons utilisé pour déterminer à quels radicaux ils correspondent la méthode qui nous a déjà permis de caractériser les radicaux formés à partir de la pyridine,² de la quinoléine, de l'isoquinoléine,³ de la pyrazine et de la pyrimidine.¹⁴ nous avons comparé les signaux obtenus dans le MeOH avec ceux formés dans le méthanol-*d*₄. Les expériences ont été réalisées sur des solutions 0.4M de quinoxaline, de méthyl-2 quinoxaline et de diméthyl-2,3 quinoxaline. Les spectres obtenus sont représentés sur les Figs 1 et 2. On peut constater la très grande similitude entre les signaux formés à partir de la quinoxaline et ceux provenant de la pyrazine. Dans tous les cas on observe un changement de structure des signaux lorsqu'on passe du solvant hydrogéné au solvant deutérié.

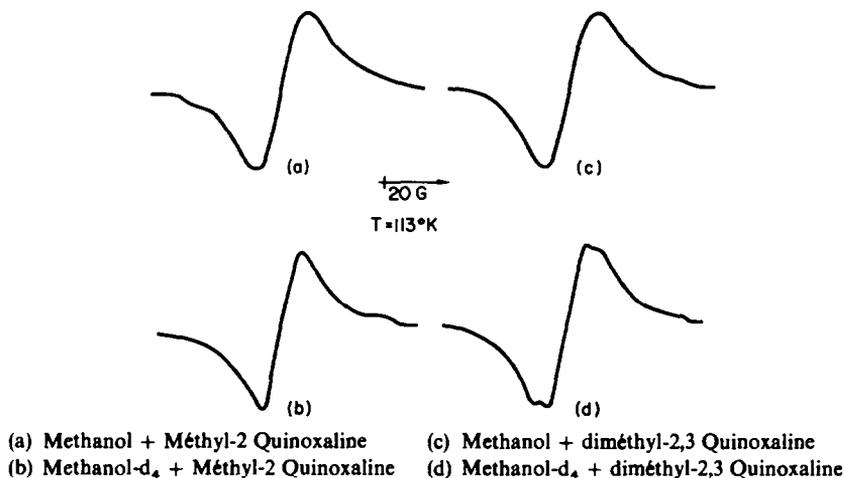


FIG 2

Par irradiation de solution 1.5M de pyrazine dans du MeOH et du méthanol-*d*₄, nous avons obtenu des signaux identiques à ceux formés par irradiation γ de ce composé dans EtOH et dans l'éthanol-*d*₆ et analysés par Chachaty et Forchioni.¹⁵ Ils correspondent respectivement à VI et VII.

Interprétation des résultats de RPE

Compte tenu de la nature des produits de photosubstitution de la quinoxaline et

des résultats déjà obtenus dans le cas de la pyridine,² de la quinoléine, de l'isoquinoléine³ et surtout de la pyrazine,^{14, 15} la structure la plus probable du radical obtenu par irradiation de la quinoxaline dans un solvant donneur de proton est celle du C radical VIII.

TABLEAU 2. COMPARAISON DES SECONDS MOMENTS EXPÉRIMENTAUX DANS LE MeOH ET LE MÉTHANOL-*d*₄

Produit	Solvant	M ₂	ΔM ₂
Quinoxaline	Méthanol	159	13
	Méthanol <i>d</i> ₄	146	
Me-2 quinoxaline	Méthanol	156	13
	Méthanol <i>d</i> ₄	143	
Diméthyl-2,3 quinoxaline	Méthanol	155	13
	Méthanol <i>d</i> ₄	142	

