



HAL
open science

Etude de la photoréactivité de la méthoxy-p-quinone et de phényl-p-benzoquinones en solution

Stéphane Bearnais-Barbry

► **To cite this version:**

Stéphane Bearnais-Barbry. Etude de la photoréactivité de la méthoxy-p-quinone et de phényl-p-benzoquinones en solution. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001. Français. NNT: . tel-00006202

HAL Id: tel-00006202

<https://theses.hal.science/tel-00006202>

Submitted on 4 Jun 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2394

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Stéphane BEARNAIS-BARBRY

Maître ès Sciences

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE ORGANIQUE

ETUDE DE LA PHOTOREACTIVITE DE LA METHOXY-*p*-QUINONE ET DE PHENYL-*p*-BENZOQUINONES EN SOLUTION

Date de soutenance : 14 Septembre 2001

Après avis de : Mme L. GORRICHON
Mme C. RICHARD

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M R. LAPUYADE, Directeur de Recherche au CNRS, LACREM, Bordeaux
Mmes L. GORRICHON, Directeur de Recherche au CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse
C. RICHARD, Directeur de Recherche au CNRS, Université Blaise Pascal, Aubières
MM. A. CASTELLAN, Professeur, Université Bordeaux I
R. BONNEAU, Directeur de Recherche au CNRS, Bordeaux

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

N° d'ordre : 2394

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Stéphane BEARNAIS-BARBRY

Maître ès Sciences

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE ORGANIQUE

**ETUDE DE LA PHOTOREACTIVITE
DE LA METHOXY-*p*-QUINONE
ET DE PHENYL-*p*-BENZOQUINONES EN SOLUTION**

Date de soutenance : 14 Septembre 2001

Après avis de : Mme L. GORRICHON
Mme C. RICHARD

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

M **R. LAPUYADE**, Directeur de Recherche au CNRS, LACREM, Bordeaux
Mmes **L. GORRICHON**, Directeur de Recherche au CNRS, Université Paul Sabatier, Toulouse
C. RICHARD, Directeur de Recherche au CNRS, Université Blaise Pascal, Aubières
MM. **A. CASTELLAN**, Professeur, Université Bordeaux I
R. BONNEAU, Directeur de Recherche au CNRS, Bordeaux

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

*For seven years I dwelt
In the loose palace of exile,
Playing strange games
With the girls of the island.
Now I have come again
To the land of the fair, & the strong, & the wise.
Brothers & sisters of the pale forest
O children of night
Who among you will run with hunt?
Now Night arrives with her purple legion.
Retire now to your tents & to your dreams.
Tomorrow we enter the town of my birth.
I want to be ready.*

James Douglas Morrison

A ma mère et ma grand-mère,
A Michel et Monique,
A Etienne, Sébastien, Marie, Stéphanie, Virginie et Gwenaëlle,
A Laurence,
MERCI.

Ces travaux de thèse représentent l'aboutissement d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie des Substances Végétales (UPRES EA -494) et la Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5803). Je remercie les professeurs Alain Castellan et Jean - Claude Rayes de m'y avoir accueilli durant ces trois années.

J'adresse mes respectueux remerciements à monsieur René Lapuyade, Directeur de recherches au CNRS, pour avoir bien voulu présider mon jury de thèse.

Ma plus sincère gratitude va vers Mesdames Liliane Gorrichon et Claire Richard, Directeurs de Recherches au CNRS, pour avoir examiné attentivement ce manuscrit et participé au jury de cette thèse.

Je remercie également les deux personnes ayant dirigées ces travaux : le Professeur Alain Castellan et le Docteur Roland Bonneau. Ces trois années passées à leur côté m'ont permis d'observer la rigueur nécessaire à la bonne tenue d'une recherche scientifique.

Travailler aux côtés de monsieur Aziz Noumeranode, et madame Colette Belin, aura été une grande source d'inspiration et de réconfort. Pour cela, je leur adresse tous mes remerciements.

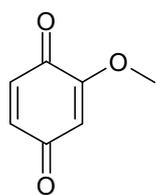
Je tiens à remercier chaleureusement à remercier toutes les personnes de l'Institut du Pin et du LPCM qui m'ont aidé au cours de cette thèse. Les autres n'ont qu'à lire un autre mémoire.

Je tiens à adresser mes remerciements à des personnes plus proches, à savoir :

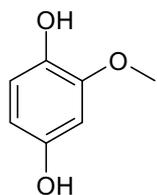
- JB et Catherine : votre cave, votre écomusée et votre amitié seront toujours dans mon esprit (un jour je trouverai les clés ...),
- Jim : ton aide au cours de mon D.E.A. et les conseils que tu as pu me prodiguer durant ma thèse ont été une aide incommensurable. Mais le plus grand plaisir restera ton initiation à Radiohead, même si...
- Flo et Isabelle : pour nos parties de cartes endiablées, votre amitié et votre joie d'être ensemble,

- Marie-France : pour ta bonne humeur et les choses que je ne peux raconter ici...
- Matthieu, Muriel, Cédric et Thomas : pour les repas, les évasions et autres choses réproouvées par la morale...
- Francky : ton soutien quotidien fut salvateur autant pour mon moral que mes travaux. Ton savoir-faire et tes connaissances m'impressionnent toujours et tant pis si les autres sont trop stupides pour ne pas te considérer à ta juste valeur.
- Fluff, Nicole, Lionel, Gil et Sylvain : pour nos séminaires, nos longues pause-café, votre aide inestimable lors de la préparation de ma soutenance et, concernant certains, pour m'avoir procuré beaucoup de plaisirs aux jeux guerriers.
- Dada et Dudu : aucun mot ne pourra rendre compte avec justesse de mon amitié à votre égard. Chaque moment aura été un pur bonheur.
- Marie, Stéphanie, Virginie et Gwenaëlle : pour avoir écouté notre musique en se préservant de dire la vérité pour ne pas nous blesser. Pour m'avoir supporté dans mes périodes les plus volubiles.

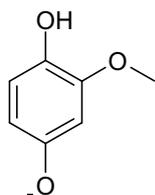
Les derniers remerciements iront à ma famille proche et à Laurence. Il me faudra plusieurs décennies pour vous rendre tout ce que vous m'avez donné.



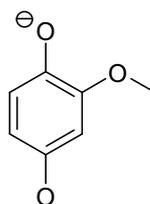
MQ



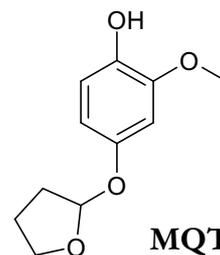
MQH₂



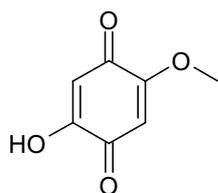
MSQH[•]



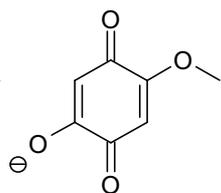
MSQ^{•-}



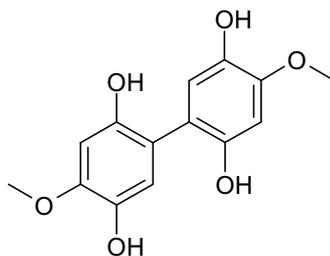
MQTHF



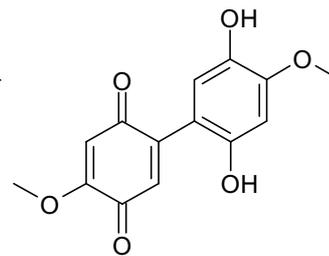
MQOH



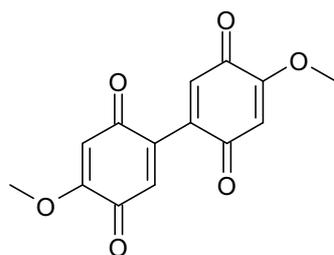
MQO⁻



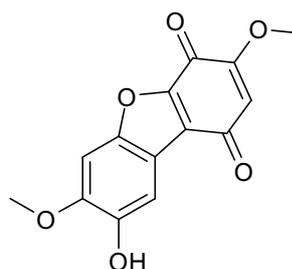
BMQH₂



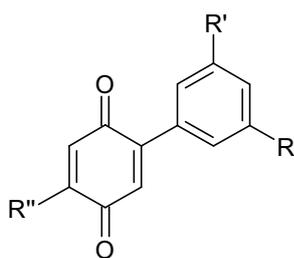
QH₂Q



BMQ



BF



R=R'=R''=H : PBQ

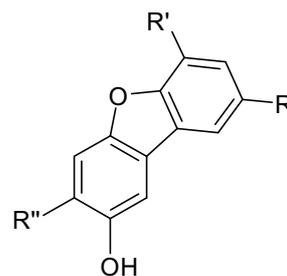
R=OMe, R'=R''=H : 3-MeOPBQ

R=R'=Me, R''=H : 3,5-Me₂PBQ

R=CF₃, R'=R''=H : 3-CF₃PBQ

R=R'=Cl, R''=H : 3,5-Cl₂PBQ

R=R'=H, R''=phényl : 2,5-DPBQ



R=R'=R''=H : DBF

R=OMe, R'=R''=H : 3-MeODBF

R=R'=Me, R''=H : 3,5-Me₂DBF

R=CF₃, R'=R''=H : 3-CF₃DBF

R=R'=Cl, R''=H : 3,5-Cl₂DBF

R=R'=H, R''=phényl : 2,5-DDBF

INTRODUCTION

Les quinones sont des composés souvent rencontrés dans les systèmes biologiques tels que les systèmes photosynthétiques ou enzymatiques, et en chimie (oxydation, polymères conducteurs, etc...)¹. Ces molécules possèdent un même motif de base de type cyclohexadiène comportant des doubles liaisons exocycliques, leur procurant un grand nombre de propriétés physico-chimiques.

Les travaux effectués au cours de cette thèse concernent l'étude de la photoréactivité de deux *p*-quinones : la méthoxy-*p*-quinone et la phényl-*p*-benzoquinone, la première étant impliquée dans la photocoloration des pâtes à papier à haut rendement et la deuxième étant le produit d'oxydation de l'*o*-phénylphénol, un fongicide industriel et ménager.

Les pâtes à papier sont obtenues depuis le XIX^{ème} siècle, à partir de bois ou de plantes annuelles² et sont par exemple utilisées pour la fabrication de papier pour la reprographie, de papiers journaux ou de cartons. Les procédés industriels de fabrication permettent de distinguer deux types de pâtes blanchies: les pâtes chimiques et les pâtes mécaniques³. Les pâtes chimiques résultent d'une délignification chimique complète du bois effectuée en deux étapes : une cuisson où la majeure partie de la lignine est éliminée, suivie d'un traitement de blanchiment par action de réactifs très sélectifs comme le dioxyde de chlore. Les pâtes mécaniques ou à haut rendement (> 90%) sont obtenues par défibrage mécanique du bois suivi d'un traitement chimique de blanchiment qui élimine sélectivement les chromophores de la lignine. Les pâtes chimiques possèdent de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité à la lumière et à la chaleur. Elles sont utilisées pour la fabrication de cartons ou de papier pour la reprographie, mais la lourdeur des investissements mis en jeu, ajoutée à un faible rendement d'obtention (environ 50%) incite les industriels à utiliser des pâtes mécaniques. Ces dernières présentent l'inconvénient de jaunir très rapidement à la lumière solaire, phénomène attribué à la présence de lignine⁴. Ce problème a suscité de nombreuses recherches qui ont permis d'identifier, selon Agarwal⁵, le principal responsable de la photocoloration : la méthoxy-*p*-quinone. Bien que certains prétendent que cette dernière est engendrée à partir du radical phénoxy⁶, d'autres pensent que le principal précurseur de la méthoxy-*p*-quinone est la méthoxyhydroquinone^{5,7}. Toutefois, peu d'études ont été effectuées sur la photoréactivité de ce couple et aucune n'a permis de le comprendre parfaitement. Nous avons donc décidé d'étudier la photoréactivité du couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone

en solution afin de mieux appréhender son importance dans le processus de photodégradation des pâtes à papier à haut rendement.

La phényl-*p*-benzoquinone est un produit de l'oxydation photochimique ou enzymatique de l'*o*-phénylphénol⁸, composé potentiellement cancérigène mais tout de même utilisé comme fongicide pour les citrons. Cette *p*-quinone photocyclise en un dibenzofurane selon un mécanisme déjà mis en évidence : formation de l'état excité triplet après absorption d'un photon et passage intersystème, cyclisation de l'état triplet en un intermédiaire qui se réarrange en dibenzofurane⁹. L'intermédiaire cyclisé n'ayant jamais été observé, nous avons étudié une série de phényl-*p*-benzoquinones substituées de façon à le stabiliser suffisamment pour le rendre observable et pouvoir ainsi étudier sa structure. De plus, l'idée selon laquelle la cyclisation se fait à partir d'un état triplet de nature $\pi\pi^*$, a été remise en cause par Hageman & Verhoeven¹⁰. Ceux-ci prétendent que la cyclisation ne peut se produire qu'à partir d'un état triplet $n\pi^*$, le triplet $\pi\pi^*$ n'étant engagé que dans une autre réaction (dimérisation en dérivé cyclobutanique). Après avoir présenté l'historique des études sur le mécanisme de la photocyclisation des phényl-*p*-benzoquinones, nous montrerons comment il est possible de concilier les positions de Bonneau & Moufid et celles de Hageman & Verhoeven, et nous décrirons la structure de l'intermédiaire cyclisé grâce à l'étude de phényl-*p*-benzoquinones substituées sur le groupe phényle ou sur le motif quinonique.

Ces études, menées en irradiation continue et en photolyse éclair à l'échelle de la nanoseconde, seront présentées de la façon suivante :

- Le premier chapitre sera une brève présentation des propriétés physico-chimiques des quinones suivie de quelques exemples issus des systèmes biologiques et de la chimie,
- Le deuxième chapitre concernera l'étude de la photoréactivité du couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone en solution que nous corrélerons avec la photodégradation des pâtes à papier mécaniques,
- Le troisième chapitre traitera du mécanisme de la photocyclisation de la phényl-*p*-benzoquinone et en particulier de l'étape élémentaire de cyclisation et de la nature de l'intermédiaire X,
- Nous détaillerons les techniques expérimentales utilisées ainsi que les synthèses des produits étudiés après avoir conclu sur ces travaux de thèse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ *The Chemistry of the Quinonoids Compounds*, vol. I et II, Ed Patai S., Wiley, **1974**.
- ² Spinner H., *Tappi*, **1962**, *45*, 495.
- ³ Rhydholm S. A., *Pulping Processes*, Wiley, New York, **1965**.
- ⁴ Bakker H., *Chem. Weekblad.*, **1937**, *34*, 543.
- ⁵ Agarwal U. P., *J Wood Chem. Technol.*, **1998**, *18*, 381 et références citées.
- ⁶ Gellerstedt G., Petterson E. L., *Svenske Papperstidn*, **1977**, *80*, 15.
- ⁷ Forsskåhl I., Maunier C., *ACS Symp. Ser.*, **1993**, *531*, 56.
- ⁸ Seffar A., Dauphin G., Boule P., *Chemosphere*, **1987**, *16*, 1205.
- ⁹ Bonneau R., Moufid H., *New J. Chem.*, **1991**, *15*, 257.
- ¹⁰ Hageman H. J., Verhoeven J. W., *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, *103*, 75.

CHAPITRE I

LES QUINONES

Les quinones sont des molécules organiques d'une grande importance dans la chimie et la biologie. Une description exhaustive de ces molécules nécessitant une grande quantité d'ouvrages scientifiques, nous nous contenterons de décrire leurs différentes composantes et leurs principales caractéristiques physico-chimiques. Après une brève présentation des principales voies d'accès aux *p*-quinones, nous donnerons une série d'exemples de quinones synthétiques et naturelles permettant de mieux évaluer leur importance dans les sciences chimiques et biologiques.

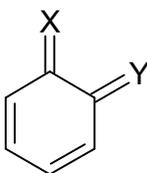
Un même motif pour plusieurs familles

Le mot quinone représente un grand ensemble de composés possédant le même motif de base : un cyclohexadiène comportant deux doubles liaisons exocycliques (Figure 1).

X	Y	Nom
O	O	Quinone
O	CR ₂	Quinométhane
CR ₂	CR ₂	Quinodiméthane
O	NR	Quinone imine
NR	NR	Quinone diimine



para-



ortho-

Figure 1 : Représentation des différents types de quinones (R = groupe d'atomes quelconque).

On peut distinguer plusieurs types de quinones selon la nature des substituants X et Y (Figure 1), chacun de ces groupes étant constitués de sous-groupes : les **ortho-** (*o*-) et les **para-** (*p*-). On remarquera que le mot quinone est employé pour désigner à la fois l'ensemble de ces composés et ceux où les doubles liaisons exocycliques sont des carbonyles. Afin d'éviter tout amalgame, cette dernière sera automatiquement précédée de la position relative des carbonyles (*o*- ou *p*-).

Un concentré de propriétés chimiques

La principale propriété des quinones est leur caractère oxydant : elles sont capables d'accepter deux électrons et deux protons pour former successivement un radical semiquinone anionique ou neutre et une hydroquinone (Schéma 1). Les composés

pouvant donner ou accepter les électrons sont très variés : on peut citer dans le cas des oxydants, l'oxygène moléculaire ou les quinones, et dans le cas des réducteurs les alcanes, les alcools et même l'eau. Ces équilibres chimiques peuvent engendrer des espèces radicalaires parfois très réactives. Dans le cas de l'oxydation d'une hydroquinone par l'oxygène moléculaire, il se crée des espèces radicalaires oxygénées que sont le radical superoxyde, $O_2^{\cdot-}$, et sa forme neutre, HO_2^{\cdot} , et le radical hydroxyle ($\cdot OH$)[†] pouvant être à l'origine de dégradations telles que le stress oxydatif ¹ ou la réticulation de certains matériaux.

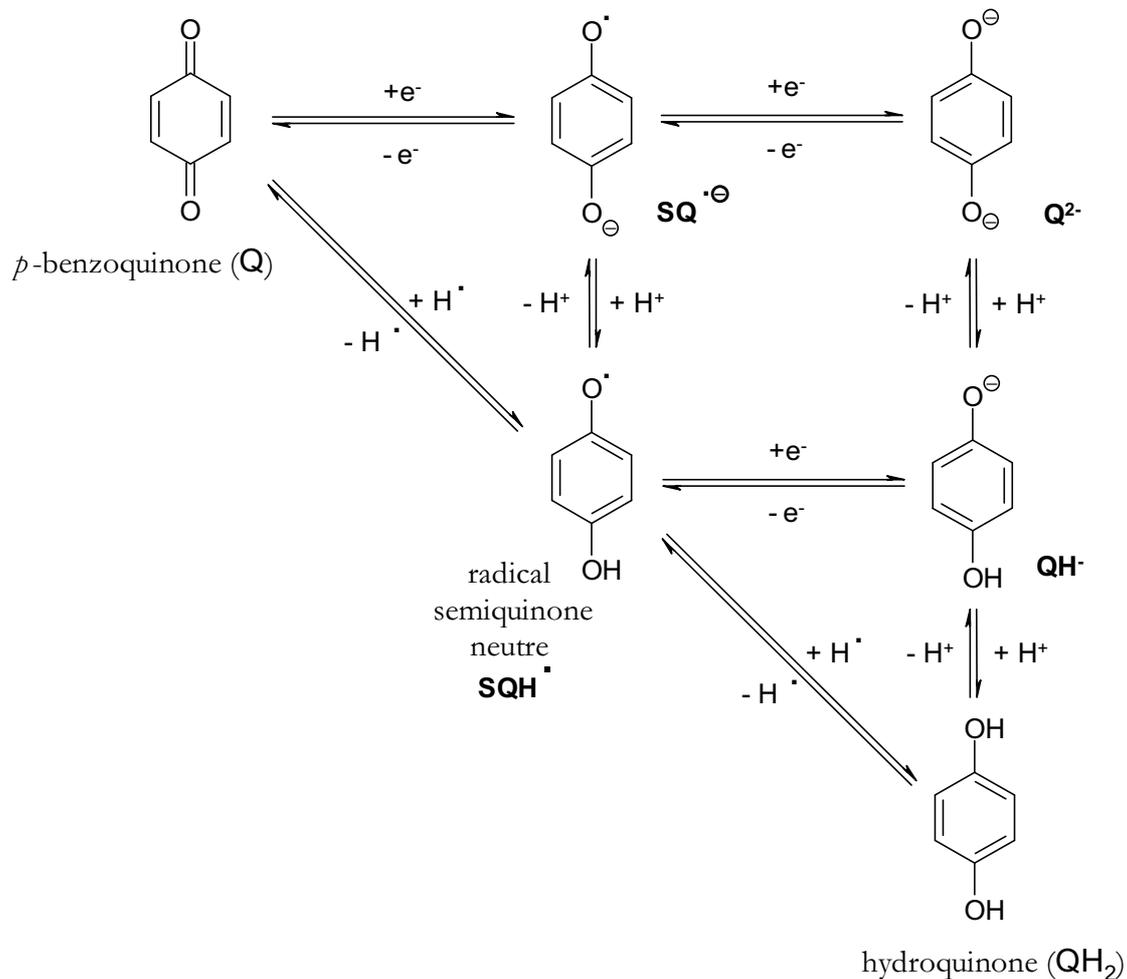


Schéma 1 : Mécanismes de l'équilibre entre une *p*-quinone et une hydroquinone.

Ces équilibres redox, comme le montre en partie le Tableau 1, dépendent fortement de la nature des substituants : des groupes électroattracteurs ont tendance à appauvrir la molécule en électrons et donc à la rendre plus oxydante. Les propriétés

[†] Ce radical est issu de la réduction monoélectronique de l'eau oxygénée formée à partir des radicaux superoxydes.

oxydoréductrices des quinones dépendent aussi de la nature de leur environnement (pH, température et solvant)².

	E^0 (mV)	Référence
1,2-benzoquinone	783	3
1,4-benzoquinone	715	4
Tétrachloro-1,4-benzoquinone (chloranil)	742	5
2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ)	1000	6
Méthoxy-1,4-benzoquinone	602	7
3-phényl-1,4-benzoquinone	450 ^a	8

Tableau 1 : Exemples de potentiels redox (E^0 du couple Q/SQ *vs.* NHE) d'*o*- et *p*-quinones dans l'eau. ^a dans l'acétonitrile.

Les quinones sont de bons candidats pour les réactions électrocycliques car elles possèdent des doubles liaisons carbone-carbone et carbone-oxygène réactives. Par exemple, les *p*-quinones sont de très bons diénophiles et les *o*-quinones sont à la fois des *en*- et diénophiles (Schéma 2). Ces composés ont d'ailleurs été grandement utilisés pour comprendre les mécanismes impliqués dans les réactions de Diels-Alder⁹.

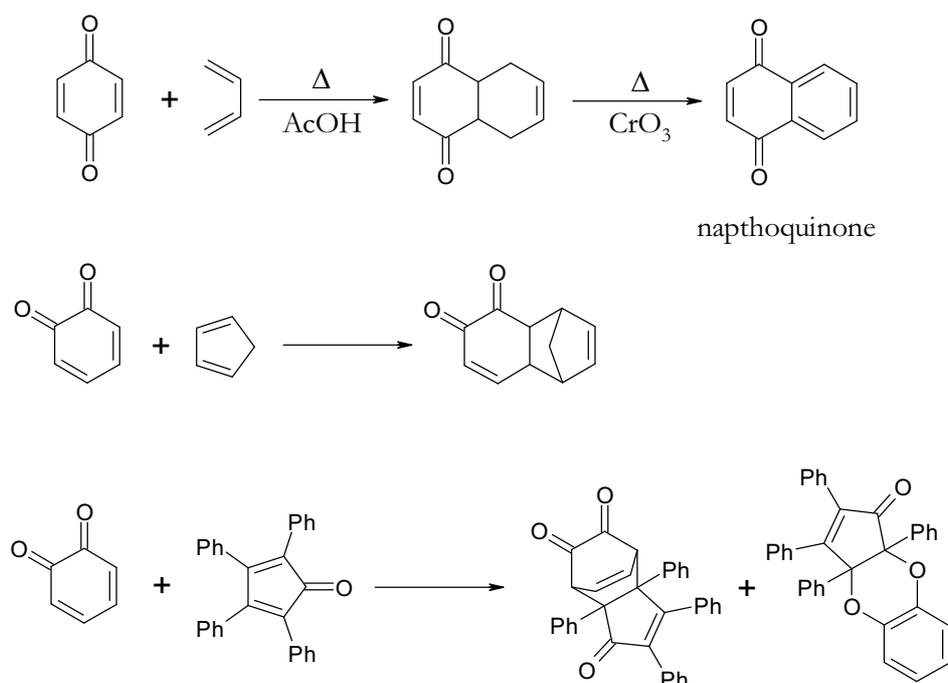


Schéma 2 : Exemples de réactions électrocycliques impliquant des *p*-quinones¹⁰ et des *o*-quinones^{11,12}.

Les quinones peuvent aussi subir des additions nucléophiles de type Michaël et des additions électrophiles⁹ (Schéma 3). Cette réactivité chimique, principalement observée dans les cas où les doubles liaisons exocycliques possèdent des hétéroatomes, est identique à celle des cétones- α,β -insaturées¹³. Ces propriétés sont souvent utilisées à des fins synthétiques.

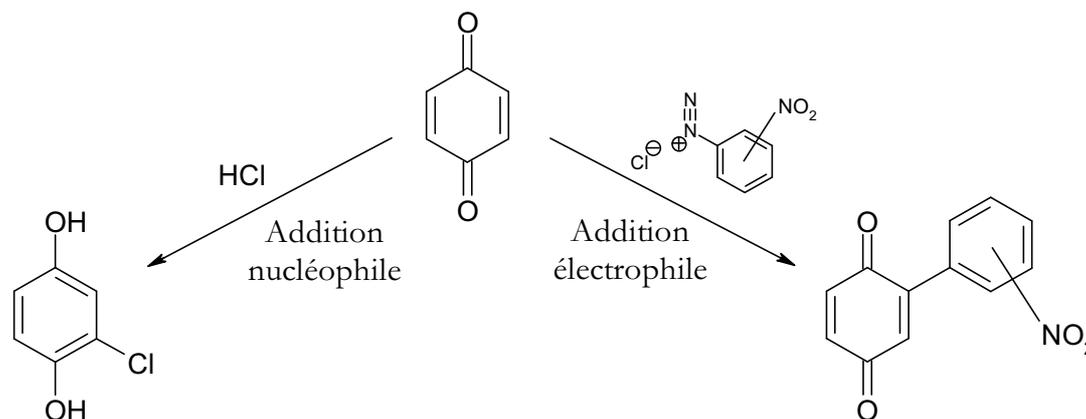


Schéma 3 : Exemples d'addition nucléophile⁹ et électrophile¹⁴ sur une *p*-quinone.

Les états électroniques excités de quinones ont des propriétés proches de celles de l'état fondamental, car ce sont de bons oxydants capables d'être engagés dans des réactions électrocycliques. Ces états peuvent être de nature $n\pi^*$ (si la quinone possède au moins un doublet d'électron non-liant) ou $\pi\pi^*$, qui possèdent leurs propres réactivités[‡]. Les états $n\pi^*$ seront beaucoup plus oxydants que l'état fondamental car, comme le montre le Schéma 4, un des hétéroatomes est appauvri en électron, ce qui augmente ainsi son affinité électronique.

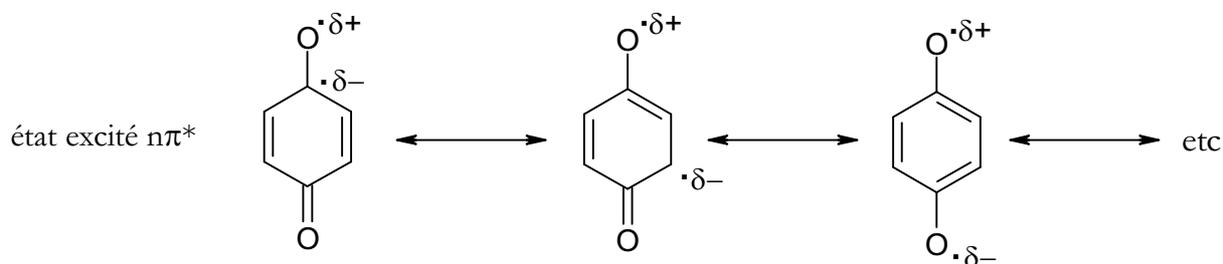


Schéma 4 : Représentation de la densité de charge d'un état excité $n\pi^*$ de *p*-quinone.

[‡] Un état excité $n\pi^*$ est un état où un électron d'une orbitale non-liante n passe dans une orbitale anti-liante π^* . Un état excité $\pi\pi^*$ est un état où un électron d'une orbitale liante π passe dans une orbitale anti-liante π^* .

Ces états électroniques excités pourront être engagés dans des réactions électrocycliques différentes de celles observées pour l'état fondamental : les états $n\pi^*$ formeront par exemple des oxétanes et les $\pi\pi^*$ des cyclobutanes (Schéma 5).

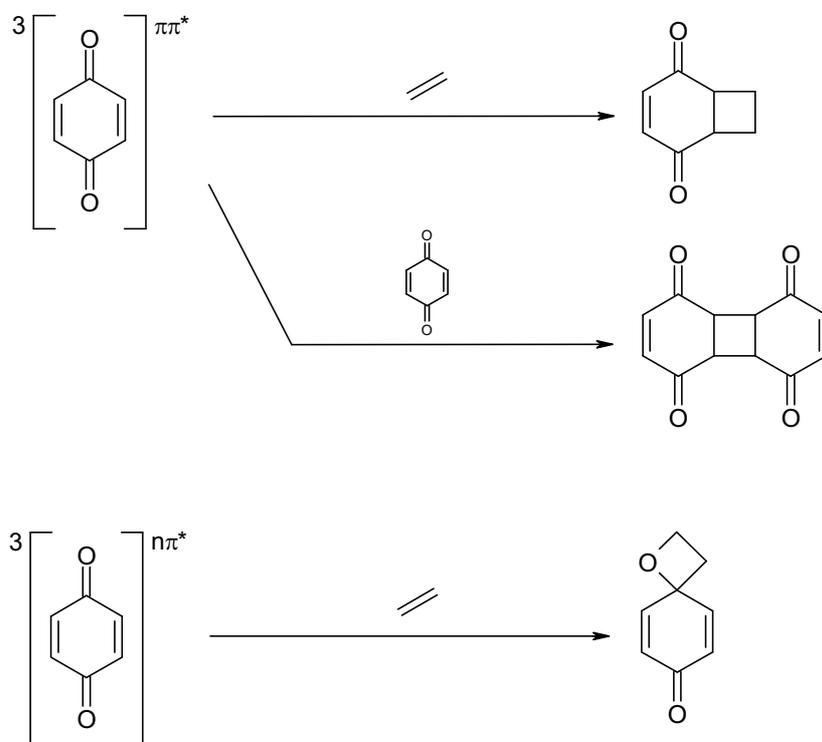
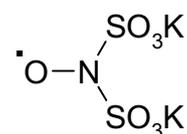


Schéma 5 : Exemple de réactions électrocycliques à partir des triplets $\pi\pi^*$ (en haut) et $n\pi^*$ (en bas) de la *p*-quinone¹⁵.

Principales synthèses des *p*-quinones

Les *p*-quinones sont principalement obtenues par oxydation de composés tels que les phénols, les hydroquinones, les mono ou dialkoxybenzènes, les amines et hydrocarbures aromatiques. Teuber & Jellinek¹⁶ ont mis au point en 1951 un réactif (appelé sel de Frémy ou réactif de Teuber) capable d'oxyder rapidement et efficacement la plupart des groupes précédemment cités dans des conditions très douces et d'engendrer peu de réactions parasites. Ce sel est malheureusement peu stable dans le temps et nécessite un solvant aqueux. Si l'on ajoute à cela une inhibition de l'oxydation par la présence de substituants attracteurs sur le substrat et des limitations dues au pH, on comprend pourquoi beaucoup d'autres réactifs ont été



Sel de Frémy

mis au point¹⁷. On peut citer par exemple l'acide perchromique, le nitrate de cérium ammonium (CAN) et le dioxyde de manganèse (MnO₂ - le plus employé).

Une autre voie d'accès aux *p*-quinones, mise au point par Weinberg et Belleau¹⁸, consiste en l'oxydation électrochimique de *p*-diméthoxybenzènes. Les bicétals résultants sont transformés en *p*-quinones par hydrolyse acide (Schéma 6). Cette méthode a l'avantage d'utiliser des réactifs peu coûteux (électron, méthanol et acide sulfurique) mais nécessite des *p*-diméthoxybenzènes ne possédant pas de substituants sensibles à ces réactifs (groupes méthoxyles, cétals, etc...).

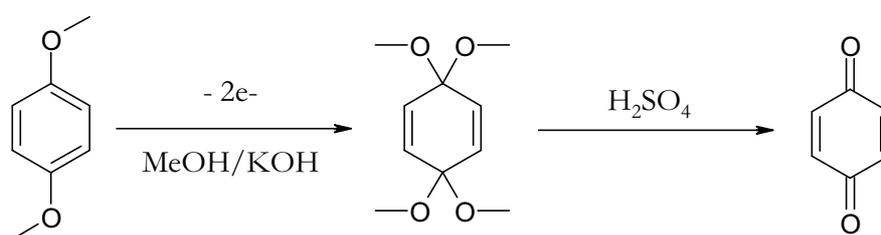


Schéma 6 : Oxydation électrochimique du 1,4-diméthoxybenzène en *p*-quinone¹⁸.

De nouvelles méthodes d'obtention des *p*-quinones, impliquant du N-bromosuccinimide (NBS)¹⁹, des complexes de ruthénium²⁰, du perchlorure de fer (III)²¹ ou de l'iode hypervalent²² sont développées actuellement.

Exemples d'utilisation des quinones de la chimie au monde vivant

Les quinones, de par leurs nombreuses propriétés, sont souvent mises en jeu par les chimistes et dans les processus naturels. En chimie, elles peuvent être utilisées pour la mesure de pK_a d'acides et de superacides en solvants organiques²³ ou aqueux^{24,25,26}, comme oxydants chimiques²⁷ (avec ou sans lumière), comme ligands de complexes organométalliques^{28,29} (destinés entre autres à la conception de polymères conducteurs unidimensionnels³⁰), en tant que réactifs de synthèse de molécules bioactives^{31,32,33} ou comme accepteurs d'électrons dans des systèmes destinés à imiter les premières étapes de la photosynthèse³⁴. Les quinones sont aussi très étudiées dans le cadre de la recherche de nouveaux médicaments (par exemple les mitomycines³⁵ comme antitumoraux, l'hypéricine³⁶ contre les rétrovirus§ ou l'acide puraquinonique^{37,38,39} contre la leucémie –

§ Dans ce cas, l'emploi d'une lumière UV est nécessaire pour déclencher l'action thérapeutique (photothérapie).

Schéma 7) car elles peuvent aisément accepter des électrons et donc engendrer la destruction de cellules cibles par des mécanismes identiques au stress oxydatif.

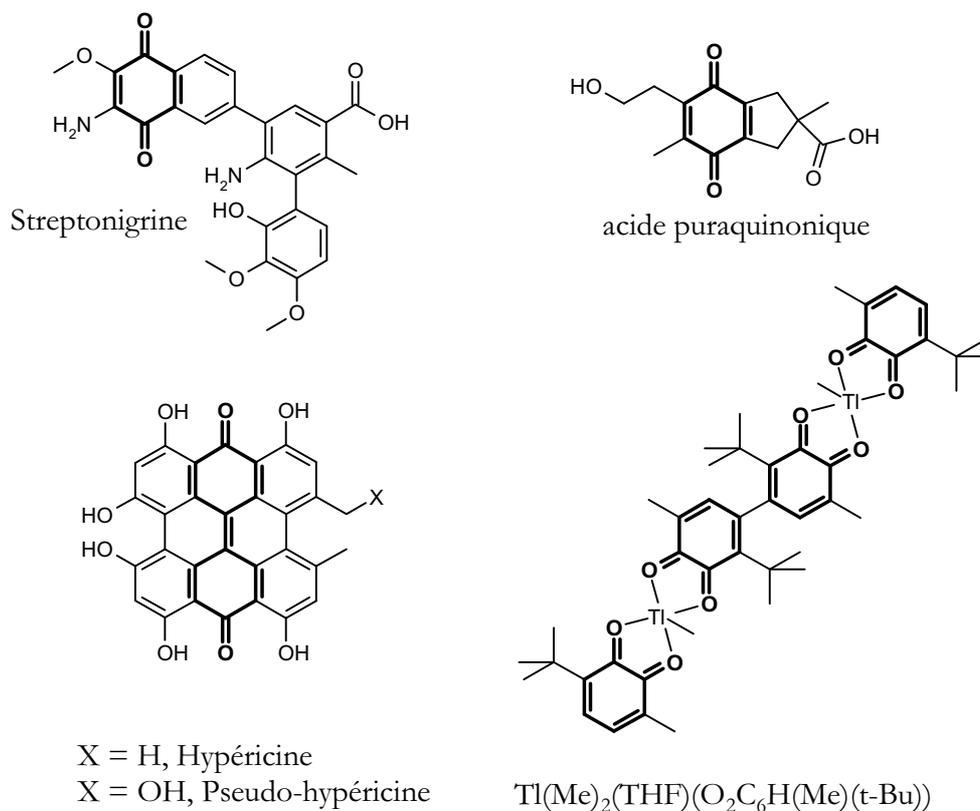


Schéma 7 : Représentation de la streptonigrine³⁵ (mitomycine), d'hypéricines³⁶, de l'acide puraquinonique³⁷ et d'*o*-quinones complexant du thallium²⁹.

Dans la nature, les quinones servent par exemple, aux transports d'électrons dans le système photosynthétique^{40,41}, de cofacteurs à des déshydrogénases⁴² et à des aminoxydases à cuivre⁴³ ou comme agents de défense chez certaines plantes⁴⁴ et insectes⁴⁵. Les quinones sont aussi d'importants métabolites secondaires qui, dans la plupart des cas, ont un rôle ambivalent. En effet, comme le montrent les exemples cités ci-dessous, ces quinones peuvent être à la fois néfastes et bénéfiques pour les organismes (la limite entre ces deux actions dépend souvent de leur concentration et de leur emplacement) :

- la dopamine⁴⁶ et la 6-hydroxydopamine⁴⁷ (6-HQA, Schéma 8) sont des agents indispensables pour le bon fonctionnement des synapses contenant des catécholamines. Cependant, une trop forte concentration dans ces synapses peut entraîner une dégénérescence des neurones provoquant la maladie de Parkinson, des scléroses multiples, des démences séniles ou des

cancers dans le cas du 6-HDA⁴⁷. Tous ces effets sont dus en partie aux métabolites de ces catéchols que sont les *o*-quinones.

- les ènediynes (structure Schéma 8), composés prometteurs⁴⁸ en oncologie, doivent leur activité cytotoxique et génotoxique à leurs transformations en *p*-quinones qui sont capables de couper l'ADN et donc de perturber le bon fonctionnement de cellules cibles⁴⁹ mais aussi de cellules saines et vitales,
- de nombreux autres composés de ce type existent dans la nature comme le montre remarquablement une revue de M. G. Peter⁵⁰.

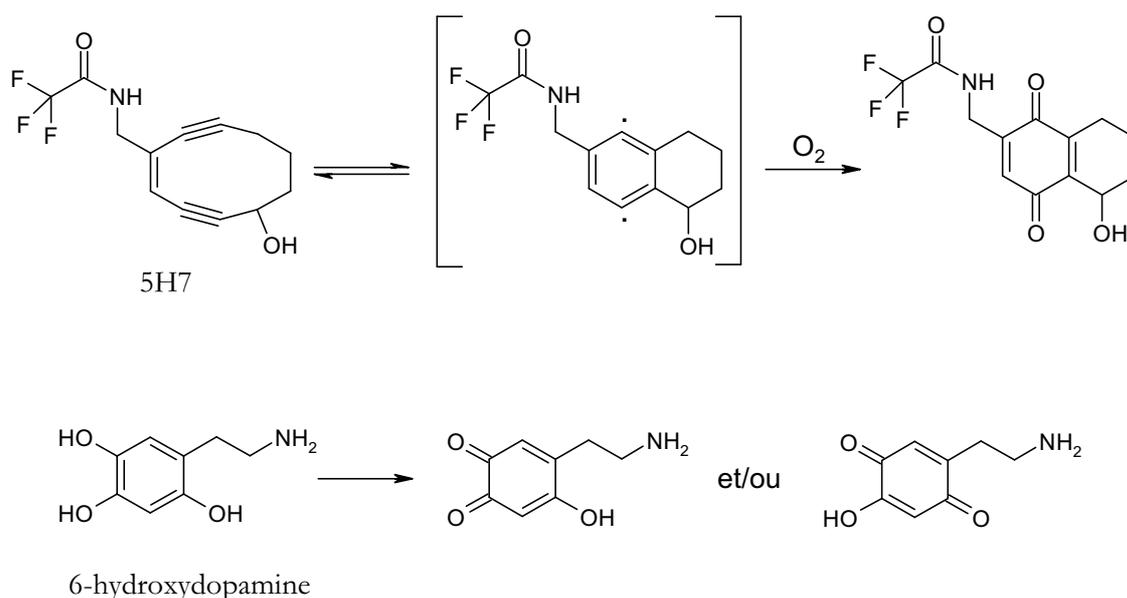


Schéma 8 : Transformation du 5H7 (ènediynes)⁴⁸ et de la 6-hydroxydopamine en quinone⁴⁷.

La liste des exemples cités ci-dessus ne se veut en aucun cas exhaustive mais permet de mieux comprendre pourquoi tant de groupes de recherche s'intéressent à cette famille de composés.

Nous avons donc maintenant en notre possession toute une série de données qui vont nous être indispensables pour mieux appréhender la photoréactivité des deux *p*-quinones étudiées au cours de ces travaux : la méthoxy-*p*-quinone et la phényl-*p*-benzoquinone.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ Feng R. T., He W., Ochi H., *Mech. Ageing Dev.*, **2001**, 122, 547 et références citées dedans.
- ² Chambers J. Q. In *The Chemistry of the Quinonoids Compounds*, vol. II, Ed Patai S., Wiley, **1974**, 737.
- ³ Fieser L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 3101.
- ⁴ Fieser L. F., Fieser M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 491.
- ⁵ Clark W. M., *Oxidation Reduction Potentials of Organic Systems*, Williams & Wilkins company, Baltimore, M., **1960**.
- ⁶ Jackman L. M. In *Advances in Organic Chemistry : Methods and Results*, vol. II, Ed. R. A. Raphael, E. C. Taylor & H. Winberg, Interscience, New York, **1960**, 329.
- ⁷ Flaig W., Beutelspacher H., Riemer H., Kälke E., *Liebigs Ann. Chem.*, **1968**, 719, 96.
- ⁸ Shalev H., Evans D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2667.
- ⁹ Finley K. T. In *The Chemistry of the Quinonoids Compounds*, vol. II, Ed Patai S., Wiley, **1974**, 877.
- ¹⁰ Fieser L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3165.
- ¹¹ Ansell M. F., Godsen A. F., *Chem. Commun.*, **1965**, 520.
- ¹² Horspool W. M., Tedder J. M., Din Z. U., *J. Chem. Soc. C*, **1971**, 398.
- ¹³ Vollhardt P. C., Schore N. E., *Organic Chemistry*, Freeman W. H. & Cy, New York, **1994**.
- ¹⁴ Marini-Bettolo G. B., Rossi C., *Gazz. Chim. Ital.*, **1942**, 72, 208.
- ¹⁵ Bruce J. M. In *The Chemistry of the Quinonoids Compounds*, vol. I, Ed Patai S., Wiley, **1974**, 465.
- ¹⁶ Teuber H. J., Jellinek G., *Naturwissenschaften*, **1951**, 38, 259.
- ¹⁷ Thomson R. H. In *The Chemistry of the Quinonoids Compounds*, vol. I, Ed Patai S., Wiley, **1974**, 111.
- ¹⁸ Weinberg N. L., Belleau B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2525.
- ¹⁹ Kim D. W., Choi H. Y., Lee K. J., Chi D. Y., *Org. Lett.*, **2001**, 3, 445.
- ²⁰ Murahashi S. I., Naota T., Miyagushi N., Noda S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 2509.
- ²¹ Rameshkumar C., Periasamy M., *Organometallics*, **2000**, 19, 2400.
- ²² Tamura Y., Yakura T., Tohma H., Kikuchi K., Kita Y., *Synthesis*, **1989**, 126.
- ²³ Kim H. S., Chung T. D., Kim H., *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 498, 209.

- ²⁴ Takamura K., Fuse T., Arai K., Kusu F., *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 468, 53.
- ²⁵ Takamura K., Haykawa Y., *Anal. Chim. Acta*, **1968**, 43, 273.
- ²⁶ Takamura K., Haykawa Y., *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, 31, 225.
- ²⁷ Becker H.-D. In *The Chemistry of the Quinonoids Compounds*, vol. I, Ed Patai S., Wiley, **1974**, 335.
- ²⁸ Pierpont C. G., Buchanan R. M., *Coord. Chem. Rev.*, **1981**, 38, 45.
- ²⁹ Abakumov G.A., Cherkasov V. K., Nevodchikov V. I., Kuropatov V. A., Noll B. C., Pierpont C. G., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6117.
- ³⁰ Pour une vision plus globale de ce domaine voir feu Kahn O. In *Molecular Chemistry* ; Michl J., Ed. ; Kluwer : Dordrecht, **1997**, 287.
- ³¹ Subburaj K., Muruges M. G., Trivedi G. K., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1997**, 1875.
- ³² Sheu J. H., Chen Y. K., Chung H. F., Lin S. F., Sung P. J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1998**, 1959.
- ³³ Engler T. A., Letavic M. A., Iyengar R., LaTessa K. O., Reddy J. P., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 2391.
- ³⁴ Connolly J. S., Bolton J. R. In *Photoinduced Electron Transfer*; Fox M. A., Channon M.; Elsevier : Amsterdam, **1988**; Part D, 303. Plus récemment, Holzwarth A. R., Katterle, M., Müller, M. G., Ma, Y.-Z., Prokhorenko, *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73, 469.
- ³⁵ Bolzan A. D., Bianchi M. S., *Mutat. Res.*, **2001**, 488, 25.
- ³⁶ Kraus G. A., Zhang W., Fehr M. J., Pietrich J. W., Wannemuelher Y., Carpentier S., *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 523.
- ³⁷ Degos L., *Leukemia Res.*, **1990**, 14, 717.
- ³⁸ Suh N., Luyengi L., Fong H. H. S., Kinghorn A. D., Pezzuto J. M., *Anticancer Res.*, **1995**, 15, 233.
- ³⁹ Mason M. D. In *Molecular Biology for Oncologists* ; Yarnold J. R., Stratton M. R., McMillan T. J., Eds ; Chapman & Hall ; London, **1996**, 112.
- ⁴⁰ Campbell N. A., *Biology*, 3rd Ed. ; Benjamin & Cummins Pub. Cy., Inc., **1993**, 199.
- ⁴¹ Heller R., *Abrégé de Physiologie Végétale*, tome I, 4^{ème} édition ; Masson ; **1989**, 4.
- ⁴² Stites T. E., Mitchell A. E., Rucker R. B., *J. Nutr.*, **2000**, 130, 719.
- ⁴³ Schwartz B., Olgin A. K., Klinman J. P., *Biochemistry*, **2001**, 40, 2954.
- ⁴⁴ Schildknecht H., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1981**, 20, 164.

- ⁴⁵ Schildknecht H., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1970**, *9*, 1.
- ⁴⁶ Khan F. H., Saha M., Chakrabarti S., *Brain Res.*, **2001**, *895*, 245.
- ⁴⁷ Padiglia A., Medda R., Lorrain A., Biggio G., Sanna E., Floris G., *Biochem. Pharmacol.*, **1997**, *53*, 1065.
- ⁴⁸ Danishefsky S. J., Shair M. D., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 16.
- ⁴⁹ Jones L. H., Harwig C. W., Wentworth P. Jr., Simeonov A., Wentworth A. D., Py S., Ashley J. A., Lerner R. A., Janda K. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3607.
- ⁵⁰ Peter M. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1989**, *28*, 555.

CHAPITRE II

IMPLICATION DU COUPLE METHOXY-*p*-QUINONE / METHOXYHYDROQUINONE DANS LA PHOTODEGRADATION DES PATES A PAPIER A HAUT RENDEMENT

Les pâtes à papier à haut rendement, c'est-à-dire produites mécaniquement à partir du bois, se dégradent aisément sous l'action de la lumière solaire. Un des principaux phénomènes de cette dégradation est un jaunissement des pâtes majoritairement induit par la formation d'*o*- et *p*-quinones dans la lignine résiduelle¹.

A - Importance du couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone dans la photocoloration des pâtes à papier mécaniques

Le bois est un matériau complexe constitué de biopolymères (cellulose, hémicelluloses, lignine) et d'extractibles (tanins, protéines, etc...)² qui sert, entre autre, à la fabrication des pâtes à papier, elles-mêmes à l'origine de matériaux comme le carton, les feuilles pour la reprographie ou le papier journal. De façon générale, cette fabrication consiste en la récupération des composants cellulosiques du bois et donc en l'élimination de la lignine et des extractibles. A titre d'indication, environ 300 millions de tonnes de pâtes à papier ont été consommées lors de l'année 1997 : 18 provenant de plantes annuelles (bambou, paille de blé, etc...), 125 de fibres recyclées et 157 de bois³. En fonction du procédé de fabrication, on distingue deux types de pâtes : les pâtes chimiques et les pâtes mécaniques⁴.

Les pâtes chimiques sont obtenues à partir d'une délignification chimique du bois s'effectuant en deux étapes :

- une première qui conduit à des pâtes écrues (moins de 5% de lignine résiduelle). Deux procédés sont utilisés dans l'industrie : le procédé Kraft (réalisé en milieu basique) et le procédé au bisulfite (réalisé en milieu acide).
- une deuxième destinée à éliminer la lignine résiduelle contenue dans les pâtes écrues. Pour cela, des réactifs oxygénés (ozone ou eau oxygénée) ou des réactifs chlorés (dichlore et/ou dioxyde de chlore) sont utilisés mais la tendance actuelle va vers une prédominance des premiers pour des raisons écologiques⁵.

Le coût élevé et le faible rendement de fabrication (environ 45%) de ces pâtes font que, malgré leurs bonnes propriétés mécaniques, l'industrie papetière s'intéresse aussi à

une production de papiers utilisant des fibres recyclées contenant de la lignine et des pâtes à haut rendement : les pâtes mécaniques.

Les pâtes mécaniques sont obtenues par défilage mécanique (elles conservent donc tous les constituants solides du bois) et sont blanchies par l'action de l'eau oxygénée en milieu basique. Il existe de nombreuses autres techniques étudiées en laboratoire⁶ mais la méthode au peroxyde d'hydrogène reste la plus efficace. D'un point de vue économique, ces pâtes présentent l'avantage d'avoir un coût de fabrication moindre que celui des pâtes chimiques et un rendement beaucoup plus important (>90%). Cependant, leurs propriétés mécaniques moyennes et surtout leur grande instabilité à la lumière due à la présence de lignine ne les destinent qu'à la fabrication de papiers à courte durée de vie tels que les journaux quotidiens.

Dégradation des pâtes à papier à haut rendement : bref historique

Ce phénomène de dégradation, consistant en une coloration accompagnée d'un vieillissement anormalement rapide, a été observé pour la première fois par Cross⁷ il y a environ un siècle. A partir de cette date (1897), des découvertes fondamentales ont été faites sur les tenants et les aboutissants de ce jaunissement, les plus importantes étant rassemblées dans le tableau suivant :

Date de la découverte	Découverte (auteurs)
1903	La lumière est impliquée dans ce processus (Klemm) ⁸
1937	La lignine résiduelle est identifiée comme étant la principale responsable (Bakker) ⁹
1945	Deux phases de jaunissement existent : une rapide (la plus importante) et une lente (Lewis et al.) ¹⁰
1992	Deux mécanismes de jaunissement coexistent : un thermique et un photochimique (Heitner et Schmidt) ¹¹

Les recherches de Heitner et Schmidt¹¹ ont montré que la lumière ultraviolette solaire était plus néfaste pour les pâtes que la chaleur, mais quel que soit le type d'énergie impliqué, la lignine résiduelle reste le centre d'intérêt de toutes les équipes de recherche

travaillant sur cette photocoloration car elle est la matière réactive des pâtes. En effet, lors d'irradiation de fibres de cellulose seules des pertes de poids, des diminutions de la teneur en α -cellulose et des dépolymérisations ont été observées¹².

La lignine : description de ce biopolymère

La lignine est le polymère naturel le plus abondant après la cellulose dans le monde vivant (seuls des plantes comme les algues, les champignons et le coton n'en possèdent pas)¹³. Sa teneur varie selon les espèces : elle est d'environ 25-30 % en poids de matière sèche dans la bagasse, de 20 % dans les bois durs (feuillus) tels que le chêne et de 30 % dans les bois tendres (résineux) tels que le pin maritime. Sa structure moléculaire et macromoléculaire est d'une rare complexité car elle dépend fortement :

- de l'âge et de la nature du bois¹⁴,
- de sa localisation dans la plante^{15,16}.

