

0 516
1 977
67

N d'ordre :

50376
1977
67

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

Jean MARKO

PHOTOREACTIONS DE DERIVES AROMATIQUES

a. ETUDE CHIMIQUE DU COMPORTEMENT DE BENZO (b)
FURANNES EN PRESENCE D'AMINES ALIPHATIQUES

b. ETUDE PAR CIDNP DE LA REACTION DE
L'ANTHRACENE AVEC CCl₄



Soutenue le 24 Mai 1977, devant la commission d'examen

Membres du Jury : Mme N. FEBVAY - GAROT
M.M. A. LABLACHE - COMBIER
M. GUELTON
R. LAPOUYADE
J. RONCIN
H. OFENBERG

Président

Examineurs

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUSEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STANKIEWICZ François
M. STERBOUL François
M. TAILLEZ Roger
M. THERY Pierre
M. TOP Gérard
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILLETTE Michel
M. WALLART Francis
M. WERNER Georges
M^{me} ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Sciences Economiques
Informatique
Biologie
Electronique
Sciences Economiques
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Mécanique
Chimie
Informatique
Algèbre

A Monsieur A. LABLACHE-COMBIER,

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques
de Lille.

Vous m'avez accueilli dans votre laboratoire et
proposé le sujet de cette thèse.

Qu'il me soit permis de vous exprimer ma profonde
gratitude pour m'avoir initié à la photochimie, ainsi que
pour vos précieux conseils et la formation que vous m'avez
inculquée.

A Madame N. FEBVAY-GAROT,

Professeur à l'Université du Droit et de la Santé
de Lille.

Vous m'avez honoré de votre confiance en m'accueillant
dans votre laboratoire et en m'y confiant des fonctions d'assis-
tant.

Je vous prie de bien vouloir trouver ici l'expression
de ma sincère gratitude pour la bienveillante attention que
vous avez portée à ce travail et la sollicitude avec laquelle
vous l'avez constamment encouragé.

Monsieur H. OFENBERG, Chef de Travaux à l'Université de Iasi (Roumanie), a su m'initier aux techniques de la synthèse organique. Qu'il veuille croire ici en l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur J. RONCIN, Maître de Recherches au C.N.R.S. à l'Université de Paris-Sud,

Monsieur R. LAPOUYADE, Maître de Recherches à l'Université de Bordeaux I,

et Monsieur M. GUELTON, Docteur ès Sciences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille,

qui ont accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades des laboratoires de Chimie Organique Physique et de Physique Pharmaceutique et en particulier à Messieurs S. CAPLAIN et G. VERMEERSCH pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

Je remercie également Mademoiselle J. LIBOURAUX pour sa collaboration technique, Mademoiselle N. PHILIPPO pour avoir dactylographié ce travail, ainsi que Madame L. SAINLEGER pour la réalisation matérielle de cet ouvrage.

A mes Parents.

A mes Amis.

S O M M A I R E

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

PAGE

PREMIERE PARTIE : ETUDE DU COMPORTEMENT DE BENZO(B)FURANNES EN PRESENCE D'AMINES ALIPHATIQUES

- CHAPITRE I : LES EXCIPLEXES

I N T R O D U C T I O N.....	1
I - MISE EN EVIDENCE.....	2
II - MECANISME DU TRANSFERT ELECTRONIQUE.....	3
III - QUELQUES EXCIPLEXES PARTICULIERS.....	4

- CHAPITRE II : PHOTORÉACTIONS DE BENZO(B)FURANNES SUBSTITUÉS EN PRÉSENCE D'AMINES

I N T R O D U C T I O N.....	9
I - RESULTATS.....	10
II - DISCUSSION.....	10
III - PARTIE EXPERIMENTALE.....	16

- ANNEXE :

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	(i)
II - DISCUSSION.....	(iii)

.../...

.../...

DEUXIEME PARTIE : ETUDE PAR C.I.D.N.P. DE LA REACTION DE L'ANTHRACENE AVEC CCl_4

- CHAPITRE I : LA POLARISATION NUCLEAIRE INDUITE CHIMIQUE- MENT (C.I.D.N.P.) - PRINCIPE ET APPLICATION

I N T R O D U C T I O N.....	25
I - PRINCIPES DE LA C.I.D.N.P.....	26
II - APPLICATIONS ET LIMITES.....	29

- CHAPITRE II : COMPORTEMENT DE L'ANTHRACENE EN PRESENCE DE RADICAUX TRICHLOROMETHYLES

I N T R O D U C T I O N.....	33
I - NOMENCLATURE.....	34
II - REACTION THERMIQUE DE L'ANTHRACENE AVEC CCl_4	34
III - LA REACTION PHOTOCHEMIE.....	36
IV - L'INHIBITION DE LA FLUORESCENCE DE L'ANTHRACENE PAR CCl_4	37
V - REACTIVITE DE L'ETAT SINGULET DE L'ANTHRACENE VIS-A-VIS DE CCl_4	38

- CHAPITRE III : ETUDE PAR C.I.D.N.P. DE LA PHOTOREACTION DE L'ANTHRACENE AVEC CCl_4

I - RESULTATS.....	43
II - DISCUSSION.....	53
III - PARTIE EXPERIMENTALE.....	65

P R E M I E R E P A R T I E

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

C H A P I T R E I

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

L E S E X C I P L E X E S

--00000000--

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

--oooOooo--

Les complexes moléculaires, qui se manifestent à l'état excité mais non à l'état fondamental, ont été étudiés depuis que FÖRSTER et KASPER (1) ont observé la transformation de la fluorescence de solutions de pyrène en fonction de leur concentration. Ils attribuèrent ce phénomène à la formation d'un dimère excité du pyrène (excimère) qui est instable dans son état fondamental.

Le premier exemple de la formation d'un tel complexe entre deux molécules différentes (hétéroexcimère) a été fourni par LEONHARDT et WELLER (2), par l'association du pérylène dans son état excité singulet et la diméthylaniline dans son état fondamental.

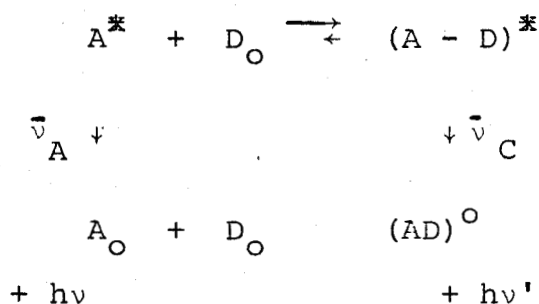
Ces différents types de complexes, ainsi que les complexes de transfert de charge électroniquement excités, sont généralement regroupés sous le terme général d'exciplexes (3-7)

--oooOooo--

I - MISE EN ÉVIDENCE -

Au cours de leurs recherches sur l'interaction entre les hydrocarbures aromatiques excités et les amines aromatiques, WELLER et Coll. (8) ont remarqué que, si l'on ajoutait, par exemple, une quantité croissante de diéthyylaniline (D) à de l'anthracène (A) dans des solvants non polaires, la fluorescence de l'hydrocarbure diminuait. Une nouvelle bande d'émission, large et sans structure fine, apparaissait à une longueur d'onde plus élevée. Ces auteurs ont montré qu'elle était due à la formation d'un exciplexe.

Ces faits peuvent être traduits par le schéma suivant :



La bande de fluorescence du complexe augmentant en intensité avec la concentration en amine, on obtient le spectre du complexe par extrapolation à une concentration infinie.

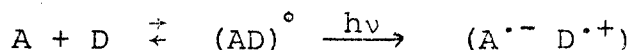
On a également constaté que la fréquence d'émission d'un exciplexe augmente avec le potentiel d'ionisation du donneur (IP_D) et diminue avec l'affinité électronique de l'accepteur (EA_A) (9). Ceci confirme que l'entité qui émet est un complexe de transfert de charge ($A^{\cdot-} D^{\cdot+}$) (10) qui est stabilisé par transfert électronique du donneur D à l'accepteur A (cf. schéma I). A l'état fondamental certains de ces complexes préexistent, mais la majorité d'entre eux ne sont pas stables.

L'énergie d'un complexe de transfert de charge ($A^{\cdot-} D^{\cdot+}$) par rapport au complexe donneur-accepteur (AD) à l'état fondamental est donnée par (11) :

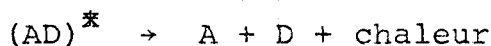
$$E(A^{\cdot-} D^{\cdot+}) = IP_D - EA_A - C$$

où C est l'énergie coulombienne.

On peut ajouter que, dans le cas où le complexe est stable à l'état fondamental, le spectre d'absorption du mélange A + D permet d'observer, en plus de la superposition des spectres de A et D, de nouvelles bandes de type transfert de charge vers les plus grandes longueurs d'onde :

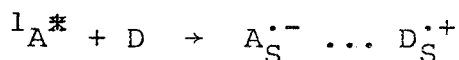


Cependant, si la formation d'un exciplexe inhibe toujours la fluorescence (ou la phosphorescence) de la molécule photoexcitée à partir de laquelle il est formé, l'exciplexe n'émet pas un rayonnement dans tous les cas. C'est en particulier le cas des exciplexes obtenus à partir d'amines aliphatiques primaires qui, contrairement à ceux formés à partir des amines aromatiques, ne fluorescent pas (12) :



II - MÉCANISME DU TRANSFERT ÉLECTRONIQUE -

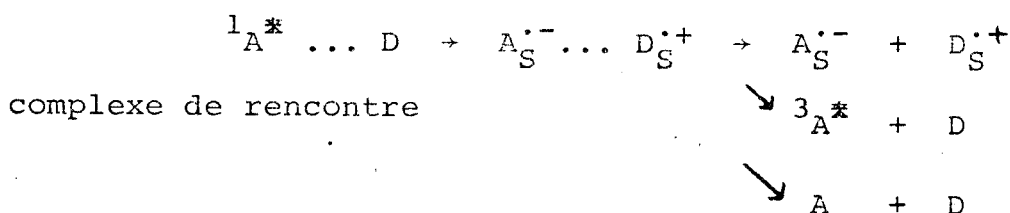
Quand un exciplexe émet un rayonnement dans un solvant de constante diélectrique faible, on constate que l'intensité de celui-ci diminue avec la polarité du solvant pour disparaître dans des solvants très polaires (13,14,15). Ceci est dû au fait que dans ce cas il se forme une paire d'ions solvatés au moins en partie (16) :



La fluorescence de $^1A^{*}$ est inhibée, mais les ions n'émettent alors aucune radiation alors que, dans des solvants peu polaires, il n'y a pas ionisation et il ne se forme qu'un exciplexe.

C'est ce qui a fait penser que, lors de réactions de transfert d'électrons dans les molécules excitées, deux mécanismes pouvaient intervenir (16) :

1° - Formation intermédiaire d'une paire d'ions $A_S^{\cdot-} \dots D_S^{\cdot+}$ solvatés en partie, mis en évidence par des expériences de photolyse éclair, au cours desquelles les espèces $A_S^{\cdot-}$, $^3A^*$, $D_S^{\cdot+}$ ont pu être identifiées :



2° - Formation d'un complexe moléculaire excité ${}^1(A^{\cdot-} D^{\cdot+})^*$ qui a un moment dipolaire élevé et émet en général une fluorescence[#] caractéristique à forte longueur d'onde (cf. schéma I).

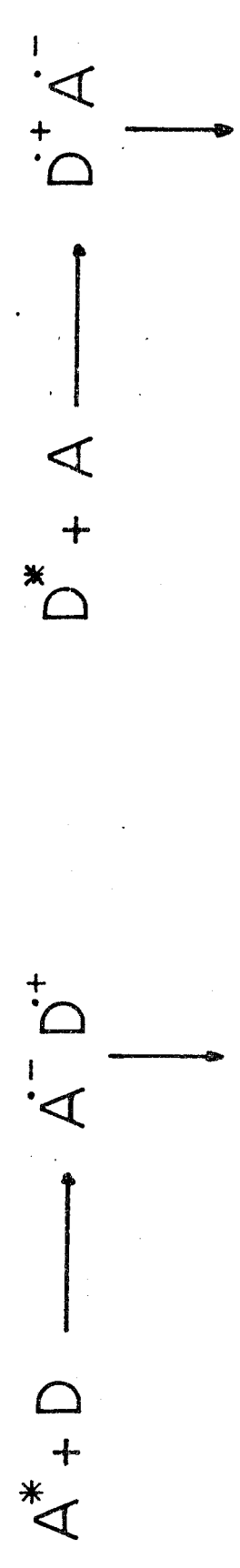
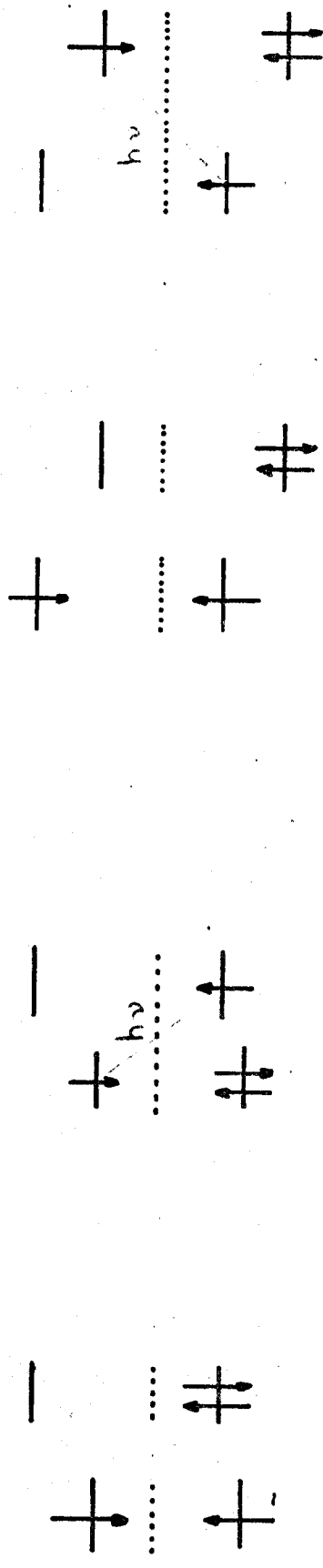
Tandis qu'il est possible de passer du complexe à la paire d'ions solvatés (en augmentant la polarité du solvant), le processus inverse semble peu probable, le transfert électronique conduisant aux états triplets ou fondamentaux dans les paires ioniques étant beaucoup plus rapide (18).

On trouvera résumés, dans les schémas II et III, tous les processus pouvant intervenir lors de la formation d'exciplexes (hétéro-excimères) ou de complexes de transfert de charge excités. Les états encadrés sont ceux qui peuvent conduire à une réaction chimique.

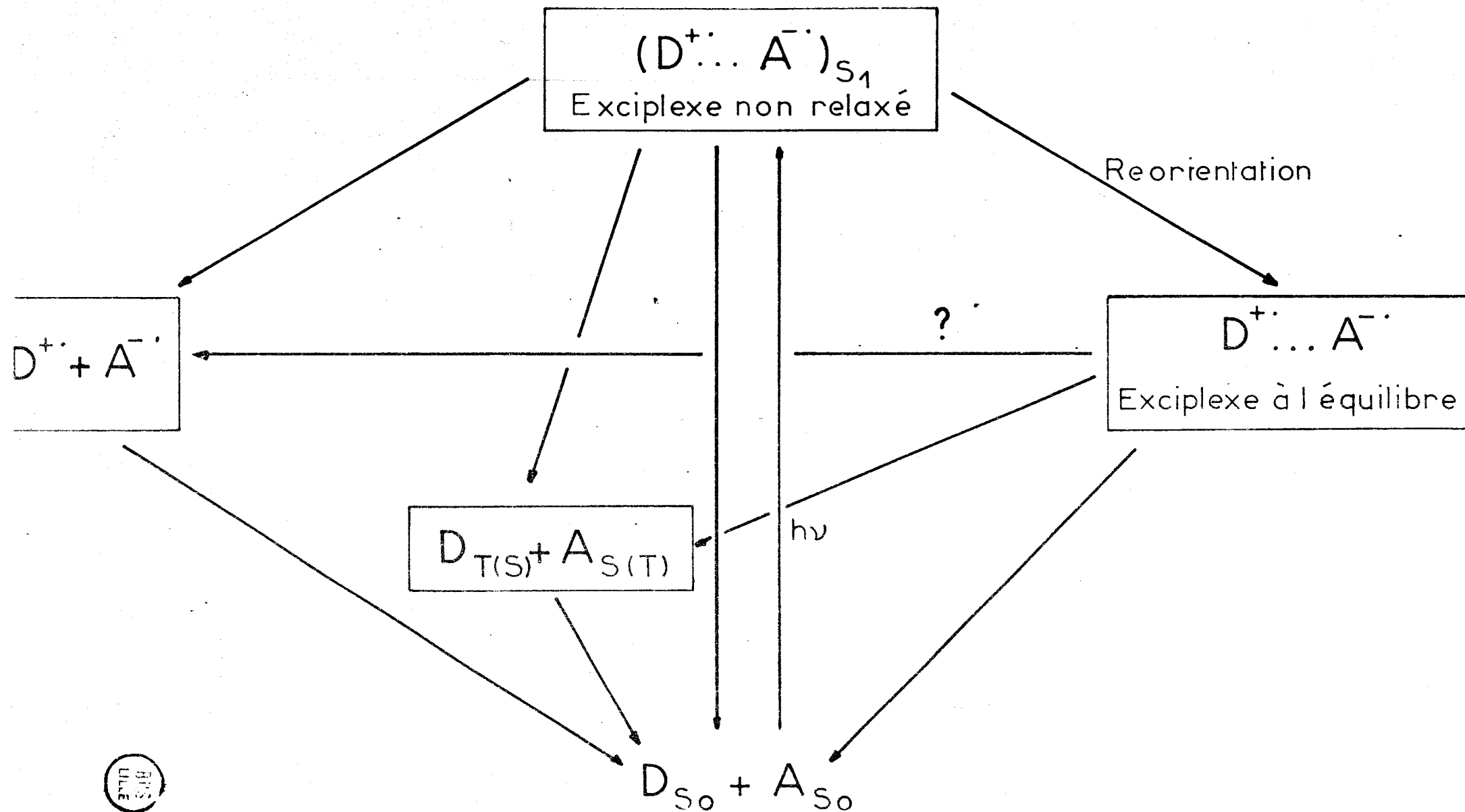
III - QUELQUES EXCIPLEXES PARTICULIERS -

Dans la plupart des exemples d'exciplexes connus, le donneur est très souvent une amine et l'accepteur un dérivé aromatique. Mais quand ce dernier est le donneur, on a mis en évidence l'existence d'exciplexes triples ($DD^{\cdot+} A^{\cdot-}$)

[#] La durée de vie de l'émission de l'exciplexe (10^{-7} à 10^{-8} s.) lui fait attribuer dans la majorité des cas un caractère singulet (17).

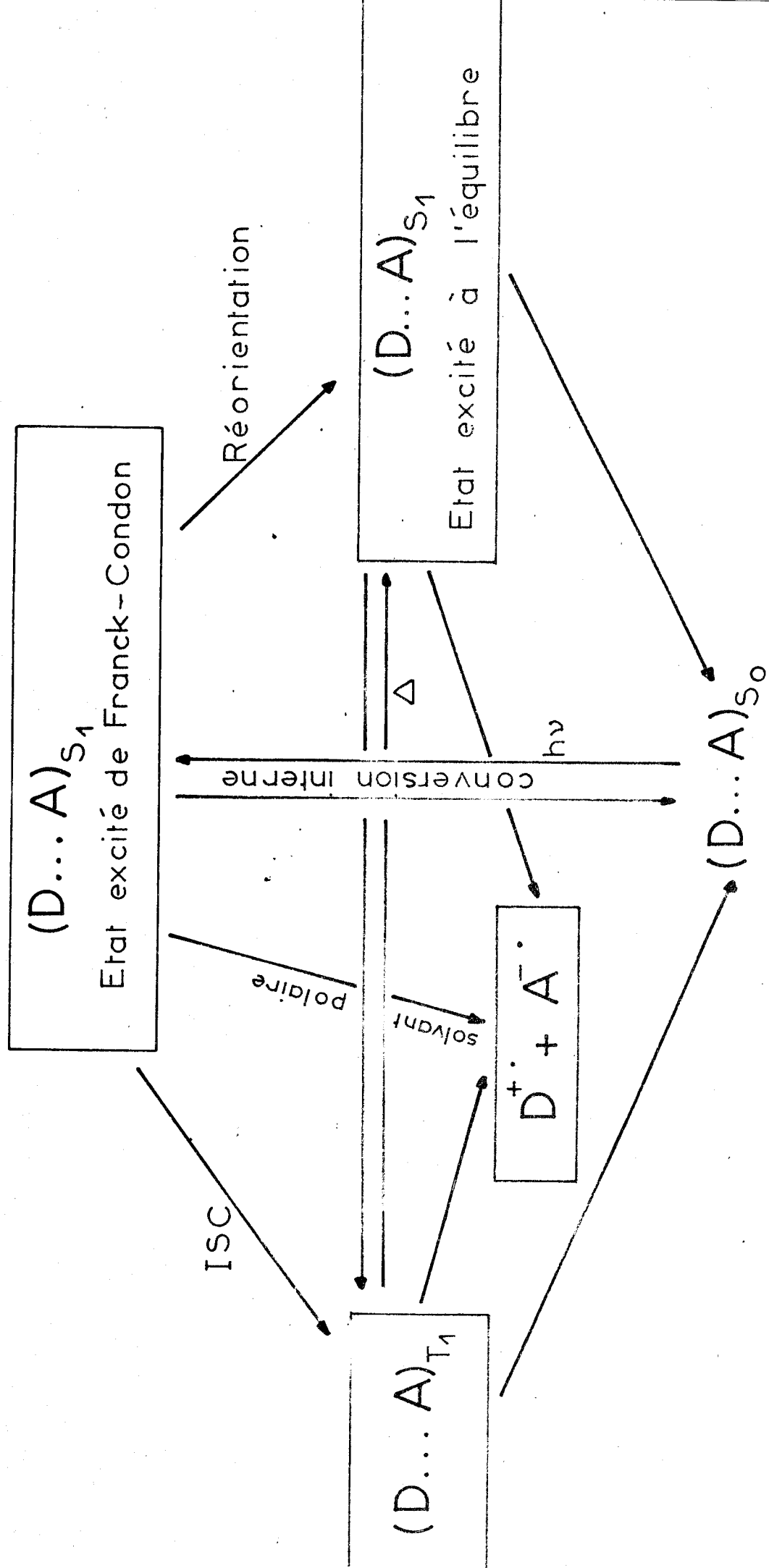


SCHEMA I



☐ Etats pouvant conduire à une réaction chimique
☐ On suppose que $E_{D_{T_1}}$ ou $E_{A_{T_1}} < E_{D^+ \cdots + A^-}$

SCHEMA II

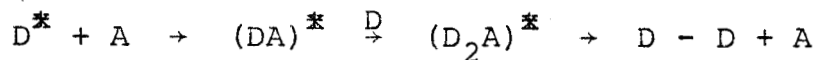


☐ Etats pouvant conduire à une réaction chimique

On suppose que $E_{(D...A)T_1} < E_{AT_1}$ ou E_{DT_1}

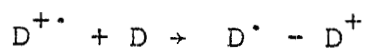
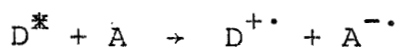


encore appelés triplex (19-24)



Leur moment dipolaire élevé leur a fait attribuer la structure disymétrique $(DDA)^*$ plutôt que la structure symétrique $(DAD)^*$.

Quelques exemples de réactions ont également été reportés dans lesquelles les radicaux cations produits par les processus décrits précédemment attaquent une molécule de donneur à l'état fondamental (25) :



Enfin, la formation d'exciplexes intramoléculaires a lieu dans des systèmes appropriés, les composants du donneur et de l'accepteur étant liés par une chaîne aliphatique (26-28).



B I B L I O G R A P H I E

--oooOooo--

- (1) Th. FÖRSTER et K. KASPER
Z. Phys. Chem. (N.F.) 1, 275 (1954).
- (2) H. LEONHARDT et A. WELLER
Z. Phys. Chem. (N.F.) 29, 277 (1961)
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 791 (1963).
H. LEONHARDT, Thèse Stuttgart (1962)
Pour des revues à ce sujet voir (3-7)
- (3) A. LABLACHE-COMBIER
Bull. Soc. Chim. Fr. 12, 4791 (1972).
- (4) "The Exciplex" Ed. par M. GORDON et W.R. WARE
Academic Press Inc. (1975).
- (5) R.S. DAVIDSON
Molecular Association Vol. 1, Ch. 4, 215, Ed. par
R. FOSTER, Academic Press Inc (1975).
- (6) R. FOSTER
"Organic Charge-Transfer Complexes" Academic Press Inc.
London and New-York (1969).
- (7) A. WELLER
Nobel Symposium 5 "Fast reactions and primary processes in
Chemical Kinetics" Ed. par S. CLAESEN, ALMÖVIST et WIKSELL
Stockholm (1967), 413.
Voir également "Organic Molecular Photophysics" Ed. par
J.B. BIRKS, Vol. 2, Wiley-Interscience (1975).

- (8) H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 257 (1968).
- (9) A. WELLER
"Progress in Reactions Kinetics" Vol. 1, Ed. par G. PORTER
Pergamon Press, London (1961), 187.
- (10) H. BEENS
Thèse Amsterdam, 23 janvier 1970.
- (11) H. BEENS et A. WELLER
Acta Physica Polonica 34, 593 (1968).
- (12) A. NAKAJIMA
Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 3409 (1969).
- (13) H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER
Papier présenté au 8ème Congrès Européen sur la Spectroscopie Moléculaire, Copenhague (1965).
- (14) H. KNIBBE, K. ROLLIG, F.P. SCHAFER et A. WELLER
J. Chem. Phys. 47, 1184 (1967).
- (15) W.R. WARE et H. RICHTER
J. Chem. Phys. 48, 1595 (1968).
- (16) A. WELLER
Pure and Applied Chemistry n° 1, 16, 115 (1968).
- (17) H. KNIBBE
Thèse Amsterdam (1969).
- (18) A. WELLER et K. ZACHARIASSE
J. Chem. Phys. 46, 4984 (1967).
- (19) E.A. CHANDROSS et J. FERGUSON
J. Chem. Phys. 47, 2557 (1967).

- (20) H. BEENS et A. WELLER
Chem. Phys. Letters 2, 140 (1968).
Acta Physica Polonica XXXIV, fascicule 4, 85 (1968).
- (21) J. SALTIEL, D.E. TOWNSEND, B.D. WATSON et P. SHANNON
J. Amer. Chem. Soc. 97, 5688 (1975).
- (22) J. SALTIEL et D.E. TOWNSEND
J. Amer. Chem. Soc. 95, 6140 (1973).
- (23) M. YOSHIDA, H. TATEMITSU, Y. SAKATA, S. MISUMI, H. MASUHARA
et N. MATAGA
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 587 (1976).
- (24) R.A. CARRUTHERS, R.A. CRELLIN et A. LEDWITH
Chem. Comm. 252 (1969).
- (25) E.A. CHANDROSS et H.T. THOMAS
Chem. Phys. Letters 9, 393 (1971).
- (26) T. OKADA, T. FUJITA, M. KUBOTA, S. MASAKI, N. MATAGA, R. IDE,
Y. SAMATA et S. MISUMI
Chem. Phys. Letters 14, 563 (1972).
- (27) G.S. BEDDARD, R. DAVIDSON et A. LEWIS
J. Photochem. 1, 491 (1973).
- (28) W.R. WARE, P.R. SHUKLA, P.J. SULLIVAN et R.V. BREMPHIS
J. Chem. Phys. 55, 4048 (1971).

C H A P I T R E I I

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

PHOTOREACTIONS DE BENZO(B)FURANNES SUBSTITUES

EN PRESENCE D'AMINES

--oooOooo--

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

--oooOooo--

Au contraire du benzo(b)thiophène, aucune réaction n'est observée quand le benzo(b)furanne est irradié en présence d'amines aliphatiques (1). En supposant que l'hétérocycle photoexcité réagisse avec l'amine par l'intermédiaire d'un exciplexe (2,3) dans lequel le dérivé hétéroaromatique possède le caractère d'un radical anion, on peut expliquer la différence de comportement chimique entre ces deux hétérocycles par le fait que dans le radical anion du benzo(b)furanne la densité de spin maximale est en position 4, alors qu'elle l'est en position 2 pour le radical anion du benzo(b)thiophène (1).

C'est pour vérifier cette hypothèse que nous avons synthétisé et irradié quelques dérivés du benzo(b)furanne dont certains avaient leur densité de spin maximale en position 4 alors que d'autres l'avaient en position 2.

--oooOooo--

I - RÉSULTATS -

Les méthodes de synthèse des produits de départ, d'irradiation, d'isolement et d'identification des produits finaux, seront décrites à la fin de ce chapitre, dans la partie expérimentale.

L'ensemble des résultats expérimentaux est condensé dans le tableau II (solvant : n propylamine).

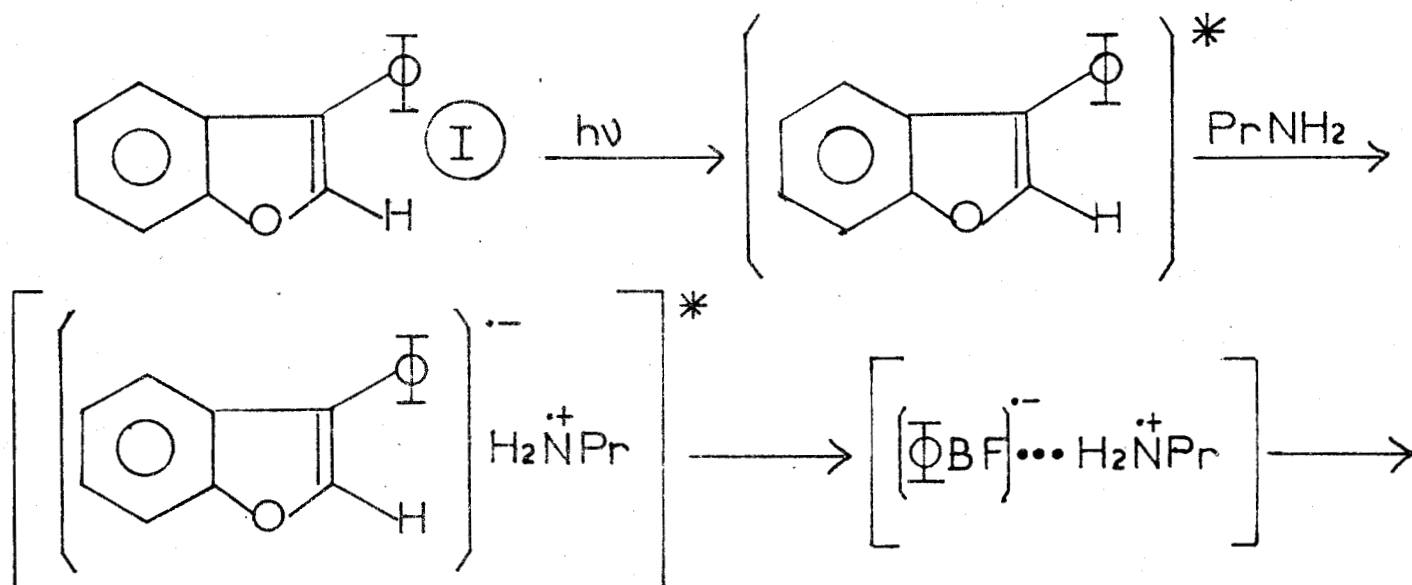
Les spectres U.V. des produits de départ sont donnés dans le tableau IV.

II - DISCUSSION -

Les densités de spin des différents radicaux anions sont données dans le tableau I.

Comme prévu, seuls les composés ayant une densité de spin maximale de leur radical anion en position 2 conduisent à des photoproduits stables (4).

* D'après les résultats obtenus, on peut donc proposer pour la formation des dérivés dihydro de (Ib) et (II) le mécanisme suivant : (proposé également par BARLTROP pour la photoréduction du naphthalène par la triéthylamine (5))



DENSITES DE SPIN DES RADICAUX ANIONS (a) (33)

Position	V	Ia	Ib	III	II	IV
Benzo (b)	Benzo (b)	Phényl-2	Phényl-3	Diphényl-2,3	triméthyl-2,4,7	DiMe-2,3
thiophène	furanne	Benzo (b)	Benzo (b)	Benzo (b)	phényl-3	Benzo (b)
		furanne	furanne	furanne	Benzo (b) furanne	furanne
1	0,0486	0,0302	0,0236	0,0351	0,0083	0,0040
2	0,2664	0,1019	0,2257	0,1334	0,1408	0,1074
3	0,0732	0,0941	0,0295	0,0653	0,0074	0,0097
3a	0,0860	0,0103	0,0013	0,0000	0,0297	0,0735
4	0,2058	0,1333	0,1370	0,0740	0,0122	0,3018
5	0,0064	0,0249	0,0715	0,0299	0,0554	0,0605
6	0,1501	0,0641	0,0229	0,0260	0,0123	0,1000
7	0,1596	0,1138	0,1531	0,0763	0,0172	0,2972
7a	0,0034	0,0002	0,0286	0,0002	0,0346	0,0382

(a) Les densités de spin ρ_r à un atome r ont été calculées par une méthode IMO en posant : $\rho_r = C_{m+1,r}^2$ étant le coefficient d'expansion de la $(m+1)$ ème orbitale atomique dans la $(m+1)$ ème orbitale moléculaire, c'est-à-dire la plus basse orbitale moléculaire π vacante du composé tétracyclique correspondant au radical anion considéré (17).

Les calculs IMO ont été effectués de la façon habituelle sur un ordinateur IBM 360/50. Nous avons négligé dans le calcul la participation à la conjugaison des orbitales d du soufre (18) et nous avons assimilé le groupement méthyle à un hétéroatome.

Nous avons supposé que l'atome de soufre et les groupements méthyle participaient comme une paire électronique au système π . Les paramètres suivants ont été adoptés (19,20,21) : $\alpha_O = \alpha + 2\beta$; $\beta_{CO} = \sqrt{2}\beta$; $\rho_C(Me) = \alpha + C,2\beta$; $\alpha_S = \alpha + \beta$; $\beta_{C-S} = 0,7\beta$

La densité de spin maximale pour chaque radical anion est soulignée.

