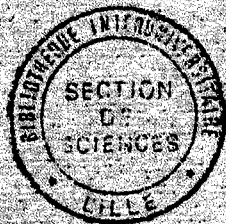


50376
1973
244

50376
1973
244



ORDRE : 377

THESE
PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE
DOCTEUR DE 3^e CYCLE

MENTION CHIMIE PHYSIQUE

PAR

B O U R L E T PAUL

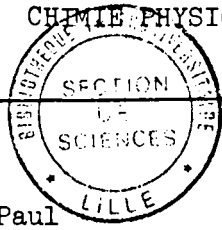
ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE QUELQUES ESPECES
TRANSITOIRES FORMEES AU COURS DE LA PHOTOLYSE
DE LA DIAZOANTHRONE

Soutenue le 10 MAI 1973



UNIVERSITE DES SCIENCES : THESE DE : DOCTEUR 3ème CYCLE : N° d'ORDRE
ET TECHNIQUES DE LILLE : DISCIPLINE : CHIMIE PHYSIQUE : 377

50376
1973
244



50376
1973
244

NOM DU CANDIDAT : BOURLET Paul

JURY : PRESIDENT : Monsieur le Professeur DELHAYE.....
RAPPORTEUR : Directeur du Travail : M.onsieur.le.Professeur.GOUDMAND.....
EXAMINATEURS : MM. le.Professeur.LABLACHE-COMBIER.....
DIXIEME :Melle.O..DESSAUX,.chargée.de.cours.....

TITRE DE LA THESE : ETUDES SPECTROSCOPIQUES DE QUELQUES ESPECES TRANSITOIRES
FORMEES AU COURS DE LA PHOTOLYSE DE LA DIAZOANTHRONE

RESUME

L'étude des espèces chimiques instables formées après la décomposition photochimique de la diazoanthrone (D.A.A) est réalisée grâce à deux techniques spectrochimiques distinctes :

- La photolyse par éclair d'une solution désaérée de D.A.A. dans du cyclohexane permet l'observation de plusieurs bandes d'absorption transitoires attribuées au radical anthronyle.

La photoluminescence bleue qui accompagne l'irradiation de ces solutions est attribuée à une émission électronique du bianthranol.

Les attributions sont étayées par des expériences complémentaires portant sur des solutions de bianthronyle et de cyclohexyl-10-anthrone.

- La spectroscopie R.P.E. de solution de D.A.A. photolysée dans des verres à 77 K de benzophénone ou de D.A.A. permet la mise en évidence du carbène anthronylidène dans son état triplet fondamental.

ANCE Prévue le ... Jeudi. 10. MAI. 1973..... à ... 17. Heures.....

nt d'Enseignement de CHIMIE..... Amphithéâtre PASTEUR

I N T R O D U C T I O N

=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=O=

Les espèces instables formées lors de la décomposition photochimique des composés organiques ne sont plus, à l'heure actuelle, considérées seulement comme étapes plus ou moins certaines des processus réactionnels ; elles sont devenues l'objet de mesures physiques. Il est possible, en particulier, d'en connaître avec une assez bonne précision les propriétés spectroscopiques.

Dans ce travail, nous nous intéressons principalement à la spectroscopie des espèces instables formées lors de la photodécomposition de la diazoanthrone.

Notre mémoire est divisé en quatre chapitres.

I - Le premier rassemble quelques données bibliographiques ; celles-ci sont présentées en deux parties distinctes suivant les techniques expérimentales que nous avons utilisées :

A - Photochimie et spectroscopie optique.

B - Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique d'état triplet ; cette deuxième partie comprend un bref rappel théorique.

II - Le second traite des résultats obtenus lors de la photolyse par éclairs des solutions de diazoanthrone et de bianthronyle.

III - Le troisième est consacré à l'examen d'une luminescence bleue intense émise, après irradiation, par les solutions désaérées de diazoanthrone et de bianthronyle.

IV - L'étude par résonance paramagnétique électronique du carbène anthronylidène dans son état triplet de base à 77 K est développée dans le 4ème chapitre.

Enfin, les dispositifs expérimentaux sont décrits dans trois annexes, les produits chimiques dans une quatrième.

=O=O=O=O=

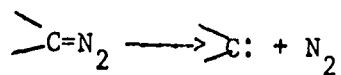
C H A P I T R E I

TRAVAUX ANTERIEURS ET RAPPELS THEORIQUES *o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=o

A - PHOTOCHEMIE ET SPECTROSCOPIE OPTIQUE.

1) Etude des composés diazoïques

L'importance des composés diazoïques réside pour une grande part dans le fait qu'ils sont très couramment utilisés comme précurseurs de carbènes dans les réactions organiques. Dans une première étape, ils se décomposent sous l'action de la lumière suivant la réaction :



Si la photodécomposition de ces composés a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux, peu d'entre eux sont consacrés à l'étude en spectroscopie électronique des espèces intermédiaires produites.

Toutefois, le plus simple des carbènes, le méthylène CH_2 a été observé par G. HERZBERG en 1959, au moyen de la photolyse par éclairs (1). Les autres travaux portant sur la spectroscopie des espèces instables formées lors de la photodécomposition de composés diazoïques concernent surtout :

- d'une part, les diphenyl-méthylènes substitués ou non (2) ; leurs spectres d'absorption sont obtenus dans un verre organique à 77 K.
- d'autre part, le dihydro-10,11 dibenzocyclohepténylidène-5 (3) et le dibenzocyclohepténylidène-5 (4) ; leurs spectres d'absorption sont enregistrés dans deux conditions : dans un verre à 77 K et par photolyse par éclairs. Cette dernière technique a permis à I. MORITANI et Coll. d'obtenir également le spectre d'absorption transitoire du radical cycloheptényle substitué correspondant (3).

Cas de la diazoanthrone (DAA).

En ce qui concerne la série des diazo-oxydes la littérature ne fournit que peu de renseignements sur la spectroscopie des espèces intermédiaires.

La décomposition photochimique de la DAA (I) (résumée fig. I-1) est étudiée par G. CAUQUIS et G. REVERDY (5). Elle conduit, dans différents solvants convenablement désoxygénés, à la formation de l'azine de l'antraquinone (IV), du bianthronyle (BA) (V), de l'anthrone substituée (VI) et du dérivé de dimérisation du solvant.

Ces auteurs expliquent leurs résultats en faisant intervenir les deux espèces intermédiaires suivantes :

- le carbène anthronylidène (II) obtenu après élimination de l'azote,
- le radical anthronyle (III) résultant de l'abstraction par le carbène d'un atome d'hydrogène du solvant.

Dans le cas où le solvant est le cyclohexane, ils n'observent pas de formation d'azine.

J.W. PAVLIK remarque dans une étude analogue que la photolyse d'une solution benzénique de DAA saturée en oxygène conduit à la formation de 98 % d'antraquinone (6). Par ailleurs, il enregistre le spectre ^{d'absorption} du carbène anthronylidène (II) dans l'E.P.A. à 77 K.

Nos résultats impliquant de connaître les données des études photochimiques de l'anthrone (VII) et du bianthronyle. Ces derniers sont relatés brièvement.

2) Photochimie de l'anthrone et du bianthronyle (BA)

Depuis les premières expériences réalisées en 1944 par A. SCHONBERG et A. MUSTAFA (7) dans des tubes de verre exposés plusieurs jours au soleil, "l'air étant déplacé par un courant de CO₂ sec et le tube scellé par fusion" de nombreux travaux sont consacrés à la photodécomposition de l'anthrone.

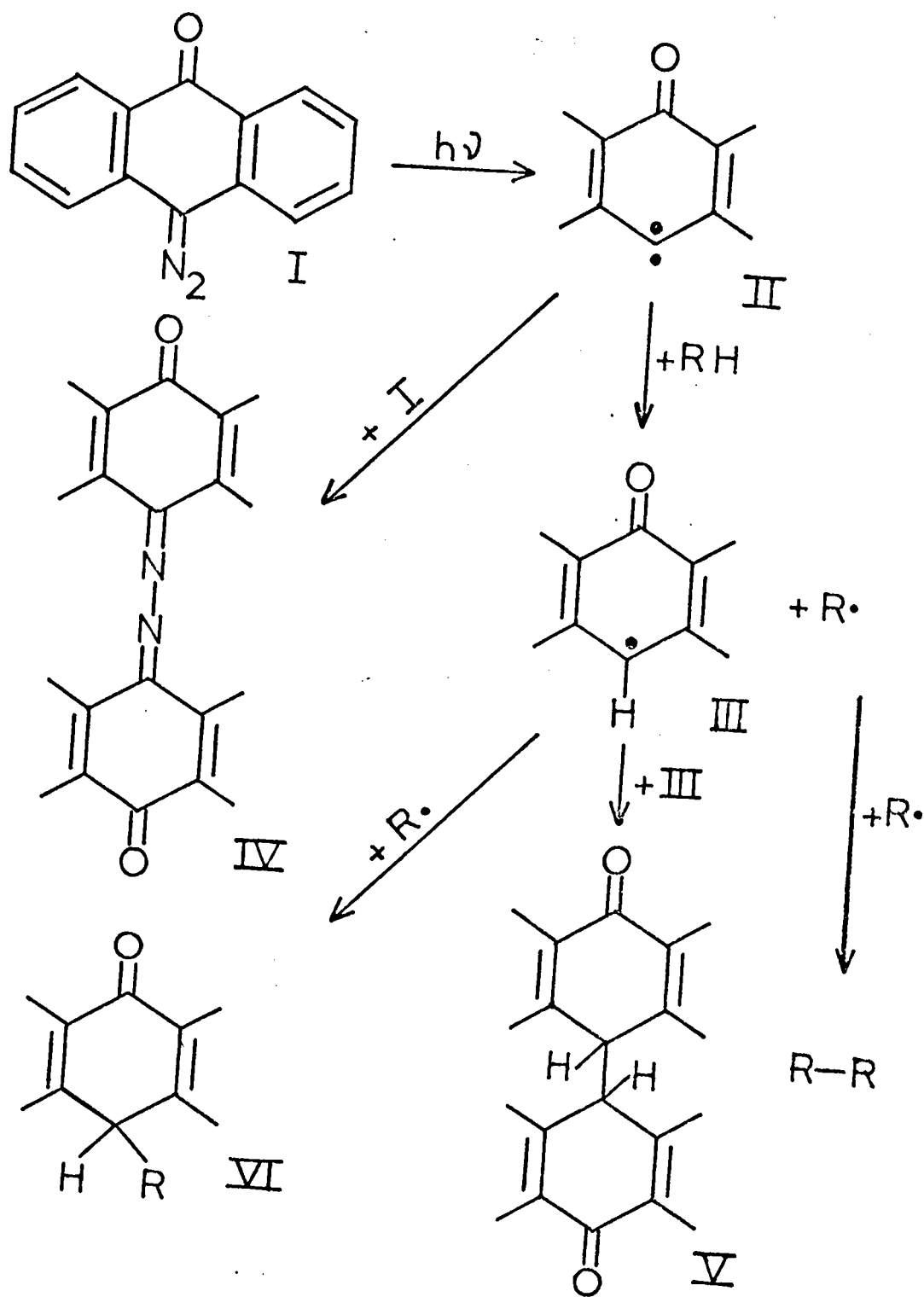


Figure I-1
 Décomposition photochimique de la
 diazoanthrone

6

L'anthrone n'est pas stable en solution et se transforme partiellement en sa forme tautomère : l'anthranol (VIII). Le temps nécessaire pour que l'équilibre soit atteint dépend de la nature du solvant et de la température. G. LOEBER (8) indique qu'il est possible de suivre l'établissement de cet équilibre en observant la fluorescence de l'anthranol. De plus, sous l'influence de la lumière, les solutions en équilibre se caractérisent par un accroissement de l'intensité de la fluorescence ; celle-ci, après arrêt de l'irradiation, diminue pour atteindre à nouveau une valeur limite. L'identité des spectres de fluorescence avant et après irradiation permet à l'auteur d'affirmer que la lumière a favorisé la formation d'anthranol. De même sous l'action de la lumière, une solution de BA montre une fluorescence semblable à celle de l'anthranol mais, dans ce cas, G. LOEBER ne remarque aucune diminution notable d'intensité après arrêt de l'irradiation. Cette émission est attribuée au bianthranol obtenu par photoisomérisation du BA.

Dans une autre étude sur l'isomérisation photochimique de l'anthrone (résumée fig. I-2) N. KANAMARU et S. NAGAKURA (9) mettent en évidence la formation du radical hydroxy-9 dihydro-9,10 anthryle-9 (IX) lors de la photolyse par éclairs d'une solution dégazée d'anthrone dans l'éther éthylique. Ces mêmes auteurs montrent, en outre, la formation d'anthrapinacol (X) et de dianthranol (XI) ; ce dernier résulte de la dimérisation de l'anthranol.

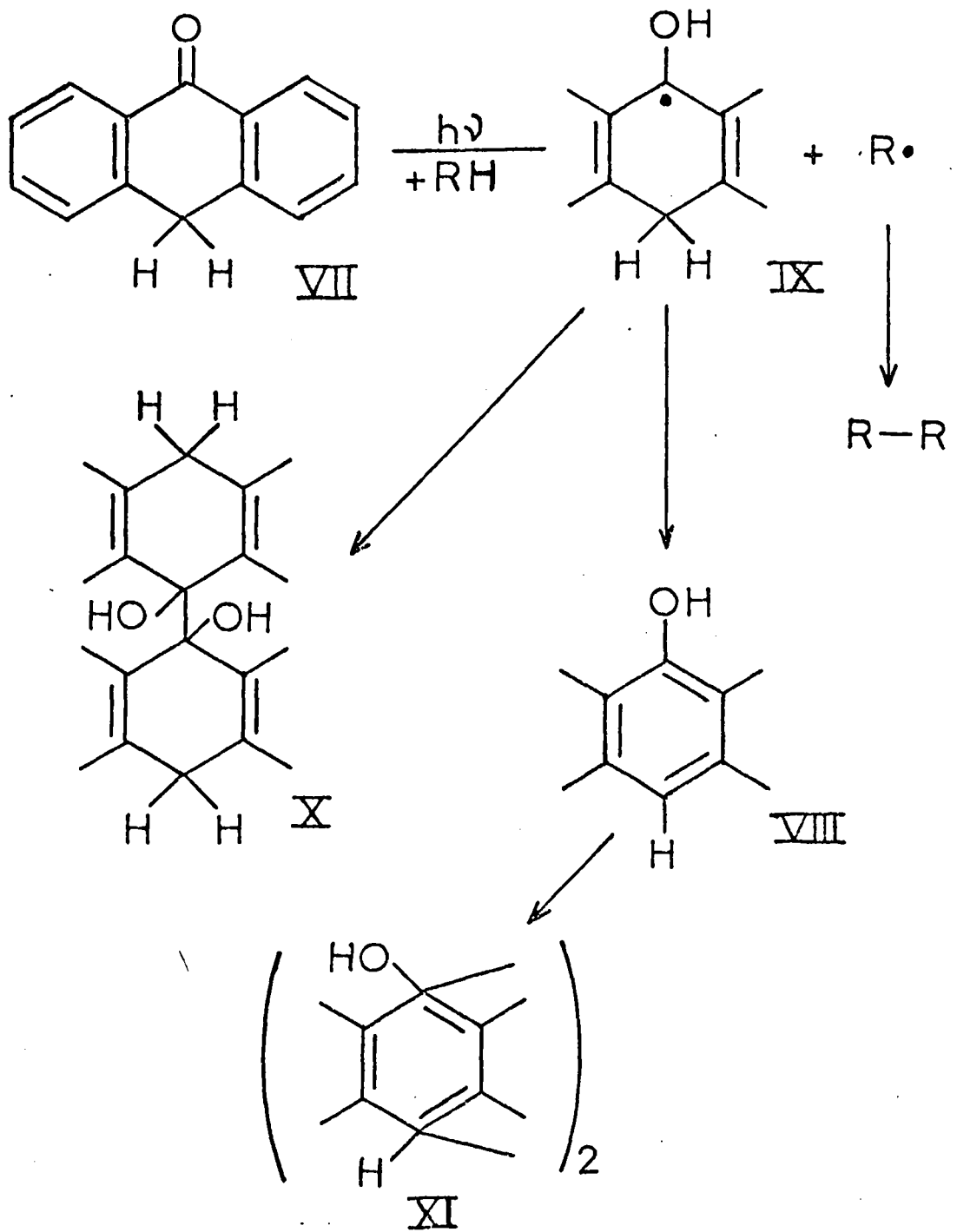


Figure I - 2
 Décomposition photochimique
 de l'anthrone

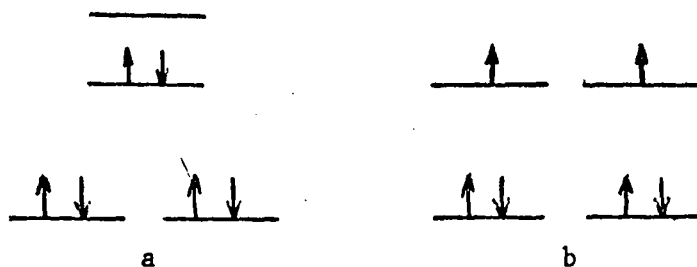
B - SPECTROSCOPIE DE R.P.E.

Un atome de carbone possède quatre orbitales de moindre énergie formées à partir de : $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Dans un carbène, deux de ces orbitales participent à des liaisons covalentes, les deux autres restent disponibles pour les deux électrons non liants (10).

