

Short Communication

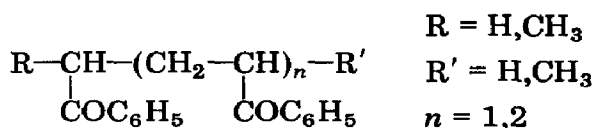
Photochimie des oligomères dimères et trimères de la polyacrylophénone II: Transfert d'énergie triplet-triplet pour les oligomères dimères

ROGER SALVIN et JEAN MEYBECK

Laboratoire de Chimie Organique Industrielle et Laboratoire de Photochimie Associé au
C.N.R.S. no. 135, Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3 rue A. Werner, 68093
Mulhouse, Cédex (France)

(Reçu le 10 janvier 1977; révisé le 27 avril 1977)

Dans une première publication [1] nous avons entrepris l'étude de la photochimie d'une série d'oligomères de la polyacrylophénone (PAP) de formule générale



Nous avons montré que les coupures dues aux réactions de Norrish type II s'orientent du côté du carbonyle le moins substitué en α et que les coupures au centre des triades des oligomères trimères se font avec la même efficacité que pour les carbonyles substitués en α par un groupe CH_3 .

Dans le présent travail nous examinons les cinétiques de désactivation des états triplets des différents carbonyles des oligomères dimères par le méthyl-1-naphtalène (MeN) afin d'obtenir des indications sur la réactivité de ces états excités.

1. Résultats et discussions

A chaque oligomère dimère on peut associer des droites de Stern-Volmer caractéristiques de chaque fonction carbonyle à laquelle correspondent des photoproduits bien déterminés comme le montre la Fig. 1.

1.1. Oligomère 2 HH: influence de la substitution en γ de la fonction carbonyle par un groupe benzoylé

L'inhibition de la formation d'acétophénone pour le dérivé 2 HH conduit à une droite de Stern-Volmer de pente $K_{SV} = 180 \text{ l mol}^{-1}$, dans le cas de la valérophénone (VAL) $K_{SV} = 32 \text{ l mol}^{-1}$ [2]. En supposant les constantes de désactivation du même ordre de grandeur dans les deux cas on arrive à la relation

$$\text{durée de vie } \tau \text{ du triplet 2 HH} = 5 \times \text{durée de vie } \tau \text{ du triplet VAL}$$

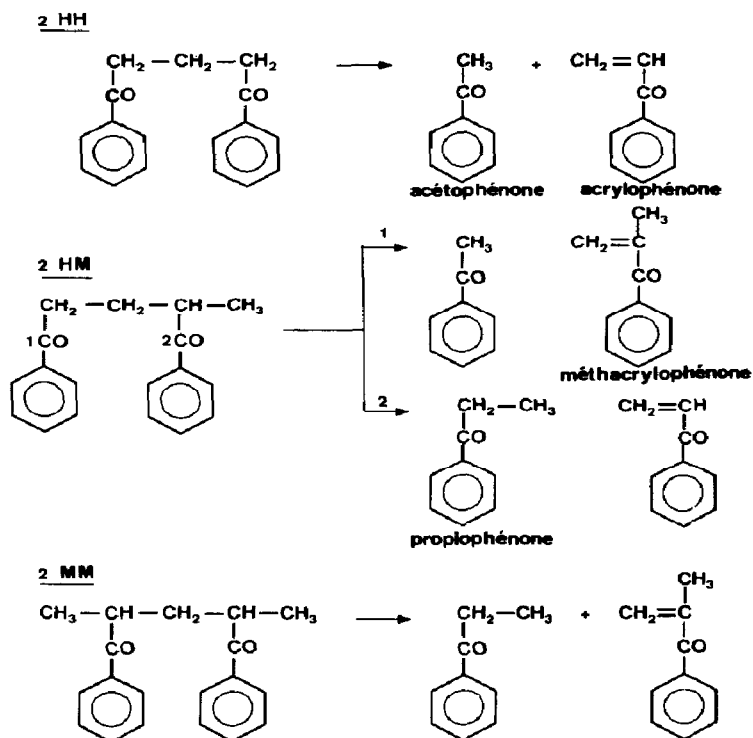


Fig. 1. Réactions de Norrish II pour les oligomères dimères.