(b) La numérotation est la suivante :

X = O, S



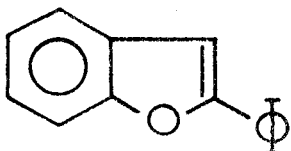
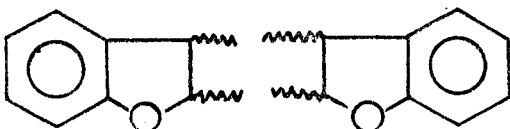
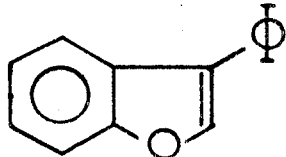
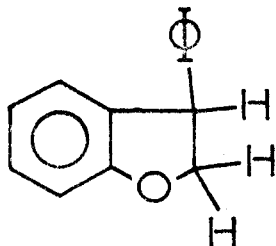
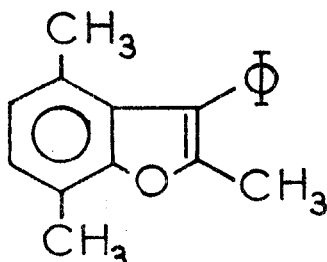
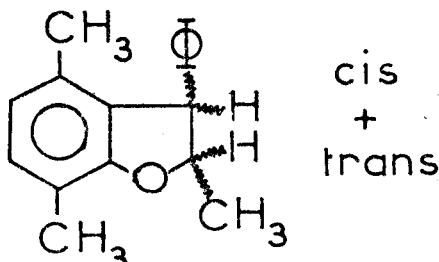
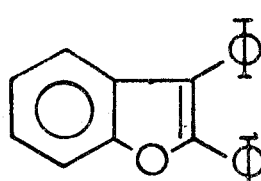
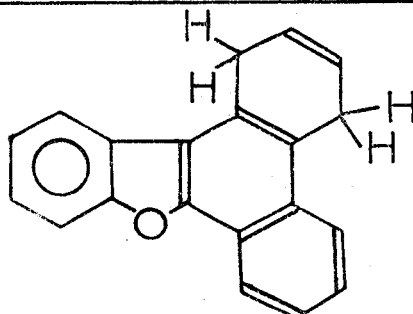
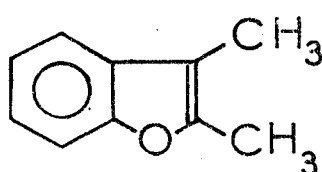
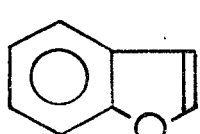
Produits de départ	Position de la densité de spin max. du radical anion	Produits finaux
Ia 	4	
Ib 	2	
II 	2	 cis + trans
III 	2	
IV 	4	
V 	4	 

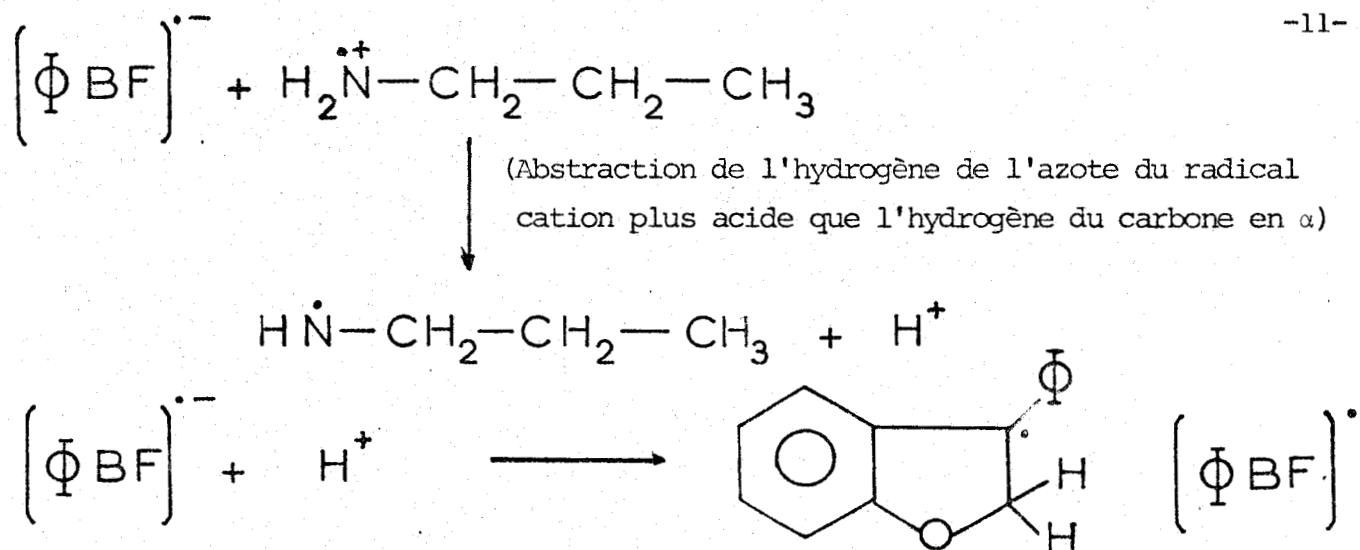
TABLEAU II

T A B L E A U IV

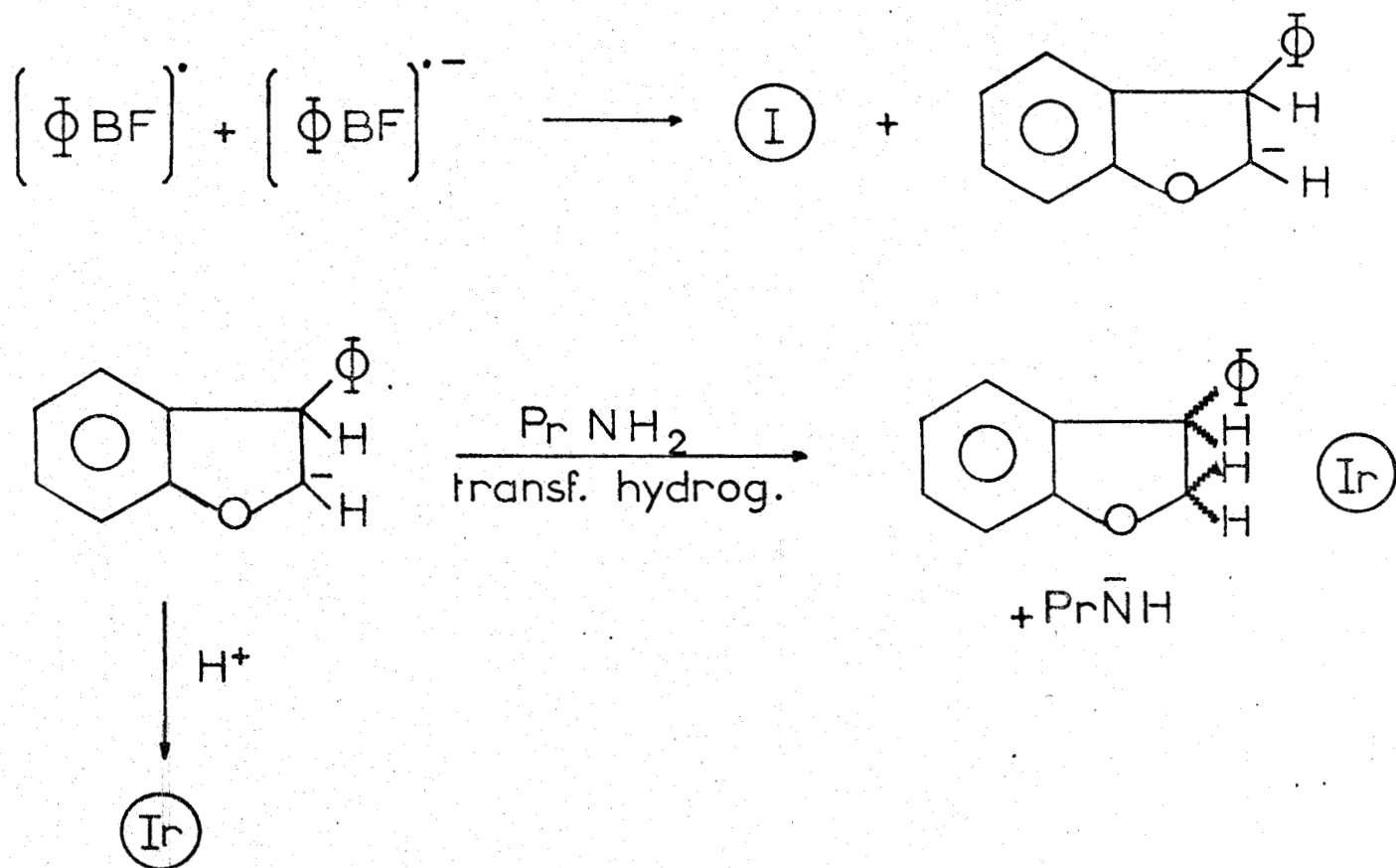
SPECTRES U.V. DES PRODUITS DE DEPART

PRODUITS	SOLVANT	λ_{max} (nm)	log ϵ
Benzo (b) furanne	Cyclohexane	244	4,1
		281	3,5
Phényl-2 benzo (b) furanne	Dioxanne	306	4,4
Phényl-3 benzo (b) furanne	Dioxanne	254	4,2
		304	3,6
Diméthyl-2,3 benzo (b) furanne	Dioxanne	244	3,5
		276	3,3
Triméthyl-2,4,7 phényl-3 benzo (b) furanne	Dioxanne	255	4,0
Diphényl-2,3 benzo (b) furanne	Dioxanne	240	4,3
		306	4,2
Benzo (b) thiophène	Cyclohexane	227	4,7
		257	3,7
		288	3,3
		298	2,2

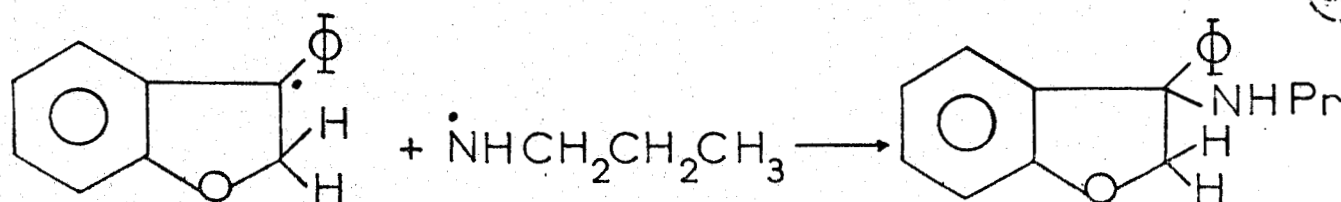
RIS
LUE



Arrivé à ce stade, on peut envisager plusieurs possibilités :

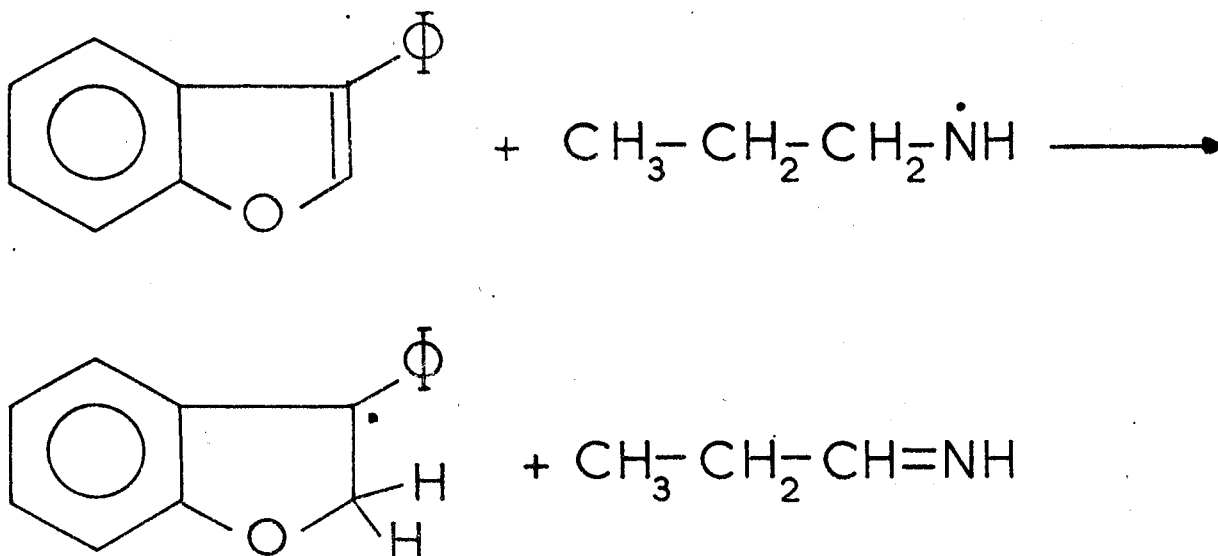


On peut également concevoir la formation d'adduits avec l'amine :



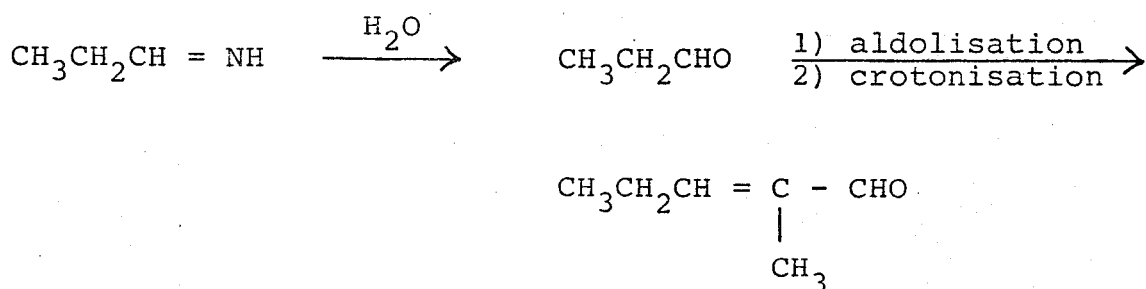
Mais on n'a jamais pu isoler ces adduits et, s'ils se forment, ce n'est qu'en quantité très faible (< 1%).

De même, on ne peut, a priori, exclure le mécanisme suivant, analogue à celui mis en évidence par C.I.D.N.P. par ROTH dans le cas d'interaction entre la benzophénone photoexcitée et les amines tertiaires (6) :



La mise en évidence de méthyl-2 pentène-2 al (1,7), lorsque la réaction a lieu en présence d'eau, confirme qu'au moins une partie de la réaction s'effectue par cette voie.

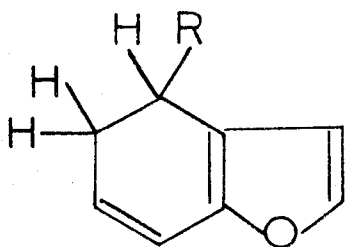
En effet :



D'autre part, le fait que le rendement en dérivé dihydro augmente lorsque l'on passe d'une amine primaire à une amine tertiaire est en accord avec l'hypothèse que la photoréaction passe par l'intermédiaire d'un exciplexe (8).

Les rendements en dihydro-2,3 phényl-3 benzo(b)furanne dans la n-propylamine, la diéthylamine et la triéthylamine (avec 10% de méthanol) sont 10,20 et 30% respectivement et augmentent donc avec la diminution du potentiel d'ionisation de l'amine (les potentiels de première ionisation des amines précitées étant de 8,78-8,01 et 7,50 eV respectivement) (9).

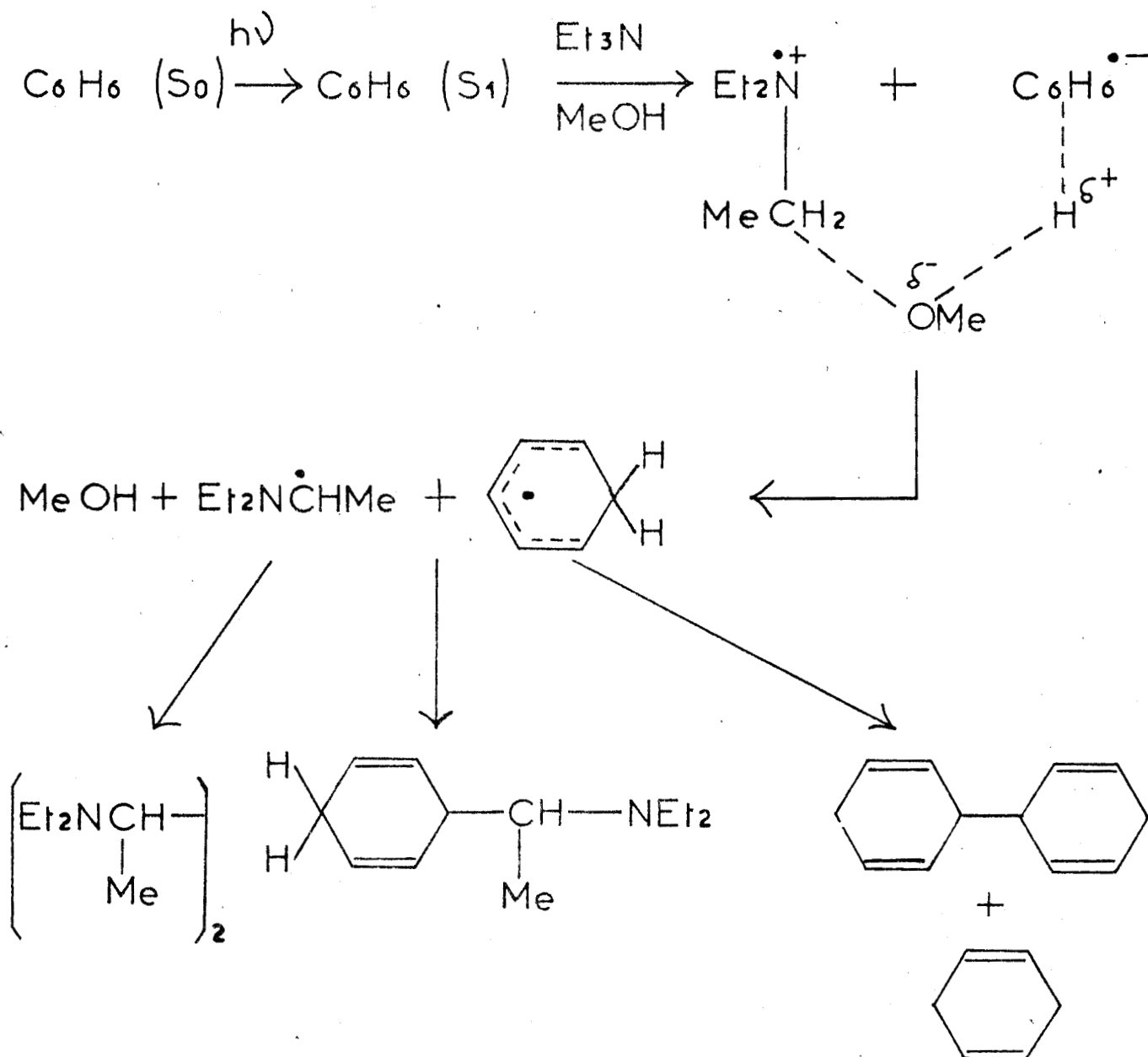
D'après le schéma réactionnel exposé ci-dessus, les dérivés Ia, IV et V devraient conduire aux adduits suivants (la densité maximale de spin de leur radical anion étant en position 4) :



Or la perte de stabilisation qu'entraîne la formation d'un dérivé dihydro étant nettement supérieure dans le cas d'un cycle à six chaînons que dans le cas d'un cycle à cinq chaînons, il est normal que de tels composés d'addition n'aient pu être mis en évidence quelle que soit l'amine où est conduite la réaction.

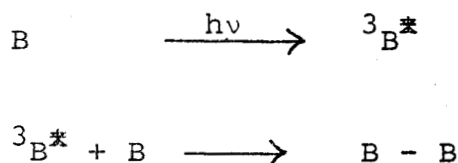
D'autre part, B. PLANCKAERT (10) a montré que la fluorescence du benzo(b)furanne est inhibée par les amines de la même façon que celle de ses dérivés photoréduits. Ces faits justifient l'hypothèse avancée pour expliquer la non photoréduction du benzo(b)furanne, ainsi que celle des composés Ia et IV.

Remarque : Dans nos expériences avec la triéthylamine, nous avons ajouté du méthanol. BRYCE-SMITH et alii (11) ont en effet montré que ce dernier facilite la photoréduction du benzène par une amine tertiaire, selon le schéma :



* L'irradiation du diphenyl-2,3 benzo(b) furanne III (12), appartenant au même groupe que Ib et II, conduit essentiellement à un produit de photocyclisation : le benzo(b)phénanthro{9,10d}furanne, dans de nombreux solvants. Dans la propylamine, par contre, on obtient avec un rendement élevé (65%) le dihydro-1,4 benzo(b)phénanthro{9,10d} furanne, alors qu'un produit d'addition de l'amine sur III a également été mis en évidence. La présence de ce dernier, ainsi que la formation de méthyl-2 pentène-2 al, lorsque l'irradiation a été faite dans une solution aqueuse de propylamine, confirme qu'un exciplexe se forme au cours de cette réaction.

* Par contre, le phényl-2 benzo(b)furanne Ia, appartenant à l'autre groupe de composés, se dimérise dans les amines ainsi que dans d'autres solvants (éther éthylique, éthanol, benzène...), mais ne conduit à aucun corps isolable pouvant être formé à partir d'un exciplexe. KRAUCH et ses coll. (13) ont montré que cette photodimérisation ne peut se faire qu'en présence de sensibilisateurs de triplet et que seuls des dimères tête-à-tête sont formés. Des travaux plus récents (14,15) ont confirmé que la dimérisation des dérivés benzo(b)furanniques se faisaient par l'attaque d'une molécule dans son état triplet excité sur une molécule dans son état fondamental :



la structure des dimères obtenus n'ayant pas été le plus souvent établie avec exactitude.

En fait, il se trouve que la quasi-totalité des réactions d'addition photochimiques des dérivés benzo(b)furanniques concernent l'état triplet (16).

III - PARTIE EXPERIMENTALE -

Les irradiations sont effectuées à l'aide de lampes basse pression à vapeur de mercure du type HANAU N-N 1544 - 15 W, placées dans un tube de quartz, lui-même immergé dans un réacteur où se trouve la solution à irradier. Tous les échantillons sont éclairés 24 heures, un courant d'azote traversant le réacteur pendant cette période.

La concentration des solutions est de 1g d'hétérocycle pour 100 ml de n-propylamine, diéthylamine, triéthylamine (ou un mélange de 90 ml de triéthylamine et 10 ml de méthanol). Après élimination du solvant sur évaporateur rotatif BUCHI, le produit brut de la réaction est filtré sur une colonne de gel de silice avec de l'éther de pétrole comme éluant. Les résines sont retenues sur la colonne, alors que les produits principaux, moins polaires, sont recueillis, puis isolés par chromatographie préparative en phase vapeur sur autoprep A 700 équipé d'une colonne Apiézon L 10% sur chromosorb W (dimensions : 8 pieds X 0,375 pouce ; température 220°C).

Les rendements ont été déterminés par chromatographie analytique sur F et M modèle 810 équipé d'une colonne S.E. 30 (dimensions : 6 pieds X 0,25 pouce ; température 200°C).

Les spectres R.M.N. ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL C - 60 HL (laboratoire de Physique de l'U.E.R. de Pharmacie de l'Université de Lille II). Les spectres de masse ont été obtenus sur un spectromètre A.E.I. modèle MS 12 (laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université de Bordeaux I, Dr. G. BOURGEOIS) opérant à un potentiel d'ionisation de 70 eV.

Les analyses élémentaires ont été faites par le Centre de Microanalyse du C.N.R.S. à Thiais.

Les points de fusion ont été pris au microscope "REICHERT-THERMOPAN".

1° - SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART -

a) Phényl-2-benzo(b)furanne Ia :

Il a été obtenu par cyclodéshydratation (voir schéma 1) de l' ω -phénoxy-acétophénone* (I) dans l'acide polyphosphorique** (APP) selon la méthode décrite par DAVIES et MIDDLETON (22).

Le rendement de la cyclisation est de 50% et la température de fusion de Ia (après recristallisation dans l'éthanol) est de 120-121°C.

b) Phényl-3-benzo(b)furanne Ib :

Le mode opératoire (voir schéma 1) est le même que précédemment (22), mais la température est cette fois maintenue entre 80 et 85°C.

c) Triméthyl-2,4,7-phényl-3-benzo(b)furanne II :

Le schéma 2 résume toutes les étapes conduisant à ce produit.

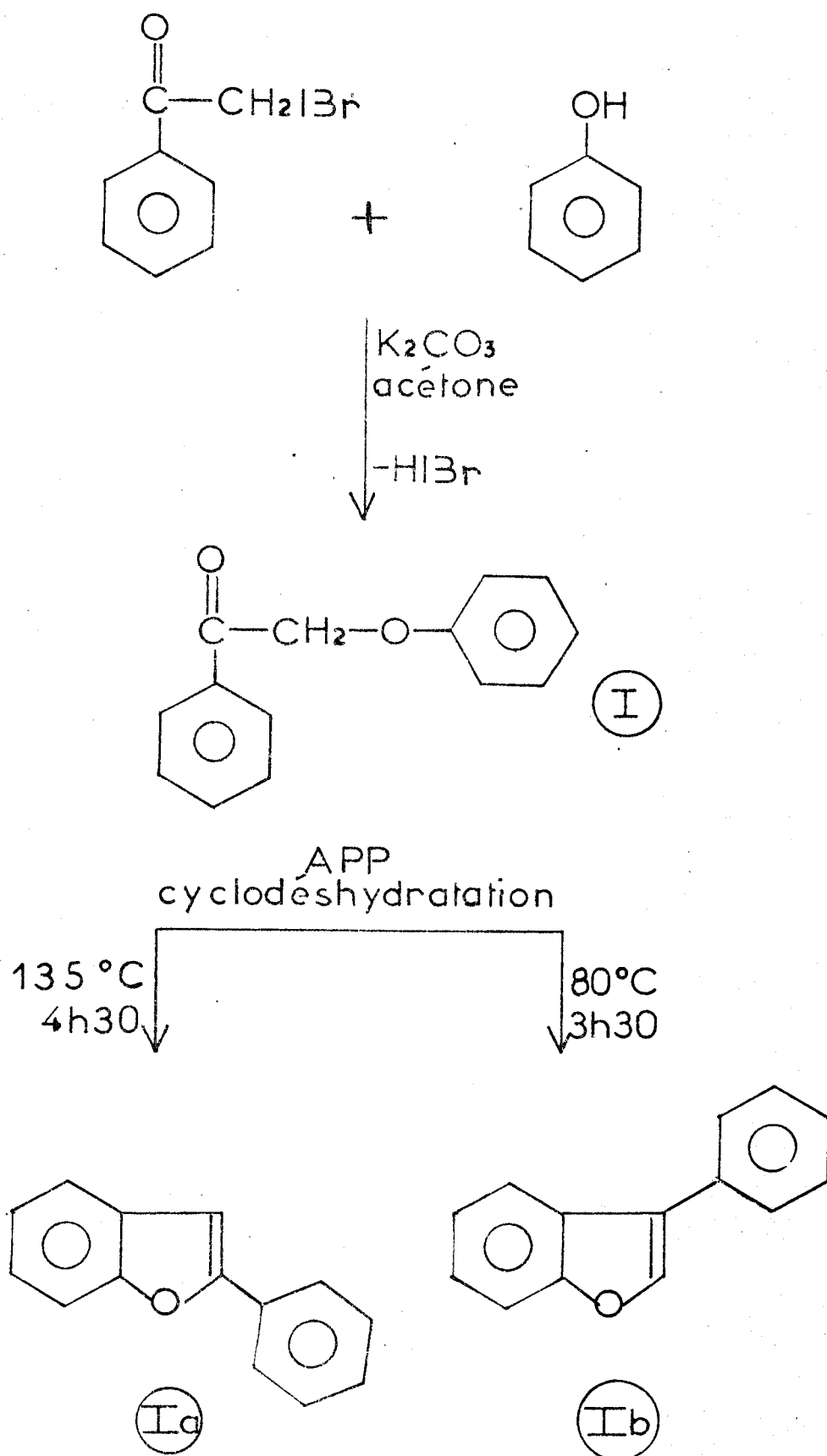
- Lactone IIa (24) :

On chauffe à 250°C pendant une heure 18g d'acide mandélique avec 30g de diméthyl-2,5 phénol. On distille, par entraînement à la vapeur d'eau, le diméthyl-2,5 phénol n'ayant pas réagi. Le résidu huileux est séché, puis traité à l'éthanol. On laisse cristalliser la lactone IIa. F = 101-102°C (70%).

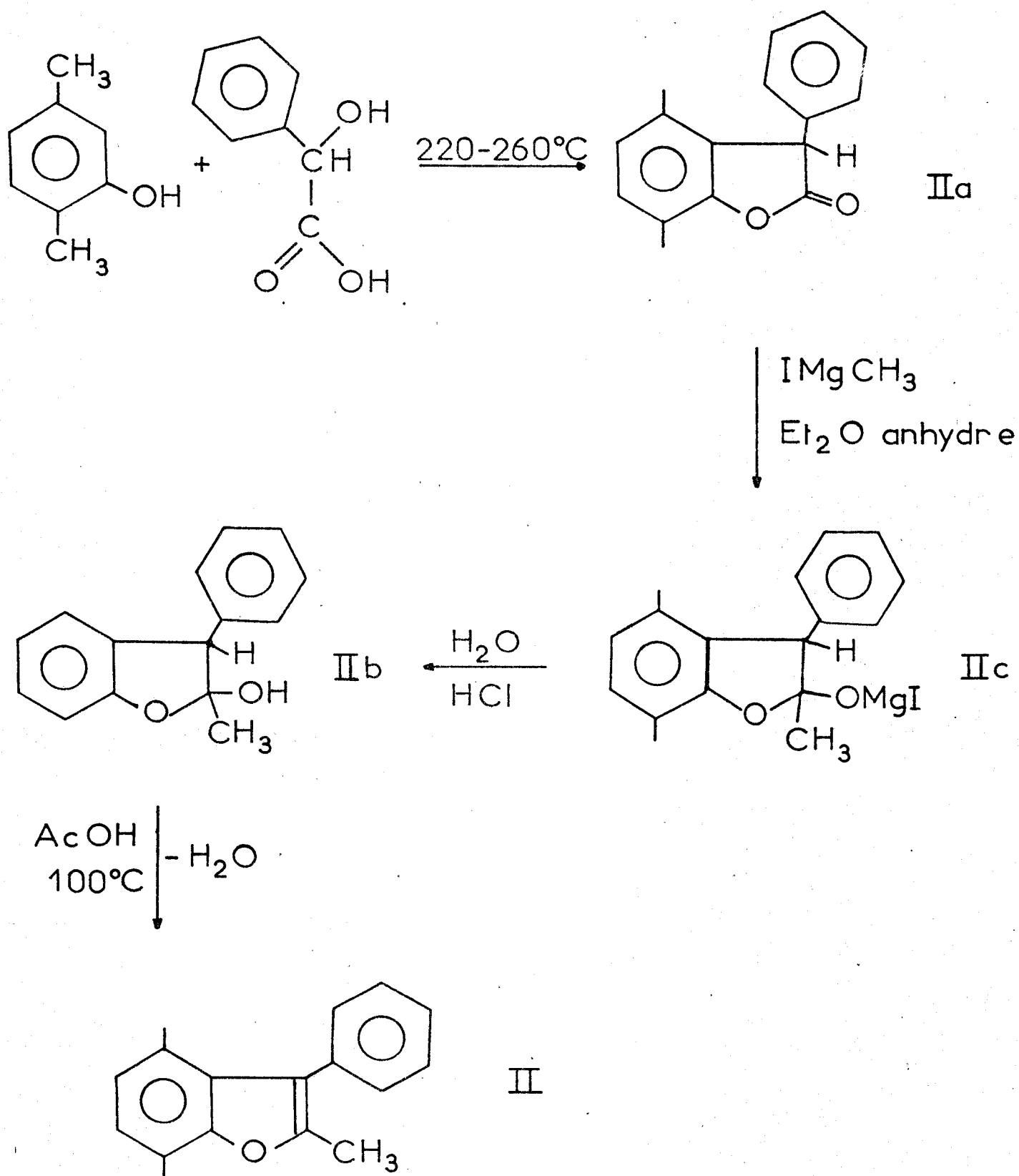
* I est obtenu par condensation de l' ω -bromoacétophénone (23) et du phénol (22).

** L'APP a toujours été fraîchement préparé par dissolution de 420g d'anhydride phosphorique dans 200 ml d'acide orthophosphorique (d = 1,71) et préchauffé pendant 20mn à la température de réaction. La quantité d'APP utilisée était 15 fois celle d' ω -phénoxyacétophénone I mise en réaction.

Le rendement est de 75% et Ib (distillé par entraînement à la vapeur d'eau et recristallisé dans l'éthanol) fond entre 38 et 40°C.



SCHEMA 1



SCHEMA 2

- Triméthyl-2,4,7 phényl-3 coumaranol IIb (25) :

On dissout 15g de lactone IIa dans le minimum d'éther anhydre. On y introduit à froid du méthyliodure de magnésium provenant directement de son milieu de synthèse (on verse goutte à goutte 5ml d'iodure de méthyle -d = 2,3- sur 1,5g de magnésium en tournures en présence de 30ml d'éther anhydre), IIc précipite (sinon on refroidit dans un bain de glace). On introduit alors progressivement quelques morceaux de glace dans la solution étherée jusqu'à ce qu'elle devienne limpide (les résidus inorganiques se collent aux parois de l'erlen). On évapore. Le résidu huileux est porté à ébullition avec une solution de soude 2N. On refroidit, puis on lave le produit insoluble à l'eau. Le cas échéant, on recristallise IIb dans l'éther de pétrole.

- Déshydratation de IIb (26) :

On ajoute 30ml d'acide acétique glacial à 2,4g de IIb. On chauffe au bain marie jusqu'à évaporation totale de l'acide. On dissout le résidu dans l'éther et on le lave avec une solution diluée de soude (10%). On évapore et recristallise dans l'éthanol.

Le triméthyl-2,4,7 phényl-3 benzo(b)furanne fond à 47°C (rendement : 70%).

Son spectre R.M.N. est donné dans le tableau III.

d) Diméthyl-2,3 benzo(b)furanne IV :

Il est obtenu (voir schéma 3) par cyclodéshydratation de la phénoxy-3 butanone-2 (IVa) par H_2SO_4 concentré (d = 1,84 - 65-66° Baumé) selon la méthode décrite par BISAGNI et ROYER (27). IV est purifié par distillation sous pression réduite : $T_{eb} = 118^\circ C$ à 20mm de mercure (rendement : 70%).

