

## ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION DE PHOTOCYCLISATION DE DERIVES DE LA DIPHENYLAMINE. EFFET DE SOLVANT

I. FALL<sup>(1)\*</sup> S.A. NDIAYE<sup>(1)</sup> J.J. AARON<sup>(2)</sup>

(1) Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques,  
Université Cheikh Anta Diop, Dakar Fann (Sénégal)

(2) Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes Associé au CNRS-URA34  
Université Paris 7, 1 Rue Guy de la Brosse, 75005 Paris (France)

(Reçu le 23 mars 1997 - Révisé le 20 septembre 1999)

**Résumé :** La réaction de photocyclisation de la diphenylamine et de ses dérivés qui conduit à la formation de dérivés du carbazole a été étudiée par spectrométrie d'absorption UV-visible. Les constantes de vitesse de photocyclisation de ces dérivés ont été mesurées à 298K dans des solvants de différentes polarité (diméthylformamide, acétone, méthanol, éthanol, propanol-1, butanol-1, tétrahydrofurane, dioxane et cyclohexane). Les courbes  $\log A_t/A_\infty = f(t)$  montrent que la réaction de photocyclisation suit généralement une loi cinétique apparente du premier ordre.

### I- INTRODUCTION

La diphenylamine et ses dérivés sont très utilisés en médecine, pharmacie et en science vétérinaire. Ils sont également employés dans l'agriculture. La diphenylamine et ses dérivés N-substitués donnent dans les solvants organiques une réaction de photocyclisation qui a été largement étudiée<sup>[1-5]</sup> (schéma 1).

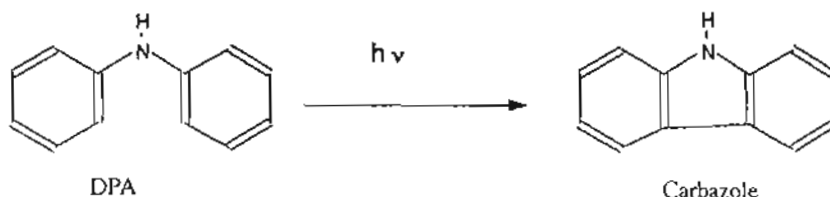


Schéma 1

Par irradiation en solution diluée et aérée (concentration  $10^{-4}$  M), la diphenylamine se transforme quantitativement en carbazole. Le photoproduit formé est facilement identifiable et peut être dosé par spectrophotométrie d'absorption [6,7] ou par fluorescence[8].

Dans ce travail nous avons étudié la cinétique de la réaction de photocyclisation d'une série de dérivés de la diphenylamine conduisant à la formation de dérivés du carbazole utilisés dans l'industrie des colorants et comme anesthésiques dans le domaine médical. Nous avons examiné l'effet de solvant sur la photocyclisation et déterminé les constantes de vitesse globales ainsi que l'ordre apparent de la vitesse de photolyse de dérivés de la diphenylamine sélectionnés (schéma 2).

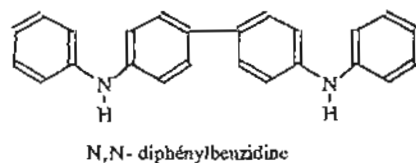
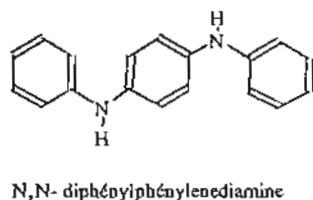
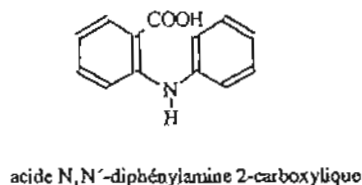
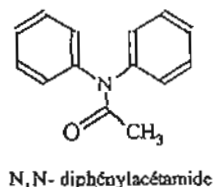
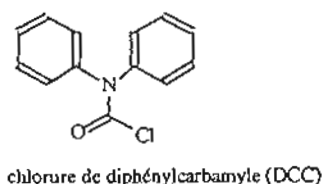
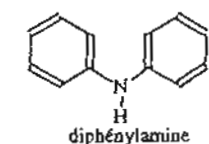


Schéma 2 : Structures des composés

## II - PARTIE EXPERIMENTALE

### II - 1 Produits et solvants.

L'acide N, N'- diphenylamine 2-carboxylique (DPCA), le N,N-diphenylacétamide (DAC), le chlorure de diphenylcarbamyne (DCC), la N,N- diphenylbenzidine (DPB), la N,N- diphenylphénylènediamine (DPDA) proviennent de la firme Aldrich (pureté 99%) et ont été utilisés directement et sans purification supplémentaire. Les solvants étaient : l'acétonitrile, le diméthylformamide (produits Jansen de qualité spectrophotométrique), le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol (produits Aldrich de pureté > 99%), le cyclohexane, le tétrahydrofurane et le dioxane (produits Merck de qualité spectrophotométrique).

