

SUR LA PHOTORÉACTIVITÉ DE QUELQUES ALKYLPHÉNONES SUBSTITUÉES

N. IVANOFF, H. KEROULAS, C. OUANNES et J. F. DELOUIS

Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay (France); Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91 Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 4 janvier 1975; en version révisée le 24 février 1975)

Summary

The photochemistry of a series of alkylphenones and of *p*- and *o*-hydroxyalkylphenones, substituted on the β carbon by a carbamate function has been studied in benzene solution. The photokinetic parameters for the α -cleavage and the γ -photoelimination are determined, as well as the lifetime of the triplet states of some of these compounds. The carbamate functionality does not induce any important effect neither on the yield of the α -cleavage, nor on the intersystem crossing quantum yield ($^1S \rightarrow ^3T$). The introduction of this function in the chain of the alkylphenone seems to disfavour the γ -photoelimination. The *p*-hydroxyalkylphenones studied, the intersystem crossing of which is about 1, would not undergo the α -cleavage. This fact is probably due to the $\pi\pi^*$ nature of the triplet state of these compounds, the phosphorescence lifetime of which is greater than 0.3 s.

Résumé

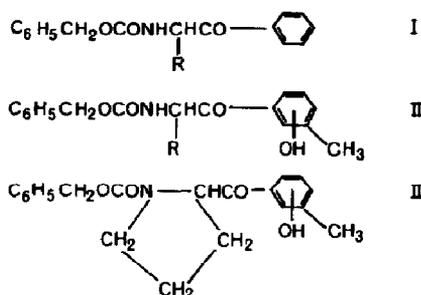
Le comportement photochimique d'une série d'alkylphénones et de *para*- et *ortho*-hydroxyalkylphénones substituées en position β par un groupement uréthane a été étudié en solution dans le benzène. Les constantes photocinétiques concernant les réactions de fragmentation en α et de photoélimination en γ sont obtenues ainsi que la durée de vie des états triplets de certains de ces composés.

Le groupement uréthane ne produit pas d'effet important sur l'efficacité de la scission en α ni sur le rendement quantique d'inter-combinaison ($^1S^* \rightarrow ^3T$). L'introduction de ce groupement dans la chaîne de l'alkylphénone semble défavoriser la photoélimination en γ .

Les *para*-hydroxyalkylphénones étudiés dont le rendement de l'inter-combinaison ($^1S^* \rightarrow ^3T$) est de l'ordre de 1 ne subirait pas la réaction de scission en α . Ce fait est attribué à la nature de l'état triplet de ces composés, dont la durée de vie de phosphorescence est plus grande que 0,3 s.

Introduction

Nous avons étudié la réaction de fragmentation en α [1] et le transfert d'énergie triplet, sur le naphthalène et le *cis*-piperylène, d'une série d'alkylphénones synthétisées par certains d'entre nous [2] et dont la formule est la suivante:



Pour les composés I: R = H(1); R = CH₃ (2); R = CH(CH₃)₂ (3); pour les composés II *ortho* (2-hydroxyl-3-methyl): R = H(1); R = CH₃ (2); R = CH(CH₃)₂ (3); pour les composés II *para*: R = CH(CH₃)₂ (3); R = CH₂C₆H₅ (4) III: *ortho* (2-hydroxyl-3-methyl) et *para*.

Nous avons examiné d'une part l'influence du groupement uréthane en position β du carbonyle, et d'autre part l'influence du groupement hydroxyle substitué sur le noyau aromatique en position *ortho* et *para*, sur la photoréactivité et sur le processus d'intercombinaison d'une alkylphénone. Or, d'après les données de la littérature: (a) la présence d'une fonction azotée en position α et γ par rapport à la fonction cétone peut désactiver le singulet $n\pi^*$ du chromophore [3, 4]; (b) la géométrie de la molécule constitue l'un des facteurs de l'efficacité des processus photolytiques des alkylphénones [5]; (c) les réactions photolytiques d'une alkylphénone se font à partir de l'état triplet de cette molécule. Dans le cas d'une excitation continue, l'état triplet résulte du processus d'intercombinaison ($^1S \rightarrow ^3T$); le triplet le plus bas d'une alkylphénone a généralement le caractère $n\pi^*$, cependant l'introduction de certains groupements sur le noyau aromatique peut, suivant leur nature et leur position, abaisser le niveau triplet $\pi\pi^*$ qui devient alors le plus bas [6] ou désactiver le singulet $n\pi^*$ [7]; l'arrachement inter- et intra-moléculaire d'hydrogène est peu probable à partir de l'état triplet $\pi\pi^*$ d'une cétone [6, 8], tandis que la scission en α pourrait se faire à partir de cet état, en particulier dans le cas des alcanones et des dienones [8].