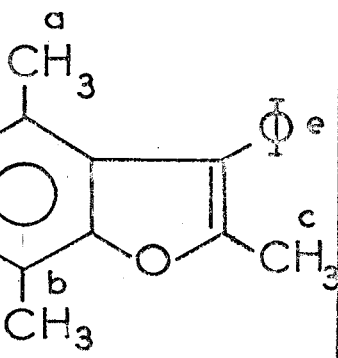
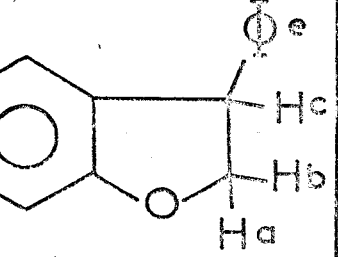
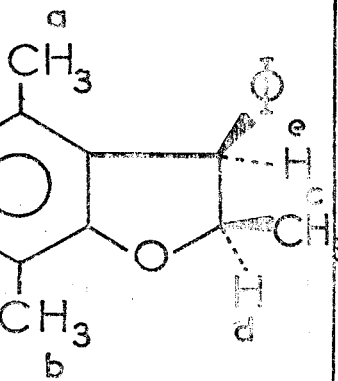
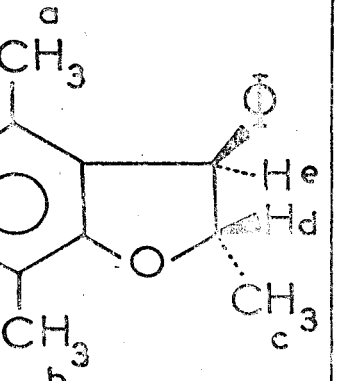
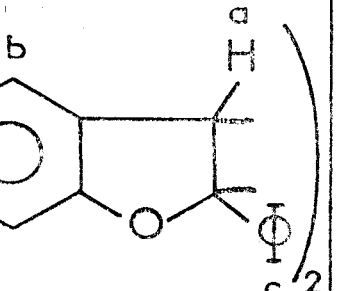
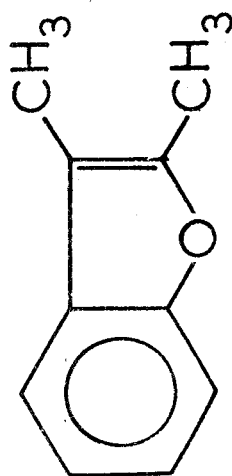
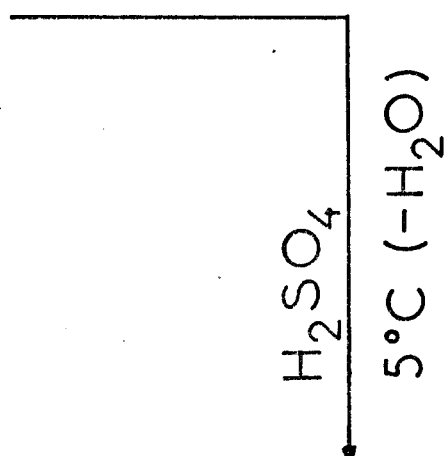
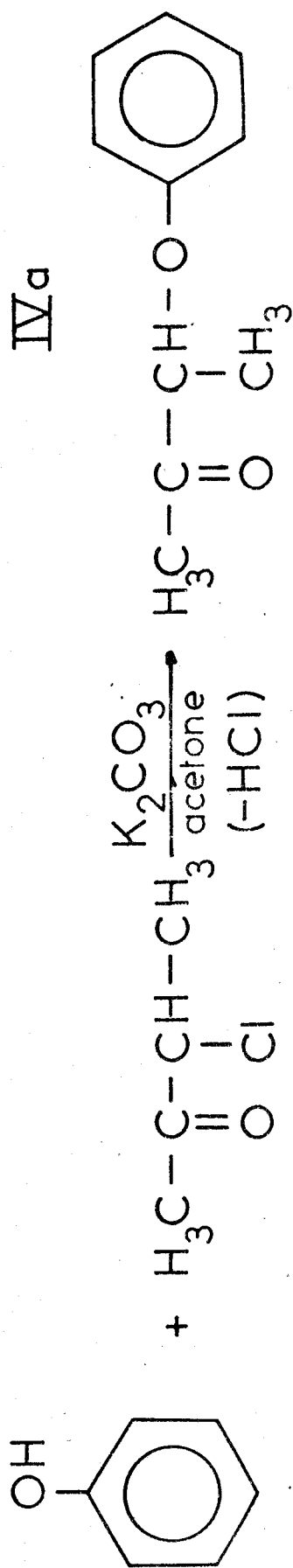
Produit	Solv.	Temp.	Déplacement Chimique (δ) ppm (multiplicité)	C ^{te} Couplage J (Hz)
	CCl ₄	Amb.	H _a 1,98 (s) H _b 2,23 (s) H _c 2,40 (s) H _d 6,58 (dd) H _e 7,13 (s)	
	CCl ₄	Amb.	H _a , H _b , H _c système ABC centré sur 4,5 H _d 6,8 (m) H _e 7,15 (m)	
	CCl ₄	Amb.	H _a 1,87 (s) H _b 2,19 (s) H _c 1,06 (d) H _d 4,25 (d) H _e entre 4,3 et 5,1 non résolu	J _{H_d-H_e} = 8,25 J _{H_c-H_d} = 6,3
	CCl ₄	Amb.	H _a 1,87 (s) H _b 2,19 (s) H _c 1,47 (s) H _d 4,00 (d) H _e entre 4,3 et 5,1 non résolu	J _{H_d-H_e} = 6,0 J _{H_c-H_d} = 6,3
	DMSO d ₆	70°C	H _a 4,95 (s) H _b 6,75 (m) H _c 7,20 (m)	

TABLEAU III



IV

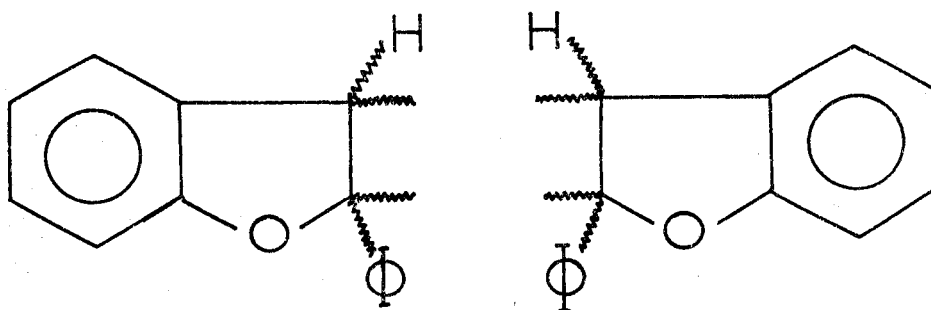


2° - IDENTIFICATION DES PRODUITS PHOTOCIMIQUES -

Leurs spectres R.M.N. sont tous rassemblés dans le tableau III.

a) Irradiation du phényl-2 benzo(b) furanne Ia :

Le dimère du diphenyl-2 benzo(b) furanne commence à se déposer sur les parois du réacteur au bout de 2 à 3 heures d'irradiation. En fin de réaction, on filtre le contenu du réacteur et on recristallise le dimère obtenu dans le benzène (rdt. 51%). Son point de fusion est de 283-284°C. Sa stéréochimie exacte n'a pu être déterminée, mais on peut penser que sa structure serait la suivante :



Analyse : $C_{28}H_{20}O_2$ (M = 388)

	C	H	O
% Calculé	86,57	5,19	8,24
% Trouvé	86,03	5,28	8,40
	86,19	5,26	8,52
	86,02	5,26	

Spectre de masse : M^+ : 388 pic intense à $M^+/2$: 194

b) Irradiation du phényl-3 benzo(b) furanne Ib :

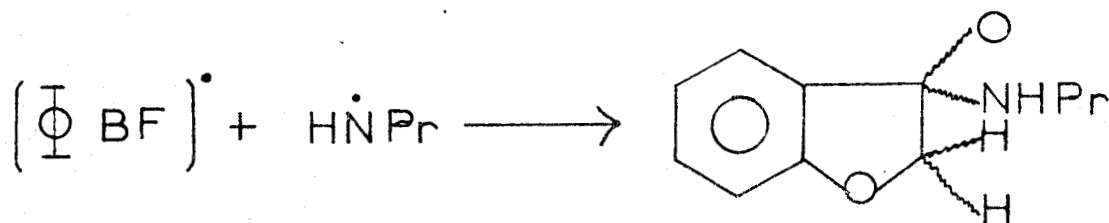
On obtient du dihydro-2,3 phényl-3 benzo(b) furanne qui a été isolé par C.P.V. préparative. Il a été recristallisé dans l'éthanol F = 35-37°C. Les rendements ont été déterminés par C.P.V.. Ainsi, dans le mélange triéthylamine-méthanol on a obtenu 30% de produit photoréduit, alors que 70% du produit de départ n'ont pas réagi. Dans la diéthylamine ces proportions sont respectivement de 20% et 80%, alors qu'elles ne sont plus que de 10% et 90% dans la n-propylamine.

Analyse : $C_{14}H_{12}O$ (M = 196)

	C	H	O
% Calculé	85,61	6,18	8,12
% Trouvé	85,68	6,16	8,15

Spectre de masse : m/e (intensité relative %) 196 (M^+ 100) ; 181 (14) ; 167 (25) ; 165 (28) ; 91 (16)

Remarque : Le chromatogramme du produit brut de l'irradiation du phényl-3 benzo(b) furanne laisse apparaître, en plus du pic correspondant au produit de réduction, un second pic avec épaulement (très peu intense < 1%) pouvant correspondre à un produit d'addition du type de ceux isolés par PAC et SAKURAI (28) au cours de l'irradiation d'anthracène en présence de différentes amines :



L'épaulement observé sur le chromatogramme est probablement dû à la présence des deux isomères cis et trans.

Toutes les tentatives faites pour isoler ces composés se sont avérées infructueuses.

Le méthyl-2 pentène-2 al a été mis en évidence par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone (F = 162-163°C).

c) Irradiation du triméthyl-2,4,7 phényl-3 benzo(b) furanne

II :

On a isolé dans ce cas, par C.P.V. préparative, un mélange inséparable de cis et trans dihydro-2,3 triméthyl-2,4,7 phényl-3 benzo(b) furanne se présentant sous un aspect huileux. Le rendement global est de 20% (le produit de départ n'ayant pas réagi représentant 80%) quand l'irradiation est faite dans la triéthylamine.

D'après le spectre R.M.N. (voir tableau III) et en supposant que $J_{trans} < J_{cis}$, on peut dire que les deux isomères sont dans un rapport 1/2 et que l'isomère cis semble être prépondérant (29,30).

Spectre de masse : m/e (intensité relative %) 238 (M^+ 100) ; 223(69) ; 209(23) ;
195(19)

M^+ calculé pour $C_{17}H_{18}O$: 238
trouvé : 238

d) Irradiation du diphényl-2,3 benzo(b) furanne III :

La photocyclisation de ce composé a déjà été décrite par COUTURE (12a).

e) Irradiation du diméthyl-2,3 benzo(b) furanne IV :

Dans les conditions décrites précédemment, ce composé ne conduit à aucune photoréduction. Aucun autre produit n'a pu être identifié par C.P.V..

f) Irradiation du benzo(b) furanne V :

De la même façon, GRANDCLAUDON (1) a montré que le benzo(b) furanne ne conduit à aucun composé d'addition ou de réduction quand il était irradié dans la propylamine.

B I B L I O G R A P H I E

--oooOooo--

- (1) P. GRANDCLAUDON, A. LABLACHE-COMBIER et C. PÁRKÁNYI
Tetrahedron 29, 651 (1973).
- (2) A. LABLACHE-COMBIER
Bull. Soc. Chim. France 4791 (1972).
- (3) S.G. COHEN, A. PAROLA et G.H. PARSONS Jr.
Chem. Rev. 73, 141 (1973).
- (4) C. PÁRKÁNYI, A. LABLACHE-COMBIER, J. MARKO et H. OFENBERG
J. Org. Chem. 41, 175 (1976).
- (5) J.A. BARLTROP
Pure Appl. Chem. 33, 179 (1973).
- (6) H.D. ROTH et M.L. MANNION
J. Amer. Chem. Soc. 97, 6886 (1975).
- (7) A. COUTURE
Thèse de Doctorat ès Sciences, Lille, 10.07.1974.
- (8) A. WELLER
"Progress in Reactions Kinetics", Vol. 1, Ed. par G. PORTER,
Pergamon Press, Londres (1961), 187.
- (9) K. WATANABE
J. Chem. Phys. 26, 542 (1957).
- (10) B. PLANCKAERT et A. LABLACHE-COMBIER
Résultats non publiés.

- (11) D. BRYCE-SMITH, M.T. CLARKE, A. GILBERT, G. KLUNKLIN et
G. MANNING
Chem. Comm. 916 (1971).
- (12)a) A. COUTURE, A. LABLACHE-COMBIER et H. OFENBERG
Tetrahedron Letters 2497 (1974)
Tetrahedron 31, 2023 (1975).
- b) Voir (7), 72..
- (13) C. KRAUCH, W. METZNER et G.O. SCHENK
Chem. Ber. 99, 1723 (1966).
- (14) Y. KAWASES, S. YAMAGUCHI, H. OCHIAI et H. MORITA
Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 2660 (1974).
- (15) S. FARID, S.E. HARTMAN et C.D. de BOER
J. Amer. Chem. Soc. 97, 808 (1975).
- (16) K. TAKAMATSU, H.S. RYANG et H. SAKURAI
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 903 (1973).
- (17) A. STREITWIESER Jr.
"Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", 155,
Wiley, New-York (1961).
- (18) R. ZAHRADNIK, I. TESAROVA et J. PANCIR
Coll. Czech. Chem. Comm. 36, 2867 (1971).
- (19) J. FABIAN, A. MEHLHORN et R. ZAHRADNIK
Theor. Chim. Acta 12, 247 (1968).
- (20) Voir (18), 135.
- (21) R. ZAHRADNIK
Advan. Heterocycl. Chem. (Ed. par A.R. KATRITSKY), vol.5,
1, Academic Press, London, New-York (1965).
- (22) W. DAVIES et S. MIDDLETON
J. Chem. Soc. 822 (1958).

- (23) Pour la synthèse, voir R.M. COWPER et L.H. DAVIDSON
Org. Synth. Coll. Vol. III, 480.
- (24) B.I. ARVENTIEV
Ann. Sc. Univ. Iasi XXIV, 85 (1938)
Chem. Abstr. 33, 1693 (1939).
- (25) B.I. ARVENTIEV et H. OFENBERG
Ibid. XV, 28 (1969).
- (26) B.I. ARVENTIEV, H. WEXLER et M. STRUL
Acad. Repub. Pop. Rom., Fil. Iasi, Stud. Cercet. Stiint.
Chim. 12, 87 (1961).
Chem. Abstr. 57, 9772 (1962).
- (27) E. BISAGNI et R. ROYER
Bull. Soc. Chim. Fra., 925 (1962).
- (28) C. PAC et H. SAKURAI
Tetrahedron Letters 3829 (1969).
- (29) D.P. BRUST, D.S. TARBELL et S.M. HECHT
Proc. N.A.S. 53, 233 (1965).
- (30) G. BINSCH, R. HUISGEN et H. KÖNIG
Chem. Ber. 97, 2893 (1964).
- (31) T.Q. MINH, L. CHRISTIAENS, P. GRANDCLAUDON et
A. LABLACHE-COMBIER
Soumis à publication.
- (32) D.C. NECKERS, J.H. DOPPER et H. WYNBERG
J. Org. Chem. 5, 1582 (1970).
- (33) Nous remercions le Professeur C. PÁRKÁNYI de l'Université
du Texas à El Paso pour avoir effectué ces calculs.

A N N E X E

-0-0-0-0-0-0-0-0-

Des études sont actuellement en cours au laboratoire, visant à déterminer la stéréochimie exacte des adduits cyclobutaniques obtenus par photoaddition du trans dichloro-1,2 éthylène sur des dérivés benzo(b)sélénophéniques.

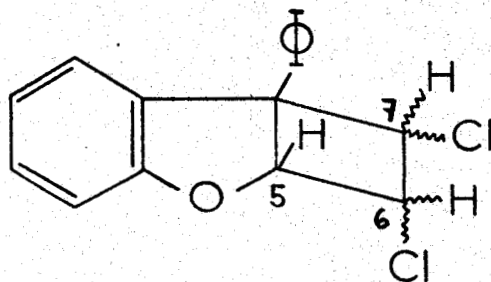
C'est dans ce cadre que nous avons irradié le phényl-3 benzo(b)furanne avec le réactif précité.

I - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX -

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles exposées dans le chapitre précédent, nous avons irradié 1g de phényl-3 benzo(b)furanne dans 100 ml de trans dichloro-1,2 éthylène durant 12 heures^{*}. Après évaporation du solvant, nous avons isolé par CPV préparative deux composés :

- DCE I avec un rendement relatif de 35%, se présentant comme une huile jaunâtre non cristallisable.
- DCE II avec un rendement relatif de 65%, se présentant sous forme de cristaux incolores dont le point de fusion est de 85-87°C, (recristallisé dans l'éther de pétrole 60-80°C).

D'après l'étude de leurs spectres R.M.N., de masse et de leur analyse centésimale, il s'agit de deux adduits cyclobutaniques, isomères l'un de l'autre et dont la structure serait :



* Les résultats sont identiques en présence, ou en absence, de benzophénone.

<u>R.M.N.</u> *	<u>DCE I</u>	$\delta_{H_5} = 5,70$	$J_{H_5 - H_6} = 6,50$
		$\delta_{H_6} = 4,62$	$J_{H_5 - H_7} = - 0,40$
		$\delta_{H_7} = 4,58$	$J_{H_6 - H_7} = 5,10$
	<u>DCE II</u>	$\delta_{H_5} = 5,05$	$J_{H_5 - H_6} = 4,0$
		$\delta_{H_6} = 4,20$	$J_{H_5 - H_7} = 0,90$
		$\delta_{H_7} = 4,66$	$J_{H_6 - H_7} = 7,40$

<u>ANALYSE</u>	<u>DCE II</u>	$C_{14}H_{12}OCl_2$ (291)	
		Calc. C	65,98
		H	4,12
		O	5,49
		Cl	24,39
		Trouvé C	66,33 ; 66,39
		H	4,18 ; 4,17
		O	5,78
		Cl	23,90

MASSE Le pic prédominant (100%) correspond à celui du phényl-3 benzo(b) furanne (32).

* Les spectres ont été enregistrés sur un appareil VARIAN HA-100 du laboratoire de Chimie Organique Hétérocyclique de Liège (Dr. CHRISTIAENS). Ref. interne : HMDS. Solvant : $CDCl_3$. Les glissements chimiques des protons (δ en ppm) et les constantes de couplage (J en Hz) ont été calculés en assimilant le système des protons 5,6,7 à un système A B X.

(iii)

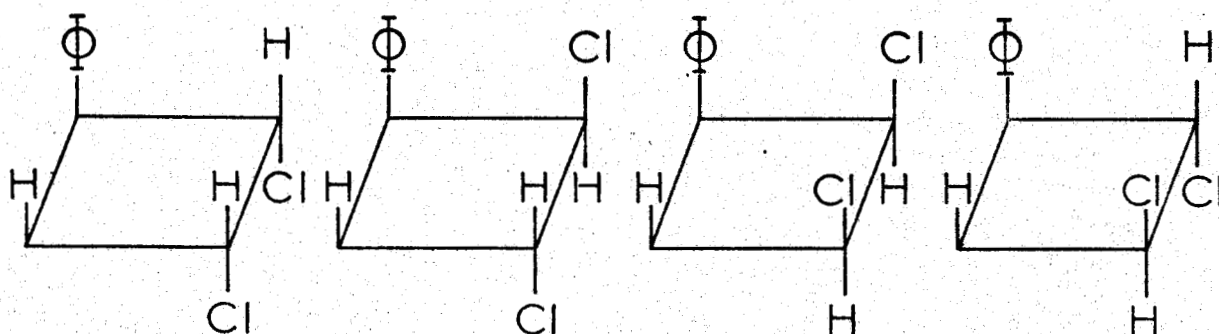
m/e (pourcentage) DCE II : 294 (0,08), 293 (0,57), 292 (0,57),
291 (2,4), 289 (3,74), 255 (8,3),
220 (26,4), 194 (100), 165 (57),
118 (15,3).

Remarque : La trop faible quantité de DCE I isolée ne nous a pas permis, jusqu'à présent, d'en faire une analyse centésimale ou un spectre de masse.

II - DISCUSSION -

LABLACHE-COMBIER et coll. (31) ont montré que, contrairement à NECKERS et coll. (32), on ne pouvait tirer de renseignements configurationnels de l'observation des spectres R.M.N. de ce type de dérivés cyclobutaniques. L'étude de la structure par R.X. de deux isomères obtenus par addition (2 + 2) de dichloro-1,2 éthylène sur l'acétoxy-3 benzo(b) sélénophène montre en effet qu'il n'existe aucun critère absolu pour la détermination par R.M.N. du proton de la configuration relative des substituants de cyclobutanes, comme par exemple la comparaison des constantes de couplage spin-spin cis ou trans ou des valeurs de glissement chimique.

Il nous est donc impossible, dans l'état actuel des renseignements que nous possédons sur DCE I et DCE II, d'attribuer à l'un ou à l'autre l'une des quatre configurations possibles :



et nous envisageons d'étendre cette étude à une série de produits de la même famille, déterminer dans la mesure du possible la structure des adduits obtenus par R.X. et corréler leur structure avec leurs spectres R.M.N..

DEUXIEME PARTIE

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

C H A P I T R E I

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

LA POLARISATION NUCLEAIRE INDUITE CHIMIQUEMENT (C.I.D.N.P.)

PRINCIPE ET APPLICATION

--00000000--

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

--oooOooo--

L'enregistrement de spectres R.M.N. au cours de réactions radicalaires (thermiques ou photochimiques) fait souvent apparaître des signaux présentant des intensités anormales : ces polarisations, provenant des produits nouvellement formés et des produits de départ, se traduisent par de l'absorption exaltée ou de l'émission.

De plus, ces intensités varient au cours du temps traduisant le retour du système des spins nucléaires vers l'équilibre thermodynamique.

Ces effets correspondent au phénomène de C.I.D.N.P. et peuvent être de deux types :

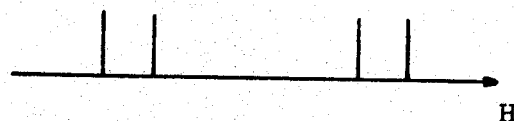
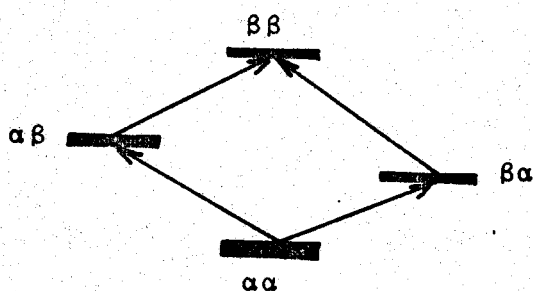
- effet net : les raies sont en absorption exaltée (A) ou en émission (E),
- effet de multiplet : certaines raies sont en absorption exaltée, d'autres en émission. L'effet est noté E/A ou A/E en lisant le spectre des champs faibles vers les champs forts.

En fait, on observe, la plupart du temps, une superposition de ces deux effets (Schéma 1).

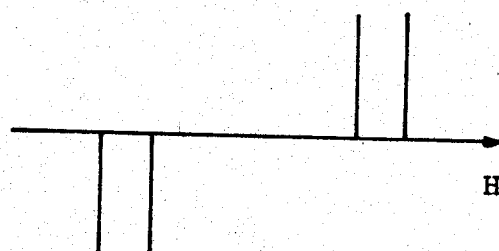
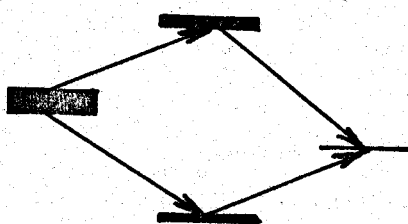
Nous allons rappeler ici, brièvement, l'aspect qualitatif du phénomène. Pour une étude plus détaillée, ainsi que pour le traitement quantitatif (6 en particulier), on se reportera aux nombreux ouvrages parus dans la littérature sur ce sujet (1,9).

--oooOooo--

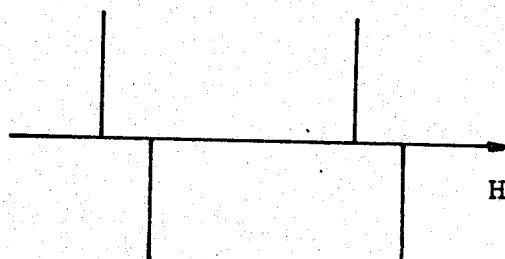
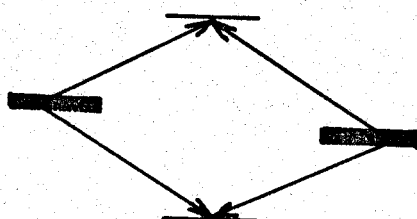
a - Equilibre thermique : spectre normal



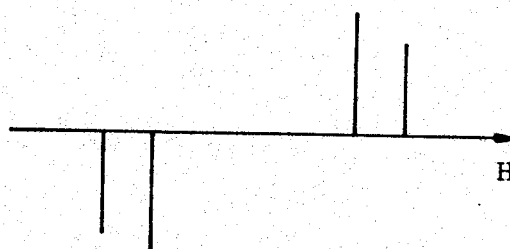
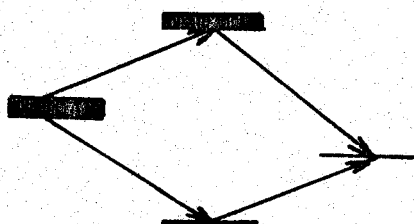
b- Emission et absorption exaltée : E + A



c - Effet de multiplet de phase A/E



d - Superposition de b et c : E + A/E, A + A/E



S C H E M A I

A gauche du schéma, population des états de spin nucléaire.



I - PRINCIPES DE LA C.I.D.N.P. -

Le mécanisme des réactions radicalaires pouvant conduire à l'observation de spectres C.I.D.N.P. est décrit par le schéma 2.

La théorie, maintenant généralement admise, est celle de la paire de radicaux développée par CLOSS et TRIFUNAC et indépendamment par KAPTEIN et OOSTERHOFF (encore appelée théorie CKO, des initiales de ces auteurs).

Elle suit l'évolution d'un radical formé en solution comme partenaire dans une paire ($R_1 \cdot R_2$) et considère que la réactivité de cette paire radicalaire dépend des états de spin nucléaire de ses composants.

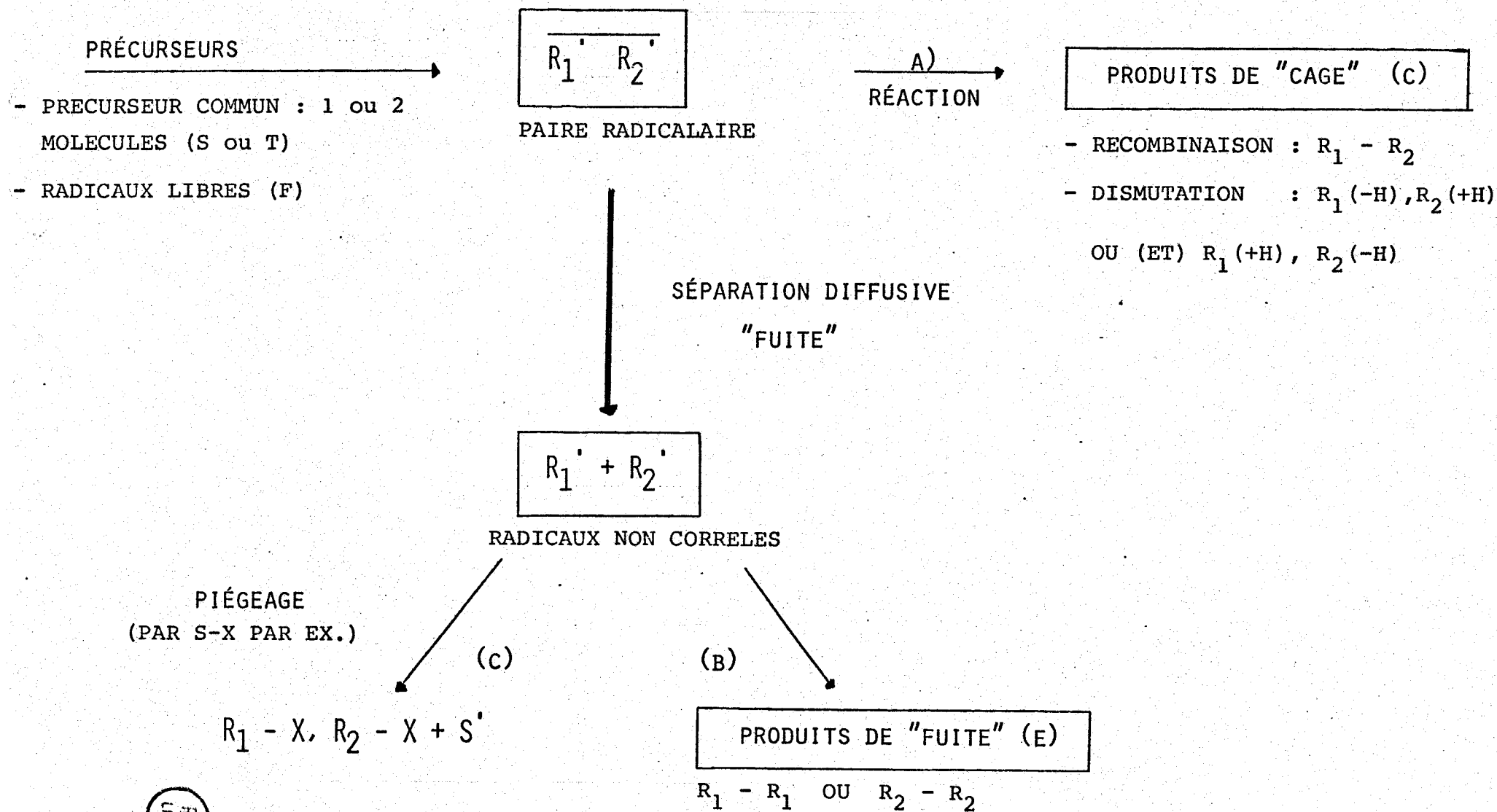
Ainsi cette paire peut-elle être créée à partir de précurseurs dans un état électronique soit singulet (S), soit triplet (T) ou à partir d'une rencontre aléatoire de deux radicaux diffusant (F). On suppose que les spins électroniques et nucléaires sont conservés au cours de la formation de la paire. Il est également logique d'envisager que les produits de "cage" ne peuvent provenir que de paires à l'état S (état attractif), tandis que les produits de fuite proviennent eux de paires à l'état T. En effet ce dernier, étant un état répulsif, conduit au contraire à la séparation des radicaux.

Le fait d'observer des produits de recombinaison à partir d'une paire créée dans un état T et des produits de fuite à partir d'une paire créée dans un état S implique donc qu'une paire, dans un état S(T) à sa naissance, puisse passer dans un état T(S) au bout d'un certain laps de temps, ce processus ne s'arrêtant pas là et pouvant reconduire au bout du même laps de temps à l'état initial.

Ce mélange entre les états S et T est induit par la différence entre les fréquences de précession (ou de LARMOR) des spins électroniques des deux radicaux $R_1 \cdot$ et $R_2 \cdot$ de la paire. Cette différence peut être due à deux effets :

- $R_1 \cdot$ et $R_2 \cdot$ possèdent des facteurs de LANDE g différents (interaction ZEEMAN).
- L'interaction hyperfine résultant des constantes de couplage électron-noyau (couplage hyperfin).

Ces deux effets font que les champs magnétiques locaux ressentis par les spins ne sont pas identiques. L'équation suivante traduit l'influence des



différents paramètres :

$$\Delta \omega = \beta(g_1 - g_2) H_0 + (\sum a_1 m_1 - \sum a_2 m_2)$$

où $\Delta \omega$ représente la différence entre les fréquences de précession

g_i	"	le facteur g du radical
a_i	"	la constante hyperfine de couplage
m_i	"	le nombre quantique magnétique
H_0	"	le champ magnétique extérieur appliqué

La théorie de la C.I.D.N.P. est basée sur la relation entre le mélange S - T* d'une paire et sa réactivité.

* Remarque : En réalité l'état T, étant un état triplement dégénéré, va éclater en 3 niveaux sous l'action d'un champ magnétique externe : T_{+1} , T_{-1} et T_0 . Or les champs magnétiques tels que ceux utilisés en résonance magnétique de haute résolution étant beaucoup plus importants que les champs internes, les composantes du champ hyperfin dans le plan XY seront essentiellement nulles, ce qui ne permettra donc pas les mélanges des états T_{+1} et T_{-1} avec l'état S. Seul l'état T_0 sera donc concerné.

L'origine des polarisations nucléaires observées est liée à la probabilité qu'ont deux partenaires d'une même paire de réagir entre eux. Cette probabilité est fonction du temps et dépend :

- du pourcentage de caractère S de cette paire,
- de la proximité des deux partenaires dans la paire (contrariée par la diffusion),
- de la probabilité de réaction d'une paire de caractère S pur (influencée, entre autres facteurs, par les exigences stériques).

L'origine des polarisations est encore fonction de la population des niveaux nucléaires dépendant elle-même de l'état initial de la paire (S ou T), du signe de la différence des facteurs g (Δg) des deux radicaux et des signes des constantes de couplage hyperfin (a_i). Les spectres, pour lesquels les probabilités des transitions sont essentiellement dépendantes du terme Δg , montrent une exaltation nette, c'est-à-dire que chacun des signaux d'un multiplet est exalté par le même facteur ("effet net" ou "effet Δg "). Si, par contre, ces probabilités sont dominées

par l'interaction hyperfine, on observe "l'effet de multiplet", c'est-à-dire qu'un multiplet contient à la fois des raies en émission et en absorption (voir schéma II).

L'influence de tous ces facteurs est résumée du point de vue qualitatif par les règles de KAPTEIN (10) permettant de prévoir la polarisation des signaux obtenus pour un noyau i (Γ_{ni}), ainsi que la phase d'un multiplet ($\Gamma_{mi,j}$) pour un système de noyaux (i,j) couplés au 1er ordre.

- Règle 1 : (effet net)

$$\Gamma_{ni} = \mu \cdot \epsilon \cdot a_i \cdot \Delta g$$

- Règle 2 : (effet de multiplet)

$$\Gamma_{mi,j} = \mu \cdot \epsilon \cdot a_i \cdot a_j \cdot J_{i,j} \cdot \sigma_{i,j}$$

Les signes de ces expressions sont donnés par le produit arithmétique des signes des différents paramètres :

$$\Gamma_{ni} = + \text{ Absorption } (A)$$

$$\Gamma_{ni} = - \text{ Emission } (E)$$

$$\Gamma_{mi,j} = + \text{ Phase } E/A$$

$$\Gamma_{mi,j} = - \text{ Phase } A/E$$

$$\mu \left\{ \begin{array}{l} + \text{ Quand le couple de radicaux est formé à partir d'un état T ou } \\ \text{ par rencontre diffusive de deux radicaux F.} \\ - \text{ Quand le couple est formé à partir d'un état S.} \end{array} \right.$$

$$\epsilon \left\{ \begin{array}{l} + \text{ Pour les produits de cage (c).} \\ - \text{ Pour les produits de fuite (e).} \end{array} \right.$$

$$\sigma_{i,j} \left\{ \begin{array}{l} + \text{ Si les noyaux } i \text{ et } j \text{ appartiennent au même radical.} \\ - \text{ S'ils appartiennent à des radicaux différents.} \end{array} \right.$$

$$a_i, a_j \left\{ \begin{array}{l} + \text{ ou } - \text{ selon le signe des constantes hyperfines de couplage (déterminé par R.P.E. dans le cas de radicaux libres stables).} \end{array} \right.$$

$$J_{i,j} \left\{ \begin{array}{l} + \text{ ou } - \text{ selon le signe de la constante de couplage nucléaire} \\ \text{(déterminé par R.M.N.)} \end{array} \right.$$

$$\Delta g = g_1 - g_2 \left\{ \begin{array}{l} + \text{ ou } - \text{ Signe donné en désignant le radical portant le proton } i \\ \text{comme le radical } 1 \text{ (les valeurs de } g \text{ sont obtenues à partir} \\ \text{de données R.P.E.)} \end{array} \right.$$

Ces règles sont vérifiées tant que :

- uniquement deux groupes de noyaux équivalents seront pris en considération,
- les précurseurs des couples de radicaux proviennent de l'un des états S, T ou F, mais pas d'un mélange inégal de S et T par exemple,
- les spectres sont du premier ordre.

II - APPLICATIONS ET LIMITES -

Les renseignements que l'on peut tirer des spectres de C.I.D.N.P. sont de deux ordres : mécanistiques et structuraux. Ainsi, peut-on être informé sur :

- Le mécanisme radicalaire de certaines réactions.
- L'identité et les caractéristiques (en particulier la multiplicité) de précurseurs radicalaires.
- L'identité des paires pour lesquelles on observe une polarisation et leur mode de formation.
- Le mode de séparation des paires radicalaires et parfois la durée de vie des radicaux.
- Le signe des constantes de couplage hyperfin ou spin-spin.
- La valeur relative d'un facteur g .

- Le mécanisme de formation d'un produit donné.
- L'observation directe d'intermédiaires diamagnétiques instables de réactions.
- La relaxation spin-réseau de certains radicaux.

L'importance des facteurs d'exaltation fait de la C.I.D.N.P. une méthode très sensible. La C.I.D.N.P. a l'autre avantage sur la R.P.E. de renseigner sur les produits de la réaction eux-mêmes et non pas simplement sur les radicaux intermédiaires qui peuvent ou non prendre part à la réaction.

Cependant, il faut rester très prudent quant aux intensités des polarisations observées. Cette question est très importante pour savoir dans quelles proportions une réaction donnée se fait par la voie radicalaire. En effet, dans certains cas il arrive que des réactions secondaires donnent lieu à des polarisations plus importantes que la réaction principale (11). Le manque d'informations au sujet de la diffusion des radicaux en solution et de la variation des interactions d'échange lors de la durée de vie du couple rend impossible la prévision des exaltations des intensités spectrales. Il est cependant certain que la plus large disponibilité des spectromètres R.M.N. à transformée de FOURIER va stimuler des études quantitatives de cette sorte (12).

D'autre part, la technique du "Flow" permet à présent l'étude à champ magnétique faible et de réactions très rapides (13).

L'utilisation complémentaire de la R.P.E. (qui renseigne plus sûrement sur l'identité d'un intermédiaire radicalaire et qui donne, en particulier, accès aux paramètres a et g) et de la C.I.D.N.P. s'avère cependant indispensable pour permettre d'élucider les mécanismes réactionnels de certaines réactions radicalaires.

Hormis le proton ^1H , d'autres noyaux ont également été étudiés en C.I.D.N.P., parmi lesquels on peut citer : ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P , ^2H , ^{15}N (12).

Enfin, on peut relever un phénomène intrigant du mécanisme par paires radicalaires et qui commence à peine à être exploré : l'influence du champ magnétique sur le rendement de certaines réactions chimiques ou photo-chimiques (14).