### II - 2 Appareillage

Nous avons enregistré les spectres des différents produits à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible BECKMAN modèle 3600 équipé d'un enregistreur de même marque.

Les irradiations ont été réalisées au moyen d'un réacteur photochimique comprenant une source lumineuse constituée d'une lampe à vapeur de mercure haute pression de 200 W, disposée dans un boîtier Oriol modèle 6137 et alimentée par une source Oriol modèle 85M. L'échantillon à irradier était placé dans une cellule en quartz, disposée sur le trajet des radiations lumineuses, à environ 15 cm de la lampe.

### II - 3 Procédure expérimentale

Nous avons préparé par pesée des solutions mères  $10^{-3}$  M à partir desquelles nous avons procédé à des dilutions successives. Les spectres ont été obtenus à partir de solutions de concentration comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  M.

## III - RESULTATS ET DISCUSSION

L'étude cinétique de la réaction de cyclisation des dérivés de la diphenylamine dans différents solvants a été effectuée par spectropho-

tométrie d'absorption UV. Pour cela, nous avons suivi l'évolution de l'absorbance du maximum de l'une des bandes spectrales en fonction du temps et nous avons tracé suivant le cas, les courbes  $\log(A_t) = f(t)$  ou  $\log(A_0/A_t) = f(t)$ , expressions dans lesquelles  $A_0$  et  $A_t$  représentent respectivement les absorbances au temps initial et au temps  $t$ .

### III - 1 Cinétique de la photocyclisation du diphenylacétamide (DAC) et du chlorure de diphenylcarbamyle (DCC)

Les spectres de la DAC et du DCC non irradiés présentent une seule bande située respectivement à 238 et 234 nm. L'irradiation dans les différents solvants fait apparaître trois nouvelles bandes situées suivant le solvant vers 230, 290 et 340 nm pour le DAC (Figure 1). Ces bandes correspondent à la formation d'un photoproduit dérivé du carbazole. Les mêmes bandes apparaissent dans le cas du chlorure de diphenylcarbamyle, mais à des longueurs d'ondes légèrement déplacées vers le bleu par rapport au DAC (225, 280 et 335nm). Les courbes  $\log(A_t) = f(t)$  mesurées à  $\lambda = 290$  nm pour le DAC et à  $\lambda = 280$  nm pour le DCC sont linéaires dans tous les solvants étudiés avec de bons coefficients de corrélation ( $r > 0,98$ ) (Figure 2), ce qui montre que la photocyclisation du DAC et du DCC obéit à une loi cinétique apparente du premier ordre. Les résultats cinétiques du tableau 1 font apparaître que les constantes de vitesse augmentent de manière significative avec la polarité du solvant. Ainsi, quand on passe du cyclohexane au diméthylformamide, la constante de vitesse est pratiquement multipliée par deux.