Deux cas peuvent se présenter qui correspondent à l'état fondamental d'un tel système.

- Si les deux orbitales ont des énergies différentes, les deux électrons occuperont l'orbitale de plus basse énergie avec des spins anti-parallèles,

- Si leurs énergies sont suffisamment voisines, d'après la règle de HUND, les deux électrons les occuperont avec des spins parallèles.



Dans le premier cas, nous obtenons un état fondamental singulet (a), dans le second cas, un état triplet de base (b). Ces derniers peuvent être étudiés par R.P.E.

1) Rappels théoriques

a - Paramètres de séparation à champ nul.

En l'absence de champ magnétique extérieur, l'interaction dipolaire magnétique de spin des électrons lève la dégénérescence des trois niveaux de l'état triplet.

L'opérateur d'interaction dipolaire magnétique de spin est :

$$\hat{H}_s = \frac{g^2 \beta^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \left[\frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3 (\vec{r} \cdot \hat{S}_1)(\vec{r} \cdot \hat{S}_2)}{r^5} \right]$$

où \hat{S}_1 et \hat{S}_2 sont les vecteurs opérateur de spin des électrons 1 et 2 et \vec{r} le vecteur interélectronique (11).

- g est le facteur de LANDE
- β le magnéton de BOHR
- ϵ_0 la constante diélectrique du vide
- c la célérité de la lumière
- r la distance interélectronique

Dans un système de coordonnées approprié*, cet hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_s = D (\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2) + E (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2)$$

où \hat{S} est l'opérateur de spin total et $\hat{S}_X, \hat{S}_Y, \hat{S}_Z$ sont les composantes de l'opérateur de spin total.

Les quantités D et E, définies comme étant les paramètres de séparation à champ nul, s'expriment en fonction de la partie spatiale anti-symétrique de la fonction d'onde $|\Psi(1,2)\rangle$ des deux électrons par les équations suivantes :

$$D = \frac{3}{4} \frac{g^2 \beta^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \langle \Psi(1,2) | \frac{1}{r^3} - \frac{3z^2}{r^5} | \Psi(1,2) \rangle$$

$$E = \frac{3}{4} \frac{g^2 \beta^2}{4\pi\epsilon_0 c^2} \langle \Psi(1,2) | \frac{y^2 - x^2}{r^5} | \Psi(1,2) \rangle$$

où x, y et z sont les composantes de la distance interélectronique r.

* Le système de coordonnées approprié coïncide, dans le cas d'une molécule possédant un degré de symétrie élevé, avec son système d'axes de symétrie. Dans le cas où D et E sont différents de zéro, l'axe Z est toujours choisi de façon telle que l'on ait $|D| \geq 3 |E|$

D et E ont la dimension d'une énergie. D est fonction de la distance des deux électrons ; E est fonction de la géométrie de la molécule. Dans le cas où les axes X et Y sont équivalents, E est nul.

Dans un tel système de coordonnées, les valeurs des paramètres de séparation à champ nul s'obtiennent en résolvant le déterminant suivant :

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{3} D - W & 0 & E \\ 0 & -\frac{2}{3} D - W & 0 \\ E & 0 & \frac{1}{3} D - W \end{vmatrix} = 0$$

où W représente l'énergie.

Ses racines sont :

$$W_X = \frac{1}{3} D - E$$

$$W_Y = \frac{1}{3} D + E$$

$$W_Z = -\frac{2}{3} D$$

La séparation des niveaux d'énergie de l'état triplet est représentée fig. I-3 au moyen des paramètres de séparation à champ nul.

b - Modification des niveaux d'énergie sous l'influence d'un champ magnétique.

En présence d'un champ magnétique extérieur H, l'hamiltonien de spin est modifié de la façon suivante :

$$\hat{H}_s = \beta \cdot \vec{B} \cdot \tilde{g} \cdot \hat{S} + D (\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2) + E (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2)$$

où \tilde{g} est le tenseur du facteur g.

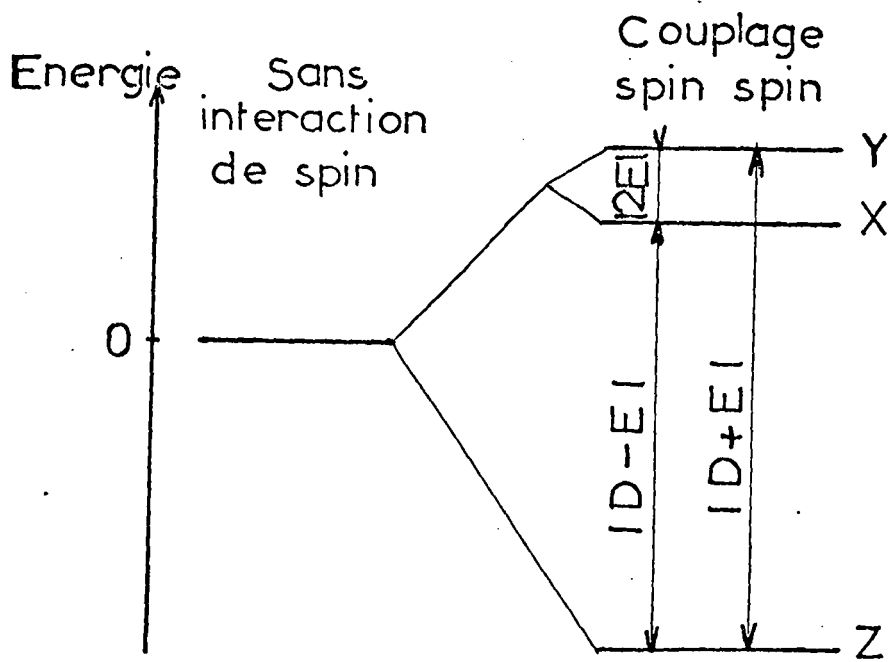


Fig:I-3. Séparation à champ nul des niveaux d'énergie de l'état triplet.

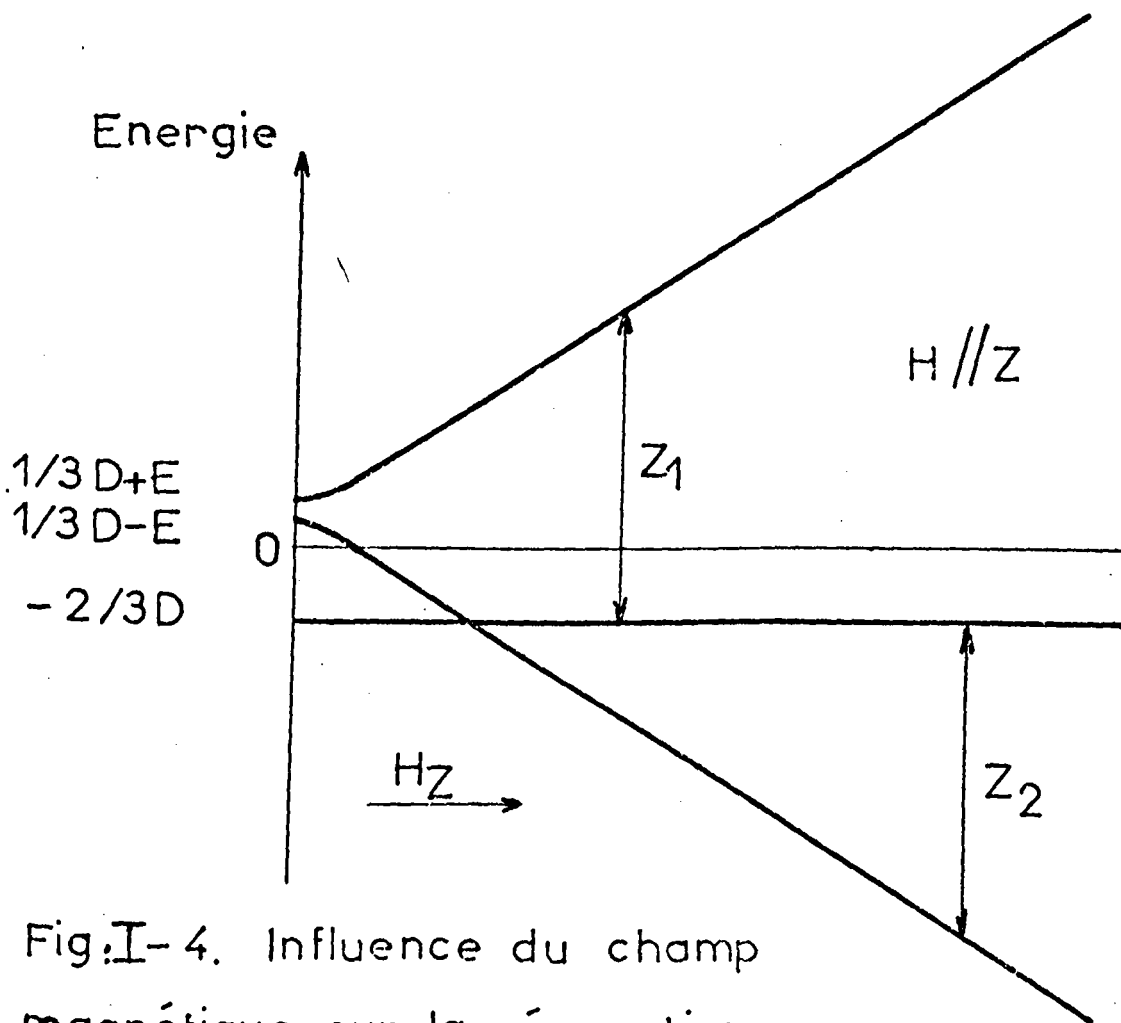


Fig:I-4. Influence du champ magnétique sur la séparation des niveaux d'énergie de l'état triplet.

Cette expression montre que l'énergie des différents niveaux de l'état triplet devient fonction de l'intensité du champ magnétique. Si l'on néglige les effets du couplage spin-orbite, le facteur g peut être considéré comme isotrope.

Dans ce cas, lorsque le champ magnétique est parallèle à l'un des axes (Z dans l'exemple suivant), les équations des niveaux d'énergie deviennent :

$$W_1 = \frac{D}{3} + [E^2 + (g\beta H)^2]^{1/2}$$

$$W_2 = \frac{D}{3} - [E^2 + (g\beta H)^2]^{1/2}$$

$$W_3 = -\frac{2}{3} D$$

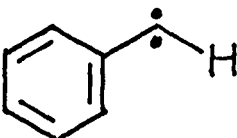
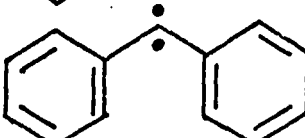

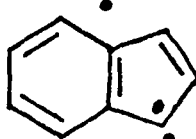
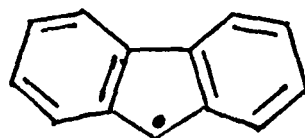
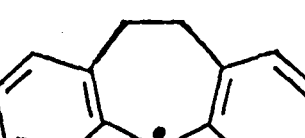


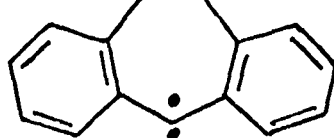
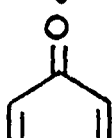
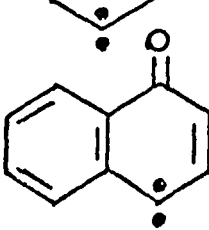
La figure I-4 illustre l'influence de l'intensité du champ magnétique sur la séparation des niveaux d'énergie dans ce cas.

Les transitions autorisées sont celles qui obéissent à la règle de sélection $\Delta M_s = \pm 1$ ($M_s = +1, 0, -1$ sont les trois valeurs propres de l'opérateur S_z). La dérivée première de la courbe d'absorption de l'onde hyperfréquence se traduit pour les molécules présentant un de leurs axes parallèle au champ magnétique par deux raies sur le spectre R.P.E. Ces deux raies seront notées Z_1 et Z_2 dans le cas où H est parallèle à Z.

Le spectre d'une molécule dans son état triplet sera donc composé de six raies. Dans certaines conditions, il est possible d'observer en outre, une raie à "double quanta" (H_{dq}). Cette raie apparaît pour une valeur du champ magnétique telle que la relation suivante soit satisfaite.

$$(g\beta B_{dq})^2 = (g\beta B_0)^2 - \frac{1}{3} (D^2 + 3 E^2)$$

où B_0 correspond au champ de résonance de l'électron libre. L'intensité de la raie H_{dq} diminue beaucoup plus rapidement que celle des autres raies quand on atténue la puissance de l'onde hyperfréquence: elle est proportionnelle au carré de la puissance.

COMPOSE	D	E	Référence
<u>Triplet photoexcité</u>			
Naphtalène	0,1003	0,0137	12 13a
<u>Triplet de base</u>			
$\text{H}-\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{H}$	0,69	0,03	13b
	0,518	0,024	13c
	0,4055 0,401	0,0194 0,018	13d 13c
	0,4050	0,0186	13e
	0,4089	0,0120	13f
	0,3777	0,0160	13f
	0,407	0,027	13c
	0,3932	0,0170	13g 13h
	0,3787	0,0162	13h
	0,4216	0,0195	13h
	0,3179	0,0055	14
	0,3333	0,0112	14

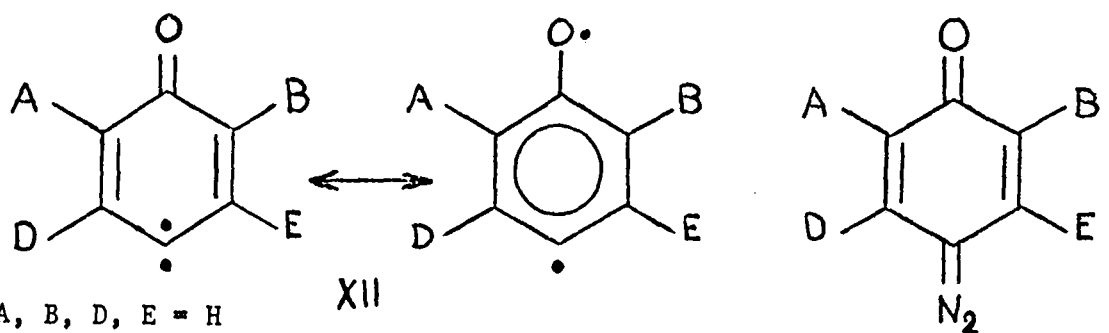
Remarque : les états triplets photoexcités se caractérisent par une valeur de D nettement inférieure à celle des états triplets de base.

2) Application à l'étude des carbènes

La spectroscopie de R.P.E. des états triplets a été développée par de nombreux auteurs. Il faut toutefois distinguer les études se rapportant aux états photoexcités tel celui de naphthalène (12), de celles concernant les états triplets de base.

Ces derniers ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux. Nous rassemblons dans le tableau page 13 quelques uns des résultats de la littérature.

Il convient d'attacher une attention particulière à l'étude de E. WASSERMAN et R.W. MURRAY concernant les carbènes à l'état fondamental triplet (XII a-d) produits par photolyse des diazo-oxydes (XIII a-d).



- a : A, B, D, E = H
- b : A, B = Cl ; D, E = H
- c : A, B = H ; D, E = Cl
- d : A + D = $-\text{C}_6\text{H}_4^-$; B, E = H

Ces auteurs notent que le système des électrons π de XIIa ressemble à celui du radical phénoxy tandis que le système des électrons σ est semblable à celui du radical phényle. (Pour les valeurs de E et D se reporter au tableau).

Ils observent en plus une structure hyperfine due aux protons en ortho du carbone "divalent" et, obtiennent un triplet pour le composé XII b, un doublet pour XII d et un singulet pour XII c.

C H A P I T R E II

SPECTROSCOPIE OPTIQUE - PHOTOLYSE PAR ECLAIRS

=o=

Avant d'aborder les résultats des études en photolyse par éclairs, il nous semble utile d'en rappeler brièvement le principe. Celui-ci consiste à exciter un grand nombre de molécules par un flux lumineux très intense et très bref (éclair photolytique) puis à observer le spectre d'absorption des espèces produites à l'aide d'une seconde émission lumineuse d'intensité plus faible (éclair spectroscopique). Ce dernier est déclenché, par l'intermédiaire d'une ligne à retards, à des intervalles de temps connus et très courts après l'éclair photolytique.

L'intensité de l'éclair spectroscopique étant très faible, nous considérerons dans la suite de ce travail que les transformations photochimiques sont dues au seul effet de l'éclair photolytique.

Les dispositifs expérimentaux sont décrits en annexe A.

L'étude en photolyse par éclairs de la DAA (15) est réalisée dans plusieurs solvants : le méthanol, le benzène, le cyclohexane et la paraffine liquide. Nous ne présentons toutefois que les expériences détaillées réalisées pour les solutions dans le cyclohexane et la paraffine liquide. En effet, un déplacement bathochrome des bandes d'absorption de plus grande longueur d'onde de la DAA interdit l'observation d'une partie de l'absorption transitoire dans le benzène et le méthanol.

A - SOLUTION DE DIAZOANTHRONE.

La concentration en DAA des solutions * utilisées en photolyse par éclairs varie de 1 à $2 \cdot 10^{-5}$ mole par litre.

* Lorsque le solvant n'est pas spécifié, il s'agit du cyclohexane.