--oooOooo--

B I B L I O G R A P H I E

--00000000--

Ouvrages généraux sur la C.I.D.N.P. (1-9)

- (1) G.L. CLOSS
Spect. Lect. XXIIIrd Int. Cong. Pure Appl. Chem. 4,
19 (1971).
- (2) S.H. PINE
J. Chem. Ed. 49, 664 (1972).
- (3) "Chemically Induced Magnetic Polarization", Ed. par A.R. LEPLEY
et G.L. CLOSS, Wiley, New-York (1973).
- (4) H.D. ROTH
Mol. Photochem. 5, 91 (1973).
- (5) H.R. WARD
"Free Radicals", Ed. par J.K. KOCHI, Wiley, New-York,
Ch. 6, 239 (1973).
- (6) P.G. FRITH et K.A. Mc LAUCHLAN
NMR Chem. Soc. Spec. Periodical Rep., London, Vol. 3,
378 (1974).
- (7) "CIDNP et CIDEP", C. RICHARD et P. GRANGER
Springer Verlag, Berlin (1974).
- (8) R. KAPTEIN
"Advances in Free Radical Chemistry", Ed. par G.H. WILLIAMS,
Vol. 5, Ch. 5, 319 (1975).
- (9) H. FISCHER
"CIDNP, Principles and Applications in Photochemistry",
présenté à l'Ecole d'Eté de l'E.P.A., Louvain (sept. 1976).

- (10) R. KAPTEIN
Chem. Comm. 732 (1971).
- (11) B. BLANK et H. FISCHER
Helv. Chim. Acta 54, 905 (1971).
- (12) Voir (8) et ref. qui y sont citées.
- (13) R.G. LAWLER et M. HALFON
Rev. Sci. Instrument. 45, 84 (1974).
C.A. FYFE, M. COCIVERA et S.W.H. DAMJI
Chem. Comm. 743 (1973).
M. COCIVERA, C.A. FYFE, S.P. VAISH et H.E. CHEN
J. Amer. Chem. Soc. 96, 1611 (1974).
- (14) Y. TANIMOTO, H. HAYASHI, S. NAGAKURA, H. SAKURAGI et
K. TOKUMARU
Chem. Phys. Let. 41, 267 (1976).

C H A P I T R E II

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

COMPORTEMENT DE L'ANTHRACENE EN PRESENCE
DE RADICAUX TRICHLOROMETHYLES

--0000000--

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

--oooOooo--

De nombreuses études ont été faites quant à la réactivité (thermique ou photochimique) de différents dérivés aromatiques vis-à-vis de radicaux trichlorométhyles. Cependant, la complexité et l'instabilité des produits formés au cours de ces réactions n'ont pas permis la caractérisation de ces derniers et la formation des intermédiaires postulés n'a jamais été démontrée avec certitude.

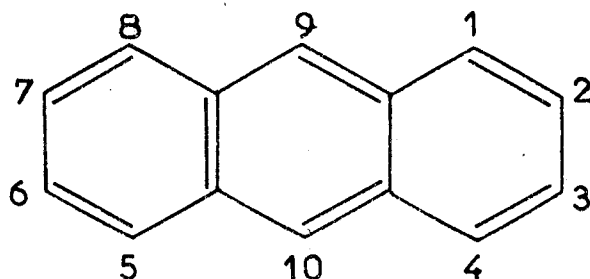
Nous avons appliqué les techniques de la C.I.D.N.P. à l'étude du comportement photochimique de l'anthracène (et de quelques uns de ses dérivés) en présence de tétrachlorure de carbone pour tenter d'identifier certains de ces intermédiaires, ainsi que leur mode de formation.

Dans un premier chapitre, nous rappellerons les travaux réalisés jusqu'à l'heure actuelle sur ce sujet (études chimiques et spectroscopiques), alors que dans le second nous exposerons nos propres résultats et les informations mécanistiques apportées par l'application des règles de KAPTEIN aux polarisations observées sur nos différents spectres.

--oooOooo--

I - NOMENCLATURE -

L'anthracène est un hydrocarbure polyaromatique constitué par la juxtaposition linéaire de trois noyaux benzéniques. La numérotation des différents atomes de carbone se fait de la façon suivante :



Les positions 9, 10 (encore appelées méso) sont très réactives et font que l'anthracène conduit facilement à des composés d'addition.

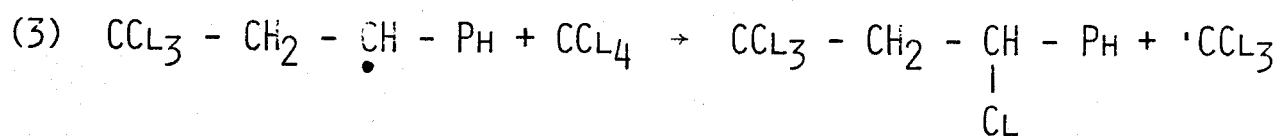
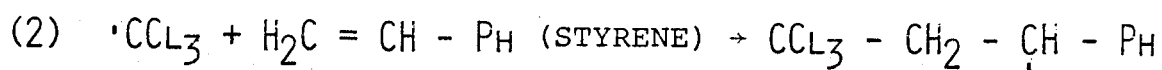
Les positions 1, 4, 5, 8 sont encore notées α alors que les positions 2, 3, 6, 7 sont les positions β .

II - RÉACTION THERMIQUE DE L'ANTHRACÈNE AVEC CCl_4 -

KOOYMAN et FARENHORST (1) remarquèrent, au cours de leurs études sur l'addition de radicaux trichlorométhyles sur le n-hexadécène ou le styrène, que le fait d'ajouter des hydrocarbures aromatiques aux réactifs précités retardait cette addition. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'addition du radical trichlorométhyle (propagateur de la chaîne) à l'hydrocarbure aromatique, de préférence à l'arrachement d'hydrogène, en accord avec KHARASCH (2). Le nouveau radical ainsi formé serait incapable de prolonger la chaîne, c'est-à-dire d'arracher un atome de chlore à CCl_4 pour conduire à $\cdot\text{CCl}_3$ (voir schéma 1). Il ressort de ces travaux que la réactivité des dérivés aromatiques considérés est liée à la valeur de l'indice de valence libre le plus élevé (sur la position la plus réactive) de ces molécules. Cependant, l'indice de valence libre constituant essentiellement une propriété statique s'applique uniquement à un état stationnaire de la molécule libre et il ne peut donner des renseignements que sur



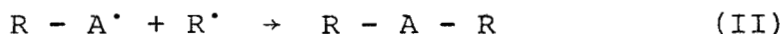
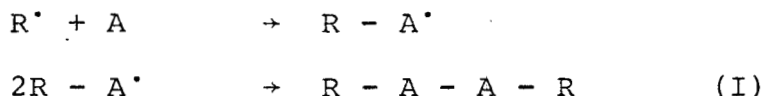
(Incapable de donner une réaction du type (3))



S C H É M A I

la toute première étape de la réaction et non sur des étapes ultérieures .

LEVY et SWARC (3) ont abouti à des résultats identiques avec des radicaux méthyles. La réaction aurait donc lieu selon le schéma :

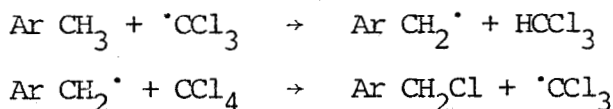


où $R = CH_3$, CCl_3 ou $(CH_3)_2C^{\bullet}CN$ et $A = Anthracène$.

Les produits de type (I) et (II) ont été mis en évidence (4) lorsque R était le radical cyano-2 propyl-2 (voir schéma 2).

Il a également été montré que la réactivité de dérivés de l'anthracène substitué en position 9 est plus forte lorsque le substituant est donneur d'électrons (5). D'autre part, comme cela avait été prédit par KOOYMAN (6), ces dérivés réagissent préférentiellement en position 10, ce qui s'est trouvé confirmé par l'étude par C.I.D.N.P. de l'addition du radical cyano-1 méthyl éthyl-1 sur le bromo-9 anthracène (7). Il y a cependant deux exceptions :

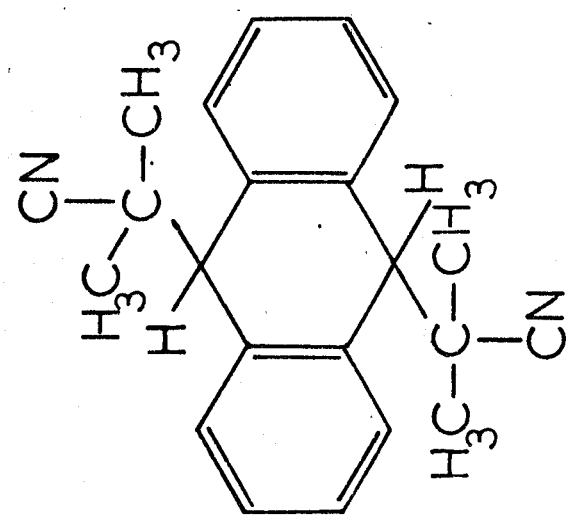
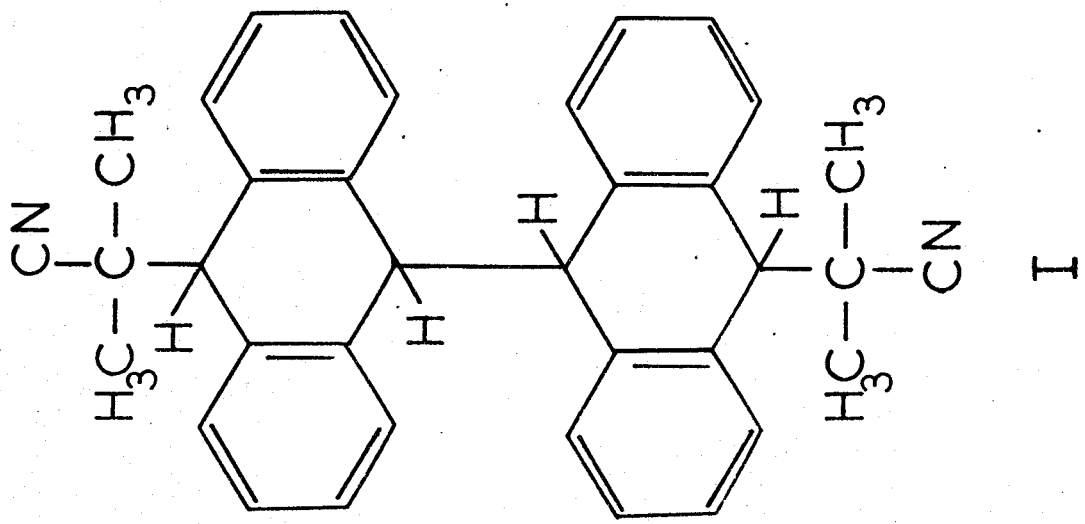
- L'empêchement stérique de la résonance (pour un substituant nitro par exemple).
- La présence d'atomes d'hydrogène labiles (comme dans le dérivé 9-méthylé) conduit de préférence à des réactions sur les chaînes latérales plutôt que sur les positions méso (65% pour 35%) (8).



On pense que l'état de transition pour l'abstraction d'hydrogène par le radical trichlorométhyl doit fortement ressembler au radical libre intermédiaire postulé ($Ar CH_2^{\bullet}$). GILLIOM et coll. (9) ont également conclu dans le même sens lors de l'étude du rendement de l'abstraction d'hydrogène en fonction de différents paramètres d'orbitales moléculaires.



SCHEMA 2

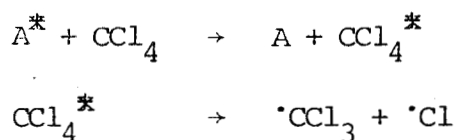


III - LA RÉACTION PHOTOCHEMIQUE -

BOWEN et ROHATGI (10) ont montré que, lors de l'irradiation de l'anthracène (A) en solution dans le tétrachlorure de carbone (dans le proche U.V.), il se formait des dimères ainsi que des produits de substitution du dihydro-9,10 anthracène (schéma 3). Le rendement quantique de réaction est égal à 0,4 et est indépendant des concentrations initiales de l'anthracène. Ces produits sont cependant instables et éliminent rapidement une molécule de chlorure d'hydrogène (HCl) pour conduire à des anthracènes substitués*. Le chloro-9 anthracène, formé de cette façon, conduirait par une réaction ultérieure avec le solvant (analogue à celle de l'anthracène de départ) au dérivé dichloro. D'autres modes d'élimination de HCl (en particulier à partir de CCl_3^{**}) peuvent conduire à d'autres types de produits (plus ou moins condensés), qui rendent impossible une identification complète du résidu résineux obtenu après réaction.

D'autre part, l'anthracène singulet n'ayant pas réagi selon cette voie passe à l'état triplet, conduisant au peroxyde d'anthracène de la même façon que si la réaction avait été effectuée dans le sulfure de carbone (12). En plus, une partie des radicaux formés au cours de la réaction avec le solvant serait également oxydée.

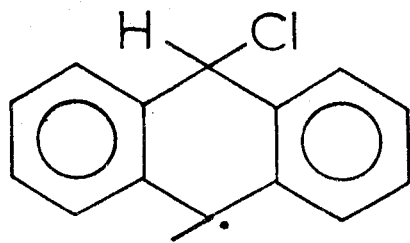
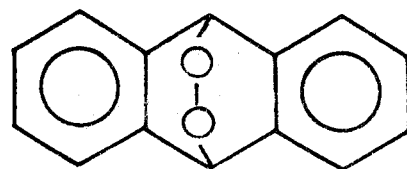
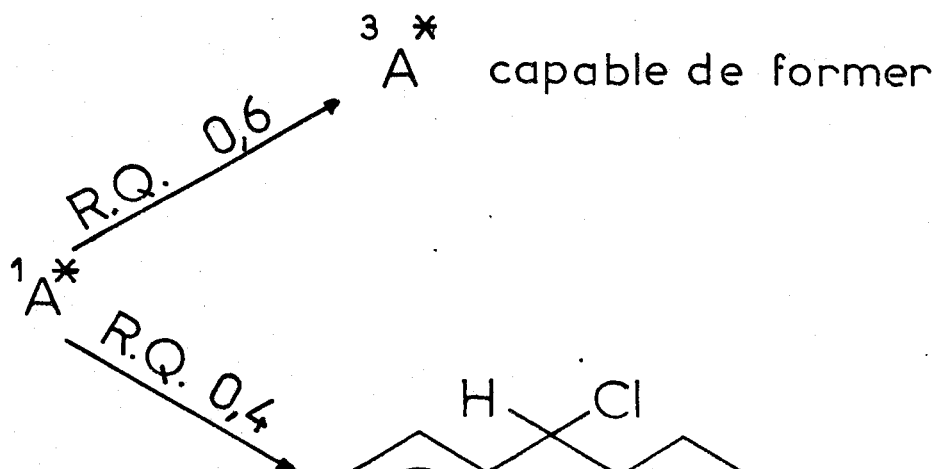
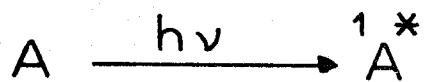
L'échelle des réactivités pour des composés polyaromatiques irradiés en présence de CCl_4 est voisine de celle établie pour ces mêmes composés lorsqu'ils réagissent à l'état fondamental (13). Cependant, si ces composés agissent toujours comme des intercepteurs de radicaux libres (1a), (3), le comportement particulier du naphtacène dans la série étudiée a amené à penser que la réaction pouvait être dans ce cas la réaction de photolyse sensibilisée de CCl_4 :



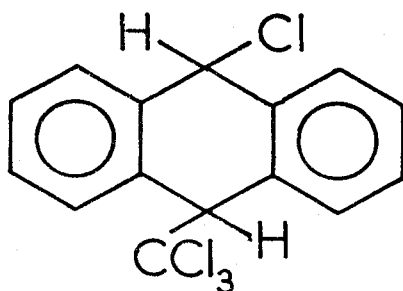
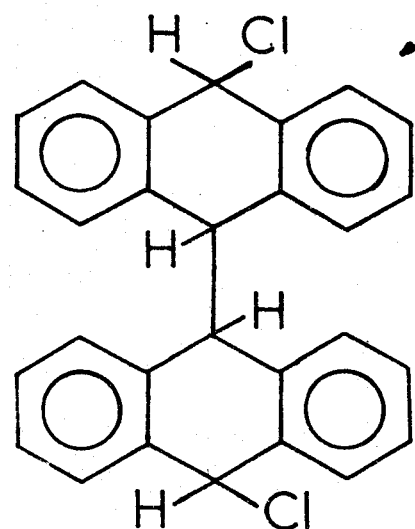
plutôt que celle d'arrachement d'un atome de chlore à CCl_4 par le dérivé aromatique (10).

* E. de BARNETT et coll. (11) ont montré que la présence d'atomes de chlore sur les positions α ou β rendait moins facile le rétablissement de la structure aromatique et qu'elle diminuait la réaction d'addition sur les positions méso.

** En conduisant à des dérivés possédant le groupement $=\text{CCl}_2$ en position 10, par exemple à partir du chloro-9 trichlorométhyl-10 dihydro-9,10 anthracène.



+ $\cdot\text{CCl}_3$ (capable d'absorber O_2)



trichlorométhyl-9-anthracène

Condensation en produits di et polynucléaires

Chloro-9-anthracène (+anthracène)

Dichloro-9,10-anthracène



SCHEMA 3

IV - L'INHIBITION DE LA FLUORESCENCE DE L'ANTHRACÈNE PAR CCl₄ -

L'étude de l'inhibition de la fluorescence de l'anthracène par CCl₄ est un phénomène bien connu et montre que son efficacité dépend de la longueur d'onde (λ), ainsi que du solvant utilisé. Deux hypothèses ont été avancées quant à son mécanisme :

- NAQVI et LEITE (14) pensent que cette inhibition serait due à une interaction moléculaire entre le fluorophore (A) et une molécule voisine d'inhibiteur (Q), alors que le fluorophore se trouverait dans son deuxième niveau électronique excité singulet non vibratoire (S_2). Cette interaction se traduit par la formation d'un exciplexe du type $^1(2A^+ 2Q^-)$. Ceci suppose donc que l'inhibition de l'état excité par formation d'exciplexe ne puisse se faire uniquement que lorsque l'excitation conduit à S_2 , d'où l'effet de longueur d'onde confirmé par une constante d'inhibition supérieure obtenue en peuplant S_2 à celle obtenue en peuplant le premier état excité S_1 .

- Bien que cette explication soit séduisante et également proposée par OSTER et al. (15) pour l'interaction entre d'autres fluorophores et hydrocarbures chlorés, LEWIS et WARE (16) ont mis en évidence la présence de complexes à l'état fondamental (dans des solvants polaires ou non) et attribuent l'effet de longueur d'onde à une compétition pour l'absorption de la lumière entre ce complexe et l'anthracène non complexé. Dans des conditions favorables, le complexe passerait dans un état excité qui ne serait pas forcément celui ayant la plus basse énergie.

D'autres études (17,18) ont montré que l'inhibition de la fluorescence de l'anthracène par CCl₄ augmente avec la constante diélectrique (ϵ) du solvant* et avec la température (dans la gamme 20 à 60°C). Il a été constaté que l'inhibition nécessite une énergie d'activation supérieure dans le cyclohexane ($\epsilon = 2$) que dans l'éthanol ($\epsilon = 26$), où effectivement l'énergie de l'exciplexe** postulé par LEITE et NAQVI est plus basse grâce à sa stabilisation par interaction coulombienne d'après l'équation de WELLER (19). Cependant, cette énergie est toujours comprise entre les niveaux S_1 et S_2 de l'anthracène. Or, si

* La plus faible inhibition dans le benzène s'explique aussi par la plus courte durée de vie des molécules excitées d'anthracène dans ce solvant (18).

** L'inhibition est également favorisée quand l'affinité électronique de Q est plus forte (14,18).

c'est une conséquence d'un transfert d'électrons, l'inhibition par CCl_4 d'une molécule d'anthracène dans son état excité S_1 ne peut effectivement avoir lieu sans activation thermique (passage de S_1 à l'exciplexe). Par contre, si l'anthracène se trouve sur son état S_2 , l'activation n'est plus nécessaire.

Cependant, un point semble mettre en doute la crédibilité de l'hypothèse de LEITE et NAQVI : la durée de vie de l'état S_2 est-elle suffisante pour permettre à l'anthracène de réagir avec des molécules voisines d'inhibiteur ? RICHARDS et RICE (20) l'ont estimé à 10^{-14} s et donc insuffisant pour permettre la réorientation des molécules d'anthracène. De ce fait la conversion interne :



serait plus importante et l'inhibition ne pourrait s'expliquer que par la présence de complexes préexistant à l'état fondamental (16).

V - RÉACTIVITÉ DE L'ÉTAT SINGULET DE L'ANTHRACÈNE VIS-À-VIS DE CCl_4

Le problème est de savoir si cette inhibition de la fluorescence de l'anthracène par CCl_4 se manifeste par une réaction photochimique ou non, c'est-à-dire de préciser si la réaction de l'anthracène avec CCl_4 concerne l'état singulet ou l'état triplet de l'hydrocarbure. Or, ce point n'est pas encore bien éclairci.

A propos d'études sur l'influence de la température et la polarité du solvant utilisé, BOWEN (17) a montré que pour les dérivés α ou β substitués de l'anthracène, l'inhibition par CCl_4 serait essentiellement liée à un croisement intersystème singulet-triplet, alors que celle des dérivés méso-substitués procéderait plutôt par une réaction chimique. D'autre part, l'inhibition de la fluorescence par le bromobenzène serait également due à une inversion de spin (effet d'atome lourd).

Or, bien que HARDWICK (21) ait conclu par flash spectroscopie qu'il paraissait vraisemblable que la réaction se produit totalement à partir de l'état triplet de l'anthracène, les constatations suivantes permettent de penser que tout au moins l'état T_1 n'est pas concerné par une réaction chimique :

- Des expériences de photosensibilisation de l'état triplet de l'anthracène ($E_{T_1} = 42$ kcal) par du biacétyl ($E_T = 57$ kcal) n'ont conduit à aucun résultat (13).

- La consommation d'anthracène diminue avec l'augmentation de la concentration en bromobenzène dans le milieu (effet d'atome lourd). Les mêmes auteurs (22) ont conclu que l'inhibition au cours de la même expérience de la moitié des états triplets était le résultat d'une dégénérescence non radiative sans réaction chimique.

B I B L I O G R A P H I E

--oooOooo--

- (1)a) E.C. KOOYMAN et E. FARENHORST
Trans. Faraday. Soc. 49, 58 (1953).
- b) Nature 169, 153 (1952).
- (2) KHARASCH et DANNLEY
J. Org. Chem. 10, 406 (1945).
- (3) M. LEVY et M. SWARC
J. Amer. Chem. Soc. 77, 1949 (1955).
- (4) A.F. BICKEL et E.C. KOOYMAN
Rec. Trav. Chim. 71, 1137 (1952).
- (5) J.C. ARNOLD, G.J. GLEICHER et J.D. UNRUH
J. Amer. Chem. Soc. 96, 787 (1974).
- (6) E. FARENHORST et E.C. KOOYMAN
Rec. Trav. Chim. 81, 816 (1962).
- (7) H. IWAMURA, M. IWAMURA, S. SATO et K. KUSHIDA
Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 816 (1971).
- (8) J.D. UNRUH et G.J. GLEICHER
J. Amer. Chem. Soc. 93, 2008 (1971).
- (9) R.B. ROARK, J.M. ROBERTS, D.W. CROOM et R.D. GILLIOM
J. Org. Chem. 37, 2042 (1972).
- (10) E.J. BOWEN et K.K. ROHATGI
Disc. Faraday. Soc. 14, 146 (1953).

- (11) E.D.B. BARNETT et alii
Rec. Trav. Chim. 43, 530 (1924),
44, 217 (1925).
- (12) J. RIGAUDY
Pure Appl. Chem. Vol. 16, n° 1, 169 (1968)
H.H. WASSERMAN, J.R. SCHEFFER et J.L. COOPER
J. Amer. Chem. Soc. 94, 4991 (1972).
- (13) N. IVANOFF
Bull. Soc. Chim. Belg. 71, 759 (1962).
- (14) M.S.S.C. LEITE et K.R. NAQVI
Chem. Phys. Letters 4, 35 (1969).
- (15)a) G.K. OSTER
Act. Phys. Polon. 26, 435 (1964).
b) G.K. OSTER et H. KALLMANN
dans Int. Luminescence Symp., Munich 1965, éd. par
N. Riehl et H. Kallmann (Thiemig, Munich 1966), 31.
c) E. LEVIN, M. POPE, D. SAPERSTEIN et G.K. OSTER
Chem. Phys. Letters 9, 210 (1971).
- (16)a) C. LEWIS et W.R. WARE
Chem. Phys. Letters 15, 290 (1970).
b) W.R. WARE et C. LEWIS
J. Chem. Phys. 57, 3546 (1972).
- (17) E.J. BOWEN et J. SAHU
J. Phys. Chem. 63, 4 (1959).
- (18) W.H. MELHUISH et W.S. METCALF
J. Chem. Soc. 480 (1958).
- (19) H. KNIBBE, D. REHM et A. WELLER
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 267 (1968).

- (20) J.L. RICHARDS et S.A. RICE
Chem. Phys. Letters 9, 444 (1971).
- (21) S. KOSUHARA et R. HARDWICK
J. Chem. Phys. 41, 2386 (1964)
41, 3943 (1964).
- (22) F.A. CARROL et D.G. WHITTEN
J. Phys. Chem. 80, 2046 (1976).

C H A P I T R E I I I

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

ETUDE PAR C.I.D.N.P. DE LA PHOTOREACTION DE L'ANTHRACENE

AVEC LE TETRACHLORURE DE CARBONE

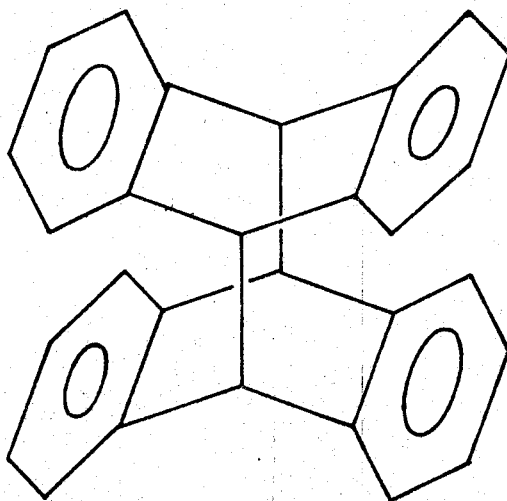
--0000000--

I - RÉSULTATS -

Les spectres de C.I.D.N.P. obtenus lors de l'irradiation de l'anthracène (et de ses dérivés) avec différents halogénométhanés sont donnés dans les figures 1 à 5. Dans chaque cas, le solvant est l'acétonitrile- d_3 , (A) représente le spectre avant irradiation, (B) le spectre pendant irradiation. Les différents tableaux donnent l'attribution des raies R.M.N. (δ en ppm, référence interne T.M.S.), ainsi que les polarisations observées.

1° - ANTHRACENE + CD_3CN -

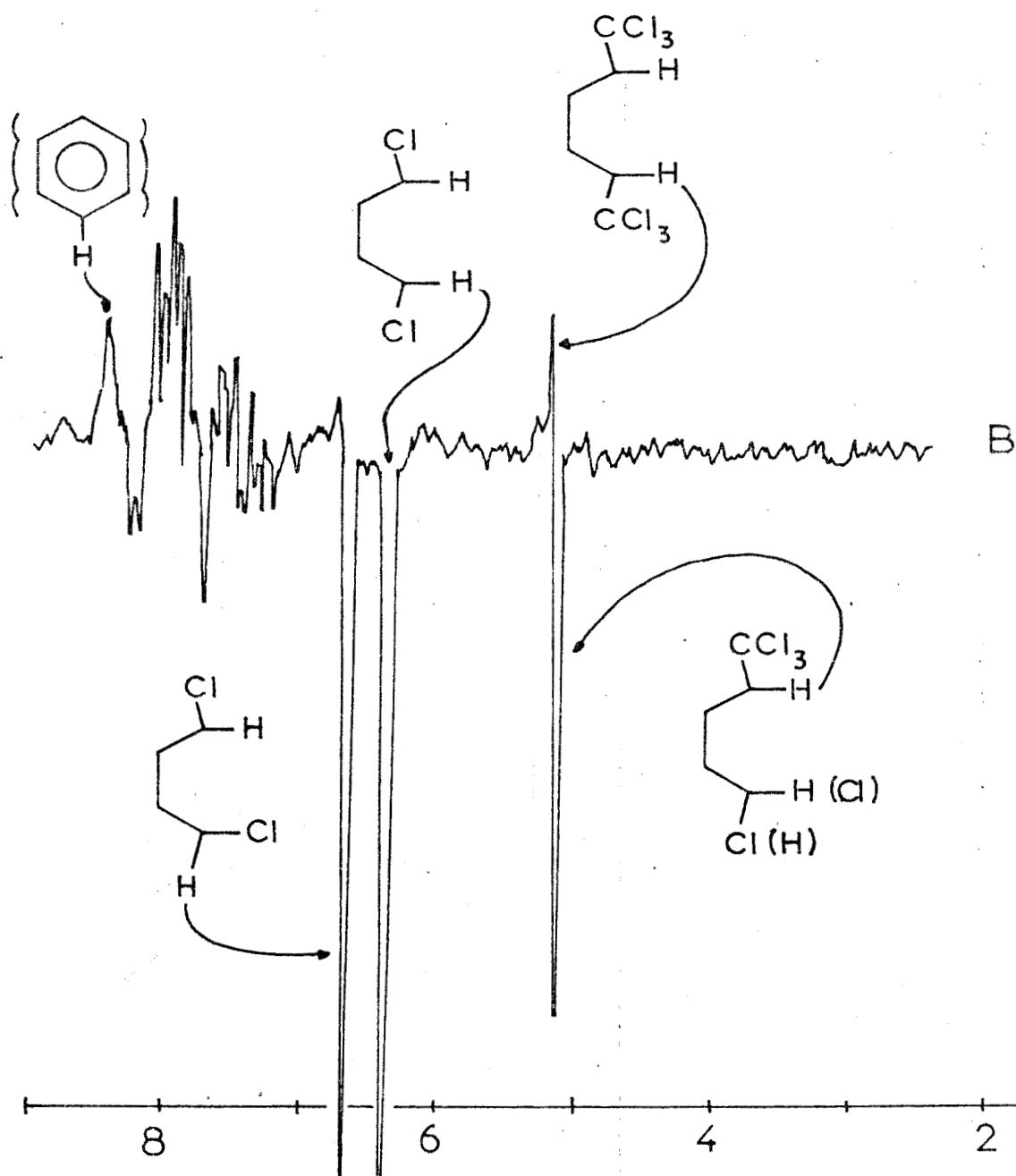
Lorsqu'on irradie de l'anthracène dans de l'acétonitrile- d_3 , on n'observe aucun phénomène de C.I.D.N.P., mais uniquement l'accumulation de dimère, comme dans d'autres solvants (chloroforme, benzène par exemple) (1). La structure de ce dimère est la suivante : (voir § II.3).



2° - a) ANTHRACENE + CD_3CN + CCl_4 - (Voir figures 1 et 1' et tableau I)

Nous avons retenu les critères suivants pour l'attribution des différents signaux observés lors de l'irradiation :

- Les raies correspondant au dichloro-9,10 dihydro-9,10 anthracène ont été comparées à celles d'un échantillon authentique (cf. III.4).
- Les raies correspondant à un hydrogène porté par un carbone substitué par un groupement trichlorométhyle ou un atome de chlore ont été attribuées compte tenu du glissement chimique entraîné par la présence de ce



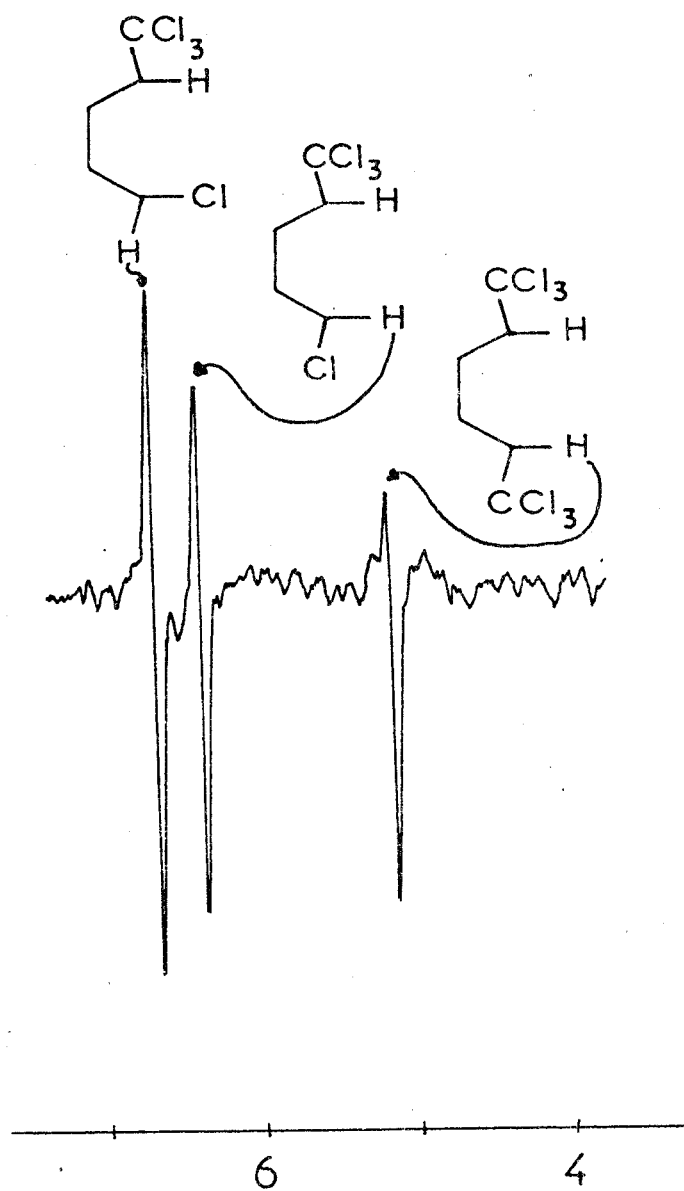


FIGURE 1'



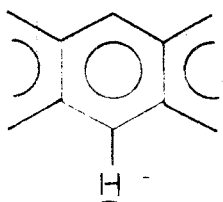
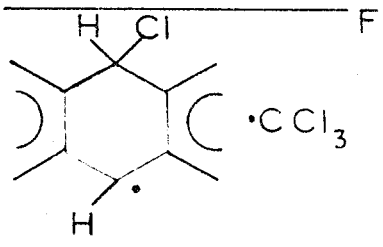
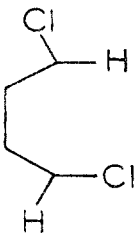
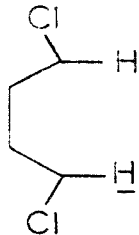
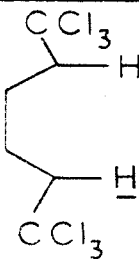
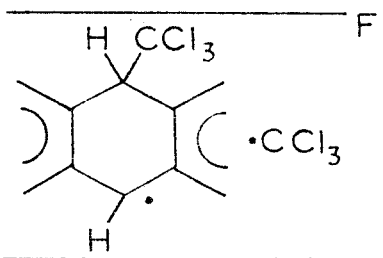
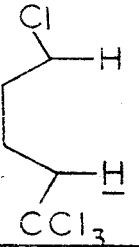
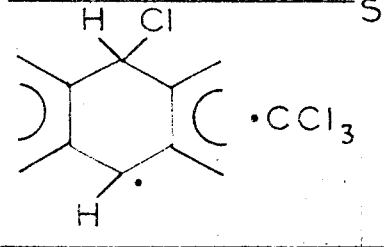
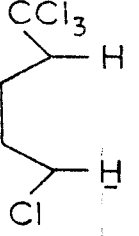
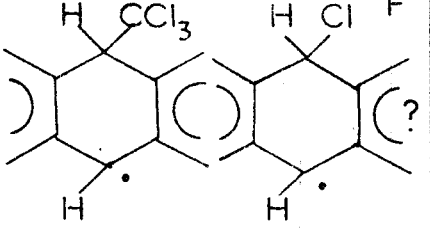
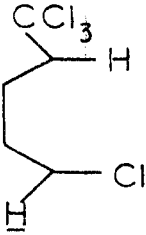
PRODUIT	δ_H ppm	Couple Précurseur	Pol. Obs.	μ	ε	Δg	a_i	Γ_n	Pol. Cal.
	8,4		A	+	+	-	-	+	A
	6,65	idem	E	+	-	-	-	-	E
	6,35	idem	E	+	-	-	-	-	E
	5,15		A	+	+	-	-	+	A
	5,05		E	-	+	-	-	-	E
	6,45		A	+	-	+	-	+	A
	6,75	idem ?	A	+	-	+	-	+	A

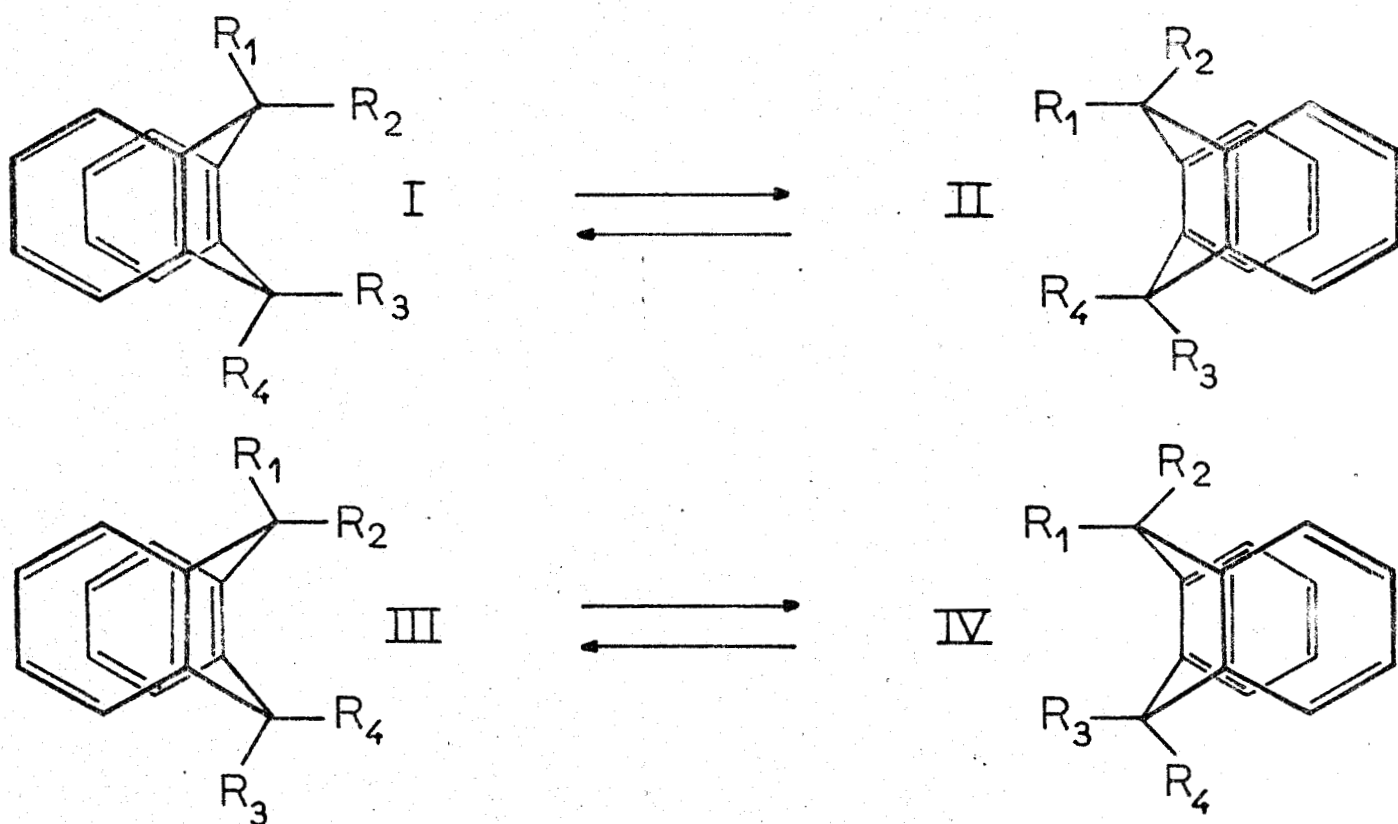


TABLEAU I

groupement dans des composés de structure analogue (2).