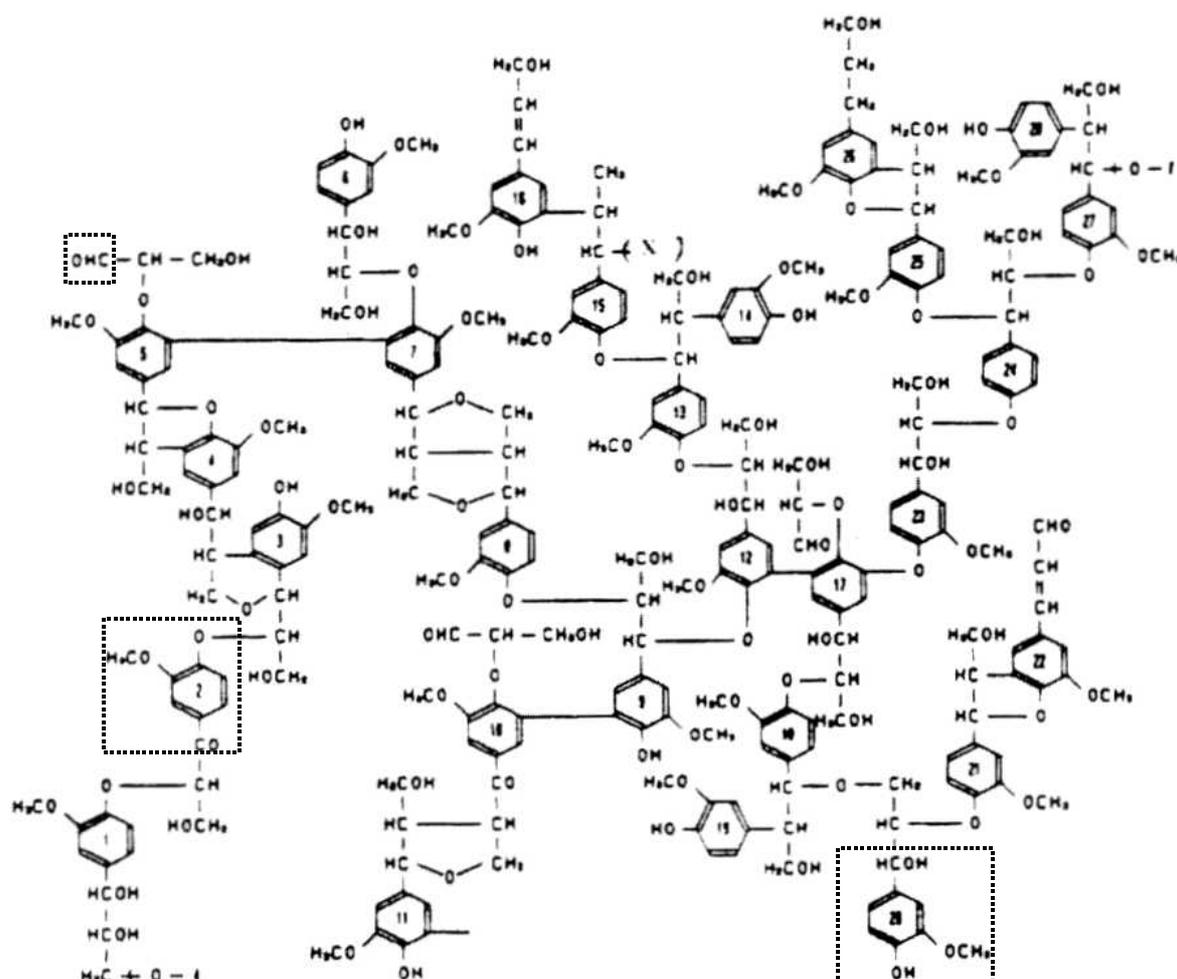


Schéma 1 : Modèle de lignine de bois tendre proposé par Sakakibara (sont encadrés quelques motifs photosensibles)¹⁷.

En raison de la grande variabilité de la lignine aucun chimiste, biochimiste ou biologiste n'est capable, encore aujourd'hui, de proposer une structure de lignine bien définie. La plupart du temps, le chercheur se contente de représenter une structure modèle où les principaux motifs photosensibles sont représentés de façon arbitraire (Schéma 1).

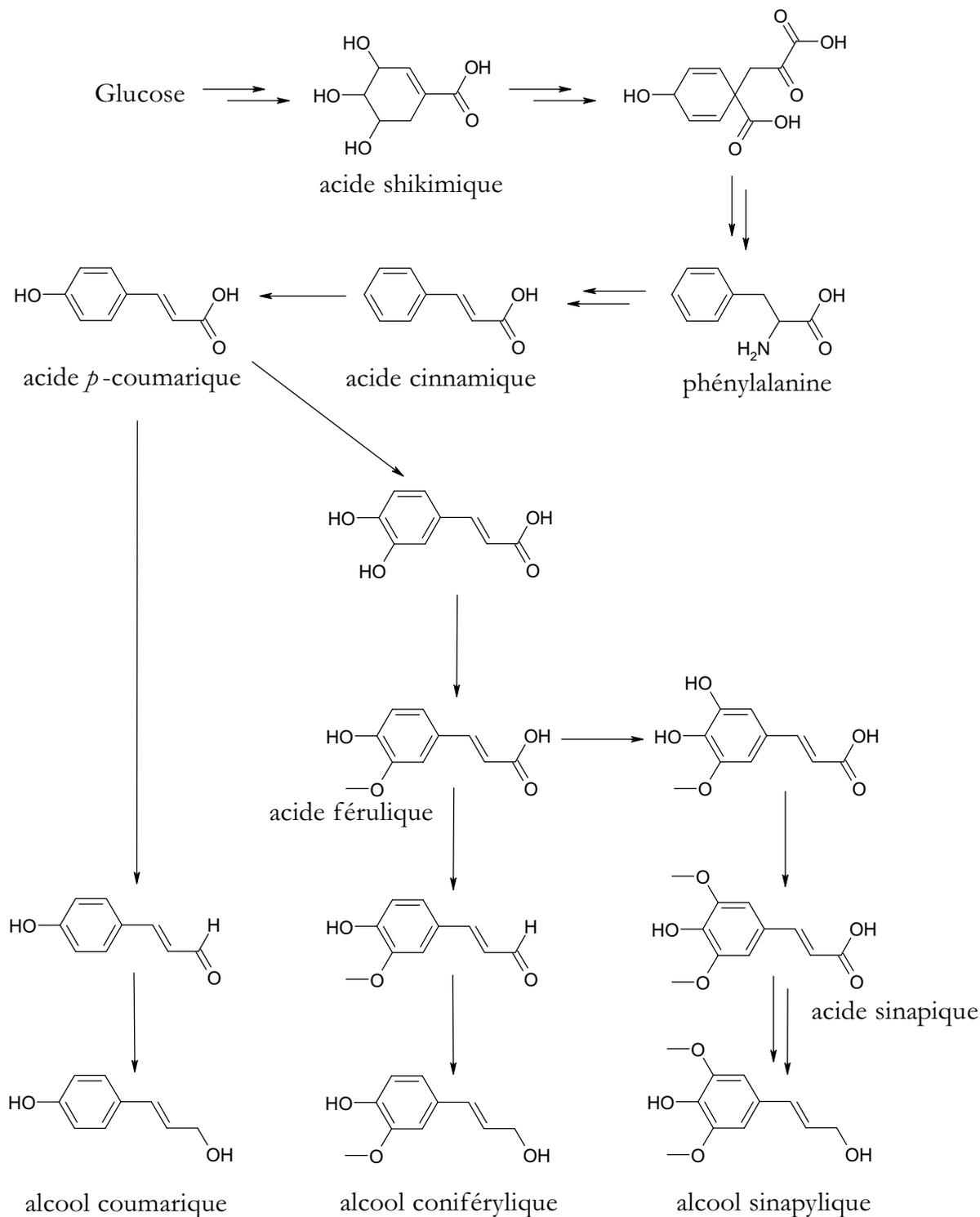


Schéma 2 : Biosynthèse des principaux monomères de la lignine²².

Biosynthèse de la lignine : un problème loin d'être résolu.

Dans tous les organismes où elle est présente, la lignine est un élément de consolidation. Pour schématiser, le bois pourrait être comparé à du béton armé où l'acier serait la cellulose et les hémicelluloses, et le ciment la lignine. Pour être plus précis, les celluloses sont synthétisées et organisées enzymatiquement sous forme de « réseau » dans lequel la lignine est engendrée par une polymérisation radicalaire qui s'effectue à partir des trois unités de type phénylpropane que sont les alcools coumarylique, coniférylique et sinapylique (lignols – structure Schéma 2)¹⁸. De récentes études RMN suggèrent que d'autres unités phénylpropanes telles que les esters coumaryliques et féruloïques participent à cette polymérisation^{19,20}. Les radicaux sont formés par arrachement d'un atome d'hydrogène induit par différentes enzymes (peroxydases, laccases, polyphénol oxydases, cytochromes oxydases et les alcools coniféryliques oxydases)²¹.

La biosynthèse des lignols débute par l'oxydation du glucose en acide shikimique à son tour transformé en phénylalanine qui subit une déamination pour former l'acide cinnamique. Cet acide est hydroxylé en *para* (acide *p*-coumarique), puis en *méta*. La méthylation du groupe hydroxyle en *méta* conduit à l'acide férulique. Ce dernier est à son tour hydroxylé puis méthylé pour donner l'acide sinapique. La réduction enzymatique des trois acides conduit aux trois lignols (Schéma 2)²².

Malgré les avertissements de Erdtman sur la complexité de la polymérisation des lignols²³, Freudenberg et ses collaborateurs ont conclu dans les années 1950 que les « lignines » obtenues *in vitro* par simple arrachement d'atomes d'hydrogène sur les lignols étaient identiques aux lignines naturelles^{24,25,26}. Cette erreur d'appréciation est à l'origine d'une croyance infondée sur l'aspect chaotique de la biosynthèse de la lignine.

Les décennies suivantes ont amené leur lot d'observations, remarquablement rassemblées dans un article de Norman G. Lewis²⁷ et non présentées ici, allant à l'encontre de cette hypothèse. De récentes études biochimiques menées par ce même Lewis montrent que la *Forsythia suspensa* possède une enzyme contrôlant la régiosélectivité de la réaction entre deux radicaux issus de l'alcool coniférylique²⁸ (Schéma 3) mais incapable de réaliser la même opération avec les autres lignols. Bien que cette découverte n'implique que la formation de lignans, elle les a renforcé Lewis dans son idée que la

lignine n'était certainement pas formée de façon anarchique. Il suppose qu'il existe toute une famille de protéines uniquement destinées à contrôler la formation du polymère de base de la lignine²⁹. Par opposition, les récentes études menées par Ralph et collaborateurs³⁰ montrent que la polymérisation des lignols peut être dirigée par des interactions faibles intervenant entre les lignols et divers constituants solides du bois. Il apparaît donc que le débat concernant la biosynthèse de la lignine est loin d'être clos à la vue des divergences d'opinion sur ce sujet.

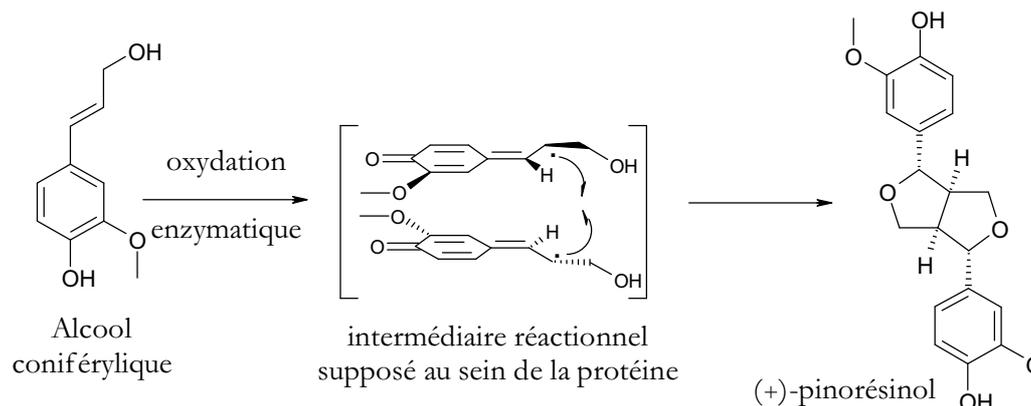


Schéma 3 : Mécanisme de formation du (+)-pinorésinol à partir de l'alcool coniférylique au sein de la *Forsythia suspensa*²⁸.

L'instabilité de la lignine résiduelle

Sous irradiation par une lumière UV-Visible, la lignine présente dans les pâtes à papier à haut rendement peut se colorer et se décolorer. Ces deux effets antagonistes sont principalement causés par les fonctions carbonyles qui s'y trouvent et qui sont à l'origine d'une grande partie de la dégradation des pâtes à papier.

1 - Le photojaunissement

Nous ne parlerons ici que du jaunissement rapide des pâtes à papier (voir plus haut) car il correspond à la formation de motifs *p*-quinones¹. Ce processus est favorisé par les facteurs suivants :

- la lumière solaire UV comprise entre 300 et 385 nm^{33,31},
- la concentration en oxygène moléculaire^{32,33} (de très faibles concentrations sont suffisantes pour donner un important jaunissement),

- l'humidité³³ (effets faibles mais non négligeables),
- la température³³ (ce processus est lié aux hydrates de carbone),

Ces travaux ont identifiés les principaux responsables de cette photocoloration des pâtes à papier comme étant les fonctions phénol et carbonyle encore très présentes dans la lignine après blanchiment au H₂O₂. Les motifs carbonylés sont à la fois des chromophores dont l'absorption dépend de la nature des substituants et des centres photoréactifs pouvant conduire à des produits nettement plus colorés.

Lorsqu'ils absorbent des photons d'une longueur d'onde inférieure à 385 nm, les phénols vont se transformer en radical phénoxy :

- soit par la perte d'un hydrogène phénolique induite par l'oxygène singulet³⁴, un autre groupe carbonylé à l'état excité³⁵ ou un radical hydroxyle³¹,
- soit par la photolyse directe de phénols³⁶,

Les motifs carbonylés vont engendrer le radical phénoxy par scission homolytique d'une liaison β-O-4³⁷ (Schéma 4)

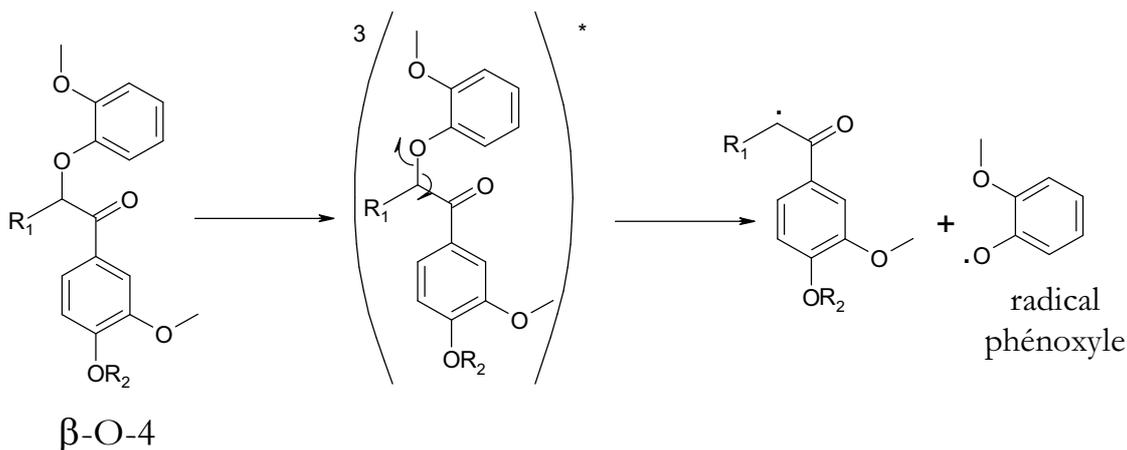


Schéma 4 : β-scission d'une liaison β-O-4 sous l'effet d'une lumière UV-Visible (R₁ = R₂ = lignine)³⁷.

A la fin des années 1970, Gellerstedt³⁸ montra que les radicaux phénoxy se transformaient majoritairement en méthoxy-*p*-quinone, alors que Kringstadt et Lin³⁵ avaient montré auparavant que ces radicaux pouvaient donner des *o*-quinones (Schéma 5).

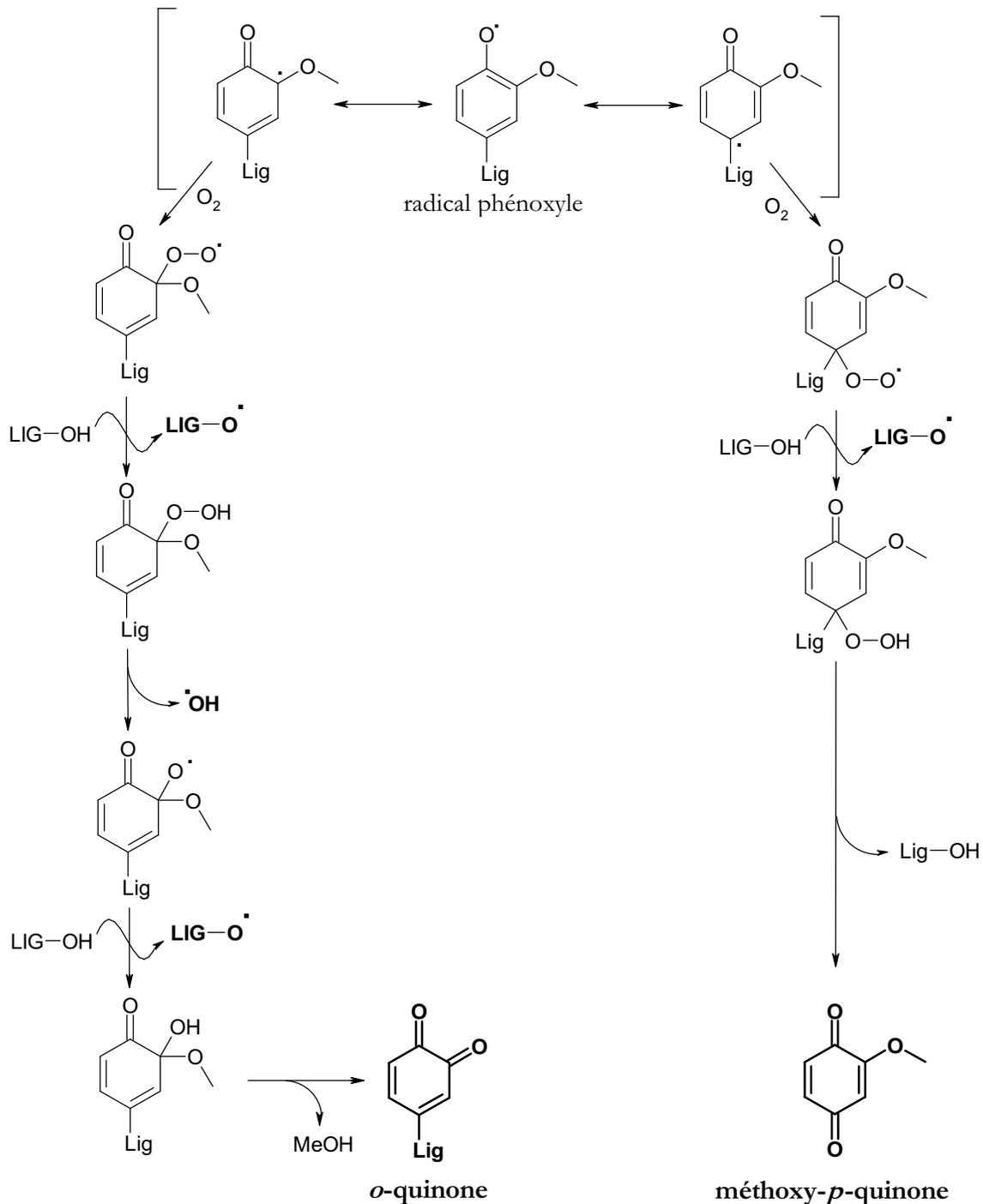
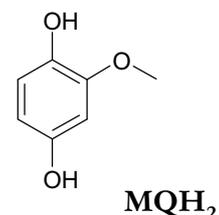


Schéma 5 : Mécanismes de formation d'*o*-quinone³⁵ et de la méthoxy-*p*-quinone³⁸ à partir du radical phénoxye formé dans la lignine.

Quelle que soit la quinone formée, les radicaux phénoxye réagissent avec de l'oxygène moléculaire puis avec la lignine (principalement les motifs phénol), ce qui explique pourquoi peu d'oxygène moléculaire est nécessaire pour provoquer un important jaunissement des pâtes mécaniques. En effet, les radicaux phénoxye ayant subi l'action de O_2 vont à leur tour engendrer plusieurs radicaux phénoxye et hydroxyle (on aura donc

accélération du processus de dégradation). Il est à noter que la création d'autant de radicaux dans la lignine pourra engendrer des phénomènes de réticulation des pâtes mécaniques et donc un vieillissement anormal du matériau.

Certains prétendent que le principal responsable de la photocoloration des pâtes à papier n'est pas le radical phénoxy mais la méthoxyhydroquinone, MQH₂. Cette dernière semble en effet se former en grande quantité lors du blanchiment à l'eau oxygénée. Strumila & Rapson³⁹ ont montré (en solution) que des dérivés aromatiques α -carbonylés peuvent aisément se transformer en méthoxyhydroquinone sous



l'action de peroxyde d'hydrogène (réaction de Dakin). Plus tard, Ek et collaborateurs⁴⁰ ont prouvé la présence d'hydroquinones et de catéchols dans des pâtes ayant été blanchies au peroxyde d'hydrogène. Argawal¹ et Forsskåhl⁴¹ prétendent même que MQH₂ est le principal précurseur de la photocoloration de ces pâtes plaçant ainsi le couple méthoxy-*p*-quinone /méthoxyhydroquinone au centre des débats.

2 - Le photoblanchiment

Ce phénomène n'a été que peu étudié car il n'est directement observable que dans des conditions particulières (pâtes déjà jaunies et lumière quasiment monochromatique). Cependant, il revêt une grande importance dans la compréhension de l'instabilité à la lumière des pâtes à haut rendement. Les principaux facteurs favorisant ce phénomène sont à ce jour :

- la lumière solaire comprise entre 385 et 450 nm^{33,41,42}
- le pH¹⁰ (lorsqu'il est compris entre 3,0 et 4,5).

Argawal¹ et Forsskåhl⁴² postulent que la méthoxy-*p*-quinone est le principal responsable de la réversion de couleur car elle est très présente dans les pâtes jaunies et se réduit aisément en hydroquinone (produit incolore). Nous avons vu dans le premier chapitre qu'une quinone nécessitait l'équivalent de deux atomes d'hydrogène pour se réduire et qu'une hydroquinone se devait d'en perdre deux pour s'oxyder. Les pâtes à papier possédant la plupart des réactifs capables d'induire ces réactions redox (pour la réduction les composés cellulosiques et la lignine résiduelle ; pour l'oxydation l'oxygène

moléculaire), il convient de connaître précisément la photochimie de ce couple pour mieux comprendre l'instabilité des pâtes à papier mécaniques.

Photoreactivité du couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone : connaissances actuelles

Alors que la réactivité chimique de MQ et MQH₂ est bien comprise^{43,44,45,46}, leur comportement photochimique est assez mal connu. Ce n'est qu'au début des années 1980 que la première étude détaillée sur la photoreactivité de ces composés est effectuée par Forsskåhl et collaborateurs⁴⁷ avec une concentration en MQ et MQH₂ de l'ordre de 0,01M, une lumière polychromatique (305 à 400 nm), et en milieu aéré.

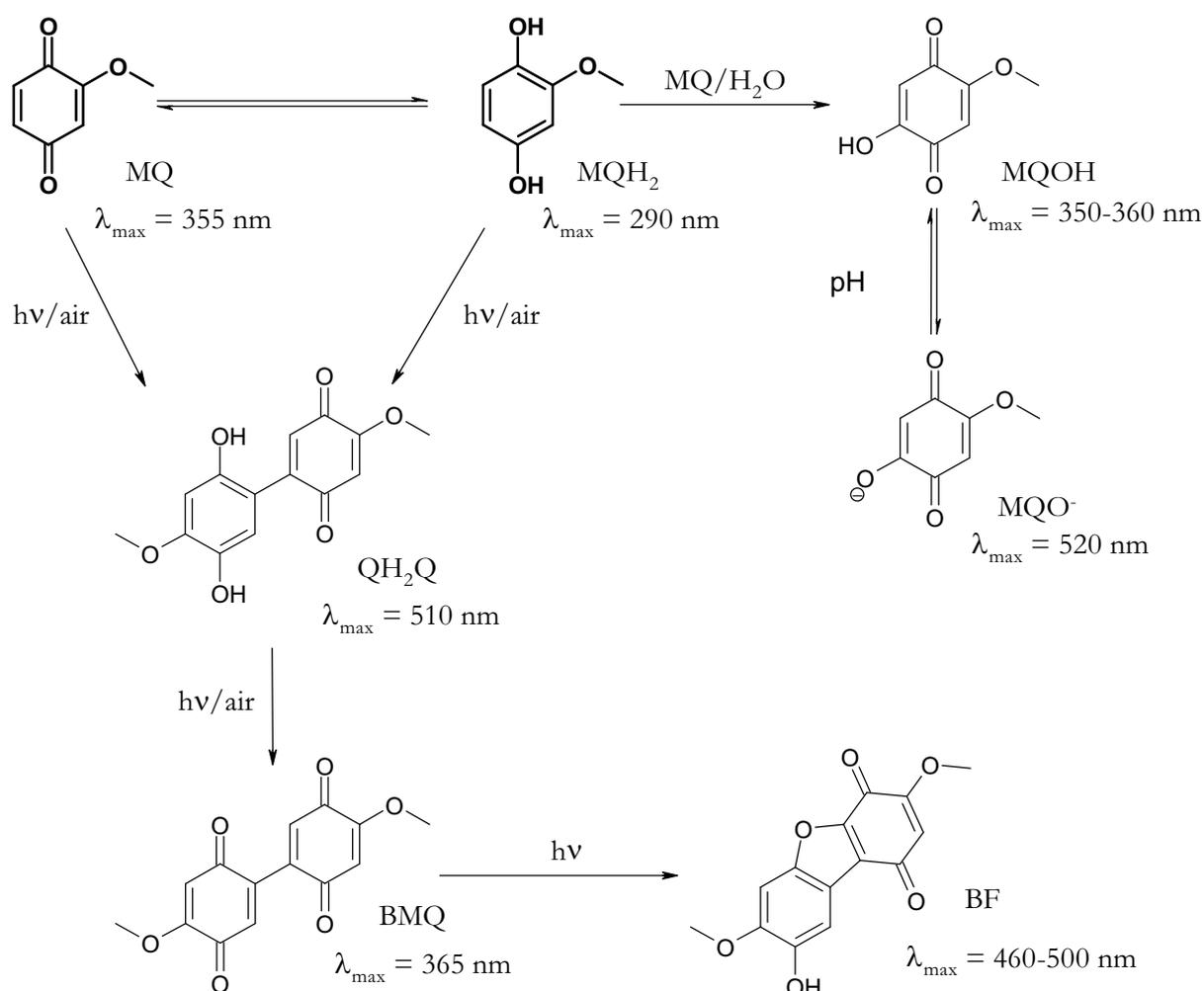


Schéma 6 : Photoréaction de la méthoxy-*p*-quinone et de la méthoxyhydroquinone en solutions aqueuse et organique aérées⁴⁷.

Dans ces conditions et quelle que soit la nature du solvant (aqueux ou organique), les auteurs rapportent que :

- la quinone est capable de se transformer en MQH₂ et en dimères tels que la 2-(2',5'-dihydroxy-4'-méthoxyphényl)-5-méthoxy-*p*-quinone (QH₂Q – quinhydrol), la 4,4'-diméthoxybiphényl-2,5,2',5'-diquinone (BMQ) et le 8-hydroxy-3,7-diméthoxy-dibenzofuran-1,4-quinone (BF)[†] tous nettement plus colorés que la méthoxy-*p*-quinone (Schéma 6),
- l'hydroquinone se transforme seulement en quinhydrol et en MQ.

Les auteurs observent qu'en solution aqueuse, une réaction d'hydroxylation de la *p*-quinone, aboutissant à la formation d'une hydroxyméthoxy-*p*-quinone, accompagne la dimérisation. Ils montrent aussi que QH₂Q s'oxyde photochimiquement en BMQ qui va cycliser en BF. Shand & Thomson⁴⁸ avaient étudié dès 1963 cette dernière réaction et proposé un mécanisme impliquant une cyclisation radicalaire induite par la lumière (Schéma 7).

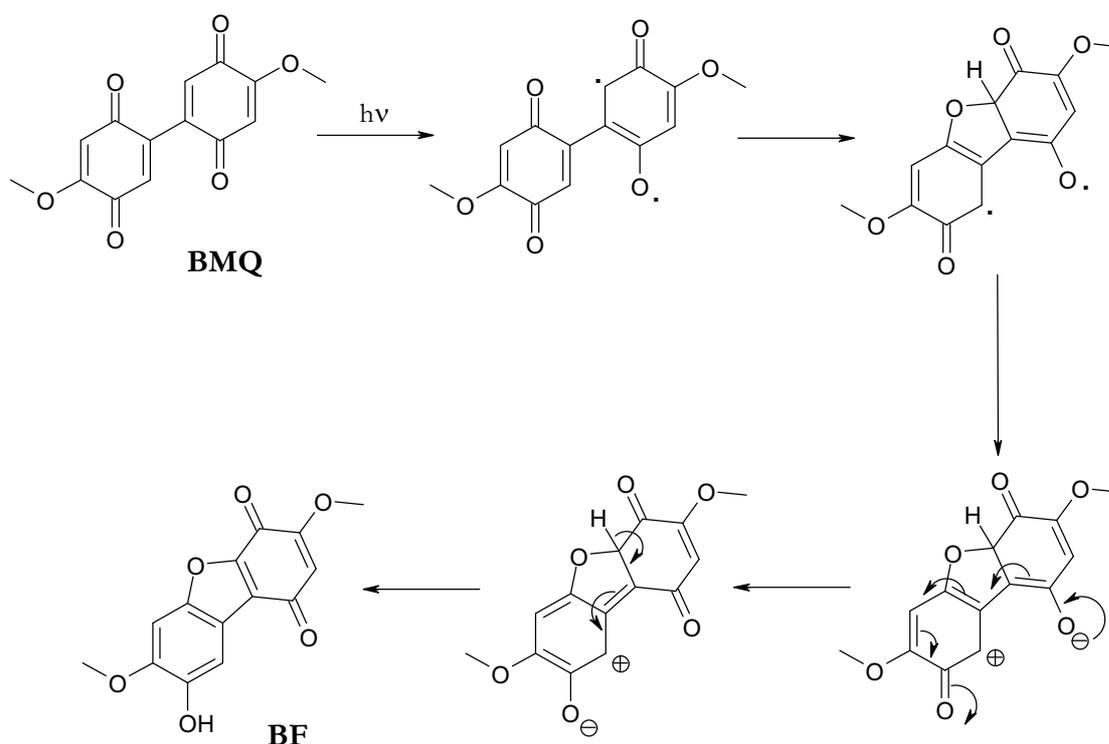


Schéma 7 : Mécanisme de la photocyclisation de la diquinone en dibenzofurane BF proposé par Shand & Thomson⁴⁸.

[†] La formation de ces dimères avaient déjà été observées par Erdtman⁴³ lors de la réaction de MQ avec de l'acide en solution aqueuse.

Les mêmes produits colorés, résultant de la dimérisation et de la photocyclisation en BF, ont été observés en phase solide par Forsskahl et collaborateurs⁴¹ mais, tout comme pour les études en solution, les auteurs décrivent seulement les photoproduits sans s'intéresser aux mécanismes mis en jeu.

Castellan et collaborateurs⁴⁹ réétudient quelques années plus tard ces composés en les imprégnant sur de la 2-hydroxypropylcellulose (HPC) et sur papier filtre. Ils n'observent plus de dimérisation mais un simple équilibre entre MQ et MQH₂ très certainement accompagné de l'hydroxylation de MQ. Ces différences de comportement sont probablement attribuables aux différences de concentration en réactifs de départ (cependant la partie expérimentale de Forsskahl et collaborateurs n'est pas assez claire pour permettre d'en juger).

Remarquons cependant que la formation du dimère QH₂Q présente une grande similitude avec la formation du 2,5,2',5'-tétrahydroxybiphényle résultant de l'irradiation de l'hydroquinone (QH₂) en présence de *p*-quinone (Q) en solution aqueuse diluée, réaction dont le mécanisme a fait l'objet d'une étude détaillée par Boule et collaborateurs⁵⁰. Cette dimérisation étant dépendante du pH et de la concentration en Q, les auteurs proposent que cette réaction consiste en l'addition nucléophile du triplet de QH₂ sur une *p*-quinone à l'état fondamental (Schéma 8) sans formation de radicaux semiquinones.

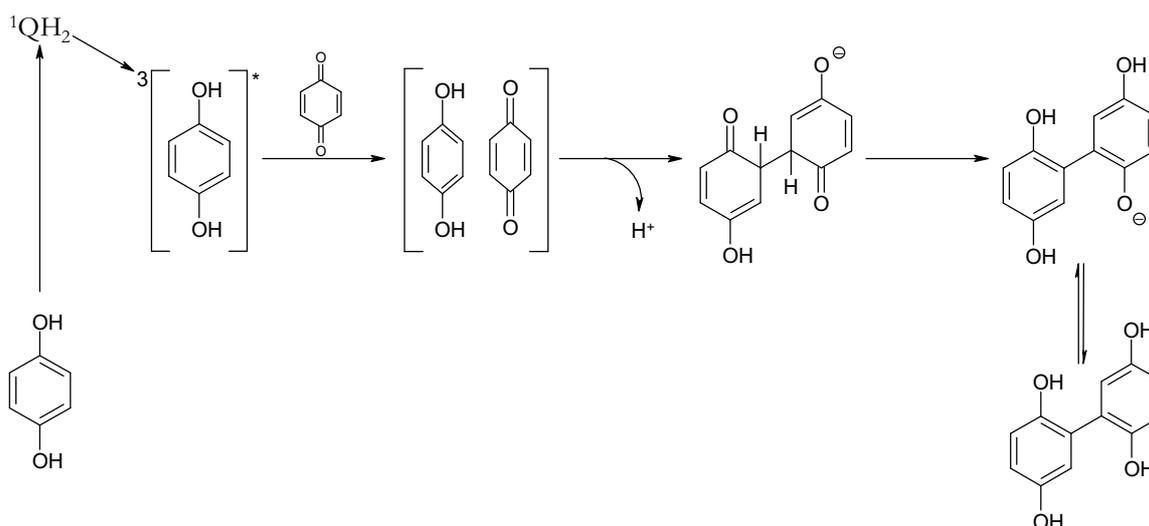


Schéma 8 : Mécanisme de la formation du 2,5,2',5'-tétrahydroxybiphényle proposé par Boule et collaborateurs⁵⁰.

Lors de l'irradiation « sélective » de l'hydroquinone en présence de *p*-quinone, la dimérisation n'est plus observée : seule une hydroxylation de la *p*-quinone se produit. Bien

qu'ils travaillent sous atmosphère inerte, Boule et collaborateurs proposent que cette réaction s'effectue par le couplage de radicaux semiquinones et superoxydes (Schéma 9).

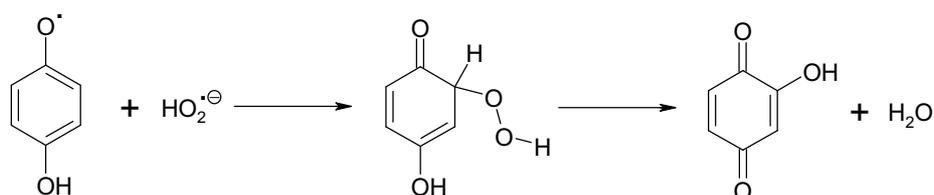


Schéma 9 : Mécanisme de formation de l'hydroxy-*p*-quinone à partir du radical semiquinone⁵⁰.

Ces études représentent une excellente base pour nos investigations sur la photoréactivité du couple MQ/MQH₂ par irradiation continue et photolyse par éclair, dont nous allons présenter les résultats.

B – Etudes de la photoréactivité de MQ et MQH₂

1 - Résultats

*Irradiation continue de la méthoxy-*p*-quinone (MQ)*

Lorsque MQ est irradiée (355±5 nm) dans du 1,2-diméthoxyéthane aéré à des concentrations de l'ordre de 0,01M, une augmentation de l'absorption aux alentours de 500 nm est observée. Des analyses par chromatographie sur couche mince (CCM – silice – CH₂Cl₂) montrent que MQH₂, QH₂Q et BMQ se forment au cours de la réaction (comparaison avec des échantillons authentiques). Ces observations sont complètement en accord avec celles de Forsskåhl bien que notre flux lumineux soit monochromatique et moins puissant.

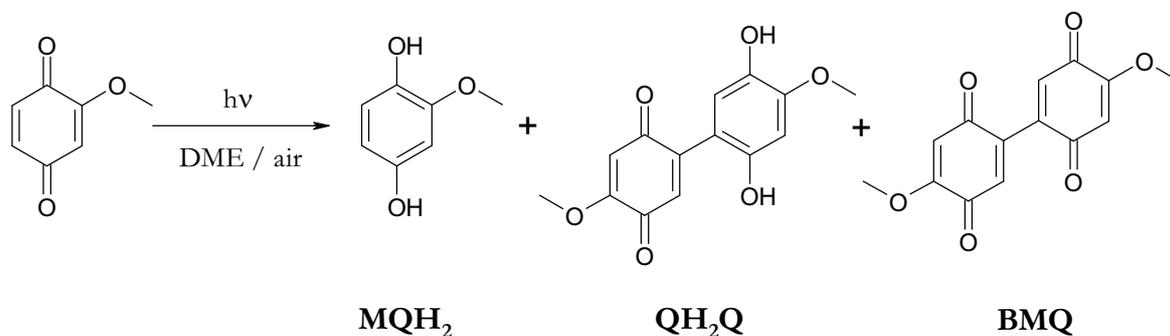


Schéma 10 : Résultat de l'irradiation de la méthoxy-*p*-quinone dans du diméthoxyéthane aéré ([MQ] ≈ 0,01M – λ_{exc} = 355 nm – l = 1 cm).

Une diminution de la concentration par un facteur 10 et l'utilisation de solvant comme le tétrahydrofurane (THF) ou l'éthanol (EtOH) inhibe complètement la formation de dimères colorés bien que la disparition de MQ soit rapide (Figure 1). En lieu et place de la dimérisation, on observe l'apparition d'une bande dont le maximum dépend du solvant et de la concentration en oxygène moléculaire (Tableau 1). La présence de points isobestiques (à environ 270 et 315 nm) indique que les produits observés en spectroscopie UV-Visible sont stables thermiquement et photochimiquement dans ces conditions. Des analyses par CCM et spectrométrie de masse (MS) du mélange final indiquent que la nature des photoproduits dépend aussi du solvant : seule l'hydroquinone MQH₂ est formée dans l'éthanol alors que, dans le THF, elle est accompagnée de la 2-oxocyclopentyl-(4'-hydroxy-3'-méthoxyphényl)éther ($m/z = 210 \text{ g.mol}^{-1}$ – MQTHF), dont la structure sera abordée au cours de la discussion.

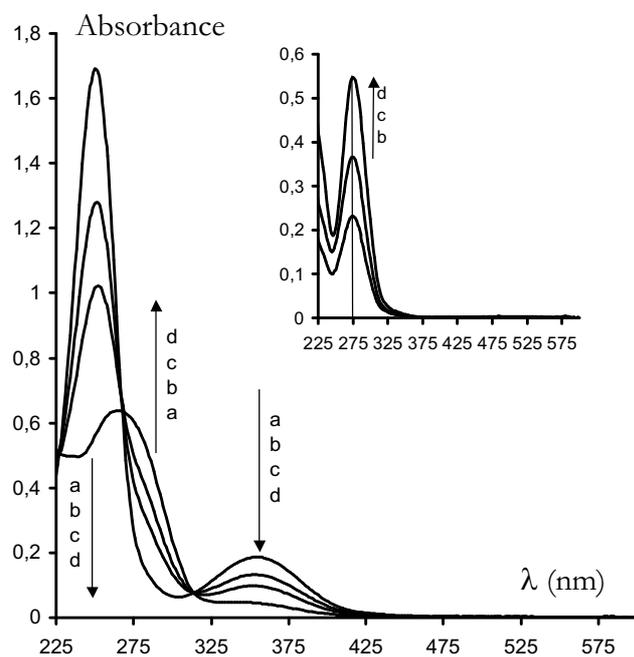
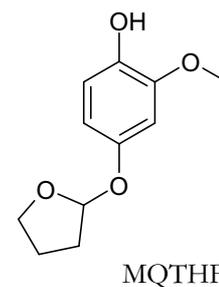


Figure 1 : Spectres d'absorption d'une solution irradiée de MQ dans du THF dégazé ($1,6 \times 10^{-3} \text{ M}$, $l = 1 \text{ mm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$). a = 0 min, b = 1 min, c = 2 min, d = 6 min. En insert, spectres d'absorption du mélange réactionnel sans la contribution de MQ.

Solvant	atmosphère	λ_{max} (nm)
THF	inerte	275
THF	aérée	280
EtOH	inerte	290
EtOH	aérée	290

Tableau 1 : Maximum du spectre d'absorption obtenu en fin d'irradiation de la méthoxy-*p*-quinone (355 nm, $1,6 \times 10^{-3} \text{ M}$) en fonction de la nature du solvant et de l'atmosphère.

L'irradiation de MQ en solution aqueuse tamponnée à pH = 6,0 induit la formation d'une absorption centrée à environ 520 nm qui disparaît lors de l'ajout d'acide trifluoroacétique (5 µL) pour former une bande d'absorption dont le maximum est situé à environ 355 nm (Figure 2). Cette absorption correspond à celle se formant au cours de l'irradiation de la méthoxy-*p*-quinone en solution aqueuse tamponnée à pH = 2. Quelque soit le pH de la solution, l'oxygène moléculaire ne fait que ralentir la réaction.

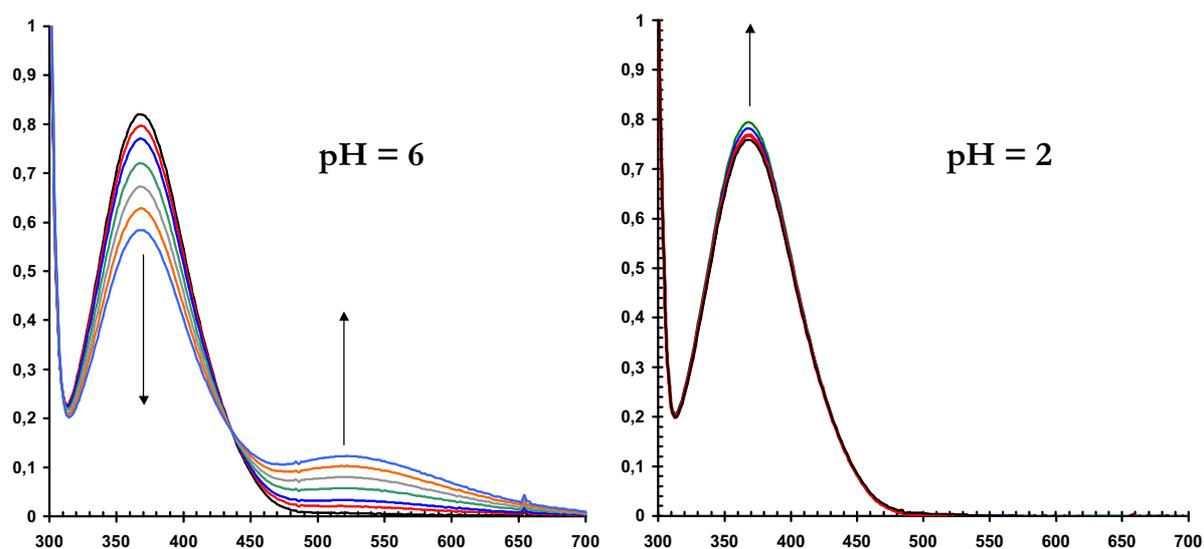


Figure 2 : Spectres d'absorption d'une solution aqueuse de méthoxy-*p*-quinone ($5,3 \times 10^{-3} \text{M}$, $l = 1 \text{ mm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) irradiée à pH = 6 (à gauche) et à pH = 2 (à droite).

Le quinhydrol QH₂Q possédant un spectre d'absorption similaire à celui formé à pH = 6, et étant insensible aux acides, il est raisonnable de penser qu'il y a formation d'hydroxyméthoxy-*p*-quinone lors de l'irradiation de la méthoxy-*p*-quinone en solution aqueuse (Schéma 11).

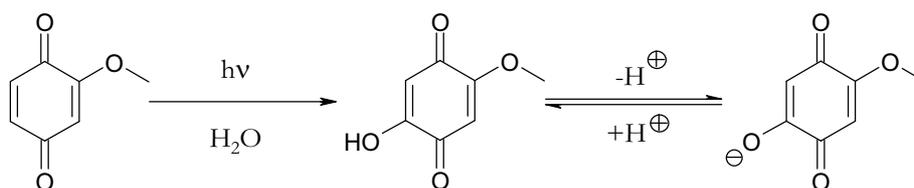


Schéma 11 : Résultat de l'irradiation de la méthoxy-*p*-quinone ($5,3 \times 10^{-3} \text{M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) en solution aqueuse tamponnée

Le tétrachlorure de carbone (CCl₄) est un solvant de choix pour étudier l'influence de divers additifs car MQ y est quasiment photostable quelle que soit la concentration en oxygène moléculaire. L'addition de MQH₂ à une solution dégazée de MQ dans CCl₄ provoque la formation de QH₂Q et de BMQ (Figure 3).

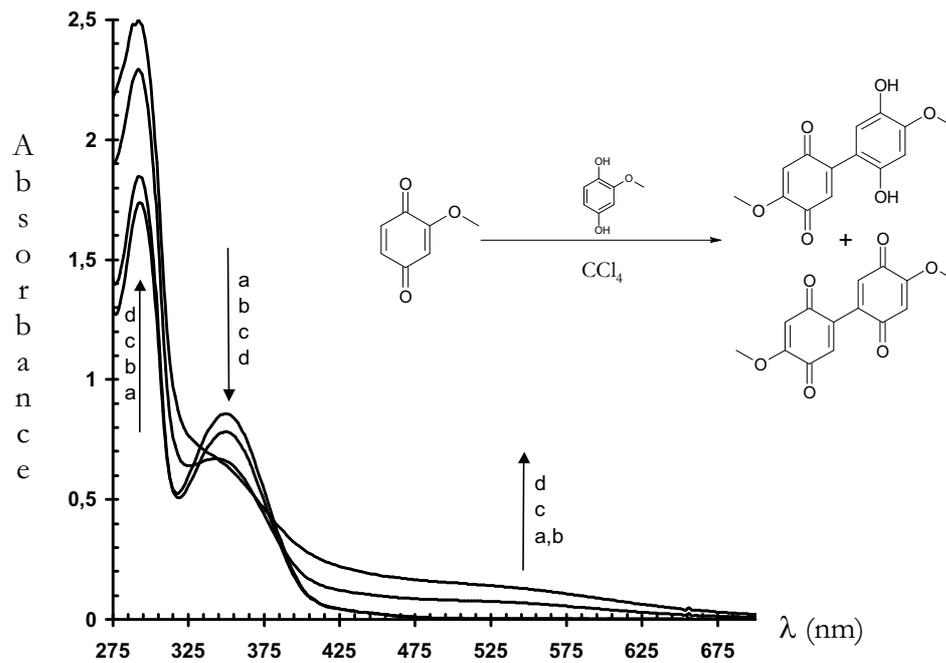


Figure 3 : Spectres d'absorption d'une solution irradiée de méthoxy-*p*-quinone dans du CCl_4 dégazé ($6 \times 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ cm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) contenant $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ de méthoxyhydroquinone. a = 0 minute, b = 1 minute, c = 5 minutes, d = 15 minutes.

L'addition d'alcool *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamique (ACE), un modèle des groupes pendants présents dans la lignine²², a une solution irradiée de méthoxy-*p*-quinone dans du CCl_4 , engendre la formation de faibles quantités de méthoxyhydroquinone et de *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldéhyde (tCE) après une heure d'irradiation.

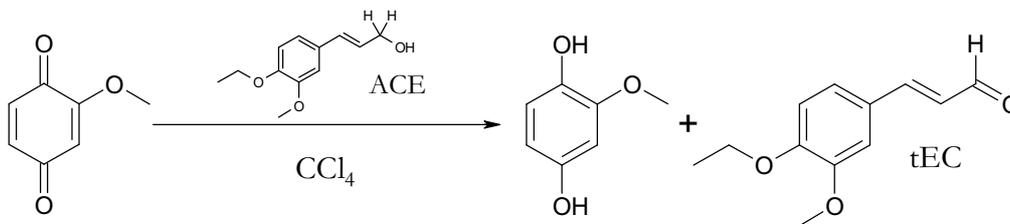
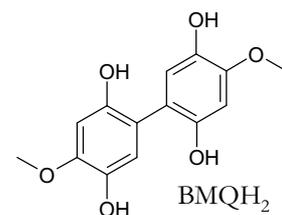


Schéma 12 : Résultat de l'irradiation de la méthoxy-*p*-quinone ($5,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) en présence d'alcool *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamique ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$) dans du CCl_4 .

Irradiation continue de la méthoxyhydroquinone (MQH₂)

Sous irradiation à 290 nm dans du THF dégazé ($5 \times 10^{-3} \text{ M}$), MQH₂ disparaît lentement pour former MQ, MQTHF et un autre produit incolore (Figure 4). Ce dernier a été identifié par CCM et MS ($m/z = 278 \text{ g.mol}^{-1}$) comme étant le 4,4'-diméthoxy-2,5,2',5'-tétrahydroxybiphényle.



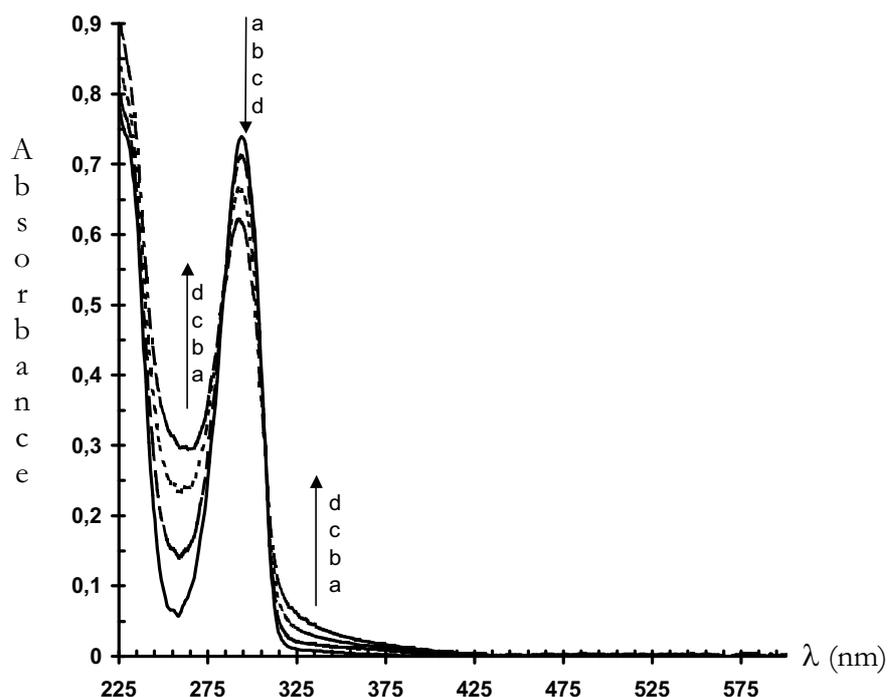


Figure 4 : Spectres d'absorption d'une solution irradiée de la méthoxyhydroquinone dans du THF dégazé (5×10^{-3} M, $\lambda_{exc} = 290$ nm). a = 0 minute, b = 10 minutes, c = 35 minutes, d = 60 minutes.

Etant donné que ce dimère de type dihydroquinone fluoresce ($\phi_f \approx 0,1$ – Figure 5) dans une région où MQH₂ ($\phi_f \approx 0,1$) et MQTHF ne fluorescent que très peu (MQ ne présente aucune fluorescence), nous avons pu suivre sa formation (Figure 6). Le rendement quantique de formation de la dihydroquinone est d'environ 3‰ ce qui représente un processus non négligeable pour une réaction bimoléculaire en milieu dilué⁵¹. Il faut remarquer que la formation de la dihydroquinone BMQH₂ s'effectue avec un temps de latence de l'ordre de 5 minutes dans les conditions d'irradiation utilisées (Figure 6). Ce phénomène a été attribué à l'oxydation de la méthoxyhydroquinone en *p*-quinone indispensable à cette dimérisation. En effet, lors de l'irradiation de MQH₂ en présence de MQ, l'apparition de dihydroquinone ne connaît plus de temps de latence et, est accélérée.

L'oxygène moléculaire de l'air a sur cette réaction un effet remarquable : non seulement il inhibe la disparition de MQH₂ mais il supprime totalement la formation de BMQH₂. La présence d'acide ne fait que ralentir la formation de la dihydroquinone. Dans l'eau, l'éthanol, l'acétonitrile (MeCN) et le dichlorométhane dégazés, la réaction engendre uniquement QH₂Q et BMQ (vérifié par CCM), la dihydroquinone n'étant plus observée par fluorescence.

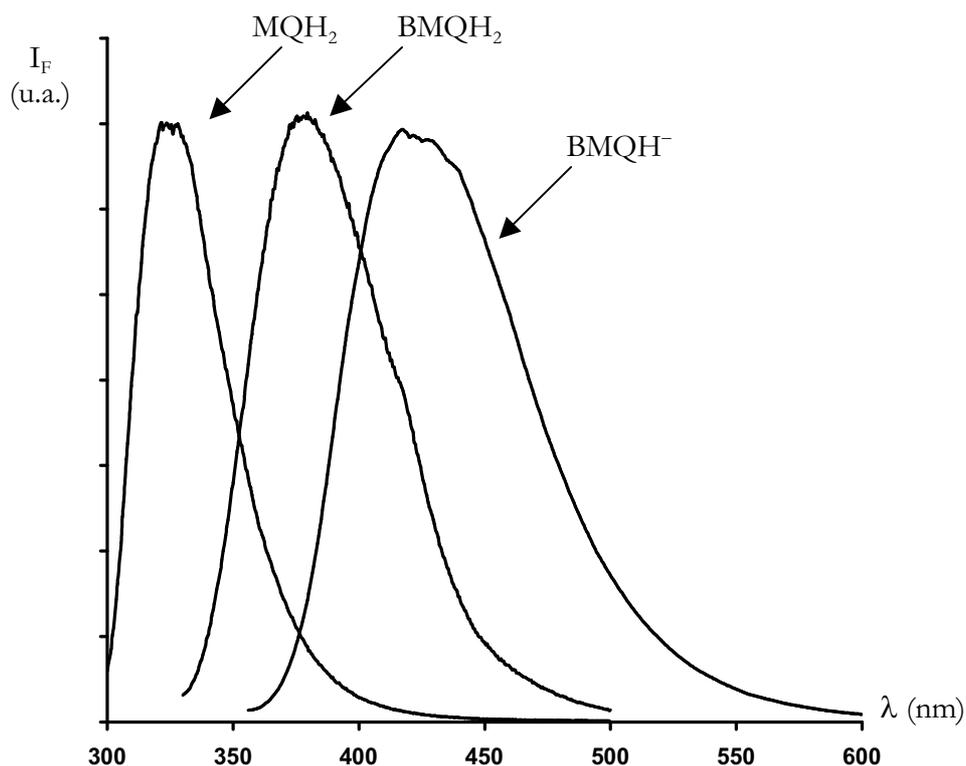


Figure 5 : Spectre de fluorescence de MQH_2 ($\lambda_{\text{exc}} = 285 \text{ nm}$), de BMQH_2 ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$) et de BMQH^- ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) dans de l'éthanol dégazé ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$).

