

## PHOTOISOMERISATION D'ARYLHYDRAZONES-2 DE DICETONES-1,2 SUBSTITUEES EN 2. MECANISME D'ISOMERISATION THERMIQUE DE LA DOUBLE LIAISON C=N

R. PICHON, J. LE SAINT et P. COURTOT\*

Laboratoire de Photochimie Organique, ERA 822 (Chimie et Photochimie Moléculaires), Faculté des Sciences et  
Techniques, 6, avenue le Gorgeu, 29283 Brest Cedex, France

(Received in France 19 May 1980)

**Abstract**—A *syn-anti* photoisomerisation of the carbon-nitrogen double bond is responsible for the photochromic properties observed with 2-arylhydrazones of 2-substituted 1,2-diketones. We have determined the multiplicity of the excited state involved in the process and we have shown that, in the thermal back-reaction, *syn-anti* isomerisation takes place through rotation around the C=N bond rather than through inversion of the nitrogen atom.

**Résumé**—Le photochromisme observé chez les arylhydrazones-2 de dicétones-1,2 substituées en 2 a pour origine une isomérisation *syn-anti* de la double liaison carbone-azote. Nous avons examiné la nature de l'état excité intermédiaire et montré que l'isomérisation *syn-anti* thermique se fait par rotation autour de la liaison C=N plutôt que par inversion au niveau de l'atome d'azote.

La transformation photochimique de molécules formant un chélate cyclique à six chaînons est en général suivie d'un retour à l'état initial, caractéristique des systèmes photochromes. C'est le cas par exemple des bases de Schiff dérivées d'aldéhydes et de cétones aromatiques ortho-hydroxylées<sup>1-6</sup> et des énols de composés  $\beta$ -dicarbonylés.<sup>7-13</sup> Les travaux menés au laboratoire sur les dérivés du triacylméthane<sup>14</sup> ont permis de montrer que la présence de trois groupements carbonyle sur la chaîne hydrocarbonée modifie la photoréactivité des énols de ces dérivés par rapport à ceux de  $\beta$ -dicétones<sup>10,12,13</sup> et de  $\beta$ -cétoesters.<sup>7-11</sup>

L'irradiation des énols de diaroylacétates d'éthyle et de triacylméthanes déplace l'équilibre énol-énol alors que pour les énols de composés  $\beta$ -dicarbonylés le déplacement vers le tautomère cétonique (photocétionisation) est la principale réaction observée.

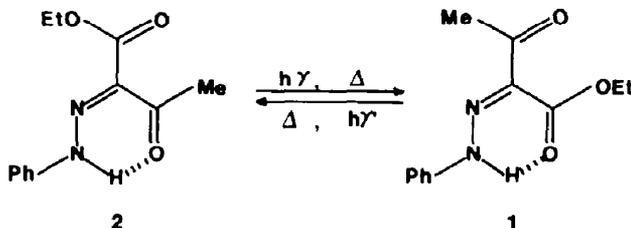
Nous avons envisagé d'examiner si les propriétés

Après une description détaillée de la photochimie de la phénylhydrazone dérivée de l'acétylacétate d'éthyle nous donnerons les propriétés générales de l'ensemble de ces composés puis nous mettrons à profit les résultats obtenus pour accéder aux paramètres cinétiques de la réaction d'isomérisation *syn-anti* de la double liaison carbone-azote.

*Photoisomérisation de la phénylhydrazone-2 du dicéto-2,3 butanoate d'éthyle*

La phénylhydrazone dérivée de l'acétylacétate d'éthyle, lors de sa mise en solution dans les solvants peu polaires tels que CCl<sub>4</sub> et CHCl<sub>3</sub>, se présente sous une seule configuration 2 chélatée vers le groupement acétyle,<sup>14,17</sup> qui absorbe à plus grande longueur d'onde ( $\lambda_{\max} = 365$  nm) que l'isomère 1.

L'irradiation en lumière monochromatique d'une solution de l'isomère 2 dans sa bande d'absorption ( $\lambda =$



photochromes ayant pour origine l'échange entre les énols isomères de composés tricarbonylés<sup>14</sup> pouvaient être observées également chez des systèmes azotés analogues et en particulier chez les phénylhydrazones dérivées de  $\beta$ -dicétones,  $\beta$ -cétoesters,  $\beta$ -cétosulfones et  $\beta$ -cétophosphonates<sup>15</sup> dont nous avons dans un premier temps décrit la structure.<sup>16,17</sup>

420 nm) conduit à une réaction de photoisomérisation caractérisée par un déplacement hypsochrome du spectre d'absorption en ultraviolet qui se stabilise à un nouveau maximum à 354 nm. La solution laissée à l'obscurité durant une quinzaine de jours évolue lentement pour conduire à un nouveau maximum d'absorption vers 360 nm, c'est-à-dire à une longueur d'onde intermédiaire

entre les maximums d'absorption respectifs des deux isomères 2 et 1. Des résultats analogues sont obtenus pour des solutions de ce composé dans le cyclohexane et autres solvants peu polaires.

La lenteur du retour thermique après la photoisomérisation dans les solvants peu polaires permet de suivre cette réaction en spectroscopie infra-rouge et par RMN, ce qui n'avait pas été possible dans le cas de la photoisomérisation des dérivés du triacylméthane où le retour thermique était trop rapide, et ainsi de déterminer sans ambiguïté la nature de l'isomérisation mise en jeu.