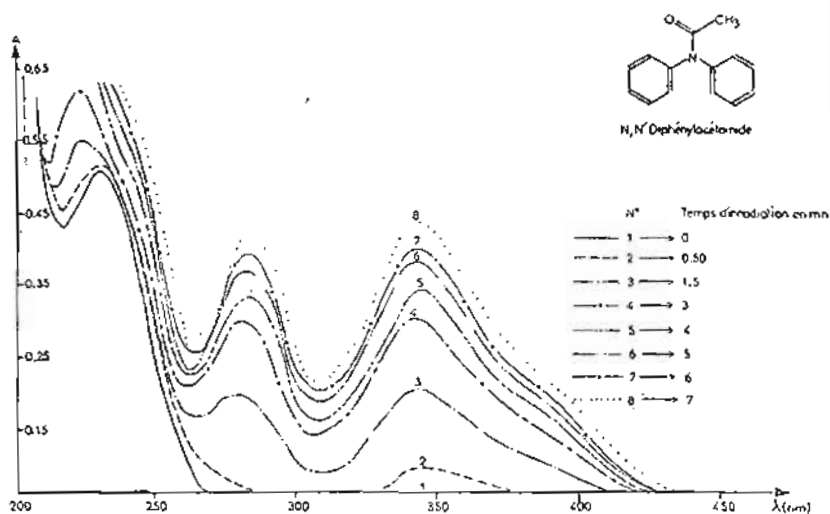
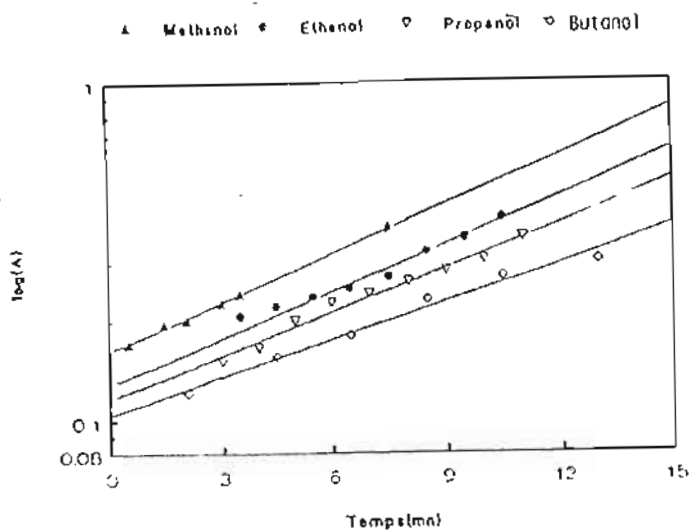


Fig 1. Effet du temps d'irradiation sur le spectre d'absorption, UV - visible N,N'- Diphenylacétamide dans l'éthanol.



Figures 2 : Cinétique de photocyclisation de la diphenylacétamide

### III - 2. Cinétique de photocyclisation de l'acide diphenylamine 2-carboxylique (DCPA)

Le spectre de la DCPA présente deux bandes situées respectivement à 354 et 292 nm. Au cours de l'irradiation ces bandes disparaissent (Figure 3). Les courbes  $\log A_0 / A_t = f(t)$  mesurées à  $\lambda = 350$  nm sont linéaires. Les constantes de vitesse obtenues s'avèrent plus faibles que dans le cas du DAC et du DCC (Tableau 1). Ce qui peut être attribué à l'effet désactivant du groupe carboxyle. La photoréactivité du DPCA augmente considérablement avec la polarité du solvant; ainsi, la constante de vitesse est multipliée par quatre en passant du THF au DMF.

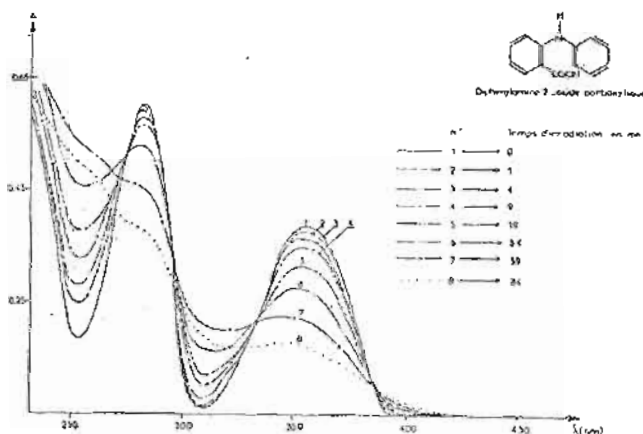


Fig 3. Effet du temps d'irradiation sur le spectre d'absorption UV - visible de l'acide N,N'-Diphenylamine dans le cyclohexane.

**Figure 3 :** Effet du temps d'irradiation sur le spectre d'absorption UV-visible du NN'-diphénylacétamide dans le cyclohexane

### III - 3 Cinétique de photocyclisation de la N,N' diphenylphénylènediamine (DPDA) et de la N,N' diphenylbenzidine (DPB).

Les spectres de la DPDA et de la DPB présentent une seule bande située respectivement à 302 et 332 nm. Au cours de l'irradiation de la

DPDA, la bande à 302 nm disparaît et il apparaît deux nouvelles bandes vers 260 et 355 nm dues, à la formation du photoproduit (Figure 4). Par contre dans le cas de la DPB, la bande à 332 nm disparaît progressivement et, il n'apparaît pas de nouvelle bande (Figure 5). Cette absence de nouvelle bande caractéristique pourrait être due à une réaction secondaire de photopolymérisation conduisant à un produit n'absorbant pas dans l'ultra-violet.