Conditions expérimentales

Produits utilisés

Benzène pour spectroscopie UVASOL (Merck); naphthalène pour des mesures de scintillation (Merck); *cis*-1,3-pentadiène purum (Fluka); 1-butanethiol purum et 1-dodécane-thiol n_D^{20} 1.4587, purifié par distillation (Fluka); hydroxy-4-benzaldéhyde pract, salicylaldéhyde puriss, et benzaldéhyde puriss (Fluka); méthylcyclohexane purifié au laboratoire.

Cellules d'irradiation

Cuves à faces parallèles en quartz suprasil de 1 cm de pas optique, surmontées d'un dispositif permettant le dégazage et le scellage sous vide.

Préparation des échantillons

2 cm³ d'une solution fraîchement préparée de l'alkylphénone dans le benzène de concentration 0,5 à $1,5 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³, contenant ou non un accepteur d'énergie ou un alkylthiol 0,04 mol dm⁻³, sont introduits dans les cellules d'irradiation. Le dégazage de l'échantillon est effectué sur un bâti à vide (10^{-4} Torr) par congélation dans l'azote liquide et des réchauffements successifs (3 à 4 réchauffements). Les cellules sont ensuite scellées. Les irradiations sont faites à la température ambiante (22 °C).

Source de lumière et actinométrie

Nous avons utilisé la lampe à mercure haute pression Osram HBO, 200 W/2, couplée à un monochromateur à réseau Bausch et Lomb. Pour toutes les longueurs d'onde utilisées (366, 334 et 305 nm), la bande passante était de 3,1 nm. L'actinométrie a été faite au moyen de ferrioxalate de potassium par la méthode de Parker. Le nombre de photons reçus par la surface irradiée était de l'ordre de: 1×10^{-7} , 2×10^{-7} et 6×10^{-7} Einstein min⁻¹ respectivement à 334, 305 et 366 nm.

Conditions d'irradiation

Le volume irradié représentait la totalité du volume de l'échantillon. La longueur d'onde d'excitation était de 334 nm pour les expériences en présence de naphthalène, 334 et 305 pour celles relatives au *cis*-pipérylène, excepté les composés *ortho*-hydroxylés: dans ce cas, λ_{exc} était de 366 nm. Le nombre de photons absorbés par l'échantillon était de 3×10^{-7} à $2,4 \times 10^{-5}$ Einsteins suivant l'échantillon.

Analyse

(a). Les quantités de benzaldéhyde et de *trans*-pipérylène formées ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Girdel R 75, respectivement à l'aide d'une colonne inox de diamètre intérieur 1/8 in. et de 2 m de longueur, remplie de chromosorb P.AW imprégné à 20% de carbowax (température 100 °C, débit de gaz porteur (N₂) 20 cm³/min); et une colonne inox de diamètre intérieur 1/8 in. et 6 m de longueur, remplie de chromosorb P.AW imprégné à 20% de TCEP (température 30 °C, débit de gaz porteur (N₂) 20 cm³/min).

Pour les analyses quantitatives, on se réfère aux solutions standard du benzaldéhyde et du *cis*- et *trans*-pipérylène dans le benzène; les concentrations de ces solutions sont du même ordre de grandeur que celles des échantillons analysés.

(b). La recherche du méthyl-salicylaldéhyde a été faite par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne inox de diamètre intérieur 1/8 in. et 2 m de longueur, remplie de chromosorb G.AW, traité au DMCS, et impré-

gnée à 10% de carbowax 20 M (température 150 °C, débit de gaz porteur (N₂) 20 cm³/min).