Pour confirmer cette hypothèse, comme pour les dérivés azaaromatiques précédemment étudiés, nous avons utilisé pour interpréter les spectres la méthode des seconds moments. Le Tableau 2 donne les valeurs des seconds moments expérimentaux de divers spectres que nous avons pris dans le MeOH et dans le méthanol-*d*₄. Ces valeurs ont été calculées par rapport à $g = 2.0023$ à la température de 113°K. Nous constatons dans les trois cas une différence de l'ordre de 13 gauss² entre les valeurs des seconds moments obtenus dans le MeOH et le méthanol-*d*₄. Cette différence importante (de l'ordre de grandeur de celle obtenue avec la quinoléine)³ indique la disparition d'un couplage lorsque l'irradiation est effectuée en matrice deutériée ($a_D = 0.154 a_H$). Pour calculer selon la méthode de Vincow et Johnson¹⁶ la valeur du second moment théorique des spectres pris dans le méthanol-*d*₄, nous avons déterminé les densités de spin sur les radicaux dérivant de la quinoxaline, de la méthyl-2 quinoxaline et de la diméthyl-2,3 quinoxaline. Pour effectuer ce calcul nous avons employé, comme dans le cas des radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle,³ la méthode des orbitales moléculaires selon l'approximation de Mc. Lachlan.¹⁷

Nous avons posé pour l'azote portant l'hydrogène—azote 1—que nous supposons hybridé sp^2 :

$$\alpha_N = \alpha_C + 0.9 \beta_{C-C}$$

où α_N est l'intégrale de Coulomb pour cet azote,

α_C est l'intégrale de Coulomb des carbones,

β_{C-C} l'intégrale de résonance des liaisons C—C

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

Ces valeurs sont justifiées par les résultats obtenus sur les radicaux pyridinyle,² quinoléinyle et isoquinoléinyle.³

Pour l'azote en 4, nous avons pris :

$$\alpha_N = \alpha_C + 0.75 \beta_{C-C}$$

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

Ces valeurs sont justifiées par les travaux de Chachaty et Forchioni sur la pyrazine, la pyrimidine et la pyridazine¹⁵ et par ceux de Carrington sur le radical anion de la quinoxaline.¹⁸

Le paramètre λ relatif à l'intégrale d'échange interatomique a été fixé à 1,2, valeur utilisée par Lunazzi¹⁹ pour les radicaux anions de la quinoléine et de l'isoquinoléine et par nous-mêmes pour les radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle.³

Pour effectuer le calcul des densités de spin sur les radicaux provenant des dérivés méthylés nous avons choisi, comme nous l'avons fait pour les radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle,³ un modèle d'hyperconjugaison avec effet inductif. Nous avons utilisé les paramètres préconisés par Coulson et Crawford.²⁰

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

C' représente le carbone du groupement méthyle

H représente la pseudoorbitale de type π formée à partir des orbitales 1s des atomes d'hydrogène

C représente l'atome de carbone du noyau aromatique sur lequel est fixé le groupement méthyle.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

TABLEAU 3. DENSITÉS DE SPIN CALCULÉES POUR LES DIVERS RADICAUX

Position	Méthyl-2 quinoxaline			
	Quinoxaline	Radical X		Diméthyl-2,3 quinoxaline
		Radical XI		
		L'hydrogène est fixé sur l'azote en position 1	L'hydrogène est fixé sur l'azote en position 4	
1 (N)	0.2393	0.2179	0.2572	0.2163
2	0.1569	0.1542	0.1140	0.1825
3	0.1143	0.1425	0.1852	0.1425
4 (N)	0.2804	0.2776	0.2385	0.2536
5	0.0984	0.1028	0.0890	0.0974
6	0.0241	0.0190	0.0316	0.0231
7	0.0373	0.0413	0.0279	0.0358
8	0.0847	0.0799	0.0930	0.0844

Nous avons, à propos de notre étude sur les radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle,³ discuté la méthode de calcul du second moment théorique selon Vincow et Johnson.¹⁶

Le second moment M_2 du radical VIII est égal à :

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

M_{2H} et M_{2g} représentent les contributions respectives de l'interaction hyperfine des hydrogènes et de l'anisotropie du g .

σ est la largeur de raie monocristalline.

M_{2N} et M_{2NH} sont relatifs aux interactions hyperfines dues aux atomes d'azote et à l'hydrogène porté par l'azote 1.

Pour les radicaux formés en matrice deutériée nous négligerons, comme dans le cas du calcul du second moment théorique des radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle,³ la contribution du deutérium fixé sur l'azote 1. ($M_{2ND} \neq 0$).