Une solution désaérée de DAA (voir annexe A p.52) conduit à l'observation de deux bandes d'absorption transitoire (Fig. II-1). La première, intense, présente un maximum à 352 nm; la seconde, d'intensité plus faible, a son maximum situé à 425 nm. Cette dernière bande s'étend assez loin dans le visible et semble présenter une structure qu'il ne nous est pas possible de préciser davantage en raison de la nature non parfaitement continue de l'émission spectroscopique dans ce domaine.

Dans une expérience où l'on garde un retard constant de 50 μ s, il est possible de suivre la diminution progressive de l'intensité des bandes d'absorption de la DAA en fonction du nombre d'éclairs reçus par la solution. On note également une modification de la bande d'absorption transitoire intense. (Fig. II-2).%

La figure II-3 montre clairement ces phénomènes. Elle se compose d'une alternance des spectres d'absorption :

- des espèces stables (numéros impairs)
- des espèces stables et des espèces transitoires superposés (numéros pairs).

L'obtention d'une absorption transitoire alors que la DAA a totalement disparu de la solution indique que nous sommes en présence d'un processus réactionnel complexe mettant en jeu les produits issus de sa décomposition photochimique.

Cette constatation nous amène à étudier en photolyse par éclairs le bianthronyle et la cyclohexyl-10 anthrone.

B - ETUDE DES PRODUITS ISSUS DE LA PHOTOCHIMIE DE LA DIAZOANTHRONE.

1) Solution de bianthronyle

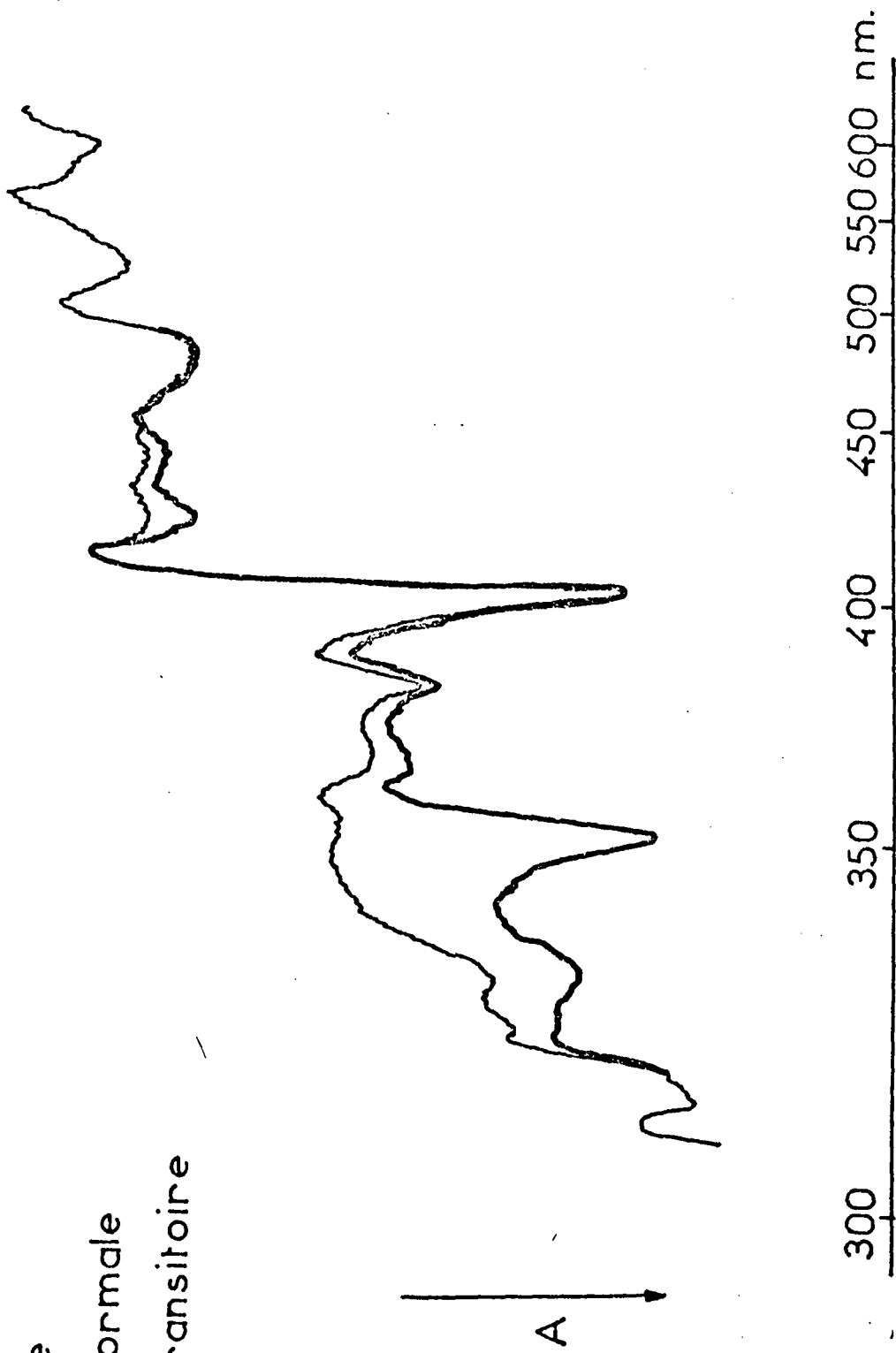
Etant donné la faible solubilité du BA dans le cyclohexane, les expériences sont réalisées à partir de solutions saturées à température ambiante.

Fig:II-1 Solution désaérée

de diazoanthrone

— absorption normale

— absorption transitoire



— absorption normale
— absorption transitoire

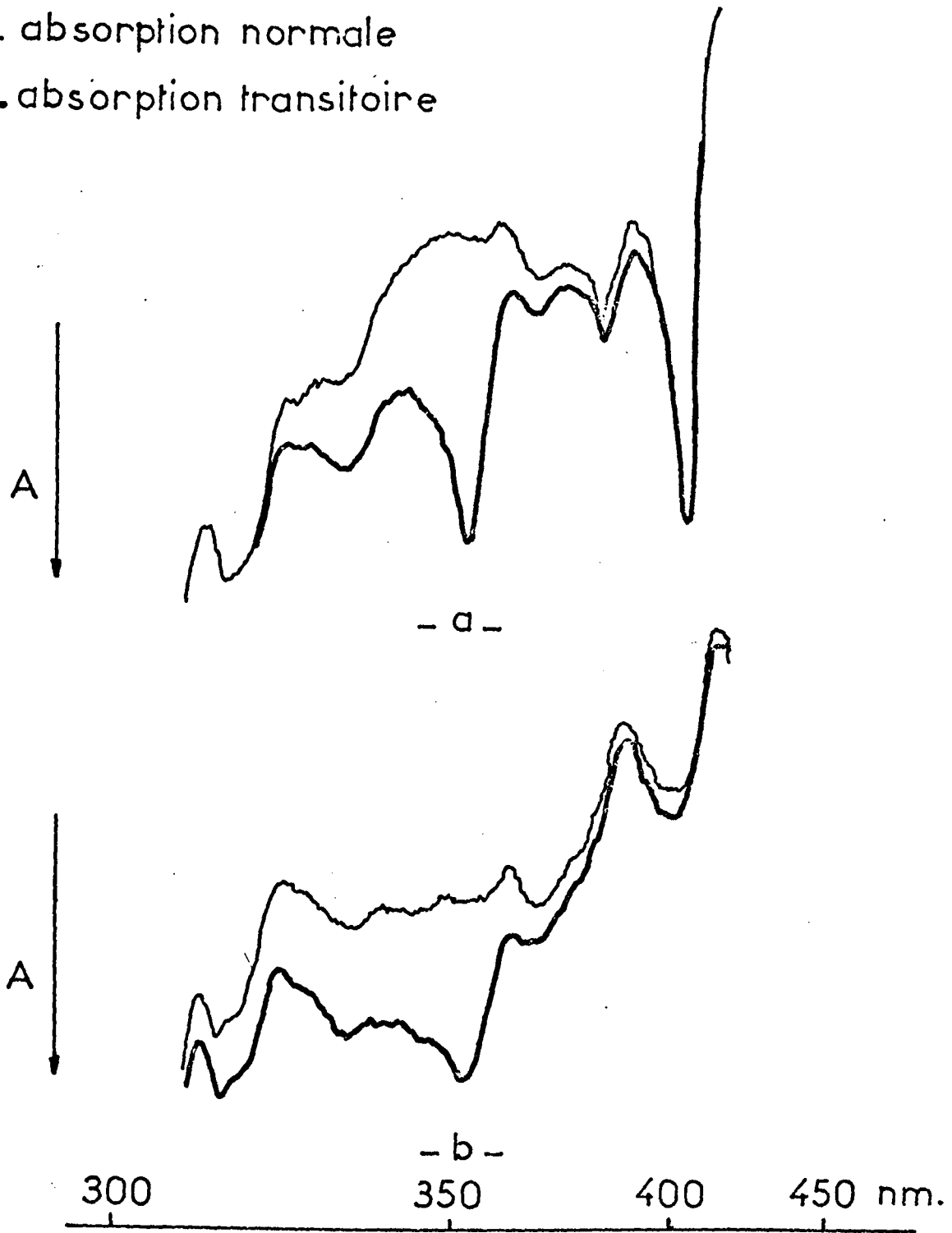


Fig:II-2 Modification de la bande d'absorption transitoire en fonction du nombre d'éclairs reçus par la solution.
a- Avant photolyse de la diazoanthrone
b- Après sa photodécomposition

13

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

II-3

Spectres de photolyse par éclairs de la diazoanthrone pour un retard constant de 50 μ s.

numéros impairs : espèces stables

numéros pairs : espèces transitoires.

Une solution désaérée de BA conduit à l'observation de deux bandes d'absorption transitoire. La première, comme dans le cas de la DAA, est intense et présente un maximum à 352 nm ; la seconde, toutefois, se présente différemment. En effet, elle apparaît ici dans une zone où l'absorption du BA est relativement faible et s'étend sur un large domaine de longueur d'onde (Fig. II-4).

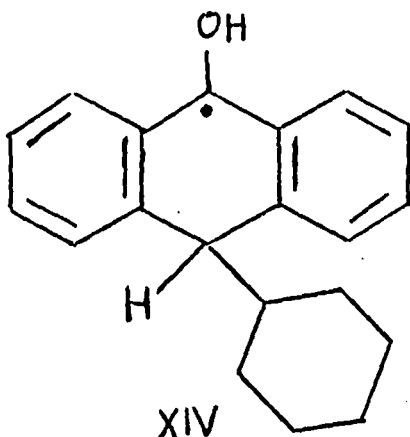
2) Solution de cyclohexyl-10 anthrone

La concentration des solutions de C-10 A est de 10^{-5} mole par litre.

Une solution désaérée de C-10 A conduit à l'observation de deux bandes d'absorption transitoire larges: la première, intense, présente un maximum défini vers 353 nm; la seconde, d'intensité faible, est située vers 500 nm (Fig. II-5).

Ces absorptions sont comparables à celles observées par N. KANAMARU et S. NAGAKURA (9) lors de la photolyse par éclairs d'une solution désaérée d'anthrone dans l'éther.

La similitude des structures électroniques de l'anthrone et de la C-10 A conduit à attribuer ces absorptions au radical hydroxy-9 cyclohexyl-10 dihydro-9,10 anthryle-9 suivant.



Les résultats acquis lors de la photolyse par éclairs des solutions désaérées de BA et de C-10 A confirment bien l'intervention de ces produits dans l'obtention d'une absorption transitoire à partir des solutions de DAA après qu'elle ait été décomposée photochimiquement.

Fig:II-4 Solution désaérée
de bianthronyle

— absorption normale
— absorption transitoire

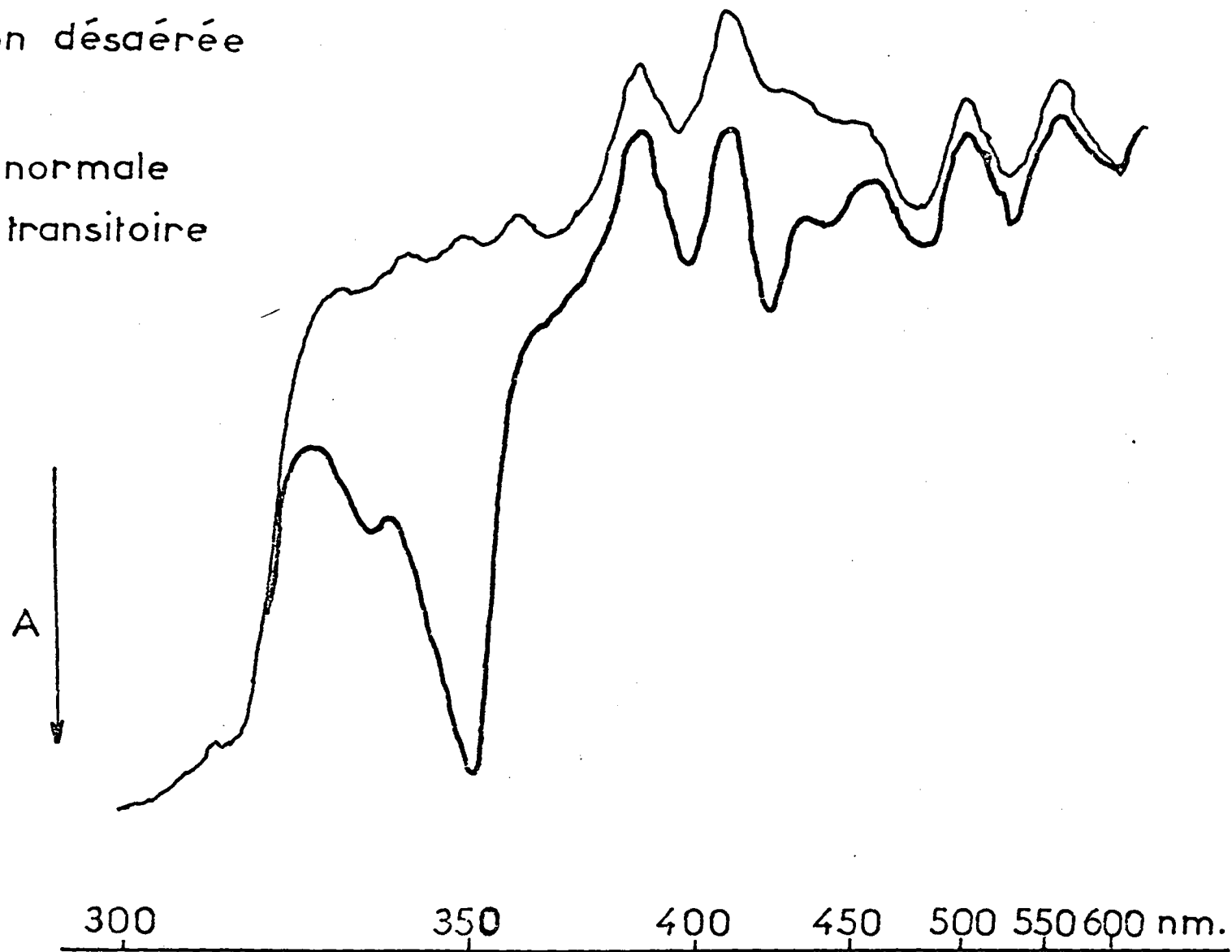
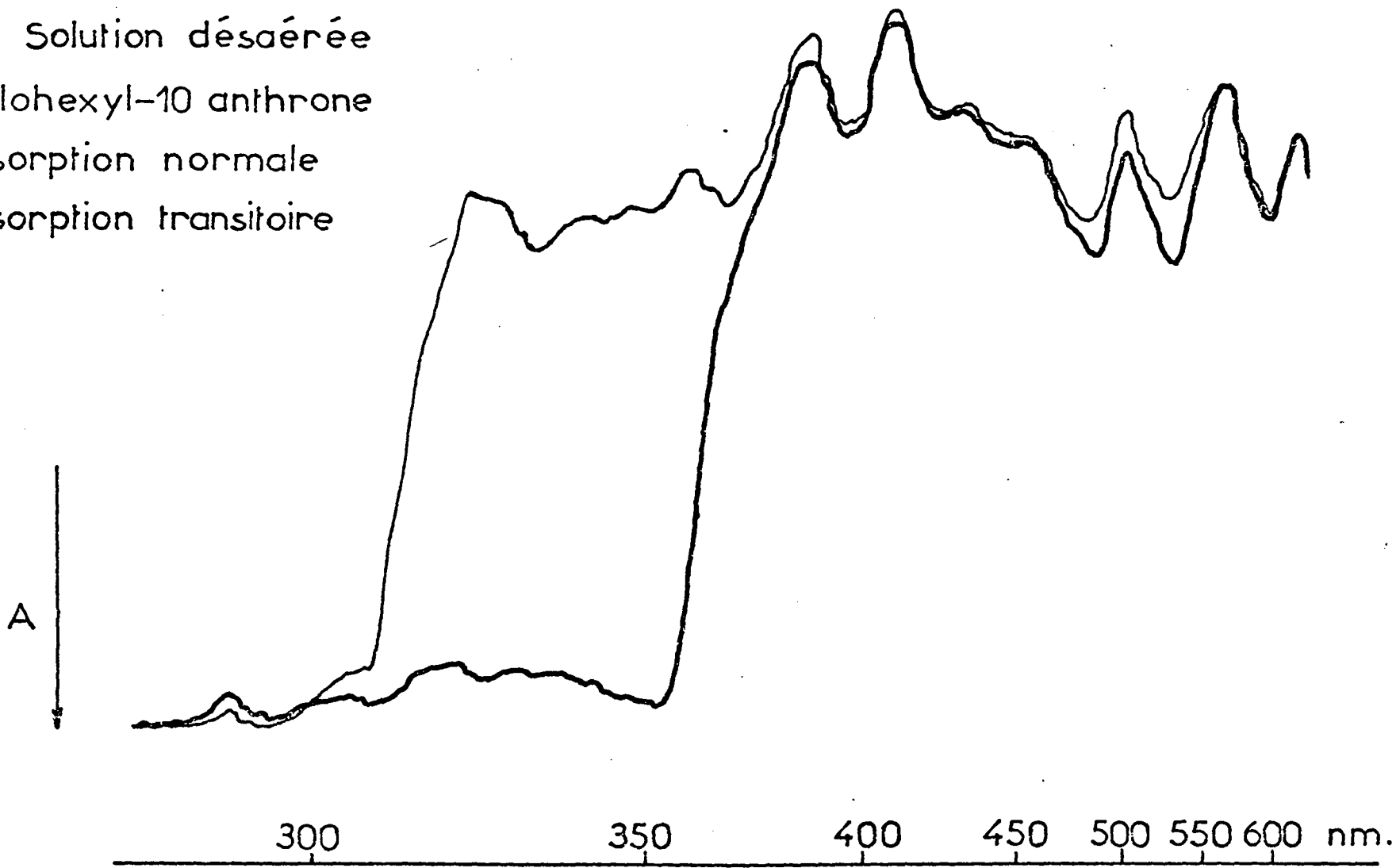


Fig:II-5 Solution désaérée
de cyclohexyl-10 anthrone

— absorption normale
— absorption transitoire



Afin de préciser le rôle de ces espèces, nous en réalisons l'étude en interposant entre le tube photolytique et la cellule de mesure un filtre optique.