Ainsi, dans une molécule de diphénylméthane (déjà utilisé pour la comparaison de glissements chimiques dans les dihydro-9,10 anthracènes par d'autres auteurs) (3), on peut chiffrer cette influence à 1 ppm environ pour CCl_3 . Dans le même temps, celle de Cl est de 2,1 ppm (cf. tableau VI). Ces données sont donc en accord avec la position des signaux observés.

- D'autre part, il est bien connu que, dans les dihydro-9,10 anthracènes, le cycle central possède une configuration pseudo-bateau et qu'il existe 4 diastéréoisomères différents pour ce type de dérivés tétrasubstitués (4):



Remarque : Dans le cas où R_1 (ou R_2) serait identique à R_3 (ou R_4), nous avons bien sûr la forme (III) identique à la forme (IV). Nos spectres étant enregistrés à 45°C , il est logique d'envisager une rapide interconversion "pseudo-bateau-pseudo-bateau", de sorte que les conformères respectifs (I), (II) et (III), (IV) ne seraient pas différentiables par R.M.N.. On observerait alors une position moyenne du signal de résonance. Ceci a été remarqué dans le cas où

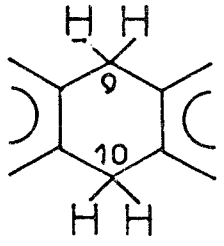
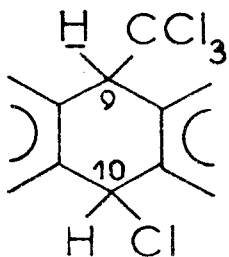
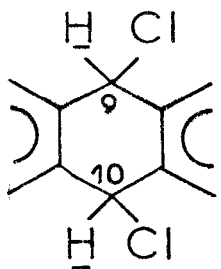
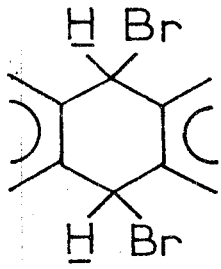
	δ C-H ppm		δ C-H ppm
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ø} \end{array} \text{CH-H}$ $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Ø} \end{array}$	4,0 (25)		3,90
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ø} \end{array} \text{CH-CCl}_3$ $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Ø} \end{array}$	5,0 (26)		5,10
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ø} \end{array} \text{CH-Cl}$ $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Ø} \end{array}$	6,15 (27)		Hmoyen 6,45
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Ø} \end{array} \text{CH-Br}$ $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Ø} \end{array}$	6,27 (28)		H moyen 6,90

TABLEAU VI

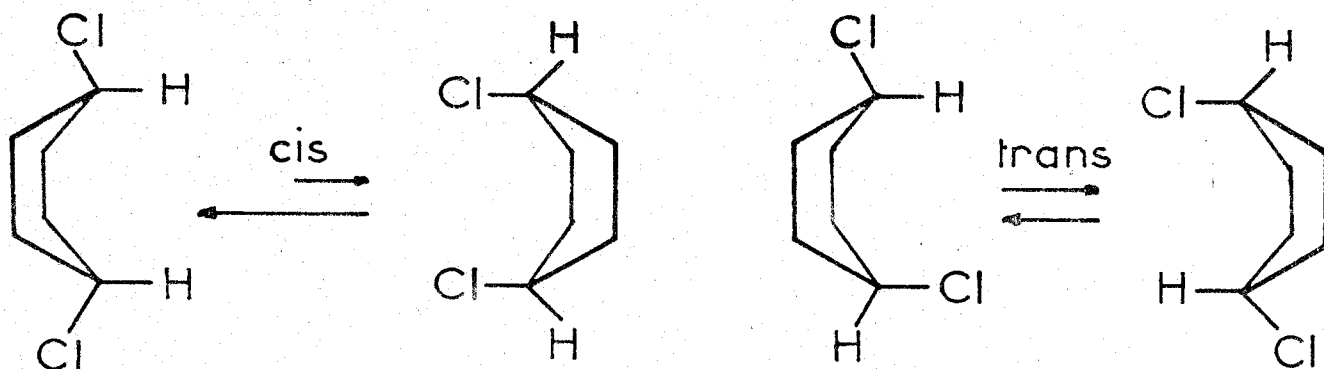


$R_1 = R_3 = H$ (3). Par contre, quand $R_1 = R_3 =$ un groupement alkyle, la position des signaux correspondant à ce groupement alkyle permet alors de distinguer les conformères (4), et d'autant plus nettement que le groupement alkyle est plus important (cf. dérivé monométhylé § I.1b). (5).

Considérons à présent la situation des protons dans les isomères cis et trans :

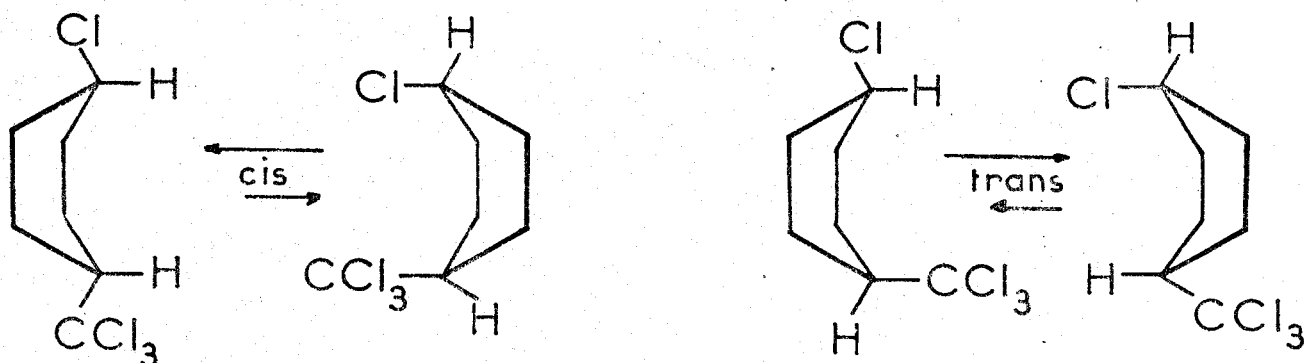
a) Pour le dichloro-9,10 dihydro-9,10 anthracène :

Pour plus de clarté dans les schémas, nous ne représenterons, dans la suite de l'exposé, que le cycle anthracénique central :



A priori, pour des raisons d'encombrement stérique, dans l'isomère cis, le conformère dipseudoéquatorial est plus stable que le dipseudoaxial. Les protons axiaux, se trouvant dans la région positive du cône de blindage des noyaux aromatiques, doivent donc apparaître à champ plus haut que les protons équatoriaux situés dans le plan du cycle et donc déblindés par le courant de cycle et déplacés vers les champs faibles (6). En conséquence, les protons de l'isomère cis (étant de préférence en position pseudoéquatoriale) doivent apparaître à champ plus fort que ceux de l'isomère trans (cf. tableau I).

B) Pour le chloro-9 trichlorométhyl-10 dihydro-9,10 anthracène :

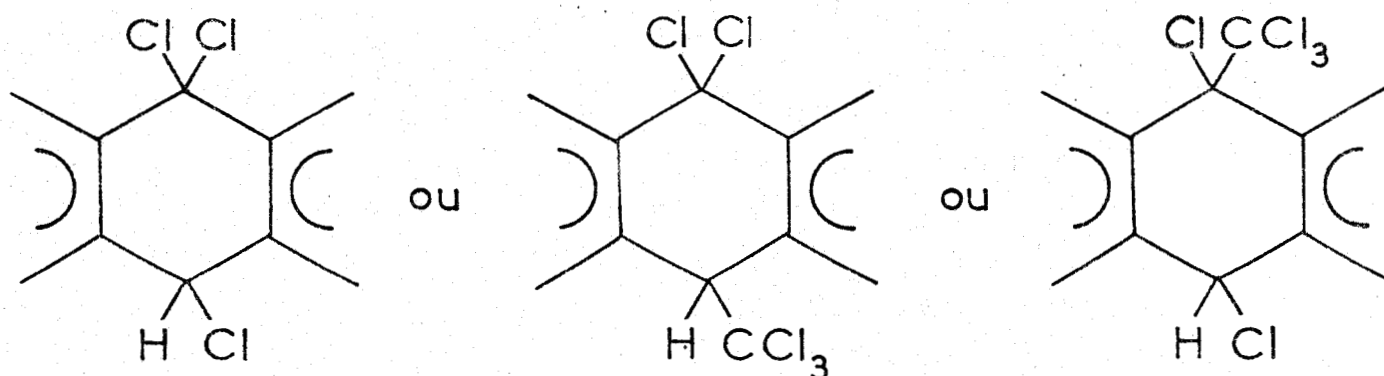


La longueur des flèches indique le conformère, a priori, le plus stable de chacun des deux isomères. Dans ces conditions, on peut constater que le proton adjacent à un groupement CCl_3 sera préférentiellement en position pseudoaxiale, que ce soit dans l'isomère cis ou trans. Son glissement chimique sera donc le même (ou très peu différent) dans les deux cas. Par contre, pour le proton adjacent à l'atome de chlore, il se trouvera en position soit pseudoaxiale (cis), soit pseudoéquatoriale (trans). En conséquence, il sera déblindé lors du passage de l'un à l'autre isomère (cis $\rightarrow$ trans), son glissement chimique dans chaque cas étant très voisin de ceux observés dans le dichloro-9,10 dihydro-9,10 anthracène (cf. tableau I).

D'autres observations nous ont également permis, soit de justifier ces attributions, soit d'éliminer d'autres éventualités. En particulier :

- L'allure générale du spectre obtenu en remplaçant CCl_4 par CCl_3Br (cf. figure 4) étant la même et le fait que seules les raies situées au-delà de 6 ppm subissent un glissement chimique (les raies vers 5 ppm étant pratiquement inaffectées), confirme que les raies à 5 ppm se rapportent à un proton adjacent à un groupement trichlorométhyle et les raies au-delà de 6 ppm à un proton adjacent à un atome de chlore, ou de brome selon le cas, ce dernier induisant un déblindage supplémentaire (cf. tableau VI).

- Nous aurions pu également envisager l'observation de signaux correspondant à des produits de réactions secondaires. Si l'irradiation de chloro-9 anthracène (formé par déshydrohalogénéation des produits primaires) (7) dans $CD_3CN + CCl_4$ donne également lieu à des effets de C.I.D.N.P., ceux-ci ne peuvent provenir que de composés du type :

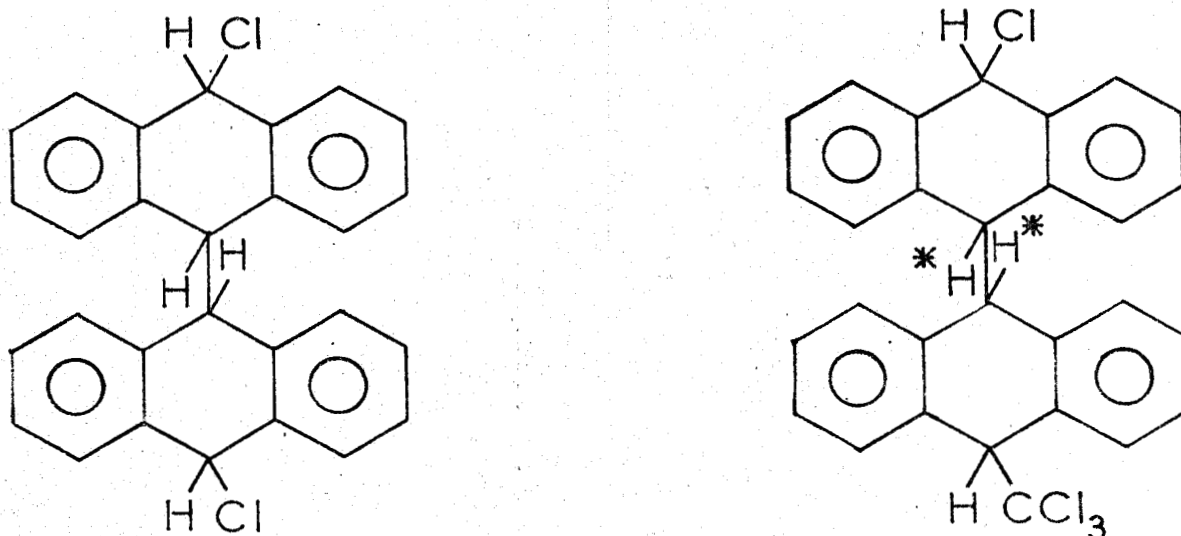


car on n'y retrouve aucun des signaux qui sont observés avec l'anthracène.

- De même, l'irradiation du dimère ponté de l'anthracène (cf. § I.1) dans $CD_3CN + CCl_4$ conduit à un résultat négatif.

- La formation de noyaux condensés au cours de la réaction, et en particulier de bianthryl-9,9', aurait pu également conduire à des produits secondaires d'addition, comme le chloro-9 anthracène. Une irradiation de ce dimère est également négative.

- Il est enfin fort peu probable que les dimères dihydro postulés par BOWEN (7) du type :



conduisent à des effets de C.I.D.N.P.. Etant donné leur mode de formation (probablement duplication de deux radicaux identiques ou très peu différents, donc ayant des facteurs g voisins ou même égaux) ils ne devraient mener qu'à des effets de multiplets jamais observés sur nos spectres. Même dans le cas où les protons marqués d'une étoile conduiraient à un effet net, leurs polarisations seraient inverses (signe de Δg opposé) et s'annuleraient si leur glissement chimique était identique.

Remarques :

- Les signaux en absorption (voir §II-4) à 6,45 ppm et 6,75 ppm ne sont pas visibles tout au début de la réaction (fig. 1) et n'apparaissent que lorsque l'intensité des pics voisins en émission a diminué (fig. 1'). La base de ces derniers pics étant très large à leur apparition, il est vraisemblable qu'elle englobe à ce moment les premiers, beaucoup moins intenses.

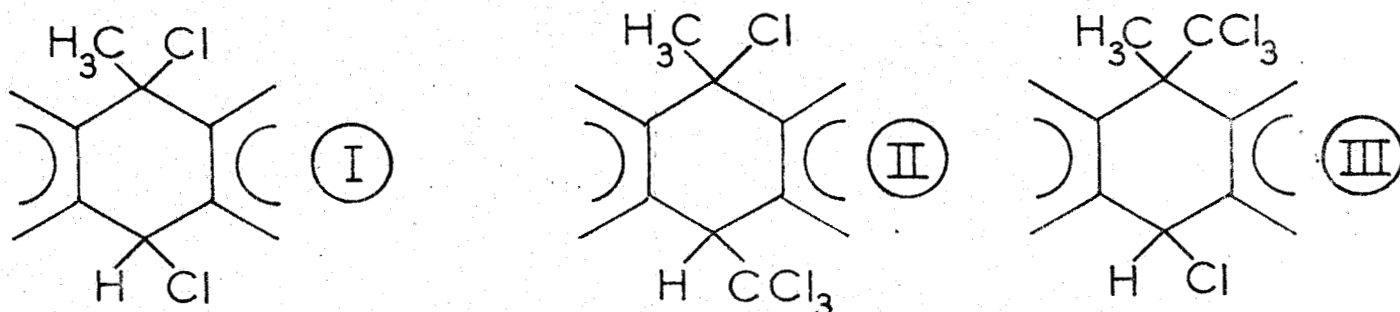
- Les signaux de la zone aromatique montrent également des effets de C.I.D.N.P., mais leur complexité, ainsi que le fait qu'ils ne sont pas du premier ordre, rend leur interprétation délicate. Nous reviendrons, au cours de la discussion, sur le comportement du signal à 8,40 ppm correspondant aux protons en -9 et -10 de l'anthracène.

- Le signal à 5,10 ppm se situant dans la région du glissement chimique d'un hydrogène adjacent à un CCl_3 , nous l'avons attribué au dihydro-9,10 bistrichlorométhyl-9,10 anthracène.

- Dans certaines conditions (effet de solvant, enregistrement du spectre sur une échelle plus large, abaissement de la température) on peut constater que tous ces signaux se dédoublent, ce qui peut être attribué aux différents conformères de chacun des composés précités.

b) Méthyl-9 anthracène + CD_3CN + CCl_4 : Voir figure 2 et tableau II.

Les produits obtenus sont lessuivants par corrélation avec ceux observés précédemment :



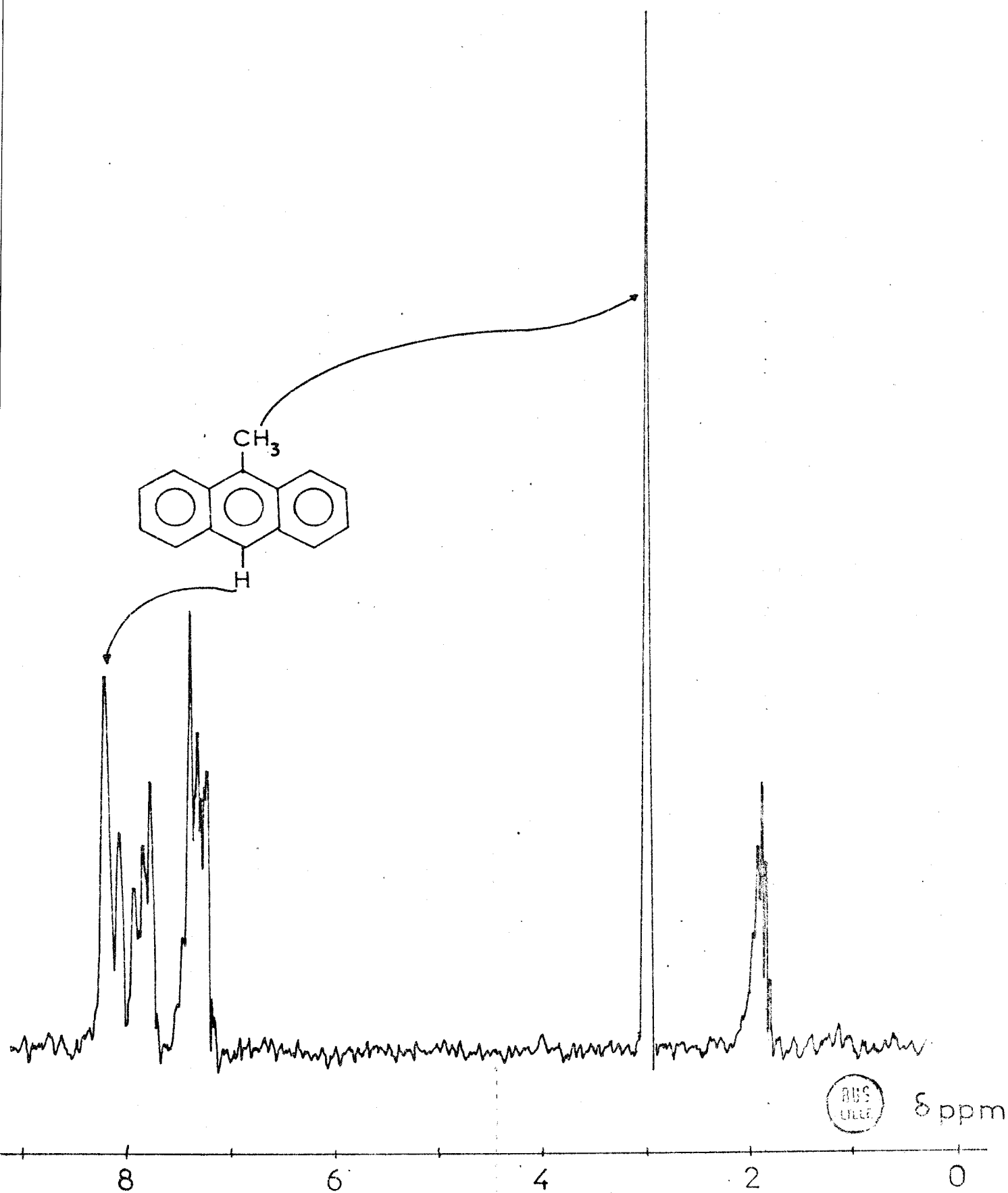


FIGURE 2 A

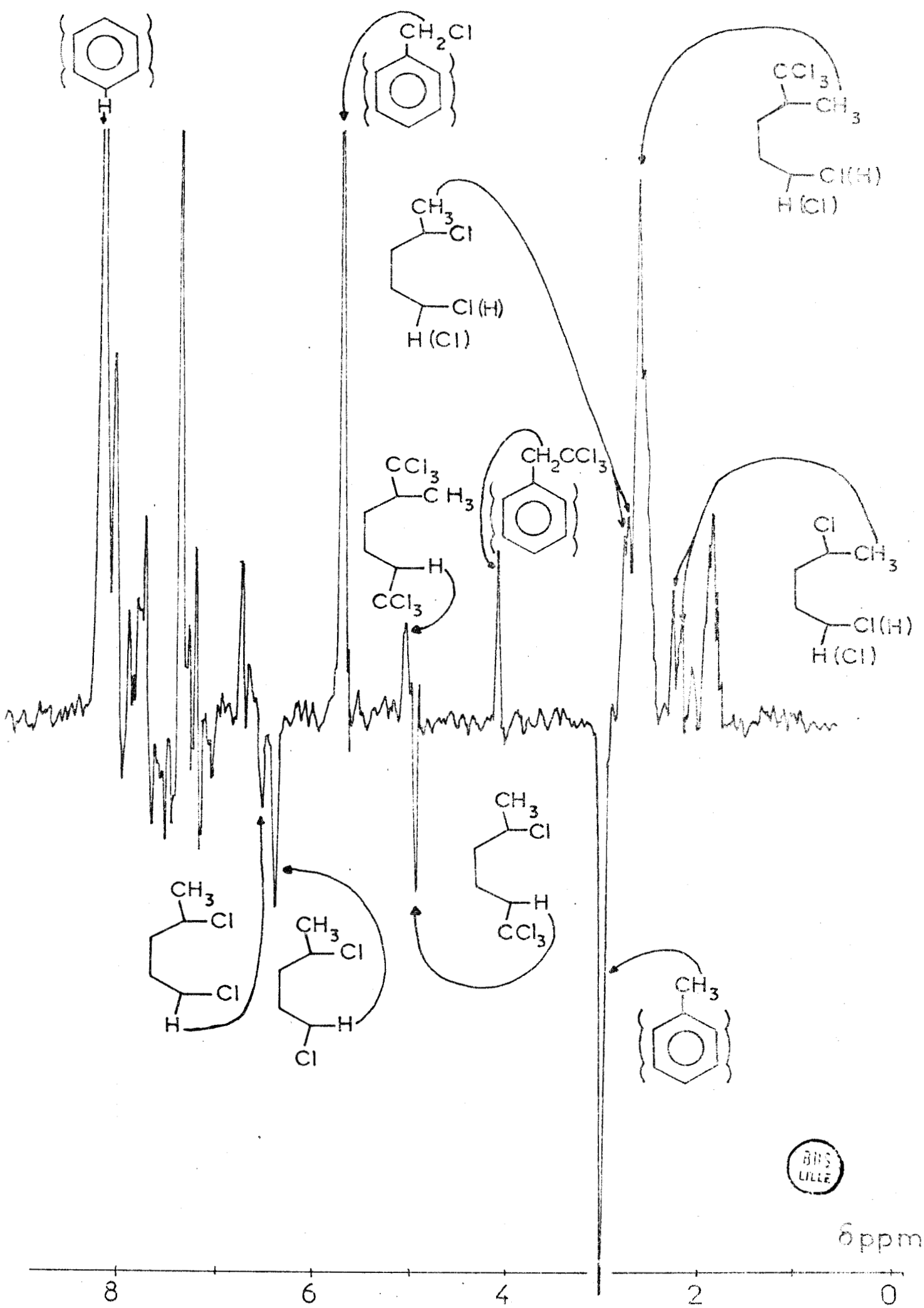
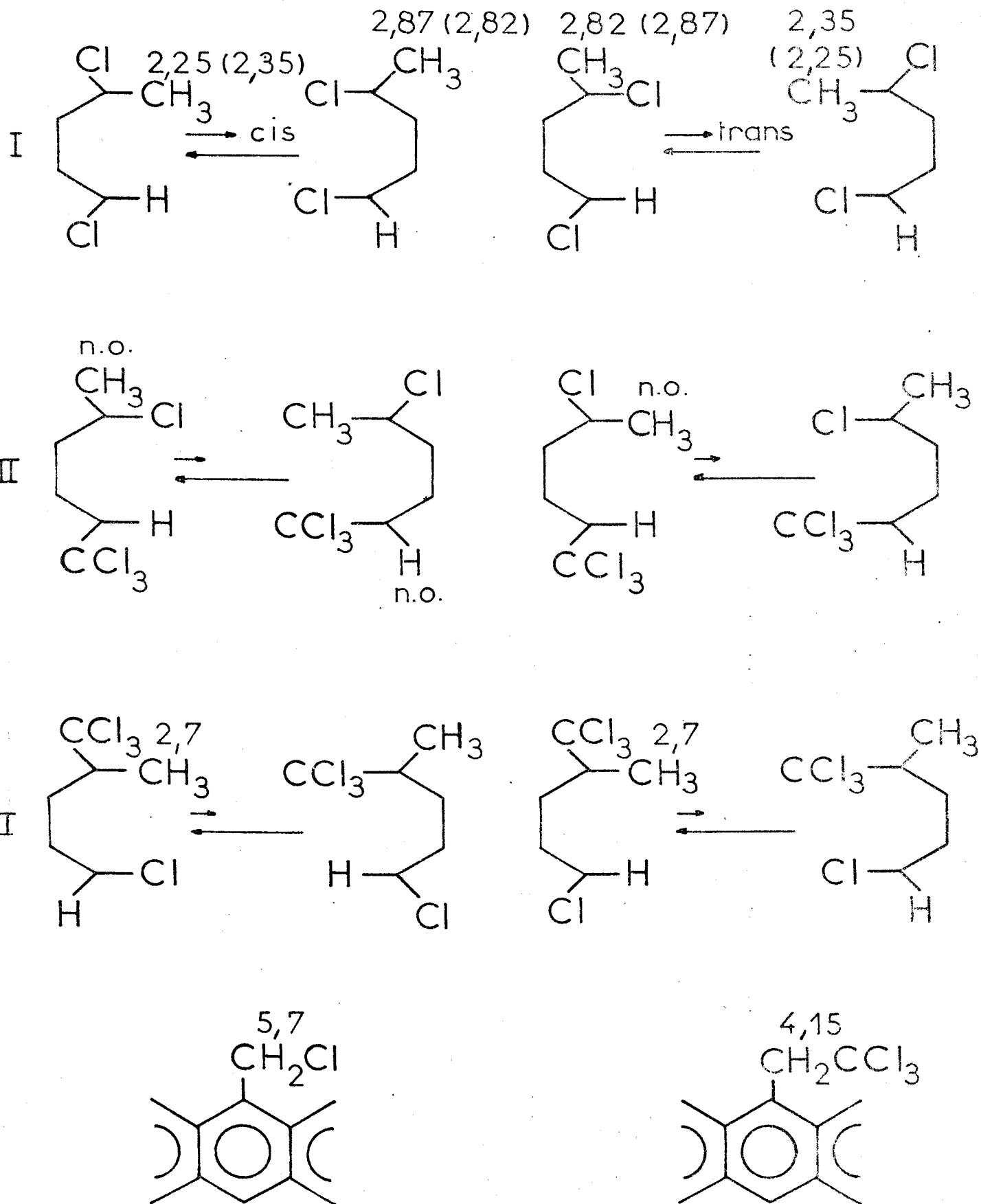
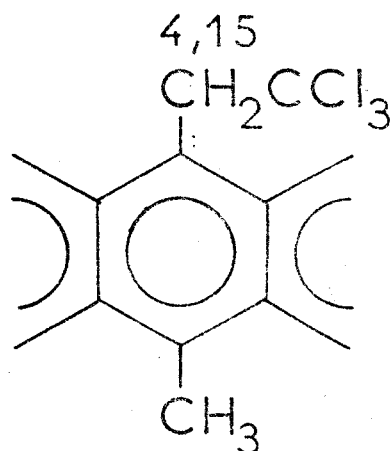
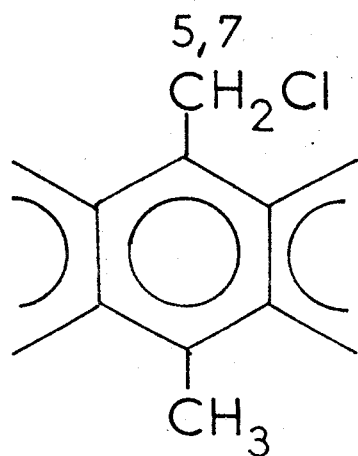
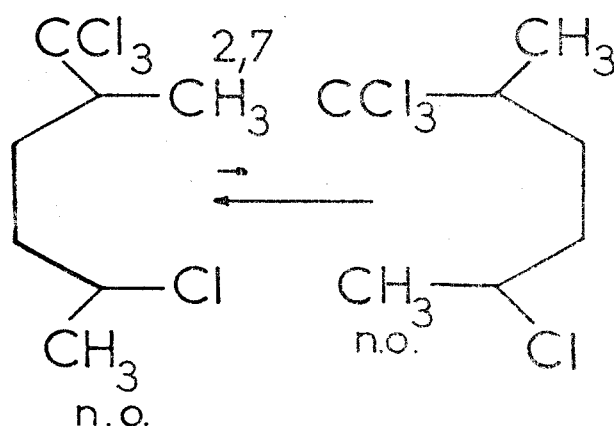
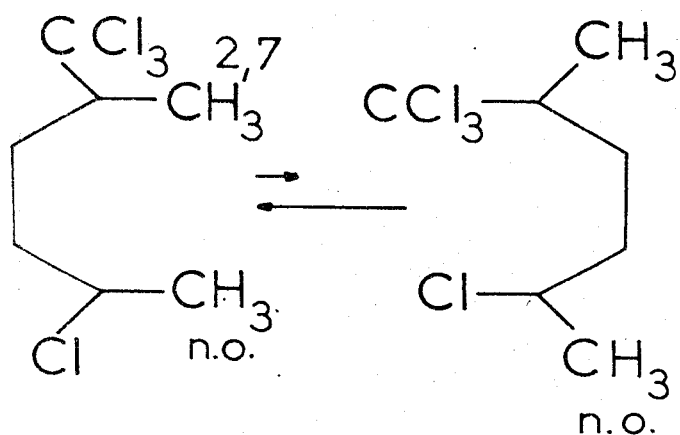
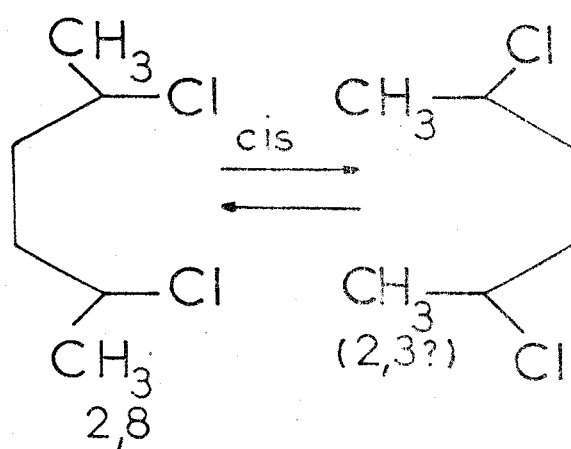
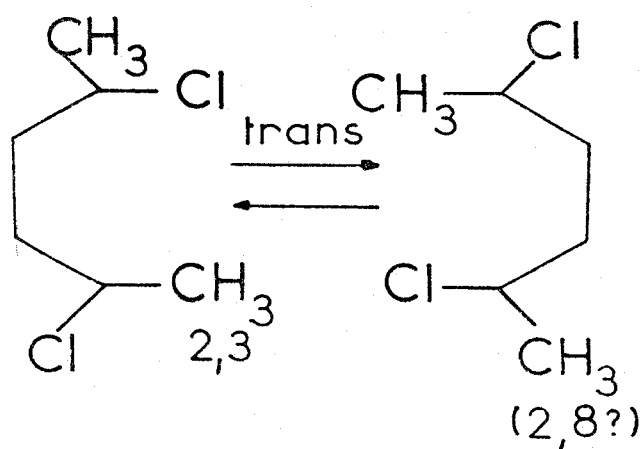


