

N° d'ordre : 474

50376  
1980  
92

50376  
1980  
92

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Serge CAPLAIN

Maître-Assistant à l'Université de Valenciennes

**ETUDE PAR C.I.D.N.P. DE  
PHOTOREDUCTIONS DE BENZOPHENONES ET DE  
PHOTODECOMPOSITIONS DE DERIVES DISELENIES  
MISE EN EVIDENCE DE COMPOSES NON ISOLES**



Soutenue le 28 février 1980 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Mme	N.	FEBVAY-GAROT	Président
MM.	A.	LABLACHE-COMBIER	
	J.J.	BASSELIER	Examineurs
	J.C.	GRAMAIN	
	R.	KAPTEIN	
	J.	LHOMME	
	D.	THOMAS	

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

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

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS - 1ère Classe

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. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
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. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL 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. LHOMME Jean	Chimie
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
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 - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Sciences de la Terre
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Sciences de la Terre
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale

M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Mathématiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEMAIRE Jean	Physique
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquée
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. RICHARD Alain	Biologie

M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SCHAMPS Joël	Physique
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Chimie
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A mes parents,

A mes beaux-parents,

A mes amis.

A Josianne,

A Thierry,

Laurent,

Isabelle.

A Monsieur A. LABLACHE-COMBIER,

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille  
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Après m'avoir initié à la photochimie, vous m'avez honoré de votre confiance en me proposant le sujet de cette thèse.

Que celle-ci soit le témoignage de ma respectueuse admiration et l'expression de ma reconnaissance pour les précieux conseils et encouragements que vous m'avez prodigués tout au long de ce travail.

A Madame N. FEBVAY-GAROT,

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

Vous m'avez accueilli dans votre laboratoire. Qu'il me soit permis de vous exprimer ma profonde gratitude et ma vive reconnaissance tant pour la confiance que vous m'avez accordée que pour l'intérêt constant que vous avez porté à ce travail et pour l'honneur que vous me faites en présidant ce Jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les chercheurs dont les travaux cités dans cette thèse ont aidé, par leur qualité, à son accomplissement. Je pense tout particulièrement au Docteur R. KAPTEIN de l'Université de Groningue à qui je tiens à exprimer ma très sincère reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur le Professeur D. THOMAS de l'Université de Valenciennes, pour sa participation à ce Jury et pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée au cours de mes activités d'enseignement.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.C. GRAMAIN, de l'Université de Clermont, pour les discussions fructueuses et l'excellente collaboration que nous avons eues au cours de ce travail, ainsi que pour avoir bien voulu siéger dans ce Jury.

Monsieur le Professeur J.J. BASSELIER, de l'Université de Paris VI, et Monsieur le Professeur J. LHOMME, de l'Université de Lille I, ont accepté de participer à ce Jury. Qu'ils soient assurés de ma respectueuse reconnaissance.

Je ne saurais oublier Monsieur G. VERMEERSCH, Maître Assis- tant à la Faculté de Pharmacie de Lille, pour sa collaboration et les fructueuses discussions qui ont contribué à l'aboutissement de ce tra- vail. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma très sincère amitié.

Je remercie également Monsieur A. COUTURE pour sa collabora- tion lors de l'étude des sulfures et pour la synthèse des dérivés di- séléniés, ainsi que Monsieur J.P. CATTEAU pour les calculs de densité de spin dans l'étude des phtalimidines.

Enfin, je ne peux terminer sans remercier tous mes camarades chercheurs et techniciens des laboratoires de Physique Pharmaceutique et de Chimie Organique Physique, en particulier Madame J. VAGNIEZ pour sa collaboration technique, Mademoiselle M.T. ROMON pour la mise en forme des tableaux et figures, Madame N. STRATMAINS pour le soin qu'elle a apporté à la dactylographie et à Madame L. SAINLEGER pour le tirage de ce mémoire.

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



Cette thèse est le résultat d'une collaboration très étroite entre les laboratoires de Physique de la Faculté de Pharmacie de Lille (Professeur N. FEBVAY-GAROT), où elle a entièrement été réalisée, et de Chimie Organique Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (Professeur A. LABLACHE-COMBIER).

L'un des thèmes principaux de recherche du laboratoire de Chimie Organique Physique est l'étude des mécanismes de réactions photochimiques. Nous avons appliqué à l'étude de ces réactions une technique nouvelle, la polarisation nucléaire dynamique induite chimiquement (C.I.D.N.P.) dont nous rappelons la théorie dans le chapitre I pour les expériences faites dans le champ magnétique du spectromètre de Résonance Magnétique Nucléaire, et dans le chapitre II pour les expériences menées à toutes valeurs de champ magnétique.

Dans une première partie, nous nous sommes tout particulièrement intéressés aux photoréductions de la benzophénone, composé très utilisé en photochimie en tant que sensibilisateur de réactions par transfert de l'énergie triplet de la cétone. Cependant ces réactions s'accompagnent souvent d'une réaction de réduction de la cétone par arrachement d'hydrogène au composé que l'on veut photosensibiliser, et c'est à cet aspect du problème que nous nous sommes attachés dans le cas des sulfures, des lactames et amides et des phtalamidines et dihydroisoquinolones, dans le chapitre III. Cette étude nous a permis de mettre en évidence la formation de composés non isolés par voie préparative tels que les sulfures de vinyle, les adduits entre les sulfures et la cétone, les adduits sur les chaînes N alkylées dans le cas des lactames et phtalimidines.

D'autre part, les résultats obtenus sur la benzophénone elle-même nous ont montré que la reformation de la cétone ne se fait pas principalement par réaction inverse de l'arrachement d'hydrogène mais probablement par réaction du radical diphénylhydroxyméthyle avec une molécule de cétone à l'état fondamental ou à l'état excité.

○ Dans une seconde partie, nous avons étudié le mécanisme de photodécomposition de dérivés diséléniés, monoséléniés et ditellurés en présence de triphénylphosphine. Ceci nous a permis de mettre en évidence la formation de dérivés homologues des lépidoptérène et biplanène (composés obtenus à partir de dérivés anthracéniques) dans le cas de dérivés benzyliques. D'autre part, nous avons pu mettre en évidence la formation de "semi-benzènes" qui sont les intermédiaires de ces réactions et proposer un mécanisme commun pour la photodécomposition des séléniures et diséléniures de benzyle et des séléniures et diséléniures d'anthryl 9 méthyle alors que, lors des réactions préparatives, les composés isolés étaient différents.

-----

# CHAPITRE I

---

MÉCANISME PAR PAIRE RADICALE  
DE LA POLARISATION MAGNÉTIQUE INDUITE CHIMIQUEMENT

---

CHAPITRE I : MÉCANISME PAR PAIRE RADICALAIRE DE LA POLARISATION  
MAGNÉTIQUE INDUITE CHIMIQUEMENT

SOMMAIRE

	<u>PAGE</u>
I.1 - INTRODUCTION.....	1
I.2 - MODELE QUALITATIF DU MECANISME PAR PAIRE RADICALAIRE.....	2
I.2.1. - LES EFFETS OBSERVES.....	2
I.2.2. - LA REACTION RADICALAIRE.....	2
I.2.3. - DECOMPOSITION ET MELANGE SINGULET-TRIPLET DANS UNE PAIRE RADICALAIRE.....	4
I.2.4. - CONSEQUENCES DU MELANGE $ST_0$ .....	5
I.2.5. - MODELE VECTORIEL DU MELANGE $ST_0$ .....	6
I.2.6. - REGLES DE CIDNP.....	8
I.2.6.1. - Effet net.....	8
I.2.6.2. - Effet de multiplet.....	9
I.2.6.3. - Règles de Kaptein.....	10
I.3 - MELANGE DE L'EFFET NET ET DE L'EFFET DE MULTIPILET.....	11
I.4 - REARRANGEMENT DE RADICAUX - EFFET COOPERATIF.....	11
I.5 - MECANISME TRIPLET.....	12
 BIBLIOGRAPHIE.....	 14

## I.1 - INTRODUCTION -

La Polarisation Magnétique Induite Chimiquement (CIMP) se rapporte aux différents processus qui produisent, lors des réactions en phase liquide, un déséquilibre des populations des états de spins :

- nucléaires dans les produits formés et les réactifs,
- électroniques dans les intermédiaires radicalaires.

Ces déséquilibres entraînent des polarisations inhabituelles dans les spectres de R.M.N. (polarisation nucléaire dynamique induite chimiquement (CIDNP) et de R.P.E. (polarisation électronique dynamique induite chimiquement (CIDEP).

Si les premières observations de CIMP ont été faites en 1963 sur des spectres de R.P.E. (1), ce sont les nombreuses observations de CIDNP publiées depuis 1967 (2) qui ont permis de comprendre la plus grande partie des phénomènes de CIMP (3).

Les premières théories furent basées sur l'hypothèse qu'un faible déséquilibre des populations des états de spins électroniques dans les radicaux créés chimiquement peut se transformer, par un processus de relaxation transverse électron-noyau, en un important déséquilibre dans les populations des états de spin nucléaire des produits (2b,d). Ce modèle, semblable à celui de la polarisation dynamique (effet Overhauser) dans lequel un pompage par microonde des états de spin électronique d'une espèce paramagnétique produit une augmentation de la polarisation nucléaire, est à l'origine du nom de CIDNP (4). Cependant, ce premier modèle ne permet pas de rendre compte de certaines caractéristiques des spectres, comme par exemple l'apparition simultanée de signaux en émission et en absorption exaltée. En 1969, Closs (5) d'une part, Kaptein et Oosterhoff (6) d'autre part, ont proposé une autre théorie reposant sur les interactions faibles au niveau

\* Le mécanisme Overhauser fait actuellement un retour timide pour expliquer les polarisations observées dans certains systèmes faisant intervenir des états triplets, c'est ce que l'on appelle le mécanisme Triplet Overhauser (M.T.) sur lequel nous reviendrons dans le chapitre I.5.

d'une paire radicalaire, le Mécanisme par Paire Radicalaire (M.P.R.) souvent nommé modèle C.K.O. du nom de ses auteurs. Ce modèle, que nous allons développer ici de façon qualitative, est basé sur le fait que dans une paire radicalaire les réactions vont dépendre des interactions magnétiques dans les radicaux, ces interactions produisant un mélange dépendant des états de spins nucléaires et des états de spin électronique (singulet : réactif et triplet : non réactif).

## I.2 - MODELE QUALITATIF DU MECANISME PAR PAIRE RADICALAIRE -

### I.2.1. LES EFFETS OBSERVES

Avant de développer le M.P.R., il convient de définir ce qu'est un spectre de CIDNP et quels sont les effets qui le caractérisent.

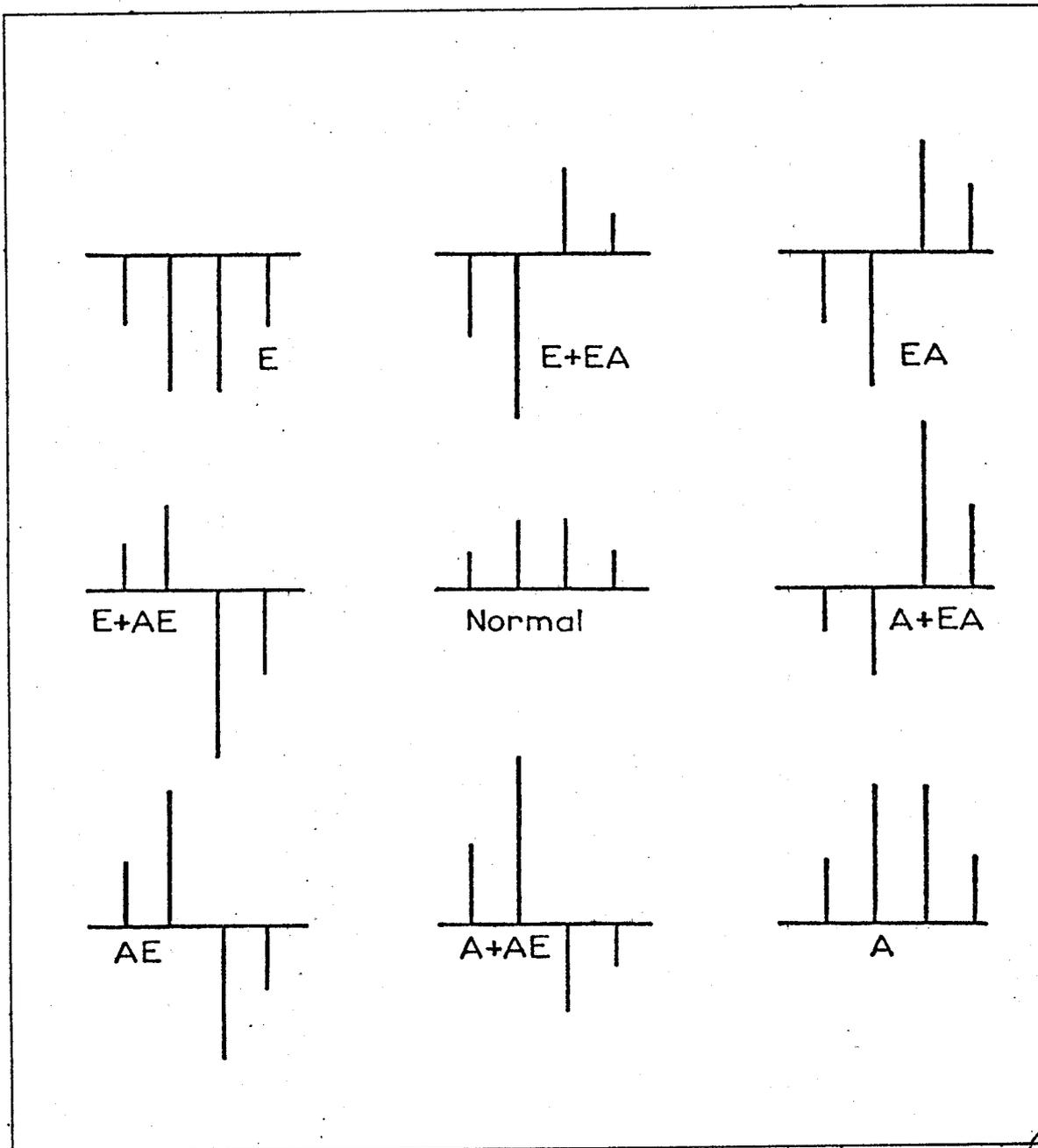
Les spectres de CIDNP sont des spectres de R.M.N. de systèmes en réaction présentant des transitions d'intensités inhabituelles. Les différents effets caractéristiques du phénomène sont regroupés sur la figure 1 dans le cas d'un quadruplet du 1er ordre. On peut observer :

- un effet net : toutes les raies du multiplet sont soit en émission (E), soit en absorption (A),
- un effet de multiplet où certaines raies du multiplet sont en émission pendant que les autres sont en absorption ; cet effet est noté AE ou EA suivant que les raies en absorption sont situées à champ faible ou à champ fort dans le multiplet,
- le mélange des deux effets qui sera noté par exemple A + AE.

### I.2.2. LA REACTION RADICALAIRE

Le schéma réactionnel photochimique représenté sur la figure 2, illustre les paramètres liés à la réaction elle-même et nécessaires à la compréhension de la CIDNP. Les mêmes paramètres interviennent lors de réactions induites thermiquement, à l'exception d'un état précurseur triplet qui est beaucoup moins probable.

Le réactif  $^1R$  (état  $S_0$ ) est photoexcité dans un état singulet  $^1R^*$  qui peut réagir de différentes façons.  $^1R^*$  peut se dissocier ou réagir avec un substrat, ce qui conduit dans les deux cas à la formation d'une paire radicalaire dans l'état électronique singulet.  $^1R^*$  peut également, par passage intersystème, donner



BUS  
LILLE

Effet de CIDNP sur un quadruplet du 1<sup>er</sup> ordre

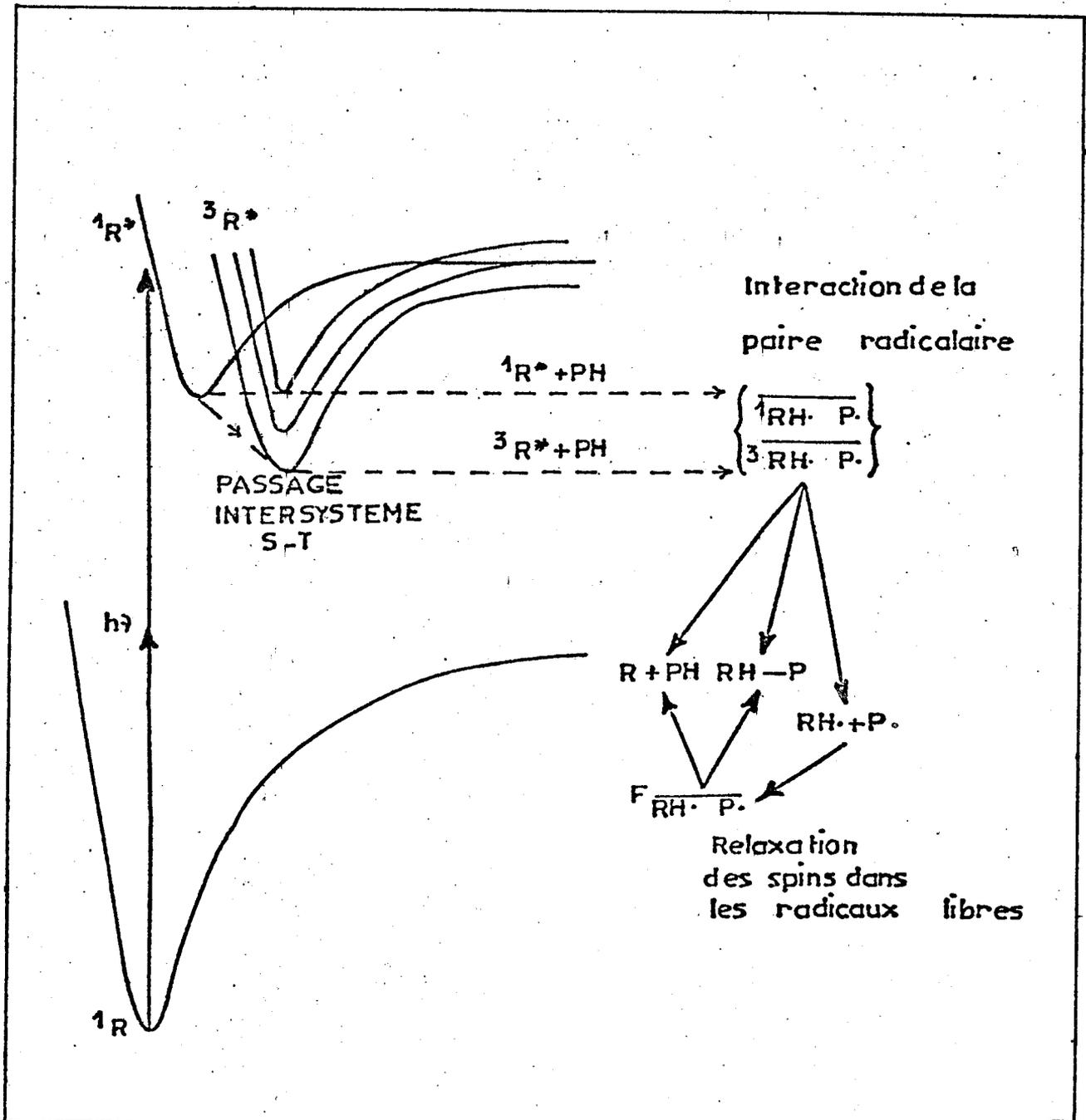
A = Absorption

E = Emission

AE = Absorption Emission

EA = Emission Absorption.

Figure - I 2 -



Réaction photochimique radicalaire .

F = rencontre aléatoire

S = 1 = singulet ,

T = 3 = triplet .

DUSS  
LILLE

naissance à un état triplet  $^3R^*$  qui, par dissociation ou réaction, forme une paire radicalaire dans un état électronique triplet. Ces paires radicalaires engendrées par la création simultanée de deux radicaux sont nommées paire géminée singulet (paire S) et paire géminée triplet (paire T).

Ces paires radicalaires peuvent évoluer de différentes façons :

- redonner les produits de départ,
- former de nouveaux composés par recombinaison ou par dismutation,
- conduire à de nouvelles paires radicalaires par fragmentation ou par réarrangement,
- se séparer pour donner deux radicaux indépendants qui, par rencontre aléatoire avec un autre radical, formeront d'autres paires radicalaires, ces dernières étant appelées paires "au hasard" (paires F).

L'électron et tous les noyaux tels que H, F, C<sup>13</sup>, P<sup>31</sup> pour lesquels les effets de CIMP ont été observés, étant des particules de spins 1/2 et possédant donc seulement un moment magnétique, tous les processus de polarisation doivent faire intervenir une interaction magnétique basée sur ce spin. Dans cette réaction, un certain nombre d'étapes donnent lieu à des interactions magnétiques qui modifient le spin. Le passage intersystème singulet-triplet est dû à l'interaction spin-orbite, c'est-à-dire à l'interaction entre le moment magnétique de l'électron et le champ magnétique engendré par son mouvement orbital dans le champ électrostatique de la molécule. Cette interaction produit une forte polarisation électronique du triplet qui peut être transférée aux radicaux provenant de la réaction de ce triplet. Ce processus concerne le mécanisme triplet (M.T.).

Le mécanisme par paire radicalaire repose sur les interactions des électrons non appariés des radicaux avec :

- le champ magnétique externe (effet Zeeman),
- les noyaux magnétiques (interactions de structure hyperfine)

combinées avec l'interaction d'échange entre les radicaux.

En résumé, les interactions magnétiques des radicaux isolés induisent des transitions de spin qui ramènent les différents systèmes de spin à l'équilibre thermique. Durant l'approche de cet équilibre, les transitions de relaxation qui font intervenir le retournement simultané de deux spins peuvent transférer la polarisation d'un système de spin à un autre, par exemple des électrons vers les noyaux. Il faut remarquer également que les processus de relaxation qui dé-

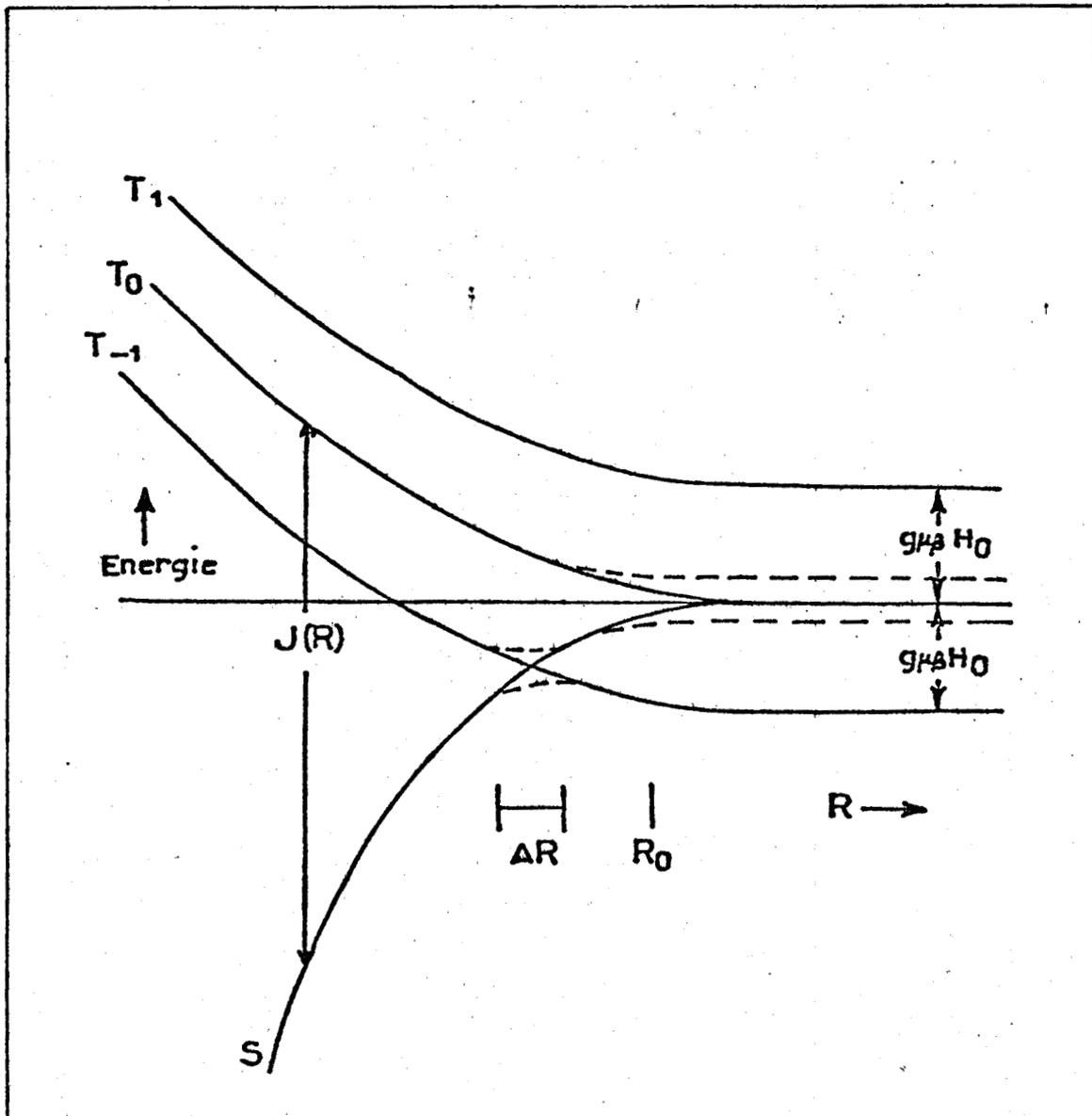
truisent la polarisation dans les radicaux libres jouent parfois un rôle indirect mais important dans le M.P.R..

### I.2.3. DECOMPOSITION ET MELANGE SINGULET-TRIPLET DANS UNE PAIRE RADICALAIRE

La figure 3 représente les courbes d'énergie du singulet (liant) et des triplets (non liants) dans une paire radicalaire, située dans un champ magnétique externe  $H_0$ , en fonction de la séparation  $R$  des deux radicaux. Lors de la séparation de la paire, préalablement formée à l'état de paire géminée ou de paire  $F$ , l'interaction d'échange  $J_{(R)}$  tend rapidement vers zéro et une dégénérescence apparaît pour les niveaux  $S$  et  $T_0$ , permettant ainsi le mélange de ces niveaux par les interactions hyperfines et par la différence des termes dans les interactions Zeeman. En effet, si les radicaux se séparaient très lentement, le mélange S-T lèverait cette dégénérescence et la séparation se ferait le long des niveaux d'énergies adiabatiques représentés en pointillés sur la figure 3. Une telle dissociation adiabatique entraînerait des polarisations très importantes, par exemple le niveau  $T$ - d'un triplet passerait totalement sur le niveau singulet, laissant le système de spin fortement polarisé en  $T+$ . En fait, dans la majorité des cas, la séparation est si rapide que les interactions mélangeant  $S$  et  $T$  n'ont aucun effet durant la première séparation qui suit donc les niveaux d'énergies non adiabatiques représentés en traits pleins sur la figure 3.

Le principe d'incertitude d'Heisenberg,  $\Delta\omega \cdot \Delta t > 1$ , peut être un critère approximatif permettant de dire si la séparation est adiabatique ou non adiabatique.  $\Delta\omega$  qui est relié à la décomposition des niveaux d'énergie adiabatique responsables des polarisations dans le cas d'une séparation adiabatique est de l'ordre de  $10^8$  rad/s (c'est le cas pour le proton du radical  $CH_3$ ). Il faudra donc, pour satisfaire cette relation, que  $\Delta t$  soit de l'ordre de  $10^{-8}$  s. Ce temps est plus long que le temps nécessaire à la séparation de la paire par vibration dissociative ou par simple diffusion. Ceci vient confirmer l'hypothèse d'une séparation qui suit les courbes d'énergie non adiabatiques et ne conduit pas immédiatement à la polarisation.

En conséquence, le mélange  $ST_{-1}$  est fortement inhibé aux champs forts, le système passant rapidement dans l'étroite région  $\Delta R$  où ces niveaux sont dégénérés pour atteindre une région où la décomposition Zeeman empêche le mélange  $ST_{\pm 1}$  par les interactions hyperfines classiques, bien que des polarisations provenant du mélange de ces états apparaissent à champs magnétiques faibles (cf. chapitre II).



Niveaux d' énergie singulet et triplet en fonction de la distance entre les radicaux dans une paire radicalaire soumise à un champ magnétique externe .

— séparation non adiabatique

---- séparation adiabatique .



Le seul mélange qui reste possible est donc le mélange S-T<sub>0</sub>, la dégénérescence de ces niveaux commence dès que les radicaux sont séparés de quelques diamètres moléculaires et continue jusqu'à la séparation infinie. Ceci soulève un autre problème, celui de savoir comment la paire radicalaire garde son identité au cours du mélange S-T<sub>0</sub> alors que les radicaux sont séparés à un point où l'interaction d'échange, qui les rend "conscients" l'un de l'autre, devient très faible. La réponse à ce problème est donnée dans le concept de Noyes (7) de la séparation diffusive et de la rencontre des composants de la paire. Nous ne développerons pas la discussion sur ce point, de façon à clarifier la présentation qualitative et les règles qui découlent du mécanisme par paire radicalaire.

#### I.2.4. CONSEQUENCES DU MELANGE S-T<sub>0</sub>

Si le mélange S-T<sub>0</sub> peut se produire, il est normal d'envisager un mécanisme dans lequel une paire T peut former des produits de réaction de cage, ceci uniquement dans la mesure où elle acquiert un caractère S dû au mélange S-T<sub>0</sub>.

Le mélange S-T<sub>0</sub> faisant intervenir des interactions hyperfines, il sera plus rapide pour certains états de spin nucléaire que pour d'autres et ces états seront favorisés dans les produits de réaction de la paire.

D'autre part, si la paire radicalaire est créée dans un état S, les états de spin nucléaire qui donneront le mélange S-T<sub>0</sub> le plus rapide la conduiront plus rapidement à l'état T, non réactif, et par suite seront moins représentés dans les produits de la réaction de cage.

Une paire F créée par rencontre aléatoire de deux radicaux se comportera qualitativement comme une paire T. En effet, seules les paires F ayant un caractère triplet à leur naissance auront une chance de "survie", celles ayant un caractère singulet donnant immédiatement lieu à la recombinaison des radicaux.

Les remarques ci-dessus permettent d'émettre la première règle de CIDNP qui a été vérifiée expérimentalement (8) :

- Les polarisations provenant des paires T ou F seront inverses de celles provenant de paires S.

Un autre principe important vient du fait que seul le mélange S-T<sub>0</sub> est autorisé à champs magnétiques élevés. Ces deux états n'ont pas de magnétisation nette par rapport à la direction de H<sub>0</sub> et ce processus ne peut donc produire de magnétisation nette de la paire. En conséquence, la polarisation ne peut consister qu'en un excès de spins (+) dans certains produits (effet net) ou dans certains états de spins d'un produit donné (effet de multiplet), contre-balancé par un excès correspondant de spins (-) dans d'autres produits ou d'autres états de spins de produits donnés. Ce type de polarisation est, souvent rattaché à une polarisation d'entropie plutôt qu'à une polarisation d'énergie, cette dernière faisant intervenir un excès net de spins (+) ou (-) dans le système entier.

Ceci explique pourquoi les spectres de CIDNP et de CIDEP présentent à la fois des raies en émission et des raies en absorption et, a priori, il devrait y avoir égalité entre les deux. Cependant, les polarisations observées pour les produits de réaction de cage seront en général plus importantes, car la polarisation des radicaux diffusants et celle de leurs produits correspondants est souvent diminuée par les processus de relaxation à l'intérieur des radicaux et compensée par la polarisation des produits de paire F faisant intervenir les mêmes radicaux.

Une conséquence de ce processus est que, si tous les radicaux conduisent au même produit P, soit lors d'une réaction de paire géminée, soit lors de la réaction d'une paire F, ce produit P ne montrera de polarisation qu'à condition que la durée de vie des radicaux libres soit assez longue pour permettre la perte de certaines polarisations par relaxation dans les radicaux(9).

#### I.2.5. MODELE VECTORIEL DU MELANGE S-T<sub>0</sub>

Afin de rendre compte des interactions magnétiques liées au mélange S-T<sub>0</sub> dans chaque radical, il faut considérer (10) l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} (M) = \mu_{\beta} (g_1 S_1 + g_2 S_2) H_0 + \sum_n A_{1n} I_{1n} S_1 + \sum_m A_{2m} I_{2m} S_2$$

- où  $\mu_{\beta}$  = magnéton de Bohr  
 $g_1$  et  $g_2$  = facteurs de Landé des radicaux 1 et 2  
 $S_1$  et  $S_2$  = spins électroniques des radicaux 1 et 2  
 $A_{1n}$  et  $I_{1n}$  = constante de couplage hyperfin et spin nucléaire du n<sup>ième</sup> noyau du radical 1  
 $A_{2m}$  et  $I_{2m}$  = quantités analogues pour le radical 2

Dans  $\mathcal{H}^{(M)}$ , les termes anisotropiques ont été négligés car l'intervalle de temps entre la séparation et le retour des radicaux moyenne ces termes autour de la valeur zéro.

Les facteurs de Landé (facteurs  $g$ ) des deux radicaux diffèrent peu de la valeur pour l'électron libre ( $g_e = 2,0023$ ) étant donné que les interactions spin-orbite dans les radicaux fournissent une faible contribution orbitale au moment magnétique électronique total. Dans un champ magnétique élevé, où les spins nucléaires sont quantifiés suivant  $H_0$ , on peut montrer que  $\mathcal{H}^{(M)}$  représente le comportement de chaque radical subissant un champ magnétique différent dépendant du spin nucléaire, les différents champs étant parallèles à  $H_0$ .

Après la séparation des radicaux à un point où l'interaction d'échange dépendant du spin électronique est négligeable, chaque spin est animé, indépendamment l'un de l'autre, d'un mouvement de précession autour de l'axe du champ magnétique qu'il reçoit et la différence des fréquences de précession pour un état de spin nucléaire donné (ab) est fournie par la relation :

$$\omega_{ab} = \omega_{1a} - \omega_{2b} = \mu_{\beta} H_0 \Delta g + \sum_n A_{1n} M_{1n}^{(a)} - \sum_m A_{2m} M_{2m}^{(b)}$$

avec

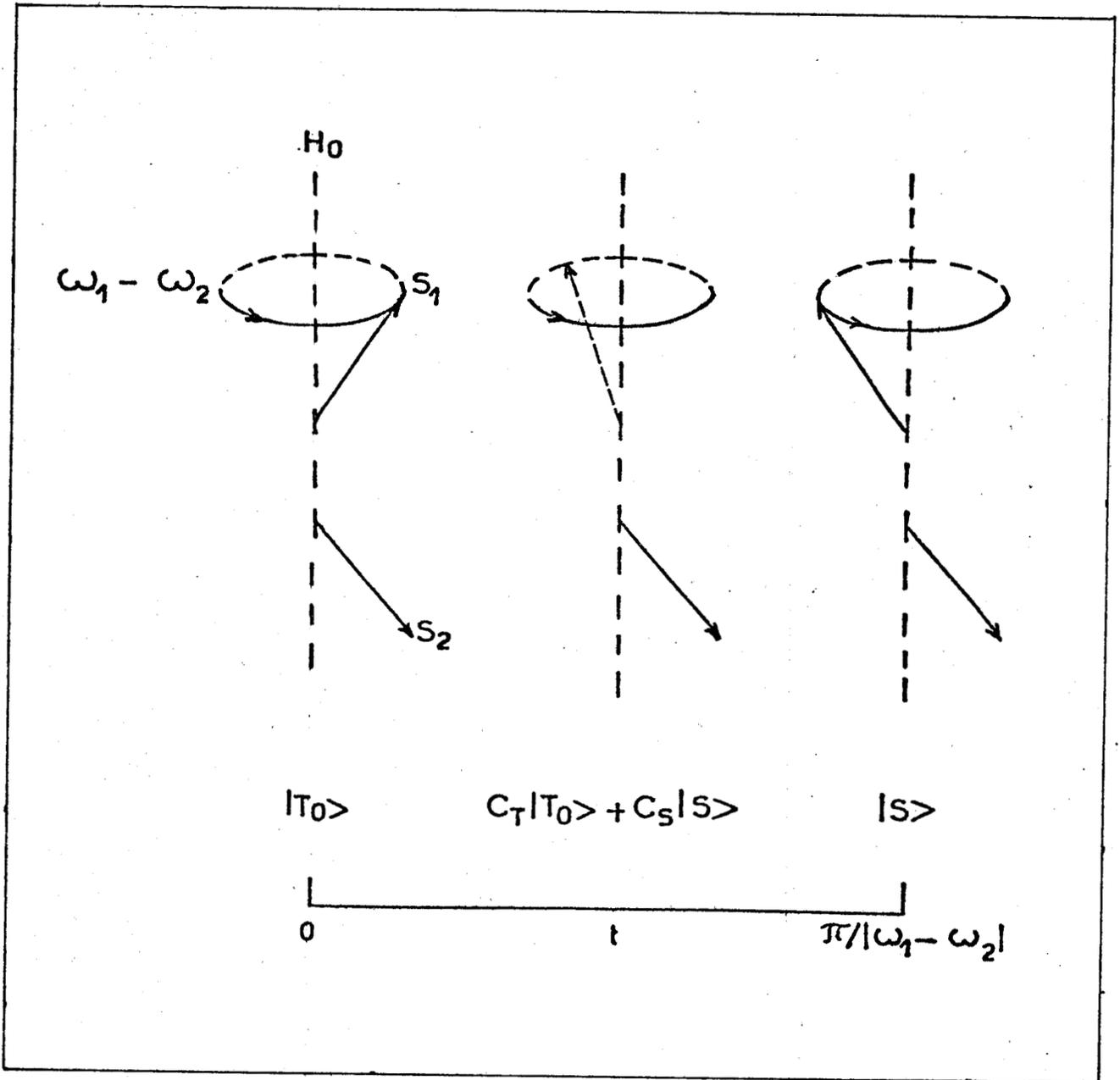
$$\Delta g = g_1 - g_2$$

$M_{1n}^{(a)}$  = nombre quantique magnétique du  $n^{\text{ième}}$  noyau du radical 1 dans l'état de spin nucléaire (a)

$M_{2m}^{(b)}$  = quantité équivalente dans le radical 2.

La figure 4 donne une représentation de ce modèle vectoriel du mélange S- $T_0$ . Cette différence entre les fréquences de précession des spins électroniques pour un état de spin nucléaire donné entraîne que le système oscille entre l'état S, où la résultante des deux vecteurs s'annule suivant les trois directions et l'état  $T_0$  où la résultante des deux vecteurs est maximale suivant un axe perpendiculaire à la direction de  $H_0$  et est nulle suivant cet axe  $H_0$ .

La période de cette oscillation est de  $\frac{2\pi}{\omega_{ab}}$ . Donc, un état initial  $T_0$  donnera au bout d'un temps  $\pi/\omega_{ab}$  un état S pur, avec aux temps intermédiaires un mélange des états S et  $T_0$ , l'inverse est valable pour un état S initial. Cette représentation qualitative de la vitesse du mélange S- $T_0$  et le fait que le temps disponible pour le mélange S- $T_0$  (autrement dit la durée de vie de la paire avant qu'elle ne conduise soit à la formation de composés, soit à la séparation des radicaux) est systématiquement inférieur à  $\pi/\omega_{ab}$  permettent de déduire les règles



Modèle vectoriel du mélange S - T<sub>0</sub>



donnant les signes de polarisation de spin nucléaire induites par le mécanisme par paire radicalaire.

### I.2.6. REGLES DE CIDNP

#### I.2.6.1. Effet net :

Pour expliquer cet effet, se produisant quand  $\Delta g \neq 0$ , considérons la paire radicalaire  $\overline{R_1H}R_2^\cdot$  où  $R_1H^\cdot$  possède un noyau de spin 1/2 et  $R_2^\cdot$  ne possède pas de noyau magnétique. Supposons que cette paire soit initialement créée dans un état T, que  $\Delta g = g_1 - g_2 > 0$  et  $A_1 > 0$  et que le moment magnétique nucléaire soit positif, ce qui implique que l'état Zeeman nucléaire fondamental ait son spin nucléaire parallèle au champ  $H_0$ . Ceci est représenté sur la figure 5. L'équation de la vitesse du mélange S-T<sub>0</sub> dépend de l'état de spin nucléaire. On obtient donc :

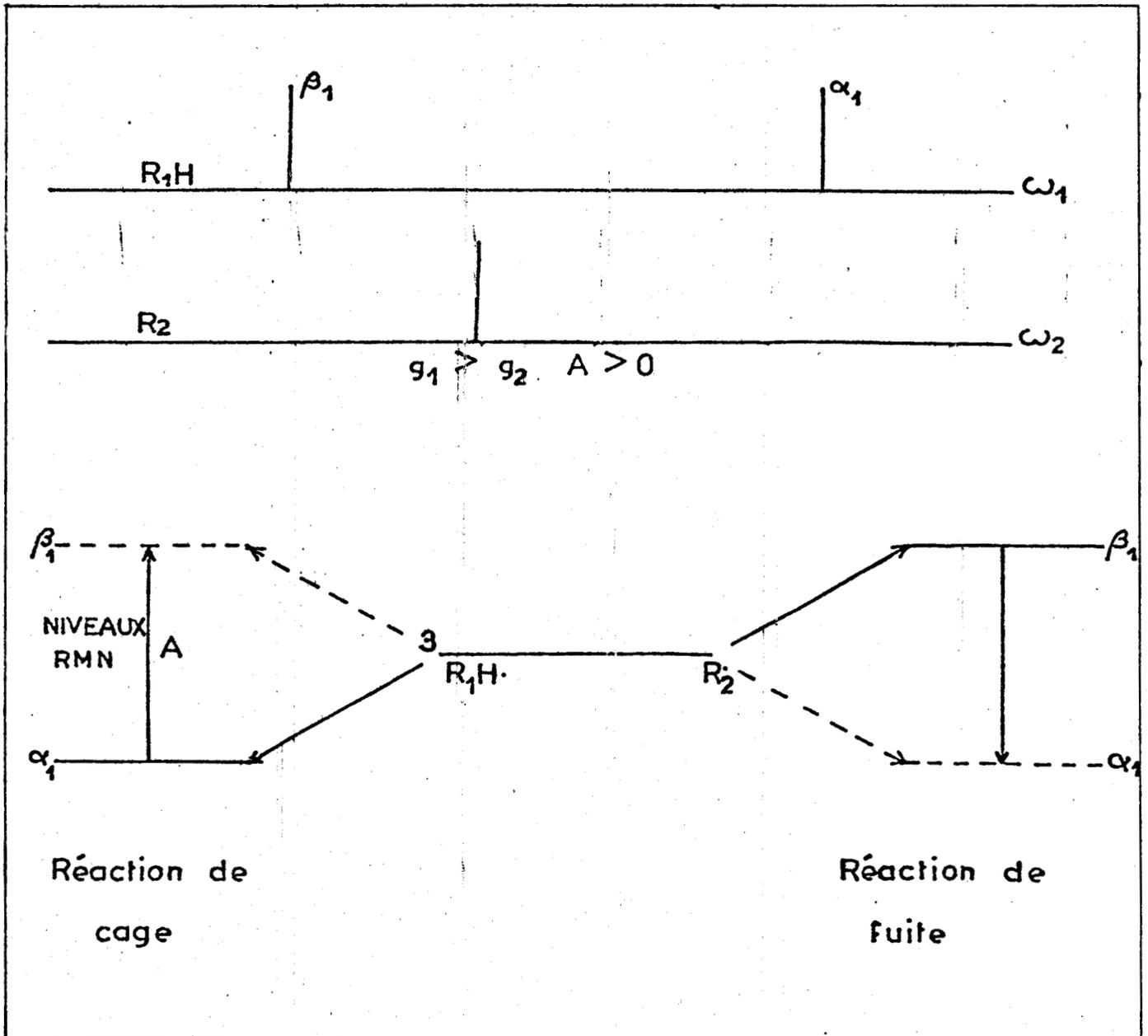
$$\begin{aligned}
 m_1 = 1/2 \text{ (état } \alpha_i) & \quad \omega_{ab} = \mu_\beta H_0 \Delta g + \frac{A_1}{2} \\
 m_1 = -1/2 \text{ (état } \beta_i) & \quad \omega_{ab} = \mu_\beta H_0 \Delta g - \frac{A_1}{2}
 \end{aligned}$$

On voit que pour l'état  $\alpha_i$  la vitesse de mélange est plus grande. Les paires radicalaires pour lesquelles H est dans cet état acquièrent plus vite un caractère S et donneront plus facilement les produits de recombinaison qui auront donc cet état  $\alpha_i$  plus peuplé. Ceci se traduira sur les spectres par de l'absorption exaltée (A) pour ces produits.