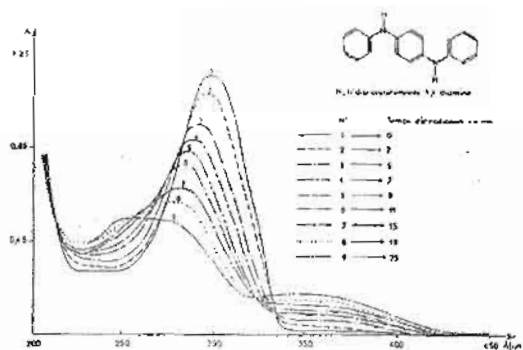


Fig 4. Effet du temps d'irradiation sur le spectre d'absorption UV - visible N,N'-Diphenylbenzidine dans l'acétone.

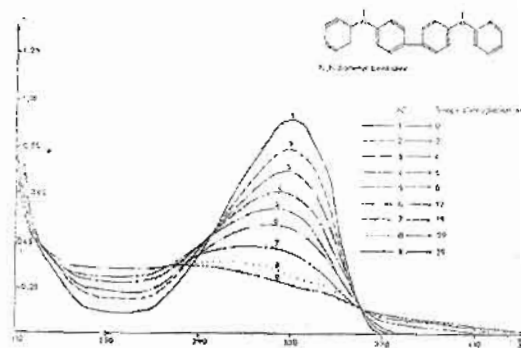


Fig 5. Effet du temps d'irradiation sur le spectre d'absorption UV - visible N,N'-Diphenylbenzidine dans l'acétone.

(Figures 4 et 5)

Les courbes  $\log A_0/A_t = f(t)$  sont linéaires ce qui montre que la photocyclisation de la DPDA et de la DPB obéit ainsi à une loi cinétique apparente du premier ordre. Les constantes de vitesse de la DPDA varie de manière irrégulière avec la polarité du solvant tandis que celles de la DPB augmentent quand on passe d'un solvant polaire à un solvant non polaire (Tableau 1). Dans le cas de la DPDA, les constantes de vitesse dans une série d'alcools varient fortement avec la nature de l'alcool, ce qui indique que la photoréactivité de ce composé dépend à la fois de la polarité du solvant et de la capacité de ce dernier à former une liaison hydrogène avec les réactifs<sup>[9]</sup>.

Il convient également de souligner que la réaction de photocyclisation est plus rapide dans les solvants polaires pour les diphenylamines N-substituées, alors que dans le cas des dérivés substitués sur le cycle aromatique, la photocyclisation s'avère plutôt plus rapide dans les solvants peu polaires. Ce phénomène est probablement dû à un mécanisme réactionnel comprenant des états de transitions différemment solvatés dans les deux types de diphenylamines.

| Solvant composé                            | DMF  | CH <sub>3</sub> CN | MeOH  | EtOH  | n-PrOH | n-BuOH | THF   | Dioxane | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> |
|--------------------------------------------|------|--------------------|-------|-------|--------|--------|-------|---------|--------------------------------|
| k.10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> ) (a) |      |                    |       |       |        |        |       |         |                                |
| DAC                                        | 5,07 | 4,89               | 4,78  | 4,63  | 4,33   | 3,74   | 3,34  | 3,20    | 2,95                           |
| DCC                                        | 3,79 | 3,76               | 3,35  | 3,27  | 3,24   | 2,91   | 2,70  | -       | 2,68                           |
| DPCA                                       | 0,32 | 0,27               | 0,17  | -     | 0,12   | 0,074  | 0,066 | -       | -                              |
| DPDA                                       | 3,63 | -                  | 1,78  | 1,20  | 0,93   | -      | 2,41  | 3,77    | -                              |
| DPB                                        | 2,04 | 2,03               | ins b | ins b | ins b  | ins b  | 6,93  | 9,89    | ins (b)                        |

(a) erreur relative 0.5% (b) ins = composé insoluble dans ce solvant

**Tableau 1 :** Constantes de vitesse globales (kg) de photocyclisation des dérivés de la diphenylamine dans différents solvants à 298 K.