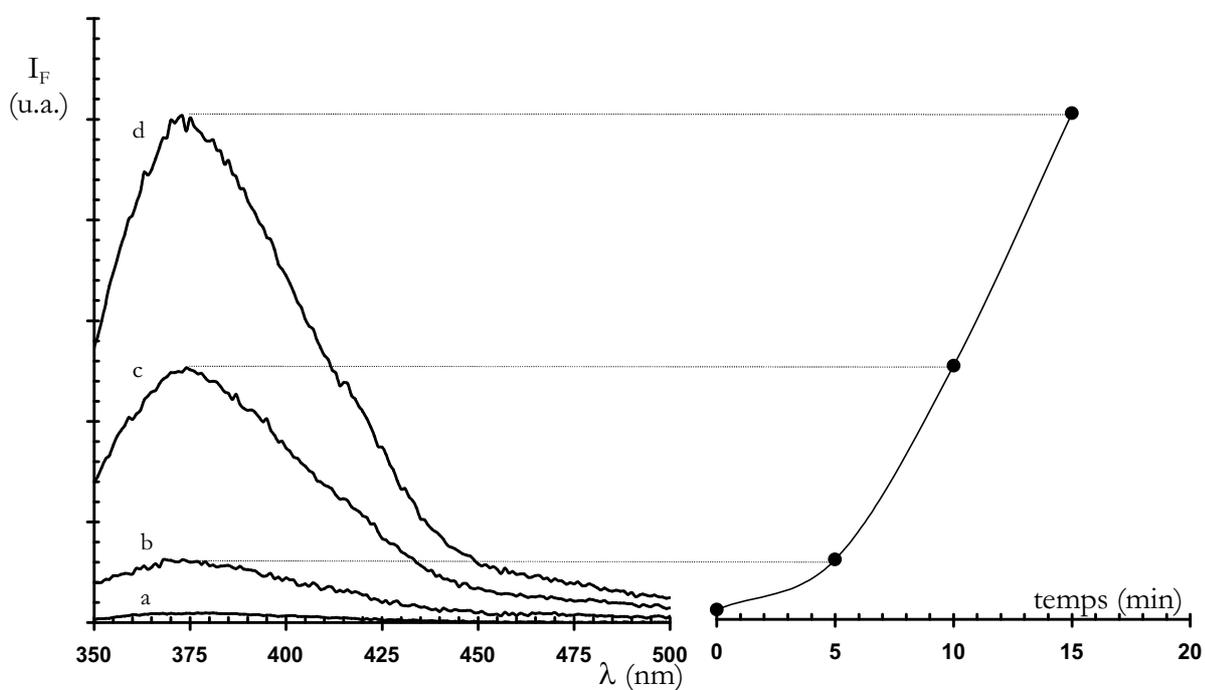


Figure 6 : A gauche – Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) d'une solution irradiée de MQH_2 dans du THF dégazé ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$). a = 0 min, b = 5 min, c = 10 min, d = 15 min. A droite – Evolution de l'intensité de fluorescence à 375 nm de ces spectres en fonction du temps d'irradiation.

L'irradiation à 285 nm d'une solution de MQH₂ (10⁻³ M) dans MeCN dégazé en présence de *trans*-éthylconiféraldéhyde (tEC - 5×10⁻⁵M) induit une lente décroissance de l'absorbance à 335 nm caractéristique de tEC (Figure 7). Ce phénomène ne peut pas être attribué à l'excitation directe du coniféraldéhyde car son absorption à 285 nm représente moins de 5% de l'absorption totale.

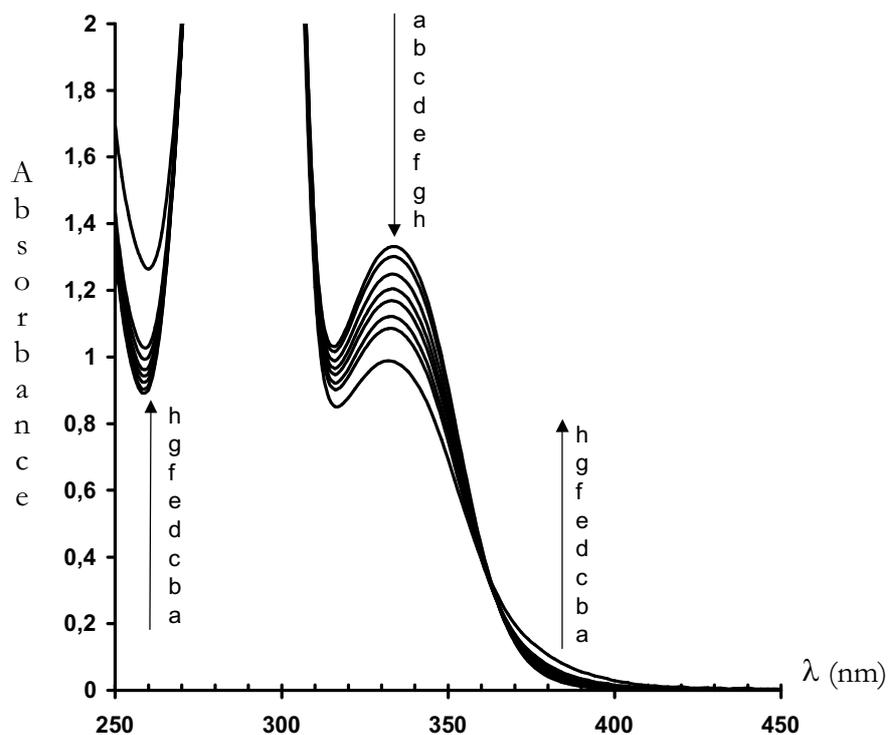


Figure 7 : Spectres d'absorption d'une solution irradiée de MQH₂ dans l'acétonitrile dégazé (10⁻³ M, l = 1 cm, λ_{exc} = 285 nm) contenant 5×10⁻⁵ M de tEC. a = 0 min, b = 1 min, c = 3 min, d = 4 min, e = 6 min, f = 8 min, g = 11 min, h = 30 min.

Une analyse du mélange final par CCM indique que de faibles quantités de MQ, attribuées à la réaction de MQH₂ avec O₂ restant après le dégazage sont présentes, et qu'un produit jaune est formé. Le spectre RMN ¹H de ce composé est très proche de celui de tEC (Figure 8) excepté la constante de couplage entre les protons éthyléniques (11Hz *vs.* 16 Hz pour tEC) et le déplacement chimique du proton aldéhydique (10,03 ppm *vs.* 9,65 ppm pour tEC) et du proton éthylénique en *alpha* de l'aldéhyde (6,13 ppm *vs.* 6,60 ppm pour tEC). Ces données indiquent clairement que le produit de l'irradiation de MQH₂ en présence de tEC est la forme *cis* du coniféraldéhyde éthylé : le *cis*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldéhyde (cEC). L'oxygène moléculaire ne fait que ralentir la décroissance de l'absorption à 335 nm.

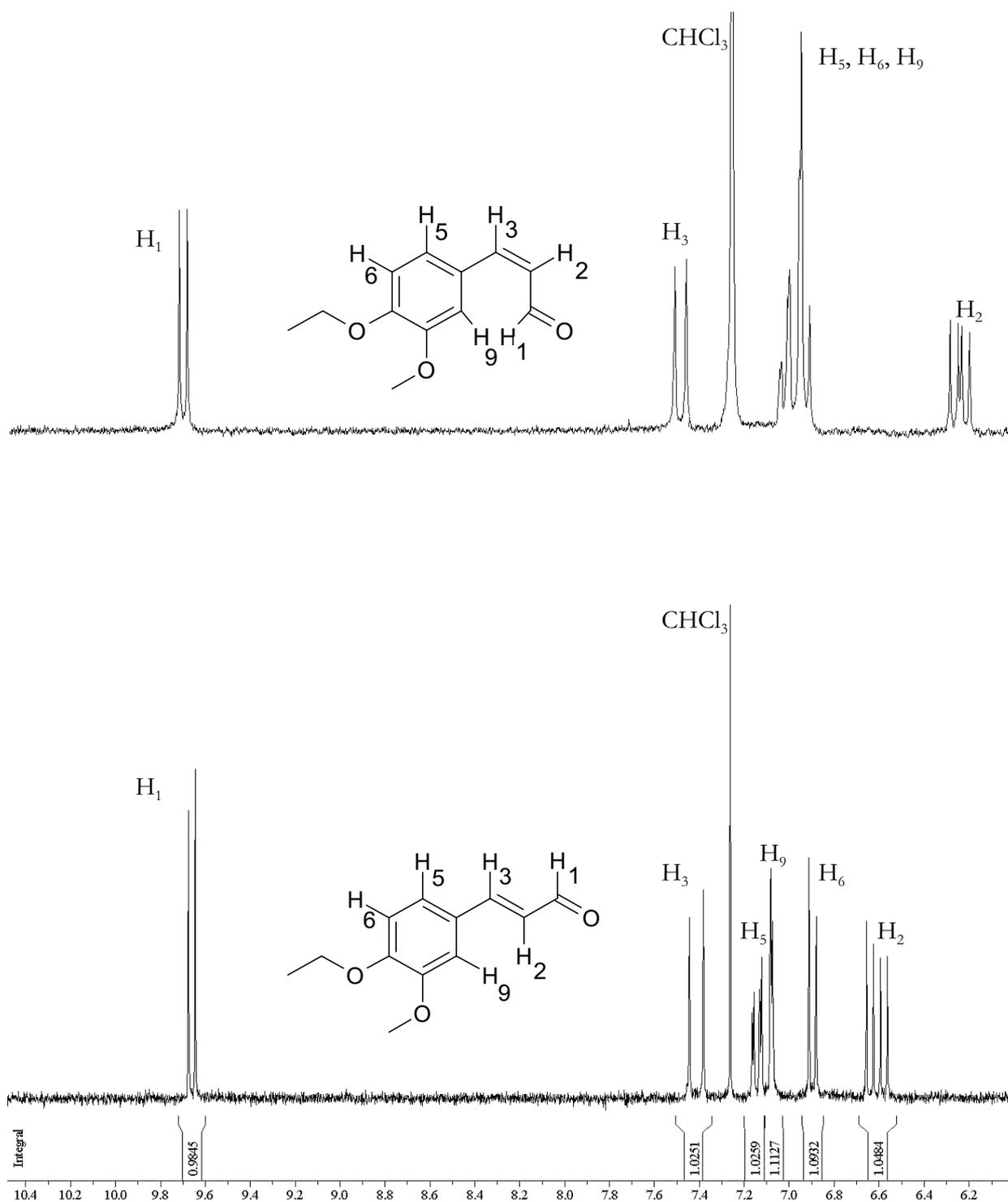


Figure 8 : Spectres RMN ¹H dans CDCl₃ entre 6 et 10,5 ppm de *cis*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldehyde (en haut) et de *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldehyde (en bas).

L'irradiation du mélange final à 385±5 nm entraîne une augmentation de l'absorbance à 335 nm (Figure 9). Une analyse par CCM indique que cEC disparaît pour reformer tEC. Ceci confirme définitivement que l'irradiation de MQH₂ en présence tEC provoque une isomérisation *cis-trans* de cette énone.

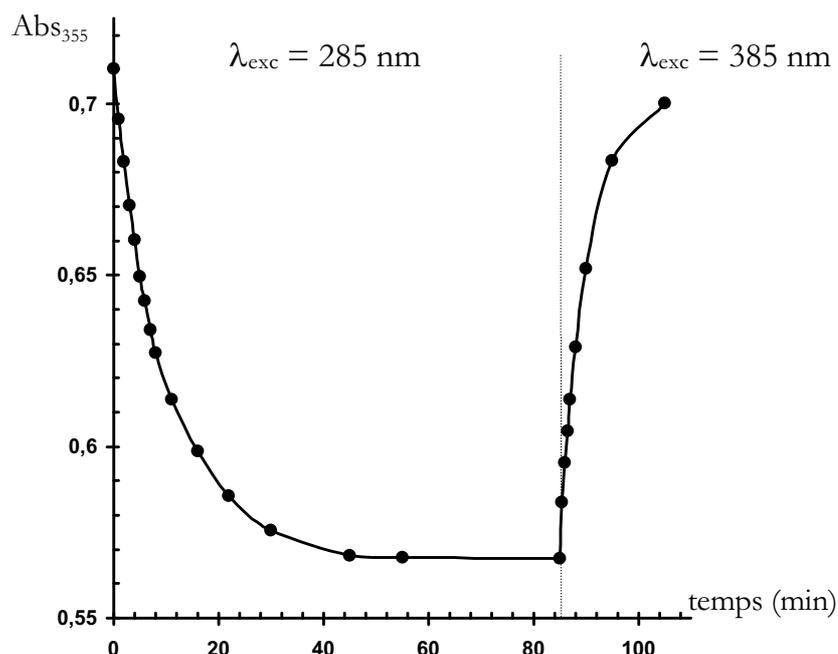


Figure 9 : Evolution de l'absorbance à 335 nm lors de l'irradiation à 285 nm puis à 385 nm de la méthoxyhydroquinone (10^{-3} M, $l = 1$ cm) dans l'acétonitrile dégazé contenant 5×10^{-5} M de *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldéhyde.

Photolyse par éclair de la méthoxy-p-quinone

Immédiatement après l'excitation à 355 nm de MQ en solution dans CCl₄ (7×10^{-4} M - voir partie expérimentale pour les détails), une espèce transitoire absorbe sur une grande partie de la région visible avec un maximum à environ 420 et 490 nm (● sur la Figure 10). Cette espèce transitoire disparaît selon une cinétique, approximativement de premier ordre ($\tau \approx 350$ ns), pour former une absorption résiduelle centrée à environ 420 nm. La durée de vie de la première espèce est raccourcie par l'oxygène moléculaire ($k_q = 2 \times 10^9$ M⁻¹.s⁻¹). Cette valeur, proche du neuvième de la constante de diffusion dans ce solvant, est typique du quenching d'un état triplet par O₂ suggérant que cette espèce est le triplet de MQ (³MQ*). L'absorption résiduelle persistant après la disparition de ³MQ* est attribuée à une réaction entre deux triplets de la quinone car le rapport entre les absorbances initiales et finales à 420 nm dépend de l'intensité de l'excitation. Amouyal & Bensasson⁵² proposent que les espèces résultant de la réaction entre deux quinones à l'état triplet sont des radicaux semiquinones anioniques et cationiques obtenus par un transfert d'électron qui régénèrent deux MQ à l'état fondamental par un transfert d'électron en retour (Schéma 13). Lorsque le CCl₄ est remplacé par de l'eau tamponnée (phosphate -

pH entre 2,0 et 8,0), la durée de vie de ${}^3\text{MQ}^*$ diminue légèrement mais l'absorption résiduelle existe toujours.

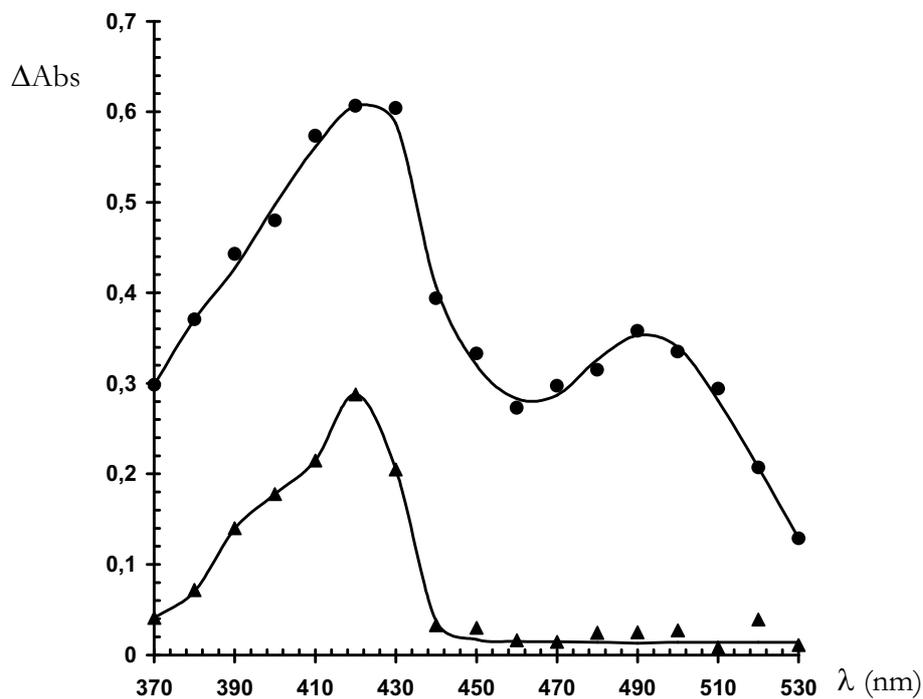


Figure 10 : Spectres des espèces transitoires de la méthoxy-*p*-quinone dans du CCl_4 dégazé ($7 \times 10^{-4} \text{M}$) contenant $1,5 \times 10^{-3} \text{M}$ de MQH_2 : ● – immédiatement après le flash (5 ns), ▲ – 400 ns après le flash[‡].

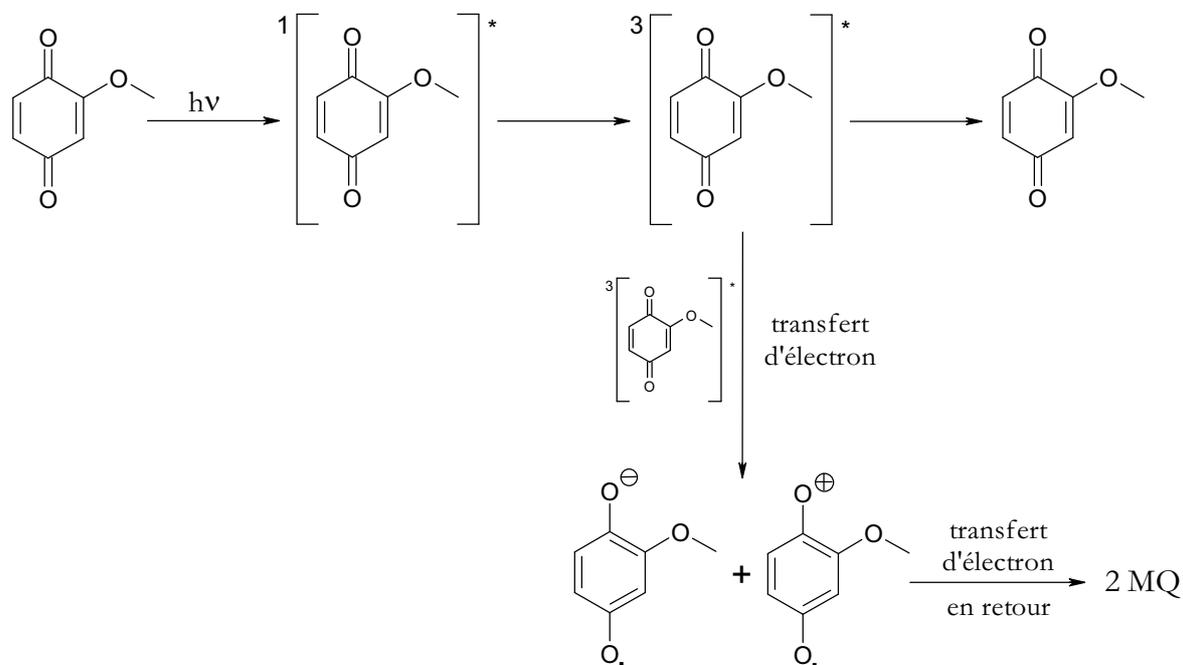


Schéma 13 : Comportement de la méthoxy-*p*-quinone en photolyse éclair dans le CCl_4 .

[‡] Le spectre obtenu immédiatement après l'impulsion lumineuse n'est pas modifié par l'ajout de MQH_2 .

L'addition de MQH₂ à une solution dégazée de MQ dans CCl₄ entraîne une diminution de la durée de vie de ³MQ* dont on déduit la constante de désactivation de ³MQ* par MQH₂, $k_{\text{MQH}_2} = 4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et la formation d'une nouvelle espèce transitoire ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ nm}$ – Figure 10) qui disparaît selon une cinétique de deuxième ordre en n'engendrant aucune autre absorption. Les mêmes expériences réalisées en solution aqueuse tamponnée (Figure 11) nous ont permis d'attribuer cette absorption à la formation d'un radical semiquinone MSQH[•].

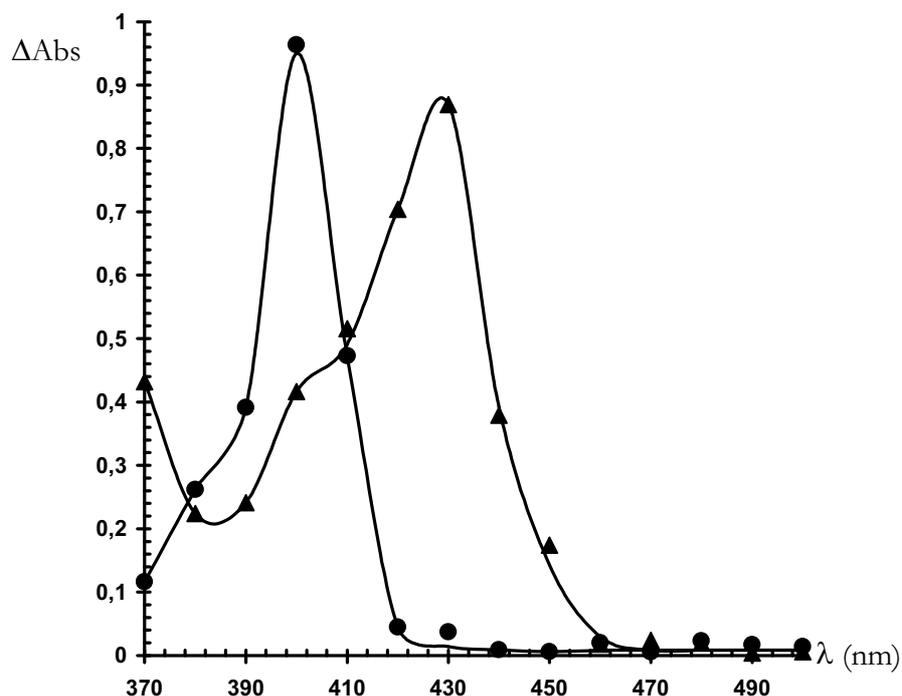


Figure 11 : Spectres des espèces transitoires obtenus après 1,6 μ s après l'excitation lumineuse sur une solution aqueuse contenant $7 \times 10^{-4} \text{ M}$ de méthoxy-*p*-quinone et $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ de méthoxyhydroquinone : ● - pH = 2,0 et ▲ - pH = 7,0.

Les coefficients d'extinction molaire de ³MQ* et des radicaux semiquinones neutres et anioniques (MSQH^{• -}) ont été déterminés en solution aqueuse tamponnée (phosphate) par comparaison avec un composé standard (benzophénone). En supposant que le rendement en triplet est unitaire et en se plaçant à des concentrations en MQH₂ telles que la réduction du triplet en semiquinone est quantitative, on obtient des valeurs de 2400 à 490 nm pour ³MQ*, 5300 à 400 nm pour MSQH[•] et $5800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 430 nm pour MSQH^{• -}. La disparition de ces radicaux dépend énormément du pH : plus ce dernier est élevé, plus la constante de vitesse de disparition est petite (Tableau 2). Cette décroissance est régie par une loi de second ordre correspondant probablement à la dismutation en

MQ et MQH₂ mais notre appareillage ne nous a pas permis de corrélérer la disparition de ces radicaux avec la formation éventuelle de BMQH₂.

pH (λ_{analyse})	k_2 (M ⁻¹ .s ⁻¹)
2,6 (400 nm)	$1,75 \times 10^9$
7,2 (430 nm)	$1,5 \times 10^8$

Tableau 2 : Valeurs de la constante de vitesse de disparition des radicaux semiquinones en fonction du pH de la solution.

L'addition de ACE entraîne aussi une diminution de la durée de vie du triplet de MQ ($k_{\text{ACE}} = 2 \times 10^9$ M⁻¹.s⁻¹) mais aucune espèce transitoire supplémentaire n'est observé. De plus, pour des excitations lumineuses d'intensité voisine, la quantité de radicaux anioniques et cationiques formés à partir de deux ³MQ* diminue au fur et à mesure que la concentration en ACE ajouté augmente.

Photolyse par éclair de tEC

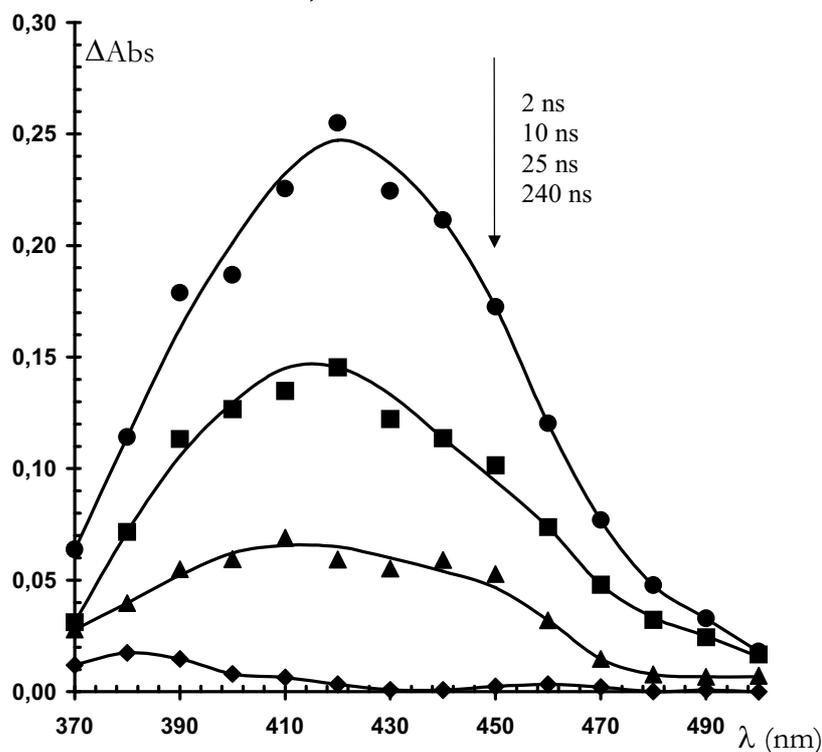
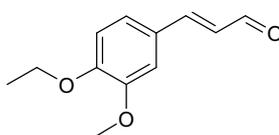


Figure 12 : Spectres des espèces transitoires de tEC (10^{-5} M) dans de l'acétonitrile dégazé.

Immédiatement après l'excitation lumineuse (355 nm), une espèce transitoire centrée à 420 nm est détectée (Figure 12). Cette absorption attribuée au triplet de tEC, ³tEC*, disparaît selon une cinétique de premier ordre ($\tau = 16-17$ ns). La durée de vie de ³tEC* diminue quand la concentration en O₂ augmente ($k_q = 5 \times 10^9$ M⁻¹.s⁻¹). Ces valeurs de la durée de vie et de k_q sont similaires à celles mesurées pour une molécule styrénique dans laquelle la double liaison extracyclique est tordue d'environ 90° (état qui est l'intermédiaire de l'isomérisation *cis-trans*)^{53,54}. L'addition de MQH₂ à une solution dégazée de tEC dans MeCN ne provoque ni diminution de la durée de vie de ³tEC*, ni la formation d'autres espèces transitoires.

2 - Discussion

Photoreactivité du système méthoxy-p-quinone/méthoxyhydroquinone

En se basant sur l'étude photochimique menée par Boule et collaborateurs concernant la réactivité de Q et QH₂ en solution aqueuse⁵⁰ et sur une série d'articles de Roginsky^{55,56,57}, nous proposons que le couple MQ/MQH₂ réagisse comme indiqué sur le Schéma 14.

Toutes les réactions débutent par l'interaction de l'état excité de l'hydroquinone avec MQ à l'état fondamental (ou inversement), formant un complexe de rencontre qui semble être l'intermédiaire clé de ce système, car très certainement à l'origine de la formation des dimères et des radicaux semiquinones.

La formation des semiquinones est due à un transfert d'électron de l'hydroquinone vers la quinone immédiatement suivi d'un transfert de proton (nous traiterons plus en détails ce processus par la suite). Lors de leur diffusion dans le milieu, ces radicaux vont pouvoir dismuter pour former MQ et MQH₂, et/ou réagir avec de l'oxygène moléculaire. Cette réaction engendre des radicaux oxygénés hautement réactifs (O₂^{•-} et HO₂[•]) et de l'eau oxygénée (voir chapitre I).

Remarque : Dans ce système, l'oxygène moléculaire possède deux effets antagonistes : d'une part, il va désactiver les triplets de l'hydroquinone et de la quinone (et donc inhiber toutes les réactions), et d'autre part favoriser l'oxydation de MQH₂ et/ou MSQH[•] en MQ.

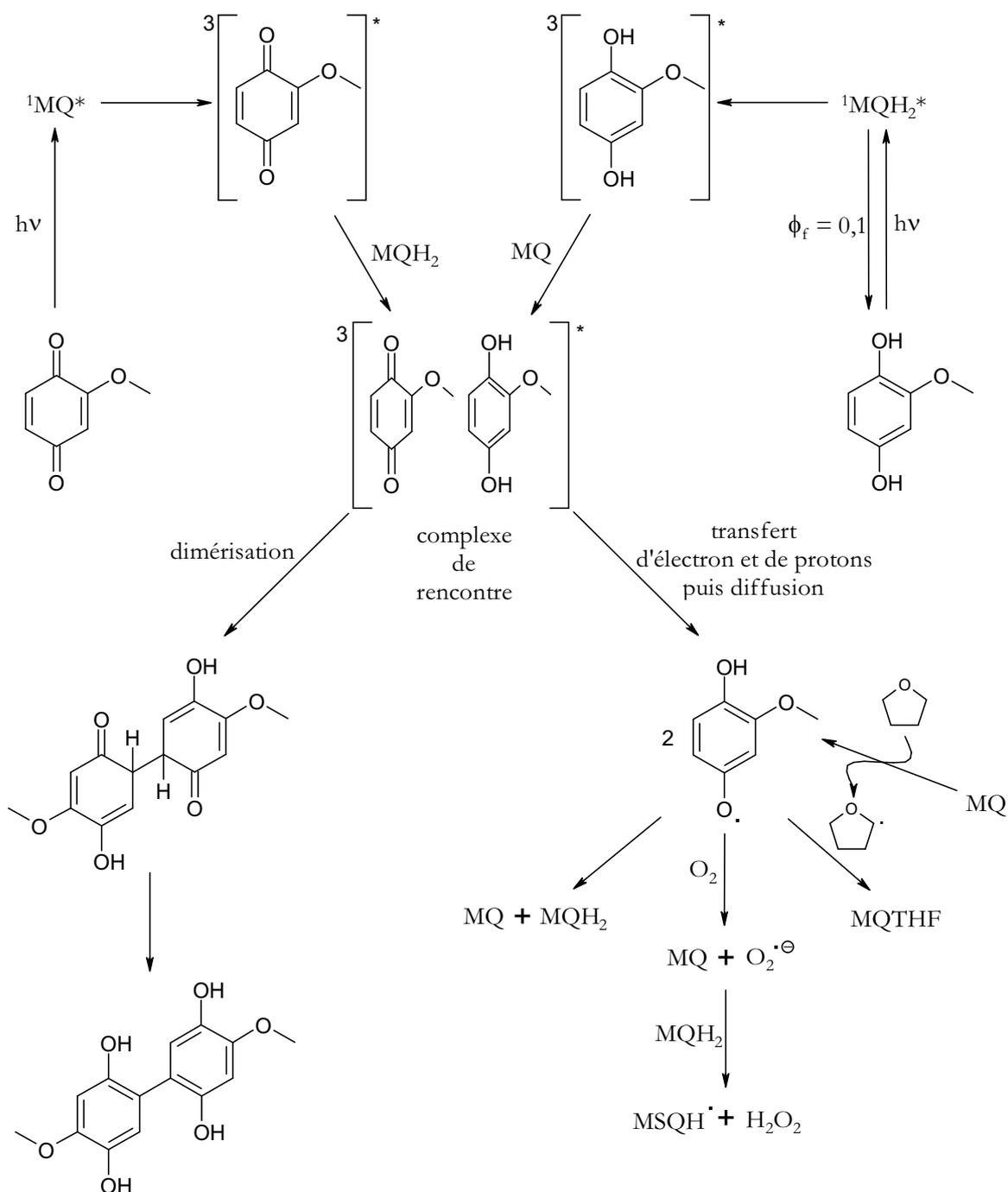


Schéma 14 : Mécanismes impliqués dans la photoréaction du système méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone en solution organique.

Le mécanisme de dimérisation reste encore très obscur. Boule et collaborateurs postulent que la formation du dimère de type dihydroquinone à partir du complexe de rencontre est due à une réaction ionique (Schéma 8) car d'une part le rendement de la réaction dépend du pH[§] et d'autre part, la littérature indique que deux radicaux

[§] Les bases jouent sur l'équilibre céto-énolique.

semiquinones ne font qu'une chose : dismuter. Cependant Lehman & Evans⁵⁸ ont récemment remarqué le comportement anormal de certaines *o*- et *p*-quinones. En effet, ils constatent que les voltamogrammes cycliques expérimentaux sont parfois différents des voltamogrammes calculés en admettant que la seule réaction des radicaux semiquinones est la dismutation. Pour expliquer ceci, les auteurs invoquent de possibles réactions bimoléculaires, autres que le transfert électronique, mais restent très vagues à ce sujet. Un couplage radicalaire entre deux radicaux $MSQH^\bullet$ peut donc être envisagé (Schéma 15). L'effet du pH sur la vitesse d'apparition de la dihydroquinone observé en irradiation continue est aussi cohérent avec un tel couplage. En effet, nous savons d'une part qu'une augmentation de pH ralentit le processus de dismutation (Tableau 2) et d'autre part que les bases peuvent favoriser la formation du dimère en déplaçant l'équilibre céto-énolique vers la forme énol.

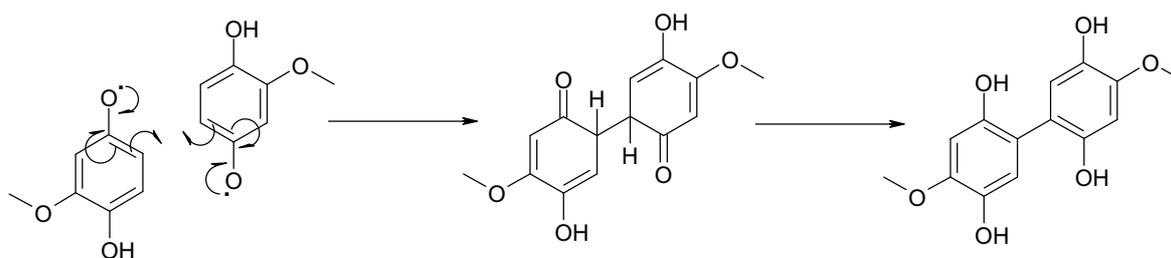
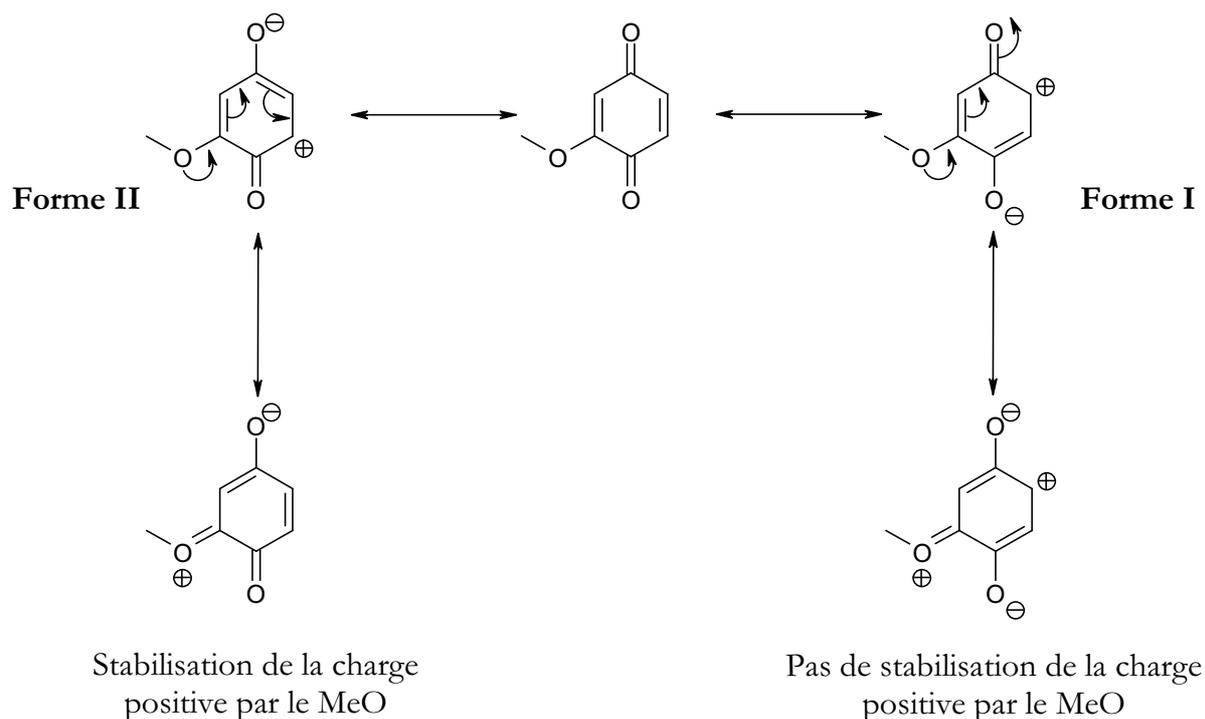


Schéma 15 : Mécanisme de formation de 2,5,2',5'-tétrahydroxybiphényle à partir de radicaux semiquinones.

Remarque sur la régiosélectivité de la dimérisation : Quelle que soit la réaction de dimérisation (ionique ou radicalaire), les groupes méthoxyles se situeront toujours en *para* de la liaison benzénique. Dans le cas d'une réaction ionique, la dimérisation résulte de l'attaque nucléophile de l'hydroquinone sur la *p*-quinone. Or, comme le montre le Schéma 16, le carbone situé en *para* du groupe méthoxyle de MQ est beaucoup électrophile que celui situé en *méta*, car la charge positive y est plus importante. Par conséquent, l'attaque nucléophile de MQH_2 s'effectuera sur le carbone de MQ situé en *para* du groupe méthoxyle. Dans le cas d'une réaction radicalaire, nous verrons plus tard que la densité électronique est plus grande sur le carbone en *para* du méthoxyle que celui en *méta*.



Réaction de la méthoxy-*p*-quinone dans l'eau

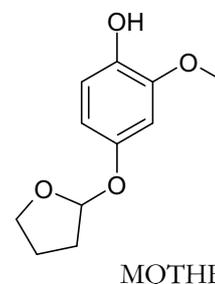
Sous irradiation à 355 nm et en solution aqueuse, MQ se transforme en MQH₂ et en hydroxyméthoxy-*p*-quinone qui, selon le pH, peut être sous sa forme anionique (MQO⁻) ou neutre (MQOH). Les études en photolyse par éclair indiquent que le triplet de la méthoxy-*p*-quinone disparaît en solution aqueuse sans former d'intermédiaires réactionnels observables avec notre système. Il nous a donc été impossible de proposer un mécanisme pour la formation de l'hydrométhoxy-*p*-quinone.

Réaction de méthoxy-*p*-quinone dans le tétrahydrofurane

L'irradiation de MQ dans du THF engendre la formation de MQH₂ et de MQTHF. Cette réaction s'effectue par un transfert d'atome d'hydrogène entre THF et ³MQ* ($k = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) qui engendre MSQH• et un radical tétrahydrofuranique (THF•). Dès lors deux chemins réactionnels sont possibles :

- ces deux radicaux se recombinent dans la cage de solvant et forme MQTHF,
- ou ils diffusent dans le milieu permettant la dismutation des MSQH• (et donc la formation de MQH₂).

Il reste cependant à éclaircir la structure exacte de MQTHF. L'effet hypsochrome observé entre le spectre de MQH₂ et de MQTHF suggère que le substituant THF est lié à un oxygène et non directement sur le cycle aromatique (dans ce cas l'effet observé aurait été bathochrome). Quel oxygène ? Récemment Hewgill et collaborateurs ont analysé, par résonance paramagnétique électronique (RPE), la structure électronique du radical semiquinone issu du *n*-butyl ester de la 6-(±)-*N*-alanyl-2-*tert*-butyl-1,4-quinone⁵⁹. Ils concluent que l'oxygène portant l'électron célibataire se situe en *méta* du substituant de la semiquinone le plus donneur d'électron. Cette conclusion, appliquée à MQ, suggère que le substituant THF de MQTHF se situe sur l'oxygène en *méta* du groupe méthoxyle qui s'avère aussi être le moins encombré.



Réaction de MQ en présence d'alcool coniférylique éthylé (ACE)

Lorsque MQ est longuement irradiée en présence d'ACE dans l'acétonitrile, de faibles quantités de tEC et de MQH₂ sont détectées. Toutefois, les études en photolyse par éclair montrent que ³MQ* est désactivé par l'alcool coniférylique avec une constante de vitesse d'environ 2×10⁹ M⁻¹.s⁻¹. Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans ces réactions, nous avons mesuré les constantes de quenching de ³MQ* par plusieurs composés dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Quencheurs	k _q (M ⁻¹ .s ⁻¹)
THF	2×10 ⁷
EtOH	10 ⁷
DMB	10 ⁹
MQH ₂	4×10 ⁹
ACE	2×10 ⁹

Tableau 3 : Valeurs des constantes de quenching du triplet de la méthoxy-*p*-quinone par divers composés dans CCl₄ dégazé (DMB = *p*-diméthoxybenzène).

Ces résultats nous montrent que le triplet de la méthoxy-*p*-quinone réagit plus rapidement avec les composés aromatiques qu'avec les composés saturés. La formation de MSQH• est observée pour tous les composés excepté pour ACE et DMB. Ceci suggère que la désactivation de ³MQ* par ACE s'effectue par un transfert d'électron provenant du

système π de l'alcool coniférylique vers $^3\text{MQ}^*$ suivi d'un retour de l'électron vraisemblablement plus rapide que le transfert de proton devant aboutir à la formation d'un radical semiquinone et d'un radical coniférylique (Schéma 17). Ces études nous montrent aussi que MQH_2 quenche $^3\text{MQ}^*$ de la même façon à la seule différence que le transfert de proton semble ici plus rapide que le transfert d'électron en retour.

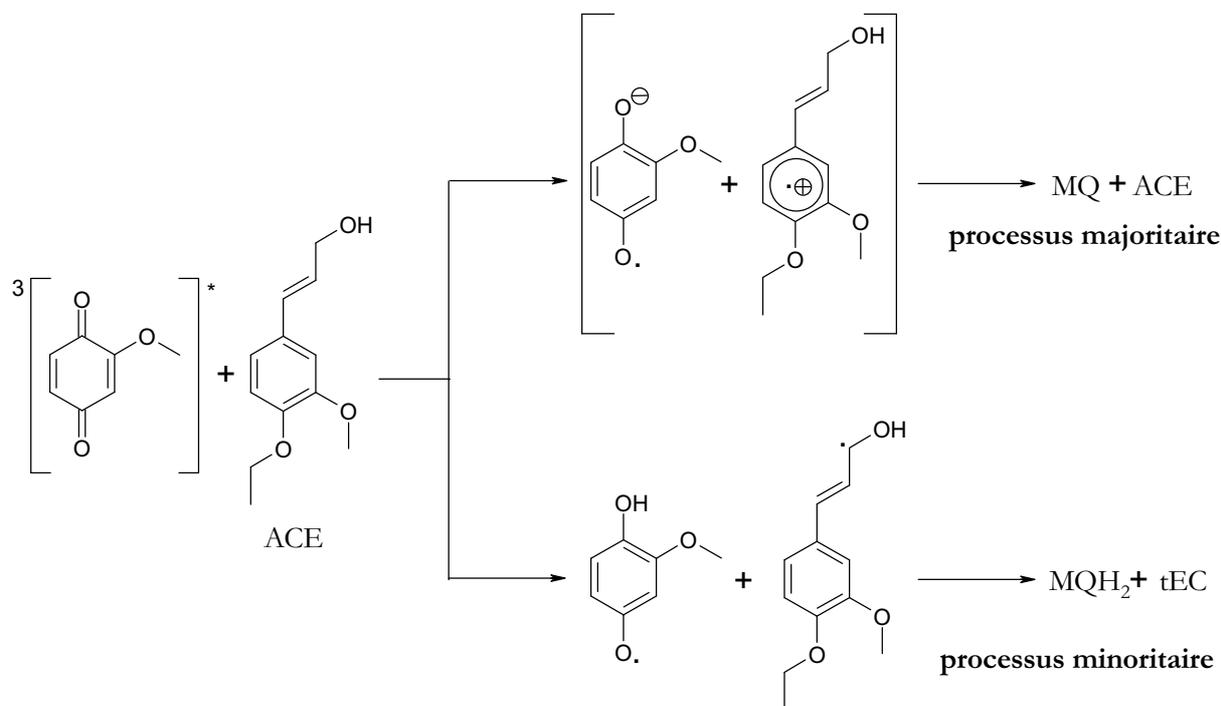


Schéma 17 : Mécanismes de la réaction entre le triplet de la méthoxy-*p*-quinone et l'alcool *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamique.

La formation de la méthoxyhydroquinone et du *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldéhyde à partir de MQ et ACE est très certainement due à un transfert d'atome d'hydrogène provenant du méthylène d'ACE vers $^3\text{MQ}^*$ formant les radicaux cétyles du *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldéhyde et MSQH^\bullet dont la dismutation engendre MQH_2 et MQ (Schéma 17).

Réaction de MQH_2 en présence de *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldéhyde

Une irradiation sélective de MQH_2 en présence de petites quantités de tEC (responsable de moins de 5% de l'absorption totale à la longueur d'onde d'excitation) entraîne une isomérisation *cis-trans* du coniféraldéhyde. Cette réaction passe par un transfert d'énergie entre le triplet de MQH_2 et tEC car O_2 désactive l'isomérisation**.

** O_2 peut désactiver l'état excité triplet de MQH_2 .

Cependant, notre appareillage de photolyse par éclair ne nous permettant pas d'exciter sélectivement MQH₂, nous ne pouvons pas conclure définitivement sur le mécanisme de cette réaction.

Nous venons donc de décrire la totalité des réactions observées lors de l'irradiation de MQ et MQH₂ en fonction de différents paramètres ce qui nous donnent de très bonnes bases pour mieux comprendre l'instabilité des pâtes à papier mécaniques (voir D de ce chapitre).

C – Etudes de la photoréactivité des dimères

Bien que les réactions de dimérisation du couple MQ/MQH₂ soient très peu probables dans les pâtes (voir observations de Castellan et collaborateurs⁴⁹), nous avons étudié le comportement photochimique de BMQH₂ qui devrait être le précurseur de BMQ dont le mécanisme de photocyclisation, très proche de celui des phényl-*p*-benzoquinones, n'a jamais été étudié en détail (partie A).

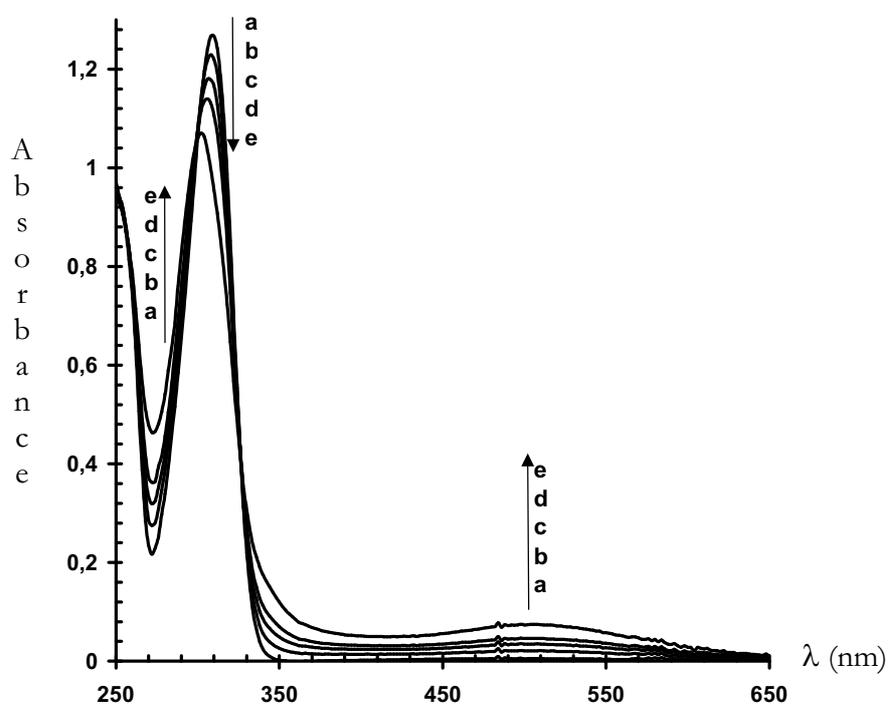


Figure 13 : Irradiation de la 2,5,2',5'-tétrahydroxybiphényle dans de l'éthanol aéré (a = 0 minute, b = 5 minutes, c = 10 minutes, d = 15 minutes, e = 30 minutes).

1 - De BMQH₂ à BMQ

L'irradiation de BMQH₂ en solution dans de l'éthanol dégazé conduit à la lente formation de QH₂Q et BMQ (vérification par CCM – Figure 13). Cette réaction est accélérée lorsque la solution est aérée. Par ailleurs, l'ajout de soude à une solution de BMQH₂ dans EtOH engendre le monoanion de la dihydroquinone (BMQH⁻) qui se transforme thermiquement en QH₂Q et BMQ au contact de l'oxygène moléculaire de l'air (Figure 14). Dans ces conditions, la formation de BMQ est probablement due à la réaction du monoanion du quinhydrol, QH₂Q, avec O₂ présent dans le milieu puisque l'ajout d'acide induit une légère modification de la bande visible. Ces observations sont complètement en accord avec l'oxydation d'hydroquinones par l'oxygène moléculaire (cf. chapitre I).

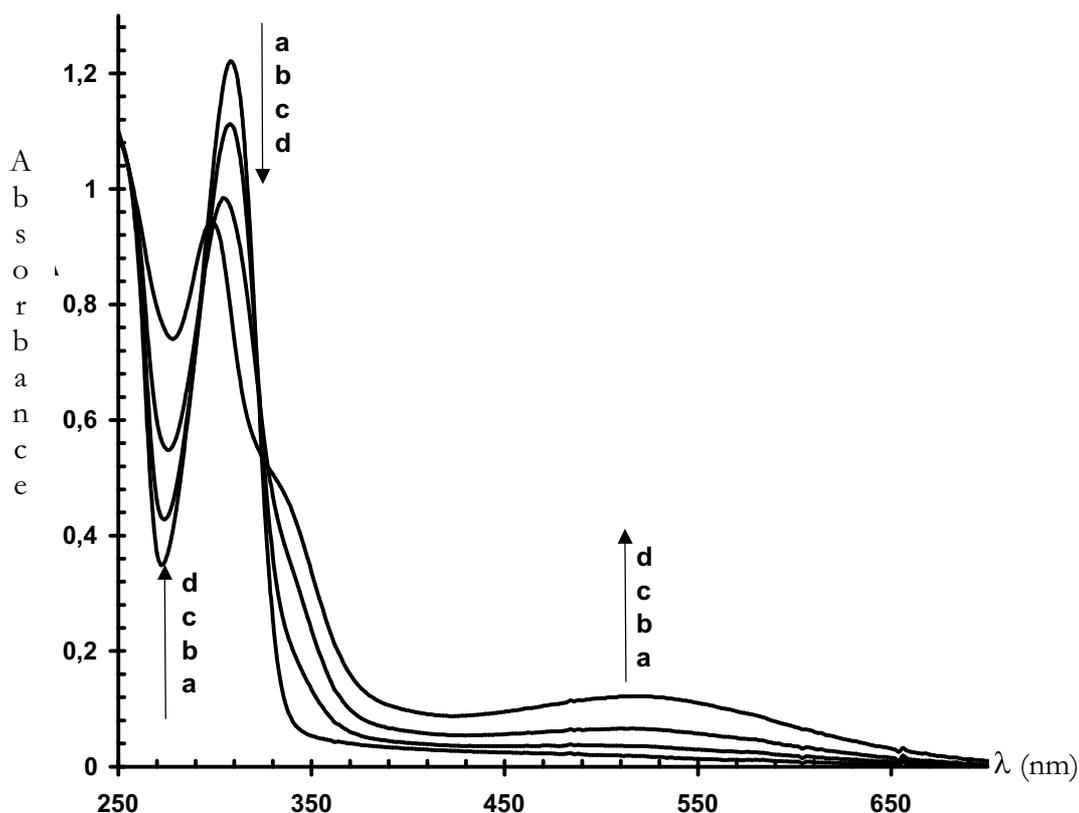


Figure 14 : Effet de l'oxygène moléculaire sur une solution alcaline de 2,5,2',5'-tétrahydroxybiphényle (a = atmosphère inerte, b = 2 minutes de barbotage d'air, c = 5 minutes de barbotage d'air, d = 10 minutes de barbotage d'air).

2 - De BMQ à BF

Irradiation continue

Une solution de BMQ irradiée à 355 nm dans de l'acétonitrile dégazé ($7 \times 10^{-4} \text{M}$) développe une nouvelle absorption entre 300 et 580 nm (Figure 15). Le spectre obtenu par soustraction entre le spectre enregistré après un court temps d'irradiation et le spectre initial multiplié par le pourcentage de BMQ non consommée est identique à celui de BF dans le même solvant (insert Figure 15). Une analyse par CCM du mélange final où plus de 50% de BMQ a été photolysée montre que seuls la diquinone et le dibenzofurane sont présents dans la solution. Ceci indique que la photoconversion de BMQ en BF est quasiment quantitative et que le dibenzofurane, qui absorbe à la longueur d'onde d'excitation, est photostable. Ce dernier point a été vérifié lors de l'irradiation d'une solution de BF pendant une période 5 fois plus grande que la plus longue des irradiations effectuées sur BMQ : aucun changement notable de l'absorption n'a pu être détecté.