FIGURE 2 B



Les glissements chimiques sont donnés en valeurs de δ ppm
 n.o. polarisation non observable

SCHEMA 1



Les glissements chimiques sont donnés en valeurs de δ ppm

n.o. polarisation non observable



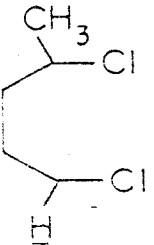
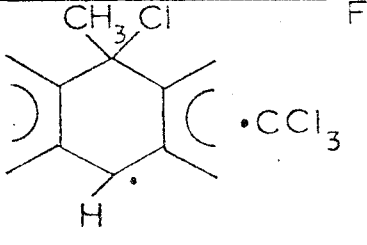
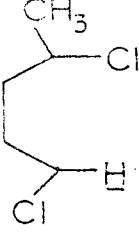
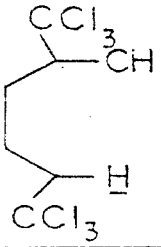
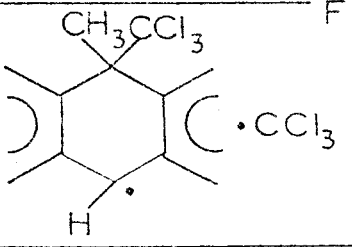
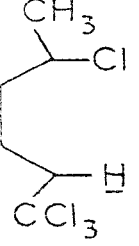
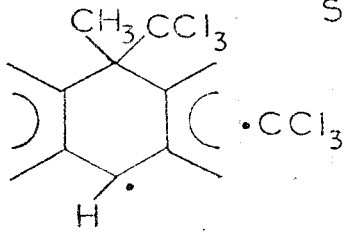
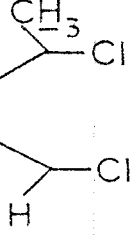
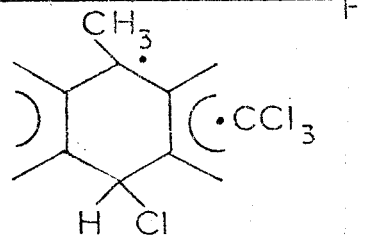
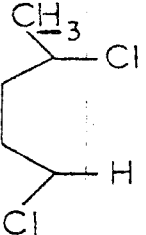
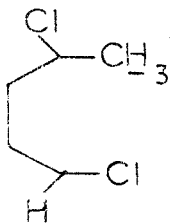
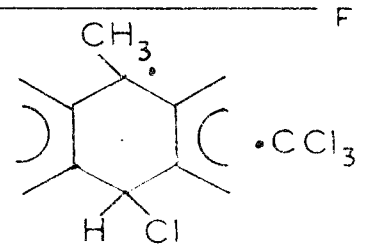
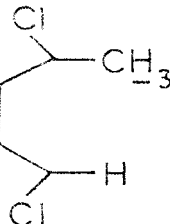
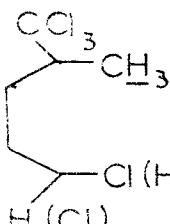
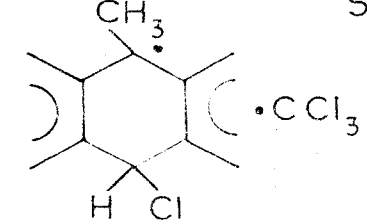
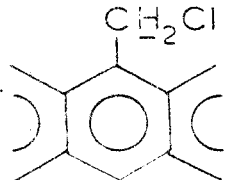
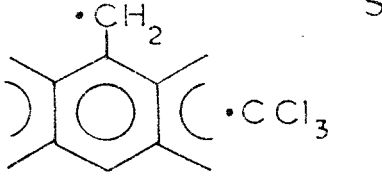
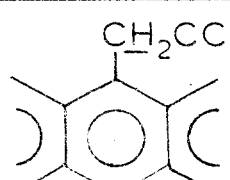
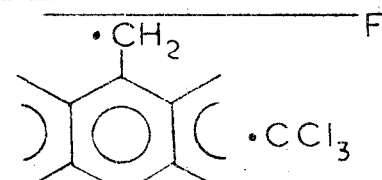
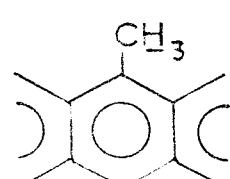
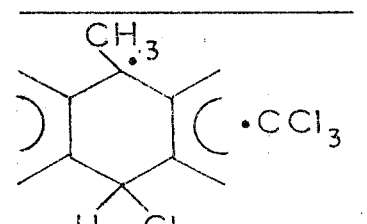
PRODUIT	δ^H ppm	Couple Précurseur	Pol. Obs.	μ	ε	Δg	a_i	Γ_n	Pol. Cal.
	6,55		E	+	-	-	-	-	E
	6,4	idem	E	+	-	-	-	-	E
	5,05		A	+	+	-	-	+	A
	4,95		E	-	+	-	-	-	E
	2,87 ou 2,82		A	+	-	-	+	+	A
	2,82 ou 2,87	idem	A	+	-	-	+	+	A

TABLEAU II A

PRODUIT	δ_H ppm	Couple Précurseur	Pol. Obs.	μ	ε	Δg	a_j	Π_n	Pol. Cal.
	2,25 ou 2,35		A	+	-	-	+	+	A
	2,35 ou 2,25	idem	A	+	-	-	+	+	A
	2,7		A	-	+	-	+	+	A
	5,7		A	-	-	-	-	+	A
	4,15		A	+	+	-	-	+	A
	3,0		E	+	+	-	+	-	E

Tous les isomères envisageables sont représentés sur le schéma 1. Nous retrouvons, dans la zone de 5 à 7 ppm, les signaux correspondant au proton en -10 et analogues à ceux observés dans le cas de l'anthracène.

Dans la zone de 2 à 3 ppm se situent les signaux correspondant aux méthyles adjacents à un chlore ou un trichlorométhyle dans un méthyl-9 dihydro-9,10 anthracène. D'autre part, dans le cas du produit (I) on constate que les conformations privilégiées de chaque isomère (cis et trans) placent le méthyle, soit en position pseudoaxiale (isomère cis), soit en position pseudoéquatoriale (isomère trans). Par conséquent, le premier sortira à champ plus haut que le second. Par contre, dans les conformations défavorisées, le méthyle de l'isomère cis devient pseudoéquatorial et son glissement chimique se déplacera vers les champs faibles (très proche du méthyle pseudoéquatorial de l'isomère trans) et inversement pour le méthyle de l'isomère trans qui en plus subira l'influence du chlore en -10 (son glissement sera donc très proche du méthyl pseudoaxial de l'isomère cis). On explique de cette façon le dédoublement des pics centrés sur 2,30 et 2,85 ppm, dédoublement qu'on ne retrouve plus avec le dichloro-9,10 dihydro-9,10 diméthyl-9,10 anthracène à cause de la symétrie retrouvée de la molécule (voir schéma 2). Pour le composé (III), nous aurons pour chaque isomère un conformère fortement privilégié (à cause de la grosseur du groupement CCl_3) et dans chacun de ces conformères le méthyle sera en position pseudoaxiale, ce qui induit un blindage supplémentaire et explique la position centrale de son signal (2,7 ppm) par rapport aux signaux précédents. Enfin, les méthyles du composé (II) ne sont pas observables, à cause du radical précurseur lui donnant naissance (voir discussion).

Par rapport au spectre obtenu avec l'anthracène, des raies supplémentaires sont également apparues. En particulier, on peut voir celles correspondant au dimère ponté (cf. I-1) du méthyl-9 anthracène, identifiées avec celles d'un échantillon authentique, isolé lorsque l'irradiation est conduite dans CH_3CN en absence de CCl_4 (voir § II-3). Elles sont peu intenses. La présence d'un signal à 5,7 ppm correspond au méthylène du chlorométhyl-9 anthracène (8). A 4,15 ppm nous observons probablement le méthylène du trichlorométhylméthyl-9 anthracène. A 6,70 ppm, il pourrait s'agir de protons aromatiques de dérivés dihydro mentionnés plus haut, comme l'a montré REDFORD (9).



c) Diméthyl-9,10 anthracène + CD_3CN + CCl_4 : (Voir figure 3, tableau III)

Nous n'observons pas dans ce cas le spectre du dimère lorsque la réaction est faite en absence de CCl_4 *. Nous retrouvons par contre, en sa présence, les signaux des méthyles adjacents à un chlore (qui ne sont plus dédoublés à cause de la symétrie de la molécule dans ce cas) leur signal correspondant à une position moyenne, et à un trichlorométhyle (voir schéma 2).

A 5,70 ppm et 4,15 ppm nous retrouvons les méthylènes du méthyl-9 chlorométhyl (ou trichlorométhylméthyl)-10 anthracène (8). De même, à 6,70 ppm on retrouve le pic déjà observé dans le cas du méthyl-9 anthracène (9).

3° - SPECTRES OBTENUS EN PRESENCE D'AUTRES HALOGENOMETHANES -

a) CCl_3Br : (Figure 4, tableau IV)

L'allure générale des spectres obtenus dans ce cas est identique à celle observée avec CCl_4 , les polarisations étant cependant moins intenses (exceptée celle vers 5 ppm en absorption dans le cas de l'anthracène).

Les signaux correspondant à un hydrogène adjacent à un atome de brome (tableau IV) subissent, par rapport à ceux qui l'étaient, avec CCl_4 , à un chlore, un glissement chimique ($\approx 0,3$ ppm vers les champs faibles) en accord avec celui observé pour les dérivés du diphenylméthane (tableau VI).

Par contre le remplacement d'un chlore par un brome en β des hydrogènes d'un méthyle a une très faible influence sur le glissement chimique de ce méthyle (10).

De même, les méthylènes des bromométhyl anthracènes sont attribués par comparaison avec les données de la littérature (8) (Pour ArCH_2Br ou $\text{H}_3\text{C-Ar-CH}_2\text{Br}$ $\delta = 5,65$ ppm).

* Les signaux du produit de départ montrent cependant des polarisations.

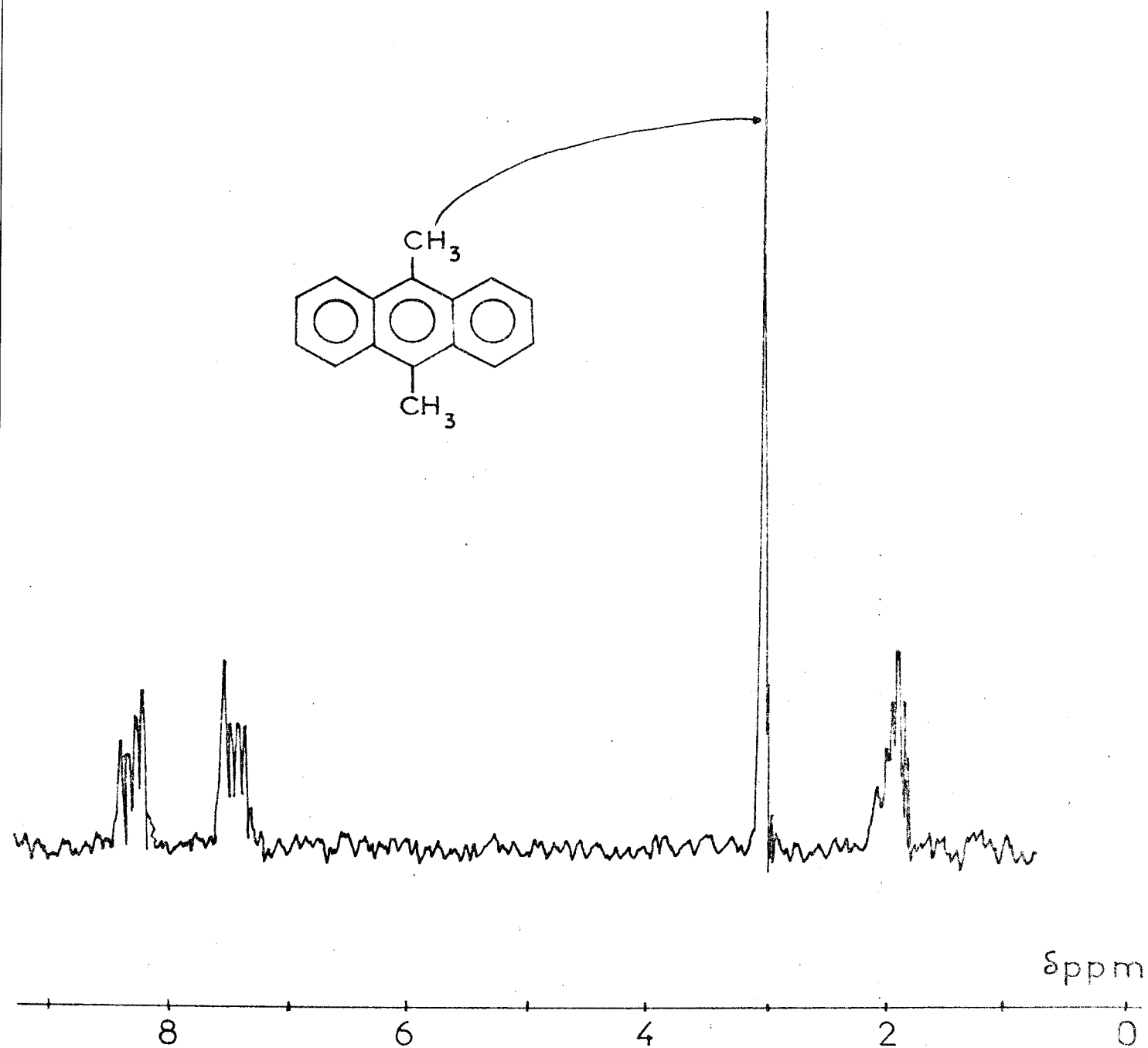
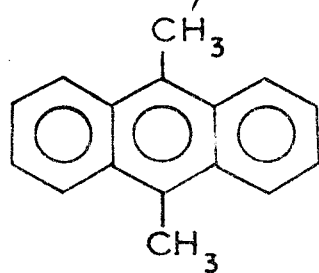


FIGURE 3 A



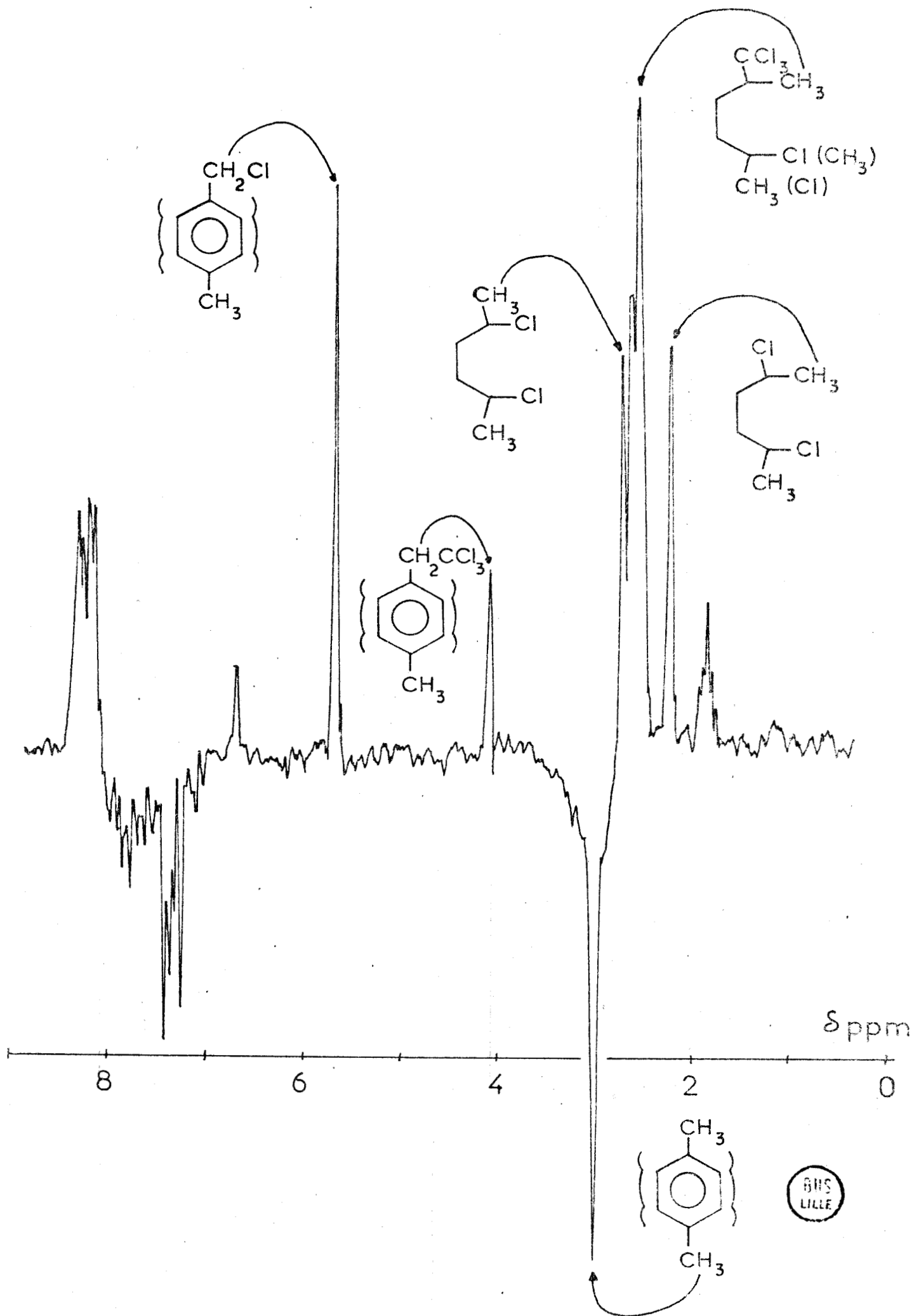
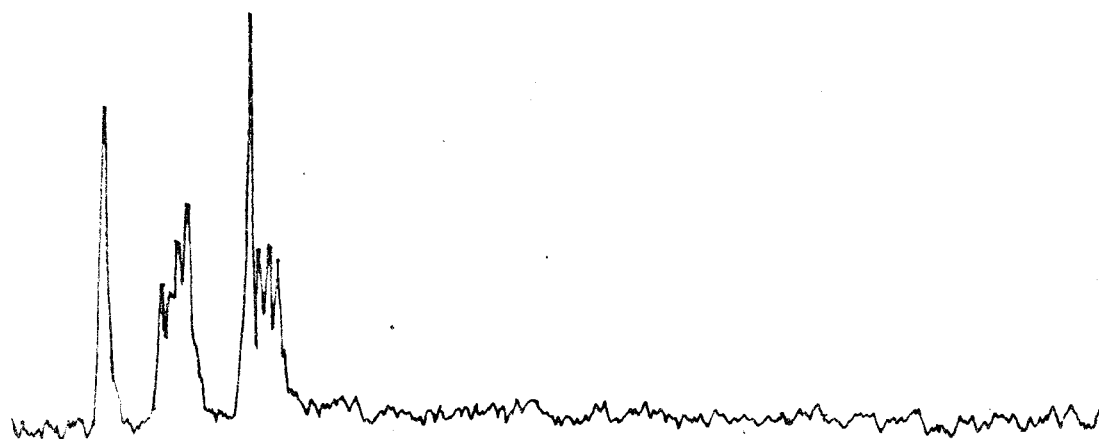


FIGURE 3 B

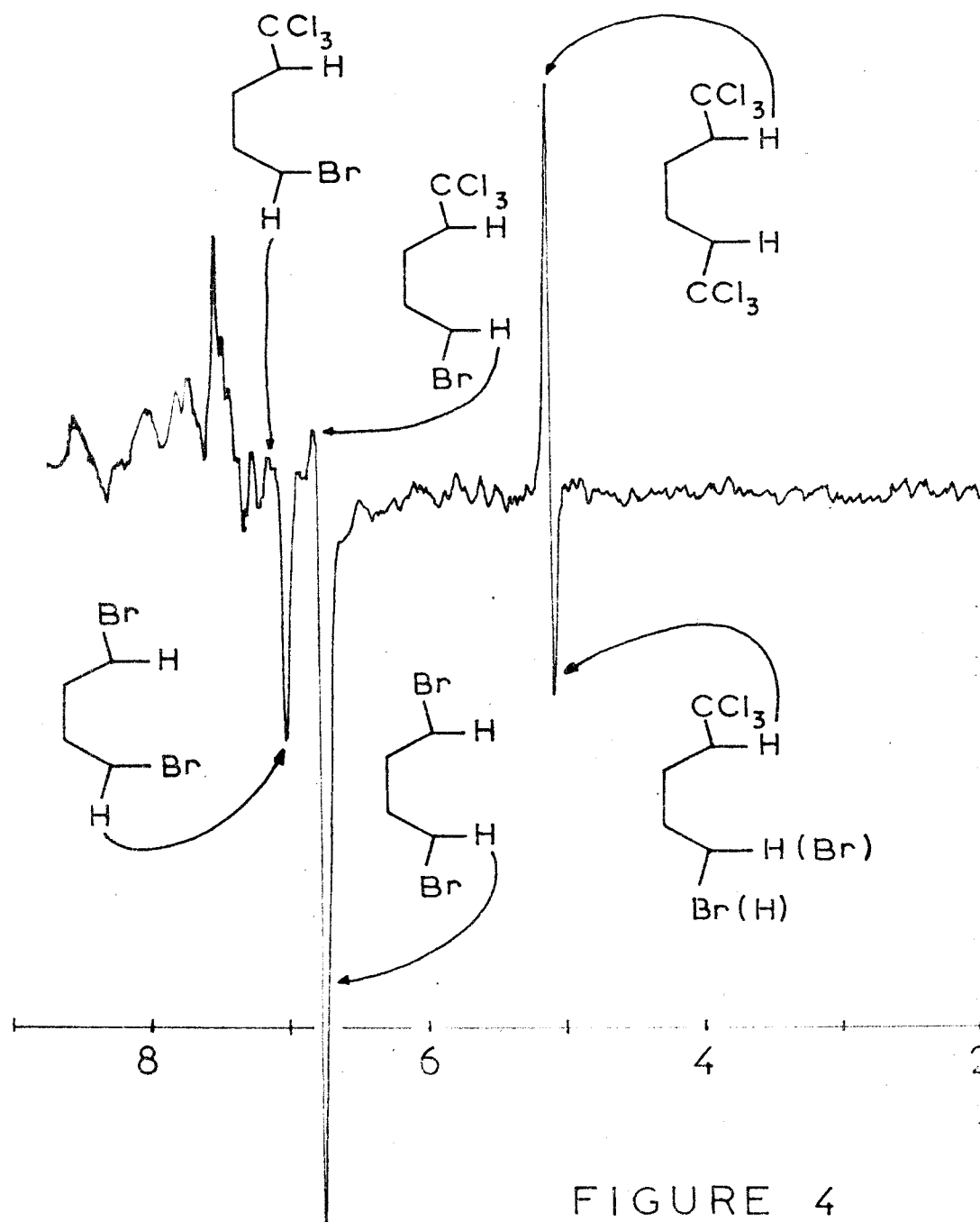
PRODUIT	δ^H ppm	Couple Précurseur	Pol. Obs.	μ	ε	Δg	a_i	Π_n	Pol. Cal.
	2,3		A	+	-	-	+	+	A
	2,7		A	-	+	-	+	+	A
	2,8		A	+	-	-	+	+	A
	3,0	idem	E	+	+	-	+	-	E
	4,15		A	+	+	-	-	+	A
			A	-	-	-	-	+	A



TABLEAU III



A



B

FIGURE 4

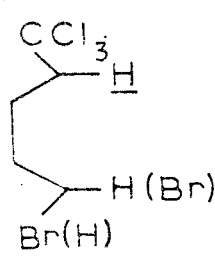
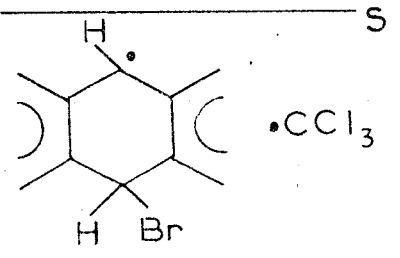
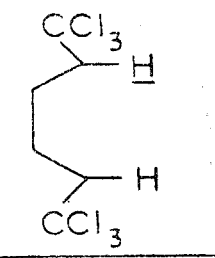
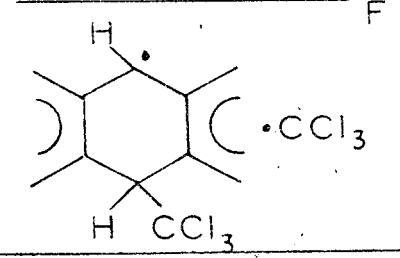
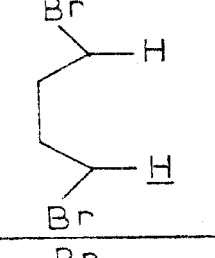
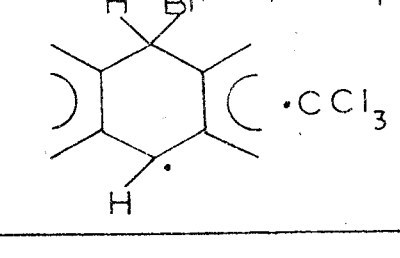
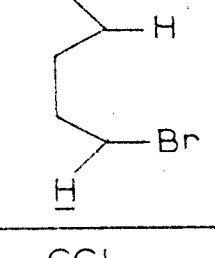
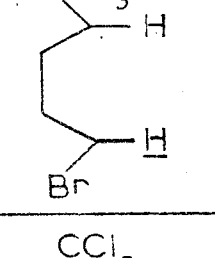
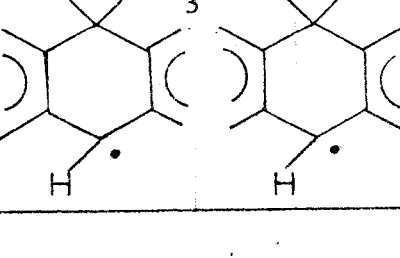
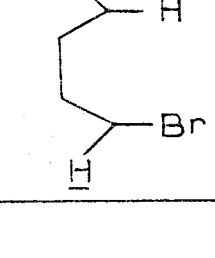
PRODUIT	δH ppm	Couple Précurseur	Pol. Obs.	μ	ϵ	Δg	a_i	Γ_n	Pol. Cal.
	5,10		E	-	+	-	-	-	E
	5,15		A	+	+	-	-	+	A
	6,60		E	+	-	-	-	-	E
	6,95	idem	E	+	-	-	-	-	E
	6,65		A	+	-	+	-	+	A
	7,0	idem ?	A	+	-	+	-	+	A

TABLEAU IV

Remarque : Dans le cas de l'anthracène le pic attribué à l'isomère cis (6,60 ppm) du dibromo-9,10 dihydro-9,10 anthracène est plus intense que celui attribué à l'isomère trans (6,95 ppm) qui est, a priori, le moins stable. Cet effet n'est pas aussi net dans le cas du dichloro-9,10 dihydro-9,10 anthracène cis et trans. Ceci peut être attribué à l'encombrement plus important de l'atome de brome par rapport à l'atome de chlore, défavorisant plus nettement l'un des isomères.

b) CBr_4 : (Figure 5, tableau V)

On retrouve une nouvelle fois l'allure générale des spectres observés avec CCl_4 et CCl_3Br . Le signal d'un proton adjacent à un groupement tribromométhyle (5,35 ppm dans le cas de l'anthracène) est légèrement déplacé vers les champs plus faibles par rapport à celui qui est adjacent à un trichlorométhyle (5,15 ppm).

Il faut également constater que les signaux des cis et trans dibromo-9,10 dihydro-9,10 anthracènes subissent une influence de solvant (passage de CCl_3Br à CBr_4) vérifiée en irradiant un mélange anthracène + CD_3CN + CCl_3Br + CBr_4 .

c) CHCl_3 :

On n'observe aucun effet de C.I.D.N.P. dans ce cas, les spectres obtenus étant identiques à ceux enregistrés avec CD_3CN seul.

d) CH_2Cl_2 :

Aucun effet également.

4° - ESSAIS DE SENSIBILISATION ET D'INHIBITION -

Dans le but de confirmer la multiplicité de l'état excité de l'anthracène (et de ses dérivés) donnant naissance au couple principal, nous avons repris les mêmes expériences en présence de pérylène, rubrène et biacétyle.

a) Pérylène :

Ce composé, ayant son premier état excité singulet à un niveau d'énergie (65,8 kcal.mole⁻¹) (11) inférieur à celui du premier état singulet de l'anthracène (11), peut être utilisé comme inhibiteur de singulet.

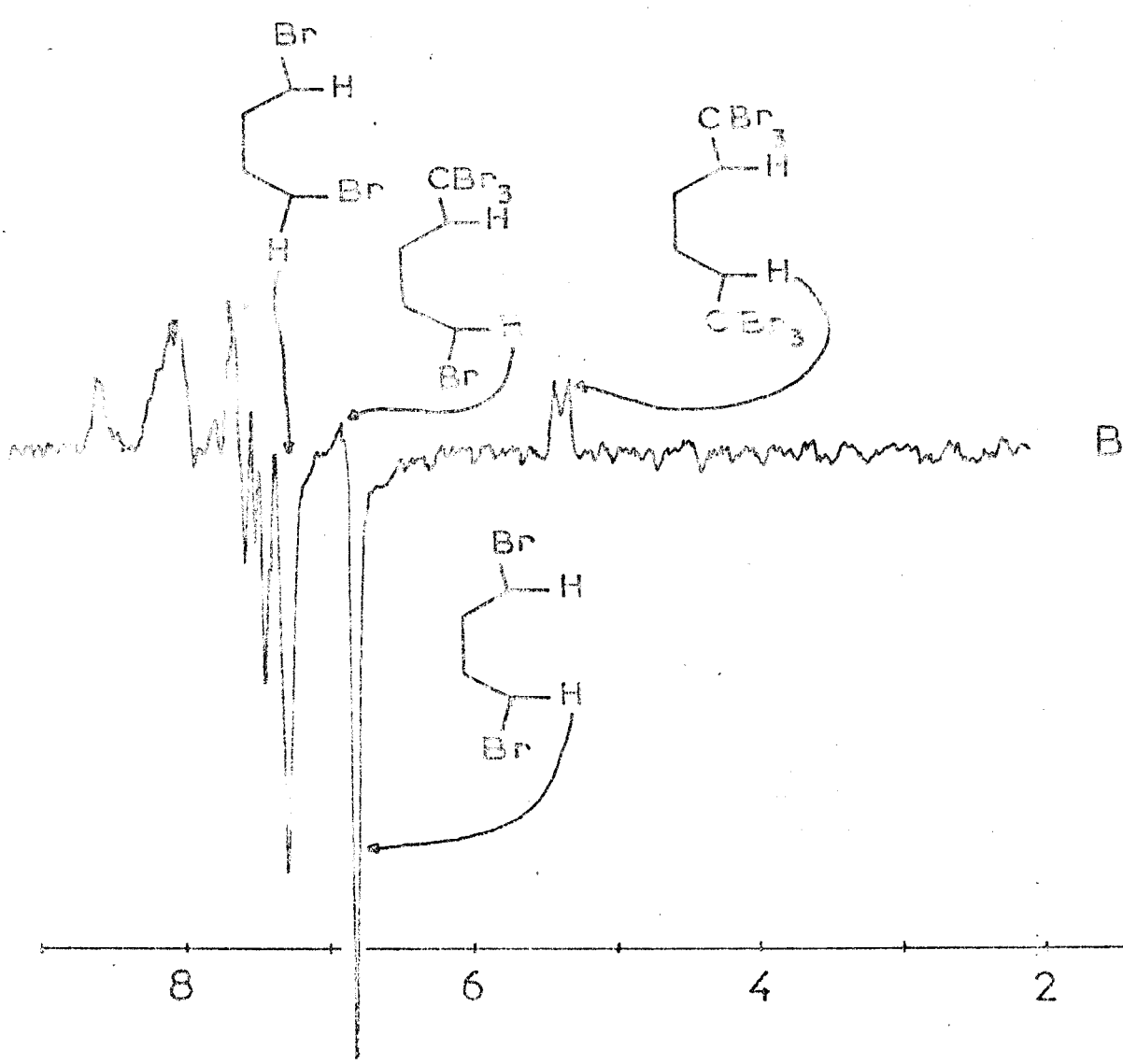
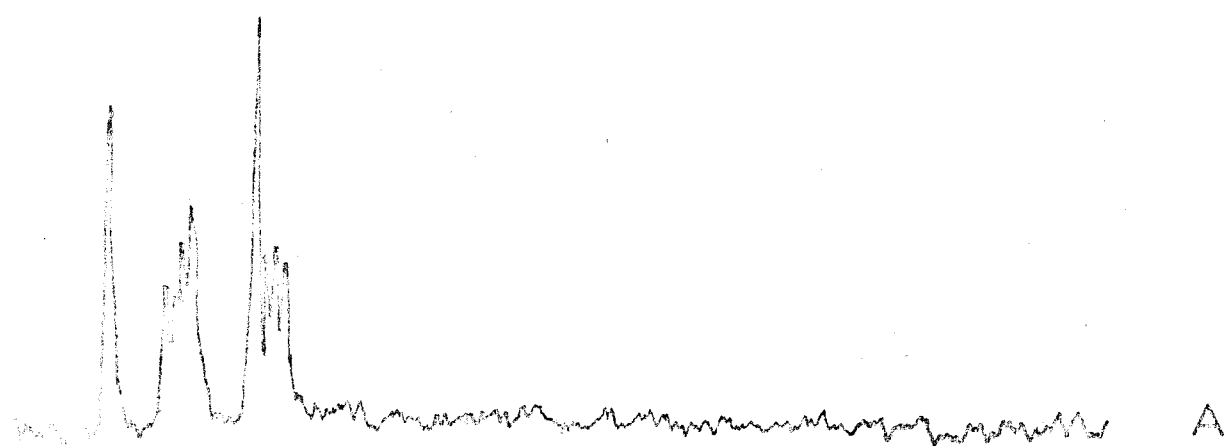


FIGURE 5



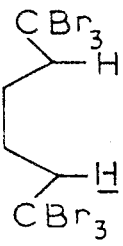
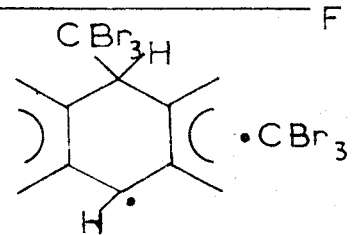
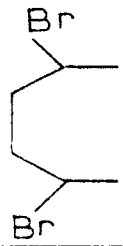
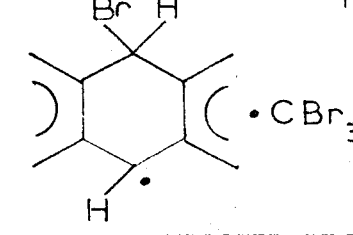
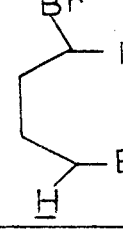
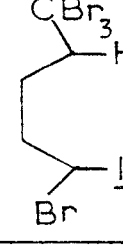
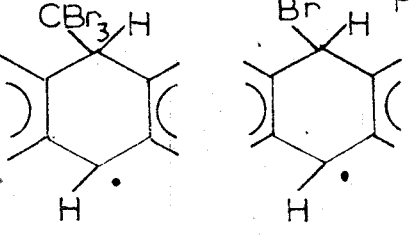
PRODUIT	δ^H ppm	Couple Précurseur	Pol. Obs.	μ	ε	Δg	a_i	Γ_n	Pol. Cal.
	5,35		A	+	+	-	-	+	A
	6,70		E	+	-	-	-	-	E
	7,10	idem	E	+	-	-	-	-	E
	6,80		A	+	-	+	-	+	A

TABLEAU V

Pour cela, nous avons utilisé un filtre permettant d'irradier l'anthracène sans irradier le pérylène. Nous avons alors observé les mêmes spectres de C.I.D.N.P. avec une diminution des signaux en émission à 5 ppm, 6,35 ppm et 6,65 ppm. Par contre, les signaux en absorption à 5,45 ppm et 6,75 ppm ne sont pas affectés.

b) Rubène :

Ce composé, ayant un état triplet de très basse énergie ($25 \text{ kcal.mole}^{-1}$) (12), est utilisé comme inhibiteur de triplet. L'emploi du même filtre que précédemment (qui fait que le rayonnement est uniquement absorbé par l'anthracène) permet de constater que ce sont cette fois les pics en émission qui sont in affectés alors que l'on n'observe plus les pics en absorption (même après diminution de l'intensité des premiers).

c) Biacétyl :

Ce composé est utilisé comme sensibilisateur d'état triplet et nous avons employé dans ce cas un filtre permettant l'absorption de l'énergie par ce dernier et non par l'anthracène. L'état excité triplet du biacétyl ($57 \text{ kcal.mole}^{-1}$) (11) se situe entre les états T_1 et T_2 de l'anthracène (respectivement à $42 \text{ kcal.mole}^{-1}$ et $72 \text{ kcal.mole}^{-1}$) (11). Dans ce cas, on n'observe plus d'effets de C.I.D.N.P. . Néanmoins, il y a transfert d'énergie du biacétyl vers le T_1 de l'anthracène ; en effet, les signaux de C.I.D.N.P. observés pour le biacétyl en présence de CCl_4 (13) sont inhibés par l'addition d'anthracène. De ce fait, si un état triplet de l'anthracène intervient, il s'agit probablement de T_2 (14).