Les deux isomères 2 et 1 peuvent être distingués en infra-rouge par leurs absorptions respectives dans la région des vibrations de valence du carbonyle non-chélaté qui se situent à  $1712\text{ cm}^{-1}$  pour l'isomère 2 ( $\nu_{\text{CO}}$  de l'ester libre) et  $1692\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$  de l'acétyle libre) pour l'isomère 1. Ainsi, au cours de l'irradiation d'une solution de l'isomère 2 dans  $\text{CCl}_4$  voit-on apparaître la bande  $\nu_{\text{CO}}$  à  $1692\text{ cm}^{-1}$  et en continuant l'irradiation on observe la disparition de l'absorption à  $1712\text{ cm}^{-1}$  au profit de celle à  $1692\text{ cm}^{-1}$ .

De même, cette photoisomérisation 2→1 peut être suivie en RMN. Une solution de tautomère 2 ( $\delta\text{NH} = 14.6\text{ ppm}$ ) irradiée en lumière monochromatique à  $420\text{ nm}$  laisse apparaître les signaux caractéristiques de l'isomère 1 ( $\delta\text{NH} = 12.4\text{ ppm}$ ). Cette photoisomérisation est pratiquement totale (>98%) alors qu'un échantillon identique n'évolue que de 3 à 4% dans le sens 2→1 à l'obscurité pendant le même temps. La solution de tautomère 1 ainsi obtenue s'équilibre lentement par voie thermique pour aboutir au même mélange des deux isomères que celui obtenu en partant d'une solution de tautomère 2 pur.

La lenteur du processus d'isomérisation thermique dans les solvants peu polaires est également mise à profit pour démontrer la réversibilité de la photoisomérisation 1⇌2 qui peut être suivie par les trois méthodes spectroscopiques précédentes. Le tautomère 1 obtenu lors de

l'irradiation précédente est irradié en lumière monochromatique dans sa bande d'absorption à  $365\text{ nm}$ . On observe l'isomérisation 1→2 mais celle-ci n'est pas totale dans ce cas. On obtient un mélange photostationnaire des deux isomères dont la composition est d'environ 70/30 en faveur de 2 en solution dans  $\text{CCl}_4$ . Si un échantillon identique d'isomère 1 est laissé à l'obscurité, l'isomérisation thermique 1→2 est insignifiante durant ce même laps de temps.

Ces observations nous permettent de conclure, dans le cas de la phénylhydrazone dérivée de l'acétylacétate d'éthyle, que nous sommes en présence d'un système photochrome 2⇌1 que l'on peut déplacer dans les deux sens par excitation sélective des deux isomères dans leur bande d'absorption.

La possibilité de suivre les photoisomérisations en infra-rouge et en RMN est intéressante: outre la confirmation de la nature des phénomènes établie par spectroscopie ultra-violette, elle permet de doser les tautomères et ainsi de vérifier l'isomérisation totale 2→1. Les coefficients d'extinction molaire de chacun des isomères ont été déterminés ainsi que le rendement quantique de la photoisomérisation 2→1 au cours d'une irradiation sélective de l'isomère 2 à  $420\text{ nm}$ : on trouve une valeur de 0.27 en solution dans  $\text{CCl}_4$ , caractéristique d'une bonne réactivité photochimique.

#### Photoisomérisation des arylhydrazones dérivées de $\beta$ -dicétones, $\beta$ -céto-sulfones et $\beta$ -céto-phosphonates

Les propriétés photochimiques que nous venons de décrire dans le cas de la phénylhydrazone-2 du dioxo-2,3 butanoate d'éthyle se retrouvent également pour toutes les arylhydrazones que nous avons étudiées (Tableaux 1 et 2) avec des différences de stabilité thermique liées au pouvoir accepteur des fonctions impliquées dans la chélation. Ces composés, qui existent en général en solution sous une seule configuration, correspondant à l'isomère 3 absorbant à courtes longueurs d'ondes,<sup>16,17</sup>

Tableau 1. Caractéristiques RMN, IR, UV des isomères de phénylhydrazones. Les fréquences IR sont celles des carbonyles non chélatés et les  $\lambda(\Delta D_{\text{max}})$  correspondent aux maximums de variation de densité optique des solutions avant et après irradiation

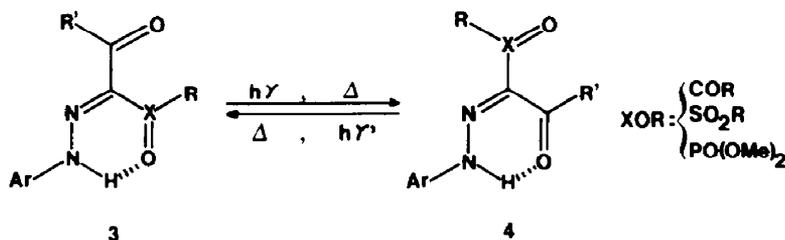
R' COCXOR    NNHPh		$\delta\text{NH}(\text{ppm})$ $\text{CCl}_4$		$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$ $\text{CCl}_4$		$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$ $\text{CH}_3\text{CN}$	$\lambda(\Delta D_{\text{max}})(\text{nm})$ $\text{CH}_3\text{CN}$
R'	XOR	3	4	3	4	3	
$\text{pNO}_2\text{Ph}$	$\text{CO}_2\text{Et}$	12,9	14,2	1675	1712	365	425
Thiénylo-2	$\text{COCH}_3$	14,6	12,6	1655	1680	372	417
Ph	CHO	14,5	-	1650	1698	376	-
$\text{CH}_3$	$\text{pCH}_3\text{PhSO}_2$	12,3	13,6	1685	-	354	395
Ph	$\text{PO}(\text{OMe})_2$	12,9	14,3	1639	-	358	408
$\text{pMeOPh}$	$\text{PO}(\text{OMe})_2$	12,7	13,7	1635	-	358	410
$\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{Et}$	1	2	1	2	?	390
		12,4	14,6	1692	1712	365	