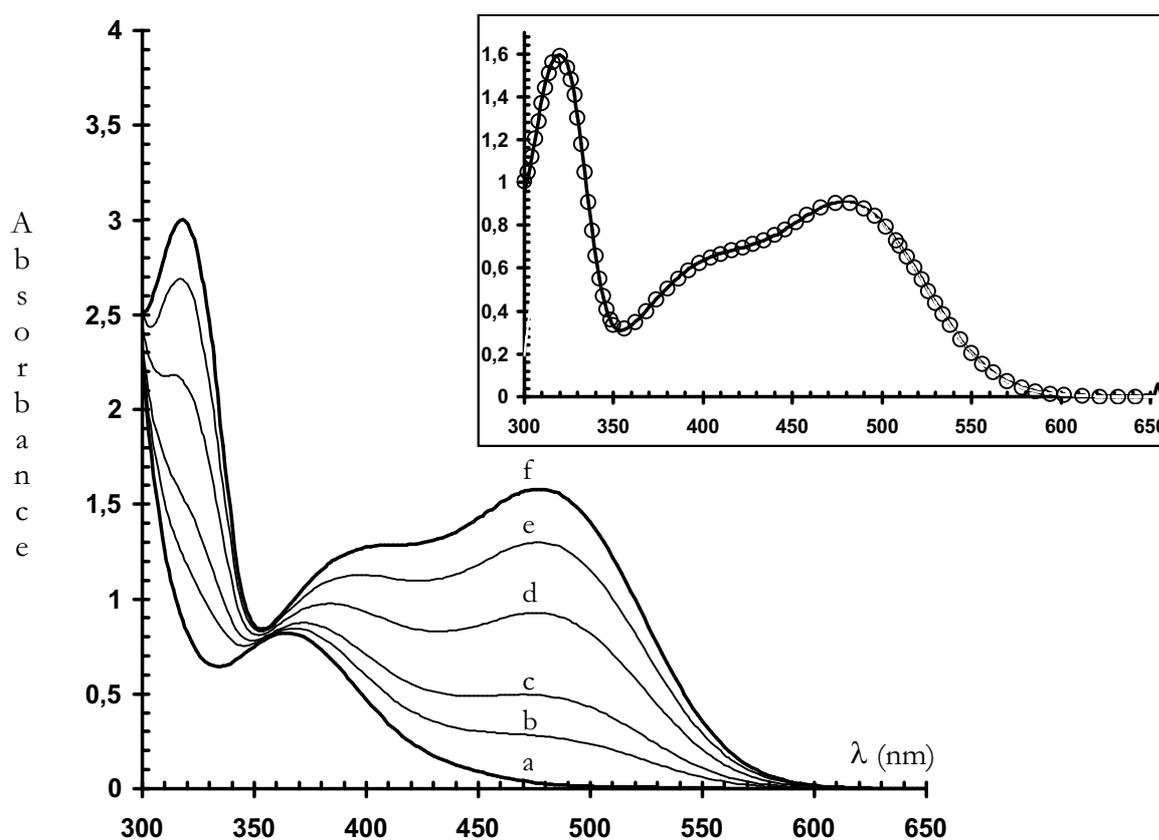


Figure 15 : Irradiation de la 4,4'-diméthoxybiphényl-2,5,2',5'-diquinone ($7 \times 10^{-4} \text{M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) dans MeCN dégazé - a = 0 min, b = 1 min, c = 2 min, d = 5 min, e = 10 min, f = 15 min. Insert : trait fin = spectre d – spectre a, trait épais = spectre d – 0,64*spectre a, cercles = spectre de BF.

Dans de l'acétonitrile dégazée, le rendement quantique de formation de BF^{††} à 300K est de $0,48 \pm 0,02$. Les valeurs de ce rendement quantique (ϕ_r) dans d'autres solvants sont rassemblées dans le Tableau 4 : ϕ_r est faible dans le benzène et augmente avec la polarité du solvant caractérisée par la valeur du paramètre $E_T(30)$ ⁶⁰.

Solvant	$E_T(30)$	ϕ_r
Benzène (PhH)	34,5	$0,08 \pm 0,01$
Anisole (PhOMe)	37,2	$0,18 \pm 0,02$
CH ₂ Cl ₂	41,1	$0,45 \pm 0,02$
Benzonitrile (PhCN)	42,0	$0,45 \pm 0,02$
MeCN	46,0	$0,48 \pm 0,02$
EtOH	51,1	$0,53 \pm 0,05$

Tableau 4 : Rendements quantiques de formation de BF à 300K dans plusieurs solvants dégazés caractérisés par leur $E_T(30)$.

ϕ_r augmente rapidement dans le benzène lors de l'addition de petites quantités d'acide acétique ou d'éthanol. Comme le montre le Tableau 5, ces composés augmentent la valeur de ϕ_r jusqu'à une limite (0,4-0,5) comparable aux rendements obtenus dans les solvants polaires.

	Acide acétique							Ethanol		
[réactif] (mM)	0	0,1	0,2	0,5	1,0	5,0	10,0	0	5,0	10,0
ϕ_r	0,09	0,17	0,24	0,37	0,48	0,52	0,48	0,12	0,39	0,40

Tableau 5 : Rendements quantiques de formation de BF en solution dans le benzène contenant différentes concentrations d'acide acétique (299K) et d'éthanol (291K).

Il est raisonnable de penser que cette réaction a lieu à partir de l'état triplet de BMQ, ³BMQ*. Cette hypothèse a été vérifiée en mesurant l'influence de la concentration en O₂ dissous dans la solution (Tableau 6). De ces résultats, nous pouvons déduire les constantes de Stern-Volmer ($k_q\tau$) en supposant que seul ³BMQ*, ayant une durée de vie τ , est désactivée avec une constante de vitesse k_q . Si cette hypothèse est correcte et avec un k_q égal à $2-3 \times 10^9 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (gamme de valeurs classique pour le quenching d'un triplet de quinone par l'oxygène moléculaire) la durée de vie de ³BMQ* devrait être d'environ 400-

†† Pour les méthodes d'estimation employées, voir les détails expérimentaux.

600 ns dans l'acétonitrile et l'éthanol. La similitude des $k_q\tau$ dans MeCN et EtOH incite à penser que ce triplet est de nature $\pi\pi^*$ car un triplet $n\pi^*$, ayant une forte tendance à arracher un atome d'hydrogène à l'éthanol, devrait avoir une durée de vie beaucoup plus courte et donc un $k_q\tau$ beaucoup plus petit que dans MeCN.

% O ₂	ϕ_r dans EtOH	ϕ_r dans MeCN
0	0,55	0,48
21 (air)	0,18	0,16
50	0,08	0,08
100	0,03	0,04
$k_q\tau$ (M ⁻¹)	1200	1100

Tableau 6 : Rendements quantiques de formation de BF en fonction de la concentration en O₂ dans l'éthanol et l'acétonitrile à 300 K (les concentrations en O₂ à 100% sont respectivement dans l'éthanol⁶¹ et l'acétonitrile⁶² de 7,8 et 8,4 mM).

La température a une influence surprenante sur ϕ_r (Tableau 7) : quand elle augmente, ϕ_r augmente dans les solvants polaires et diminue dans les solvants apolaires !

	Benzène				Acétonitrile		
Température (K)	284	293	300	308	275	300	311
ϕ_r	0,14	0,12	0,08	0,05	0,30	0,42	0,6

Tableau 7 : Effet de la température sur ϕ_r dans le benzène et l'acétonitrile.

Photolyse par éclair

Données spectrales : Dans l'acétonitrile et immédiatement après l'éclair lumineux (≈ 5 ns), une première espèce transitoire absorbe sur la totalité du visible avec un maximum à 450 nm et un minimum à 390 nm (Figure 17). Cette espèce disparaît avec une durée de vie de l'ordre de 500 ns, en donnant naissance à une deuxième espèce transitoire, X, caractérisée par deux bandes d'absorption (maximums à 370 et 750 nm). Celle-ci disparaît à son tour en quelques microsecondes cédant la place à des produits stables dont le spectre d'absorption présente un maximum à 480 nm et un minimum à 360 nm (Figure 17). Ce spectre semble en effet correspondre à la somme de deux produits : un,

majoritaire et aisément identifié comme étant BF ; et un autre, minoritaire, absorbant entre 300 et 400 nm.

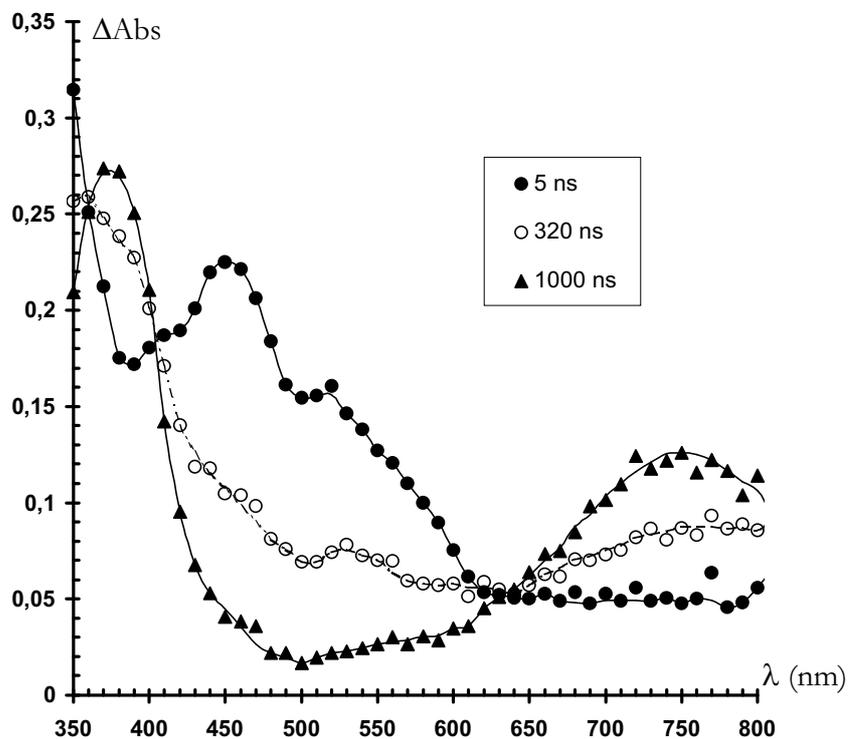


Figure 16 : Spectres des espèces transitoires de la 4,4'-diméthoxybiphényl-2,5,2',5'-diquinone dans l'acétonitrile dégazé pendant l'intervalle de temps 0-1 μ s après l'excitation.

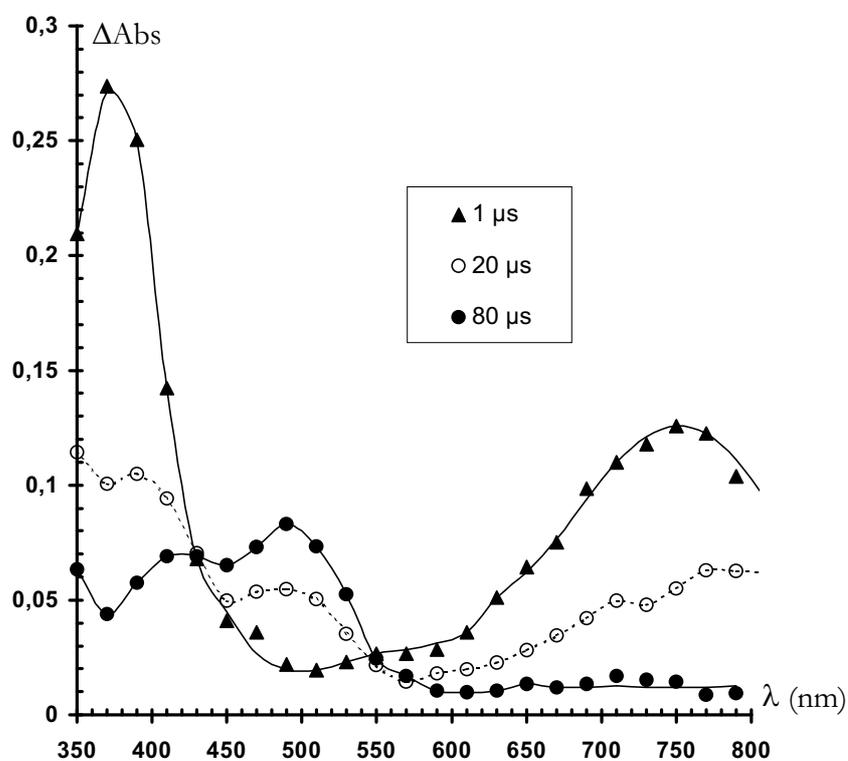


Figure 17 : Spectres des espèces transitoires de la 4,4'-diméthoxybiphényl-2,5,2',5'-diquinone dans l'acétonitrile dégazé entre 1 et 80 μ s après l'excitation.

Pour des solutions dégazées dans du benzène ou du benzonitrile, les spectres des espèces transitoires sont à peu près similaires à ceux observés dans l'acétonitrile. Les seules différences sont :

- un élargissement de la bande d'absorption de la première espèce (surtout du côté rouge),
- un déplacement de la bande « rouge » de λ de 750nm à 800 nm et une légère augmentation du rapport entre les intensités des bandes « bleue » (370 nm) et « rouge » (800 nm).

De façon surprenante, l'amplitude du spectre des produits stables est à peu près la même quel que soit le solvant considéré alors qu'en irradiation continue ϕ_r est six fois plus grand dans l'acétonitrile que dans le benzène. Le mécanisme de cette photocyclisation semble donc être différent en irradiation continue et en photolyse éclair car dans le cas contraire, l'amplitude du spectre final aurait dû être plus faible dans le benzène que dans l'acétonitrile.

Données cinétiques : La durée de vie τ_T de la première espèce formée (décroissance de premier ordre) dépend peu du solvant mais beaucoup de la température et de la concentration en oxygène moléculaire dissous dans la solution. Les valeurs de constantes de quenching (k_q) ont pu être déterminées à partir d'une régression linéaire sur les points $1/\tau$ vs. $[O_2]$: $k_q = 1,6 \times 10^9$ et $2,5 \times 10^9$ $M^{-1}.s^{-1}$ respectivement dans le benzène et l'acétonitrile. Ces valeurs sont à peu près égales au neuvième de la constante de diffusion et donc typiques du quenching d'un état triplet par O_2 .

L'influence de la température sur cette première espèce a été étudiée dans le benzène et l'acétonitrile entre 281 et 343K. Les courbes d'Arrhénius, $\ln(1/\tau)$ vs. $1/T$, sont clairement incurvées (Figure 18) ce que l'on peut interpréter en supposant qu'au moins deux processus contribuent à la disparition de cette espèce :

- un avec une énergie d'activation très faible et supposée nulle - constante de vitesse k_0 ,
- un autre possédant une constante de réaction (k_{TX}) pouvant s'exprimer de la façon suivante : $k_{TX} = A_{TX} \exp(-\Delta E_{TX}/RT)$.

L'inverse de la durée de vie observée est donc $1/\tau = k_0 + k_{TX} = k_0 + A_{TX} \times \exp(-\Delta E_{TX}/RT)$. Une analyse par régression non linéaire de $1/\tau = f(1/T)$ avec $f(x) = a + b \times \exp(-cx)$ permet de déterminer les valeurs de k_0 , A_{TX} et ΔE_{TX} (Tableau 8).

Solvant	Benzène	Acétonitrile
k_0 (10^6 s^{-1})	$0,73 \pm 0,18$	$1,14 \pm 0,17$
$\log_{10}(A_{TX})$	$12,16 \pm 0,40$	$12,20 \pm 0,30$
ΔE_{TX} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$35,1 \pm 2,5$	$36,0 \pm 2,0$

Tableau 8 : Données cinétiques de la décroissance du triplet de la 4,4'-diméthoxybiphényl-2,5,2',5'-diquinone dans le benzène et l'acétonitrile.

Un bon test des valeurs obtenues par cette analyse non linéaire consiste à vérifier que le tracé $\ln(1/\tau - k_0)$ en fonction de $1/T$ est linéaire puisque $1/\tau - k_0 = A_{TX} \exp(-\Delta E_{TX}/RT)$ - Figure 18.

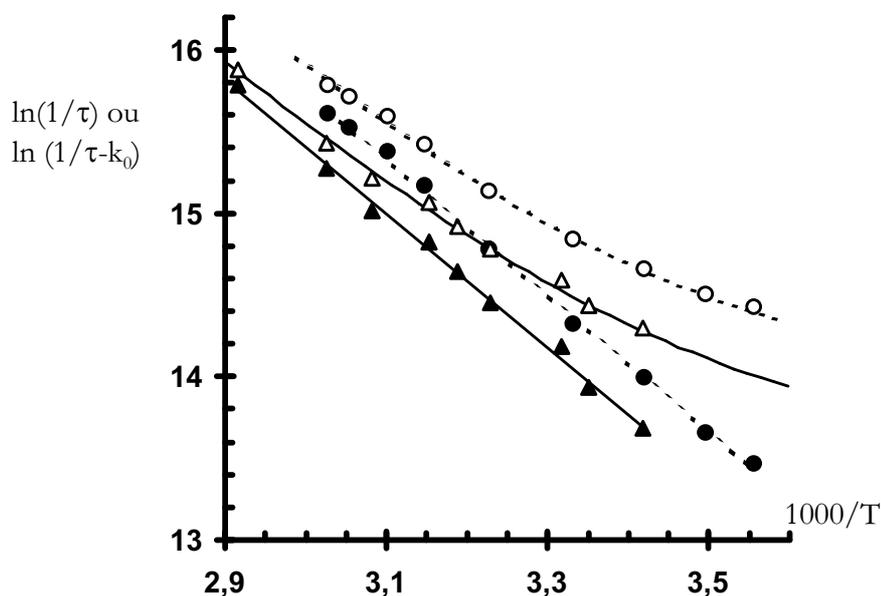


Figure 18 : Courbes d'Arrhénius pour la durée de vie du triplet de BMQ, τ , dans le benzène (\blacktriangle) et dans l'acétonitrile (\bullet), et tracé de $\ln(1/\tau - k_0)$ en fonction de $1/T$ dans le benzène ($\Delta - k_0 = 0,73 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) et dans l'acétonitrile ($\circ - k_0 = 1,14 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$).

Bien que les rendements quantiques dans le benzène soient très sensibles à la présence de l'acide acétique, la durée de vie du triplet ne subit en aucun cas son influence,

ce qui indique clairement que l'acide acétique n'intervient que sur une des réactions postérieures à la disparition du triplet.

La décroissance de la seconde espèce transitoire, X, a été enregistrée dans l'acétonitrile à 750 nm et a pu être analysée comme une somme de processus de premier et de second ordre ($k_1 \approx 2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ et $k_2/\epsilon \approx 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Dans le benzène, cette décroissance est régie essentiellement par une loi de second ordre ($k_2/\epsilon \approx 2,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 800 nm) accompagnée d'une faible contribution de premier ordre ($k_1 \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$). L'analyse de la cinétique de disparition de X à 370 nm dans PhH donne un k_2/ϵ d'environ $10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui montre que les deux bandes d'absorption « bleue » et « rouge » appartiennent à la même espèce. Cependant, il convient de considérer préférentiellement les valeurs obtenues à 800 nm car ces analyses dépendent fortement de l'estimation de la valeur de l'absorption résiduelle et l'absorption finale est nulle à 800 nm ce qui n'est pas le cas à 370 nm.

L'ajout d'acide acétique dans le benzène et dans l'acétonitrile transforme progressivement la cinétique de disparition de X d'un mélange de premier et de deuxième ordre vers un pseudo-premier ordre (Tableau 9).

	Benzène ^a				Acétonitrile ^b				
[AcOH] (mM)	0	1	10	20	0	10	20	50	100
k_1 (10^4 s^{-1})	1	3,4	16	31,5	2,0	2,4	2,8	3,8	6,5
k_2/ϵ ($10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	1,9	1,7	1,6	1,6	0,44	0,57	0,54	0,57	0,46

Tableau 9 : Constantes de vitesse de premier et de deuxième ordre régissant la décroissance de X en fonction de la quantité d'acide acétique dans le benzène et l'acétonitrile. ^a mesure à 800 nm. ^b mesure à 760 nm.

Discussion sur le mécanisme

La première étape consiste en la formation de l'état excité singulet (¹BMQ*) qui se transforme en un état excité triplet de nature $\pi\pi^*$ (³BMQ*). Le rendement de ce passage

intersystème est très certainement proche de l'unité comme pour la plupart des *p*-quinones.

L'étape suivante est la cyclisation de $^3\text{BMQ}^*$ en espèce intermédiaire X. L'efficacité de cette réaction (ϕ_{TX}) est contrôlée par la compétition entre la désactivation non radiative du triplet vers l'état fondamental et la cyclisation vers X. Les études en fonction de la température nous permettent de proposer que :

- la désactivation de $^3\text{BMQ}^*$ est régie par une constante k_0 d'environ 10^6 s^{-1} peu ou pas influencée par la température,
- la cyclisation se fait avec une constante de vitesse $k_{\text{TX}} = A_{\text{TX}} \exp(-\Delta E_{\text{TX}}/RT)$ où la barrière d'énergie à franchir (ΔE_{TX}) est d'environ $35,5 \pm 2,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et le facteur de fréquence est d'environ $10^{12 \pm 0,5} \text{ s}^{-1}$. Cette dernière valeur indique que ce processus s'effectue avec conservation du spin et donc que la première forme de X est un biradical triplet.

Les valeurs de ϕ_{TX} , égal à $k_{\text{TX}}/(k_0+k_{\text{TX}})$ sont pratiquement identiques à ϕ_r dans l'acétonitrile ce qui est loin d'être le cas dans le benzène (Tableau 10)

	T (K)	ϕ_r	ϕ_{TX}	ϕ_{XBF}
Benzène	284	0,14	0,430	0,325
	293	0,12	0,543	0,221
	300	0,08	0,624	0,129
	308	0,05	0,705	0,071
Acétonitrile	275	0,30	0,291	1,04
	300	0,42	0,466	0,92
	311	0,60	0,592	1,01

Tableau 10 : Effet de la température sur ϕ_r , ϕ_{TX} et ϕ_{XBF} dans le benzène et l'acétonitrile.

Les ϕ_{TX} ont été calculés à partir de $k_0 = 0,73 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_{\text{TX}} = 35,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A_{\text{TX}} = 10^{12,164} \text{ s}^{-1}$ pour le benzène et de $k_0 = 1,08 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_{\text{TX}} = 36,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $A_{\text{TX}} = 10^{12,2} \text{ s}^{-1}$ pour l'acétonitrile.

Les valeurs du produit $k_q\tau$, obtenues en photolyse par éclair par la mesure directe de k_q et τ , sont identiques à celles obtenues en irradiation continue dans le cas de MeCN (1100 M^{-1}). Ceci justifie notre hypothèse selon laquelle seul ${}^3\text{BMQ}^*$ subit l'influence de O_2 . D'ailleurs la durée de vie de X est peu ou pas affectée par la présence d'oxygène moléculaire.

La dernière étape de cette photocyclisation est la conversion de X en BF. Cependant, cet intermédiaire cyclisé peut être de nature biradicalaire ou zwitterionique (Schéma 18) comme nous le démontrerons au cours du chapitre suivant, mais nous considérerons ici qu'il est de nature zwitterionique.

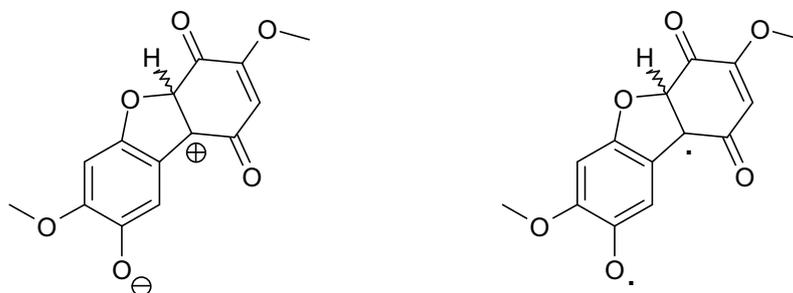


Schéma 18 : Représentation des formes possibles de l'intermédiaire X.

La comparaison entre les valeurs de ϕ_{TX} et de ϕ_{r} indique que le rendement de transformation de X en BF ($\phi_{\text{XBF}} = \phi_{\text{r}}/\phi_{\text{TX}}$) est quasiment quantitatif dans l'acétonitrile mais pas dans le benzène. Dans ce solvant, le rendement est fortement dépendant de la température (ϕ_{XBF} décroît de 0,32 à 0,07 quand la température passe de 284 à 308K) montrant qu'un processus est en compétition avec la formation de BF. Ce processus est vraisemblablement une réouverture de X en BMQ puisque seul BF est formé au cours de l'irradiation de la diquinone. En supposant que l'intermédiaire X ne se transforme qu'en diquinone et en dibenzofurane, le rendement de transformation de X en BF est $\phi_{\text{XBF}} = k_{\text{XBF}}/(k_{\text{XBMQ}} + k_{\text{XBF}})$ où k_{XBMQ} et k_{XBF} sont respectivement les constantes de vitesse de réouverture de X et de sa transformation en BF. Ces constantes peuvent être écrites sous la forme $k_{\text{XY}} = A_{\text{XY}} \exp(-\Delta E_{\text{XY}}/RT)$ où $Y = \text{BMQ}$ ou BF. De ces relations découle la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{\phi_{\text{XBF}}}-1\right) = \ln\left(\frac{\phi_{\text{TX}}}{\phi_{\text{r}}}-1\right) = \ln\left(\frac{A_{\text{XBMQ}}}{A_{\text{XBF}}}\right) + (\Delta E_{\text{XBF}} - \Delta E_{\text{XBMQ}})/RT$$

Une régression linéaire de $\text{Ln}[(\phi_{\text{TX}}/\phi_r) - 1]$ en fonction de $1/T$ en utilisant les valeurs de k_0 , A_{TX} et ΔE_{TX} présentées dans le Tableau 8 nous donne $A_{\text{XBMQ}}/A_{\text{XBF}} = 4,8 \times 10^{10}$ et $\Delta E_{\text{XBF}} - \Delta E_{\text{XBMQ}} = 56,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Dans le benzène et à 300K, la constante de vitesse de disparition de X, $1/\tau_X = k_{\text{XBF}} + k_{\text{XBMQ}}$, est d'environ $1,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ et $\phi_{\text{XBF}} = k_{\text{XBF}}/(k_{\text{XBMQ}} + k_{\text{XBF}}) = \phi_r/\phi_{\text{TX}} = 0,129$. On en déduit $k_{\text{XBF}} \approx 1,8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{XBMQ}} \approx 1,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. De cette dernière valeur et avec l'hypothèse que $\Delta E_{\text{XBF}} \approx 0$, c'est-à-dire que $\Delta E_{\text{XBMQ}} \approx 56,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, on obtient $A_{\text{XBMQ}} \approx 8,6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.

Ces valeurs peuvent être déterminée d'une autre façon. L'addition de 10^{-4} M d'AcOH dans PhH à 300 K fait passer ϕ_r de 0,08 à 0,17 (Tableau 7) mais n'a pas d'effet sur la durée de vie du triplet et donc sur ϕ_{TX} . L'acide acétique ouvre par conséquent une nouvelle voie pour la transformation de X en BF. La constante de vitesse de cette réaction k_{AcOH} , pente de la régression linéaire sur les valeurs rassemblées dans le Tableau 9, est de $1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$. A partir des valeurs de ϕ_{XBF} égales 0,129 et 0,274 pour une concentration en AcOH de 0 et 10^{-4} M respectivement, obtenues grâce à la formule suivante,

$$\phi_{\text{XBF}} = \frac{k_{\text{XBF}} + k_{\text{AcOH}}[\text{AcOH}]}{k_{\text{XBF}} + k_{\text{AcOH}}[\text{AcOH}] + k_{\text{XBMQ}}} = \frac{\phi_r}{\phi_{\text{TX}}}$$

on obtient $k_{\text{XBF}} \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{XBMQ}} \approx 6,7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Ceci conduit à $A_{\text{XBMQ}} \approx 4,8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, avec $\Delta E_{\text{XBMQ}} \approx 56,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

On remarquera que la valeur du facteur préexponentiel ($4,8-8,6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) pour la réouverture de X est en accord avec une réaction intramoléculaire bénéficiant d'un gain d'entropie car la rotation devient possible autour de la liaison benzénique.

Avant de décrire plus en détails les mécanismes propres à la photolyse par éclair, il nous faut expliquer le phénomène surprenant observé en irradiation continue : l'augmentation de ϕ_r dans les solvants polaires et sa diminution dans les solvants apolaires lorsque la température augmente. On peut supposer que la réouverture existe dans MeCN tout comme dans le benzène et que les valeurs de ΔE_{XBMQ} et A_{XBMQ} sont voisines dans ces deux solvants. Cependant, dans la gamme de température étudiée (281-343 K), ϕ_{XBF}

reste toujours proche de l'unité : à 300 K, par exemple, on calcule pour k_{XBMQ} une valeur de l'ordre de $3,5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ alors que k_{XBF} est d'environ $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire quasiment 10 fois plus grande que k_{XBMQ} . Une augmentation de température ne fera qu'augmenter le rendement de cyclisation du triplet et donc le rendement quantique de formation en dibenzofurane. Par contre, les valeurs de k_{XBMQ} et de k_{XBF} dans le benzène à 300 K calculées plus haut sont respectivement de $0,6-1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ et de $1-2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, ce qui montre que même si le rendement en triplet augmente lors d'une élévation de température, le rendement global de la réaction diminue, car ΔE_{XBMQ} est supérieur à ΔE_{TX} ($58,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ contre $35,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Mécanismes propres aux conditions de photolyse par éclair

Dans les conditions de la photolyse par éclair, c'est-à-dire une excitation lumineuse brève et surtout très intense, la décroissance de l'intermédiaire X est en grande partie régie par un processus de second ordre dans le benzène et l'acétonitrile avec un k_2/ϵ respectivement de $1,7 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 840 nm et de $0,55 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 780 nm. Les coefficients d'extinction molaire de X ont été déterminés par actinométrie relative en utilisant l'absorption du triplet de la benzophénone en prenant en compte ϕ_{TX} : ils sont de $4000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 840 nm dans PhH et de $8000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 750 nm dans MeCN. On obtient donc un k_2 égal à $6,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ dans le benzène et égal à $4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ dans l'acétonitrile, valeurs proches de la constante de vitesse d'une réaction contrôlée par la diffusion.

Aussitôt après la disparition du triplet, l'absorption de X dans la région infrarouge est d'environ 0,04 dans le benzène et 0,08 dans MeCN. Le maximum de la concentration de X, $[X_{\text{max}}]$, est donc de l'ordre de $10 \mu\text{M}$ dans les deux solvants ce qui rend la valeur $k_2[X_{\text{max}}]/k_1$ égale à environ 8 dans le benzène et 2 dans l'acétonitrile. Une intégration numérique indique que le rendement en produits résultant du processus de second ordre est environ 5 et 1,5 fois plus grand que le rendement issu du processus de premier ordre. Par conséquent, les produits obtenus en photolyse par éclair, et principalement dans le cas du benzène, proviennent essentiellement des réactions de second ordre.

Nous avons fait remarquer précédemment que le spectre obtenu après disparition complète de X était très proche de celui de BF et identique quel que soit le solvant. Ceci montre que les réactions de second ordre produisent principalement BF avec une grande efficacité. Par conséquent le rendement de réaction augmente dans le benzène quand les conditions d'irradiation favorisent la formation de grandes quantités de X. Lorsque BMQ est irradiée avec un laser Q-switch Nd³⁺ triplé en fréquence (BMI, 20ns, ≈20mJ/impulsion, 1Hz) fonctionnant en mode déclenché. Le rapport entre les vitesses d'apparition de BF dans l'acétonitrile et le benzène est d'environ 2 alors qu'il est de 5 en irradiation stationnaire. Ce rapport tombe même à 1,4 quand le faisceau du laser est légèrement focalisé sur la cellule, ce qui simule les conditions de la photolyse par éclair car on augmente encore les concentrations « instantanées » des espèces transitoires et celle de X en particulier. L'identification du ou des autres produits formés par cette réaction de second ordre n'a pu être menée à terme car ils se sont révélés très instables sous toutes conditions chromatographiques.

Conclusions sur ce mécanisme

Ces études sur la photocyclisation de BMQ en BF nous permettent de proposer le mécanisme représenté sur le **Schéma 19**. Le rendement chimique de cette réaction est quantitatif. L'absorption d'un photon porte la diquinone dans son état singulet excité qui fluoresce très peu et qui se transforme quantitativement en état triplet de nature $\pi\pi^*$. Ce triplet pourra soit se désactiver de façon non-radiative pour régénérer la diquinone de départ, soit cycliser pour former un intermédiaire X. Cette étape élémentaire de cyclisation dépend de la température et contrôle la valeur du rendement quantique ϕ_r limite obtenu dans les solvants les plus polaires à une température donnée. L'intermédiaire X va pouvoir se transformer en dibenzofurane par un simple transfert de proton du centre de cyclisation vers le phénolate soit par une réaction assistée par le solvant, soit par catalyse acide. Ces réactions de premier ordre sont accompagnées d'une réaction de second ordre consistant en un échange de protons entre deux intermédiaires X, réaction qui ne prend une importance significative que dans des conditions de photolyse par éclair. L'intermédiaire X peut aussi reformer le produit de départ par une réaction de réouverture dont l'énergie d'activation est supérieure à celle de cyclisation du triplet.

Nous n'avons pas traité en détail l'étape élémentaire de cyclisation et la nature de X car ces deux points font l'objet du chapitre suivant. Les quelques résultats obtenus au cours de nos recherches sur cette réaction seront utilisés pour mieux cerner ces deux sujets.

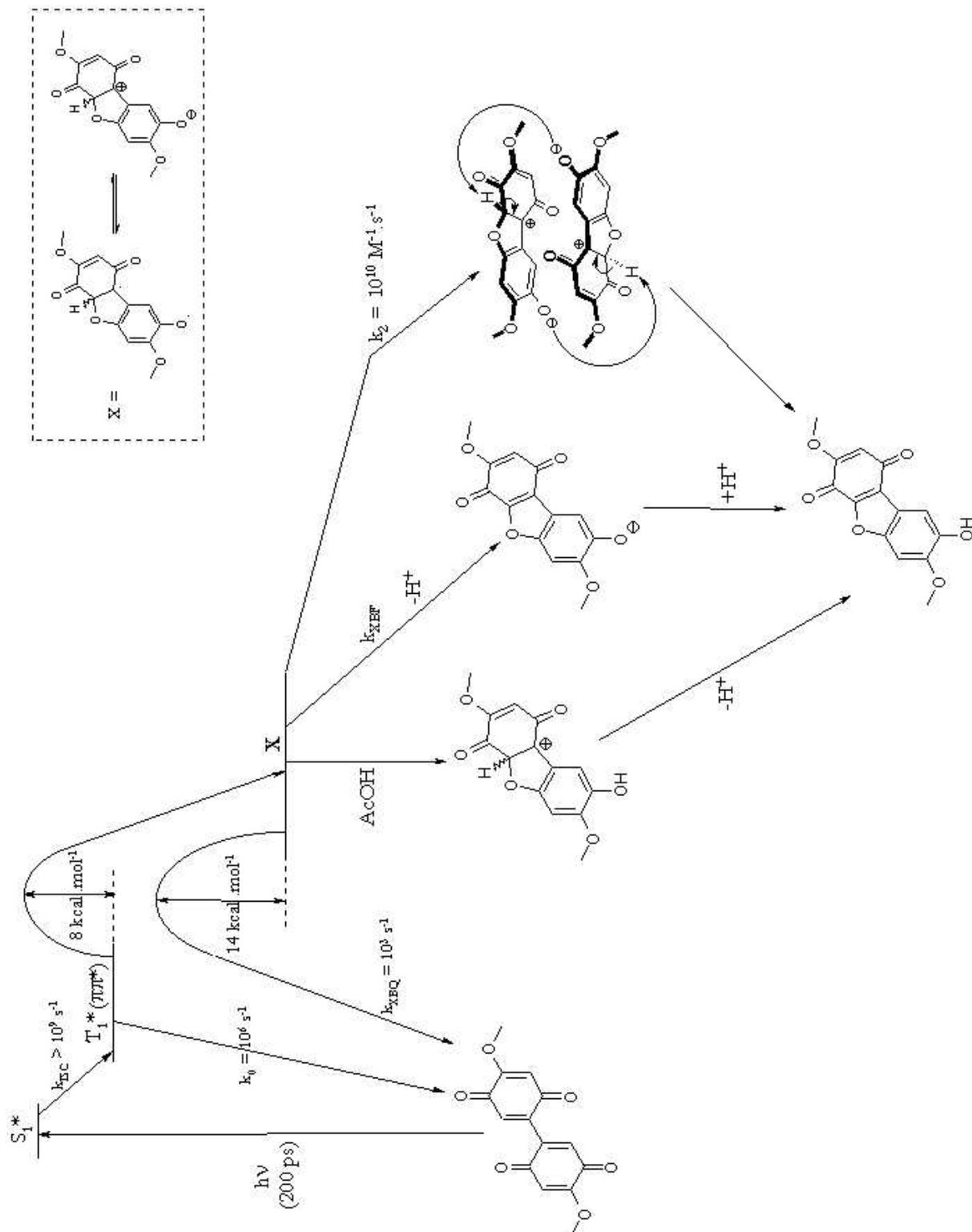


Schéma 19 : Mécanisme global de la photoconversion de BMQ en BF.

D – Implication du couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone dans l'instabilité des pâtes à papier mécaniques

Les résultats obtenus en solution nous permettent, à l'aide des conclusions tirées par Forsskåhl⁴² et Castellan⁴⁹, de mieux comprendre l'importance de la méthoxy-*p*-quinone et de la méthoxyhydroquinone dans la dégradation des pâtes à papier mécaniques. Les propositions qui vont être présentées maintenant ne concernent que les réactions pouvant se produire dans ces pâtes car les cinétiques de réaction en solution sont très différentes de celles existant à l'état solide puisque la diffusion y est totalement différente : nous ne décrirons pas ici ce qui se passe dans les pâtes mais ce qui peut s'y produire.

En se basant sur les résultats de Castellan et collaborateurs⁴⁹, il est raisonnable de penser que la dismutation et la dimérisation sont quasiment inexistantes dans les pâtes et donc que leur photocoloration ne peut être expliquée par la formation des dimères colorés que sont le quinhydrol et le dibenzofurane.

Les constituants des pâtes (oxygène moléculaire, eau, cellulose, hémicelluloses et autres composants de la lignine résiduelle) peuvent réagir avec les états excités de la méthoxy-*p*-quinone et/ou de la méthoxyhydroquinone :

- L'oxygène moléculaire a un rôle ambivalent : il quenche les états excités triplet des deux motifs et oxyde l'hydroquinone en quinone par prise successive d'atome d'hydrogène (électron+proton). Les radicaux formés à partir de l'hydroquinone peuvent, par exemple, engendrer de l'eau oxygénée ou arracher des atomes d'hydrogène à la matrice solide.
- L'eau a peu d'effet sur l'hydroquinone présente dans les pâtes, mais peut réagir avec la méthoxy-*p*-quinone aboutissant à la formation d'hydroxyméthoxy-*p*-quinone. Cette molécule est nettement plus colorée que la quinone initiale en milieu légèrement basique. Nous savons que le rendement de recombinaison de ces radicaux n'est pas quantitatif car, en solution, on observe la formation d'hydroquinone issue d'une dismutation de radicaux semiquinones. Ces radicaux auront donc la possibilité de réagir sur les composantes solides des pâtes.

- Les résultats obtenus dans l'éthanol et le THF nous permettent d'envisager les réactions possibles entre les états excités de la méthoxy-*p*-quinone et de la méthoxyhydroquinone avec les hydrates de carbone des pâtes car les unités monomères possèdent des fonctions alcools et éthers. Les celluloses possédant des extrémités réductrices, l'hydroquinone subira peu leur influence contrairement à la quinone. En effet, celle-ci pourra réagir avec ces dernières pour former un radical semiquinone et un radical « cellulosique » qui pourront réagir entre eux (réticulation du matériau), ou réagir sur d'autres composés.
- La lignine a deux effets antagonistes : une conservation du matériau par désactivation des états excités à l'aide des alcools coniféryliques et des coniféraldéhydes pendants (très présents dans la lignine²²), et une accélération de la dégradation des pâtes par des réactions similaires à celles impliquant les hydrates de carbone. En effet, la lignine comporte des alcools aliphatiques et aromatiques, mais aussi des fonctions éthers (structures α -O-4, β -O-4, (+)-pinorésinol, etc...) susceptibles de se cliver pour engendrer de nouveaux radicaux.

Par conséquent, les structures de type méthoxy-*p*-quinone et de type méthoxyhydroquinone peuvent être vues comme des précurseurs, sous l'effet de la lumière, de radicaux extrêmement réactifs comme les radicaux superoxydes, hydroxyles et semiquinones qui vont pouvoir réagir entre eux ou réagir avec les constituants des pâtes. Ces réactions augmentent à la fois le jaunissement et le vieillissement de ces matériaux. Ce dernier point reste, par exemple, à vérifier par une étude RMN de lignines marquées au carbone 13 sur les groupes phénoliques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ Agarwal U. P., *J Wood Chem. Technol.*, **1998**, 18, 381.
- ² Flieder F., Daniel F., Leclerc F., Maraval M., Leroy M., *La Recherche*, **1993**, 24, 152.
- ³ Ruffin B., *Thèse*, Bordeaux, **1999**, 3.
- ⁴ Rydhohlm S. A., *Pulping Processes*, Wiley, New York, NY, USA, **1965**.
- ⁵ Reeve D. W., Earl P. F., *Pulp Paper Can.*, **1989**, 90, 65.
- ⁶ Da Silva Perez D., *Thèse*, Bordeaux, **1999**.
- ⁷ Cross C. F., *J. Royal Soc.*, **1897**, 45, 684.
- ⁸ Klemm P., *Paper Makers Monthly J.*, **1903**, 41, 154.
- ⁹ Bakker H., *Chem. Weekblad.*, **1937**, 34, 543.
- ¹⁰ Lewis H. F., Reineck E. A., Fronmuller D., *Paper Trade J.*, **1945**, 121, 44.
- ¹¹ Heitner C., Schmidt J. A., *Proc. 5th Int. Symp. Wood Pulp Chem.*, Melbourne, Australie, **1991**, 1, 131.
- ¹² Lee S. B., Feller R. L., *Adv. Chem. Ser.*, **1986**, 212, 377.
- ¹³ Lewis N. G., Davin L. B., *Isopentenoids and other natural products : Evolution and function*, Ed Nes W. D., Washignton : ACS Series, **1994**, 562, 202.
- ¹⁴ Zobel B. J., van Buijtenen J. P. In *Wood Variation. Its causes and control*, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, **1989**.
- ¹⁵ Aragawal U. P., Atalla R. H., *Planta*, **1986**, 169, 325.
- ¹⁶ Campbell M. M., Sederoff R. R., *Plant. Physiol.*, **1996**, 110, 3.
- ¹⁷ Sakakibara A., *Wood Sci. Techn.*, **1980**, 14, 89.
- ¹⁸ Erdtman H., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1933, 503, 283.
- ¹⁹ Helm, R. F., Ralph J., *J. Agric. Food Chem.*, **1993**, 41, 570.
- ²⁰ Ralph J., Hatfield R. D., Quideau S., Helm R. F., Graber J. H., Jung H. J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9448.
- ²¹ Lewis N. G., Davin L. B. In *Lignin and Lignan Biosyntheseis*, Ed Lewis N. G. & Sarkanen S., Washignton : ACS Series, **1998**, 697, 334.
- ²² Fengel D., Wegener G., *Wood : Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, de Gruyter, Berlin, New York, **1989**.
- ²³ Erdtman H., *Ind. Eng. Chem.*, **1957**, 49, 1385.
- ²⁴ Freudenberg K., *Nature*, **1959**, 183, 1152.

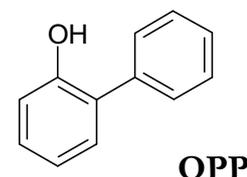
- ²⁵ Freudenberg K., *Bull. Soc. Chim.*, **1959**, 1748.
- ²⁶ Freudenberg K., *Chem. Ber.*, **1959**, 92, 89.
- ²⁷ Lewis N. G., *Current Opinion in Plant Biology*, 1999, 2, 153.
- ²⁸ Davin L. B., Wang H. B., Crowell A. L., Bedgar D. L., Martin D. M., Sarkanen S., Lewis N. G., *Science*, 275, 362.
- ²⁹ Gang D. R., Costa M. A., Fujita M., Dinkova-Kostova A. T., Wang H. B., Burlat V., Martin W., Sarkanen S., Davin L. B., Lewis N. G., *Chem. Biol.*, **1999**, 6, 143.
- ³⁰ Ralph
- ³¹ Gratzl J. S., *Das Papier*, **1985**, 39, V14.
- ³² Antbacka A., Holmbom B., Gratzl J. S., *Proc. 5th Int. Symp. Wood Pulp Chem.*, Raleigh, N. C., USA, **1989**, 1, 347.
- ³³ Nolan P., Van den Akker J. A., Wink W. A., *Paper Trade J.*, **1945**, 121, 101.
- ³⁴ Brunow G., Sinoven M., *Pap. Puu.*, **1975**, 23, 215.
- ³⁵ Kringstad K. P., Lin S. Y., *Tappi J.*, **1970**, 53, 2296.
- ³⁶ Castellan A., Colombo N., Nourmamode A., Zhu J. H., Lachenal D., Davidson R. S., Dunn L., *J. Wood Chem. Technol.*, 1990, 10, 461.
- ³⁷ Gierer J., Lin S. Y., *Svensk Papperstidn*, **1972**, 75, 233.
- ³⁸ Gellerstedt G., Petterson E. L., *Svensk Papperstidn*, **1977**, 80, 15.
- ³⁹ Strumila G., Rapson H., *Pulp Pap. Can.*, **1975**, 76, T276.
- ⁴⁰ Ek M., Lennholm H., Lindblad G., Iversen T., *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **1992**, 7, 108.
- ⁴¹ Forsskåhl I., Tylli H., Olkkonen C., Janson, *Proceedings 6th ISWPC*, Melbourne, Australia, **1991**, 1, 255.
- ⁴² Forsskåhl I., Maunier C., *ACS Symp. Ser.*, **1993**, 531, 56.
- ⁴³ Erdtman H. G. H., *Proc. Roy. Soc. London*, **1933**, A143, 177.
- ⁴⁴ Stjernström N. E., *Sven. Kem. Tidskr.*, **1963**, 75, 184.
- ⁴⁵ Hödberg H. E., *Acta Chem. Scand.*, **1972**, 26, 2752.
- ⁴⁶ Berg J. E., Erdtman H. G. H., Hödberg H. E., Karlsson B., Pilotti A. M., *Tet. Lett.*, **1977**, 1831.
- ⁴⁷ Forsskåhl I., Gustafsson J., Nybergh A., *Acta Chem. Scand.*, **1981**, B35, 389.
- ⁴⁸ Shand A. J., Thomson R. H., *Tetrahedron*, **1963**, 19, 1919.
- ⁴⁹ Castellan A., Nourmamode A., Jaeger C., Forsskåhl I., *ACS Symp. Ser.*, **1993**, 531, 60.
- ⁵⁰ Boule P., Rossi A., Pilichowski J. F., Grabner G., *New J. Chem.*, **1992**, 16, 1053.

- ⁵¹ Castellan A., *Thèse*, Bordeaux, **1974**.
- ⁵² Amouyal E., Bensasson R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**, 72, 1274.
- ⁵³ Bonneau R., Herran B., *Laser Chem.*, **1984**, 4, 151.
- ⁵⁴ Saltiel J., Thomas B., *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, 37, 147.
- ⁵⁵ Roginsky V. A., Barsukova T., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2000**, 1575.
- ⁵⁶ Roginsky V.A., Pisarenko L. M., Bors W., Michel C., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1999**, 871.
- ⁵⁷ Roginsky V.A., Pisarenko L. M., Bors W., Michel C., Saran M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, 94, 871.
- ⁵⁸ Lehmann M. W., Evans D. H., *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 500, 12.
- ⁵⁹ Hewgill F. R., Höfler U., Power R. C., Stegmann H. B., *Magn. Res. Chem.*, **1996**, 34, 47.
- ⁶⁰ Riechardt C., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1979**, 18, 98.
- ⁶¹ Murov S. L. In *Handbook of Photochemistry*, Dekker M. Inc., New York, **1973**, 89.
- ⁶² Da Silva A. M., Formosinho S. J., Martins C. T., *J. Chromatogr. Sci.*, **1980**, 18, 180.

CHAPITRE III

PHOTOREACTIVITE DES PHENYL-*p*-BENZOQUINONES

La phényl-*p*-benzoquinone (PBQ) est un composé largement utilisé par les chimistes et les biologistes : elle est par exemple employée comme quencheur de fluorescence^{1,2} ou pour tester le pouvoir analgésique de certains composés³. Dans la nature, la PBQ est formée par oxydation photochimique^{4,5} ou enzymatique^{6,7,8} de l'*o*-phénylphénol (OPP ou 2-hydroxybiphényle). La forme neutre de l'OPP fait partie des 10 pesticides ménagers les plus employés dans le monde, et sa forme anionique (sel de sodium) est utilisée comme pesticides de post-récolte de fruits et légumes (principalement les citrons)⁹. Depuis très longtemps, ces deux formes de l'OPP sont considérées comme des agents potentiellement cancérogènes^{10,11}, même si une étude récente montre que les doses utilisées pour le traitement des citrons sont trop faibles pour pouvoir induire des cancers chez l'être humain¹².



A - Connaissances actuelles sur la photocyclisation des PBQs

Les premières études sur la photoréactivité d'une phényl-*p*-benzoquinone sont à mettre à l'actif d'Hageman & Huysmans¹³. Ils constatèrent que la photoréactivité de la 2,6-diphényl-*p*-benzoquinone, 2,6-DPBQ, à des concentrations de l'ordre de 0,01 M, dépend de la nature du solvant (Schéma 1) :

- dans les solvants apolaires, elle dimérise pour former un cyclobutane,
- dans les solvants polaires et les solvants apolaires acidifiés, elle cyclise pour former le 2-hydroxy-4-phényldibenzofurane (4-PDBF).

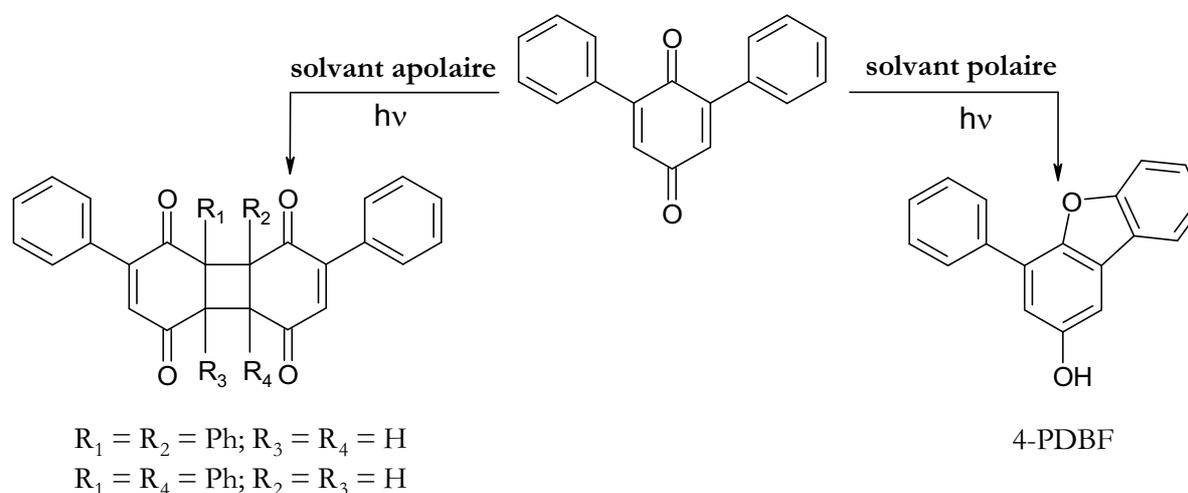


Schéma 1 : Comportement photochimique de la 2,6-diphényl-*p*-benzoquinone en fonction de la polarité du solvant¹³.

Les auteurs proposèrent deux mécanismes pour la cyclisation :

- un impliquant la formation d'un radical semiquinone par arrachement d'atome d'hydrogène au solvant alors que la réaction s'effectue aussi dans l'acétonitrile,
- un autre impliquant la réaction d'un carbonyle sur un des phényles avoisinant suivi d'un réarrangement vers le dibenzofurane. Cette proposition est basée sur le mécanisme de cyclisation de l'isopropényl-*p*-benzoquinone (Schéma 2) proposé par Bruce et Knowles¹⁴, lui-même inspiré de la réaction d'un carbonyle à l'état excité sur un éthylène formant un oxétane¹⁵.

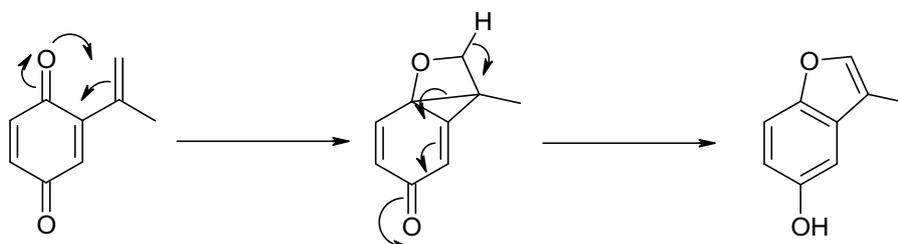


Schéma 2 : Mécanisme de la photocyclisation de l'isopropényl-*p*-benzoquinone proposé par Bruce et Knowles¹⁴.

Quelques années plus tard, Kuznets et collaborateurs^{16,17,18} réétudièrent le comportement photochimique de la 2,6-DPBQ par CIDNP (Chemical Induced Dynamic Nuclear Polarization) sur des solutions 100 fois moins concentrées que celles de Hageman, soit environ 10^{-4} M. Cette dilution leur permettait d'observer uniquement la cyclisation, la dimérisation étant à l'époque déjà bien connue pour être de type électrocyclique¹⁵. Ils conclurent que la réaction passe par un état triplet de la quinone qui réagit avec le solvant (RH – hexane et/ou propanol) pour former un radical semiquinone et un radical issu du solvant (R^{\bullet}) pouvant évoluer de deux façons :

- soit une dismutation pour reformer PBQ et RH,
- soit un arrachement d'atome d'hydrogène à l'un des substituants phényles du radical semiquinone par R^{\bullet} , l'espèce biradicalaire résultante se transformant en 4-PDBF par couplage intramoléculaire (Schéma 3).

