

50376  
1981  
160

50376  
1981  
160

THESE

---

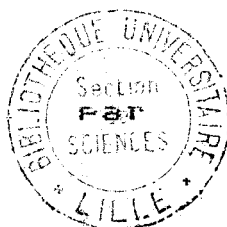
Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

( SPECTROCHIMIE )



THIERRY DELATOUR

ISOMERISATION ET DEGRADATION SOUS IRRADIATION LASER  
DU RÉTINAL ET DE LA N-RÉTINYLIDÈNE N-BUTYLAMINE  
TOUT TRANS DANS DIVERS SOLVANTS  
ETUDE PAR SPECTROMÉTRIES RAMAN ET ELECTRONIQUE

soutenue le 17 novembre 1981 devant la commission  
d'examen

MM. J. LASCOMBE	PRESIDENT
M. BRIDOUX	RAPPORTEUR
G. TURRELL	EXAMINATEUR
C. DE LOZE	" "
R. WILBRANDT	INVITE



Monsieur DELHAYE, Directeur du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Thiais, a bien voulu m'y accueillir et suivre l'évolution de cette étude. Je lui en suis sincèrement reconnaissant.

Mademoiselle de LOZE, Maître de Recherches au CNRS, a assuré la direction de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide efficace et amicale et sa rigueur scientifique tant dans l'interprétation des phénomènes que dans la rédaction de ce mémoire.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur LASCOMBE qui me fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur BRIDOUX d'avoir suivi avec intérêt le développement de cette étude en spectrométrie Raman et d'avoir accepté de juger ce travail. Les discussions avec Monsieur WILBRANDT, du RISØ National Laboratory de Copenhague, m'ont été fort utiles ; je le remercie ainsi que Monsieur le Professeur TURRELL d'avoir accepté de se joindre au jury.

Je remercie chaleureusement Monsieur FAVROT, Maître Assistant à l'Université de Paris VI, qui m'a également aidé et suivi et avec lequel j'ai eu de nombreuses et fructueuses discussions. Mes remerciements s'adressent aussi à Madame BARON et Monsieur PICQUENARD pour leur participation à certaines études et expériences. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Madame BELLOC qui a réalisé les synthèses de l'imine du rétinol et m'a prodigué de nombreux conseils pour la préparation des échantillons.

J'adresse enfin mes vifs remerciements à Monsieur SAGON pour son aide et ses conseils techniques en spectrométrie Raman, à Mesdames LAGARDE, PERREAU, DESMOUCEAUX et Monsieur BLONDIN qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire, ainsi qu'à l'ensemble des personnes du laboratoire pour l'agréable atmosphère de collaboration dans laquelle j'ai travaillé.



## S O M M A I R E

I N T R O D U C T I O N.....	11
M E T H O D E S   E X P E R I M E N T A L E S.....	17
1 è r e   P A R T I E : I S O M E R I S A T I O N E T " D E G R A D A T I O N " D U R E T I N A L T O U T T R A N S S O U S I R R A D I A T I O N L A S E R.....	23
I - B I B L I O G R A P H I E E T S I T U A T I O N D U T R A V A I L.....	25
I-A - S p e c t r e s é l e c t r o n i q u e s d e s r é t i n a l s.....	25
I-B - S p e c t r e s R a m a n e t I n f r a r o u g e d e s r é t i n a l s.....	28
B-1 - C a r a c t é r i s t i q u e s d e s s p e c t r e s é l e c t r o n i q u e s e t R a m a n e n f o n c t i o n d e l a l o n g u e u r d e l a c h a î n e p o l y é n i q u e....	29
B-2 - B a s e s t h é o r i q u e s d ' i n t e r p r é t a t i o n d e s s p e c t r e s d e v i b r a t i o n d e s r é t i n a l s.....	30
B-3 - A t t r i b u t i o n e x p é r i m e n t a l e d e s d i f f é r e n t e s b a n d e s....	31
B-3-1 - R é g i o n 1 6 2 0 - 1 7 0 0 $\text{cm}^{-1}$ : $\nu \text{C}=\text{O}$ .....	31
B-3-2 - R é g i o n 1 5 0 0 - 1 6 2 0 $\text{cm}^{-1}$ : $\nu \text{C}=\text{C}$ .....	33
B-3-3 - R é g i o n 1 3 0 0 - 1 5 0 0 $\text{cm}^{-1}$ : D é f o r m a t i o n d e s m é t h y l e .....	33
B-3-4 - R é g i o n 9 9 0 - 1 3 0 0 $\text{cm}^{-1}$ : $\delta \text{C}-\text{C}-\text{H} + \nu \text{C}=\text{C} + \nu \text{C}-\text{C}$ ....	34
B-3-5 - R é g i o n e n d e ç à d e 9 9 0 $\text{cm}^{-1}$ .....	35
I-C - P h o t o i s o m é r i s a t i o n.....	35
I-C - S i t u a t i o n d u t r a v a i l.....	38
I I - I D E N T I F I C A T I O N D E S P R O D U I T S D ' I S O M E R I S A T I O N E T D E D E G R A D A T I O N D U R E T I N A L T R A N S.....	41
II-A - I d e n t i f i c a t i o n d e s i s o m è r e s.....	41
II-B - I d e n t i f i c a t i o n d e s p r o d u i t s d e d é g r a d a t i o n.....	50
B-1 - C o m p o s é s c a r a c t é r i s é s p a r s p e c t r o s c o p i e é l e c t r o n i q u e.	50
B-2 - C o m p o s é c a r a c t é r i s é p a r s p e c t r o m é t r i e R a m a n.....	53
C o n c l u s i o n.....	57
I I I - C O N D I T I O N S D ' I S O M E R I S A T I O N E T D E D E G R A D A T I O N D U R E T I N A L T R A N S.....	59
III-A - M é t h o d e d ' a n a l y s e d e s s p e c t r e s.....	59
A-1 - M e s u r e d e l a d é g r a d a t i o n.....	59
A-2 - E s t i m a t i o n d e s p r o p o r t i o n s r e l a t i v e s d ' i s o m è r e s.....	60
A-3 - P r é s e n t a t i o n g é n é r a l e d e s r é s u l t a t s.....	64
III-B - I n f l u e n c e d e l a l o n g u e u r d ' o n d e.....	66
III-C - I n f l u e n c e d e l a p u i s s a n c e i n c i d e n t e.....	68

III-D - Influence des solvants.....	68
III-E - Discussion.....	72
IV - MECANISME POSSIBLE DE LA DEGRADATION DU RETINAL TRANS.....	75
IV-A - Généralités.....	76
IV-B - Equations cinétiques générales.....	76
B-1.....	76
B-2.....	81
IV-C - Application aux expériences effectuées.....	81
C-1.....	81
C-2.....	82
IV-D - Calculs.....	86
D-1 - Hypothèse a.....	87
D-2 - Hypothèse b.....	87
D-3 - Hypothèse c.....	87
D-4 - Hypothèse d.....	87
D-5 - Hypothèse e.....	90
D-6 - Hypothèse f.....	90
IV-E - Résultats.....	90
IV-F - Discussion.....	96

2 è m e P A R T I E : DONNES SPECTROSCOPIQUES SUR LA  
N-RETINYLIDENE TOUT TRANS N-BUTYLAMINE : ISOMERISATION,  
DEGRADATION, INTERACTIONS AVEC DES DONNEURS DE PROTONS..... 99

I - BIBLIOGRAPHIE ET SITUATION DU TRAVAIL.....	101
I-A - Spectres électroniques.....	101
A-1 - Spectres des imines.....	101
A-2 - Spectres des imines protonées.....	102
I-B - Spectres Raman et infrarouge.....	104
I-C - Photochimie.....	109
I-D - Interactions des imines avec les donneurs de proton et situation du travail.....	112
II - PRESENTATION DES SPECTRES DE REFERENCE DE LA NRB SOLIDE....	115
III - ISOMERISATION ET DEGRADATION DE LA N-RETINYLIDENE TOUT TRANS N-BUTYLAMINE SOUS IRRADIATION LASER ET COMPARAISON AVEC LE RETINAL TRANS.....	119
III-A - Isomérisation par irradiation loin du maximum d'absorption électronique.....	119
III-B - Dégradation par irradiation loin du maximum d'absorption.....	122

III-C - Dégradation par irradiation dans la bande d'absorption.....	124
III-D - Espèces présentes - Leurs caractéristiques.....	126
Conclusion.....	129
IV - CONDITIONS DE FORMATION DE LA LIAISON HYDROGENE ET DE LA PROTONATION.....	131
IV-A - Spectrométries utilisées.....	131
A-1 - Infrarouge.....	131
A-2 - Spectres électroniques.....	132
A-3 - Spectres Raman.....	132
IV-B - Système NRB - HFIP - n-hexane (cas d'un solvant inerte)..	133
IV-C - Cas d'un solvant accepteur de proton (tétrahydrofuranne).	135
IV-D - Cas des solvants chlorés.....	137
IV-E - Mélange ternaire NRB - HFIP - Ethanol.....	140
Conclusion.....	142
C O N C L U S I O N.....	145
B I B L I O G R A P H I E.....	151





## INTRODUCTION

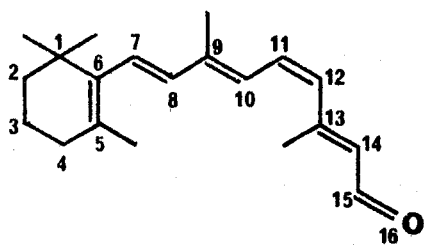


La vision, chez les Vertébrés et les Invertébrés, a pour étape initiale l'absorption de la lumière par un pigment, la rhodopsine, suivie d'un cycle de transformations de ce pigment. Chez les Bactéries le cycle de transport des protons, de l'intérieur de la membrane vers l'extérieur, est le seul système photosynthétique connu en dehors de la photosynthèse; il met en jeu une protéine semblable à la rhodopsine, la bactériorhodopsine. Dans les deux cas le chromophore est constitué par une base de Schiff du rétinol.

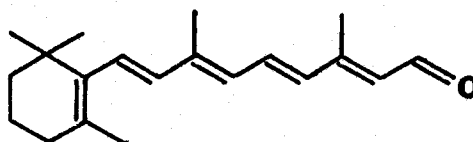
Le rétinol et ses bases de Schiff ont fait l'objet de nombreuses études, en relation avec les questions posées par les cycles des deux grands mécanismes cités ci-dessus (1,2) :

1. Nature et propriétés des états excités produits par l'absorption de la lumière.

2. Mécanisme des isomérisations du chromophore. En effet, dans la rhodopsine le rétinol est en configuration 11 cis et se transforme en tout trans au cours du cycle, la plupart des auteurs admettant que cette isomérisation se produit au cours de la première étape (photochimique).

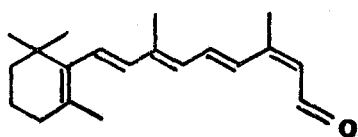


11 cis



tout trans

Dans la bactériorhodopsine le rétinale est tout trans, la protéine adaptée à l'obscurité étant constituée d'un mélange de tout trans et de 13 cis



13 cis

D'autres isomérisations sont en principe possibles : 9 cis, 7 cis.

3. Caractérisation et mécanisme du transfert de proton sur la liaison imine. En effet beaucoup d'auteurs admettent que, dans la rhodopsine, le rétinale, lié par liaison covalente à une lysine de l'opsine, est protoné par un autre résidu; d'autres auteurs supposent qu'il existe au départ une simple liaison hydrogène et que la protonation se produit par absorption d'un proton (3). De toutes manières la suite du cycle implique le départ d'un proton. Les mouvements du proton sont également fondamentaux dans la bactériorhodopsine.

Les méthodes spectroscopiques (absorption électronique, absorption infrarouge, diffusion Raman) ont été beaucoup utilisées. Les spectres électroniques de la rhodopsine ont été enregistrés dès les années 30 (4). Les rétinals ont été très étudiés par la même méthode (5) et par spectrométrie infrarouge à partir de 1955. Le Raman de résonance est utilisé pour les pigments visuels et leurs dérivés depuis une dizaine d'années (6). Il présente l'avantage, grâce à l'intensification due au phénomène de résonance, d'analyser le seul chromophore même en présence de son apoprotéine.

L'étape primaire des cycles de la rhodopsine et de la bactériorhodopsine intervient avec une vitesse de l'ordre de la picoseconde, les étapes suivantes en nanosecondes ou microsecondes. Par ailleurs, le passage de l'état fondamental à l'état excité et la durée de vie des états excités sont relative-

ment lents : on admet que le singulet du 11 cis se produit en une trentaine de picosecondes, se désexcite sur le triplet qui a lui-même une durée de vie de l'ordre de la microseconde (7,53).

Les techniques du Raman rapide développées au laboratoire devraient donc permettre a priori d'aborder divers problèmes : mise en évidence d'états excités, mesure de vitesses d'isomérisation ou de transfert de proton.

Toutefois, avant d'aborder ce genre d'étude, il nous a semblé important de caractériser un peu mieux la photochimie du chromophore (rétinal et base de Schiff) sous irradiation laser. En effet la littérature contient deux sortes de données disjointes :

- caractérisation des composés (isomères, bases de Schiff protonées ou non) par spectrométrie Raman, en se préservant autant que possible de réactions photochimiques.

- excitation photochimique, monochromatique ou non, et analyse des produits formés par absorption électronique ou chromatographie.

Jusqu'à présent le laser n'a pas été utilisé conjointement comme moyen d'irradiation et moyen d'analyse. En outre des phénomènes qualifiés de "dégradation" sous irradiation laser n'ont jamais été clairement caractérisés.

Il est évident que les techniques de Raman rapide et de Raman conventionnel font appel à des conditions très différentes (puissance de crête et temps d'irradiation notamment) qui imposent des précautions quant à leur comparaison. Toutefois le Raman conventionnel permet de constituer un corpus de données sur les composés présents et donc de les identifier par la suite s'ils se forment lors de l'examen en Raman rapide.

Dans la première partie de ce travail consacrée au rétinol, après un exposé bibliographique, nous avons cherché à caractériser l'isomérisation et la "dégradation" du rétinol sous irradiation laser et nous verrons que les résultats obtenus sont plus complexes qu'on ne pourrait s'y attendre.

Dans la deuxième partie, introduite également par une bibliographie, nous rapporterons quelques expériences préliminaires concernant une imine du rétinol : stabilité de cette imine par rapport à la dégradation et à l'isomérisation; étude d'un système permettant d'obtenir à la fois la protonation et la liaison de l'imine par liaison hydrogène avec un solvant.

**METHODES EXPERIMENTALES**





## I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

### A. Produits utilisés

Le rétinol tout trans (Fluka) a été utilisé sans purification supplémentaire. Sa manipulation s'effectuait simplement sous argon et en lumière rouge. Le fabricant prévoit toutefois une quantité d'isomère 13 cis inférieure à 5%, mais cela ne s'est pas avéré gênant pour l'interprétation des expériences, comme les chapitres suivants permettent de le constater.

L'imine modèle du rétinol tout trans a été la N-rétinylidène tout-trans n-butylamine (NRB). Sa synthèse s'effectuait à 0°C, en lumière rouge, par mélange de rétinol tout trans avec un excès de n butylamine en solution dans le toluène; l'eau libérée par la réaction était absorbée par des pastilles de potasse. Pour éliminer l'excès d'amine, le produit était ensuite lavé plusieurs fois au pentane, sous atmosphère inerte, puis séché sous vide. Était ainsi obtenue une poudre jaune pâle, pratiquement exempte de toute fluorescence en Raman.

Le donneur de protons utilisé pour réaliser des associations moléculaires avec le NRB était l'hexafluoroisopropanol  $(CF_3)_2CHOH$  (Merck) distillé, puis manipulé sous argon. Certaines précautions (aération) étaient nécessaires pendant l'emploi de ce produit volatil et nocif.

L'utilisation d'un certain nombre de solvants s'est avérée nécessaire pour plusieurs raisons :

- nécessité d'une bonne miscibilité des rétinal tout trans, imine et mélange imine + donneur de proton.

- possibilité de conserver les solutés pendant une durée raisonnable.

- disponibilité de bonnes "fenêtres" spectroscopiques, si possible à la fois en infrarouge et en Raman.

Ont ainsi été utilisés l'éthanol, l'hexane, le dichlorométhane (Prolabo Normapur), le chloroforme deutérié (CEA), le tétrahydrofurane (Prolabo), l'acétonitrile (Merck "pour spectroscopie Uvasol") et le tétrachlorure de carbone (Prolabo "pour spectroscopie"). Les solvants, sauf  $\text{CDCl}_3$ , EtOH et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , étaient préalablement séchés sur tamis moléculaire  $4\text{\AA}$  (Merck), distillés sur  $\text{LiAlH}_4$  (THF), sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ou sur râpures de calcium ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), puis dégazés par gels à l'azote liquide et pompages successifs.

#### B. Préparation des solutions

Toutes les préparations s'effectuaient en glove-bag, sous argon U et en lumière rouge. Des récipients ( fioles jaugées de 5ml le plus souvent) devaient être hermétiquement fermés, pesés avant et après remplissage de rétinal ou de l'imine en atmosphère inerte. Il s'est alors parfois avéré nécessaire de remplir préalablement d'argon les récipients vides pour tenir compte de la densité élevée de ce gaz : dans le cas contraire, le poids supplémentaire résultant par rapport au poids de l'air aurait été supérieur au poids nécessaire de produit.

Les solutions étaient conservées à  $-20^\circ\text{C}$  et à l'obscurité.

## II - INSTRUMENTATION

### A. Spectrométrie infrarouge

Le spectromètre était un Beckman IR12. La résolution sur le domaine spectral exploré (300 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) était voisine de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### B. Spectrométrie Raman

Les excitatrices laser couvraient le domaine du visible jusqu'au proche ultraviolet. Ont principalement été utilisées les raies 6471, 5682 et 5309 Å du krypton ionisé, les raies 5145, 4880, 4579, 3638 et 3511 Å de l'argon ionisé. Les raies du domaine visible étaient fournies par des lasers Spectra-Physics 164, celles du proche UV par un Spectra-Physics 171.

Pour les excitatrices du krypton ionisé le spectromètre était un Coderg PH1, double monochromateur à réseaux plans; la résolution variait entre 2 et 8  $\text{cm}^{-1}$  suivant les cas. Un Coderg PH0 double monochromateur à réseaux plans était utilisé pour les raies du domaine visible de l'argon ionisé, la résolution variant entre 1 et 6  $\text{cm}^{-1}$ . Pour les excitatrices du proche ultraviolet, on a utilisé un Jobin-Yvon HG2S, double monochromateur à réseaux holographiques concaves; la résolution variait entre 4 et 10  $\text{cm}^{-1}$ .

### C. Spectrométrie électronique

L'appareil était un Cary 17. La résolution sur le domaine spectral exploré était voisine de 1 nanomètre.

### III - ETUDE DES ECHANTILLONS

#### A. Par spectrométrie infrarouge

L'étude s'effectuait de façon conventionnelle. Les cellules à liquide, hermétiquement fermées, comportaient le plus souvent des faces en  $\text{CaF}_2$  (53  $\mu\text{m}$ ) ou en KBr (52  $\mu\text{m}$  et 223  $\mu\text{m}$ ).

Le domaine spectral exploré était la plupart du temps compris entre 400 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

#### B. Par spectrométrie Raman

Les cellules porte-échantillon étaient de divers type : tube de 3 mm de diamètre interne (pyrex); cuve parallélépipédique en quartz de 2 cm de parcours optique; cuve en quartz pour spectrophotométrie ultraviolette de 1 mm de parcours optique, cellule tournante en quartz (Hellma).

Deux méthodes d'étude furent employées pour les solutions de rétinol tout trans :

- irradiation actinique ( $\lambda_{\text{max}} \neq 6471 \text{ \AA}$ ), faisceau laser focalisé ou défocalisé, analyse Raman séparée avec l'excitatrice rouge  $6471 \text{ \AA}$ ; le spectre Raman du produit initial s'est en effet avéré reproductible à  $6471 \text{ \AA}$ , même sous forte puissance incidente.

- irradiation et analyse Raman simultanées, avec excitatrice laser actinique.

Selon les échantillons et les cellules les irradiations s'effectuaient en incidence normale ou à l'angle de Brewster, l'observation se faisant toujours à  $90^\circ$  du faisceau incident.

La deuxième méthode était le plus souvent utilisée pour l'étude de la N-rétinylidène tout trans n-butylamine, l'excitatrice laser pouvant par ailleurs être 6471 Å.

Aussi fréquemment que possible les puissances laser incidentes, transmises et éventuellement réfléchies, étaient mesurées, la cellule porte-échantillon étant vide ou approvisionnée. Des problèmes d'alignement optique et d'absorption relativement importante des cellules et des solvants ont cependant rendu difficiles les évaluations des puissances absorbées par les échantillons.

#### C. Par spectrométrie électronique

L'étude s'effectuait de manière conventionnelle. Les cellules en quartz (Hellma) avaient le plus souvent des parcours optiques de 1 ou 2 mm; elles étaient hermétiquement fermées. Une dilution appropriée des solutions initiales était la plupart du temps nécessaire pour enregistrer une densité optique correcte.



PREMIERE PARTIE :

ISOMERISATION ET "DEGRADATION" DU RETINAL  
TOUT TRANS SOUS IRRADIATION LASER

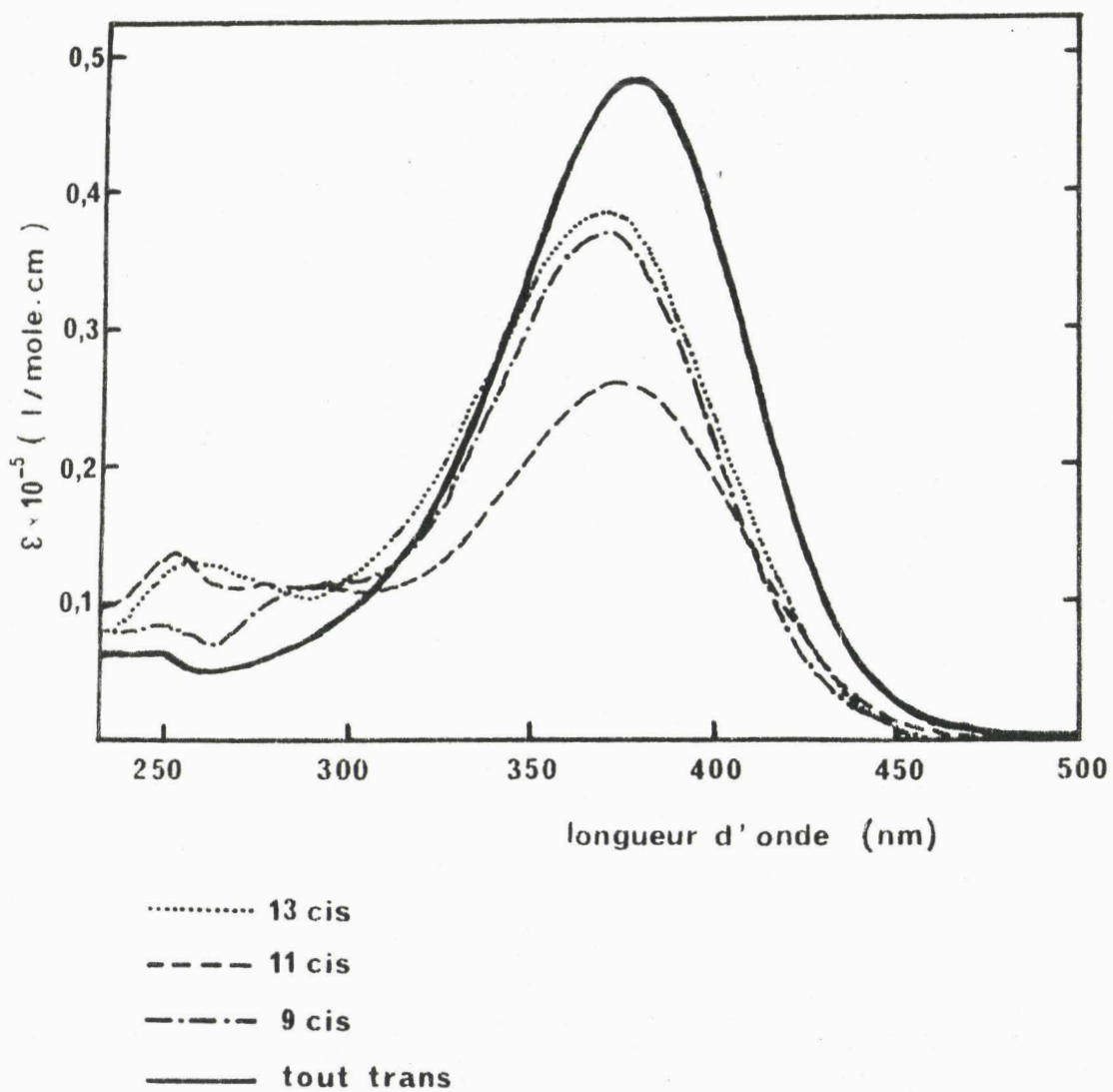


FIGURE 1 : Spectres électroniques des isomères du rétinol d'après Cookingham (11).



## I - BIBLIOGRAPHIE ET SITUATION DU TRAVAIL

### A. Spectres électroniques des rétinals.

Les spectres présentent le même aspect général : une bande intense dont le maximum d'absorption est voisin de 380 nm et deux bandes d'intensités plus faibles vers 280 et 250 nm. Aucune structure vibrationnelle n'est observable à température ordinaire (8,9). L'ordre des intensités est : tout trans > 9 cis  $\approx$  13 cis > 11 cis (bande principale), 11 cis  $\approx$  9 cis > 13 cis > trans (bande à 280nm), et 11 cis > 13 cis > 9 cis > trans (bande à 250nm) (10). Les différents isomères sont identifiables par les positions des maxima d'absorption et les extinctions correspondantes (cas du tout trans et du 11 cis) ou par les absorptions et extinctions aux plus faibles longueurs d'onde (cas du 9 cis et du 13 cis) (figure 1, réf. 11).

Plusieurs études théoriques (12,13) basées sur les calculs des énergies d'excitation des électrons  $\pi$  ont été menées à bien. Deux états excités de symétrie  $^1\text{Bu}$ , deux  $^1\text{Ag}$  et un  $^1\text{n}\pi^*$  sont attendus pour le rétinal tout trans; un des états  $^1\text{Ag}$  ( $^1\text{Ag}^+$ , interdit pour le tout trans) doit correspondre uniquement à la conformation cis (cis peak) (5,14). Les positions et intensités calculées de la bande principale (transition  $\pi \pi^*$  entre états  $^1\text{Ag}^-$  et  $^1\text{Bu}$ ) sont confirmées par l'expérience. L'attribution des deux bandes aux plus courtes longueurs d'onde est quant à elle sujette à controverse : Wald et coll. (15), Sperling et Rafferty (16) ont identifié au pic cis la bande à 280 nm, et non à 250 nm (cas de Becker et coll. (17); il est expérimentalement vraisemblable que la transition à 280 nm donne effectivement le pic cis (18). Des résultats numériques (positions des maxima d'absorption et extinctions

Solvant	Tout trans			9 cis		
	$\lambda$ max (nm)	$\epsilon$ max $\cdot 10^{-3}$ ( $\text{lm}^{-1}, \text{cm}^{-1}$ )	Autres transitions* $\lambda$ $\epsilon$	$\lambda$ max (nm)	$\epsilon$ max $\cdot 10^{-3}$ ( $\text{lm}^{-1}, \text{cm}^{-1}$ )	Autres transitions* $\lambda$
n-pentane	366 (54)					
n-hexane	368 (11, 54) 370 (24)	48 (11)	254 (11) 4 (11)	362 (11)	37 (11)	283 (11)
n-octane	371 (54)					
méthanol	382 (54, 55)					
éthanol	382 (17, 20, 54) 385 (24)	43,4 (57)	249 (17)	373 (20)	36,1 (20)	
octanol	387 (24)					
éther éthylique	369 (54)					
acétone	375 (54)					
acétonitrile	378 (11, 54)	48 (11)	254 (11) 5,8 (11)	370 (11)	37 (11)	287 (11)
1,2-dichloroéthane	385 (54)					
dichlorométhane	384 (17)		270 (17) 251 (17)			
chloroforme	390 (54)					
tétrachlorure de carbone	380 (41, 54) 382 (24)					
benzène	380 (24, 54)					
3-méthylpentane	369 (17, 19, 54)	50 (17, 19)	260-310 (17) 247 (17, 54)	362 (17, 19, 54)	39 (17, 19)	280 (17) 247 (17, 19, 54) 222 (17)
éther isopentane - éthanol (EPA)	373 (20)	47,6 (20)		366 (20)	39,7 (20) 39,0 (17)	
méthylcyclohexane	373 (55)					

BUS  
LILLE

TABLEAU I : Positions et coefficients d'extinction des bandes d'absorption électronique pour les différents isomères du rétinol dans différents solvants à 300 K (Les valeurs, trouvées dans la littérature, qui ne diffèrent que d'un nanomètre pour un même solvant, ont été considérées comme égales)

11 cis			13 cis		
$\lambda$ max (nm)	$\epsilon$ max. $10^{-3}$ ( $l \cdot m^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	Autres transitions* $\lambda$ $\epsilon$	$\lambda$ max (nm)	$\epsilon$ max. $10^{-3}$ ( $l \cdot m^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	Autres transitions* $\lambda$ $\epsilon$
365 (54)					
366 (11,54)	26 (11)	250 (11) 14 (11)	365 (11)	38,5 (11)	253 (11) 9,5 (11)
367 (54)					
375 (56)					
376 (20)	24,7 (20)		375 (20)	35,6 (20)	
375 (11)	26 (11)	252 (11) 13,5 (11) **	370 (11)	38,5 (11)	258 (11) 12,7 (11) **
376 (41)	26,2 (41)		376 (41)	37,8 (41)	
364 (17,19,54)	26,4 (17,19)	260-310 (17) 255 (17,54) 224 (17)	364 (17,19,54)	34,2 (17,19)	260-310 (17) 251 (17,54)
369 (20)	26,4 (20)		366 (20)	38,8 (20)	

\* Positions et extinctions d'autres maxima d'absorption dans l'ordre des transitions II, III, IV.

\*\* Chiffre absent du tableau original mais estimé d'après les rapports donnés dans la publication.



correspondantes) obtenus à 295 K pour divers solvants sont regroupés dans le tableau I. Des résultats d'études effectuées à 77 K existent également dans la littérature (17,19,20). Le tableau montre que les solvants polaires donnent lieu pour un même isomère à un déplacement des maxima d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (voir § suivant).

#### B. Spectres Raman et infrarouge des rétinals

Des spectres du rétinol à l'état solide existent dans la littérature (57,22) et ont notamment permis de préciser certaines attributions. Le résumé ci-dessous concerne essentiellement le cas de solutions.

Les spectres de vibration sont très sensibles à l'isomérisation éthylénique et distinguent relativement bien les isomères du rétinol entre eux. En Raman la prérésonance ou la résonance intensifient les modes couplés vibroniquement. Etant donné la répartition d'énergie potentielle des rétinals, ce sont en fait tous les modes de la chaîne polyénique et de ses substituants, sauf les  $\nu$  C-H, qui apparaissent.

La plupart des raies sont polarisées. Leurs intensités et positions varient peu en fonction des solvants pour un même isomère, sauf en cas d'interaction solvant-soluté; par exemple l'établissement d'une liaison hydrogène avec l'octanol abaisse la fréquence  $\nu$  C=O de 6 à 11  $\text{cm}^{-1}$ , selon l'isomère (23); de même, la  $\nu$  C=O du rétinol trans apparaît en Raman, dans l'éthanol à 1654  $\text{cm}^{-1}$  (24), mais dans le  $\text{CCl}_4$  à 1671  $\text{cm}^{-1}$  (21). Au vu des résultats publiés, il semble que les raies homologues des différents isomères ont des intensités analogues; dans certains cas il peut y avoir cependant un facteur de différence de 1 à 2, les concentrations utilisées semblant varier dans ces limites (25). Il faut également signaler l'existence

d'un profil de résonance du rétinol tout trans, établi par Cookingham (11) et par Doukas (26) , utilisable pour d'éventuelles corrections d'intensités de raies en fonction de l'excitatrice utilisée.

B-1. Caractéristiques des spectres électroniques et Raman en fonction de la longueur de la chaîne polyénique.

La considération des spectres des polyènes conjugués permet de mieux comprendre ceux des rétinals. Pour les systèmes polyéniques conjugués il est bien connu que la longueur d'onde du maximum d'absorption électronique croît dans le même sens que la longueur de la chaîne; ce comportement s'explique par la théorie des électrons libres dans un puits de potentiel à une dimension; de même la fréquence Raman expérimentale de certaines raies varie avec la longueur de la chaîne, en particulier la fréquence  $\nu$  C=C diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente. Ces deux résultats montrent que, pour une augmentation de la longueur de la chaîne :

- l'ordre de la liaison  $\pi$  diminue pour les doubles liaisons C=C, augmente pour les simples liaisons C - C et par conséquent les longueurs des liaisons tendent à s'égaliser (diminution (27) de l'alternance simple-double liaison).

Ce changement de délocalisation n'a pas été pris en compte dans le calcul des courbes de dispersion de la vibration  $\nu$  C=C des polyènes (23). Ces auteurs trouvent une pente qui indiquerait une évolution inverse de la fréquence en fonction de la longueur de la chaîne. Il faut noter que dans le cas du rétinol une modification supplémentaire de délocalisation électronique provient de la présence de l'atome d'oxygène à l'extrémité de la chaîne. Enfin, les effets de solvant, à longueur de chaîne fixe,

peuvent conduire à des modifications de répartitions électroniques qui retiennent à la fois sur les spectres électroniques et sur les spectres Raman. L'interprétation des spectres Raman des polyènes, en fonction de la longueur de la chaîne et pour une même excitatrice laser, devra donc tenir compte de l'évolution des fréquences et des intensités résonnantes des raies en fonction de la position du maximum d'absorption électronique.

#### B-2. Bases théoriques d'interprétation des spectres de vibration des rétinals.

Deux approches théoriques ont guidé l'interprétation, l'une basée sur des calculs de mécanique quantique donnant la structure vibronique (28,29), l'autre sur un modèle de chaîne infinie (23,30,31) (en négligeant les mouvements propres des groupements méthyle). La première approche considère un champ de force constant pour le système d'électrons  $\sigma$ , et des calculs de type Pariser-Parr-Pople pour le système d'électrons  $\pi$ . Il apparaît au vu des travaux correspondants que de nombreuses coordonnées internes sont fortement couplées; des changements dans la configuration d'équilibre lors de l'excitation contribuent alors aux facteurs Franck-Condon et exaltent les intensités Raman d'un grand nombre de vibrations normales. Il existe une comparaison, pour les différents isomères du rétinol, des positions et intensités Raman calculées dans la région  $900-1400 \text{ cm}^{-1}$ , avec les positions et intensités expérimentales correspondantes (32). La comparaison est en général satisfaisante; elle montre également que les raies de même attribution ont des intensités variables selon l'isomère, pour le calcul comme pour l'expérience.

La deuxième approche (23,31,34) utilise l'approximation de la structure périodique infinie (analogie avec les phonons dans un cristal unidimensionnel) qui fournit un modèle simplifié de la dynamique des caroténoïdes et polyènes. A partir d'une chaîne polyénique de caractéristiques (longueur, substi-

tuants, constantes de force) données, sont établies les équations dynamiques en fonction des coordonnées cartésiennes de chaque atome. Les courbes de dispersion obtenues par la résolution de ces équations donnent la distribution des fréquences en fonction des divers types de modes de vibration, sous forme de branches de la fonction  $\omega = \omega(q)$  ( $q$  étant le module du vecteur d'onde  $\vec{q}$ ,  $\lambda = \frac{2\pi}{q}$  étant la longueur d'onde du mode de vibration). La variation des fréquences en fonction de légères altérations dans la chaîne (par exemple deutériation, changement de constantes de force) peut également être appréciée. Des attributions raisonnables de bandes ou groupes de bandes peuvent alors être faites. En général elles coïncident avec les attributions découlant de la première approche.

### B-3. Attribution expérimentale des différentes bandes.

Dans le tableau II sont groupées les principales raies infrarouges et Raman observées pour les isomères trans, 9 cis, 11 cis, 13 cis du rétinol et les attributions proposées. La description des bandes et la discussion des attributions sont présentées ci-dessous. Certaines de ces dernières pourraient éventuellement être rediscutées mais ceci n'est pas le but du présent travail. Nous reprendrons donc à notre compte, sauf mention contraire, les attributions de Cookingham et coll. (25), notre objectif étant principalement d'identifier les différents isomères.

B-3-1) Région 1620 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu$  C=O. Cette bande varie peu en fréquence dans un solvant donné, pour tous les isomères du rétinol. Elle dépend du solvant (ex. 1655-1659  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1666 à 1668  $\text{cm}^{-1}$  dans  $\text{CCl}_4$ ) car le groupe terminal C=O est polaire (25). Elle varie en sens inverse de  $\lambda_{\text{max}}$  dans différents solvants (24) ce qui prouve que le groupe terminal C=O participe à la délocalisation électronique. Elle est très intense en infrarouge quel que soit l'isomère, autre confirmation de la polarité de la liaison C=O.

TABLEAU II : Attribution des principales raies du rétinol (11, 25)

	Trans	13-cis	11-cis	9-cis
$\nu$ C=O	1656	1659 <sub>II</sub>	1658	1656
$\nu$ C=C	1577 1568 ép	1584 1573 ép	1576	1586
$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> ) (C 9)	1388	1399	1387	{ 1402 1374
$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> ) (C 13)	1337	1352 1316	1345	1337 1329
$\delta$ CCH + $\nu$ C-C ou $\nu$ C=C	1282 1272	1282 1274	1271	1295 1280
$\nu$ C-C (C 9) + r CH <sub>3</sub> (C 13)	1198 1174 ép*	1222* <u>1193</u>	1219 1206	1216 1201
$\nu$ C-C (C 9 à C 13)	1163	1163	<u>1143</u>	<u>1147</u>
$\nu$ C-C aldéhyde		<u>1118</u>	1128	1117
$\nu$ C-CH <sub>3</sub> (C 9 et C 13)	1009	1012	1017 997	1031* 1009

\* non attribuée



B-3-2) Région 1500 - 1620  $\text{cm}^{-1}$  :  $\nu \text{C}=\text{C}$ . C'est pour tous les isomères la raie Raman la plus intense et la plus exaltée par résonance dans le tout trans, puisqu'elle correspond au mode de vibration ayant le plus grand recouvrement Franck-Condon entre les états électronique fondamental et excités (28). C'est en fait un massif, la plupart du temps non résolu, couvrant environ  $100 \text{ cm}^{-1}$  (28,29,34); cinq raies sont attendues mais il est principalement observé une raie intense avec parfois des épaulements. La liaison  $\text{C}=\text{C}$  présente dans le cycle est séparée des cinq autres à cause d'une torsion entre les sixième et septième atomes de carbone, mais elle n'a pas jusqu'à présent été identifiée à une raie particulière (6). La  $\nu \text{C}=\text{C}$ , également observable en infrarouge, est beaucoup moins intense qu'en Raman, ce qui est normal car les règles de sélection sont différentes (6). Cette raie est sensible au solvant dans la mesure où les interactions solvant-soluté peuvent modifier les ordres des liaisons  $\text{C}-\text{C}$  et  $\text{C}=\text{C}$ .