Inversement, avec l'état  $\beta_i$ , les paires radicalaires garderont plus longtemps un caractère triplet antiliant. Les produits dérivant de la fuite du radical  $R_1H^\cdot$  de la paire verront donc cet état plus peuplé et ceci se traduira par de l'émission pour ce type de produits.

Le même raisonnement peut être tenu en changeant les paramètres de départ, une inversion d'un paramètre entraînant une inversion des polarisations pour les divers types de produits.

Figure - I 5 -



Mécanisme par paire radicalaire conduisant à un effet net

— niveaux d'énergie les plus peuplés.

BUS  
LILLE

### 1.2.6.2. Effet de multiplet :

Afin d'expliquer l'effet de multiplet, considérons une paire radicalaire  $\overline{R_1H \cdot R_2H \cdot}$  où  $\Delta g = 0$ ,  $A_1, A_2 > 0$  et la paire créée dans un état T. C'est ce qui est représenté sur la figure 6. L'équation de la différence de fréquence devient donc :

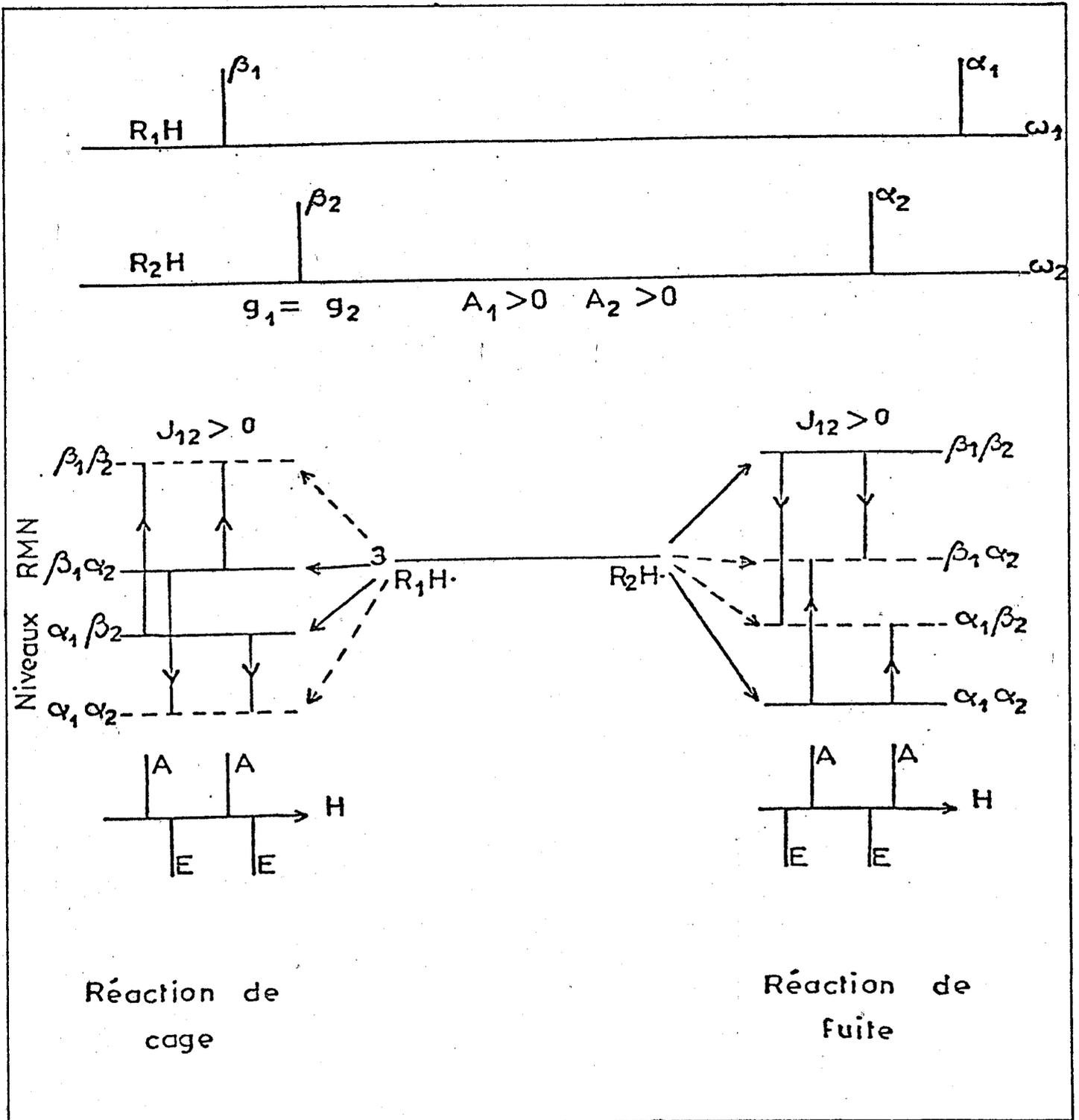
$$\begin{array}{l} m_1 = m_2 = + 1/2 \quad \alpha_1 \alpha_2 \quad |\omega_{ab}| = \left| \frac{1}{2} A_1 - \frac{1}{2} A_2 \right| = \left| -\frac{1}{2} A_1 + \frac{1}{2} A_2 \right| \\ m_1 = m_2 = - 1/2 \quad \beta_1 \beta_2 \end{array}$$

Pour ces deux états,  $|\omega_{ab}|$  a la même valeur qui sera inférieure à celle de  $|\omega_{ab}|$  pour les états  $\alpha_1 \beta_2$  et  $\beta_1 \alpha_2$

$$\begin{array}{l} m_1 = - 1/2 \quad m_2 = + 1/2 \quad \alpha_2 \beta_1 \quad |\omega_{ab}| = \left| -\frac{1}{2} A_1 - \frac{1}{2} A_2 \right| = \left| \frac{1}{2} A_1 + \frac{1}{2} A_2 \right| \\ m_1 = + 1/2 \quad m_2 = - 1/2 \quad \alpha_1 \beta_2 \end{array}$$

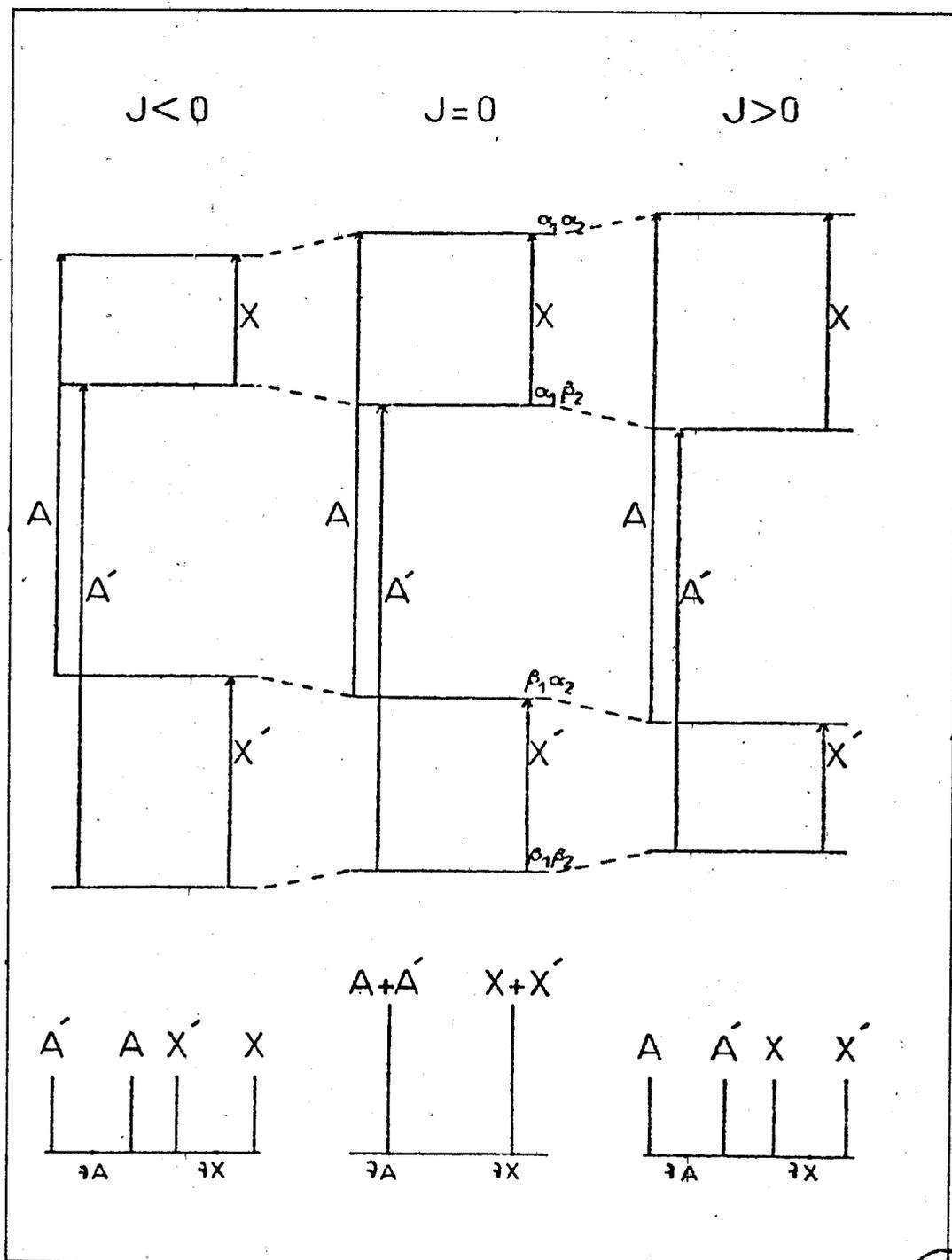
Les paires radicalaires qui atteindront le plus vite l'état S et conduiront aux produits de cage sont celles qui correspondent aux états de spin  $\alpha_1 \beta_2$  et  $\alpha_2 \beta_1$ . Ces niveaux seront donc plus peuplés dans les produits de cage et inversement moins peuplés dans les produits de fuite. Dans le cas le plus simple, où la constante de couplage spin-spin dans le produit de recombinaison est petite devant la différence des glissements chimiques des deux noyaux, le spectre R.M.N. sera du type AX consistant en deux doublets résultant des deux transitions R.M.N. des spins nucléaires  $I_1$  et  $I_2$ , chacune étant décomposée par l'interaction spin-spin avec l'autre noyau. Si  $J_{12}$  est positif, les niveaux  $\alpha_1 \alpha_2$  et  $\beta_1 \beta_2$  sont relevés par rapport aux niveaux  $\beta_1 \alpha_2$  et  $\alpha_1 \beta_2$  par l'interaction  $J_{12} I_1 I_2$  et ceci implique que les transitions R.M.N. ayant  $\alpha_1 \alpha_2$  comme niveau le plus bas font intervenir une différence d'énergie plus faible et apparaissent aux champs forts dans le spectre R.M.N. enregistré à fréquence constante (figure 7) (11). Ceci, combiné avec la population préférentielle des états  $\alpha_1 \beta_2$  et  $\beta_1 \alpha_2$  dans les produits de la réaction de cage, donne pour chaque multiplet une phase absorption-émission (AE). De la même façon, les produits de fuite ont un spectre de phase émission-absorption (EA). Le même raisonnement peut être tenu pour  $J_{12} < 0$ , les niveaux  $\alpha_1 \alpha_2$  et  $\beta_1 \beta_2$  sont moins écartés que les niveaux  $\alpha_1 \beta_2$  et  $\alpha_2 \beta_1$  sans changement des populations dues aux sélections de spin de la CIDNP, si bien que les multiplets précédemment de phase AE seront de phase EA et vice versa.

Figure - I 6 -



Mécanisme par paire radicalaire conduisant à un effet de multiplet. Chaque radical porte un noyau magnétique.  
 ——— niveaux d'énergie les plus peuplés.





BUS.  
LILLE

Niveaux d' énergie et transitions RMN pour un spectre AX en fonction de la valeur de  $J_{AX}$ .

Un changement de signe de la différence des glissements chimiques  $(\delta_1 - \delta_2)$  n'a pas d'effet sur la phase puisqu'il échange simplement les énergies de  $\alpha_1\beta_2$  et  $\alpha_2\beta_1$  qui sont également peuplées.

De la même façon que pour l'effet net, le changement de signe de  $A_1$  ou de  $A_2$  inverse la phase de la transition observée.

Enfin, si on considère les effets de multiplets pour une paire radicalaire  $\overline{R_1\dot{H}H'R_2\cdot}$ , où les deux noyaux magnétiques sont sur le même radical,  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont différents comme le montre la figure 8. Si on reprend les mêmes paramètres que dans le cas présenté sur la figure 6,  $|\omega_{ab}|$  sera plus grand pour les états  $\alpha_1\alpha'_2$  et  $\beta_1\beta'_2$  et ceci entraînera donc une inversion de la phase des multiplets observés.

Ces règles de l'effet de multiplet peuvent être étendues aux spectres de type AB (11) où  $J_{12}$  est du même ordre de grandeur que  $(\omega_1 - \omega_2)$ . Cependant, elles ne sont plus valables dans le cas de spectres  $A_nB$  où les effets de second ordre deviennent importants (3-12).

### I.2.6.3. Règles de Kaptein :

Ces prévisions qualitatives de la théorie du M.P.R. ont été résumées par Kaptein dans les deux règles suivantes, qui font intervenir les signes des deux quantités  $\Gamma_{ne}$  pour l'effet net et  $\Gamma_{me}$  pour l'effet de multiplet (3-12) :

$$\Gamma_{ne} = \mu \epsilon \Delta g A_i \quad \begin{cases} + : A \\ - : E \end{cases}$$

$$\Gamma_{me} = \mu \epsilon A_i A_j J_{ij} \sigma_{ij} \quad \begin{cases} + : EA \\ - : AE \end{cases}$$

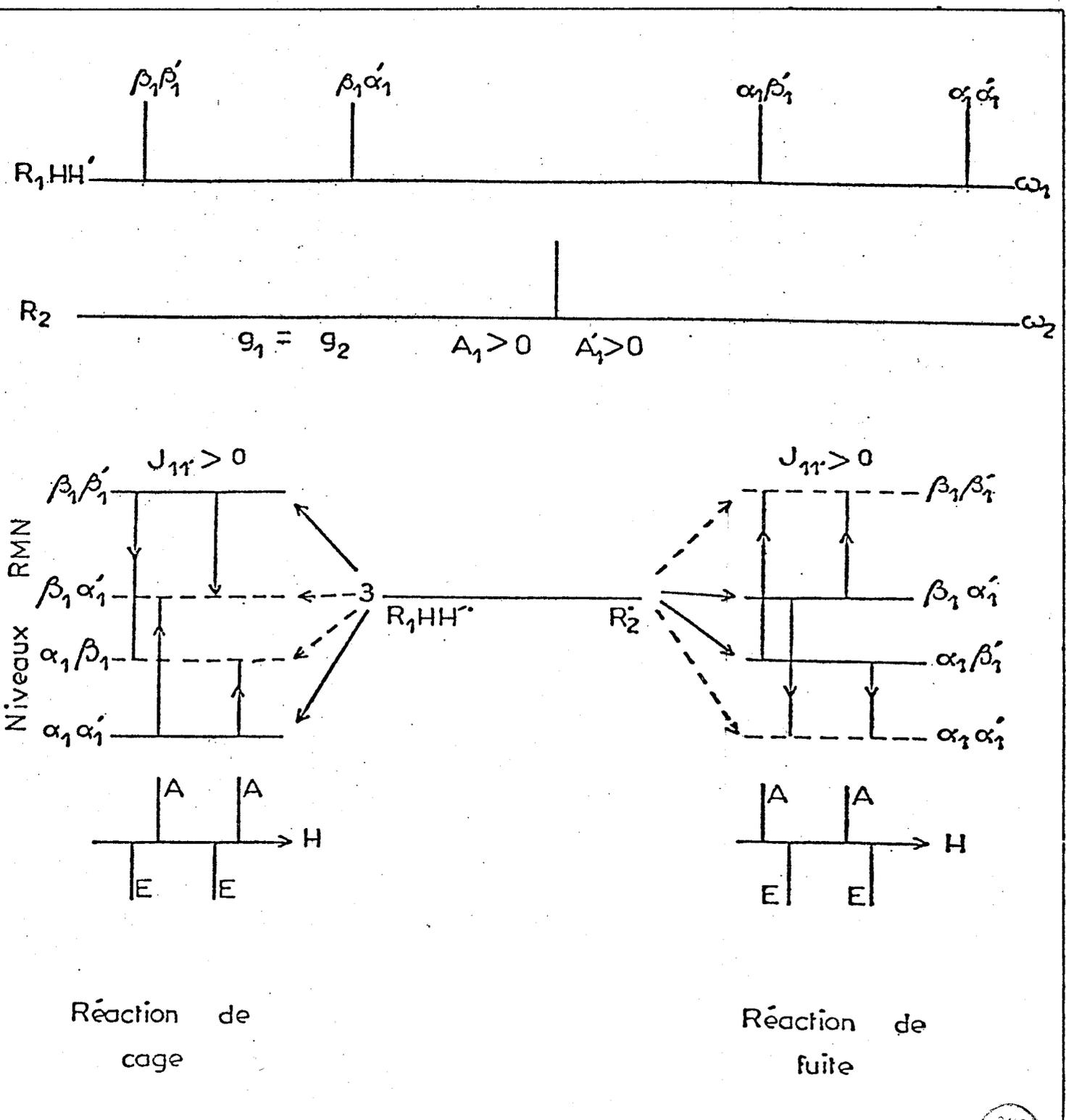
où est considérée la transition R.M.N. du noyau  $i$  du radical 1

$$\mu \quad \begin{cases} + \text{ pour les précurseurs T ou F} \\ - \text{ pour les précurseurs S} \end{cases}$$

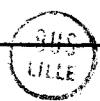
$$\epsilon \quad \begin{cases} + \text{ pour les produits de la réaction de cage} \\ - \text{ pour les produits de fuite} \end{cases}$$

$$\sigma_{ij} \quad \begin{cases} + \text{ quand } i \text{ et } j \text{ sont sur le même radical} \\ - \text{ quand } i \text{ et } j \text{ sont sur des radicaux différents} \end{cases}$$

Figure - I 8 -



Mécanisme par paire radicalaire conduisant à un effet de multiplet .  
 Les deux noyaux sont portés par le même radical .



Ces règles ont permis d'expliquer la plupart des spectres de CIDNP observés lorsque les cinétiques de réactions sont bien définies. Elles s'avèrent très utiles pour la détermination de la multiplicité des précurseurs, du signe des constantes de couplage hyperfin ou d'autres paramètres à partir des spectres de CIDNP observés. De nombreux exemples sont donnés dans la littérature de l'application de ces règles (3).

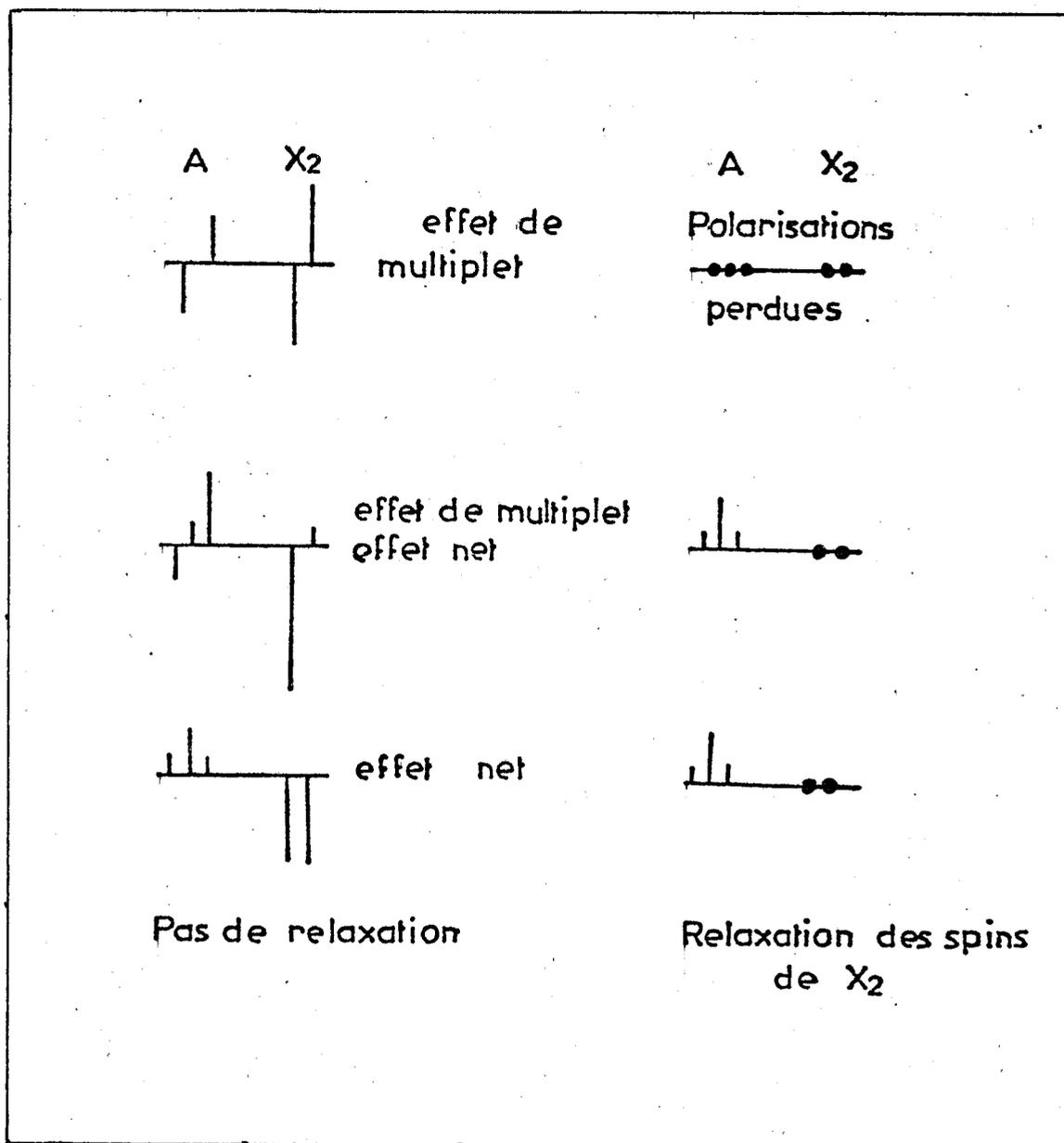
### I.3 - MELANGE DE L'EFFET NET ET DE L'EFFET DE MULTIPLIET -

Dans le cas de paires radicalaires ayant  $g_1 \neq g_2$  et de nombreux noyaux magnétiques, il peut y avoir mélange des effets nets et des effets de multiplet. Ces spectres montrent de nombreuses particularités parmi lesquelles figure une forte dépendance du champ magnétique en raison du terme  $\mu_B H_0 \Delta g$  dans l'équation de la différence des fréquences de précession ( $\omega_{ab}$ ). Ces observations peuvent être traitées qualitativement en considérant un mélange d'un effet net pur et d'un effet de multiplet pur. Closs a fait des études de ce type en faisant varier le facteur  $g$  d'un des radicaux (8,13). Un exemple est donné sur la figure 9 pour un produit du type  $R-CH_2-CH R'R''$  formé à partir de la paire  $\overline{RCH_2} \cdot \cdot \overline{CHR'R''}$ .

D'autre part, l'effet de relaxation sélective (14) peut jouer un rôle très important dans ce type de système. Dans le cas du produit  $R-CH_2CH-R'R''$  (figure 9), le proton du groupement  $CH-$  aura un temps de relaxation plus long que les protons du  $CH_2$  qui peuvent se relaxer par une interaction dipole-dipole intramoléculaire. La relaxation rapide des protons du  $CH_2$  va supprimer toute la polarisation due à l'effet de multiplet ; en effet, les différences de populations qui induisent cet effet vont être contrebalancées par les transitions de relaxation  $\alpha_1\alpha_2 \leftrightarrow \beta_1\alpha_2$  et  $\alpha_1\beta_2 \leftrightarrow \beta_1\beta_2$  (cf. figure 6). Elle supprimera également la polarisation nette au niveau du  $CH_2$ . Enfin, si le noyau relaxant le plus vite n'atteint qu'un équilibre partiel, l'effet de multiplet sera altéré mais ne sera pas complètement supprimé.

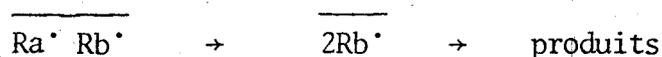
### I.4 - REARRANGEMENT DE RADICAUX - EFFET COOPERATIF -

Les règles simples de CIDNP qui sont données ci-dessus (I.2.6.3.) montrent que, si on a une paire radicalaire symétrique (composée de deux radicaux identiques), la différence de facteur  $g$  étant nulle, on ne doit observer aucun effet net pour les produits dérivant de cette paire.



Combinaison des effets net et de multiplet et influence de la relaxation de spin nucléaire.

En fait, l'expérience montre que, dans certains cas, des polarisations peuvent être observées pour de tels types de produits. Dans tous les cas, ce phénomène est lié à une modification d'un des radicaux dans une paire radicalaire asymétrique, cette modification entraînant la formation de la paire symétrique (15) suivant le schéma :



Un premier traitement de ce problème avait été donné par Kaptein (16) sous le nom d'"effet de mémoire", dans le cas des décompositions de peroxydes symétriques, basé sur le fait que le réarrangement (ici décarboxylation du radical) a lieu dans un temps plus court que le mélange S-T<sub>0</sub>. De ce fait une polarisation nette due à l'effet de Δg dans la première paire est présente à la naissance de la seconde paire et se manifeste dans ses produits de recombinaison bien qu'elle soit constituée de radicaux identiques. Dans cette optique, la prévision des signes des polarisations se faisait en considérant les paramètres de la paire asymétrique.

Cependant, ce modèle ne permettait pas de rendre compte de tous les effets observés et il a été affiné par Den Hollander (17) sous le nom d'"effet coopératif", où il fait intervenir les diverses paires radicalaires, non pas en faisant la somme des effets qu'elles entraînent si elles sont prises séparément, mais en appliquant les règles de Kaptein en utilisant la résultante de de chacun des paramètres R.P.E. des paires successives. Ceci reste lié à la vitesse de passage d'une paire à une autre (vitesse de réarrangement du radical) à la vitesse de recombinaison des radicaux dans chacune des paires et à la vitesse du mélange S-T<sub>0</sub> dans des paires radicalaires successives.

### I.5 - MECANISME TRIPLET -

Comme nous l'avons déjà signalé au début de ce chapitre, le mécanisme Overhauser de la CIMP a été relancé par la découverte de fortes polarisations inexplicables par le mécanisme par paire radicalaire, en particulier dans le cas de la photoréduction de la tétrafluoro benzoquinone 1-4 (FQ) par la tétrafluoro hydroquinone 1-4 (FQH<sub>2</sub>) (18), où le seul radical qui peut être invoqué est FQH qui donnerait naissance à une paire symétrique.

Ce mécanisme comporte les étapes suivantes :

- Production d'un état triplet avec spin électronique polarisé par le peuplement préférentiel de l'un des sous-niveaux triplet lors du passage intersystème.
- Transfert de la polarisation électronique à un radical ou à un ion radical par une réaction chimique rapide.
- Relaxation transverse électron-noyau
- Transfert de la polarisation de spin nucléaire résultante à une espèce diamagnétique par réaction chimique du radical.

Contrairement au M.P.R., le signe des polarisations est identique pour les radicaux de la paire. D'autre part, le M.T. est fonction de plusieurs facteurs ; en particulier,

- le dégazage des solutions qui est obligatoire,
- la concentration des espèces polarisées,
- le champ magnétique externe,
- l'orientation du vecteur champ électrique de la lumière polarisée incidente par rapport au champ magnétique externe.

Les conditions à remplir pour observer le M.T. semblent être plus strictes que pour le M.P.R.. Seules les réactions de fragmentation et de transfert d'électrons seront assez rapides pour satisfaire aux conditions de vitesse de réaction.

-----

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

-----

- (1) R.W. FESSENDEN et R.H. SCHULER  
J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963).
- (2) Les premières observations ont été faites par  
a) J. BARGON, H. FISCHER et U. JOHNSON  
Z. Naturforsch 22a, 1551 (1967).  
b) J. BARGON et H. FISCHER  
Ibid p. 1556.  
c) H.R. WARD et R.G. LAWLER  
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5518 (1967)  
d) R.G. LAWLER  
Ibid p. 5519.
- (3) Pour une revue voir  
a) Chemically Induced Magnetic Polarization  
Ed. G.L. CLOSS et A.R. LEPLEY (Wiley New York (1973)).  
b) Chemically Induced Magnetic Polarization  
Ed. L.T. MUUS, P.W. ATKINS, K.A. Mc LAUHLAN et J.B. PEDERSEN  
N.A.T.O. Advanced Study Institutes Series (Series C), vol. 34  
(D. Reidel Dordrecht (Holland) (1977)).
- (4) K.H. HAUSER et D. STEHLIK  
Adv. Magn. Reson. 3, 79 (1968).
- (5) a) G.L. CLOSS  
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4552 (1969).  
b) C.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC  
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2183 (1970).

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

-----

- (1) R.W. FESSENDEN et R.H. SCHULER  
J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963).
- (2) Les premières observations ont été faites par  
a) J. BARGON, H. FISCHER et U. JOHNSON  
Z. Naturforsch 22a, 1551 (1967).  
b) J. BARGON et H. FISCHER  
Ibid p. 1556.  
c) H.R. WARD et R.G. LAWLER  
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5518 (1967)  
d) R.G. LAWLER  
Ibid p. 5519.
- (3) Pour une revue voir  
a) Chemically Induced Magnetic Polarization  
Ed. G.L. CLOSS et A.R. LEPLEY (Wiley New York (1973)).  
b) Chemically Induced Magnetic Polarization  
Ed. L.T. MUUS, P.W. ATKINS, K.A. Mc LAUHLAN et J.B. PEDERSEN  
N.A.T.O. Advanced Study Institutes Series (Series C), vol. 34  
(D. Reidel Dordrecht (Holland) (1977)).
- (4) K.H. HAUSER et D. STEHLIK  
Adv. Magn. Reson. 3, 79 (1968).
- (5) a) G.L. CLOSS  
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4552 (1969).  
b) C.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC  
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2183 (1970).

- (6) a) R. KAPTEIN et L.J. OOSTERHOFF  
Chem. Phys. Letters 4, 195 (1969).  
b) Ibid p. 214.
- (7) R.M. NOYES  
J. Chem. Phys. 22, 1349 (1972).
- (8) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC  
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2186 (1970).
- (9) G.L. CLOSS  
Chem. Phys. Letters 32, 277 (1975).
- (10) F.J. ADRIAN  
J. Chem. Phys. 53, 3374 (1970)  
54, 3912 (1971).
- (11) E.D. BECKER High Resolution NMR  
(Academic Press, New York (1969), chapitre 7).
- (12) a) R. KAPTEIN  
Doctoral Dissertation, University of Leiden (1971), chapitre VIII.  
b) R. KAPTEIN  
J. Amer. Chem. Soc. 94, 6251 (1972).
- (13) G.L. CLOSS, C.E. DOUBLEDAY et D.R. PAULSON  
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2185 (1970).
- (14) R.G. LAWLER, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Eds, J.W. Emsley, J. Feeney and L.H. Sutcliffe, vol. 9, p. 147 (Pergamon, New York 1975).
- (15) R. KAPTEIN  
Ref. 3a, p. 137.
- (16) R. KAPTEIN  
J. Amer. Chem. Soc. 94, 6262 (1972).
- (17) J.A. den HOLLANDER  
Chem. Phys. Letters 10, 167 (1975).
- (18) H.M. VVAS et J.K.S. WAN  
Chem. Phys. Letters 34, 470 (1975).

## CHAPITRE II

---

C.I.D.N.P. DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE VARIABLE

---

## CHAPITRE II : C.I.D.N.P. DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE VARIABLE

### S O M M A I R E

	<u>PAGE</u>
II.1 - INTRODUCTION.....	16
II.2 - APPROCHE THEORIQUE DU PHENOMENE A CHAMP FAIBLE.....	17
II.3 - LE MELANGE $ST_+$ , $ST_-$ .....	19
II.3.1. - LES REGLES DE SELECTION.....	19
II.3.2. - CONSEQUENCES DE CES REGLES DE SELECTION...	20
II.3.3. - PREVISION DES SIGNES DE POLARISATIONS NETTES A CHAMP FAIBLE.....	20
II.4 - CHAMP MAGNETIQUE NUL.....	22
II.5 - CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES.....	23
BIBLIOGRAPHIE.....	25

## II.1. INTRODUCTION

La plupart des expériences de CIDNP sont effectuées à des champs magnétiques correspondant au champ magnétique des spectromètres R.M.N. utilisés. Cependant, des informations supplémentaires peuvent être obtenues dans beaucoup de cas si le phénomène de CIDNP est étudié sur une gamme de champs magnétiques comprenant des valeurs très faibles. Il apparaît donc important de connaître la variation des effets de CIDNP en fonction du champ. Ce sont surtout les effets observés à champ très faible qui attireront notre attention dans ce chapitre.

Il y a dans les expériences à champs faibles deux problèmes à distinguer : l'un purement expérimental, l'autre théorique.

L'aspect expérimental est lié au fait qu'il sera impossible pratiquement d'enregistrer le spectre R.M.N. à des valeurs de champs magnétiques très faibles ; en effet, au fur et à mesure que l'on diminue la valeur du champ, les spectres sont de moins en moins résolus et des effets du second ordre prédominent ; de plus, il existe des couplages spin-spin appréciables et il sera impossible de distinguer les signaux provenant de noyaux différents à des champs inférieurs à 1 Kgauss.

Ce problème semble résolu en effectuant la réaction dans le champ magnétique d'un électroaimant auxiliaire et en enregistrant le spectre après avoir transféré l'échantillon le plus rapidement possible dans le champ du spectromètre R.M.N.. Cette méthode peut néanmoins être source d'effets secondaires sur lesquels nous reviendrons à la fin de ce chapitre.

Le problème théorique réside dans le fait que l'approximation, valable aux champs élevés, de ne considérer que les états  $S$  et  $T_0$  ne peut plus être appliquée. Nous avons vu dans le chapitre I, qu'à champ élevé, les spectres de CIDNP provenaient du mélange de l'état singulet et de l'état triplet  $T_0$ , ces deux états étant dégénérés, tandis que les deux autres sous-états triplets  $T^+$  et  $T^-$  sont séparés par effet Zeeman. Cette séparation devenant de moins en moins grande si l'on diminue la valeur du champ magnétique, le mélange des quatre états devient plus important et doit être pris en compte dans toute étude théorique quantitative de la polarisation observée.

Sans entrer dans des détails de calculs, nous allons dans la suite de ce chapitre voir quels sont les facteurs intervenant dans la polarisation observée et les renseignements qui peuvent être tirés de l'étude d'une réaction en fonction du champ magnétique.

## II.2. APPROCHE THEORIQUE DU PHENOMENE A CHAMP FAIBLE

### Polarisation d'un noyau i résultant du mélange S, T<sub>0</sub>, T<sub>+</sub>, T<sub>-</sub>

Pour rendre compte quantitativement des polarisations observées lors de l'étude d'une réaction faisant intervenir des paires radicalaires, Clarum (1) a proposé une théorie générale donnant pour toute valeur de champ magnétique, la polarisation d'un noyau i porté par un radical R<sub>1</sub>, ayant dans son voisinage soit un noyau j porté par R<sub>1</sub>, soit un noyau k porté par R<sub>2</sub>.

De ces calculs il ressort que, en ne tenant compte que des interactions isotropes, la polarisation observée pour un produit de cage formé à partir d'une paire de radicaux créée à l'état singulet est donnée par la relation :

$$P_i(M_j, M_k)_{iso} = - (1 - \lambda) a_i [\sum_j a_j M_j - \sum_k a_k M_k + (g_1 - g_2) \beta H_0] \Gamma_0 + \frac{1}{4} (1 - \lambda) a_i^2 (\Gamma_- - \Gamma_+)$$

où  $\lambda$  = probabilité de dissociation de la paire dans l'état singulet

$a$  = constante de couplage hyperfin

$M$  = nombre quantique nucléaire

$g$  = facteur de Landé des radicaux

$\beta$  = magnéton de Bohr

$H_0$  = champ magnétique externe appliqué à l'échantillon

$\Gamma_K$  = proportionnel à la probabilité de transition de l'état S vers l'état T<sub>K</sub>, ce terme traduit donc les populations relatives des sous états T<sub>0</sub>, T<sub>+</sub>, T<sub>-</sub>.

Cette expression peut se diviser en trois termes :

$$A = (\sum_j a_j M_j - \sum_k a_k M_k) \Gamma_0 \quad B = ((g_1 - g_2) \beta H_0) \Gamma_0 \quad C = \frac{a_i}{4} (\Gamma_- - \Gamma_+)$$

Le terme A indépendant du champ magnétique appliqué, si ce n'est, en intensité, par l'intervention de  $r_0$  qui est influencé par la séparation des sous états triplet par le champ, correspond à l'effet de multiplet qui a déjà été développé dans le chapitre I (I.2.6.2). Ce terme est également responsable des effets observés à champ nul (cf. II.4).

Les deux termes qui sont à considérer dans le cas d'expériences à champ faible sont le terme B qui correspond à champ élevé à l'effet net et le terme C qui va entraîner une variation de cet effet en fonction de l'importance qu'il prend par rapport à B. A champ très faible  $((g_1 - g_2) \beta H_0) r_0$  sera négligeable devant  $\frac{a_i}{4}(\Gamma_- - \Gamma_+)$  et inversement à champs forts, B deviendra prédominant, ce qui permet de négliger les mélanges  $ST_+$  et  $ST_-$  dans les expériences menées directement dans le spectromètre R.M.N..

Suivant le mode de formation de la paire radicalaire et des produits, on est amené à utiliser les termes A, B, C, affectés d'un facteur +1 ou -1. Ceci conduit aux quatre équations suivantes :

- précurseur singulet - produit de cage :

$$P_i = (1 - \lambda) a_i (-A - B + C)$$

- précurseur singulet - produit de fuite:

$$P_i = (1 - \lambda) a_i (A + B + C)$$

- précurseur triplet - produit de cage :

$$P_i = (1 - \lambda) \frac{a_i}{3} (A + B - C)$$

- précurseur triplet - produit de fuite :

$$P_i = (1 - \lambda) \frac{a_i}{3} (-A - B - C)$$

En négligeant dans ces équations le terme C, on retrouve les résultats prévus par les règles de Kaptein (2).

Il faut déjà noter que, à champ faible, la contribution de  $ST_+$  et  $ST_-$  (terme C) change de signe avec la multiplicité de la paire de radicaux à sa création et est indépendante du mode de formation des produits.

Le problème qui se pose maintenant est de connaître les facteurs qui vont influencer la transition de S vers  $T_+$  ou  $T_-$  et entraîner une prédominance de l'un des mélanges par rapport à l'autre.

### II.3 - LE MELANGE $ST_+$ , $ST_-$

Dans le mécanisme par paire radicalaire, les principaux facteurs intervenant dans la polarisation sont :

- le mode de formation des produits,
- la multiplicité de la paire de radicaux à sa création,
- les constantes de couplage hyperfin,
- la différence des facteurs  $g$  des deux radicaux.

Dans le cas des mélanges  $ST_+$  et  $ST_-$  (autrement dit à champ faible), deux facteurs principaux vont intervenir dans les populations relatives des deux sous-états triplets ; ce sont :

- les écarts entre  $S$ ,  $T_+$  et  $T_-$  qui vont dépendre de la constante de couplage hyperfin et de l'intégrale d'échange  $J$  (séparation entre  $S$  et  $T_0$  qui rapproche l'état  $S$  de l'un ou l'autre des sous-états triplets  $T_+$  ou  $T_-$ ) ; ceci est représenté sur la figure 1.

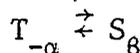
- Les règles de sélection qui vont entraîner des écarts de population entre les niveaux énergétiques  $\alpha$  et  $\beta$ .