Remarques :

- L'utilisation d'acétonitrile non deutérié comme solvant ne change rien aux spectres. De même, l'irradiation d'acétonitrile (deutérié ou non) en présence de CCl_4 , ne conduit également à aucun effet de C.I.D.N.P..

- La présence de D_2O dans l'acétonitrile deutérié est apparente au fur et à mesure de la progression de la réaction. Son signal interfère en particulier avec ceux situés dans la zone de 2 ppm et 3 ppm (lors de l'irradiation des dérivés méthylés). Ce signal se déplace vers les champs faibles dans le même temps. Ce glissement est lié au dégagement d' HCl au cours de la réaction * (réaromatization des dérivés dihydro) comme nous l'avons vérifié en enregistrant le spectre de CD_3CN avec des quantités croissantes de HCl .

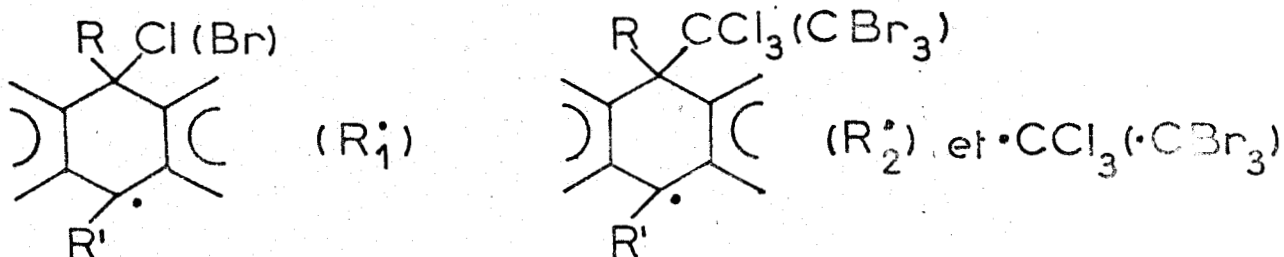
* Modifiant ainsi le pH de l'échantillon.

- Les concentrations respectives en halogénométhane et en dérivé aromatique n'influent pas sur les intensités relatives des différents signaux.

II - DISCUSSION -

1° - PARAMETRES UTILES A L'APPLICATION DES REGLES DE KAPTEIN -

Trois types de radicaux peuvent se former au cours de la réaction étudiée :



avec $R = R' = \text{H}$ ou $R = R' = \text{CH}_3$

ou $R = \text{H}, R' = \text{CH}_3$ ou $R = \text{CH}_3, R' = \text{H}$

Les deux premiers n'étant pas décrits jusqu'à présent dans la littérature, il est néanmoins raisonnable de faire les hypothèses suivantes :

- Le facteur g de $\cdot\text{CCl}_3$ étant égal à 2,0091 (15) (ce qui est une valeur élevée) est supérieur à celle de la plupart des radicaux libres : le facteur g du radical diphenylméthyle par exemple, dont la structure est voisine de celle de R_1 ou R_2 étant égal à 2,0025 (16), il est tout à fait vraisemblable que les facteurs g de R_1 et R_2 , tout en étant peu différents l'un de l'autre, soient inférieurs à 2,0091.

- Le signe de la constante de couplage hyperfin pour l'hydrogène (dans le cas où $R' = \text{H}$) adjacent au carbone portant l'électron libre sera négatif comme pour $\phi_2 \dot{\text{C}}\text{H}$ où $a_{\text{H}} < 0$ (16).

- Le signe de cette même constante sera par contre positif pour un hydrogène porté par un CH_3 (dans le cas où $\text{R}' = \text{CH}_3$), puisque placé en α du carbone portant l'électron libre.

2° - APPLICATIONS DES REGLES DE KAPTEIN AUX POLARISATIONS OBSERVEES -

Nous interpréterons uniquement, dans un premier temps, les spectres en présence de CCl_4 . Les résultats ainsi obtenus seront étendus aux spectres observés avec CCl_3Br et CBr_4 (étant donné leur analogie avec les précédents).

a) Anthracène :

Nous ne considérerons tout d'abord que les signaux correspondant aux polarisations les plus intenses au cours de la réaction avec l'anthracène. En postulant, en accord avec BOWEN (7), que la paire de radicaux principale de la réaction est le couple $\text{R}_1/\cdot\text{CCl}_3$ et qu'elle se trouve dans un état singulet, comme nous l'avons vérifié par des expériences d'inhibition (cf. § II-4), nous pouvons, en considérant les polarisations observées, proposer le schéma réactionnel I_A .

Les polarisations calculées à partir de ce schéma sont en accord avec celles observées expérimentalement comme le montre le tableau I

Si la formation de la paire A résulte certainement de l'existence d'un complexe à l'état excité* singulet entre l'anthracène et CCl_4 (cf. chapitre précédent), la formation des paires B et C peut résulter de plusieurs voies parmi lesquelles il nous est impossible de choisir (voir schéma I_B).

D'autre part, l'observation du signal des protons en -9 et -10 de l'anthracène de départ nous conduit aux remarques suivantes :

- En début de réaction il présente un effet de "broadening" (élargissement de la raie) qui peut être interprété (17) soit par un échange d'énergie entre une molécule d'anthracène à l'état fondamental et une autre à l'état triplet,

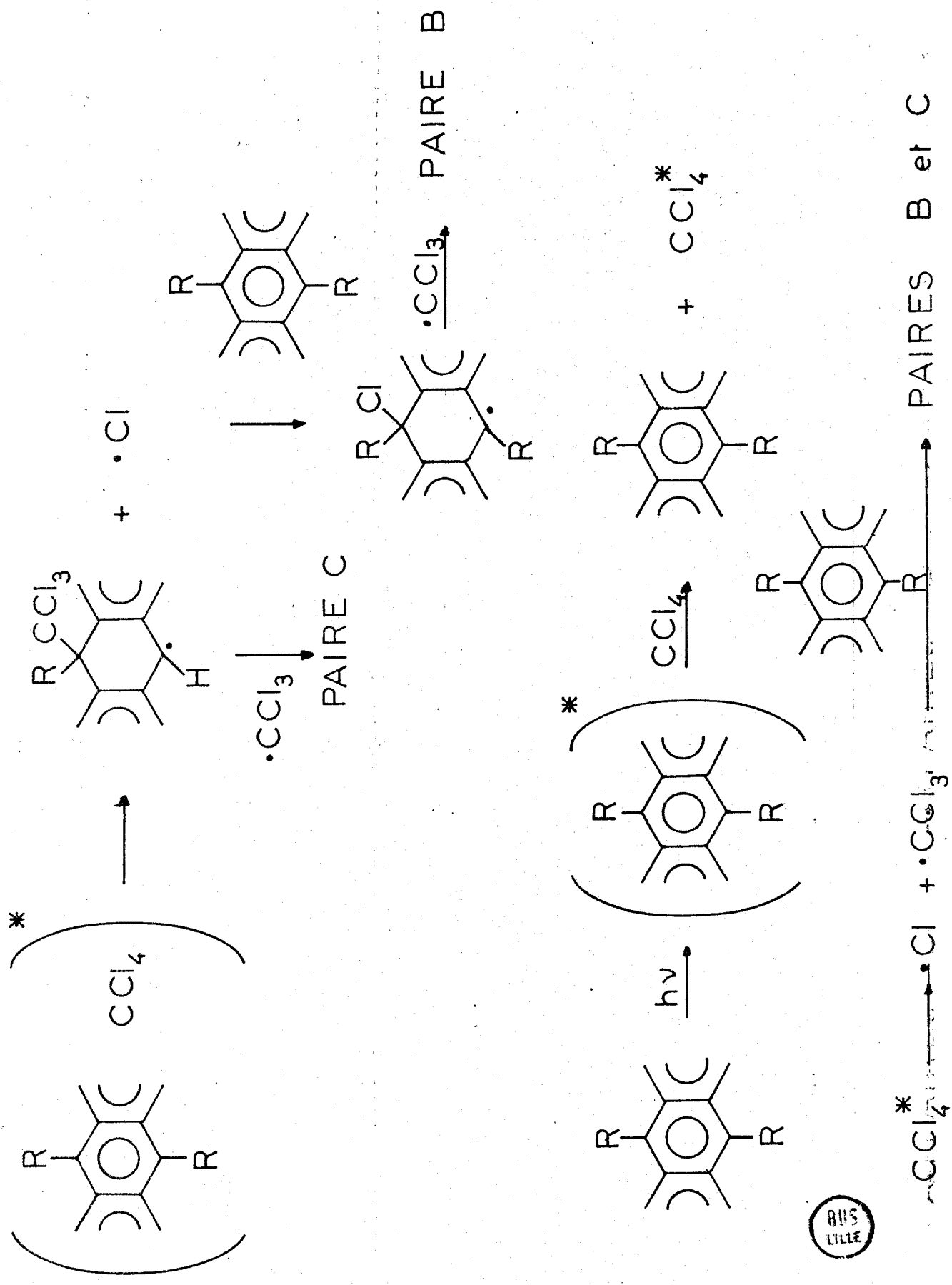


* Lorsqu'on remplace l'acétonitrile ($\epsilon = 37,5$) par du benzène ($\epsilon = 2,3$) ou CCl_4 pur ($\epsilon = 2,2$), les effets de C.I.D.N.P. observés sont beaucoup moins nets et plus complexes. Dans le méthanol ($\epsilon = 32,6$) on retrouve les mêmes spectres, aux glissements chimiques près. Les essais avec CHCl_3 et CH_2Cl_2 (à la place de CCl_4) ont été négatifs, probablement parce que l'anthracène ne peut former de complexe avec ces composés.



SCHEMA I B

AUTRES MODES POSSIBLES DE FORMATION DES PAIRES B ET C



soit par échange d'électrons entre un ion et la molécule neutre.



Nous verrons dans la suite de la discussion (§ II-4) que nous sommes amenés à penser qu'une partie de la réaction concerne probablement l'état triplet de l'anthracène et qu'en conséquence un processus de type (1) peut très bien intervenir au cours de la réaction.

- En fin de réaction, il présente une absorption exaltée correspondant à la reformation de l'anthracène à partir de la paire B, par dismutation des radicaux.

Les deux effets se superposent probablement, mais le second prédominera évidemment lorsque la concentration en espèce 3A diminuera ou sera faible, à savoir :

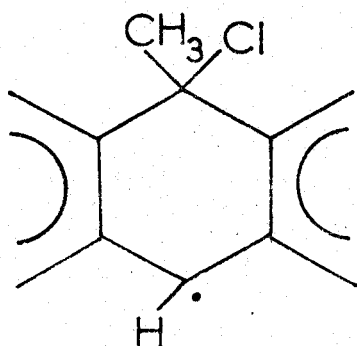
- en fin de réaction,
- en présence de rubrène, inhibiteur de triplet.

b) Méthyl-9 anthracène :

Dans ce cas nous pouvons distinguer deux types de réaction :

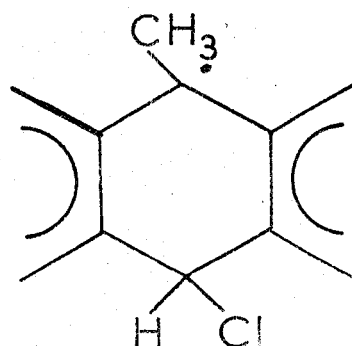
- L'un correspondant à la réaction d'addition du solvant sur les positions méso.
- L'autre conduisant à des composés de substitution par le solvant du groupement méthyle latéral.

Si le mécanisme de la réaction d'addition est identique à celui observé avec l'anthracène (voir schéma II), il faut cependant remarquer ici que le radical anthracényle peut se former de deux façons, l'addition préalable d'un atome de chlore pouvant avoir lieu soit en position 9, soit en position -10 :



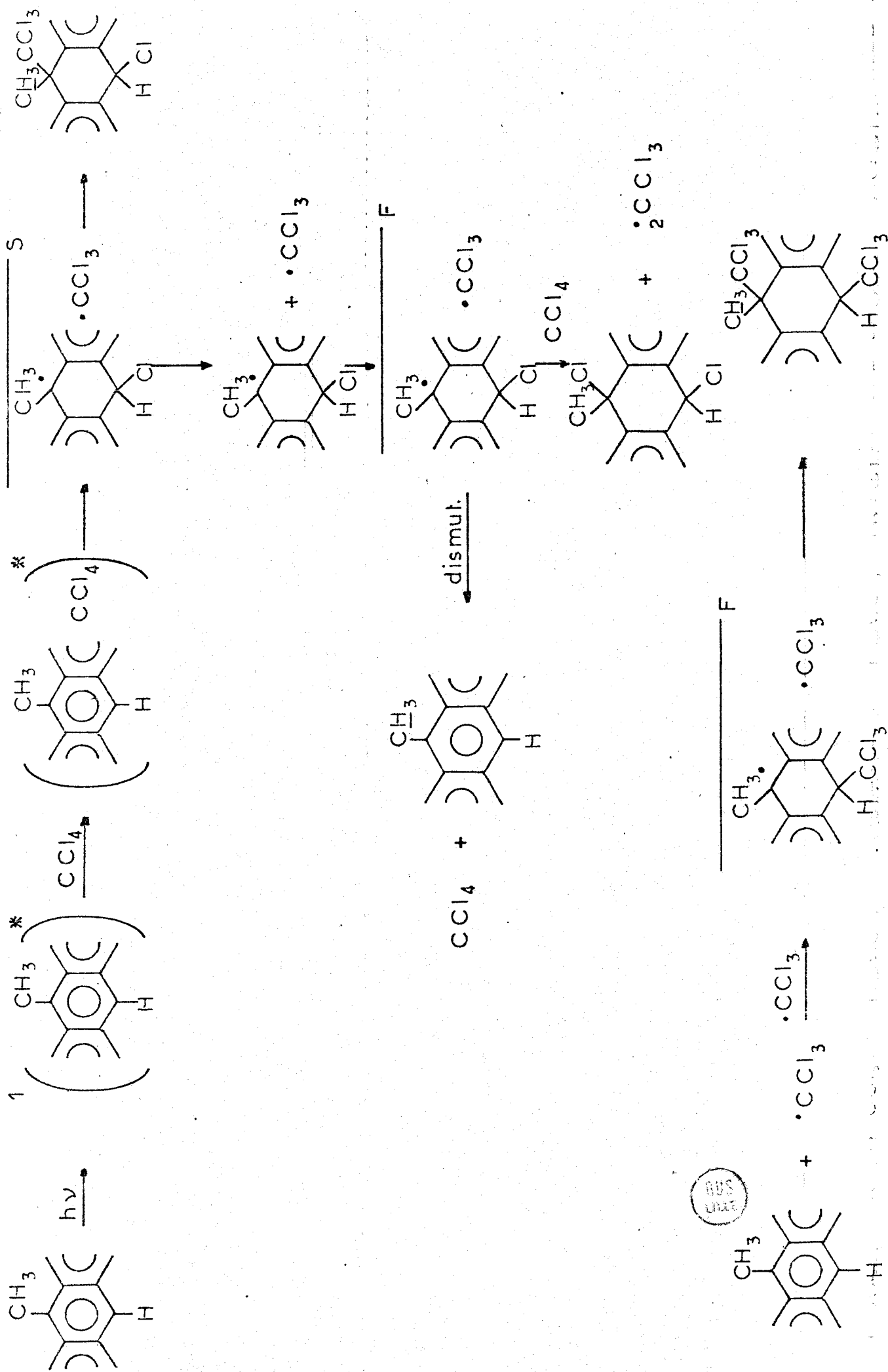
1-

ou



2-

Les protons montrant une polarisation sont soulignés

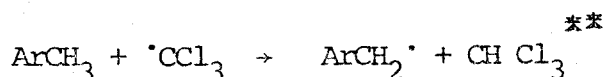


Dans le cas du radical 1-, les effets de C.I.D.N.P. ne seront visibles que sur le proton en -10. Pour le radical 2-, seul le groupement méthyle montrera une polarisation. Le système constitué par le noyau central n'étant pas conjugué, il est en effet improbable que l'effet de C.I.D.N.P. soit transmis jusqu'en position para*.

En comparant les intensités respectives des différents signaux, il nous est impossible de dire quel est le radical qui se forme de façon préférentielle, bien que 2- soit, a priori, le plus stable et qu'IWAMURA et coll. (18) aient également conclu dans ce sens lors de l'étude par C.I.D.N.P. de l'addition du radical cyano-1 méthyléthyl-1 sur le bromo-9 anthracène.

Quant à la réaction de substitution, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Dans les travaux réalisés jusqu'à présent sur ce sujet (19), les auteurs proposent que la première étape soit l'arrachement d'un atome d'hydrogène par $\cdot\text{CCl}_3$:



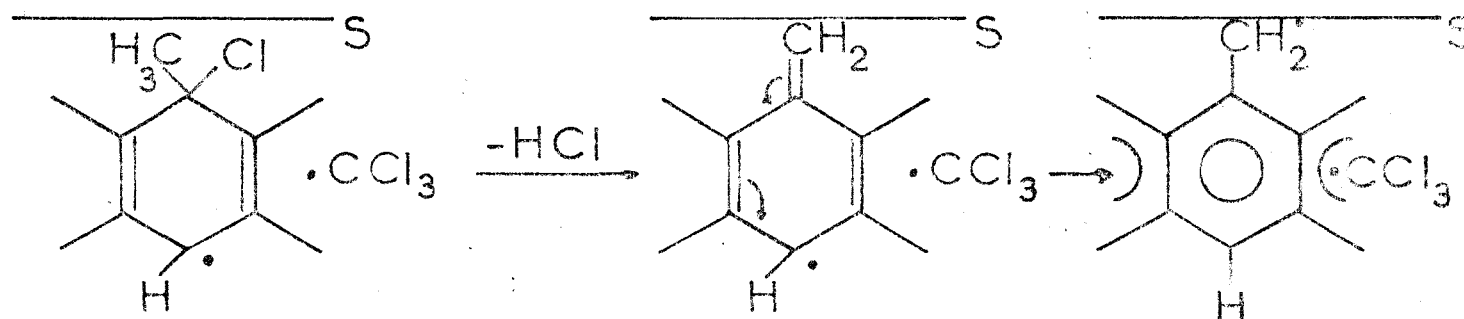
Dans ces conditions, la seule paire radicalaire concevable est la paire $\text{ArCH}_2\cdot\cdot\text{CCl}_3^{\text{F}}$ formée par rencontre diffusive des radicaux ainsi créés.

Cette paire peut conduire au produit de cage $\text{ArCH}_2\text{CCl}_3$ avec de l'absorption exaltée ($\Gamma_n \text{ calc.} = + + - - = +$) pour les protons méthyléniques (ce qui est effectivement observé pour le pic à 4,15 ppm), ainsi qu'au produit de fuite ArCH_2Cl résultant de l'arrachement d'un atome de chlore par $\text{ArCH}_2\cdot$ au solvant CCl_4 . Mais dans ce cas les protons méthyléniques devraient montrer de l'émission. Or, le pic leur correspondant à 5,70 ppm montre de l'absorption exaltée. Par conséquent, ce dernier produit ne peut provenir de la paire précédemment invoquée. Mais comme il ne peut se former que par piégeage du radical $\text{ArCH}_2\cdot$ par CCl_4 (le radical $\text{Cl}\cdot$ ayant une durée de vie trop courte), la seule solution est d'invoquer la même paire, mais dans un état différent, c'est-à-dire l'état S. Cette paire résulterait du réarrangement du radical dans l'une

* Nous n'observons pas ici (ainsi que dans le diméthyl-9,10 anthracène) le signal correspondant au dihydro-9,10 méthyl-9 bis trichlorométhyl-9,10 anthracène. Celui-ci devrait être en émission ($\Gamma_n = + + - + = -$) et situé justement dans la zone où l'eau contenue dans l'acétonitrile recouvre le spectre.

** On n'observe aucune polarisation due au chloroforme, ce qui prouve bien que s'il s'en forme, ce n'est pas à partir d'un couple de radicaux.

des paires principales (voir schéma II) :



qui, par piégeage par CCl₄, conduirait à ArCH₂Cl et dont la polarisation des protons méthyléniques, calculée par les règles de KAPTEIN ($\Gamma_n = - - - - = +$), serait en accord avec la polarisation observée (absorption exaltée pour le pic à 5,70 ppm).

L'état S a été vérifié par des expériences d'inhibition en présence de pérylène. Dans ces conditions, l'intensité du signal à 5,70 ppm est considérablement diminuée.

- La raie à 3 ppm correspondant au méthyle du produit de départ montre cette fois de l'émission nette et sans aucun phénomène d'élargissement des raies. De même, l'adjonction de rubrène ne modifie nullement le spectre. Il semble donc que le méthyl-9 anthracène réagisse avec CCl₄ contrairement à l'anthracène, en totalité par son état singulet.

- Le pic en absorption exaltée à 6,85 ppm n'ayant pas été attribué avec certitude, nous ne pouvons en expliquer sa polarisation.

c) Diméthyl-9,10 anthracène :

Les polarisations observées sont analogues à celles obtenues avec le méthyl-9 anthracène (à l'exception évidemment de celles provenant du proton en -10), correspondant aussi bien aux produits de substitution qu'à ceux d'addition. On retrouve également le pic en absorption exaltée à 6,80 ppm inexpliqué. Cependant, deux faits nouveaux interviennent :

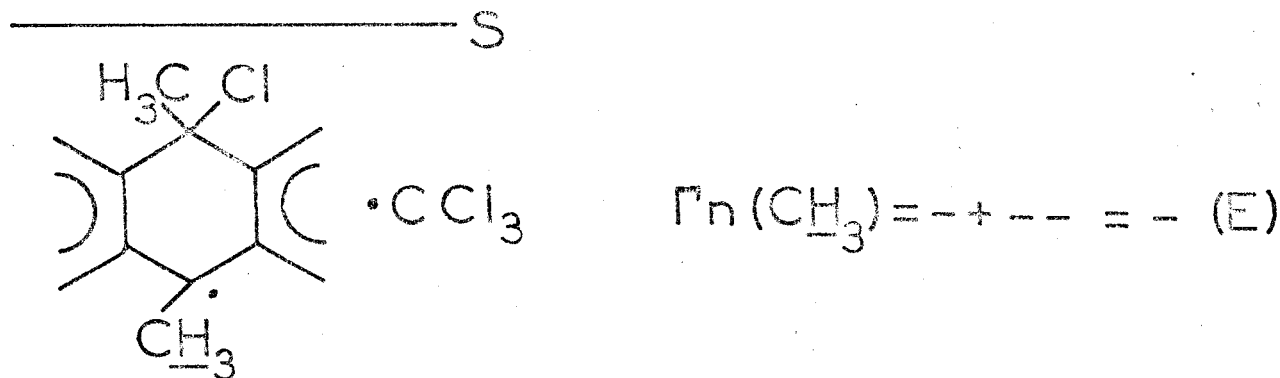
- On retrouve le phénomène d'élargissement de la raie à 3 ppm correspondant aux méthyles du composé de départ. On peut donc penser, comme dans le cas de l'anthracène, qu'une partie du diméthyl-9,10 anthracène passe à son état triplet.

- De plus, cette raie présente, lorsque le spectre est enregistré sur une échelle plus large, un dédoublement. Celui-ci pourrait être dû au fait que lors de la formation de :



le méthyle en para du chlorométhyle, à cause de l'aromaticité du radical précurseur, ressentirait une polarisation inverse de celle du méthylène (si l'on considère l'alternance des signes des constantes de couplage hyperfin) et présenterait donc de l'émission.

Remarque : KAPTEIN (20) a constaté que, lors du réarrangement du radical cyclopropylcarbinyle en radical butényle-3, le chloro-4 butène-1, résultant du piégeage des radicaux précédents par le solvant (hexachloroacétone), montre des polarisations provenant à la fois des deux radicaux précédents. Dans le cas présent, on peut donc supposer que la polarisation de CH_3 puisse provenir du radical avant réarrangement au sein de la paire :

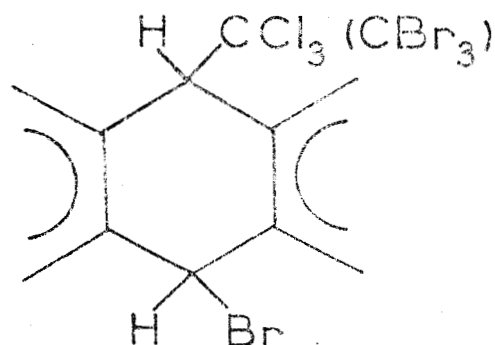


3° - REACTIONS AVEC CCl₃Br ET CBr₄-

On obtient dans chaque cas le même type de produits avec des polarisations identiques, quoique moins intenses. Cependant, il faut noter les points suivants :

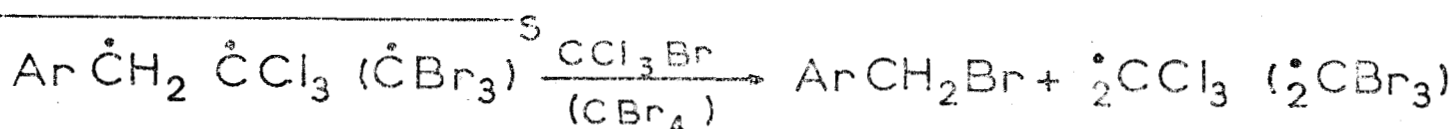
- Le signal aux environs de 5 ppm, montrant de l'émission, diminue dans le cas de l'anthracène en passant de CCl₄ à CCl₃Br pour disparaître avec CBr₄. Avec le méthyl-9 anthracène on ne l'observe plus dès qu'on utilise

CCl_3Br . Ce signal correspond à un proton appartenant à un produit du type :



Or, ce produit provient de la paire initiale $\overline{\text{ABr}}\cdot\text{CCl}_3^{\text{S}}$ par recombinaison des deux radicaux. Il semble donc qu'en présence de CCl_3Br ou CBr_4 , cette recombinaison n'ait plus lieu. Par contre les produits nés de paires créées par rencontre diffusive des radicaux montrent des polarisations toujours aussi intenses et même plus (dans le cas de l'anthracène avec CCl_3Br pour le produit bis-trichlorométhylé : absorption exaltée à 5,15 ppm). La paire $\overline{\text{ABr}}\cdot\text{CCl}_3^{\text{S}}$ doit donc rapidement diffuser avant de pouvoir conduire au produit de cage.

- De même, le signal correspondant à $\text{ArCH}_2\text{CCl}_3$ (ou $\text{ArCH}_2\text{CBr}_3$ avec CBr_4) n'est pas visible lorsque CCl_4 est remplacé par CCl_3Br ou CBr_4 aussi bien avec le méthyl-9 que le diméthyl-9,10 anthracène. Dans ces deux cas, la présence de liaisons C-Br dans le solvant, plus labiles que des liaisons C-Cl, font que la réaction de piégeage par le solvant :



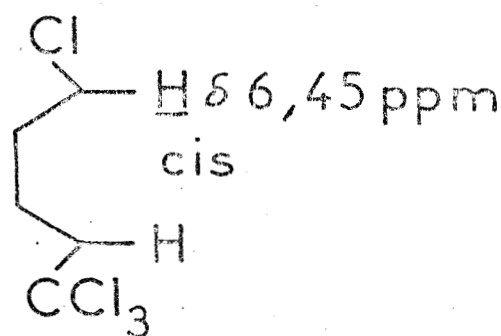
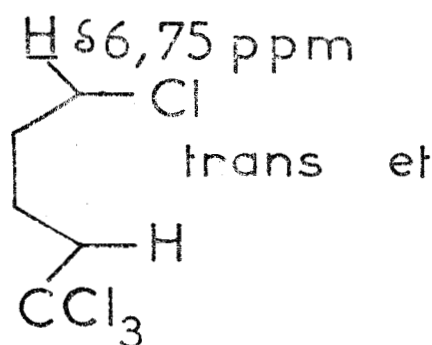
est la seule ayant lieu sur la chaîne latérale. L'autre réaction conduisant à une recombinaison des radicaux de la paire étant, comme nous l'avons constaté plus haut, défavorisée dans ces deux solvants.

- La disparition, dans ce cas, du pic en absorption à 6,80 ppm n'est pas élucidée.

4° - EXPERIENCES D'INHIBITION ET DE SENSIBILISATION -

Si ces expériences nous ont permis de confirmer que la paire initiale est bien dans un état S, elle nous a permis de constater qu'une partie de la réaction concerne probablement l'état triplet de l'anthracène^{*}. En effet, si nous suivons l'évolution des deux signaux en absorption à 6,45 et 6,75 ppm (cf. § I-2a - remarques), nous constatons qu'en présence de pérylène (inhibiteur de singulet) leur intensité n'est pas affectée comparativement aux signaux voisins en émission (cf. fig. 6), alors qu'en présence de rubrène (inhibiteur de triplet) ils n'apparaissent pas (même après un certain temps d'irradiation) (cf. fig. 7). Dans les deux cas, il semble donc que leur apparition soit liée à la présence de molécules d'anthracène à l'état triplet^{**}.

Etant donnée la valeur du glissement chimique, il est probable que ces signaux proviennent d'un proton adjacent à un atome de chlore. Les seuls types de produit observés jusqu'à présent étant des produits substitués par Cl ou CCl₃, ces signaux pourraient être ceux des protons en -9 des isomères du chloro-9 dihydro-9,10 trichlorométhyl-10 anthracène (puisque leur évolution, comme celle des pics en émission voisins, est liée)



- * Le fait que des produits polarisés puissent être issus de paires radicalaires soit dans un état singulet, soit dans un état triplet, a déjà été observé lors de la photolyse de la ditertio-butyl cétone dans CCl₄ (21).
- ** L'augmentation de la concentration en espèces paramagnétiques au cours de la réaction facilite le croisement intersystème $^1A^* \rightarrow ^3A^*$, ce qui explique les variations relatives d'intensité des polarisations dues à chacun des états excités de l'anthracène (respectivement émission et absorption exaltée).