B-3-3) Région 1300 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  : déformation des méthyle.

- a) Une bande observée, quel que soit l'isomère entre  $1445$  et  $1448 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée par Rimai et coll. (23) à des déformations asymétriques des méthyle en C(9) et C(13). Pour le rétinol 11 cis une raie supplémentaire existe à  $1431 \text{ cm}^{-1}$  : les environnements des méthyle en C(9) et C(13) sont en effet différents à cause de la rotation hors plan autour de la liaison C(12)-C(13) (35).
- b) L'attribution des déformations symétriques des méthyle n'est pas très claire. Les méthyle sur le cycle ne sont observés qu'en infrarouge car les vibrations correspondantes ne résonnent pas en Raman. La déformation symétrique du méthyle en C(9) se produit dans la même région ( $1380-1400 \text{ cm}^{-1}$ ) et apparaît également en Raman; la vibration correspondante du méthyle sur le treizième carbone est

de plus basse fréquence (vers  $1330 \text{ cm}^{-1}$ ). Deux raies sont observées à  $1330 \text{ cm}^{-1}$ , en infrarouge pour le 13 cis, en Raman pour le 9 cis et le 13 cis, sans qu'il existe d'explication claire à ce phénomène.

B-3-4) Région  $990 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  :  $\delta \text{ C} - \text{C} - \text{H}$  et  $\nu \text{ C}=\text{C} + \nu \text{ C}-\text{C}$ . On attend dans cette région les vibrations d'élongation  $\nu \text{ C}-\text{C}$  et de déformation  $\delta \text{ C}-\text{C}-\text{H}$ . Pour Warshel et Karplus (28) et Cookingham (11) les raies observées mettent en jeu ces deux vibrations ainsi que la vibration  $\nu \text{ C}=\text{C}$  dont la contribution, probablement faible, se justifie par le fait que cette raie est observable en Raman de résonance. Il existe en général une ou deux autres bandes d'intensités plus faibles mais l'interprétation n'a pas été affinée.

La région inférieure à  $1240 \text{ cm}^{-1}$ , ou "finger print", est celle où l'on peut le plus aisément différencier les isomères, comme le montrent les bandes soulignées dans le Tableau II (en traits pleins : bandes relativement intenses; en pointillés : bandes relativement faibles). Les auteurs ont tenté de préciser les attributions de ces bandes en modifiant la substitution de la chaîne. Les attributions, qui sont présentées dans le Tableau II, appellent les quelques commentaires suivants :

- la raie à  $1193 \text{ cm}^{-1}$  du 13 cis est plus intense que dans les autres isomères. Une contribution supplémentaire de la vibration  $r \text{ CH}_3$  (C9) est envisagée (25).

- la bande à  $1163 \text{ cm}^{-1}$  qui passe à  $1147 \text{ cm}^{-1}$  dans le 9 cis est faible dans le 11 cis, ce qui justifie son attribution.

- la bande relative à la liaison  $\text{C} - \text{C}$  aldéhydique n'est pas observée en Raman pour le trans, mais elle l'est en infrarouge.

- la bande vers  $1000\text{ cm}^{-1}$  est relative aux vibrations  $\nu\text{ C} - \text{CH}_3$ . Les deux méthyle donnent lieu à des bandes différentes dans le cas : du 11 cis, ( $997\text{ cm}^{-1}$  (C13) et  $1017\text{ cm}^{-1}$  (C9)) et du 9 cis (attribution non précisée).

B-3-5) Région en deçà de  $990\text{ cm}^{-1}$ . Sont attendues dans cette région (11,23, 25,28,36) :

- les vibrations  $\gamma\text{C-H}$  (avec des contributions  $\nu\text{C-CH}_3$ )
- les déformations  $\delta\text{C=C-C}$  dans la chaîne polyénique
- des modes de torsion couplés à des déformations de squelette.

Des raies ont été observées à partir d'échantillons solides, mais elles sont d'intensités faibles; aux basses fréquences et en solution, elles se distinguent mal de la diffusion Rayleigh.

### C. Photoisomérisation

Un certain nombre d'auteurs (37 - 42) ont abordé ce problème. La méthode employée consiste en général à irradier un isomère du rétinol à l'aide d'une source lumineuse et d'un monochromateur et à analyser les produits obtenus à l'aide de spectres électroniques ou de chromatogrammes (HPLC). Outre la connaissance de la photoisomérisation, cette méthode permet la préparation des différents isomères (11,39,42).

D'une manière générale, l'irradiation prolongée de l'un quelconque des isomères conduit au même mélange d'isomères à l'état stationnaire (44, 46). Un excès de photons conduit à la destruction du mélange stationnaire (11, 41).

Les variations de longueur d'onde excitatrice n'ont qu'une faible influence sur la composition du mélange, dans une très grande gamme (39,42). Cette influence ne devient importante qu'au-dessous de 270 nm.

Les rendements quantiques ne sont pas non plus affectés. Ils dépendent par contre de la température (44,40), l'isomérisation 11 cis → trans étant favorisée par les basses températures, celle du tout trans en un mélange d'isomères cis par les températures élevées. Enfin la polarité du solvant joue à la fois sur les rendements quantiques et sur la composition du mélange stationnaire (39,42). Le tableau III reproduit les rendements quantiques et les compositions obtenues dans différentes conditions pour la photoisomérisation du trans rétinol. Quelques données existent également dans le cas des autres isomères (33,38,40,44). Rosenfeld et coll. (7) ont montré que l'excitation de la vitamine A (rétinol) par un laser pulsé à azote produit deux espèces excitées, l'une dont la durée de vie est inférieure à la nanoseconde et qui correspond à l'état singulet (435 nm), l'autre dont la durée de vie est de l'ordre de la microseconde et qui correspond à l'état triplet (405 nm). Dans les solvants polaires on observe également une espèce résultant de la photoisomérisation. Des travaux récents ont mis en évidence le spectre Raman de l'état triplet par excitation du rétinol trans soit par radiolyse pulsée (48), soit par irradiation laser à 355 nm (49).

Un certain nombre de faits sont en faveur d'un chemin de photoisomérisation du rétinol sur la surface d'énergie potentielle de l'état triplet : rendements quantiques plus élevés en présence de sensibilisateurs à l'état triplet (33,41), hauts rendements d'échange (intersystem crossing) du rétinol trans (50,51), absence de barrière calculée pour la torsion autour des liaisons 11 - 12 via l'état triplet (40,52).

D'autres faits expérimentaux sont cependant en contradiction avec cette hypothèse :

TABLEAU III : Photoisomérisation du rétinol trans

$\lambda$ exc nm	Solvant	MS	$\phi$ rel	Réf.
350	n-Hexane	13 cis	1	] 42
		9 cis	0,28	
350	3-Me-Pentane	13 cis*	0,04	] 38
350	MeOH	13 cis*	0,006	
350	EtOH	13 cis	1	] 42
		11 cis	0,81	
		9 cis	0,24	
		7 cis	0,04	
350	CH <sub>3</sub> CN	13 cis	1	] 42
		11 cis	1,9	
		9 cis	0,7	
		7 cis	0,27	
365	n-Hexane	cis**	0,06-0,2	] 42
365	n-Hexane	cis*	0,07	] 53
390	n-Hexane	13 cis (24)		] 39
		9 cis (5)		
390	EtOH	13 cis (20,5)		] 39
		11 cis (19,5)		
		9 cis (7)		
430	n-Hexane	13 cis (31)		] 39
		9 cis (5)		
430	EtOH	13 cis (21,5)		] 39
		11 cis (20)		
		9 cis (12,5)		
440	n-Hexane	13 cis	1	] 42
		9 cis	0,25	
440	EtOH	13 cis	1	] 42
		11 cis	1	
		9 cis	0,31	
		7 cis	0,05	
440	CH <sub>3</sub> CN	13 cis	1	] 42
		11 cis	2	
		9 cis	0,78	
		7 cis	0,2	

MS : Isomères présents dans le mélange stationnaire (pourcentage) ;

$\phi$  rel : Rendement quantique relatif (sauf \*) ;

\*\* : Composition du mélange non précisée.



- rendement quantique de photoisomérisation 11 cis → trans inchangé en présence d'oxygène (l'oxygène diminue considérablement la durée de vie de l'état triplet (33).

- rendement quantique de photoisomérisation trans → cis inchangé en présence d'un sensibilisateur à l'état triplet (38).

Une interprétation globale de l'ensemble de ces faits a récemment été proposée par B. Veyret et coll. (53) (figure 2) : la photoisomérisation fait intervenir un état triplet à courte durée de vie (transient triplet) qui se désexcite sur les états triplets des isomères initial et final dans un rapport déterminé, les isomères retournent alors à leurs états électroniques fondamentaux respectifs, la présence éventuelle d'oxygène ne faisant qu'accélérer ce dernier processus.

Le mécanisme de l'isomérisation trans → cis est encore discuté. Certains auteurs (33,38) pensent qu'il fait intervenir le singulet. Pour d'autres (53), le mécanisme serait semblable à celui de l'isomérisation 11 cis → trans.

#### D. Situation du travail

Les spectres Raman permettent d'obtenir des informations détaillées et bien résolues sur les différentes sortes d'isomères du rétinol. Le laser peut également constituer un excellent moyen d'irradiation monochromatique. Il est ainsi possible d'obtenir des spectres Raman tout en utilisant simultanément la longueur d'onde excitatrice comme un moyen de photoconversion. Une autre manière de procéder consiste à irradier tout d'abord les échantillons dans une longueur d'onde actinique, puis à enregistrer le spectre Raman à une longueur d'onde considérée comme inefficace du point de vue photochimique.

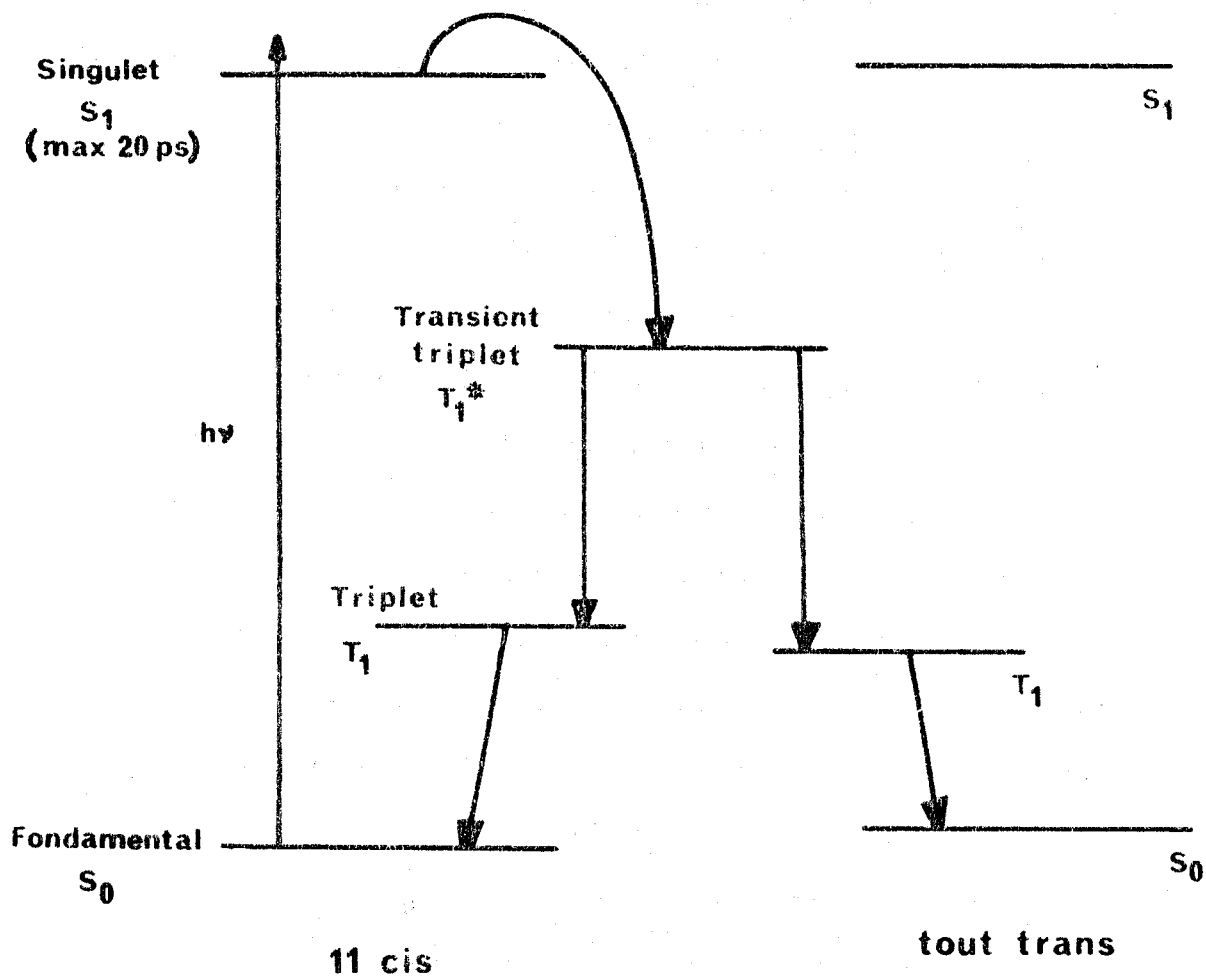


FIGURE 2 : Hypothèse sur le mécanisme de photoisomérisation du rétinol 11-cis d'après B. Veyret et Weiss (53).

Ce sont ces deux types de techniques que nous avons utilisées pour irradier et analyser des solutions de rétinol tout trans dans différents solvants, en utilisant principalement les longueurs d'onde de 6471 Å (inefficace photochimiquement), 5145 et 4880 Å.

Dans le chapitre II nous chercherons à caractériser les produits formés. Nous verrons que ceux-ci sont de deux types : un premier type, constitué par les différents isomères cis dont il a été question dans la bibliographie, et un second type dont l'apparition est liée à un processus de dégradation du rétinol sous l'irradiation laser. Les produits de dégradation n'ont pas été jusqu'à présent étudiés pour eux-mêmes ; la dégradation est mentionnée comme un obstacle à l'observation des spectres Raman et minimisée par différentes techniques comme l'utilisation de faibles puissances et le choix d'une excitatrice dans le rouge (21). Certains auteurs mentionnent une décroissance de la concentration en rétinals (plusieurs isomères) sous irradiation, indiquant un processus de dégradation plus lent que l'isomérisation (41) mais l'étude n'est pas approfondie.

Dans le chapitre III nous examinerons les conditions d'apparition des isomères et des produits de dégradation, et les relations entre les effets de solvant ou de longueur d'onde observés et les mécanismes photochimiques impliqués.

Dans le chapitre IV nous tenterons de proposer un schéma rendant compte des vitesses de réaction observées dans la formation de certains produits de dégradation. Nous présenterons les équations cinétiques qui s'appliquent à ce modèle, ainsi que le programme permettant de tester les solutions numériques. Nous indiquerons les solutions qui sont en meilleur accord avec les données expérimentales et nous en tirerons les conséquences possibles pour le mécanisme.



II - IDENTIFICATION DES PRODUITS D'ISOMERISATION ET DE DEGRADATION  
DU RETINAL TRANS.

D'une manière générale les spectres observés à 6471 Å sont conformes à ceux rapportés dans la littérature pour le rétinol trans. Par irradiation au moyen d'excitatrices proches des bandes d'absorption électronique du rétinol tout trans (5145 Å et moins), l'analyse (à 6471 Å ou à la longueur d'onde actinique) conduit à l'observation sur le spectre Raman :

- de nouvelles bandes, particulièrement entre 1100 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques d'isomères cis.

- d'une diminution d'intensité des bandes de l'ensemble du spectre, provenant de la formation de produits de dégradation non résonnants. Il faut toutefois noter qu'il est apparu dans certains cas des produits de dégradation résonnants en Raman (voir plus loin) et invisibles sur les spectres électroniques de contrôle.

La figure 3 est un bon exemple des phénomènes généralement observés

A. Identification des isomères

A titre d'exemple, la figure 4 correspond à l'examen de la région 1100 - 1300  $\text{cm}^{-1}$ ; au bout de dix minutes d'irradiation à 4880 Å sont apparues des raies supplémentaires à celles (1163, 1174 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques de l'isomère tout trans dans l'acétonitrile (11). Selon l'attribution de Cookingham (Tableau II), la raie vers 1120  $\text{cm}^{-1}$  peut caractériser les isomères 13 cis et 9 cis, celle à 1148  $\text{cm}^{-1}$  le 9 cis ou le 11 cis, l'épaulement vers 1190  $\text{cm}^{-1}$  le 13 cis, la raie à 1222  $\text{cm}^{-1}$  également le 13 cis.

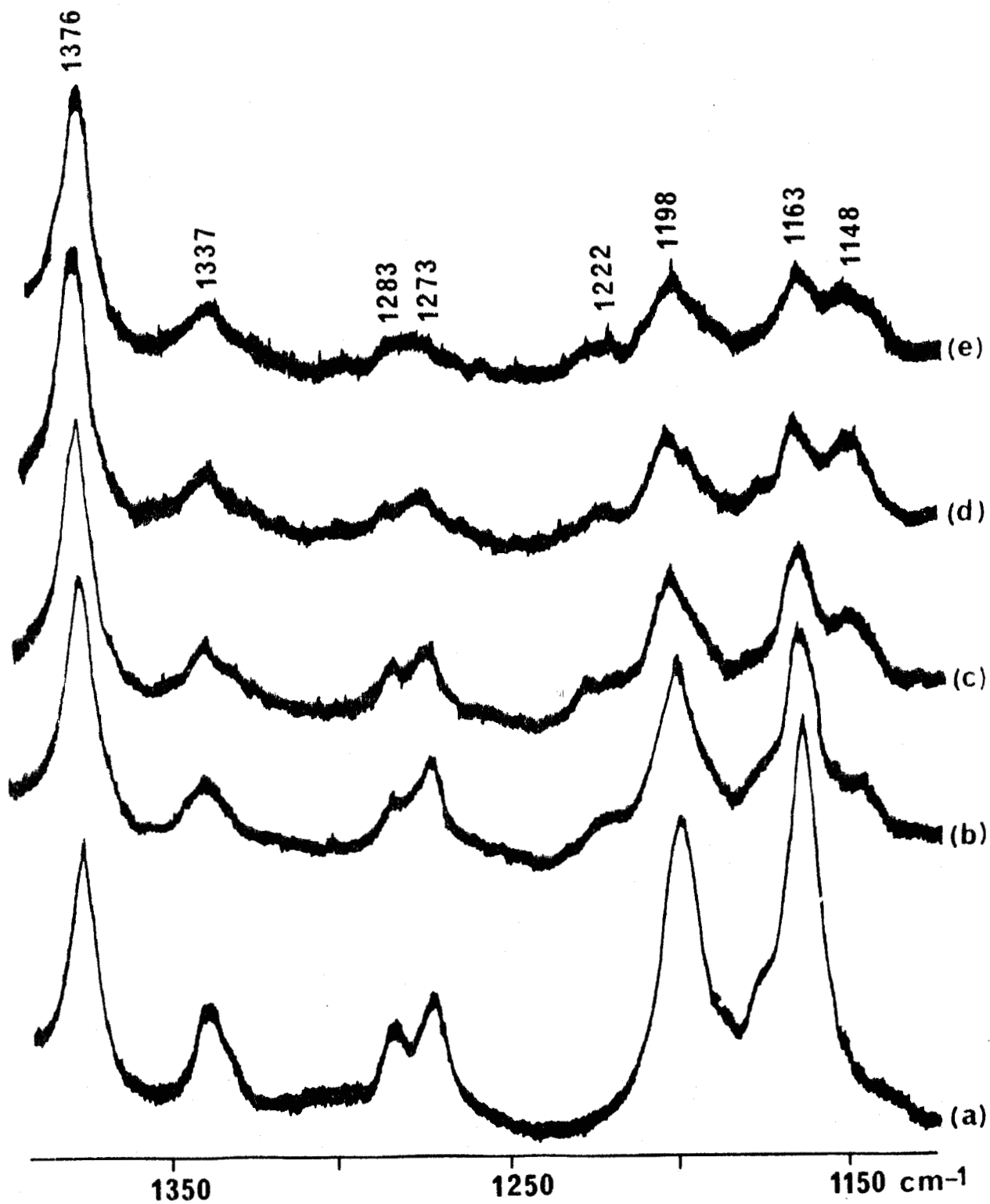


FIGURE 3 ; Spectre Raman à 6471 Å du rétinale trans  $10^{-2}$  M dans l'acétonitrile irradié à 4880 Å sous 88 mW.  
 (a) : avant irradiation ; (b) : 1 minute d'irradiation ; (c) : 4 minutes d'irradiation (temps total) ; (d) : 12 minutes d'irradiation (temps total) ; (e) : 22 minutes d'irradiation (temps total).

BUS  
LILLE

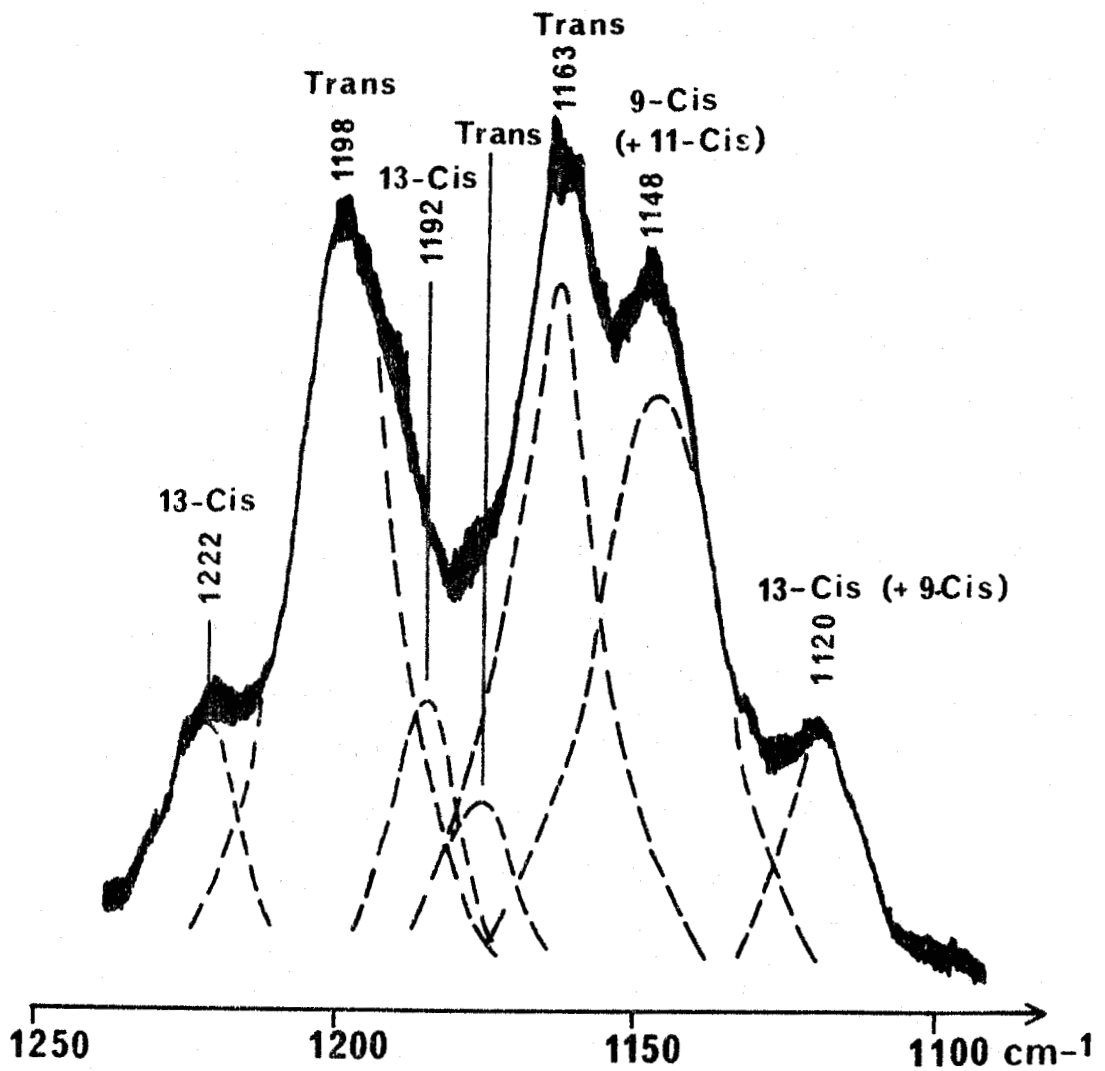


FIGURE 4 : Spectre Raman du rétinol trans  $10^{-2}$  M dans l'acétonitrile irradié 10 minutes sous 280 mW et analysé simultanément à 4880 Å. Pointillé : courbes déconvoluées.

L'identification du rétinol 11 cis est difficile dans la mesure où ses raies Raman ont soit des fréquences très voisines de celles des raies d'autres isomères, soit de faibles intensités. L'éventuelle observation de deux raies au lieu d'une seule vers  $1000\text{ cm}^{-1}$  ( $990$  et  $1017\text{ cm}^{-1}$ , cf. réf. 11), phénomène propre à l'isomère 11 cis, peut être dans certains cas un bon moyen d'identification. Nous avons donc effectué des expériences pour montrer l'éventuelle apparition de l'isomère 11 cis en étudiant cette région.

La figure 5 donne le résultat d'une telle expérience dans l'acétonitrile. La courbe a représente le spectre du rétinol trans avant irradiation, avec une raie à  $1009\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à  $\nu\text{ C} - \text{CH}_3$  (C9 et C13) (25). Après irradiation (courbe b) une épaule apparaît à  $1028\text{ cm}^{-1}$  relative à l'isomère 9 cis (Tableau II). Par contre la raie à  $998\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du 11 cis (Tableau II) n'apparaît que comme une épaule faible (courbe d) dans des conditions d'irradiation assez sévères. Nous avons donc conclu que le 11 cis est absent, ou présent seulement en très faibles concentrations, dans nos solutions.

Les figures 6, 7, 8 montrent l'apparition des isomères 9 cis et 13 cis dans différentes conditions d'irradiation et d'analyse. L'identification est la même que dans le cas de la figure 4.

Des résultats comparables, mais avec des proportions différentes, ont été obtenus dans d'autres solvants. Ils seront indiqués dans le chapitre III.

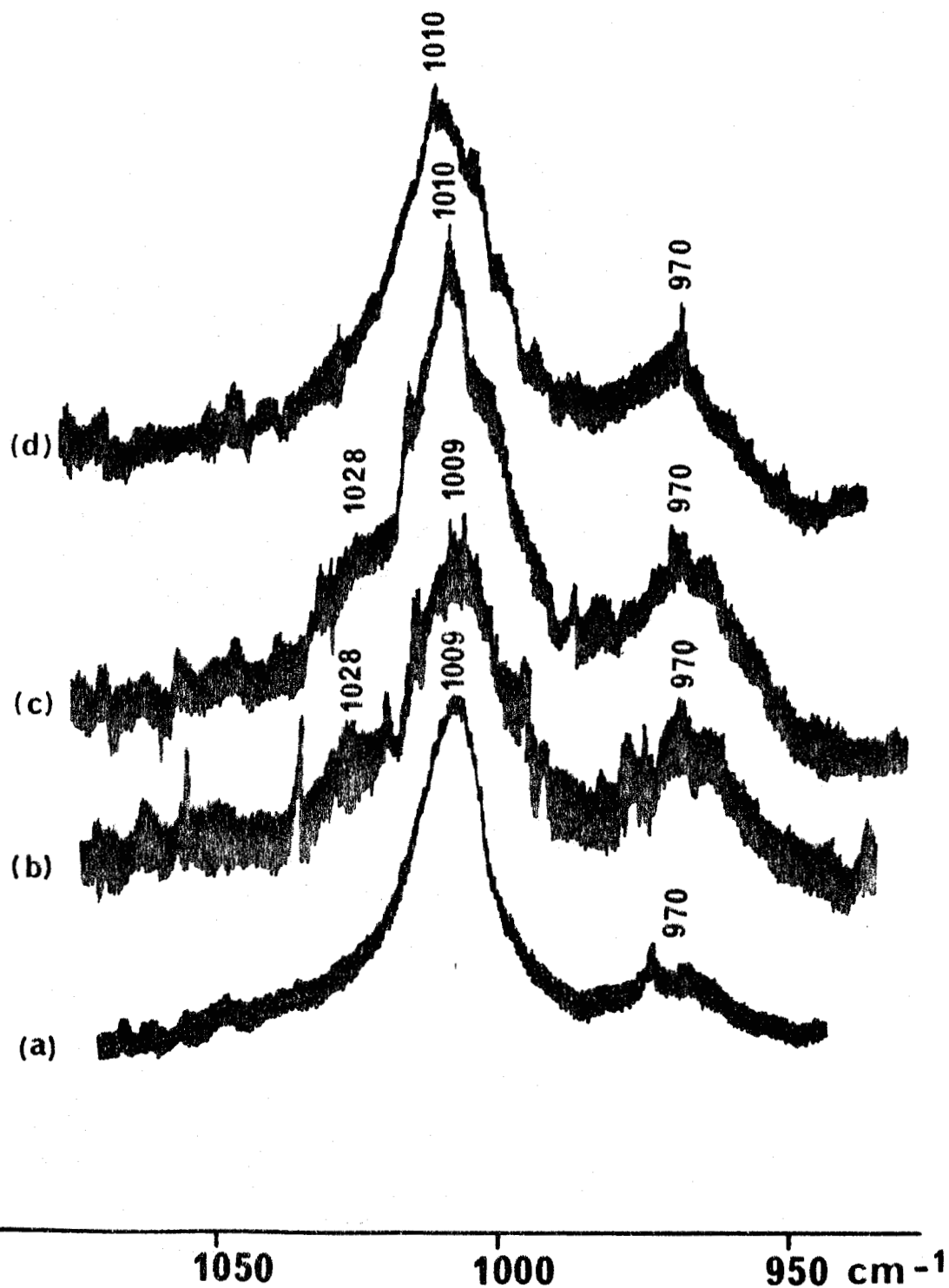


FIGURE 5 ; Spectres Raman du rétinol tout trans  $10^{-2}$  M/l dans l'acétonitrile irradié et analysé à 4880 Å (sauf (a)).  
 (a) Analysé à 6471 Å (avant irradiation) ;  
 (b) Irradié 49 minutes sous 100 mW et analysé à 4880 Å ;  
 (c) Irradié 124 minutes (au total) sous 100 mW ;  
 (d) Même échantillon, irradié 30 mn supplémentaires sous 1000 mW puis analysé (2-3 mn) sous 100 mW.



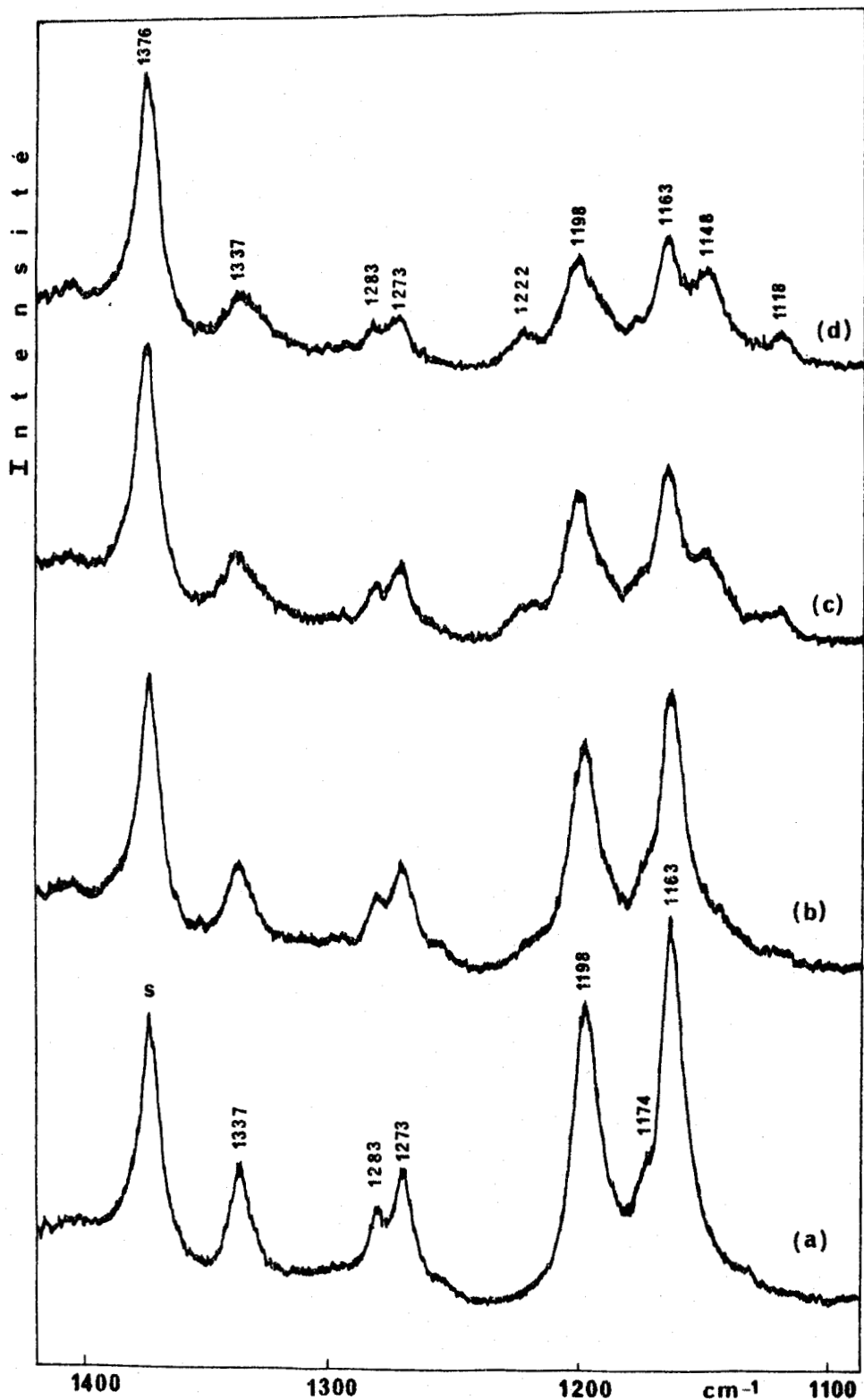


FIGURE 6 : Rétinal trans  $10^{-2}$  M/l dans l'acétonitrile. Irradiation focalisée à 5145 Å sous  $\approx 60$  mW incidents ; analyse à 6471 Å ; cellule parallélépipédique de 2 cm de parcours optique.

- (a) Etat initial de la solution ;
- (b) Etat de la solution après 5 minutes d'irradiation ;
- (c) Etat de la solution après 20 minutes supplémentaires d'irradiation ;
- (d) Etat de la solution après 30 minutes supplémentaires d'irradiation.

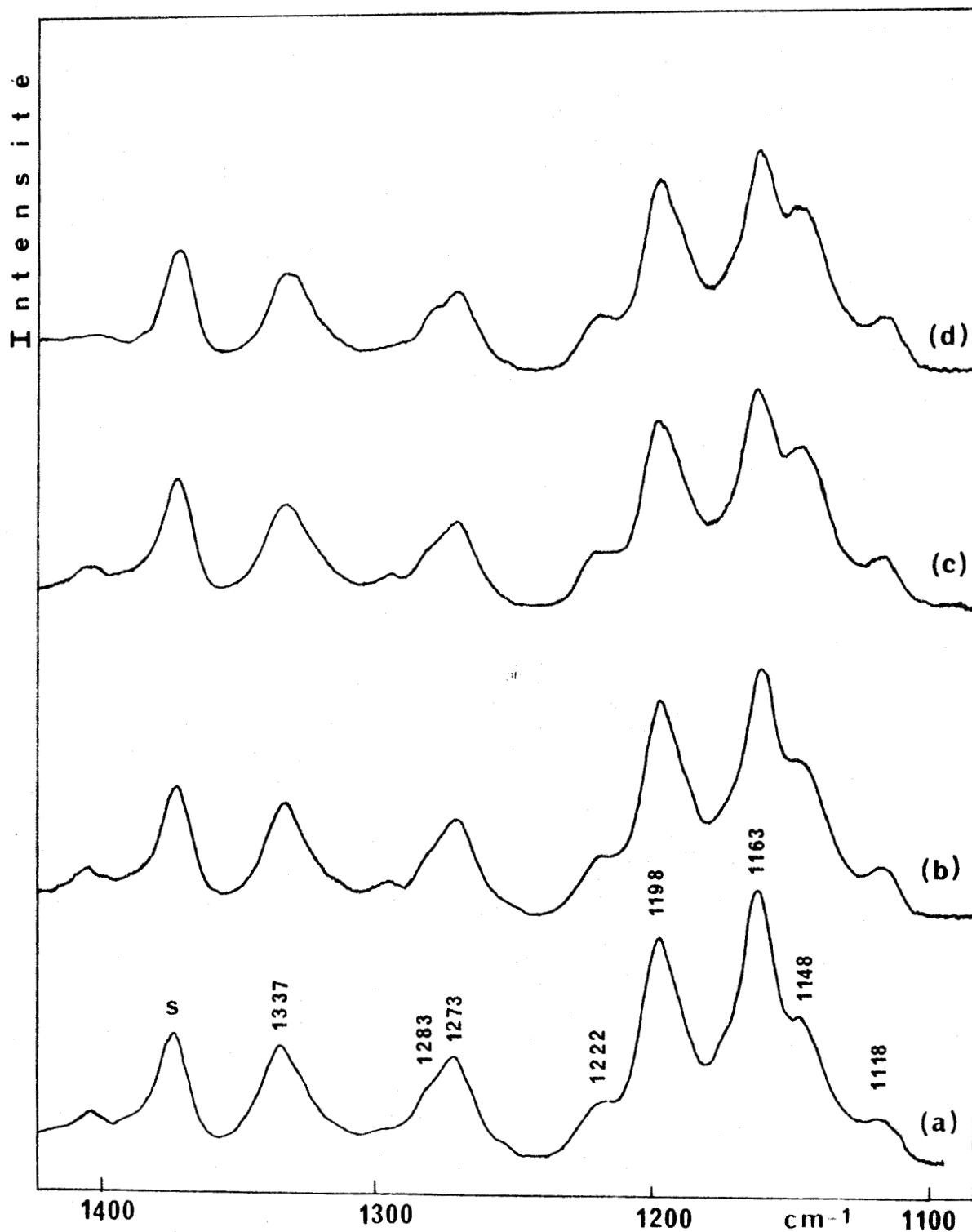


FIGURE 7 : Rétinal trans  $10^{-2}$  M/l dans l'acétonitrile, Irradiation et analyse simultanées à 5145 Å ; puissance  $\approx 260$  mW incidents ; cellule de 1 mm de parcours optique ; analyse par réflexion, (a) Début d'enregistrement après 3 minutes d'exposition ; (b) Début d'enregistrement après 16 minutes d'exposition ; (c) Début d'enregistrement après 30 minutes d'exposition ; (d) Début d'enregistrement après 57 minutes d'exposition. Temps d'enregistrement moyen (y compris le retour rapide)  $\approx 14$  minutes.