(c). La recherche du 4-hydroxy-3-méthyl-benzaldéhyde a été faite par chromatographie en couche mince (éluant: acétone / hexane / éther 10:35:5). La référence était une solution de même composition que l'échantillon, additionnée d'une quantité connue de *para*-hydroxybenzaldéhyde. Nous admettons que le R_f du 4-hydroxy-3-méthyl-benzaldéhyde ne serait pas très différent du 4-hydroxybenzaldéhyde qui sert de référence.

(d). L'identification du composé I(1) dans les solutions irradiées du composé I(3) a été effectuée par chromatographie en couche mince, suivant les techniques indiquées plus haut.

Spectre d'absorption et d'émission dans l'u.v.

Les spectres d'absorption sont décrits dans un travail antérieur [2]. Les spectres de phosphorescence et la durée de vie de l'état phosphorescent ont été étudiés dans une matrice de méthyl-cyclohexane à 77 K au moyen du fluorescence-spectrophotomètre Model M.P.F.3 Perkin-Elmer (phosphorescence accessory Hitachi) et d'un spectrophotomètre Bearn (Jobin & Yvon) équipé d'un phosphoroscope.

Résultats

Dans le Tableau 1 sont données les constantes de vitesse K_α , les durées de vie τ_T et les rendements de formation Φ (ISC) de l'état triplet responsable de la réaction étudiée pour les alkylphénones irradiées.

Ces constantes sont déterminées par la méthode de transfert d'énergie à partir de l'alkylphénone vers un accepteur d'énergie triplet, le naphthalène ou le *cis*-pipérylène. On mesure respectivement la quantité de benzaldéhyde ou le taux d'isomérisation du *cis*-pipérylène en *trans*-pipérylène, en fonction de la concentration de l'accepteur d'énergie.

En solution, la scission en α d'une alkylphénone a lieu dans une cage de solvant [9]. Le radical benzoyle formé se recombine ou se dismute avec le radical parent dans la cage, ou diffuse hors de la cage. La réaction de dismutation conduit à la formation de benzaldéhyde. Les radicaux benzoyle qui ont diffusé hors de la cage peuvent être captés par un intercepteur approprié (un alkylthiol RSH) pour donner aussi du benzaldéhyde [9].

Dans la Fig. 1 sont tracés les points et les droites de Stern-Volmer pour les composés I(1), I(2) et I(3) relatifs au naphthalène: $\Phi_0/\Phi = 1 + K_q Q/K_d + K_\alpha + K_\gamma$; $\tau_T = 1/K_d + K_\alpha + K_\gamma$; Φ_0 et Φ sont les rendements quantiques du benzaldéhyde, respectivement en absence et en présence du naphthalène; K_q est la constante de vitesse de la réaction contrôlée par diffusion dans le benzène ($5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) [10]; Q est la concentration du naphthalène; K_d et K_γ sont les constantes des réactions éventuelles, autres que la scission en α^* .

* K_d est la constante de vitesse de la désactivation non radiative de l'état triplet. Elle est négligeable dans le cas des composés étudiés [9].

TABLEAU 1

Les paramètres photocinétiques des alkyphénones I(1), (2), et (3) et des *para*-hydroxy-alkylphénones II(3), (4) et III.

Composé	$K_a \times 10^{-7}$ (s^{-1}) ($\delta K_a/K_a \sim \pm 10\%$)	$K_\gamma \times 10^{-7}$ (s^{-1})	$\tau_T \times 10^7$ (s) ($\delta\tau/\tau \sim \pm 15\%$)	$\Phi_{(ISC)}$ ($\delta\Phi/\Phi \sim \pm 15\%$)
I(1)	~ 0.5	—	~ 3.3	~ 1
I(2)	~ 4.55	—	~ 0.17	~ 1
I(3)	≥ 2	≤ 2	~ 0.22	~ 1
II(3) <i>para</i>	—	—	~ 1.0	~ 1
II(4) <i>para</i>	—	—	~ 1.3	~ 1
III <i>para</i>	—	—	~ 0.43	~ 0.66

