

CARACTERISTIQUES PHOTOCHEMIQUES DE QUELQUES CETONES POLYCYCLIQUES : REACTIVITE DU CETENE INTERMEDIAIRE

HÉLÈNE BRUN, GÉRARD PERICHET, PIERRE MEALLIER et BERNARD POUYET

Laboratoires de Photochimie, Université Claude Bernard Lyon I, 43, Boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex (France)

(Reçu le 20 juillet, 1986)

Résumé

La photoréactivité de la cédranone, de la longihomocamphénylone et de la clovanone, cétones polycycliques dérivées d'hydrocarbures sesquiterpéniques naturels, met en jeu l'intermédiaire cétène. Celui-ci peut soit s'additionner sur les solvants protiques, tels que les alcools, pour former les esters correspondants, soit se décarbonyler dans les solvants aprotiques. Cette décarbonylation n'intervient que si l'énergie vibrationnelle du cétène est suffisamment élevée et conduit à un carbène avec un bon rendement. Par rapport aux résultats dans les solvants aprotiques, en présence d'alcool le rendement quantique de photoréactivité est supérieur, tandis que le rendement quantique de phosphorescence est plus faible.

Summary

The photoreaction of some polycyclic ketones, derived from natural sesquiterpenic hydrocarbons, involves the formation of the ketene intermediate. This ketene can either add to protic solvents such as alcohols to give the corresponding esters, or decarbonylate in aprotic solvents. This decarbonylation of the ketene occurs only if its vibrational energy reaches a sufficient level, and leads to a carbene with a good yield. In comparison with aprotic solvents, the quantum yield of photoreactivity is increased when alcohol is present, while the quantum yield of phosphorescence is lower.

1. Introduction

La photoréactivité de la cédranone 1, de la longihomocamphénylone 2 et de la clovanone 3 (Fig. 1), cétones polycycliques obtenues à partir de composés sesquiterpéniques naturels, met en jeu le processus primaire de Norrish I, caractéristique des cyclohexanones ou cyclopentanones. Mais la