C - PHOTOLYSE AVEC INTERPOSITION D'UN FILTRE.

Le filtre est constitué d'une épaisseur de verre de 6 mm laissant passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 325 nm.

Son interposition permet de créer préférentiellement l'espèce transitoire issue directement de la photodécomposition de la DAA.

1) Solution de bianthronyle

Une très faible absorption transitoire, semblable à celle obtenue sans le filtre, est caractérisée. Elle peut s'expliquer par le fait que le BA absorbe encore très légèrement au-dessus de 325 nm.

2) Solution de cyclohexyl-10 anthrone

Une très faible absorption transitoire est également observée dans ce cas.

3) Solution de diazoanthrone

Pour des retards constants de 50 μ s, la diminution de l'intensité des bandes d'absorption de la DAA est accompagnée d'une diminution quasi parallèle de l'intensité des bandes d'absorption transitoire. Toutefois, lorsque la DAA a totalement disparu de la solution, une faible absorption transitoire apparaît encore. Cette dernière est à rapprocher de celle caractérisée avec les solutions de BA dans les mêmes conditions.

On est conduit à émettre l'hypothèse que cette absorption transitoire est due au radical anthronyle.

Ce radical se formant dans la décomposition de la DAA par l'intermédiaire d'un carbène, on peut s'attendre à ce que la présence d'oxygène dans la solution perturbe profondément les résultats précédemment exposés.

D - SOLUTIONS NON DESAEREES.

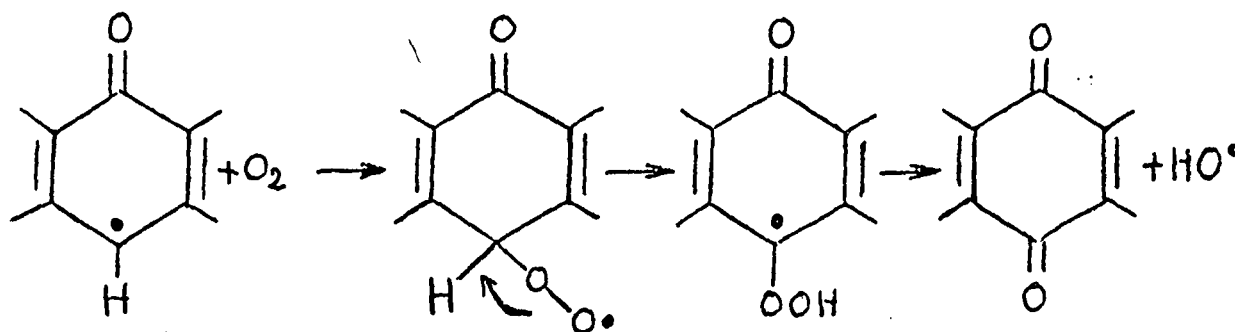
1) Diazoanthrone

En présence d'air, une solution de DAA conduit encore à l'observation des deux bandes d'absorption transitoire situées à 352 et 425 nm. Dans une expérience où l'on garde un retard constant, l'intensité des bandes d'absorption de la DAA et celle des bandes d'absorption transitoire évolue parallèlement.

Ces faits nous amènent à penser que le carbène réagit de façon compétitive :

- avec l'oxygène pour former l'antraquinone,
- avec le solvant pour donner par abstraction d'hydrogène le radical anthronyle.

La forte concentration en anthraquinone dans les produits de photolyse de solutions de DAA saturées en oxygène peut également trouver son origine dans l'oxydation du radical anthronyle. L'un des processus réactionnels serait le suivant :



2) Bianthronyle

En présence d'air, les solutions de BA présentent les mêmes bandes d'absorption transitoire que les solutions désaérées.

L'obtention d'une absorption transitoire dans les solutions aérées de BA, ainsi que l'évolution parallèle des absorptions normale et transitoire à partir des solutions oxygénées de DAA confirment également l'hypothèse d'une importante oxydation du radical anthronyle.

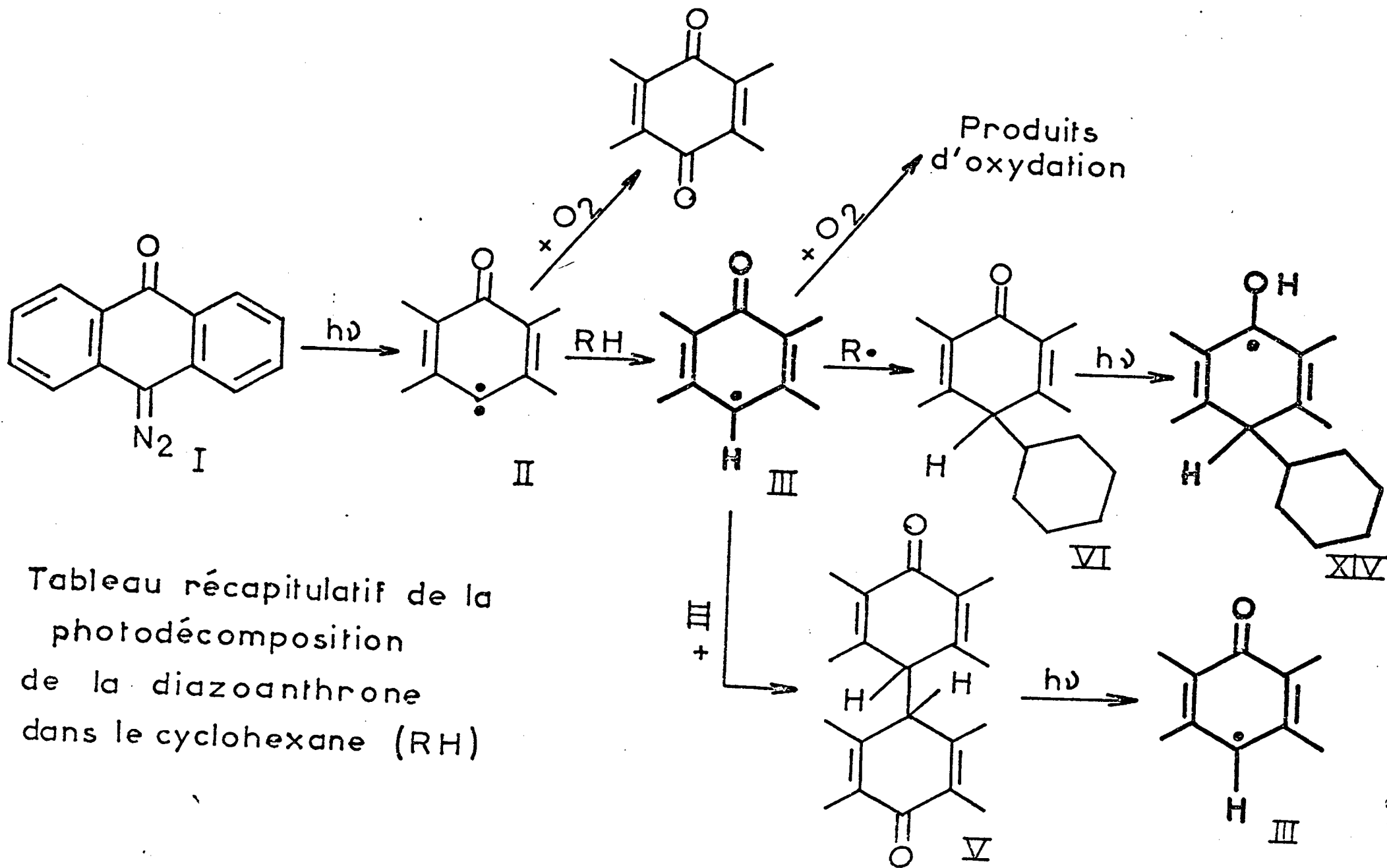


Tableau récapitulatif de la photodécomposition de la diazoanthrone dans le cyclohexane (RH)

Les résultats sont consignés dans le tableau page 25. Les espèces que nous avons caractérisées sont dessinées en traits plus épais.

La photolyse par éclairs de la DAA nous a donc permis d'observer le spectre d'absorption du radical anthronyle. Puisque ce radical est produit par action du carbène sur le solvant, il devrait être possible d'observer également cet intermédiaire.

Comme la durée de vie des espèces instables augmente avec la viscosité du solvant (16), nous étudions le comportement de la DAA dans la paraffine liquide.

B - SOLUTION DE DIAZOANTHRONE DANS LA PARAFFINE LIQUIDE.

La concentration des solutions est de 10^{-5} mole par litre.

Contrairement aux travaux de I. MORITANI et Coll. (3) (4) concernant la photolyse par éclairs des diazocycloheptènes substitués, nous n'avons mis en évidence qu'une seule sorte d'absorption transitoire lors de l'étude des solutions désaérées de DAA dans la paraffine liquide. Cette absorption correspond également au radical anthronyle.

Deux raisons peuvent être invoquées pour tenter d'expliquer la non observation du carbène dans ces conditions :

- sa forte réactivité chimique,
- les limites d'utilisation de l'appareil ; celui-ci nous interdit en effet toute observation pour un retard inférieur à 5 μ s.

Nous n'avons mentionné dans ce chapitre que les phénomènes se rapportant aux espèces transitoires. Il convient de signaler également que lors des irradiations des solutions désaérées de DAA, de BA et de C-10 A, nous observons l'apparition d'une luminescence bleue intense. L'étude de ces émissions est développée dans le chapitre suivant.

=O=O=O=O=O=O=O=

CHAPITRE III

SPECTROSCOPIE OPTIQUE - PHOTOLUMINESCENCE

=O=

La photolyse de la DAA aérée ne donne lieu à aucun phénomène lumineux ; au contraire, la photodécomposition de ses solutions soigneusement débarrassées de leur oxygène conduit à l'émission d'une luminescence bleue intense (18). Ce phénomène est observé lors de l'irradiation de solutions* de DAA dans le méthanol, le benzène et le cyclohexane. Nous ne présenterons ici que les spectres d'émission et d'excitation structurés obtenus dans le cas de solutions dans le cyclohexane.

Lors de l'irradiation d'une solution de DAA, il y a apparition et progression d'une zone luminescente bleue. Ce phénomène n'étant pas immédiat, il nous a semblé nécessaire d'en rechercher l'origine dans les réactions photochimiques des produits issus de la décomposition de la DAA. Ces produits sont essentiellement le bianthrone et la cyclohexyl-10 anthrone. Une étude similaire donne lieu dans le cas du BA à des observations analogues sur le plan spectral ; la luminescence bleue également obtenue dans le cas de la C-10 A n'a pu être enregistrée (voir annexe D).

Avant de présenter nos résultats, il nous paraît utile d'insister sur le fait que la littérature fournit peu de données précises concernant la décomposition photochimique du BA. En outre, les seules informations publiées le sont en annexe de travaux concernant la photochimie de l'anthrone (8) ou de la bianthrone (17).

A - DIAZOANTHRONE.

Les solutions de DAA ont une concentration comprise entre 5.10^{-5} et 10^{-4} mole/litre.
L'appareillage utilisé est décrit en annexe B.

* Nous ne parlerons dans ce chapitre que de solutions soigneusement désaérées (voir annexe A p. 52).

Une solution de DAA est pré-irradiée par une lampe au xénon OSRAM XBO 150. La pré-irradiation est arrêtée lorsque toute la solution luminesce; sa durée varie suivant la concentration de la solution de 30 mn à deux heures.

L'émission lumineuse est enregistrée pour diverses longueurs d'onde d'excitation. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

λ exc. nm	λ émission nm					
250	361 (f)	382 (f)	399 (e)	<u>412</u> (I)	<u>436</u> (I)	460 (e)
270	<u>362</u> (I)	<u>383</u> (I)	405 (i)		436 (e)	
290	<u>361</u> (I)	<u>380</u> (I)	398 (i)		430 (e)	
350		383 (f)	398 (e)	<u>412</u> (I)	<u>436</u> (I)	457 (e)

(f) = bande de faible intensité

(I) = bande intense

(i) = position de la bande imprécise

(e) = épaulement

Les spectres d'émission obtenus pour des longueurs d'onde d'excitation de 250 et 290 nm sont représentés dans la figure III-1.

Suivant la longueur d'onde d'excitation, il est possible de faire apparaître quasi sélectivement deux émissions lumineuses distinctes que nous appellerons A et B. A étant l'émission de plus courte longueur d'onde, B celle de plus grande.

En modifiant le dispositif expérimental (annexe B) il est possible d'enregistrer le spectre d'excitation correspondant à l'émission B.

La forme de ce spectre est indépendante de la longueur d'onde d'observation choisie entre 425 et 500nm (Fig III-2). Il est constitué de bandes situées à 356 (e), 369 (I), 385 (I) et 403 (I) nm.

Le spectre d'excitation correspondant à l'émission A n'a pu être enregistré ; il semble que la faible sensibilité du dispositif expé-

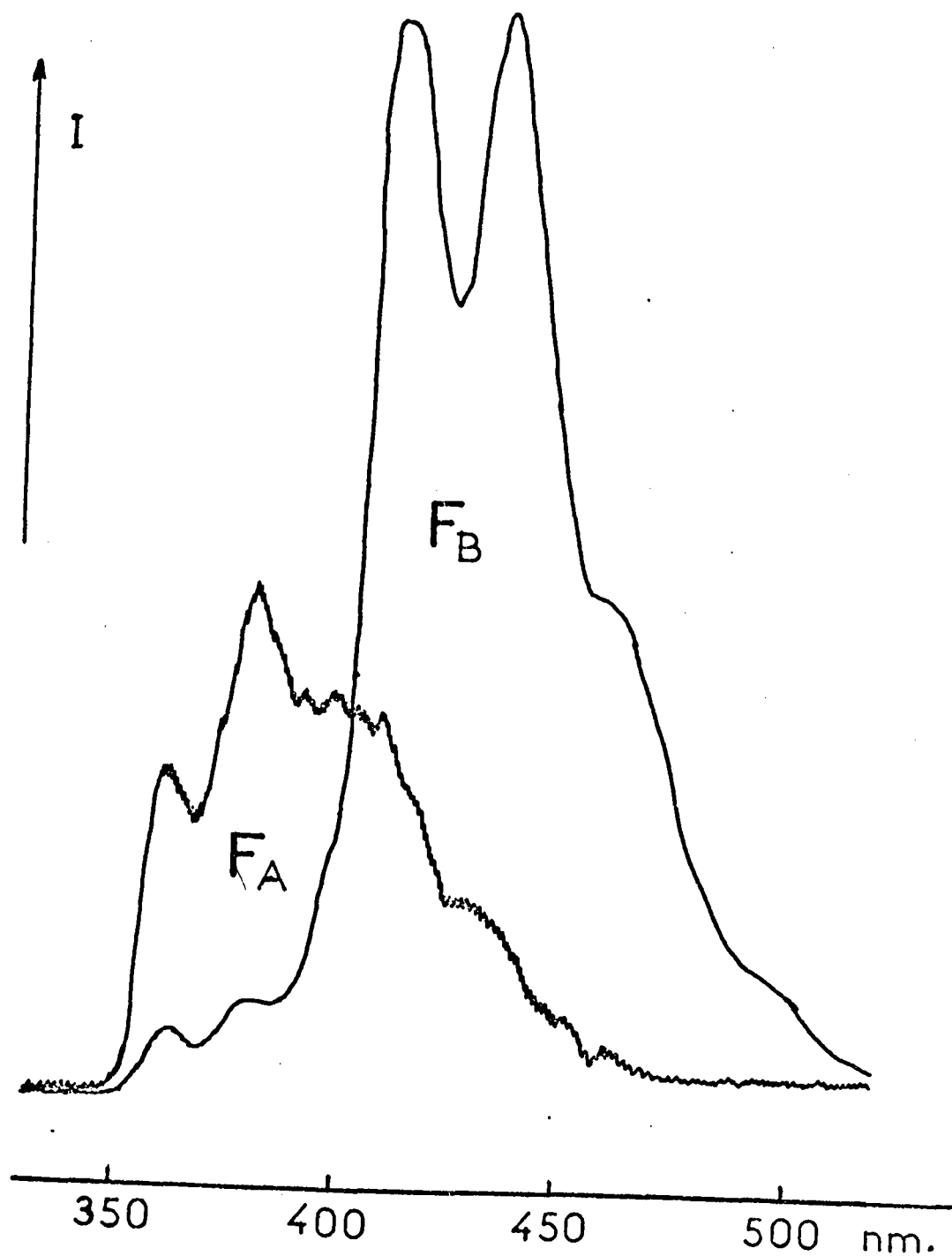


Fig: III-1 SPECTRES D'EMISSION OBTENUS A
 PARTIR D'UNE SOLUTION DESAEREE DE DAA

F_A λ EXCITATION 290 nm.