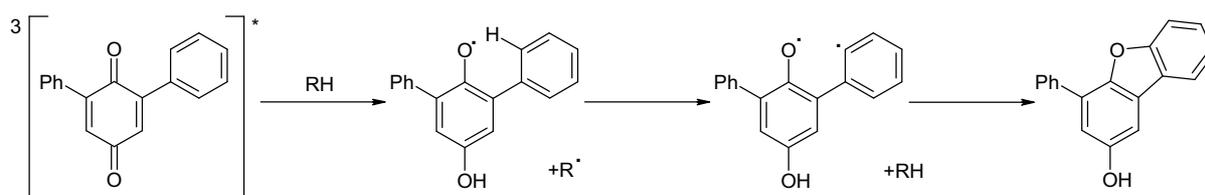


Schéma 3 : Mécanisme de photocyclisation de la 2,6-diphényl-*p*-benzoquinone proposé par Kuznets et ses collaborateurs^{16,17,18}.

Ce n'est qu'une dizaine d'années plus tard que Boule et collaborateurs⁴ étudient la photocyclisation de PBQ en 2-hydroxydibenzofurane, DBF, car elle se produit lors de l'irradiation de l'OPP en solution aqueuse (Schéma 4). Ces photochimistes soucieux de l'environnement constatent, par irradiation continue et photolyse par éclair à la microseconde, qu'aucun radical semiquinone ne se forme après l'excitation de PBQ. Lorsque ce radical est engendré à partir de l'hydroquinone, il ne fait que réagir selon une cinétique de deuxième ordre correspondant à une dismutation.

Ils suggèrent que l'excitation de PBQ suivie d'un passage intersystème engendre un état triplet qui possède un fort caractère de transfert de charge et cyclise pour former un intermédiaire qui se réarrange en DBF (Schéma 4), car les rendements quantiques de la réaction sont :

- indépendants de la longueur d'onde d'excitation et du pH,
- dépendants de la polarité du solvant et de la concentration en oxygène moléculaire et ions halogénures.

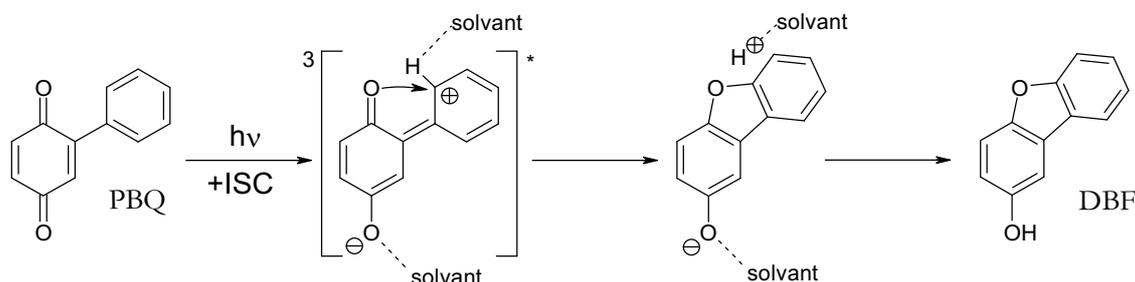


Schéma 4 : Mécanisme de photocyclisation de la phényl-*p*-benzoquinone en 2-hydroxydibenzofurane proposé par Boule et collaborateurs⁴.

Peu de temps après, doutant de l'existence d'un triplet à un fort caractère de transfert de charge sur le chemin de la réaction, Bonneau & Moufid¹⁹ réexaminent cette photoréaction. Observant le comportement de PBQ en irradiation continue et photolyse par éclair à la nanoseconde en fonction de divers paramètres (température, concentration en acide et alcool, ...), ils concluent que la réaction passe par un état triplet de nature $\pi\pi^*$, $T_{\pi\pi^*}$, qui cyclise en un intermédiaire nommé X se réarrangeant en DBF par une séquence de protonation-déprotonation (Schéma 5). Bien qu'ils ne soient pas parvenus à observer l'intermédiaire X, les auteurs montrent qu'il est formé quelle que soit la nature du solvant et donc que la non-cyclisation dans les solvants apolaires en l'absence d'acide est

uniquement due au fait que, dans ces conditions, X ne peut pas se réarranger en DBF et redonne PBQ par réouverture.

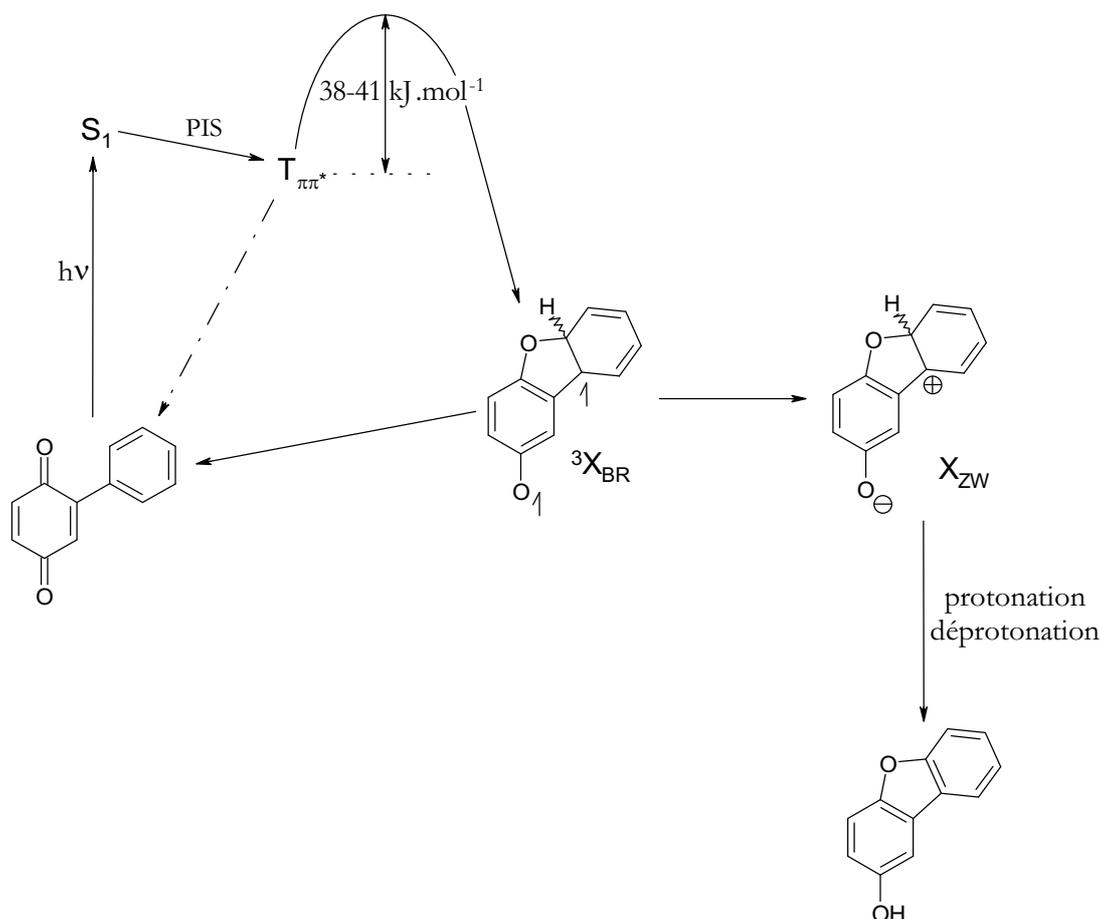


Schéma 5 : Mécanisme de photocyclisation de la phényl-*p*-benzoquinone en 2-hydroxydibenzofurane proposé par Bonneau et Moufid¹⁹.

Acceptant les grandes lignes du mécanisme proposé par Bonneau & Moufid, Hageman & Verhoeven²⁰ se sont intéressés quelques années plus tard à la nature exacte de l'étape élémentaire de cyclisation : la transformation du triplet de PBQ en X. Ils observent qu'à des concentrations de 30 mM en solvant polaire, une PBQ substituée en *ortho* de la liaison benzénique, ce qui rend non coplanaire le motif quinonique et le groupe phényle, photocyclise en dibenzofurane, alors qu'une PBQ substituée en *méta* ou *para*, étant ainsi plane photodimérise (Schéma 6). Or, les calculs théoriques²¹ montrent que l'énergie de l'état triplet $\pi\pi^*$ présente un minimum pour une géométrie coplanaire de la molécule car la liaison quinone-phényle a un fort caractère de double liaison alors que le minimum d'énergie de l'état $n\pi^*$ est obtenu lorsque l'angle entre les plans du motif quinone et du groupe phényle est de l'ordre de 60°. Les auteurs en concluent que la

cyclisation ne peut s'effectuer qu'à partir d'un état triplet $n\pi^*$ et que l'état triplet $\pi\pi^*$ conduit seulement à la dimérisation.

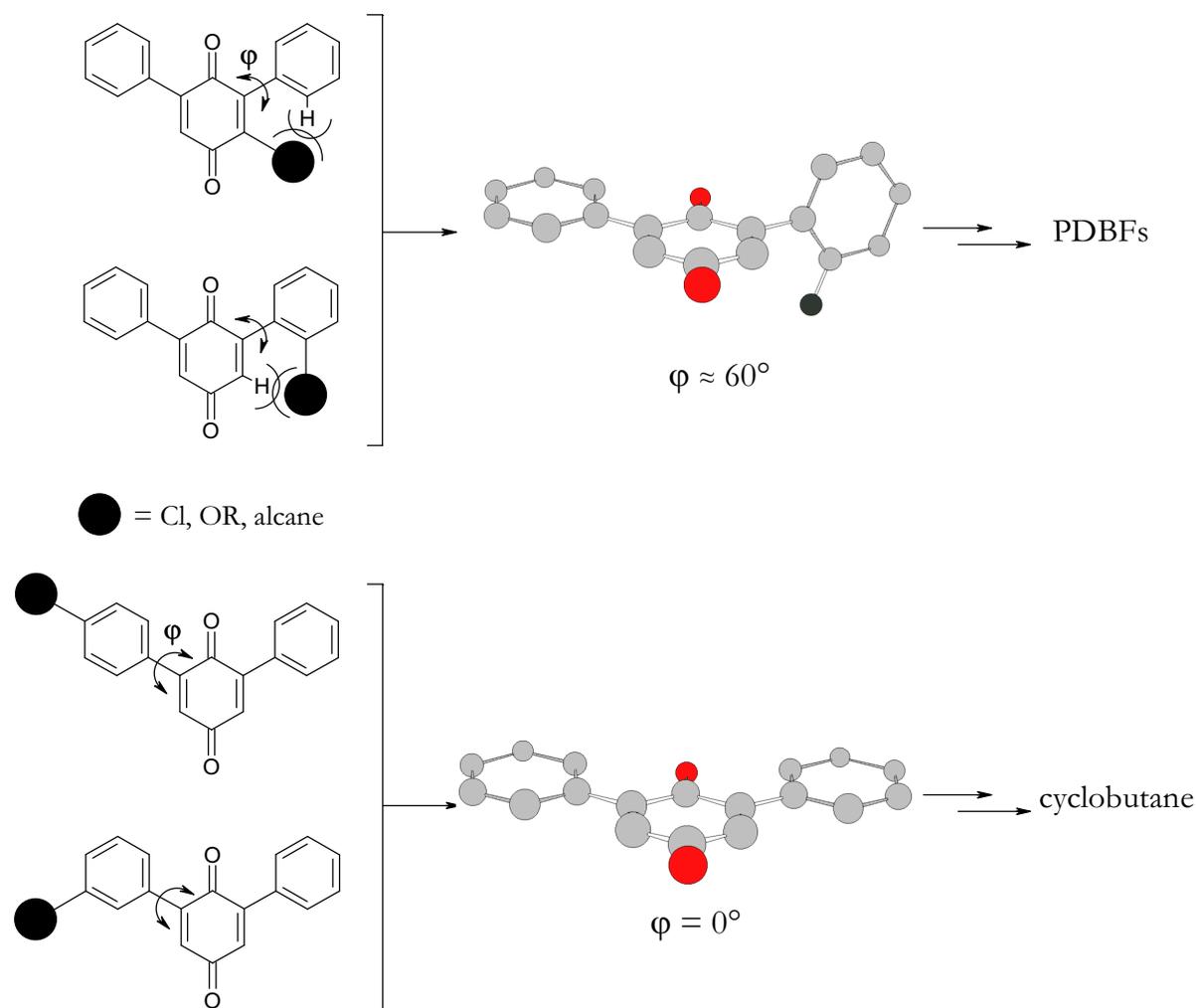


Schéma 6 : Représentation de l'influence de la position du substituant de la 2,6-diphényl-*p*-benzoquinone sur la nature des photoproduits d'après Hageman & Verhoeven²⁰.

Ces conclusions sont en désaccord avec les observations de Bonneau & Moufid qui montrent que le triplet de PBQ le plus stable, de nature $\pi\pi^*$, se transforme en DBF *via* un intermédiaire cyclisé quel que soit le type de solvant. Pour expliquer que les PBQs de structure plane, ayant donc un premier état triplet de nature $\pi\pi^*$, donnent des produits de photocyclisation dans les solvants polaires, Hageman & Verhoeven proposent que, la photolyse du dimère formé initialement engendre un état triplet « tordu » de nature $n\pi^*$ conduisant à la cyclisation, une hypothèse dont on peut facilement montrer qu'elle est totalement irréaliste : dans les conditions de photolyse par éclair (impulsion lumineuse de 200 ps et à des concentrations de l'ordre de 10^{-4} M), le DBF ne peut provenir de

l'excitation d'un dimère formé à partir du triplet $\pi\pi^*$ de PBQ[†]. Pourtant, il semble fort probable que la réaction passe par le triplet $n\pi^*$. En effet, si l'on considère la géométrie des triplets $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$, la cyclisation semble plus facile à partir du premier car d'une part, la distance entre les orbitales devant former la liaison carbone-oxygène y est moins importante que pour un triplet $\pi\pi^*$ (Schéma 7), d'autre part la liaison benzénique du triplet $\pi\pi^*$ de la PBQ possède un fort caractère de double liaison défavorisant ainsi toute augmentation de l'angle φ .

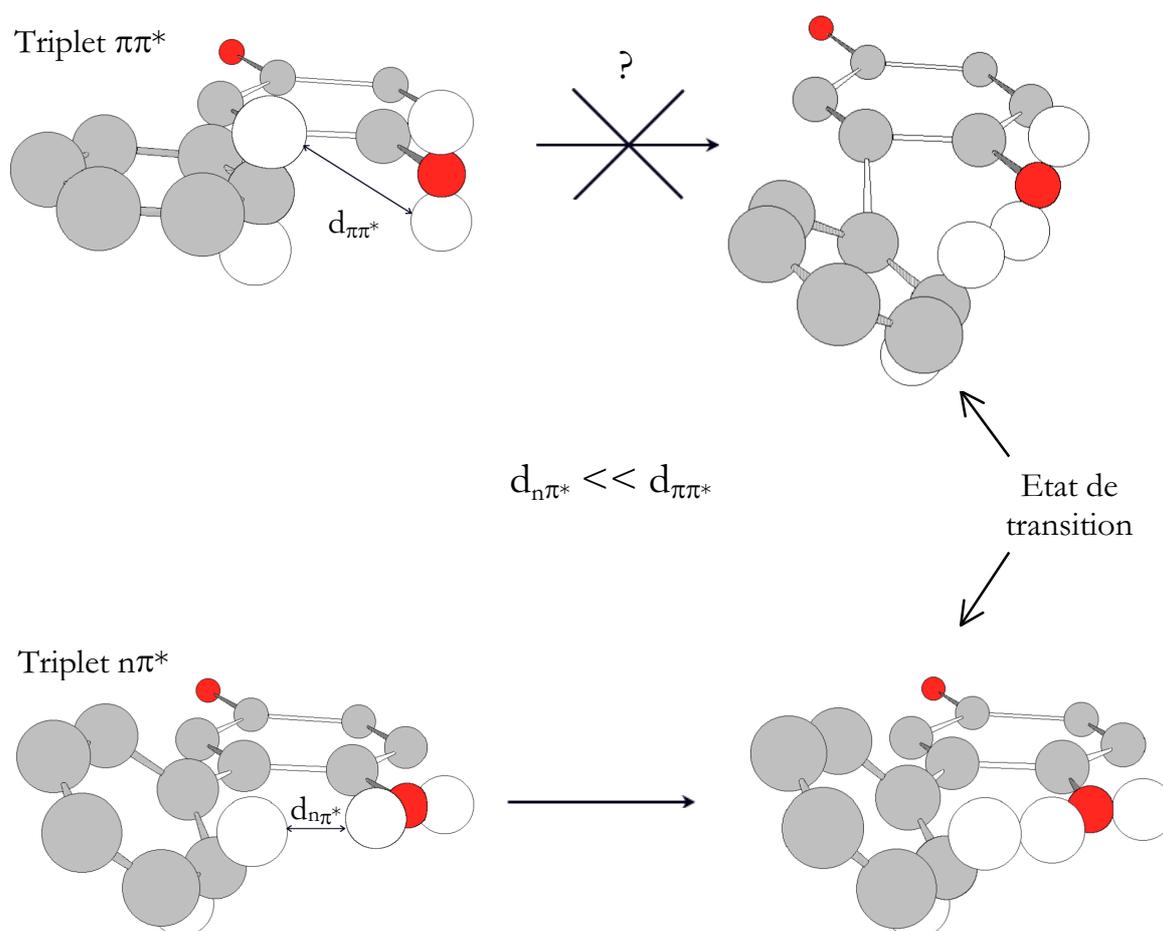


Schéma 7 : Représentation de la géométrie d'un état triplet $\pi\pi^*$ (en haut) et d'un état triplet $n\pi^*$ (en bas) de la phényl-*p*-benzoquinone et des états de transition de la cyclisation

Il paraît donc primordial d'étudier cette étape élémentaire de cyclisation en reliant son efficacité et la nature du triplet le plus stable à des concentrations telles que la dimérisation ne perturbe pas les mesures. Pour cela, nous avons analysé la photoréactivité

[†] La concentration en dimère est au maximum de 10^8 M la fin de l'impulsion car sa vitesse de formation ne peut être plus grande que 10^6 s⁻¹ ([PBQ] \approx 0,5 mM)

d'une série de PBQs substituées sur le groupe phényle en position 3 et 3,5 par des groupes méthoxyles, méthyles, trifluorométhyles et des atomes de chlore, ainsi que celle de la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone (2,5-DBPQ) dont les structures sont représentés sur le schéma suivant :

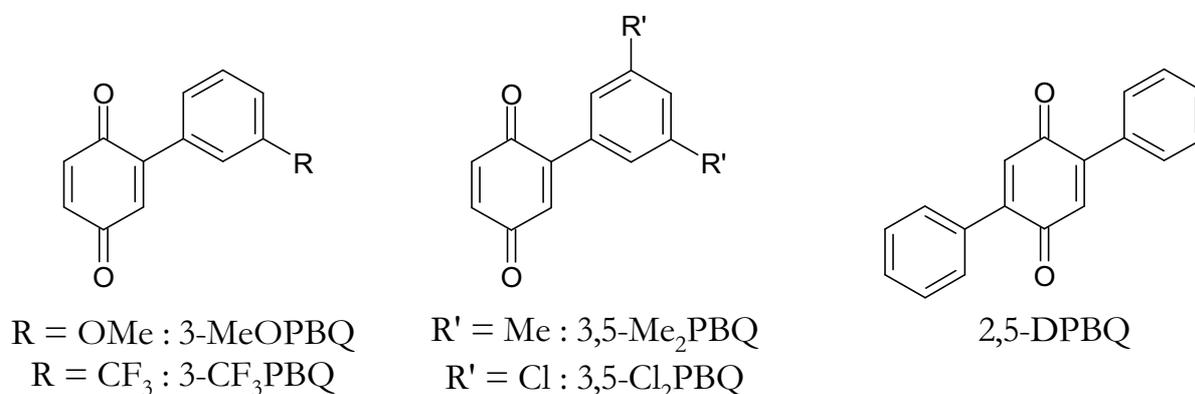


Schéma 8 : Représentation des phényl-*p*-benzoquinones étudiées.

B – Comportement des 3-RPBQs et des 3,5-R'₂PBQs

Avant de présenter les résultats obtenus sur la photocyclisation de ces *p*-quinones, nous devons remarquer que les 3-RPBQs ($R = \text{OMe}$ et CF_3) possèdent deux rotamères, notés α et β , qui peuvent engendrer des dibenzofuranes isomères de constitution nommés α -MeODBF et β -MeODBF (Schéma 9).

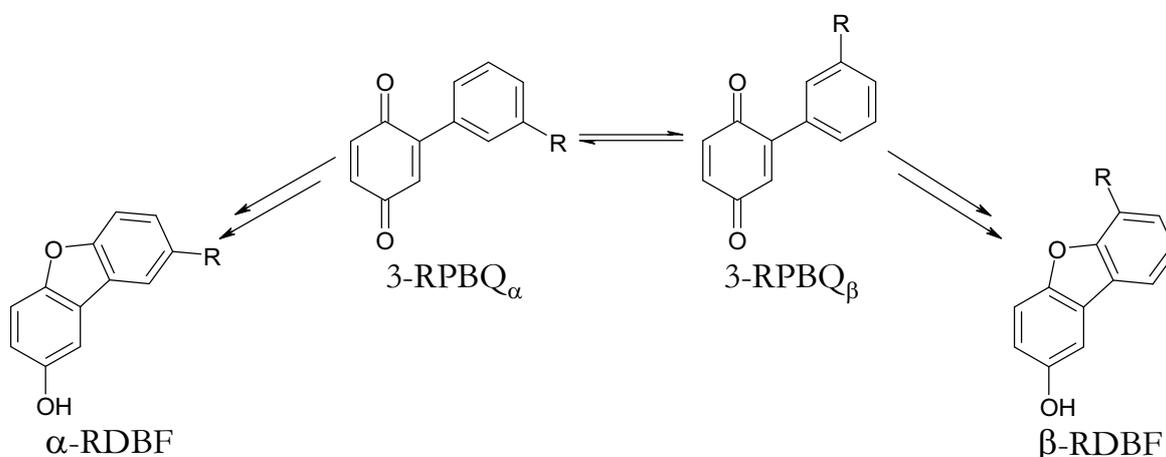


Schéma 9 : Représentation des rotamères α et β des phényl-*p*-benzoquinones substituées en méta de la liaison benzénique et des isomères α -RDBF et β -RDBF.

1 - Irradiation continue

Cas de la 3-méthoxyphényl-p-benzoquinone et de la 3,5-diméthylphényl-p-benzoquinone.

L'irradiation de ces *p*-quinones en solution dégazée ($\approx 10^{-4}\text{M}$) induit la formation d'une nouvelle absorption entre environ 270 et 350 nm dans l'acétonitrile (Figure 1).

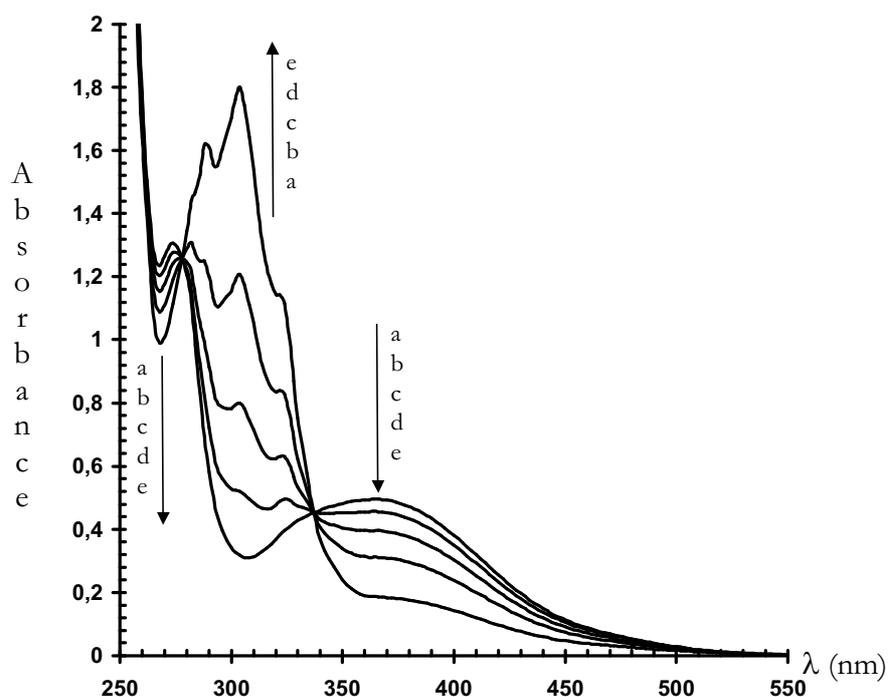


Figure 1 : Spectres d'absorption d'une solution irradiée de 3-MeOPBQ dans MeCN dégazé ($\approx 10^{-4}\text{M}$ – $\lambda_{\text{exc}} = 366 \pm 3$ nm). a = 0 minute, b = 2 minutes, c = 5 minutes, d = 10 minutes, e = 20 minutes.

La 3-MeOPBQ (300 mg) a été irradiée dans du CH_2Cl_2 dégazé (100 mL) contenant 0,01M d'AcOH par deux lampes Hg 500 W moyenne pression à travers un filtre UV liquide (solution aqueuse de KNO_3 à 3M) coupant les longueurs d'onde inférieures à 330 nm. Après évaporation du solvant, une chromatographie sur colonne de silice (éluant : CH_2Cl_2) procure de faibles quantités de 3-MeOPBQH₂ et de polymères ainsi que 240 mg de produit incolore analysé par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). La comparaison entre les spectres HMQC[‡] et HMBC[§] montre que ce solide est uniquement constitué de α -MeODBF (spectres et corrélations présentés dans les figures 2-4 ; attribution des protons et des carbones rassemblée dans le Tableau 1).

[‡] ¹H detected Multiple Quantum Coherence.

[§] ¹H detected Multiple Bond heteronuclear multiple Quantum Coherence.

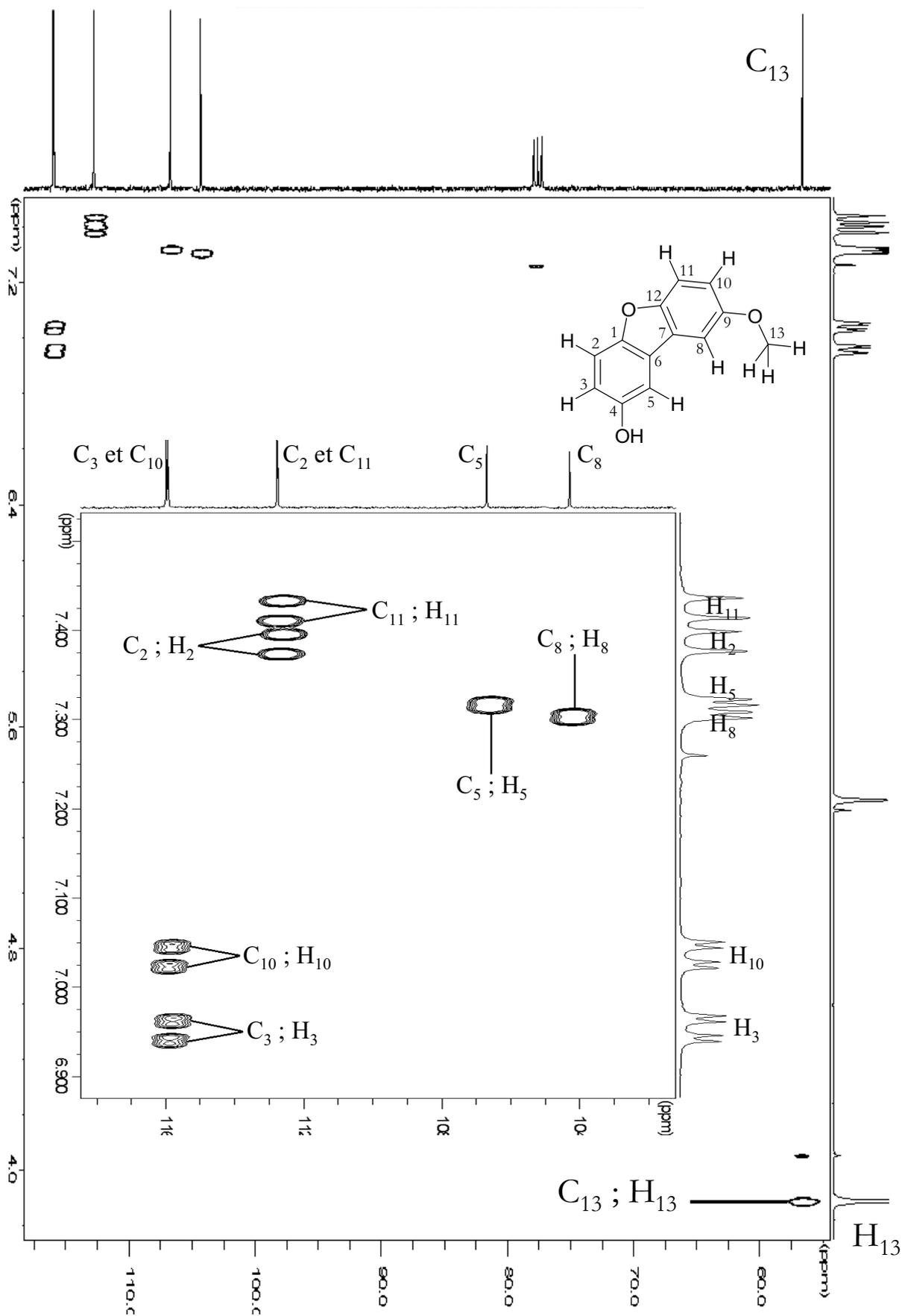


Figure 2 : Spectre HMQC dans CDCl_3 de α -MeODBF obtenu par irradiation de 3-MeOPBQ, et agrandissement.

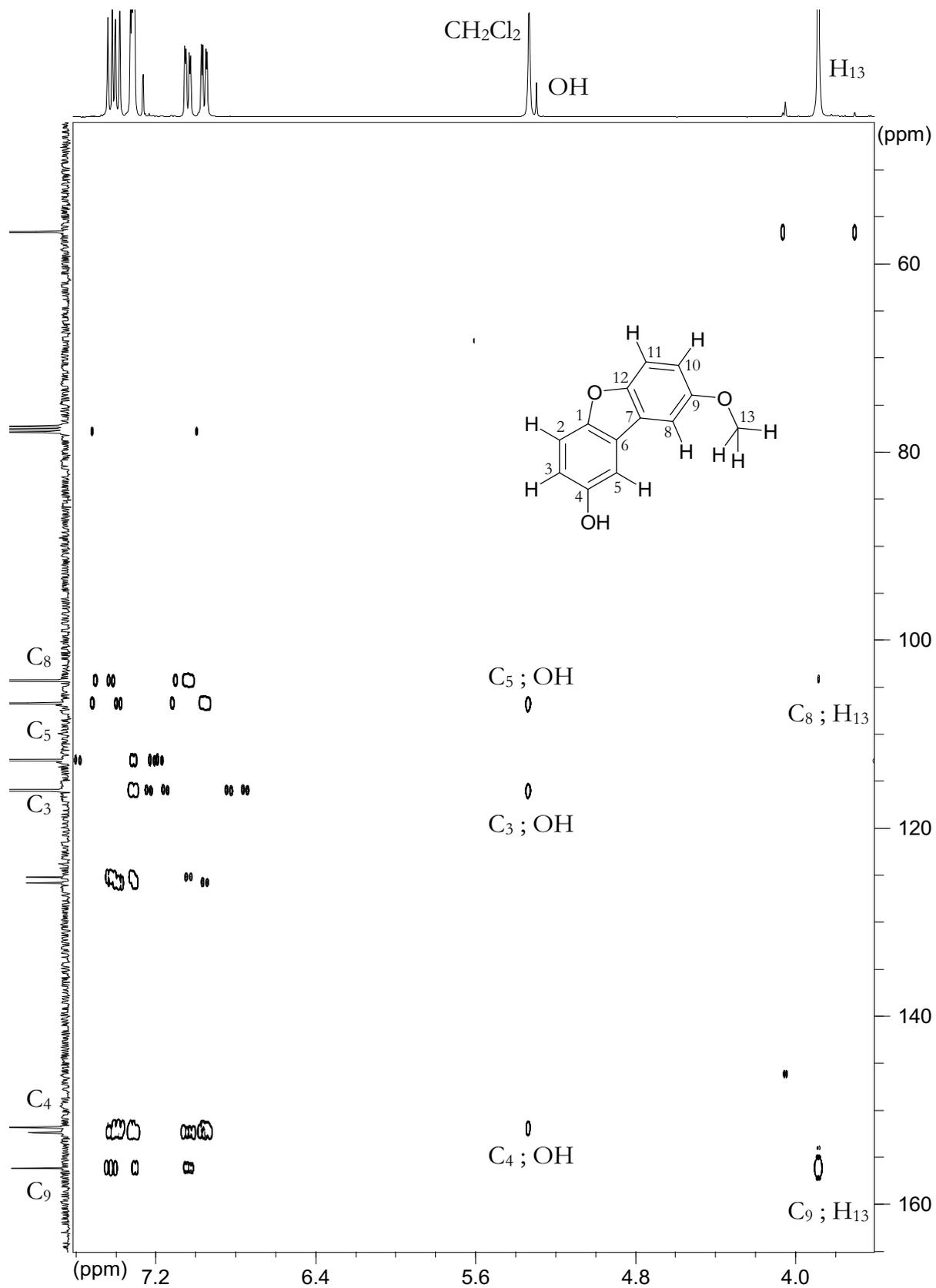


Figure 3 : Spectre HMBC dans CDCl_3 de α -MeODBF obtenu par irradiation de 3-MeOPBQ.

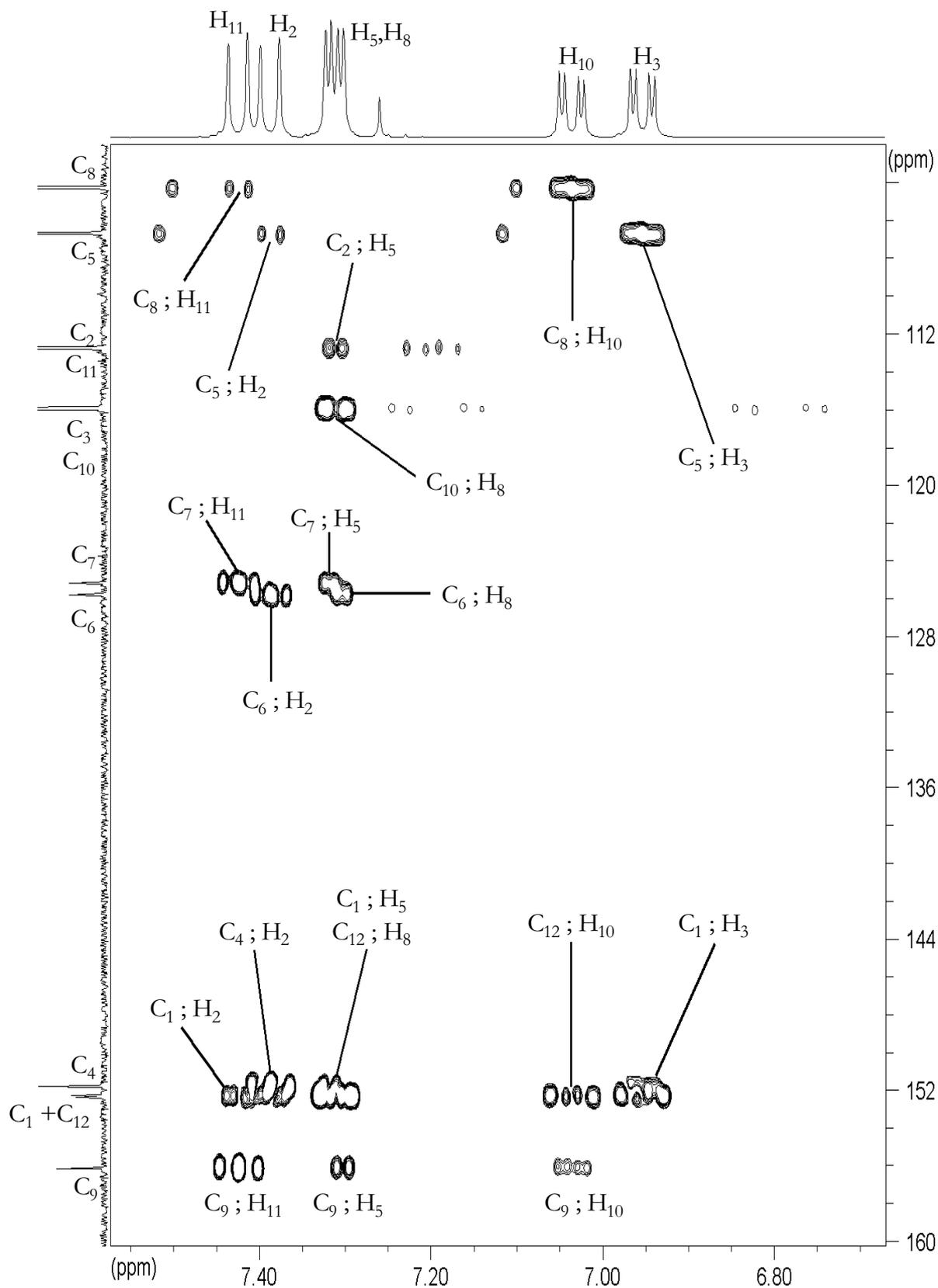
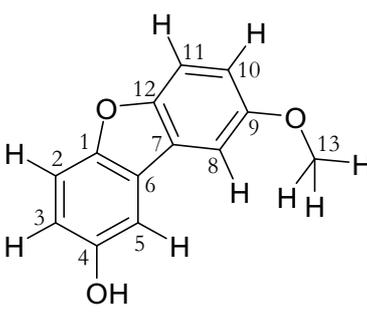


Figure 4 : Agrandissement du spectre HMBC de α -MeODBF dans CDCl_3 .

n° atome	¹³ C	¹ H
1	152,3	--
2	112,8	7,38
3	116,0	6,97
4	151,8	--
5	106,7	7,32
6	125,8	--



n° atome	¹³ C	¹ H
7	125,2	--
8	104,3	7,30
9	156,1	--
10	115,9	7,03
11	112,8	7,42
12	152,3	--

Tableau 1 : Déplacements chimiques des protons et carbones aromatiques de α -MeODBF dans CDCl_3 obtenus par comparaison entre les spectres HMQC et HMBC (le méthoxyle est à 3,88 ppm en ^1H - et 56,7 ppm en ^{13}C).

Les rendements quantiques de cyclisation de 3-MeOPBQ et 3,5-Me₂PBQ, respectivement ϕ_{MeODBF} et ϕ_{Me2DBF} , ont été déterminés dans différents types de solvant (Tableau 2). Ces rendements sont faibles dans le benzène mais augmentent rapidement sous l'effet de petites quantités d'acide acétique jusqu'à des valeurs proches de l'unité pour [AcOH] de l'ordre de 0,01M (Tableau 2).

Solvant	[AcOH] (mM)	ϕ_{MeODBF}	ϕ_{Me2DBF}
méthanol	0	0,16	0,87
éthanol	0	0,21	--
acétonitrile	0	0,19	0,95
cyclohexane	0	<0,14 ^a	<0,06 ^a
benzène	0	≈0	≈0
	0,12	0,27	0,11
	0,24	0,42	0,20
	0,45	0,53	0,32
	1,2	0,74	0,54
	2,4	0,84	0,64
	13	0,92	0,88

Tableau 2 : Rendements quantiques de cyclisation de la 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone et de la 3,5-diméthylphényl-*p*-benzoquinone en fonction du solvant et de la concentration en AcOH (atmosphère inerte). ^a Des produits de réduction sont formés.

L'addition de méthanol dans le benzène accélère la cyclisation dont les rendements quantiques deviennent quasiment quantitatifs pour une concentration en méthanol de l'ordre de 0,1 M. Au delà de cette valeur ils diminuent, notamment pour 3-MeOPBQ où ils atteignent une valeur inférieure à 0,2 (Tableau 3). Dans du méthanol pur, la vitesse de la cyclisation n'est pas influencée par l'acide acétique.

[MeOH] (M)	0,011	0,013	0,016	0,022	0,065	0,074	0,14	0,25	0,54	25
ϕ_{MeODBF}	0,25	0,35	0,46	0,62	0,87	0,93	0,90	0,84	0,75	0,16
ϕ_{Me2DBF}	0,12	0,20	0,31	0,39	0,91	0,95	--	--	--	0,87

Tableau 3 : Rendements quantiques de cyclisation de la 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone et de la 3,5-diméthylphényl-*p*-benzoquinone dans le benzène en fonction de la concentration en méthanol.

L'influence de l'oxygène moléculaire a été évalué dans des solutions où les rendements quantiques sont quantitatifs sous atmosphère inerte (benzène contenant 0,01M d'acide acétique). Alors que le tracé de ϕ_0/ϕ en fonction de la concentration en oxygène moléculaire est linéaire pour 3,5-Me₂PBQ ($k_q\tau \approx 250 \text{ M}^{-1}$), il est non-linéaire pour 3-MeOPBQ. Dans ce dernier cas, il peut être analysé en supposant que la réaction résulte de la somme de deux processus : l'un efficacement désactivé par l'oxygène moléculaire ($k_q\tau > 400 \text{ M}^{-1}$) et l'autre beaucoup moins sensible à O₂ ($k_q\tau < 70 \text{ M}^{-1}$) comme indiqué par les droites en pointillé sur la Figure 5.

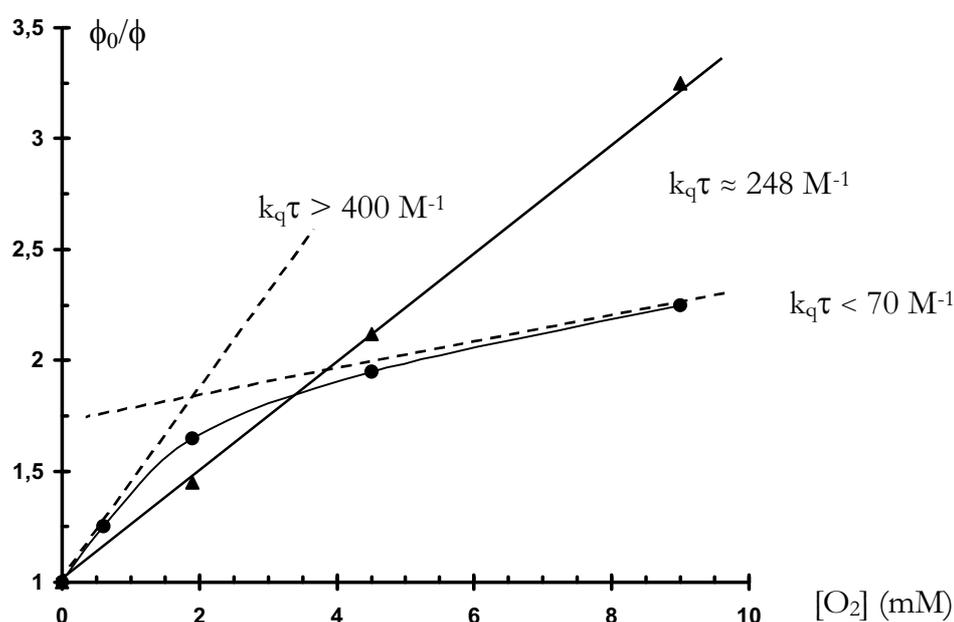


Figure 5 : Effet de l'oxygène moléculaire sur les rendements quantiques de cyclisation de la 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone (●) et de la 3,5-diméthylphényl-*p*-benzoquinone (▲).

Cas de la 3-trifluorométhylphényl-p-benzoquinone et de la 3,5-dichlorophényl-p-benzoquinone

Sous irradiation, ces *p*-quinones peuvent cycliser ou se réduire en hydroquinone selon la propension du solvant à donner des atomes d'hydrogène. La cyclisation de la 3-CF₃PBQ pouvant conduire à deux isomères de constitution, 300 mg de cette *p*-quinone ont été irradiés dans du benzène dégazé contenant 0,02M d'acide trifluoroacétique puis passés sur colonne de silice. La composition du produit incolore majoritaire** (260 mg) a été déterminé par comparaison entre les spectres HMQC et HMBC présentés sur les figures 6-8 (valeurs des déplacements chimiques des ¹H et ¹³C dans le Tableau 4) en se

** Les autres produits sont de l'hydroquinone et des polymères.

basant sur l'attribution des carbones de la 3-MeOPBQ (Tableau 1). Les pics à 7,32 et 7,94 ppm correspondent respectivement au déplacement chimique du proton 10 de α -CF₃DBF et à celui du proton 9' de β -CF₃DBF (numérotation des atomes sur Tableau 4). Les intégrations de ces deux protons étant identiques, les deux isomères de constitution de CF₃DBF sont formés en quantités équivalentes ($\alpha/\beta=1$).

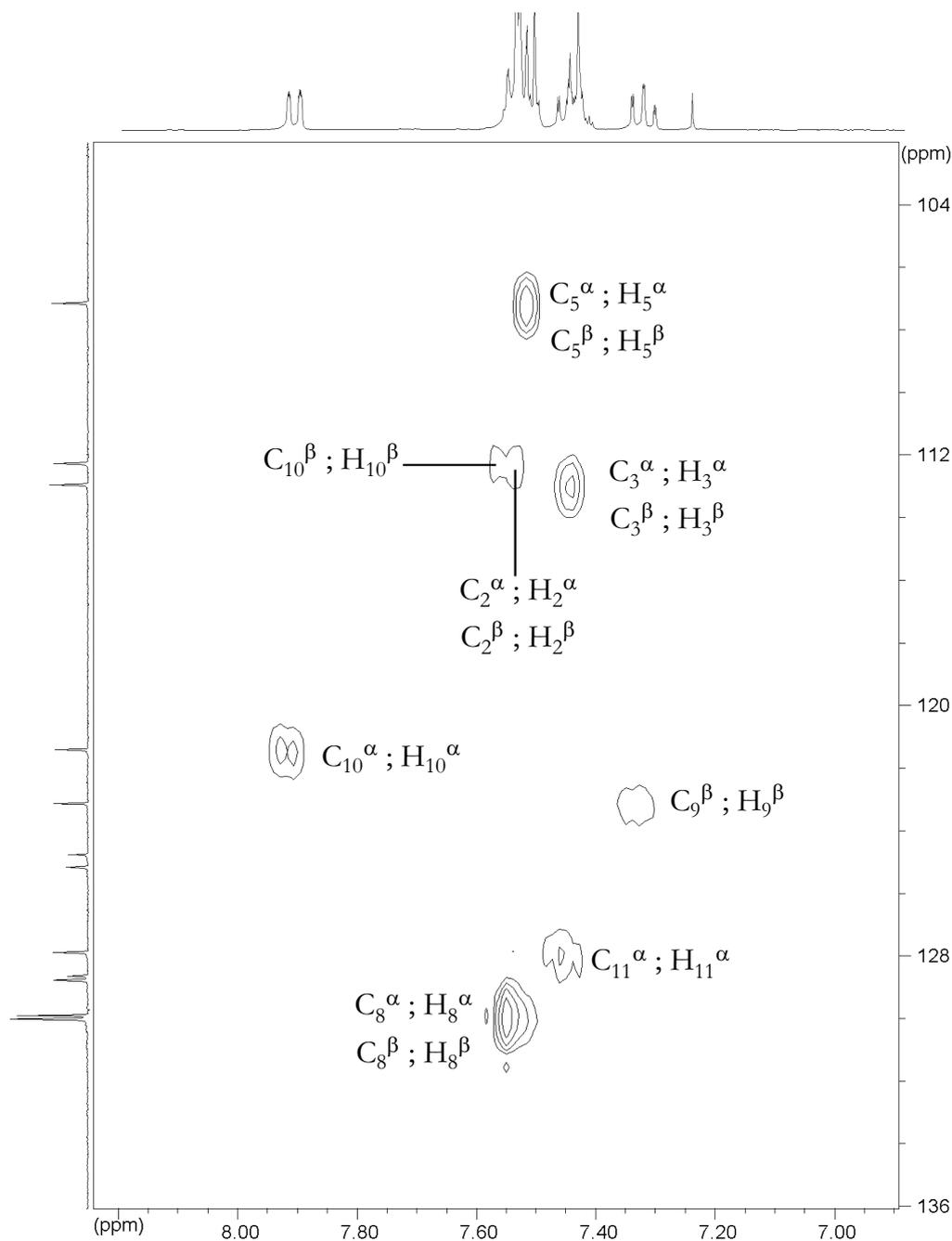
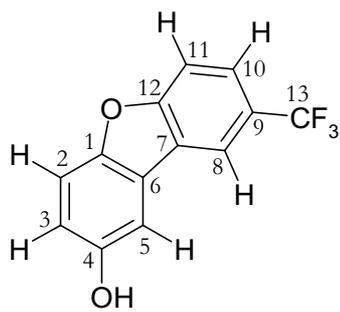
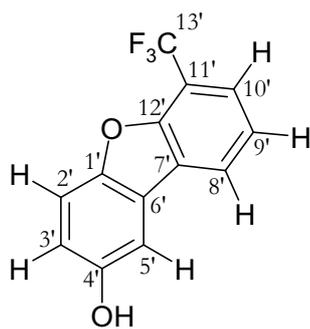


Figure 6 : Spectre HMQC dans CDCl₃ de α -CF₃DBF et de β -CF₃DBF.

 α -CF₃DBF β -CF₃DBF

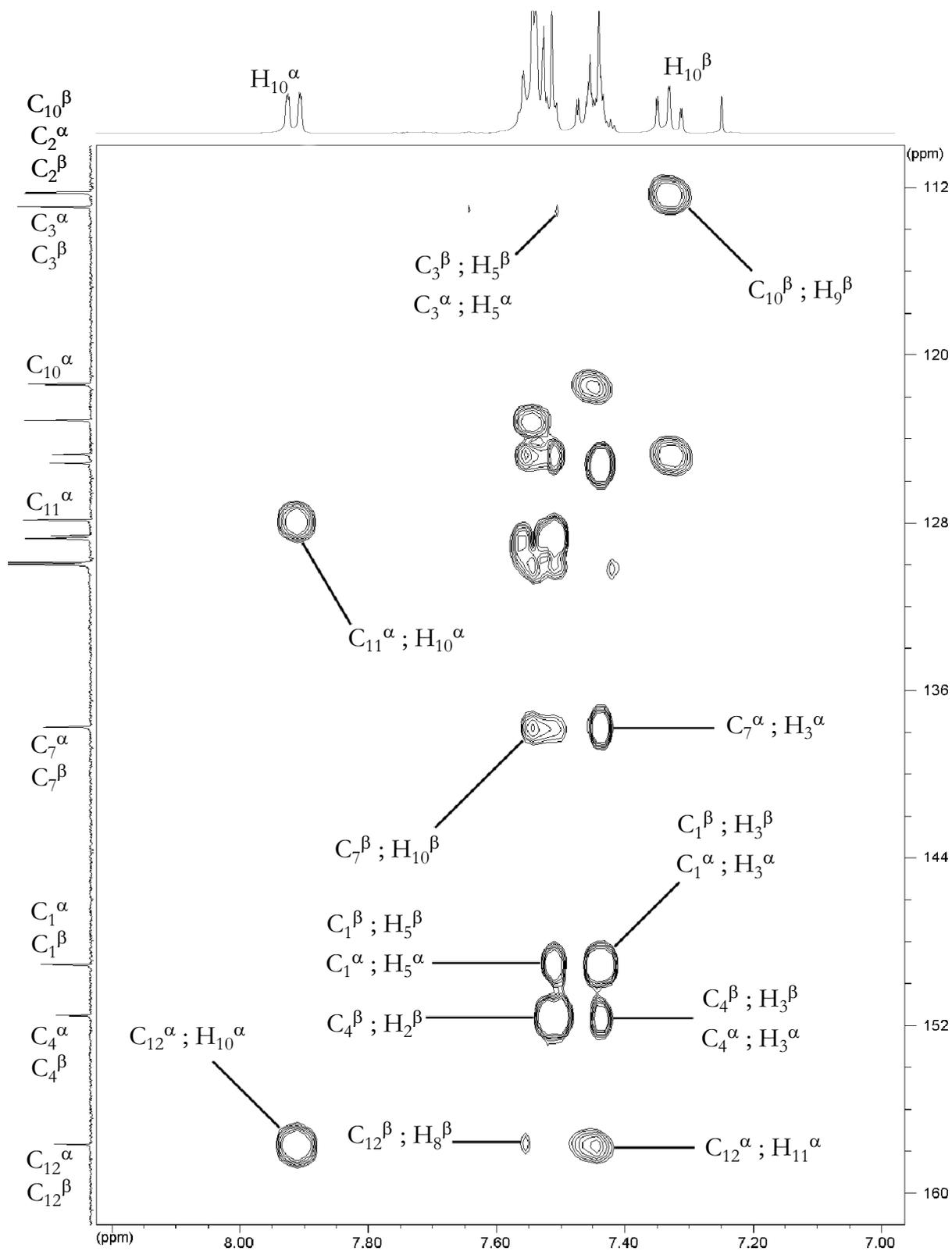


Figure 7 : Spectre HMBC de α -CF₃DBF et de β -CF₃DBF dans CDCl₃.

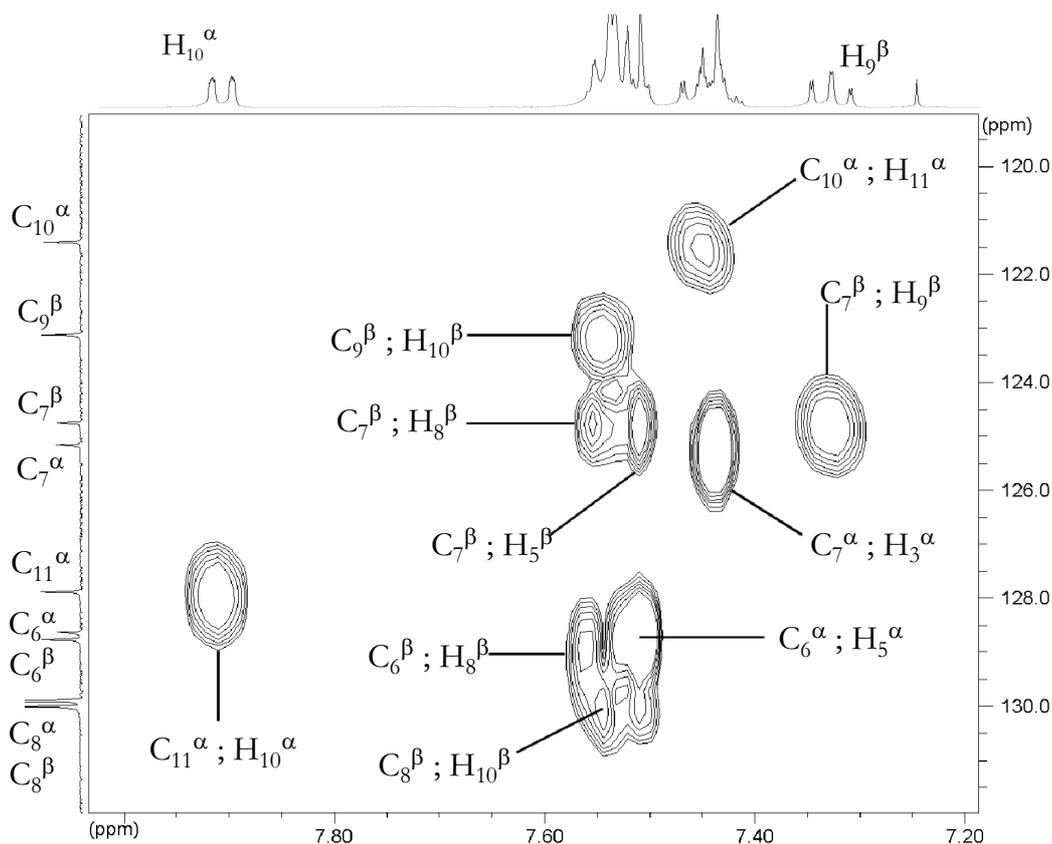


Figure 8 : Agrandissement du spectre HMBC de α -CF₃DBF et β -CF₃DBF dans CDCl₃.