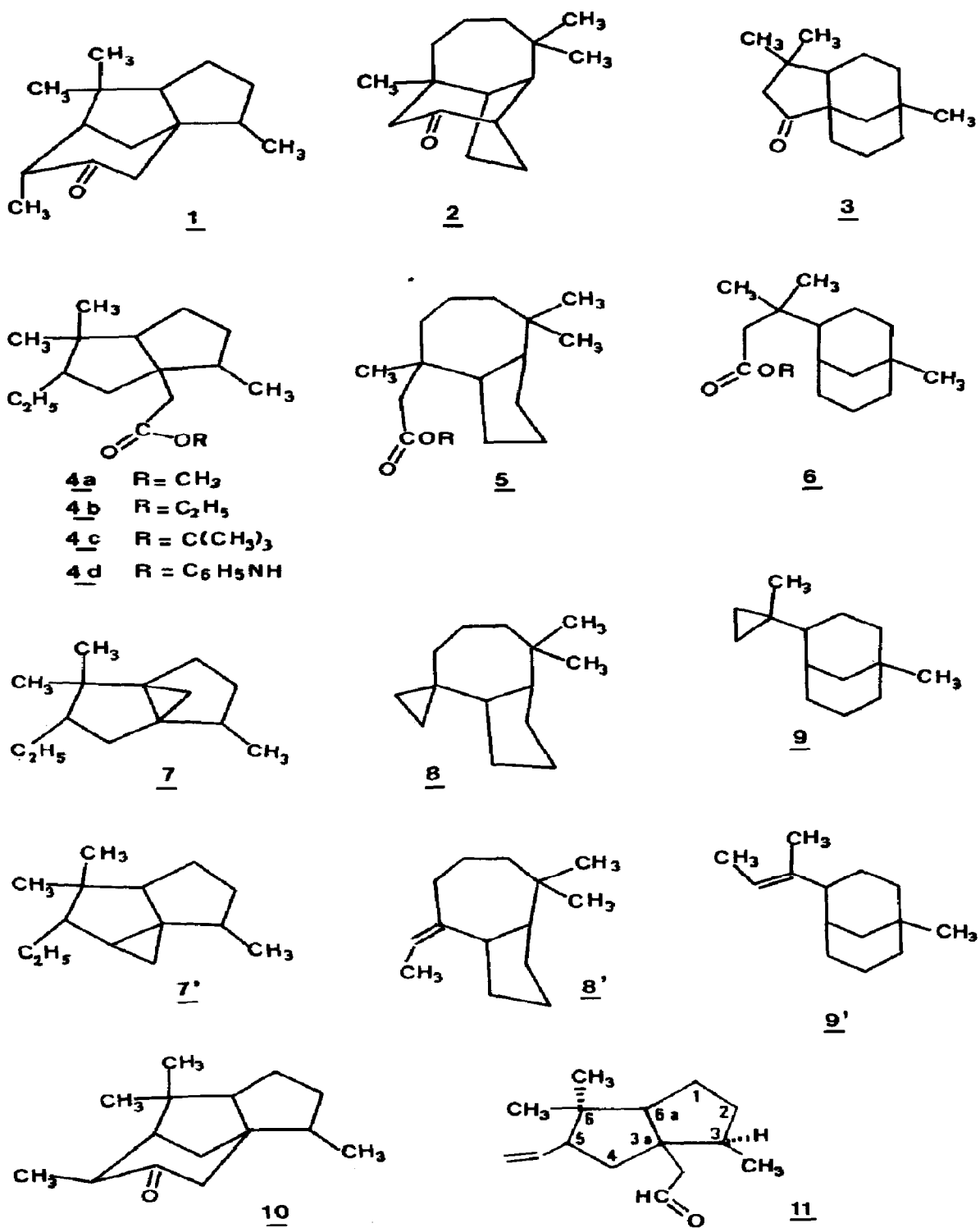


Fig. 1. Formules des différents composés.

structure de ces cétones permet d'induire presque exclusivement l'évolution du biradical vers l'intermédiaire cétène. En effet, les hydrogènes en β du carbonyle, susceptibles de conduire à un dérivé de type énal, ne sont pas en position favorable. Cette étude met ainsi en évidence la réactivité de ces cétènes encombrés, pour lesquels l'influence des divers paramètres expérimentaux révèle des propriétés particulières.

2. Partie expérimentale

Les irradiations ont été réalisées avec des lampes à vapeur de mercure haute pression Philips HP 125 ou Hanovia 450, dans des réacteurs de type plongeant en quartz ou en Pyrex, thermostatés, sur des solutions 0,1 M ou 1 M dégazées.

Les dosages ont été effectués par chromatographie gazeuse sur Perkin-Elmer 900 et Girdel 3000, avec des colonnes capillaires de type Golay imprégnées de carbowax 20 M ou de silicone OV 101. L'étalon interne était l'octadécane ou le palmitate de méthyle.

Les différents composés ont été séparés généralement par chromatographie d'adsorption sur colonne de silice, avec pour éluant l'éther de pétrole puis des mélanges éther de pétrole/éther éthylique de 95/5 à 80/20 (pourcentages en volume). Ils ont été purifiés par chromatographie gazeuse préparative avec des colonnes 1/4", de phase carbowax 20 M à 20% ou silicone SE 30.

Les mesures de rendements quantiques de photoréactivité ont été effectuées dans des tubes dégazés à l'état gelé et scellés, et irradiés dans un manège tournant [1]. Ils ont été mesurés pour une irradiation polychromatique dans du quartz, ou à 313 nm, obtenus par des filtres liquides [2], sur des solutions 1 M. Les taux de conversion de la cétone de départ étaient de l'ordre de 10%, la durée de réaction, variable selon les solvants, étant établie d'après les études cinétiques. Les mesures d'intensité lumineuse ont été déterminées par actinométrie [3].

Les résultats indiqués résultent de la moyenne de 3 mesures.

Les études de désactivation de l'état triplet ont été établies en présence de *trans*-1,3-pentadiène, ajouté en concentrations de 5×10^{-3} M à 10^{-1} M dans des solutions 0,1 M de cédranone. L'irradiation était pratiquée au moyen du manège tournant dans des tubes scellés, pour des taux de conversion voisins de 15% en l'absence de désactivateur. Les analyses par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire de phase OV 101, en programmation de température de 20 à 200 °C, ont permis de doser à la fois les isomères *cis* et *trans* du pentadiène et les composés de la photoréaction.

Les mesures de l'influence de l'intensité lumineuse ont été effectuées avec des filtres absorbants, de diverses densités optiques, pour des solutions 0,1 M et un taux de conversion de 25% de la cétone en l'absence de filtres.

L'ensemble de cette étude a été réalisée avec la cédranone 1 et les principaux résultats ont été vérifiés sur les cétones 2 et 3.