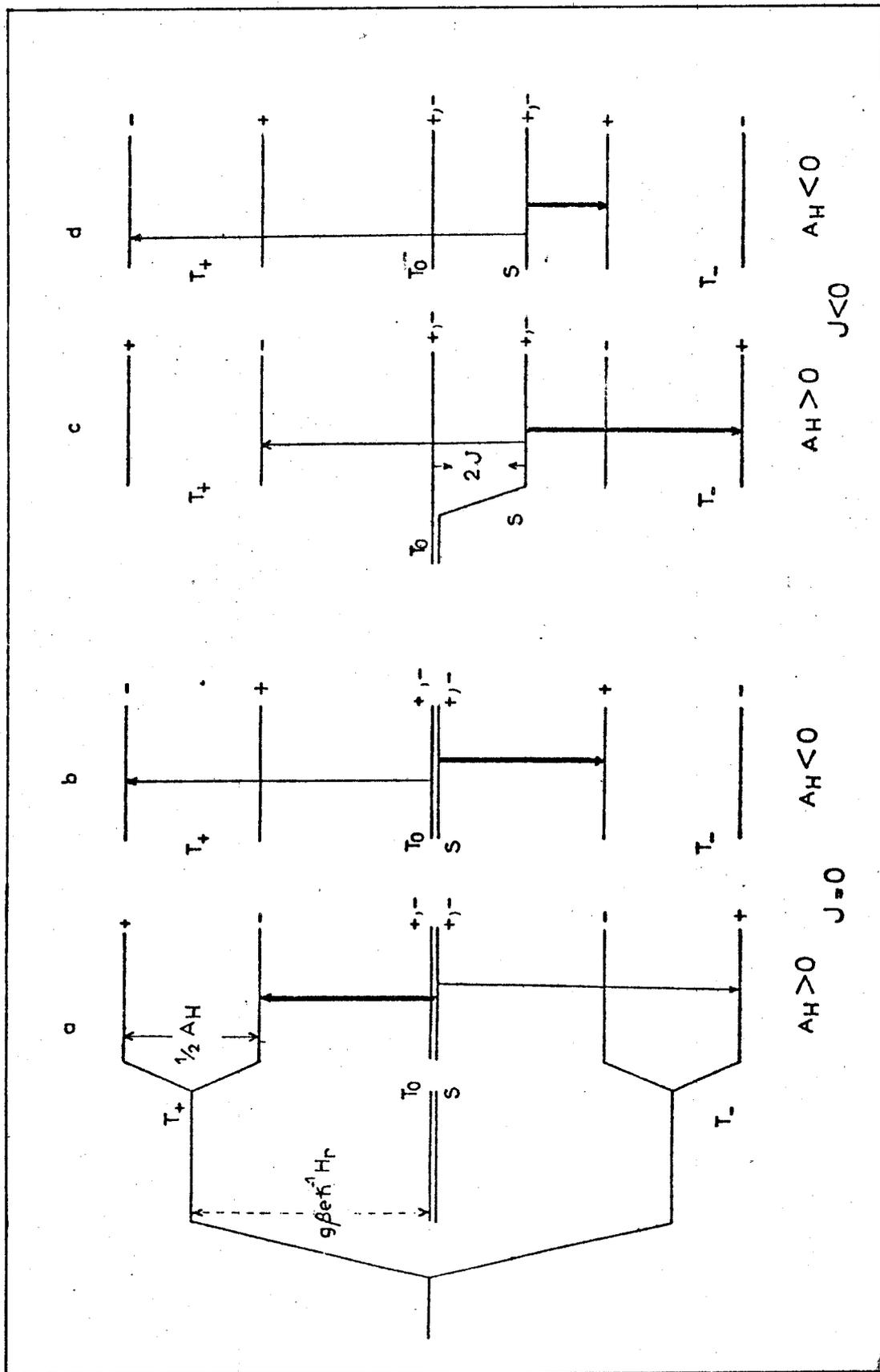
#### II.3.1. LES REGLES DE SELECTION

Dans son premier article sur la théorie de la paire de radicaux, Closs(3) a donné les règles de sélection pour le passage de  $T_+$  ou  $T_-$  vers  $S$ . Rappelons tout d'abord que le passage de  $S$  à  $T_0$  ou de  $T_0$  à  $S$  se fait sans changement de spin nucléaire ( $S_\alpha \rightleftharpoons T_{0\alpha}$  et  $S_\beta \rightleftharpoons T_{0\beta}$ ) alors que le passage des états  $T_+$  ou  $T_-$  vers  $S$  ou vice versa entraîne une inversion du spin nucléaire (figure 2).

Les règles de sélection pour les mélanges  $ST_+$ ,  $ST_-$  ne sont valables qu'aux champs faibles (quelques centaines de gauss). A ces valeurs de champ, les écarts énergétiques étant très faibles, les transitions permises sont les suivantes :

- a)  $T_- - S$  : Seul le spin nucléaire  $\alpha$  associé à  $T_-$  peut s'inverser en  $\beta$  lors d'une transition  $T_- \rightarrow S$ . De la même façon,  $\beta$  associé à  $S$  peut donner  $\alpha$  associé à  $T_-$

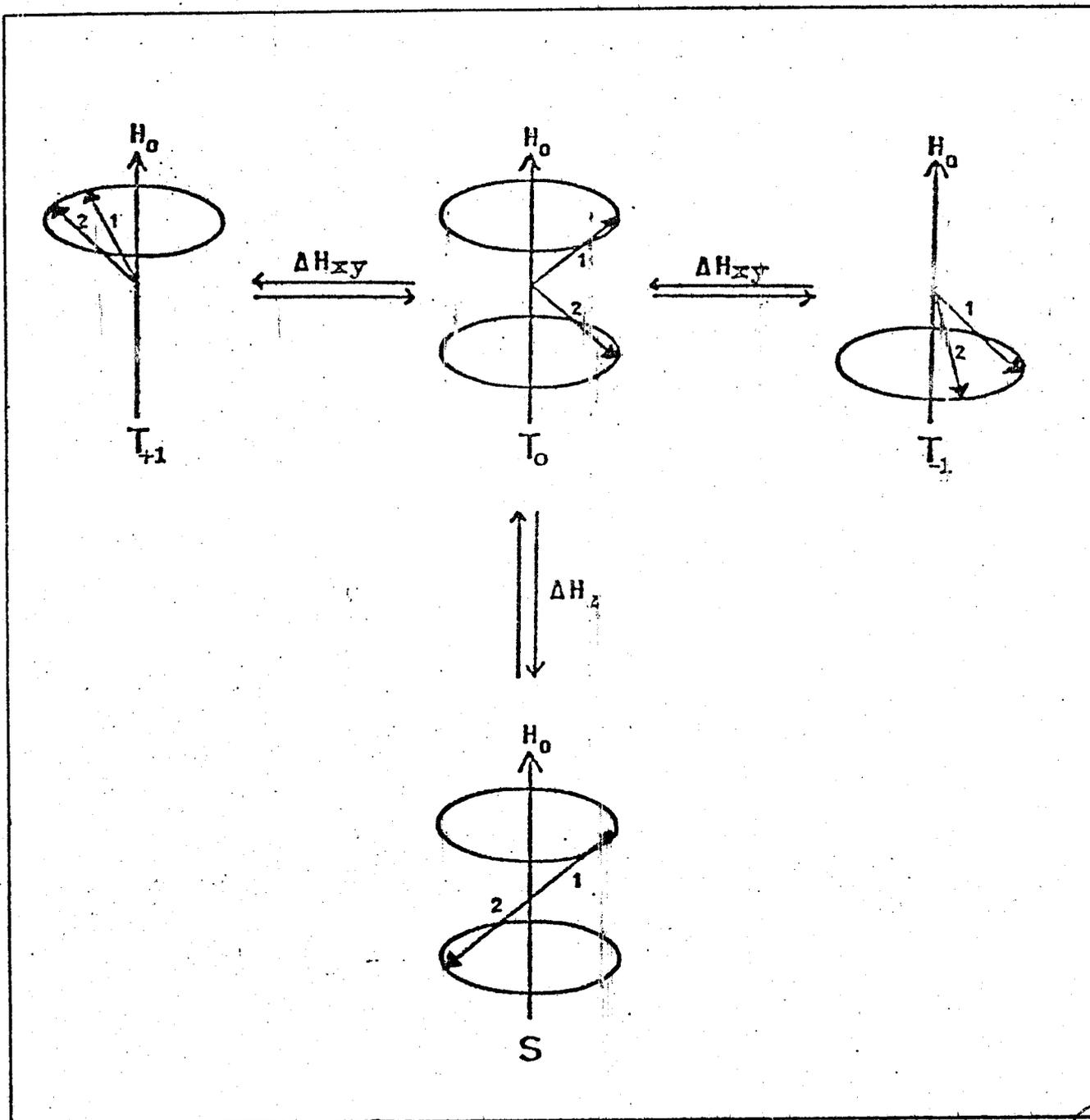




Niveaux d'énergie d'une paire radicalaire comportant un seul proton.

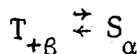
→ transitions les plus favorisées.





Modèle vectoriel des états de spin singulet et triplet d' une paire radicalaire dans un champ magnétique externe.

b)  $T_+ - S$  : Le passage de  $T_+$  à  $S$  s'accompagne d'un passage du niveau  $\beta$  au niveau  $\alpha$  et inversement de  $\alpha$  vers  $\beta$  pour une transition de  $S$  à  $T_+$



c) Les transitions  $T_+ \rightarrow T_0$  et  $T_- \rightarrow T_0$  suivent les mêmes règles mais sont inefficaces, étant compensées par un passage équivalent de  $T_0$  vers  $T_+$  et  $T_-$ .

d) Aucune autre transition n'est permise.

### II.3.2. CONSEQUENCES DE CES REGLES DE SELECTION

Les polarisations observées à champ faible vont donc dépendre de la distance énergétique entre  $S$  et  $T_+$  et  $S$  et  $T_-$ . Prenons le cas d'une paire radicalaire à un proton, l'état singulet étant précurseur, et imaginons que  $S_{\alpha\beta}$  est plus proche de  $T_{+\beta}$  que de  $T_{-\alpha}$ ; la transition favorisée sera  $S_{\alpha} \rightarrow T_{+\beta}$ .

Les produits de cage proviennent de l'état  $S$ , le nombre de paires dans l'état  $S_{\beta}$  étant supérieur au nombre de paires dans l'état  $S_{\alpha}$  en raison de la transition  $S_{\alpha} \rightarrow T_{+\beta}$ ; pour ces produits on observera une transition  $\beta \rightarrow \alpha$ , autrement dit de l'émission.

De la même façon, les produits de fuite qui proviennent de l'état  $T$ , le nombre de paires dans l'état  $T_{\beta}$  étant supérieur au nombre de paires dans l'état  $T_{\alpha}$ , donneront des transitions R.M.N.  $\beta \rightarrow \alpha$  (émission). Nous retrouvons, ce qui a été dit précédemment, des polarisations identiques pour les produits de cage et les produits de fuite.

Le même raisonnement peut être tenu dans le cas d'un précurseur triplet.

Alors  $T_{+\beta}$  est dépeuplé au profit de  $S_{\alpha}$ , d'où des transitions inverses en R.M.N..

### II.3.3. PREVISION DES SIGNES DE POLARISATIONS NETTES A CHAMP FAIBLE

Dans le cas d'une paire radicalaire comportant un seul proton ou plusieurs non couplés, un certain nombre de conclusions peuvent être tirées et permettent de prévoir les polarisations qui seront observées.

- a) Quelle que soit la valeur du champ magnétique, les paires radicalaires créées dans un état S donnent des polarisations inverses de celles produites par des paires créées à l'état T.
- b) Le changement de signe de la constante de couplage hyperfin inverse la polarisation, pour toute valeur du champ magnétique.
- c) Le signe de la différence des facteurs de Landé ( $\Delta g$ ) influence le signe de la polarisation uniquement à champ élevé.
- d) Les produits de cage et de fuite ont des polarisations inverses à champ élevé et des polarisations identiques à champ faible.
- e) Les polarisations tendent vers zéro lorsque la valeur du champ magnétique tend vers zéro.

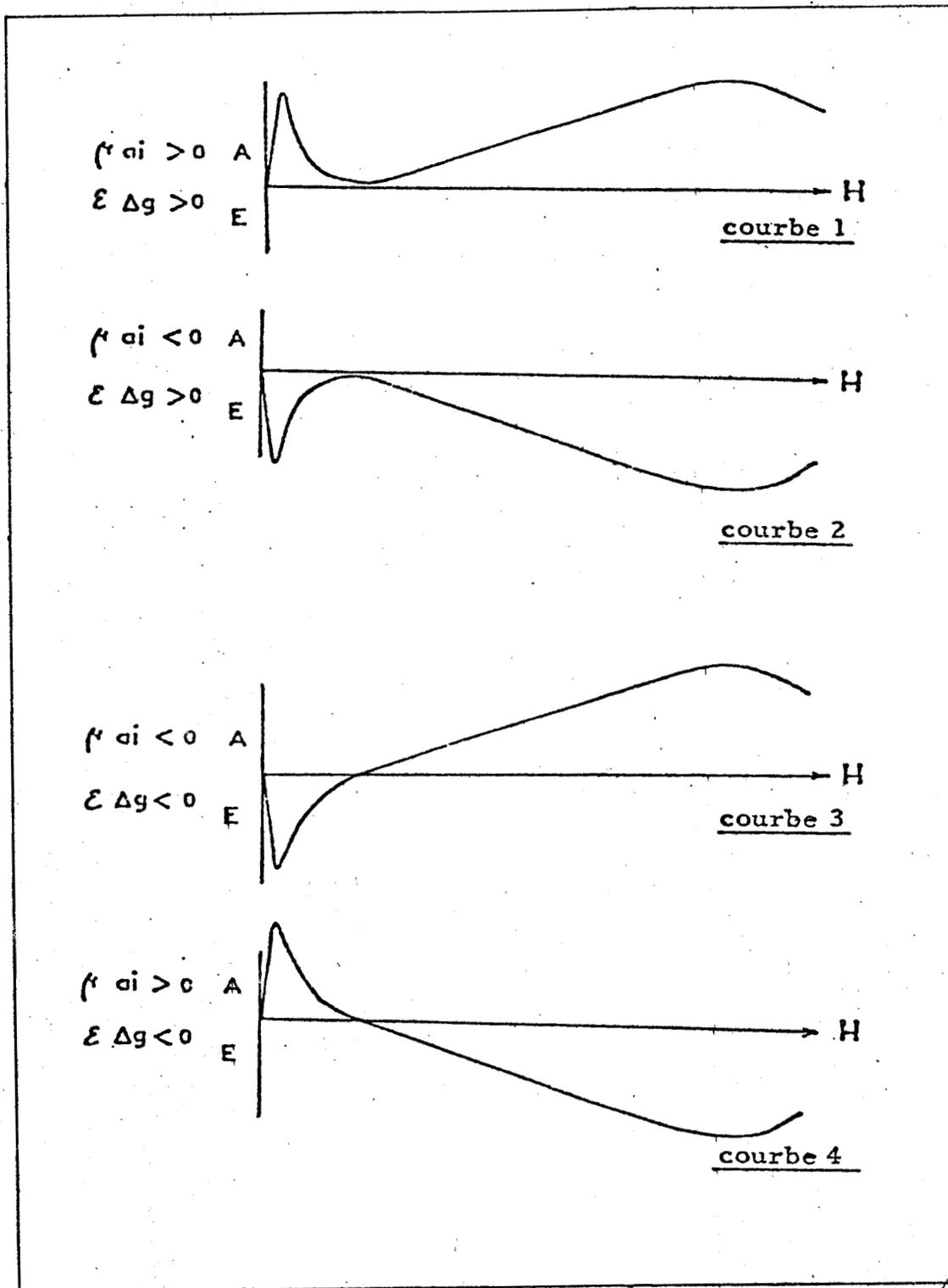
A partir de ces remarques, il est facile de prévoir l'allure générale des courbes qui peuvent être obtenues en fonction des divers paramètres utilisés dans les règles de Kaptein (2) pour l'effet net. Nous avons en effet observé que, lorsque nous faisons changer de signe chaque paramètre tour à tour, ayant ainsi toutes les combinaisons possibles, nous obtenons quatre types de courbes représentés sur la figure 3. L'allure de ces courbes dépend du signe de deux produits simples qui sont  $\mu a_1$  d'une part et  $\epsilon \Delta g$  d'autre part, qui peuvent être tous les deux de même signe (courbes 1 et 3) ou de signes opposés (courbes 2 et 4).

Un exemple d'application de ces prévisions est donné dans le chapitre IV sur l'étude des photodécompositions de dérivés disélinés.

Ceci n'est cependant valable que si la valeur de l'intégrale d'échange  $J$  est nulle ou négative et inférieure en valeur absolue à  $1/4|a_1|$  (constante de couplage hyperfin).

Si la valeur absolue de  $J$  est très grande, le signe de la polarisation à champ magnétique faible est alors indépendant du signe de la constante de couplage hyperfin. Dans le cas de valeurs intermédiaires (de l'ordre de grandeur des constantes de couplage hyperfin), les polarisations peuvent présenter deux changements de signe en fonction du champ magnétique comme le montrent les calculs effectués par Kaptein (4) d'une part, et Garst (5) d'autre part.

Cette influence de l'intégrale d'échange est encore mal définie. En effet, dans certaines études (6,7) il est nécessaire de la faire intervenir ; dans d'autres elle peut être considérée comme nulle à condition de faire intervenir dans les calculs tous les états de spin de tous les noyaux. Un exemple de ce type

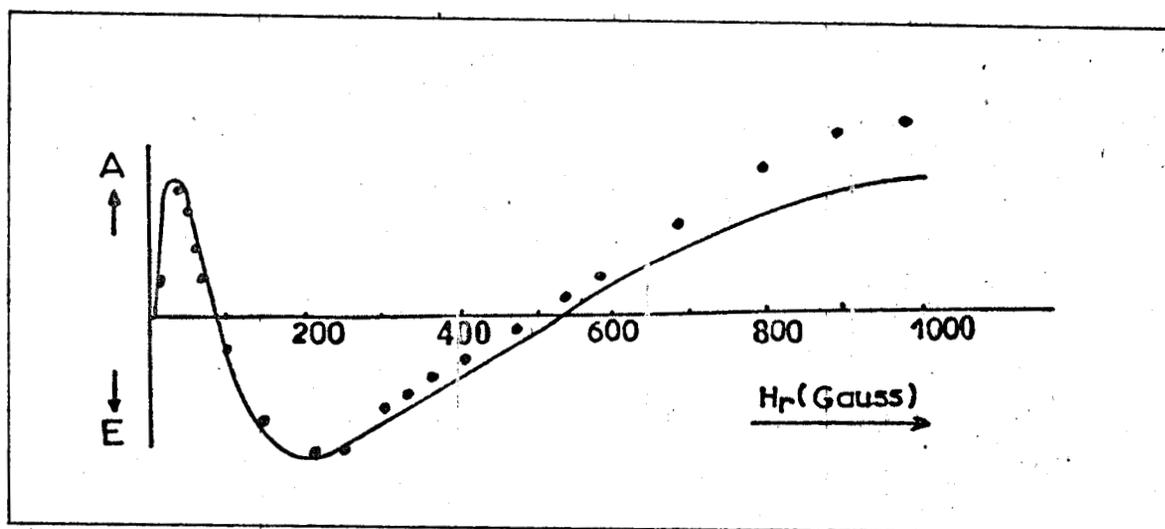


BUS LILLE

Allure générale des courbes d'intensité des signaux CIDNP en fonction du champ magnétique.

est donné dans la figure 4 pour la formation de chloroforme au cours de la réaction de la diisopropylcétone avec  $\text{CCl}_4$  (4).

Figure - II 4 -



Signal de CIDNP du chloroforme en fonction du champ magnétique lors de la photoréaction de la diisopropylcétone dans le tétrachlorure de carbone (4) .

#### II.4 - CHAMP MAGNETIQUE NUL -

Dans l'expression donnant la polarisation d'un proton  $i$  au cours d'une réaction de CIDNP (cf. II.2), un terme est indépendant du champ magnétique et correspond à l'effet de multiplet. Il faut donc s'attendre, et ceci a été vérifié dans certaines expériences (4), à observer cet effet lorsque les réactions sont menées dans un champ magnétique nul. Un système de deux protons donne lieu à la formation de trois niveaux énergétiques pour lesquels  $K = \sum_i I_i = 1$  (triplet) et

d'un niveau avec  $K = 0$  (singulet). A champ nul, les niveaux pour une même valeur de  $K$  sont peuplés de la même façon, tandis que deux niveaux de valeur de  $K$  différentes pourront être différemment peuplés.

Si un tel système de spins est préparé par réaction chimique dans un champ nul, les seules différences de population résideront entre les différentes valeurs de  $K$  et si le transfert dans le spectromètre est adiabatique, la levée de dégénérescence se fera sans écart de population dans les sous niveaux d'une même branche  $K$ , conduisant à des transitions non mesurables. La figure 5 montre les niveaux énergétiques et le spectre obtenu dans le cas d'un tel système de deux protons.

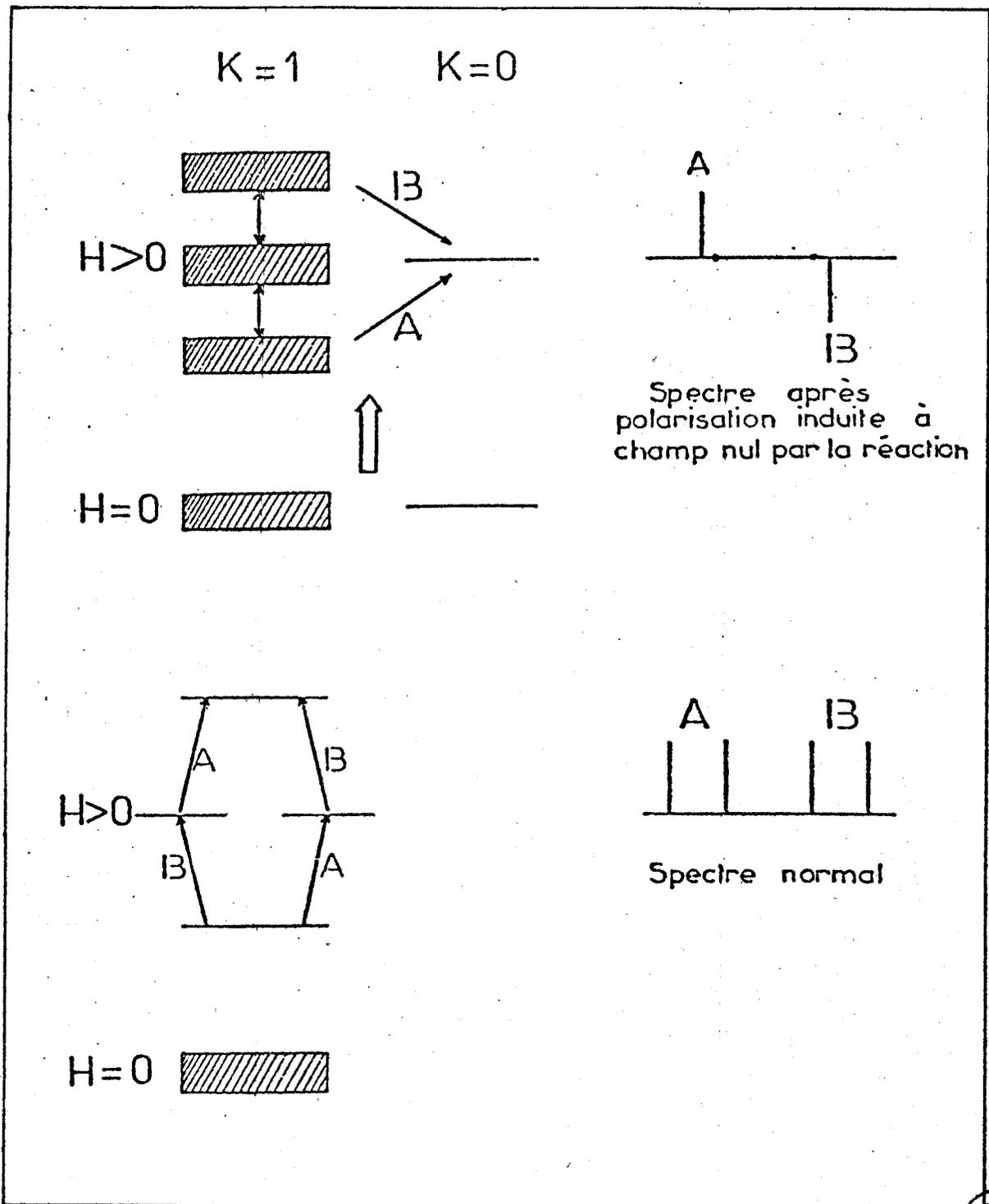
Il y a annulation de la transition située à champ fort pour le multiplet qui résonne au champ le plus faible et de la transition située à champ faible pour le multiplet qui résonne à champ fort. Cet effet est appelé "(n - 1) multiplet effect", traduisant cette disparition des raies internes. Au fur et à mesure que l'on augmente la valeur du champ magnétique où est préparé le système de spins, on retrouve l'effet de multiplet classique.

Enfin, il faut noter que la règle de Kaptein relative aux effets de multiplet reste valable à champ nul, dans ce cas EA correspond à de l'émission pour le multiplet à champ faible et de l'absorption pour le multiplet à champ fort. Sur la figure 5 on peut observer l'inverse, c'est-à-dire un effet AE.

## II.5 - CONSIDERATIONS EXPERIMENTALES -

Du point de vue expérimental, la seule façon d'obtenir des informations sur les polarisations à champ magnétique faible est de mener la réaction dans un électro-aimant auxiliaire et de transférer l'échantillon dans la sonde du spectromètre R.M.N..

Le premier problème qui se pose vient du fait que la polarisation décroît avec le temps de relaxation  $T_1$  qui est de l'ordre de quelques secondes. Ceci implique que l'échantillon soit transféré en un temps plus court que  $T_1$  d'une part, et d'autre part, ce temps de transfert devra être répétitif, l'intérêt étant de comparer les intensités des signaux. Dans certains cas, le transfert manuel de l'échantillon est possible, mais nécessite un temps de 3 à 5 secondes. L'utilisation d'un système de "flow technique" dans les meilleures conditions permet de ramener ce temps de transfert à 2 - 3 secondes.



BUS  
LILLE

Niveaux d' énergie pour une paire radicalaire à deux protons montrant l' origine de l' effet de multiplet  $n-1$  .

Le deuxième problème est spécifique aux réactions thermiques ; en effet, il faut que la réaction soit stoppée dans le champ faible avant de faire la mesure des polarisations. Si ceci est réalisé d'office lors des réactions photochimiques, il n'en est pas de même pour les réactions thermiques où il faut plusieurs secondes pour abaisser la température d'un échantillon d'une dizaine de degrés. Ce temps entre directement en compétition avec la nécessité de transférer l'échantillon dans un temps inférieur à  $T$ .

Enfin, un dernier problème, beaucoup plus théorique, serait de savoir si le transfert de l'échantillon du champ faible au champ fort est ou non adiabatique, c'est-à-dire si les populations des états d'énergie à champ faible sont transférées sans modification aux états d'énergie correspondants à champ fort.

-----

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

-----

- (1) S.H. GLARUM dans "Chemically Induced Magnetic Polarization"  
Ed. G.L. Closs et A.R. Lepley (Wiley, New York (1973)).
- (2) R. KAPTEIN  
Chem. Comm. 732 (1971).
- (3) a) G.L. CLOSS  
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4552 (1969)  
b) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC  
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4554 (1969).
- (4) R. KAPTEIN et J.A. DEN HOLLANDER  
J. Amer. Chem. Soc. 94, 18, 6269 (1972).
- (5) a) J.F. GARST, R.H. COX, J.J. BARBAS, R.D. ROBERTS, J.I. MORRIS  
et R.C. MORRISSON  
J. Amer. Chem. Soc. 92, 5761 (1970).  
b) J.F. GARST et R.H. COX  
J. Amer. Chem. Soc. 92, 6389 (1970).
- (6) G.L. CLOSS dans "Chemically Induced Magnetic Polarization"  
Ed. L.T. Muus, P.W. Atkins, K.A. Mac Lauchlan, J.B. Pedersen,  
N.A.T.O. Advanced Study Institutes Series (C), vol. 34  
(D. Reidel Dordrecht (Holland) (1977)).
- (7) M. LEHNIG et H. FISCHER  
Z. Naturforsch 24a, 1771 (1969).

# CHAPITRE III

---

PHOTORÉDUCTIONS DE BENZOPHÉRONES

---

# CHAPITRE III ; PHOTORÉDUCTION DE BENZOPHÉNONES

## S O M M A I R E

### PAGE

III.1 - INTRODUCTION.....	26
III.2 - PHOTOREDUCTION DE LA BENZOPHENONE.....	27
III.2,1. - PAR LES HYDROCARBURES.....	27
III.2,2. - PAR LES ALCOOLS.....	27
III.2,3. - PAR LES AMINES.....	28
III.3 - PHOTOREDUCTION PAR DES THIOETHERS.....	30
III.3,1. - RESULTATS.....	31
III.3.1.1. - Polarisation observées....	31
III.3.1.2. - Influence de la benzophénone employée.....	32
III.3.1.3. - Photoréduction en présence de tétrachlorure de carbone.	32
III.3.1.4. - Influence de la polarité du solvant.....	33
III.3.1.5. - Résultats particuliers à certains thioéthers.....	33
III.3.1.6. - Séléniures d'alkyle.....	35
III.3,2. - INTERPRETATION.....	35
III.3.2.1. - Adduit et produit de départ	36
III.3.2.2. - Formation de dimères.....	37
III.3.2.3. - Formation de dérivés vinyliques.....	37
III.3.2.4. - Réactions en présence de tétrachlorure de carbone...	38
III.3.2.5. - Influence de la benzophénone et du solvant employé.....	39
III.3,3. - CONCLUSION.....	39

.../...

III.4 - PHOTOREDUCTION PAR DES LACTAMES ET DES AMIDES.....	41
III.4.1. - RESULTATS.....	41
III.4.1.1. - Irradiation de solutions de lactames et de pp'dichlorobenzophénone.....	42
III.4.1.2. - Irradiation de solutions d'amides et de benzophénones	43
III.4.1.3. - Irradiations en présence de tétrachlorure de carbone...	44
III.4.2. - INTERPRETATION.....	45
III.4.2.1. - Polarisation de la pp' dichlorobenzophénone.....	46
III.4.2.2. - Polarisation en présence de tétrachlorure de carbone	47
III.4.3. - CONCLUSION.....	48
III.5 - PHOTOREDUCTION PAR DES PHTALIMIDINES ET DES DIHYDROISOQUINOLONES.....	49
III.5.1. - RESULTATS.....	50
III.5.1.1. - Photoréduction par les phthalimidines.....	50
III.5.1.2. - Photoréduction par les dihydroisoquinolones.....	50
III.5.1.3. - Irradiations en présence de tétrachlorure de carbone...	51
III.5.2. - INTERPRETATION.....	52
III.5.2.1. - Inversion en fonction de la benzophénone employée.....	52
III.5.2.2. - Polarisation des adduits sur la chaîne N alkyle.....	53
III.5.2.3. - Irradiations en présence de tétrachlorure de carbone...	55
III.5.3. - CONCLUSION.....	56
III.6 - CONCLUSION - RECAPITULATION DES RESULTATS.....	57
BIBLIOGRAPHIE.....	59

### III.1 - INTRODUCTION -

De nombreuses études (1,2) de photoréductions de benzophénones par des composés porteurs de diverses fonctions chimiques ont été faites depuis la découverte de cette réaction par Cimician et Silber (3). Il apparaît que, suivant l'agent réducteur employé, le comportement de la benzophénone, et plus particulièrement du radical diphenylhydroxyméthyle formé par arrachement d'un hydrogène par la benzophénone excitée à l'état triplet, est différent. En effet, dans certains cas on obtient principalement des produits de dismutation ou de duplication du radical (avec les alcools, les amines), dans d'autres il y a formation de produits résultant du couplage des deux radicaux (avec les lactames, les phtalimides, les hydrocarbures, les sulfures).

Ces réactions ont été pour certaines étudiées à la fois par photochimie préparative et par CIDNP. Nous nous sommes pour notre part intéressés au cas des lactames et des phtalimides où les études chimiques ont montré la formation d'adduits et au cas des sulfures qui, jusqu'à présent, ont été utilisés comme inhibiteurs de la photoréduction de la benzophénone par les alcools et les amines. Dans cette étude nous nous sommes intéressés non seulement au comportement de la benzophénone, mais aussi à la mise en évidence de composés non isolés en particulier dans le cas du sulfure.

Ce sont ces résultats que nous allons exposer dans ce chapitre, après avoir rappelé brièvement les travaux sur la photoréduction par les hydrocarbures, les alcools et les amines.



Cette réaction a été étudiée par CIDNP par Den Hollander (6) pour le cas de l'isopropanol et du benzhydrol. L'observation de polarisations pour le benzopinacol, même lorsque la paire radicalaire est totalement symétrique, amène à penser que le mécanisme de formation de ce composé est plus complexe que la simple duplication du radical écrite dans le schéma ci-dessus. Une possibilité pour expliquer ce phénomène est la formation d'un complexe radicalaire entre le radical diphenylhydroxy méthyle et la benzophénone proposée par Schenck (2).

### III.2.3. PAR LES AMINES

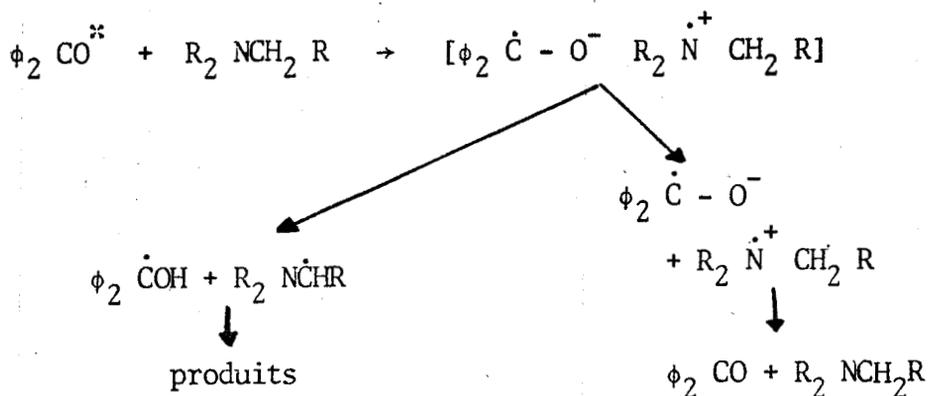
Ces composés ont été utilisés vis-à-vis de la benzophénone comme agents réducteurs, et aussi comme inhibiteurs de la phosphorescence et de la photoréduction par les alcools.

Les amines aliphatiques réduisent des cétones, dont l'état  $n\pi^*$  est très élevé, qui ne sont pas réduites par les alcools, par exemple la fluorénone (7,8), la 4 phénylbenzophénone et l'acétyl 2 naphthalène. Ce fait a amené les auteurs de ces travaux à considérer que la photoréduction se fait dans ce cas à partir d'un état de plus basse énergie, de type  $\pi\pi^*$  et à partir d'un complexe de transfert de charge entre la cétone et l'amine. Ceci nécessite que le passage  $n\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$  intramoléculaire soit plus rapide que la réaction d'arrachement d'hydrogène (9).

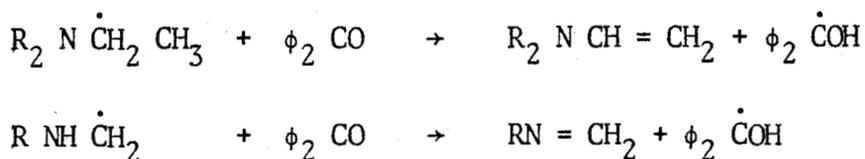
Cette haute réactivité des amines vis-à-vis des cétones ne peut s'expliquer que par l'intermédiaire d'un complexe de transfert de charge suivi d'un transfert d'hydrogène. Néanmoins, dans le cas de la benzophénone, il reste possible que les deux modes de formation des radicaux libres (arrachement direct et passage par un exciplexe) existent et, dans ce cas, ils seraient compétitifs. Des preuves de l'existence de ce complexe de transfert de charge ont été apportées par les études d'inhibition de la photoréduction par les alcools et de la phosphorescence de l'état triplet de la cétone par des amines ne portant pas d'hydrogène en  $\alpha$  de l'azote, comme la triphénylamine (10).

D'autre part, les études de CIDNP menées par Roth sur les réactions du diazabicyclo 222 octane (11) et de la triéthylamine (12) ont montré que les spectres observés ne peuvent s'expliquer qu'en considérant la formation du radical anion de la cétone et du radical cation de l'amine, et ceci uniquement pour les produits de départ, les produits de réaction (diéthylvinylamine dans le cas de la triéthylamine) montrant des spectres de CIDNP s'expliquant par la présence de la paire de radicaux neutres formés par transfert d'hydrogène.

Ces résultats ont amené les auteurs à proposer le schéma réactionnel suivant :



Un dernier point à préciser sur cette réaction : les amines aliphatiques primaires et secondaires conduisent à la formation d'imines par arrachement d'un hydrogène porté par l'azote tandis que les amines tertiaires conduisent à la formation de vinylamines par arrachement d'un hydrogène porté par le carbone en  $\beta$  de l'azote.

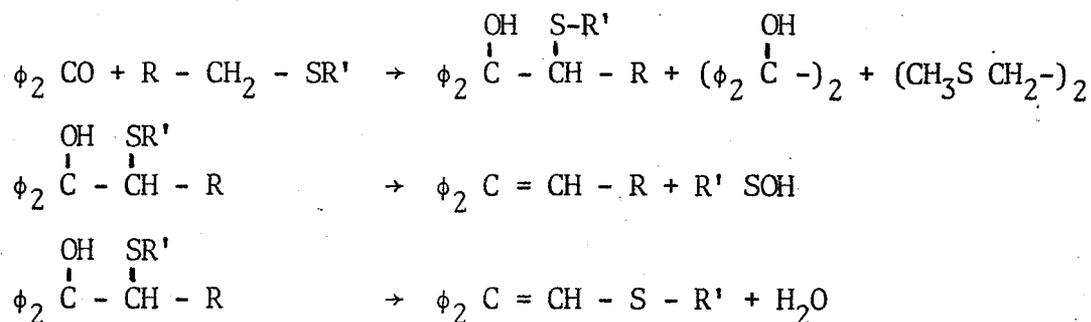


### III.3 - PHOTOREDUCTION PAR DES THIOETHERS -

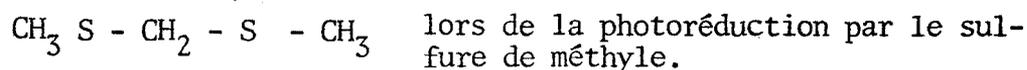
Les thioéthers ont surtout été utilisés comme inhibiteurs de la photoréduction de cétones par les alcools et par les amines. Ces études ont été menées par spectroscopie et par mesure des quantités de benzopinacol formé en présence ou en absence de sulfure. Il faut noter principalement que les résultats spectroscopiques et le fait qu'il y ait consommation du thioéther ont amené Cohen et ses collaborateurs (13) à proposer un mécanisme identique à celui de la photoréduction par les amines. Cependant, les essais d'inhibition par le sulfure de phényle de la réaction benzophénone-isopropanol se sont révélés négatifs (14), contrairement au cas des triarylamines qui, elles, inhibent cette réaction (15).

L'étude par photochimie préparative de la photoréduction de la benzophénone par les thioéthers (16) a permis de montrer que cette réaction se produit uniquement lorsque le sulfure est porteur d'hydrogène sur le carbone en  $\alpha$  du soufre, des essais avec le sulfure de tertibutyle, où seuls les carbones en  $\beta$  du soufre portent des hydrogènes, ont conduit à la formation de radicaux thiyls, c'est-à-dire à la rupture de la liaison C-S (17).

De ces travaux, il apparaît que, lorsqu'il y a réduction de la cétone, il y a formation de benzopinacol et d'un adduit entre la cétone et le thioéther qui, lors de la séparation des produits, donne lui-même d'autres composés par perte de  $H_2O$  ou de  $RSOH$  :



Ces auteurs ont également observé la formation de composés dérivant de la coupure de la liaison C-S tels que :



Nous avons entrepris l'étude de cette photoréduction en appliquant les techniques de CIDNP afin de voir si le comportement des thioéthers était vraiment identique à celui des amines et principalement afin de déterminer les produits

formés au cours de la photoréduction, puisqu'il y a consommation du thioéther lorsque celui-ci est utilisé comme inhibiteur.

### III.3.1. RESULTATS

#### III.3.1.1. Polarisations observées :

L'irradiation de sulfures d'alkyles en présence de benzophénone dans le benzène deutérié en solution dégazée permet d'observer des spectres de CIDNP dont les principales polarisations correspondent :

- à l'adduit résultant de la fixation du radical diphénylhydroxyméthyle sur le carbone en  $\alpha$  du soufre dans le sulfure d'alkyle,
- au produit de départ,
- au sulfure d'alkyle et de vinyle lorsque le carbone en  $\beta$  du soufre est porteur d'hydrogène,
- au dimère du thioéther lorsque le carbone en  $\beta$  du soufre ne porte pas d'hydrogène.

Le tableau I donne les résultats obtenus dans les différents cas étudiés, les glissements chimiques (en ppm, référence interne TMS) et les polarisations des signaux observés pour les composés cités ci-dessus. Les figures 1 à 7 montrent les spectres pendant irradiation. L'attribution des signaux pour les sulfures d'alkyle et de vinyle a été faite par comparaison à des sulfures de vinyle décrits dans la littérature (18). Dans le cas des adduits, cette attribution a été faite par incrémentation, l'introduction d'un groupement diphénylhydroxyméthyle en remplacement d'un hydrogène entraînant un déblindage d'environ 1,5 ppm, phénomène que nous avons pu observer dans l'étude sur les lactames (cf. III.4) où les adduits ont été isolés.

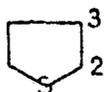
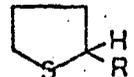
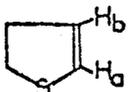
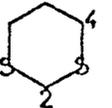
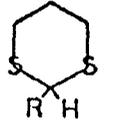
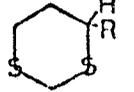
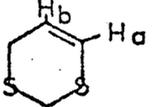
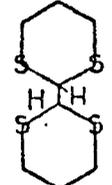
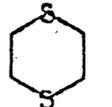
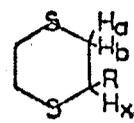
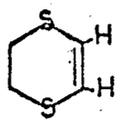
D'autre part, en plus de ces polarisations, il faut noter la formation de signaux correspondant :

- au diphénylméthanol qui donne un singulet à 5,60 ppm en absorption faible,
- à la benzophénone, mais dans ce cas, la complexité des signaux rend difficile leur interprétation.