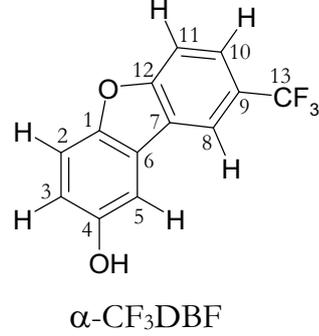
α -CF ₃ DBF			 α -CF ₃ DBF	β -CF ₃ DBF		
n° atome	¹³ C	¹ H		n° atome	¹³ C	¹ H
1	149,1	--	1'	149,1	--	
2	112,3	7,50	2'	112,3	7,50	
3	113,0	7,44	3'	113,0	7,44	
4	151,5	--	4'	151,5	--	
5	107,2	7,51	5'	107,2	7,51	
6	128,6	--	6'	128,8	--	
7	125,2	--	7'	124,8	--	
8	130,0	7,56	8'	129,9	7,55	
9	137,7	--	9'	123,2	7,32	
10	121,4	7,91	10'	112,3	7,54	
11	127,8	7,46	11'	137,7	--	
12	157,8	--	12'	157,6	--	

Tableau 4 : Déplacements chimiques des protons et carbones aromatiques de α -CF₃DBF et de β -CF₃DBF dans CDCl₃ obtenus par comparaison entre les spectres HMQC et HMBC.

Les rendements quantiques de cyclisation de 3-CF₃PBQ et 3,5-Cl₂PBQ dans le benzène, respectivement $\phi_{\text{CF}_3\text{DBF}}$ et $\phi_{\text{Cl}_2\text{DBF}}$, sont très faibles voire négligeables tant que de l'acide n'est pas ajouté (Tableau 5). Celui-ci est beaucoup moins efficace sur ces *p*-quinones que sur la 3,5-Me₂PBQ car, pour obtenir des vitesses de réaction similaires, la quantité d'acide à ajouter dans le benzène est 1000 fois plus grande pour 3,5-Cl₂PBQ que pour 3,5-Me₂PBQ (voir aussi Tableau 2). Le rapport entre l'ordonnée à l'origine et la pente de la régression linéaire sur les points $1/\phi$ vs. $1/[\text{AcOH}]$ correspond au produit $k_{\text{AcOH}}\tau$ où k_{AcOH} est la constante de vitesse de la réaction d'un intermédiaire avec AcOH et τ est la durée de vie de cet intermédiaire supposé être le seul sensible à l'acide : il est de l'ordre de 8 M⁻¹ pour la 3,5-Cl₂PBQ alors qu'il est de 1400 et 3660 M⁻¹ pour 3,5-Me₂PBQ et 3-MeOPBQ respectivement. L'acide trifluoroacétique, ATFA, est plus efficace que l'acide acétique.

	Acide acétique							ATFA			
[réactif] (M)	0	0,038	0,07	0,17	0,28	0,7	1,3	0,005	0,01	0,02	0,03
$\phi_{\text{Cl}_2\text{DBF}}$	0	0,149	0,257	0,355	0,473	0,552	--	--	--	--	--
$\phi_{\text{CF}_3\text{DBF}}$	0	--	--	--	--	--	0,08	0,09	0,13	0,16	0,18

Tableau 5 : Rendements quantiques de cyclisation de la 3-trifluorométhylphényl-*p*-benzoquinone et de la 3,5-dichlorophényl-*p*-benzoquinone dans le benzène en fonction de la concentration en acide acétique et en acide trifluoroacétique (ATFA).

2 - Photolyse par éclair

La 3,5-diméthylphényl-*p*-benzoquinone

Immédiatement après l'excitation de cette *p*-quinone en solution dans du benzène dégazé, une large bande d'absorption se crée entre 400 et 750 nm avec un maximum à 580 nm (Figure 9). La disparition de cette bande peut être analysée comme un processus de premier ordre ($\tau = 180$ ns – mesure à 620 nm). Lors de cette décroissance, une nouvelle absorption apparaît entre 400 et 500 nm avec un maximum à 460 nm.

L'évolution de l'absorption transitoire à 460 nm en fonction du temps (Figure 10) indique la présence de deux espèces : une, A, formée dans le temps de résolution de l'appareil qui disparaît selon une cinétique de premier ordre ($\tau_A \approx 180$ ns) et une autre, B, formée à partir de A et disparaissant selon un processus régi par une loi de premier ordre

($\tau_B \approx 130$ ns). L'oxygène moléculaire désactive l'espèce A avec une constante de vitesse de $1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, mais n'a aucune influence sur la durée de vie de l'espèce B qui, en disparaissant, n'engendre aucune autre espèce observable.

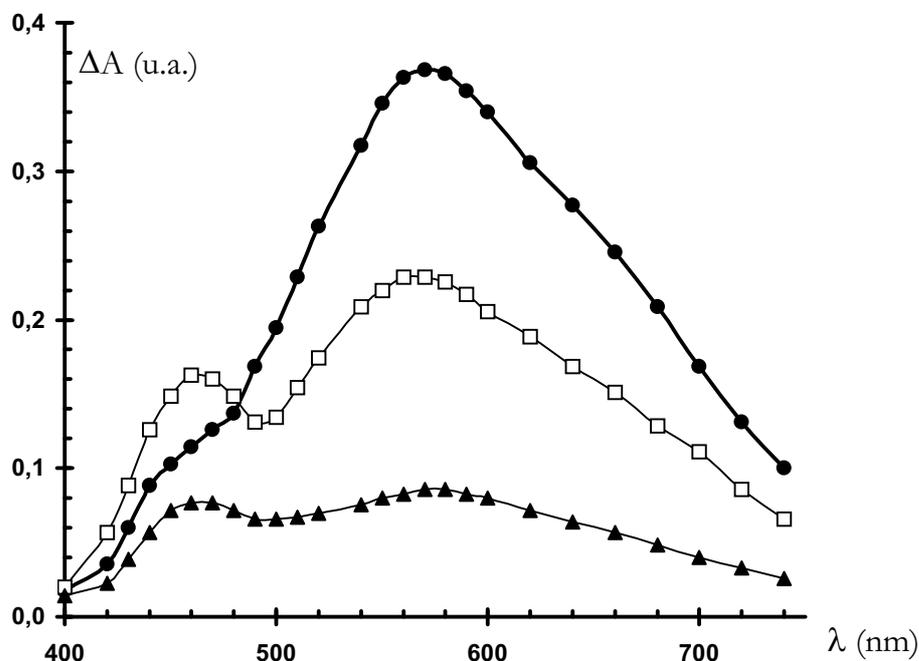


Figure 9 : Spectres des espèces transitoires de la 3,5-diméthylphényl-*p*-benzoquinone : 5 ns (●), 100 ns (□), 320 ns (▲) après l'excitation dans du benzène dégazé.

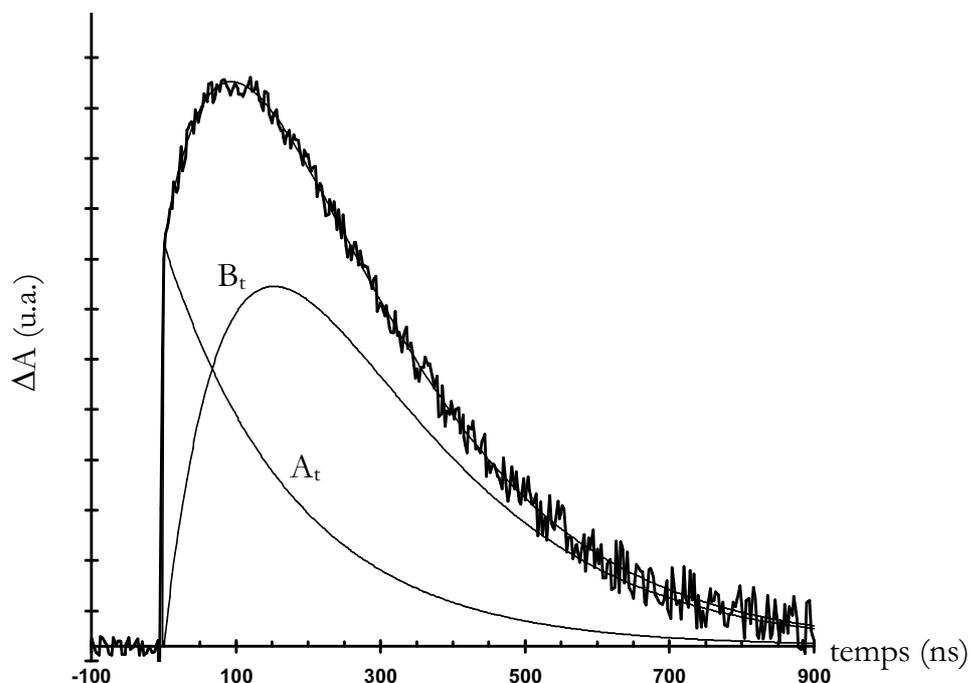


Figure 10 : Trace ΔA vs. temps enregistré pour la 3,5-diméthylphényl-*p*-benzoquinone dans du benzène dégazé à 460 nm avec les contributions des espèces A (A_t) et B (B_t).

La 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone

Immédiatement après l'excitation de cette *p*-quinone en solution dans du benzène dégazé, une large bande d'absorption se crée entre 360 et 750 nm avec un maximum à 590 nm (Figure 11).

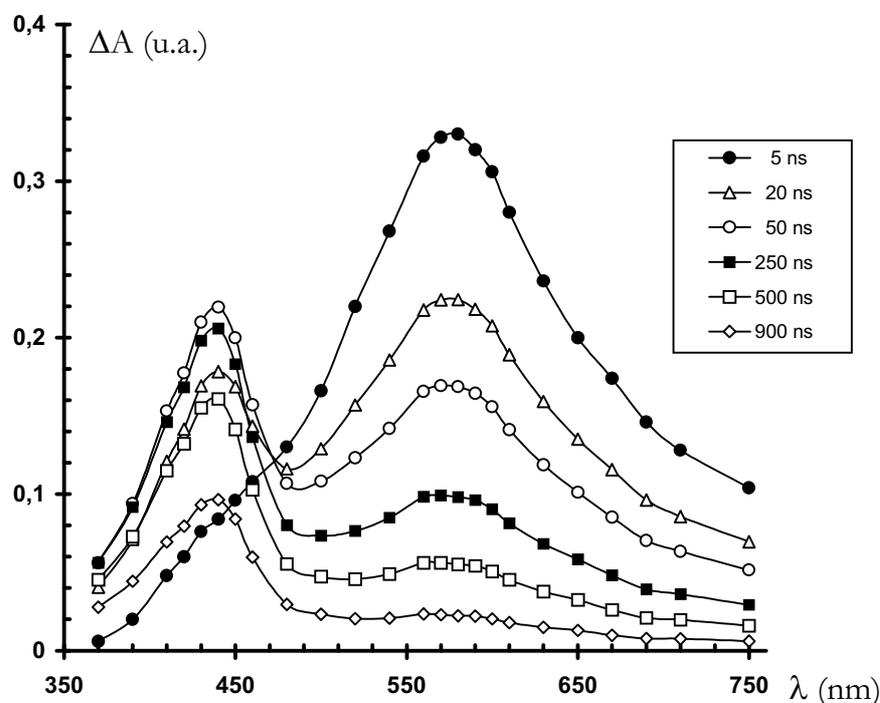


Figure 11 : Spectres des espèces transitoires de la 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone dans du benzène dégazé.

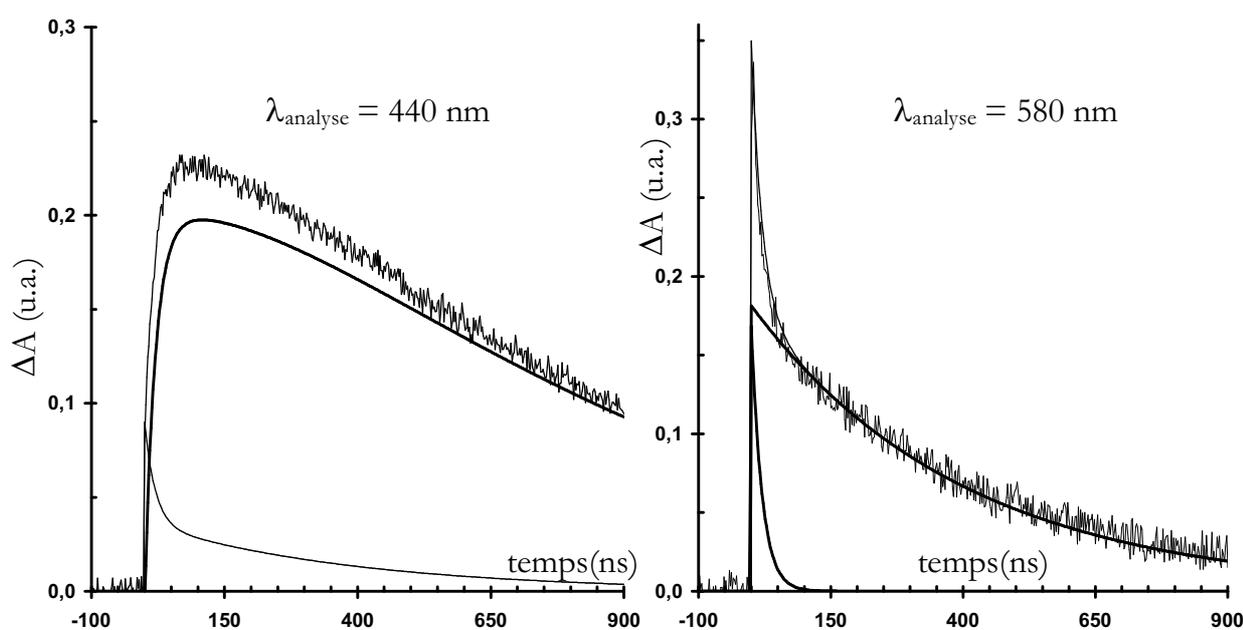


Figure 12 : Traces obtenues à 440 nm (gauche) et 580 nm (droite) pour une solution de la 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone dans du benzène dégazé et contributions des espèces absorbant à ces longueurs d'onde.

Durant les 50 nanosecondes suivant l'excitation, cette bande décroît d'environ 40% alors qu'une nouvelle absorption apparaît entre 360 et 470 nm ($\lambda_{\max} = 440$ nm – Figure 12). En considérant les erreurs expérimentales, les phénomènes de disparition et d'apparition ont la même durée (respectivement 20 et 18 ns – premier ordre). Au delà des 50 premières nanosecondes, les absorptions centrées à 590 et 440 nm disparaissent selon une cinétique de premier ordre (τ respectivement de 400 et 700-750 ns). Ces données cinétiques et spectrales montrent que trois espèces intermédiaires sont formées après l'excitation de la 3-MeOPBQ.

L'oxygène moléculaire accélère les deux processus de disparition observés à 590 nm avec une constante de vitesse d'environ $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le processus rapide et $1,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le lent (Tableau 6). Par contre, il n'a aucun effet sur les cinétiques de disparition de la troisième espèce.

% en O ₂	0	21	100	k _q (M ⁻¹ .s ⁻¹)
Processus rapide à 590 nm	18-20	16-18	13-15	2×10^9
Processus lent à 590 nm	400	170	50	$1,8 \times 10^9$
Processus à 440 nm ($\tau_{440\text{nm}}$)	750	700	720	--

Tableau 6 : Effet de la concentration en O₂ sur les processus observés à 590 et 440 nm dans du benzène dégazé.

Solvant	ΔA_{590}	E _T (30)
CCl ₄	0,30	32,5
C ₆ H ₆	0,35	34,5
C ₆ H ₆ Cl	0,33	37,5
CH ₂ Cl ₂	0,13	41,1
MeCN	0,07	46,0
MeOH	0,06	55,5

Tableau 7 : Amplitude de l'absorption à 590 nm (ΔA_{590}) en fonction de la polarité du solvant caractérisée par son E_T(30)²².

L'amplitude du spectre enregistré immédiatement après l'impulsion lumineuse décroît quand la polarité du solvant augmente (Tableau 7) et, dans le méthanol et l'acétonitrile, aucune absorption centrée à 440 nm n'est observée. Sans perturber la décroissance de la bande située à 590 nm, l'acide acétique provoque une nette diminution de la durée de vie de l'espèce absorbant entre 360 et 470 nm. Ce processus est régi par une constante de vitesse de $4,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 8).

[AcOH] (mM)	$\tau_{440\text{nm}}$ (ns)	$\tau_{600\text{nm}}$ (ns)
0	700	400
0,4	310	400
1,2	160	370
4,0	70	430
12,0	40	--

Tableau 8 : Effet de l'acide acétique dans le benzène sur la durée des espèces transitoires de la 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone.

L'influence de la température sur les espèces absorbant à 590 nm a été évaluée dans du dichlorométhane dégazé (température comprise entre 198 et 295K). Pour les deux processus, les tracés d'Arrhénius sont incurvés indiquant qu'au moins deux chemins réactionnels existent : un, peu dépendant de la température, régi par une constante de vitesse k_0 , et un autre contrôlé par la température (A , ΔE). Une régression non-linéaire de ces deux courbes avec la fonction $1/\tau = k_0 + A \times \exp(-\Delta E/RT)$ donne les valeurs de k_0 , A et ΔE rassemblées dans le Tableau 9. Les mêmes expériences réalisées dans le CCl_4 (275-335K) montrent que la troisième espèce disparaît uniquement selon un processus contrôlé par la température (valeurs de A et ΔE dans Tableau 9)

	590 nm - rapide	590 nm - lent	440 nm
k_0 (s^{-1})	$2,5 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$	--
A (s^{-1})	5×10^{11}	$6,2 \times 10^{12}$	$(3,5 \pm 1,5) \times 10^{13}$
ΔE ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	22,6	33,4	38,5

Tableau 9 : Valeurs de k_0 , A et ΔE obtenus pour les processus lent et rapide de disparition à 590 nm et pour la disparition de la troisième espèce (440 nm) dans CCl_4 .

La 3-trifluorométhyl- et la 3,5-dichloro-phényl-*p*-benzoquinone

Le premier intermédiaire observé pour ces deux molécules possède un spectre d'absorption avec un maximum à 540 nm pour 3,5-Cl₂PBQ et à 520 nm pour 3-CF₃PBQ (Figure 13). Il est similaire à ceux des premières espèces observées pour 3-MeOPBQ et 3,5-Me₂PBQ. L'évolution du spectre d'absorption de 3-CF₃PBQ dans le benzène en fonction du temps indique qu'un second intermédiaire réactionnel, avec un maximum à environ 440-450 nm, est vraisemblablement formé. L'épaulement aux alentours de 400 nm est plus prononcé pour les spectres enregistrés à 63 et à 170 ns que pour celui enregistré juste après l'excitation (insert Figure 13).

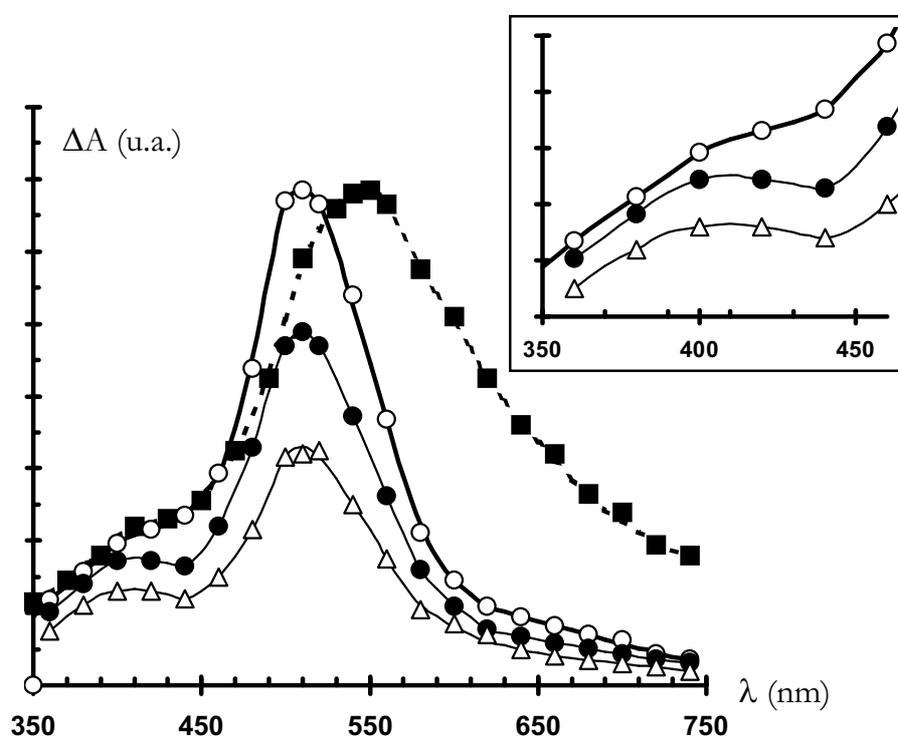


Figure 13 : Spectres des espèces transitoires de la 3,5-dichlorophényl-*p*-benzoquinone à 5 ns (■), de la 3-trifluorométhylphényl-*p*-benzoquinone à 5 ns (○), à 63 ns (●) et à 170 ns (△) après l'excitation dans du benzène dégazé.

Quelle que soit la *p*-quinone, le premier intermédiaire observé disparaît selon une cinétique de premier ordre. Dans le cas de 3-CF₃PBQ, sa durée de vie est influencée par la nature du solvant : plus ce dernier est donneur d'électron, plus la durée de vie est courte (voir première ligne du Tableau 10) ; de la même façon, plus le solvant est un bon donneur d'atome d'hydrogène, plus la durée de vie est courte (seconde ligne du Tableau 10). Cette espèce ne subit pas l'effet de l'acide acétique tout en étant désactivée par O₂ (Tableau 11).

Solvant	C ₆ H ₅ Cl	PhH	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ OMe		
τ (ns)	520±10	220±20	51±5	8±5		
Solvant	CCl ₄	MeCN	MeOH	EtOH	<i>i</i> PrOH	C ₆ H ₁₂
τ (ns)	1300±100	1000±100	180±10	54±5	30±2	30±2

Tableau 10 : Durée de vie de l'espèce transitoire observée lors de l'excitation de la 3-trifluorométhylphényl-*p*-benzoquinone en fonction de la nature du solvant (dégazé).

% en O ₂	τ (ns)				$k_q\tau$ (M ⁻¹ .s ⁻¹)
	0	21	50	100	
3,5-Cl ₂ PBQ dans PhH	140	107	72	49	1,41×10 ⁹
3-CF ₃ PBQ dans PhH	220	135	83	52	1,64×10 ⁹
3-CF ₃ PBQ dans MeCN	950	170	85	42	2,16×10 ⁹

Tableau 11 : Influence de O₂ sur la durée de vie de l'espèce transitoire de la 3-trifluorométhylphényl-*p*-benzoquinone et de la 3,5-dichlorophényl-*p*-benzoquinone.

3 - Phosphorescence

Les spectres d'absorption et de phosphorescence de PBQ et de 3-CF₃PBQ ont été enregistrés dans des verres de méthylcyclohexane à 77K et corrigés par rapport à l'émission du solvant et la réponse du système pour les spectres d'émission et par rapport à l'émission de la source d'excitation pour les spectres d'excitation. L'émission de PBQ débute à 580 nm, possède un maximum à environ 695 nm et ne présente aucune structure (Figure 14). L'émission de 3-CF₃PBQ présente quant à elle une structure avec des maximums à 564, 585, 621, 643 et 690 nm. Le spectre d'excitation (longueurs d'onde d'émission à 585 et 620 nm) reproduit exactement le spectre d'absorption indiquant que la structure n'est pas due à l'intense émission structurée d'une impureté. L'émission de 3-CF₃PBQ enregistré dans de l'éthanol à 77K, apparaît dans la même région mais ne présente plus de structure.

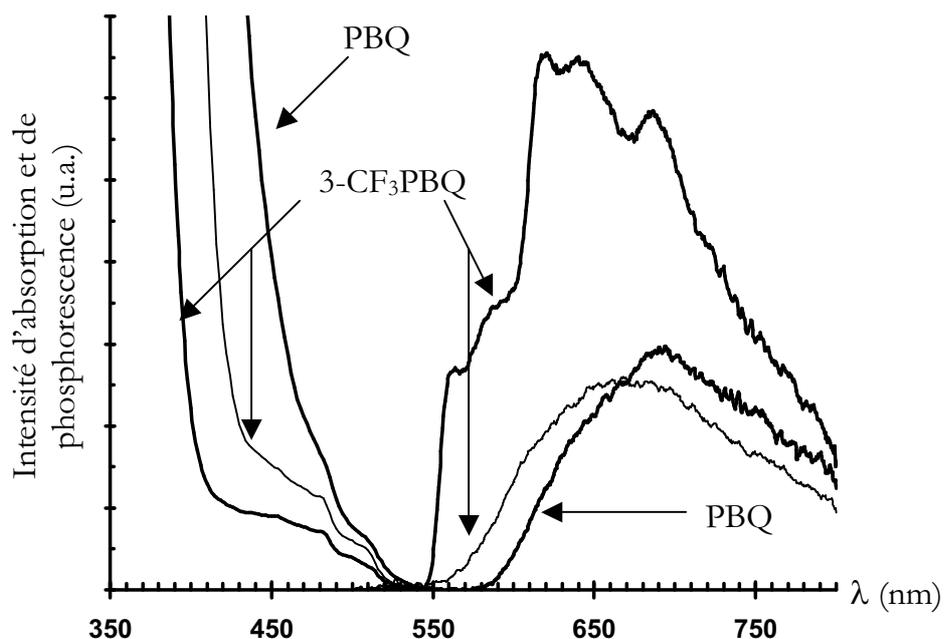


Figure 14 : Spectre d'absorption et de phosphorescence de la phényl-*p*-benzoquinone et de la 3-trifluorométhylphényl-*p*-benzoquinone dans du méthylcyclohexane (traits épais), et de la 3-trifluorométhylphényl-*p*-benzoquinone dans de l'éthanol (trait fin) à 77 K.

C – Comportement de la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone (PDBF)

1 - Irradiation continue

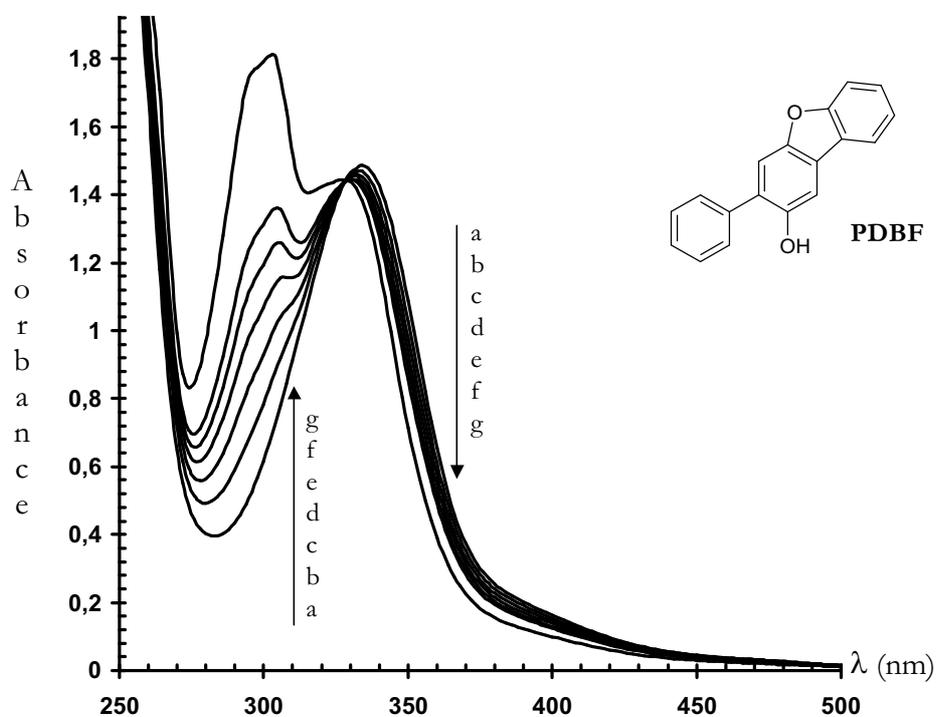


Figure 15 : Spectres d'absorption d'une solution irradiée de 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone dans de l'acétonitrile dégazé ($\approx 1,6 \times 10^{-4} \text{M}$ – $\lambda_{\text{exc}} = 355 \pm 3 \text{ nm}$). a = 0 minute, b = 1 minute, c = 2 minutes, d = 3 minutes, e = 4 minutes, f = 5 minutes, g = 10 minutes.

L'irradiation de la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone, 2,5-DPBQ, en solution dans l'acétonitrile dégazé ($\approx 1,6 \times 10^{-4} \text{M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 355 \pm 5 \text{ nm}$) entraîne l'apparition d'une bande d'absorption entre 275 et 330 nm (Figure 15). Pour vérifier que ce phénomène est majoritairement dû à la cyclisation en 2-hydroxy-3-phényldibenzofurane (PDBF), 100 mg de 2,5-DPBQ ont été irradiés dans 1L de MeCN dégazé. L'analyse par RMN proton et carbone dans CDCl_3 et spectrométrie de masse des 95 mg de produit incolore récupérés après évaporation du solvant et chromatographie sur colonne de silice (éluant : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} - 98/2$) montre que le principal produit de l'irradiation de la 2,5-DPBQ est bien PDBF.

Les rendements quantiques de cyclisation, ϕ_{PDBF} , sont nuls dans les solvants apolaires mais augmentent avec la polarité tout en restant relativement faibles (maximum 0,25 dans MeOH). L'ajout d'éthanol dans CCl_4 accroît ϕ_{PDBF} jusqu'à une limite d'environ 0,3 (Tableau 12) et l'oxygène moléculaire ralentit la réaction ($k_q \tau \approx 1460 \text{ M}^{-1}$ dans MeCN).

Solvant	[EtOH] mM	ϕ_{PDBF}	$E_T(30)$
méthanol	0	0,25	55,5
acétonitrile	0	0,20	46,0
benzène	0	≈ 0	34,5
CCl_4	0	≈ 0	32,5
	0,06	0,05	
	0,20	0,22	
	0,29	0,32	
	0,45	0,32	

Tableau 12 : Evolution des rendements quantiques de cyclisation de 2,5-DPBQ en fonction de la polarité du solvant et de la concentration en éthanol (EtOH).

La photoréactivité de la 2,5-DPBQ est singulière dans les solvants chlorés : lorsqu'ils sont stabilisés avec de l'amylène (2-méthylbut-2-ène), la *p*-quinone est photostable, mais elle cyclise dans les solvants stabilisés à l'éthanol^{††}. Cette réaction est

^{††} Les stabilisants dans les solvants chlorés (CHCl_3 et CH_2Cl_2) sont destinés à prévenir la formation de carbènes. L'amylène y est présent à hauteur de 10-30 ppm et l'éthanol à hauteur de $2-3 \times 10^{-2} \text{M}$.

alors accompagnée de la formation d'une absorption entre 370 et 460 nm qui disparaît lentement (Figure 16). Engendrée dans le milieu par une irradiation de deux minutes, cette nouvelle absorption disparaît lentement pour ne former que du PDBF. L'espèce responsable de cette absorption, notée Z, fluoresce entre 450 et 700 nm avec un maximum à environ 530 nm.

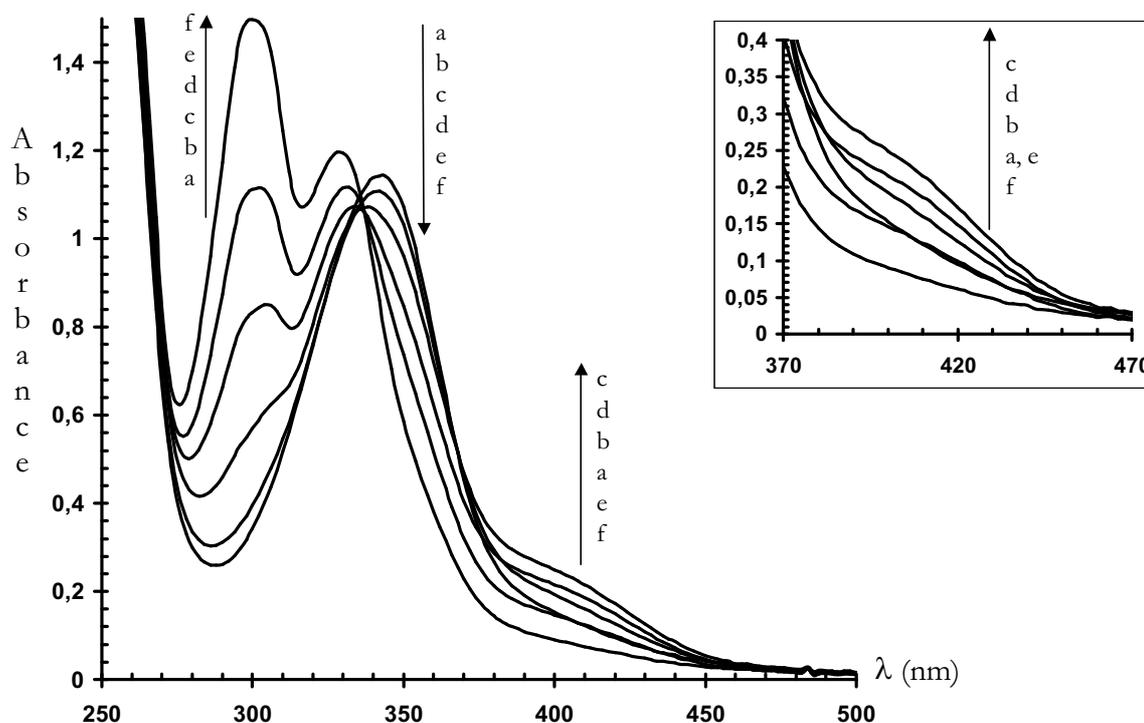


Figure 16 : Spectres d'absorption d'une solution irradiée de la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone dans du CH_2Cl_2 stabilisé à l'éthanol et dégazé ($\approx 1,2 \times 10^{-4} \text{M}$ – $\lambda_{\text{exc}} = 355 \pm 3 \text{ nm}$). a = 0 seconde, b = 30 secondes, c = 2 minutes, d = 4 minutes, e = 6 minutes, f = 10 minutes. Insert : agrandissement entre 370 et 470 nm.

2 - Photolyse par éclair

A la nanoseconde.

Immédiatement après l'excitation de la 2,5-DPBQ en solution dans du CCl_4 dégazé, une large bande d'absorption apparaît entre 420 et 730 nm avec un maximum à 600 nm (Figure 17). Elle disparaît selon une cinétique de premier ordre dépendante de la polarité et non du caractère réducteur du solvant (Tableau 13), sans formation d'aucune nouvelle absorption. Par contre, dans CH_2Cl_2 et MeCN, cette disparition aboutit à une nouvelle absorption comprise entre 380 et 500 nm (Figure 18).

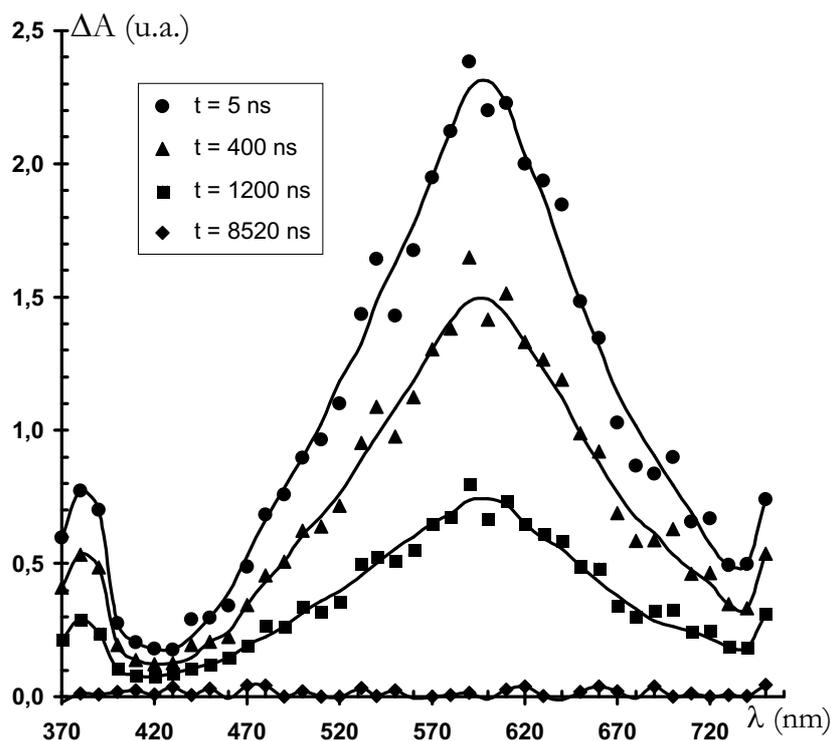


Figure 17 : Spectres des espèces transitoires de la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone dans du CCl₄ dégazé.

Solvant	τ (ns)	$E_T(30)$
EtOH	770	51,9
iPrOH	800	48,6
MeCN	800	46,0
CH ₂ Cl ₂	1000	41,1
CCl ₄	1600	32,5
CyH	1400	31,2

Tableau 13 : Durée de vie de l'espèce transitoire observée en fonction de la nature du solvant (atmosphère inerte – 300K).

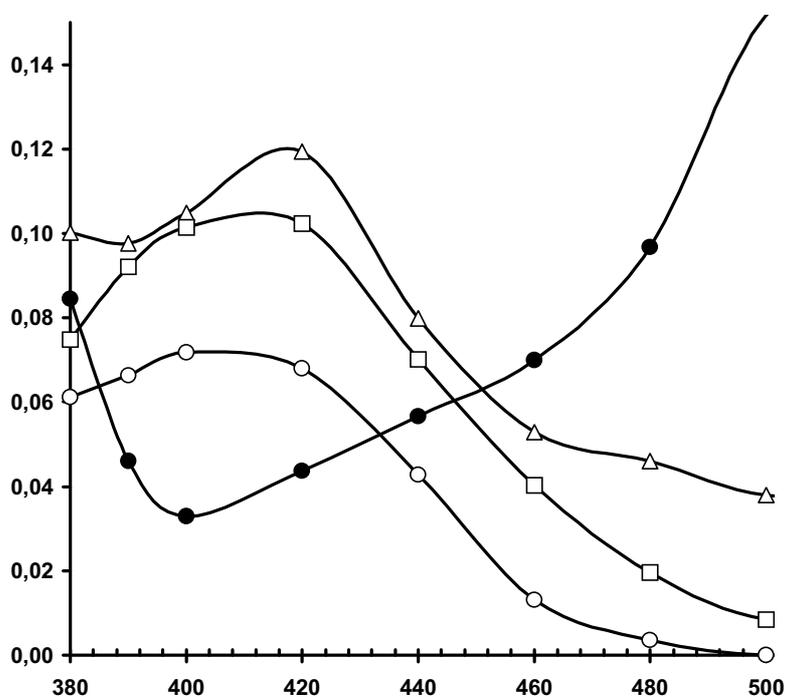


Figure 18 : Spectres des espèces transitoires de la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone dans du CH₂Cl₂ stabilisé à l'éthanol et dégazé. ● = 0 μs, △ = 8 μs, □ = 16 μs et ○ = 864 μs.

L'analyse de la décroissance de l'absorption à 420 nm semble indiquer la présence de deux espèces : l'une disparaissant selon une cinétique de premier ordre (τ respectivement de l'ordre de 180 et de 100 μs dans CH_2Cl_2 et MeCN) et l'autre dont la durée de vie est tellement longue qu'elle ne peut être déterminée avec notre appareillage en raison de la diffusion macroscopique au sein de la cellule de mesure. Ces intermédiaires ayant des spectres très proches et leurs durées de vie ne pouvant être mesurées avec précision, il est impossible de décrire plus avant la nature des phénomènes observés et de savoir si les deux intermédiaires sont sur le même chemin réactionnel.

Comme pour la plupart des *p*-quinones étudiées, la première espèce observée est désactivée par l'oxygène moléculaire avec une constante de vitesse d'environ $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'acétonitrile. L'ajout d'un phényle sur une PBQ ne change en rien le comportement de cette espèce en fonction de la température : elle disparaît selon au moins deux voies : l'une dépendant de la température (A et ΔE) et l'autre y étant insensible (k_0 - Tableau 14).

Solvant	EtOH	MeCN	CH_2Cl_2	CCl_4	CyH
k_0 (s^{-1})	4×10^5	4×10^5	4×10^5	4×10^5	4×10^5
A (s^{-1})	$2,8 \times 10^{11}$	$1,2 \times 10^{11}$	3×10^{11}	$1,4 \times 10^{12}$	2×10^{11}
ΔE ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	33,4	29,8	33,0	39,3	33,6

Tableau 14 : Valeurs de k_0 , A et ΔE pour la première espèce observée lors de l'excitation de la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone en fonction du solvant.

A la seconde

L'appareillage utilisé pour observer la réaction de la 2,5-DPBQ à cette échelle de temps est constitué d'un flash photographique comme source d'excitation (impulsion de l'ordre de la milliseconde) et d'un spectrophotomètre UV-Visible pouvant enregistrer jusqu'à un spectre par seconde[‡]. Le temps de résolution de ce système est d'environ 5 secondes, temps nécessaire pour homogénéiser la solution après excitation et pour placer la cellule dans le spectrophotomètre.

[‡] Voir la partie expérimentale pour plus de précisions.

Immédiatement après l'excitation de la 2,5-DPBQ dans du CH_2Cl_2 stabilisé à l'éthanol et dégazé, les absorptions caractéristiques de PDBF et de Z se créent. Par la suite, l'absorption de Z disparaît selon une cinétique de premier ordre pour former le dibenzofurane. Considérant les erreurs expérimentales, ces processus d'apparition (300 nm) et de disparition (400 et 420 nm) ont les mêmes durées, τ étant respectivement de 1100 et 1000 secondes (Figure 19). La décroissance de Z est indépendante de la concentration en oxygène moléculaire dissous dans le milieu alors qu'elle est accélérée par une augmentation de la température. De telles durées de vie étant sujettes à de grandes variations dues à des réactions entre Z et des impuretés, les données cinétiques ne peuvent être considérées que qualitativement.

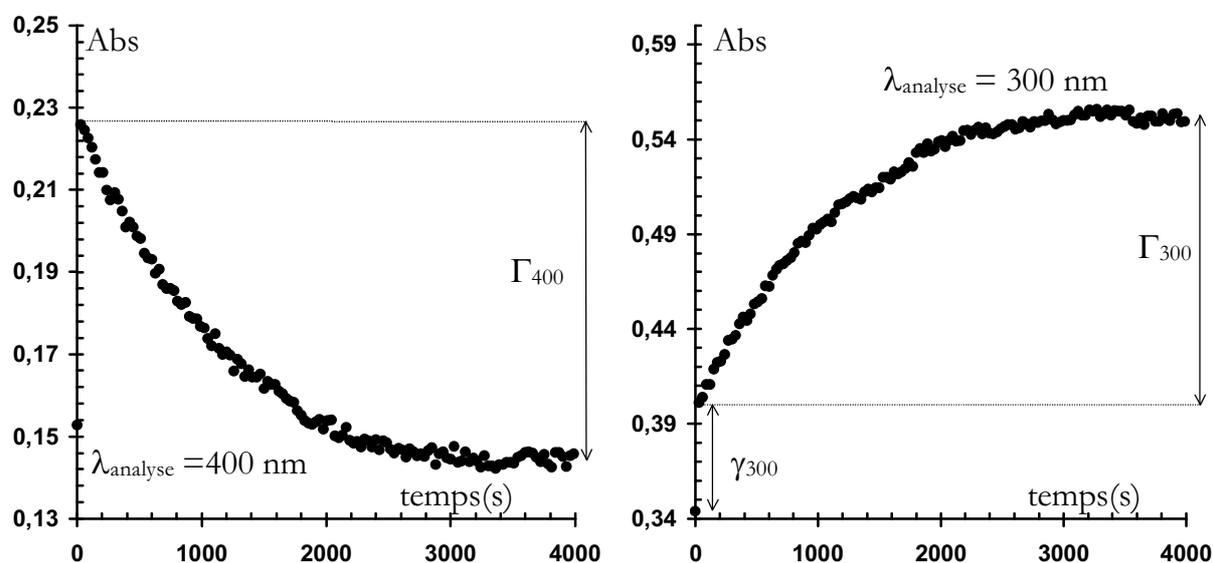


Figure 19 : Traces à 300 nm (droite) et 400 nm (gauche) obtenues lors de l'excitation de la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone dans CH_2Cl_2 dégazé et stabilisé à l'éthanol

La durée de vie de Z étant de l'ordre de 1000 secondes, les quantités de PDBF formées au cours des 5 premières secondes (γ_{300} - Figure 19) proviennent majoritairement d'un processus n'impliquant pas l'intermédiaire Z. Ceci indique que le dibenzofurane est issu d'un processus lent impliquant Z et d'un processus rapide ne l'impliquant pas. Une augmentation de la concentration en éthanol ou de la concentration initiale en 2,5-DPBQ favorise le processus rapide (Figure 20), alors que la température ne favorise aucun des processus de formation de PDBF.

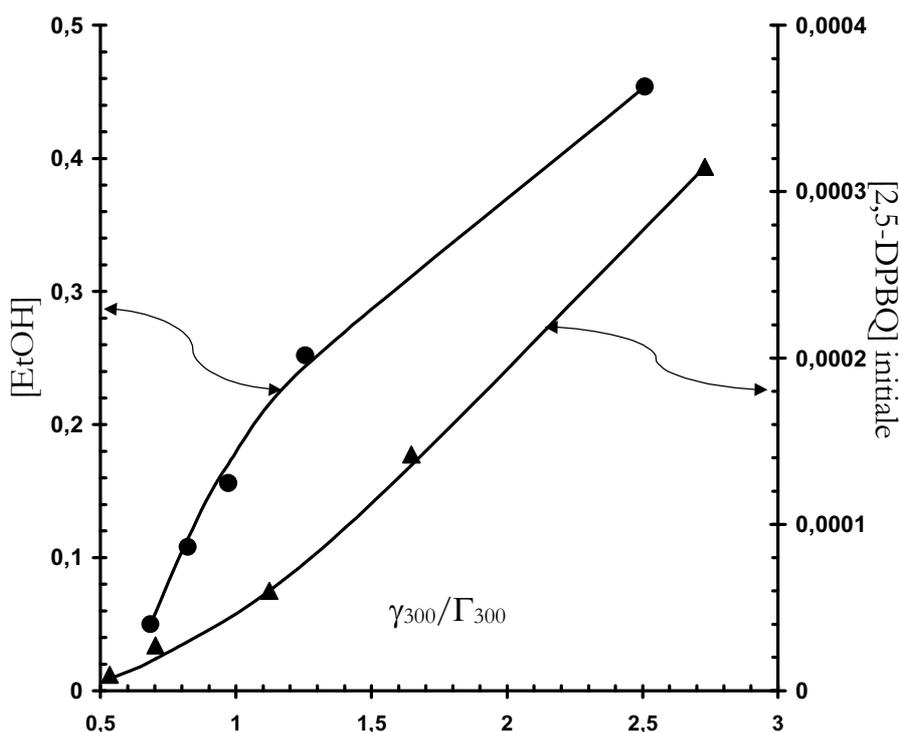


Figure 20 : Evolution de $\gamma_{300}/\Gamma_{300}$ en fonction de la concentration en 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone initiale (▲) et en EtOH (●) dans du CH_2Cl_2 stabilisé à l'éthanol et dégazé.

D – Mécanisme de la photocyclisation des PBQs

1 - Que sont les intermédiaires observés ?

La large bande d'absorption comprise entre 400 et 750 nm avec un maximum entre 500 et 600 nm selon la nature de la *p*-quinone (tableau ci-contre) est similaire à l'absorption triplet-triplet observée pour la phényl-*p*-benzoquinone¹⁹ et la 4-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone²³. Puisque cette espèce est formée en moins de 5 nanosecondes et qu'elle est désactivée par l'oxygène

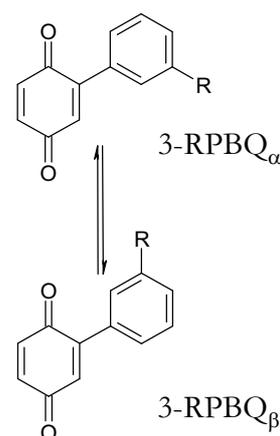
<i>p</i> -quinone	λ_{max} (nm)
2,5-DPBQ	600
3-MeOPBQ	590
3,5-Me ₂ PBQ	580
3,5-Cl ₂ PBQ	540
3-CF ₃ PBQ	520

moléculaire avec une constante de vitesse d'environ $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, on peut raisonnablement penser que cette absorption est due à un état excité triplet des PBQs. Les modifications du maximum de cette bande s'interprètent par l'effet électronique des substituants.

Dans le cas de 3-MeOPBQ, les deux espèces formées en moins de 5 nanosecondes et ayant le même spectre d'absorption ainsi que le même comportement vis-à-vis de

l'oxygène moléculaire ($k_q = 1,8-2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) mais distinguées par leurs durées de vie (respectivement 20 et 700-750 ns) sont identifiées comme étant les triplets des rotamères α et β .

Pour la 3-CF₃PBQ, une seule cinétique de disparition est observée ce qui signifie soit que seul l'état triplet d'un des rotamères de cette *p*-quinone est observé soit que les états triplets des deux rotamères réagissent de façon similaire et ont donc des cinétiques de disparition voisines ou identiques. Cette dernière hypothèse est préférée car les deux isomères de constitution α -CF₃DBF et β -CF₃DBF sont formés au cours de l'irradiation de 3-CF₃PBQ dans un rapport 1/1.



La deuxième espèce responsable de l'absorption observée entre 400 et 500 nm pour 3-MeOPBQ, 3,5-Me₂PBQ, et soupçonnée pour 3,5-Cl₂PBQ, est formée à partir du triplet et réagit avec l'acide acétique avec une constante de vitesse d'environ $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Nous attribuons cette absorption à l'intermédiaire cyclisé X dont la nature sera discutée par la suite, mais qui peut être un biradical ou un zwitterion (Schéma 10).

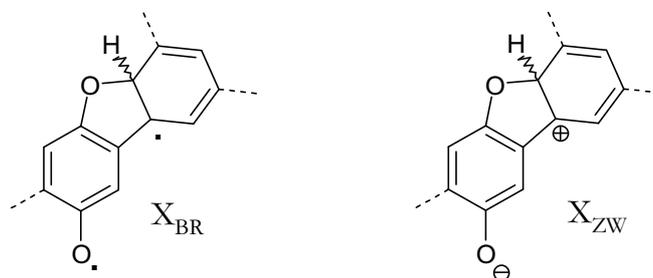


Schéma 10 : Représentation des différentes formes de X pour les phényl-*p*-benzoquinones étudiées.

Dans le cas de la 2,5-DPBQ, les analyses cinétiques en photolyse éclair à la nanoseconde effectuées sur l'absorption qui se développe dans la région 380-500 nm au cours de la disparition de l'état triplet semblent indiquer que deux espèces coexistent :

- l'une, dont la durée de vie est de l'ordre de 180 et 100 μs dans CH₂Cl₂ stabilisé à l'éthanol et dans MeCN respectivement, est vraisemblablement l'intermédiaire X de 2,5-DPBQ, X_{DPBQ},
- l'autre correspond à l'intermédiaire Z observé en photolyse éclair à l'échelle de quelques secondes.

2 - Nature du triplet le plus stable des phényl -*p*-benzoquinones

Dans les solvants apolaires

Le spectre d'absorption de PBQ et 3-CF₃PBQ dans le méthylcyclohexane présente entre 430 et 520 nm une bande avec un faible coefficient d'extinction molaire ($\approx 30 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et une certaine structure à 482 et 510 nm, caractéristiques d'une transition $n\pi^*$ (Figure 14). On retrouve sur le spectre d'absorption de 3-MeOPBQ, la même ébauche de structure à 510 nm. Ceci nous donne avec précision le niveau d'énergie de l'état $S_1(n\pi^*)$: 234,5 kJ.mol⁻¹ pour 3-MeOPBQ, PBQ et 3-CF₃PBQ indiquant que l'excitation $n\pi^*$, localisée sur un des carbonyles, ne subit pas l'effet du substituant.

Le niveau d'énergie de l'état $S_2(\pi\pi^*)$ peut être estimé à partir des longueurs d'onde où l'absorbance de l'intense bande UV $\pi\pi^*$ est égale au tiers de l'absorbance maximale : 299 kJ.mol⁻¹ (400 nm) pour PBQ et 314 kJ.mol⁻¹ (381 nm) pour 3-CF₃PBQ. La différence d'énergie entre l'état $S_2(\pi\pi^*)$ de PBQ et l'état $S_2(\pi\pi^*)$ de 3-CF₃PBQ est donc d'environ 15 kJ.mol⁻¹. On notera qu'une valeur quasi-identique serait obtenue si l'énergie des niveaux $S_2(\pi\pi^*)$ était estimée à partir des longueurs d'onde au maximum de l'absorption (362 et 345 nm – 16 kJ.mol⁻¹) ou des longueurs d'onde au dixième du maximum (414 et 394 nm – 14,7 kJ.mol⁻¹).