3. Résultats

Les facteurs prépondérants de la photoréactivité des cétones 1 - 3 sont la nature du solvant et l'énergie d'irradiation. L'intermédiaire cétène, formé par transfert des hydrogènes en α du carbonyle à partir du biradical classique, peut

(i) soit s'additionner sur le solvant lorsque l'irradiation s'effectue en présence d'alcools ou de cyclohexylamine, conduisant ainsi aux composés 4, 5 et 6 respectivement à partir des cétones 1 - 3.

(ii) soit se décarbonyler dans les solvants aprotiques pour former les dérivés cyclopropaniques ou éthyléniques 7, 7' - 9, 9'.

Lorsque ces deux voies sont simultanément possibles, l'addition sur le solvant est nettement prépondérante en présence d'éthanol ou de méthanol. Mais avec le *t*-butanol, les deux évolutions du cétène sont compétitives pratiquement à égalité [3].

La décarbonylation des cétones étudiées présente des caractéristiques particulières : elle ne se produit que dans certaines conditions expérimentales et intervient au niveau de l'intermédiaire cétène. La structure des dérivés cyclopropaniques ou éthyléniques 7 - 9', qui en découlent traduit la formation d'un carbène [4] résultant de la décarbonylation du cétène. Par contre généralement, la décarbonylation de cétones polycycliques en phase liquide est observée quelle que soit la nature du solvant [5] et intervient directement au niveau du biradical.

Les relations linéaires de Stern-Volmer [6], obtenues par désactivation par le 1,3-pentadiène, pour la disparition de la cétone 1 et pour la formation des principaux composés de la photoréactivité, montrent que la réaction a lieu essentiellement à partir de l'état triplet, quels que soient les solvants ou la longueur d'onde employés [3]. L'ordre de grandeur de la durée de vie de l'état excité que l'on peut déduire de cette étude est plus élevé que pour les cyclohexanones monocycliques homologues, ce qui peut être attribué à une certaine stabilisation, due à la rigidité du squelette (Tableau 1).

Pour un même domaine de longueur d'onde d'irradiation, le solvant influe sur la nature des produits formés, mais également sur les rendements quantiques de photoréactivité et de phosphorescence des cétones 1 - 3. Ainsi,

TABLEAU 1

Durée de vie de l'état excité, d'après la relation de Stern-Volmer

Solvant	Cétranone 1	Méthyl-2-cyclohexanone [7]	Diméthyl-2,2-cyclohexanone [8]
Cyclohexane	$20 \times 10^{-9} \text{ s}^a$	$2 \times 10^{-9} \text{ s}$	$0,5 \times 10^{-9} \text{ s}$
Ethanol ou méthanol	$16 \times 10^{-9} \text{ s}^b$	$4 \times 10^{-9} \text{ s}$	

$$^a k_q = 6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [6].$$

$$^b k_q = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [7].$$

TABLEAU 2

Rendements quantiques de la cédranone

<i>Solvants</i>	ϕ_{CD} (cétone disparue)	Principaux composés formés	Rendements de formation	ϕ_{4b}/ϕ_{CD}	$\phi_{7+7'}/\phi_{CD}$	ϕ_{10}/ϕ_{CD}
Ethanol, $\lambda > 250$ nm	0,65	4b 10 11 ^a	0,42 0,13 0,06	0,64		0,20
Ethanol, $\lambda = 313$ nm	0,66	4b 10 11 ^a	0,37 0,19 0,08	0,56		0,29
Hexane, $\lambda > 250$ nm	0,18	10 11 ^a	0,11 0,05		0,28	0,61
Cyclohexane, $\lambda = 313$ nm	0,14	10 11 ^a	0,11 0,02			0,78
Benzène, $\lambda = 313$ nm	0,20	10 11 ^a	0,13 0,06			0,65

^aPhotochimiquement non stable.

lorsque l'intermédiaire cétène est stabilisé par addition sur l'alcool, la réaction est environ 4 fois plus rapide. Le rendement quantique de disparition de la cétone 1 est sensiblement égal à la somme des rendements quantiques des principaux produits formés (Tableau 2).