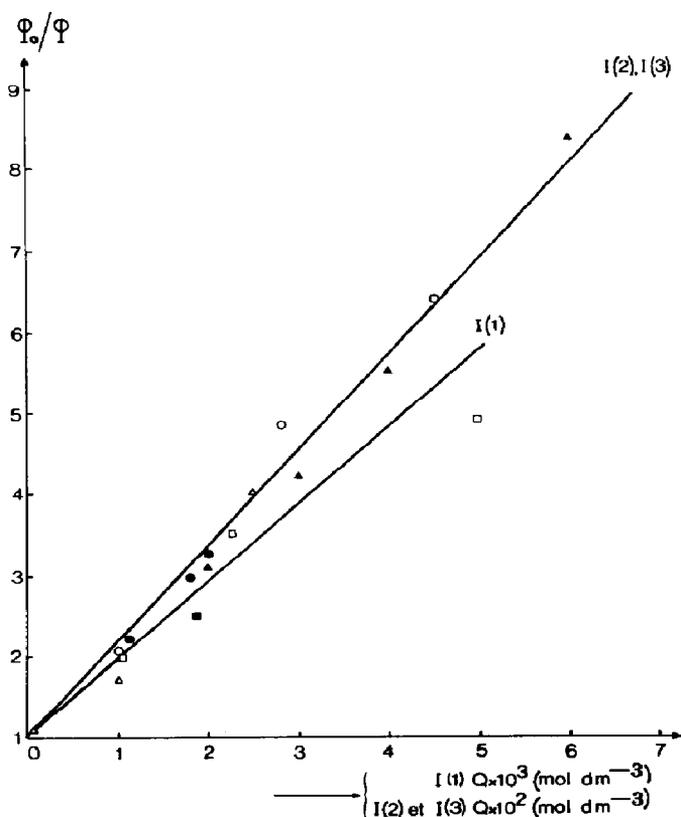


Fig. 1. Extinction de la réaction de fragmentation en α par le naphthalène: \square , le composé I(1) seul; \blacksquare , le composé I(1) en présence de dodécaneéthiol; \circ , le composé I(2) seul; \bullet , le composé I(2) en présence de dodécaneéthiol; \triangle , le composé I(3) seul; \blacktriangle , le composé I(3) en présence de dodécaneéthiol.

Les valeurs de Φ_o , obtenues avec ou sans le dodécaneéthiol, respectivement $\Phi_o(\text{RSH})$ et $\Phi_o(\text{dism.})$ sont rapportées dans le Tableau 2.

La photoisomérisation sensibilisée du *cis*-pipérylène [11] permet de déterminer la durée de vie τ_T et le rendement d'intercombinaison $\Phi(\text{ISC})$.

TABLEAU 2

Photolyse des alkylphénones I(1), (2) et (3): rendement quantique du benzaldéhyde formé en absence et en présence du dodécane-thiol.

Composé	$\Phi_0(\text{dispr})$ ($\delta\Phi_0/\Phi_0 \sim \pm 10\%$)	$\Phi_0(\text{RSH})$ ($\delta\Phi_0/\Phi_0 \sim \pm 10\%$)
I(1)	0.051	0.480
I(2)	0.130	0.950
I(3)	0.091	0.430