La photocyclisation des diphénylamine substituées obéit à un mécanisme complexe, comprenant plusieurs étapes compétitives photophysiques et/ou photochimiques qui est résumé sur le schéma 3<sup>[7]</sup>.

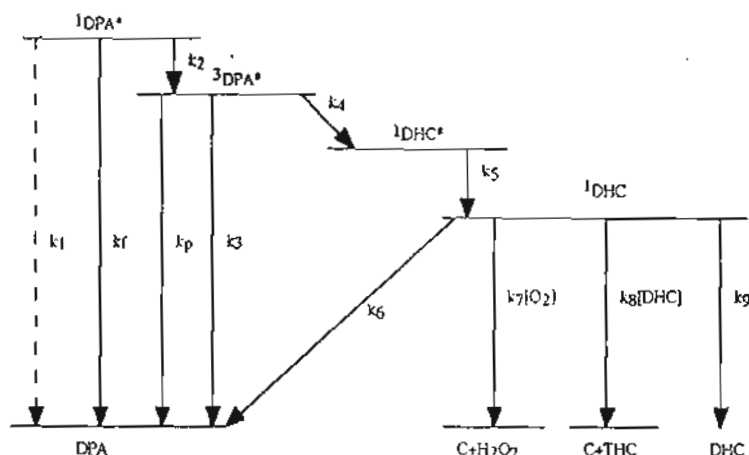


Schéma 3

Schéma 3 (d'après ref 7)

La diphénylamine substituée absorbe un photon, passe à l'état excité singulet ( $DPA^*$ ). Elle peut ensuite se désactiver de manière non radiative par conversion interne, avec une constante de vitesse  $k_1$  soit émettre de la fluorescence, (constante de vitesse  $k_f$ ) soit passer à l'état excité triplet  $^3DPA^*$  ( $k_2$ ). A partir de cet état triplet la molécule peut subir plusieurs processus photophysiques et photochimiques compétitifs, soit en retournant à l'état initial, soit en produisant du carbazole substitué (C) et de l'eau oxygénée, du dihydrocarbazole substitué (DHC) ou du tétrahydrocarbazole substitué (THC).

On peut considérer que les constantes de vitesse globales mesurées dans notre étude incluent l'intervention de ces divers processus sans qu'il soit possible d'évaluer, dans nos conditions expérimentales leur contribution respective.

#### IV - CONCLUSION

L'étude de la photocyclisation des dérivés de la diphenylamine menée dans différents solvants nous a permis de montrer qu'il, existe des mécanismes de photocyclisation impliquant des états de transition diversement solvatés selon que le substituant est situé sur l'azote ou sur le cycle. Pour la plupart des composés étudiés, les constantes de vitesse augmentent avec la polarité du solvant. Dans le prolongement de ce travail, nous nous proposons d'élucider de manière plus détaillée les mécanismes de photocyclisation de ces dérivés et d'identifier les photoproduits formés au cours de cette photoréaction.

#### RÉFÉRENCES

- [1] - K.H.GRELLMANN, G.M. SHERMAN ET H. LINSCHITZ ; *J. Am. Chem. Soc.-M.* 1881 (1963).
- [2] - E.W. FORSTER, K.H.GRELLMANN ET H. LINSCHITZ ; *J. Am. Chem. Soc.* 25 3108 (1973).
- [3] - G. FISCHER, E. FISCHER, , K.H.GRELLMANN ET H. LINSCHITZ ; *J. Am. Chem. Soc.* 9-6 6267 (1974).
- [4] - K.H.GRELLMANN, W. KÜHNLE ET T.H. WOLFF-, *Z. Phys. Chem* 101 295 (1975).
- [5] - D. LOPEZ, P. BOULE ET J. LEMAIRE ; *Nouv. J. Chim.* 1, 615 (1980)
- [6] - P. BOULE, C.I GUYON, A. TISSOT ET J. LEMAIRE ; *Nouv. J. Chim. Phys.* 82(5) 513 (1985).
- [7] - K.H.GRELLMANN, W. KÜHNLE H. WELLER ET T.H. WOLFF ; *J. Am. Chem. Soc.* IQ3 6889 (1981).
- [8] - C.T. FALL, A. DIOP ET J.J AARON, *Bull. Soc. Chim. Belgg@*, 631, 1986.
- [9] - K. AMANO, T HINOHARA ET M. HOSHINO ; *J. Photochem. Photobiol A : Chem* 59, 43 (1991).