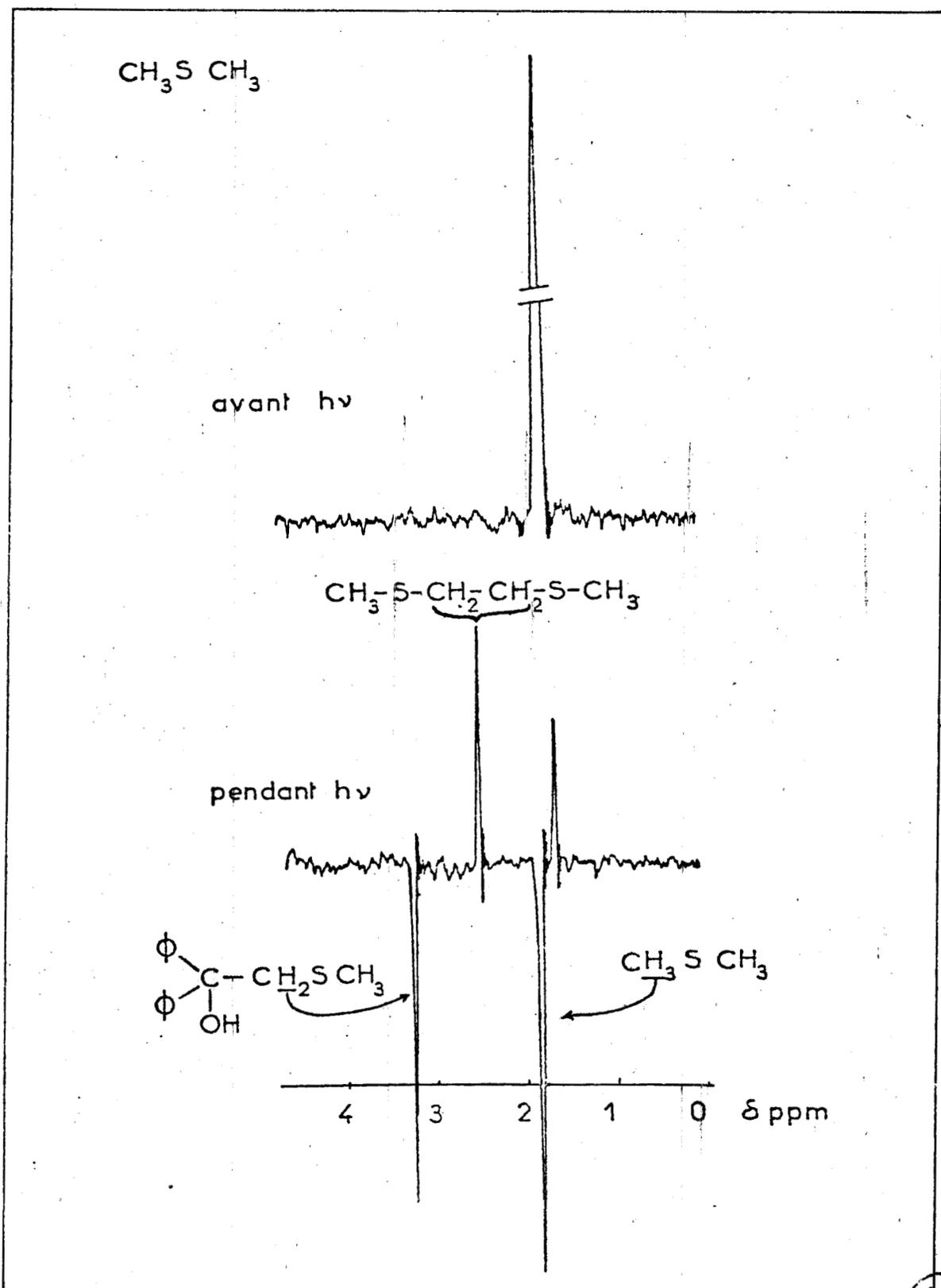
Sulfure de départ	Adduit avec (Ph) <sub>2</sub> CO R = (Ph) - C(OH) - Ph	Dérivé vinylique	Dimère
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> 1,75 (E)	R-CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> 3,20 (E) CH <sub>2</sub> 1,60 (A) CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub> -S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> 2,45 (A)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH-S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> R	$\begin{array}{c} \text{H}_b \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{H}_c \end{array}$ <p>H<sub>a</sub> 6,20 (A + AE) H<sub>b</sub> 4,95 (E + AE) H<sub>c</sub> 5,05 (E + AE) J<sub>ab</sub> = 15 Hz J<sub>ac</sub> = 9 Hz</p>	
CH <sub>2</sub> 2,30 (q)(E+AE) CH <sub>3</sub> 1,10 (l)(A+AE)	CH 3,70 (q)(E+AE) CH <sub>3</sub> 1,30 (d)(A+AE)	$\begin{array}{c} \text{H}_b \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_c \end{array}$ <p>H<sub>a</sub> 6,25 (A + AE) H<sub>b</sub> 5,10 (E + AE) H<sub>c</sub> 4,95 (E + AE) J<sub>ab</sub> = 16 Hz J<sub>ac</sub> = 10 Hz</p>	
Ph-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	Ph-S-CH-CH <sub>3</sub> R		
CH <sub>2</sub> 2,50 (q)(E+AE) CH <sub>3</sub> 0,95 (l)(A+AE)	CH 4,20 (q)(E+AE) CH <sub>3</sub> 1,20 (d)(A+AE)		
CH <sub>3</sub> -CH-S-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH-S-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_b \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_c \end{array}$ <p>H<sub>b</sub> 4,95 (E) H<sub>c</sub> 4,80 (E) CH<sub>3</sub> 1,85 (E)</p>	
CH 2,75 (s)(E+AE) CH <sub>3</sub> 1,15 (A+AE)	CH <sub>3</sub> 1,50 (A)		

Signaux observés lors de la photoréduction de la benzophénone par les thioéthers.  
 Les glissements chimiques sont exprimés en ppm (référence interne TMS)  
 A, absorption; E, émission; AE, absorption-émission; d, doublet; dd, doublet dédoublé; m, multiplet; q, quartet; s, septet; t, triplet.



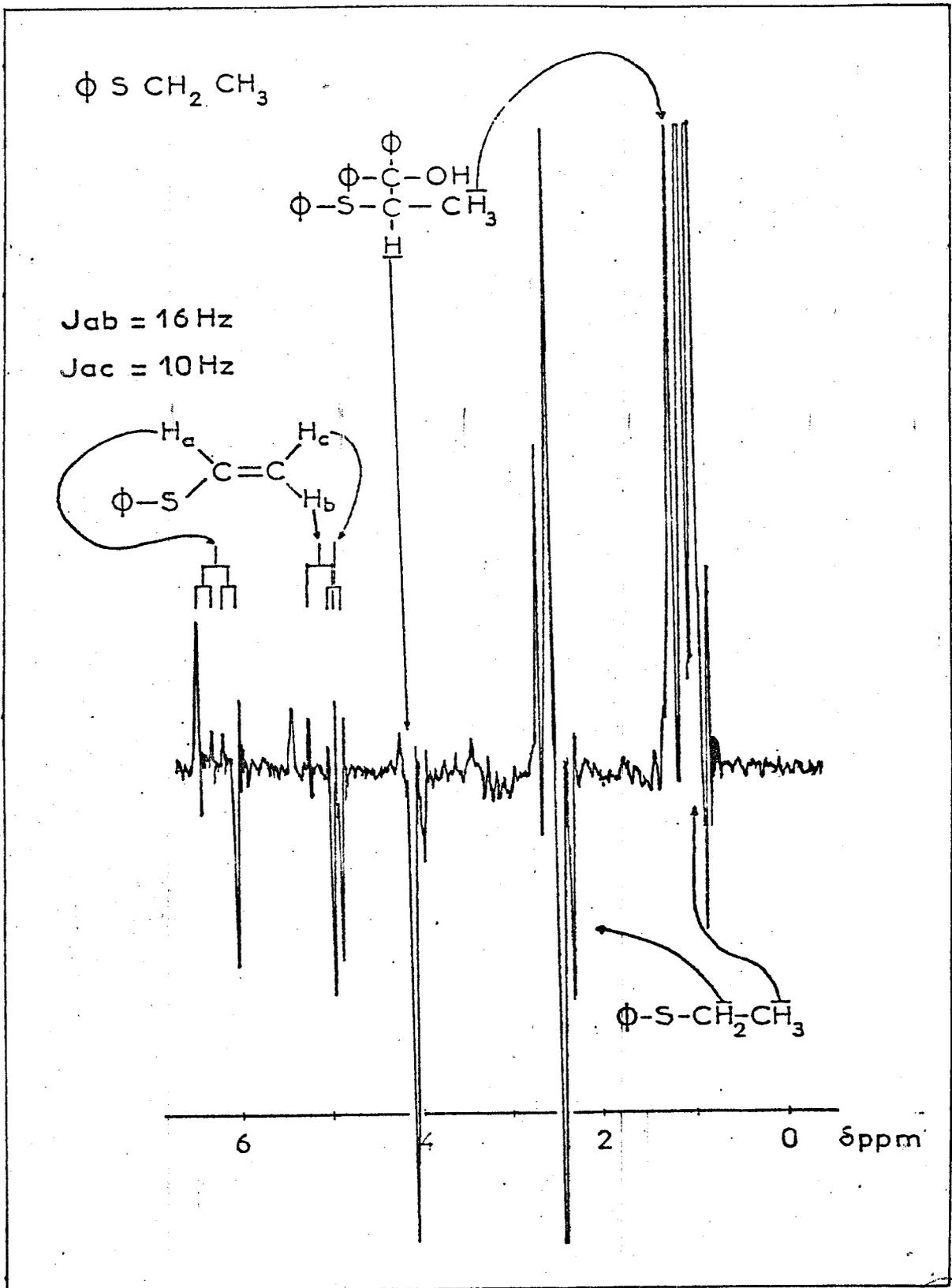
Sulfure de départ	R = (Ph) - C $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{Ph} \end{matrix}$	Dérivé vinylique	Dimère
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  SCH <sub>2</sub> 220 (l) (E+AE) CH <sub>2</sub> 145 (m) (A+AE) CH <sub>3</sub> 080 (l) (A faible)  V	$\text{C}_3\text{H}_7\text{S}-\text{C} \begin{matrix} \text{H}_x & \text{H}_b \\ \text{R} & \text{H}_a \end{matrix} - \text{C} - \text{CH}_3$  H <sub>x</sub> 332 (dd) (E+AE) J <sub>ax</sub> = 3Hz J <sub>bx</sub> = 10Hz	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}-\text{C} = \text{C} \begin{matrix} \text{H}_b \\ \text{H}_{a2} \text{CH}_3 \end{matrix}$ H <sub>a2</sub> 577 (d) (E+AE) J <sub>a2b</sub> = 16Hz  $\text{C}_3\text{H}_7-\text{S}-\text{C} = \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_{a1} \text{H}_b \end{matrix}$ H <sub>a1</sub> 572 (d) (E+AE) J <sub>a1b</sub> = 10 Hz	
  H <sub>2</sub> 240 (massif) (E+AE) H <sub>3</sub> 132 (massif) (A+AE)  VI	  H 430 (massif) (E+AE)	  H <sub>a</sub> 570 (A+AE) H <sub>b</sub> 500 (E+AE) J <sub>ab</sub> = 6Hz	
  H <sub>2</sub> 335 (E forte) H <sub>4</sub> 225 (E faible)  VII	 H 490 (E forte)   H 3,65 (massif) (E faible)	  H <sub>a</sub> 600 (d) (A+AE) H <sub>b</sub> 525 massif très découplé (E)	 H 435 (A)
 240 (E faible)  VIII	 H <sub>x</sub> 4 (E) H <sub>b</sub> 320 (A) H <sub>a</sub> 250 (A)  J <sub>ax</sub> = 9Hz J <sub>bx</sub> = 3Hz J <sub>ab</sub> = -135	 5,90 (A faible)	

Signaux observés lors de la photoréduction de la benzophénone par les thioéthers.  
 Les glissements chimiques sont exprimés en ppm (référence interne TMS)  
 A, absorption; E, émission; AE, absorption-émission; d, doublet; dd, doublet  
 dédoublé; m, multiplet; q, quartet; s, septet; t, triplet.



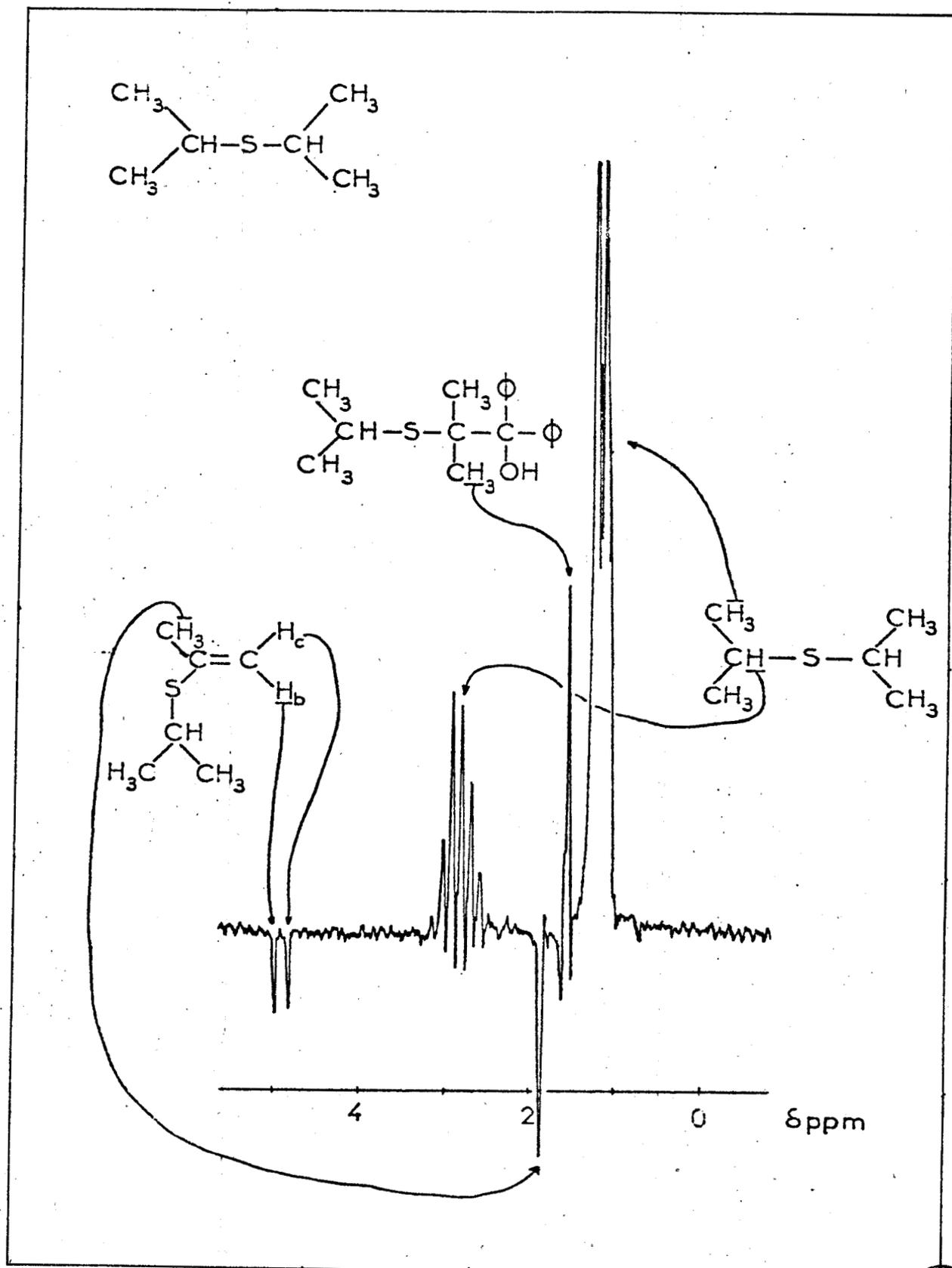
Spectre enregistré au cours de l' irradiation de la benzo-  
phénone en présence de sulfure de méthyle dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

BOUS  
LILLE

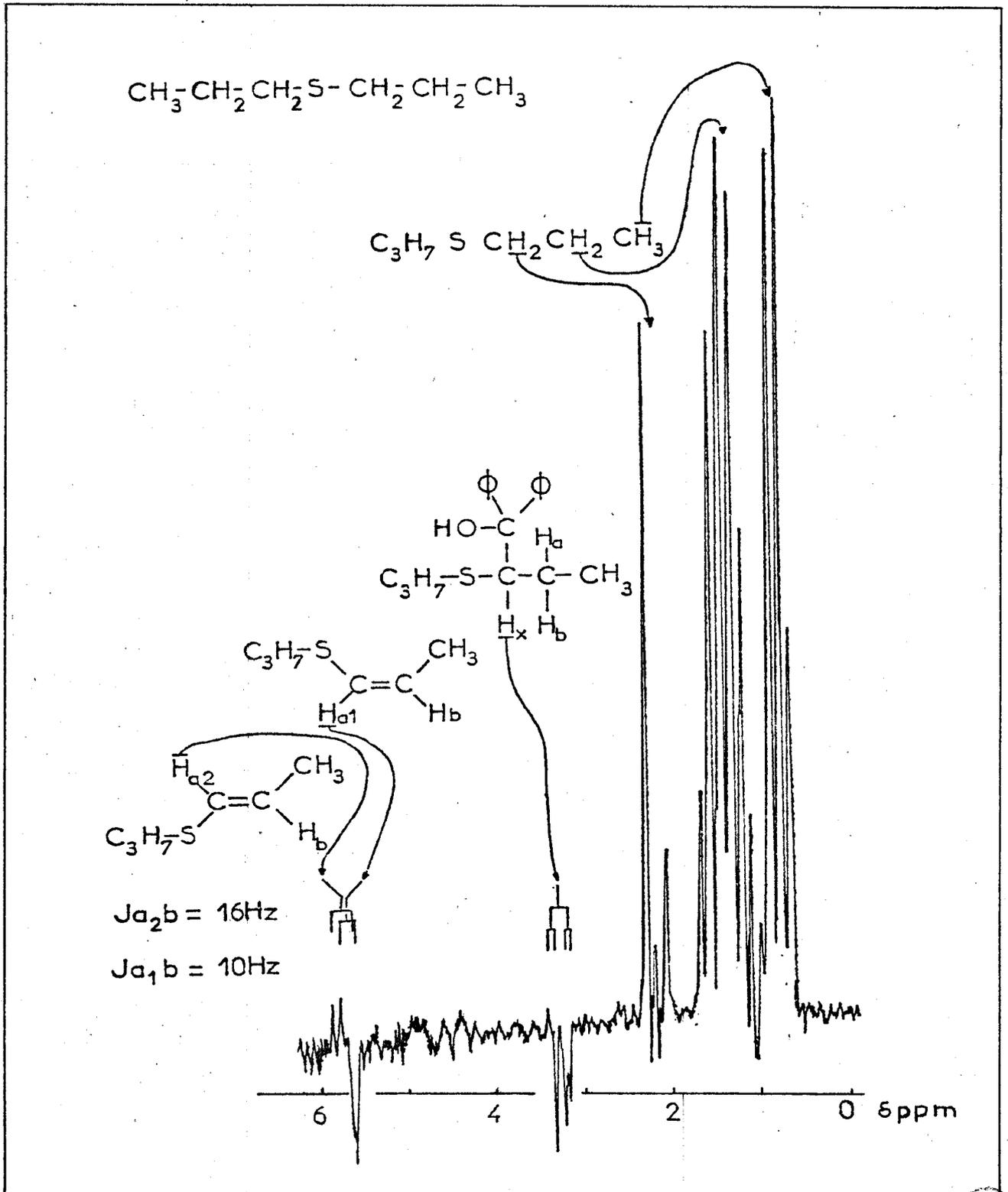


Spectre enregistré au cours de l'irradiation de la benzophénone en présence de sulfure de phényle et d'éthyle dans  $C_6D_6$ .

DUS  
LIRE

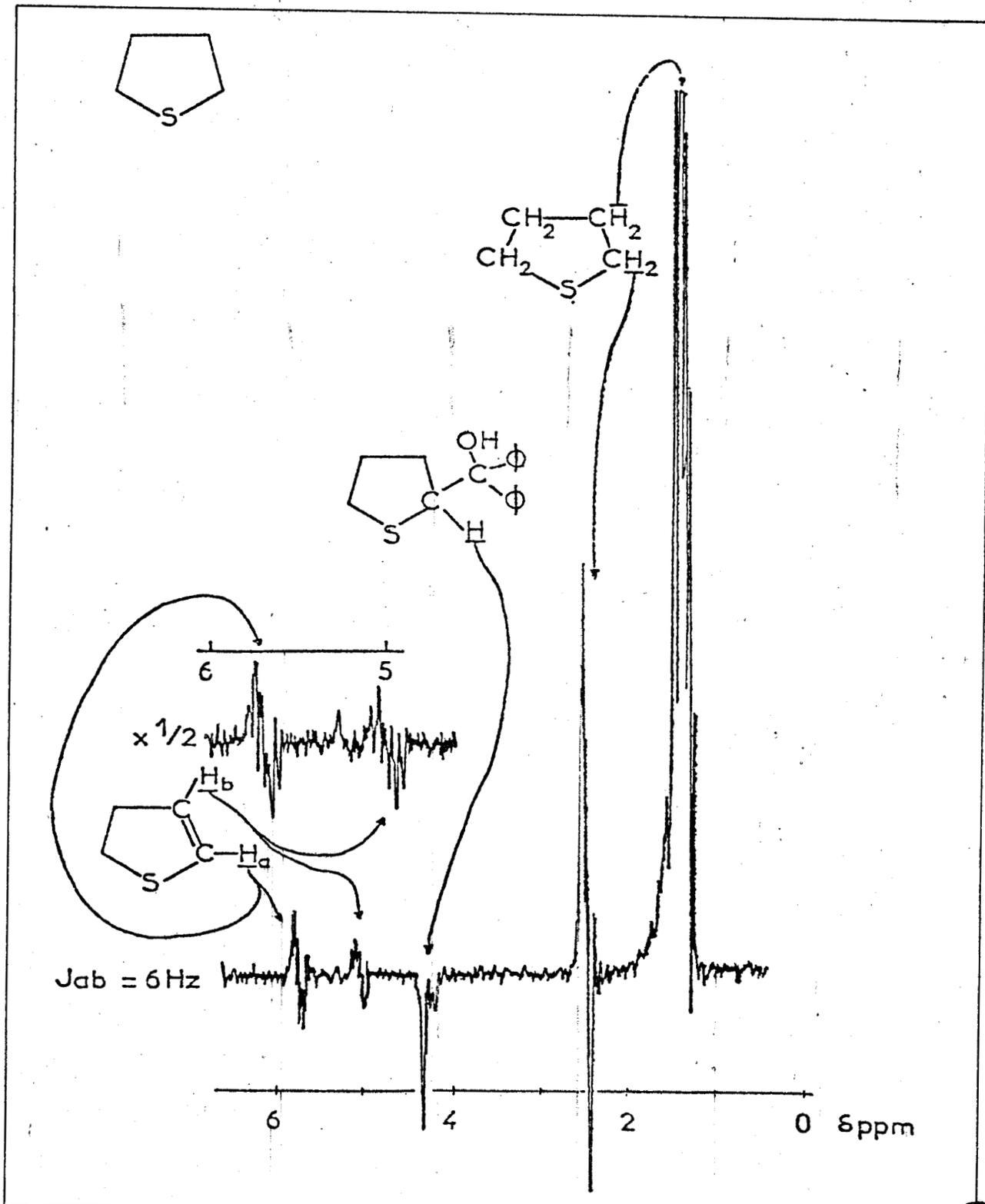


Spectre enregistré au cours de l'irradiation de la benzophénone en présence de sulfure d'isopropyle dans  $C_6D_6$ .



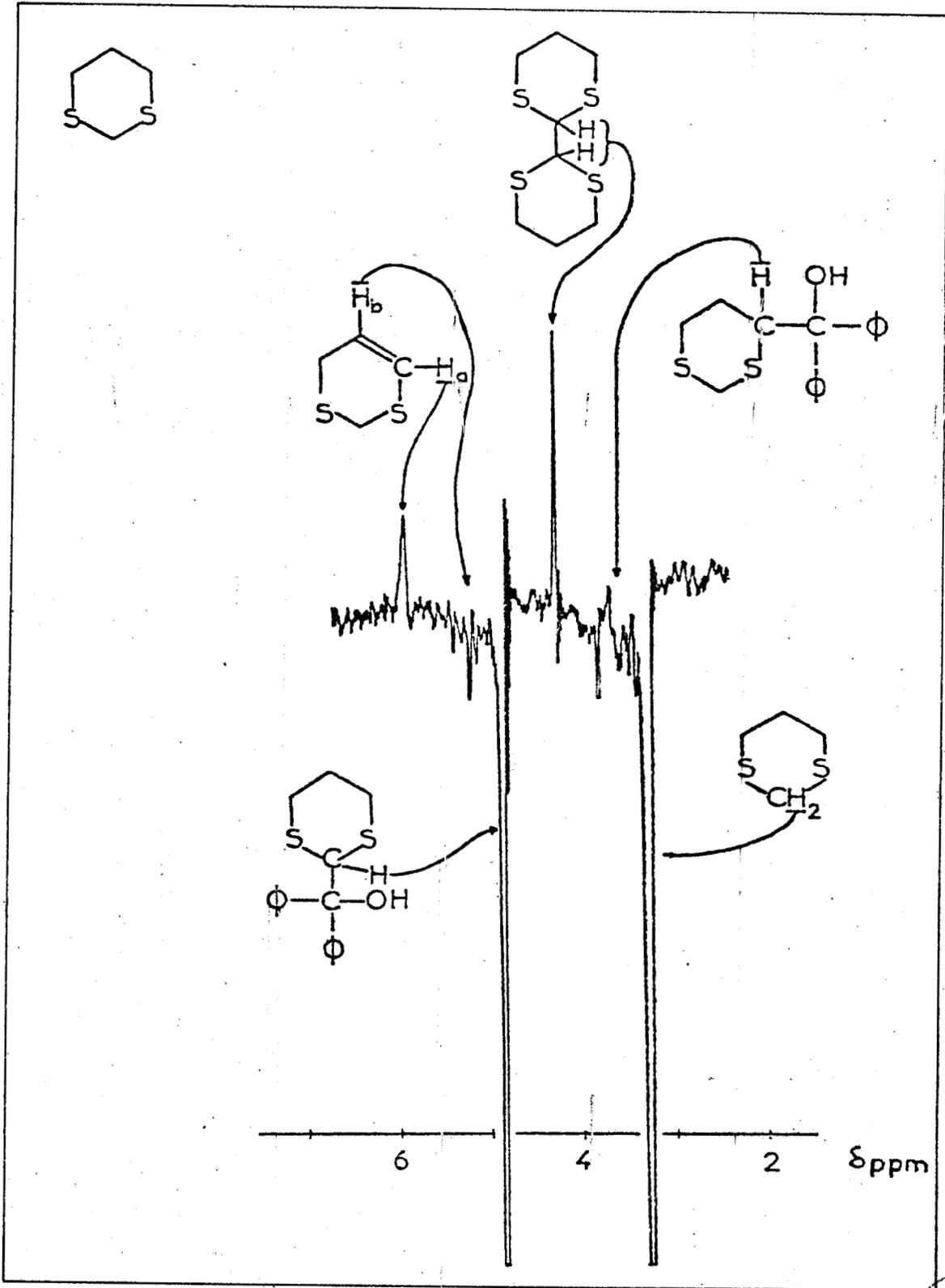
Spektrum enregistrierat während der Bestrahlung von Benzophenon in Gegenwart von Propylsulfid in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .





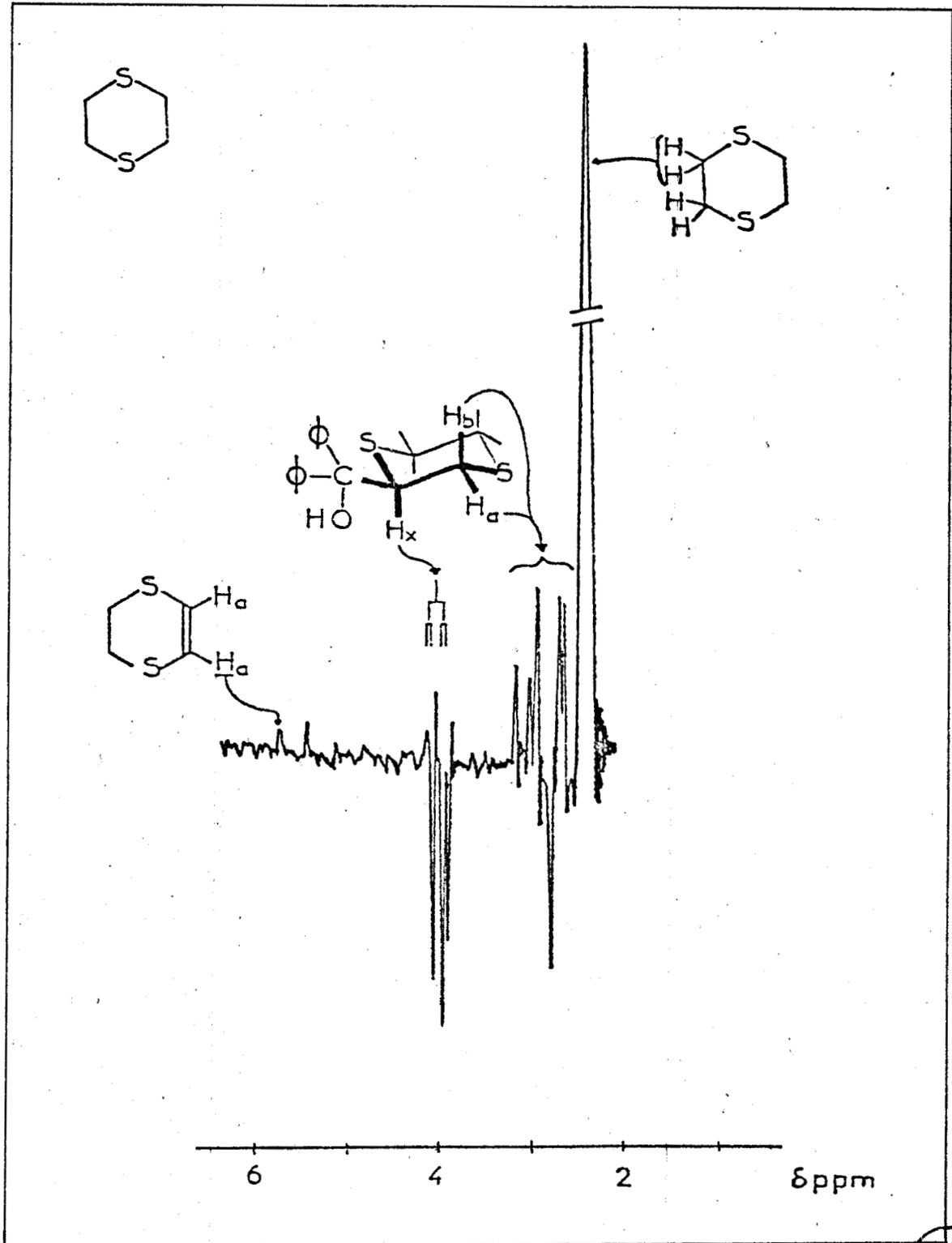
BUS  
LILLE

Spectre enregistré au cours de l'irradiation de la benzophénone en présence de tétrahydrothiophène dans  $C_6D_6$ .



Spectre enregistré au cours de l'irradiation de la benzo-  
phénone en présence de 1-3 dithiane dans  $C_6D_6$ .

BUS  
LILLE



BUS  
LILLE

Spectre enregistré au cours de l'irradiation de la benzophénone en présence de 1-4 dithiane dans  $C_6D_6$  ..

### III.3.1.2. Influence de la benzophénone employée :

L'étude des thioéthers en présence de benzophénone substituées en para para' permet d'obtenir des simplifications des signaux correspondant aux protons aromatiques de la benzophénone. Nous pouvons dire, à partir de ces résultats, que le comportement de la benzophénone est identique, que ce soit en présence de sulfures ou de lactames et nous reviendrons sur ce problème dans le chapitre III.4 où toutes les études ont été faites avec la para para' dichlorobenzophénone.

Lorsque la photoréduction est faite sur la pp' dichlorobenzophénone ou la pp' diméthoxybenzophénone, l'effet de multiplet augmente par rapport à l'effet net, traduisant le fait que les radicaux R -  $\dot{C}H$  S R' ont un facteur g plus fort que le radical diphenylhydroxyméthyle, en effet lorsque l'on passe de la benzophénone à ses dérivés substitués, ce facteur g augmente (11).

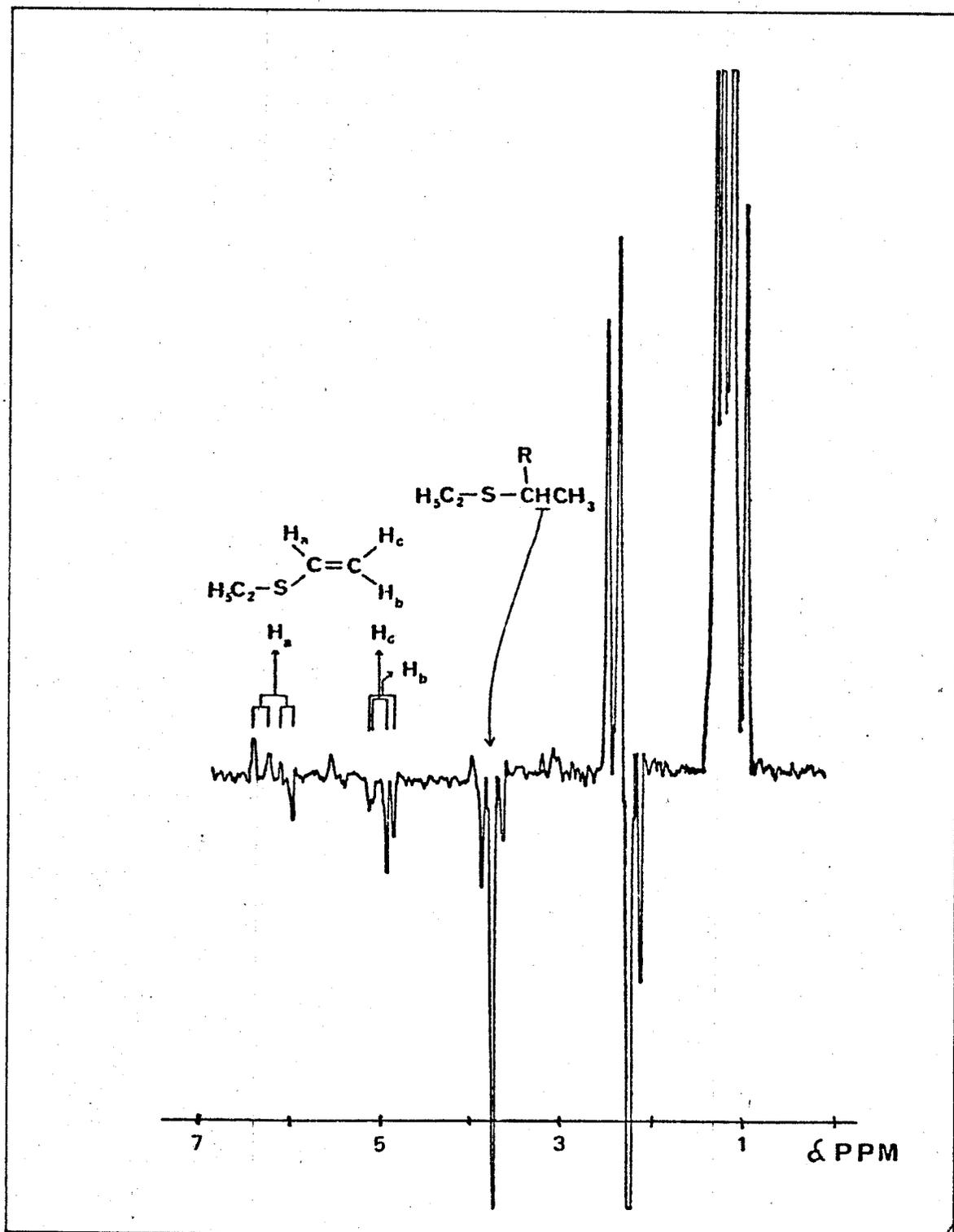
### III.3.1.3. Photoreduction en présence de tétrachlorure de carbone :

Des études en présence de tétrachlorure de carbone, jouant le rôle de piègeur de radicaux, ont également été faites et conduisent à l'obtention des mêmes résultats avec augmentation de l'exaltation du signal dû au diphenylméthanol, variation du rapport effet net/effet de multiplet pour les sulfures d'alkyle et de vinyle, apparition de nouveaux signaux correspondant à la formation de chloroforme ( $CHCl_3$ ) (E à 6,4 ppm) d'adduits entre  $CCl_3^\circ$  et le carbone en  $\alpha$  du soufre et de sulfure d'alkyle chloré en  $\alpha$  du soufre comme le montrent le tableau II et les figures 8 et 9 dans le cas du sulfure d'éthyle.

TABLEAU II : Polarisation en présence de  $CCl_4$

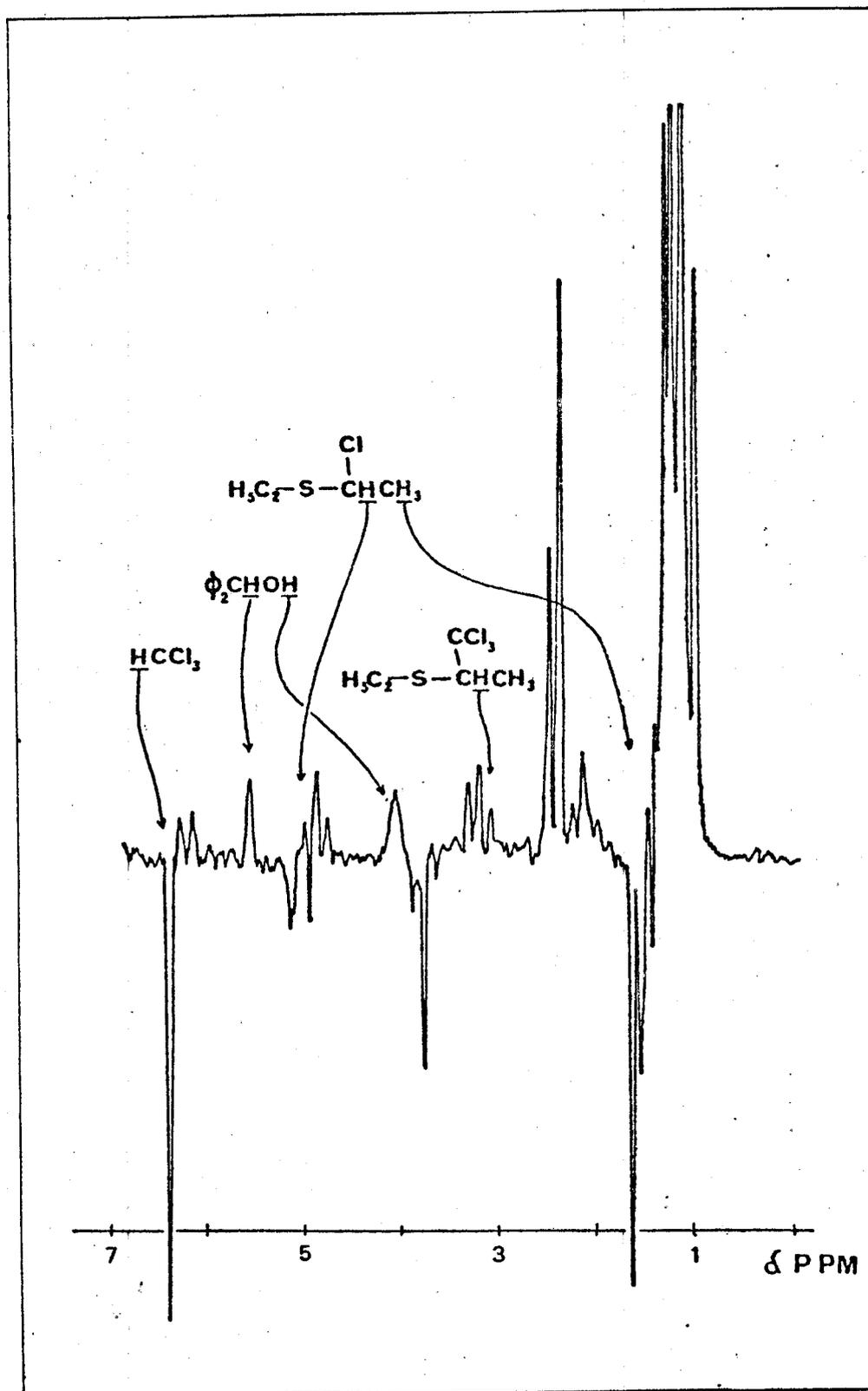
d = doublet, q = quadruplet, s = singulet,  $\delta$  en ppm, réf. interne TMS

$C_2H_5S - \overset{Cl}{\underset{ }{CH}} - CH_3$	CH Cl	4,90 ppm (q)	A + AE
	CH <sub>3</sub>	1,40 ppm (d)	E + AE
$C_2H_5S - \overset{CCl_3}{\underset{ }{CH}} - CH_3$	CH $CCl_3$	3,15 ppm (q)	A + AE
	CH <sub>3</sub>	caché par CH <sub>3</sub> de $C_2H_5S - CH_2CH_3$	
	CH $Cl_3$	6,40 ppm (s)	E
$\phi_2CH - OH$	CH	5,40 ppm (s)	A
	OH	3,90 ppm (s)	A



BILS  
LILLE

Spectre enregistré au cours de l' irradiation de la benzophénone en présence de sulfure d' éthyle dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

BUS  
LILLE

Spectre enregistré au cours de l'irradiation de la benzophénone en présence de sulfure d'éthyle dans  $\text{C}_6\text{D}_6 + 0,1 \text{ M CCl}_4$ .

#### III.3.1.4. Influence de la polarité du solvant :

Au cours de son étude sur les amines, Roth (12) a observé une influence très importante du solvant employé, les solvants polaires facilitant la séparation des exciplexes en radicaux cations et radicaux anions, nous avons donc repris les expériences précédentes dans l'acétonitrile et l'acétone.

Dans ces deux solvants, les polarisations observées sont les mêmes que dans le benzène mais avec des facteurs d'exaltation beaucoup plus faibles.

#### III.3.1.5. Résultats particuliers à certains thioéthers :

En ce qui concerne les polarisations observées sur les sulfures et les composés qui en dérivent, un certain nombre de remarques sont à faire en fonction du sulfure de départ :

##### 1° - Sulfure de méthyle (I) et 1-3 Dithiane (VI) :

Dans le cas de ces deux composés, on observe des polarisations importantes pour la formation d'un dimère du sulfure dans lequel les deux monomères sont reliés par le carbone en  $\alpha$  du soufre. En effet, dans ces deux composés, la position la plus réactive, ne possédant pas d'hydrogène sur le carbone qui lui est relié, ne peut conduire à la formation d'un dérivé vinylique. Nous avons pu observer cependant, dans le cas du 1-3 dithiane, où la position réactive est le carbone 2, des polarisations faibles que l'on peut attribuer à la formation de dérivé vinylique à partir du radical formé sur le carbone en 4 qui lui aussi est en position  $\alpha$  du soufre (figure 6).