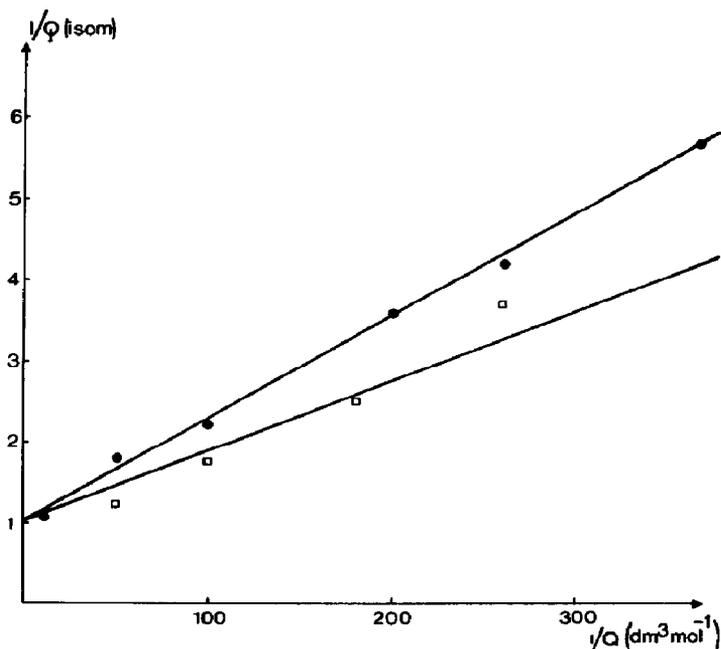


Fig. 2. Photosensibilisation du *cis*-pipérylène par les composés I(2) et I(3): ●, le composé I(2); □, le composé I(3).

La représentation de Stern-Volmer a alors pour expression:

$$1/\Phi (\text{isom}) = 1/\Phi(\text{ISC}) + (K_d + K_\alpha + K_\gamma) / K_q Q \times \Phi(\text{ISC})$$

$K_d + K_\alpha + K_\gamma = 1/\tau_T$; $\Phi (\text{isom})$ est le rendement global de l'isomérisation du pipérylène dans son état triplet, en isomères *cis* et *trans*. Cette quantité correspond au rendement du triplet de pipérylène formé par transfert d'énergie; Q est la concentration du *cis*-pipérylène mis en jeu.

Les Fig. 2 et 3 représentent les points et les droites de Stern-Volmer pour la photosensibilisation du *cis*-pipérylène par les composés I(2), I(3) et I(1), II(3) *para*, II(4) *para*, III (*para*). Les erreurs expérimentales sont de l'ordre de $\pm 15\%$.

Dans le calcul des points expérimentaux de I(1), I(2) et I(3), nous avons admis que le taux du *trans*-pipérylène du mélange photostationnaire correspondant était égal à 55%. Il nous a été impossible de définir cette valeur par l'expérience car la sensibilisation par ces composés conduit non-

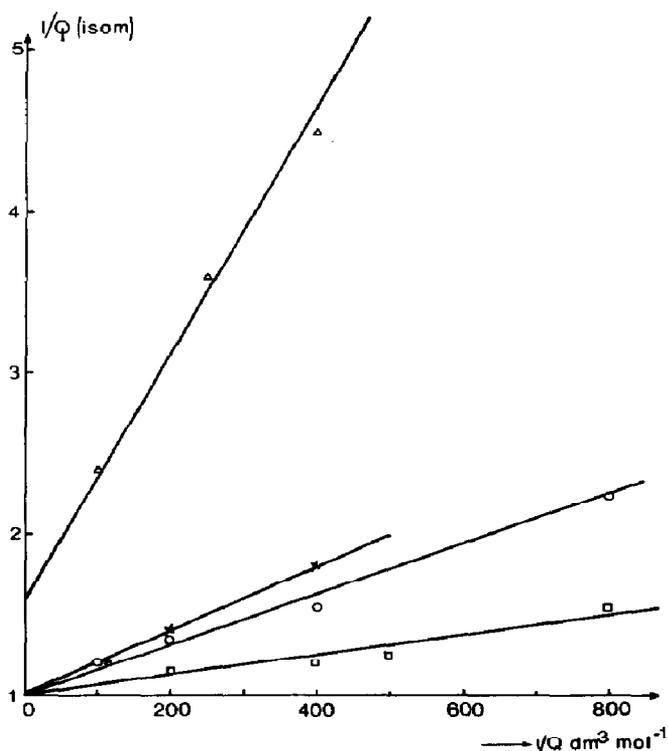


Fig. 3. Photosensibilisation du *cis*-pipérylène par les composés I(1), II(3) *para*, II(4) *para* et III *para*: □, le composé I(1); ○, le composé II(4); ×, le composé II(3); △, le composé III.

seulement à l'isomérisation du *cis*-pipérylène mais aussi à la consommation du diène, tandis que la formation du benzaldéhyde est inhibée*.