F_B λ EXCITATION 250 nm.

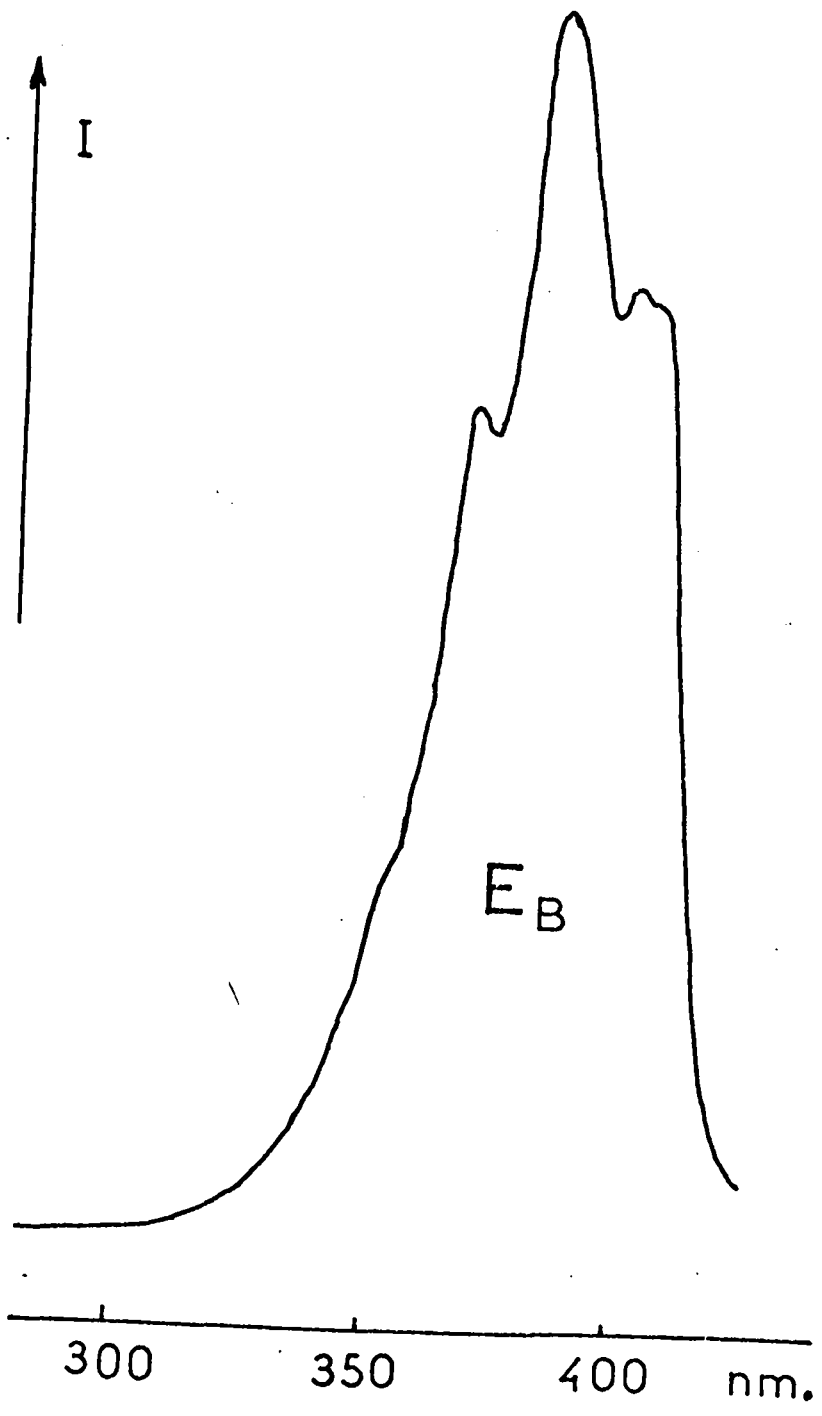


Fig:III-2 SPECTRE D'EXCITATION CORRESPONDANT AU SPECTRE DE FLUORESCENCE B

rimental en soit la cause.

Une solution de DAA pré-irradiée sélectivement à l'aide d'un filtre de verre conduit à une émission lumineuse présentant les mêmes caractéristiques.

B - BIANTHRONYLE.

Une solution saturée de BA à température ambiante conduit, dans les mêmes conditions expérimentales, à l'observation de résultats analogues. Toutefois, contrairement au cas de solutions de DAA, lorsque la pré-irradiation est effectuée sélectivement par l'intermédiaire d'un filtre de verre, seule apparaît l'émission B.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

/ pré-irradiation en présence du filtre : $\lambda > 325$ nm						
λ exc. nm	λ émission nm					
250			<u>412</u> (I)	<u>436</u> (I)		459 (e)
270	pas d'émission			non enregistré		
irradiation sans filtre						
λ exc. nm	λ émission nm					
250	<u>359</u> (f)	<u>378</u> (f)	<u>412</u> (I)	<u>436</u> (I)		459 (e)
270	<u>359</u> (I)	<u>378</u> (I)	<u>412</u> (I)	<u>435</u> (I)		458 (e)
290	<u>359</u> (I)	<u>378</u> (I)		425 (i)	448 (i)	
300	<u>359</u> (I)	<u>378</u> (I)	399 (e)	411 (f)	438 (f)	460 (e)
350		380 (f)	<u>413</u> (I)	<u>436</u> (I)		459 (e)

Il apparaît cette fois encore deux émissions distinctes ; elles sont identiques, aux erreurs expérimentales près, à celles observées lors de la photolyse de solutions de DAA.

Il est également possible, en choisissant convenablement les longueurs d'onde d'excitation, d'obtenir d'une manière presque sélective les deux émissions A et B.

Comme dans le cas de solutions de DAA, le spectre d'excitation correspondant à l'émission B est indépendant de la longueur d'onde d'observation choisie.

La similitude des résultats obtenus dans la photolyse de la DAA et du BA nous conduit à émettre l'hypothèse suivante.

C - MECANISME PROPOSE.

1) Emission B.

Rappelons brièvement les résultats.

- Le spectre d'émission B est indépendant de la longueur d'onde d'excitation de 250 à 350 nm.
- Le spectre d'excitation correspondant est indépendant de la longueur d'onde d'observation de 425 à 500 nm.
- Ces spectres présentent un "effet de miroir" (Fig. III-3).

Ces trois remarques suggèrent que l'émission B est une fluorescence.

Cette émission est obtenue seule lors de la pré-irradiation de solutions de BA par une lumière photolytique de longueur d'onde supérieure à 325 nm. Au-dessus de cette longueur d'onde, le BA ne possède qu'une bande d'absorption de coefficient d'absorption moléculaire très faible. Cette bande, comparable à la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde de l'anthrone, correspond à une excitation $\pi \leftarrow n$

Plusieurs interprétations sont alors envisageables.

- a) Rupture de la liaison 9-9' dans le cas du BA conduisant au radical anthronyle. Cette rupture est possible ; l'énergie de liaison C-C est de l'ordre de 80 kcal/mole alors que celle correspondant à une radiation de 325 nm est de 93 kcal/einstein. Ce radical serait alors susceptible de donner

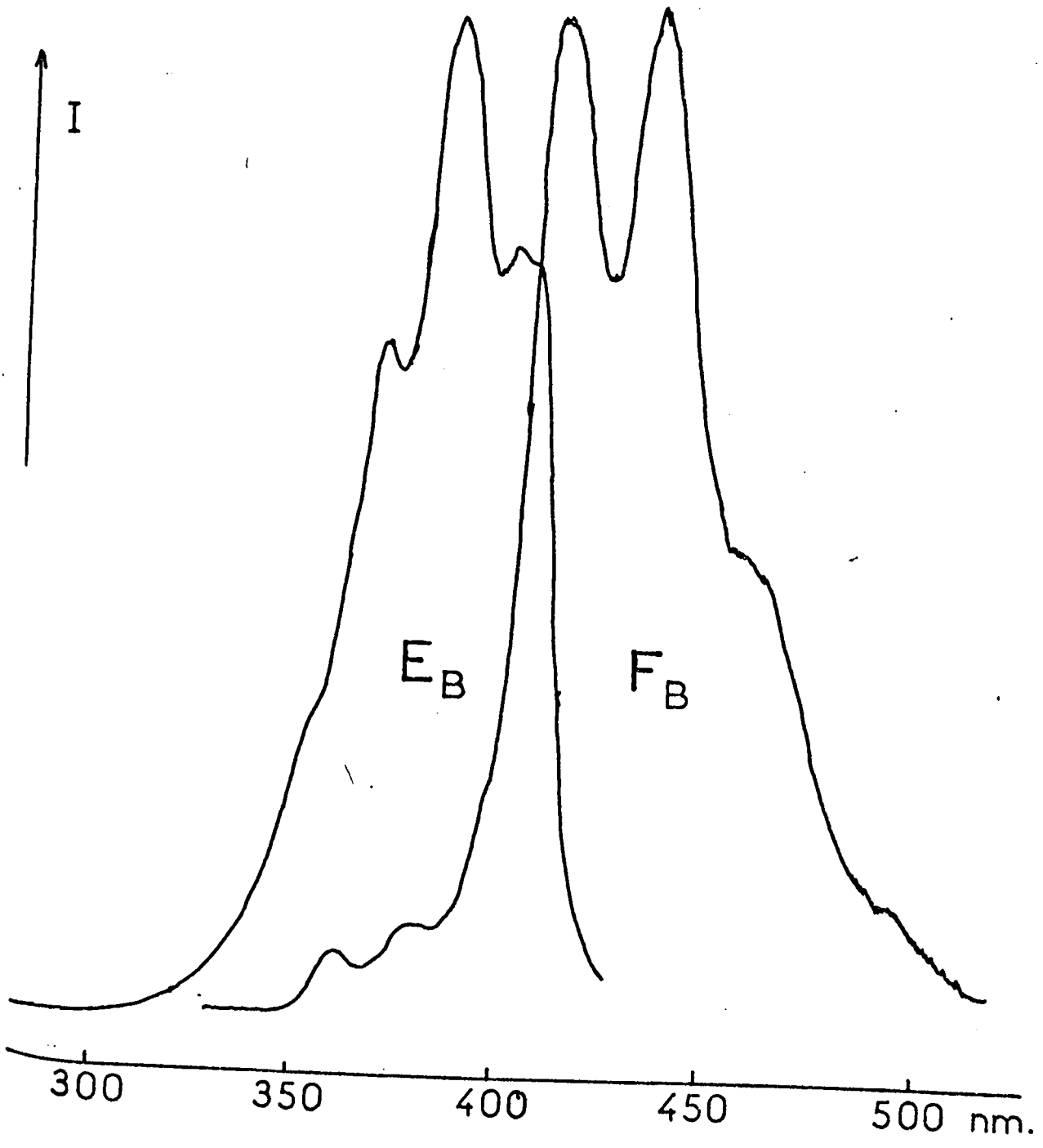


Fig: III-3 "EFFET DE MIROIR" DES SPECTRES DE FLUORESCENCE ET D'EXCITATION DE B

un dérivé substitué de l'anthrone s'isomérisant ensuite en dérivé de l'anthranol. Cette possibilité semble toutefois ne pas devoir être retenue car la photolyse par éclairs d'une solution de BA en présence du filtre (chap. II p.23) ne conduit qu'à l'observation d'une bande d'absorption transitoire très faible.

b) Formation de bianthronyle à partir du radical anthronyle issu de la photodécomposition de la DAA. Le BA conduisant alors par l'intermédiaire de l'état triplet $n\pi^*$ au bianthranol. La réactivité de l'état triplet $n\pi^*$ des cétones vis à vis de l'abstraction d'un atome d'hydrogène est en effet bien connue. Dans ce cas, un mécanisme réactionnel semblable à celui proposé par N. KANAMARU et S. NAGAKURA (9) pour l'isomérisation de l'anthrone en anthranol serait à envisager.

Cette explication semble en accord avec le fait qu'en présence d'air, l'irradiation des solutions de BA ne conduit à l'observation d'aucune luminescence.

Conformément aux remarques de G. LOEBER (8), l'émission B doit alors être semblable à la fluorescence de l'anthranol.

Afin de pouvoir établir cette comparaison, nous avons réalisé une solution d'anthrone dans le cyclohexane. Sa concentration est égale à 10^{-4} mole par litre. Après quinze minutes d'irradiation, la fluorescence obtenue est enregistrée. Le tableau suivant rassemble les valeurs respectives des maxima d'émission de la fluorescence de l'anthranol et de la fluorescence B

λ exc. 250 nm	λ fluorescence nm.		
anthranol	411 (I)	434 (I)	458 (e)
émission B	412 (I)	436 (I)	459 (e)

Si la similitude des valeurs observées semble confirmer également notre deuxième hypothèse, elle n'exclut pas la première. En effet, l'anthranol et le cyclohexyl-10 anthranol ayant une structure électronique

semblable, leurs spectres de fluorescence devrait aussi présenter une grande similitude.

2) Emission A.

Le manque de données concernant l'émission A nous interdit des développements du même ordre. Il faut pourtant remarquer que, pour les solutions de BA, l'existence de l'émission A est directement liée à l'obtention d'une absorption transitoire.

=O=O=O=O=O=O=

CHAPITRE IV

SPECTROSCOPIE DE RESONANCE / PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

La photolyse par éclairs ne nous a pas permis de détecter le carbène anthronylidène en phase liquide à température ordinaire ; nous nous sommes donc adressés à une technique plus généralement utilisée pour étudier ce type d'intermédiaires : la résonance paramagnétique électronique.

A - RESULTATS.

L'irradiation U.V. de la DAA à 77 K conduit à l'observation du carbène anthronylidène dans son état fondamental triplet (18) et sous certaines conditions à celle d'un radical.

Les résultats obtenus pour l'irradiation dans différentes matrices sont rassemblés dans le tableau suivant.

matrices	triplet	radical
verre de benzophénone	oui	non
matrice mère de la DAA (échantillon polycristallin)	oui	oui
<i>échantillon polycristallin</i> polycristaux de DAA dans la fluorénone	oui	oui

Les paramètres de séparation à champ nul D et E ont été déterminés dans les deux premiers cas seulement.

Le dispositif expérimental est décrit annexe C.

1) Verre de benzophénone

Le verre est constitué à partir d'une solution comprenant 0,01 mole de DAA pour une mole de benzophénone.

L'irradiation de ce verre à 77 K conduit à l'observation d'un spectre R.P.E. caractéristique d'un état triplet. Le spectre apparaît après quelques minutes d'irradiation et persiste plusieurs heures après arrêt de celle-ci ; la forme triplet du carbène correspond donc à son état fondamental.

Le spectre est constitué des raies suivantes :

$Z_1 = 570$ G, $H_{dq} = 2.407$ G, $X = 4.544$ G, $Y = 5.242$ G et $Z_2 \sim 7.100$ G mesurées pour une fréquence de 9.267 MHz. (fig. IV-1).

La résolution des équations donnant la variation des niveaux d'énergie en fonction de l'intensité du champ magnétique pour les trois orientations canoniques permet d'aboutir aux valeurs suivantes des paramètres de séparation à champ nul ;

$$|D| = (0,365 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1}$$

$$|E| = (0,0177 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1}$$

Les valeurs de D et E sont calculées à partir des spectres obtenus après une demi-heure d'irradiation.

Lors d'irradiations prolongées, nous remarquons un déplacement de la raie Z_1 vers les champs magnétiques plus faibles. Ce déplacement peut atteindre une dizaine de gauss ; il est probablement dû à la dégradation de la solution.

2) Matrice mère de DAA

L'irradiation d'un échantillon polycristallin de DAA conduit également à l'apparition d'un spectre R.P.E. d'état triplet. Ce spectre diffère de celui obtenu dans le cas précédent par le fait que la raie Z_1 et la raie à double quanta H_{dq} présentent une structure (fig IV - 2) (raies a, b et c pour Z_1 , raies d et e pour H_{dq}).