##### 2° - Sulfure de propyle (IV) :

Le dérivé vinylique obtenu, le sulfure de propyle et de propényl-1, est observé sous les formes cis et trans (figure 3). La détermination de la formation de ces deux isomères, ainsi que l'attribution des glissements chimiques, a été faite à partir des polarisations observées pour le proton  $H_a$  en fonction des valeurs de constante de couplage ( $J_{a_1b} = 10 \text{ Hz} = J_{cis}$  ;  $J_{a_2b} = 16 \text{ Hz} = J_{trans}$ ). Le proton  $H_b$  n'est pas observé, dans ce cas, la différence de glissement chimique entre  $H_{b1}$  et  $H_{b2}$  devant être faible, donc mélange des polarisations d'une part et d'autre part ce signal est très découplé (spectre  $ABX_3$ ).

En ce qui concerne l'adduit entre le sulfure de propyle et la benzophénone, le groupement  $\text{CH}_2$  en  $\beta$  du soufre est porté par un carbone asymétrique, ces deux hydrogènes sont donc magnétiquement non équivalents, ce qui entraîne l'obtention de la partie X d'un spectre ABX pour l'hydrogène méthinique. De plus, comme on peut le voir sur la figure 3, la dissymétrie de cette partie X, comparativement à la partie X pour les dérivés vinyliques (voir figure 2) où les constantes de couplage  $a_{\text{H}_A}$  et  $a_{\text{H}_B}$  sont égales, amène à penser que les constantes de couplage hyperfin des hydrogènes méthyléniques ont des valeurs différentes.

### 3° - 1-4 Dithiane (VIII) :

La première remarque à faire dans le cas de ce composé est la faible exaltation observée pour les polarisations du produit de départ et du dérivé vinylique, ceci est dû à la symétrie de ces composés. Les constantes de couplage hyperfin pour l'hydrogène porté par le carbone en  $\alpha$  du soufre et pour les hydrogènes portés par le carbone en  $\beta$  du soufre dans le radical 1-4 dithianyle 2 sont de signes opposés, les polarisations observées pour ces composés seront donc la résultante de A + E forte pour le produit de départ et de A forte + E pour le dérivé vinylique.

Le spectre observé pour l'adduit nous permet de voir que le radical diphénylhydroxyméthyle se fixe préférentiellement en position équatoriale, ce qui est logique puisque cette position est thermodynamiquement la plus stable. Cette déduction a été faite à partir des valeurs des constantes de couplage mesurées sur le spectre en cours d'irradiation (figure 7). En effet, dans ce spectre de type ABX, la partie X ne peut être attribuée qu'à un proton  $\text{H}_X$  situé en position axiale, les constantes de couplage correspondant aux valeurs  $J_{\text{axial-axial}} = 9\text{Hz}$  et  $J_{\text{axial-équatorial}} = 3\text{Hz}$  dans un cycle cyclohexanique (19). (Si  $\text{H}_X$  était en équatorial, les deux couplages seraient de l'ordre de 3 Hz).

Les polarisations, et en particulier l'effet de multiplet, observées sur les parties X et AB du spectre permettent d'affirmer que les constantes de couplage  $a_{\text{H}_A}$  et  $a_{\text{H}_B}$  dans le radical 1-4 dithianyle 2 ont des valeurs très différentes comme c'est le cas dans le radical cyclohexyle (20).

### III.3.1.6. Sélénures d'alkyle :

Des essais d'irradiation de sélénures d'éthyle et de phényle, d'isopropyle et de phényle, de propyle et de phényle dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les sulfures ont été faits. Dans ce cas aucune polarisation n'est observée, même pour les produits de départ, ce qui traduit un comportement différent de ces composés vis-à-vis de la photoréduction des cétones.

Des essais ont également été effectués en prenant des dérivés de la benzophénone (4 4' dichloro et 4 4' méthoxy) de façon à écarter la possibilité d'une similitude des facteurs  $g$  entre le radical diphenylhydroxyméthyle et le radical  $\phi\text{Se}\dot{\text{C}}\text{H-R}$ .

D'autre part, l'utilisation d'un solvant plus polaire ( $\text{CD}_3\text{CN}$  au lieu de  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) plus propice à la formation de radicaux cation et anion n'a apporté aucune modification des résultats.

Il semblerait donc que parmi les composés du type  $\text{RXCH}_2\text{R}'$  (avec  $\text{X} = \text{N}, \text{S}, \text{Se}$ ) ceux pour lequel  $\text{X} = \text{Se}$  perdent difficilement un H pour donner  $\text{RX-CHR}'$  lorsqu'ils sont irradiés en présence de benzophénone.

Il est possible que les sélénures conduisent plus facilement à la coupure de la liaison C-Se après transfert d'énergie de la benzophénone excitée au sélénure, l'énergie de cette liaison étant de 56 Kcal/mole (21). Ceci est plausible étant donné que dans le cas des sulfures nous n'avons observé aucune polarisation pour les produits de coupure de la liaison C-S alors qu'elle a lieu (16) et que dans le cas des réactions de photodécomposition de dérivés séléniés (chapitre IV) des polarisations ne sont observées que si la réaction est effectuée en présence de phosphines.

### III.3.2. INTERPRETATION

L'application des règles de Kaptein (22) qui tiennent compte, comme nous l'avons dit dans le chapitre I, de la multiplicité de la paire radicalaire ( $\mu$ ), du mode de formation des produits ( $\epsilon$ ), des facteurs de Landé (facteur  $g$ ) des radicaux et des valeurs des constantes de couplage hyperfin ( $a_{\text{H}}$ ) permet de prévoir les signes des polarisations observées et inversement à partir des polarisations de déterminer le signe des divers paramètres.

Dans le cas présent, nous avons  $u$  qui est positif, la paire radicalaire étant formée à partir de la benzophénone à l'état triplet. Le facteur  $g$  des radicaux neutres des différents sulfures, par comparaison à des valeurs connues par des mesures de R.P.E. ( $g \text{ CH}_3\text{SCH}_2^\cdot = 2,0049$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHSC}(\text{CH}_3)_2 = 2,0038$ ) (23) est supérieur au facteur  $g$  du radical diphénylhydroxyméthyle ( $g = 2,0030$ ) (24).

Nous allons voir quelles sont les conséquences de ces divers paramètres connus et des polarisations observées sur le mode de formation des différents composés apparaissant au cours de la réaction.

### III.3.2.1. Adduit et produit de départ :

L'interprétation des résultats nous amène à postuler, lors de la photoréduction de la benzophénone par les sulfures, l'existence de la paire de radicaux neutres  $\phi_2 \overset{\cdot}{\text{C}}\text{OH} \text{R-S-}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{R}_1 - \text{CH}$  qui conduit par recombinaison directe à la formation des adduits qui sont des produits de cage ( $\epsilon > 0$ ).

Pour les polarisations observées pour la reformation du sulfure de départ, elles ne peuvent être attribuées, comme cela a été fait et vérifié dans les cas des amines (12) à la recombinaison d'une paire radical anion-radical cation. Deux points vont à l'encontre de ce mécanisme et viennent confirmer que les polarisations proviennent de la paire de radicaux neutres postulée précédemment.

Premièrement, les polarisations pour les hydrogènes portés par le carbone en  $\beta$  du soufre ont de fortes intensités, ce qui est incompatible avec l'intervention d'un radical cation centré sur le soufre, car, dans ce cas, la constante de couplage hyperfin pour ces hydrogènes en  $\beta$  serait très faible et viendrait diminuer le facteur d'exaltation.

Deuxièmement, lors des expériences menées avec la para para' dichlorobenzophénone nous avons observé une diminution de l'effet net, dépendant du  $\Delta g$ , au profit de l'effet de multiplet, indépendant du  $\Delta g$ . Ceci est dû à une augmentation du facteur  $g$  du radical dérivant de la cétone en raison du couplage spin-orbite plus important dans le cas des atomes de chlore (25, 26). Si les produits de départ se réformaient à partir de radicaux ions, nous n'aurions pas observé ce phénomène. En raison de la grande valeur du facteur de Landé pour les radicaux cations des sulfures, de l'ordre de 2,0100 (23), le  $\Delta g$  entre ce radical cation et le radical anion de la cétone serait très peu affecté par la

variation du facteur  $g$  (de l'ordre de 0,001) lorsque l'on passe de la benzophénone à son homologue chloré et l'effet net resterait très important.

### III.3.2.2. Formation de dimères :

Dans le cas du sulfure de méthyle et du 1-3 dithiane, il y a formation d'un dimère. Celui-ci ne peut provenir que d'une paire radicalaire symétrique formée après diffusion du radical dérivant du sulfure dans la paire radicalaire principale. Ces paires symétriques ne peuvent en fait donner lieu à l'observation d'effet net, ayant un  $\Delta g$  nul, cependant les polarisations sont créées au niveau de la paire dissymétrique et si le temps de relaxation est supérieure au temps de formation de la paire symétrique, on est amené à considérer les produits dérivant de ces paires comme des produits de fuite de la paire radicalaire dissymétrique. Fischer (27) est arrivé à cette conclusion lors de l'étude de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans un solvant binaire ( $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2/\text{CH}_2\text{C(=O)-CH}_2$ ).

### III.3.2.3. Formation de sulfure de vinyle :

Pour ces composés, les polarisations observées sont en accord avec plusieurs voies de formation possibles. En effet, la formation de diphenylméthanol ne peut s'expliquer que par la dismutation de la paire principale. Cette dismutation entraîne donc la formation des dérivés vinyliques observés, cependant, les polarisations observées sur le benzhydrole étant très faibles, cette voie de formation ne doit pas être prépondérante.

Une deuxième possibilité, qui est la plus importante, est la dismutation de la paire symétrique invoquée pour la formation des dimères dans le cas où il n'existe pas d'hydrogène sur le carbone en  $\beta$  du soufre, cette paire symétrique conduit à l'observation d'un effet de multiplet AE. L'effet net dans ce cas s'explique comme pour les dimères, en considérant ces produits comme des produits de fuite de la paire radicalaire principale et en utilisant les paramètres de cette paire pour appliquer les règles de Kaptein.

Nous pouvons noter ici que dans le cas du système amine benzophénone, la formation de dérivés vinyliques est probablement liée au même mécanisme. Roth a en effet observé que, lorsqu'un effet net se manifeste les calculs de polarisation entraînent que les dérivés vinyliques sont des produits de fuite et que, lorsqu'un effet de multiplet se manifeste, on a affaire à des produits de cage. Dans le cas des sulfures, nous avons observé les deux effets simultanément

et le calcul des polarisations nous amènent à penser que les deux paires radicalaires contribuent à la polarisation observée.

Une dernière possibilité pour la formation de ces produits est le piégeage d'un radical dérivant du sulfure par la benzophénone. Ils seront donc considérés comme produits de fuite de la paire principale et l'application des règles de Kaptajn avec cette hypothèse conduit à de l'absorption exaltée pour l'hydrogène sur le carbone en  $\alpha$  du soufre, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux.

#### III.3.2.4. Réactions en présence de tétrachlorure de carbone :

Le tétrachlorure de carbone s'est avéré dans de nombreuses expériences comme étant un excellent piègeur de radicaux, supprimant les réactions ayant lieu après diffusion des radicaux. Pour la photoréduction de la benzophénone par les sulfures, on remarque principalement qu'il y a persistance des polarisations pour les adduits, ceci nous indique qu'une grande partie de cette réaction a lieu au niveau de la paire principale à l'état T.

D'autre part, il y a formation de thioéthers chlorés en  $\alpha$  du soufre, résultant du piégeage des radicaux sulfures par  $\text{CCl}_4$ .

Par ailleurs, conformément à l'hypothèse de la formation d'une paire symétrique pour la formation de dimères, les polarisations pour ces produits disparaissent lors des expériences en présence de  $\text{CCl}_4$ . Ceci n'est pas en désaccord avec la formation de dérivés vinyliques ; en effet, la grande importance prise par l'effet net au détriment de l'effet de multiplet, pour ces dérivés, et la formation de thioéthers substitués sur le carbone en  $\alpha$  du soufre par le groupement trichlorométhyle nous indiquent l'intervention d'une paire radicalaire formée par rencontre du radical trichlorométhyle et du radical dérivant du sulfure,  $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H S R}' \cdot \text{CCl}_3$ . La grande valeur du facteur  $g$  pour  $\text{CCl}_3$  ( $g = 2,0091$  (28)) permet d'expliquer l'augmentation de l'effet net dans les dérivés vinyliques, et la formation de chloroforme est due à la dismutation de cette paire radicalaire.

### III.3.2.5. Influence du solvant et de la benzophénone employée :

Les études que nous avons faites avec des solvants plus polaires que le benzène, solvant peu propice à la séparation en radical anion, radical cation d'un exciplexe, n'ont amené aucune modification dans les spectres.

D'autre part, dans le cas des amines, Roth avait observé un effet de "broadening" (élargissement de raies) sélectif lorsqu'il employait la décafluorobenzophénone. Les essais que nous avons faits avec cette cétone n'ont pas non plus amené de modifications dans les spectres observés.

Ces deux types de manipulations avaient apporté de précieux renseignements dans le cas des amines et avaient permis la vérification de l'hypothèse de l'intervention d'exciplexes lors de la photoréduction de la benzophénone.

Un parallèle semble donc difficile à établir entre le comportement des amines et celui des sulfures vis-à-vis des cétones aromatiques.

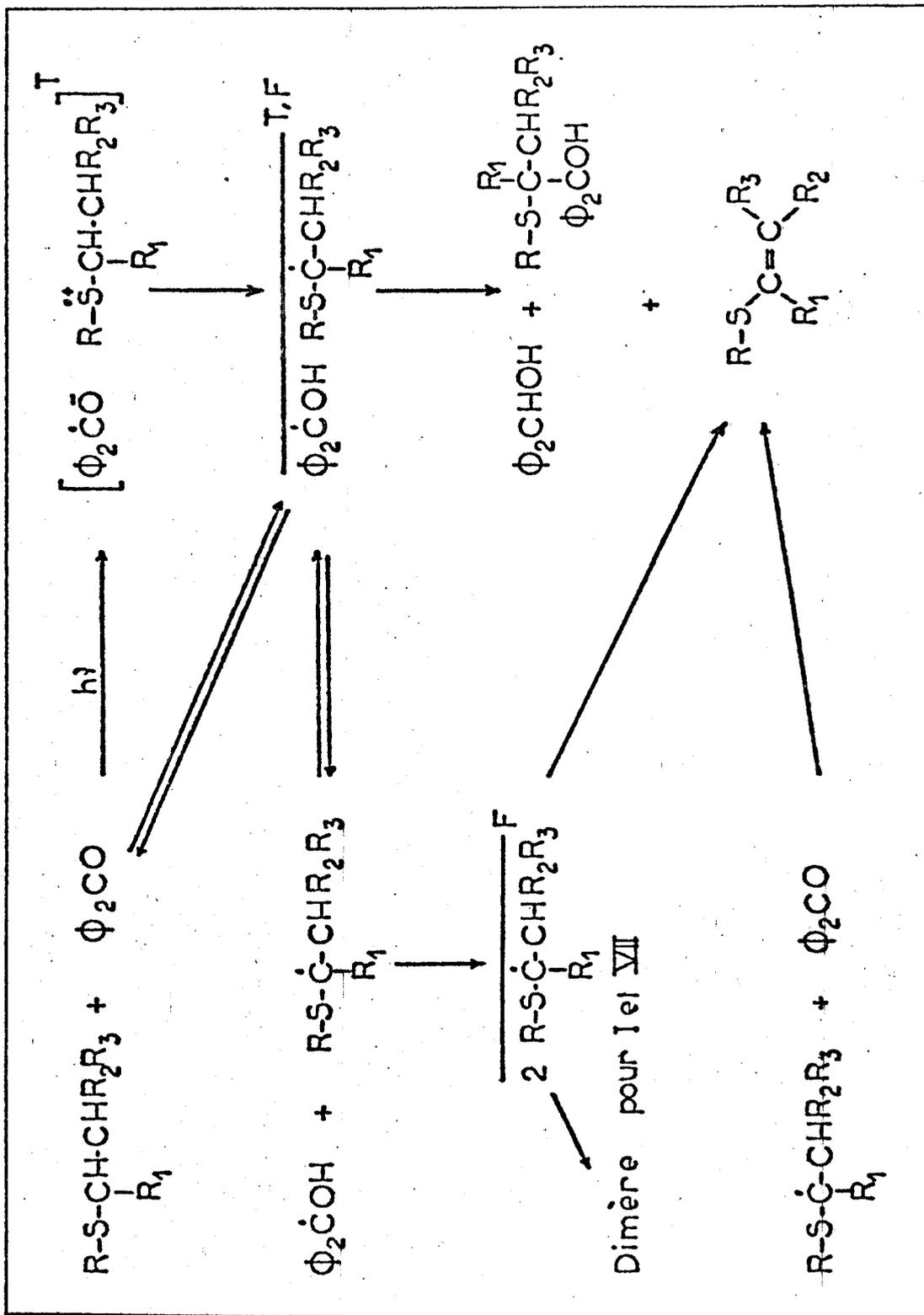
### III.3.3. CONCLUSION

Les schémas réactionnels I et II rendent compte des polarisations observées et calculées dans le cas de la photoréduction de la benzophénone par un thioéther (schéma I) et en présence de  $\text{CCl}_4$  (schéma II).

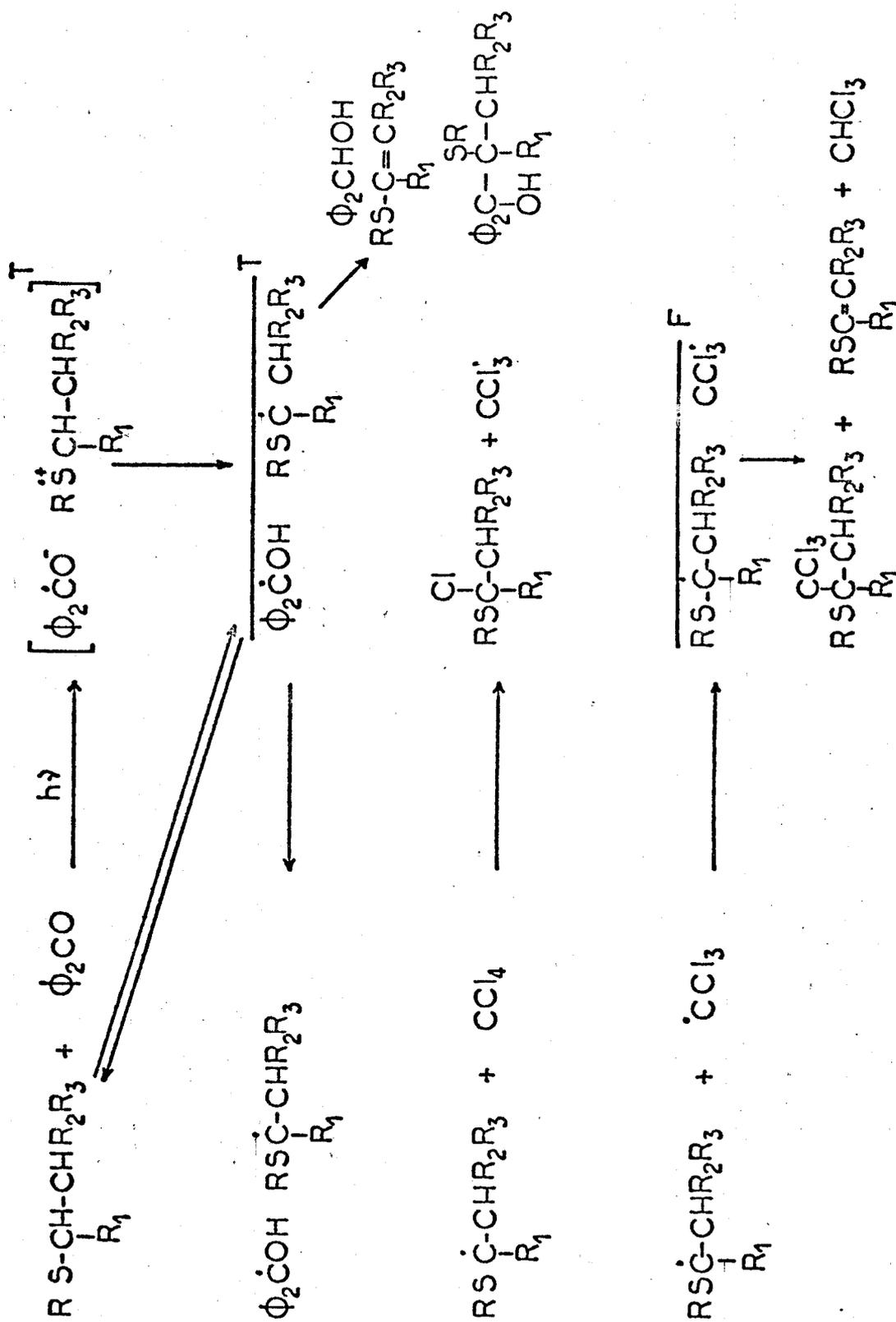
L'intermédiaire central de ces schémas est la paire de radicaux neutres  $\phi_2\overset{\text{T}}{\text{C}}\text{OH R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{S}-\text{R}'$ . Cette paire radicalaire permet d'expliquer la formation des produits ainsi que la reformation des produits de départ. Néanmoins, dans ces schémas, bien que tous les essais que nous avons faits se soient révélés négatifs, nous ne pouvons exclure l'intervention d'un exciplexe, son existence ayant été postulée à partir de considérations cinétiques (13).

Etant donné les résultats observés, nous pouvons cependant dire que si cet exciplexe se forme, il conduit principalement à la formation de la paire de radicaux neutres plutôt qu'à la séparation en radical anion-radical cation, même dans des solvants polaires.

En résumé, si cette étude ne nous a pas permis de trancher nettement le problème du comportement des thioéthers vis-à-vis des cétones aromatiques, elle a mis en évidence les produits formés au cours de cette photoréaction et



Mécanisme de la photoréduction de la benzophénone par les thioéthers.



Mécanisme de la photoréduction de la benzophénone par les thioéthers en présence de  $\text{CCl}_4$ .



en particulier les dérivés vinyliques des sulfures dont nous donnons les caractéristiques R.M.N. grâce aux techniques de CIDNP, sans que ces composés n'aient été isolés. Il en est de même pour les adduits entre la cétone aromatique et les thioéthers.

D'autre part, il faut noter que dans la série des composés  $R \times R'$  avec  $X = O, S, Se$ , les éthers  $X = O$  conduisent à l'obtention d'adduits (29), les sulfures conduisent à l'obtention d'adduits, de dérivés vinyliques ou de dimères, et de produits de coupures de la liaison C-S (16), les séléniures semblent pour leur part ne conduire qu'à des produits de coupure ne donnant pas lieu à l'observation de polarisations et provenant probablement d'une réaction en chaîne.

### III.4 - PHOTOREDUCTION PAR DES LACTAMES ET DES AMIDES -

Peu de travaux sont décrits dans la littérature sur la photoréduction d'arylcétones par les amides, il est néanmoins admis (30) que la réaction se produit en  $\alpha$  du groupement C=O. Les travaux récents de Gramain et ses collaborateurs (31) ont montré que dans le cas des lactames et des amides où l'azote fait partie d'un cycle, l'addition se produit sélectivement en  $\alpha$  de l'azote dans le cycle. Il en est de même lors de la photooxydation (32), la réaction lactame ou amide en solution dans le tertiobutanol, saturé en oxygène, en présence de benzophénone conduit à la formation d'imide ou d' $\alpha$  hydroxy ou d' $\alpha$  hydropéroxyamide suivant le degré de substitution du carbone en  $\alpha$  de l'azote et de l'amide de départ employée.

Le mécanisme semble, dans ces deux cas, analogue à celui de la photoréduction de la benzophénone par les alcools, c'est-à-dire intervention du radical neutre diphénylhydroxyméthyle ; deux séries de manipulations amènent à cette conclusion.

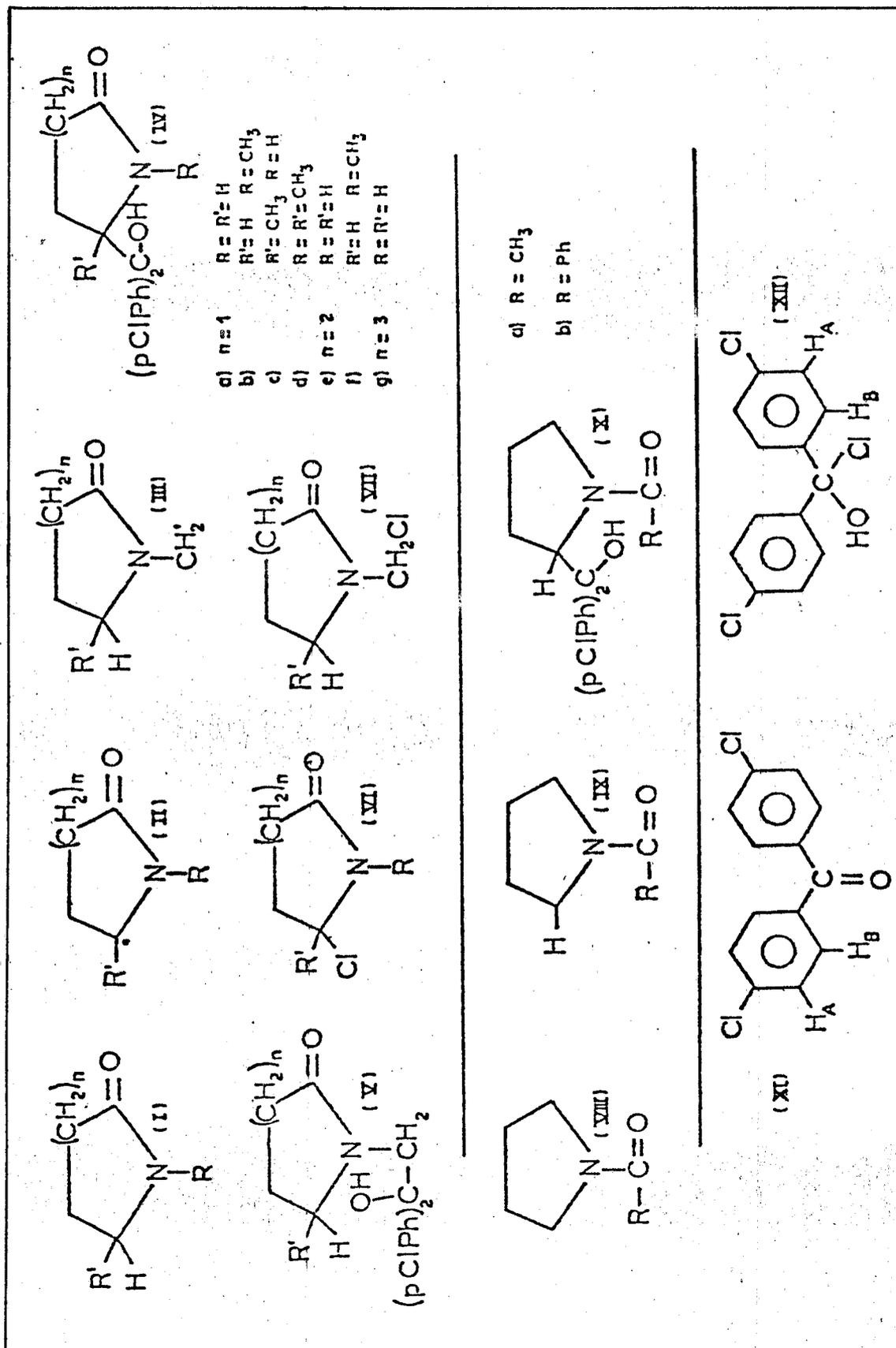
Tout d'abord, l'étude en spectroscopie éclair par laser (33) : il a été mis en évidence le fait que le triplet de la benzophénone disparaît pour être remplacé par le radical diphénylhydroxyméthyle et ceci d'autant plus rapidement que la concentration en lactame est élevée.

D'autre part, l'étude que nous allons décrire dans ce chapitre et qui vient confirmer le mécanisme radicalaire de cette réaction, montre que la réaction a lieu en partie au niveau de la cage de solvant et en partie après diffusion des radicaux et met en évidence la formation d'adduits sur les deux positions en  $\alpha$  de l'azote lorsqu'on est en présence de lactames N alkylés.

#### III.4.1. RESULTATS

Le tableau III donne les formules développées des diverses lactames et amides que nous avons étudiées par CIDNP ainsi que celles des produits formés et des radicaux intervenant dans la réaction.

Les expériences de photolyse éclair (33, 34) et les études chimiques (31) ont été faites avec la benzophénone. Les essais de photo CIDNP que nous avons réalisés avec cette cétone n'ont conduit à l'observation d'aucune polarisation nette. Ceci est dû au fait que les facteurs g des radicaux en  $\alpha$  de l'azote dans le cycle (II) et en  $\alpha$  de l'azote sur la chaîne N-alkyle (III) sont égaux au



Produits étudiés, radicaux intermédiaires et produits formés au cours de la photoréduction de benzophénones par les lactames et les amides.

BUS  
ELLE

facteur  $g$  du radical diphénylhydroxyméthyle. Les seuls effets observables sont des effets de multiplet très faibles. Nous avons donc pour faire cette étude, utilisé des benzophénones substitués en para para'. Lors de l'étude chimique des adduits avec la pp' diméthoxybenzophénone ont été synthétisés, cependant le groupement diméthoxy n'entraînant pas un grand changement de la valeur du facteur de Landé, nous avons préféré utiliser la pp' dichlorobenzophénone qui possède un facteur  $g$  plus élevé. Le calcul, à partir du facteur  $g$  de la benzophénone (2,00298 (24)), par incrémentation en fonction des substituants en para para' dans le radical diphényl méthyle (35) donne une valeur de 2,0034.

Dans ce cas, des effets importants sont observés pour les produits de la réaction et les signaux pour les protons aromatiques en ortho et en méta de la cétone donnant un spectre de type AA'BB' (simplifié par l'égalité des constantes de couplage  $J_{AB} = J_{A'B'}$ ) où l'on peut, contrairement au cas de la benzophénone, interpréter les polarisations observées par CIDNP).

#### III.4.1.1. Irradiation de solutions de lactames et de pp' dichlorobenzophénone :

Les différentes lactames (I) ont été irradiées en présence de pp' dichlorobenzophénone en solution dans le benzène perdeutérié. Les polarisations observées ont été attribuées par comparaison avec les spectres R.M.N., enregistrés dans les mêmes conditions, des composés isolés lors de l'étude chimique. Elles correspondent à :

- la formation d'adduit entre la lactame et la cétone sur le carbone du cycle situé en  $\alpha$  de l'azote : H tertiaire vers 4,1 ppm, massif de phase A + AE,
- la reformation de la lactame de départ, massif de phase A + AE pour le méthylène en  $\alpha$  de l'azote dans le cycle et modification, difficilement interprétable en raison des nombreux couplages, des massifs correspondants aux autres groupements méthylènes du cycle,
- la reformation de la cétone avec apparition d'un effet A + EA pour les protons aromatiques en position ortho par rapport au carbonyle à 7,30 ppm et d'un effet E + EA pour les protons aromatiques en méta à 7 ppm,
- la formation de diphényl méthanol singulet en absorption faible vers 5,40 ppm.

Dans le cas des dérivés N-méthylés, des polarisations sont observées pour l'adduit sur le méthylène dans le radical III. Afin de pouvoir différencier les signaux dus à l'adduit sur le cycle et à l'adduit sur la chaîne alkyle, nous avons mené la réaction dans l'acétonitrile perdeutérié. Ce solvant ne perturbe absolument pas la réaction et conduit à l'observation des mêmes polarisations en CIDNP et à l'isolement des mêmes produits lors de l'étude chimique avec des rendements identiques. Il a l'avantage, par effet de solvant, de séparer les signaux R.M.N. dus au méthyle et au méthylène en  $\alpha$  de l'azote de la lactame de départ qui sont superposés dans les spectres enregistrés dans le benzène.

Il faut noter que, si les signaux correspondant à l'adduit sur la chaîne alkyle ont été observés dans tous les cas, cet adduit ne représente cependant qu'un produit mineur de la réaction, il n'a été isolé que dans un seul cas, la N-méthyl-2-pipéridone (If) avec un rendement de 6% par rapport à l'adduit sur le cycle (31).

Le tableau IV rassemble les résultats obtenus pour les diverses lactames. La figure 10 montre le spectre enregistré dans le cas de la N-méthylpyrrolidone (Ib) dans  $CD_3CN$  où l'on peut voir les signaux dus à l'adduit sur le cycle (à 4,60 ppm) et à l'adduit sur la chaîne latérale (à 4 ppm).

#### III.4.1.2. Irradiations de solutions d'amides et de benzophénones :

L'étude des amines (VIII) conduit à l'observation de polarisations que l'on peut attribuer à la formation d'adduits sur le carbone en  $\alpha$  de l'azote dans le cycle pyrrolidinique.

Le comportement des amides vis-à-vis des cétones aromatiques est identique à celui des lactames et le même type de polarisations est observé. Cependant, il faut noter que le radical (IX) N acyl-2 pyrrolidinyle intervenant dans cette réaction a un facteur g supérieur à celui de la benzophénone, des polarisations nettes, inverses de celles observées avec la pp'dichlorobenzophénone, étant obtenues avec cette cétone.

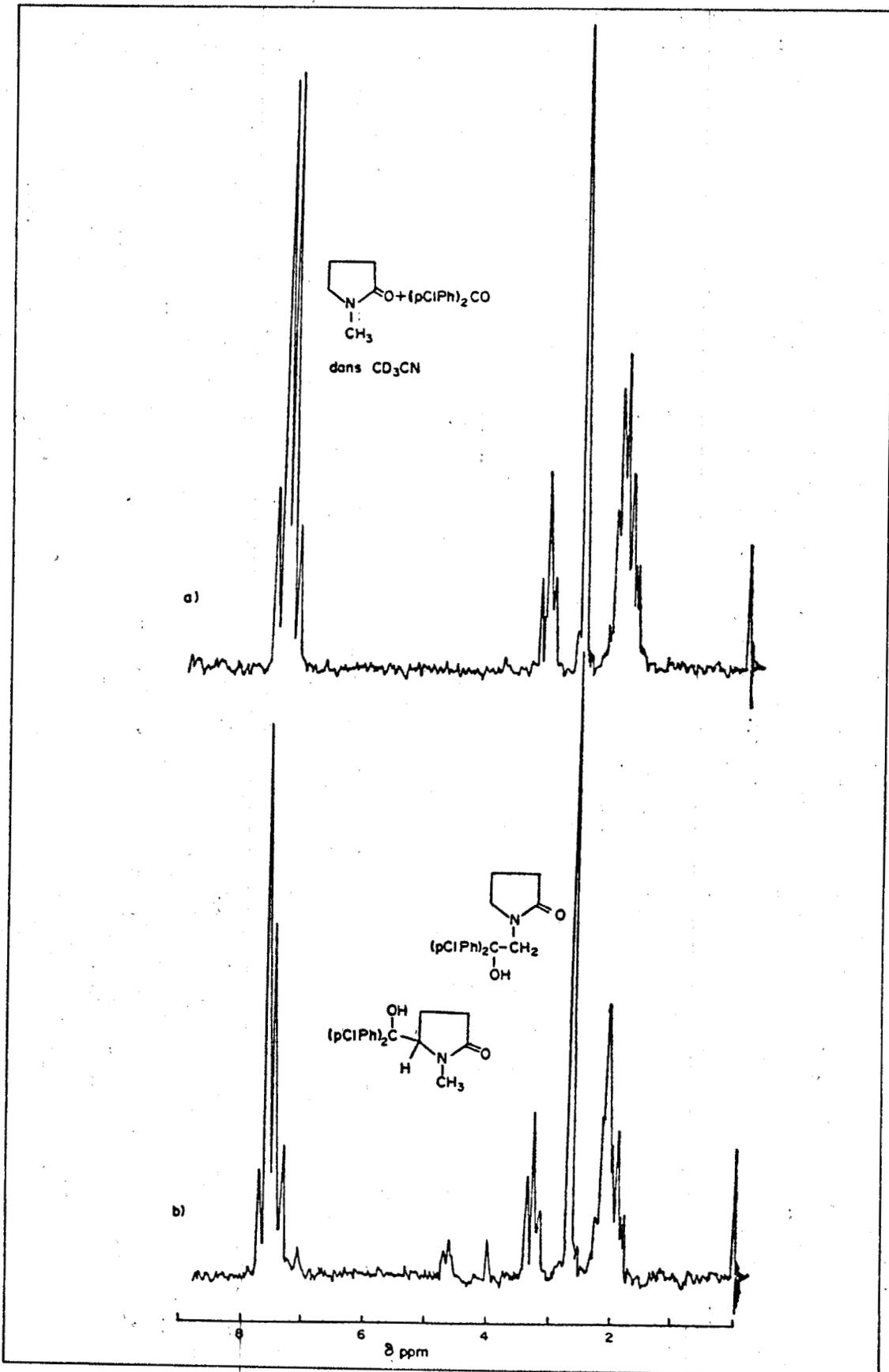
Le tableau V donne les polarisations et les déplacements chimiques des signaux observés dans le cas de la N acétylpyrrolidine (VIIIa) et de la N-benzoylpyrrolidine (VIIIb).

L'extension de cette étude à la N formyl pyrrolidine, la N acétyl-pipéridine, ainsi qu'à des amides telles que la NN diéthylacétamide et la NN diéthylbenzamide nous a conduit à l'observation des mêmes polarisations, mais d'inten-

pp diCl benzophé none CIDNP observée sur	$I_a$	$I_b$ (330) dans $CD_3CN$	$I_c$	$I_d$ (115) dans $CD_3CN$	$I_e$	$I_f$ (450) dans $CD_3CN$	$I_g$
R <sup>I</sup>	Triplet 260 A + AE	Triplet 250 (3,30) A + AE	doublet 075 E + AE	doublet 065 (1,15) E + AE	Triplet mal résolu 270 A faible -AE	Triplet mal résolu 250 320	massif 255 A
I		R : 240 (270) A	H quadruplet 315 A + AE faible	H quadruplet 285 (3,5) A + AE R : 245 A (265) A		R : (275) A	
R IV	Triplet mal résolu 410 A + AE	Triplet 390 A + AE (4,60) A	singulet 130 E	singulet 120 E (1,50) E	Triplet mal résolu 4,00 A + AE	Triplet 390 A + AE (4,50) A + AE	massif 415 A
CH <sub>2</sub> V		singulet (4,00) A		singulet (3,85) A		singulet 3,75 A (4,00) A faible	
H <sub>A</sub> XI	7 E + EA	6,90 E + EA (7,40) E + EA	7 E + EA	6,90 E + EA (7,40) E + EA	7,05 E + EA	7,00 E + EA (7,40) E + EA	7,05 E + EA
H <sub>B</sub>	7,3 A + EA	7,25 A + EA (7,65) A + EA	7,3 A + EA	7,30 A + EA (7,65) A + EA	7,40 A + EA	7,30 A + EA (7,65) E + EA	7,40 A + EA

Signaux observés lors de la photoréduction de la 4,4' dichlorobenzophénone par les lactames.

Les glissements chimiques sont exprimés en ppm (référence interne TMS)  
A, absorption; E, émission; AE, absorption - émission;  
valeurs ( ) : glissements chimiques dans  $CD_3CN$ .



Spectre RMN de la N.Méthylpyrrolidone en présence de 4 4' dichlorobenzophénone dans  $CD_3CN$

( a ) avant irradiation ; ( b ) pendant irradiation ; .

BUS  
LILLE

	VIII <sub>a</sub>		VIII <sub>b</sub>	
	Ph <sub>2</sub> CO	(pCl Ph) <sub>2</sub> CO	Ph <sub>2</sub> CO	(pCl Ph) <sub>2</sub> CO
VIII	triplet mal résolu 325 ppm	triplet mal résolu 325 ppm	triplet mal résolu 320 ppm AE	triplet mal résolu 320 ppm AE
X	triplet 4,90 ppm E + AE	triplet 4,75 ppm A + AE	triplet mal résolu 5,05 ppm E + AE	triplet 5 ppm A + AE

Signaux observés lors de la photoréduction de la benzophénone par les amides.  
Les glissements sont exprimés en ppm

Signaux observés lors de la photoréduction de la benzophénone par les amides.  
Les glissements chimiques sont exprimés en ppm (référence interne TMS)  
A, absorption; E, émission; AE, absorption - émission; .

BOIS  
LILLE

sité trop faible ne permettant pas une interprétation sérieuse de la phase des signaux. D'autre part, les amides du type  $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - \overset{\overset{H}{|}}{N} - R'$  semblent avoir un comportement différent, ne conduisant à l'observation d'aucune polarisation.

#### III.4.1.3. Irradiations en présence de tétrachlorure de carbone :

De manière à identifier les radicaux intervenant dans la réaction, nous avons effectué les mêmes manipulations en présence de 0,1 M/l de tétrachlorure de carbone, celui-ci piégeant les radicaux diffusant de la paire radicalaire principale sous la forme de produits du type R Cl et du type R CCl<sub>3</sub>.

Au cours de ces expériences, on note principalement une diminution de l'intensité des signaux correspondant aux adduits, ce qui montre que les polarisations observées proviennent à la fois de la paire radicalaire principale créée dans un état T et de paires radicalaires créées par rencontre après diffusion des radicaux formant cette paire. Une partie de la recombinaison directe des radicaux se produit donc au niveau de la cage de solvant, immédiatement après formation de la paire radicalaire principale.

En plus des polarisations déjà décrites en absence de CCl<sub>4</sub>, nous avons observé de nouveaux signaux correspondant à :

- la formation de dérivés chlorés en α de l'azote (VI) et (VII) provenant du piégeage des radicaux (II) et (III) par CCl<sub>4</sub>,
- la formation de chloroforme (E vers 6,30 ppm),
- la formation d'un composé dérivant de la benzophénone (protons aromatiques à 7,40 ppm (A + AE) ; nous avons envisagé différentes possibilités pour ce composé :
  - . la coupure de (p Cl Ph)<sub>2</sub>CO (coupure Norrish type I) de la liaison en α du carbonyle avec formation de fragments chlorés du type  $(p \text{ Cl Ph})\overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - Cl$ ,  $(p \text{ Cl Ph})Cl$ ,  
 $(p \text{ Cl Ph})\overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CCl_3$ ,  $(p \text{ Cl Ph})CCl_3$
  - . la formation de  $(p \text{ Cl Ph})_2 \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - CCl_3$  ((diparachloro-

phényl)-1,1 trichloro-2,2,2 éthanol ou keltane) par piégeage par  $\text{CCl}_3\cdot$  du radical diparachlorophényl, hydroxy méthyle

- . la formation d'une chlorhydrine (XII) par piégeage de  $(p\text{ Cl Ph})_2 \dot{\text{C}} - \text{OH}$  par  $\text{Cl}\cdot$ , produit instable qui se décomposerait en benzophénone et en acide chlorhydrique.

Les spectres des divers produits envisageables ont été enregistrés dans les mêmes conditions que les irradiations. Seule la dernière hypothèse semble valable, en effet l'addition de HCl sec à une solution de pp' dichlorobenzophénone dans le benzène deutérié en présence de méthanol  $\text{d}_4$  conduit à l'observation de raies R.M.N. pratiquement superposables aux polarisations obtenues lors des irradiations, l'éthérification produite par l'alcool (qui permet l'obtention de la chlorhydrine par stabilisation) (36) n'entraînant pas de grandes modifications dans les valeurs des déplacements chimiques des protons aromatiques:

Un dernier point est à noter lors de ces manipulations en présence de  $\text{CCl}_4$ , c'est l'inversion de l'effet net pour les protons aromatiques de la benzophénone, ceci implique l'existence d'une voie de formation supplémentaire pour ce composé.