TABLEAU 1

Valeurs de K_{SV} pour le 2 HH et quelques butyrophénones substituées en γ pour les restes R électroattracteurs, d'après Wagner [3]

R	K_{SV} ($l \text{ mol}^{-1}$)
CN	1300
CH_2CN	516
COOCH_3	490
$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	131
$\text{CO}\phi$ (2HH)	180
$\text{CH}_2\text{CO}\phi$	55

L'effet électroattracteur du groupe benzoyle diminue l'enthalpie de la liaison C—H dans le cas du dérivé 2 HH, alors que dans le cas de la VAL, par contre, l'effet donneur du groupe CH_3 augmente cette enthalpie.

Le Tableau 1 représente les valeurs des K_{SV} dans certains cas de substitution en γ de butyrophénones par des groupes électroattracteurs [3]. On trouve dans l'ordre croissant: $\text{CN} > \text{COOCH}_3 > \text{COC}_6\text{H}_5$.

1.2. Oligomère 2 HM: interaction intrachromophorique

Les courbes d'inhibition de la formation d'acétophénone, de propiophénone et de l'ensemble acrylophénone + méthacrylophénone conduisent à une même droite de Stern-Volmer de pente $K_{SV} = 68 \text{ l mol}^{-1}$.

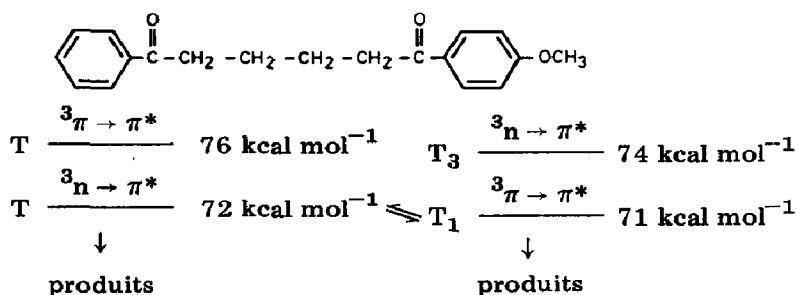
En supposant que le rôle de l'empêchement stérique sur les constantes de vitesse de désactivation des triplets 1 et 2 est négligeable [4], on aboutit à une égalité des durées de vie de ces deux triplets.

Ceci va à l'encontre des travaux de Lewis [5] qui laisseraient prévoir des durées de vie différentes pour des triplets arrachant des atomes d'hydrogène de différentes labilités.

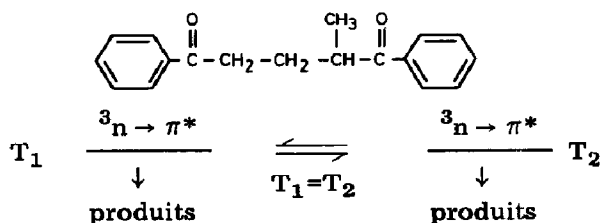
Nous pensons alors que cette identité des durées de vie est le résultat d'une interaction intrachromophorique qui conduit à un triplet unique pour la molécule.

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Wagner et Nakahira [6] avec le benzoyl-1-*p*-anisoyl-4-butane. Dans cette molécule bichromophorique les durées de vie des triplets benzoyle et *p*-anisoyle sont à peu près équivalents ($K_{SV} = 240$ et 370 l mol^{-1} respectivement) alors que les molécules individuelles isolées ont des durées de vie très différentes ($K_{SV} = 55$ et $10\,000 \text{ l mol}^{-1}$ respectivement).

Les auteurs ont alors pensé à un équilibre entre les deux états triplets avant la réaction d'abstraction d'hydrogène:



Un tel équilibre doit être possible pour le dérivé 2 HM, il serait d'autant plus facile à réaliser que les deux triplets ont la même énergie:



1.3. Oligomères 2 MM: influence de la configuration de l'oligomère

L'inhibition de la formation de propiophénone et de méthacrylophénone pour les dérivés 2 MM racémique et méso conduisent aux résultats suivants: $K_{SV}(\text{méso}) = 52 \text{ l mol}^{-1}$ et $K_{SV}(\text{racémique}) = 255 \text{ l mol}^{-1}$.