Fig: IV-1 Spectre RPE de I
dans un verre
de benzophénone

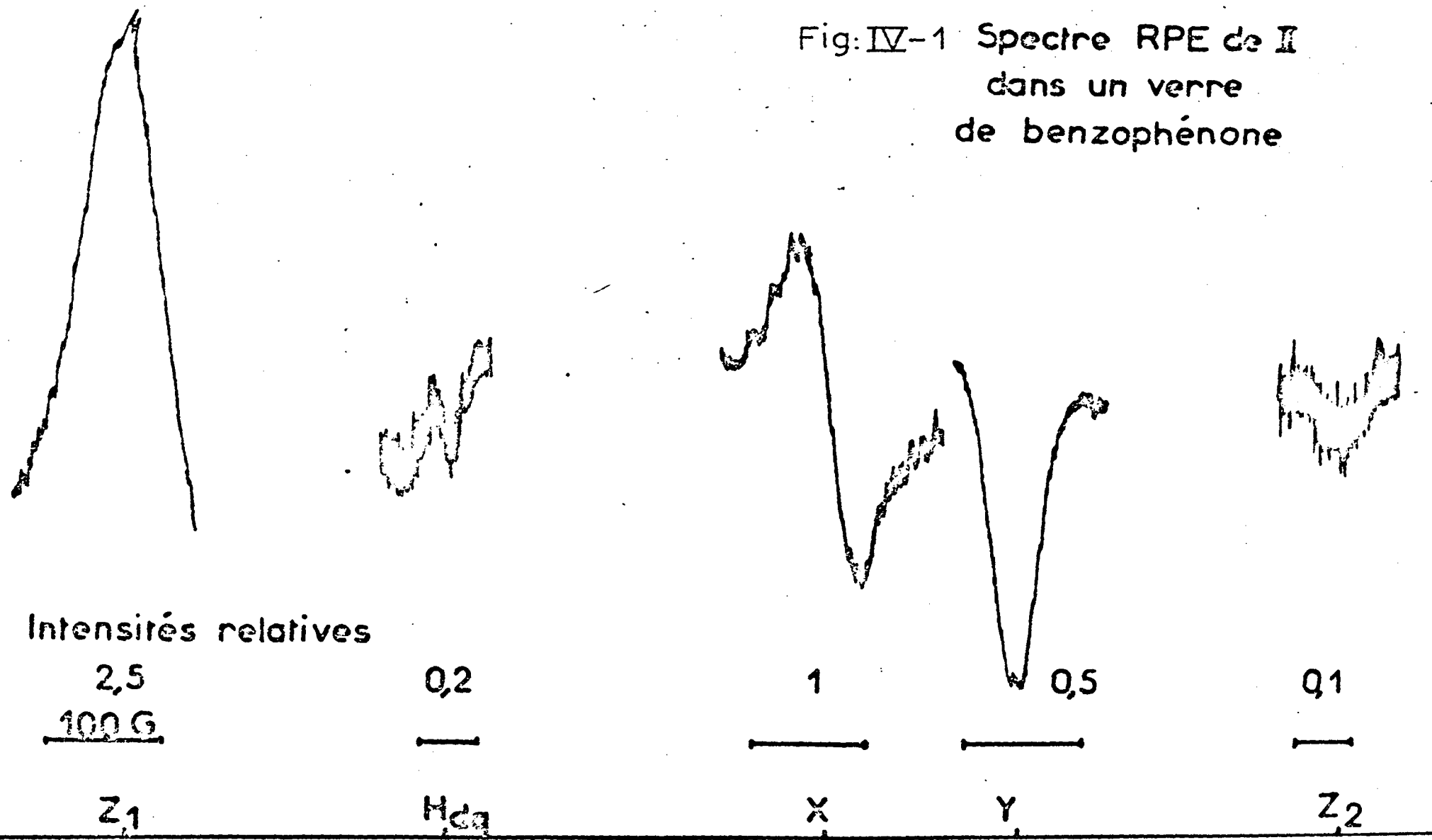
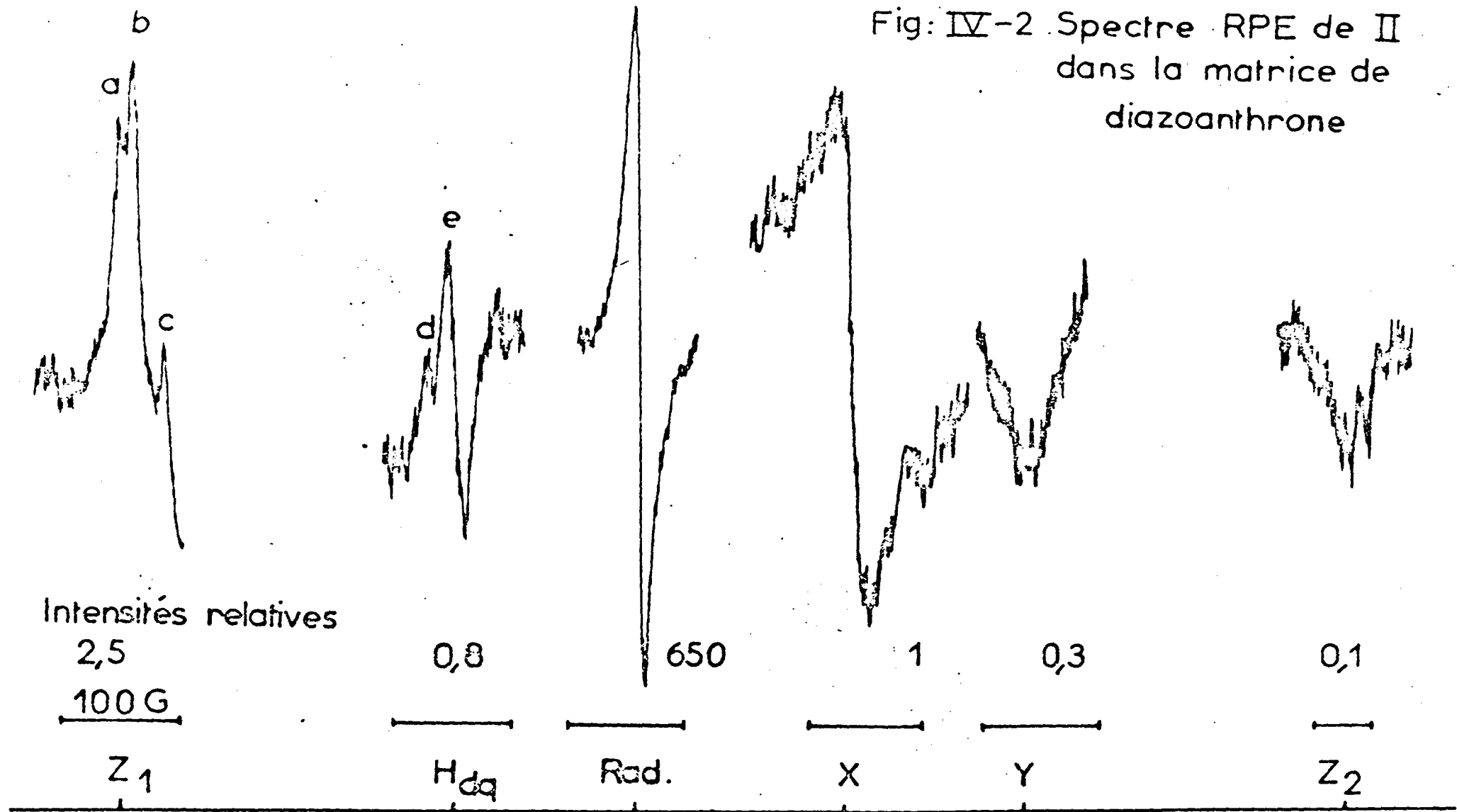


Fig: IV-2 Spectre RPE de II dans la matrice de diazoanthrone



Le spectre est composé des raies suivantes pour une fréquence de 9.267 MHz.

Z_1 : a = 546 G, b = 558 G, c = 587 G ; H_{dq} : d = 2.412 G, e = 2.425 G ; X_2 = 4.527 G ; Y_2 = 5.214 G et $Z_2 \sim 7.100$ G

Le spectre R.P.E. obtenu dans ce cas présente également un signal centré à 3.308 G, caractéristique d'un radical.

Lorsque nous réchauffons progressivement l'échantillon, les raies b et c de Z_1 évoluent vers la raie a pour disparaître à 130 K (Fig IV-3) ; cette évolution est réversible entre 77 et 130 K.

La faible intensité de la raie d de H_{dq} interdit des remarques du même ordre ; toutefois, s'il est impossible d'observer un déplacement de cette raie, celle-ci disparaît à 130 K pour réapparaître lorsque l'on ramène l'échantillon à 77 K.

Le spectre obtenu à 130 K conduit aux valeurs suivantes :

$$|D| = (0,363 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1}$$
$$|E| = (0,0177 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1}$$

Remarque : pour un champ magnétique légèrement supérieur à H_{dq} , environ 2.500 G, nous observons une raie supplémentaire. Elle présente les mêmes caractéristiques que celles de l'état triplet du carbène :

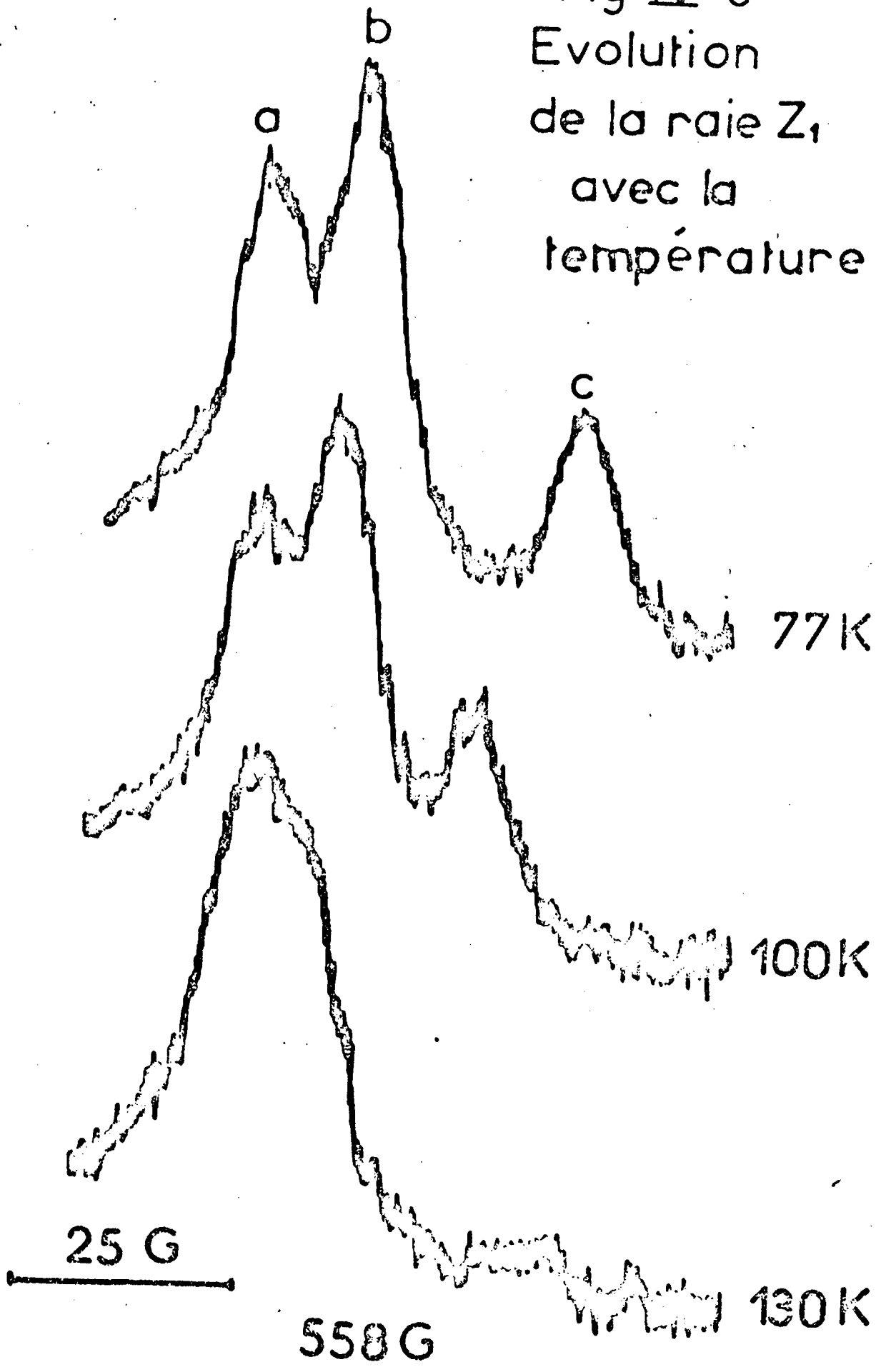
- elle apparaît pour le même temps d'irradiation et persiste après arrêt de celle-ci
- une étude d'atténuation montre qu'elle évolue différemment de la raie H_{dq}

B - DISCUSSION.

1) Niveaux d'énergie

La connaissance des paramètres D et E permet de déterminer le profil des niveaux d'énergie en fonction de l'intensité du champ magnétique (cf chap. I). La figure IV-4 représente les courbes obtenues pour les molé-

Fig:IV-3
Evolution
de la raie Z_1
avec la
température



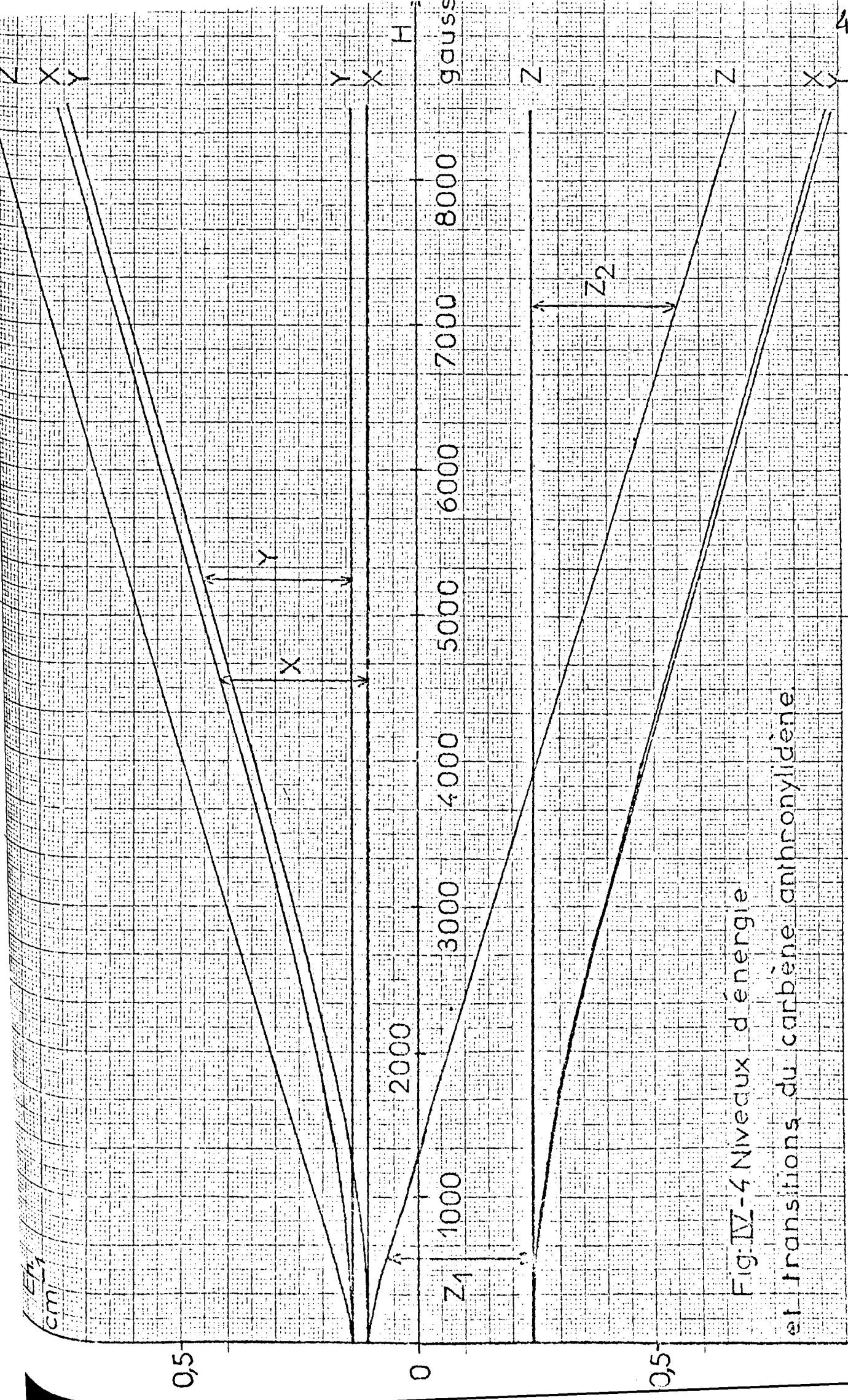


Fig:IV-4 Niveaux d'énergie et transitions du carbène anthronylidène.

cules ayant l'un de leurs axes (X, Y ou Z) parallèle au champ magnétique.

Les absorptions d'onde hyperfréquence sont symbolisées par des flèches verticales.

Le système d'axes est défini comme suit :



Théoriquement, six transitions $\Delta M_s = \pm 1$ devraient être observées. En fait, E. WASSERMAN, L.C. SNYDER et W.A. YAGER (13d) montrent que dans le cas d'états triplets pour lesquels E est différent de zéro, le nombre de transitions obtenues est fonction de la valeur de D.

La figure IV-5 représente le diagramme des raies observables en fonction de la valeur de D ; la droite horizontale correspondant au carbène anthronylidène (D = 0,36) permet de constater que nous observons toutes les transitions prévues.

Dans les deux expériences citées, la raie située vers 2.400 G est attribuée à une transition à double quanta par une étude d'atténuation (cf. chap. I p.12)

Remarque : Raie à 2.500 G.