A partir du pied des spectres de phosphorescence obtenus dans du méthylcyclohexane à 77K, les triplets T_1 de PBQ (585 nm) et de 3-CF₃PBQ (566 nm) sont localisés à 204 et 211,5 kJ.mol⁻¹ au dessus de l'état fondamental. Le premier état triplet de 3-CF₃PBQ phosphorescent est de nature $n\pi^*$ car :

- il arrache efficacement un atome d'hydrogène au méthylcyclohexane et aux alcools.
- son spectre de phosphorescence est structuré avec un écart entre les maximums (564, 621 et 690 nm) d'environ 1630 cm⁻¹. Cette valeur est proche de la fréquence d'élongation de fonctions carbonyles de *p*-quinones ($\approx 1650 \text{ cm}^{-1}$ d'après le spectre IR de PBQ).
- l'écart énergétique, δE_{ST} , entre le S_1 et le T_1 est d'environ 22 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est similaire à celle observée pour des composés ayant des états S_1 et T_1 de nature $n\pi^*$ (par exemple δE_{ST} est de 25 kJ.mol⁻¹ pour la benzophénone et de 21 kJ.mol⁻¹ pour l'acétone²⁴).

Le premier état triplet de PBQ, à 204 kJ.mol^{-1} au dessus de l'état fondamental, est quant à lui de nature $\pi\pi^*$ car :

- il n'arrache pas d'atome d'hydrogène à l'isopropanol. La différence entre les durées de vie de cette espèce dans *i*PrOH – 250 ns – et dans MeCN – 650 ns – est principalement due à la différence entre les énergies d'activation de la réaction de cyclisation dans ces solvants puisque le seul photoproduit de PBQ est le dibenzofurane correspondant et non son hydroquinone.
- le spectre de phosphorescence de PBQ ne présente aucune structure.
- L'état triplet $n\pi^*$ de PBQ doit être $211,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ au dessus de l'état fondamental tout comme celui de 3-CF₃PBQ puisque nous avons noté plus haut que le substituant n'a aucune influence sur les états $n\pi^*$. Pour la PBQ, l'état triplet $n\pi^*$ est donc environ 7 kJ.mol^{-1} au dessus de l'état phosphorescent

Enfin, en supposant que le groupe trifluorométhyle a la même influence sur les niveaux $\pi\pi^*$ singulets et triplets, le triplet $\pi\pi^*$ de 3-CF₃PBQ doit être 15 kJ.mol^{-1} au dessus du triplet $\pi\pi^*$ de PBQ, soit à 219 kJ.mol^{-1} au dessus de l'état fondamental et donc environ 8 kJ.mol^{-1} au dessus de T₁. Toutes ces données permettent de déterminer les positions des niveaux S₀, S₁, S₂, T₁ et T₂ entre eux (Schéma 11).

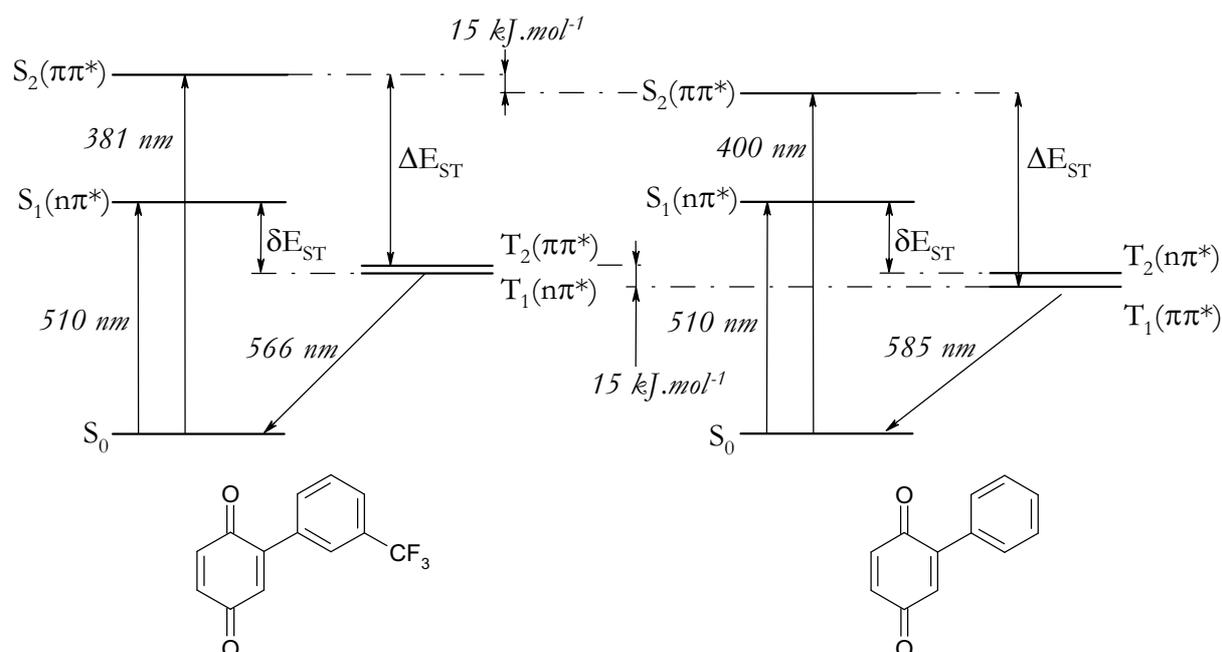


Schéma 11 : Diagrammes énergétiques calculés pour la phényl-*p*-benzoquinone et la 3-trifluorométhylphényl-*p*-benzoquinone dans un solvant apolaire.

Dans les solvants polaires

Dans l'acétonitrile, les transitions $\pi\pi^*$ S_0 - S_2 de PBQ et de 3-CF₃PBQ sont légèrement décalées vers le rouge indiquant que le niveau $S_2(\pi\pi^*)$ est stabilisé d'environ 5 kJ.mol⁻¹ et devrait être d'environ 294 kJ.mol⁻¹ pour PBQ et de 309 kJ.mol⁻¹ pour 3-CF₃PBQ mais la différence entre les niveaux d'énergie S_2 reste de l'ordre de 15 kJ.mol⁻¹ pour ces deux molécules. Par opposition, la transition $n\pi^*$ S_0 - S_1 se trouve mélangée à la « queue » de l'absorption due à la transition $\pi\pi^*$. Le tiers de son amplitude maximale se situant à environ 494 nm, le niveau de l'état $S_1(n\pi^*)$ est environ 242 kJ.mol⁻¹ au dessus de l'état fondamental pour les deux composés, environ 7,5 kJ.mol⁻¹ plus haut que dans les solvants apolaires. En supposant que les écarts énergétiques δE_{ST} et ΔE_{ST} ne soient pas affectés par la polarité du solvant, c'est-à-dire que la polarité du solvant stabilise de la même manière les niveaux singulet et triplet $\pi\pi^*$ (d'environ 5kJ.mol⁻¹) et déstabilise de la même façon les niveaux singulet et triplet $n\pi^*$ (d'environ 7-8 kJ.mol⁻¹), on obtient le diagramme énergétique montré sur le Schéma 12. Dans l'acétonitrile, l'état triplet de 3-CF₃PBQ le plus bas est donc $\pi\pi^*$ (≈ 6 kJ.mol⁻¹ en dessous du $n\pi^*$) ce qui est totalement en accord avec l'absence de structure sur son spectre de phosphorescence commençant à 560 nm dans un verre d'éthanol à 77 K.

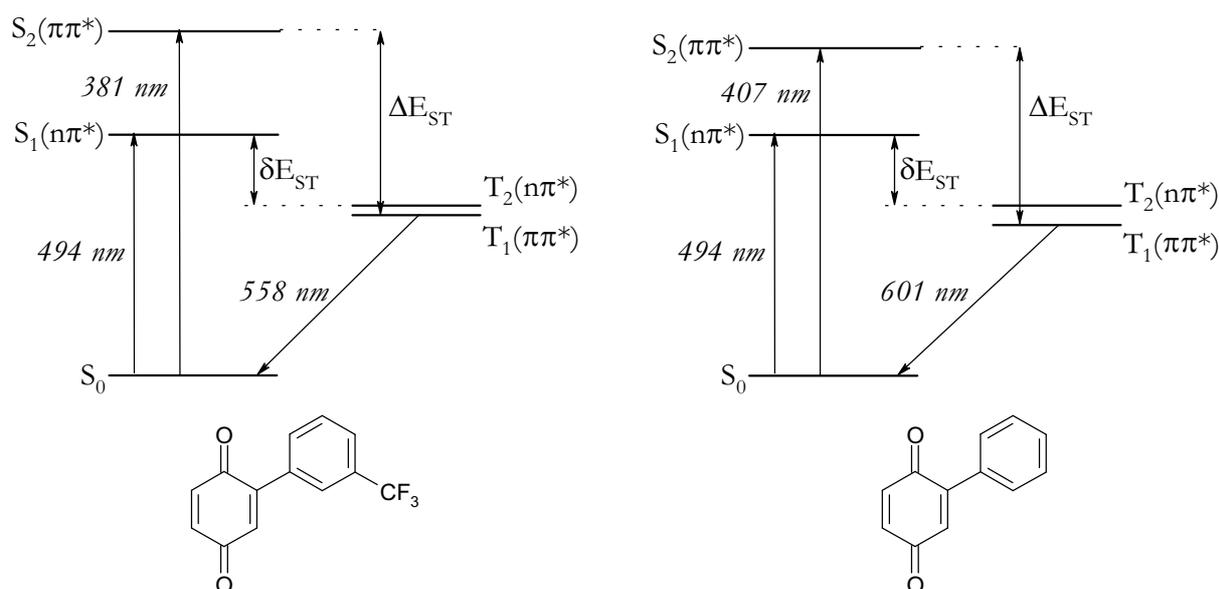


Schéma 12 : Diagrammes énergétiques calculés pour la phényl-*p*-benzoquinone et la 3-trifluorométhylphényl-*p*-benzoquinone dans un solvant polaire.

3 - Formation du triplet des phényl-*p*-benzoquinones

Le rendement quantique de formation de l'état excité triplet des *p*-quinones est habituellement quantitatif comme dans le cas de la *p*-quinone non substituée. Ceci n'est pas le cas pour 3-MeOPBQ dissout dans un solvant polaire car le rendement quantique de cyclisation, ϕ_{MeODBF} , est faible dans l'éthanol et le méthanol (respectivement 0,21 et 0,16) alors que l'ajout d'acide acétique ($\approx 0,1$ M) ou de méthanol (0,07 M) dans un solvant apolaire rend ϕ_{MeODBF} proche de l'unité. Cette diminution du rendement en triplet, caractérisée par une diminution de l'amplitude du signal observé à 590 nm en photolyse éclair quand la polarité du solvant augmente (Tableau 7), est attribuée à une compétition entre la transformation du singulet de 3-MeOPBQ en triplet (passage intersystème) et la formation d'un état excité de transfert de charge à partir de ce même singulet. Ce dernier est d'autant plus stable que le solvant est polaire et revient rapidement à l'état fondamental par un transfert d'électron en retour très rapide expliquant pourquoi cet état de transfert de charge n'est pas observé en photolyse éclair à la nanoseconde (Schéma 13). Ceci est en accord avec les observations effectuées par Marquardt et collaborateurs sur la 4-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone²³.

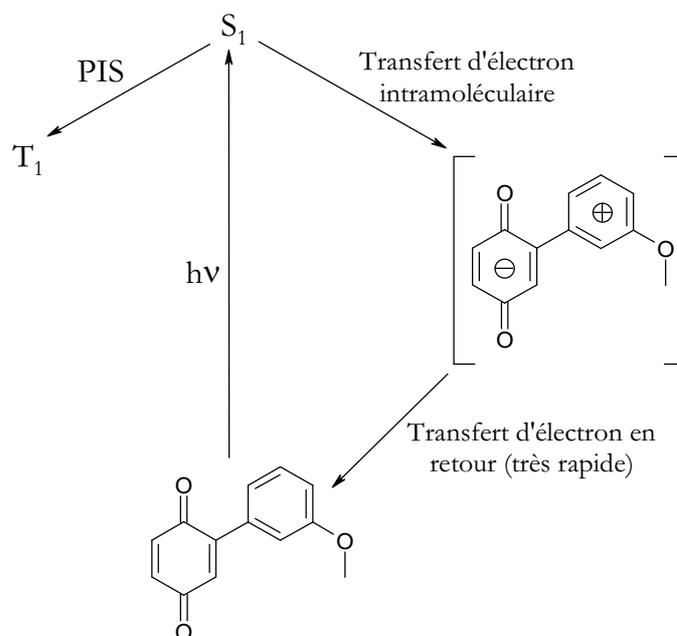


Schéma 13 : Compétition entre le passage intersystème (PIS) et la désactivation par un transfert d'électron intramoléculaire du singulet de 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone.

4 - Réactivité du triplet des phényl-*p*-benzoquinones

Pour toutes les PBQs étudiées, la courbure des tracés d'Arrhénius concernant leur triplet, $\ln(1/\tau)$ vs. $1/T$, peut être interprétée en supposant qu'au moins deux processus contribuent à leur disparition :

- un avec une énergie d'activation très faible et supposée nulle (constante de vitesse k_0 de l'ordre de 10^5 - 10^6 s⁻¹), qui correspond au retour du triplet à l'état fondamental par un processus non-radiatif^{§§},
- un autre, correspond à la cyclisation en X, dont la constante de vitesse k_{TX} peut s'écrire de la façon suivante : $k_{TX} = A_{TX} \times \exp(-\Delta E_{TX}/RT)$ avec $A \approx 10^{11}$ - 10^{13} s⁻¹ et $\Delta E \approx 22$ - 40 kJ.mol⁻¹.

Dans le cas de 3-MeOPBQ, la non-linéarité du tracé de Stern-Volmer, ϕ_0/ϕ vs. $[O_2]$ (Figure 5), est en accord avec la présence des triplets des deux rotamères ayant des durées de vie différentes (20 ns pour le rotamère α et 700-750 ns pour le β). La disparition du triplet du rotamère β , T_β , est pour 90% due à une réaction différente du retour à l'état fondamental car les deux rotamères triplets doivent être impliqués dans la réaction globale et le rendement quantique de cyclisation peut être proche de l'unité dans un solvant adéquate. Le dibenzofurane α -MeODBF étant le seul produit observé en irradiation continue (analyse par RMN 2D) alors que les deux triplets sont observés en photolyse éclair et formés en quantités quasi-identiques si l'on suppose qu'ils ont des coefficients d'absorption similaires, T_β doit s'isomériser en T_α . Des variations de la durée de vie de T_β en fonction de la température, on calcule les paramètres cinétiques suivants pour cette isomérisation : $A = 2 \times 10^{12}$ s⁻¹ et $\Delta E = 33,4$ kJ.mol⁻¹. L'importante valeur de l'énergie d'activation indique que, dans l'état triplet, la liaison benzénique possède un fort caractère de double liaison et donc que ce triplet a tendance à être plan (comme pour le biphényle²⁵).

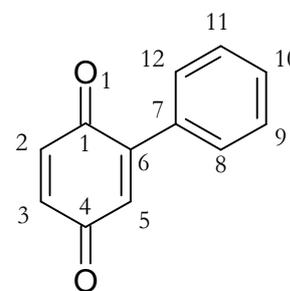
Dans le cas de la 3-CF₃PBQ, deux réactions autres contribuent à la disparition de l'état triplet : un arrachement d'atome d'hydrogène ou d'un électron au solvant. Le

^{§§} Ce processus peut aussi être accompagné d'une dimérisation en dérivé cyclobutanique ou d'une désactivation de l'oxygène moléculaire restant après le dégazage.

premier état triplet étant de nature $n\pi^*$ dans les solvants apolaires, il arrache aisément un atome d'hydrogène au solvant : sa durée de vie est d'environ 1300 ns dans le CCl_4 alors qu'elle n'est que de 30 ns dans le cyclohexane. De plus, le groupe trifluorométhyle augmente notablement le pouvoir oxydant de cette *p*-quinone rendant possible le transfert d'électron entre le solvant et le triplet. Ceci explique d'une part la diminution de la durée de vie du triplet quand le chlorobenzène (520 ns) est remplacé par du benzène (220 ns), du toluène (50 ns) ou de l'anisole (≈ 10 ns), et d'autre pourquoi le rendement quantique de cyclisation est beaucoup plus important dans le CCl_4 que dans le benzène lorsque ces solvants sont acidifiés (pour $[\text{AcOH}] = 1\text{M}$, $\phi_{\text{CF}_3\text{DBF}}$ est d'environ 0,5 dans CCl_4 et de 0,08 dans le benzène). Cependant, aucune absorption transitoire propre au radical semiquinone anionique n'a pu être détecté : un rapide transfert d'électron en retour se produit vraisemblablement dans la cage de solvant et régénère la 3- CF_3PBQ .

5 - Etape élémentaire de cyclisation

En considérant la géométrie moléculaire et les interactions orbitales, la formation du furane semble être plus facile à partir d'un triplet $n\pi^*$ qu'à partir d'un triplet $\pi\pi^*$. En effet, une simple rotation autour du groupe phényle d'un angle de 30-45°, accompagnée d'une faible diminution de l'angle ($\text{C}_6, \text{C}_7, \text{C}_{12}$) donne une conformation où l'orbitale *p* pleine située sur le centre de cyclisation a un recouvrement suffisant avec l'orbitale *n* de l'oxygène déficitaire en électron (Schéma 14). Par opposition, une cyclisation à partir d'un triplet



$\pi\pi^*$ nécessite une conformation extrêmement déformée : de façon à amener le C_{12} au voisinage de l'oxygène O_1 , la liaison benzénique doit être largement hors du plan du motif quinonique et l'angle ($\text{C}_6, \text{C}_7, \text{C}_{12}$) doit nettement diminuer. L'analyse des géométries obtenues par calculs semi-empiriques, PM3²⁶, indique que la distance optimale et le meilleur recouvrement orbitalaire sont obtenus pour un angle ϕ d'environ 30°. Ces calculs ont été effectués en imposant les angles et longueurs de liaisons identiques à ceux de l'état fondamental et en faisant varier l'angle ϕ : à titre d'exemple, lorsque ϕ est de 30°, la distance $\text{C}_{12}\text{-O}_1$ est 2,8 Å alors qu'un angle de 90° donne 3,6 Å.

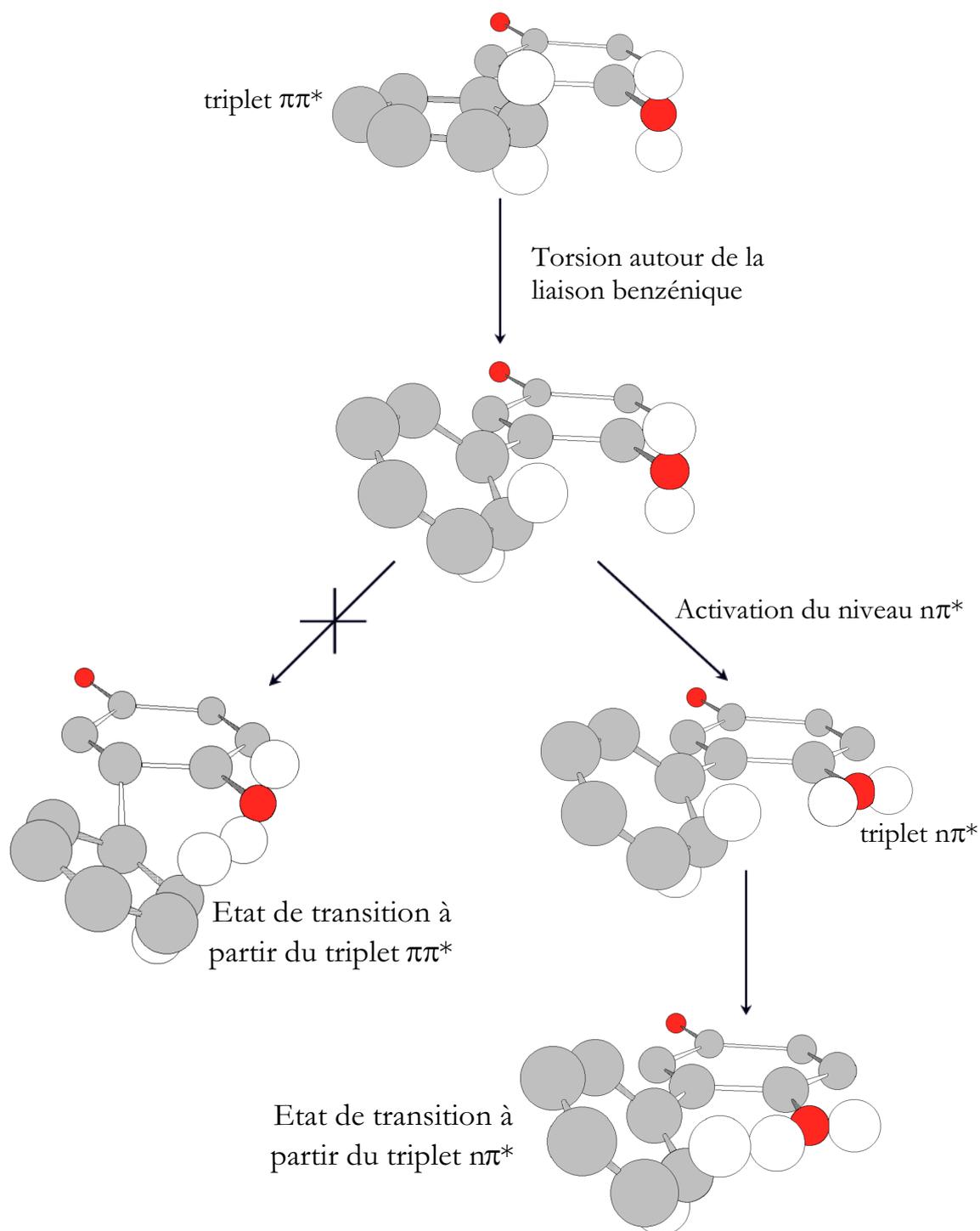


Schéma 14 : Représentation de l'étape élémentaire de cyclisation.

L'effet des substituants méthoxyle et trifluorométhyle sur la constante de vitesse de l'étape élémentaire de cyclisation est en accord avec le caractère électrophile de l'attaque initiée par l'orbitale n ne possédant plus qu'un électron, sur la double liaison carbone-carbone lorsque la cyclisation passe par un état $n\pi^*$. Par opposition, une cyclisation à partir d'un $\pi\pi^*$ étant initiée par l'attaque de l'orbitale π^* du carbonyle sur l'orbitale π de la

double liaison carbone-carbone (réaction nucléophile)²⁷, n'est pas compatible avec l'effet électronique des substituants.

Comme cela a été montré plus haut, le triplet le plus bas des PBQs est de nature $\pi\pi^*$ (sauf pour 3-CF₃PBQ en solvant apolaire) mais l'énergie d'activation de l'étape élémentaire de cyclisation, d'environ 20-40 kJ.mol⁻¹, est beaucoup plus grande que l'écart énergétique entre les triplet $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ (\approx 5-8 kJ.mol⁻¹). Il semble donc que la cyclisation s'effectue à partir du triplet $n\pi^*$ peuplé par activation thermique du triplet $\pi\pi^*$ dans le cas de PBQ, 3-MeOPBQ et 3,5-Me₂PBQ (Schéma 14). De tels changements de nature de triplet « sur le chemin de la réaction » ont déjà été proposés^{28,29}.

Remarque sur la cyclisation de la 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone

L'isomérisation du triplet de 3-MeOPBQ _{β} en rotamère α ayant une énergie d'activation de 33 kJ.mol⁻¹ et les deux rotamères triplets étant très probablement isoénergétiques, l'énergie d'activation associée à la cyclisation du rotamère β doit être nettement supérieure à celle de l'isomérisation et donc supérieure à 33 kJ.mol⁻¹ (Schéma 15). Le rapport α/β entre les isomères α et β du produit de type dibenzofurane pour 3-MePBQ²⁰ étant de l'ordre de 4, étant supérieur à 50 pour 3-MeOPBQ et de 1 pour 3-CF₃PBQ, la régiosélectivité de la cyclisation de 3-MeOPBQ semble due à une orientation de la réaction par l'effet électronique du substituant, éventuellement associée à un effet stérique dans le cas de 3-MeOPBQ.

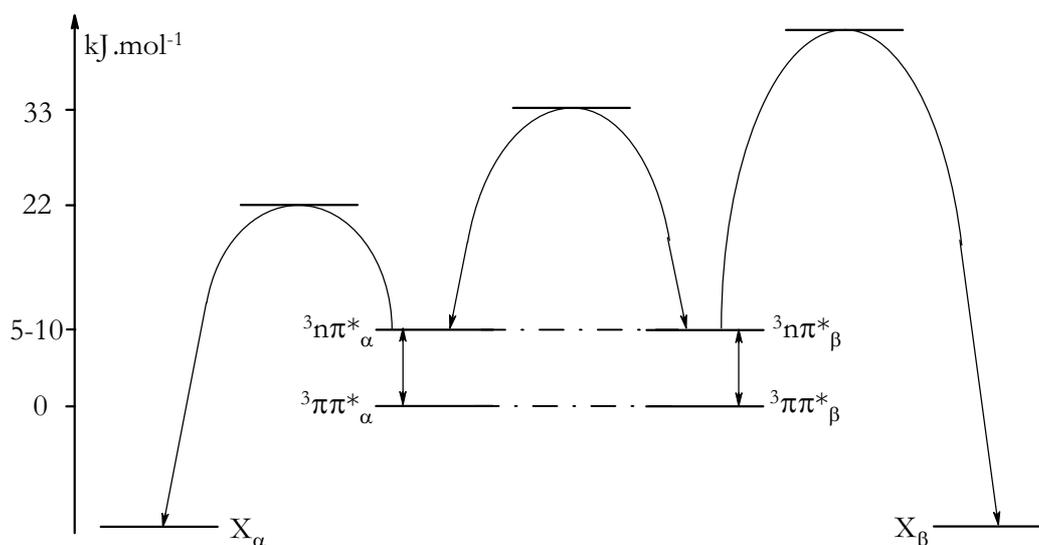


Schéma 15 : Diagramme énergétique concernant la réaction des triplets de la 3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone.

6 - Nature et réactivité de X

La cyclisation se produisant à partir d'un état triplet avec un facteur de fréquence d'environ 10^{12} s^{-1} , le premier intermédiaire X formé est vraisemblablement un biradical triplet qui peut rapidement s'arranger en biradical singulet et/ou en zwitterion. Le spectre d'absorption de X, avec un maximum à 440 nm pour 3-MeOPBQ, est similaire à ceux des radicaux semiquinones (maximum à environ 420 nm^{30,31}) ce qui est en faveur d'une structure biradicalaire. Cependant, X réagit avec l'acide acétique avec une constante de vitesse proche de la constante de diffusion et n'est pas influencée par l'oxygène moléculaire, ce qui est plutôt favorable à une structure zwitterionique. Une fois formé, le biradical triplet doit se transformer en biradical singulet, $^1X_{BR}$, car la réouverture et le réarrangement en dibenzofurane seraient interdits par spin. Ce biradical singulet peut se rouvrir en *p*-quinone initiale par un processus contrôlé par la température*** ou se transformer en zwitterion, X_{ZW} , par appariement des électrons célibataires (Schéma 16).

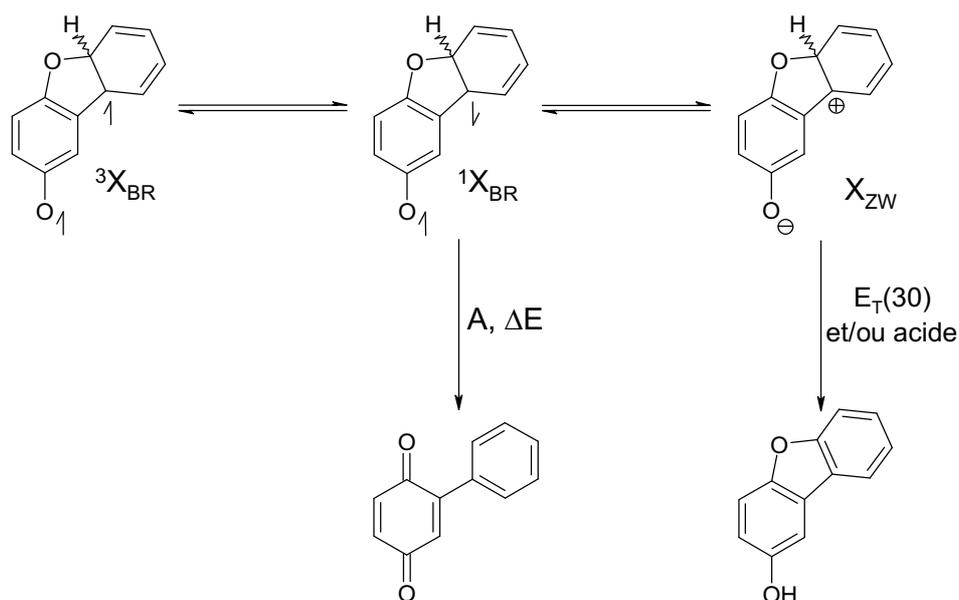


Schéma 16 : Mécanisme de transformation $^3X_{BR}$ de 2-hydroxydibenzofurane.

La réactivité de $^1X_{BR}$ est principalement contrôlée par la polarité du solvant et/ou la présence d'acide dans le milieu : plus ce dernier sera polaire ou comportera d'acide, plus X_{ZW} sera transformé en DBF, réaction irréversible qui revient à déplacer l'équilibre vers les dibenzofuranes. Par opposition, moins le milieu sera polaire, moins X_{ZW} sera stabilisé

*** La grande valeur du facteur préexponentiel de cette réaction ($\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$) est due à un gain d'entropie car la rotation autour de la liaison benzénique est de nouveau possible.

et moins un réarrangement en dibenzofurane sera facile : $^1X_{BR}$ n'aura plus que la réouverture comme évolution possible. Ceci est en accord avec un spectre d'absorption semblable à celui des radicaux semiquinones et une constante de vitesse de réaction avec les acides proche de la constante de diffusion.

Dans les solvants polaires, la transformation de X dépend de la substitution sur la PBQ. Pour la 3-MeOPBQ et 3,5-Me₂PBQ, l'intermédiaire cyclisé se réarrange en dibenzofurane par un transfert de proton assisté par le solvant du centre de cyclisation, C₁₂, vers le phénolate, O₁ (aucun acide n'est nécessaire pour cette réaction). Pour la 3-CF₃PBQ et la 3,5-Cl₂PBQ, cette migration assistée par le solvant n'a pas lieu et X se réouvre en *p*-quinone de départ tant qu'il n'y a pas d'acide. Cependant, nous n'avons pas d'explications évidentes à cette observation (Schéma 17).

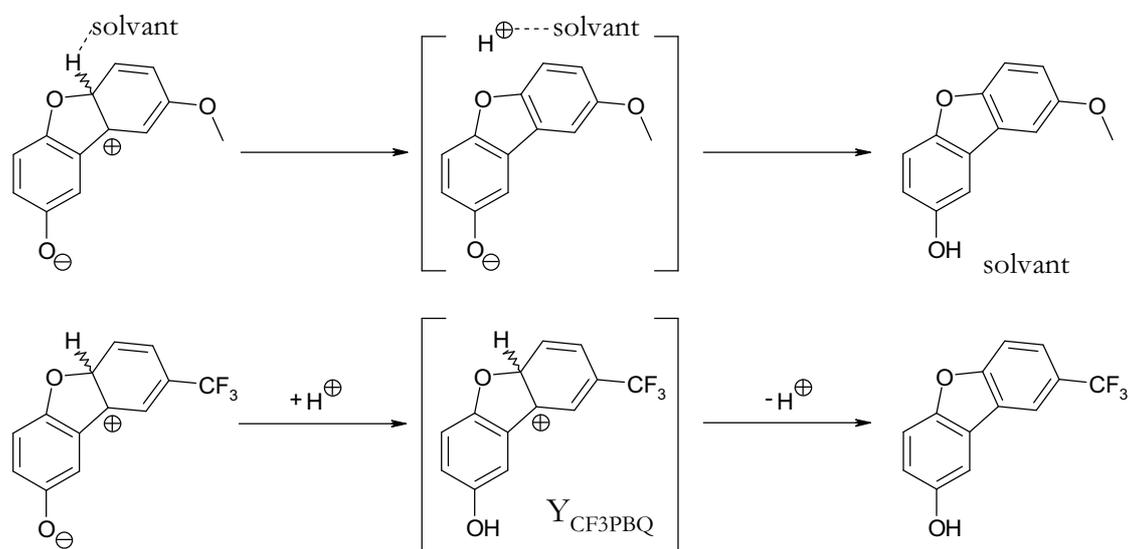


Schéma 17 : Mécanismes de transformation de X en 2-hydroxydibenzofurane assisté par le solvant (en haut) et par un acide (en bas).

Dans les solvants apolaires et quelle que soit la nature du substituant de PBQ, X ne se transforme pas en dibenzofurane car le transfert de proton n'y est pas favorable : il se réouvre donc en *p*-quinone initiale. Dans le cas de la 3-MeOPBQ, cette réouverture s'effectue avec une constante de vitesse, $k_{réouv}$, de $1,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ à température ambiante dans le benzène. La linéarité du tracé d'Arrhénius pour cette espèce indique que cette réaction possède une énergie d'activation de $38,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ associée à un facteur préexponentiel de $(3,5 \pm 1,5) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, en accord avec une réaction intramoléculaire favorisée par un gain d'entropie.

En présence de quantités catalytiques d'acide acétique, l'atome d'oxygène O₁ de X_{MeOPBQ} est protoné avec une constante de vitesse proche de la constante de diffusion pour former AcO⁻ et Y_{MeOPBQ} (Schéma 17) qui n'est pas observé car le proton lié au centre de cyclisation est rapidement éjecté pour former le dibenzofurane et AcOH. Le rendement de transformation de X en Y peut s'écrire $\phi_{XY} = k_{\text{prot}}[\text{AcOH}]/(k_{\text{réouv}} + k_{\text{prot}}[\text{AcOH}])^{\dagger\dagger\dagger}$ - Équation 1 - car en milieu apolaire acidifié, X ne peut que se transformer en Y et se rouvrir en *p*-quinone initiale. Avec τ_X et τ_X^0 étant respectivement les durées de vie de X avec et sans acide, ϕ_{XY} peut s'écrire de la façon suivante :

$$\phi_{XY} = 1 - \tau_X/\tau_X^0$$

$$\text{car } \tau_X^0 = 1/k_{\text{réouv}} \text{ et } \tau_X = 1/(k_{\text{réouv}} + k_{\text{prot}}[\text{AcOH}])$$

L'évolution des valeurs de ϕ_{XY} , calculées à partir des valeurs de $\tau_{440\text{nm}}$ rassemblées dans le Tableau 8, en fonction de la concentration en acide acétique, correspond à l'évolution du rendement quantique de cyclisation égal à $\phi_{\text{PIS}} \times \phi_{\text{TX}} \times \phi_{\text{XY}} \times \phi_{\text{YPDBF}}$ (Figure 21).

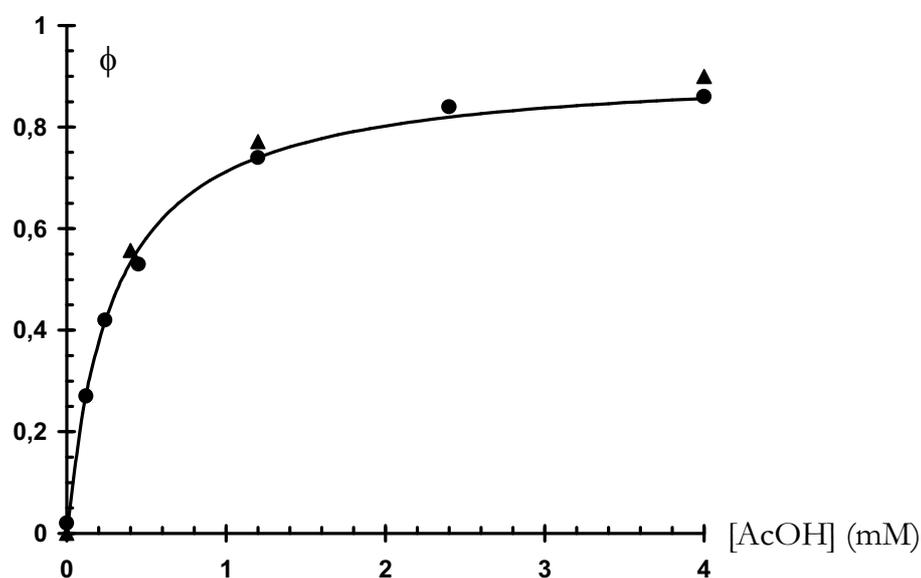


Figure 21 : Effet de l'acide acétique sur ϕ_{MeODBF} (●) et sur ϕ_{XY} (▲) dans le benzène.

Le rapport entre la pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire effectuée sur les points $1/\phi$ vs. $1/[\text{AcOH}]$ obtenus à partir de l'équation 1, donne un $k_{\text{réouv}}/k_{\text{prot}}$ de

^{†††} $k_{\text{réouv}}$ = constante de vitesse de réouverture de X en *p*-quinone initiale et k_{prot} = constante de vitesse de protonation de X.

3×10^{-4} pour la 3-MeOPBQ et de $8,7 \times 10^{-4}$ pour la 3,5-Cl₂PBQ. Puisque $k_{\text{prot}} = 4,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour X_{MeOPBQ}, la valeur de $k_{\text{réouv}}$ est de $1,38 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ c'est-à-dire que $\tau_{\text{X}^0} = 724 \text{ ns}$, une valeur en bon accord avec la durée de vie mesurée pour cet intermédiaire dans le benzène en photolyse éclair (700-750 ns).

La même procédure peut être utilisée pour estimer les durées de vie de X_{CF₃PBQ}, X_{Me₂PBQ} et X_{Cl₂PBQ} qui n'ont pu être mesurées directement car elles sont trop petites comparées aux durées de vie de leur état triplet correspondant. Avec une constante de vitesse de protonation d'environ $5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{réouv}}$ est d'environ $4,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, c'est-à-dire que τ_{X^0} est pour 3,5-Me₂PBQ approximativement de 230 ns, alors que pour un τ_{X^0} de l'ordre de 130 ns (mesuré en photolyse éclair), les $k_{\text{réouv}}$ et k_{prot} sont respectivement de $4,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ et de $8,8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par conséquent, les mesures en photolyse par éclair et les variations du rendement quantique de cyclisation en fonction de [AcOH] donnent des valeurs de k_{prot} proches de la constante de diffusion.

Dans le cas de 3-CF₃PBQ et de 3,5-Cl₂PBQ, les substituants diminuent la densité électronique de la molécule et rendent donc nécessaire l'emploi d'acide fort pour la protonation du phénolate. Les valeurs rassemblées dans le Tableau 5 montrent que l'acide trifluoroacétique (ATFA) est beaucoup plus efficace que AcOH pour la protonation. L'ordonnée à l'origine du tracé $1/\phi_{\text{CF}_3\text{PBQ}}$ vs. $1/[\text{ATFA}]$ donne $1/\phi_{\text{max}}$ égal à 4,5 et la pente, un $k_{\text{réouv}}/k_{\text{prot}}$ égal à 0,0325 (basé sur l'équation 2). En supposant que k_{prot} est de l'ordre de $2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, la durée de vie calculée pour X_{CF₃PBQ} est d'environ 30 ns, une valeur compatible avec l'ébauche de structure observé pour cette espèce apparaissant comme un épaulement à 400 nm du spectre du triplet (Figure 9). La valeur ϕ_{max} est limitée à 0,22 par le rendement de cyclisation ϕ_{TX} qui peut s'écrire :

$$\phi_{\text{TX}} = \frac{k_{\text{TX}}}{k_{\text{CT}} + k_{\text{d}} + k_{\text{TX}}} = k_{\text{TX}} \times \tau_{\text{T}} - \text{Équation 2}$$

où k_{CT} est la constante de vitesse du transfert de charge entre le solvant et le triplet mentionné plus haut.

Ce rendement est faible dans le benzène car k_{CT} est grand. Le triplet de 3-CF₃PBQ ayant une durée de vie d'environ 220 ns dans ce solvant, l'équation 2 donne un k_{TX} de

l'ordre de 10^6 s^{-1} , valeur compatible avec la durée de vie du triplet de 3-CF₃PBQ dans CCl₄ et MeCN ($\approx 1 \text{ }\mu\text{s}$), si l'on suppose que, dans ces solvants et à de faibles concentrations, la principale voie de disparition du triplet est la cyclisation en X. La valeur de k_{TX} pour 3-CF₃PBQ est à peu près cinquante fois plus petite que la constante de vitesse de cyclisation du rotamère α du triplet de 3-MeOPBQ bien que le triplet de 3-CF₃PBQ soit de nature $n\pi^*$ et que celui de 3-MeOPBQ soit $\pi\pi^*$. La vitesse de cyclisation n'est donc pas déterminée par la nature du triplet le plus bas mais par la valeur de l'énergie d'activation qui dépend probablement de la nature du substituant. Si le facteur de fréquence de la cyclisation de 3-CF₃PBQ est de l'ordre de $5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, comme pour 3-MeOPBQ $_{\alpha}$, son énergie d'activation doit être d'environ $32,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, c'est-à-dire $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ plus importante que pour 3-MeOPBQ $_{\alpha}$.

7 - Cas particulier : la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone

L'absorption du triplet de la 2,5-DPBQ disparaît pour laisser place à une nouvelle absorption centrée à environ 410 nm caractéristique de deux espèces (ce qui est inhabituel pour les PBQs) :

- l'une disparaît en quelques microsecondes selon une cinétique indépendante de la température,
- l'une autre disparaît beaucoup plus lentement et nous supposons qu'il s'agit de l'espèce observée au cours des irradiations dans du CH₂Cl₂ stabilisé à l'éthanol, c'est-à-dire Z.

Ces deux intermédiaires engendrent le dibenzofurane, PDBF, car les études en photolyse éclair à la seconde montrent indubitablement que Z est beaucoup trop stable pour être responsable de la quantité de PDBF formée pendant les 3-5 secondes séparant l'excitation du début de l'analyse. La décroissance de l'espèce ayant une durée de vie de quelques microsecondes n'est pas sensible à la température et elle est accélérée par l'ajout d'acide : il est donc vraisemblable cette espèce soit l'intermédiaire X de 2,5-DPBQ, X_{DPBQ}. Cette hypothèse est en accord avec l'augmentation du rapport entre les quantités

de PDBF issues du processus rapide et celles issues du processus lent ($\gamma_{300}/\Gamma_{300}$) lorsque la concentration en 2,5-DPBQ, $[2,5\text{-DPBQ}]_0$, ou en éthanol augmente car :

- augmenter $[2,5\text{-DPBQ}]_0$ revient à augmenter la concentration en X (le pourcentage de lumière absorbé ne variant pas) ce qui favorise une réaction de second ordre entre deux intermédiaires de type X pour engendrer deux PDBF, par un processus d'échange mutuel de proton déjà observé pour la 4,4'-diméthoxybiphényle-2,5,2',5'-diquinone (voir chapitre II).
- augmenter $[\text{EtOH}]$ accélère la transformation de X dibenzofurane en facilitant le transfert du proton, comme dans le cas de la 3-MeOPBQ (voir plus haut).

Le réarrangement de X_{DPBQ} en dibenzofurane s'effectue par une réaction assistée par le solvant et accélérée par un acide puisque ϕ_{PDBF} est d'environ 0,25 dans le MeOH et d'environ 0,50 dans du MeOH contenant 3×10^{-2} M d'acide acétique. Ce cas est similaire à celui de la PBQ et représente un cas intermédiaire entre le réarrangement de X_{MeOPBQ} et $X_{\text{CF}_3\text{PBQ}}$ en dibenzofurane.

Pour connaître la structure de l'intermédiaire Z, il nous faut déterminer la nature de son précurseur. Cet intermédiaire ne peut pas provenir directement d'une état excité de 2,5-DPBQ ni de X_{BR} car dans le CCl_4 , le triplet disparaît sans former d'intermédiaire observable. L'intermédiaire Z ne peut être ni X_{ZW} , car sa durée de vie (1000 s) est trop importante, ni un dimère de type cyclobutane qui serait formé quelle que soit la polarité du solvant et serait thermiquement plus stable^{##}. La formation de Z et de PDBF nécessitant un milieu polaire, il semble que ces deux composés aient comme précurseur X_{ZW} . L'espèce Z n'ayant jamais été observée pour les autres PBQs, le groupe phényle situé en position 5 semble avoir une grande importance : nous pensons que Z est une molécule de type difurane issue de la cyclisation de X_{ZW} (Schéma 18). La transformation d'un tel intermédiaire en PDBF devrait consister en la perte d'un proton suivie d'un réarrangement en dibenzofurane anionique qui récupère le proton libéré auparavant. Un tel mécanisme est en accord avec l'effet de polarité observé sur la disparition de Z, l'éthanol dissout dans du CCl_4 étant plus efficace que l'acétonitrile.

^{##} Les dimères issus de la photoréaction des PBQs en milieu très concentré sont suffisamment stables pour être purifiés²⁰.

globale. Le premier intermédiaire X formé est un biradical triplet, $^3X_{BR}$, qui va se transformer en biradical singulet, $^1X_{BR}$, par inversion de spin électronique. Cet intermédiaire peut se rouvrir en phényl-*p*-benzoquinone (processus contrôlé par la température) ou se transformer en zwitterion, X_{ZW} , par appariement des électrons célibataires selon la polarité du milieu ou la présence d'acide. Cet intermédiaire chargé va se réarranger en dibenzofurane par une séquence de protonation-déprotonation pour les PBQs substituées par un groupe attracteur d'électron ou par une séquence de déprotonation-protonation pour des PBQs substituées par un groupe donneur d'électron.

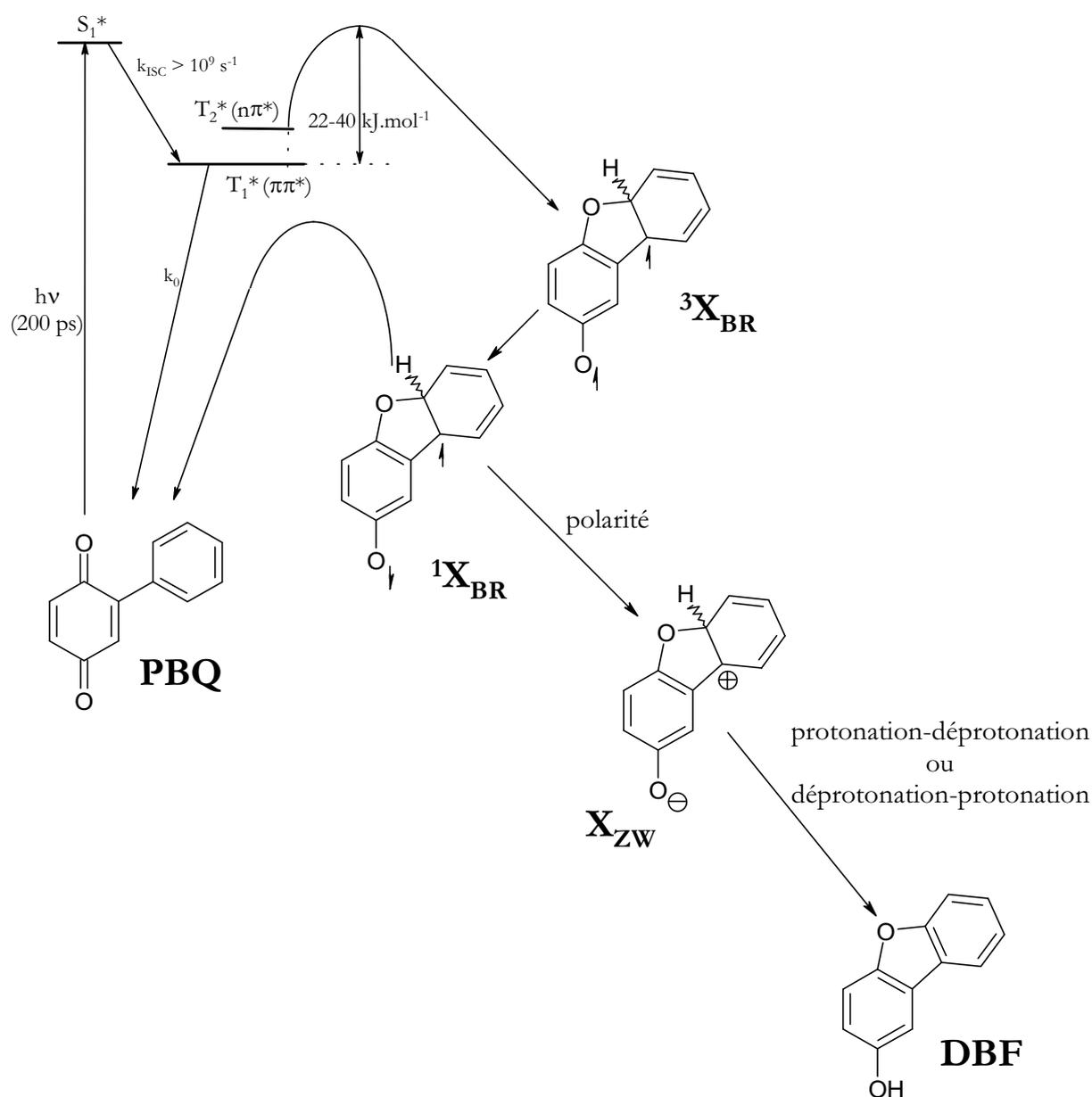


Schéma 19 : Mécanisme global de la photoréaction d'une phényl-*p*-benzoquinone en solution diluée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ Tyystärvi A., King N., Hakala M., Aro E. M., *J. Photochem. Photobiol. B*, **1999**, 48, 142.
- ² Komatsu T., Yamada K., Tsuchida E., Siggel U., Böttcher C., Fuhrhop J. H., *Langmuir*, **1996**, 12, 6242.
- ³ Le Bars D., Gozariu M., Cadden S. W., *Ann. Fr. Anesth., Réanim.*, **2001**, 20, 347.
- ⁴ Seffar A., Dauphin G., Boule P., *Chemosphere*, **1987**, 16, 1205.
- ⁵ Sarakha M., Dauphin G., Boule P., *Chemosphere*, **1989**, 18, 1391.
- ⁶ Murata M., Moriya K., Inoue S., Kawanishi S., *Carcinogenesis*, **1999**, 20, 851.
- ⁷ Kwok E. S., Buchholz B. A., Vogel J. S., Turteltaub K. W., Eastmond D. A., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **1999**, 159, 18.
- ⁸ Henschke P., Almstadt E., Luttgert S., Appel K. E., *Arch. Toxicol.*, **2000**, 73, 607.
- ⁹ Bartels M. J., Brzak K. A., Bormett G. A., *J. Chromatogr. B*, **1997**, 703, 97.
- ¹⁰ IARC, *ortho-phenylphenol and its sodium salt*, IARC Monograph on the Evolution of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, IARC Publications, 30, **1983**, International Agency for Research on Cancer, 329.
- ¹¹ IARC, *ortho-phenylphenol and its sodium salt*, IARC Monograph on the Evolution of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, IARC Publications, 73, **1999**, International Agency for Research on Cancer, 451.
- ¹² Appel K. E., *Arch. Toxicol.*, **2000**, 74, 61.
- ¹³ Hageman H. J., Huysmans W. G. B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1969**, 837.
- ¹⁴ Bruce J. M., Knowles P., *J. Chem. Soc. C*, **1966**, 1627.
- ¹⁵ Bruce J. M., In *The Chemistry of the Quinonoids Compounds*, vol. I, Ed Patai S., Wiley, **1974**, 465.
- ¹⁶ Kuznets V. M., Levin P. P., Khudyakov I. V., Kuz'min V. A., *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1978**, 6, 1284.
- ¹⁷ Sviridov B. D., Gryzunova L. P., Kuznets V. M., Nikiforov G. A., De Jonge K., Hageman H. J., Ershov V. V., *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1978**, 9, 2160.
- ¹⁸ Kuznets V. M., Yankelevich A. Z., Sviridov B. D., Nikiforov G. A., De Jonge K., Hageman H. J., Ershov V. V., *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1979**, 6, 1251.
- ¹⁹ Bonneau R., Moufid H., *New J. Chem.*, **1991**, 15, 257.
- ²⁰ Hageman H. J., Verhoeven J. W., *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, 103, 75.

- ²¹ Levin P. P., Luzhkov V. B., Darmanyan A. P., *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, **1980**, 1542.
- ²² Riechardt C., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1979**, 18, 98.
- ²³ Marquardt R., Grandjean S., Bonneau R., *J. Photochem. Photobiol. A*, **1992**, 69, 143.
- ²⁴ Turro N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, BENJAMIN/Cummings, Menlo Park, CA, 107.
- ²⁵ Turro N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, BENJAMIN/Cummings, Menlo Park, CA, 132.
- ²⁶ CAChe de Oxford Molecular.
- ²⁷ Turro N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, BENJAMIN/Cummings, Menlo Park, CA, 433.
- ²⁸ Turro N. J., Ramamurthy V., *Mol. Photochem.*, **1977**, 8, 239.
- ²⁹ Turro N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, BENJAMIN/Cummings, Menlo Park, CA, 377.
- ³⁰ Grossweiner L. I., Mulac W. A., *Radiation Res.*, **1959**, 10, 515.
- ³¹ Adams G. E., Michaël B. D., Land E. J., *Nature*, **1966**, 211, 293.

CONCLUSION GENERALE

Ces travaux de thèse avaient deux objectifs distincts bien que portant sur le même type de réaction : d'une part, une meilleure compréhension de l'implication du couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone dans le photojaunissement des pâtes à papier mécaniques, et d'autre part, la détermination du mécanisme de photocyclisation des phényl-*p*-benzoquinones, dérivé d'un fongicide ménager et industriel, l'*o*-phénylphénol.