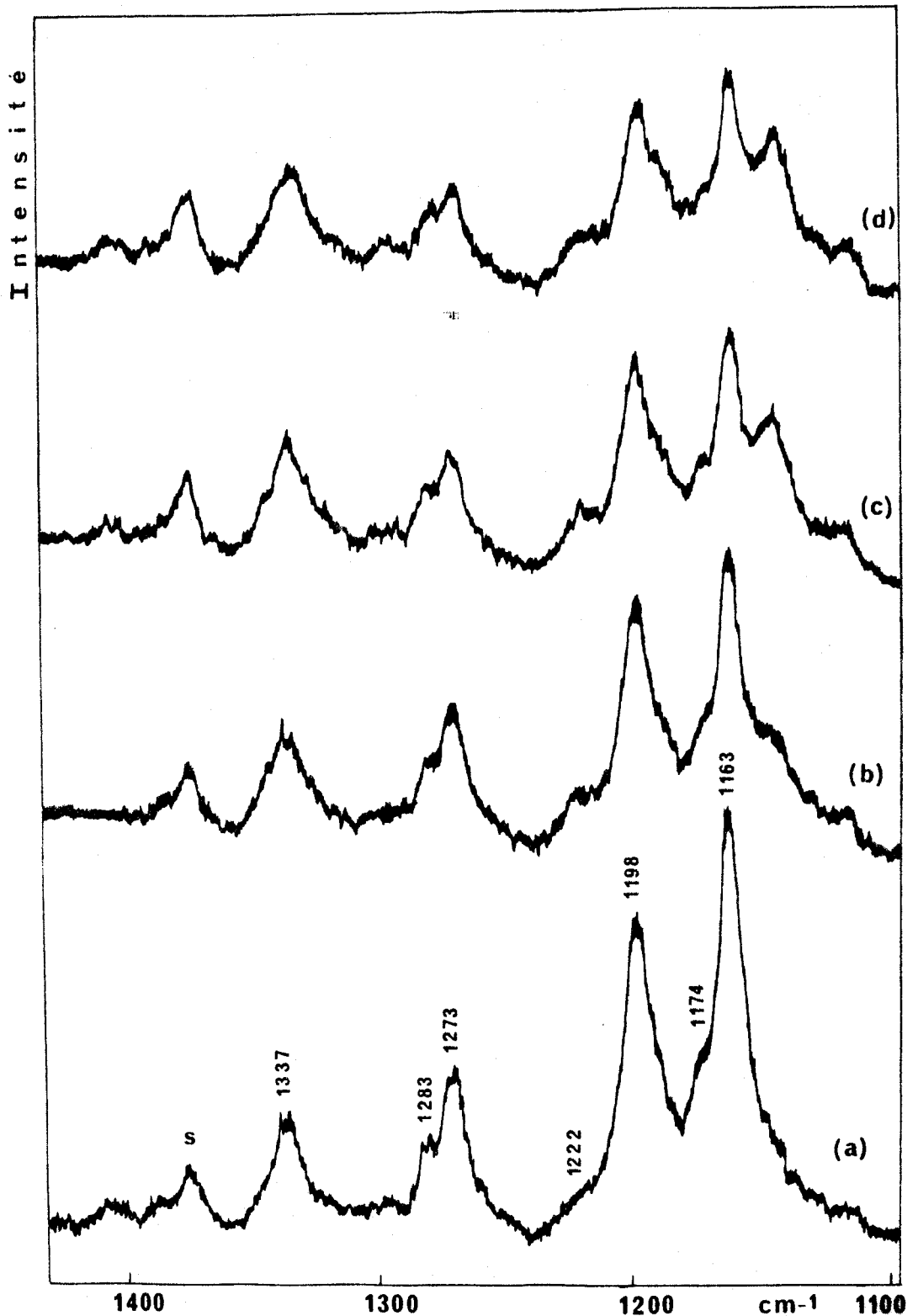


FIGURE 8 : Rétinal trans  $10^{-2}$  M/l dans l'acétonitrile ; irradiation et analyse simultanées à 4880 Å ; puissance  $\approx 10$  mW incidents ; cellule tournante.

- (a) Début d'enregistrement après 2 minutes d'irradiation ;  
 (b) Début d'enregistrement après 28 minutes d'irradiation ;  
 (c) Début d'enregistrement après 77 minutes d'irradiation ;  
 (d) Début d'enregistrement après 142 minutes d'irradiation.  
 Temps d'enregistrement moyen (y compris le retour rapide)  $\approx 14$  minutes.



### Discussion

Waddell et col. (39) et Denny et Liu (42) ont obtenu l'isomérisation du rétinol trans en irradiant à deux longueurs d'onde (entre 350 et 440 nm) des solutions dans différents solvants et en analysant les résultats par HPLC (42) ou par spectrométrie visible. Ils ont mis en évidence l'existence de l'isomère 7 cis, mais en proportions si faibles que le Raman serait de toutes manières impuissant à les détecter.

Dans l'acétonitrile Denny et Liu obtiennent un rendement relatif important pour l'isomère 11 cis (2 fois le rendement du trans) en irradiant à 440 nm alors que nous n'observons pas cet isomère en irradiant à 488 nm. Une première explication de cette divergence pourrait provenir de l'appréciation des intensités Raman. En effet nous avons implicitement admis que cette intensité ne varie pas d'un isomère à l'autre. Ceci n'est pas très clair dans les spectres de référence donnés par Cookingham, où des intensités égales pourraient correspondre à des concentrations différentes (25). Toutefois il semble que ces concentrations ne varient pas plus que d'un facteur 2. Il est donc étonnant de ne pas observer le 11 cis si ce dernier est plus abondant que le trans. On peut également penser que le temps d'irradiation utilisé par Waddell et par Denny, et qui n'est pas indiqué dans leurs articles, est suffisamment court pour éviter la dégradation. Ceci voudrait dire que dans nos expériences le 11 cis se dégrade rapidement et totalement. Par ailleurs, Denny et Liu observent plus de 13 cis que de 9 cis, alors que nos spectres Raman indiquent l'inverse. Ici encore il peut s'agir d'un problème d'intensités Raman, à moins que le 13 cis se dégrade plus vite que le 9 cis.

## B. Identification des produits de "dégradation"

Comme nous l'avons dit plus haut (cf. figure 4) la dégradation se traduit tout d'abord par une diminution d'intensité de l'ensemble du spectre (tous isomères confondus) indiquant l'apparition de composés qui ne présentent pas de prérésonance Raman. Nous identifierons donc ces composés par spectroscopie électronique. Dans des conditions plus sévères, un deuxième type de composé apparaît qui présente des bandes Raman. Nous étudierons successivement ces deux types de produits.

### B-1. Composés caractérisés par spectroscopie électronique.

Les figures 9 A et B montrent les spectres électroniques du rétinol trans dans le tétrachlorure de carbone (A) et l'acétonitrile (B) avant et après irradiation. L'irradiation a été faite à 4880 Å sur des solutions  $10^{-2}$  M qui ont ensuite été diluées pour l'analyse.

Dans le tétrachlorure de carbone une irradiation modérée conduit à l'apparition de deux bandes à 320 et 340 nm. Dans l'acétonitrile, une énergie cumulée plus importante est nécessaire pour obtenir de la dégradation (voir chapitre II), on observe à nouveau une bande à 340 nm, et une autre bande intense à 280 nm. Les produits formés doivent donc posséder moins de doubles liaisons conjuguées que le rétinol, et ceci d'autant plus que l'énergie incidente est plus élevée.

Arnaboldi et col. (56) ont préparé des dihydrochromophores à partir du rétinol trans et ils attribuent à la partie droite des

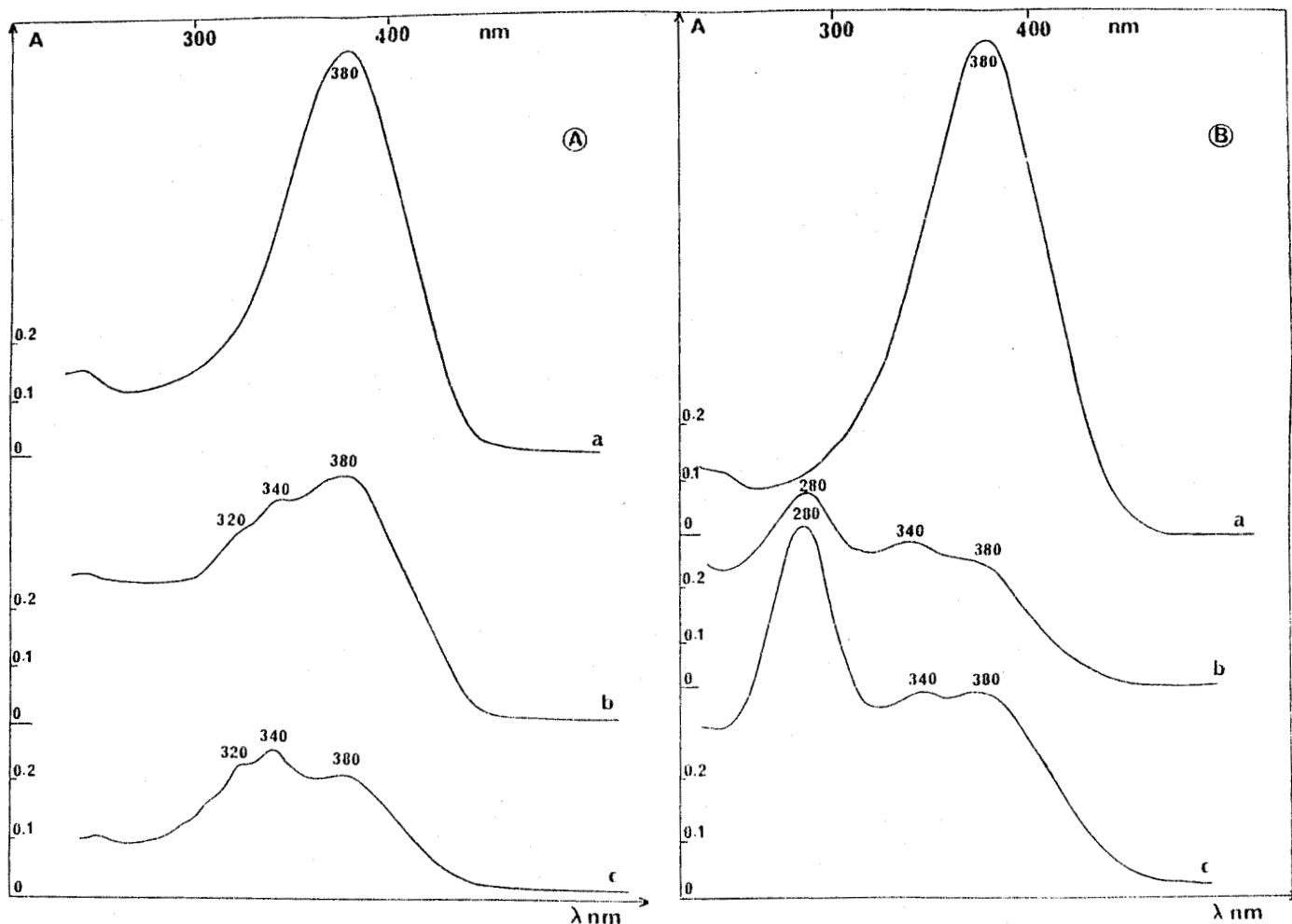


FIGURE 9 : Spectres électroniques de solutions  $\approx 10^{-2}$  M/l de rétinol tout trans dans le tétrachlorure de carbone (A) et l'acétonitrile (B), irradiées puis diluées à  $10^{-4}$  M/l pour les besoins de l'enregistrement. Cellules UV de 1 mm de parcours optique .

Aa, Ba : Avant irradiation ;

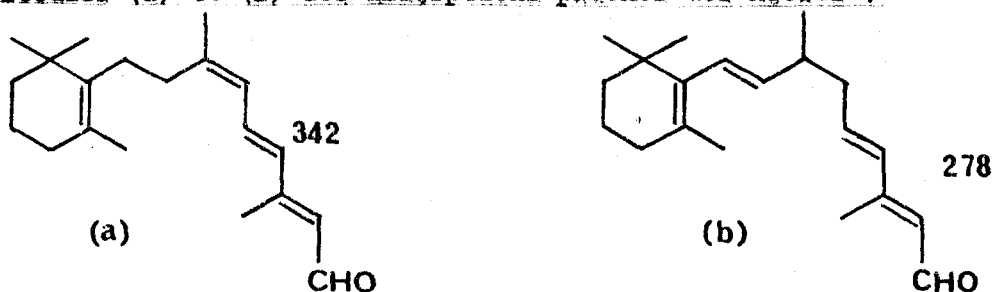
Ab : Solution irradiée 90 mn sous 25 mW à 3638 Å ;

Ac : Solution irradiée 10 mn sous 45 mW à 4579 Å ;

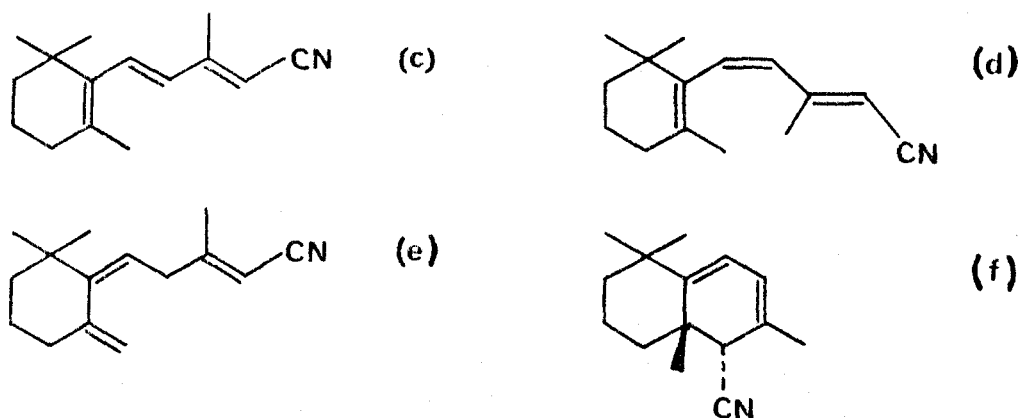
Bb : Solution irradiée 60 mn sous 560 mW à 4880 Å ;

Bc : Solution irradiée 150 mn sous 100 mW puis 120 mn sous 400 mW à 4880 Å.

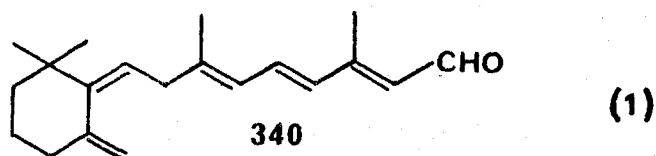
molécules (a) et (b) des absorptions proches des nôtres :



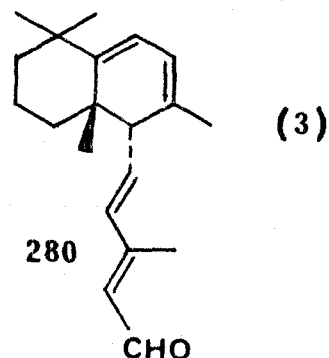
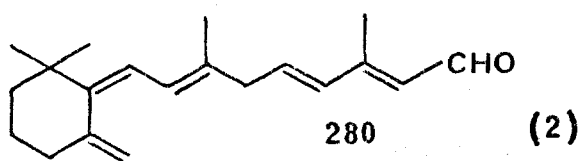
Ramamurthy et Liu (58) ont irradié le composé (c) dans sa bande d'absorption et obtenu l'intermédiaire (d) suivi de la formation des composés (e) et peut-être (f), les réactions étant supposées photochimiques (sauf pour un épimère du composé (f)).



Si l'on admet qu'un mécanisme analogue se produit pour le rétinol trans, on obtiendrait tout d'abord l'isomère 7 cis puis le composé (1) qui devrait avoir une bande d'absorption voisine du composé (a) (il est écrit en conformation trans, mais un isomère cis aurait une bande d'absorption très voisine). Ceci expliquerait pourquoi on obtient toujours une faible proportion de 7 cis



Pour expliquer le spectre obtenu à plus haute énergie incidente dans l'acétonitrile (bande à 280 nm), on pourrait supposer que le proton provenant du carbone C5 se déplace plus loin sur la chaîne en donnant le composé (2) ou qu'on obtient le composé (3) par exemple par effet thermique. Ces deux composés doivent en effet avoir des spectres d'absorption proches de celui du composé (b).



#### B.2. Composé caractérisé par spectrométrie Raman.

Les figures 10A et 10B montrent la région des vibrations  $\nu$  C=C dans le tétrachlorure de carbone (A) et l'acétonitrile (B). La raie correspondante est très intense à  $1582\text{ cm}^{-1}$  avant irradiation (courbe a). La raie à  $1667\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ) ou  $1657\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) est due au groupement carbonyle aldéhydique. Dans  $\text{CCl}_4$  la courbe b montre une décroissance de la raie à  $1582\text{ cm}^{-1}$  due à la dégradation. On observe une petite raie à  $1633\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait correspondre à la vibration  $\nu$  C=C d'un produit de dégradation non résonnant, si ce dernier est présent en très grande concentration\*. La fréquence plus haute est en effet compatible avec un nombre de doubles liaisons conjuguées moins élevé que dans le rétinol. Cette même courbe b montre des épaulements qui apparaissent du côté des basses fréquences de la vibration  $\nu$  C=C. Pour des conditions d'irradiation plus sévères (courbe c, figure 10A) une

\* Cette attribution sera confirmée dans la 2ème partie, §III

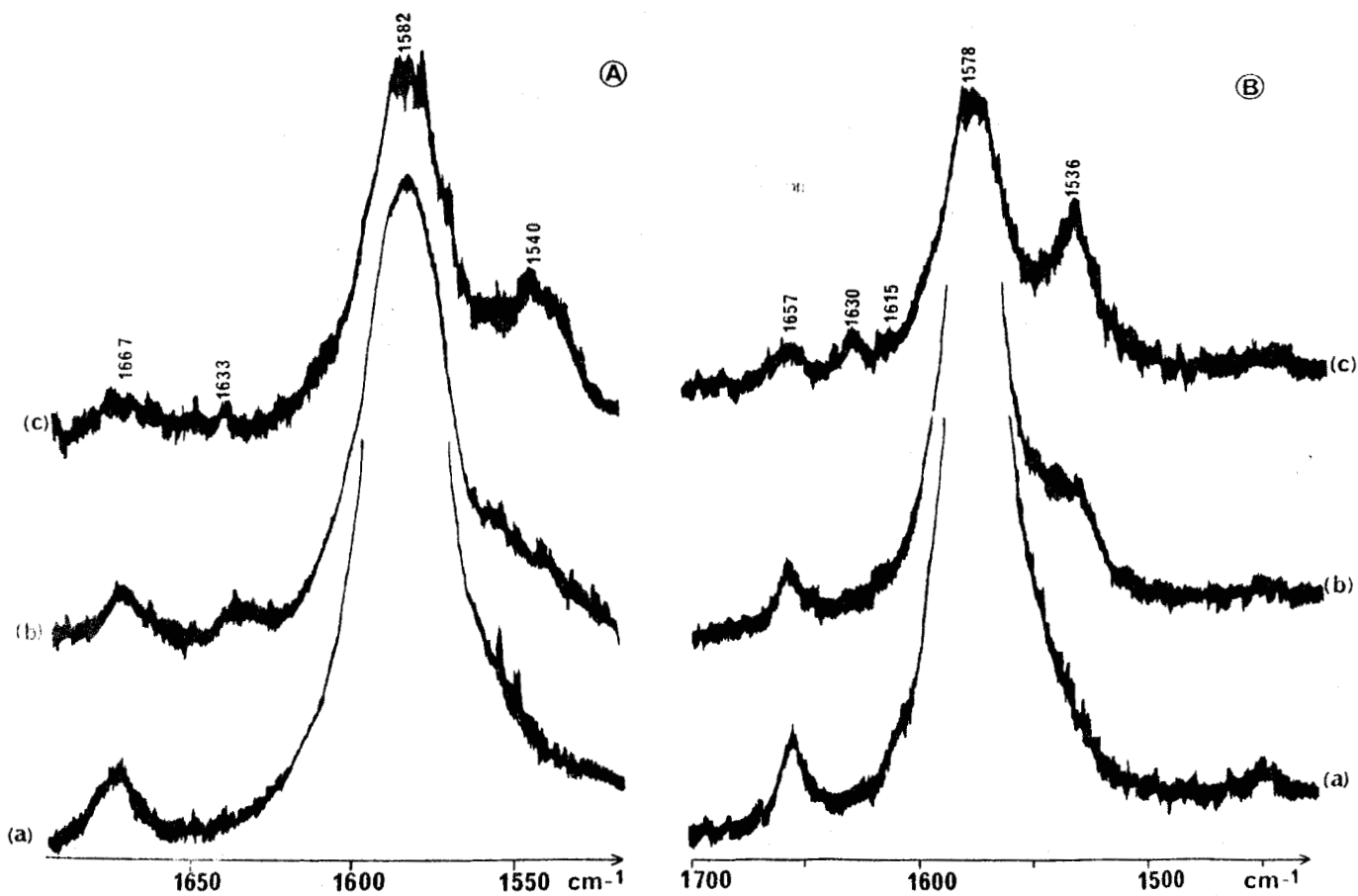


FIGURE 10 : Spectres Raman de solutions  $\approx 10^{-2}$  M/l de rétinol tout trans dans le tétrachlorure de carbone (A) et l'acétonitrile (B). Irradiation et analyse simultanées à 4880 Å (sauf Aa), Cuves Raman de 2 cm de parcours optique.

Aa : Etat de la solution avant irradiation (analyse à 6471 Å) ;  
 Ab : Début d'enregistrement après 32 mn d'exposition sous 100 mW ;  
 Ac : Début d'enregistrement après 78 mn d'exposition sous 100 mW ;  
 Ba : Début d'enregistrement après 5 mn d'exposition sous 100 mW ;  
 Bb : Début d'enregistrement après 150 mn sous 100 mW puis 20 mn supplémentaires sous 400 mW ;  
 Bc : Même échantillon irradié 10 mn supplémentaires sous 1750 mW puis analysé sous 200 mW.

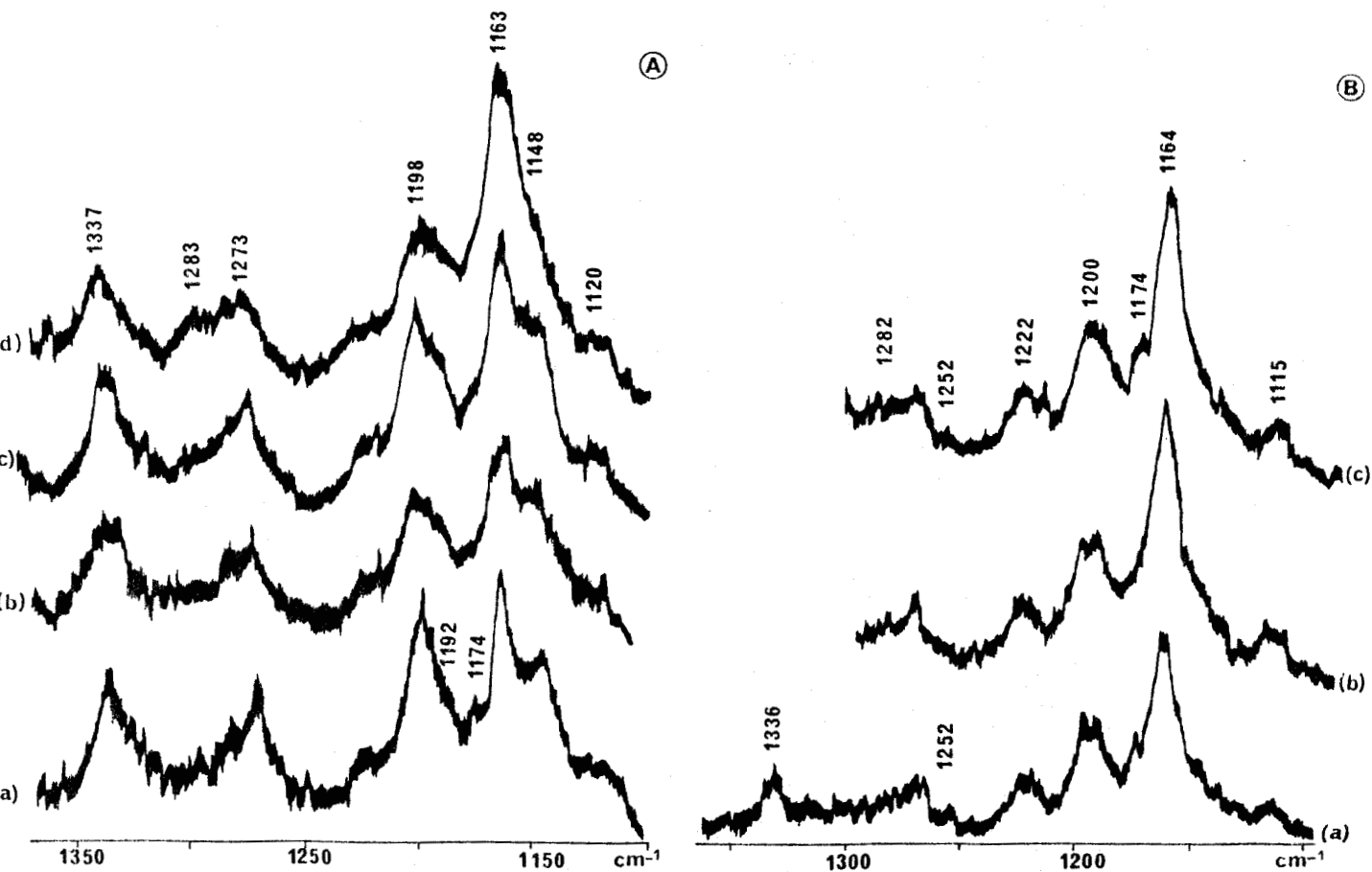


FIGURE 11 : Spectres Raman de solutions  $\approx 10^{-2}$  M/l de rétinol tout trans dans l'acétonitrile (A) et dans le tétrachlorure de carbone (B) irradiées et analysées à 4880 Å sous 100 mW (sauf Ad). Cuves Raman de 2 cm de parcours optique. Temps totaux d'irradiation avant les enregistrements : Aa : 5 mn ; Ab : 49 mn ; Ac : 124 mn ; Ad : 124 mn plus 10 mn sous 1750 mW ; Ba : 15 mn ; Bb : 50 mn ; Bc : 61 mn.

nouvelle raie apparaît nettement à  $1540 \text{ cm}^{-1}$ , elle doit correspondre à un composé comportant plus de doubles liaisons que le rétinol. La figure 5 B montre le même phénomène dans l'acétonitrile mais il est nécessaire d'utiliser une énergie incidente plus élevée pour obtenir le même résultat.

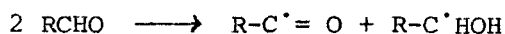
Il est possible de mettre en évidence une deuxième raie Raman due à ce produit de dégradation. Les figures 11 A (acétonitrile) et 11 B (tétrachlorure de carbone) présentent la région de  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . La figure 11 A courbes a, b, c montre l'apparition des raies dues aux isomères cis (cf. ci-dessus). La courbe d correspond à une énergie incidente plus élevée. L'intensité de la raie à  $1163 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à la raie voisine à  $1198 \text{ cm}^{-1}$  augmente, ce qui signifie qu'une nouvelle raie apparaît à cette même fréquence de  $1163 \text{ cm}^{-1}$ . Le même phénomène se produit dans le tétrachlorure de carbone (figure 11 B) pour des énergies incidentes plus faibles.

Ce produit de dégradation comporte donc au moins deux raies Raman à  $1540$  et  $1163 \text{ cm}^{-1}$ . La fréquence  $\nu \text{ C=C}$  moins élevée que dans le rétinol suggère qu'il s'agit d'un polyène plus long (30). Ainsi le  $\beta$  carotène donne principalement deux raies à  $1156$  et  $1527 \text{ cm}^{-1}$  (30,59,60), le reste du spectre étant peu intense. Si l'on admet que le produit de dégradation est un caroténoïde il reste à expliquer l'absence d'une bande d'absorption électronique vers  $450 \text{ nm}$  (par exemple figure 9 B, courbe b, qui correspond à l'échantillon donnant une raie Raman à  $1540 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous avons mesuré à  $5682 \text{ \AA}$  la raie  $\nu \text{ C=C}$  du carotène, qui se trouve être 50 fois plus intense que celle du rétinol à même concentration dans le même solvant. A  $4880 \text{ \AA}$  le facteur de résonance du carotène est d'environ 110, celui du rétinol d'environ 3 (11, 26,59,61). A cette longueur d'onde la  $\nu \text{ C=C}$  du carotène est donc 2000 fois plus intense que celle du rétinol. Le coefficient d'extinction du carotène à son maximum est d'environ  $1,5 \cdot 10^5$  (19, 62,63). A cette longueur d'onde



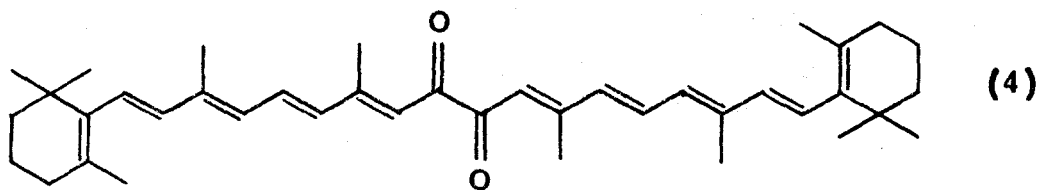
nous avons mesuré pour le rétinol un coefficient d'extinction de 1100. Il est clair que les échantillons correspondant aux spectres Raman 10 A et B ne contiennent pas suffisamment de carotène pour donner une bande d'absorption visible se détachant de l'absorption due au rétinol.

Il est connu que la molécule de carotène se divise pour donner le rétinol, mais la réaction inverse est plus difficile à comprendre. Cependant Funke et col. (64) et Kossanyi et col. (65) en irradiant vers 300 nm des aldéhydes aliphatiques ont obtenu la réaction



Les produits de cette réaction dimérisent et la nature du dimère varie selon que la paire a un caractère singulet ou triplet.

Si l'on admet un mécanisme analogue pour le rétinol, avec l'intervention d'un triplet, on obtient le composé (4) qui ressemble suffisamment au carotène pour donner des spectres semblables en absorption électronique et en Raman.



### Conclusion

Ces résultats montrent que les isomères cis du rétinol s'obtiennent aisément sous irradiation à 4880 et 5145 Å. Ils aboutissent également à des indications précises sur la nature des produits de dégradation qui n'avaient pas été étudiés jusqu'à présent. Ils montrent que la photochimie

du rétinol est complexe et que le conformère trans, probablement par isomérisation 7 cis, donne lieu à des produits de transformation ou de recombinaison.

Dans le chapitre suivant nous nous attacherons à préciser les conditions d'apparition de ces différents produits.

### III - CONDITIONS D'ISOMERISATION ET DE DEGRADATION DU RETINAL TRANS.

#### A. Méthode d'analyse des spectres

##### A-1. Mesure de la dégradation.

Le Tableau I (chapitre bibliographique) montre que, pour les différents isomères dans un même solvant, les longueurs d'onde ( $\lambda$  max) des maxima d'absorption varient peu (variation  $\sim 10$  nm); les coefficients d'extinction correspondants sont par contre un peu différents, celui du dérivé trans étant le plus élevé. L'examen de la décroissance du pic principal d'absorption électronique d'une solution de rétinol irradiée conduirait à une surestimation de la dégradation, en présence de plusieurs isomères : en effet un pourcentage d'isomérisation serait alors assimilé à un pourcentage de dégradation.

L'estimation de la dégradation peut par contre se faire à partir du spectre Raman. Il suffit de trouver dans ce spectre une(des) raie(s) caractérisant la même vibration pour tous les isomères et de suivre son(leur) évolution par comparaison avec l'intensité d'une raie du solvant. L'utilisation du massif (1147, 1163, 1174  $\text{cm}^{-1}$ ) représentant les vibrations  $\nu$  C - C des neuvième et treizième carbones (cf. figure 4) nécessiterait la déconvolution de ces trois bandes par rapport aux bandes voisines puis leur sommation. Il est en fait plus aisé d'utiliser la déformation symétrique du groupement méthyle sur le carbone C13. En effet cette vibration donne lieu à une raie dans la région de 1335  $\text{cm}^{-1}$  pour tous les isomères (Tableau II et ref. 25).

Les raies se superposent en une bande large lorsque plusieurs isomères sont présents. L'intensité intégrée de cette bande est mesurée par planimétrie et prise comme référence sous  $6471 \text{ \AA}$  (où seul le trans rétinol est présent) par comparaison avec une raie du solvant (par exemple  $1376 \text{ cm}^{-1}$  dans l'acéto-nitrile). Lors de l'emploi d'autres excitatrices laser la diminution d'intensité est déterminée en tenant compte du facteur de prérésonance mesuré par Cookingham (11) pour le trans rétinol et en supposant que ce facteur est le même pour les autres isomères. L'erreur peut atteindre 20% dans le cas des bandes faibles. Cette décroissance d'intensité correspond à un pourcentage de dégradation, c'est-à-dire à l'apparition des produits de dégradation (1), (2) ou (3), ou même (4) dans le cas d'irradiations sévères.

#### A-2. Estimation des proportions relatives d'isomères

Etant donné la superposition des différentes raies des isomères (figure 4) et l'incertitude sur les intensités relatives des différents isomères (voir chapitre bibliographique et chapitre I.A. discussion) nous nous sommes contentés d'une appréciation qualitative présentée comme suit : (Tableau IV)

- +++ signifie qu'une raie de l'isomère est d'intensité égale à la raie homologue du trans.
- ++ signifie que l'intensité de la raie de l'isomère est la moitié de celle du trans.
- + signifie qu'elle est d'intensité inférieure.

TABLEAU IV : Dégradation et isomérisation de solutions  $2 \cdot 10^{-2}$  M/l de rétinol

tout trans dans l' acétonitrile sous irradiation laser

Résultats expérimentaux provenant de diverses manipulations à 5145 et 4880 Å

Cellule Focalisation	Puissance (mW)		Temps partiel d'irradiation (s)	Energie cumulée ( J )		Dégradation (%)	Isomères 13cis 9cis	
	Incidente	Absorbée		Incidente	Absorbée			
① Irradiation 5145 Å, Analyse 6471 Å								
2 cm focalisé	60	20	300	18	6	13	0	0
	60	15	1200	90	24	19	+	++
	51,5	12	1800	183	45,6	25	+	+++
2 cm focalisé	475	210?	30	14,3	6,3?	27	0	0
	400	65	300	134	26	42	+	++
	350	50	600	344	55,8	56	+	+++
1 mm focalisé	245	25	60	14,7	1,5	10?	0	0
1 mm focalisé	400	35	30	12	1	13	0	0
	400	50	300	132	16	44	+	++
	415	55	600	381	49	60	+	+++
1 mm défocalisé	1300	80?	2	2,6	0,16	10	0	0
	1200	80?	10	14,6	0,96	10	+	+
	1295	85	20	40,5	2,7	20	+	+
	1155	50	60	109,8	5,7	66	+	+
	1100	70	300	439,8	26,7	>66	+	+++?
② Irradiation 5145 Å, Analyse 5145 Å								
1 mm focalisé	260	30	960	0 → 250	0 → 29	48	+	+
			840	250 → 468	29 → 54	45	+	++
			840	468 → 686	54 → 79	47	+	++
			780	686 → 889	79 → 103	45	+	++
			840	889 → 1108	102 → 128	48	+	++
			540	1108 → 1248	128 → 144	50	+	++



TABLEAU IV (suite)

Cellule Focalisation	Puissance (mW)		Temps partiel d'irradiation (S)	Energie cumulée ( J )		Dégradation (%)	Isomères 13cis 9cis	
	Incidente	Absorbée		Incidente	Absorbée			
③ Irradiation 4880 Å, Analyse 6471 Å								
1 mm défocalisé	88	9	2	0,18	0,02	26		
	88	9	20	1,94	0,20	15		
	88	8	60	7,22	0,68	36	+	+
	89	6	180	23,24	1,76	36	+	++
	88	5	480	65,5	4,16	33	+	+++
	88	5	600	118,3	7,16		+	+++
1 mm défocalisé	112	11	120	13,4	1,32		+	+
	(b)							
1 mm défocalisé	395	14,6	2	0,79	0,03	< 10	0	0
	390	15,2	10	4,7	0,18	40	+	+
	370	14,4	21	12,5	0,48	45	+	+
	370	14,4	20	19,9	0,77	40	+	++
	370	14,4	30	31,0	1,20	43	+	++
	370	14,4	30	42,1	1,64	47	+	+++
	390	15,2	60	65,5	2,55	> 47	+	+++
(c)								
④ Irradiation 4880 Å, Analyse 4880 Å								
tournante focalisé	9,7	?	1680	0 → 16,3		50	0	0
			720	16,3 → 23,3		46	+	+
			1500	23,3 → 37,8		57	+	++
			1500	37,8 → 52,4		55	+	++
			1560	52,4 → 67,5		55	+	++
			2340	67,5 → 90,2		55	+	++
1 mm focalisé	280	30?	720	0 → 202	0 → 22		+	++
			720	202 → 404	22 → 43	54	+	++
			600	404 → 571	45 → 61	54	+	++
			420	571 → 689	67 → 74	54	+	+++?