Il est fait mention dans la littérature de l'influence de la constance de vitesse de désactivation triplet-triplet dans le cas d'une induction asymétrique [7].

Ce type de transfert particulier nécessite un contact très étroit des deux partenaires, contact plus spécifique que pour un transfert classique triplet-triplet. Nous pensons alors que ce facteur de 4,9 observé entre les constantes de Stern-Volmer pour les dérivés méso et racémiques 2 MM est dû plutôt à une différence dans les durées de vie des états triplets qu'à un effet de la stéréochimie sur les constantes K_q .

Les diastéréoisomères ont également en solution, des conformations privilégiées. Pour les dimères vinyliques à substituant encombrant ces conformations correspondent aux isomères rotationnels *trans-trans* pour le dérivé racémique et *trans-gauche* pour le dérivé méso [8].

A l'état excité, les diastéréoisomères ont certainement aussi des configurations privilégiées identiques ou différentes de celles de l'état fondamental. On peut alors penser que la réaction d'abstraction d'hydrogène et les réactions intrachromophoriques qui nécessitent une géométrie spécifique de la molécule soient particulièrement dépendantes de la conformation de la molécule.

1.4. Influence de l'oxygène sur la désactivation

Les constantes de Stern-Volmer obtenues ne sont pas modifiées par la présence d'oxygène à cause de la courte durée de vie des états excités. Toutefois le comportement du dérivé 2 HM où la formation de propiophénone est inhibée en présence d'oxygène reste à éclaircir [1]; cela peut s'expliquer peut-être par le fait que les biradicaux intermédiaires ont des réactivités différentes vis-à-vis de l'oxygène par suite d'un grand écart entre leurs durées de vie.

2. Conclusions

Les expériences de désactivation en solution à l'aide d'un inhibiteur d'état triplet ont montré :

(1) dans le cas du dibenzoyl-1,3-butane (2 HM), l'existence de transfert d'énergie intrachromophorique pouvant conduire à un équilibre des durées de vie des triplets des carbonyles individuels (c'est à notre connaissance la première fois qu'une preuve directe d'une telle interaction entre chromophores identiques est donnée);

(2) dans le cas des dibenzoyl-2,4-pentane (2 MM), l'importance de la conformation de la molécule sur la durée de vie de l'état triplet liée aux exigences stéréoélectroniques pour la réaction d'abstraction d'hydrogène de Norrish type II et pour les réactions intrachromophoriques.

Ainsi la durée de vie du triplet 2 MM racémique serait beaucoup plus grande que celle du triplet 2 MM méso.

Des mesures de photolyse laser pico et nano seconde sont en cours; elles devraient permettre la mesure directe des durées de vie des états excités et par là-même de vérifier nos hypothèses*.

Références

- 1 R. Salvin, J. Meybeck et J. Faure, *J. Photochem.*, 6 (1976/77) 9.
- 2 P. J. Wagner et A. E. Kemppainen, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5898.
- 3 P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 168.
- 4 P. J. Wagner, J. M. McGrath et R. G. Zepp, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6883.
- 5 F. D. Lewis et T. A. Hilliard, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 385.
- 6 P. J. Wagner et T. Nakahira, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8474.
- 7 C. Ouannes, R. Bengelmans et G. Roussi, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8472.
- 8 T. Shimanouchi, M. Tasumi et Y. Abe, *Makromol. Chem.*, 86 (1975) 4.
- 9 J. Faure, J. P. Fouassier, D. J. Lougnot et R. Salvin, *Eur. Polym. J.*, à paraître.

*Depuis l'envoi à l'éditeur de ce manuscrit, les premières mesures, effectuées sur les dérivés 2 MM, montrent effectivement que la durée de vie triplet de la forme racémique est supérieure à celle de la forme méso. Les résultats feront l'objet d'une prochaine publication [9].