Le tableau VI donne les polarisations et les déplacements chimiques pour les hydrogènes des nouveaux produits observés ainsi que les nouvelles polarisations pour la benzophénone. La figure 11 montre le spectre de la N méthylpyrrolidone irradiée dans  $\text{C}_6\text{D}_6$  en présence de  $\text{CCl}_4$  où l'on peut voir en plus des polarisations décrites précédemment dans la figure 10, les signaux correspondant aux dérivés chlorés en  $\alpha$  de l'azote à 4,70 et 4,90 ppm et à la chlorhydrine, protons aromatiques  $\text{H}_B$  à 7,40 ppm.

#### II.4.2. INTERPRETATION

La formation d'adduits, ainsi que la reformation de la lactame de départ sont interprétables en considérant l'intervention de la paire radicalaire  $\text{(p Cl Ph)}_2 \dot{\text{C}} \text{OH} \quad \text{L}\cdot$  <sup>T,F</sup> (L' = radical dérivant de la lactame LH). En effet, les radicaux sont formés à partir de l'état excité triplet de la benzophénone, le facteur g du radical dérivant de la lactame est inférieur à celui du radical di(parachlorophényl)hydroxy méthyle et, par exemple, pour l'hydrogène tertiaire de l'adduit, nous obtenons par le calcul  $\mu \epsilon \Delta g a_i = + + -- = A$  et

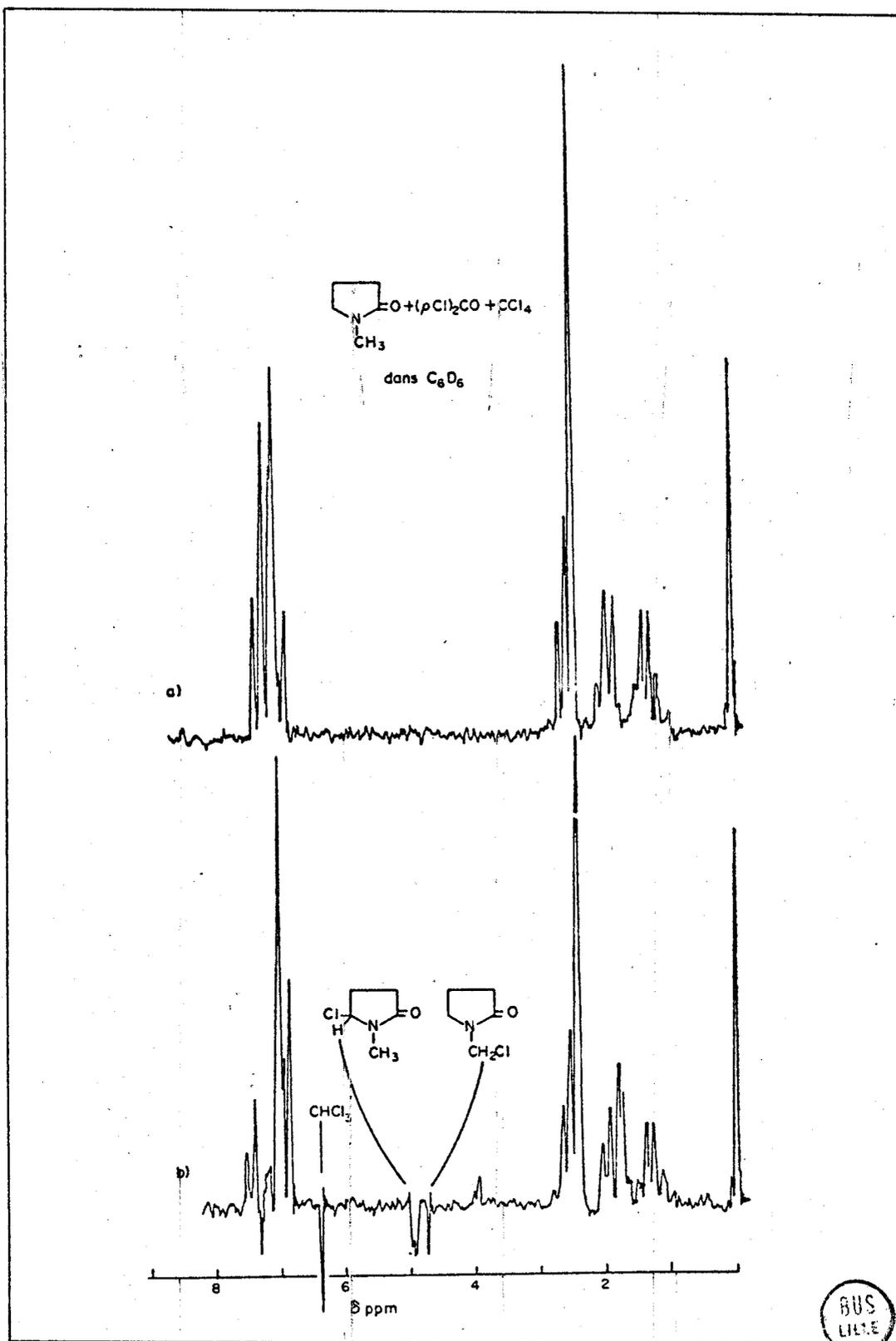
ppm dans $\text{CDCl}_3$ CIDNP observée sur		$I_a$	$I_b$	$I_c$	$I_d$	$I_e$	$I_f$
VI	R'	massif 500 E	massif 490 E	caché par CH quadruplet du produit de départ		520 E très faible	massif 515 E
VII	$\text{CH}_2\text{Cl}$		singulet 4,70 E		singulet 4,50 E		singulet 4,95 E
XI	$H_A$	6,85 A+EA	6,85 A+EA	6,90 A+EA	7,05 A+EA	7,00 A+EA	7,00 A+EA
	$H_B$	7,15 E+EA	7,15 E+EA	7,20 E+EA	7,35 E+EA	7,35 E+EA	7,35 E+EA
$\text{CHCl}_3$		6,30E	6,30E	6,40 E	6,70E	6,50E	6,50E
XII	$H_A$	caché par $H_B$ de XI					
	$H_B$	7,40 A+EA	7,40 A+EA	7,50 A+EA	7,60 A+EA	7,60 A+EA	7,60 A+EA



Signaux observés lors de la photoréduction de la 4,4' dichlorobenzophénone par les amides.

Les glissements chimiques sont exprimés en ppm (référence interne TMS)

A, absorption; E, émission; AE, absorption émission; .



Spectre RMN de la N. Méthylpyrrolidone en présence de  
 4 4' dichlorobenzophénone dans  $C_6D_6 + 0,1 M CCl_4$   
 ( a ) avant irradiation ; ( b ) pendant irradiation ; .

$\mu \epsilon a_i a_j J_{ij} \sigma_{ij} = + + - + + + = - = AE$ , donc une phase A + AE, ce qui est en accord avec l'expérience.

Si l'interprétation des polarisations concernant les lactames et les amides et les produits qui en dérivent est simple, il n'en va pas de même pour les polarisations observées pour les protons aromatiques de la cétone, ces polarisations ne pouvant s'expliquer en considérant la dismutation de la paire principale.

#### III.4.2.1. Polarisations de la pp'dichlorobenzophénone :

La dismutation de la paire radicalaire principale, ne conduisant pas aux polarisations observées, nous devons donc admettre l'existence d'un autre intermédiaire ou d'une autre voie de formation qui donnerait des polarisations plus importantes, cachant celles dues à la paire principale.

Si l'on envisage la formation d'un autre intermédiaire, plusieurs points vont à l'encontre de l'intervention de radicaux ions. En effet, lors des études de photolyse éclair, aucun intermédiaire du type exciplexe n'a pu être mis en évidence contrairement au cas des amines (10). D'autre part, le calcul des polarisations en considérant l'intervention d'un radical anion (ceci est peu probable dans le solvant que nous avons utilisé,  $C_6D_6$  qui est peu polaire et de plus l'emploi de solvants plus polaires n'amène aucune modification aux spectres enregistrés), conduit à un effet de multiplet inverse de celui observé pour les protons aromatiques de la pp'dichlorobenzophénone. De même, l'effet de multiplet sur la lactame de départ devrait être pratiquement nul ; il fait intervenir la constante de couplage hyperfin pour un hydrogène porté par le carbone en  $\beta$  de l'azote qui est très faible dans un radical cation où la charge positive est centrée sur l'azote.

L'hypothèse de la formation directe de radicaux neutres reste donc la plus probable. Dans ce cas, compte tenu des signes des paramètres ( $\Delta g > 0$ ,  $\mu > 0$ ,  $a_{H_{ortho}} < 0$ ,  $a_{H_{méta}} > 0$ ,  $J_{ij} > 0$ ,  $\sigma_{ij} > 0$ ), l'application des règles de Kaptein aux protons aromatiques de la cétone et au proton méthinique du diphénylméthanol conduit à attribuer le signe (-) à  $\epsilon$ , terme tenant compte du mode de formation du produit, donc à considérer ces composés comme des produits de fuite de la paire radicalaire principale. Ceci peut se faire par réaction "nulle" entre le radical diparachlorophénylhydroxyméthyle et une molécule de pp'dichlorobenzophénone à l'état fondamental ou à l'état excité après diffusion du radical hors de la paire.

Une autre possibilité, qui permet d'interpréter la formation de benzopinacol au cours des études préparatives, consiste à postuler la formation d'une paire radicalaire symétrique en un temps inférieur au temps de relaxation des radicaux. Ceci entraînerait que les polarisations soient dirigées par la paire radicalaire principale.

L'application des règles de Kaptein à la dismutation de cette paire conduit à l'obtention des polarisations pour la pp'dichlorobenzophénone et le benzhydrol. Enfin, pour ce dernier composé, on peut invoquer un piégeage du radical par la lactame de départ au niveau de la paire radicalaire principale.

#### III.4.2.2. Polarisation en présence de tétrachlorure de carbone :

En présence de  $\text{CCl}_4$ , il y a persistance des polarisations pour les adduits avec des intensités faibles, donc une partie de la réaction a lieu au niveau de la cage de solvant, immédiatement après la formation de la paire radicalaire.

Lors de cette réaction, la présence de  $\text{CCl}_4$  se traduit par la formation de produits chlorés dérivant de la lactame (VI et VII) et d'une chlorhydrine obtenue par addition de Cl sur le radical diparachlorophénylhydroxyméthyle. Ces composés sont des produits de fuite de la paire principale, formés par piégeage des radicaux par  $\text{CCl}_4$  dès leur diffusion en dehors de la paire. Ce mécanisme permet d'expliquer les polarisations observées qui sont alors en accord avec les calculs.

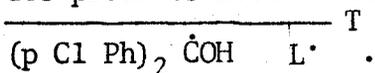
Les signaux observés pour la reformation de la benzophénone ne peuvent s'expliquer, comme pour les irradiations sans tétrachlorure de carbone, qu'en considérant ce composé comme un produit de fuite, l'effet de multiplet AE entraînant pour  $\epsilon$  une valeur négative. A partir de là, on peut donc envisager les mêmes voies de formation que précédemment, néanmoins la plus probable est le piégeage d'un radical  $(p\text{-Cl-Ph})_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  par la benzophénone à l'état fondamental ou à l'état excité, la probabilité de rencontre entre deux radicaux identiques après diffusion étant diminuée par la présence de  $\text{CCl}_4$ .

D'autre part, on observe un effet net E pour les protons en ortho, celui-ci peut s'expliquer par la dismutation directe de la paire principale, cependant la grande valeur du facteur d'exaltation pour cet effet et d'autre part la formation de chloroforme, nous oblige à considérer que la reformation de la cétone a lieu par un mécanisme de fuite à partir d'une paire radicalaire où le

Ag est très grand et négatif. L'intervention d'une paire  $(p\text{-Cl Ph})_2 \overset{\cdot}{\text{C}}\text{OH} \cdot \text{CCl}_3$  formée par rencontre après diffusion des radicaux semble la plus logique, le facteur g de  $\text{CCl}_3 \cdot$  étant très grand,  $g = 2,0091$  (28). Elle permet d'expliquer les signaux observés pour le chloroforme avec des polarisations en accord avec le calcul par les règles de Kaptein.

### III.4.3. CONCLUSION

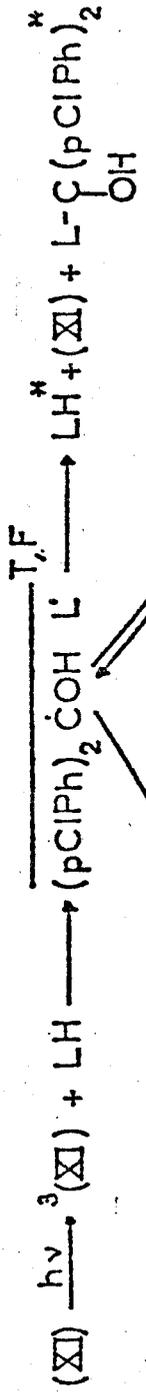
Les schémas réactionnels III et IV résument toutes les observations que nous venons de faire et donnent les diverses voies possibles de formation des produits avec comme intermédiaire central la paire radicalaire



A partir de cette paire, il y a recombinaison des radicaux pour former des adduits ou séparation de ceux-ci pour conduire à la reformation de la cétone de départ ou au pinacol qui lui correspond.

Un point particulièrement important à souligner est le fait que, pour donner une explication à la reformation de la cétone, nous sommes toujours amenés à considérer le piégeage du radical di p chlorophénylhydroxyméthyle par une molécule de pp'dichlorobenzophénone. Pour expliquer la formation de benzopinacol, Schenck (2) avait proposé l'existence d'un complexe radicalaire entre le radical et la cétone. Le mécanisme de piégeage que nous proposons, comme le fait que Den Hollander ait observé des polarisations de CIDNP dans le cas du système symétrique benzhydrol-benzophénone (6), semble venir confirmer cette hypothèse.

Enfin, l'étude de cette réaction nous a permis de venir confirmer le caractère radicalaire de la formation d'adduits entre les lactames ou les amides et la benzophénone. Ces adduits se forment sur le carbone situé en  $\alpha$  de l'azote aussi bien sur le cycle que sur la chaîne N alkyle.



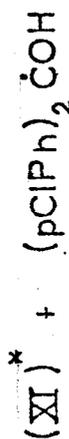
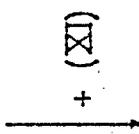
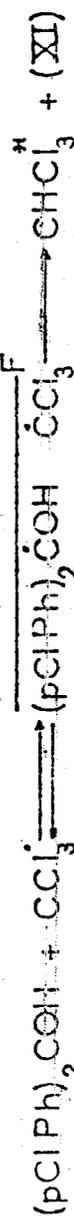
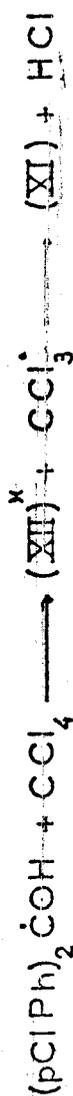
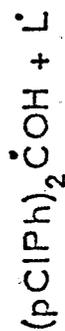
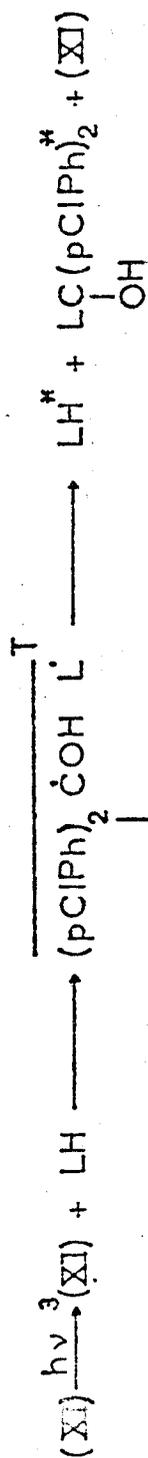
LH = (I) ou (VIII)

L\* = (II) ou (III) ou (IX)

\* polarisations CIDNP calculées = polarisations observées

Mécanisme de la photoréduction de la 4,4'-dichlorobenzophénone par les lactames et les amides.





LH = (I) ou (VIII)

L<sup>·</sup> = (II) ou (III) ou (IX)

\* polarisations CIDNP calculées = polarisations observées

BIS  
LILLE

Mécanisme de la photoréduction de la 4,4'-dichlorobenzophénone par les lactames et les amides en présence de  $CCl_4$ .

### III.5 - PHOTOREDUCTION PAR LES PHTALIMIDINES ET LES DIHYDROISOQUINOLONES -

L'étude chimique de la photoréduction de la benzophénone par les lactames et le fait que les premiers essais de CIDNP que nous avons faits sur ce système s'étaient révélés négatifs, ont amené Gramain et ses collaborateurs à réaliser la synthèse de phtalimidines 1, ceci afin d'introduire une différence dans les facteurs de Landé des radicaux mis en jeu. L'étude de ces composés tant au point de vue photoréaction qu'au point de vue de la CIDNP (37) s'est avérée riche en renseignements. La figure 12 donne les formules des produits étudiés et des composés formés au cours de cette réaction.

Du point de vue chimique, ces composés se sont montrés très réactifs, conduisant, comme les lactames à la formation d'adduits 3 sur le carbone en  $\alpha$  de l'azote dans le cycle mais avec des rendements de l'ordre de 50% en accord avec le rendement théorique maximum que l'on peut attendre d'une réaction de recombinaison statistique de deux radicaux.



Dans le cas de la N éthylphtalimidine, il a d'ailleurs été possible d'isoler le dimère 4 de la phtalimidine de départ.

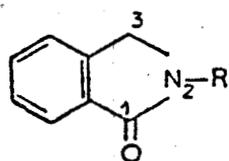
D'autre part, la vitesse de réaction est très grande, ce qui est normal, l'hydrogène porté par le carbone en  $\alpha$  de l'azote est de plus un hydrogène benzylique, donc porté par une position très réactive. Le temps de consommation totale du produit de départ passe de 24 à 48 heures pour les pyrrolidones à 1 heure 15 pour les phtalimidines 1b et 1c.

La photooxydation de ces composés conduit avec également de très bons rendements à la formation des phtalimides 2 correspondants, la benzophénone n'étant pas consommée, l'oxydation du radical diphenylhydroxyméthyle formé au cours de la réaction la régénérant.

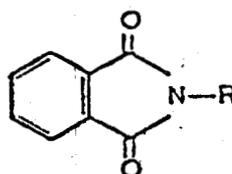
Du point de vue de l'étude par CIDNP, les composés analogues à ceux qui ont été observés avec les lactames ont donné lieu à des polarisations avec cependant une différence liée à la position benzylique de l'hydrogène en  $\alpha$  de l'azote, les adduits sur la chaîne latérale présentant des polarisations inverses de celles que l'on pouvait attendre. Afin d'élucider ce problème nous avons étendu cette étude à deux séries de dihydroisoquinolones 5 et 6.

BUS  
LILLE

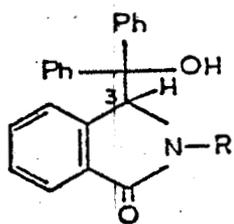
Figure -III- 12



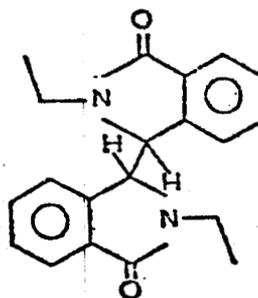
- 1 a R=H  
 b CH<sub>3</sub>  
 c C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



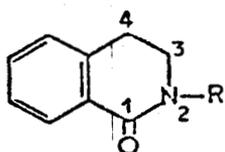
- 2 a R=H  
 b CH<sub>3</sub>  
 c C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



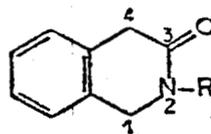
- 3 a R=H  
 b CH<sub>3</sub>  
 c C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



4



- 5 a R=H  
 b CH<sub>3</sub>



- 6 a R=H  
 b CH<sub>3</sub>

BUS  
LILLE

Phtalimidines et dihydroisoquinolones étudiées et formées au cours de la photoréduction de la benzophénone.

### III.5.1. RESULTATS

Les phthalimidines 1 et les dihydroisoquinolones 5 et 6 ont été étudiées en solution dans le benzène perdeutérié en présence de la benzophénone d'une part et de la pp'dichlorobenzophénone d'autre part.

#### III.5.1.1. Photoréduction par les phthalimidines :

Le tableau VII donne les glissements chimiques ( $\delta$  en ppm, référence interne TMS) et l'attribution des polarisations observées lors de l'irradiation des phthalimidines 1, a, b, c.

Dans tous les cas, on observe des polarisations pour les protons du produit de départ et pour les adduits avec la benzophénone employée. Comme le montrent les figures 13 et 14, dans le cas le plus simple, celui de la phthalimidine, il y a inversion de toutes les polarisations lorsque l'on remplace la benzophénone (figure 13) par la pp'dichlorobenzophénone (figure 14). Ceci s'explique très facilement par la variation des facteurs  $g$  des deux radicaux diphenylhydroxyméthyles  $X_1$  et  $X_2$  dérivant respectivement de la benzophénone et de la pp'dichlorobenzophénone.

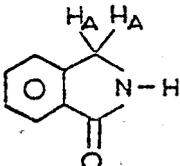
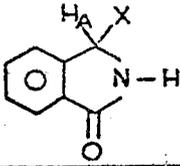
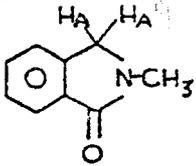
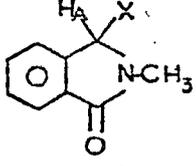
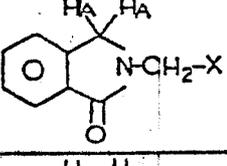
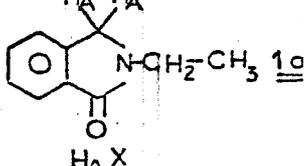
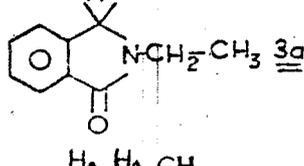
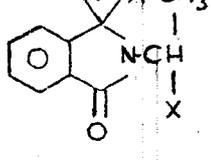
Avec les N alkyles phthalimidines, on observe, comme dans le cas des lactames (cf. III.4), la formation d'adduit sur la chaîne latérale, mais le point le plus important à souligner est que les polarisations observées pour cet adduit sont inverses de celles obtenues pour l'adduit sur le cycle, comme on peut le voir sur la figure 15, contrairement au cas des lactames où les polarisations sont de même signe pour les deux types d'adduits.

#### III.5.1.2. Photoréduction par les dihydroisoquinolones :

Cette inversion de polarisation entre l'adduit sur le cycle et l'adduit sur la chaîne latérale, nous a amenés à étendre cette étude à deux types de dihydroisoquinolones, les dihydro 3,4 isoquinolones 1 5 où les protons situés sur le carbone en  $\alpha$  de l'azote ne sont pas simultanément benzyliques et les dihydro 1,4 isoquinolones 3 6 où l'on retrouve le caractère benzylique des protons en  $\alpha$  de l'azote.

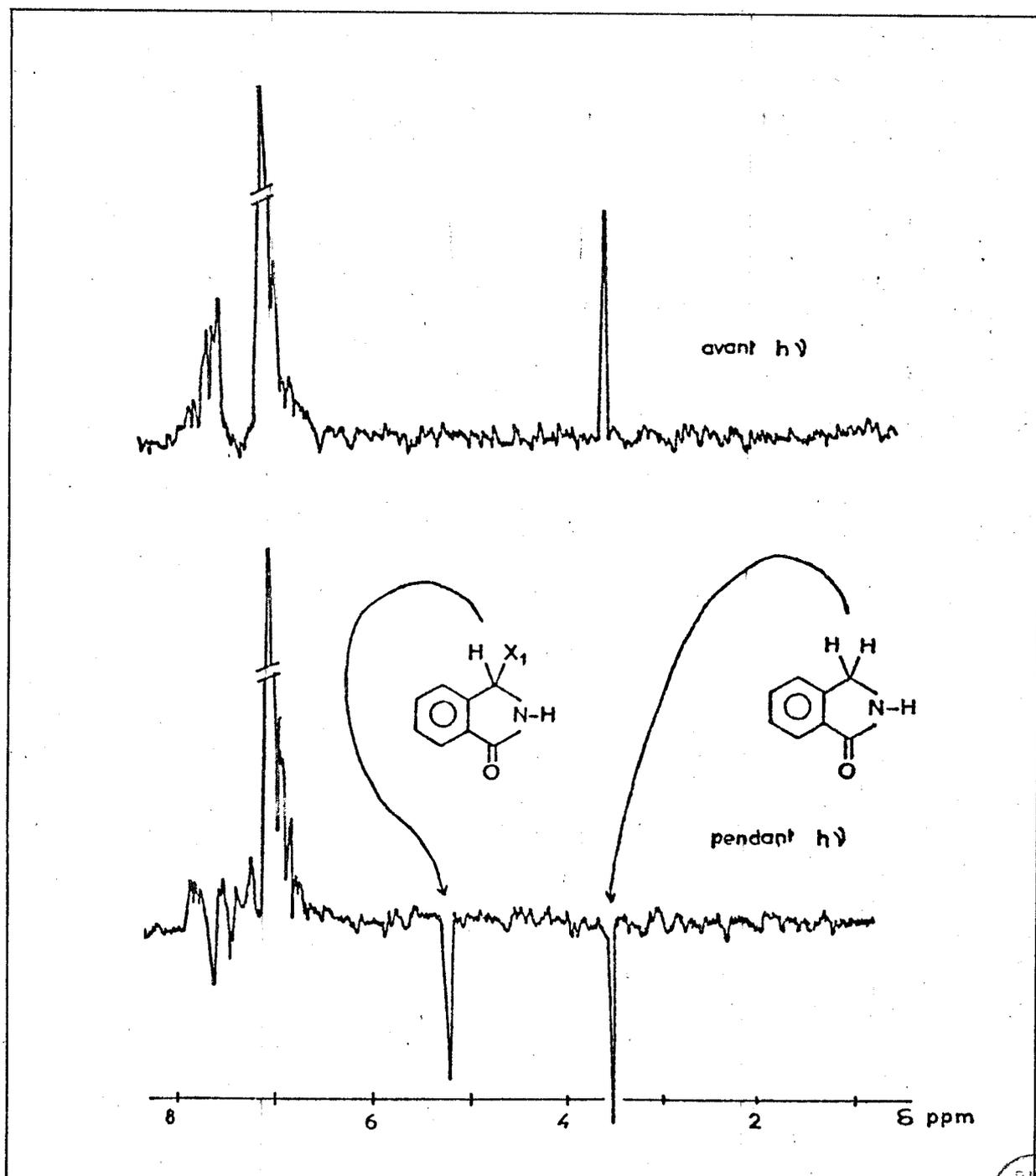
Nous retrouvons, avec ces deux séries de composés, la même réaction c'est-à-dire l'addition du radical diphenylhydroxyméthyle sur le carbone en  $\alpha$  de l'azote, aussi bien sur le cycle que sur la chaîne latérale.

Tableau III -VII-

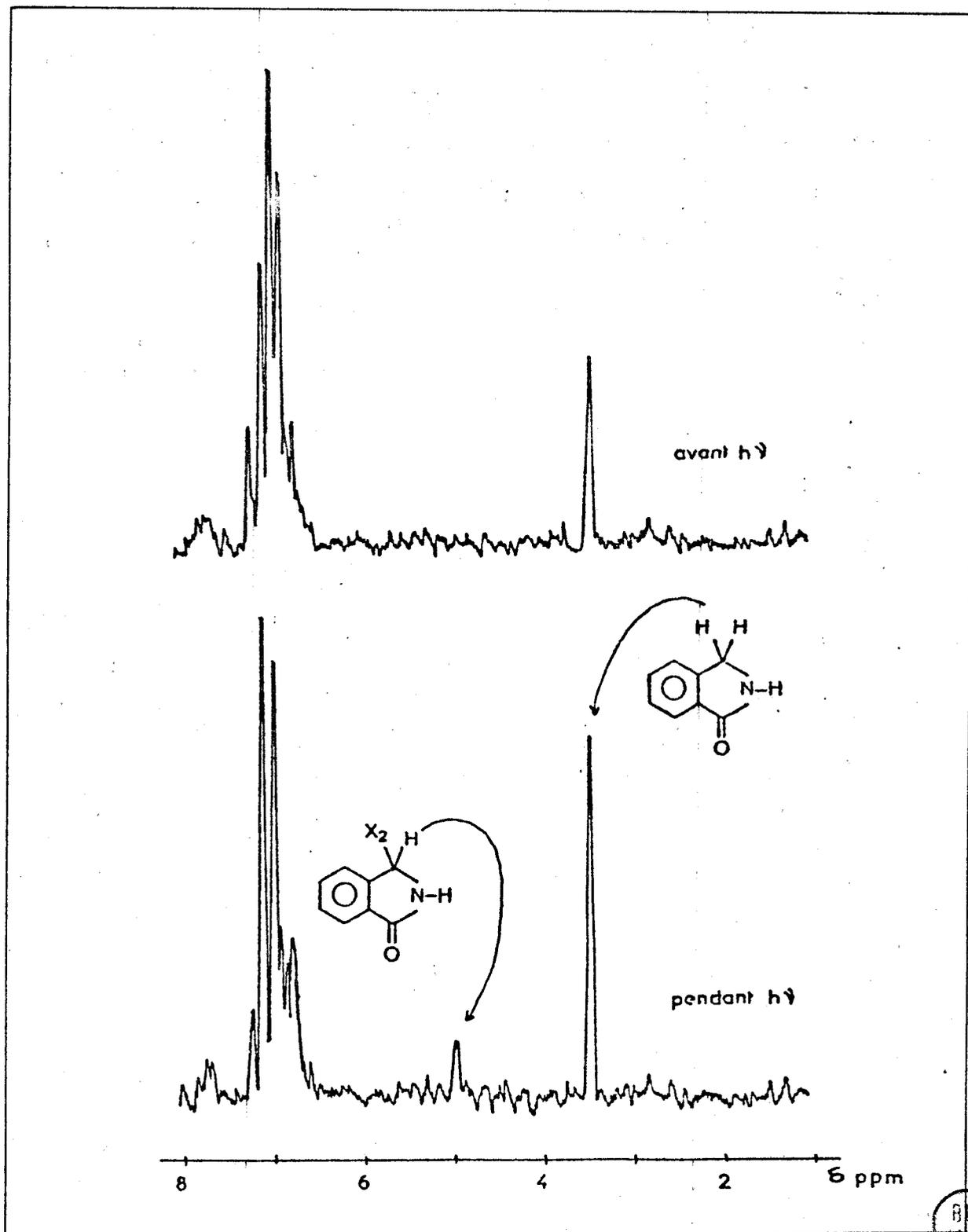
	$\text{Ph}_2\text{CO}$ $\text{X}_1 = \text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	$(\text{pClPh})_2\text{CO}$ $\text{X}_2 = (\text{pClPh})_2\dot{\text{C}}\text{OH}$
 	$\underline{1a}$ $\text{H}_A$ 350 (E)  $\underline{3a}$ $\text{H}_A$ 520 (E)	$\text{H}_A$ 350 (A)  $\text{H}_A$ 505 (A)
  	$\underline{1b}$ $\text{H}_A$ 330 (E) $\text{CH}_3$ 2,60 (A)  $\underline{3b}$ $\text{H}_A$ 4,95 (E)  $\text{CH}_2$ 4     (A)	$\text{H}_A$ 330 (A) $\text{CH}_3$ 2,60 (E)  $\text{H}_A$ 4,70 (A)  $\text{CH}_2$ 4     (E)
  	$\underline{1a}$ $\text{H}_A$ 350 (E) $\text{CH}_2$ 330 (AE) $\text{CH}_3$ 0,90 (AE)  $\underline{3a}$ $\text{H}_A$ 525 (E)  $\text{CH}_3$ 135 (E+AE) $\text{CH}$ 465 (A+AE)	$\text{H}_A$ 350 (A) $\text{CH}_2$ 325 $\text{CH}_3$ 0,90  $\text{H}$ 510 (A)  $\text{CH}$ 450 (E+AE)

Signaux observés lors de la photoréduction de benzophénones par les phthalimidines.

Les glissements chimiques observés sont exprimés en ppm (référence interne TMS). A, absorption; E, émission; AE, absorption-émission; .



Specre RMN de la phtalimidine en présence de benzophénone dans  $C_6D_6$ .



Spectre RMN de la phtalimidine en présence de 4 4 ' dichloro-  
benzophénone dans  $C_6D_6$ .

Dans le cas des dihydro 1,4 isoquinolones 3 6, les polarisations pour l'adduit sur le cycle et sur la chaîne latérale ont des phases inverses, comme dans le cas des phtalimidines.

Avec les dihydro 3,4 isoquinolones 1 5, le comportement est identique à celui des lactames et les adduits sur le cycle et sur la chaîne latérale présentent des polarisations de même phase.

Dans cette dernière série d'expériences, on observe en plus des polarisations dues aux adduits, des signaux correspondant d'une part au diphenyl méthanol et d'autre part à la formation d'une double liaison en position 3,4 sur le cycle. Dans le cas de 5a, ces signaux correspondent à l'isocarbostyrile 9a et pour 5b à la N méthylisoquinolone 1 9b.

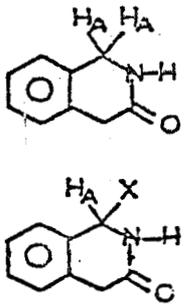
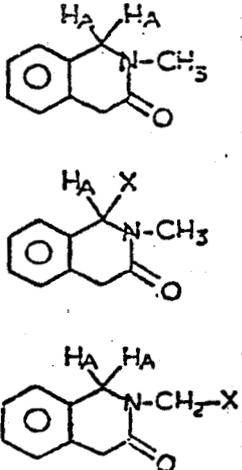
Les tableaux VIII et IX donnent les glissements chimiques et les polarisations observées au cours de l'irradiation des dihydroisoquinolones en présence de benzophénone et de pp'dichlorobenzophénone. On notera que dans le cas de 6a, on observe pour l'adduit le couplage entre  $H_A$  et l'hydrogène de l'azote  $J = 4,5$  Hz. La figure 16 montre le spectre obtenu avec 5b en présence de pp'dichlorobenzophénone, on remarque la formation du dérivé vinylique (6,60 ppm) du diphenylméthanol (5,80 ppm) et des adduits à 4,75 et 4,40 ppm qui sont de même phase. Ce spectre a été enregistré dans  $CD_3CN$ , comme pour la figure 15, afin de séparer par effet de solvant les signaux correspondant aux adduits.

### III.5.1.3. Irradiations en présence de tétrachlorure de carbone :

Avec les phtalimidines 1 et les dihydro 1,4 isoquinolones 3 6, un seul signal supplémentaire est à noter lorsque la réaction est menée en présence de tétrachlorure de carbone, correspondant à la formation d'un adduit entre le radical dérivant de 1 ou de 6 et le radical trichlorométhyle, ce signal est toujours observé en absorption quelle que soit la benzophénone employée.

Il faut noter qu'aucune formation de chloroforme n'a pu être mise en évidence avec ces deux types de produits. Par contre, avec les dihydro 3,4 isoquinolones 1 5, on observe cette formation de chloroforme qui donne lieu à un effet net en émission, quelle que soit la benzophénone employée. De plus, les effets nets sur l'isocarbostyrile et la N méthylisoquinolone sont augmentés.

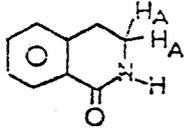
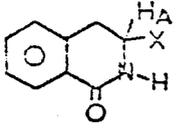
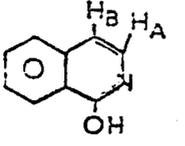
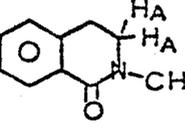
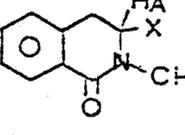
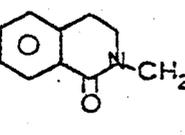
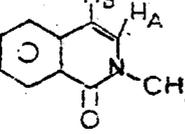
Enfin, il faut remarquer que, lors de ces réactions, il y a persistance des signaux correspondant aux adduits, montrant une fois de plus qu'une partie de la réaction a lieu au niveau de la cage de solvant immédiatement après la formation de la paire radicalaire.

	$\text{Ph}_2\text{CO}$ $\text{X}_1 = \text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	$(\text{pClPh})_2\text{CO}$ $\text{X}_2 = (\text{pClPh})_2\dot{\text{C}}\text{OH}$
 <p style="text-align: center;"><u>6a</u></p>	$\text{H}_A$ 380	$\text{H}_A$ 380
	$\text{H}_A$ 5 (E) doublet $J=4,5 \text{ Hz}$	$\text{H}_A$ 5,10 (A+AE) doublet $J=4,5 \text{ Hz}$
 <p style="text-align: center;"><u>6b</u></p>	$\text{H}_A$ 380 (E faible) $\text{CH}_3$ 2,75	$\text{H}_A$ 380 (A faible) $\text{CH}_3$ 2,75
	$\text{H}_A$ 5,15 (E)	$\text{H}_A$ 4,90 (A)
		$\text{CH}_2$ 4,30 (E)

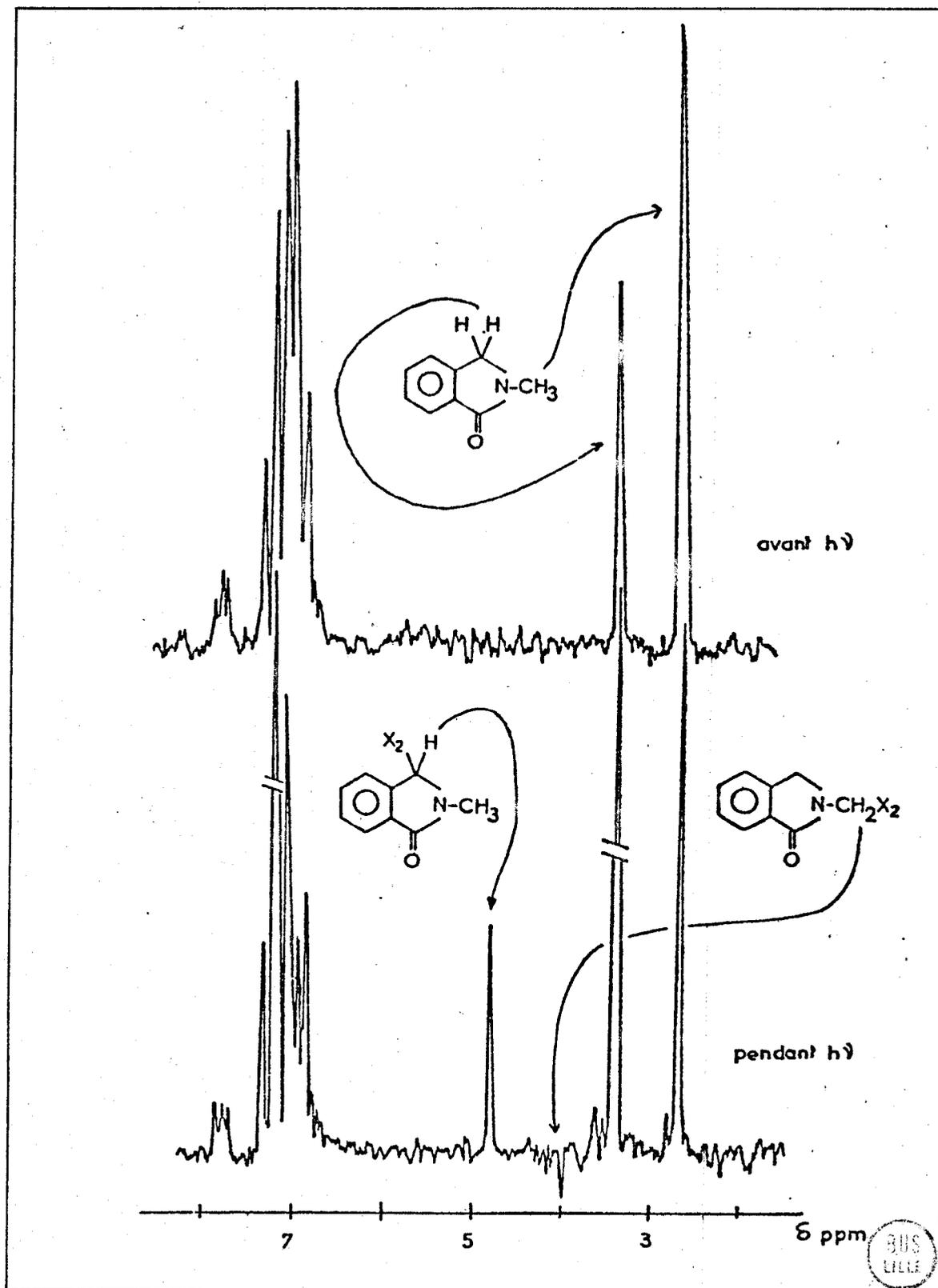
Signaux observés lors de la photoréduction de benzophénones par les dihydro-1-4 isoquinolones 2

Les glissements chimiques sont exprimés en ppm (référence interne TMS)  
A, absorption; E, émission; AE, absorption - émission.