TABLEAU IV (suite)

Cellule Focalisation	Puissance (mW) Incidente Absorbée	Temps partiel d'irradiation (s)	Energie cumulée (J) Incidente Absorbée	Dégradation (%)	Isomères 13 cis 9 cis
④ Irradiation 4880 Å, analyse 4880 Å (suite)					
2 cm focalisé	100	300	③ 30	50	+ ++
	100	1560	186	69	+ ++
	100	1380	324	69	+ ++
	100	3060	630	82	+ ++
	100	2160	846		
	400	420	1034	78	} Bandes de polyène
	400	1320	1562	82	
	400	7000			
	200	3180		90	
2 cm focalisé	100	600	④ 60	70	+ +
	100	3600	420	78	+ ++
	100	3000	720	85	+ ++



### A-3. Présentation générale des résultats.

Les résultats les plus nombreux ont été obtenus dans l'acéto-nitrile. Les figures 3, 8, 10, 11 donnent des exemples de spectres obtenus avec les différentes techniques : irradiation à 4880 Å et analyse à 6471 Å (figure 3) , analyse et irradiation simultanées à 4880 Å, soit en cellule parallélépipédique (figures 10,11) soit en cellule tournante (figure 8). Les résultats du dépouillement de spectres plus nombreux sont donnés dans le Tableau IV où les pourcentages de dégradation sont mesurés par la méthode décrite ci-dessus. Dans ce tableau nous avons tenté de relier la dégradation et l'isomérisation à la puissance incidente et au temps d'irradiation. Nous avons également considéré l'énergie cumulée ( $\Sigma$  joules). Les colonnes concernant la puissance et l'énergie absorbées ne sont qu'indicatives. En effet nous avons tenté de les mesurer mais elles sont très faibles et aucune mesure précise n'est possible. Rappelons qu'aux longueurs d'onde utilisées, 4880 et 5145 Å, les coefficients d'extinction du rétinol sont respectivement de  $\approx 50$  et  $\approx 3$  l.mole<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

La figure 12 reprend quelques cas du tableau IV sous forme d'un graphique donnant les pourcentages de dégradation en fonction de l'énergie incidente cumulée, les courbes en pointillé correspondant aux cas où l'analyse est effectuée à la même longueur d'onde que l'irradiation, les courbes en traits pleins aux cas où l'analyse est effectuée à 6471 Å. Les chiffres portés sur les courbes correspondent aux cases du Tableau IV.



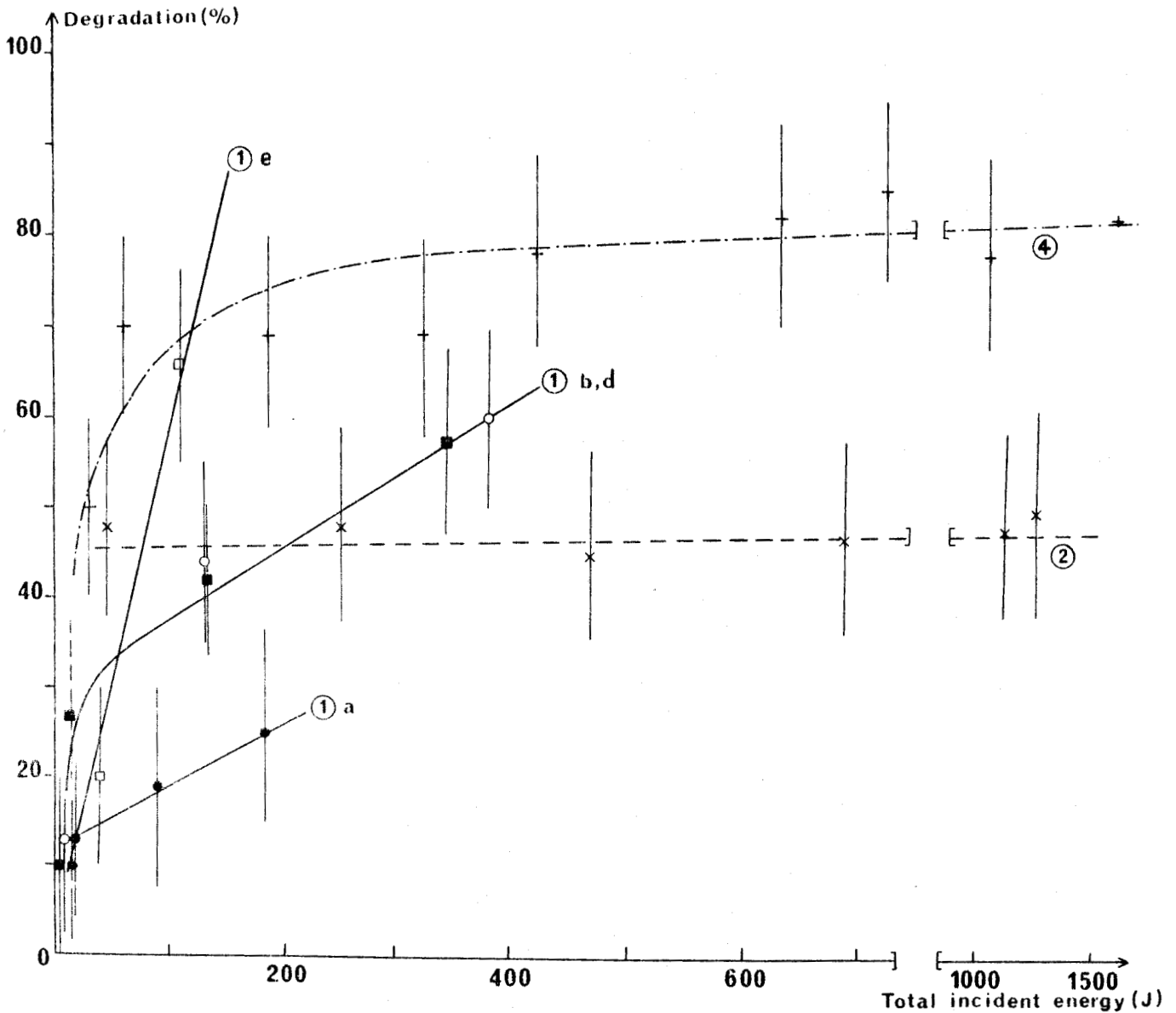


FIGURE 12 : Evolution du pourcentage de dégradation du rétinal tout trans  $10^{-2}$  M/l dans l'acétonitrile en fonction de l'énergie incidente cumulée, sous diverses conditions expérimentales. Les chiffres et lettres minuscules renvoient aux cases du tableau IV qui mentionnent les expériences correspondantes.

- ① a, b, d, e : Irradiations à  $5145 \text{ \AA}$  et analyses à  $6471 \text{ \AA}$  ;
- ② Irradiation et analyse à  $5145 \text{ \AA}$  ;
- ④ Irradiation et analyse à  $4880 \text{ \AA}$  ;
- ① a Puissance incidente 60 mW, cellule 2 cm ;
- ① b Même cellule mais 400 mW incidents ; ■—① d, 400 mW incidents, cellule 1 mm ; □—① e, 1200 mW incidents, cellule 1 mm ; ×---② 260 mW incidents, cellule 1 mm ; +---④ 100 mW incidents, cellule 2 cm.

### B. Influence de la longueur d'onde

Le pourcentage de dégradation augmente quand la longueur d'onde diminue. La figure 13 montre une expérience effectuée dans le tétrachlorure de carbone. Les trois couples de spectres sont obtenus après irradiation à trois longueurs d'onde différentes mais avec à peu près la même énergie cumulée. Dans chaque couple de spectres les réglages sont identiques pour le spectre de référence et pour l'échantillon irradié. La diminution d'intensité qui correspond à l'irradiation est de plus en plus importante en allant de 5145 Å (courbe a') à 4880 Å (courbe b') et à 4579 Å (courbe c'). A 3638 Å (courbe non reproduite) la dégradation est, semble-t-il, plus importante et le spectre est rendu peu lisible par l'abondance du bruit de fond.

L'influence de la longueur d'onde peut également se déduire du Tableau IV. Si l'on compare les cases ①a et ③a on voit que pour des énergies cumulées semblables (90 et 118 J par exemple) le pourcentage de dégradation est plus important à 4880 Å qu'à 5145 Å. On peut également comparer, cases ①d et ③c, les pourcentages pour des énergies cumulées de 132 et 123 J.

Si l'on considère les proportions relatives en isomères, à l'aide du premier exemple, il semble y avoir un effet de la longueur d'onde, ce qui n'avait pas été constaté par Denny et Liu (42) ni par Waddell (39). Cependant le problème des intensités Raman évoqué au Chapitre II (A. Discussion) se pose également ici.

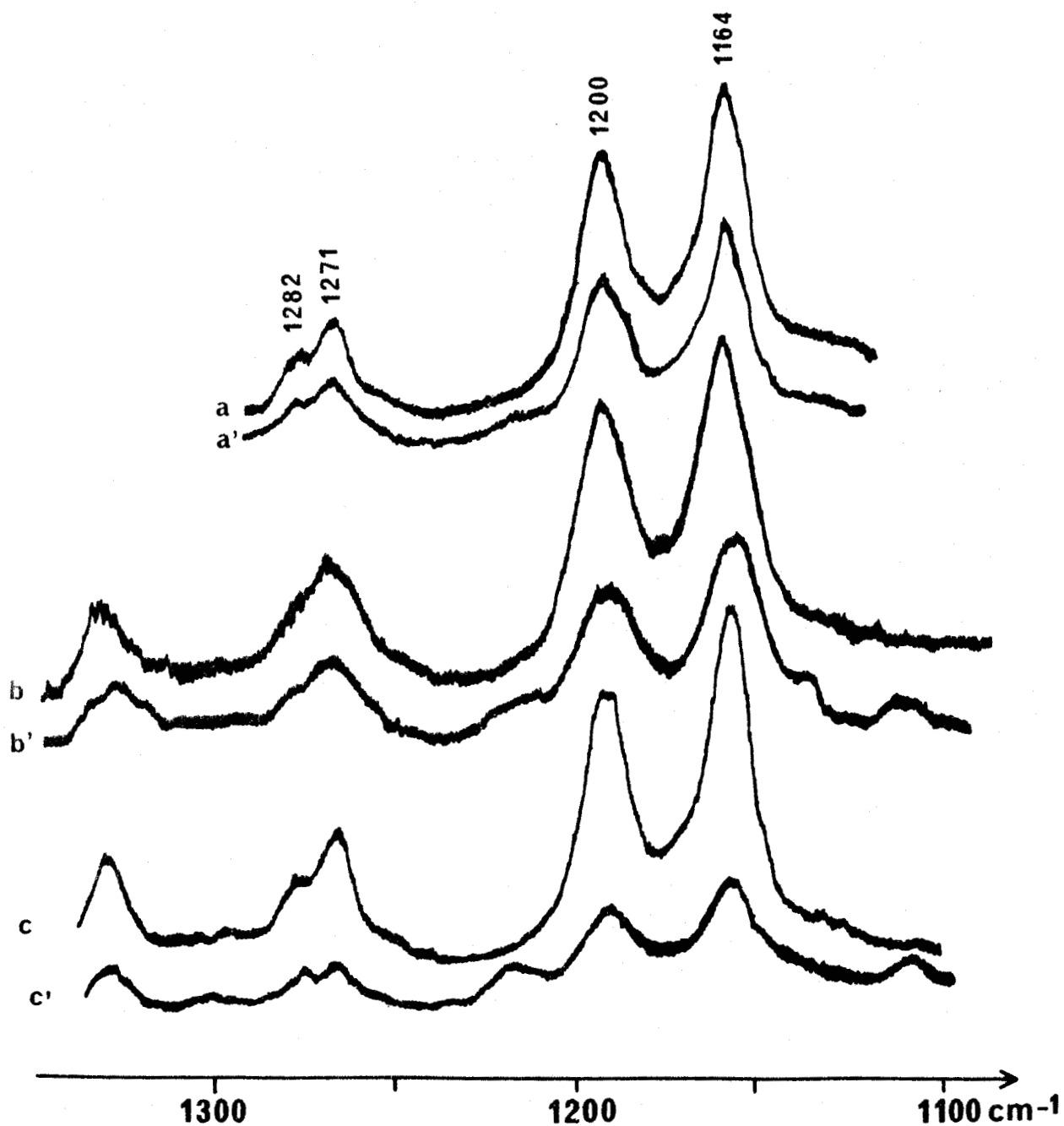


FIGURE 13 : Spectres Raman de solutions  $\approx 10^{-2}$  M/l de rétinol tout trans dans le tétrachlorure de carbone, analysées à 6471 Å, Tubes Raman de  $\varnothing$  interne 3 mm.

a, b, c : Avant irradiation ;

a' : Après 4 minutes d'irradiation sous 192 mW à 5145 Å ;

b' : Après 10 minutes d'irradiation sous 57 mW à 4880 Å ;

c' : Après 10 minutes d'irradiation sous 45 mW à 4579 Å .

Réglages identiques entre a et a', b et b', c et c'.



### C. Influence de la puissance incidente

Le pourcentage de dégradation, à même longueur d'onde d'irradiation, et à mêmes énergies cumulées équivalentes, augmente avec la puissance incidente. Ce fait ressort clairement de la comparaison des courbes (1)b, d et (1)e (figure 12) où le pourcentage de dégradation est porté en fonction des énergies cumulées.

En ce qui concerne la proportion des isomères, l'influence de la puissance incidente semble inexistante. On peut par exemple, dans le Tableau IV, comparer les cases (3)a et (3)c pour une énergie cumulée de 65,5 J (pourcentages équivalents d'isomères sous 88 et 390 mW). Ceci peut provenir de l'accroissement de la dégradation sous puissance plus élevée.

Pour rendre compte à la fois de l'influence de la longueur d'onde et de la puissance incidente il faudrait pouvoir considérer le nombre moyen de photons absorbés par molécule. Mais la difficulté, signalée plus haut, à mesurer la puissance absorbée, rend une telle évaluation illusoire.

### D. Influence des solvants

Le Tableau V compare les pourcentages de dégradation observés dans l'acétonitrile et dans le tétrachlorure de carbone, ils sont plus importants dans ce dernier solvant. Dans l'éthanol nous n'avons jamais observé de dégradation appréciable, même sous une énergie cumulée de 1000 joules et une puissance incidente importante.

Dans le chapitre II (B-1.) l'examen des figures 9 A, B nous a montré que le produit caractérisé par une bande à 340 nm apparaît dans l'acétonitrile pour une énergie cumulée plus élevée que dans le tétrachlorure

TABLEAU V : Comparaison de l'effet de deux solvants sur la dégradation du rétinol tout trans  $10^{-2}$  M/l

Solvant	Puissance incidente (mW)	Temps partiels d'irradiation (sec)	Energie incidente cumulée (joules)	Pourcentage de dégradation
CCl <sub>4</sub>	55	300	17	20
		600	51	45
CH <sub>3</sub> CN	88	240	21	0
		1200	127	6

de carbone. Le produit caractérisé par une bande à 280 nm n'apparaît que pour des énergies cumulées élevées. L'examen des figures 10 A - B, 11 A-B montre également que le caroténoïde se forme plus facilement (à énergie cumulée plus faible) dans le tétrachlorure de carbone que dans l'acétonitrile.

L'influence des solvants sur l'isomérisation est montrée sur la figure 14. Les trois courbes sont obtenues dans des conditions similaires d'irradiation modérée (pas de production de caroténoïde). Comme il n'existe pas de standard interne (trois solvants différents) les intensités des raies des isomères cis seront comparées à celle de la raie à  $1335 \text{ cm}^{-1}$  due à  $\delta_{\text{S}} \text{CH}_3$  (C13) (cf. Méthodes exposées ci-dessus)\* en supposant que les isomères trans, 9 cis, 13 cis se dégradent de la même manière. Dans le cadre de cette hypothèse il semble que les proportions d'isomère 13 cis (raies vers  $1222$  et  $1120 \text{ cm}^{-1}$ ) sont équivalentes dans les trois solvants, ou un peu plus importante dans le tétrachlorure de carbone. La proportion de 9 cis (raie vers  $1150 \text{ cm}^{-1}$ ) décroît de l'acétonitrile à l'éthanol et au tétrachlorure de carbone, étant similaire dans ces deux derniers solvants.

On peut interpréter ces résultats de deux manières :

- ou bien avec l'hypothèse ci-dessus d'une dégradation équivalente des isomères trans, 9 cis, 13 cis; dans ce cas l'acétonitrile favorise le 9 cis et le tétrachlorure le 13 cis,

- ou bien la dégradation du 13 cis est favorisée dans l'acétonitrile et celle du 9 cis dans le tétrachlorure de carbone.

---

\*Il y a un effet de solvant sur l'intensité relative de la raie à  $1164 \text{ cm}^{-1}$  qui empêche de la prendre comme point de comparaison.

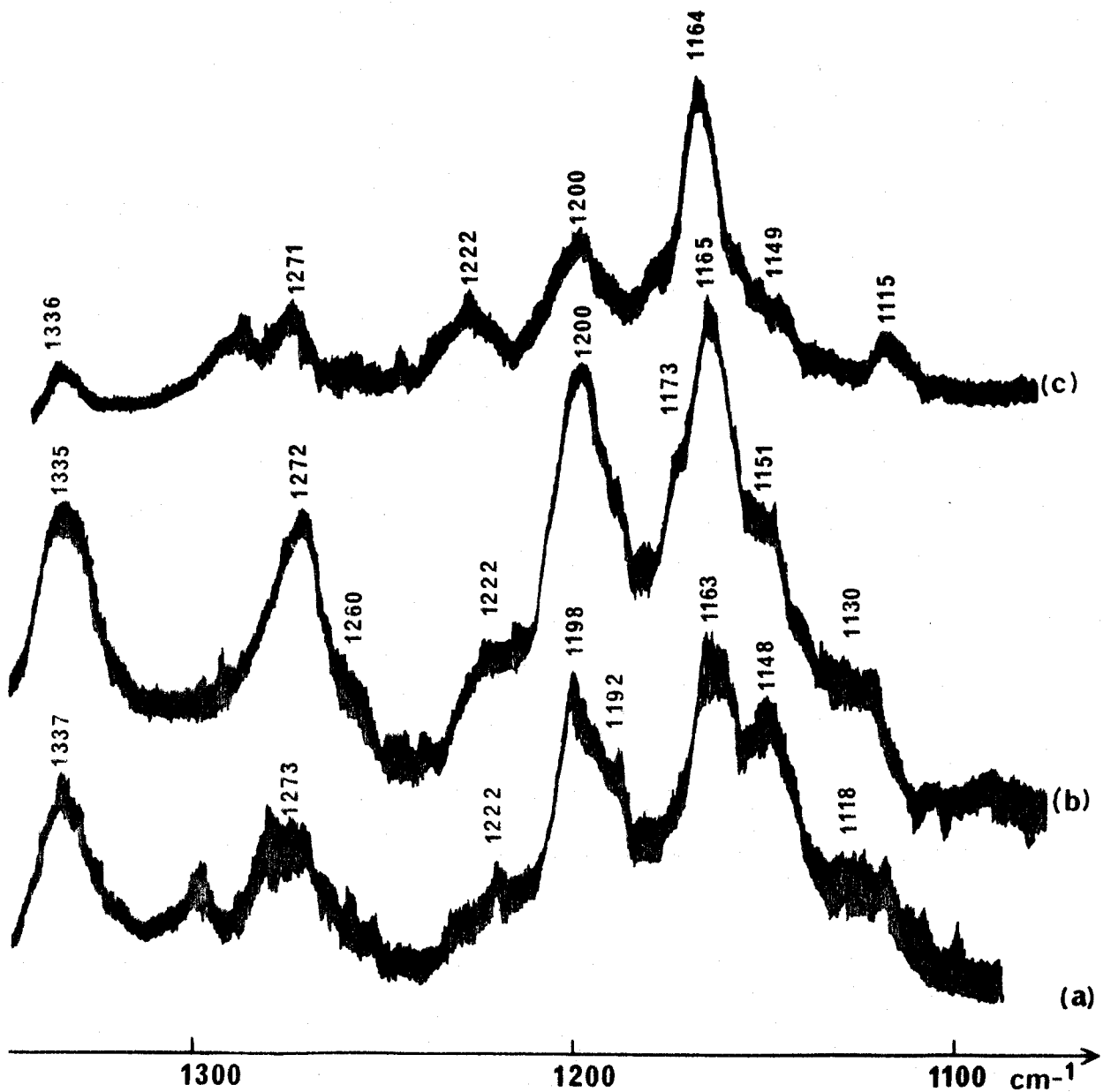


FIGURE 14 : Spectres Raman de solutions  $\approx 10^{-2}$  M/l de rétinal tout trans, dans trois solvants, irradiées 30 minutes sous 100 mW et analysées simultanément à 4880 Å.

- (a) : Dans l'acétonitrile ;
- (b) : Dans l'éthanol ;
- (c) : Dans le tétrachlorure de carbone.

La première explication semble valable au moins dans l'acéto-nitrile, car nous verrons qu'un état stationnaire est atteint simultanément pour la dégradation et les proportions relatives de trans, 9 cis et 13 cis (Chapitre IV).

#### E. Discussion

Waddell (39) indique que les proportions d'isomères ne dépendent pas de la longueur d'onde d'irradiation au-dessus de 270 nm et met ce fait en relation avec la valeur constante du couplage singulet - triplet (inter-system crossing) (50,66). En fait Hochstrasser (67) a observé une influence de la longueur d'onde sur le rendement quantique de l'état triplet à température ambiante et fait appel à une photochimie complexe du rétinol pour expliquer la diminution du rendement à haute énergie.

Toutes ces expériences ont été effectuées du côté des basses longueurs d'onde du pic de l'état triplet (excitatrice au-dessous de 455 nm) et il semble difficile de les comparer aux nôtres car nous opérons loin de la bande d'absorption du rétinol et du côté des grandes longueurs d'onde par rapport au pic du triplet (excitatrices à 488 et 514,5 nm). En fait il est même étonnant d'obtenir des réactions photochimiques dans ces conditions. Il semble hors de question de peupler le singulet. Etant donné l'énergie relativement peu élevée de l'état triplet on peut se demander si cet état ne peut pas être peuplé par l'intermédiaire de niveaux vibrationnellement excités.

L'effet de la longueur d'onde sur la dégradation est difficile à discuter, les mécanismes n'étant pas réellement connus. La plupart des réactions sont supposées photochimiques (chapitre II-B.1). La production d'états excités soulève les mêmes questions que ci-dessus, surtout si l'isomère 7 cis est impliqué dans la réaction.



Les effets de solvants sur l'isomérisation et la dégradation font appel à deux types d'explications qui sont sans doute reliés l'un à l'autre.

Tout d'abord on peut invoquer des phénomènes de solvation préférentielle des produits formés (produits initiaux, intermédiaires, finaux), par liaison hydrogène ou par interactions dipôle-dipôle, selon les solvants. On peut rappeler que l'état excité du rétinol est considéré comme ayant un moment dipolaire et un pouvoir accepteur de proton plus élevés que l'état fondamental (68). Les moments dipolaires du 11 cis et du 9 cis sont un peu moins élevés (69,70) que celui du trans. Les valeurs sont inconnues pour les autres isomères et pour les composés considérés comme produits finaux.

Un autre type d'explication fait appel aux effets de solvant sur les énergies relatives des états excités et sur le rendement quantique et la durée de vie des états triplets (cf. Chapitre I - C). Ceci est à nouveau en relation avec les mécanismes des réactions photochimiques mises en jeu.



#### IV - MECANISME POSSIBLE DE LA DEGRADATION DU RETINAL TRANS

Dans ce chapitre nous nous intéressons uniquement au processus qui conduit du rétinol trans aux produits de transformation identifiés en spectroscopie dans le visible (chapitre I B1). Le caroténoïde, obtenu dans des conditions beaucoup plus radicales (chapitre II B2) ne sera pas considéré.

La figure 12 fait apparaître une différence importante entre les expériences d'irradiation et analyse simultanées (courbes pointillées) et les expériences d'irradiation séparées par des périodes "obscurées" (c'est-à-dire des analyses à la longueur d'onde photochimiquement inefficace de 6471 Å) (courbes en traits pleins).

Dans le premier cas, on voit les courbes atteindre rapidement une asymptote, ce qui indique l'établissement d'un état stationnaire de dégradation. Cet état stationnaire concerne également les proportions relatives des isomères trans, 9 cis et 13 cis, comme le montrent, dans le tableau IV, les cases (2) et (4) a, b, c, d.

Dans le second cas (fig. 12, courbes a, b, d, e), la dégradation continue à croître après chaque cycle d'irradiation-analyse.

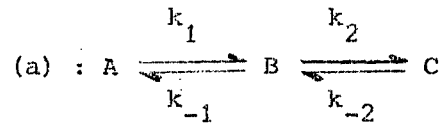
Il nous a semblé intéressant, malgré le petit nombre de points expérimentaux et l'erreur probable d'environ 20 % sur les mesures, de rendre compte de la forme de ces courbes.

Rappelons que ce qui est mesuré est la disparition des isomères présentant le phénomène de prérésonance Raman, et donc l'apparition de produits non résonnants. Il peut y avoir plusieurs types de tels produits, mais la méthode ne permet pas de les différencier. On ne peut donc que proposer un modèle global pour rendre compte des constantes de

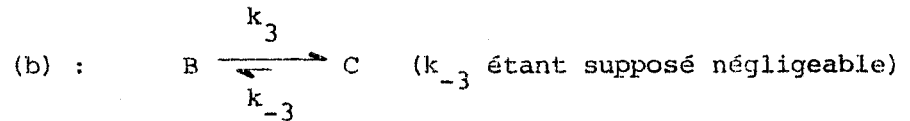
vitesse observées, Nous allons à présent expliciter ce modèle.

A. Généralités

- Sous irradiation actinique s'établit le double équilibre :



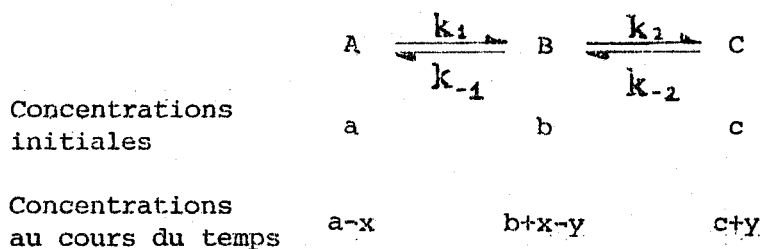
- Pendant la période obscure se produit la réaction



L'espèce A est le rétinol tout trans (espèce initiale) ; l'espèce C est supposée identique sous irradiation ou "à l'obscurité" ; elle désigne globalement l'ensemble des produits de dégradation non résonnants apparaissant au cours du temps. Le terme B peut également représenter plusieurs espèces, excitées ou non ; plusieurs étapes intermédiaires entre A et B ou B et C peuvent d'autre part avoir lieu, aussi les constantes de vitesse correspondantes sont des constantes apparentes. Enfin, il est admis que toutes les réactions, directes et inverses, sont du pseudo-1er ordre. La succession (a)+(b) constitue un cycle.

B. Equations cinétiques générales

B-1. Considérons d'abord la réaction (a) dans le cas général ou les concentrations initiales sont toutes non nulles :



3 équations de vitesse peuvent être établies :

$$\frac{d(A)}{dt} = k_{-1}(B) - k_1(A) \quad (1')$$

$$\frac{d(C)}{dt} = k_2(B) - k_{-2}(C) \quad (2')$$

$$\frac{d(B)}{dt} = k_1(A) + k_{-2}(C) - (k_{-1} + k_2)(B) \quad (3')$$

L'équation (3') étant triviale le système se réduit à

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x-y) \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(b+x-y) - k_{-2}(c+y) \quad (2)$$

(1) donne :

$$y = \left[ \frac{dx}{dt} - k_1(a-x) + k_{-1}(b+x) \right] \cdot \frac{1}{k_{-1}} \quad (1-1)$$

après dérivation de (1) :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k_1 \frac{dx}{dt} - k_{-1} \frac{dx}{dt} + k_{-1} \frac{dy}{dt}$$

$$\Leftrightarrow \frac{d^2x}{dt^2} + (k_1 + k_{-1}) \frac{dx}{dt} - k_{-1} \frac{dy}{dt} = 0 \quad (1-2)$$

(1-2) + (2) donnent :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + (k_1 + k_{-1}) \frac{dx}{dt} - k_{-1} k_2 (b+x-y) + k_{-1} k_{-2} (c+y) = 0$$

(1-1) + (2) + (1-2) donnent :

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{d^2x}{dt^2} + (k_1 + k_{-1}) \frac{dx}{dt} - k_{-1} k_2 (b+x) + k_{-1} k_{-2} c \\ & + \frac{k_{-1}(k_2 + k_{-2})}{k_{-1}} \left[ \frac{dx}{dt} - k_1(a-x) + k_{-1}(b+x) \right] \end{aligned} \right\} = 0$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} & \frac{d^2x}{dt^2} + (k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}) \frac{dx}{dt} + x \left[ k_1(k_2 + k_{-2}) + k_{-1}(k_2 + k_{-2}) - k_{-1}k_2 \right] \\ & + \left[ -k_{-1}k_2b + k_{-1}k_{-2}c - (k_1a - k_{-1}b)(k_2 + k_{-2}) \right] \end{aligned} \right\} = 0$$

soit

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \alpha \frac{dx}{dt} + \beta x = \gamma_I \quad (I)$$

avec

$$\alpha = k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2}$$

$$\beta = k_1k_2 + k_1k_{-2} + k_{-1}k_{-2}$$

$$\gamma_I = k_1a(k_2 + k_{-2}) - k_{-1}k_{-2}(b+c)$$

Un calcul analogue à partir de l'équation (2), de sa dérivée et de l'équation (1) conduit à un résultat semblable sur y :

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \alpha \frac{dy}{dt} + \beta y = \gamma_{II} \quad (II)$$

avec  $\alpha, \beta$  cf ci-dessus,

$$\gamma_{II} = k_1k_2(a+b) - k_{-2}(k_1 + k_{-1})c$$

Pour résoudre (I) et (II) considérons d'abord l'équation (I) sans second membre :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \alpha \frac{dx}{dt} + \beta x = 0 \quad (I^{(0)})$$

Les solutions de cette équation différentielle du second ordre à coefficients constants sont de la forme :

$$x = kre^{rt}$$

leur explicitation dans (I-0) conduit à l'équation caractéristique

$$r^2 + \alpha r + \beta = 0$$

Le discriminant de cette équation s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta &= \alpha^2 - 4\beta \\ &= \left[ (k_1 + k_{-1}) + (k_2 + k_{-2}) \right]^2 - 4 \left[ (k_1 + k_{-1})(k_2 + k_{-2}) - k_{-1}k_2 \right] \\ &= \left[ (k_1 + k_{-1}) - (k_2 + k_{-2}) \right]^2 + 4 k_{-1}k_2\end{aligned}$$

$\Delta$  est toujours positif ; les racines sont donc réelles, négatives (car  $|\sqrt{\Delta}| < \alpha$ ), et ont pour expressions

$$r_1 = \frac{-\alpha + \sqrt{\Delta}}{2} \quad \text{et} \quad r_2 = \frac{-\alpha - \sqrt{\Delta}}{2}$$

Le choix de la solution particulière de l'équation (I) ne peut porter que sur un polynôme de degré zéro ;  $\frac{Y_I}{\beta}$  répond à cette condition.

La solution générale de cette équation s'écrit donc :

$$x = P_I e^{r_1 t} + Q_I e^{r_2 t} + \frac{Y_I}{\beta} \quad (X)$$

au temps  $t = 0$  :

$$x = P_I + Q_I + \frac{Y_I}{\beta} = 0$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a - k_{-1} b = r_1 P_I + r_2 Q_I ,$$

d'où

$$P_I = \frac{r_2 (Y_I/\beta) + k_1 a - k_{-1} b}{r_1 - r_2}$$

$$Q_I = \frac{r_1 (Y_I/\beta) + k_1 a - k_{-1} b}{r_2 - r_1}$$

Par une démarche analogue sur l'équation (II) on obtient

$$y = P_{II} e^{r_1 t} + Q_{II} e^{r_2 t} + \frac{\gamma_{II}}{\beta}$$

$P_{II}$  et  $Q_{II}$  sont obtenus en remplaçant  $(k_1 a - k_{-1} b)$  par  $(k_2 b - k_{-2} c)$

$$P_{II} = \frac{r_2 (\gamma_{II}/\beta) + k_2 b - k_{-2} c}{r_1 - r_2}$$

$$Q_{II} = \frac{r_1 (\gamma_{II}/\beta) + k_2 b - k_{-2} c}{r_2 - r_1}$$

$x$  et  $y$  peuvent s'exprimer sous une forme plus maniable pour des calculs ultérieurs :

$$x = \frac{\gamma_I}{\beta(r_2 - r_1)} \cdot \left[ r_2 (1 - e^{r_1 t}) - r_1 (1 - e^{r_2 t}) + \frac{(k_1 a - k_{-1} b) \beta}{\gamma_I} (e^{r_2 t} - e^{r_1 t}) \right]$$

$$y = \frac{\gamma_{II}}{\beta(r_2 - r_1)} \cdot \left[ r_2 (1 - e^{r_1 t}) - r_1 (1 - e^{r_2 t}) + \frac{(k_2 b - k_{-2} c) \beta}{\gamma_{II}} (e^{r_2 t} - e^{r_1 t}) \right]$$

Remarque : au bout d'un temps infini, on peut exprimer les concentrations à l'état stationnaire :

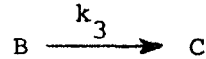
$$x_{\infty} = \frac{\gamma_I}{\beta} = \frac{k_1 (k_2 + k_{-2}) a}{\beta}$$

$$y_{\infty} = \frac{\gamma_{II}}{\beta} = \frac{k_1 k_2 a}{\beta}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} a - x_{\infty} = (A)_{\infty} = \frac{k_{-1} k_{-2} a}{\beta} \\ x_{\infty} - y_{\infty} = (B)_{\infty} = \frac{k_1 k_{-2} a}{\beta} \\ y_{\infty} = (C)_{\infty} = \frac{k_1 k_2 a}{\beta} \end{cases}$$



B-2. Examinons à présent la seule réaction :



Conditions initiales :  $b+x-y$        $c+y$  } (Concentrations)  
Après un temps "obscur" :  $(b+x-y)-z$        $(c+y)+z$  }

L'équation cinétique s'écrit

$$\frac{d(C)}{dt} = k_3 (B) \iff \frac{dz}{dt} = k_3 \cdot [(b+x-y)-z]$$

et donne simplement :

$$z = \underbrace{(b+x-y)}_{\text{[concentration initiale en B pour la réaction considérée]}} \cdot (1 - e^{-k_3 t_{\text{obs}}}) \quad (t_{\text{obs}} = \text{durée du temps obscur})$$

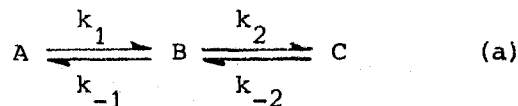
### C. Application aux expériences effectuées

Les deux types d'expériences effectuées :

- irradiation actinique et analyse simultanée
- répétition de cycles d'irradiation (une irradiation suivie d'un temps "obscur" constituent un cycle)

sont à confronter respectivement aux cas (C-1) et (C-2) suivants :

C-1. Le seul processus (a) est considéré :



Au temps initial les concentrations  $(B)_0$  et  $(C)_0$  sont nulles.

La concentration de l'espèce C au cours du temps est  $(C) = y$  et s'écrit :

$$y = \frac{Y_{II}}{\beta(r_2 - r_1)} \cdot \left[ r_2 (1 - e^{r_1 t}) - r_1 (1 - e^{r_2 t}) \right]$$

avec :

$$\gamma_{II} = k_1 k_2 a ,$$

$$\beta = k_1 k_2 + k_1 k_{-2} + k_{-1} k_{-2} ,$$

$$\alpha = k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} ,$$

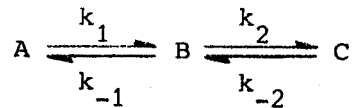
$$r_1 = \frac{-\alpha + \sqrt{\Delta}}{2} , \quad r_2 = \frac{-\alpha - \sqrt{\Delta}}{2} , \quad \Delta = \alpha^2 - 4\beta ,$$

$$\text{Asymptote} = \frac{\gamma_{II}}{\beta} .$$

C-2. Cycles (a) + (b) ; les concentrations (A), (B), (C) à la fin d'un cycle sont les concentrations initiales (A), (B), (C) du cycle suivant. Les temps "obscur" sont supposés identiques pour chaque cycle.