Le couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone étant considéré comme le principal responsable de la variation de la couleur des pâtes à papier mécaniques, nous avons effectué une étude complète de sa photoréactivité en solution, que les recherches antérieures en phase solide et liquide n'avaient jamais permis de connaître parfaitement. Exposées à la lumière et dans un milieu adéquate (oxygène moléculaire et solvant réducteur), la méthoxy-*p*-quinone et la méthoxyhydroquinone sont en équilibre : le mécanisme de ces oxydoréductions, connu depuis quelques décennies, consiste en la formation de radicaux semiquinones qui dismutent pour former la *p*-quinone et l'hydroquinone initiales. Ces réactions sont accompagnées de la formation d'espèces radicalaires oxygénées très réactives ($O_2^{\cdot-}$, $HO_2^{\cdot-}$ et HO^{\cdot}). Nos études ont permis de montrer que cet équilibre pouvait être perturbé par des réactions parasites telles que des couplages entre la *p*-quinone et le solvant (eau, éthers) engendrant des composés plus colorés (2-hydroxy-5-méthoxy-*p*-quinone sous sa forme anionique - eau) ou moins colorés (monoéther d'hydroquinone - solvant éthéré). Une autre réaction parasite est le couplage entre la méthoxy-*p*-quinone et la méthoxyhydroquinone entraînant la formation du 4,4'-diméthoxy-2,5,2',5'-tétrahydroxybiphényle, observé pour la première fois et susceptible de s'oxyder photochimiquement en *quinhydrol* et *diquinone* en présence de faibles quantités d'oxygène moléculaire. Nous avons aussi montré que les états excités triplets de la méthoxy-*p*-quinone et de la méthoxyhydroquinone pouvaient être désactivés respectivement par l'alcool coniférylique éthylé (transfert d'électron) et le coniféraldéhyde éthylé (transfert d'énergie). La somme de ces résultats nous a procuré une excellente base pour appréhender le rôle de ce couple dans la photodégradation des pâtes à papier à haut rendement : chaque constituant de ces matériaux (cellulose, hémicelluloses, lignine et eau) est capable de réagir avec ce couple sous l'influence d'une lumière UV-Visible. Les hydrates de carbone, possédant des fonctions alcools et éthers, auront la possibilité de réduire la méthoxy-*p*-quinone en radical semiquinone. Ce radical pourra se coupler avec la

matrice cellulosique (comme il le fait avec les éthers en solution) et donc provoquer une réticulation des pâtes. La lignine pourra avoir ce même type de comportement vis-à-vis de la *p*-quinone mais elle possède des groupes pendants, de type alcool coniférylique et coniféraldéhyde, qui pourront désactiver les états excités triplets de la méthoxy-*p*-quinone et de la méthoxyhydroquinone. La lignine peut donc avoir deux effets antagonistes sur la photodégradation des pâtes mécaniques : elle peut accélérer ce phénomène ou l'endiguer. Enfin, l'eau peut favoriser la photocoloration des pâtes en réagissant avec le triplet de la *p*-quinone pour former à terme une hydroxyméthoxy-*p*-quinone qui, sous sa forme anionique, est plus colorée que la *p*-quinone native. Toutes ces réactions peuvent engendrer des espèces radicalaires oxygénées connues pour participer à la dégradation des pâtes à papier mécaniques. Le couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone peut donc accélérer la photodégradation des pâtes à papier mécaniques non seulement par une augmentation de la couleur mais aussi par la formation d'espèces radicalaires pouvant engendrer des réactions de réticulation de la matrice solide et donc un vieillissement de ces matériaux. Ces travaux montrent à quel point il est indispensable de quantifier l'effet de ce couple sur ce vieillissement afin de cerner définitivement le problème de la photodégradation des pâtes à papier mécaniques induit par le couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone.

Nous avons par la suite étudié le mécanisme de la photocyclisation de la 4,4'-diméthoxybiphényle-2,5,2',5'-diquinone, analogue de la phényl-*p*-benzoquinone, en dibenzofurane. Cette réaction consiste en la formation de l'état excité triplet de la diquinone par absorption d'un photon. Ce triplet peut se désactiver selon un processus non-radiatif ou cycliser en un intermédiaire X, processus contrôlé par la température. Cette espèce intermédiaire, observée pour la première fois, peut se réouvrir en diquinone initiale ou se réarranger en dibenzofurane par une séquence de déprotonation-protonation en milieu polaire ou par une séquence de protonation-déprotonation en milieu acidifié. La nature exacte de l'étape élémentaire de cyclisation et celle de l'intermédiaire X ont été précisées grâce à l'étude détaillée du mécanisme de photocyclisation de quelques phényl-*p*-benzoquinones substituées sur le groupe phényle ou sur le motif quinonique. Nous avons montré que la phényl-*p*-benzoquinone et la diquinone cyclisent selon le même mécanisme et que l'étape élémentaire de cyclisation (transformation du triplet en X) ne dépend pas de

la nature du triplet le plus bas mais seulement des valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence associés à cette réaction. Nous avons aussi montré que le premier intermédiaire X formé est un biradical triplet qui doit se transformer en biradical singulet par inversion de spin électronique afin de se réouvrir en *p*-quinone initiale. Ce biradical singulet peut se transformer en zwitterion selon la polarité du milieu ou la quantité d'acide présent par appariement des électrons célibataires afin de pouvoir se réarranger en dibenzofurane. Ces études nous ont permis de proposer un mécanisme complet pour la photocyclisation des phényl-*p*-benzoquinones et analogues, mais il semble opportun d'étudier des molécules dont l'intermédiaire X sera suffisamment stable pour être analysé, par exemple en Résonance Paramagnétique Electronique. Cependant, une telle stabilisation nécessite l'ajout de groupes aromatiques pour augmenter la délocalisation des électrons, or comme nous l'avons observé pour la 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone, l'ajout de tels groupes induit des réactions parasites (formation de Z), mais peut aussi amener des problèmes liés à la désactivation des états excités (fluorescence, création d'excimères, etc...).

PARTIE EXPERIMENTALE

A – Produits utilisés

Les produits commerciaux proviennent pour la plupart de la société Sigma-Aldrich. La totalité de ces produits a été utilisée sans aucune purification à l'exception de la 2,5-diphénylbenzoquinone vendue avec une pureté de 98% et purifiée par chromatographie de silice (voir plus loin pour les détails) avec du dichlorométhane comme éluant.

Les solvants utilisés proviennent majoritairement des sociétés SDS, Carlo-Erba et Riedel-de Haën. Pour les synthèses organiques, les solvants ont été au préalable séchés soit sur tamis moléculaire, soit avec des desséchants. Dans tous les cas, les séchages ont été effectués en accord avec le recueil de Perrin et Armarego¹. Pour les irradiations continues et pulsées, les solvants (de qualité HPLC) ont été utilisés sans aucune purification.

B – Techniques d'analyse.

Chromatographies

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées avec des plaques de gel de silice sur feuilles d'aluminium Merck (60F254 ; épaisseur 0,25 mm) possédant un révélateur UV. Les CCMs préparatives ont été réalisées à l'aide de plaques de gel de silice sur verre (20 cm × 20 cm, gel de silice de granulométrie 0,60 sans indicateur fluorescent)

Certaines purifications ont été réalisées par des chromatographies sur colonne de silice (gel de silice de granulométrie 0,060 – 0,200 mm). Les éluants ont essentiellement été du dichlorométhane, de l'éther éthylique et de l'éther de pétrole.

Spectrométrie

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur trois appareils selon le type d'expérience à réaliser :

- des spectromètres Bruker AC250FT (250 MHz pour les spectres ¹H et 63 MHz pour les spectres ¹³C) et Bruker AC200FT (200 MHz pour les spectres ¹H et 50 MHz pour les spectres ¹³C) pour les spectres ¹H et ¹³C à une dimension.

- un spectromètre Bruker DPX400 (400 MHz pour les spectres ^1H et 100 MHz pour les spectres ^{13}C) pour les spectres à deux dimensions (^1H - ^1H COSY, HMQC et HMBC).

Quelque soit le spectromètre utilisé, les spectres ont tous été calibrés par rapport au pic(s) résiduel(s) du solvant. Les déplacements chimiques sont notés en ppm. Les abréviations seront les suivantes : d = doublet, m = multiplet, q = quadruplet, s = singulet, t = triplet.

Les spectres infrarouge (IR) ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer Paragon 1000 à transformée de Fourier à partir de pastilles de KBr (environ 1% massique de produit par rapport au KBr) ou en solution entre deux plaques de CaF_2 .

Les spectres de masse (MS) ont été enregistrés sur un spectromètre hybride Fisons-Instruments type Auto-Spec-EBEQQ (haute et basse résolution). La source d'ionisation par impact électronique a été la plus couramment utilisée, mais les molécules les plus fragiles ont été étudiés selon la technique LSIMS.

Les spectres UV-Visible (UV-Vis) ont été enregistrés sur un appareil Hewlett-Packard 8452A à barette de diodes. Certains composés étudiés seront caractérisés par le maximum de leurs principales bandes d'absorption exprimé en nanomètres. Entre parenthèses sont donnés leur coefficient d'extinction molaire (ϵ) exprimé en $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Les spectres de fluorescence et de phosphorescence ont été enregistrés sur un Fluorolog 212 SPEX équipé de deux monochromateurs (pour l'excitation et l'émission) et d'un porte-cellule thermostaté (à 293K pour la fluorescence et 77K pour la phosphorescence). Tous les spectres enregistrés ont été corrigés par rapport aux facteurs de l'appareil. Les rendements quantiques de fluorescence ont été mesuré par comparaison avec un composé (généralement le sulfate de quinine) dont le rendement de fluorescence est connu². Le rendement quantique de fluorescence est donné par la relation suivante :

$$\phi_f = S/S_R \times A_{0R}/A_0 \times \phi_R$$

avec S = surface de la bande fluorescence du composé étudié,

S_R = surface de la bande de fluorescence de la référence,

A_{0R} = absorbance de la référence à la longueur d'onde d'excitation,

A_0 = absorbance de la solution étudiée à la longueur d'onde d'excitation,*

ϕ_R = rendement de fluorescence de la référence.

C – Techniques d'irradiation

Irradiation continue

Deux montages d'irradiation continue ont été utilisés au cours de ces travaux :

- un pour le suivi de l'évolution des réactions par spectroscopie UV-Visible ou fluorescence. Pour cela, nous avons employé un arc à Xénon (2kW) couplé à un Monochromateur Jobin-Yvon délivrant une bande passante comprise entre 2 et 10 nm (selon les besoins).
- l'autre pour identifier les différents photoproduits. Ces irradiations préparatives ont été effectuées à l'aide de deux lampes Hg moyenne pression (500W) munies d'un système de refroidissement à eau. Dans certains cas, un filtre UV liquide consistant en une solution aqueuse de nitrite de sodium a été utilisé. Cette solution permet de filtrer l'UV jusqu'à 400 nm selon la concentration en NaNO_2 .

Les rendements quantiques de réaction (ϕ_R) ont été déterminés d'après la formule suivante :

$$\phi_R = (\text{pente} \times N \times V) / (\varepsilon \times I_0 \times (1 - 10^{-\text{Abs}_0}))$$

où pente = pente initiale de la variation de l'absorption en fonction du temps à la longueur d'onde d'analyse.

N = nombre d'Avogadro.

V = volume de la solution.

ε = coefficient d'extinction molaire du composé en question à la longueur d'analyse.

I_0 = flux de photons délivré par le système d'irradiation.

Abs_0 = absorbance initiale à la longueur d'onde d'excitation.

* En raison des très faibles valeurs de l'absorbance, A_{0R}/A_0 est égal au rapport des intensités lumineuses d'excitation absorbées.

Le flux I_0 est obtenu à l'aide d'un actinomètre : l'Aberchrome 540. Sous l'effet de la lumière UV (310-370 nm), ce produit incolore forme un produit coloré ($\lambda_{\max} = 494$ nm) avec un rendement quantique connu (Schéma 1). Cette réaction est réversible sous l'effet d'une lumière visible (435-545 nm) permettant ainsi de régénérer l'actinomètre avec ici aussi un rendement quantique connu^{3,4}. Ce dernier dépend de la longueur d'onde d'excitation et suit la relation suivante : $\phi_R = 0,178 - 2,4 \times 10^{-4} \times \lambda_{\text{exc}}$ pour une solution dans le toluène à 21°C (λ_{exc} = longueur d'onde d'excitation). Quelque soit le domaine de longueur d'onde d'excitation utilisé, le flux I_0 a été calculé selon la formule suivante :

$$I_0 = (\Delta A \times V \times N) / (\Delta t \times \varepsilon \times \phi_{\text{act}})$$

où ΔA = variation de l'absorbance à 494 nm pendant le temps Δt considéré.

Δt = temps pendant lequel l'actinomètre est irradié.

V = volume de la solution d'actinomètre.

N = nombre d'Avogadro.

ε = coefficient d'extinction molaire de l'actinomètre à 494 nm (8200 l.mole⁻¹.cm⁻¹).

ϕ_{act} = rendement d'apparition (0,2) ou de disparition de la forme fermée de l'actinomètre.

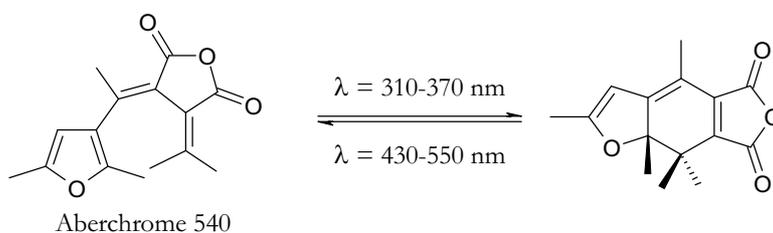


Schéma 1 : Réactivité de l'Aberchrome 540.

Remarques : - Afin que tous les photons UV émis par la lampe soient absorbés, la solution d'actinomètre est à une concentration telle que l'absorbance dans l'UV soit supérieure à 3.

- Cet actinomètre n'est pas parfait. En effet, en plus de la réaction de cyclisation, l'Aberchrome 540 peut s'isomériser vers sa forme Z qui est incapable de cycliser (Schéma 2)⁵. Cette réaction parasite loin d'être négligeable, implique à long terme une destruction de la solution car les deux isomères peuvent absorber ce qui fausse les mesures.

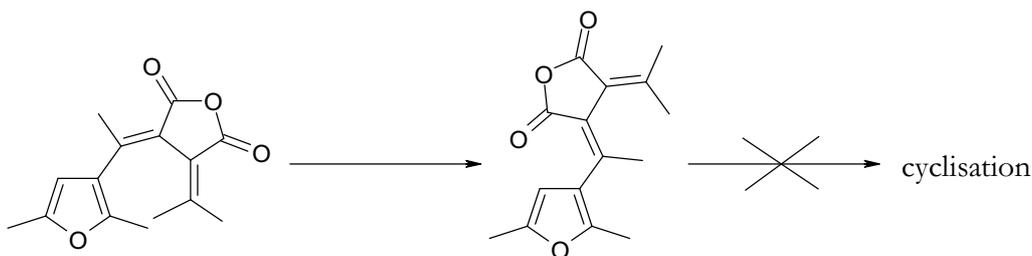


Schéma 2 : Isomérisation de l'Aberchrome 540 sous l'effet d'une lumière UV.

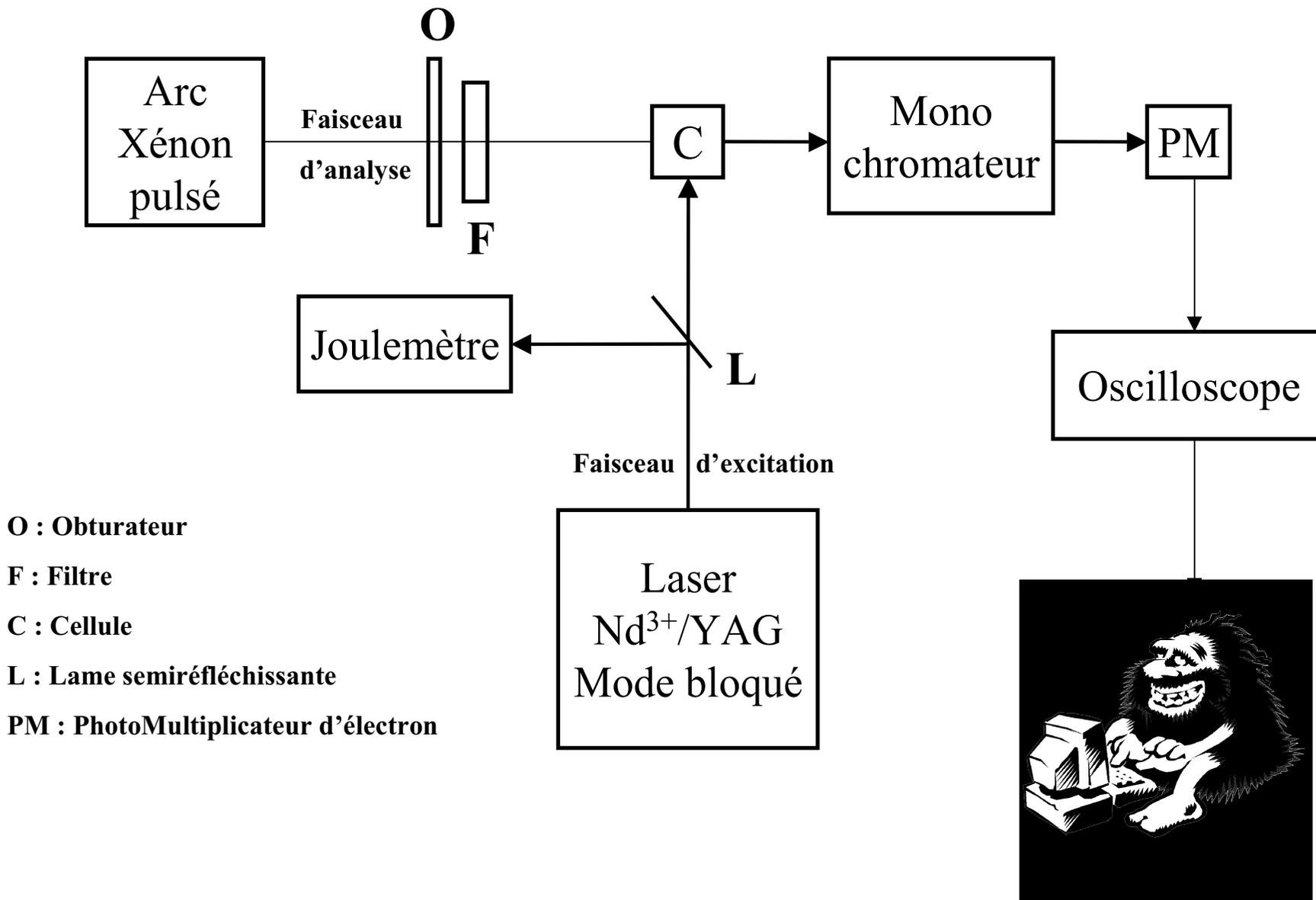
Photolyse par éclair à l'échelle de la nanoseconde

La photolyse par éclair est une technique d'analyse des mécanismes réactionnels dont le principe, dû à Norrish et Porter^{6,7}, est maintenant connu depuis environ cinquante ans. Nous nous contenterons de rappeler les grands principes de cette technique et de décrire l'appareillage utilisé au cours de ces travaux.

Cette technique consiste en une perturbation du système étudié par une excitation lumineuse brève et intense et en une analyse spectroscopique de son évolution vers un nouvel état d'équilibre ou son état fondamental. Par conséquent, l'excitation et l'analyse doivent avoir les caractéristiques suivantes :

- L'excitation lumineuse doit être suffisamment intense afin de peupler les espèces métastables à des concentrations permettant une détection spectroscopique par absorption, et doit être brève en comparaison aux durées de vie des phénomènes étudiés. Pour notre montage, l'excitation est assurée par des impulsions d'une durée de 200 picosecondes et d'une énergie de l'ordre de 10-20 mJ délivrées par un laser Nd³⁺/YAG (Quantel), pompé par flashes fonctionnant en modes bloqués grâce à un colorant saturable (Q-Switch I de Kodak). L'émission à 1064 nm peut être doublée, triplée voire quadruplée en fréquence, procurant respectivement une longueur d'onde d'excitation de 532, 355 et 266 nm.
- L'analyse spectroscopique des produits formés après l'excitation est faite par un faisceau de lumière perpendiculaire au faisceau d'excitation traversant la cellule contenant la solution étudiée. Ce faisceau d'analyse est délivré par un arc Xénon (75W) qui peut être pulsé (synchronisé avec l'impulsion laser). Ce faisceau passe ensuite par un monochromateur à la sortie duquel se trouve un

Figure 1 : Schéma du montage de photolyse par éclair.



photomultiplicateur d'électron (Hamamatsu R-446). Le signal électrique résultant, proportionnel à la quantité de la lumière d'analyse transmise par l'échantillon étudié à la longueur d'onde déterminée par le monochromateur, est enregistré par un oscilloscope digital (Tektronix TDS 620B) connecté à un ordinateur.

Un schéma simplifié de notre appareillage est présenté sur la Figure 1.

Notre appareillage connaît quelques limitations qu'il est important de rappeler :

- le temps de réponse, qui détermine la plus courte durée de vie mesurable avec précision, est limité à environ 5 ns par l'électronique du système d'analyse (PM+oscilloscope) ne permettant d'estimer que des durées de vie supérieures à 15-20 ns.
- la sensibilité de la détection, c'est-à-dire la plus faible variation de transmission optique mesurable, détermine la concentration minimale à laquelle doit être une espèce pour être détectable. En pratique, il est possible de détecter des espèces si les variations de la transmission optique à la longueur d'onde d'analyse est au minimum 5-15% (ceci dépendant de la durée de vie de l'espèce observée).

Le signal obtenu lors d'une expérience est caractéristique des variations de l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon étudié en fonction du temps, et est analysé afin d'obtenir la (ou les) constante(s) de vitesse de réaction des espèces transitoires créées par l'impulsion laser. Il est aussi possible, en répétant les expériences à différentes longueurs d'onde, d'obtenir les spectres des espèces transitoires présentes dans le milieu et leur évolution en fonction du temps.

Les analyses cinétiques d'une réaction premier ordre sont effectuées par régression linéaire sur les points $\text{Ln}(\text{Abs}_t - \text{Abs}_f) = -kt + \text{Ln}(\text{Abs}_{\text{max}} - \text{Abs}_f)^\dagger$ où k est la constante de vitesse de la réaction. Pour les cinétiques de second ordre, une régression linéaire est réalisée sur les points $1/\text{Abs}_t = (k/\epsilon)t + 1/\text{Abs}_{\text{max}}$, procurant la constante de vitesse de la réaction au coefficient d'extinction molaire de l'espèce mis en jeu près (ϵ). Dans le cas où

[†] Abs_f = absorbance mesurée à la fin de l'impulsion lumineuse, Abs_{max} = absorbance maximale et Abs_t = absorbance finale.

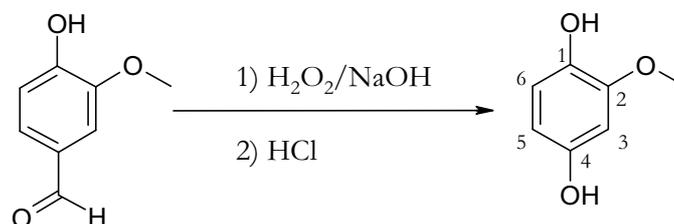
une espèce A se transforme en une espèce B stable, les deux espèces absorbant à la longueur d'onde d'analyse, la constante de vitesse de la réaction est obtenue par la régression linéaire sur les points $\text{Ln}|\text{Abs}_t - \text{Abs}_f| = \text{Ln}|\text{Abs}_i - \text{Abs}_f| - kt$. Dans le cas où deux espèces disparaissent selon une réaction de premier ordre et celui où une espèce A se transforme en une espèce B engendrant une espèce C (toutes espèces absorbant à la longueur d'onde d'analyse), les constantes de vitesse de ces réactions sont obtenues en jouant sur plusieurs paramètres : Abs_f , Abs_i et surtout Abs_{max} de chaque espèce.

Photolyse par éclair à l'échelle de la seconde

Cette technique suit exactement le même principe qu'à l'échelle de la nanoseconde et était destinée à observer l'évolution d'espèces intermédiaires ayant une très longue durée de vie. L'appareillage est constitué d'un flash photographique comme source d'excitation (impulsion de l'ordre de la milliseconde) et d'un spectrophotomètre UV-Visible (description plus haut) pouvant enregistrer jusqu'à un spectre par seconde. L'excitation lumineuse s'effectue au travers d'un assemblage de filtres coupant les longueurs d'onde inférieures à 300 nm et supérieures à 800 nm. Le temps de résolution de ce système est d'environ 5 secondes, temps nécessaire pour homogénéiser la solution après excitation et pour placer la cellule dans le spectrophotomètre.

D- Synthèses

Méthoxyhydroquinone (MQH₂)⁸



Après dissolution de la vanilline (30,4 g ; 0,2 mol) dans une solution aqueuse de soude (1M, 200 mL), l'eau oxygénée (8,5 mL) est additionnée lentement puis le milieu est laissé à l'agitation, à l'abri de la lumière et sous courant de diazote pendant environ 20 heures. Après hydrolyse (solution aqueuse à 10% d'acide chlorhydrique), le milieu est extrait à l'éther éthylique (3×200 mL) puis la phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en bisulfite de sodium (100 mL), séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Le

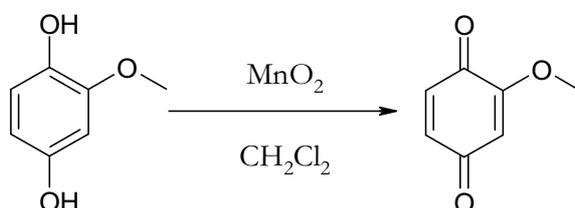
solide brun obtenu est recristallisé deux fois dans un mélange CH_2Cl_2 /éther de pétrole après une chromatographie sur silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$: 90/10) pour obtenir 11 g de cristaux blancs (Rdt = 40%).

RMN ^1H (CDCl_3) : 3,82 (s, 3H, OCH_3) ; 6,43 (d, 1H, $^4\text{J} = 2,8$ Hz, H_3) ; 6,28 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8,5$ Hz, $^4\text{J} = 2,8$ Hz, H_5) ; 6,74 (d, 1H, $^3\text{J} = 8,5$ Hz, H_6)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 55,9 (OCH_3) ; 99,7 (C_3) ; 106,8 (C_5) ; 114,4 (C_6) ; 139,5 (C_1) ; 147,0 (C_2) ; 149,1 (C_4)

$\lambda_{\text{max}} = 294$ nm ($\epsilon = 4500$ l.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) quelque soit le solvant.

Méthoxy-*p*-quinone (MQ)



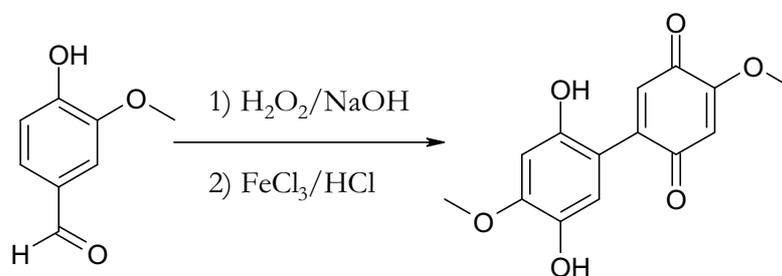
La méthoxyhydroquinone (2,07 g ; 15 mmol) est introduit dans une solution de dichlorométhane (100 mL) comportant du dioxyde de manganèse (5 g ; 57 mmol). Le milieu est laissé à l'agitation et à l'abri de la lumière pendant environ 8 heures, puis après filtration et évaporation à sec, le résidu est chromatographié sur silice (CH_2Cl_2) procurant après évaporation 2,04 g de méthoxy-*p*-benzoquinone pure en CCM (Rdt = 100%).

RMN ^1H (CDCl_3) : 3,83 (s, 3H) ; 5,95 (s, 1H) ; 6,71 (s, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 56,04 ; 107,57 ; 134,33 ; 137,07 ; 158,54 ; 187,25 ; 187,79.

$\lambda_{\text{max}} = 355$ nm ($\epsilon = 1500$ l.mol $^{-1}$.cm $^{-1}$) quelque soit le solvant.

2-(2',5'-dihydroxy-4'-méthoxyphényl)-5-méthoxy-*p*-quinone (QH₂Q)⁸

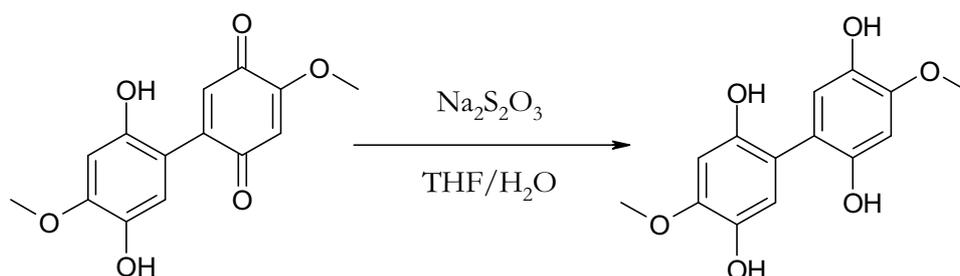


Après dissolution de la vanilline (10 g ; 65,8 mmol) dans une solution aqueuse de soude à 4 % (67 mL) l'eau oxygénée (8,5 mL) est additionnée lentement. Après 25 minutes d'agitation, l'acide chlorhydrique (16 mL) est ajouté, le milieu porté à 40°C et une

solution aqueuse de perchlorure de fer III (10,65 g; 65,8 mmol dans 30 mL), est additionnée lentement. Après 1h30 d'agitation, le milieu est filtré puis lavé à l'eau, à l'éthanol et à l'éther. Le solide violet foncé obtenu est recristallisé dans de la pyridine procurant 3,4 g de cristaux violets (Rdt = 40%).

RMN ^1H (CDCl_3) : 3,80 (s, 3H); 3,91 (s, 3H); 6,10 (s, 1H); 6,33 (s, 1H); 6,65 (s, 1H); 6,82 (s, 1H).

4,4'-diméthoxy-2,5,2',5'-tétrahydroxybiphényle (BMQH₂)



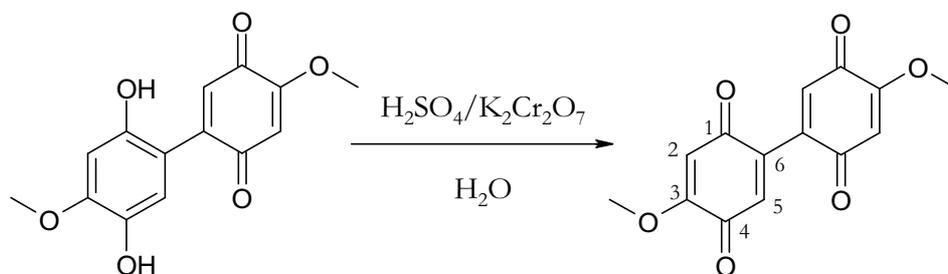
Après dissolution du 2-(2',5'-dihydroxy-4'-méthoxyphényl)-5-méthoxy-*p*-quinone (2 g ; 7 mmol) dans du THF (80-100mL), le milieu est dégazé par bullage de diazote. Une solution aqueuse de dithionite de sodium (8 g ; 32 mmol dans 30-50 mL) est additionnée au goutte à goutte. Après évaporation à sec, le solide obtenu est lavé à l'eau puis séché à la pompe à palette. On récupère environ 1,2 g de poudre blanchâtre (Rdt = 60%).

RMN ^1H (CDCl_3) : 3,84 (s, 6H); 6,40 (s, 2H); 6,81 (s, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 56,2; 99,1; 115,1; 125,3; 139,8; 146,8; 150,2.

$\lambda_{\text{max}} = 308 \text{ nm}$ ($\epsilon = 9000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) dans l'éthanol.

4,4'-diméthoxybiphényl-2,5,2',5'-diquinone (BMQ)⁸



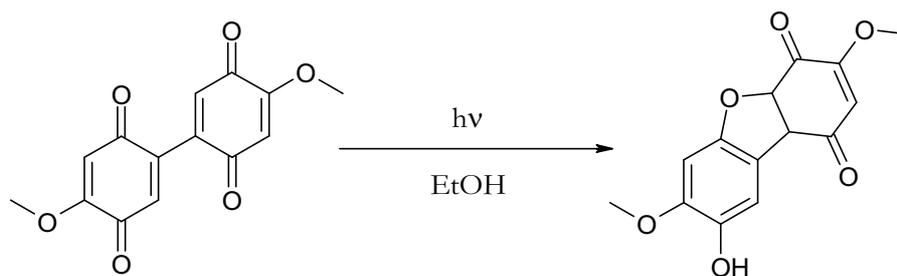
A une solution aqueuse de dichromate de potassium (4 g ; 14 mmol dans 200 mL) est additionnée une solution d'acide sulfurique 1N (28 mL), puis le 5-méthoxy-2-(2',5'-dihydroxy-4'-méthoxyphényl)-1,4-benzoquinone (2 g ; 7,6 mmol). Le milieu est porté à

70°C, laissé à l'agitation pendant 2 heures puis filtré. Le solide obtenu est lavé à l'eau, à l'éthanol et à l'éther, puis recristallisé dans de l'anhydride acétique à l'abri de la lumière et sous atmosphère inerte procurant 1,2 g de cristaux jaunes (Rdt = 60 %).

RMN ^1H (CDCl_3) : 3,87 (s, 6H, $2 \times \text{OCH}_3$) ; 6,04 (s, 2H, H_5) ; 6,77 (s, 2H, H_2).

$\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1530 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) quelque soit le solvant.

8-hydroxy-3,7-diméthoxydibenzofuran-1,4-quinone (BF)⁹



La diquinone (820 mg ; mmol) dissoute dans du méthanol sec (500 mL) est irradiée par deux lampes 500 W à mercure moyenne pression pendant 6 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est repris avec du chloroforme et filtré. Le solide est recristallisé dans CH_2Cl_2 / heptane procurant 540 mg de cristaux rouges purs sur plaque de silice (Rdt = 54 %).

RMN ^1H (CD_3COCD_3) : 3,88 (s, 3H) ; 3,97 (s, 3H) ; 5,91 (s, 1H) ; 7,31 (s, 1H) ; 7,38 (s, 1H).

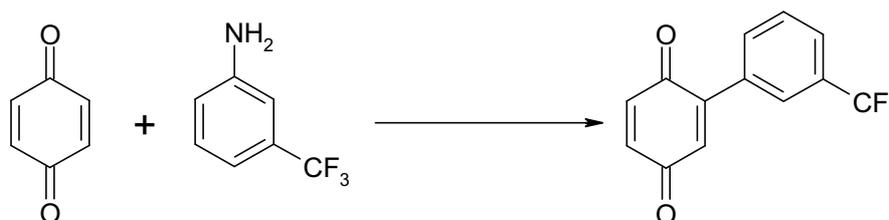
Dans le benzène : $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4510 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

Dans l'acétonitrile : $\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4620 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

Dans l'éthanol : $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4750 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

$\lambda_{\text{max.}} = 460\text{-}498 \text{ nm}$.

3-trifluorophényl-*p*-benzoquinone (3- CF_3 PBQ)

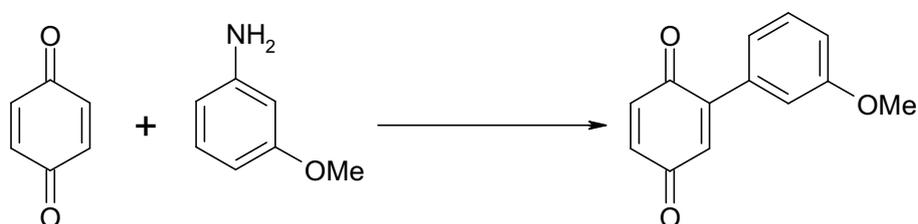


A une solution de *m*-trifluorométhylaniline (2,98 g ; 18,5 mmol) dans de l'eau acidifiée (20 mL d'eau + 9,4 mL d'acide chlorhydrique concentré) maintenue à -10°C

(bain acétone/glace) est ajoutée une solution aqueuse de nitrite de sodium (1,30 g ; 18,5 mmol – dans 3,5 mL). Cette solution contenant dès lors l'aniline diazotée est additionnée lentement à une suspension de *p*-quinone (2 g ; 18,5 mmol) et de bicarbonate de sodium (6,4 g ; 7,6 mmol) dans de l'eau (18 mL) maintenue à 12-13°C. Le résidu solide est filtré, lavé à l'eau et séché sur P2O5. Après une chromatographie de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole – 1/1), on obtient 4,2 g de poudre jaune pure en CCM (Rdt = 90%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 6,84 (s, 3H) ; 7,63 (m, 4H).

3-méthoxyphényl-*p*-benzoquinone (3-MeOPBQ)

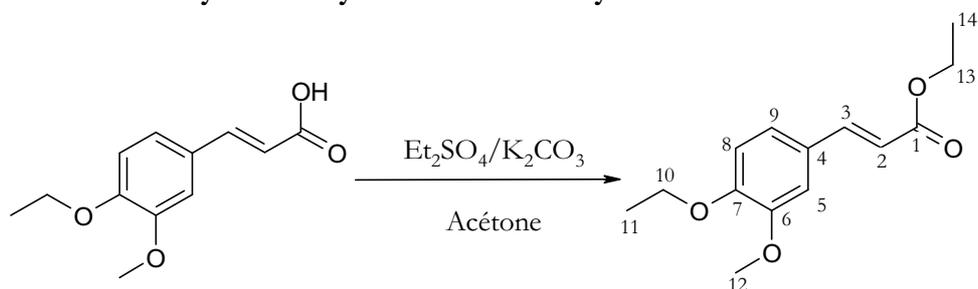


Cette quinone a été synthétisée selon le même protocole que pour la *m*-trifluorophénylbenzoquinone (seule la *m*-trifluorométhylaniline est remplacée par la *m*-méthoxyaniline). Rdt = 80%.

RMN ¹H (CDCl₃) : 3,94 (s, 3H) ; 6,86 (m, 3H) ; 7,02 (m, 3H) ; 7,34 (m, 1H).

RMN ¹³C (CDCl₃) : 55,3 ; 114,7 ; 115,8 ; 121,6 ; 129,6 ; 132,7 ; 132,8 ; 133,9 ; 136,2 ; 137,1 ; 159,5 ; 187,5 ; 187,6.

trans-3-méthoxy-4-éthoxycinnamate d'éthyle



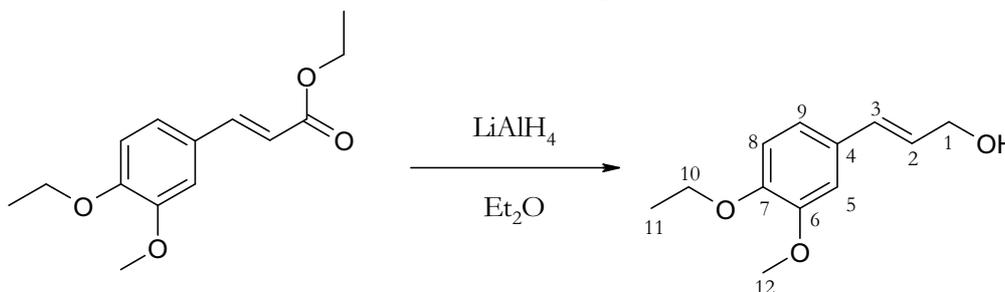
Un mélange de 4-hydroxy-3-méthoxycinnamaldéhyde (2 g ; 10,3 mmol), de diéthylsulfate (7,93 g ; 51,5 mmol) et de carbonate de potassium (4,26 g ; 30,9 mmol) dans de l'acétone (50 mL) est porté à reflux pendant 4 heures. Le milieu réactionnel est évaporé puis repris dans 50 mL d'eau. Après extraction à l'acétate d'éthyle (3×50 mL), la phase

organique est lavée à l'eau (50 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (20 mL), séchée et évaporée à sec. Le résidu solide est recristallisé dans de l'éthanol pour donner 1,8 g de cristaux blancs (Rdt = 67%).

RMN ^1H (CDCl_3) : 1,35 (t, 3H, $^3\text{J} = 7,2$ Hz, \mathbf{H}_{14}) ; 1,50 (t, 3H, $^3\text{J} = 7,2$ Hz, \mathbf{H}_{11}) ; 3,92 (s, 3H, \mathbf{H}_{12}) ; 4,15 (q, 2H, $^3\text{J} = 7,2$ Hz, \mathbf{H}_{10}) ; 4,27 (q, 2H, $^3\text{J} = 7,2$ Hz, \mathbf{H}_{13}) ; 6,32 (d, 1H, $^3\text{J} = 16,0$ Hz, \mathbf{H}_2) ; 6,86 (d, 1H, $^3\text{J} = 8,1$ Hz, \mathbf{H}_8) ; 7,07 (d, 1H, $^4\text{J} = 2,0$ Hz, \mathbf{H}_5) ; 7,10 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8,1$ Hz, $^4\text{J} = 2,0$ Hz, \mathbf{H}_9) ; 7,64 (d, 1H, $^3\text{J} = 16,0$ Hz, \mathbf{H}_3).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 15,31 ; 15,64 ; 58,87 ; 61,31 ; 65,30 ; 110,79 ; 113,07 ; 116,77 ; 123,50 ; 145,53 ; 150,32 ; 151,40 ; 168,24 ; 219,43.

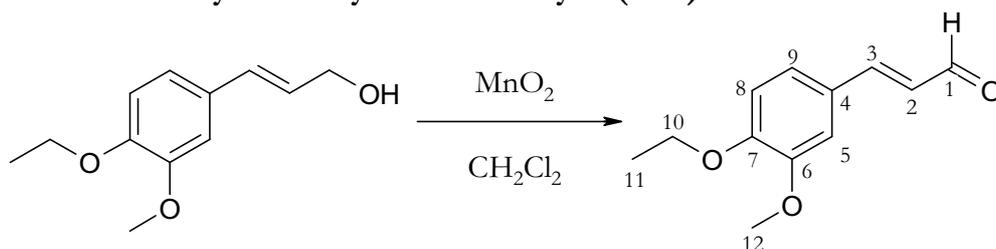
alcool *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamique (ACE)



A une suspension de LiAlH_4 (0,55 g) dans de l'éther éthylique (50 mL) sous courant de diazote et refroidi par un bain de glace est ajouté lentement le *trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamate d'éthyle (1,8 g ; 6,92 mmol) dissout dans 100 mL d'éther éthylique. Le milieu est laissé à l'agitation pendant 2 heures, hydrolysé par de l'eau puis par de l'acide chlorhydrique à 0,1 N. Après extraction au dichlorométhane (3×100 mL), la phase organique est lavée avec de l'eau distillée (100 mL), séchée (MgSO_4) puis évaporée à sec. Le solide blanc obtenu (0,7 g ; Rdt = 50%) est pur sur en CCM (silice, éluant : dichlorométhane).

RMN ^1H (CDCl_3) : 1,47 (t, 3H, $^3\text{J} = 7,2$ Hz, \mathbf{H}_{11}) ; 3,90 (s, 3H, \mathbf{H}_{12}) ; 4,11 (q, 2H, $^3\text{J} = 7,2$ Hz, \mathbf{H}_{10}) ; 4,31 (dd, 2H, $^3\text{J} = 5,7$ Hz, $^4\text{J} = 1,3$ Hz, \mathbf{H}_1) ; 6,25 (dt, 1H, $^3\text{J} = 16,0$ Hz, $^3\text{J} = 5,7$ Hz, \mathbf{H}_2) ; 6,55 (dt, 1H, $^3\text{J} = 16,0$ Hz, $^3\text{J} = 1,3$ Hz, \mathbf{H}_3) ; 6,74-6,96 (m, 3H, \mathbf{H}_{Ar}).

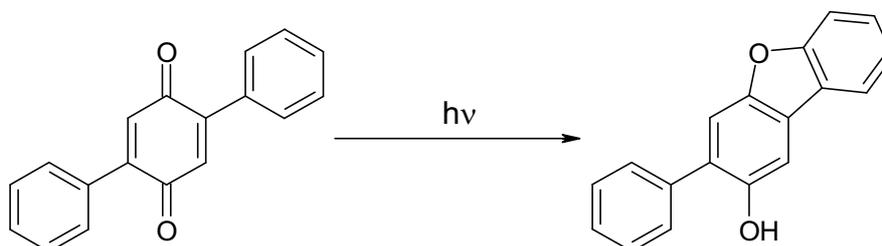
RMN ^{13}C (CDCl_3) : 14,8 ; 55,8 ; 63,7 ; 64,2 ; 109,1 ; 112,4 ; 119,6 ; 126,4 ; 129,6 ; 131,1 ; 148,2 ; 149,2.

***trans*-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldéhyde (tEC)**

Une solution d'alcool cinnamique (100 mg ; 0,48 mmol) dans du tétrachlorure de carbone (40 mL) contenant du dioxyde de manganèse (2 g) est agitée à l'abri de la lumière pendant 4 heures. Après filtration, le milieu est évaporé à sec et le résidu solide obtenu est recristallisé dans de l'éthanol procurant 50 mg de cinnamaldéhyde (Rdt = 50%).

RMN ^1H (CDCl_3) : 1,50 (t, 3H, $^3\text{J} = 7,0$ Hz, \mathbf{H}_{11}) ; 3,92 (s, 3H, \mathbf{H}_{12}) ; 4,30 (q, 2H, $^3\text{J} = 7,0$ Hz, \mathbf{H}_{10}) ; 6,61 (dd, 1H, $^3\text{J} = 15,9$ Hz, $^3\text{J} = 7,6$ Hz, \mathbf{H}_{12}) ; 6,90 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8,2$ Hz, \mathbf{H}_8) ; 7,08 (dd, 1H, $^3\text{J} = 1,8$ Hz, \mathbf{H}_5) ; 7,14 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8,2$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz, \mathbf{H}_9) ; 7,41 (dd, 1H, $^3\text{J} = 15,9$ Hz, \mathbf{H}_3) ; 9,66 (dd, 1H, $^3\text{J} = 7,6$ Hz, \mathbf{H}_1)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 14,7 ; 56,0 ; 64,5 ; 110,1 ; 112,1 ; 123,5 ; 126,6 ; 151,4 ; 153,0 ; 193,6.

2-hydroxy-3-phényldibenzofurane (PDBF)

Une solution de 2,5-diphényl-*p*-benzoquinone (100 mg ; 0,38 mmol) dans de l'acétonitrile dégazé est irradié pendant 4 heures avec deux lampes Hg 500 W moyenne pression. Après évaporation du solvant, le résidu huileux est chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH_2Cl_2) pour récupérer 95 mg de dibenzofurane (Rdt = 95%).

RMN ^1H (CDCl_3) : 7,35 (s, 1H) ; 7,40 (s, 1H) ; 7,50-7,83 (m, 9H).

RMN ^{13}C (CDCl_3) : 106,2 ; 106,3 ; 107,4 ; 108,6 ; 108,5 ; 108,6 ; 107,4 ; 109,6 ; 113,4 ; 114,6 ; 123,5 ; 124,2 ; 126,8 ; 151,2 ; 151,8.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ Perrin D. D. Armarego W. L. F., *Purification of laboratory chemicals third edition*, **1988**, Eds Pergamon Press.
- ² D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.*, **1988**, *60*, 1107.
- ³ Darcy P. J., Heller H. G., Strydorn P. J., Whitthall J., *J. Chem. Soc Perkin Trans 2*, **1981**, 202
- ⁴ Heller, H.G., Langan, J.R., *J. Chem. Soc. Perkin 2*, **1981**, 341.
- ⁵ Boule P., Pilichowski J. F., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **1993**, *71*, 51-53.
- ⁶ Norrish R. G. W., Porter G., *Nature*, **1949**, *164*, 658.
- ⁷ Porter G., *Proc. Roy. Soc.*, **1950**, *A200*, 284.
- ⁸ Erdtman H. G. H. *Proc. Roy. Soc. London*, **1933**, *A14*, 177-191.
- ⁹ Shand A.J., Thompson R. H., *Tetrahedron*, **1963**, *19*, 1919.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LES QUINONES	7
Un même motif pour plusieurs familles	9
Un concentré de propriétés chimiques	9
Principales synthèses des <i>p</i> -quinones	13
Exemples d'utilisation des quinones de la chimie au monde vivant	14
Références bibliographiques	17
CHAPITRE II : IMPLICATION DU COUPLE METHOXY-<i>p</i>- QUINONE/METHOXYHYDROQUINONE DANS LA PHOTODEGRADATION DES PATES A PAPIER A HAUT RENDEMENT	21
A - Importance du couple méthoxy-<i>p</i>-quinone/méthoxyhydroquinone dans la photoloration des pâtes à papier mécaniques	23
Dégradation des pâtes à papier mécaniques : bref historique	24
La lignine : description de ce biopolymère	25
Biosynthèse de la lignine : un problème loin d'être résolu	27
L'instabilité de la lignine résiduelle	28
1 - <i>Le photojaunissement</i>	28
2 - <i>Le photoblanchiment</i>	31
Photoréactivité du couple méthoxy- <i>p</i> -quinone/méthoxyhydroquinone : connaissances actuelles	32
B – Etudes de la photoréactivité de MQ et MQH₂	35
1 - Résultats	35
<i>Irradiation continue de méthoxy-<i>p</i>-quinone</i>	35
<i>Irradiation continue de méthoxyhydroquinone</i>	38
<i>Photolyse par éclair de méthoxy-<i>p</i>-quinone</i>	43

<i>Photolyse par éclair de tEC</i>	46
2 - Discussion	47
<i>Photoréactivité du système méthoxy-p-quinone / méthoxyhydroquinone</i>	47
<i>Réaction de méthoxy-p-quinone dans l'eau</i>	50
<i>Réaction de méthoxy-p-quinone dans le tétrahydrofurane</i>	50
<i>Réaction de MQ en présence d'alcool coniférylique éthylé (ACE)</i>	51
<i>Réaction de MQH₂ en présence de trans-3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldéhyde</i>	52
C – Etudes de la photoréactivité des dimères	53
1 - De BMQH ₂ à BMQ	54
2 - De BMQ à BF	55
<i>Irradiation continue</i>	55
<i>Photolyse par éclair</i>	57
<i>Données spectrales</i>	57
<i>Données cinétiques</i>	59
<i>Discussion sur le mécanisme</i>	61
<i>Mécanismes propres aux conditions de photolyse par éclair</i>	65
<i>Conclusions sur ce mécanisme</i>	66
D – Implication du couple méthoxy-quinone / méthoxyhydroquinone dans l'instabilité des pâtes à papier mécaniques	68
Références bibliographiques	70
CHAPITRE III : PHOTREACTIVITE DES PHENYL-p-BENZOQUINONES	73
A - Connaissances actuelles sur la photocyclisation des PBQs	75
B – Comportement des 3-RPBQs et des 3,5-R'₂PBQs	81
1 - Irradiation continue	82
<i>Cas de la 3-méthoxyphényl-p-benzoquinone de 3,5-diméthylphényl-p-benzoquinone</i>	82

<i>Cas de 3-trifluorométhyl- et de la 3,5-dichloro-phényl-p-benzoquinone</i>	88
2 - Photolyse par éclair	93
<i>La 3,5-diméthylphényl-p-benzoquinone</i>	93
<i>La 3-méthoxyphényl-p-benzoquinone</i>	95
<i>La 3-trifluorométhyl- et la 3,5-dichlorophényl-p-benzoquinone</i>	98
3 - Phosphorescence	99
C – Comportement de la 2,5-diphényl-p-benzoquinone (2,5-DPBQ)	100
1 - Irradiation continue	100
2 - Photolyse par éclair	102
<i>A la nanoseconde</i>	102
<i>A la seconde</i>	104
D – Mécanisme de la photocyclisation des PBQs	106
1 - Que sont les intermédiaires observés ?	106
2 - Nature du triplet le plus stable des phényl-p-benzoquinones	108
<i>Dans les solvants apolaires</i>	108
<i>Dans les solvants polaires</i>	110
3 - Formation du triplet des phényl-p-benzoquinones	111
4 - Réactivité du triplet des phényl-p-benzoquinones	112
5 - Etape élémentaire de cyclisation	113
<i>Remarque sur la cyclisation de la 3-méthoxyphényl-p-benzoquinone</i>	115
6 - Nature et réactivité de X	116
7 - Cas particulier : la 2,5-diphényl-p-benzoquinone	120
E – Conclusion	122
Références bibliographiques	124
CONCLUSION GENERALE	127
PARTIE EXPERIMENTALE	133

A – Produits utilisés	135
B – Techniques d'analyse	135
Chromatographies	135
Spectrométrie	135
C – Techniques d'irradiation	137
Irradiation continue	137
Photolyse par éclair à l'échelle de la nanoseconde	139
Photolyse par éclair à l'échelle de la seconde	142
D – Synthèses	142
Méthoxyhydroquinone (MQH ₂)	142
Méthoxy- <i>p</i> -quinone (MQ)	143
2-(2',5'-dihydroxy-4'-méthoxyphényl)-5-méthoxy- <i>p</i> -quinone (QH ₂ Q)	143
4,4'-diméthoxy-2,5,2',5'-tétrahydroxybiphényle (BMQH ₂)	144
4,4'-diméthoxybiphényl-2,5,2',5'-diquinone (BMQ)	144
8-hydroxy-3,7-diméthoxydibenzofuran-1,4-quinone (BF)	145
3-trifluorophényl- <i>p</i> -benzoquinone (3-CF ₃ PBQ)	145
3-méthoxyphényl- <i>p</i> -benzoquinone (3-MeOPBQ)	146
<i>trans</i> -3-méthoxy-4-éthoxycinnamate d'éthyle	146
alcool <i>trans</i> -3-méthoxy-4-éthoxycinnamique (ACE)	147
<i>trans</i> -3-méthoxy-4-éthoxycinnamaldéhyde (tEC)	148
2-hydroxy-3-phényldibenzofurane	148
Références bibliographiques	149
TABLE DES MATIERES	151

L'étude de la photoréactivité du couple méthoxy-*p*-quinone/méthoxyhydroquinone en solution a permis d'appréhender son importance dans la photodégradation des pâtes à papier à haut rendement.

Le mécanisme de la photocyclisation de diverses phényl-*p*-benzoquinones et d'un analogue, la 4,4'-diméthoxybiphényle-2,5,2',5'-diquinone issue du couplage entre la méthoxy-*p*-quinone et la méthoxyhydroquinone, a été déterminé par irradiation continue et spectroscopie résolue dans le temps.

Mot-clés : quinone, lignine, méthoxy-*p*-quinone, méthoxyhydroquinone, photoréactivité, photodégradation, phase liquide, phényl-*p*-benzoquinones, photocyclisation, état triplet, mécanisme, photophysique, photochimie, spectroscopie résolue dans le temps.

The study of the photoreactivity of the methoxy-*p*-quinone/methoxyhydroquinone couple in solution has led to a better understanding of his role in the photodegradation of high-yield pulps. The mechanism of the photocyclization of some phenyl-*p*-benzoquinones and an analogue, the 4,4'-dimethoxybiphenyl-2,5,2',5'-bisquinone obtained by the coupling reaction between methoxy-*p*-quinone and methoxyhydroquinone, have been determined by steady-state and time-resolved photolysis.

Keywords : quinone, lignin, methoxy-*p*-quinone, methoxyhydroquinone, photoreactivity, photodegradation, liquid state, phenyl-*p*-benzoquinones, photocyclization, triplet state, mechanism, photophysics, photochemistry, time-resolved spectroscopy.