Comme pour les radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle nous posons :

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

ρ_i étant la densité de spin sur le carbone lié au proton i

n_i étant le nombre d'atomes d'hydrogène fixés au carbone i

$$M_{2N} = 914 \rho_N^2$$

$M_{2Me} = 495 \rho_i^2$ ρ_N étant la densité de spin sur l'azote 1.

ρ_i étant la densité de spin totale associée au groupement méthyle

$$\frac{\sigma^2}{4} + M_{2g} \neq 10 \text{ gauss}^2.$$

TABLEAU 4. COMPARAISON ENTRE LES VALEURS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES DES SECONDS MOMENTS

Produit	M_2 théorique gauss ²	M_2 expérimental gauss ²
Quinoxaline	144	146
Radical X	142	143
Méthyl-2 quinoxaline		
Radical XI	138	
Diméthyl-2,3 quinoxaline	141	142

Dans le Tableau 4 sont rassemblées les valeurs théoriques et expérimentales des divers seconds moments des radicaux formés en matrice méthanol- d_4 . Nous voyons qu'il y a une très bonne concordance entre ces valeurs, ce qui justifie l'hypothèse selon laquelle le radical VIII ou ses homologues dans le cas de la méthyl-2 quinoxaline et de la diméthyl-2,3 quinoxaline, sont les intermédiaires réactionnels.

Des arguments identiques à ceux utilisés à propos des radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle³ permettent d'exclure que les spectres RPE observés correspondent : — à des N radicaux de type π (IX).

La valeur du second moment devrait être plus élevée et la différence entre le second moment du spectre pris dans le MeOH et de celui pris dans le méthanol- d_4 devrait être de quelques gauss² au maximum (faible influence des protons γ).

— à des N radicaux de type σ (IX) où le spin serait fortement localisé dans l'orbitale non liante de l'azote. Dans ce cas on pourrait s'attendre pour l'azote à une constante de couplage hyperfin de l'ordre de 50 gauss.

Les valeurs de h et de k choisies à partir des données expérimentales obtenues à propos du radical pyridinyle² semblent particulièrement adaptées au calcul des densités de spin des C radicaux analogues à VIII.

Processus monophotonique

Afin de préciser le mécanisme de formation des produits de photosubstitution de la quinoxaline, nous avons suivi les cinétiques d'apparition du radical VIII pour différentes valeurs de l'intensité lumineuse excitatrice. Les vitesses initiales V_0 de formation du radical VIII sont proportionnelles à I . Le radical VIII se forme donc par un processus monophotonique (Fig 3).

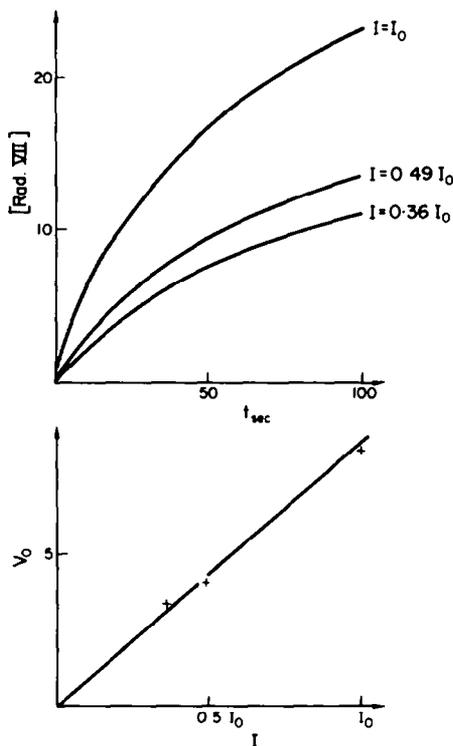


FIG 3

Migirdicyan²¹ a montré en étudiant la photodécomposition du benzène en phase solide que l'on ne peut conclure du fait que V_0 soit proportionnel à I que le processus considéré est monophotonique. Il ne l'est que si l'inégalité suivante n'est pas vérifiée :

$$k_i = \frac{1}{\tau_p} \ll I_0 I (\beta \epsilon_s + \varphi \epsilon_T) \quad (1)$$

τ_p est la durée de vie de phosphorescence du composé étudié à 77°K.