Une récurrence permet d'obtenir l'expression générale des concentrations :

1er cycle :



$$\begin{array}{l} \text{lère irradiation,} \\ \text{durée } t_i(1) \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{C.I.} \quad : \quad a \quad 0 \quad 0 \\ \text{Réaction} : \quad a-x \quad x-y \quad y \\ \text{à } t=t_i(1) : \quad a-x_1 \quad x_1-y_1 \quad y_1 \end{array} \right.$$

$$x_1 = \frac{\gamma_{IO}}{\beta(r_2 - r_1)} \cdot \left[ r_2(1 - e^{r_1 t_i(1)}) - r_1(1 - e^{r_2 t_i(1)}) + v_0 (e^{r_2 t_i(1)} - e^{r_1 t_i(1)}) \right]$$

$$y_1 = \frac{\gamma_{IIO}}{\beta(r_2 - r_1)} \cdot \left[ r_2(1 - e^{r_1 t_i(1)}) - r_1(1 - e^{r_2 t_i(1)}) + w_0 (e^{r_2 t_i(1)} - e^{r_1 t_i(1)}) \right]$$

avec

$$\gamma_{IO} = 0 + k_1 a (k_2 + k_{-2}) ,$$

$$\gamma_{II0} = k_1 k_2 a + 0 \quad ,$$

$$v_0 = k_1 a \beta / \gamma_{II0} \quad ,$$

$$w_0 = 0 \quad ;$$

		A	B	$\xrightarrow{k_3}$	C
1er temps	{	C.I.	: a-x <sub>1</sub>	x <sub>1</sub> -y <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
obscur,	{	R	:	- z <sub>1</sub>	+ z <sub>1</sub>
durée t <sub>obs</sub>	{	à t			
	{	= t <sub>i</sub> (1)	: a-x <sub>1</sub>	x <sub>1</sub> -y <sub>1</sub> -z <sub>1</sub>	y <sub>1</sub> +z <sub>1</sub>
	{	+ t <sub>obs</sub>			

$$z_1 = (x_1 - y_1) \cdot (1 - e^{-k_3 t_{obs}}) \quad , \text{ et } (C) = C_1 = y_1 + z_1$$

		A	$\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$	B	$\xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2}$	C
2ème irradiation	{	C.I.	:	a-x <sub>1</sub>	x <sub>1</sub> -y <sub>1</sub> -z <sub>1</sub>	y <sub>1</sub> +z <sub>1</sub>
durée t <sub>i</sub> (2)	{	R	:	a-x <sub>1</sub> -x	x <sub>1</sub> -y <sub>1</sub> -z <sub>1</sub> +x-y	y <sub>1</sub> +z <sub>1</sub> +y
	{	à t=t <sub>i</sub> (1)				
	{	+ t <sub>obs</sub>	:	a-x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub>	x <sub>1</sub> -y <sub>1</sub> -z <sub>1</sub> +x <sub>2</sub> -y <sub>2</sub>	y <sub>1</sub> +y <sub>2</sub> +z <sub>1</sub>
	{	+ t <sub>i</sub> (2)				

$$x_2 = \frac{\gamma_{II1}}{\beta(r_2 - r_1)} \cdot \left[ r_2 (1 - e^{r_1 t_i(2)}) - r_1 (1 - e^{r_2 t_i(2)}) + v_1 (e^{r_2 t_i(2)} - e^{r_1 t_i(2)}) \right]$$

$$y_2 = \frac{\gamma_{III1}}{\beta(r_2 - r_1)} \cdot \left[ r_2 (1 - e^{r_1 t_i(2)}) - r_1 (1 - e^{r_2 t_i(2)}) + w_1 (e^{r_2 t_i(2)} - e^{r_1 t_i(2)}) \right]$$

avec

$$\gamma_{II1} = k_1 (a - x_1) (k_2 + k_{-2}) - k_{-1} k_{-2} x_2 \quad ,$$

$$\gamma_{III1} = k_1 k_2 (a - y_1 - z_1) - k_2 (k_1 + k_{-1}) (y_1 + z_1) \quad ,$$

$$v_1 = \left\{ \left[ k_1(a-x_1) - k_{-1}(x_1-y_1-z_1) \right] \beta \right\} / \gamma_{I1} ;$$

$$w_1 = \left\{ \left[ k_2(x_1-y_1-z_1) - k_{-2}(y_1+z_1) \right] \beta \right\} / \gamma_{III1} ;$$

	A	B	→	C			
2ème temps obscur , durée $t_{obs}$	}	C.I.	:	$a-x_1-x_2$	$x_1-y_1-z_1+x_2-y_2$	$y_1+y_2+z_1$	
		R	:		$-z$	$+z$	
		à $t=t_i(1)$					
		+ $t_{obs}$					
				$a-x_1-x_2$	$x_1-y_1-z_1+x_2-y_2-z_2$	$y_1+z_1+y_2+z_2$	

$$z_2 = \left[ (x_1+x_2) - (y_1+y_2) - z_1 \right] \cdot \left[ 1 - e^{-k_3 t_{obs}} \right]$$

et (C) =  $C_2 = (y_1+y_2) + (z_1+z_2)$  .

Généralisation au (n+1)ème cycle :

		A	$\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$	B	$\xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2}$	C	
(n+1)ème irradiation durée $t_i(n+1)$	}	C.I.	:	$a - \sum_0^n x_i$	$\sum_0^n (x_i - y_i - z_i)$	$\sum_0^n (y_i + z_i)$	
		R	:	$-x$	$x - y$	$y$	
		à $t =$					
		$\sum_{i=1}^n (t_i(i) + t_{obs})$					
				$a - \sum_0^{n+1} x_i$	$\left( \sum_0^n (x_i - y_i - z_i) \right)$	$\left( \sum_0^n (y_i + z_i) \right)$	
					$+ x_{n+1} - y_{n+1}$	$+ y_{n+1}$	

avec :

$$x_{n+1} = \frac{\gamma_{In}}{\beta(r_2 - r_1)} \left[ r_2(1 - e^{r_1 t_i(n+1)}) - r_1(1 - e^{r_2 t_i(n+1)}) + v_n(e^{r_2 t_i(n+1)} - e^{r_1 t_i(n+1)}) \right]$$

$$y_{n+1} = \frac{\gamma_{IIIn}}{\beta(r_2 - r_1)} \left[ r_2(1 - e^{r_1 t_i(n+1)}) - r_1(1 - e^{r_2 t_i(n+1)}) + w_n(e^{r_2 t_i(n+1)} - e^{r_1 t_i(n+1)}) \right]$$

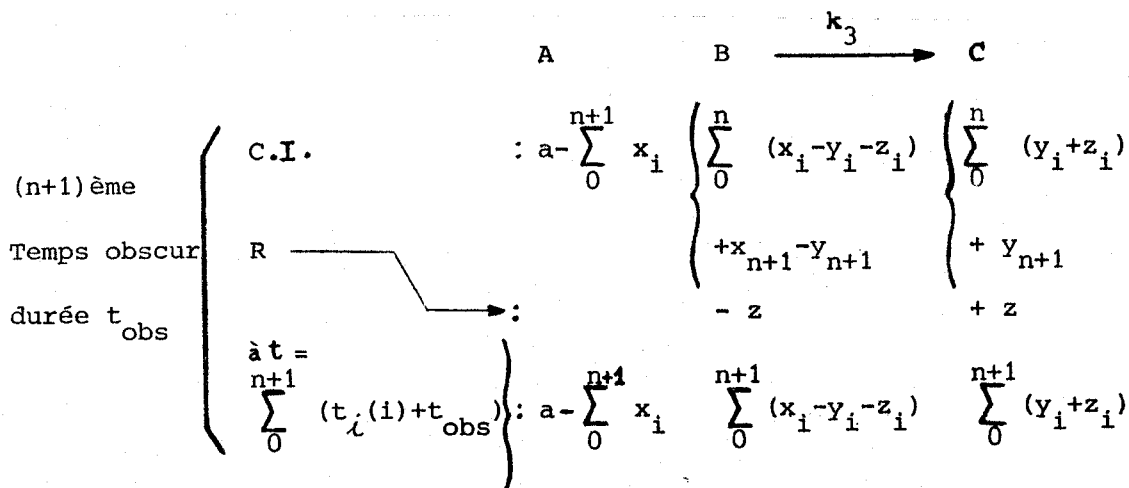
et:

$$\gamma_{In} = k_1 \left( a - \sum_0^n x_i \right) (k_2 + k_{-2}) - k_{-1} k_{-2} \left( \sum_0^n x_i \right)$$

$$\gamma_{IIIn} = k_1 k_2 \left( a - \sum_0^n (y_i + z_i) \right) - k_{-2} (k_1 + k_{-1}) \left( \sum_0^n (y_i + z_i) \right)$$

$$v_n = \left\{ \left[ k_1 \left( a - \sum_0^n x_i \right) - k_{-1} \sum_0^n (x_i - y_i - z_i) \right] \cdot \beta \right\} / \gamma_{In}$$

$$w_n = \left\{ \left[ k_2 \left( \sum_0^n (x_i - y_i - z_i) \right) - k_{-2} \left( \sum_0^n (y_i + z_i) \right) \right] \cdot \beta \right\} / \gamma_{IIIn}$$



$$z_{n+1} = \left[ \sum_0^n (x_i - y_i - z_i) + x_{n+1} - y_{n+1} \right] \cdot \left[ 1 - e^{-k_3 t_{obs}} \right]$$

$$z_{n+1} = \left[ \sum_0^{n+1} x_i - \sum_0^{n+1} y_i - \sum_0^n z_i \right] \cdot \left[ 1 - e^{-k_3 t_{\text{obs}}} \right]$$

$$\text{et } (C) = C_{n+1} = \sum_0^{n+1} (y_i + z_i)$$

#### D. Calculs

Pour tester l'influence des paramètres des équations précédentes sur le comportement au cours du temps de la concentration (C), un programme FORTRAN a été mis au point. Ses caractéristiques principales sont les suivantes :

- Choix d'une succession de temps d'irradiation (succession limitée arbitrairement à 5),

- Acquisition directe (mode conversationnel) de la valeur initiale (A)<sub>0</sub> de (A) \*, de la durée t<sub>obs</sub> du temps obscur, des valeurs des constantes de vitesse k<sub>1</sub>, k<sub>-1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>-2</sub> et k<sub>3</sub>,

- Calcul du pourcentage de dégradation (C)/(A)<sub>0</sub> au cours du temps, pour chacun des cycles { irradiation + temps obscur } successifs ; le calcul est notamment simplifié si le temps obscur est nul (cas de l'analyse simultanée à l'irradiation),

- Impression des données acquises, de résultats intermédiaires, et sortie sur table traçante XY de la courbe (% de dégradation) = f (t).

Le programme permet donc le calcul de (%) = f (t) pour tout ensemble de paramètres (k<sub>1</sub>, k<sub>-1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>-2</sub>, k<sub>3</sub>, t<sub>obs</sub>, t<sub>i</sub>(1)...t<sub>i</sub>(5)). Cependant, les expériences ne fournissent pas suffisamment de données ,

---

\*Comme il s'agit d'un calcul de pourcentage, la concentration (A)<sub>0</sub> = a aurait tout aussi bien pu être fixée à 1.

les constantes de vitesse sont donc à priori inconnues. Des hypothèses sont alors nécessaires pour rendre compte des points expérimentaux. Les simulations donnent alors d'assez bons résultats (du moins à 5145 Å) si l'on fait les hypothèses suivantes :

a)  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont du même ordre de grandeur et ont des valeurs élevées. Ceci rend compte du fait que la réaction  $A \rightleftharpoons B$  contient une étape photochimique. Le réseau de courbes de la figure 15, tracé à  $k_{-1}/k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}/k_2$  constant et sans temps obscur, montre d'ailleurs une dégradation de même forme en fonction du temps dès que  $k_1$  est supérieur à 1. Les calculs sont menés avec  $k_1 = 10^9 \text{ s}^{-1}$ ,

b)  $k_{-1} > 1$  : ceci rend compte du fait que, si l'isomérisation  $\text{trans} \longrightarrow 7\text{-cis}$  survient au cours de la réaction  $A \rightleftharpoons B$ , l'isomérisation contraire se fait plus aisément,

c) Le rapport  $k_{+1}/k_{-1}$  est supposé varier linéairement en fonction du coefficient d'extinction du rétinol tout trans à la longueur d'onde excitatrice utilisée ; ce qui s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\left. \begin{array}{c} k_{+1} \\ k_{-1} \end{array} \right|_{4880 \text{ Å}}}{\left. \begin{array}{c} k_{+1} \\ k_{-1} \end{array} \right|_{5145 \text{ Å}}} = \frac{\epsilon_{4880 \text{ Å}}}{\epsilon_{5145 \text{ Å}}} = \frac{45,7}{3,4}$$

4880 Å et 5145 Å étant les seules longueurs d'onde prises en compte dans notre calcul,

d) A une  $\lambda$  donnée, le rapport  $k_{+2}/k_{-2}$  est supposé varier linéairement en fonction de la puissance laser incidente ; ce qui s'écrit :

$$\frac{\left. \begin{array}{c} k_{+2} \\ k_{-2} \end{array} \right|_{P_2}}{\left. \begin{array}{c} k_{+2} \\ k_{-2} \end{array} \right|_{P_1}} = \frac{P_2}{P_1}, \quad P_1 \text{ étant une puissance incidente de référence.}$$

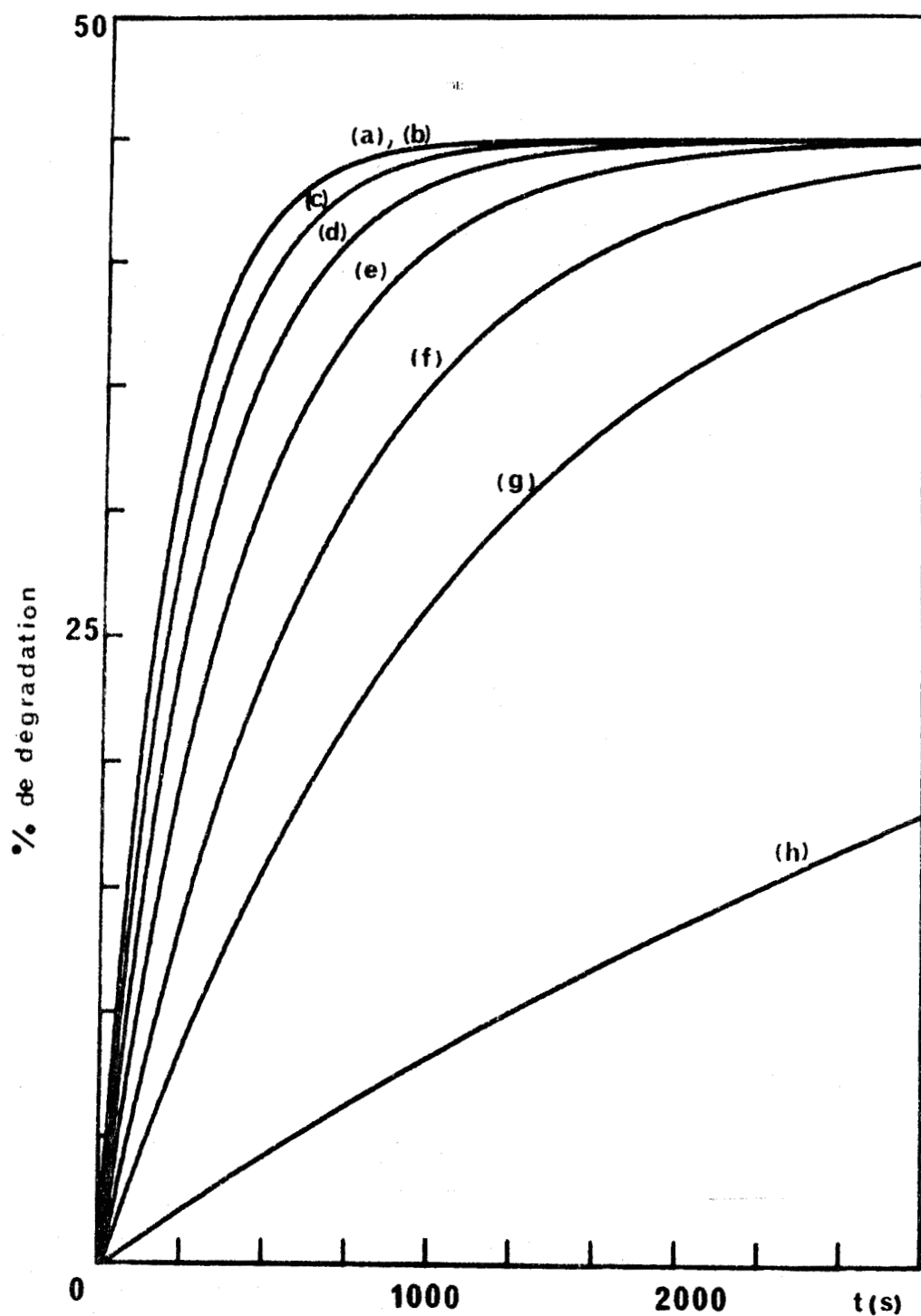


FIGURE 15 : Influence de la valeur absolue de  $k_1$  sur la forme des courbes de dégradation, tout autres paramètres étant maintenus constants ( $k_2 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1}/k_1 = 25$ ,  $k_{-2}/k_2 = 4,701 \cdot 10^{-2}$ , temps obscur = 0).

(a) :  $k_1 = 10^9 \text{ s}^{-1}$  ; (b) :  $k_1 = 1 \text{ s}^{-1}$  ; (c) :  $k_1 = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ;  
 (d) :  $k_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ; (e) :  $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ;  
 (f) :  $k_1 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ; (g) :  $k_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ; (h)  $k_1 = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



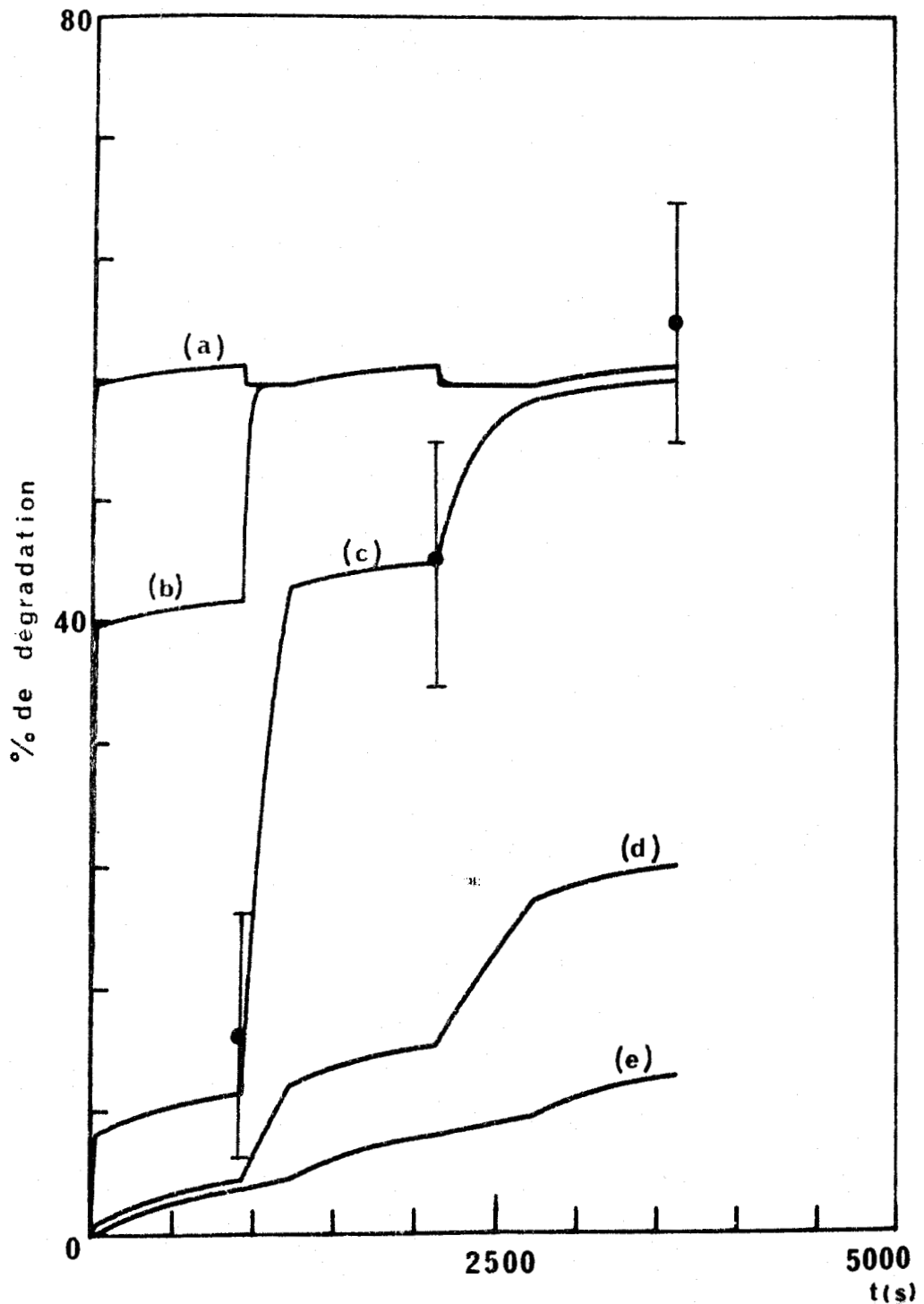


FIGURE 16 : Détermination de l'ordre de grandeur de la constante  $k_2$ , compte-tenu des points expérimentaux (tableau IV, ① d) et des calculs préliminaires.

Paramètres constants :  $k_1 = 10^9 \text{ s}^{-1}$  ;  $k_{-1}/k_1 = 25$  ;

$k_{-2}/k_2 = 0,18336$  ;  $k_3 = 0,154 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ; temps obscur : 900 s.

(a) :  $k_2 = 6 \text{ s}^{-1}$  ; (b) :  $k_2 = 0,6 \text{ s}^{-1}$  ; (c) :  $k_2 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ;

(d) :  $k_2 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ; (e) :  $k_2 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Cette hypothèse est une manière de rendre compte du fait (déjà signalé) que la réaction  $B \rightleftharpoons C$  sous irradiation est considérée comme thermique, si l'on suppose l'effet thermique fonction de la puissance laser.

Une hypothèse identique est faite pour la constante  $k_3$ .

e) La valeur absolue de la constante de vitesse  $k_2$  est voisine de  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Cette hypothèse, nécessaire pour obtenir des simulations satisfaisantes, est illustrée sur la fig. 16 (simulation pour 5 valeurs de  $k_2$  de l'expérience (1) b du tableau IV). Elle rend par ailleurs compte, avec l'hypothèse d), du fait que la réaction  $B \rightleftharpoons C$  contient une étape thermique.

f) La durée du temps obscur est fixée arbitrairement à 900 secondes. Sa valeur réelle, inconnue, pourrait être très courte, mais ne peut excéder l'intervalle du temps qui sépare en pratique deux irradiations successives. L'influence de la durée du temps obscur sur l'augmentation du pourcentage de dégradation n'est d'ailleurs pas très importante : les fig. 17A et 17B montrent 3 simulations où le pourcentage moyen de dégradation sous irradiation est du même ordre de grandeur que celui rencontré à  $5145 \text{ \AA}$  ; l'effet du temps obscur se traduit par une augmentation du pourcentage inférieur à  $1/5^{\circ}$  du pourcentage total (fig. 17B).

g) Compte tenu des hypothèses précédentes, l'expérience (2) du tableau IV, qui montre une dégradation stationnaire de 45 % à  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$  sous 260 mw incidents, est utilisée comme standard de calcul des constantes et rapports de constantes pour les simulations des autres expériences.

## E. Résultats

Remarquons d'abord que l'hypothèse c) impose la décroissance du rapport  $k_{-1}/k_{+1}$  quand la longueur d'onde excitatrice diminue, il peut alors

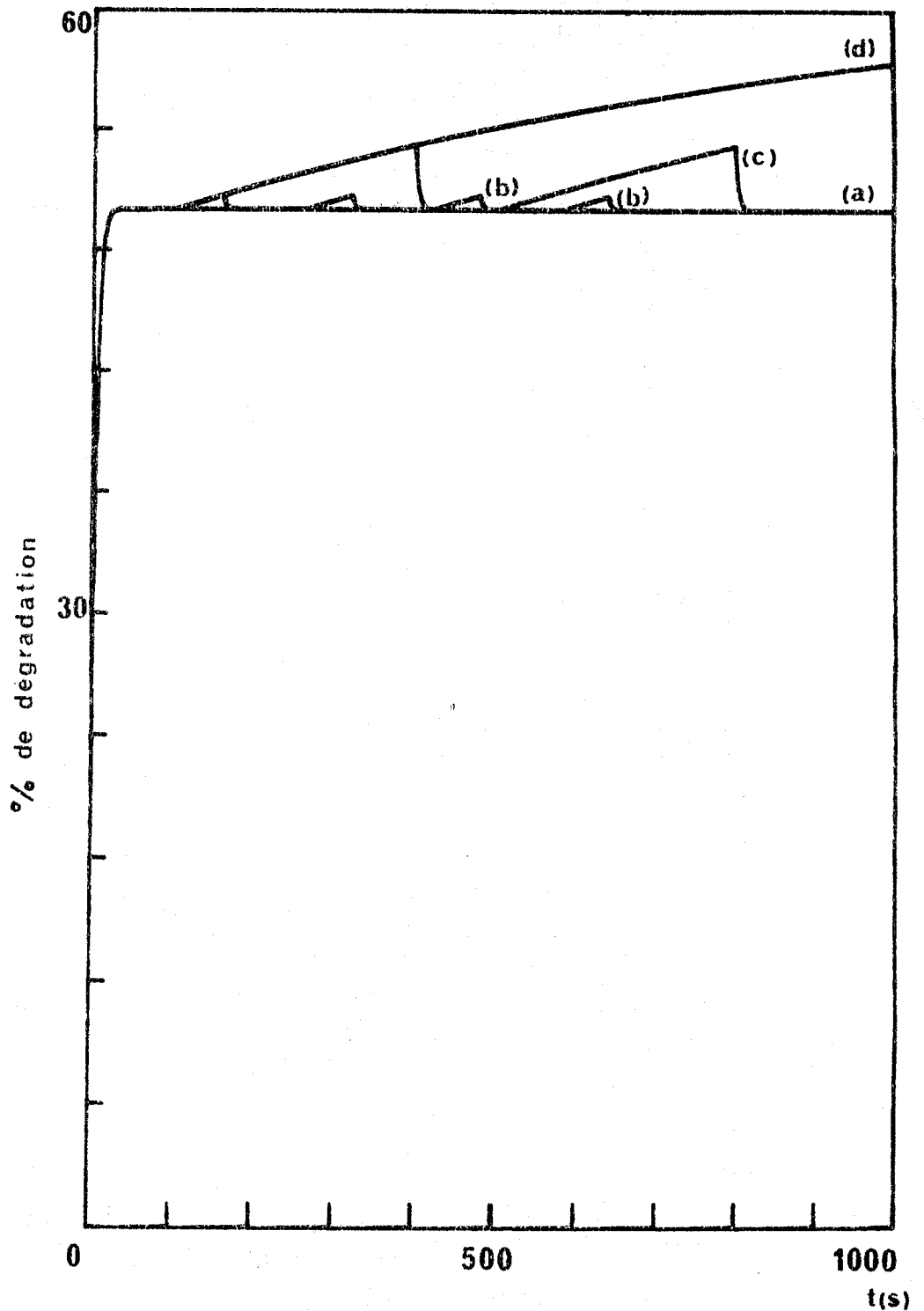


FIGURE 17 A : Influence de la durée de la période obscure sur l'augmentation du pourcentage de dégradation.  
 Paramètres constants :  $k_1 = 10^9 \text{ s}^{-1}$  ;  $k_{-1}/k_1 = 3$  ;  
 $k_2 = 0,5 \text{ s}^{-1}$  ;  $k_{-2}/k_2 = 0,25$  ;  $k_3 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Succession de temps d'irradiation identiques (100 s) ; calcul sur 1000 s.

- (a) Temps obscur = 0 s
- (b) Temps obscur = 60 s
- (c) Temps obscur = 300 s
- (d) Temps obscur = 900 s.



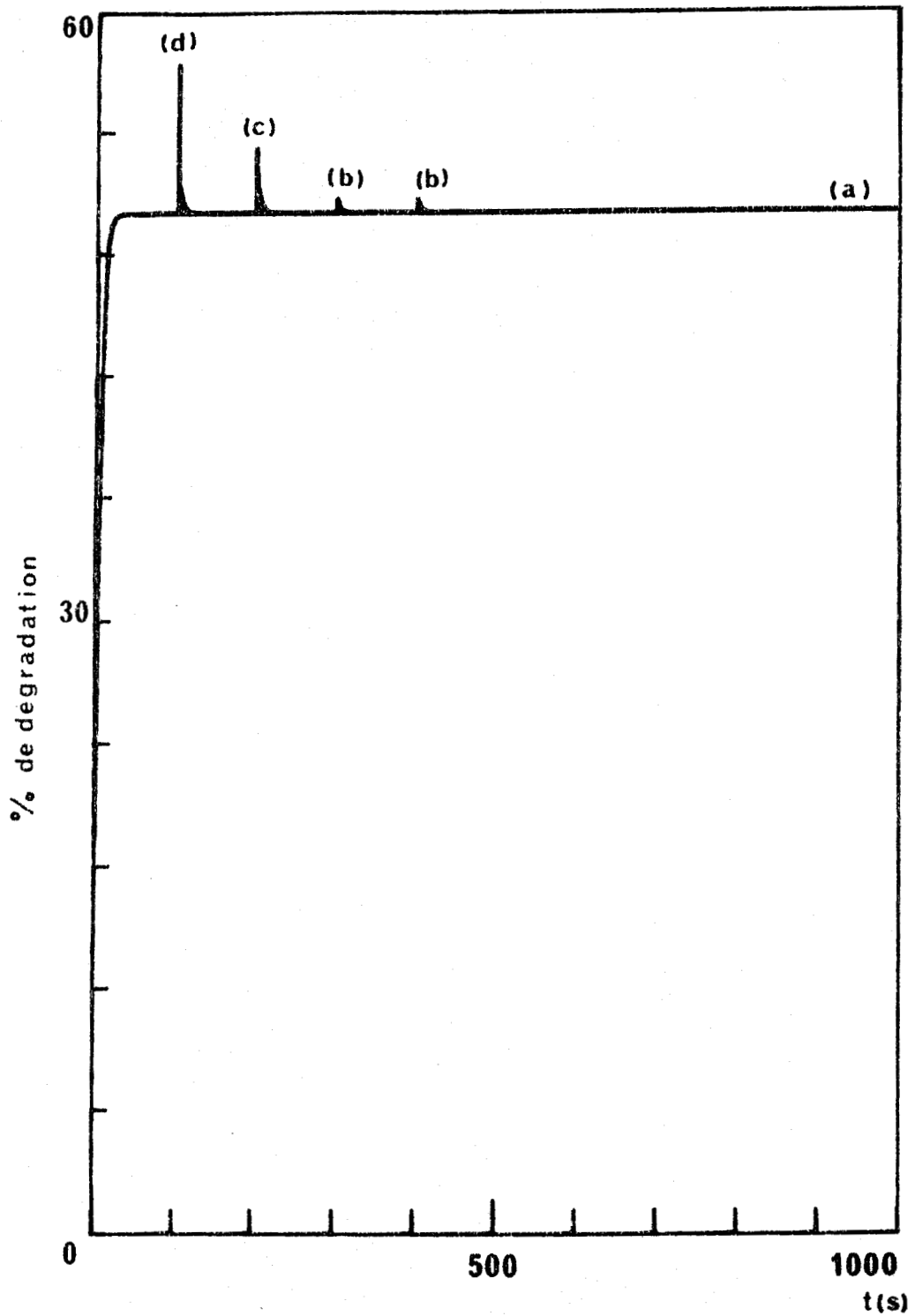


FIGURE 17 B : Représentation de l'augmentation du pourcentage de dégradation lors des périodes obscures par des segments verticaux ; mêmes paramètres que ceux de la figure 17 A .  
 (a) Temps obscur = 0s  
 (b) Temps obscur = 60 s  
 (c) Temps obscur = 300 s  
 (d) Temps obscur = 900 s.



se produire des situations (ex,  $k_{-1}/k_1 = 3$  à  $5145 \text{ \AA}$ ) où ce rapport devient inférieur à 1 sous  $4880 \text{ \AA}$  ce qui est contraire à l'hypothèse b). En fait l'hypothèse d'une relation linéaire entre  $k_{-1}/k_1$  et le coefficient d'extinction est sans doute une approximation grossière. Néanmoins, deux séries de simulations pour  $5145 \text{ \AA}$  (voir tableau IV (1) a), b), d), e) ; (2)), l'une pour  $k_{-1}/k_1 = 25$ , l'autre pour  $k_{-1}/k_1 = 3$ , sont ici présentées figure 18. Le tableau VI regroupe les deux séries correspondantes de constantes utilisées dans ce but.

En cas d'analyse simultanée à l'irradiation, un très bon accord avec l'expérience est obtenu, le temps calculé d'apparition de l'état photostationnaire étant inférieur à celui qui correspond au premier point de mesure.

Dans le cas d'analyses séparées, les courbes calculées contiennent les points expérimentaux (compte-tenu de l'incertitude de 20 % sur la mesure de la dégradation) pour les puissances de 60 et 400 mW incidents ; le moins bon accord sous 1200 mW incidents s'explique peut-être par la méconnaissance précise des conditions expérimentales.

Remarque : Le tableau indique les valeurs de  $k_2$  et  $k_{-2}/k_2$  ; la variation du rapport  $k_{-2}/k_2$  en fonction de la puissance incidente a été effectuée en modifiant  $k_{-2}$  sans faire varier  $k_2$  ; il va de soi que le choix contraire (ou un choix intermédiaire) peut également être adopté.

Les quelques cycles d'irradiation effectués à  $4880 \text{ \AA}$  ne sont pas très significatifs dans la mesure où les durées des irradiations ont toujours été courtes ; les simulations correspondantes n'ont pas donné de très bons résultats et ne sont pas présentées.

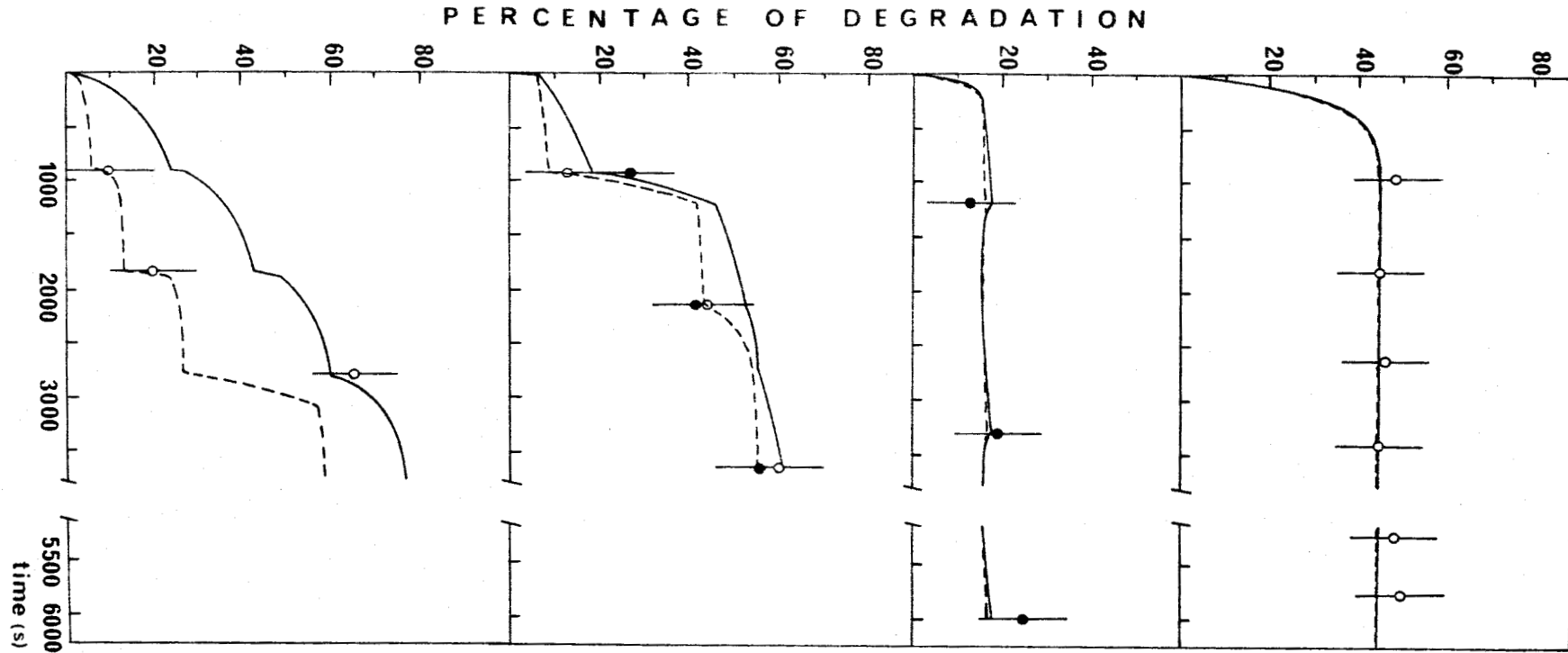


FIGURE 18 : Points expérimentaux provenant de diverses manipulations sous 5145 Å (mentionnées dans le tableau IV) et simulations correspondantes compte tenu des hypothèses de calcul .

- (a) : irradiation et analyse simultanées, 260 mW incidents (IV-②)
- (b) : irradiation sous 60 mW incidents, analyse à 6471 Å (IV-① a)
- (c) : irradiation sous 400 mW incidents, analyse à 6471 Å (IV-① b,d)
- (d) : irradiation sous environ 1200 mW incidents, analyse à 6471 Å (IV-① e)

● : cellules de 2 cm de parcours optique; ○ : cellules de 1 mm de parcours optique  
 — : simulation pour  $k_2/k_1 = 25$  ; - - - : simulation pour  $k_2/k_1 = 3$  .

TABLEAU VI : Valeurs des constantes et rapports de constantes utilisés pour la simulation d'expériences effectuées à 5145 Å sur des solutions  $10^{-2}$  M/l de rétinol tout trans dans  $\text{CH}_3\text{CN}$

Puissance incidente (mW)	$10^{-9} \cdot k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{-1}/k_1$	$10^2 \cdot k_2$ (s <sup>-1</sup> ) (***)	$k_{-2}/k_2$	$10^3 \cdot k_3$ (s <sup>-1</sup> )
60	1	3	1	1,32409	0,11538
		25	6	0,20371	0,23077
260 (*)	1	3	1	0,30556	0,5
		25	6	0,04701	1
400 (**)	1	3	1	0,19861	0,76923
		25	6	0,03056	1,53846
1200	1	3	1	0,06620	2,30769
		25	6	0,01019	4,61538

(\*) Expériences de référence ;

(\*\*) Puissance moyenne. La simulation rend compte de 2 expériences ;

(\*\*\*) Valeurs ajustées compte-tenu de l'hypothèse (e)

## F, Discussion

Le mécanisme proposé n'est évidemment pas le seul possible. En outre si toutes les réactions ne suivent pas une cinétique du premier ordre, une dérivation en conséquence des équations cinétiques serait nécessaire. Compte-tenu des hypothèses de calcul, la conclusion majeure est la suivante : si la réaction définie par  $k_1$  et  $k_{-1}$  comporte une étape photochimique ( $k_1 \approx k_{-1} \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$ ) l'ordre de grandeur de  $k_2$  et  $k_{-2}$  compatible avec les données expérimentales suggère que la deuxième réaction  $B \rightleftharpoons C$  comporte une étape non photochimique, sans doute thermique.