Tableau 2. Caractéristiques UV d'arylhydrazones irradiées dans CCl<sub>4</sub>. Les  $\lambda(\Delta D_{\max})$  correspondent aux maximums de variation de densité optique des solutions avant et après irradiation

R' COCOR    NHPHR''			$\lambda_{\max}$ (nm) CCl <sub>4</sub>	$\lambda(\Delta D_{\max})$ (nm) CCl <sub>4</sub>
R'	XOR	R''		
Thiényle-2	CO <sub>2</sub> Et	H	365	420
pNO <sub>2</sub> Ph	CO <sub>2</sub> Et	H	368	420
Ph	CO <sub>2</sub> Et	H	357	410
pNO <sub>2</sub> Ph	CO <sub>2</sub> Et	pNO <sub>2</sub>	371	420
Ph	CO <sub>2</sub> Et	pMeO	379	425
pMeOPh	CO <sub>2</sub> Et	H	360	405
Ph	CO <sub>2</sub> Et	pNO <sub>2</sub>	370	410
pNO <sub>2</sub> Ph	CO <sub>2</sub> Et	H	370	420
pNO <sub>2</sub> Ph	CO <sub>2</sub> Et	pMeO	380	445
Ph	COCH <sub>3</sub>	H	368	410
Thiényle-2	SO <sub>2</sub> PhpCH <sub>3</sub>	H	373	420
Ph	SO <sub>2</sub> PhpCH <sub>3</sub>	H	362	410

présentent des propriétés photochromes résultant de la photoisomérisation 3→4, par irradiation en lumière monochromatique:

l'ensemble de ces composés lors d'irradiations sélectives de l'isomère 4 obtenu photochimiquement, l'évolution du mélange d'isomères en cours de la photoisomérisation



L'isomérisation se traduit en spectrophotométrie ultra-violet par des déplacements bathochromes des spectres d'absorption des solutions irradiées d'autant plus importants que les spectres d'absorption des deux formes chélatées sont différenciés. Après arrêt de l'irradiation, on observe un retour thermique 4→3 qui redonne l'état de l'équilibre initial. Les vitesses de ces isomérisations thermiques dépendent de la polarité du solvant. Les cinétiques sont lentes dans les solvants peu polaires tels que CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, cyclohexane (quelques heures à une journée), par contre elles sont très rapides dans les solvants polaires tels que l'acétonitrile, le méthanol ou l'éthanol ( $\tau_{1/2}$  de l'ordre de la seconde ou de la milliseconde). Nous reviendrons sur ce point lors de l'étude des paramètres d'activation des isomères *syn-anti* des doubles liaisons C=N.

L'évolution de la photoisomérisation de ces composés peut être suivie par les trois méthodes spectroscopiques: ultra-violet, infra-rouge et RMN, ce qui permet l'identification des isomères formés par voie photochimique en particulier lorsque ceux-ci ne préexistent pas à l'équilibre, avant l'irradiation (Figs. 1 et 2).

La photoisomérisation inverse 4→3 a été établie pour

4→3 étant comparée à celle du même mélange laissé s'équilibrer à l'obscurité.

Ces résultats confirment la généralité des propriétés photochromiques observées chez la phénylhydrazone dérivée de l'acétylacétate d'éthyle. Pour tous les composés étudiés, nous avons mis en évidence un double système photochrome lorsque les deux isomères existent en solution. Les irradiations de ces arylhydrazones conduisent à des mélanges photostationnaires dont les compositions dépendent des rendements quantiques de photoisomérisation directe et inverse à la longueur d'onde utilisée, ainsi que des constantes de vitesse de retour thermique de ces mêmes isomérisations.

Les irradiations prolongées (une dizaine d'heures) de solutions dans CCl<sub>4</sub> suivies en RMN ou en infra-rouge ne nous ont pas permis d'observer d'autres réactions photochimiques: seuls les deux isomères 3 et 4 sont décelés en solution. D'une façon générale, les réactions de dégradation des arylhydrazones étudiées sont négligeables même au cours d'irradiations prolongées, ce qui démontre la stabilité de ces composés à l'excitation photonique. De même, en suivant les cinétiques d'irradiation, ainsi que celles de retour thermique pour les