Vincent et Maki²² ont mesuré la durée de vie de phosphorescence de la quinoxaline en solution dans le durène à 77°K. Elle est de 0.25 sec. I_0 : l'intensité lumineuse émise par la lampe. Pour une lampe Philips SP 500 elle a été évaluée à 10^{20} quanta \times litre⁻¹ sec⁻¹.²³ l l'épaisseur de la solution. Elle est au maximum de 0.2 cm. β et φ sont respectivement les rendements quantiques de passage intersystème et de formation

du produit à partir de l'état triplet. Ne connaissant pas ces valeurs dans le cas de la quinoxaline, nous nous placerons dans les conditions les plus défavorables en supposant β et φ égaux à 1.

ε_s et ε_T sont les coefficients d'extinction molaire correspondant aux transitions de l'état fondamental vers les états singulets et du 1er état triplet vers les états triplets d'énergie supérieure. Dans le cas de la quinoxaline

$$\varepsilon_s = 6.3 \times 10^3 \text{ l} \times \text{mole}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \text{ }^{24}$$

$$\varepsilon_T = 8.1 \times 10^3 \text{ l} \times \text{mole}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \text{ }^{25}$$

Compte tenu de ces valeurs :

$$I_0(\beta\varepsilon_s + \varphi\varepsilon_T) = 0.48 \text{ s}^{-1}$$

Nous voyons que l'inégalité (1) n'est pas vérifiée ($1/\tau_p = 4\text{s}^{-1}$).

Les radicaux de la quinoxaline se forment donc effectivement par un processus monophotonique.

Discussion du mécanisme réactionnel

Les densités de spin du radical VIII, produit primaire de la réaction de la quinoxaline photoexcitée avec un solvant hydrogéné, rendent compte de la sélectivité de la photosubstitution par l'éther. C'est en effet en position 2 que la densité de spin du radical VIII est maximale. Il en est de même pour le radical formé à partir de la diméthyl-2,3 quinoxaline.

Deux radicaux peuvent dériver de la méthyl-2 quinoxaline: le radical X ou le radical XI. La valeur expérimentale du second moment du radical X (142 gauss²) est plus voisine de la valeur théorique (143 gauss²) que ne l'est celle du radical XI (138 gauss²). Aucune réaction de photosubstitution de la méthyl-2 quinoxaline n'a été décrite. Schmid et Alii⁴ ont obtenu un mélange de deux diastéréoisomères de structure XII en faisant réagir, en présence de benzophénone, la tertibutyl-2 quinoxaline avec le THF. Les composés dihydro du type XII doivent être formés à partir d'un radical analogue à XI obtenu par "sensibilisation chimique". Ce sont peut-être des conditions stériques qui, dans ce cas, favorisent la formation d'un radical analogue à XI, plutôt qu'un radical de type X. Il est normal que les radicaux du type XI conduisent à des composés analogues à XII: c'est en effet en position α de l'azote protoné que la densité de spin est maximale. Le radical X pourrait conduire à des composés de type XIII: c'est en effet en position 2 que la densité de spin est maximale pour le radical X.

Les calculs de densité de spin qui rendent compte des résultats expérimentaux de Schmid⁴ permettent de penser que par "sensibilisation chimique" on obtient les mêmes radicaux que par irradiation directe. Ils confirment le Schéma 2.

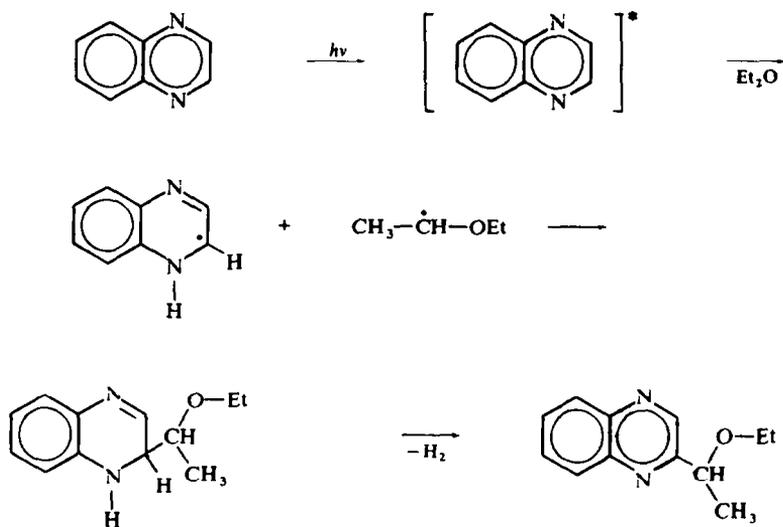
Compte tenu des faits suivants :