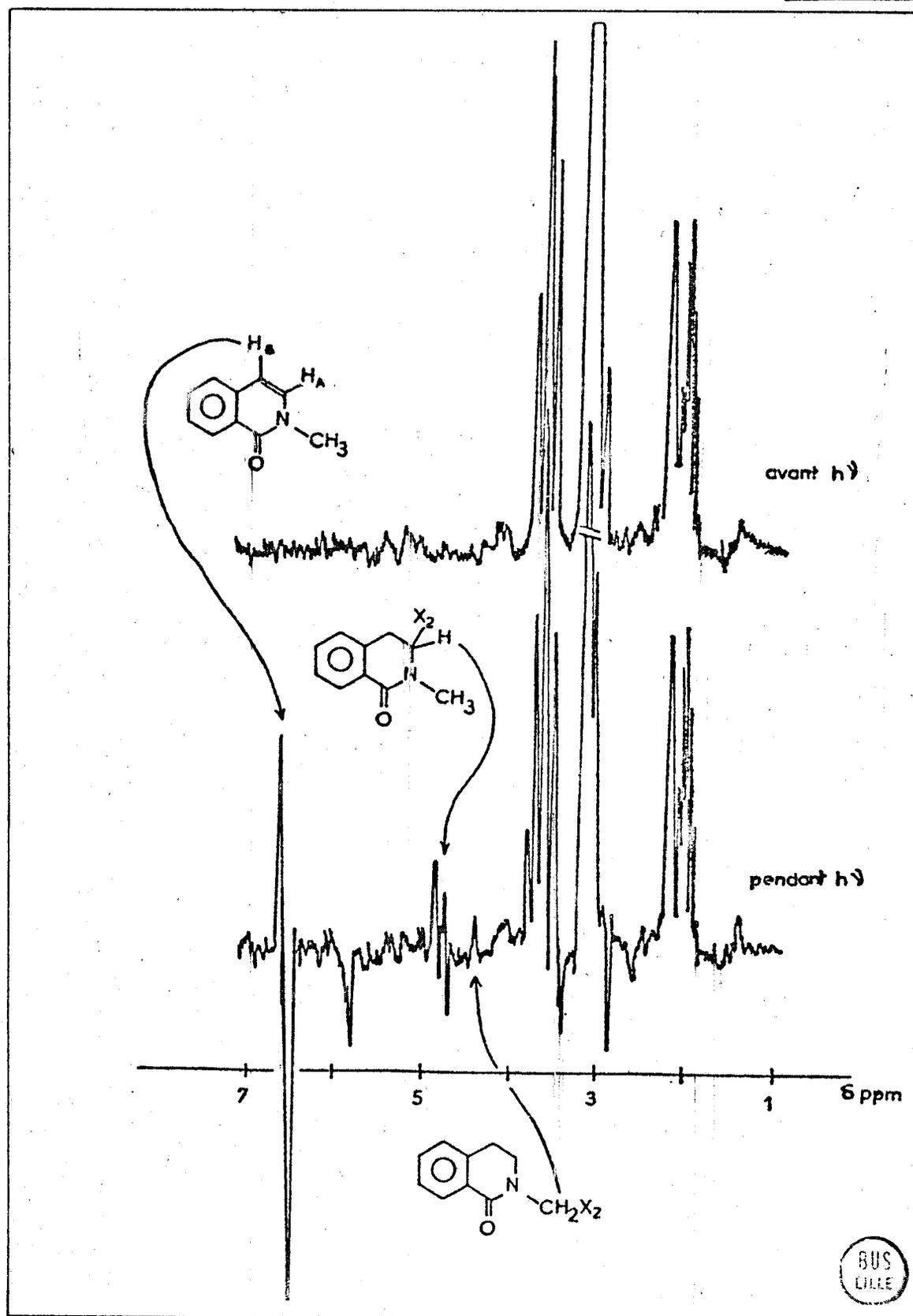


(3,55) Solvant $CD_3CN$	$Ph_2CO$ $X_1 = Ph_2\dot{C}OH$	$(pClPh)_2CO$ $X_2 = (pClPh)_2\dot{C}OH$
   XH	$H_A$ triplet 2,85  $H_A$ partie X d'un ABX 4,50 (E+AE)  $H_A$ 650 (AE) $H_B$ 595 (AE) $J_{AB} = 7,5Hz$  H 5,60 (AE)	$H_A$ triplet 2,85  $H_A$ partie X d'un ABX 4,40 (A+AE)  $H_A$ 675 (A+AE) $H_B$ 610 (E+AE)  H 5,40 (E)
    XH	$H_A$ 280 (3,55) (AE) $CH_3$ 280 (3,10)  $H_A$ partie X d'un ABX 4,75 (E+AE)  $CH_2$ 4,45 (E)  $H_A$ 640 (AE) $H_B$ 610 (6,45) (AE)  H 5,75 (AE)	$H_A$ 2,85 (3,60) (AE) $CH_3$ 2,35 (3,10)  partie X d'un ABX 4,75 (A+AE)  $CH_2$ 4,40 (A)  $H_A$ 640 (A+AE) $H_B$ 610 (6,60) (E+AE)  H 5,60 (5,80) E

Signaux observés lors de la photoréduction de benzophénones par les dihydro 3-4 isoquinolones 1.



Spectre RMN de la N. Méthylphthalimidine en présence de 4 4' dichlorobenzophénone dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.



Spectre RMN de la N. Méthyldihydro 3.4 isoquinolone 1 en présence de 4.4' dichlorobenzophénone dans C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

X<sub>2</sub> = (pCl Ph)<sub>2</sub> C<sup>•</sup>OH.

### III.5.2. INTERPRETATION

Dans les expériences, que nous avons menées avec les phtalimidines et les benzophénones, nous n'avons pu interpréter les polarisations relatives aux benzophénones ; en effet, celles-ci sont superposées aux polarisations dues au groupement benzo dans les phtalimidines et les dihydroisoquinolones. Nous nous sommes donc intéressés aux polarisations de l'agent réducteur et en particulier aux inversions de phases observées.

#### III.5.2.1. Inversion en fonction de la benzophénone employée :

Cette inversion est simplement due au fait que le facteur  $g$  des radicaux  $R$  dérivant des phtalimidines ou des dihydroisoquinolones est compris entre les valeurs des facteurs  $g$  des radicaux diphenylhydroxy méthyles  $X_1$  et  $X_2$  dérivant respectivement de la benzophénone et de la  $pp'$ -dichlorobenzophénone.

En effet, par application de la règle de Kaptein relative aux effets nets :

- la paire radicalaire (A), formée de  $R^{\cdot}$  et  $X^{\cdot}$ , est créée dans un état triplet ( $\mu > 0$ ) par arrachement d'un hydrogène de la phtalimidine par la cétone excitée dans un état triplet,
- l'adduit est un produit de cage ( $\epsilon > 0$ ) de cette paire,
- la constante de couplage hyperfin ( $a_H$ ) du proton observé est négative,

le seul facteur qui peut donc changer de signe est la différence des facteurs de Landé ( $\Delta g$ ). Dans le cas de la benzophénone, on observe de l'émission, ce qui entraîne  $\Gamma_{ne} = + + \Delta g - = -$ , donc  $\Delta g > 0$ , c'est-à-dire  $g_R > g_{X_1} = 2,00298$  (24). Par contre, avec la  $pp'$ -dichlorobenzophénone, pour le même proton, on observe de l'absorption, ceci entraîne donc  $\Delta g < 0$ , c'est-à-dire  $g_R < g_{X_2} = 2,0034$  (cf. III.4.2. et (25)).

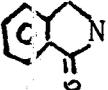
Ceci est valable pour les polarisations observées pour le produit de départ et pour l'adduit formé au cours de la photoréduction aussi bien sur le cycle que sur la chaîne latérale malgré l'inversion entre ces deux types d'adduits lorsque le méthylène du cycle est benzylique. D'autre part, les dérivés

vinyliques mis en évidence dans le cas des dihydro 3,4 isoquinolones 1 présentent des polarisations qui s'inversent également en fonction de la benzophénone employée.

La formation du produit de départ, de l'adduit sur le cycle et des dérivés vinyliques s'interprètent très facilement en considérant la paire radicalaire (A), les polarisations observées et calculées étant en accord avec le schéma réactionnel V.

### III.5.2.2. Polarisations des adduits sur la chaîne

N alkyle :

La formation d'adduits sur la chaîne N alkyle entraîne la participation d'un radical R' (  - CH Y, Y = H, CH<sub>3</sub>) lors de cette réaction,

bien que par voie préparative aucun adduit de ce type n'ait été isolé. Le point le plus important est le fait que les polarisations pour cet adduit soient de phase inverse aux polarisations observées pour l'adduit sur le cycle lorsque le méthylène du cycle est benzylique.

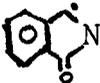
Cet adduit sur la chaîne N alkyle étant un produit de recombinaison, les seuls facteurs pouvant changer de signe lors de l'application des règles de Kaptein sont la multiplicité de la paire radicalaire ( $\mu$ ), la différence des facteurs de Landé ( $\Delta g$ ) et la constante hyperfine de couplage ( $a_H$ ).

$\mu$  est positif, la paire radicalaire étant formée par réaction entre l'état excité triplet de la cétone avec la phtalimidine ou la dihydro isoquinolone. Des essais d'irradiations de solutions de N méthylphtalimidine en présence de cétone, en excitant sélectivement la phtalimidine, se sont révélés négatifs, on aurait pu penser en effet que cet adduit provenait de la réaction de la phtalimidine à l'état singulet sur la cétone non excitée, ce genre de réaction venant d'être mis en évidence par Fisher dans le cas du système amine-benzophénone (38), mais toutefois pour un mécanisme faisant intervenir des radicaux ions. D'autre part, une autre hypothèse était la réaction de l'adduit sur le cycle avec la benzophénone, cependant les essais faits avec ce composé n'ont donné lieu à aucune polarisation.

Les polarisations changeant de phase lorsque l'on remplace la benzophénone par la pp'dichlorobenzophénone, le facteur g de R' sera comme le facteur g de R compris entre  $g_{X_1}$  et  $g_{X_2}$  ; le  $\Delta g$  sera donc de même signe que dans le cas de l'adduit sur le cycle.

Le seul paramètre pouvant changer de signe est donc la constante de couplage hyperfin que nous sommes amenés à considérer comme positive pour faire le calcul des polarisations.

De plus, lorsque l'on compare les intensités des signaux correspondants aux adduits sur le cycle et sur la chaîne latérale, on s'aperçoit que, lorsque le  $\text{CH}_2$  du cycle n'est pas benzylique, elles sont du même ordre de grandeur, ce qui est en accord avec des valeurs voisines et de même signe des constantes de couplage hyperfin. Par contre, dans les composés où le  $\text{CH}_2$  du cycle est benzylique, ces intensités sont très différentes et de signes opposés. Ceci amène à postuler une faible valeur positive de la constante de couplage hyperfin pour le radical dont on doit utiliser les paramètres pour faire le calcul de la polarisation du méthylène de l'adduit sur la chaîne latérale.

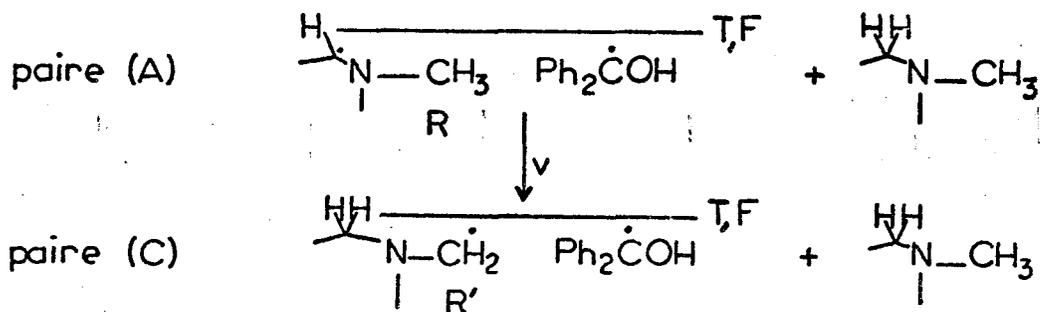
Le radical dérivant de la phtalimidine et présentant ces caractéristiques est le radical  $\text{R}' =$    $- \text{CH}_2\text{Y} :$

- Le calcul des densités de spin (39) dans le radical R par application des programmes I.N.D.O. (40) conduit à des valeurs très faibles pour le groupement méthyle. Mais ces calculs n'ont pas permis de confirmer le signe de la constante de couplage hyperfin, les résultats obtenus étant compris entre 0 et 1 gauss.

- Par ailleurs, l'application des règles de Kaptein en fonction de la polarisation observée pour le méthyle de l'adduit sur le cycle conduit à une valeur positive pour cette constante.

Il faut donc considérer que le radical  $\text{R}'$  dérive du radical R, ceci s'explique en appliquant à ce système la théorie de l'effet coopératif établie par Den Hollander qui a montré (cf. I.4.) que, lorsque des composés sont formés à partir de paires radicalaires provenant du réarrangement ou de la substitution d'autres paires radicalaires, on est amené à tenir compte des paires radicalaires successives, la participation de chacune d'elles dépendant de la vitesse du mélange  $\text{ST}_0$  et de la vitesse de passage d'une paire à la suivante.

La réaction suivante permet d'expliquer les résultats aussi bien lorsque le méthylène du cycle est benzylique (phtalimidines et dihydro 1,4 isoquinolones 3) que lorsqu'il est non benzylique (dihydro 3,4 isoquinolones 1 et lactames) :



Lorsque le  $\text{CH}_2$  est non benzylique, seule la paire (C) est à considérer et les paramètres à utiliser sont ceux du radical  $\text{R}'$ , la vitesse de passage de la paire (A) à la paire (C) ( $v$ ) devant être faible dans ce cas.

Lorsque le  $\text{CH}_2$  est benzylique, étant donné la grande réactivité de cette position, on peut penser que le passage paire (A)  $\rightarrow$  paire (C) sera plus rapide et dans ce cas, nous sommes amenés à considérer les paramètres du radical  $\text{R}$  pour le calcul des polarisations des adduits formés à partir de la paire C.

### III.5.2.3. Irradiations en présence de tétrachlorure de carbone :

Les polarisations observées sont en accord avec l'intervention d'une paire radicalaire  $\text{R}\cdot\text{CCl}_3$ , les signaux pour  $\text{RCCl}_3$  ne dépendant pas de la benzophénone employée et les effets nets pour les dérivés vinyliques étant augmentés.

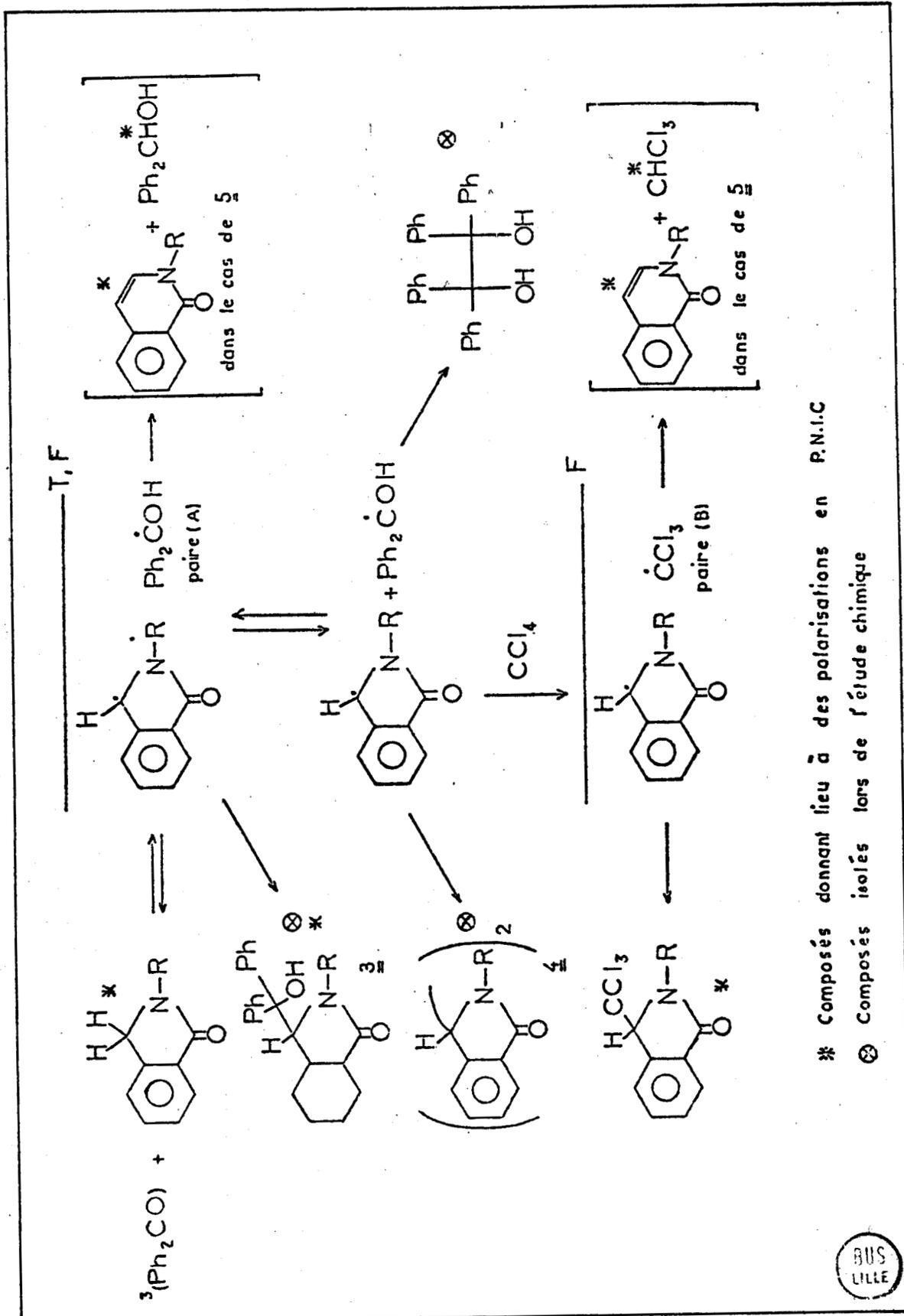
Si on compare cette réaction avec celles des lactames, il faut noter qu'il n'y a pas de formation de dérivés chlorés des phtalimidines, la paire radicalaire (A) conduit vraisemblablement à la formation de  $\phi_2 - \text{CClOH}$  et à la paire  $\overline{\text{R}\cdot\text{CCl}_3}$ , ce point n'a malheureusement pu être vérifié, les signaux du groupement benzo des phtalimidines étant situés sur le spectre au même endroit que les signaux de la chlorhydrine.

D'autre part, les dihydro 3,4 isoquinolones 1 donnent lieu à la formation de chloroforme, ceci est dû au fait que ce composé provient de la dismutation de la paire radicalaire  $\overline{\text{R}\cdot\text{CCl}_3}$  et seules les dihydro 3,4 isoquinolones 1 possèdent un hydrogène en  $\beta$  de l'azote, permettant cette dismutation qui conduit en même temps au dérivé vinylique.

### III.5.3. CONCLUSION

Le schéma réactionnel V rend parfaitement compte des produits formés au cours de la réaction et les polarisations observées sont en accord avec les polarisations calculées par les règles de Kaptein. L'intermédiaire central de cette réaction est la paire radicalaire  $R \cdot \phi_2 \dot{C}OH$  créée dans un état T. Dans le cas des phtalimidines et des dihydro 1,4 isoquinolones 3, cette paire conduit à la formation des adduits, à la reformation des produits de départ et après séparation des radicaux aux dimères des produits de départ. Avec les dihydro 3,4 isoquinolones 1, cette paire conduit, par dismutation, à la formation de diphenyl méthanol et d'isoquinolones. Le piégeage par  $CCl_4$  donne lieu à la création de la paire radicalaire  $R \cdot CCl_3 \cdot$  qui évolue de la même façon que la paire radicalaire principale.

Dans cette étude nous avons pu mettre en évidence le mécanisme de formation des adduits sur la chaîne latérale pour lesquels, dans le cas où le méthylène en  $\alpha$  de l'azote est simultanément benzylique, les polarisations observées ne peuvent être expliquées qu'en envisageant une substitution du radical R par le radical R' et ceci dans un temps plus court que le temps de relaxation dans les radicaux.



Mécanisme de la photoréduction de benzophénones par les phthalimides et les dihydroisoquinolones.

### III.6 - CONCLUSION - RECAPITULATION DES RESULTATS -

Cette étude nous a permis, grâce aux techniques de CIDNP, d'apporter un certain nombre de renseignements sur la photoréduction de la benzophénone et son mécanisme, ainsi que sur les composés qui se forment au cours de cette photoréduction.

Toutes les polarisations que nous avons observées n'ont pu être expliquées qu'en faisant intervenir des radicaux neutres. En particulier dans le cas des sulfures, la reformation des produits de départ se fait à partir de ces radicaux neutres et les polarisations qu'ils provoquent cachent, si elles existent, celles dues à la recombinaison de radicaux ions, contrairement au cas des amines.

Néanmoins, dans le cas des sulfures, l'existence d'un exciplexe, qui a été postulée à partir de résultats cinétiques (13), ne peut être exclue dans la mesure où cet exciplexe conduirait très rapidement aux radicaux neutres.

Les polarisations obtenues pour la benzophénone et le diphénylméthanol nous obligent à considérer que ces composés sont des produits de fuite de la paire radicalaire principale  $\phi_2 \dot{C}OH \text{---} R^{\cdot}$  T,F, ceci montre que les radicaux diphénylhydroxyméthyles diffusent très rapidement de la cage de solvant pour réagir avec des molécules neutres ou à l'état excité pour donner lieu à la reformation de la cétone, probablement par formation d'un complexe radicalaire du type de celui proposé par Schenck (2), ce complexe conduisant également à l'obtention du benzopinacol.

Dans tous les cas étudiés, nous avons mis en évidence la formation de dérivés vinyliques (excepté pour les lactames et amides) et d'adduits entre la cétone et le réducteur. Avec les thioéthers, ces adduits n'ont jamais été isolés sauf pour le sulfure de méthyle où il a été observé (20) que le  $\beta$  hydroxysulfure formé se décomposait facilement par perte de  $H_2O$  ou de  $RSOH$  en diphényl 11 éthylène substitué ou non.

Lors de nos expériences avec les lactames, les amides, les phtalimides et les dihydroisoquinolones, nous avons pu montrer que l'adduit se formait toujours sur le carbone situé en  $\alpha$  de l'azote, que ce carbone soit ou non dans

un cycle. Les photolyses préparatives (31, 32, 37) conduisent à l'isolement des adduits sur le cycle et nous avons remarqué, dans cette étude, que la formation d'adduit sur la chaîne latérale était due à une réaction secondaire, le radical conduisant à ces produits dérivant du radical principal, qui donne naissance à l'adduit sur le cycle. Il est important de noter que la réduction du carbonyle dans les adduits formés au cours de cette photoréduction devrait conduire facilement à l'obtention de phényléthanolamines qui pourraient présenter une activité pharmacodynamique intéressante ayant des structures proches de celle de l'adrénaline, composé actif sur le système nerveux central.

D'autre part, cette synthèse, décrite par Gramain et ses collaborateurs, dont nous avons pu élucidé le mécanisme, présente l'avantage de ne pas mettre en jeu de nitrosoamines dont les propriétés cancérigènes sont connues, contrairement aux synthèses d'éthanolamines décrites par Seebach (41).

---

- (1) a) J.N. PITTS, Jr, R.L. LETSINGER, R.P. TAYLOR, J.M. PATTERSON,  
G. RECKTENWALD, R.B. MARTIN  
J. Amer. Chem. Soc. 81, 1068 (1959).  
b) J.G. CALVERT, J.N. PITTS Jr.  
Photochemistry p. 532, 536. John Wiley, New York 1966.
- (2) a) G.O. SCHENCK, M. CZIESLA, K. EPPINGER, G. MATTHIAS, M. PAPE.  
Tetrahedron Lett. 193 (1967)  
b) N. FILIPESCU, F.L. MINN.  
J. Amer. Chem. Soc. 90, 1544 (1968)  
c) G.O. SCHENCK, G. KOLTZENBURG, E. ROSELIUS.  
Z. Naturforsch. 24b, 222 (1969)  
d) S.A. WEINER  
J. Amer. Chem. Soc. 93, 425, 6978 (1971)
- (3) G. CIAMICIAN, P. SILBER  
Ber. 33, 2911 (1900)  
34, 1541 (1901)
- (4) G.S. HAMMOND, W.P. BAKER, W.M. MOORE  
J. Amer. Chem. Soc. 83, 2795 (1961)
- (5) G.L. CLOSS, L.E. CLOSS  
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4550 (1969)
- (6) J.A. DEN HOLLANDER, A.J. HARTEL, P.H. SCHIPPERS  
Tetrahedron 33, 211 (1977)
- (7) R.S. DAVIDSON, P.F. LAMBETH  
Chem. Comm. 1265 (1967)
- (8) S.G. COHEN, J.B. GUTTENPLAN  
Tetrahedron Lett. 5353 (1968)

- (9) R.S. DAVIDSON, P.F. LAMBETH, F.A. YOUNIS, R. WILSON  
J. Chem. Soc. (C) 2203 (1969)
- (10) R.F. BARTHOLOMEW, R.S. DAVIDSON, P.F. LAMBETH,  
J.F. Mc. KELLAR, P.H. TURNER  
J. Chem. Soc. Perkin II 577 (1972)
- (11) H.D. ROTH, A.A. LAMOLA  
J. Amer. Chem. Soc. 96, 6270 (1974)
- (12) H.D. ROTH, M.L. MANION  
J. Amer. Chem. Soc. 97, 6886 (1975)
- (13) J.B. GUTTENPLAN, S.G. COHEN  
J. Org. Chem. 38, 11, 2001 (1973)
- (14) S.G. COHEN, S. ORMAN, D.A. LAUFER  
J. Amer. Chem. Soc. 84, 3905 (1962)
- (15) R.S. DAVIDSON, P.F. LAMBETH  
Chem. Comm. 511 (1968)
- (16) W. ANDO, J. SUZUKI, T. MIGITA  
Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 1987 (1971)
- (17) J.A. KAMPMEIR, R.P. GEER, A.J. MESKIN, R.M. D'SILVA  
J. Amer. Chem. Soc. 88, 1257 (1966)
- (18) Sulfure de vinyl et de phényl T. FUENO, O. KAJIMOTO,  
K. IZAWA, M. MASAGO  
Bull. Chem. Soc. Jap. 46, 1418 (1973)  
Sulfure de vinyle et de méthyle: High Resolution NMR  
Spectra catalog VARIAN n° 36
- (19) R.M. SILVERSTEIN, G. CLAYTON BASSLER, T.C. MORILL  
"Spectrometric identification of organic Compounds" p. 226  
Ed. J. Wiley New York (1974)

- (20) T. OHMAE, S. OMNISHI, K. KUWATA, H. SAKURAI, I. NITTA  
Bull. Chem. Soc. Jap. 40, 226 (1967)
- (21) M.R. ARSHADI, M. SHABRAND  
J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1732 (1973)
- (22) R. KAPTEIN  
Chem. Comm. 732 (1971)
- (23) B.C. GILBERT, D.K.C. HODGEMAN, R.O.C. NORMAN  
J. Chem. Soc Perkin II 1748 (1973)
- (24) R. WILSON  
J. Chem. Soc. B, 84 (1968)
- (25) G.L. CLOSS, A.D. TRIFUNAC  
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2186 (1970)
- (26) J. SINCLAIR, D. KIVELSON  
J. Amer. Chem. Soc. 90, 5074 (1968)
- (27) M. LEHNIG, H. FISCHER  
Z. Naturforsch 25a, 1963 (1970)
- (28) A. HUDSON, H.A. HUSSAIN  
Mol. Phys. 16, 199 (1969)
- (29) M. TOKUDA, M. HASEGAWA; A. SUZUKI, M. ITOH  
Bull. Chem. Soc. Jap. 47, 2619 (1974)
- (30) K.K. ROHATGI-MUKHERJEE  
"Fundamentals of photochemistry" p. 239 Wiley New Dehli  
1978
- (31) J.C. GRAMAIN, R. REMUSON, Y. TROIN  
Tetrahedron 35, 753 (1979)

- (32) J.C. GRAMAIN, R. REMUSON, Y. TROIN  
Tetrahedron 35, 759 (1979)
- (33) R. BENSASSON, J.C. GRAMAIN  
Résultats non publiés, soumis pour publication à  
J. Chem. Soc. Faraday I
- (34) J.C. GRAMAIN, R. REMUSON, Y. TROIN, R. BENSASSON,  
G. VERMEERSCH, N. FEBVAY-GAROT, S. CAPLAIN,  
A. LABLACHE-COMBIER  
— VI th IUPAC Symposium on photochemistry, AIX en PROVENCE  
Juillet 1976 Communication n° 37 p. 115
- (35) G.L. CLOSS, Spect. Lect. XXIII rd Int. Congr. Pure Appl.  
Chem., 4, 19 (1971)
- (36) HOUBEN-WEYL Ed, Gerg. Thieme Verlag Stuttgart  
a) 7, 2b. p. 1926 - 1932 (1976)  
b) 5, 3 p. 843 (1962)
- (37) J.C. GRAMAIN, N. SIMONET, G. VERMEERSCH, N. FEBVAY-GAROT,  
S. CAPLAIN, A. LABLACHE-COMBIER  
Accepté pour publication à Tetrahedron.
- (38) B.M.P. HENDRIKS, R.I. WALTER, H. FISCHER  
J. Amer. Chem. Soc. 101, 2378 (1979)
- (39) Ces calculs ont été effectués sur l'ordinateur CII 10070  
du CITI de l'Université de LILLE I par le Dr. J.P. CATTEAU  
que nous remercions.
- (40) J.A. POPLÉ, D.L. BEVERIDGE  
"Approximate Molecular Orbital Theory" p. 166  
Mac Graw Hill, New York (1970)
- (41) D. SEEBACH, D. ENDERS  
Angew. Chem. Internat. 11, 301 et 1101 (1972)

## CHAPITRE IV

---

PHOTODÉCOMPOSITION DE DÉRIVÉS SOUFRÉS, SÉLÉNIÉS ET TELLURÉS

EN PRÉSENCE DE TRIPHÉNYLPHOSPHINE

---

CHAPITRE IV : PHOTODÉCOMPOSITION DE DÉRIVÉS SOUFRÉS, SÉLÉNIÉS ET  
TELLURÉS EN PRÉSENCE DE TRIPHÉNYLPHOSPHINE

S O M M A I R E

	<u>PAGE</u>
IV.1 - INTRODUCTION.....	63
IV.2 - PHOTODECOMPOSITION D'ORGANOCHALCOGENES.....	64
IV.2.1. - DISULFURES ET SULFURES.....	64
IV.2.2. - DISELENIURES ET SELENIURES.....	65
IV.2.3. - DITELLURES.....	66
IV.3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	67
IV.3.1. - PHOTODECOMPOSITIONS A CHAMP MAGNETIQUE FORT	67
IV.3.2. - PHOTODECOMPOSITION DU DISELENIURE DE BENZYLE A CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE.....	68
IV.4 - INTERPRETATION DES RESULTATS.....	69
I.V.4.1. - POLARISATIONS DES COMPOSES DU TYPE RXXR, RXR, RR.....	70
IV.4.2. - POLARISATION DES SEMIBENZENES, DU BIPLANENE ET DU LEPIDOPTERENE.....	71
IV.5. - CONCLUSION.....	73
BIBLIOGRAPHIE.....	75

#### IV.1 - INTRODUCTION -

La photodécomposition de dérivés disoufrés, diséléniés, ditellurés a été citée dans de nombreux cas et en particulier comme un facteur de nuisance dans la préparation et le stockage de ces composés (1). Si les exemples décrits sont nombreux, peu de renseignements sont fournis sur la structure et les propriétés des organochalcogènes ainsi que sur le mécanisme des réactions photochimiques observées. Seuls les disulfures ont fait l'objet d'études mécanistiques par CIDNP (2). Tous les mécanismes proposés (3) font intervenir une réaction en chaîne après coupure des liaisons X - X et C - X (avec X = Se, Te) par analogie avec les réactions des sulfures.

Nous avons abordé cette étude afin d'essayer de clarifier ce problème et en particulier pour déterminer les intermédiaires de réactions lors de la formation, à partir des sulfures, mono et diséléniures d'anthryl-9 méthyle, de composés nouveaux (4), le lépidoptérène et le biplanène dont les structures ont été déterminées sans ambiguïté par Bouas-Laurent et ses collaborateurs (5).

D'autre part, une étude à champ magnétique faible nous a permis de déterminer le mécanisme de formation des principaux produits obtenus au cours des photoréactions.

Avant d'énoncer et de discuter les résultats expérimentaux que nous avons observés, nous allons voir rapidement les résultats acquis précédemment et les mécanismes proposés.

IV.2 - PHOTODECOMPOSITION D'ORGANOCHALCOGENES -IV.2.1. DISULFURES ET SULFURES

La photolyse des disulfures, qui sert de modèle pour l'étude des photo-réactions des protéines comportant des atomes de soufre, fait intervenir deux processus photochimiques distincts :

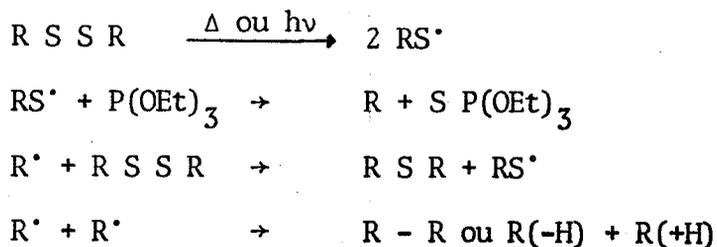
- la coupure S - S (6) soit directe, soit par sensibilisation qui se produit aussi bien en phase gazeuse (7), qu'une phase liquide (8),
- la coupure C - S par sensibilisation qui n'a été observée que pour certains disulfures en phase liquide (9).

La coupure S - S semble être le processus le plus important mais néanmoins le moins efficace, conduisant par une réaction en chaîne à la reformation du produit de départ et à la génération d'un nouveau radical  $RS^{\cdot}$ . Lors de l'irradiation de disulfures dissymétriques, le même mélange de composés symétriques et dissymétriques est obtenu que lors de l'irradiation d'un mélange équimolaire de deux sulfures symétriques (10).

La coupure C - S a été observée lors de l'étude par CIDNP du disulfure de tertibutyle (2) et conduit à l'observation de signaux pour les produits de dismutation et de piégeage des radicaux par le solvant. Elle est également évoquée lors du "quenching" de l'état triplet des cétones par les disulfures (9) et au cours de la photoréduction des cétones par les thioéthers (11).

Lors de la photolyse de ces composés, il faut noter principalement que, contrairement au cas des séléniures et des tellures (cf. IV.2.2), il n'y a pas de réaction de désulfuration lors des photolyses directes.

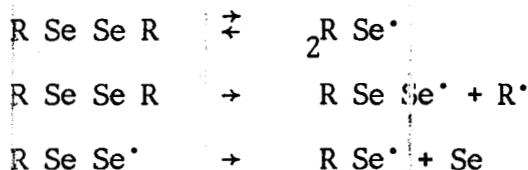
Par contre cette désulfuration peut être induite en menant la réaction en présence de trialkylphosphites (12), il y a dans ce cas formation de trialkylphosphorothionate et des radicaux  $R^{\cdot}$  dérivant de  $RS^{\cdot}$  suivant un mécanisme en chaîne :



Cependant, les auteurs pensent que ce mécanisme se fait par des chaînes très courtes, les radicaux R<sup>•</sup> réagissant sur eux-mêmes plutôt que de réattaquer le disulfure. Il faut noter également que cette réaction nécessite un temps d'irradiation de trois semaines à 60°C pour un rendement de 5% en sulfure.

#### IV.2.2. DISELENIURES ET SELENIURES

La photolyse directe des diséléniures conduit à la formation du séléniure correspondant et, contrairement au cas des sulfures, il y a désélénation et formation de sélénium élémentaire. Pour expliquer cette réaction, les auteurs invoquent un mécanisme analogue à celui des disulfures où la rupture Se - Se redonne le produit de départ et la rupture C - Se conduit à la formation d'un radical R<sup>•</sup> et d'un radical sélénosélényl conduisant par perte d'un sélénium au séléniure :



Les dérivés monoséléniés obtenus sont à leur tour photolysés si le temps d'irradiation est prolongé. Comparativement aux disulfures, il faut noter que le rendement en séléniure est de 98% en deux heures d'irradiation à 313 nm.

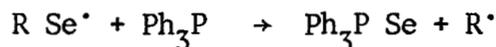
Il a été d'autre part montré (35) que la thermolyse du diséléniure de bis(diphénylméthyl) conduit à la formation de tétraphényl 1,1,2,2 éthane, celle-ci se faisant en deux temps, la première étape étant la formation du monoséléniure correspondant qui, à son tour, se décompose thermiquement.

L'irradiation à 254 nm de séléniure de benzyle donne lieu à la formation de toluène, de bibenzyle, de cis et trans stilbène, de phénanthrène, de sélénium élémentaire et de diséléniure de benzyle (13).

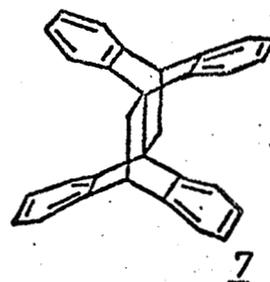
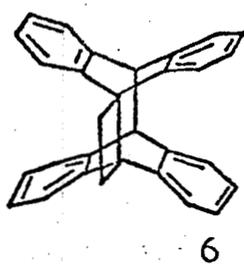
Les réactions de désélénation en présence de triphénylphosphine ont été faites :

- sur le diséléniure d'éthyle (14), les auteurs observent la formation du monoséléniure correspondant et du séléniure de triphénylphosphine,
- sur le diséléniure de benzyle (3b), dans ce cas, le monosélénié, le diphényléthane et le séléniure de triphénylphosphine sont isolés.

Dans ces travaux, les auteurs proposent un mécanisme en chaîne où la désélélation se ferait à partir du radical  $R\text{Se}^\bullet$  suivant la réaction :



Enfin, des études ont été faites par Couture et Lapouyade (4) sur les sulfure, séléniure et diséléniure d'anthryl 9 méthyle. Dans les trois cas, ces auteurs ont isolé, après irradiation en présence de triphénylphosphine, des photoisomères du dianthryléthane, le biplanène 6 et le lépidoptérène 7, et du séléniure de triphénylphosphine :



Si les réactions sont menées thermiquement (fusion à 210°C), ils obtiennent le diphényléthane, le lépidoptérène et du sélénium élémentaire.

#### IV.2.3. DITELLURES

La photodécomposition du ditellure de benzyle conduit à la formation de tellure de benzyle (15). Les auteurs ont montré que la photolyse du tellure formé est très lente et donne en présence d'oxygène le phénylméthanol, le benzaldéhyde et le diphényléthane.

### IV.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX -

#### IV.3.1. PHOTODECOMPOSITIONS A CHAMP MAGNETIQUE FORT

Au cours des réactions de photodécomposition que nous avons étudiées, différents types de produits ont donné lieu à l'observation de polarisations. Les mêmes types de composés ont été observés au cours de nos expériences pour pratiquement tous les dérivés étudiés, ce qui permet de proposer le même mécanisme réactionnel, alors que, lors des études préparatives, les produits isolés étant différents suivant les produits de départ, ceci ne permettait que de supposer un mécanisme identique.

Toutes les manipulations que nous décrivons ici ont été menées en présence de triphénylphosphine dans le chloroforme ou l'acétonitrile, le choix du solvant ne modifiant d'aucune façon les résultats. Des essais ont été faits en irradiation directe des produits, ces essais se sont révélés infructueux, le seul fait observable étant la formation de dérivés monoséléniés et la consommation du produit de départ, sans effet de CIDNP et avec une diminution très forte de la résolution des spectres due principalement au dépôt de sélénium élémentaire au cours de la réaction.

Nous nous sommes intéressés aux dérivés  $R \times X \times R$  avec  $R =$  benzyle ou anthryl 9 méthyle, ceux-ci étant les composés décrits auparavant dans la littérature. Dans le cas où  $R =$  benzyle, les produits isolés sont du type  $R \times X \times R$  et  $R \times R$ . Pour  $R =$  anthryl 9 méthyle, les composés isolés sont le biplanène et le lépidoptérène. Les résultats que nous avons obtenus sont regroupés dans les tableaux I et II où l'on peut remarquer que les mêmes types de produits sont obtenus dans les différents cas en ce qui concerne les composés du type  $R \times X \times R$ ,  $R \times X \times R$ ,  $R \times R$  (tableau I) ; deux différences cependant sont à noter, l'absence de polarisation lors de l'irradiation du dérivé ditelluré pour  $R - R$  et pour ce même composé l'inversion de la phase par rapport à la série étudiée pour  $R \times X \times R$ .

Lors de l'étude des sulfure, monoséléniure et diséléniure d'anthryl 9 méthyle, nous avons obtenu des polarisations pour le biplanène et le lépidoptérène (tableau II), composés isolés au cours des réactions préparatives. De plus, des polarisations sont observées pour les composés homologues avec le diséléniure de benzyle (composés 4 et 5 dans le tableau II).

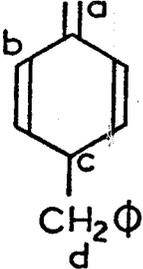
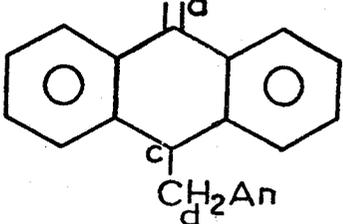
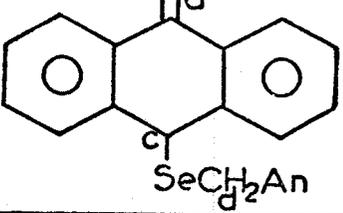
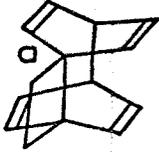
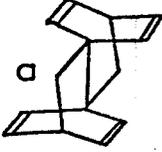
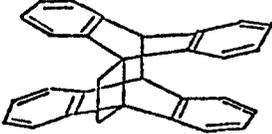
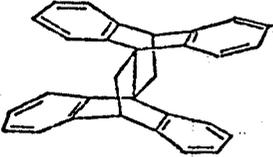
	R X X R	R X R	R - R
$(\phi\text{CH}_2\text{Se})_2$	$\text{CH}_2$ (E) 395	$\text{CH}_2$ (A) 380	$\text{CH}_2$ (A) 300
$(\phi\text{CH}_2)_2\text{Se}$	aucune polarisation		
$(\phi_2\text{CHSe})_2$	CH (E) 5,20	CH (A) 5,10	CH (A) 4,80
$(\text{AnCH}_2\text{Se})_2$	$\text{CH}_2$ (E) 5,05	$\text{CH}_2$ (A) 4,90	$\text{CH}_2$ (A) 4,12
$(\text{AnCH}_2)_2\text{Se}$	$\text{CH}_2$ (E) 5,05	$\text{CH}_2$ (A) 4,90	$\text{CH}_2$ (A) 4,12
$(\phi\text{CH}_2\text{Te})_2$	$\text{CH}_2$ (E) 4,25	$\text{CH}_2$ (E) 4,00	
$(\phi\text{CH}_2\text{Se})_2$ + $(\phi_2\text{CHSe})_2$	mêmes polarisations que pour ces composés pris séparément + polarisations pour		
	$\phi\text{CH}_2 - \text{CH}\phi_2$ $\text{CH}_2$ (AE) 340	$\text{CH}$ (AE) 430	

Signaux observés lors de la photodécomposition de dérivés séléniés et tellurés dans  $\text{CDCl}_3$ .

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (référence interne TMS)

A, absorption; E, émission; AE, absorption-émission.