La transposition des équations cinétiques précédentes sous forme de mécanisme réel n'est pas immédiate. Le premier problème à résoudre est la manière dont les isomères du rétinol formés pendant l'irradiation sont par ailleurs convertis en produits de dégradation (produits finaux). Notre schéma admet implicitement que le chemin principal de transformation fait appel à un seul isomère ; ce fait est en accord avec le mécanisme admis par Ramamurthy et Liu (58) qui fait intervenir l'isomérisation autour du carbone  $C_7$  ; cela correspond aussi avec les données : l'isomère 7-cis, sur l'ensemble des données de la littérature est absent ou en quantité très faible après irradiation ; dans nos expériences un état stationnaire est atteint simultanément pour la dégradation et pour les proportions relatives d'isomères tout trans, 9-cis et 13-cis. Le problème reste cependant entier pour le 11-cis, qui n'a pas été détecté de manière évidente dans nos expériences, mais cela peut suggérer qu'il se dégrade plus aisément sous irradiation que ses homologues 9-cis et 13-cis.

Le deuxième problème concerne l'identité des produits intermédiaires B et du produit final C.



Rappelons que la ou les espèces absorbant à 340 nm apparaissent en premier lieu, celle(s) absorbant à 280 nm en second lieu. La production de ces dernières nécessite la mise en jeu d'une énergie incidente plus importante.

En retenant comme hypothèse qu'une étape de transformation est constituée par l'isomérisation 7-cis une première interprétation conduirait à écrire :  $A \rightleftharpoons A^* \rightleftharpoons 7\text{-cis} (= B) \rightleftharpoons C$  ; B désigne alors l'isomère 7-cis et C l'ensemble des produits absorbant à 340 et 280 nm (soit le produit (1) et les produits (2) et (3) ou l'un de ces derniers) .

Cependant d'après Ramamurthy et Liu (58) la seule étape thermique concerne un des épimères du produit analogue au produit (3). On pourrait donc écrire :  $A \rightleftharpoons A^* \rightleftharpoons 7\text{-cis} \rightleftharpoons 7\text{-cis}^* \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$  ; B désignerait alors l'espèce (1) ou (2), C l'espèce (2) ou (3). Dans les deux cas la réaction  $B \rightleftharpoons C$  comporte probablement d'autres intermédiaires.

Ces deux interprétations ne constituent que des exemples. Seule la séparation des différents produits pourrait permettre de préciser le mécanisme.



DEUXIEME PARTIE :



DONNEES SPECTROSCOPIQUES SUR LA  
N-RETINYLIDENE N-BUTYLAMINE TOUT TRANS :  
DEGRADATION , INTERACTION AVEC DES  
DONNEURS DE PROTONS

TABLEAU VII : Spectres électroniques des imines (protonées ou non) du rétinol trans

Imine N-rétinylidène n-	Solvant	Imine non protonée $\lambda$ max (nm)	Imine protonée Contre ion $\lambda$ max (nm)	Réf.
Méthyl	3 méthylpentane	353		71
	Perfluorodiméthylcyclobutane	346		
Butyl	n-pentane	355		71, 73, 90
	n-hexane, 3 méthylpentane	356	Cl <sup>-</sup>	
	n-heptane, n-octane	357		
	n-nonane, n-decane, n-undecane	358		
	n-pentadécane, n-hexadécane	360		
	Cyclohexane	361		
	Ether éthylique	356		
	Acétone, butanone, acétonitrile	358		
	Chloroforme	371 (73), 368 (90)	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	
	Méthanol	364	"	
	Benzène	364 (90), 366 (73)	"	
	Tétrachlorure de carbone	364 (90), 368 (73)	"	
	Ethanol	364		
	O dichlorobenzène	366		
1,2 dichloroéthane	365			
Tertiobutyl	Cyclohexane	362		73
	Chloroforme	366		
Amino-2 propanol	Ethanol	364	Cl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	449
	4,3 M indole/éthanol	372	"	478
	4 M phénol/éthanol			467
	9 M " "	409*	"	494
	1,2 diméthylimidazole	368		
	Benzène		Cl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	450
	Dichlorométhane		"	489-493**
	Mercaptoéthanol		"	474
	1 M acide acétique/éthanol		"	447
	Acide acétique		"	450
	Diméthylacétamide		"	446
	Diméthylformamide		"	444
	Dichlorométhane		CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	505-511**
	"		CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	460-461**
	"		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	466-473**
	Dichloroéthane (1,2 DCE)		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	490
	99 DCE 1 MeOH		" <sup>4</sup>	480
	95 " 5 "		"	472
	90 " 10 "		"	468
	75 " 25 "		"	462
50 " 50 "		"	455	
25 " 75 "		"	450	
Méthanol (100 %)		"	443	
Pyrrolidine	Dioxane, acétone		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	450
	Acétonitrile, diméthylsulfoxyde		" <sup>4</sup>	452
	Acide acétique		"	454
	Ethanol		"	458
	Benzène		"	464
	Pyridine		"	471
	Chlorobenzène, bromoéthyle		"	477
	Bromobenzène, iodure de méthyle		"	480
	Chloroforme		"	481
	m dichlorobenzène		"	485
	Bromoforme		"	487
	Iodure d'éthyle		"	495
	Chlorure, iodure, bromure de méthylène		"	496
	O dichlorobenzène		"	503

\* Maintenu à l'état basique par NaOH

\*\* Selon concentration

\*\*\* dans le 3 méthylpentane, réf 79



## I - BIBLIOGRAPHIE ET SITUATION DU TRAVAIL

### A. Spectres électroniques

Les spectres des imines et des imines protonées ont été étudiés dans un but précis : comprendre pourquoi le maximum d'absorption électronique de la rhodopsine se situe à une longueur d'onde si élevée (les longueurs d'onde correspondantes des imines protonées sont en effet plus faibles) et pourquoi il augmente encore dans la bathorhodopsine.

Il faut remarquer d'autre part que les études les plus nombreuses concernent les imines protonées car la plupart des auteurs admettent que la rhodopsine est initialement protonée.

D'une manière générale, on constate que :

- $\text{max (imine)} \ll \text{max (rétinal)} \ll \text{max (imine protonée)}$
- Pour les trois sortes de composés une élévation de température entraîne un déplacement vers le rouge. Un certain nombre de données concernant les imines de l'isomère trans sont rassemblées dans le tableau VII.

#### A-1. Spectres des imines

D'aspect semblable à ceux des rétinals (on retrouve en particulier un "cis peak"), ils présentent néanmoins un maximum d'absorption de plus courte longueur d'onde et d'intensité un peu supérieure (71, 72). Par exemple les coefficients d'extinction à 298 K des N-rétinylidène n-butylamine tout trans et 11 cis dans le 3 méthylpentane sont respectivement 52100 et 33900  $\text{l M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , les maxima d'absorption se situant respectivement à 356 et 350 nm (71). Les positions des maxima ne dépendent pratiquement pas de la nature de l'imine (71) et se situent vers 365 nm. Les effets de

solvant ont été étudiés par plusieurs auteurs (78, 73-75). Les études ont parfois porté sur des molécules (phénol, indole, mercaptoéthanol) qui reproduisent dans une certaine mesure les résidus aminoacides de la poche protéique de la rhodopsine (tyrosine, tryptophane, cystéine). Ces solvants conduisent à une augmentation de la longueur d'onde d'absorption maximale des imines (75) qui semble cependant inférieure à celle observée dans le cas du rétinol. Une convergence spectrale (clustering) a été mise en évidence et étudiée : elle permet de comparer de manière empirique les effets de solvant sur les spectres d'imines aux effets correspondants sur les spectres de la rhodopsine (97).

Leclercq (76) a effectué des calculs sur un modèle d'imine du rétinol 11 cis lié par liaison hydrogène à un donneur de proton et en présence d'une charge négative au voisinage du cycle  $\beta$ -ionone. Les variations de longueur de la liaison hydrogène et de distance du 5ème carbone à la charge négative suffisent à rendre compte de valeurs élevées de la  $\lambda_{max}$  qui pourraient expliquer les spectres d'absorption de la rhodopsine.

#### A-2. Spectres des imines protonées

Les maxima d'absorption électronique sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde par rapport à ceux des imines correspondantes ; ce phénomène, général pour tous les polymères, correspond à une diminution par protonation de l'énergie de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Quelques valeurs de coefficients d'extinction existent dans la littérature : ainsi les isomères tout trans et 11 cis de la NRB\* protonée par HCl présentent à 298 K dans le 3 méthylpentane des extinctions respectives d'environ 25000 et 46000  $l.M^{-1}.cm^{-1}$  (79).

---

\* N-rétinylidène n-butylamine

La position du maximum d'absorption peut en outre notablement varier pour une imine donnée, et ce en fonction de deux paramètres : la nature du solvant et la nature du contre-ion. Un solvant dissociant (solvant polaire) sépare la paire d'ions créée par protonation, la nature du contre-ion est alors peu importante, le maximum d'absorption variant peu pour un solvant donné (72, 77). Dans un solvant peu polaire ne séparant pas la paire d'ions créée par protonation, le maximum d'absorption est d'autant plus déplacé vers le rouge que l'acidité du donneur de proton est plus forte (72, 75, 77). L'influence de la distance entre les deux charges est par ailleurs certaine (77). Signalons enfin que la longueur d'onde d'absorption est d'autant plus élevée que le solvant est polarisable (78).

Plusieurs arguments justifient les effets observés :

a - Stabilisation des états Franck-Condon de l'imine protonée par les solvants polarisables, conduisant à une diminution de l'énergie de la première transition (78) ;

b - Formation d'un complexe et changement de charge (sans transfert) sur l'azote provoqués par les solvants comme le phénol, l'indole, le mercaptoéthanol et accroissement de la polarisabilité de la chaîne polyénique (75) ;

c - Influence éventuelle de la géométrie du solvant ;

d - Interaction électrostatique entre l'imine et certains donneurs de proton favorisée par "l'effet de cage" de certains solvants (68, 77). Diminution, dans ce cas, de l'énergie de transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  par stabilisation du premier état singulet excité. Des calculs théoriques prédisent d'autre part une extinction maximale autour de 600 nm pour un cation immonium présentant un transfert de charge total (80, 81) ;

e - La distance séparant la paire d'ions est prise en compte par Blatz et col. (77, 82) dans un modèle empirique liant l'énergie de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  à la distance entre les deux charges. Ce modèle fixe par extrapolation l'absorption maximale du cation vers 645 nm (77).

### B. Spectres Raman et infrarouge

Les spectres infrarouge des imines et imines protonées n'ont, à notre connaissance, pas été publiés. Les données proviennent des spectres Raman. Les principaux résultats sont rassemblés dans les tableaux (VIII-IX-X)

La raie  $\nu_{C=O}$  du rétinol (vers  $1670 \text{ cm}^{-1}$ ) est remplacée par la raie  $\nu_{C=N}$  (imine) vers  $1625 \text{ cm}^{-1}$  ou par la raie  $\nu_{C=NH}$  (imine protonée) vers  $1655 \text{ cm}^{-1}$ . Le reste du spectre, pour chaque isomère, est d'aspect similaire au spectre Raman de l'isomère du rétinol correspondant. Il existe ainsi des raies spécifiques à chacun des isomères (tableau VIII) et une raie supplémentaire pour l'imine vers  $1225 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée (25, 83) à un mouvement de la chaîne impliquant l'atome d'azote ; la fréquence de cette raie s'élève de  $12 \text{ cm}^{-1}$  par protonation.

Les effets d'environnement sont certains : les substitutions isotopiques, la nature du solvant et de l'imine, provoquent des modifications de la région des "finger prints" et des variations de fréquences  $\nu_{C=C}$ ,  $\nu_{C=N}$ ,  $\nu_{C=N^+H}$ . Ainsi :

- La  $\nu_{C=N}$  est sensible à la substitution  $^{14}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$  (83) ; par exemple un déplacement d'environ  $12 \text{ cm}^{-1}$  est observé pour la N-méthyl rétinylidène trans dans l'acétonitrile ;

- Les  $\nu_{C=N}$  et  $\nu_{C=N^+H}$  semblent garder des positions constantes (tableaux IX et X) quelle que soit l'amine de synthèse, sauf dans le cas





TABLEAU VIII : Fréquences Raman des différents isomères de la N-rétinylidène n-butylamine protonée (NRBH<sup>+</sup>) ou non protonée (NRB)

	Solvant	$\lambda_{exc}$ (Å)	Réf.														
Trans	NRB	Acétonitrile	6471	1011	1155	1198	1222	1272	1582	1622	] 25	] 25					
	NRBH <sup>+</sup>	Ethanol	4762	967	1007	1159	1193	1237	1272	1555			1655				
13 cis	NRB	Acétonitrile	6471	1012	1163	1198	1226	F	1585	1622	] 25	] 25					
	NRBH <sup>+</sup>	Ethanol	4762	968	1011	1168F	1203	1220	1274	1323			1565	1654			
11 cis	NRB	Acétonitrile	6471	968	1010	1210	1220	1272	1579	1618	] 25	] 25					
	NRBH <sup>+</sup>	Ethanol	4762	965	998	1200	1212	1272	1557	1655							
9 cis	NRB	Acétonitrile	6471	965	1007	1203	1224	1273	1588	1623	] 25	] 25					
	NRBH <sup>+</sup>	Ethanol	4762	965	1008	1191	1238	1294	1557	1606							
	NRBH <sup>+</sup>	Ethanol	5145	965	1009	1206	1238	1279	1563	1659	91	91					



TABLEAU X : Fréquences Raman des imines protonées du trans rétinol

Imine	Solvant	$\lambda_{exc}$ (Å)											Réf.	
Méthyl (HCl)	Ethanol	4762	965	1010	1161		1196	1235	1272	1282		1557	1663	83
Propyl (HCl)	Ethanol	4762	966	1008	1160		1194	1230,1247	1272	1282	1341	1556	1655	"
Butyl (HCl)	Ethanol	5145	971	1010	1165		1198	1240	1275			1555	1658	91
		4762	967	1007	1159		1193	1237	1272	1282		1555	1655	25
Butyl (CH <sub>3</sub> Br)	Ethanol	4762	965	1010	1165		1199	1237,1251	1273	1282		1557	1630	"
Hexyl (HCl)	Hexane	4880			1161		1201	1238	1271	1281		1560	1654	24
	Ethanol	4880				1175	1200	1234	1272	1282		1557	1646	"
	Ethanol	4762	966	1008	1160	1187	1200	1237	1272	1282		1557	1655	83
	Octanol	4880										1559		24
Aniline (HCl)	Ethanol	4880									1547,1584		"	



d'une amine peu encombrante (cas de la méthylamine, réf, 83). Par contre, un accroissement de la masse de l'amine de synthèse a pour effet de déplacer les raies intenses (vers 1160 et 1195  $\text{cm}^{-1}$ ) de l'empreinte digitale vers les hautes fréquences (83) ;

- La deutériation de l'agent protonant conduit à l'abaissement de la fréquence  $\nu_{\text{C=ND}}$  d'environ 25  $\text{cm}^{-1}$  (83) ; la déformation  $\delta_{\text{C-C-H}}$  (vers 967  $\text{cm}^{-1}$ ) est également sensible à ce type de deutériation ;

- La deutériation complète de la partie amine de la molécule ne modifie que très peu le spectre Raman de l'imine (83, cas de la N-rétinylidène n-butylamine).

Il convient de noter que la partie amine de la molécule n'a pas d'intensité exaltée par Raman de résonance\* sauf si elle est conjuguée à la chaîne polyénique (cas des amines aromatiques, réf. 24).

Les intensités Raman des isomères d'une même imine (protonée ou non) ne sont pas connues de manière précise. Il semble qu'à 6471 Å, les intensités soient dans l'ordre 11 cis > 9 cis > 13 cis > trans (25, cas de la N-rétinylidène n-butylamine non protonée) et qu'à 5145 Å on ait 11 cis > trans > 9 cis > 13 cis (84, N-rétinylidène n-butylamine protonée). Par ailleurs les intensités Raman relatives imine protonée/imine libre ne sont pas connues.

La nature du solvant induit un déplacement des fréquences  $\nu_{\text{C=N}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{C-C}}$  (Tableau X). Rimai et col. (24) ont établi une corrélation entre ces fréquences et le maximum d'absorption électronique pour diverses imines et divers solvants.

---

\*Sauf la bande vers 1240  $\text{cm}^{-1}$  mentionnée plus haut.

Dans la région 1550-1700  $\text{cm}^{-1}$  les courbes  $\bar{\nu} = f(\lambda \text{ max})$  sont assimilables à des segments de droites de pentes négatives ( $\nu \text{ C=N}$ ,  $\nu \text{ C=C}$ ) ; dans la région de 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ C-C}$ ) un phénomène analogue (mais prononcé, en raison des nombreux couplages existant dans cette région) est observé, mais dans ce cas les pentes sont légèrement positives. Ces effets s'expliquent par l'aptitude d'un solvant donné à réduire le saut d'énergie entre les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  (voir 1ère partie, chapitre I-B).

### C. Photochimie

Un certain nombre de données provenant de la littérature sont regroupées dans le tableau XI .

Les spectres électroniques des états triplets des isomères de la N-rétinylidène n-butylamine ont été mis en évidence (51) et présentent un maximum d'absorption vers 435 nm. L'état triplet peut être peuplé soit par l'intermédiaire d'un sensibilisateur (51, 55), soit par excitation directe mais en proportion environ 10 fois moindre (55). Dans le cas d'une solution dégazée de N-rétinylidène n-butylamine 11 cis, cet état décroît exponentiellement avec une constante de vitesse d'environ  $1,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  (51).

La photoisomérisation de l'imine peut être réalisée soit par excitation directe soit à l'aide d'un sensibilisateur ; dans le premier cas, le chemin de photoisomérisation n'est pas déterminé mais dans le second l'état triplet intervient. Les rendements quantiques sont généralement très faibles :  $10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  par excitation directe, moins de 10 % en présence d'un sensibilisateur, sauf dans le cas de l'isomère 11 cis où il atteint 0,45 (51, 55).

TABLEAU XI : Données photochimiques sur les isomères de la N-rétinylidène n-butylamine protonés ou non

Isomère	Forme	Solvant	$\lambda$ exc (nm)	$\phi_T$	$\phi_{\text{isom}}^T$	$\phi_{\text{isom}}^D$	Réf.	
Tout trans	Libre	n hexane	313	0,008	0,02-0,05	0,002 <sup>+</sup> -0,001	51	
	Protonée	Ethanol	320	0,001	< 0,05		85	
		Méthanol	254			0,27	} 47	
			313			0,13		
			405			0,0005		
438				0,09				
9 cis	Libre	n hexane	313	< 0,01	0,06		51	
	Protonée	Ethanol	320	0,001	0,5 <sup>+</sup> -0,2		85	
13 cis	Libre	n hexane	313	< 0,01	0,08		51	
	Protonée	Ethanol	320	0,001	0,2 <sup>+</sup> -0,1		85	
11 cis	Libre	n hexane	313	< 0,01	0,45 <sup>+</sup> -0,1	0,004 <sup>+</sup> -0,001	51	
	Protonée	Ethanol	320	0,001	1,0 <sup>+</sup> -0,2		85	
		Méthanol	254				0,25	} 47
			313				0,15	
			405				0,005	
			438				0,05	
540					0,25			
577				0,07				

$\lambda$  exc : Longueur d'onde d'excitation laser ;

$\phi_T$  : Rendement quantique de population de l'état triplet ;

$\phi_{\text{isom}}^T$  : Rendement quantique de photoisomérisation avec l'emploi d'un sensibilisateur de l'état triplet ;

$\phi_{\text{isom}}^D$  : Rendement quantique de photoisomérisation par excitation directe.



L'état triplet de l'imine protonée n'a pu être mis en évidence qu'à l'aide d'un sensibilisateur (55, 85). Alchalel et col. (85) indiquent un maximum d'absorption vers 550 nm et une décroissance exponentielle avec une constante de vitesse de  $2 \cdot 10^4 \text{ sec.}^{-1}$  (isomère 11 cis). La photoisomérisation en présence d'un sensibilisateur fait intervenir l'état triplet (85). Les rendements quantiques sont élevés (sauf pour l'isomère trans) et atteignent 1 pour l'isomère 11 cis. La photoisomérisation peut aussi être obtenue par excitation directe et dans ce cas le rendement quantique (11 cis et tout trans) varie avec la longueur d'onde d'excitation (47).

Huppert et Rentzepis (86) ont excité par impulsions picoseconde les isomères 11 cis et trans du N-rétinylidène n-butylamine et du rétinylidène-1 amino 2 propanol protonés ; de nouvelles espèces transitoires absorbant entre 550 et 660 nm sont apparues en moins de 10 psec. D'autres expériences ont montré que la disparition de l'espèce transitoire et l'isomérisation 11 cis  $\rightarrow$  trans de la N-rétinylidène n-butylamine protonée nécessitent environ 11 n sec. (86). Le très faible intersystème mesuré pour l'imine comme pour l'imine protonée (55) impliquerait que l'isomérisation de ces espèces par excitation directe fasse intervenir un état excité singulet (87).

Des travaux théoriques (88) prévoient une barrière d'énergie de rotation cis  $\rightarrow$  trans beaucoup plus faible pour le plus bas triplet excité du rétinol 11 cis que pour les triplets des autres isomères ; ce fait, transposé aux imines, permet de justifier le rendement quantique élevé observé pour la photoisomérisation de la N-rétinylidène n-butylamine 11 cis (51). De même les travaux théoriques

d'Alchalel et col. (85) justifient la valeur de rendement quantique obtenue pour cette même imine protonée, en faisant appel à une déstabilisation du premier triplet excité due à une torsion autour de la liaison  $C_{12}-C_{13}$ .

Les calculs de Schaffer et col. (89) relient la densité de charge négative autour de l'atome d'azote aux constantes de dissociation  $K_a$  et  $K_a^*$  de l'équilibre  $SBH^+ \rightleftharpoons SB + H^+$  à l'état fondamental et à l'état excité. A l'état fondamental, les densités de charge autour de l'azote des imines 11 cis protonée et non protonée sont sensiblement égales à celles de l'imine trans correspondante. Par contre à l'état excité, elles sont plus hautes pour l'imine 11 cis dans les deux cas (protonée ou non).

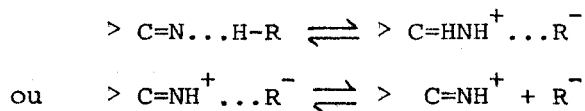
Le calcul, pour l'imine libre et protonée, de la variation de densité de charge autour de l'azote en fonction de l'angle de rotation autour de la liaison  $C_{11}-C_{12}$ , ainsi que des calculs de longueur de liaison optimale pour le premier singulet excité, suggèrent que le proton peut quitter l'atome d'azote au cours de l'isomérisation 11 cis  $\rightarrow$  trans de l'imine protonée (89).

#### D. Interactions des imines avec les donneurs de proton et situation du travail

Dans les intermédiaires de transformation de la rhodopsine et de la bathorhodopsine, les phénomènes de protonation et de déprotonation jouent un rôle important. En particulier le problème posé par l'étape photochimique primaire (3) est précisément de savoir si la rhodopsine est protonée ou non à l'origine et si l'absorption d'un photon a pour



effet de rompre une liaison hydrogène ou d'opérer l'isomérisation du chromophore (ou les deux), Il est donc important de connaître les propriétés de l'équilibre.



dans les imines du rétinol considérées comme modèles.

Des travaux ont déjà été effectués par spectrométrie de vibration sur des imines aliphatiques plus courtes (92, 93). D'une part la spectrométrie infrarouge permet d'évaluer les pKa de ces imines : à l'aide d'associations entre le chloroforme deutérié et des dérivés de la pyridine de pKa connus, on peut tracer la courbe  $\Delta\nu_{\text{CD}} = f(\text{pKa})$  où  $\Delta\nu_{\text{CD}}$  représente la différence de fréquence entre le chloroforme libre et associé ; il suffit alors de mesurer le  $\Delta\nu_{\text{CD}}$  d'une imine quelconque pour en déduire son pKa. Par ailleurs, les bandes  $\nu_{\text{CN}}$  des imines et imines protonées sont beaucoup plus intenses en infrarouge qu'en Raman. Les fréquences d'un certain nombre de bases de Schiff, protonées ou non, d'amines aliphatiques ont ainsi pu être étudiées (93).

Dans des expériences préliminaires, nous avons appliqué la méthode spectroscopique de mesure des pK à la N-rétinylidène n-butylamine dans le chloroforme deutérié pur et obtenu un  $\Delta\nu_{\text{CD}} = 51 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à pKa = 7. Becker et col. (89), en utilisant des méthodes d'absorbance, trouvent une valeur de 6,95 en solution 50 % eau-méthanol acidifiée. Blatz et col. (94) trouvent un résultat différent ( 5,37).

Les alcools fluorés sont connus pour être d'excellents donneurs de proton (et de mauvais accepteurs). Les trois alcools

suiyants ont des  $pK_a$  qui encadrent ceux de la N-rétinylidène n-butylamine (désignée désormais par NRB) ;

Trifluoroéthanol,  $pK = 11,3$ ; TFE

Hexafluoroisopropanol,  $pK = 9,3$  ; HFIP

Perfluorotertiobutanol,  $pK = 5,4$  ; PFTB

Ces alcools peuvent donc être de bons candidats pour l'étude des équilibres liaison hydrogène-protonation avec une imine telle que la NRB.

Dans le chapitre II de cette seconde partie, nous commencerons par présenter les spectres de référence infrarouge et Raman de la N-rétinylidène n-butylamine,

Dans le chapitre III, nous nous efforcerons d'étudier et de caractériser les éventuelles dégradation et isomérisation de la NRB sous irradiation laser. Les données de la littérature exposées ci-dessus laissent prévoir une plus grande stabilité pour l'imine que pour le rétinol. Il faut cependant être en mesure de ne pas confondre les caractéristiques spectrales dues à la protonation avec celles qui proviendraient de produits de transformations.

Dans le chapitre IV, nous étudierons les systèmes les plus favorables à la mise en évidence des équilibres liaison hydrogène-protonation dans des mélanges NRB-HFIP-solvants. Nous utiliserons dans ce but la spectroscopie visible, l'infrarouge qui permet de bien observer les bandes  $\nu_{CN}$  afin de pouvoir attribuer correctement les bandes Raman. Le but lointain de ce travail est en effet d'examiner ces systèmes sous irradiation laser à différentes longueurs d'onde pour observer l'effet éventuel d'absorption de photons.

## II - PRESENTATION DES SPECTRES DE REFERENCE DE LA NRB SOLIDE

Les spectres présentés ici serviront de référence, aucun spectre infrarouge n'a été publié dans la littérature et les spectres Raman publiés concernent des solutions (25, 83). L'attribution proposée par Cookingham (25) sera adoptée dans ce chapitre sans discussion ni compléments.

La figure 19 présente les spectres infrarouge à température ordinaire (a) et Raman à  $\sim 20^{\circ}\text{C}$  (b). La région des  $\nu\text{CH}$ , dominée par l'absorption du nujol et d'intensité faible en Raman, n'est pas présentée.

Dans la région  $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , on distingue deux raies en Raman et trois en infrarouge. La raie à  $1622\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la  $\nu\text{C=N}$ , elle est intense en infrarouge et très faible en Raman ; la raie à  $1580\text{ cm}^{-1}$ , fortement exaltée en Raman et d'intensité moyenne en infrarouge, correspond à la  $\nu\text{C=C}$  (25, 11). La bande supplémentaire apparaissant à  $1590\text{ cm}^{-1}$  en infrarouge pourrait être due à la  $\nu\text{C=C}$  du cycle  $\beta$ -ionone.

Vers  $1450\text{ cm}^{-1}$  apparaît en infrarouge un massif dominé principalement par l'absorption du nujol et comportant des sous-maxima probablement dus aux déformations non symétriques des groupements méthyles en  $\text{C}_9$  et  $\text{C}_{13}$  (11, 25). Les intensités Raman correspondantes sont très faibles.

De même la région  $1320\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  ne comporte en Raman qu'une raie faible, alors que les bandes infrarouge sont d'intensité moyenne : il s'agit des déformations symétriques des mêmes méthyle (11, 25).

La région des "finger prints" ( $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ) comporte de nombreuses raies visibles simultanément en infrarouge et en Raman mais les intensités relatives sont très différentes selon la technique utilisée ;

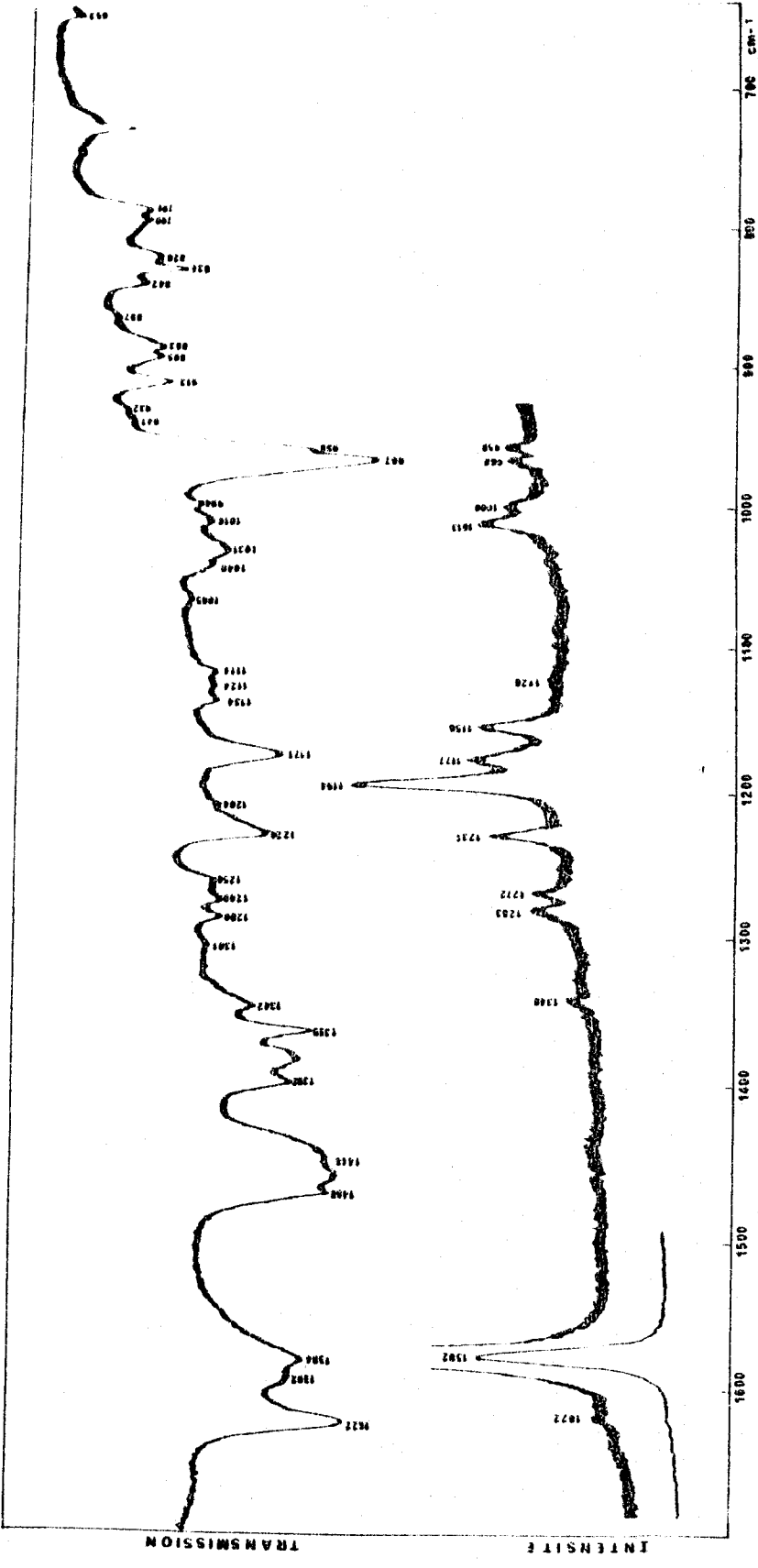


FIGURE 19 : (a) Spectre infrarouge d'une suspension de NRB dans le nujol entre deux faces d'ICs, à température ambiante.  
 (b) Spectre Raman de la NRB solide dans un tube capillaire refroidi à - 20°C  
 $\lambda_{exc} = 6471 \text{ \AA}$ ,  $\approx 28 \text{ mW}$  incidents.

les intensités infrarouge les plus importantes sont observées à 1171 et 1224  $\text{cm}^{-1}$  alors que la raie Raman dominante est située à 1195  $\text{cm}^{-1}$ . Comme pour le rétinol, cette région est sensible à la conformation du chromophore (cf. I-B), elle concerne les vibrations  $\nu$  C-C,  $\nu$  C=C,  $\delta$  C-C-H,  $r$  CH<sub>3</sub>.

Vers 1000  $\text{cm}^{-1}$ , sont principalement observées deux raies dédoublées, l'une vers 1030  $\text{cm}^{-1}$  en infrarouge, l'autre vers 1013  $\text{cm}^{-1}$  en Raman, alors qu'elles sont simples en solution (11, 25). La raie la plus intense est attribuée à une éloration  $\nu$  C-CH<sub>3</sub> (11, 25). Le dédoublement provient sans doute de l'observation à l'état solide (et à basse température en Raman).

Vers 965  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent en Raman deux bandes d'intensités faibles, tandis qu'en infrarouge une bande forte apparaît à 967  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière est attribuée aux déformations hors du plan  $\gamma$  CH de la chaîne polyénique, peu actives en Raman (11, 25).

Dans la région inférieure à 900  $\text{cm}^{-1}$  de nombreuses bandes infrarouge sont attribuées aux déformations du squelette polyénique (11, 25). Elles n'apparaissent pratiquement pas en Raman.



III - ISOMERISATION ET DEGRADATION DE LA N-RETINYLIDENE TOUT TRANS  
N-BUTYLAMINE SOUS IRRADIATION LASER ET COMPARAISON AVEC LE  
RETINAL TRANS

A. Isomérisation par irradiation loin du maximum d'absorption électronique

L'estimation d'après les spectres Raman des proportions d'isomères cis est malaisée car, rappelons-le, les intensités Raman relatives correspondantes ne sont pas connues de manière précise (25, 84). Sur le spectre Raman de l'isomère trans, l'apparition éventuelle d'intensités supplémentaires à 1327, 1140 et 1122  $\text{cm}^{-1}$  permet d'identifier l'isomère 9 cis. Par contre deux raies du tout trans à 1155 et 1172  $\text{cm}^{-1}$  gênent la détection éventuelle de la raie assez intense à 1163  $\text{cm}^{-1}$  de l'isomère 13-cis. Notons enfin que l'isomère 11-cis de l'imine présente la même caractéristique que l'isomère 11-cis du rétinol, à savoir un dédoublement de la raie vers 1000  $\text{cm}^{-1}$  (deux fréquences sont observées à 1010 et 1020  $\text{cm}^{-1}$ ).

Des essais de photoisomérisation loin de la bande d'absorption électronique ont été effectués dans deux solvants, l'acétonitrile et le tétrahydrofurane. La courbe 20 (a) représente l'état initial (observation sous 6471 Å) d'une solution de NRB dans l'acétonitrile, les courbes (b) et (c) l'état d'une solution de concentration voisine analysée simultanément à l'irradiation, sous 4880 Å ; aucun changement notable n'est détecté en (b) et malgré une moins bonne résolution la courbe (c) présente une raie supplémentaire vers 1140  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui suggère la présence d'une faible quantité d'isomère cis. Les 13 cis

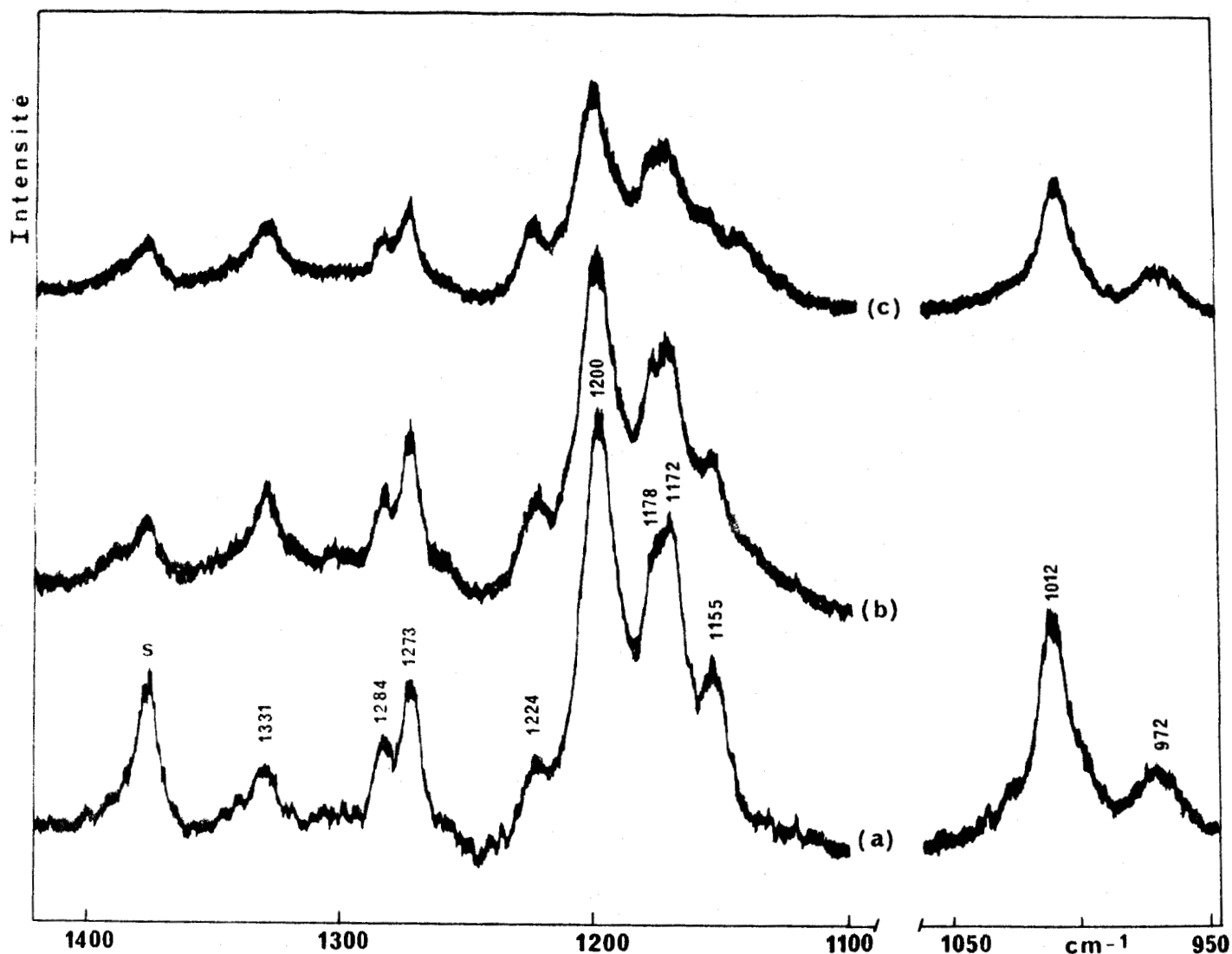


FIGURE 20 : Spectres Raman de la N-rétinylidène tout trans n-butylamine dans l'acétonitrile. Cuve Raman de 2 cm de parcours optique.  
 (a)  $[NRB] = 3,2 \cdot 10^{-2}$  M/l, analyse sous 6471 Å ;  
 (b)  $[NRB] = 2,6 \cdot 10^{-2}$  M/l, irradiation et analyse simultanées sous 4880 Å, début d'enregistrement après 67 mn sous 65 mW incidents ;  
 (c) Examen de la solution précédente après 140 mn sous 65 mW puis 35 mn sous 100 mW incidents.