—la quinoxaline réagit avec l'éther même en absence de cétone en donnant le composé III,

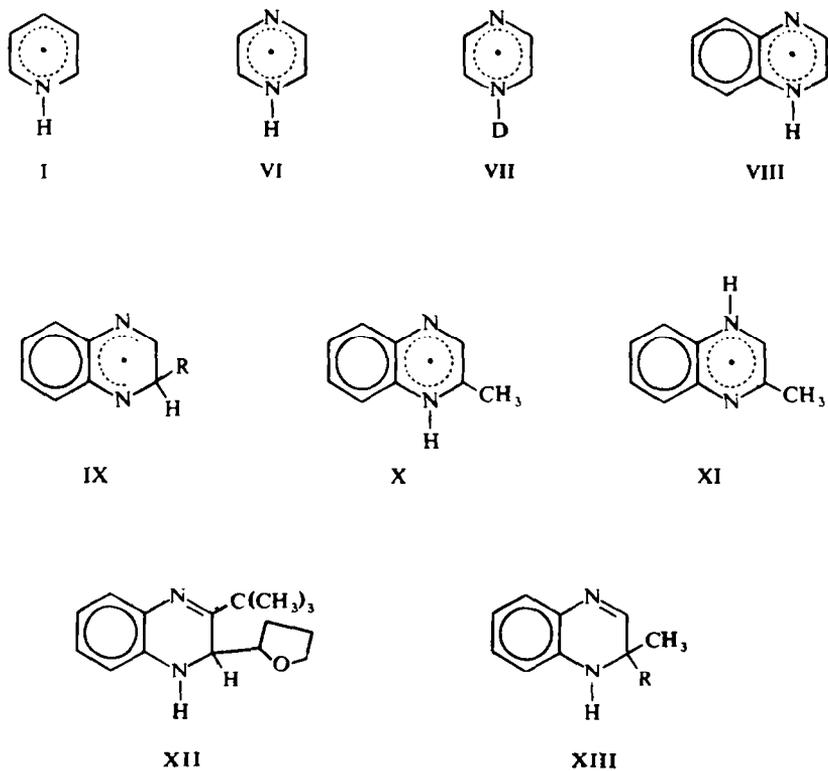
—cette réaction se fait par l'intermédiaire du radical VIII,

—ce radical est formé par un processus monophotonique,

on peut conclure que le mécanisme par lequel la quinoxaline et ses dérivés méthylés sont photosubstitués par des solvants hydrogénés, est celui du Schéma 3.



SCHEMA 3



La quinoxaline irradiée dans un solvant hydrogéné en milieu neutre a donc un comportement identique à celui de la pyridine² de la quinoléine et de l'isoquinoléine,³ de la pyrimidine et de la pyrazine.¹⁴ Pour tous ces composés il est très probable, qu'en milieu neutre, l'état excité responsable de l'arrachement d'un hydrogène au solvant soit $n\pi^*$.^{26, 27} Tous ces produits ont un comportement photochimique identique à celui des cétones: ils peuvent être photoréduits et leurs dérivés substitués en α de l'azote peuvent subir, si le substituant possède un hydrogène en γ de l'azote, des réactions de coupure analogues à celles de Norrish type II dans les cétones.