D'autre part, on ne note pas de variation importante de ces valeurs avec la durée d'irradiation (Tableau 3). Ceci exclut la présence de réactions secondaires importantes, lorsque les conditions expérimentales permettent la transformation du cétène. D'autre part, la recombinaison du biradical de la cétone 1 peut être évaluée par la formation de l'isomère 10, dont le groupement méthyle en α du CO est en position exo. Le rendement quantique de cette épimérisation est pratiquement le même, quel que soit l'isomère irradié ($\phi_{1 \rightarrow 10} \approx 0,13$), ce qui rejoint la valeur déterminée par Hammond pour les cis-trans diméthylcyclohexanones [9]. Par rapport aux divers composés formés, la recombinaison du biradical est plus importante dans les solvants aprotiques (Tableau 2).

La nature du solvant modifie également les transitions radiatives : en effet, les rendements quantiques de phosphorescence à une même longueur d'onde, sont inférieurs dans les solvants protiques (Tableau 4). Les coefficients d'absorption pour la transition $n\pi^*$ mise en jeu varient peu selon les solvants (Tableau 5). Dans les solvants protiques, il semble donc que la photoréactivité de ces cétones soit favorisée, aux dépens de la phosphorescence : il y aurait ainsi un passage plus favorable de l'état triplet au biradical et par suite au cétène.

L'influence de la longueur d'onde d'irradiation est peu importante en milieu alcoolique : la formation des esters 4, 5 et 6 est un peu plus rapide par irradiation à travers du quartz, ce qui est conforme au spectre d'absorption des cétones étudiées. Par contre, dans les solvants aprotiques, la décarboxylation conduisant aux composés 7 - 9' n'est observée que par irradiation au-dessous de 300 nm (Tableau 6). Au-dessus de 300 nm, la recombinaison

TABLEAU 3

Photoréaction de la cédranone 1, en fonction du temps d'irradiation

Durée d'irradiation (h)	Ethanol pur ^a		95vol.%benzène- 5vol.%ethanol		Cyclohexane ^b
	ϕ_{CD}	ϕ_E	ϕ_{CD}	ϕ_E	ϕ_{CD}
0,5	0,65	0,48	0,62	0,40	0,14
1,0	0,66	0,48	0,60	0,38	0,16
1,5	0,65	0,46	0,58	0,35	0,16
2,0	0,60	0,45	0,60	0,37	0,11
3,0	0,58	0,40	0,60	0,38	0,14
4,0	0,62	0,45	0,58	0,36	0,12

ϕ_{CD} , rendement quantique de disparition de la cétone 1.

ϕ_E , rendement quantique de formation de l'ester 4b.

^a $\lambda = 313$ nm.

^b $\lambda > 250$ nm.

TABLEAU 4

Rendements quantiques de phosphorescence ϕ_p en fonction des solvants [15]

Cétone	ϕ_p dans MP ^a (290 nm)	ϕ_p dans EPA ^b
Cédranone $\lambda_{p\max} = 460$ nm	0,44	0,35
Longihomocamphénylone $\lambda_{p\max} = 480$ nm	0,55	0,10
Clovanone $\lambda_{p\max} = 460$ nm	0,21	0,10

^aMP, 40vol.%méthylcyclohexane-60vol.%isopentane.^bEPA, 60vol.%(éther éthylique)-20vol.%isopentane-20vol.%éthanol.

TABLEAU 5

Spectres d'absorption et d'émission des cédranones

Spectres	Solvant	Cédranone	Isocédranone
UV	Hexane	$\lambda_{1\max} = 220$ nm ($\epsilon = 25$)	$\lambda_{1\max} = 231$ nm ($\epsilon = 50$)
	Hexane	$\lambda_{2\max} = 298$ nm ($\epsilon = 27$)	$\lambda_{2\max} = 293$ nm ($\epsilon = 22$)
	Méthanol	$\lambda_{1\max} = 225$ nm	$\lambda_{1\max} = 237$ nm ($\epsilon = 44$)
	Méthanol	$\lambda_{2\max} = 293$ nm ($\epsilon = 28$)	$\lambda_{2\max} = 285$ nm ($\epsilon = 24$)
Fluorescence (20 °C)	MP	310 - 410 nm	310 - 410 nm
	Ethanol	310 - 405 nm	
Phosphorescence (température de l'air liquide)	MP	400 - 520 nm $\lambda_{\max} = 460$ nm	400 - 520 nm $\lambda_{\max} = 450$ nm
	EPA	400 - 520 nm	
		$\lambda_{\max} = 470$ nm	

TABLEAU 6

Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la décarbonylation des cétones 1 - 3 (solvant cyclohexane, $\theta = 20$ °C)