Cette anomalie ne semble pas exister pour les *para*-hydroxyalkylphénones II(3), II(4) et III; le taux de *trans*-pipérylène dans le mélange photo-stationnaire étant alors de l'ordre de 65%.

Les *para*-hydroxyalkylphénones II(3), II(4) et III, irradiés en présence d'un alkylthiol et en absence de tout accepteur d'énergie triplet ne forment pas d'hydroxy-benzaldéhyde correspondant en quantité décelable par chromatographie sur couche mince: le Φ_0 (RSH) serait plus petit que 0.01.

Les *ortho*-hydroxyalkylphénones étudiées ne sensibilisent pratiquement pas le *cis*-pipérylène et ne forment pas de salicylaldéhyde substitué, l'analyse des solutions irradiées en présence de RSH étant faite par chromatographie en phase gazeuse.

* La consommation du *cis*-pipérylène étant supérieure à la quantité de *trans*-pipérylène formé, nous avons supposé l'existence de quelque réaction du diène avec son milieu, dont l'efficacité serait semblable pour les deux isomères. Nous avons alors corrigé les points expérimentaux de la Fig. 2 de la façon suivante: si la fraction molaire du *cis*-pipérylène consommé est égale à $\alpha + \beta$, α étant la fraction du *cis* disparu et β celle transformée en *trans*, la fraction molaire du *trans* échappé à nos mesures sera égale à $\alpha\beta$ et celle du *trans* mesuré à $\gamma = \beta - \alpha\beta$, d'où $\beta = \gamma + \alpha\beta$. Nous avons admis dans nos corrections que $\beta \cong \gamma + \alpha\gamma/(1 - \alpha - \gamma)$, tandis que l'inverse de la concentration du *cis*-pipérylène correspondant porté en abscisse est $1/Q = (1/\text{conc. initiale} + 1/\text{conc. finale})/2$.

TABLEAU 3

Phosphorescence (77 K) des alkylphénones I(1) et (3) et des *para*-hydroxyalkylphénones II(4) et III.

Composé	E_T (kcal/mol)	Maximum des bandes de phosphorescence observées (nm)			τ_p (s)
I(1)	71	403	435	470	—
I(3)	71	403	435	470	—
II(4) <i>para</i>	69	410	435	—	0.35
III <i>para</i>	68	415	440	—	0.85

D'autre part, nous avons détecté par chromatographie sur couche mince, dans les solutions de l'alkylphénone I(3) irradiées, la présence d'alkylphénone I(1). La formation de ce composé peut être due à la réaction de photo-élimination en γ qui serait en compétition avec celle de fragmentation en α . L'étude quantitative de la réaction en γ pour le composé I(3) n'a pu être faite; par conséquent, dans le Tableau 1, nous indiquons seulement la valeur minimum qu'atteint nécessairement K_α , puisque $\Phi_0(\text{RSH}) = 0,420$ est la valeur maximum que ne peut dépasser la constante de vitesse de la réaction en γ , K_γ .

Les propriétés spectroscopiques de la durée de vie de phosphorescence de certains des composés étudiés* sont rapportées dans le Tableau 3.

Discussion et conclusions

(a). La détermination de $\Phi(\text{ISC})$ par la méthode de transfert d'énergie triplet sur le *cis*-piperylène est entachée de grosses erreurs, surtout dans le cas des composés I(1), I(2) et I(3). Cependant, la similitude des résultats obtenus pour I(2) par cette méthode et par la méthode de transfert d'énergie sur le naphthalène (voir Tableaux 1 et 2) confirme la validité des $\Phi(\text{ISC})$ trouvés.

Les $\Phi(\text{ISC})$ des alkylphénones étudiées, excepté celles substituées en position *ortho*, se situent entre 0,66 et 1. Les $\Phi(\text{ISC})$ pour le composé I(2) serait de l'ordre de 1.

La présence du groupement uréthane en position β du carbonyl n'influence donc pas sensiblement le processus d'intercombinaison.