Ceci n'est pas vrai pour tous les dérivés azaaromatiques: la pyridazine irradiée dans le MeOH ne conduit à aucun radical.¹⁴ Ni la cinnoline,⁴ ni la phthalazine²⁸ ne sont photosubstituées en absence de cétone. La purine en milieu éthanolique est le siège d'un processus biphotonique.²⁹ Comme le naphthalène, elle transfère, à partir d'un état triplet de niveau énergétique élevé, son énergie au solvant qui se scinde.³⁰ Le manque de réactivité de ces différents composés est probablement dû à une très courte durée de vie de leurs états $n\pi^*$.

Relation entre la disparition des radicaux du solvant et la concentration du soluté azaaromatique

Lors de nos études RPE sur le radical pyridinyle² et sur les radicaux quinoléinyle et isoquinoléinyle,³ nous avons remarqué qu'à 77°K les signaux correspondant aux radicaux du solvant disparaissent dès que la concentration du dérivé azaaromatique en solution atteint un certain seuil.

Cette concentration limite n'est pas la même dans le cas de la pyridine ($> 1.5M$)² de la quinoléine (0.4M) et de l'isoquinoléine (0.6M),³ de la quinoxaline (0.1M). En ce qui concerne la pyrimidine et la pyrazine, les valeurs des concentrations limites n'ont pas été déterminées avec précision. Dans le cas de la pyrimidine, la concentration limite est supérieure à 1.5M, alors qu'elle est légèrement inférieure à cette valeur pour la pyrazine.

Nous avons représenté sur la Fig 4 les différentes cinétiques d'apparition des

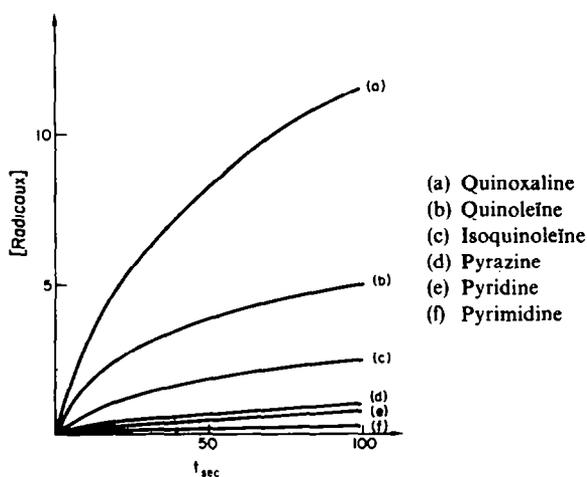


FIG4. Cinétiques d'apparition des radicaux provenant de différents composés azaaromatiques en solution 0.5M dans le MeOH à 113°K les concentrations sont exprimées en unités arbitraires.

radicaux dérivant des produits azaaromatiques. Il apparaît clairement que plus la vitesse initiale de formation des radicaux du soluté est grande, plus faible est la concentration du soluté à partir de laquelle les signaux de solvant disparaissent.

On peut envisager une explication simple de ce phénomène à partir des observations suivantes :

—A 77°K les radicaux du solvant et du soluté se recombinaient dans des proportions non négligeables. En effet, l'analyse des solutions de quinoxaline ou quinoléine 0.4M irradiées à 77°K montre l'existence des produits de photosubstitution alors que les radicaux du solvant ne sont pas observables.

—Dans le cas du MeOH, le radical primaire $\dot{C}H_2OH$ se transforme en $\dot{C}H_3$ et $H\dot{C}=O$, ce dernier radical conduisant facilement à la formation de monoxyde de carbone.³ De plus, CH_3 étant un radical peu stable, on aura toujours un excès de radicaux du soluté par rapport aux radicaux du solvant.

Lorsque la concentration en soluté augmente, la probabilité de recombinaison entre eux des radicaux du solvant augmente, alors que celle de réaction entre les radicaux du solvant et les radicaux azaaromatiques reste constante : aucun dimère de dérivé azaaromatique n'a jamais été mis en évidence en solution ; les radicaux aromatiques sont volumineux et peu mobiles. Il est donc logique d'admettre qu'à partir d'une certaine concentration en soluté, la concentration en radicaux du solvant par rapport à celle des radicaux du soluté devient suffisamment faible pour ne plus être observable.