Longueur d'onde	Pourcentages formés ^a		
	Cétone 1	Cétone 2	Cétone 3
>250 nm	7,45	8,40	9,70
	7',28	8',25	9',20
>300 nm	7,0	8,0	9,0
	7',0	8',0	9',0

^aPourcentages exprimés par rapport à la cétone disparue, pour un taux de conversion de 70%.

du biradical est importante, mais la présence de produits secondaires traduit cependant la formation de l'intermédiaire cétène. Pour les cétones 2 et 3, aucun composé de photoréaction n'est identifiable dans ce cas. Cependant, la décarbonylation d'autres cétones cycliques en solution est observée à 307 ou 313 nm [10].

L'influence de l'énergie à fournir pour permettre la formation des composés 7 - 9' est également mise en évidence par variation de la température de la photoréaction, tout en restant en phase liquide. En effet, alors que la décarbonylation de cyclobutanones est encore possible à basse température [11], celle des cétones 1 - 3 est fortement diminuée par un abaissement de la température de réaction (Tableau 7). Ainsi à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cédranone 1 ne conduit pratiquement plus aux carbures 7 et 7'. D'autre part, une élévation de la température au-dessus de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne provoque pas de modification sensible des produits de photoréaction : la décarbonylation n'est pas augmentée, alors que pour d'autres cyclohexanones la formation de l'intermédiaire cétène est favorisée, par rapport aux autres évolutions du biradical. Ainsi le rapport énal/ester diminue lorsque l'on élève la température de photoréaction de cycloalcanones [12]. Dans notre cas, le niveau d'énergie nécessaire à la dissociation du cétène est atteint à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Au-dessus de 300 nm par contre, un début de décarbonylation commence à s'amorcer par élévation de la température. Il est à remarquer que l'on obtient sensiblement les mêmes résultats en irradiant : à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec $\lambda < 300\text{ nm}$ et à $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec $\lambda > 300\text{ nm}$.

La décarbonylation photochimique des cétènes obtenus par voie chimique est par ailleurs bien connue [4 - 13] et les travaux de Kirmse sur des cétènes encombrés formés chimiquement ont rejoint nos résultats [14]. En effet, il a été montré que la formation de carbènes était favorisée pour des cétènes inclus dans des structures polycycliques.

Dans notre cas, la formation des composés 7 - 9' pourrait résulter d'une réabsorption de l'intermédiaire cétène. Mais, s'il en était ainsi, nous aurions un processus de formation des hydrocarbures correspondants qui

TABLEAU 7

Influence de la température sur la décarbonylation de la cédranone 1

Principaux produits formés ^a	$\theta = -40\text{ }^{\circ}\text{C}^b$ ($\lambda > 250\text{ nm}$)	$\theta = +20\text{ }^{\circ}\text{C}^c$		$\theta = +60\text{ }^{\circ}\text{C}^c$	
		$\lambda > 250\text{ nm}$	$\lambda > 300\text{ nm}$	$\lambda > 250\text{ nm}$	$\lambda > 300\text{ nm}$
Composés 7	3	40	—	41	3
7'	1	25	—	23	2
Isomère 10	15	20	25	6	40

^aEn pourcentage calculés par rapport à la cétone disparue pour des taux de conversion de 60% - 70%.

^bSolvant, pentane.

^cSolvant, cyclohexane.