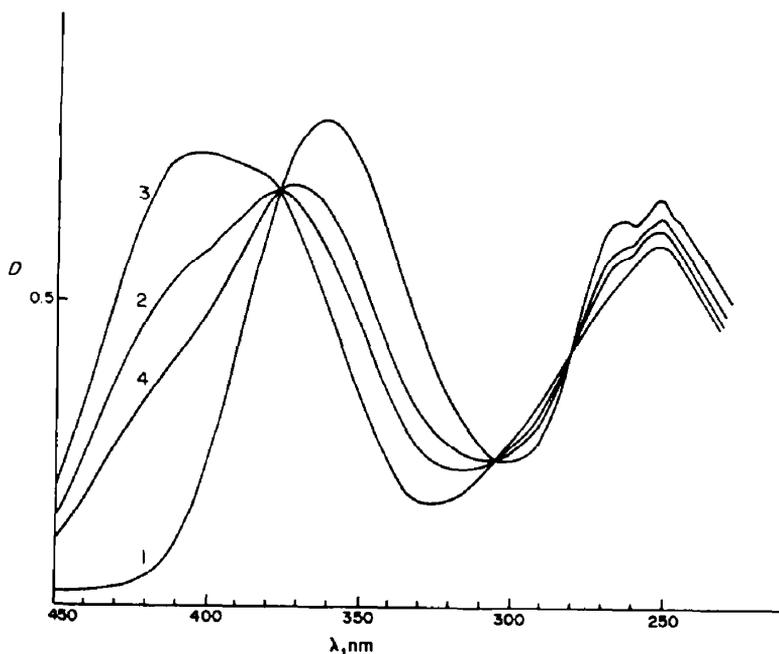


Fig. 1. Irradiation en lumière monochromatique de la phénylhydrazone dérivée du *para*-nitrobenzoylacétate d'éthyle en solution dans l'hexane. Courbe 1: solution non irradiée (isomère 3). Courbe 2: solution A irradiée 1 mn à  $\lambda = 365$  nm. Courbe 3: mélange photostationnaire  $P_1$  des isomères 3 et 4 à 365 nm (solution A irradiée 5 mn). Courbe 4: mélange photostationnaire  $P_2$  à 420 nm (solution  $P_1$  irradiée 5 mn). Détection UV entre 200 et 400 nm (3 et 4: XOR=CO<sub>2</sub>Et; R' = pNO<sub>2</sub>Ph; Ar = Ph).

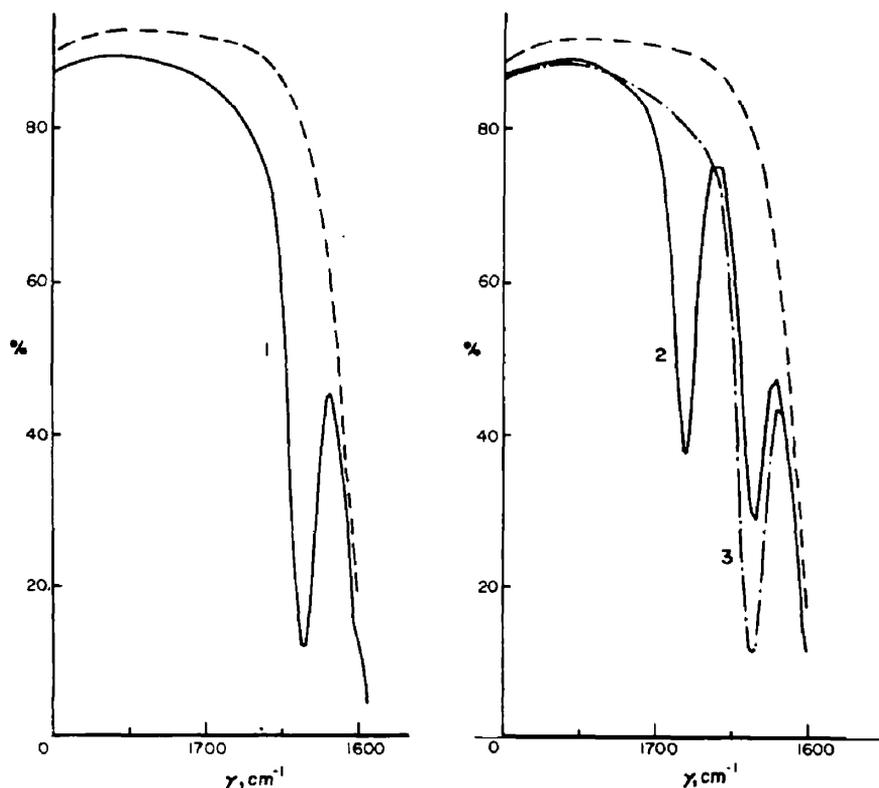
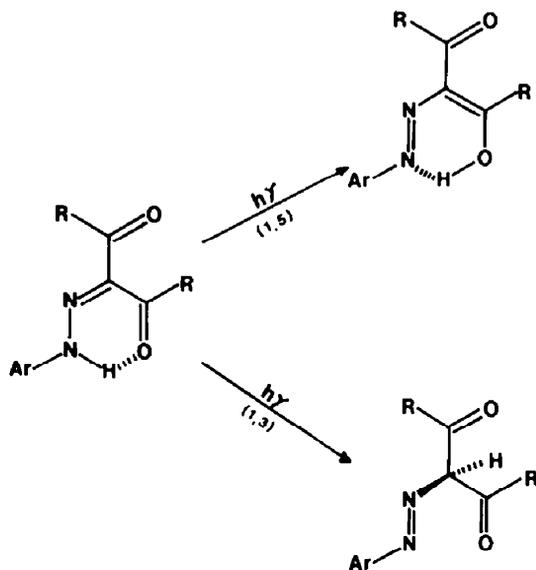


Fig. 2. Irradiation en lumière monochromatique de la phénylhydrazone dérivée de la thénylacétone en solution dans CCl<sub>4</sub>. Courbe 1: solution non irradiée A (isomère 3). Courbe 2: solution A irradiée 1 heure à  $\lambda = 365$  nm (isomères 3 et 4). Courbe 3: solution A irradiée 1 h laissée 24 h à l'obscurité. Détection IR entre 1600 et 1800 cm<sup>-1</sup> (3 et 4: XOR=COCH<sub>3</sub>; R' = Thiényl-2).

différents composés, nous obtenons des réseaux de courbes avec points isobestiques caractéristiques de l'interconversion entre les deux seuls isomères 3 et 4.