Ce seuil de concentration est très certainement lié à la réactivité du dérivé azaaromatique. Cependant, il n'est pas possible d'établir une échelle de réactivité des différents composés azaaromatiques déjà étudiés. En effet, ces composés n'absorbent pas tous à la même longueur d'onde et l'énergie lumineuse émise par la lampe SP 500 varie fortement avec la longueur d'onde dans la gamme 2500–3500 Å.^{2,3}

L'hypothèse envisagée dans un travail précédent³ concernant la possibilité d'un transfert d'énergie du soluté aux radicaux du solvant ne semble donc plus devoir être retenue.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réaction de la quinoxaline avec l'éther

A température ambiante. Une solution à 1% de quinoxaline dans l'éther a été irradiée pendant 12 h à l'aide d'une lampe plongeante Philips HOQ 400 séparée de la solution, dans laquelle barbote de l'azote, par un réfrigérant en pyrex. Lorsque l'irradiation est terminée, le solvant est distillé. Il se forme deux produits qui ont été isolés par CPV à l'aide d'une colonne SE 52 de 20 pieds de long, sur un chromatographe autoprep. A 700.

Le premier composé : l'(éthoxy-1 éthyl)-2 quinoxaline se forme avec un rendement de 21%. Ce produit décrit par Schmid et Alii⁴ a été caractérisé par son analyse : (Pour $C_{12}H_{14}N_2O$ calculé C, 71.26% ; H, 6.98% ; N, 13.85% ; O, 7.91. Trouvé C, 71.39% ; H, 7.11% ; N, 13.80% ; O, 7.69%). Et par son spectre de RMN pris avec le TMS comme référence interne :

δ : protons aromatiques : H en 3¹ singulet à 541 Hz ; H en 5 et 8² multiplet centré à 483 Hz ; H en 6 et 7² multiplet centré à 461 Hz Ceci est en accord avec le spectre de la quinoxaline.^{3,1}

Protons de la chaîne latérale : H porté par le carbone adjacent au cycle : quadruplet ($J = 7$ Hz) centré à 281 Hz.¹ Méthyle porté par ce carbone : doublet ($J = 7$ Hz) centré à 94 Hz.³

Groupement méthylène de la chaîne étherée : quadruplet centré à 210 Hz ($J = 7$ Hz)¹ et quadruplet centré à 208 Hz ($J = 7$ Hz) ;¹ les 2 hydrogènes ne sont pas équivalents à cause d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

Groupement méthyle : triplet ($J = 7$ Hz) à 74 Hz.³

Le second composé: l'éthyl-2 quinoxaline, se forme avec un rendement de 2%. Il n'a été caractérisé que par son spectre de masse: $M/e = 158$ (intensité relative) (79), 157 (100), 143 (2.7), 131 (13), 130 (63.8), 103 (40.5), 76 (45). Le pic principal de masse $M-1$ correspondant à la perte d'un hydrogène est caractéristique des dérivés azaaromatiques substitués en 2 par un groupement éthyle. On retrouve un phénomène semblable pour l'éthyl-2 pyridine³² et l'éthyl-2 méthyl-4 quinoléine.⁶

Réactions à basse température. Une solution 0.4M de quinoxaline dans l'éther utilisée pour les études de RPE, est mise dans un tube en quartz servant à préparer les échantillons pour les études RPE. Après dégazage il est scellé. Mis dans l'air liquide, il est irradié 10 min environ avec une lampe Philips SP 500 munie d'une fenêtre de quartz. Puis il est réchauffé à la température ambiante à l'abri de la lumière.

Ces deux dernières opérations ont été répétées 10 fois.

Le contenu du tube est analysé par VPC à l'aide d'une colonne SE 30 à 10% de 5 pieds. Les deux produits formés ont le même temps de rétention que les produits isolés lors de l'irradiation à température ambiante.

Etudes RPE

Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites.³

La quinoxaline et la méthyl-2 quinoxaline sont des produits Fluka. La quinoxaline a été utilisée sans purification supplémentaire. La méthyl-2 quinoxaline a été redistillée deux fois sous pression réduite.

La diméthyl-2,3 quinoxaline nous a été fournie par EGA Chemie KG. Elle a été utilisée sans purification supplémentaire.