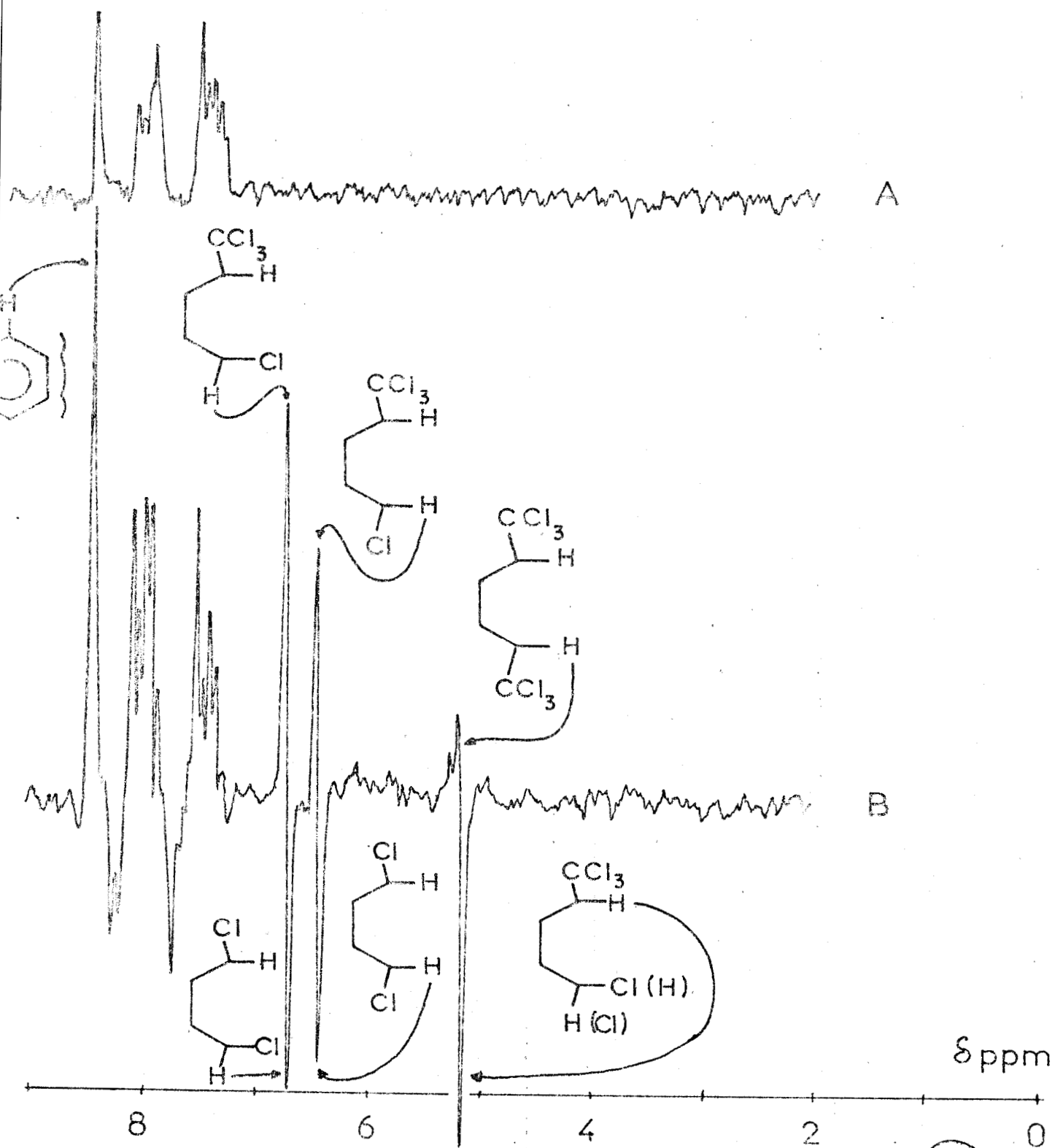


FIGURE 6

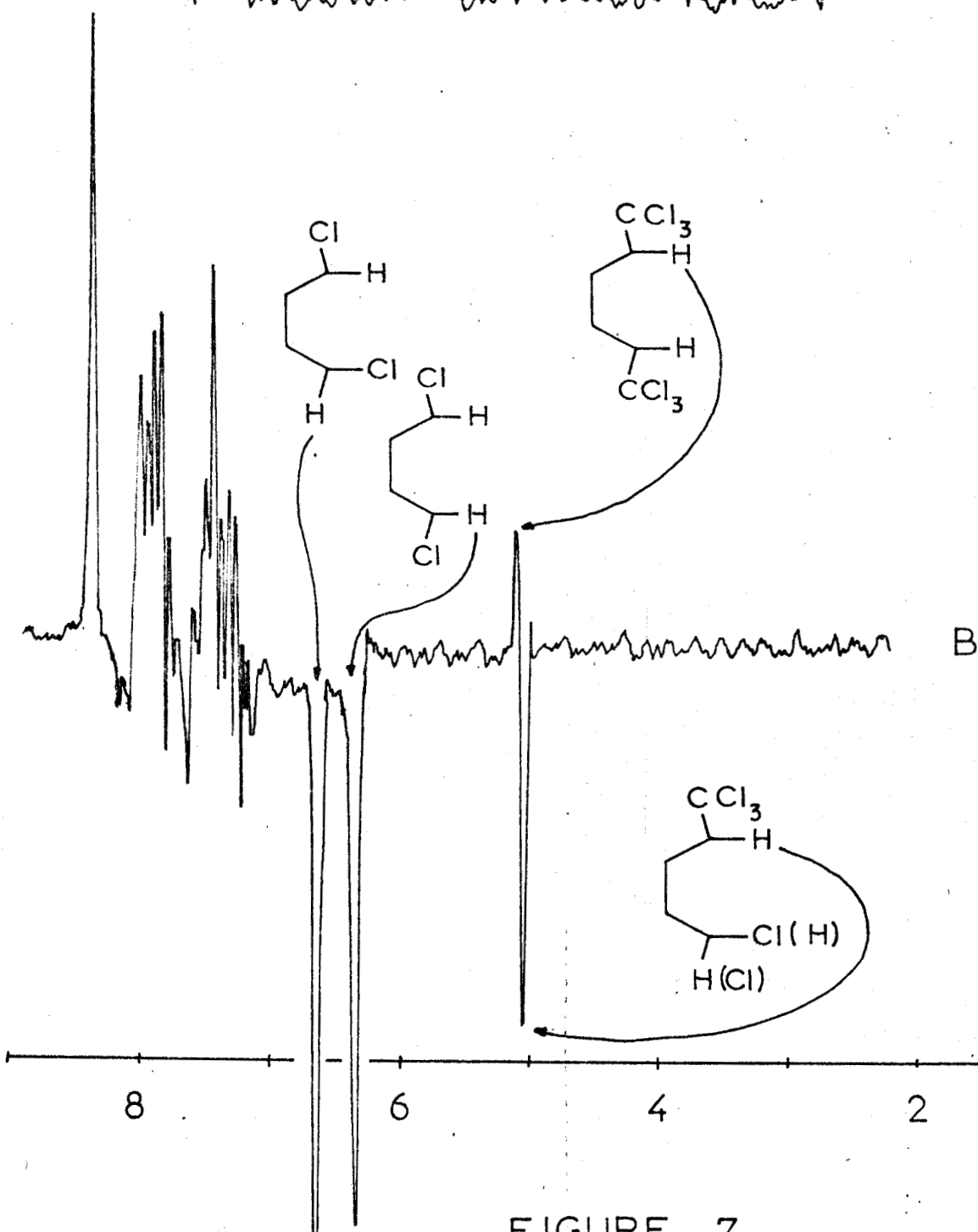
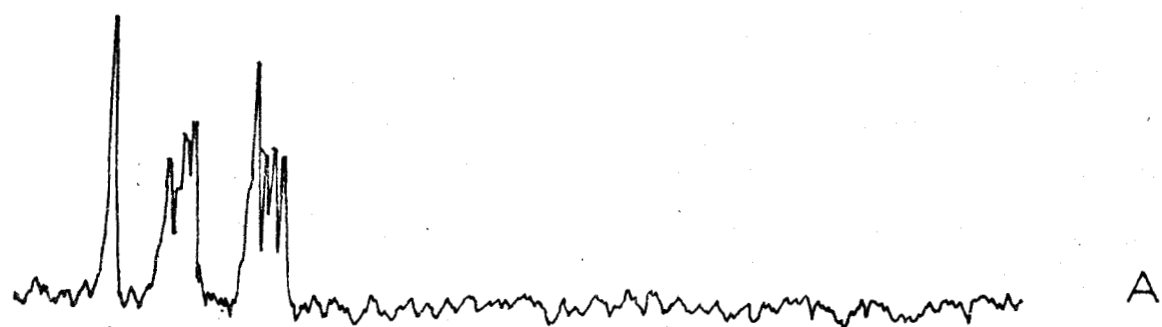


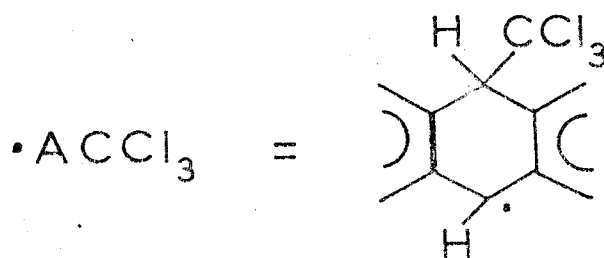
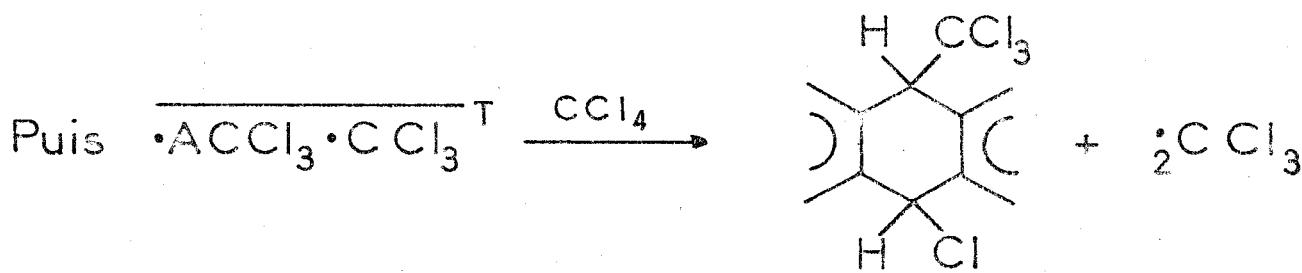
FIGURE 7



ces deux structures étant, a priori, celles des conformères les plus stables de chaque isomère.

Malheureusement nous n'avons pu, jusqu'à ce jour, expliquer les polarisations observées pour chacun de ces protons.

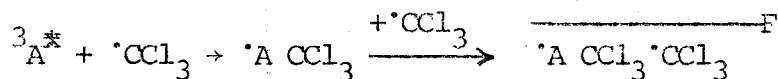
Nous pourrions en effet envisager la solution suivante :



Or, l'application des règles de KAPTEIN au proton souligné donne :

$r_n(\underline{H}) = + - - - = -$, donc de l'émission.

Même si la paire précurseur se trouve dans un état F (c'est-à-dire formée après rencontre diffusive de $\cdot ACCl_3$ et $\cdot CCl_3$) par exemple :



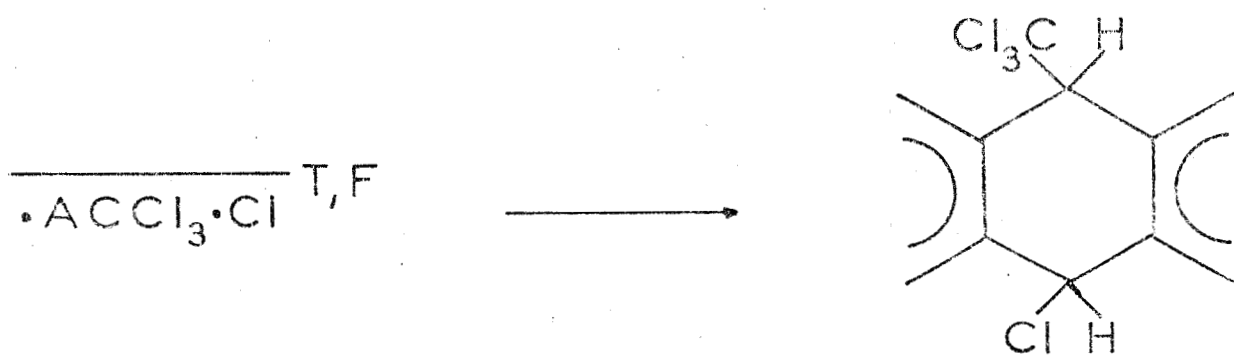
la polarisation calculée reste toujours la même puisque les règles de KAPTEIN ne permettent pas la différenciation entre une paire T et une paire F.

Pour que cette paire puisse être le précurseur du produit attendu, il faudrait qu'elle se trouve dans un état S. Or ceci est impossible au vu des expériences d'inhibition et de sensibilisation.

Dans ces conditions nous avons invoqué une autre paire possible : la paire $\overline{{}^{\bullet}A CCl_3 \cdot \underline{Cl}}^{T,F}$, puisque des radicaux $\underline{Cl}^{\bullet}$ peuvent exister en solution (voir schéma I_B). Cependant :

- Le facteur g du radical $\cdot Cl$ est égal à 1,334 (22). Donc la

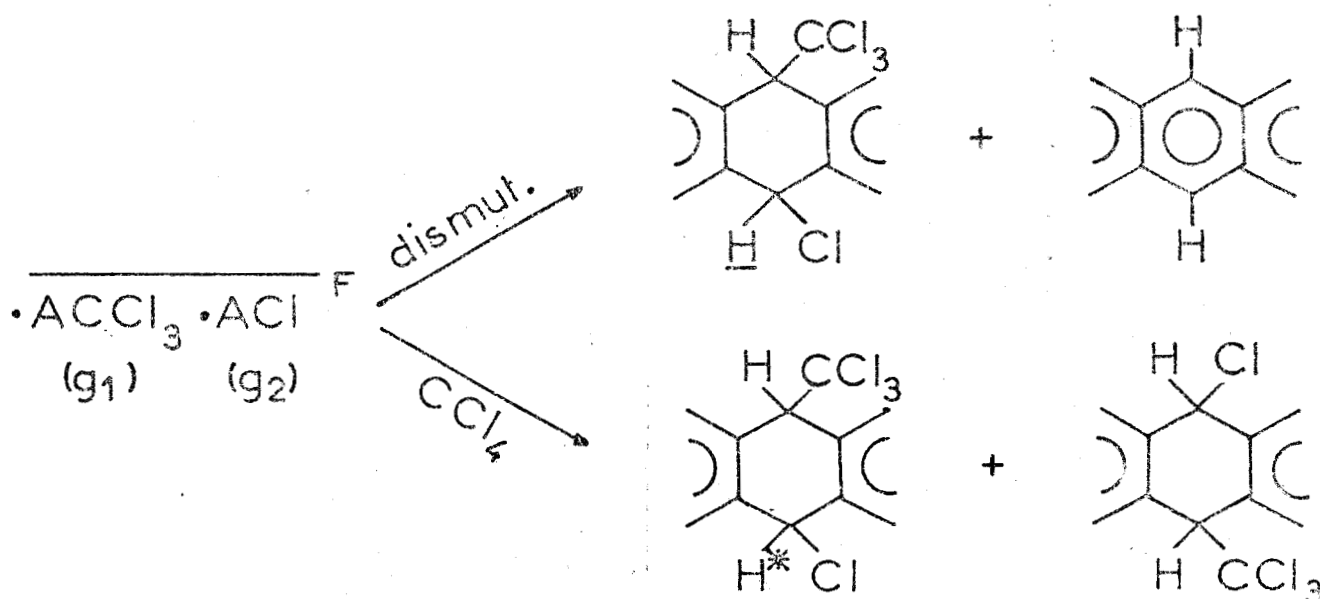
polarisation calculée devient :



$\Gamma_n(\underline{H}) = + + + - = -$, et reste par conséquent la même.

- Le radical $\cdot Cl$ a une durée de vie trop courte probablement pour pouvoir être partenaire dans une paire du type proposé et, à notre connaissance, il n'a jamais été envisagé de telles paires pour des réactions radicalaires.

Enfin, une dernière solution consiste à proposer une paire du type : $\overline{\cdot A C l \cdot A C C l_3}^F$ formée par rencontre diffusive des radicaux dihydro anthracényles invoqués jusqu'à présent. Cette paire peut soit se dismuter, soit être piégée par une molécule de solvant. Considérons ces deux cas :



Si nous calculons les polarisations de chacun des deux protons qui nous intéressent :

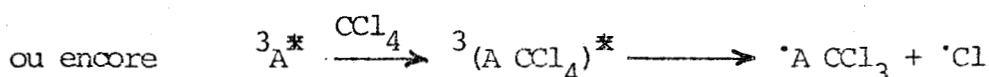
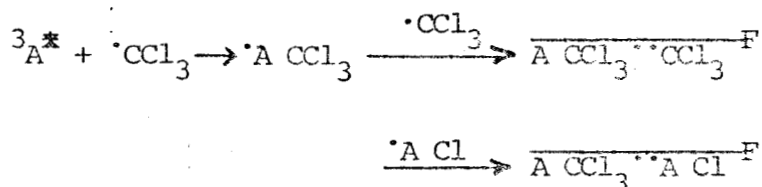
$$\Gamma_n(\underline{H}) = + + (g_1 - g_2) - = - \Delta g$$

$$\Gamma_n(H^*) = + - (g_1 - g_2) - = + \Delta g$$

Evidemment ils montrent chacun une polarisation inverse (le premier produit est un produit de cage, le second un produit de fuite). En fonction du signe de Δg , l'une des deux voies sera concevable, celle par laquelle $\Gamma_n(H) = +$.

Ne possédant aucune information sur les valeurs de g_1 et g_2 , nous ne pouvons décider du mécanisme*.

Cependant, il ne faut pas oublier que la création de cette paire met en jeu l'état triplet de l'anthracène. Il faut donc supposer que l'un des deux radicaux est engendré par une molécule d'anthracène à l'état triplet. Le radical $\cdot ACl$, faisant partie de la paire initiale, est donc formé à partir d'anthracène à l'état singulet. C'est donc le radical $\cdot ACl_3$ qui, bien que déjà mis en jeu par une voie différente** (cf. schéma I), se formerait de la façon préférentielle suivante :



donc formation d'un exciplexe triplet (23), plus probable que la rencontre de deux espèces de durée de vie très courte : ${}^3A^*$ et $\cdot CCl_3$. Cet exciplexe triplet conduirait donc de préférence au radical $\cdot A CCl_3$, l'exciplexe singulet conduisant à $\cdot A Cl$.

Enfin, il faut remarquer que des expériences de sensibilisation de l'état T_1 de l'anthracène se sont avérées infructueuses. L'état triplet concerné pourrait être par conséquent un état d'énergie supérieure, comme par exemple T_2 (≈ 70 kcal.) (14).

On retrouve ces pics en absorption dans le cas où CCl_4 est remplacé par CCl_3Br ou CBr_4 . Par contre, on ne les observe plus avec le méthyl-9 anthracène, ce qui est normal puisque toute la réaction dans ce cas concerne uniquement l'état singulet de l'aromatique.

* L'anthracène et le chloro-9 dihydro-9,10 trichlorométhyl-10 anthracène ne se forment pas par cette voie, ou alors en très faible quantité, puisque nous avons vu que leur formation est liée à un état singulet de l'anthracène.

** La polarisation observée pour le dihydro-9,10 bistrichlorométhyl-9,10 anthracène pourrait également s'expliquer par ce schéma. Mais elle est in affectée par les expériences d'inhibition de l'état triplet.

Dans le cas du diméthyl-9,10 anthracène, où l'état triplet semble également intervenir (cf. le phénomène d'élargissement des raies), on devrait retrouver ces pics en émission (à cause de la valeur positive de la constante hyperfine de couplage) au niveau des méthyles. Le fait que nous ne les observions jamais peut être lié à la présence dans cette zone d'un important signal en absorption dû à l'eau contenue dans l'acétonitrile utilisé, ainsi qu'au fait que le "broadening" étant dans ce cas beaucoup moins accentué que dans le cas de l'anthracène, la réaction de triplet ne soit pas suffisamment importante pour permettre l'observation de ces signaux.

5° - CONCLUSION -

Les résultats obtenus nous font penser que :

- La réaction de l'anthracène avec CCl_4 concerne principalement l'état singulet du dérivé aromatique.
- La paire initiale est la paire $\overline{\text{A Cl}} \cdot \cdot \text{CCl}_3^{\text{S}}$ qui peut provenir d'un complexe entre le dérivé aromatique excité à l'état singulet et le solvant.
- Les produits primaires de la réaction sont des dihydro-9,10 dihalogéno-9,10 anthracènes instables et qui se réaromatisent très vite (par perte d'HCl) pour conduire aux composés mis en évidence par BOWEN (7) et la technique de C.I.D.N.P. nous a permis de les caractériser.
- Une partie de la réaction fait cependant intervenir l'état triplet (peut-être T_2) quand le dérivé anthracénique mis en jeu est symétrique (anthracène et diméthyl-9,10 anthracène), alors qu'elle semble avoir lieu en totalité par l'état singulet lorsque le dérivé n'est plus symétrique (méthyl-9 anthracène).
- Une réaction de substitution sur la chaîne latérale a lieu simultanément avec les dérivés méthylés et semble être prépondérante dans ce cas, en accord avec les résultats connus (19).
- L'anthracène se comporte vis-à-vis de CCl_3Br et CBr_4 de la même façon qu'avec CCl_4 , mais les polarisations observées sont apparemment plus faibles. Par contre CHCl_3 et CH_2Cl_2 agissent de façon différente.

III - PARTIE EXPERIMENTALE -

1° - MONTAGE -

Tous les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL C-60HL dont la sonde a été modifiée pour permettre l'irradiation in situ de l'échantillon (24). Les irradiations sont effectuées à l'aide d'une lampe de 1000 W haute pression à vapeur de mercure PHILIPS SP 1000. Une vue d'ensemble de l'appareillage est donnée par la figure 8.

La cellule à circulation d'eau de 3 cm d'épaisseur, à fenêtre de quartz, permet de filtrer la plus grosse partie du rayonnement infra-rouge émis par la source et de diminuer par conséquent, fortement, l'élévation de température que subit l'échantillon et par suite le dérèglement de la sonde de détection du spectromètre. Cette cellule nous permet aussi d'utiliser des filtres liquides permettant de sélectionner une certaine partie du spectre d'émission de la lampe.

Le faisceau lumineux émis par la source est ensuite focalisé par un condenseur en quartz ($\varnothing = 50$ mm, $f = 75$ mm) sur la face supérieure du guide de lumière qui l'amène sur le miroir plan à 45° à l'intérieur de la sonde. Le faisceau réfléchi est ensuite focalisé sur l'échantillon. Le miroir d'aluminium concave, fixé sur le Dewar, permet un second passage de la lumière.

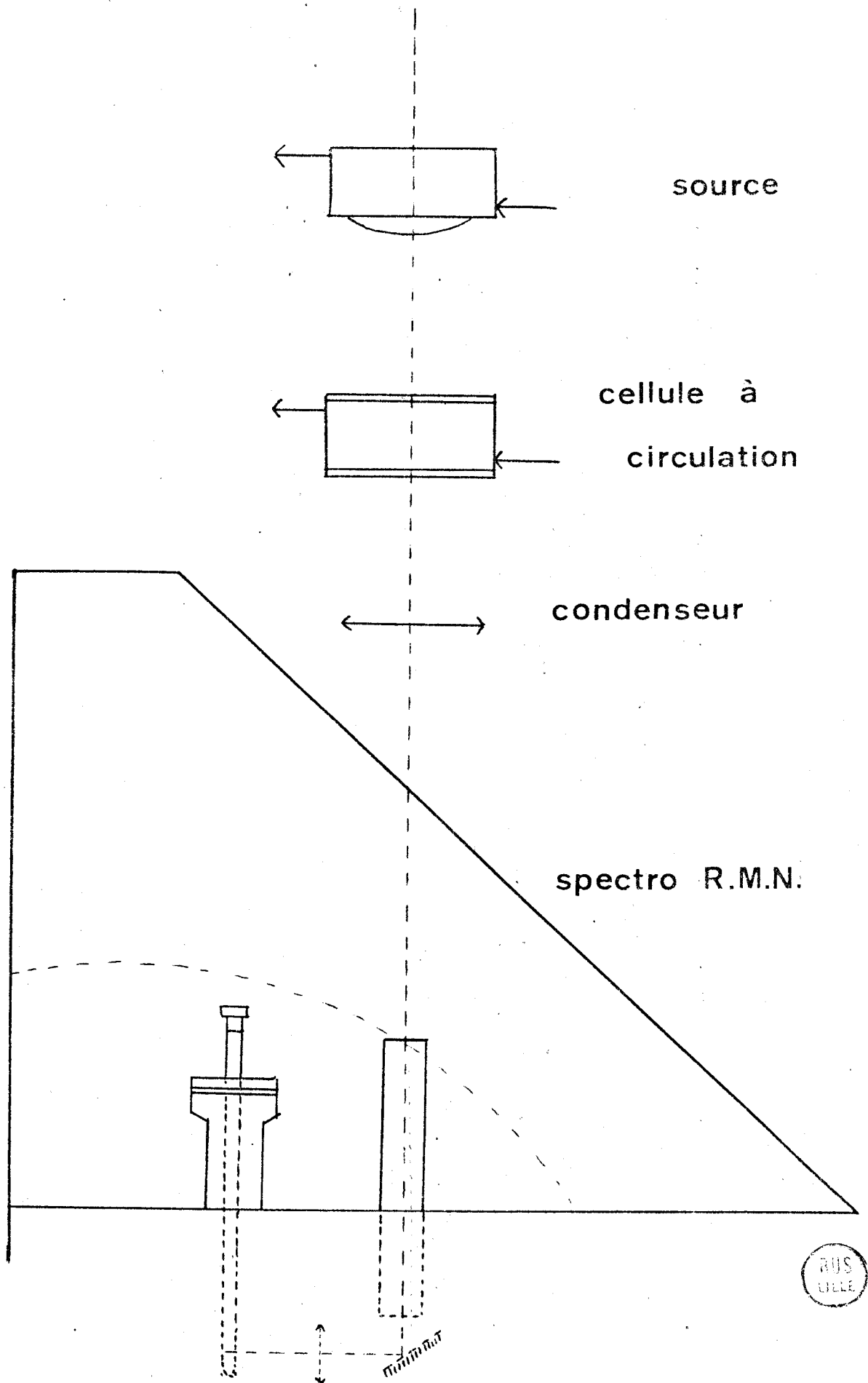
a) Enregistrements :

Ils ont été réalisés dans les conditions suivantes :

R.F.-Level	:	24 db
Amplitude	:	0,1 x 5
Modulation	:	4 x 6
Réponse	:	2
Référence interne	:	T.M.S.
T°	:	45°C

La concentration en dérivé aromatique est de 0,05 M, celle en halogénométhane de 0,25 M. Les échantillons ont été irradiés dans des tubes R.M.N. en pyrex (des essais en tube de quartz donnent les mêmes résultats) sans dégazage préalable, l'oxygène dissout étant consommé très rapidement en début de réaction.

fig.8



b) Utilisation des filtres :

Lors des études faites pour déterminer la multiplicité de l'état excité de l'anthracène, nous avons été amenés à irradier les systèmes anthracène-pérylène, anthracène-rubène et anthracène-biacétylène. Le pérylène et le rubène utilisés comme inhibiteurs ont nécessité la filtration des radiations de longueur d'onde supérieure à 4000 Å (voir tableau VII), tandis qu'il fallait filtrer les radiations de longueur d'onde inférieure à 4000 Å dans le cas du biacétylène, utilisé comme sensibilisateur.

Pour les irradiations en présence de pérylène ou de rubène nous avons donc utilisé un filtre de 3 cm d'épaisseur d'une solution composée d'alun de chrome (6,2 g/l), de sulfate de cobalt (8 g/l) et de sulfate de nickel (2 g/l). Le spectre de transmission de ce filtre est donné par la figure 9a. Et pour les irradiations en présence de biacétylène, le filtre était composé de chromate de potassium (0,09 g/l) et de carbonate de sodium (0,33 g/l) (spectre de transmission fig. 9b).

2° - PRODUITS UTILISES -

L'anthracène est un produit Prolabo qui a été purifié par sublimation avant utilisation. Le méthyl-9 anthracène, produit Merck-Schuchardt, et le diméthyl-9,10 anthracène, produit Fluka, ont été utilisés sans autre purification. CCl_4 et CCl_3Br sont des produits Merck et ont été distillés avant emploi. CBr_4 provient de chez Fluka, CD_3CN du C.E.A. de Saclay, Service des Isotopes, le pérylène et le biacétylène sont des produits Fluka et enfin le rubène est un produit Aldrich. Le biacétylène a été distillé sous azote avant utilisation. Le chloro-9 anthracène a été synthétisé par action de CuCl_2 sur l'anthracène (30). Les spectres U.V. sont donnés dans le tableau VII.

3° - SYNTHESE DES DIMERES DE L'ANTHRACENE ET DU METHYL-9 ANTHRACENE - (cf. § I-1 et I-2b)

Elle a été effectuée en irradiant les monomères correspondant dans une solution de benzène (ou d'acétonitrile) à l'aide d'une lampe PHILIPS SP 500. Rapidement, le dimère se dépose sur les parois du réacteur. En fin de réaction, on concentre la solution, puis on filtre le solide obtenu. On sèche, recristallise dans l'alcool. On enregistre leur spectre R.M.N. dans CD_3CN à 45°C (réf. int. TMS).

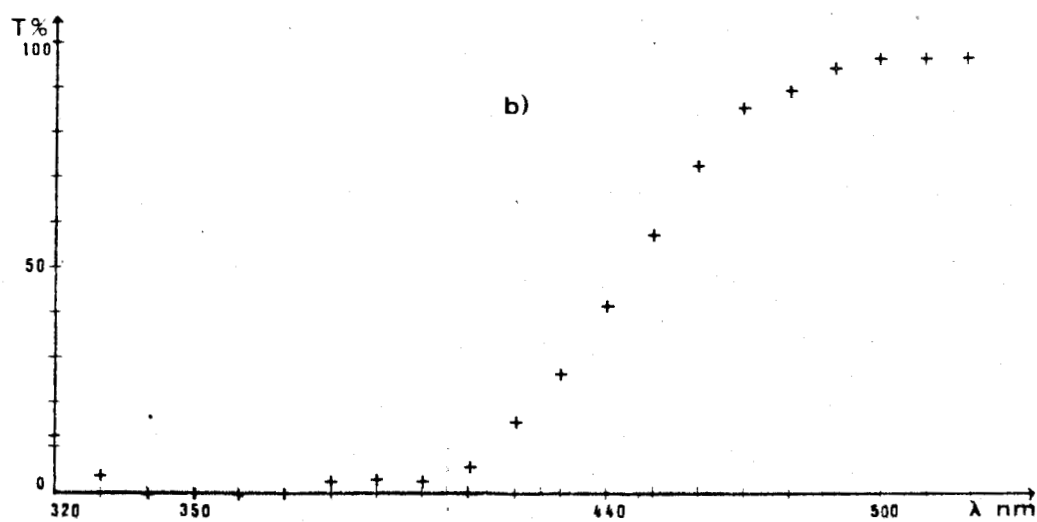
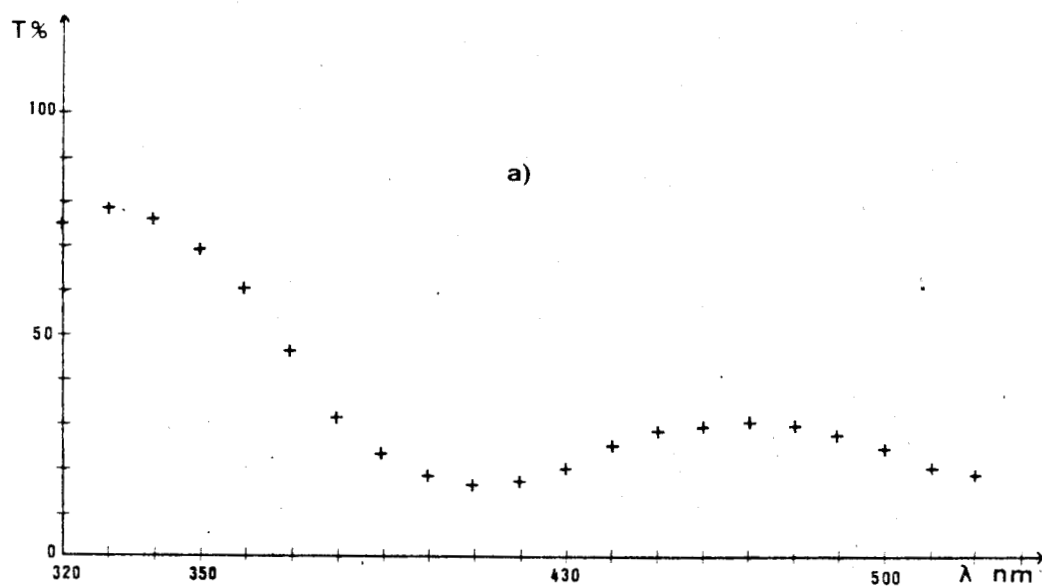


fig. 9



- Pour le dimère de l'anthracène : H aromatiques, 2 signaux à $\delta = 6,95$ et $6,90$ ppm ; H méthiniques, 1 singulet à $\delta = 4,65$ ppm.
- Pour celui du méthyl-9 anthracène : H aromatiques, 1 signal à $\delta = 6,65$ ppm ; H méthiniques, 1 singulet à $\delta = 3,9$ ppm ; méthyles, 1 singulet à $\delta = 2,1$ ppm.

4° - SYNTHESE DU DICHLORO-9,10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENE (31) -

Sur de l'anthracène en solution dans CS_2 à $0^\circ C$, on fait passer un léger courant de chlore gazeux sec. Dès que la solution jaunit, on transvase rapidement le produit brut de la réaction dans un tube R.M.N. et on enregistre son spectre. En plus des protons aromatiques, nous pouvons observer deux singulets à 6 et 6,3 ppm.

Si on filtre à froid le brut de la réaction et qu'on enregistre rapidement le spectre R.M.N. du solide ainsi obtenu, dans CS_2 puis CD_3CN , on observe :

- un seul signal à 6 ppm dans CS_2 ,
- un seul signal à 6,35 ppm dans CD_3CN .

Si on enregistre le spectre du filtrat dans CS_2 , on retrouve le signal à 6,3 ppm. Malheureusement on n'a pas pu enregistrer le spectre du filtrat dans CD_3CN , toute tentative de concentration de ce dernier s'étant soldée par la disparition du produit donnant ce signal.

On peut conclure de ces observations :

- Les seuls produits pouvant se former au cours de cette réaction sont le dichloro-9,10 dihydro-9,10 anthracène et le chloro-9 anthracène (qui, en R.M.N., ne donne que des signaux au-delà de 7 ppm). En conséquence, les signaux à 6 et 6,3 ppm, observés dans CS_2 , correspondent aux deux isomères cis et trans du dihydroanthracène.
- L'un des deux isomères est soluble dans CS_2 , l'autre l'est peu (ce qui explique la disparition d'un des signaux après filtration).
- L'un des signaux correspond à celui observé lors de l'enregistrement du spectre C.I.D.N.P. dans CD_3CN de l'anthracène avec CCl_4 . Par extrapolation on peut identifier le pic à 6,65 ppm dans CD_3CN à celui à 6,3 ppm dans CS_2 .

5° - SYNTHESE DU DIBROMO-9,10 DIHYDRO-9,10 ANTHRACENE (32) -

On suit le même mode opératoire que précédemment en utilisant cette fois du brome que l'on fait tomber goutte à goutte sur de l'anthracène en solution dans CS_2 à 0°C.

6° - SYNTHESE DU BIANTHRYL-9,9' (33) -

On l'obtient en chauffant sous reflux de l'anthraquinone en présence d'étain dans un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique fumant.

--oooOooo--

TABLEAU VII (29)

	Solvant	$\lambda_{\text{max.}}$	$\epsilon_{\text{max.}}$
Anthracène	A	252 338 357 375,5	5,3 3,7 3,9 3,9
Me-9 Anthracène	A	256 348 366 386	5,3 3,8 3,9 3,9
DiMe-9,10 Anthracène	A	220 260 378 398	4,0 5,2 4,0 4,0
Biacétylène	A	284 418	1,1 1,1
Pérylène	A	252 408 434	4,6 4,8 4,5
Rubréne		303 465 495 530	5,1 3,8 4,1 4,1

AMS
LILLE

B I B L I O G R A P H I E

--oooOooo--

- (1) E.J. BOWEN
Adv. Photochem. 1, 23 (1961).
- (2) G. VERMEERSCH, N. FEBVAY-GAROT, S. CAPLAIN et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron 31, 867 (1975).
- (3) D. NICHOLLS et M. SWARC
Proc. Roy. Soc. A 301, 231 (1967).
- (4) R.G. HARVEY, L. ARZADON, J. GRANT et K. URBERG
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4535 (1969).
- (5) P.W. RABIDEAU et J.W. PASCHALL
J. Amer. Chem. Soc. 94, 5801 (1972).
- (6) C.E. JOHNSON et F.A. BOVEY
J. Chem. Phys. 29, 1012 (1958).
- (7) E.J. BOWEN et K.K. ROHATGI
Disc. Faraday Soc. 14, 146 (1953).
- (8) M.D. BENTLEY et M.J.S. DEWAR
J. Org. Chem. 35, 2707 (1970).
- (9) Les protons aromatiques apparaissant sous forme de singulets
sont caractéristiques des cis dialkyl-9,10 dihydro-9,10 an-
thracène (vers 6,8 ppm) et non des trans.
D.A. REDFORD
Ph.D Thesis, Université de Saskatchewan (1967).

- (10) R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER et T.C. MORRIL
Spectrometric Identification of Organic Compounds,
third edition, J. Wiley and Sons 215 (1974).
- (11) Handbook of Photochemistry, Steven L. MUROV
Ed. M. Dekker, New-York (1973).
- (12) G.M. BADGER, R.S. PEARCE, J.H. RODDA et I.S. WALKER
J. Chem. Soc. 3151 (1954).
- (13) G. VERMEERSCH, J. MARKO, N. FEBVAY-GAROT, S. CAPLAIN et
A. LABLACHE-COMBIER, résultats non publiés.
- (14) R.S.H. LIU et J.R. EDMAN
J. Amer. Chem. Soc. 91, 1492 (1969).
K.S.Y. LAU, R.O. CAMPBELL et R.S.H. LIU
Mol. Photochem. 4, 315 (1972).
- (15) H. LEMAIRE
J. Chem. Phys. 559 (1967).
- (16) F.J. ADRIAN
J. Chem. Phys. 54, 3912 (1971).
- (17) S.G. BOXER et G.L. CLOSS
J. Amer. Chem. Soc. 97, 3268 (1975).
G.L. CLOSS
Nato Advanced Study Institute on CIMP
"Sogesta", Urbino, 17-30 avril 1977.
- (18) H. IWAMURA, M. IWAMURA, S. SATO et K. KUSHIDA
Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 816 (1971).
- (19) J.D. UNRUH et G.J. GLEICHER
J. Amer. Chem. Soc. 93, 2008 (1971).
- (20) R. KAPTEIN
J. Amer. Chem. Soc. 94, 6262 (1972).

- (21) W.B. MONIZ, C.F. PORANSKI et S.A. SOJKA
J. Org. Chem. 40, 2946 (1975).
- (22) V.B. LOPEZ et H.G. ROBINSON
Phys. Rev. 123, 161 (1961).
J.S.M. MARVEY, R.A. KAMPER et K.R. LEA
Proc. Roy. Soc. B 76, 979 (1960).
- (23) J.B. BIRKS
"Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience,
New-York, N.Y. 439 (1970).
- (24) S. CAPLAIN et G. VERMEERSCH
Org. Mag. Res. 8, 277 (1976).
- (25) The ALDRICH Library of NMR Spectra, C.J. POUCHERT et
J.R. CAMPBELL, Vol. IV, 7A.
- (26) Ibid., Vol. IV, 76B.
- (27) Ibid., Vol. IV, 74D.
- (28) Ibid., Vol. IV, 75A.
- (29) K. HIRAYAMA
Handbook of UV and visible absorption spectra of organic
compounds, Plenum Press Data Division (1967).
- (30) D.C. NONHEBEL
Org. Synth., Coll. Vol. V, 43, 15 (1963).
- (31) Y. NAGAKI et M. TANABE
Kôgyô Kagaku Zasshi 60, 294 (1957).
- (32) P. BERCOT
Ann. Chim. (Paris) 6, 193 (1961).
- (33) CLAR
Ber. 65, 503 (1932).