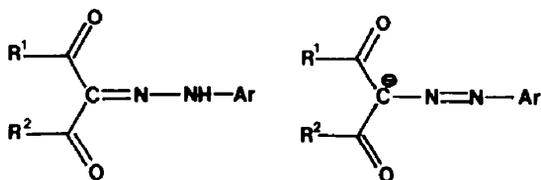
Ces méthodes de détection ne permettent cependant pas d'exclure totalement d'autres processus d'isomérisation possédant des cinétiques plus rapides, mettant en jeu des espèces de durées de vie inférieures à la minute, en particulier les migrations [1,5] et [1,3] d'hydrogène. Cette dernière réaction est observée en particulier lors de la photoisomérisation des énols de composés  $\beta$ -dicarbonylés, mais elle semble résulter de la réaction thermique d'une espèce intermédiaire, qui serait un énol *trans* non chélaté<sup>12</sup> formé photochimiquement.



Nous avons donc entrepris de vérifier par photolyse à éclairs si de tels processus pouvaient être observés. Dans les conditions d'irradiation et de détection où nous avons opéré (durée des éclairs de photolyse à mi-hauteur: 50  $\mu$ s), nous n'avons décelé aucun autre phénomène que celui précédemment décrit.

En particulier, lors des essais sur les arylhydrazono-2 diphenyl-1,3 propanediones-1,3(R=Ph) ou les arylhydrazono-3 pentanediones-2,4(R=Me) nous n'avons décelé aucune variation de la transmission de la solution de durée supérieure à 100  $\mu$ s, l'isomérisation *syn-anti* ne conduisant dans ces systèmes à aucune modification du spectre.

Récemment cependant, Truscott *et al.*, avec un appareillage de photolyse par laser, ont mis en évidence, pour quelques arylhydrazones dérivées de  $\beta$ -dicétones, deux espèces intermédiaires, l'une de longue durée de vie, l'autre de courte durée de vie.<sup>18</sup> La première correspond à celle que nous avons observée, la seconde pouvant avoir d'après les auteurs soit la structure hydrazone soit la structure azo suivantes:



Nous pensons qu'il n'est pas exclu que l'intermédiaire observé par Truscott *et al.*, puisse avoir pour origine un transfert intramoléculaire de proton et correspondre aux espèces que nous avons recherchées avec un appareillage de moindre résolution.<sup>31</sup>

#### Nature des états excités mis en jeu lors des photoisomérisations

Bien que l'isomérisation *syn-anti* de la double liaison carbone-azote par une excitation électronique soit couramment décrite dans la littérature, peu d'auteurs ont examiné la nature des états excités mis en jeu lors de cette isomérisation. Les études réalisées par Padwa *et al.*<sup>19-22</sup> ont permis de montrer que celle-ci pouvait se réaliser à partir d'un état excité singulet ou d'un état excité triplet.

Nos résultats peuvent s'interpréter à partir de ces deux types d'états excités. En effet la présence d'un groupe aryle non chélaté chez la plupart des composés étudiés peut induire la formation d'un état excité triplet lors des irradiations directes compte tenu de la facilité de transfert intersystème S $\rightarrow$ T des groupements aryle.

Différents essais d'inhibition d'état triplet ont été réalisés pour des solutions de ces arylhydrazones dans des solvants tels que le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone et l'acétonitrile, les cinétiques de photoisomérisations étant suivies en photolyse à éclairs ou en spectrophotométrie ultraviolette. Ainsi la présence d'un excès de pipérylène en solution n'a aucune influence sur les rendements de photoisomérisation. Devant la difficulté de suivre l'évolution de la photoisomérisation avec d'autres inhibiteurs de triplets, (leurs spectres recouvrant celui des composés étudiés) nous avons été amenés à déterminer l'influence de l'oxygène sur la photoisomérisation. Les rendements de photoisomérisation pour des solutions désoxygénées et des solutions saturées en oxygène sont très peu différents. Ceci nous conduit à envisager que la photoisomérisation se fait essentiellement à partir d'un état excité singulet lors des irradiations directes.

Dans un deuxième temps, nous avons essayé de sensibiliser cette réaction d'isomérisation *syn-anti* à l'aide de sensibilisateurs de triplet tels que l'éosine (43 kcal mole<sup>-1</sup>) et la fluoroescéine (51 kcal mole<sup>-1</sup>). Nous n'avons ainsi observé aucune réaction de photoisomérisation, nous laissant deux explications possibles entre lesquelles on ne peut trancher: (a) la réaction n'a pas lieu si on excite les molécules dans leur état triplet; (b) l'état triplet de ces molécules possède une énergie supérieure à 51 kcal mole<sup>-1</sup> et ne peut être atteint à l'aide des sensibilisateurs utilisés.

La détection de la photoisomérisation étant effectuée par spectrophotométrie ultraviolette, une étude plus approfondie ne s'est pas révélée possible étant donné les zones d'absorption communes des sensibilisateurs et des arylhydrazones étudiés.