REFERENCES

- ¹ IX-A. Couture et A. Lablache-Combiere, *Chem. Comm.* 891 (1971); X-P. Grandclaudon et A. Lablache-Combiere, *Ibid.* 892 (1971)
- ² S. Caplain, A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combiere, *Tetrahedron* **27**, 3541 (1971)
- ³ G. Allan, A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combiere, *Ibid.* **27**, 4687 (1971)
- ⁴ T. T. Chen, W. Dörscheln, H. Göth, M. Hesse et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **51**, 632 (1968)
- ⁵ R. M. Kellogg, T. J. Van Bergen et H. Wynberg, *Tetrahedron Letters* 5211 (1969)
- ⁶ A. Castellano et A. Lablache-Combiere, *Tetrahedron* **27**, 2303 (1971)
- ⁷ E. Van Der Donck et G. Porter, *J. Chem. Phys.* **46**, 1173 (1967)
- ⁸ P. S. Engel et B. M. Monro, *Advances in Photochemistry*, Vol. 8, J. N. Pitts, Jr, G. S. Hammond et W. A. Noyes, Jr, editors Wiley Interscience, New-York, (1971)
- ⁹ A. Padwa, W. Bergmark et D. Pashayan, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2653 (1969)
- ¹⁰ F. R. Stermitz et W. H. Huang, *Ibid.* **92**, 1446 (1970)
- ¹¹ F. R. Stermitz et C. C. Wei, *Ibid.* **91**, 3103 (1969)
- ¹² F. R. Stermitz, W. H. Huang, D. J. Blythin et C. M. O'Donnell, Résultats non publiés.
- ¹³ F. R. Stermitz, Résultats non publiés.
- ¹⁴ A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combiere, Résultats non publiés.
- ¹⁵ C. Chachaty et A. Forchioni, *C.R. Acad. Sc. Paris* **264**, 1421 (1967)
- ¹⁶ G. Vincow et P. M. Johnson, *J. Chem. Phys.* **39**, 1143 (1963)
- ¹⁷ A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960)
- ¹⁸ A. Carrington et J. Dos Santos-Veiga, *Ibid.* **5**, 21 (1962)
- ¹⁹ L. Lunazzi, A. Mangini, G. F. Pedulli et F. Taddei, *J. Chem. Soc. B* 166 (1970)
- ²⁰ C. A. Coulson et V. A. Crawford, *Ibid.* 2052 (1953)
- ²¹ E. Migirdicyan, *J. Chim. Phys.* **4**, 535 (1966)
- ²² J. S. Vincent et A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **39**, 3088 (1963)
- ²³ C. Chachaty, Thèse de Doctorat es-sciences Paris (1968)
- ²⁴ K. Hiramaya, *Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds*, Plenum Press Data Division, New-York (1967)
- ²⁵ S. G. Hadley, *J. Phys. Chem.* **74**, 3551 (1970)
- ²⁶ L. Pedersen, D. G. Whitten et M. T. McCall, *Chem. Phys. Letters* **3**, 569 (1969)
- ²⁷ Y. J. Lee, D. G. Whitten et L. Pedersen, Résultats non publiés.
- ²⁸ A. Lablache-Combiere et B. Planckaert, Résultats non publiés.
- ²⁹ C. Helene, R. Santus et P. Douzou, *Photochem. and Photobiol.* **5**, 127 (1966)

- ³⁰ S. Siegel et K. Eiseenthal, *J. Chem. Phys.* **42**, 2494 (1965)
- ³¹ *Atlas des spectres RMN*, VARIAN n°2 spectre 494 VARIAN Associates, Palo Alto, Californie (1963)
- ³² *Mass Spectrometry*, Klaus Biemann, McGraw-Hill Book Company New-York (1962)
- ³³ R. Noyori, M. Kato, M. Kawanisi et H. Nozaki, *Tetrahedron* **25**, 1125 (1969)
- ³⁴ F. R. Stermitz, C. C. Wei et C. M. O'Donnel, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2745 (1970)
- ³⁵ M. Natsume et M. Wada, *Tetrahedron Letters* 4503 (1971)