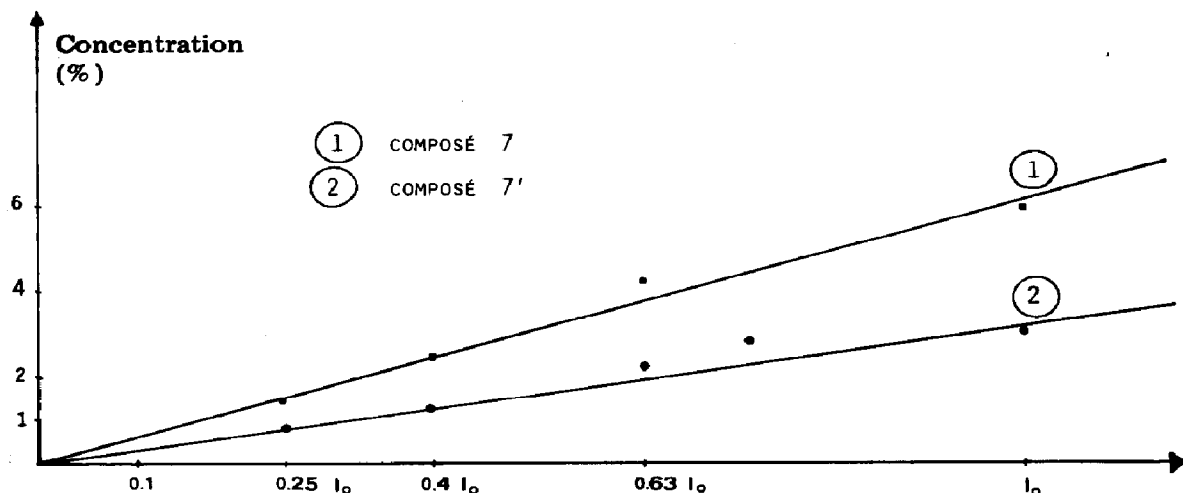


Fig. 2. Formation des dérivés 7 et 7' de la cédranone en fonction de l'intensité lumineuse.

serait biphotonique. Or leur formation est proportionnelle à l'intensité lumineuse reçue (Fig. 2), ce qui correspond à un processus monophotonique. De plus, la possibilité de déclencher la décarbonylation par élévation de la température, est en faveur de la réaction directe de cet intermédiaire.

4. Conclusion

Les propriétés spectrales d'absorption et d'émission des cétones polycycliques étudiées sont analogues aux caractéristiques du groupement carbonyle. Mais il faut remarquer pour ces cétones l'influence des solvants protiques sur le rendement quantique de phosphorescence et sur le rendement quantique de photoréaction. La formation des photoproduits résulte presque exclusivement du passage par l'intermédiaire cétène mis en jeu par le mécanisme de Norrish type I. La décarbonylation de ce cétène n'intervient que si l'énergie vibrationnelle est suffisante, celle-ci étant fournie soit par la longueur d'onde, soit par la température d'irradiation. La structure polycyclique de ces molécules favorise la formation de carbène et permet d'obtenir des dérivés cyclopropaniques avec de bons rendements. La réabsorption du cétène n'a pu être mise en évidence et permet d'envisager la décarbonylation directe de cet intermédiaire. Il existerait ainsi une possibilité pour ces cétènes encombrés, formés photochimiquement, d'atteindre directement le niveau de dissociation pour la perte du groupement CO, à partir d'un niveau vibrationnel élevé.

Références

- 1 F. M. Moses, R. S. Liu et B. M. Monroe, *Mol. Photochem.*, 1 (1969) 245.
G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola et N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3197.

- 2 J. G. Calvert et J. N. Pitts, *Photochemistry*, (1966) 752.
- 3 H. Brun, *Thèse 359*, 1979, Lyon.
H. Brun, *Thèse 8359*, 1983, Lyon.
- 4 W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 1971, p. 53.
- 5 J. E. Starr et R. H. Eatman, *J. Org. Chem.*, **31** (1966) 1393.
F. T. Thomas, B. Matuszowski et R. S. Givens, *J. Phys. Chem.*, **78** (1974) 2637.
I. M. Takakis et W. C. Agosta, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1978) 2387.
- 6 N. J. Turro, *Mol. Photochem.*, **1** (1967) 225.
J. C. Micheau, *Thèse 759*, 1977, Toulouse.
- 7 J. C. Dalton, K. Dawes, N. J. Turro, D. S. Weiss et J. A. Barltrop, *J. Am. Chem. Soc.*, **93** (1971) 7213.
J. C. Dalton et N. J. Turro, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **21** (1970) 499.
- 8 P. J. Wagner et R. W. Spoerke, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 4437.
- 9 W. B. Hammond et T. S. Yeung, *Tetrahedron Lett.*, **13** (1975) 1169.
- 10 F. T. Timothy, *J. Phys. Chem.*, **78** (1974) 2637.
- 11 N. J. Turro et W. E. Farneth, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 7425.
- 12 J. D. Coyle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, (1972) 683.
- 13 R. K. Lengel et R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 7495.
C. D. Hayden, D. M. Neumark, K. Shobatake, R. K. Sparks et Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982) 3607.
J. W. Rabalais, J. M. McDonald, V. Scherr et S. P. McGlynn, *Chem. Rev.*, **11** (1971) 95.
- 14 W. Kirmse, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 791; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20** (1981) 776.
- 15 G. Perichet et B. Pouyet, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **76** (1973) 37.