#### Mesure des paramètres d'activation par les méthodes d'équilibration

La perturbation par voie photochimique de l'équilibre entre deux isomères rend possible la détermination des paramètres cinétiques caractérisant l'isomérisation thermique *syn-anti* de la double liaison carbone-azote, afin d'élucider le mécanisme de cette isomérisation encore mal établi dans le cas des phénylhydrazones. L'alternative réside entre un mécanisme par rotation

autour de la liaison polarisée  $\begin{matrix} \delta+ & \delta- \\ \diagdown & / \\ C & = & N \end{matrix}$  et un mécanisme

par inversion de l'atome d'azote. Ceci a été envisagé pour certains hydrazones<sup>23-26</sup> et plus souvent pour des imines.<sup>27,28</sup> Pour ces derniers composés, il semble que le mécanisme par inversion soit assez bien établi mais pour les hydrazones la conclusion est moins générale.

Les paramètres enthalpie et entropie d'activation sont obtenus à partir de la mesure des constantes de vitesse à différentes températures à l'aide d'un appareil de photolyse à éclairs pour les cinétiques très rapides ou d'un spectrophotomètre ultra-violet-visible après irradiation en lumière monochromatique.

Les indications que l'on peut tirer de ces données sont de deux sortes. D'une part les valeurs fortement négatives obtenues pour l'entropie d'activation (de -20 à -40 ue) suggèrent, comme l'ont fait Wong et Zady<sup>26</sup> à propos de la quinolyl-2 hydrazone du salicylaldéhyde, le passage par un état de transition polarisé. Si l'on utilise le paramètre  $E_T$  de Dimroth<sup>29</sup> pour caractériser la polarité du solvant (Tableau 5), on voit que  $\Delta S^{\ddagger}$  est d'autant plus négatif que le solvant est moins polaire: passage de -15,8 ue dans le méthanol à -31 ue dans le benzonitrile pour la réaction 4→3 (avec  $XOR=CO_2Et$ ,  $R'=pNO_2Ph$

et  $R''=pNO_2$ ). Comme le signale Reichardt,<sup>29</sup> une telle variation d'entropie est caractéristique d'un état de transition dans lequel le système soluté polarisé-solvant polaire présente un plus grand degré d'organisation que dans l'état initial. Il est à remarquer que nous obtenons dans le cas de deux arylhydrazones et dans neuf solvants une corrélation linéaire satisfaisante entre  $\log k$  et le paramètre  $E_T$  (Tableau 6), ainsi que cela a maintes fois été signalé pour des réactions présentant un intermédiaire réactionnel polarisé, les espèces initiales ne l'étant pas.<sup>26,29</sup> Ces données nous amènent à retenir un mécanisme d'isomérisation par rotation autour de la double liaison carbone-azote, plutôt qu'une inversion dans le plan, plus courant dans le cas des imines.<sup>27,28</sup> Il faut toutefois remarquer que cette conclusion ne saurait être généralisée aux arylhydrazones dans leur ensemble, nos composés présentant des caractéristiques structurales particulières associées à la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

D'autre part, l'examen de l'influence électronique des substituants sur le groupement benzoyle et sur le noyau benzénique lié à l'azote hydrazone, conduit aux remarques suivantes (Tableau 3): un groupement électro-donneur fixé sur le benzoyle (4 avec  $R'=pMeOPh$ ,  $XOR=CO_2Et$ ,  $R''=H$ ) renforce le pouvoir accepteur de

Tableau 3. Paramètres d'activation calculés pour des arylhydrazones en solution dans le benzonitrile

R' COC XOR    N-NHPhR''			$E_a$ Kcal.mole <sup>-1</sup>	$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal.mole <sup>-1</sup>	$\Delta S^{\ddagger}$ u.e.	$\Delta G^{\ddagger}_{293 K}$ Kcal.mole <sup>-1</sup>
R'	XOR	R''				
pNO <sub>2</sub> Ph	CO <sub>2</sub> Et	pMeO	12,5	11,8	-34	21,8
pMeOPh	CO <sub>2</sub> Et	H	15,2	14,5	-35	23,9
Ph	CO <sub>2</sub> Et	H	13	12,3	-40	23,9
pNO <sub>2</sub> Ph	CO <sub>2</sub> Et	H	11,6	10,9	-37	21,7
Ph	CO <sub>2</sub> Et	pNO <sub>2</sub>	15,3	14,6	-27,6	22,7
pNO <sub>2</sub> Ph	CO <sub>2</sub> Et	pNO <sub>2</sub>	11,9	11,3	-31	20,4
Ph	PO(OMe) <sub>2</sub>	H	15,2	14,5	-30	23,3

Tableau 4. Paramètres d'activation calculés pour des arylhydrazones en solution dans l'acétonitrile

R' COCCO <sub>2</sub> Et    NNHPhR''		$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^{\ddagger}$ u.e.	$\Delta G^{\ddagger}_{298 K}$ Kcal.mol <sup>-1</sup>
R'	R''			
pNO <sub>2</sub> Ph	pNO <sub>2</sub>	11,6	-20	17,6
Ph	pNO <sub>2</sub>	15	-20	21
pNO <sub>2</sub> Ph	H	10,4	-34	20,5

Tableau 5. Paramètres d'activation calculés pour la *para*-nitrophénylhydrazone dérivée du *para*-nitrobenzoyl-acétate d'éthyle dans quatre solvants

Solvant	$E_T$	$\Delta H^{\ddagger}$ Kcal.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^{\ddagger}$ u.e.	$\Delta G^{\ddagger}$ Kcal.mol <sup>-1</sup>
PhCN	42	11,3	- 31	20,4
CH <sub>3</sub> CN	46	11,6	- 20	17,6
EtOH	51,4	10,6	- 17,4	15,4
MeOH	55,5	9,8	- 15,8	14,5