Or, d'après Wagner et coll. [3, 4], le groupement amino en position α et γ abaisse le $\Phi(\text{ISC})$ des alkylphénones: 0,58 et $\leq 0,01$ respectivement pour le γ -diméthylamino-butylphénone et l' α -diméthylamino-acétophénone et 1 dans le cas des alkylphénones correspondantes non substituées par le groupement amino. Cet effet, suivant l'hypothèse des auteurs, est dû à l'extinction intramoléculaire de l'état singulet $n\pi^*$ par un processus de transfert de charge, dont le site est l'atome d'oxygène cétonique et l'atome d'azote

* Nous remercions F. Lahmani (Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Orsay) pour l'aide qu'elle nous a apportée dans cette partie de notre travail.

amino; il est d'autant plus grand que le groupement amino est proche du carbonyle. Lorsqu'on remplace une fonction amino par une fonction uréthane où le groupement carbonyle retient le doublet de l'azote, l'effet en question est plus petit ou nul.

(b). L'introduction d'un groupement uréthane dans une alkylphénone ne produit pas d'effet important sur les constantes de vitesse K_α , puisque les valeurs trouvées pour les composés I(1) et I(2) sont peu différentes de celles trouvées pour les benzylphénones par Lewis et coll. [9] et par Heine [12]. Mais contrairement aux résultats de Lewis [9], le taux de recombinaison des radicaux dans la cage consécutive à la scission en α serait, pour le composé I(2) peu important ($\Phi_0(\text{RSH}) \cong 0.950$).

Pour les composés I(3), $K_\alpha \geq K_\gamma$; tandis que pour les quelques alkylphénones étudiées jusqu'ici [13], ce rapport se trouve inversé. Nous attribuons la prédominance de la réaction de scission en α dans le cas du composé I(3), par rapport à la photo-élimination en γ , au fait que cette dernière est défavorisée pour des raisons de configuration, la chaîne benzyluréthane amenant des contraintes stériques supplémentaires.

(c). Le $\Phi(\text{ISC})$ des *para*-hydroxyalkylphénones II(3), II(4) et III est de l'ordre de 1, cependant la scission en α ne semble pas se produire. Nous sommes tentés d'attribuer l'absence de réactivité de ces composés à la nature de leurs états triplets les plus bas. Ceux-ci auraient le caractère $\pi\pi^*$, comme c'est le cas pour les états triplets du *para*-hydroxybutirophténone [14, 15] et du *para*-méthoxypropriophénone [16]. En effet, la durée de vie de la phosphorescence τ_p du II(4)*para* et du III *para* est de l'ordre de 0,3 s et 0,8 s.

Bibliographie

- 1 N. J. Turro, Molecular Photochemistry, Benjamin, New York, 1967, p. 224.
- 2 H. Keroulas, C. Ouannes et R. Beugelmans, Bull. Soc. Chim. (à paraître).
- 3 P. J. Wagner, A. E. Kempainen et T. Jellinek, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 7512.
- 4 P. J. Wagner et T. Jellinek, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 7328.
- 5 F. D. Lewis, R. W. Johnson et D. E. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 6090.
- 6 P. J. Wagner, A. E. Kempainen et H. N. Schott, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 5604.
- 7 A. A. Lamola et L. J. Sharp, J. Phys. Chem., 70 (1966) 2634.
- 8 L. Salem, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 3486.
- 9 F. D. Lewis et J. G. Magyar, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 5973.
- 10 P. J. Wagner et I. Kochevar, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 2232.
- 11 O. Chapman, Organic Photochemistry, Marcel Dekker, New York, Vol. 3, 1973, p.56.
- 12 H. G. Heine, Tetrahedron Lett., (1972) 3411.
- 13 F. D. Lewis et T. A. Hillard, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 3852.
- 14 E. J. Baum, J. K. S. Warn et J. N. Pitts Jr., J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 2652.
- 15 D. R. Kearns et W. A. Case, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 5087.
- 16 N. Kanamura, M. E. Long et E. C. Lim, Chem. Phys. Lett., 26 (1974) 1.