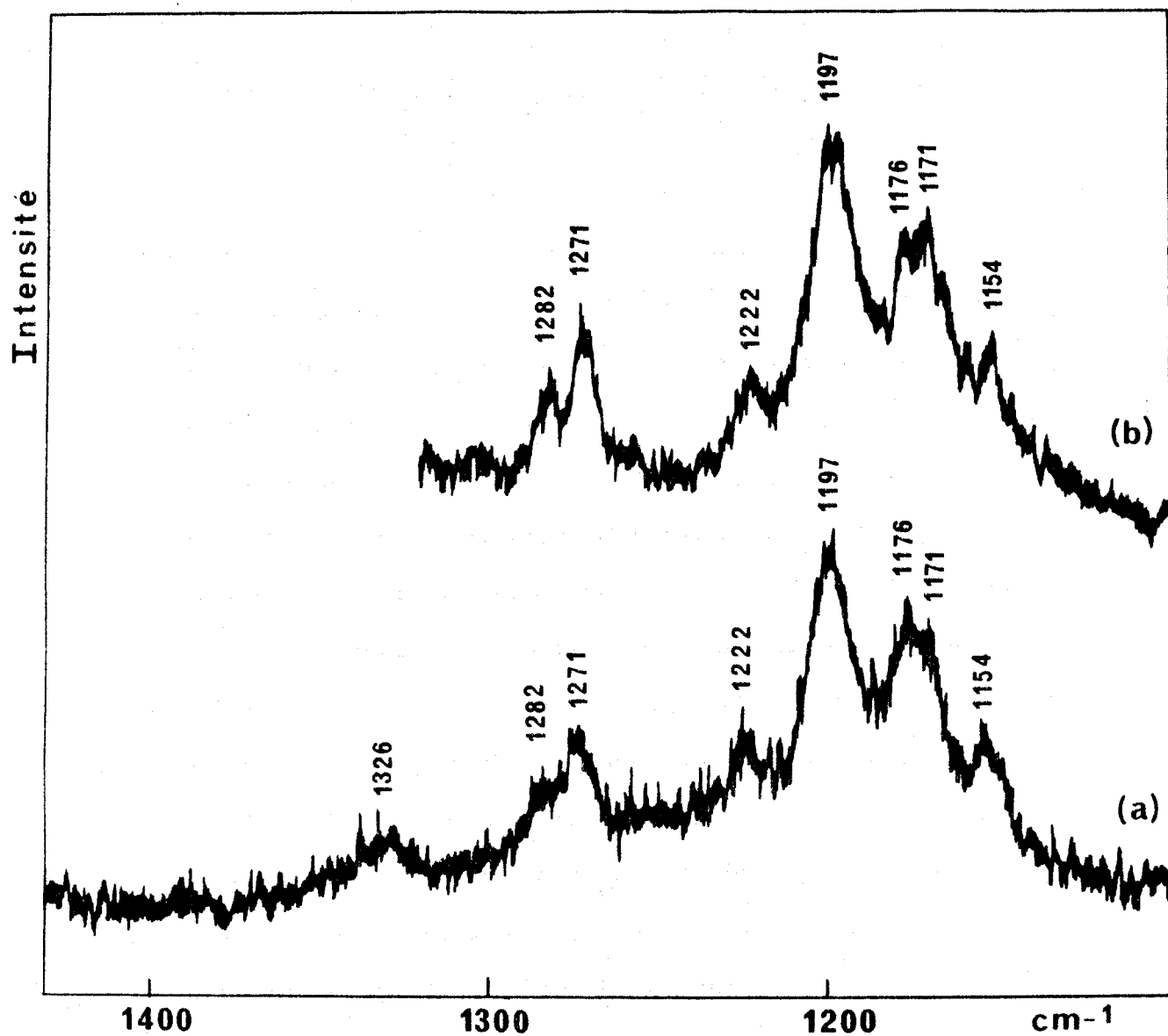


FIGURE 21 : Spectres Raman de la N-rétinylidène tout trans n-butylamine,  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M/l, dans le tétrahydrofurane. Cuve Raman 0,3 cc.  
 (a) Examen sous 6471 Å ;  
 (b) Irradiation et analyse simultanées sous 4880 Å, début d'enregistrement après 75 mn d'irradiation sous 200 mW.

réglages identiques entre (a) et (b)

et 11 cis ne sont pas clairement identifiables. La figure 21 ne montre guère de différence avant et après irradiation pour les solutions de NRB dans le tétrahydrofurane.

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus avec le rétinol trans dans des conditions analogues de puissance incidente pour une même longueur d'onde excitatrice (voir fig. 11A et 8) ou même pour une longueur d'onde plus éloignée du maximum d'absorption (voir fig. 6 et 7) il semble que l'imine soit plus stable que le rétinol vis-à-vis de l'isomérisation. Le fait que les rendements quantiques de photoisomérisation des imines soient plus faibles que ceux des rétinals (voir tableaux III et XI) abonde d'ailleurs dans ce sens.

#### B. Dégradation par irradiation loin du maximum d'absorption

La figure 22 compare les spectres électroniques d'une solution de NRB tout trans dans l'acétonitrile enregistrés avant et après irradiation à 4880 Å sous 560 mW incidents. Après irradiation est observée une légère diminution de la bande à 355 mμ, sans apparition nette de nouvelles bandes. La comparaison avec la figure 9 B (b) (pour laquelle les conditions expérimentales sont très voisines du cas présent) montre que l'imine est visiblement plus stable que le rétinol vis-à-vis de ce type d'irradiation ; ce fait est à rapprocher des constatations du §1 sur les comportements de l'imine et du rétinol vis-à-vis de l'isomérisation.

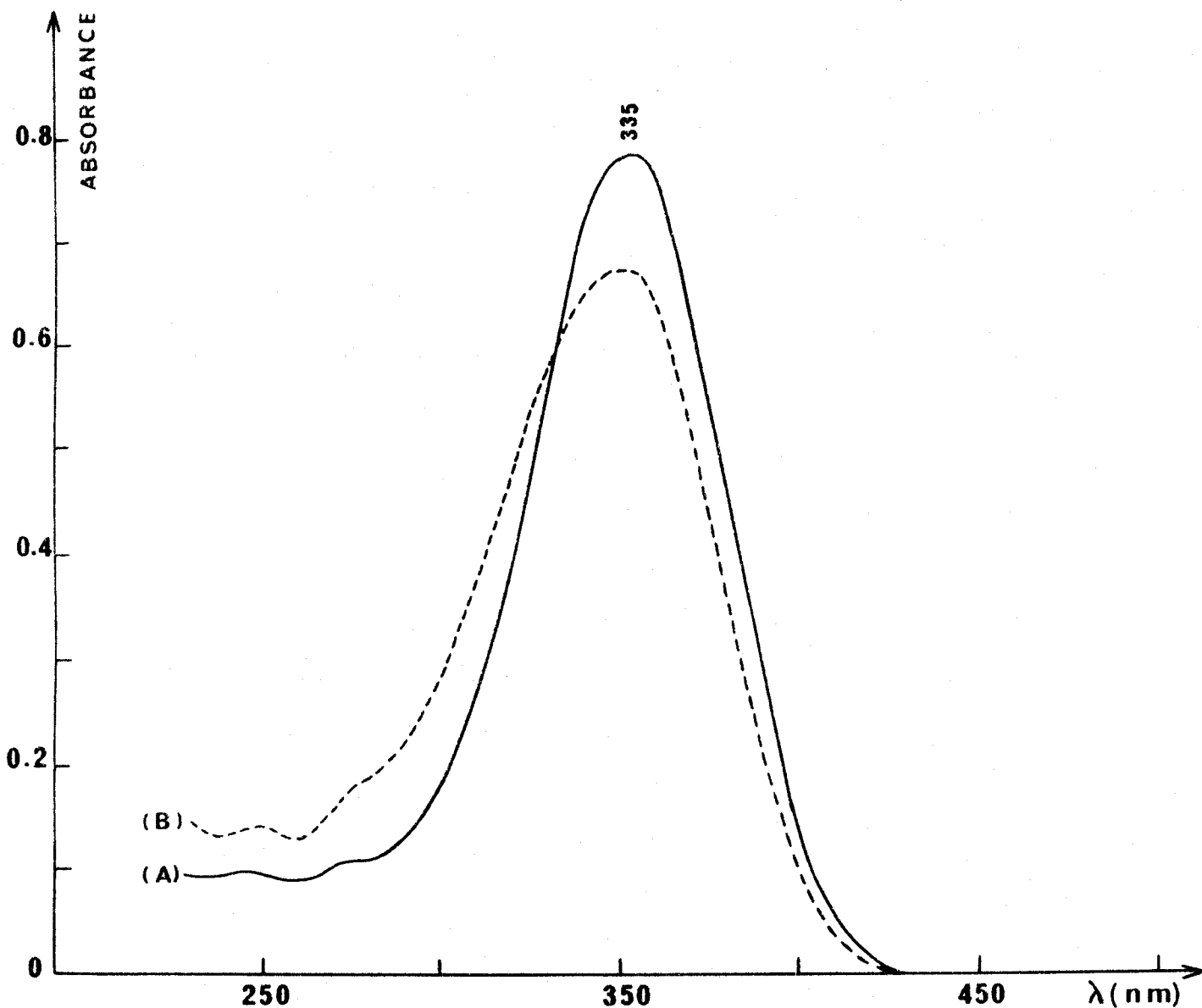


FIGURE 22 : Spectres électroniques d'une solution de NRB tout trans dans l'acétonitrile : (A) Avant irradiation ; (B) Après irradiation 60 mn à 4880 Å sous 560 mW incidents dans des conditions identiques à celles de la figure 9 **(B)** b.

- Cellules UV de 1 mm de parcours optiques ;
- Concentration initiale :  $0,9 \cdot 10^{-2}$  M/l. Les spectres électroniques sont effectués après dilution à  $1,8 \cdot 10^{-4}$  M/l.



### C. Dégradation par irradiation dans la bande d'absorption

La figure 23 compare les spectres de solutions de rétinol trans et de NRB trans dans l'acétonitrile, avant et après irradiations dans leurs bandes d'absorption et dans des conditions de puissance comparables. Les spectres électroniques du rétinol trans montrent qu'une heure d'irradiation à 3336 Å sous 180 mW incidents a pour effet de faire disparaître la majeure partie de l'absorption à 378 nm tandis qu'une absorption relativement importante apparaît à 275 nm (courbe (A')). Rappelons (fig. 9) que pour une excitatrice éloignée du maximum d'absorption l'apparition de cette bande par rapport à la bande à 340 nm nécessitait une irradiation plus longue et une puissance incidente plus élevée. Dans le cas de l'imine, une irradiation de même durée sous une puissance supérieure (240 mW) conduit à une moindre diminution de l'intensité du pic principal ( $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$ ) et à l'apparition d'un nouveau pic à 272 nm (courbe (B')) ; on observe également une bande à 335 nm, difficile à séparer de la bande d'absorption du produit initial.

Les spectres Raman montrent que dans le cas du rétinol on observe dès le premier enregistrement sous 3336 Å des raies nouvelles ( $\Delta\bar{\nu} = 1600 \text{ et } 1634 \text{ cm}^{-1}$ ) d'intensités importantes, et une épaule plus faible ( $\Delta\bar{\nu} = 1583 \text{ cm}^{-1}$ ) due à la  $\nu \text{ C=C}$  du rétinol trans (courbe (a)) ; après 1 heure d'irradiation à cette même longueur d'onde est observée une diminution très importante de l'intensité de l'ensemble du spectre (courbe(a')). La  $\nu \text{ C=C}$  de l'imine ( $\Delta\bar{\nu} = 1582 \text{ cm}^{-1}$ ) conserve quant à elle une intensité notable après 1 heure d'irradiation à 3336 Å sous 240 mW,

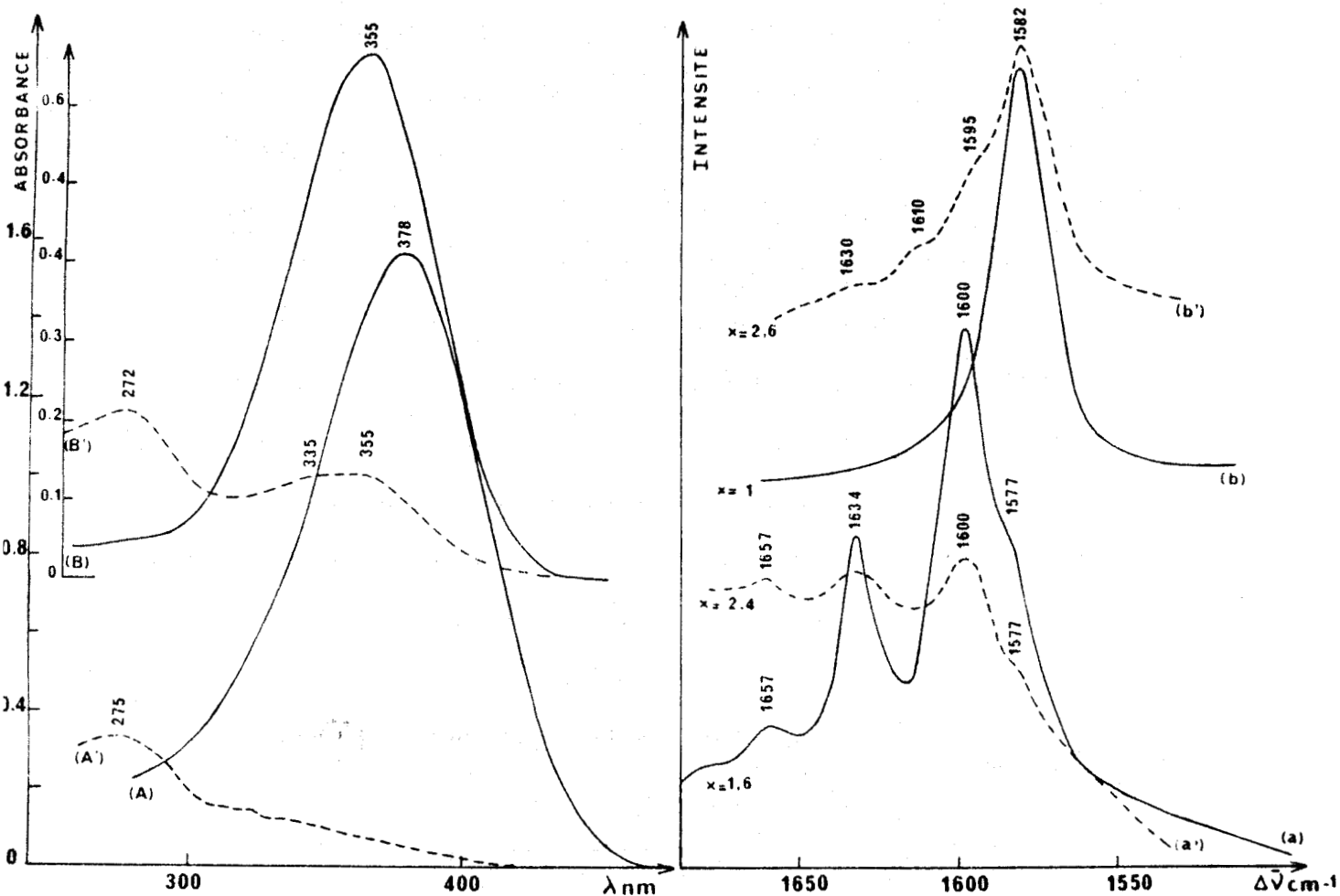


FIGURE 23 : Comparaison des spectres de solutions de rétinol trans et de NRB trans dans l'acétonitrile avant et après irradiations dans leurs bandes d'absorption.

- Concentrations initiales :  $[\text{Rétinal}] = 4,10^{-4}$  M/l ;  $[\text{NRB}] = 1,8.10^{-4}$  M/l ;
- Longueur d'onde excitatrice :  $\lambda_{\text{exc}} = 3336 \text{ \AA}$  ;
- Cellule UV 1 mm pour les spectres électroniques, cellules tournantes pour les irradiations ;
- X = Facteur d'amplification que présente chaque spectre Raman pour être comparé à une référence commune de même intensité ;

(A) Etat initial de la solution de rétinol trans ; (a) Irradiation 15 mn de cette solution sous 180 mW incidents ; (a'), (A') Irradiation de cette solution 1 heure au total sous 180 mW incidents ; (B) Etat initial de la solution de NRB trans ; (b) Irradiation de cette solution quelques mn sous 90 mW incidents ; (b'), (B') Etat d'une nouvelle solution après 1 heure d'exposition sous 240 mW incidents.

et dans ce cas trois nouvelles intensités Raman relativement faibles sont observées à 1595, 1610 et 1630  $\text{cm}^{-1}$  (courbe (b')).

Notons enfin qu'une estimation des variations au cours du temps des intensités Raman et des absorbances montre que dans le cas de l'imine (courbe (B')) il reste environ 20 % du produit initial enfin d'irradiation ; dans le cas du rétinol il reste respectivement 15 % (courbe (a)) et 3 % (courbes (A'), (a')) du produit initial en début et en fin d'irradiation.

L'imine irradiée dans sa bande d'absorption électronique ( $\lambda_{\text{exc}} = 3336 \text{ \AA}$ ) se dégrade donc moins que le rétinol. Cette interprétation est renforcée par le fait que le maximum d'absorption électronique du rétinol est plus éloigné de l'excitatrice utilisée que ne l'est celui de l'imine.

#### D. Espèces présentes. Leurs caractéristiques

Il a été suggéré en première partie que l'irradiation modérée du rétinol tout trans sous 4880  $\text{\AA}$  conduit à l'obtention de la molécule (1) qui possède une absorption électronique à 340 nm (chapitre II, page 52). Le même phénomène se produit aussi lors de l'irradiation d'une solution de rétinol tout trans dans sa bande d'absorption ( $\lambda_{\text{exc}} = 3336 \text{ \AA}$ ) comme en témoigne la figure 24 (A"). Les raies Raman supplémentaires observées à 1600 et 1635  $\text{cm}^{-1}$  sont donc certainement relatives à l'espèce (1) et peuvent être dues à deux  $\nu \text{ C=C}$  de la partie de la chaîne comprenant le groupement carbonyle ; en effet, l'établissement d'un couplage vibrationnel entre les deux parties déconjuguées de la molécule (1)

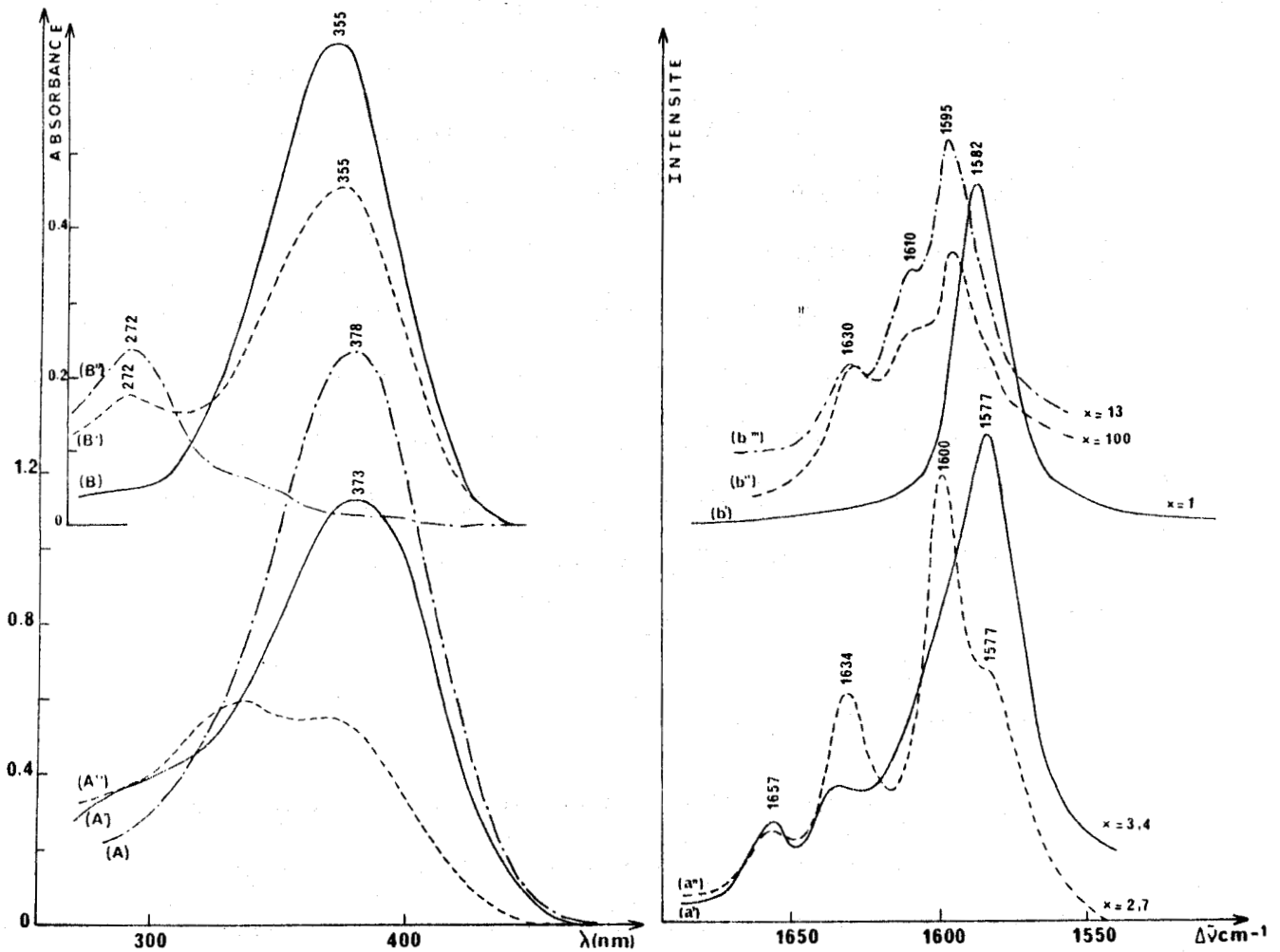


FIGURE 24 : Comparaison des spectres de solutions irradiées de rétinol tout trans et de NRB tout trans dans l'acétonitrile.

- Concentrations initiales :  $[\text{Rétinal}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M/l.}$  ;  $[\text{NRB}] = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M/l.}$  ;
- Longueur d'onde excitatrice  $\lambda_{\text{exc}} = 3336 \text{ \AA}$  sauf (b'') où  $\lambda_{\text{exc}} = 3638 \text{ \AA}$  ;
- Cellules UV 1 mm pour les spectres électroniques, cellules tournantes pour les irradiations ;
- X = Facteur d'amplification que présente chaque spectre Raman pour être comparé à une référence commune de même intensité.

(A) Etat initial de la solution de rétinol trans ; (a'), (A') Même solution après 60 mn d'irradiation à 4880 Å sous 140 mW incidents ; (a''), (A'') Même solution après 20 mn supplémentaires à 3336 Å sous 50 mW incidents ; (B) Etat initial de la solution de NRB tout trans ; (B'), (b') Même solution après 60 mn d'irradiation à 4880 Å sous 100 mW puis 30 mn à 4880 Å sous 300 mW puis 60 mn à 3638 Å sous 30 mW ; (B''), (b'') Même solution après 30 mn supplémentaires à 3638 Å sous 180 mW ; (b''') Même solution examinée sous 3336 Å à faible puissance.

(partie cyclique et partie linéaire) est peu probable. L'absorption à 280 nm caractérisant les produits (2) et (3) identifiés en 1ère partie est également présente sur le spectre électronique (figure 23 (A')) et apparait pour des puissances d'irradiation plus élevées. Il n'a pas été possible de caractériser en Raman le(s) composé(s) correspondant(s) : en effet l'on peut s'attendre, en utilisant l'excitatrice 3336 Å, à des intensités Raman plus faibles que celles du produit (1) qui absorbe précisément à cette longueur d'onde ; d'autre part, même dans les conditions de la courbe (A') de la figure 23 où le produit (1) semble avoir presque totalement disparu, la courbe (a') ne montre que des bandes faibles déjà attribuées au produit (1) fortement résonnant ; ces raies rendent difficile la détection éventuelle des produits (2) et (3) qui pourraient également présenter des raies Raman dans cette région.

Les 3 séries de spectres électroniques qui concernent l'irradiation de la NRB dans sa bande d'absorption (fig. 23 (b'), (B'), 24 (B'), (B''), (b''), (b''')) suggèrent l'apparition en solution de produits de dégradation analogues aux produits (1), (2) et (3). Toutefois, la bande d'absorption à 335 nm est plus difficile à séparer de la bande d'absorption de l'imine non dégradée ( $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$ ) et ne s'observe qu'après une dégradation importante. On peut penser que les fréquences Raman supplémentaires observées figures 23(b'), 24(b''), (b''') sont relatives à l'espèce absorbant à 335 nm et que l'espèce absorbant à 272 nm ne donne pas de signal Raman détectable sous 3638 Å ou 3336 Å. Remarquons cependant que par rapport au spectre initial, il existe trois nouvelles raies Raman (1590, 1610 et 1630  $\text{cm}^{-1}$ ) au lieu



de deux dans le cas du rétinol, ce qui peut provenir de l'observation de la  $\nu_{C=N}$  du produit déconjugué analogue au produit (1) ; ceci serait en accord avec l'augmentation d'intensité Raman de la  $\nu_{C=N}$  des imines courtes lorsque le nombre de liaisons conjuguées diminue (93).

### Conclusion

La NRB tout trans semble donc présenter une isomérisation et une dégradation sous irradiation laser moins importantes que le rétinol trans. Cependant, les produits de dégradation semblent analogues à ceux obtenus à partir du rétinol, leur production peut donc faire appel au même genre de mécanisme ; en particulier l'hydrogène porté par le carbone 5 semble capable de se déplacer le long de la chaîne polyénique.



#### IV - CONDITIONS DE FORMATION DE LA LIAISON HYDROGENE ET DE LA PROTONATION

Rappelons que l'objectif fixé est d'étudier l'influence de la longueur d'onde laser excitatrice sur l'équilibre liaison hydrogène - protonation dans un système imine-donneur de proton-solvant.

En préalable, de nombreuses opérations (choix du solvant, enregistrements de spectres de référence) doivent être effectuées pour trouver le système modèle le plus favorable. Dans un premier paragraphe, nous décrirons les méthodes spectroscopiques utilisées dans ce but, ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs. Les paragraphes suivants seront consacrés aux résultats obtenus dans différents solvants et avec l'hexafluoroisopropanol comme donneur de proton.

##### A. Spectrométries utilisées

###### A-1. Infrarouge

Les fréquences  $\nu_{\text{OH}}^{\text{libre}}$  et  $\nu_{\text{OH}}^{\text{associée}}$  du vibreur OH du donneur de proton peuvent être mise en évidence par spectrométrie infrarouge, le pointage de la  $\nu_{\text{OH}}^{\text{associée}}$  n'est cependant pas très précis. Par contre, les fréquences  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  (et éventuellement  $\nu_{\text{C}=\text{NH}^+}$ ) peuvent aisément être détectées. L'infrarouge est donc un outil précieux pour connaître les positions et intensités des raies de chaque espèce (libre, liée par liaison hydrogène, protonée) pour une composition donnée d'un mélange ternaire imine-solvant-donneur de proton. L'infrarouge présente néanmoins l'inconvénient de nécessiter des solutions bien plus concentrées ( $10^{-2}$  M/l à 1 M/l) qu'en spectrométries Raman et électronique.

La comparaison du Raman à l'infrarouge est alors parfois difficile, comme nous pourrions le constater plus loin. D'autre part, l'absorption des solvants dans de nombreuses régions des spectres est un autre inconvénient majeur, aussi chaque spectre enregistré est le résultat d'un compromis entre concentration de l'imine, épaisseur de la cellule et absorption du solvant.

Par ailleurs, les intensités comparées des bandes de l'imine et des bandes correspondantes de l'imine protonée ne sont pas connues, de sorte que la population dans la solution du complexe réalisé avec le donneur de proton n'est peut-être pas en rapport direct avec les intensités relatives observées ; aussi l'interprétation nécessite-t-elle quelques précautions.

#### A-2. Spectres électroniques

Les bandes d'absorption électronique caractérisant les espèces protonée et non protonée sont bien séparées. L'UV peut en outre donner une idée quantitative, pour un mélange ternaire donné, des proportions relatives des différentes espèces présentes en solution, à condition de connaître les coefficients d'extinction de chacune de ces espèces (voir I A et IV E). Ajoutons que dans certains cas, les concentrations utilisées, voisines de  $10^{-4}$  M/l, peuvent être les mêmes que celles adoptées en Raman.

#### A-3. Spectres Raman

De manière analogue au cas du rétinol tout trans (voir 1ère partie), la spectrométrie Raman constitue un moyen commode d'irradiation et analyse simultanées d'un mélange ternaire imine-solvant-donneur de proton

donné. Malheureusement, la vibration  $\nu$  C=N apparaît dans ce cas très peu intense, ce qui impose l'emploi de la  $\nu$  C=C comme sonde de protonation. D'autre part, les profils de résonance des imines libre, liée par liaison hydrogène, et protonée ne sont pas connus, les intensités relatives dans un milieu donné des raies de l'imine et de l'imine protonée ne le sont pas non plus.

B. Système NRB - HFIP- n-hexane ( cas d' un solvant inerte )

Ce système a été étudié uniquement par spectrométrie électronique. La figure 25(a) représente le spectre d'une solution  $2 \cdot 10^{-4}$  M/l de NRB dans le n-hexane. Le maximum d'absorption se situe à 357 nm ; le pic est dédoublé et montre peut être ainsi une structure vibronique. Les figures(b) et (c) représentent les spectres d'une solution  $10^{-4}$  M/l de NRB dans le même solvant, mais contenant respectivement 100 fois et 1000 fois plus de HFIP que d'imine (en concentrations molaires). Notons qu'une démixtion se produit (dissolution de la NRB dans HFIP si la quantité de HFIP en solution devient trop importante.

Un seul pic apparaît nettement sur le spectre de la figure 25(b), légèrement déplacé vers les grandes longueurs d'onde ; ce déplacement est sans doute dû à la création d'une liaison hydrogène imine-donneur de proton.

Pour une forte proportion d'alcool (fig.25(c)) le spectre présente un massif complexe : le maximum d'absorption initial est nettement déplacé vers le rouge ( $\lambda_{\max} = 385$  nm) ; le pic principal s'élargit et son intensité diminue tandis qu'une épaule apparaît autour de 470 nm ; cette dernière provient certainement de la présence en

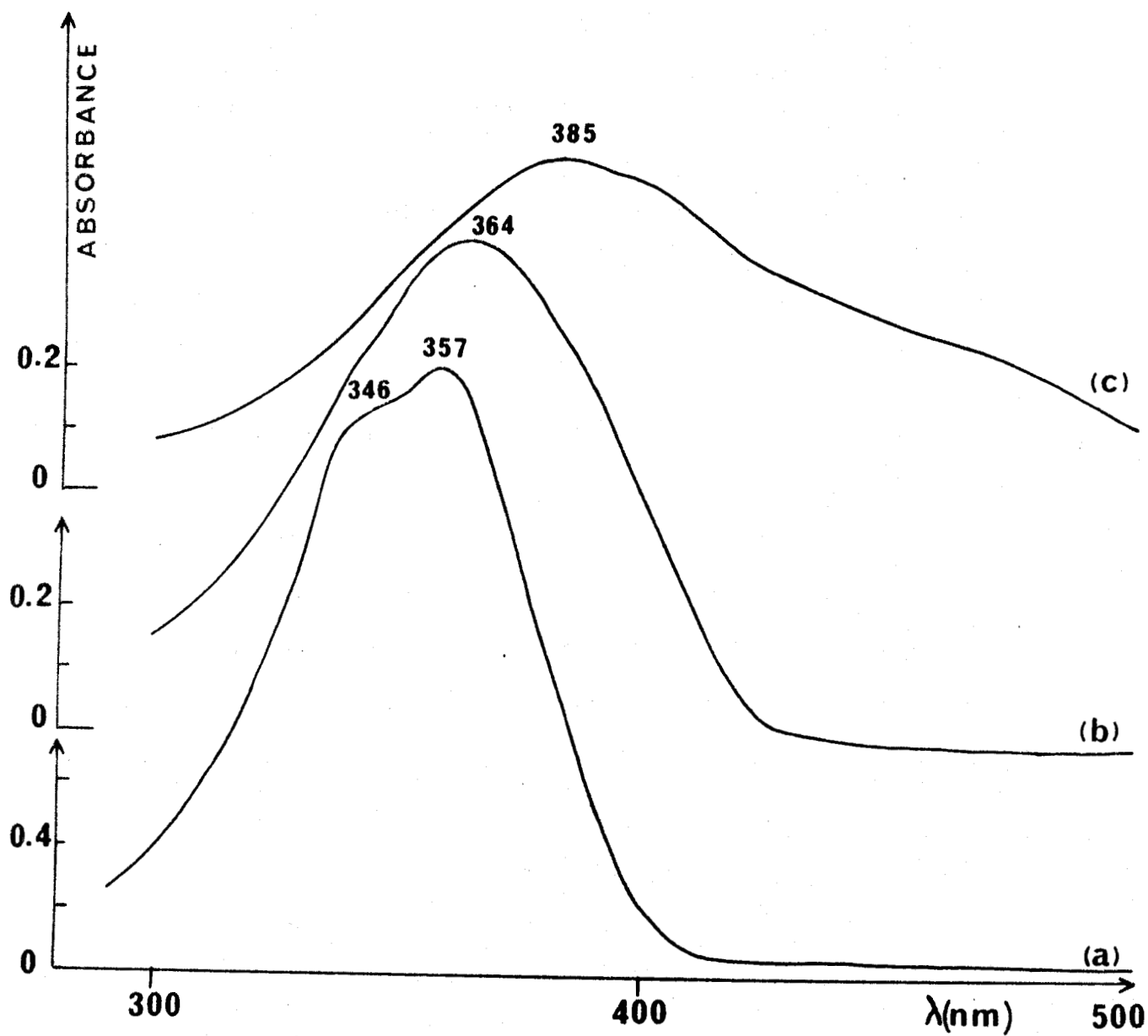


FIGURE 25 : Spectres électroniques de mélanges ternaires NRB-HFIP-hexane (sauf (a)).

(a) NRB dans  $C_6H_{14}$  (mélange binaire),  $[NRB] \approx 2.10^{-4}$  M/l ; (b)  $[NRB] \approx 10^{-4}$  M/l,  $[HFIP]/[NRB] \approx 100$  ; (c)  $[NRB] \approx 10^{-4}$  M/l,  $[HFIP]/[NRB] \approx 1000$ .  
Cellule UV de 2 mm de parcours optique.



solution d'un peu d'imine protonée, La complexité du massif suggère l'existence simultanée en solution de plusieurs espèces :

- Paire d'ions ;
- Imine liée par liaison hydrogène avec l'alcool ;
- Imine protonée solvatée par l'alcool ;
- Eventuellement imine protonée solvatée par l'imine non protonée.

La faible intensité de l'épaule à 470 nm provient certainement du fait que l'hexane, inerte et non polaire, ne favorise pas la protonation ; d'autre part, ce solvant ne doit pas séparer les paires d'ions ni solvater les anions, ce qui explique la valeur élevée de la longueur d'onde observée.

Le n-hexane (et certainement tout autre hydrocarbure aliphatique saturé) apparaît donc défavorable pour les expériences Raman souhaitées car la protonation est difficile et les espèces observées sont trop nombreuses.

### C. Cas d'un solvant accepteur de proton (tétrahydrofuranne)

Le système NRB-HFIP-THF a été étudié uniquement par spectrométrie infrarouge. La figure 26 représente une série de spectres de mélanges ternaires pour lesquels le rapport  $[HFIP]/[NRB]$  varie de 2 à 20. Deux résultats semblables ((a) et (b)) sont observés dans le cas des rapports 2 et 5 : les absorptions à 1575 et 1622  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux  $\nu C=C$  et  $\nu C=N$  de l'imine libre (ou liée à l'alcool par liaison hydrogène). Dans le cas d'un rapport  $[HFIP]/[THF]$  voisin de 1,5 (spectres (c) et (d)) deux absorptions à 1623  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu C=N$  liaison hydrogène) et 1652  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu C=NH^+$ ) sont simultanément observées, tandis que la  $\nu C=C$

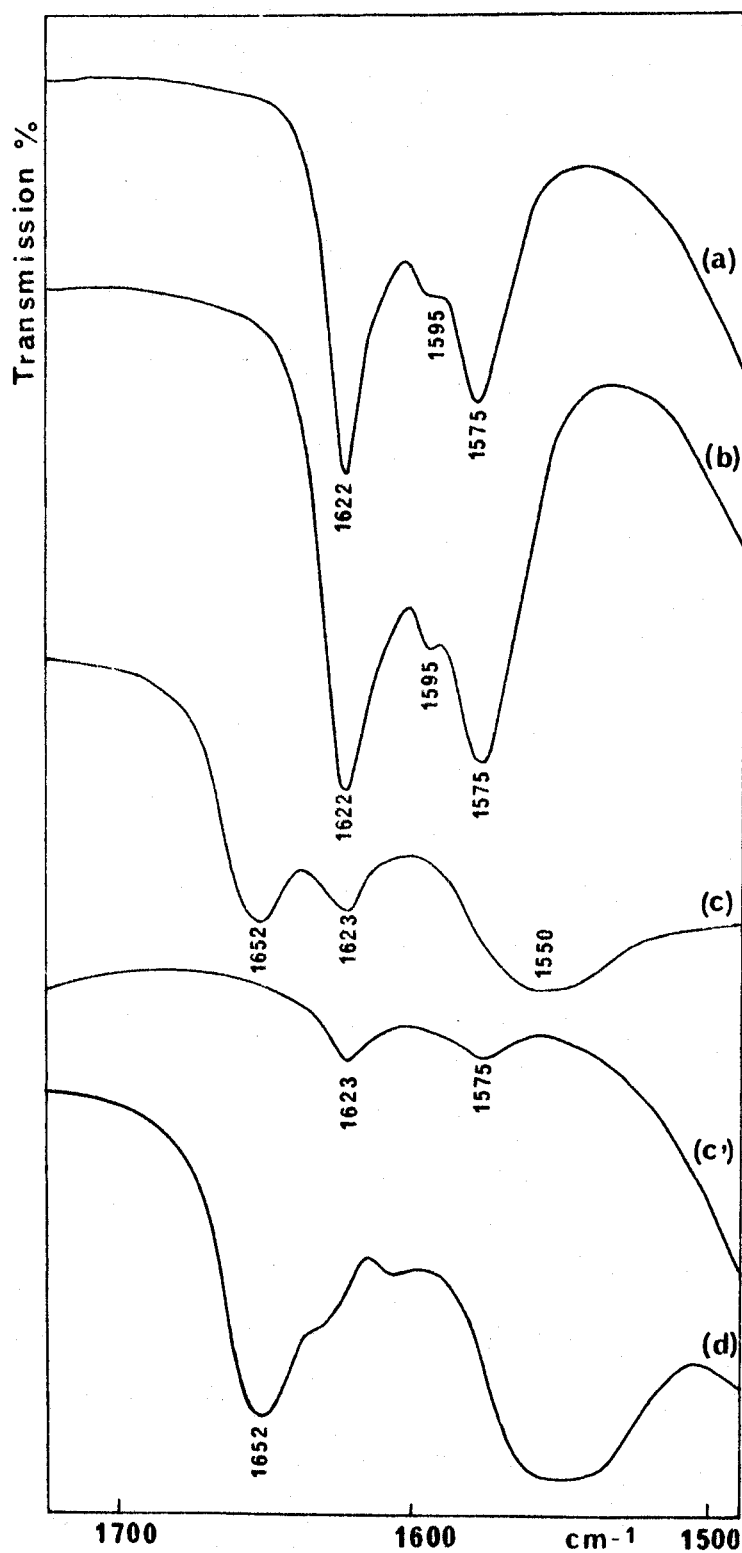


FIGURE 26 : Spectres infrarouge de mélanges ternaires NRB-HFIP-Tétrahydrofuranne  
Cellule : faces CaF<sub>2</sub> 52 μm.