Tableau 6. Influence de la polarité du solvant sur les constantes de vitesse pour deux arylhydrazones

Solvant	$E_T$	pNO <sub>2</sub> PhCOCCO <sub>2</sub> Et    NNEPhpNO <sub>2</sub>		pNO <sub>2</sub> PhCOCCO <sub>2</sub> Et    NNEPh	
		$\tau_{1/2}$ (s)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau_{1/2}$ (s)	$k$ (s <sup>-1</sup> )
n-hexane	30,9	-	-	2,2 x 10 <sup>5</sup>	3,2 x 10 <sup>-6</sup>
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	38,1	150	4,67 x 10 <sup>-3</sup>	700	10 <sup>-3</sup>
PhCN	42	110	6,36 x 10 <sup>-3</sup>	120	5,8 x 10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	42,2	50	14 x 10 <sup>-3</sup>	180	3,9 x 10 <sup>-3</sup>
CH <sub>3</sub> CN	46	1	7 x 10 <sup>-1</sup>	7,5	9,33 x 10 <sup>-2</sup>
EtOH	51,9	2,6 x 10 <sup>-2</sup>	27	150 x 10 <sup>-3</sup>	4,67
EtOH 80 %	53,6	4 x 10 <sup>-2</sup>	17,5	165 x 10 <sup>-3</sup>	4,24
MeOH	55,5	15 <sup>-2</sup>	70	15 x 10 <sup>-3</sup>	47
MeOH 80 % (calculé)	57	6 x 10 <sup>-3</sup>	117	16 x 10 <sup>-3</sup>	43,7
		log <sub>10</sub> k=0,26 E <sub>T</sub> -12,5 (r <sup>2</sup> =0,96)		log <sub>10</sub> k=0,27 E <sub>T</sub> -13,76 (r <sup>2</sup> =0,992)	

l'oxygène, entraînant une barrière d'enthalpie d'activation élevée ( $\Delta H^{\ddagger} = 14.5$  kcal mole<sup>-1</sup>). L'effet inverse est observé avec un groupement électroattracteur (4 avec R' = pNO<sub>2</sub>Ph, XOR=CO<sub>2</sub>Et, R'' = H;  $\Delta H^{\ddagger} = 10.9$  kcal mole<sup>-1</sup>), avec une valeur intermédiaire s'il n'y a pas de substituant sur le benzoyle ( $\Delta H^{\ddagger} = 12.3$  kcal mole<sup>-1</sup>). Pour ces trois composés, l'entropie d'activation reste voisine de -40 ue. Par contre, la substitution sur le phényle de l'hydrazone par un groupement électroattracteur comme NO<sub>2</sub> a deux effets (en comparant 4 avec XOR=CO<sub>2</sub>Et, R' = Ph, R'' = H à R' = Ph, R'' = pNO<sub>2</sub>): renforcement de la liaison hydrogène intramoléculaire ( $\Delta H^{\ddagger}$  passe de 12.3 à 14.6 kcal mole<sup>-1</sup>), par renforcement de l'acidité du proton d'une part, et augmentation de l'entropie d'activation ( $\Delta S^{\ddagger}$  passe de -40 à -27.6 ue) due à une diminution de la polarité de l'état de transition sous l'influence du groupement nitro.

La mesure des grandeurs d'activation de l'isomérisation 4→3, en examinant l'influence du solvant et des substituants, rendue possible grâce à perturbation photochimique du système en équilibre, nous permet donc de proposer une interprétation cohérente de la réaction:

l'isomérisation autour de la double liaison carbone-azote commence par une rupture de la liaison hydrogène intramoléculaire, suivie d'une rotation autour de la liaison C=N, avec passage par un état de transition polarisé.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### Produits et solvants

La synthèse, la purification et les caractéristiques spectrales à l'état fondamental des produits étudiés ont été décrites par ailleurs.<sup>17</sup> Les solvants sont tous de qualité spectroscopique, distillés et séchés très soigneusement sur tamis moléculaire, à l'exception de l'éthanol et du méthanol qui sont des produits commerciaux utilisés comme tels (alcools absolus RP Prolabo). Toutes les cinétiques étudiées sont en effet très sensibles à la présence d'eau et de catalyseurs acides ou basiques. Un soin particulier doit donc être apporté à la préparation des solutions pour obtenir une reproductibilité correcte des mesures.

##### Technique d'irradiation

Selon les vitesses de déclin des espèces créées photochimiquement, deux techniques d'irradiation et de détection ont été utilisées.

Lorsque les durées de vie des photoisomères sont inférieures à la minute, nous avons utilisé un appareillage de spectrophotométrie cinétique construit au laboratoire. Les caractéristiques de cet ensemble sont décrites par ailleurs.<sup>30</sup> On obtient ainsi les variations de densité optique de la solution en fonction de la longueur d'onde de détection. A énergie d'irradiation polychromatique constante, cette valeur  $\Delta D = f(\lambda)$  correspond au spectre de l'espèce transitoire à condition que les domaines d'absorption des isomères soient suffisamment distincts.

Nous avons utilisé, lorsque les cinétiques de déclin le permettaient, un monochromateur à haute intensité Bausch et Lomb muni d'un arc à vapeur de mercure haute pression Osram HBO 200 W, pour irradier les arylhydrazones directement dans la cuve spectroscopique UV ou IR ou dans le tube de RMN. Après l'arrêt de l'irradiation, de durée variable selon la concentration de la solution (entre autres paramètres), on peut enregistrer les spectres UV (sur appareil Leres-Spüla), IR (sur Perkin Elmer 225) et de RMN (JEOL C 60 HL).