	<p>CH<sub>2</sub><sup>a</sup> : E à 4,75 ppm            CH<sub>b</sub> : doublet dédoublé E à 6,30 ppm            CH<sub>2</sub><sup>d</sup> : doublet AE à 2,75 ppm            CH<sub>e</sub> : multiplet mal résolu AE à 3,30 ppm</p>
	<p>CH<sub>2</sub><sup>a</sup> : E à 5,90 ppm            CH<sub>2</sub><sup>d</sup> : doublet AE à 3,90 ppm            CH<sub>c</sub> : triplet AE à 4,50 ppm</p>
	<p>CH<sub>2</sub><sup>a</sup> : A à 5,90 ppm            CH<sub>2</sub><sup>d</sup> : A à 4,70 ppm            CH<sub>c</sub> : A à 4,98 ppm</p>
	<p>CH<sub>2</sub><sup>a</sup> : E à 1,90 ppm</p>
	<p>CH<sub>2</sub><sup>a</sup> : E à 1,78 ppm</p>
	<p>CH<sub>2</sub><sup>a</sup> : E à 3,05 ppm</p>
	<p>CH<sub>2</sub><sup>a</sup> : E à 2,90 ppm</p>

BUS  
LILLE

Signaux observés lors de la photodécomposition du diséléniure de benzyle (1, 4, 5) et du diséléniure anthryl 9-méthyle (2, 6, 7) dans CDCl<sub>3</sub>. Déplacements chimiques en ppm (référence interne TMS)  
 A, absorption; E, émission; AE absorption - émission.

L'attribution des signaux à ces composés 4 et 5 a été faite par incrémentation ; on peut remarquer en effet, en comparant les glissements chimiques que lorsque l'on passe d'un dérivé comportant le groupement benzyle à un dérivé comportant le groupement 9 anthrylméthyle, le méthylène subit un déplacement chimique de 1,1 à 1,15 ppm vers les champs faibles.

Des polarisations sont également obtenues pour des composés du type semi-benzène (composés 1, 2, 3 dans le tableau II). L'attribution des signaux a été faite à partir des glissements chimiques de 1 donnés dans la littérature, ce composé a en effet été mis en évidence par CIDNP lors de l'étude de la photolyse de la dibenzylcétone par Fisher (16) et lors de la photodécomposition d'initiateurs de polymérisation par Borer (17). Pour 2 et 3, cette attribution a été faite par incrémentation, de la même façon que pour 4 et 5.

L'irradiation d'un mélange de deux diséléniures, le diséléniure de benzyle et le diséléniure de diphénylméthyle a conduit à l'observation de signaux correspondant au couplage des radicaux benzyle et diphénylméthyle en plus des signaux observés pour chaque composé pris séparément.

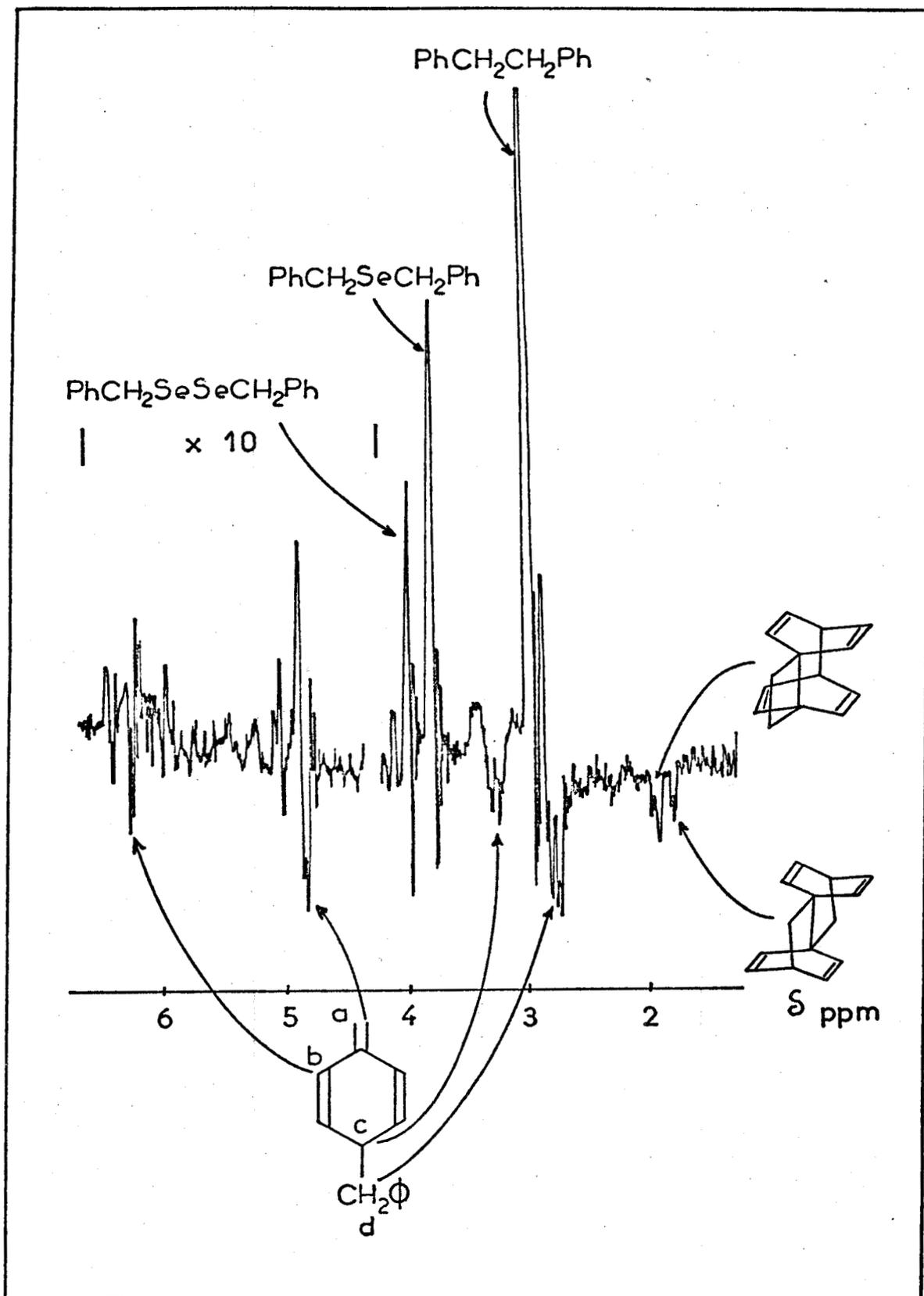
Enfin, dernier point à noter, le diséléniure et le monoséléniure de 9 anthrylméthyle conduisent à l'obtention des mêmes spectres de CIDNP alors que le monoséléniure de benzyle ne donne lieu à l'observation d'aucune polarisation.

Les figures 1 et 2 donnent respectivement les spectres obtenus lors de l'irradiation du diséléniure de benzyle et du diséléniure de 9 anthrylméthyle dans  $\text{CDCl}_3$  en présence de triphénylphosphine.

#### IV.3.2. PHOTODECOMPOSITION DU DISELENIURE DE BENZYLE A CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE

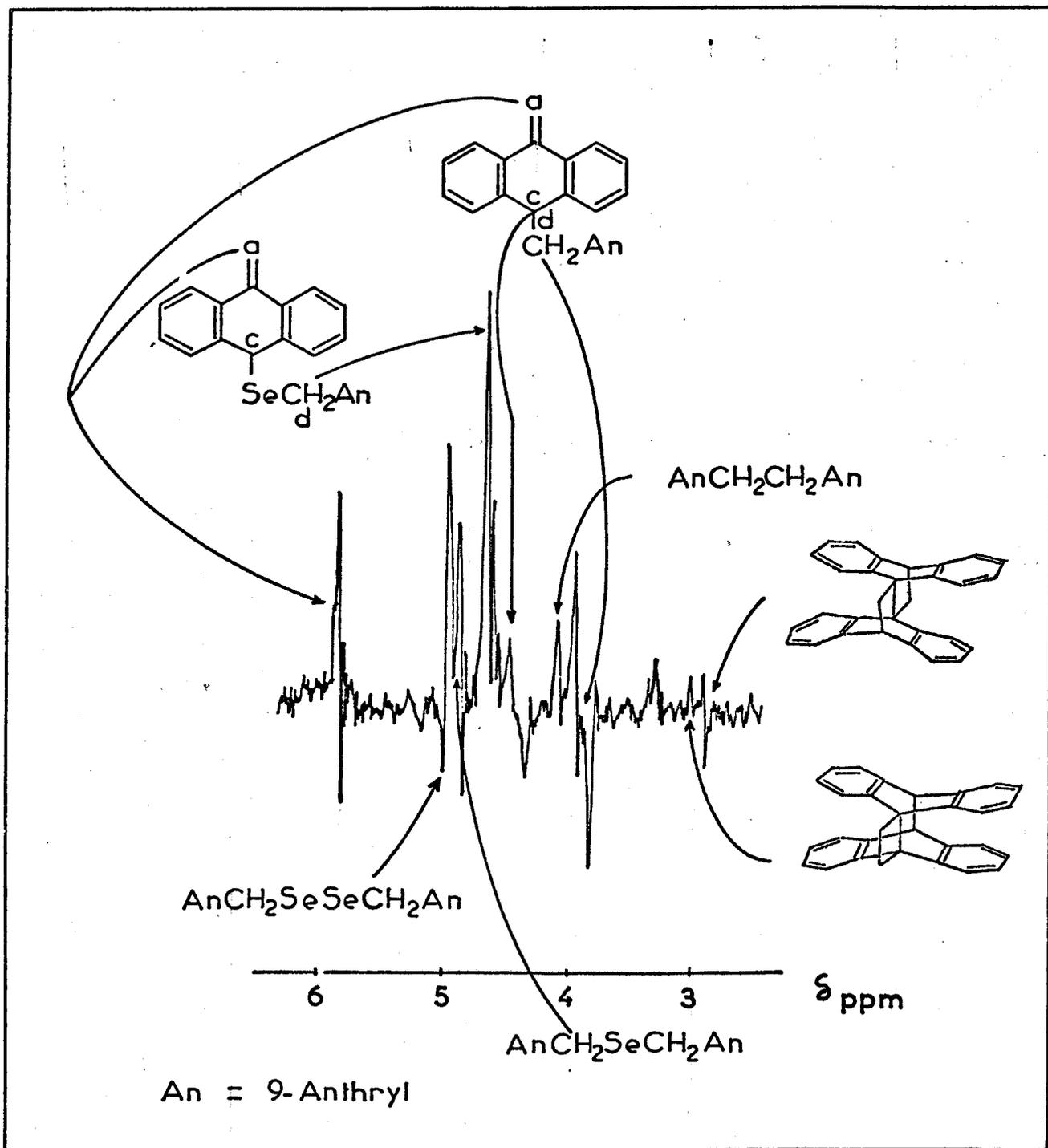
Afin d'élucider de façon plus approfondie le mécanisme de la photodécomposition des diséléniures en présence de triphénylphosphine, nous avons repris la même expérience mais cette fois dans un champ magnétique faible (70 gauss). Nous nous sommes limités au cas du diséléniure de benzyle et avons étudié les polarisations pour le produit de départ, le monoséléniure et le bibenzyle.

Le diséléniure présente toujours le même type de polarisation qui est de l'émission aussi bien à champ faible qu'à champ fort. Par contre le monoséléniure et le bibenzyle présentent de l'émission à champ faible et de l'absorption à champ fort.



BUS  
LILLE

Spectre enregistré durant la photodécomposition du disélénure de benzyle en présence de  $\text{O}_3\text{P}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .



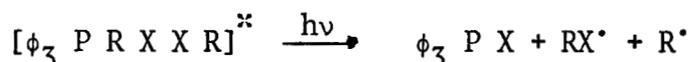
Spectre enregistré durant la photodécomposition du diséléniure d'anthryl 9-méthyle en présence de  $\phi_3\text{P}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .

IV.4 - INTERPRETATION DES RESULTATS -

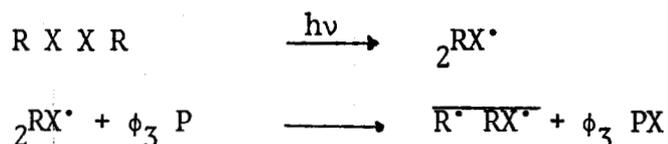
Le premier point à remarquer est qu'en l'absence de triphénylphosphine, aucune polarisation n'est observée, ceci semble donc montrer que la coupure C - Se ne se produit que très peu lors de la photolyse directe des diséléniures, elle seule en effet peut conduire à l'obtention de paires dissymétriques responsables des effets nets en CIDNP. Cette constatation est en accord avec les expériences de photochimie préparative (13) où la formation de composés du type R - R à partir de R X X R est due à la décomposition de R X R et non pas de R X X R. S'il existait une proportion suffisante de radicaux R<sup>•</sup> lors de la photolyse directe de R X X R, il n'y aurait aucune raison pour que ces radicaux ne conduisent pas à l'obtention de dimères ou de produits de dismutation comme c'est le cas pour X = S.

La réaction prédominante est donc la coupure Se - Se ou Te - Te et en présence de triphénylphosphine, on peut envisager la formation d'une paire radicalaire dissymétrique qui, nous le verrons plus loin, est l'intermédiaire central de la réaction, permettant d'expliquer toutes les polarisations que nous avons observées. Cette paire radicalaire peut se former de différentes façons :

- soit formation d'un complexe à l'état fondamental ou à l'état excité entre le diséléniure et le triphénylphosphine :



- soit une réaction de désélénation d'un radical RX par  $\phi_3 P$  suivant la réaction :



Les polarisations qui sont observées sur les composés symétriques nous obligent à faire intervenir cette deuxième hypothèse, car des effets nets sont observés et ne peuvent s'interpréter qu'en considérant la réaction :



où les polarisations des produits de la paire (B) sont gouvernées par la paire (A) par effet de mémoire.

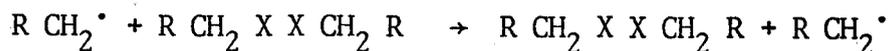
IV.4.1. POLARISATIONS DES COMPOSES DU TYPE R X X R, R X R,  
R R

Toutes les polarisations de ces produits sont dues à la paire radicalaire  $\overline{R CH_2 X \cdot \cdot CH_2 R}^F$  où  $g(R CH_2 X \cdot) > g(R CH_2 \cdot)$  (par analogie avec les valeurs de  $g$  pour  $X = O$  ou  $S$ ,  $g RS \cdot$  ou  $RO \cdot$  de l'ordre de 2,0100,  $g R CH_2 \cdot$  de l'ordre de 2,0025 (18)),  $a_{CH_2}$  dans  $R CH_2 \cdot < 0$ .

Il nous faut tout d'abord remarquer que les polarisations observées seront obligatoirement des sommes de polarisations puisque nous nous trouvons en présence de composés symétriques.

En ce qui concerne le produit  $R X X R$ , plusieurs voies de formation sont possibles :

- la reformation à partir d'une paire  $\overline{R X X' R'}$ , celle-ci semble peu probable, à moins que la coupure  $C - X$  ne se fasse par l'intermédiaire d'un état singulet, mais dans ce cas, nous aurions dû obtenir des polarisations lors des photolyses directes, ce processus étant alors prédominant (3),
- le couplage de deux radicaux  $RX \cdot$  après diffusion des radicaux hors de la paire (A) conduit par le calcul  $a$  de l'émission et doit être responsable d'une partie de la polarisation puisque cette voie est la seule possible pour la formation de diséléniure à partir de monoséléniure,
- l'attaque d'une molécule de diséléniure par le radical  $RCH_2 \cdot$ , diffusant de la paire radicalaire (A) suivant la réaction :



Cette dernière voie de formation est en accord avec les expériences menées à champ faible dans le cas du diséléniure de benzyle, en effet on observe de l'émission à toute valeur de champ, ce qui entraîne en considérant les courbes que nous avons proposées dans le chapitre II (figure 3) que le produit  $\mu a_i$  est négatif et que le produit  $\epsilon \Delta g$  est positif, donc que  $\mu$  est positif et  $\epsilon$  négatif, ce qui correspond aux paramètres à utiliser pour cette voie de formation.

De la même façon, les composés du type R X R et R R présentent de l'émission à champ faible et de l'absorption à champ fort, ceci correspond à des produits  $\mu_{\perp}$  et  $\epsilon\Delta g$  négatifs, ce qui est en accord avec le fait que ces composés sont des produits de cage de la paire (A).

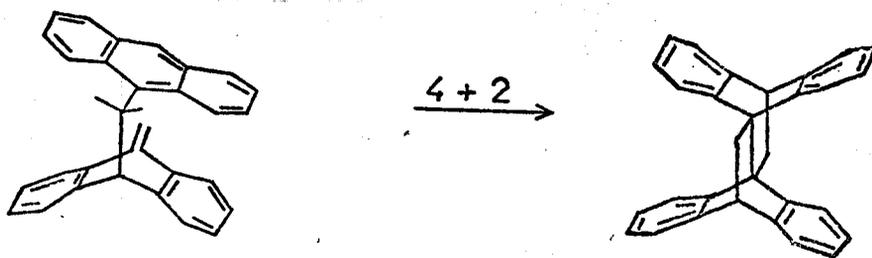
Les polarisations observées pour la formation de R R' dans le cas du mélange diséléniure de benzyle-diséléniure de diphenylméthyle sont dues à une paire radicalaire R'R' formée par rencontre après diffusion des deux types de radicaux, l'effet de multiplet (AE symétrique) ne peut provenir que d'une paire de radicaux où les facteurs g sont très proches, ce qui est le cas pour le radical benzyle ( $g = 2,0025$  (19)) et le radical diphenylméthyle ( $g = 2,0027$  (20)).

Le fait de ne pas obtenir de polarisations dans le cas du dérivé mono-sélénié benzylique n'est pas surprenant, la photodécomposition de ce produit se fait pour une longueur d'onde d'irradiation de 254 nm et le spectre de la lampe employée ayant des intensités très faibles dans cette région. Dans le cas des dérivés anthracéniques, étant donné l'augmentation du nombre de liaisons conjuguées, le spectre d'absorption est déplacé vers les plus grandes longueurs d'ondes et recoupe donc beaucoup mieux le spectre d'émission de la lampe.

#### IV.4.2. POLARISATIONS DES SEMIBENZENES, DU BIPLANENE et DU LEPIDOPTERENE

Les polarisations observées pour le monoséléniure d'anthryl 9 méthyle et de (dihydro-9-10 méthylène 10)anthryle-9 (3 dans le tableau II) proviennent de la recombinaison des radicaux R Se' et R' après réarrangement du radical R' et sont en accord avec le fait que ce composé est un produit de cage de la paire radicalaire (A). Il faut noter que les paramètres à utiliser sont ceux du radical avant réarrangement.

Le lépidoptérène est formé par cycloaddition thermique (4 + 2) (réaction de Diels-Alder) du (anthryl-9 méthyl) 10 méthylène-9 dihydro-9,10 anthracène 2.

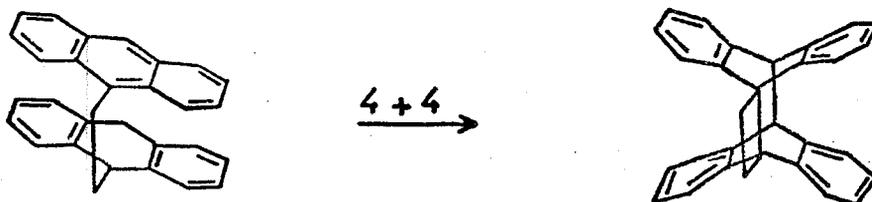


(anthryl-9 méthyl) 10  
méthylène-9  
dihydro 9-10 antracène

lépidoptérène

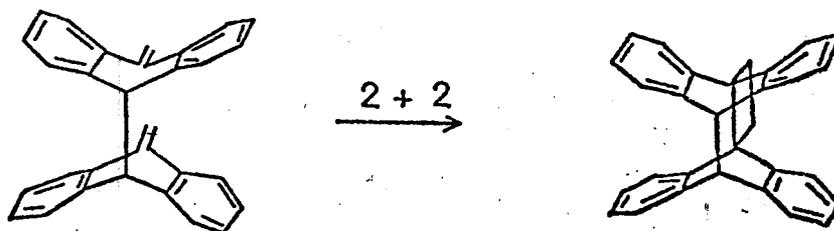
Il a été montré récemment (21) que ces deux composés étaient en équilibre en solution. Le fait d'observer des polarisations pour le lépidoptérène entraîne que le temps de relaxation des protons méthyléniques dans les semi-benzènes est plus long que le temps de réaction qui donne lieu à la formation de ce composé ; on peut d'ailleurs remarquer que l'amplitude des polarisations est fortement diminuée (cf. figure II, doublets AE à 3,90 et 2,90 ppm) à cause de la perte d'intensité pendant le temps de relaxation.

Le biplanène est formé photochimiquement à partir du di(anthryl-9) 1-2 éthane par cycloaddition (4 + 4). Tout d'abord, comme pour le lépidoptérène, il faut que le temps de réaction soit inférieur au temps de relaxation des protons. D'autre part, le fait d'observer des polarisations inverses pour le di(anthryl-9) 1-2 éthane et pour le biplanène nous amène à penser que cette voie n'est pas la principale responsables des polarisations. Une autre voie de formation est envisageable, il s'agit d'une cycloaddition (2 + 2) à partir de diméthylène 10 10' tétrahydro 9 9' 10 10' dianthryl 9 9'.



di (anthryl-9)  
1-2 éthane

biplanène



Nous n'avons pas observé de polarisations pour ce composé mais il est probable que les signaux correspondants aux groupements méthylènes soient confondus avec le méthylène du (anthryl-9 méthyl) 10 méthylène-9 dihydro 9-10 anthracène 2. Le diméthylène 10 10' tétrahydro 9 9' 10 10' dianthryl 9 9' serait formé par couplage de deux radicaux méthylène 10 anthryle 9.

Dans le cas du diséléniure de benzyle, des polarisations sont observées pour des composés homologues du biplanène et du lépidoptérène (composés 4 et 5 dans le tableau II). Cette attribution des signaux est logique, les spectres obtenus étant superposables en faisant une translation de 1,1 ppm. Ces composés n'ont jamais été isolés chimiquement, reconduisant très rapidement au composé réaromatisé.

#### IV.5 CONCLUSION -

Le schéma réactionnel I permet de résumer le mécanisme de formation des produits au cours de la photodécomposition des diséléniures que nous avons étudiés en présence de triphénylphosphine.

Les polarisations observées sont en accord avec les polarisations calculées et ce schéma où l'intermédiaire central est la paire radicalaire  $\text{R CH}_2 \text{ X} \cdot \cdot \text{CH}_2 \text{ R}$  <sub>T,F</sub> est valable pour le monoséléniure et le sulfure d'anthryl-9 méthyle.

Des essais d'inhibition de la réaction par des inhibiteurs d'états singulets (pérylène) et par des inhibiteurs d'états triplets (rubrène) se



sont révélés difficilement interprétables, se traduisant par des variations d'intensité des polarisations de l'un ou l'autre des composés formés. Il semblerait donc que cette réaction de photodécomposition se fasse à la fois à partir des deux états et que les paires radicalaires responsables des polarisations soient formés par rencontre de radicaux qui doivent diffuser hors de la cage de solvant aussitôt après leur formation.

Dans cette étude, nous avons pu mettre en évidence les intermédiaires de formation des lépidoptérène et biplanène ainsi que les homologues de ces composés en série benzénique.

Enfin, la mise en oeuvre de réactions à champ faible nous a permis d'obtenir des renseignements supplémentaires sur le mode de formation des produits et est venue compléter les résultats obtenus à champ fort.

-----

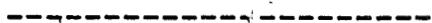
B I B L I O G R A P H I E

-----

- (1) a) D.L. KLAYMAN et W.H.H. GUNTHER  
"Organic Selenium Compounds : Their Chemistry and Biology"  
Wiley Interscience, New York, 1973.
- b) A. ZINGARO et K. IRGOLIC  
"Tellurium", W.C. Cooper, Ed., Van-Nostrand Reinhold Co,  
New York, 1971.
- (2) S.M. ROSENFELD, R.G. LAWLER et H.R. WARD  
J. Amer. Chem. Soc. 94, 26, 9255 (1972).
- (3) J.Y.C. CHU, D.G. MARSH et W.H.H. GUNTHER  
J. Amer. Chem. Soc. 97, 4905 (1975).
- J.Y.C. CHU et D.G. MARSH  
J. Org. Chem. 41, 3204 (1976).
- J.Y.C. CHU et J.W. LEWICKI  
J. Org. Chem. 42, 2491 (1977).
- (4) A. CÔTURE, A. LABLACHE-COMBIER, R. LAPOUYADE et G. FELIX  
J. Chem. Research (S), 258-259 (1979)  
(M), 2887-2897 (1979).
- (5) G. FELIX, R. LAPOLYADE, A. CASTELLAN , H. BOUAS-LAURENT,  
J. GAULTIER et C. HAUW  
Tetrahedron Letters 409 (1975).
- (6) E. BLOCK  
Quart. Rep. Sulfur. Chem. 4, 283 (1969).
- (7) P.M. RAO, J.A. COPECK et A.R. KNIGHT  
Can. J. Chem. 45, 1369 (1967).
- (8) C. WALLING et R. RABINOWITZ  
J. Amer. Chem. Soc. 81, 1137 (1959).

- (9) A.B. CALLEAR et D.R. DICKSON  
Trans. Faraday. Soc. 66, 1987 (1970).  
G.W. BYERS, H. GRUEN, H.G. GILES, H.N. SCHOTT et J.A. KAMPMEIER  
J. Amer. Chem. Soc. 94, 1016 (1972)  
Tetrahedron Letters 3925 (1972).
- (10) W.L. WALLACE, R.P. VAN DUYNÉ et F.D. LEWIS  
J. Amer. Chem. Soc. 98, 5319 (1976).
- (11) T. OHMAE, S. OMNISHI, K. KUWATA, H. SAKURAI et I. NITTA  
Bull. Chem. Soc. Japan 40, 226 (1967).
- (12) C. WALLING et R. RABINOWITZ  
J. Amer. Chem. Soc. 81, 1243 (1959).
- (13) J.Y.C. CHU et D.G. MARSCH  
VIth IUPAC Symposium on Photochemistry, Aix en Provence,  
19-23 juillet 1976.
- (14) R.J. CROSS et D. MILLINGTON  
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 455 (1975).
- (15) H.K. SPENCER et M.P. CAVA  
J. Org. Chem. 42, 2937 (1977).
- (16) H. LANGHALS et H. FISCHER  
Chem. Ber. 111, 543 (1978).
- (17) A. BÖRER, R. KIRCHMAYR et G. RIST  
Helv. Chim. Acta 61, 305 (1978).
- (18) H. FISCHER  
Magnetic Properties of free radicals, band I, vol. 1,  
Springer Verlag.
- (19) G.L. CLOSS  
23<sup>rd</sup> Congress IUPAC, Butterworths London 4, 19 (1971).
- (20) F.J. ADRIAN  
J. Chem. Phys. 54, 3912 (1971).
- (21) H.P. BECKER et K. SANDROSS  
Chem. Phys. Letters 55, 498 (1978).

PARTIE EXPÉRIMENTALE



PARTIE EXPERIMENTALE

S O M M A I R E

PAGE

I - ENREGISTREMENT DES SPECTRES.....	77
II - IRRADIATION DES ECHANTILLONS.....	77
II.1. - IRRADIATIONS DANS LE SPECTROMETRE R.M.N.....	77
II.2. - IRRADIATIONS DANS UN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE	78
III - PRODUITS UTILISES, CONCENTRATION DES SOLUTIONS.....	78
III.1 - PHOTOREDUCTION DE BENZOPHENONES.....	78
III.1.1. - Photoréduction par les sulfures..	79
III.1.2. - Photoréduction par les lactames et les amides.....	79
III.1.3. - Photoréduction par les phtalimidi- nes et les dihydroisoquinolones..	80
III.2 - PHOTODECOMPOSITION DE DERIVES SELENIES ET TELLURES	81
BIBLIOGRAPHIE.....	82

## I - ENREGISTREMENT DES SPECTRES -

Tous les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL C 60 HL dans les conditions suivantes :

R.F. Level : 24 db  
Amplitude : 0,1 x 5  
Modulation : 4 x 5  
Réponse : 1  
Référence : T.M.S.  
T° : 40°C

Les tubes employés pour les enregistrements de spectres sont des tubes Pyrex de 5 mm de diamètre.

## II - IRRADIATION DES ECHANTILLONS -

Tous les échantillons ont été irradiés à l'aide d'une lampe de 1000 W haute pression à vapeur de mercure PHILIPS SP 1000. L'alimentation de cette lampe a été réalisée par nos soins au laboratoire (1).

### II.1 IRRADIATION DANS LE SPECTROMETRE R.M.N.

Afin d'irradier les échantillons au niveau de la zone de détection du spectromètre R.M.N., nous avons utilisé une sonde, commercialisée par la Société JEOL, mise au point par Shindo et Maruyama (2) pour l'irradiation in situ, comportant sur le dessus un trou ( $\phi = 13$  mm) permettant d'envoyer la lumière sur un miroir d'aluminium à 45°, traité pour éliminer une partie des infrarouges, par réflexion sur ce miroir, le faisceau arrive au niveau de la zone de détection et un second passage est possible par réflexion sur un miroir concave fixé sur le dewar en quartz servant à la régulation de température.

Ce montage ne permettant pas d'admettre un maximum de puissance au niveau de la zone de détection, nous avons été amenés à le modifier (3) en y ajoutant un barreau de quartz (Spectrosil  $\phi = 1,32 \pm 0,1$  mm, longueur :  $120 \pm 0,5$  mm), utilisé comme guide de lumière et plongeant dans la sonde jusqu'au niveau du miroir installé à 45°. D'autre part, entre le miroir et la zone de détection, un condenseur en quartz (Spectrosil,  $f = 30$  mm) a été installé, de façon

à focaliser le faisceau réfléchi au niveau du tube R.M.N. dans la zone de détection.

L'irradiation des échantillons est faite par focalisation sur la face supérieure du guide de lumière à l'aide d'un condenseur en quartz (Spectrosil,  $\phi = 50$  mm,  $f = 75$  mm).

Entre ce condenseur en quartz et la source, une cellule à circulation d'eau de 3 cm d'épaisseur à fenêtre de quartz est intercalée afin de filtrer la plus grosse partie du rayonnement infrarouge émis par la source. Ceci permet de diminuer fortement l'élévation de température que subit l'échantillon et par suite le dérèglement de la sonde de détection du spectromètre. Cette cellule permet en outre d'utiliser des filtres liquides afin de ne laisser passer que certaine partie du spectre d'émission de la lampe. La figure 1 montre le montage général utilisé.

## II.2. IRRADIATION DANS UN CHAMP MAGNETIQUE FAIBLE -

Les tubes R.M.N. sont dans ce cas irradiés dans la zone correspondant à la zone de détection du spectromètre R.M.N.. Ils sont placés dans l'entrefer d'un électroaimant auxiliaire (DRUSCH) et la lumière est focalisée au niveau de l'entrefer. Les échantillons sont irradiés durant 60 secondes et transférés dans le spectromètre R.M.N. de façon à ce que le spectre soit enregistré 5 secondes au maximum après l'arrêt de l'irradiation.

## III - PRODUITS UTILISES - CONCENTRATION DES SOLUTIONS -

Les solvants deutériés utilisés ( $C_6D_6$ ,  $CD_3CN$ ,  $CDCl_3$ ,  $CD_3COCD_3$ ) sont des produits du Service des Molécules Marquées du C.E.A. à Saclay.

Le tétraméthylsilane est un produit Spectroscopie Spin et Techniques.

### III.1. PHOTOREDUCTION DE BENZOPHENONES

La 4,4' dichloro benzophénone, la 4,4' diméthoxybenzophénone, la décafluorobenzophénone sont des produits Aldrich.

La benzophénone et le tétrachlorure de carbone sont des produits Merck.

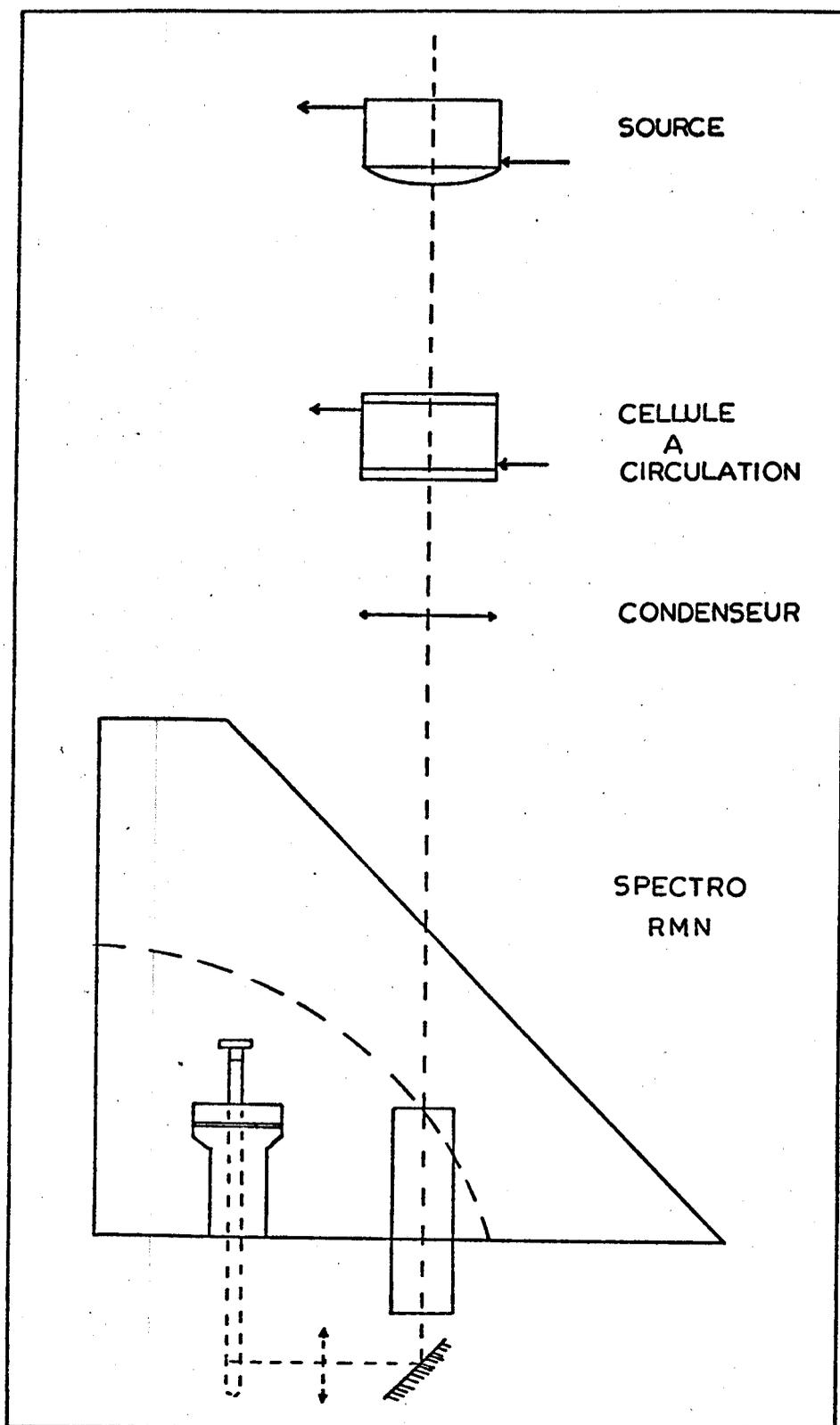


Schéma général du montage optique pour l'irradiation des échantillons au niveau de la zone de détection de la sonde RMN.

### III.1. PHOTOREDUCTION PAR LES SULFURES

Les sulfures de méthyle, d'éthyle et le tétrahydrothiophène sont des produits Merck.

Les sulfures de phényle et d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, les 1-3 et 1-4 dithiane sont des produits Aldrich.

Les séléniures d'éthyle et de phényle, de propyle et de phényle, d'isopropyle et de phényle ont été synthétisés par réaction du séléno-phénol (4) avec les halogénures d'alkyles correspondants suivant les méthodes décrites par Nardelli (5) et Foster (6).

Les solutions dans le benzène ou l'acétonitrile perdeutérié ont des concentrations :

- 0,04 M/l de benzophénone
- 0,5 M/l de sulfure ou de séléniure

Les réactions en présence de tétrachlorure de carbone sont faites avec les mêmes concentrations en benzophénone et en sulfure, la concentration en  $\text{CCl}_4$  étant de 0,1 M/l.

Toutes les solutions ont été dégazées ( $10^{-5}$  mm Hg) avant irradiation.

### III.1.2. Photoréduction par les lactames et les amides

La pyrrolidone 2, la méthyl 1 pyrrolidone 2, la pipéridone 2, la méthyl-1 pipéridone 2 et l' $\epsilon$ -caprolactame sont commercialisées par Aldrich.

Les autres lactames et amides ont été synthétisées par Y. Troin et R. Remuson (Laboratoire de Monsieur le Professeur GRAMAIN) que nous tenons à remercier de nous avoir également fourni les produits des réactions photochimiques afin d'attribuer avec certitude les signaux observés.

Les synthèses ont été faites en utilisant les méthodes suivantes :

- méthyl-5 pyrrolidone 2 : par chauffage d'un mélange d'acide lévulique et de formamide (7)
- diméthyl-1,5 pyrrolidone 2 : par chauffage à l'autoclave d'un mélange d'acide lévulique, de méthylamine, d'hydrogène et de Nickel de Raney (8).

- N acétyl pyrrolidine : par N acétylation de la pyrrolidine par le chlorure d'acétyle (9).
- N benzoyl pyrrolidine : par réaction du chlorure de benzoyle sur la pyrrolidine (9).

Les solutions employées (dans  $C_6D_6$  ou  $CD_3CN$ ) ont les concentrations suivantes : 0,1 M en lactame ou en amide, 0,04 M en benzophénone ; 0,1 M en  $CCl_4$  lors des réactions de piégeage.

Le dégazage des échantillons, n'apportant aucune modification aux spectres obtenus, s'est avéré inutile.

### III.1.3. Photoréduction par les phthalimidines et les dihydroisoquinolones

Les produits de départ et les produits de réaction ou leurs spectres R.M.N. nous ont été fournis par N. Simonet (Laboratoire de Monsieur le Professeur Gramain) que nous remercions.

Les synthèses suivantes ont été employées :

- phthalimidine : par chauffage à l'autoclave du phtalide avec une solution de  $NH_4OH$  (10)
- N méthylphthalimidine : par chauffage à l'autoclave du phthalide avec une solution éthanolique de méthylamine (11)
- N éthylphthalimidine : même méthode mais avec l'éthylamine.
- dihydro-3,4 isoquinolone 1 : par action du chloroformiate d'éthyle sur la  $\beta$  phénylamine, puis cyclisation du carbamate obtenu (12).
- N méthyl dihydro-3,4 isoquinolone 1 : par méthylation ( $NaH$ ,  $CH_3I$ ,  $C_6D_6$ ) de la dihydro 3,4 isoquinolone (13)
- dihydro 1-4 isoquinolone 3 : par réarrangement de Schmidt de l'indanone 2 (14)
- N méthyl dihydro-1,4 isoquinolone 3 : par méthylation de la dihydro 1,4 isoquinolone (13b).

Les solutions (dans  $C_6D_6$  ou  $CD_3CN$ ) ont des concentrations 0,1 M en phtalimidine ou dihydroisoquinolone, 0,04 M en benzophénone ; 0,1 M en  $CCl_4$ .

L'oxygène dissous étant consommé rapidement en début d'irradiation, le dégazage des solutions s'est avéré inutile.

### III.2. PHOTODECOMPOSITION DE DERIVES SELENIÉS ET TELLURES

Les solutions de dérivés sélénés ou tellurés ont été irradiées dans le chloroforme ou l'acétonitrile deutérié. L'attribution des signaux a été faite par comparaison à des échantillons authentiques. Les méthodes employées pour les synthèses sont les suivantes (15) :

- sélénure de benzyle : par réaction de  $NaSeH$ , préparé à partir de  $Se$  et de  $NaBH_4$ , sur le chlorure de benzyle (16)
- sélénure d'anthryl-9 méthyle : même réaction sur le chlorométhyl 9 anthracène
- sulfure d'anthryl-9 méthyle : par réaction de  $Na_2S$  sur le chlorométhyl 9 anthracène (17)
- disélénure de benzyle : par réaction de  $Na_2Se_2$  sur le chlorure de benzyle (15)
- disélénure de diphénylméthyle : même réaction sur le diphénylchlorométhane
- disélénure d'anthryl-9 méthyle : même réaction sur le chlorométhyl 9 anthracène
- ditellure de benzyle : par action de l'acide hypophosphoreux sur le tellurocyanate de benzyle préparée par réaction du chlorure de benzyle sur un mélange de  $KCN$  et de Tellure élémentaire (18).

Les solutions  $10^{-1}$  M n'ont pas été dégazées avant irradiation.

-----

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

---

- (1) Nous remercions Monsieur J.C. MARCHAL, Technicien C.N.R.S. au laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Surfaces (Professeur J.P. BONNELLE) de l'Université des Sciences de Lille, de ses précieux conseils pour la réalisation de cette alimentation.
- (2) K. MARUYAMA, H. SHINDO, T. OTSUKI et T. MARUYAMA  
*Bull. Chem. Soc. Jap.* 44, 2756 (1971).
- (3) S. CAPLAIN et G. VERMEERSCH  
*Org. Mag. Res.* 8, 277 (1976).
- (4) *Organic Synthese Vol. III*, p. 771.
- (5) M. NARDELLI et L. CHIERIA  
*Ann. Chim. (Rome)* 42, 111 (1952).
- (6) D.G. FORSTER et S.F. BROWN  
*J. Amer. Chem. Soc.* 50, 1184 (1928).
- (7) N. SUGIMOTO  
*J. Pharm. Soc. Japan* 64, 192 (1944)  
*Chem. Abstr.* 45, 2862 (1951).
- (8) R.L. FRANK, W.R. SCHMITZ et B. ZEIDMAN  
*Organic Synthese, Coll. Vol. II*, p. 238.
- (9) A. CAHOURS  
*Annales de Chimie et de Physique* 38, 76 (1853).
- (10) C. GRAEBE  
*Ber.* 17, 2598 (1884).
- (11) BARBIER  
*C.R. Acad. Sci.* 107, 921.

- (12) P.T. LANSBURY, J.G. COLSON et N.R. MANCUSO  
J. Amer. Chem. Soc. 86, 5225 (1964).
- (13) a) W. SCHNEIDER et B. MULLER  
Arch. Pharm. 291/63, 560 (1958).  
b) E. HOFT et H. SCHULTZE  
J. Prakt. Chem. 32 (4), 12 (1966).
- (14) T. NAITO et J. OKUMURA  
Japan Kobai 5 mars 1974, Chem. Abstr. 80, 145847 (1974).
- (15) Nous remercions Monsieur A. COUTURE pour la synthèse de ces composés et Monsieur LAPOUYADE que nous a fourni le sulfure d'anthryl-9 méthyle ainsi que des échantillons authentiques de lépidoptérène et de biplanène.
- (16) D.L. KLAYMAN et T.S. CRIFFIN  
J. Amer. Chem. Soc. 95, 197 (1973).
- (17) CARPINO et ADAMS  
Org. Syntheses 50, 31 (1970).
- (18) H.K. SPENCER, M.V. LAKSHMIKANTHAM et M.P. CAVA  
J. Amer. Chem. Soc. 99, 1470 (1977).