- (a)  $[NRB] = 0,3 \text{ M/l}$ ,  $[HFIP] / [NRB] = 2$ ,  $[HFIP] / [THF] = 0,06$  ;  
 (b)  $[NRB] = 0,6 \text{ M/l}$ ,  $[HFIP] / [NRB] = 5$ ,  $[HFIP] / [THF] = 0,4$  ;  
 (c)  $[NRB] = 0,6 \text{ M/l}$ ,  $[HFIP] / [NRB] = 10$ ,  $[HFIP] / [THF] = 1,5$  ;  
 (c') Dilution par 10 de l'échantillon (c) dans le THF ;  
 (d)  $[NRB] = 0,3 \text{ M/l}$ ,  $[HFIP] / [NRB] = 20$ ,  $[HFIP] / [THF] = 1,6$ .



s'élargit et diminue en fréquence. Les deux spectres montrent qu'un rapport  $[HFIP]/[NRB]$  égal à 20 conduit à une protonation presque totale tandis qu'un rapport 10 donne des pourcentages semblables entre espèces protonée et non protonée.

Le THF entre donc en compétition avec l'imine pour fixer l'alcool fluoré, comme le montre la dilution par 10 (fig 26(c')) du mélange contenant 10 fois plus d'alcool que d'imine (fig.26(c)). Tout examen UV ou Raman des situations présentant une protonation notable est donc impossible. Le THF apparaît donc défavorable pour l'expérience Raman souhaitée.

#### D. Cas des solvants chlorés

Le chloroforme deutérié semble favoriser la protonation, comme le montrent les spectres infrarouge représentés figure 27 : un rapport  $[HFIP]/[NRB]$  égal à 2 suffit en effet pour donner un résultat semblable à celui de la figure 26(c) (rapport 10 dans le THF).

Les spectres infrarouge de la figure 28 montrent que le dichlorométhane se comporte de manière semblable.

Cependant, des spectres électroniques (non représentés) de mélanges ternaires dilués dans ces deux solvants montrent l'existence d'espèces multiples dont certaines proviennent peut-être d'une dégradation de l'imine ; des enregistrements préliminaires de spectres Raman sous 6471 Å de mélanges binaires et ternaires dans le dichlorométhane ont d'autre part montré une augmentation importante du bruit de fond au cours du temps rendant rapidement tout enregistrement impossible.

L'emploi des solvants chlorés est donc à priori déconseillé.

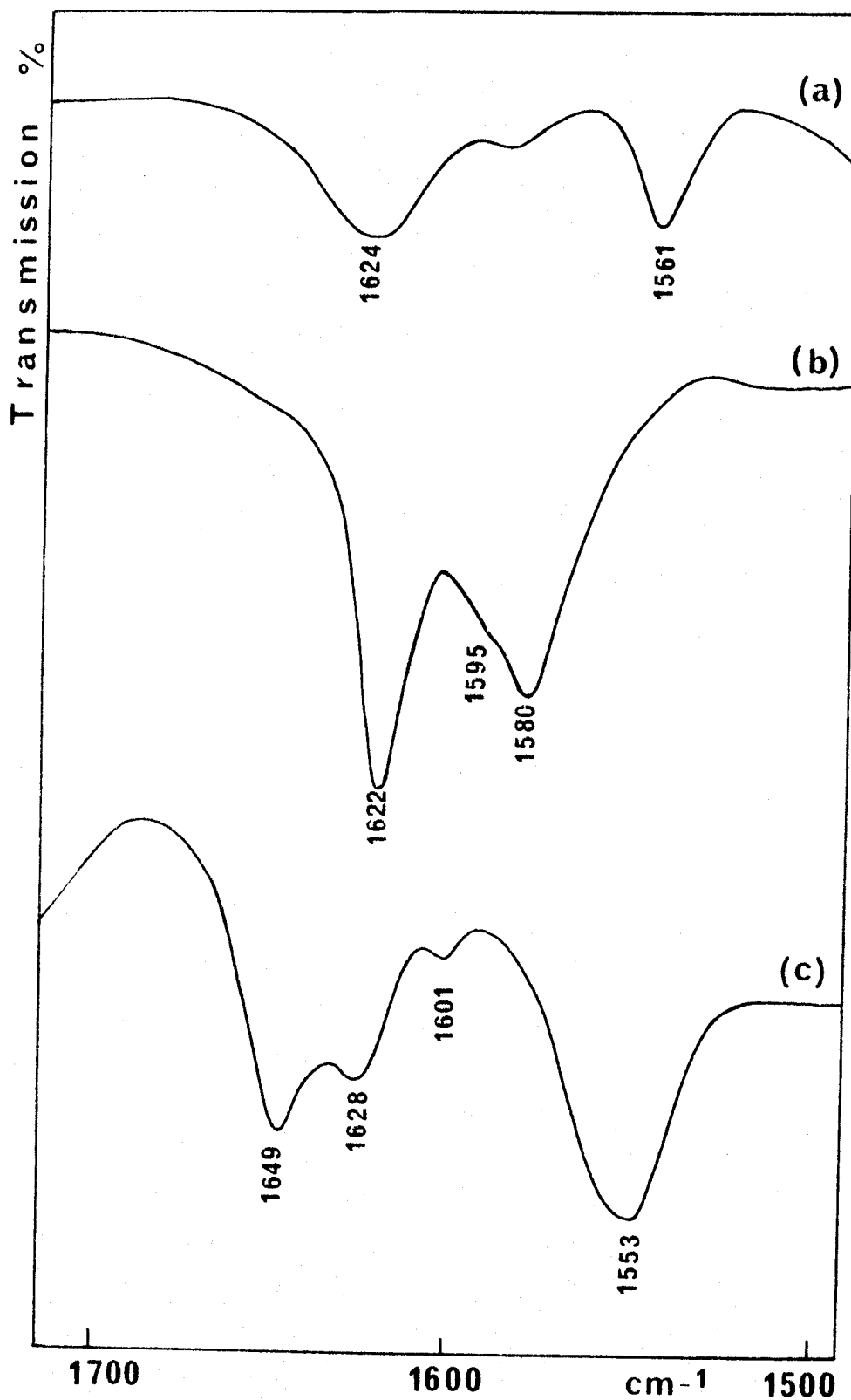


FIGURE 27 : Spectres infrarouge de mélanges NRB-HFIP- $\text{CDCl}_3$ .

(a)  $\text{CDCl}_3$  pur, faces KBr  $223\mu\text{m}$  ;

(b)  $[\text{NRB}] = 0,7 \text{ M/l}$  dans  $\text{CDCl}_3$ , faces  $\text{CaF}_2$   $52\mu\text{m}$  ;

(c)  $[\text{NRB}] \approx 0,03 \text{ M/l}$ ,  $[\text{HFIP}] \approx 0,06 \text{ M/l}$ , faces KBr  $223\mu\text{m}$ .



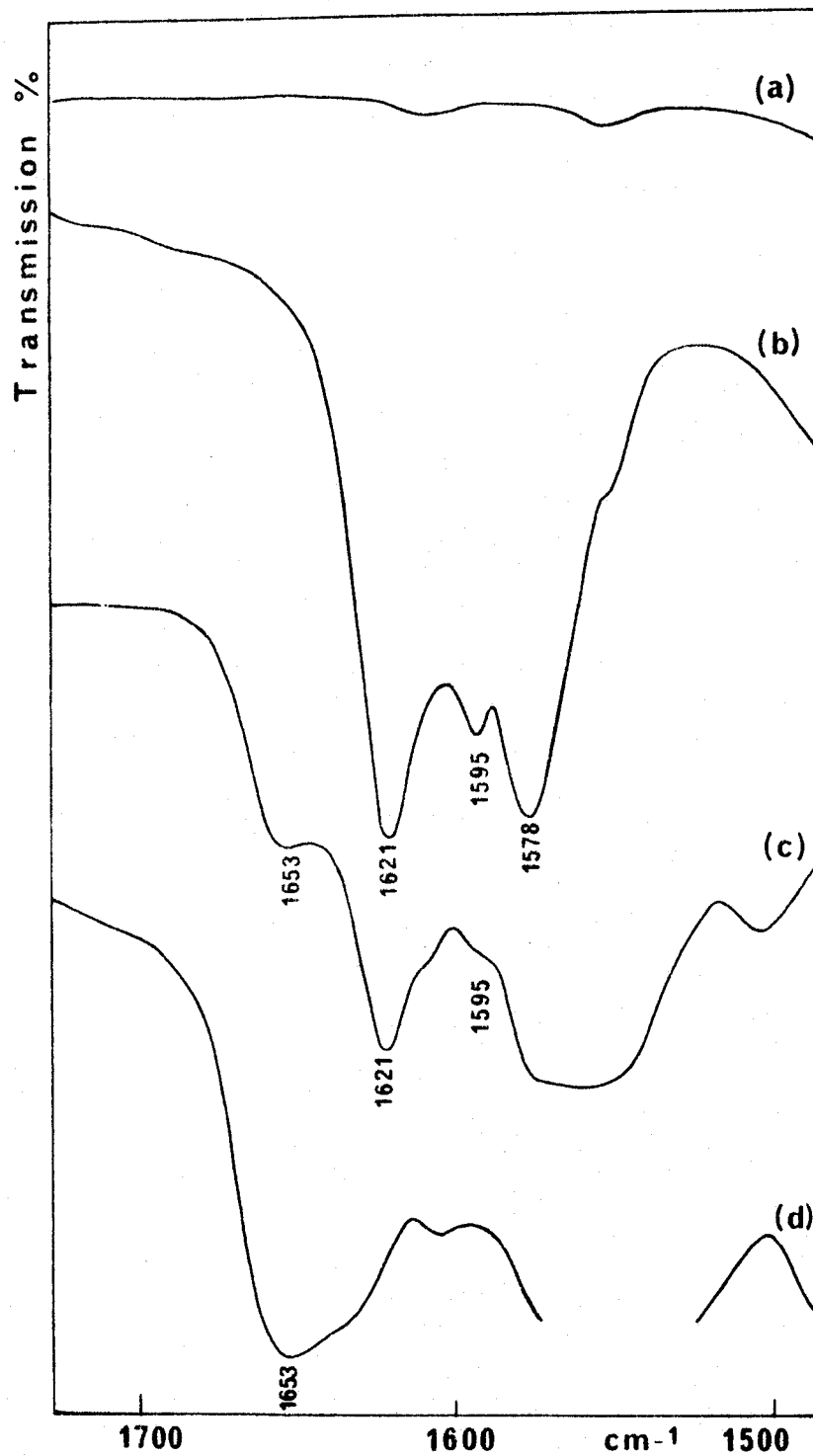


FIGURE 28 : Spectres infrarouge de NRB et HFIP dans le dichlorométhane.  
Cellule KBr 52  $\mu$  m.

- (a) [HFIP] = 0,5 M/l dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;
- (b) [NRB] = 0,6 M/l dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ;
- (c) [NRB] = 0,5 M/l, [HFIP] = 0,5 M/l (mélange 1:1) ;
- (d) [NRB] = 1,4 M/l, [HFIP] = 3,6 M/l (mélange 1/2,6).



### E. Mélange ternaire NRB-HFIP-Ethanol

Cette étude a été entreprise par spectrométrie électronique.

Le spectre (a) de la figure 29 représente l'état d'une solution  $2 \cdot 10^{-4}$  M/l de NRB dans l'éthanol pur : le maximum d'absorption se situe à 363 nm ( $\epsilon_{\max} \approx 45000 \text{ l.M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). La situation est identique dans le cas du spectre (b) pour lequel la concentration en HFIP est 5000 fois plus élevée (0,5 M/l) que la concentration en NRB ( $10^{-4}$  M/l). Dans le cas d'un rapport 15000 (spectre(c)) une épaule apparaît vers 470 nm ; cette épaule devient prépondérante sur le spectre (d) pour lequel  $[\text{HFIP}]/[\text{NRB}] = 27000$ . Si la quantité de HFIP atteint 100 % (mélange binaire : fig. (e) l'absorption à 363 nm disparaît presque totalement, au profit d'un pic d'intensité maximale à 495 nm ( $\epsilon_{\max} \approx 40000$ ). Le résultat obtenu sur le premier spectre est confirmé par les données de la littérature (90).

La comparaison de celui-ci au spectre (b) de la figure 25 (solvant : n-hexane, voir § IV-B) met en évidence une même longueur d'onde d'absorption maximale. Nous attribuons donc ce premier pic à 363 nm à la présence en solution d'une liaison hydrogène imine...éthanol. L'interprétation des pics d'absorption aux plus grandes longueurs d'onde (468 et 495 nm) peut être la suivante : le HFIP pur, alcool fluoré, est un donneur de proton plus fort que ne peut l'être un alcool aliphatique (95) et assure ainsi la protonation du NRB ; par contre son atome d'oxygène est beaucoup moins accepteur de proton que ne peut l'être celui d'un alcool aliphatique ; ce dernier fait, conjugué à un encombrement important, ne favorise pas l'autoassociation (96). Les caractères acide du proton et peu basique de l'oxygène suggèrent alors l'existence, pour un mélange

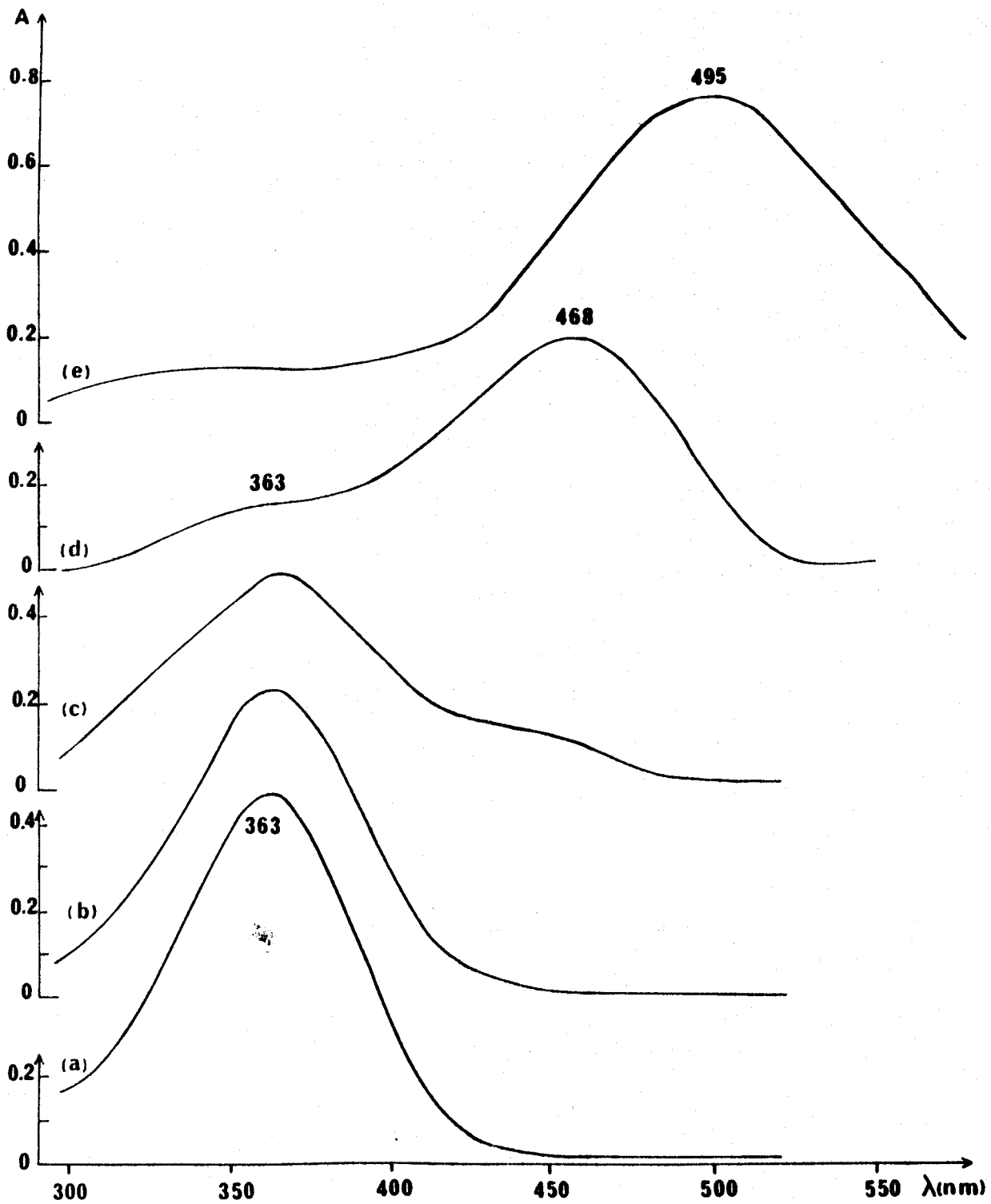


FIGURE 29 : Spectres électroniques de mélanges ternaires NRB-HFIP-Ethanol (sauf (a) et (e)).  
 (a) NRB dans  $C_2H_5OH$  (mélange binaire),  $[NRB] \approx 2 \cdot 10^{-4}$  M/l ; (b)  $[NRB] \approx 10^{-4}$  M/l,  $[HFIP]/[NRB] \approx 5000$  ; (c)  $[NRB] \approx 10^{-4}$  M/l,  $[HFIP]/[NRB] \approx 15000$  ; (d)  $[NRB] \approx 10^{-4}$  M/l,  $[HFIP]/[NRB] \approx 27000$  ; (e) NRB dans HFIP pur (mélange binaire),  $[NRB] \approx 10^{-4}$  M/l

Cellules UV de 2 mm de parcours optique .

binaire NRB-HFIP, de paires d'ions non séparées où seul l'anion est solvato par l'alcool ; ainsi peut se justifier la position du maximum d'absorption observé. L'adjonction graduelle en solution de molécules d'éthanol qui présentent un proton peu acide mais un oxygène plus basique permet la dissociation progressive des paires d'ions par solvations simultanées des cations et des anions ; l'imine protonée n'étant plus en contact avec l'anion présente alors un maximum d'absorption déplacé vers le bleu ; ce déplacement est d'autant plus grand que la quantité d'éthanol ajoutée est importante, si bien que la position du maximum d'absorption varie de manière continue ; il est probable que des mélanges d'espèces, de la paire d'ions séparée par une molécule de solvant aux ions totalement séparés et multisolvatés, sont présents en solution. Ajoutons enfin que la longueur d'onde limite observable avant déprotonation de l'imine est certainement voisine de celle observée lors de l'emploi d'un acide fort et d'un solvant dissociant (voir tableau VII).

### Conclusion

L'exploration des mélanges ternaires montre une influence importante du tiers solvant sur l'équilibre entre la protonation et la formation d'une liaison hydrogène entre l'imine et l'alcool fluoré. Les solvants non polaires défavorisent la protonation et les solvants accepteurs de protons retardent aussi bien la formation des complexes par liaison hydrogène que la protonation.

Par ailleurs, l'examen des spectres électroniques révèle que les espèces en solution sont plus nombreuses qu'on ne pouvait

s'y attendre. Il semble que ces espèces ne donnent pas toutes lieu à des spectres de vibration détectables.

En tenant compte de ces deux sortes de phénomènes, le système éthanol-imine-hexafluoropropanol semble le plus simple à étudier : il comporte essentiellement des complexes imine-alcool fluoré liés par liaison hydrogène, des paires d'ions iminium-fluoroalcoolate solvatées par l'anion et des ions séparés lorsque l'éthanol est en proportion suffisante pour solvater séparément ces ions.





## CONCLUSION



Au cours de ce travail, nous avons examiné le comportement du rétinol trans et de la N-rétinylidène n-butylamine trans sous irradiation laser à des longueurs d'onde comprises entre 6471 et 3336 Å. Les produits formés ont été analysés par spectroscopie d'absorption électronique, par spectrométrie Raman et dans certains cas par spectrométrie infrarouge.

La première partie de ce mémoire est consacrée au rétinol trans. Nous avons tout d'abord constaté qu'une isomérisation de la molécule (essentiellement en 13 cis et 9 cis) avait lieu lorsqu'on irradiait assez loin de la bande d'absorption, et même à des longueurs d'onde supérieures à celle caractérisant l'état triplet. Ce fait est assez surprenant et pose un certain nombre de questions sur le mécanisme par lequel cette molécule passe de l'état fondamental à l'état triplet.

Par ailleurs, la photochimie du rétinol trans sous irradiation laser à ces longueurs d'onde ne se borne pas à une isomérisation. En effet, il apparaît que d'autres transformations se produisent, vraisemblablement à partir de l'isomère 7 cis, et impliquent une étape photochimique suivie probablement d'une étape thermique. Ces transformations révèlent une mobilité d'un hydrogène porté par le méthyle du carbone 5 qui s'avère capable de sauter sur la chaîne polyénique.

Dans la deuxième partie de ce mémoire nous présentons des données préliminaires sur le comportement de la N-rétinylidène n-butylamine. Loins de la bande d'absorption la photoisomérisation

et la photoconversion sont moins importantes que pour le rétinol, ce qui est en accord avec les rendements quantiques moins élevés rapportés dans la littérature pour les états excités des imines. Cependant, les expériences effectuées par irradiation dans la bande d'absorption montrent que, bien que les résultats nécessitent encore quelques compléments et approfondissements, les phénomènes sont qualitativement les mêmes et que les produits de transformations sont similaires.

Les résultats que nous avons obtenus nous semblent ouvrir plusieurs sortes de perspectives.

En premier lieu, l'existence d'une photochimie loin de la bande d'absorption nécessitent de reprendre des études sur les états excités de ces molécules. A cet égard, les techniques de Raman rapide permettraient peut-être d'obtenir les spectres Raman des états excités et de les identifier.

En second lieu, il serait intéressant d'examiner le comportement sous irradiation laser du rétinol 11 cis et de son imine. En effet, cet isomère constitue le chromophore de la rhodopsine des Mammifères. Il est connu que son isomérisation en tout trans se produit avec un rendement quantique plus élevé que la réaction inverse. Il faut en outre signaler que nous n'avons pas détecté cet isomère parmi les produits formés sous irradiation, ce qui signifie peut-être que ses transformations en d'autres molécules sont importantes.

Enfin, et surtout, la mobilité photochimique de l'hydrogène porté par le méthyle du carbone C<sub>5</sub> le long de la chaîne polyénique est un effet qui restait inconnu jusqu'à présent et qui peut être

intéressant pour comprendre les étapes de transformation des pigments par absorption de photons. Dans cette perspective, il serait également intéressant d'étudier la photochimie d'un système comprenant l'imine et un donneur de proton. On aurait ainsi à considérer la coexistence d'un hydrogène mobile (intrinsèque au chromophore) et d'un proton mobile (provenant du donneur de proton). Les systèmes que nous avons brièvement étudiés dans le dernier chapitre de la deuxième partie montrent qu'il est possible d'obtenir, à l'aide de mélanges imine-éthanol-hexafluoroisopropanol, des équilibres protonation-liaison hydrogène qui se prêteraient particulièrement bien à ces études. En outre, ils miment la situation réelle de la rhodopsine et de la bactériorhodopsine dans la mesure où l'on s'accorde à penser que la cage protéique du site chromophorique comporte effectivement des résidus donneurs de protons. Ce genre d'étude pourrait apporter une contribution assez nouvelle à la compréhension du mécanisme élémentaire de la vision des Mammifères ou du cycle de transfert des protons des Bactéries.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) Une revue de ces problèmes concernant la rhodopsine peut être trouvée notamment dans : M.OTTOLENGHI, *Advances in photochemistry* (1980) J.N.Pitts, G.S.Hammond, K.Gollnick Ed., 12, Wiley & Sons, p.97
- (2) Une revue de ces problèmes concernant la bactériorhodopsine peut être trouvée notamment dans : R. HENDERSON, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* (1977) 6, 87.
- (3) Cette problématique, et les références correspondantes, peut être trouvée dans : C. SANDORFY, *Compte-rendu de la VIIème conférence internationale de spectroscopie Raman, Ottawa 1980*. W.F. Murphy ed. North Holland Publishing Company, Amsterdam, New York 1980, p. 532.
- (4) R.J. LYTHGOE et J.P. QUILLIAM, *J. Physiol. (Lond.)* (1938) 94, 399.
- (5) B. HONIG et T.G. EBREY, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* (1974) 3 151 et Références citées.
- (6) R. CALLENDER et B. HONIG, *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.* (1977) 6, 33 et Références citées.
- (7) T. ROSENFELD, A. ALCHALEL et M. OTTOLENGHI, *Chem. Phys. Lett.* (1973), 20, 291.
- (8) R.S. BECKER, K. INUZUKA et D.E. BALKE, *J. Amer. Chem. Soc.* (1971) 93, 38.
- (9) P.S. SONG, *Ann. Rep. Prog. Chem.* (1977) 74, 18.
- (10) R. HUBBARD, *J. Amer. Chem. Soc.* (1956), 78, 4662.
- (11) R.E. COOKINGHAM, *PhD Thesis, Cornell University*, 1978.
- (12) J.R. WIESENFELD et E.W. ABRAHAMSON, *Photochem. Photobiol.* (1968), 8, 487.
- (13) J. LANGLET, H. BERTHOD et B. PULLMAN, *J. Chim. Phys.* (1969), 66, 566.
- (14) K. SCHULTEN et M. KARPLUS, *Chem. Phys. Lett.* (1972), 14, 305.
- (15) G. WALD, P.K. BROWN et R. HUBBARD, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* (1955), 41, 438.
- (16) W. SPERLING et C.N. RAFFERTY, *Nature* (1969), 224, 591.
- (17) R.S. BECKER, K. INUZUKA et D.E. BALKE, *J. Amer. Chem. Soc.* (1971), 93, 38.
- (18) B. HONIG et T.G. EBREY, *Abstr. Biophys. Soc.* (1972), 12, 203 .

- (19) A.M. SCHAFFER, W.H. WADDELL et R.S. BECKER, J. Amer. Chem. Soc. (1974), 96, 2063.
- (20) L. JURKOWITZ, J. N. LOEB, P.K. BROWN et G. WALD, Nature (1959), 184, 614.
- (21) R.H. CALLENDER, A. DOUKAS, R. CROUCH et K. NAKANISHI, Biochemistry (1976), 15, 1621.
- (22) R.E. COOKINGHAM, A. LEWIS, D.W. COLLINS et M.A. MARCUS, J. Amer. Chem. Soc. (1976), 98, 2759.
- (23) L. RIMAI, D. GILL et J.L. PARSONS, J. Amer. Chem. Soc. (1971), 93, 1353.
- (24) M.E. HEYDE, D.GILL, R.G. KILPONEN et L.RIMAI, J.Amer. Chem. Soc. (1971) 93, 6776.
- (25) R.E. COOKINGHAM, A. LEWIS et T. LEMLEY, Biochemistry (1978), 17, 4699.
- (26) A.G. DOUKAS, B. ATON et R.H. CALLENDER, Chem. Phys. Lett. (1978), 56, 248.
- (27) H. SUZUKI, Electronic absorption spectra and geometry of organic molecules, New York Academic (1967) p. 568.
- (28) A. WARSHEL et M. KARPLUS, J. Amer. Chem. Soc. (1974), 96, 5677.
- (29) T. KAKITANI, Progr. Theor. Phys. (1974), 51, 656.
- (30) L. RIMAI, M.E. HEYDE et D. GILL, J. Amer. Chem. Soc. (1973), 95, 4493.
- (31) C. TRIC, J. Chem. Phys. (1969), 51, 4778.
- (32) A. WARSHEL, Ann. Rev. Biophys. Bioeng. (1977), 6, 273.
- (33) T. ROSENFELD, A. ALCHALEL et M. OTTOLENGHI, J. Phys. Chem. (1974), 78, 336.
- (34) R.M. GAVIN et S.A. RICE, J. Chem. Phys. (1971), 55, 2675.
- (35) R.D.GILARDI, J. KARLE et I.L. KARLE, Acta Crystal. (1972), B 28, 2605.
- (36) A. WARSHEL et P. DAUBER, J. Chem. Phys. (1977), 66, 5477.
- (37) A. KROPF et R. HUBBARD, Photochem. Photobiol. (1970), 12, 249.
- (38) W.H. WADDELL, R. CROUCH, K. NAKANISHI et N.J. TURRO, J. Amer. Chem. Soc. (1976) 98, 4189.
- (39) W.H. WADDELL et D.L. HOPKINS, J. Amer. Chem. Soc. (1977), 99, **6457**.
- (40) W.H. WADDELL et J.L. WEST, Chem. Phys. Lett. (1979), 62, 431.



- (41) R.A. RAUBACH et A.V. GUZZO, J. Phys. Chem. (1973), 77, 889.
- (42) M. DENNY et R.S.H. LIU, J. Amer. Chem. Soc. (1977), 99, 4865.
- (43) E.L. MENDER et D.S. KLIGER, J. Amer. Chem. Soc. (1976), 98, 13.
- (44) A. KROPF et R. HUBBARD, Photochem. Photobiol. (1970), 12, 249.
- (45) R. HUBBARD et G. WALD, J. Gen. Physiol. (1952), 36, 269.
- (46) R. HUBBARD, R.I. GREGGMANN et G. WALD, J. Gen. Physiol. (1953), 36, 415.
- (47) T. ROSENFELD, B. HONIG et M. OTTOLENGHI, Pure Appl. Chem. (1977), 49, 341.
- (48) R. WILBRANDT et N.H. JENSEN, J. Amer. Chem. Soc. (1981), 103, 1036.
- (49) G.H. ATKINSON, J.B. PALLIX, T.B. FREEDMAN, D.A. GILMORE et R. WILBRANDT, J. Amer. Chem. Soc. (1981) 103, 5069.
- (50) R. BENSASSON, E.J. LAND et T.G. TRUSCOTT, Photochem. Photobiol. (1973), 17, 53.
- (51) T. ROSENFELD, A. ALCHALEL et M. OTTOLENGHI, Photochem. Photobiol. (1974), 20, 121.
- (52) K. INUZUKA et R. BECKER, Nature (1968), 219, 383.
- (53) B. VEYRET, S.G. DAVIS, M. YOSHIDA et K. WEISS, J. Amer. Chem. Soc. (1978), 100, 3283.
- (54) R.S. BECKER, G. HUG, P.K. DAS, A.M. SCHAFFER, T. TAKEMURA, N. YAMAMOTO, W. WADDEL, J. Phys. Chem. (1976), 80, 2265.
- (55) M.M. FISHER et K. WEISS, Photochem. Photobiol. (1974), 20, 423.
- (56) M. ARNABOLDI, M.G. MOTTO, K. TSUJIMOTO, V. BALAGH-NAIR et K. NAKANISHI, J. Amer. Chem. Soc. (1979), 101, 7082.
- (57) C.D. ROBESON, W.P. BLUM, J.M. DIETERLE, J.D. CAWLEY et J.G. BAXTER, J. Amer. Chem. Soc. (1955), 77, 4120.
- (58) V. RAMAMURTHY et R.S.H. LIU, Tetrahedron Lett. (1973), 16, 1393.
- (59) F. INAGAKI, M. TASUMI et T. MIYAZAWA, J. Raman Spectrosc. (1975), 3, 335.
- (60) D. GILL, R.G. KILPONEN et L. RIMAI, Nature (1970), 227, 743.
- (61) S. SUFFRA, G. DELLEPIANE, G. MASETTI et G. ZERBI, J. Raman Spectrosc. (1977), 6, 267.

- (62) M.C. HUTLEY et D.J. JACOBS, Chem. Phys. Lett. (1970), 6, 269.
- (63) W. VETTER, G. ENGLERT, N. RIGASSI et V. SCHWIETER, Carotenoids, O. Isher Ed., Birkhäuser Verlag, 1971, p. 190.
- (64) C.W. FUNKE et H. CERFONTAIN, Tetrahedron Lett. (1975) 4061.
- (65) J. KOSSANYI, G. DACCORD, S. SABBAH, B. FURTH, P. CHAQUIN, J.C. ANDRE et M. BOUCHY, Nouv. J. de Chimie (1980), 4, 337.
- (66) R. BENSASSON, E.J. LAND et T.G. TRUSCOTT, Photochem. Photobiol. (1975), 21, 419.
- (67) R.M. HOCHSTRASSER et D.L. NARVA, Photochem. Photobiol. (1977), 26, 595.
- (68) R. MATHIES et L. STRYER, Proc. Natl. Acad. Sci. USA (1976), 73, 2169.
- (69) A.B. MYERS et R. BIRGE, J. Amer. Chem. Soc. (1981), 103, 1881.
- (70) P.J. BAUER et P. CARL, J. Amer. Chem. Soc. (1977), 99, 6850.
- (71) A.M. SCHAFFER, W.H. WADDELL et R.S. BECKER, J. Amer. Chem. Soc. (1974), 96, 2063.
- (72) J.O. ERICKSON et P.E. BLATZ, Vision Res. (1968), 8, 1367.
- (73) C.S. IRVING et P.A. LEERMAKERS, Photochem. Photobiol. (1968), 7, 665.
- (74) J.P. CORSETTI et B.E. KOHLER, J. Chem. Phys. (1977), 67, 5237.
- (75) D.S. KLIGER, S.J. MILDER et E.A. DRATZ, Photochem. Photobiol. (1977), 25, 277.
- (76) J.M. LECLERCQ et C. SANDORFY, Photochem. Photobiol. (1981), 33, 361.
- (77) P.E. BLATZ, L. LANE et J.C. AUMILLER, Photochem. Photobiol. (1975), 22, 261.
- (78) C.S. IRVING, G.W. BYERS et P.A. LEERMAKERS, J. Amer. Chem. Soc. (1969), 91, 2141.
- (79) W.H. WADDELL, A.M. SCHAFFER et R.S. BECKER, J. Amer. Chem. Soc. (1977), 99, 8456.
- (80) H. SUZUKI, N. TAKIZAWA et T. KOMATSU, Suppl. Progr. Theor. Phys. (1970), 46, 16.
- (81) H. SUZUKI, T. KOMATSU et H. KITAJIINA, J. Phys. Soc. Japan (1974), 37, 177.
- (82) P.E. BLATZ et J.H. MOHLER, Biochemistry (1972), 11, 3240.

- (83) M.A. MARCUS, A.T. LEMLEY and A. LEWIS, J. Raman Spectrosc. (1979), 8, 22.
- (84) R. MATHIES, T.B. FREEDMAN et L. STRYER, J. Mol. Biol. (1977), 109, 367.
- (85) A. ALCHALEL, B. HONIG, M. OTTOLENGHI et T. ROSENFELD, J. Amer. Chem. Soc. (1975), 97, 2161.
- (86) D. HUPPERT, P.M. RENTZEPIS et D.S. KLIGER, Photochem. Photobiol. (1976), 25, 193.
- (87) M. OTTOLENGHI, Adv. Photochem. (1980), J.N. Pitts, G.S. Hammond, K. Gollnick Ed., 12, Wiley&Sons, p. 131.
- (88) J. LANGLET, B. PULLMAN et H. BERTHOD, J. Chim. Phys. (1969), 66, 1616.
- (89) A.M. SCHAFFER, T. YAMAOKA et R.S. BECKER, Photochem. Photobiol. (1975), 21, 297.
- (90) R.S. BECKER, G. HUG, P.K. DAS, A.M. SCHAFFER, T. TAKEMURA, N. YAMAMOTO et W. WADDELL, J. Phys. Chem. (1976), 80, 2265.
- (91) R. MATHIES, T.B. FREEDMAN et L. STRYER, J. Mol. Biol. (1977), 109, 367.
- (92) J. FAVROT, C. SANDORFY et D. VOCELLE, Photochem. Photobiol. (1978), 29, 99.
- (93) J. FAVROT, D. VOCELLE et C. SANDORFY, Photochem. Photobiol. (1979), 30, 417.
- (94) P.E. BLATZ, H. JOHNSON, J.H. MOHLER, S.K. AL-DILAIMI, S. DEWHURST et J.O. ERIKSON, Photochem. Photobiol. (1971), 13, 237.
- (95) A.D. SHERRY et K.F. PURCELL, J. Amer. Chem. Soc. (1972), 94, 1853.
- (96) J. MURTO, A. KIVINEN, J. KORPPI-TOMOLA, R. VIITALA et J. HYOMAKI, Acta Chem. Scand. (1973), 27, 107.
- (97) S.J. MILDER et D.S. KLIGER, Photochem. Photobiol. (1977) 25, 287.