Les irradiations sélectives ou sensibilisées ont été effectuées en photolyse à éclairs à l'aide d'une cuve à double paroi permettant l'introduction de solutions filtrantes (de phénylhydrazone-2 diphényl-1,3 propanedione-1,3 par exemple) ou de sensibilisateurs (éosine, fluorescéine). L'inhibition éventuelle de l'état excité triplet a été étudiée en mesurant l'influence de l'oxygène et du pipérylène sur les rendements de photoisomérisations.

#### Mesures cinétiques

Après irradiation des solutions et la détection par l'une ou l'autre des techniques précédentes, les constantes de vitesse de retour thermique à l'équilibre initial à différentes températures sont obtenues dans des cuves thermostatables à double paroi en relevant au maximum d'absorption UV du photoisomère, les variations de densité optique de la solution en fonction du temps. Les paramètres d'activation sont obtenus à partir des équations d'Arrhenius et d'Eyring.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>M. D. Cohen et G. M. J. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **66**, 2442 (1962).
- <sup>2</sup>M. D. Cohen, Y. Hirshberg et G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc. (C)*, 2051 (1964); *Ibid.* 2060 (1964).
- <sup>3</sup>G. Wettermark et L. Doghtti, *J. Chem. Phys.* **40**, 1486 (1964).
- <sup>4</sup>D. G. Anderson et G. Wettermark, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1433 (1965).
- <sup>5</sup>R. S. Becker et W. F. Richey, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1298 (1967).
- <sup>6</sup>M. Ottolenghi et D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **46**, 4613 (1967); *Ibid.* **46**, 4620 (1967).
- <sup>7</sup>P. Markov, L. Shishkova et Z. Zdravkova, *Tetrahedron Letters* 4017 (1972).
- <sup>8</sup>P. Markov, L. Shishkova et A. Radushev, *Tetrahedron* **29**, 3203 (1973).
- <sup>9</sup>P. Markov et E. Rakeva, *J. Photochem.* **4**, 179 (1975).
- <sup>10</sup>P. Markov et I. Petkov, *Tetrahedron* **33**, 1013 (1977).
- <sup>11</sup>P. Markov, I. Petkov et D. Jeglova, *J. Photochem.* **7**, 277 (1978).
- <sup>12</sup>D. Veierov, T. Bercovici, E. Fisher, Y. Mazur et A. Yogev, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2723 (1977).
- <sup>13</sup>D. Veierov, T. Bercovici, Y. Mazur et E. Fischer, *J. Org. Chem.* **43**, 2006 (1978).
- <sup>14</sup>P. Courtot, J. Le Saint et R. Pichon, *Bull. Soc. Chim. Fr* 2538 (1975).
- <sup>15</sup>P. Courtot, R. Pichon et J. Le Saint, *Tetrahedron Letters* 1181 (1976).
- <sup>16</sup>P. Courtot, R. Pichon et J. Le Saint, *Tetrahedron Letters* 1177 (1976).
- <sup>17</sup>R. Pichon, J. Le Saint et P. Courtot, *Bull. Soc. Chim. Fr, Partie II*, 449 (1980).
- <sup>18</sup>J. McVie, A. D. Mitchell, R. S. Sinclair et T. G. Truscott, *J.C.S. Perkin II* 286 (1980).
- <sup>19</sup>A. Padwa et F. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1000 (1972).
- <sup>20</sup>A. Padwa et F. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4849 (1974).
- <sup>21</sup>A. Padwa et F. Albrecht, *Tetrahedron Letters* 1083 (1974).
- <sup>22</sup>A. Padwa et F. Albrecht, *J. Org. Chem.* **39**, 2361 (1974).
- <sup>23</sup>Y. Shvo et A. Nahlieli, *Tetrahedron Letters* 4273 (1970).
- <sup>24</sup>C. I. Stassinopoulou, C. Zioudrou et G. J. Karabatsos, *Tetrahedron Letters* 3671 (1972).
- <sup>25</sup>C. I. Stassinopoulou, C. Zioudrou et G. J. Karabatsos, *Tetrahedron* **32**, 1147 (1976).
- <sup>26</sup>J. L. Wong et M. Z. Zady, *J. Org. Chem.* **40**, 2512 (1975).
- <sup>27</sup>H. Kessler, *Angew. Chem. Internat. Edn.* **9**, 219 (1970).
- <sup>28</sup>H. O. Kalinovski et H. Kessler, *Topics in Stereochemistry* (Edité par E. L. Eliel et N. L. Allinger), Vol. 7, p. 295. Interscience, New York (1973).
- <sup>29</sup>C. Reichardt, *Effets de Solvants en Chimie Organique*. Flammarion Sciences, Paris (1971).
- <sup>30</sup>F. Ollivier, Thèse, C.N.A.M., Brest (1970).
- <sup>31</sup>Note ajoutée à la correction: la réactivité particulière de la *para*-méthoxyphénylhydrazone dérivée de la *para*-nitrobenzoylactone décrite par Truscott *et al.*<sup>18</sup> ne correspond pas aux propriétés que nous avons mixées en évidence chez ce composé.<sup>32</sup>
- <sup>32</sup>P. Courtot, R. Pichon et J. Le Saint, *J. C. S. Perkin II*, sous presse.