Les spectres expérimentaux du diphenylméthylène (13 h) et du carbène anthronylidène présentent une grande similitude : les mêmes raies d'intensités comparables sont caractérisées. Ceci nous permet de rapprocher notre observation d'une raie à 2.500 G avec la remarque de E. WASSERMAN et Coll. sur "l'incertitude" du spectre simulé du diphenylméthylène dans la région de 2.400 G. En effet, une transition fortement interdite peut être observée dans ce domaine. Elle serait due à la coïncidence d'un même champ de résonance pour un grand nombre de molécules.

D en cm^{-1}

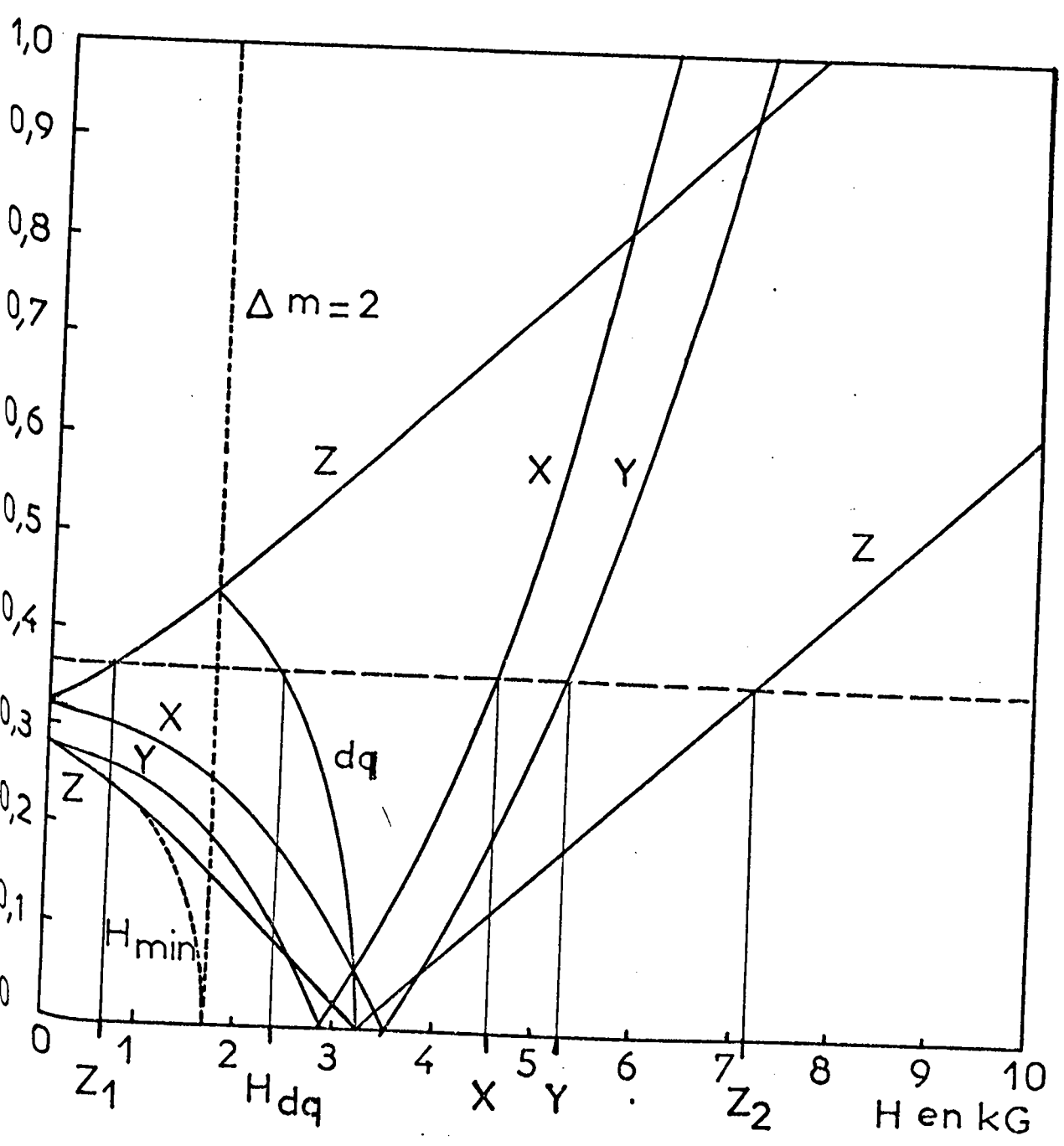


Fig: IV-5 Diagramme des raies observables en fonction de la valeur de D ($E \neq 0$)

2) Structure de Z_1 - évolution avec la température

La structure de Z_1 ne peut avoir une origine hyperfine ; en effet l'écartement des raies n'est pas constant et il n'existe pas de protons en α du carbone divalent (14).

La position des raies a de Z_1 et e de H_{dq} d'une part, de c de Z_1 et d de H_{dq} d'autre part, est compatible avec le calcul de deux valeurs de D différentes.

La séparation des raies étant plus faible dans H_{dq} que dans Z_1 , il n'est pas possible de distinguer dans la raie e les composantes correspondant aux raies a et b de Z_1 .

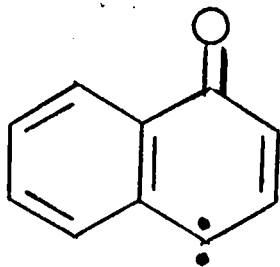
Ceci nous amène à considérer, en fait, trois valeurs de D différentes

pour a et e	$ D_1 = 0,363 \text{ cm}^{-1}$
pour b et e	$ D_2 \sim 0,364 \text{ cm}^{-1}$
pour c et d	$ D_3 = 0,366 \text{ cm}^{-1}$

Comme l'ont montré A.M. TROZZOLO et Coll. (19) nous constatons une grande influence de la nature de la matrice sur la largeur de la raie Z_1 . Celle-ci est beaucoup plus étroite dans le cas d'une matrice mère de DAA.

Sa structure est à rapprocher de celle observée par E. WASSERMAN et R.W. MURRAY (14).

Ces auteurs signalent dans le cas du carbène suivant :



l'existence de deux systèmes de raies correspondant à deux valeurs de D ; ils les attribuent à deux sites différents dans le cristal.

Une interprétation possible des trois valeurs de D pour le carbène anthro-nylidène serait donc l'existence de trois sites. Ces derniers deviendraient équivalents par élévation de température.

Remarque :

L'absence de structure du spectre du radical rend difficile son attribution ; toutefois, il est raisonnable de penser qu'il est dû au radical anthronyle formé par abstraction d'un atome d'hydrogène du solvant (ou de la DAA) par le carbène. La non observation d'un signal radicalaire dans le verre de benzophénone peut être comparée au résultat identique obtenu par J.W. PAVLIK (6) lors de l'étude en R.P.E. de la DAA dans l'EPA. Il semblerait que le carbène soit beaucoup plus stable dans un verre que dans un milieu cristallin.

=O=O=O=O=O=O=

C O N C L U S I O N

L'étude des espèces intermédiaires formées lors de la décomposition photochimique de la diazoanthrone nous a amenés à utiliser des techniques diverses.

Le carbène anthronylidène est étudié par R.P.E. dans deux matrices : un verre de benzophénone et la matrice mère de diazoanthrone. L'état triplet du carbène correspond à son état fondamental. Dans le cas du verre de benzophénone, le spectre du carbène apparaît seul et conduit aux valeurs suivantes des paramètres de séparation à champ nul

$$|D| = (0,365 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1}$$

$$|E| = (0,0177 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1}$$

Dans la matrice mère de diazoanthrone, la structure du spectre d'état triplet conduit à trois valeurs du paramètre de séparation à champ nul :

$$|D_1| = 0,363 \text{ cm}^{-1}$$

$$|D_2| \approx 0,364 \text{ cm}^{-1}$$

$$|D_3| = 0,366 \text{ cm}^{-1}$$

Dans certaines matrices apparaît un spectre de radical ; il peut être dû au radical anthronyle.

Ce radical anthronyle est observé lors de la photolyse par éclairs de la diazoanthrone. Son spectre d'absorption, obtenu tant en solution aérée qu'en solution désaérée, se compose de deux bandes : l'une intense située à 352 nm, l'autre d'intensité plus faible à 425 nm.

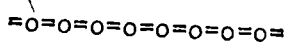
La photolyse de la diazoanthrone en solution soigneusement désaérée donne lieu à l'émission d'une luminescence bleue intense dont l'analyse nous amène à étudier de la photo-isomérisation du bianthronyle et de la cyclohexyl-10 anthrone.

La photolyse par éclairs du bianthronyle, tant en solution aérée qu'en solution désaérée conduit également à l'observation des bandes d'absorption du radical anthronyle.

Le spectre d'absorption transitoire du radical hydroxy-9 cyclohexyl-10 dihydro-9,10 anthryle-9 est obtenu lors de la photolyse par éclairs des solutions désaérées de cyclohexyl-10 anthrone ; il se compose de deux bandes situées à 353 et 500 nm.

L'étude de l'émission lumineuse obtenue lors de la photolyse des solutions désaérées de diazoanthrone et de bianthronyle révèle la présence de deux émetteurs dont l'un serait le bianthranol obtenu par photo-isomérisation du bianthronyle.

La faible solubilité du bianthronyle dans le cyclohexane ne nous permet pas d'émettre une hypothèse quant au mécanisme de son isomérisation en bianthranol ; une étude complémentaire dans des solvants différents s'avère nécessaire.



A N N E X E A

PHOTOLYSE PAR ECLAIRS

L'appareil de photolyse par éclairs a déjà été décrit antérieurement (20). Nous présenterons seulement les modifications que nous avons apportées à la structure du tube photolytique.

Afin de diminuer la durée de l'éclair, il nous a semblé nécessaire d'adopter pour le tube une structure coaxiale, seule capable de réduire la self du circuit de décharge.

Ceci est réalisé en déchargeant la capacité de 20 μ F dans un circuit constitué :

- d'un câble coaxial de 50 cm de longueur,
- du tube photolytique entouré d'un réflecteur métallique,
- de l'ignitron situé dans une cage de blindage.

Le tube et l'ignitron constituent le conducteur central du circuit ; le réflecteur et le blindage de l'ignitron, le conducteur extérieur : celui-ci est relié à la tresse de masse du câble coaxial (cf. fig A-1).

La durée de l'éclair à $1/e$ est ainsi réduite à 25 μ S pour une énergie de 1.000 joules.

Etude spectroscopique

Le tube photolytique et la cellule de mesure sont placés parallèlement dans une enceinte. Le tube spectroscopique se trouve dans l'axe de la cellule ; son faisceau est focalisé sur la fente d'entrée d'un spectrographe à prisme HILGER et WATTS muni d'une optique de quartz (cf. fig A-2). Pour la plupart des expériences, l'énergie de l'éclair photolytique est de

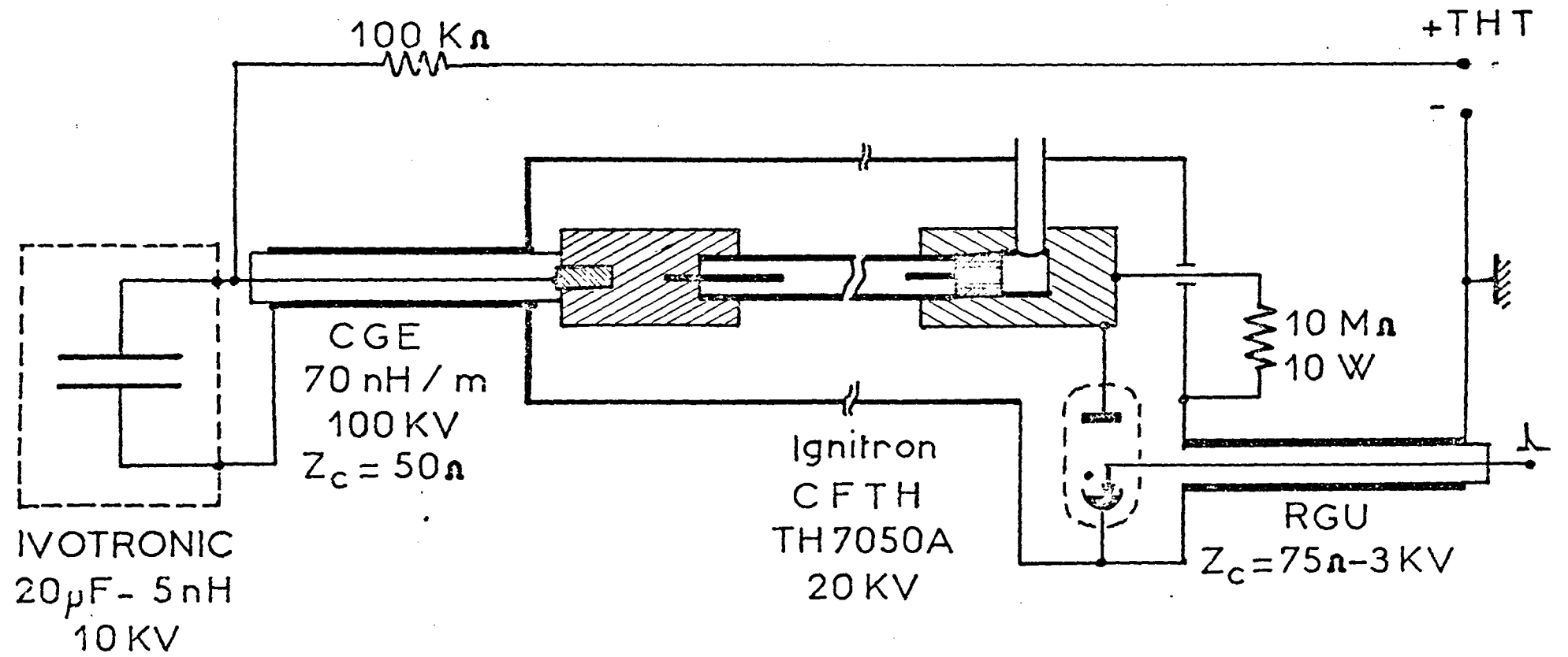


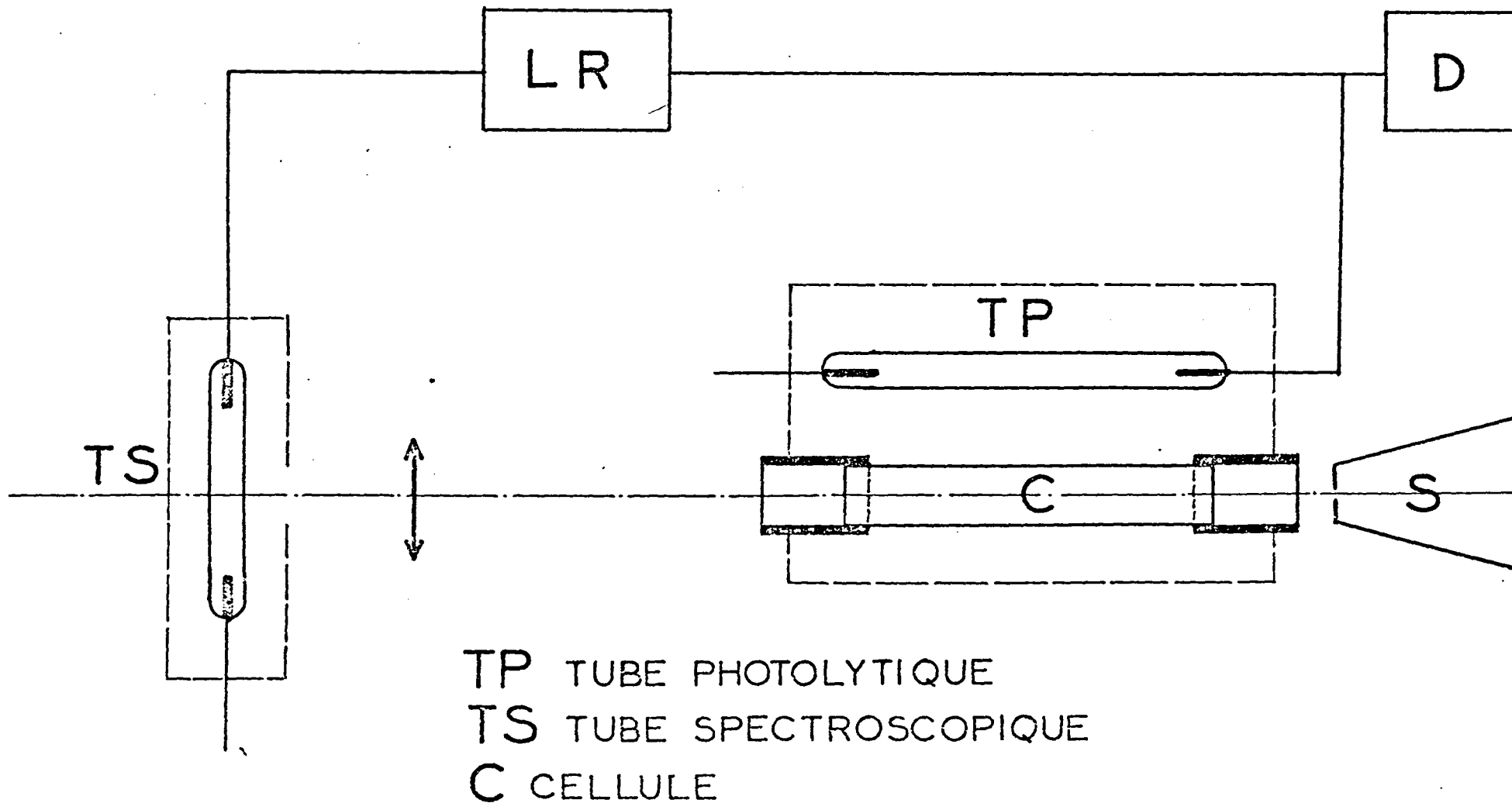
Fig:A -1 STRUCTURE COAXIALE DU TUBE PHOTOLYTIQUE

Fig: A-2 PHOTOLYSE PAR ECLAIRS POUR L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE

D DECLENCHEMENT

LR LIGNE A RETARDS

S SPECTROGRAPHE A PRISME HILGER et WATTS E528



l'ordre de 400 J avec une durée ^a de 1/e égale à 10 µS.

L'étalonnage des spectres est réalisé par superposition du spectre d'émission d'une lampe spectrale Philips 93.145E à vapeurs de mercure, cadmium et zinc.

Les spectres sont obtenus sur des films AGFA GEVAERT isopan record. Leurs enregistrements sont effectués à l'aide d'un microdensitomètre Joyce.

Cellule de mesure

La cellule est constituée d'une cuve cylindrique de quartz fermée par deux faces planes soudées. Le trajet optique est de 18 cm. Parallèlement à la cuve se trouve une enceinte de pyrex qui est utilisée pour le dégazage des solutions (fig A-3).

Dégazage des solutions

Les solutions sont dégazées à l'aide d'un groupe de pompage BEAUDOIN composé d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffusion d'huile.

La pression est mesurée avec une jauge de PFENNING.

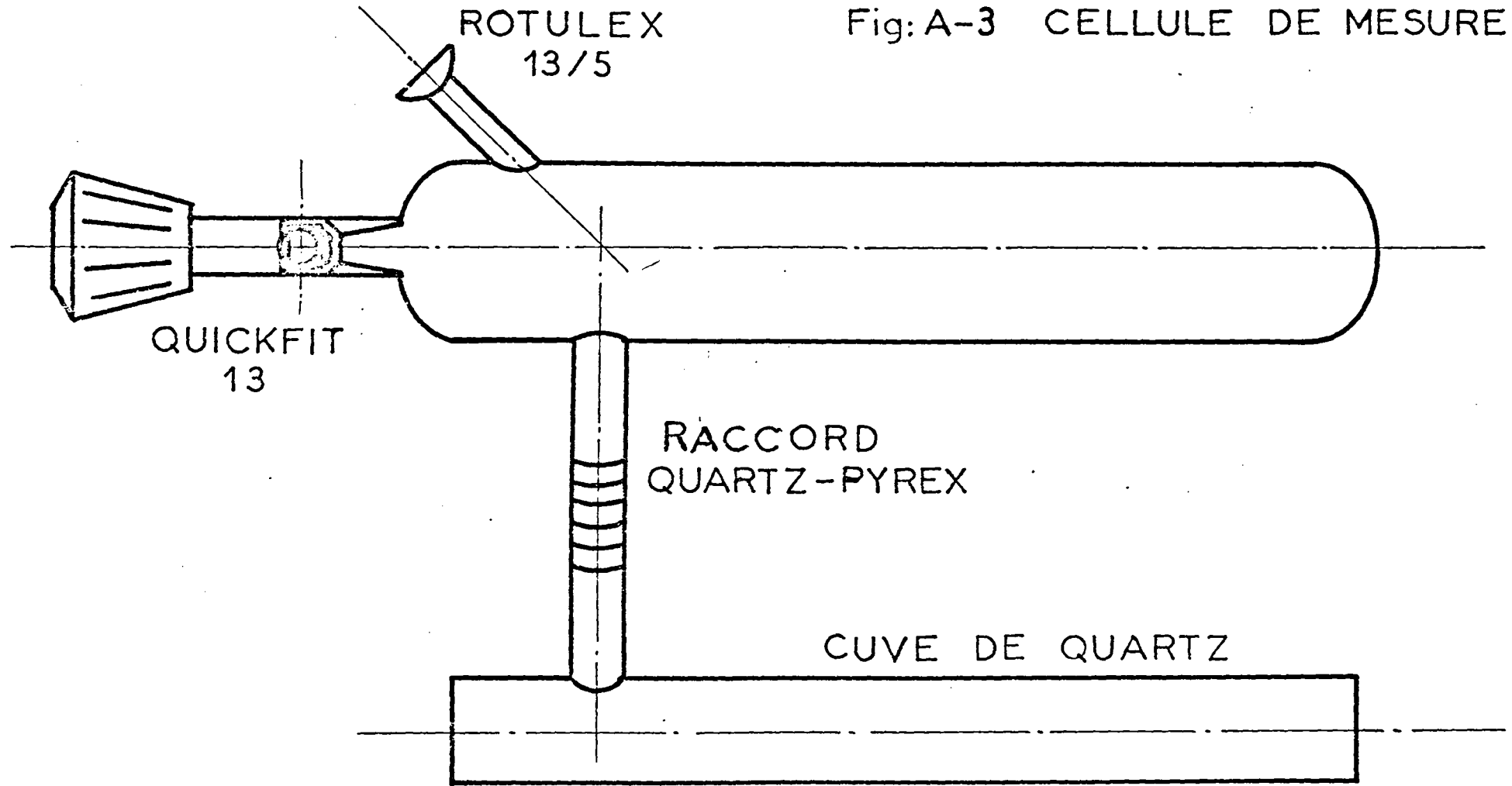
Le dégazage consiste à effectuer plusieurs fois le cycle d'opérations suivant :

- geler la solution à la température de l'azote liquide,
- faire le vide dans l'espace laissé libre au-dessus de la solution,
- fermer la cellule et réchauffer.

Nous considérons que les solutions sont correctement désaérées lorsque, après un minimum de quatre cycles consécutifs, la pression au-dessus de la solution gelée est inférieure ou égale à $3 \cdot 10^{-5}$ torr.

=O=O=O=O=O=O=O=

Fig: A-3 CELLULE DE MESURE



ECHELLE 1

A N N E X E B

DISPOSITIF POUR L'ETUDE DES PHOTOLUMINESCENCES

1) Pré-irradiation

La pré-irradiation des solutions est effectuée à l'aide d'une lampe OSRAM XBO 150. L'émission peut être filtrée par une plaque de verre laissant passer les radiations de longueur d'onde supérieure à 325 nm.

2) Spectres de fluorescence et d'excitation

Le dispositif expérimental est constitué d'éléments séparés qu'il est aisé d'intervertir.

Il comprend :

- une source lumineuse : lampe OSRAM XBO 150,
- un monochromateur BAUSCH et LOMB 3694 UB pouvant être muni des réseaux BAUSCH et LOMB 4562 AB (1350 traits/mm) et 137 AD (2700 ~~traits~~ traits/mm),
- un monochromateur CODERG MVS muni d'un réseau JOBIN et YVON à 1220 traits/mm,
- un photomultiplicateur RCA 931 A,
- un enregistreur SERVOGOR.

Suivant que nous enregistrons un spectre de fluorescence ou d'excitation, le monochromateur CODERG est employé en analyseur ou en excitateur (Fig. B-1).

Nous utilisons la cellule de mesure décrite précédemment. Toutefois, afin d'éliminer la réabsorption, on limite la "cuve de mesure" à la zone située à une extrémité de la cellule.

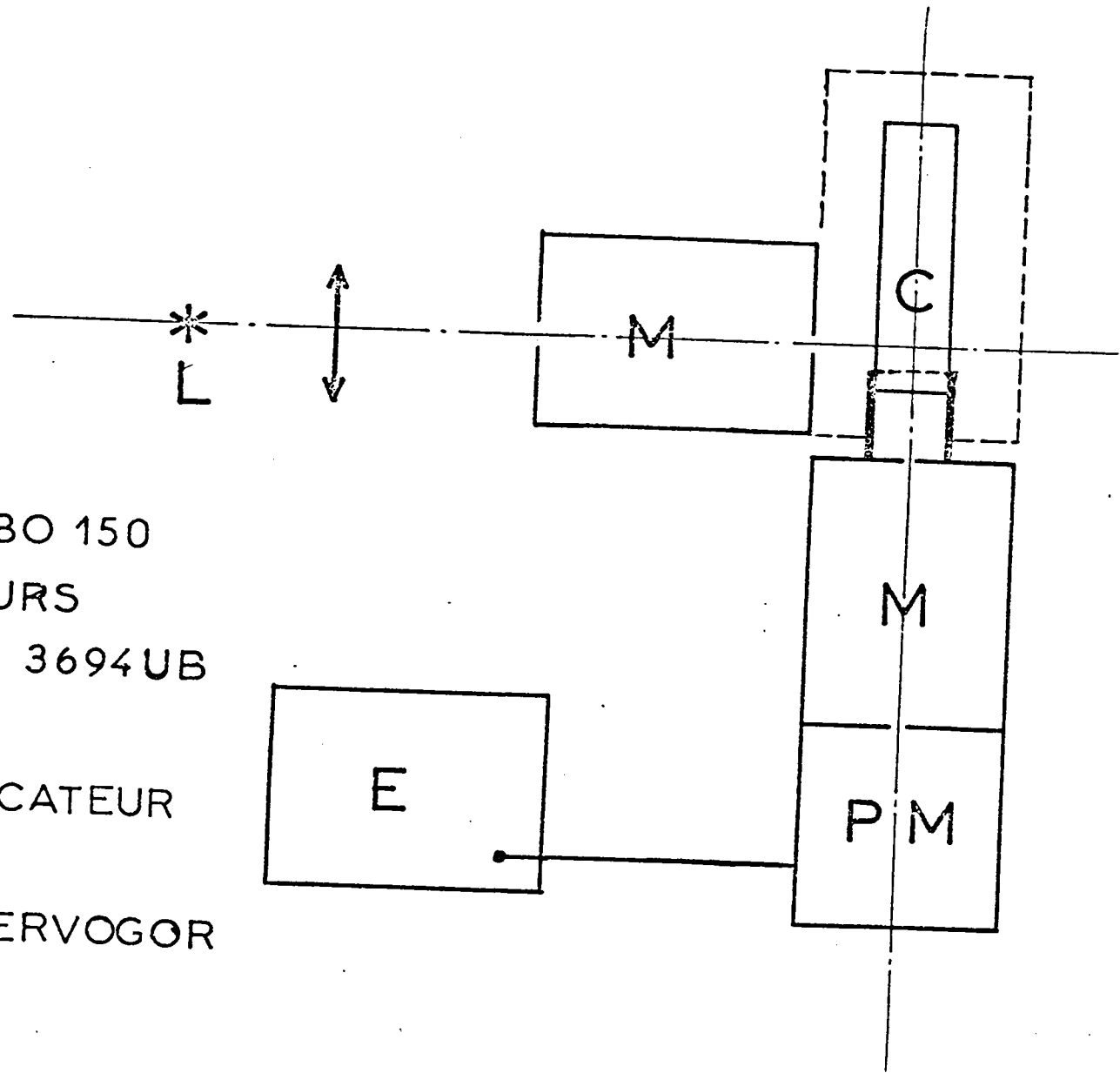


Fig: B-1

L LAMPE OSRAM XBO 150

M MONOCHROMATEURS

BAUSCH et LOMB 3694UB

CODERG MSV

PM PHOTOMULTIPLIFICATEUR

RCA 1P28

E ENREGISTREUR SERVOGOR

C CELLULE

Le défilement du monochromateur CODERG s'est avéré très sensible aux fluctuations de la tension du secteur ; il a fallu limiter ces dernières par l'adjonction d'un régulateur.

==O=O=O=O=O=O=O=O==

ANNEXE C

SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
=O=

Les études sont réalisées avec le spectromètre VARIAN V 4502 muni d'une cavité rectangulaire V 4531 à modulation de 100 KHz.

L'échantillon est contenu dans un tube de quartz de 4 mm de diamètre. Ce tube est surmonté d'une partie en pyrex qui facilite son scellement sous vide.

Les irradiations sont effectuées avec une lampe haute pression au mercure PHILIPS SP 500.

Les champs de résonance sont mesurés de la manière suivante : on réalise simultanément un balayage lent et continu du champ magnétique de 500 à 5500 G et le défilement d'un enregistreur SERVOGOR. L'enregistrement est étalonné à l'aide d'une sonde R.M.N. VARIAN F 8 par deux marques à 1000 et 4000 G. Les champs sont déterminés par extrapolation.

Le calcul des paramètres de séparation à champ nul D et E est réalisé principalement à partir des raies Z₁ et X. Les valeurs de D et E ainsi obtenues sont vérifiées en calculant les champs correspondant aux raies H_{dq} et Y puis en les comparant aux champs mesurés.

Ainsi que la plupart des auteurs, nous avons admis pour le facteur de LANDE la valeur correspondant à celle de l'électron libre :

$$g_0 = 2,0023.$$

=O=O=O=O=O=O=O=O=

/ A N N E X E D /

PRODUITS CHIMIQUES
=O=O=O=O=O=O=O=O=

La diazoanthrone, le bianthronyle et la cyclohexyl-10 anthrone nous ont été fournis par G. CAUQUIS et G. REVERDY du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

L'anthrone MERCK est utilisée sans autre purification.

Les solvants employés sont de qualité "pour spectroscopie" d'origine

- MERCK pour le cyclohexane et la paraffine liquide et,
- PROLABO pour le benzène et le méthanol.

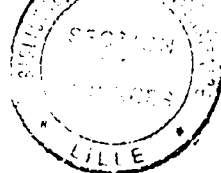
La benzophénone est un produit FLUKA purum.

La très faible quantité de C-10 A (15 mg) dont nous disposons ne nous a pas permis de développer davantage l'étude du comportement photochimique de ce produit.

=O=O=O=O=O=O=O=O=

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) G. HERZBERG, J. SHOOSMITH, *Nature (London)*, 183, 1801, (1959)
b) G. HERZBERG, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, 262, 291, (1961)
- (2) A.M. TROZZOLO, W.A. GIBBONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 239, (1967)
- (3) I. MORITANI, S.I. MURAHASHI, H. ASHITAKA, K. KIMURA, H. TSUBOMURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90:21, 5918, (1968)
- (4) Y. YAMAMOTO, I. MORITANI, Y. MAEDA, S. MURAHASHI, *Tetrahedron*, 26, 251, (1970)
- (5) G. CAUQUIS, G. REVERDY, *Tetrahedron Letters*, 16, 1493, (1967)
- (6) J.W. PAVLIK, Thèse Washington D.C. 20006, (1970)
- (7) A. SCHÖNBERG, A. MUSTAFA, *J. Chem. Soc.*, 67, (1944)
- (8) G. LOEBER, *Z. Wiss. Phot. Photophysik Photochem.*, 59 (1-4), 20, (1965)
- (9) N. KANAMARU, S. NAGAKURA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (25), 6905 (1968)
- (10) W. KIRMSE *Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue*, 9, (1969)
- (11) a) J.E. WERTZ, J.R. BOLTON, *Electron spin resonance*, 223, (1972)
b) S.P. Mc GLYNN, T. AZUMI, M. KINOSHITA, *Molecular spectroscopy of the triplet state*, chap. 3 : sect. 4, chap. 9, (1969)
- (12) VAN DER WALLS J.H., de GROOT M.S., *Mol. Phys.*, 2, 333, (1959)
- (13) a) C.A. HUTCHISON Jr., B.W. MANGUM, *J. Chem. Phys.*, 34 (3), 908, (1961)
b) R.A. BERNHEIM, H.W. BERNARD, P.S. WANG, L.S. WOOD, P.S. SKELL, *J. Chem. Phys.*, 53 (3), 1280, (1970)
c) A.M. TROZZOLO, R.W. MURRAY, E. WASSERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4990, (1962)
d) E. WASSERMAN, L.C. SNYDER, W.A. YAGER, *J. Chem. Phys.*, 41 (6), 1763, (1964)
e) R.W. BRANDON, G.L. CLOSS, C.A. HUTCHISON Jr., *J. Chem. Phys.*, 37, 1878, (1962)
f) E. WASSERMAN, L. BARASH, A.M. TROZZOLO, R.W. MURRAY, W.A. YAGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 2304, (1964)
h) I. MORITANI, S.I. MURAHASHI, M. NISHINO, Y. YAMAMOTO, K. ITOH, N. MATAGA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (5), 1259, (1967)



- g) I. MORITANI, S.I. MURAHASHI, K. YOSHINAGA, H. ASHITAKA, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1506, (1967)
- (14) E. WASSERMAN, R.W. MURRAY, J. Amer. Chem. Soc., 86 (19), 4203, (1964)
- (15) P. BOURLET, P. DEVOLDER, P. GOUDMAND, C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 275, 1161, (1972)
- (16) G. PORTER, M.W. WINDSOR, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 245, 238, (1958)
- (17) T. BERCOVICI, R. KORENSTEIN, K.A. MUSZKAT, E. FISCHER, Pure and Appl. Chem., 24 (3), 531, (1970)
- (18) P. DEVOLDER, P. BOURLET, C. DUPRET, O. DESSAUX, Chem. Phys. Letters, 14 (1), 57, (1972)
- (19) A.M. TROZZOLO, E. WASSERMAN, W.A. YAGER, J. Chim. Phys. 61, 1663, (1964)
- (20) J.P. MARTEEL, Thèse 3ème cycle LILLE, (1970)

=O=O=O=O=O=O=O=