

UN NOUVEAU SYSTÈME PHOTOCHROME :
 LES ÉNOLS CHÉLATÉS CIS ET TRANS DE DIAROYLACÉTATES D'ÉTHYLE.

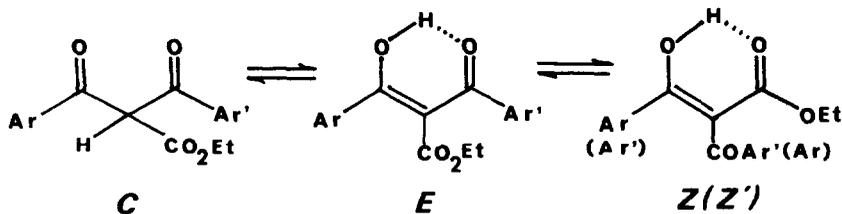
ETUDE EN PHOTOLYSE À ÉCLAIRS.

par P. COURTOT et J. LE SAINT

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bretagne Occidentale,
 6, Avenue Le Gorgeu, 29283 BREST-CEDEX, France.

(Received in France 20 November 1972; received in UK for publication 30 November 1972)

Nous avons montré (1) que les diaroylacétates d'éthyle du type $\text{ArCO}(\text{Ar}'\text{CO})\text{CHCO}_2\text{Et}$ existent en solution équilibrée sous trois ($\text{Ar}=\text{Ar}'$) ou quatre ($\text{Ar}\neq\text{Ar}'$) formes tautomères. Les énols chélatés vers le carbonyle cétonique, de configuration E, sont généralement minoritaires et présentent en RMN un hydroxyle vers 17 ppm, alors que les énols chélatés vers le carbonyle ester, de configuration Z donnent un signal à champ nettement plus fort, vers 13,5 ppm. La présence de substituants sur le noyau aromatique et les variations de polarité du milieu entraînent des modifications importantes du rapport C/(E+Z), mais les énols de type Z sont toujours plus stables que les énols de type E ($Z\% \sim 4 E\%$).



Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet de solutions équilibrées de β -dicétoesters présentent deux maximums intenses (2), l'un vers 280 nm correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique des tautomères énoliques, l'autre vers 245 nm provenant de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des tautomères cétonique et énoliques (la bande à 280 nm peut ainsi être utilisée pour le dosage global des énols). Il était donc intéressant (3) d'exciter électriquement les tautomères énoliques afin de modifier soit l'équilibre cétone-énols, soit les proportions relatives d'énols chélatés. L'étude a été effectuée en photolyse à éclairs (4) car ces systèmes reviennent rapidement à l'état d'équilibre initial.

C'est ainsi que l'excitation par un éclair d'une solution équilibrée de dibenzoyl-acétate d'éthyle dans l'hexane ($Ar=Ar'=C_6H_5$; 60% Z, 15% E et 25% C) fait apparaître un nouveau maximum d'absorption à 330 nm (fig.1). La disparition de ce maximum, suivie par spectrophotométrie cinétique (4), est relativement lente dans les solvants peu polaires à température ordinaire ($\tau_{\frac{1}{2}} = 10$ s dans l'hexane), elle est plus rapide dans les solvants polaires ($\tau_{\frac{1}{2}} = 10$ ms dans l'éthanol). La cinétique de déclin de l'espèce transitoire est du premier ordre et elle est accélérée catalytiquement en présence d'une amine tertiaire (tributylamine). Le nouveau maximum provient de la photoisomérisation cis-trans éthylénique de l'énol majoritaire Z, qui nécessite donc une rupture de la chélation, puis une isomérisation autour de la double liaison éthylénique, avec déplacement de l'équilibre énol-énol vers le tautomère minoritaire E. Nous avons vérifié qu'il ne s'agit pas d'un effet thermique et en outre la formation photochimique de l'énol E est proportionnelle à la puissance de l'éclair (une estimation du pourcentage de déplacement d'équilibre n'est par ailleurs pas possible en valeur absolue).

L'extension de cette nouvelle réaction photochrome à des diacylacétates d'éthyle diversement substitués nous a permis de confirmer qu'il s'agit bien d'une isomérisation mutuelle des énols : alors que le dérivé di-para-méthoxylé ($Ar=Ar'=p-MeOC_6H_4-$), qui n'est pas énolesé (100% de forme tricarbonylée dans l'hexane), ne donne pas de nouveau maximum, le dérivé di-para-nitré ($Ar=Ar'=p-NO_2C_6H_4-$), qui n'existe que sous forme énolesée (80% de Z, 20% de E), produit après photolyse par un éclair une nouvelle absorption à 340 nm.

Dans le cas du dithénylacétate d'éthyle ($Ar=Ar'=thiophényl-2$, 80% de C, 20% de Z dans $CDCl_3$ à 20°C, $\lambda_{max}^{hexane} = 290,260,250$ nm), il apparaît après photolyse un nouveau maximum à 370 nm, dont la durée de vie est de 60 s dans le tétrachlorure de carbone. L'espèce transitoire a une durée de vie suffisante dans ce cas pour que l'on puisse opérer en irradiation continue et tracer les courbes d'absorption sur un spectrophotomètre classique (la fig. 2 montre l'existence d'un point isobestique à 330 nm). Ce composé peut donc être considéré comme un photochrome, avec une absorption dans le violet et un retour rapide à l'état initial. La solution a été soumise à de nombreux éclairs sans qu'apparaissent d'autres composés ou de phénomènes de dégradation.

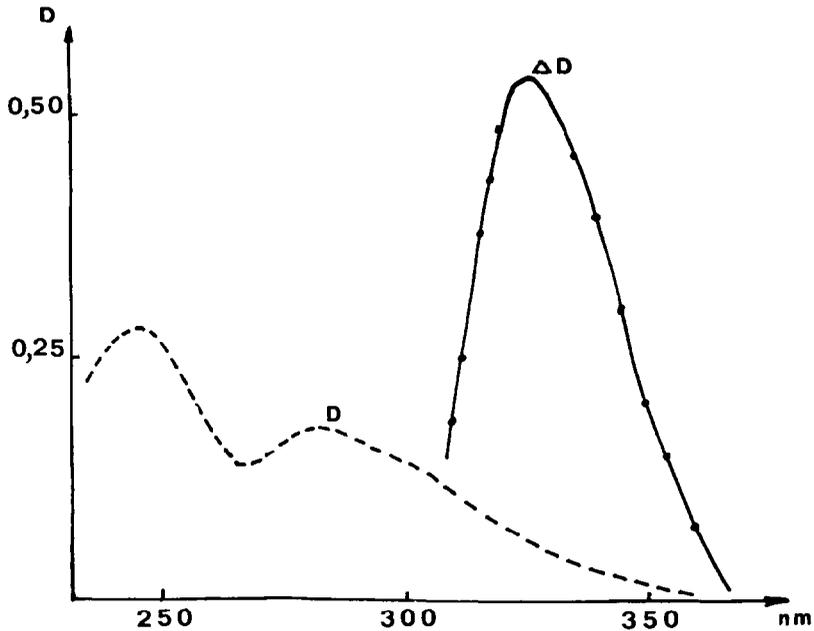
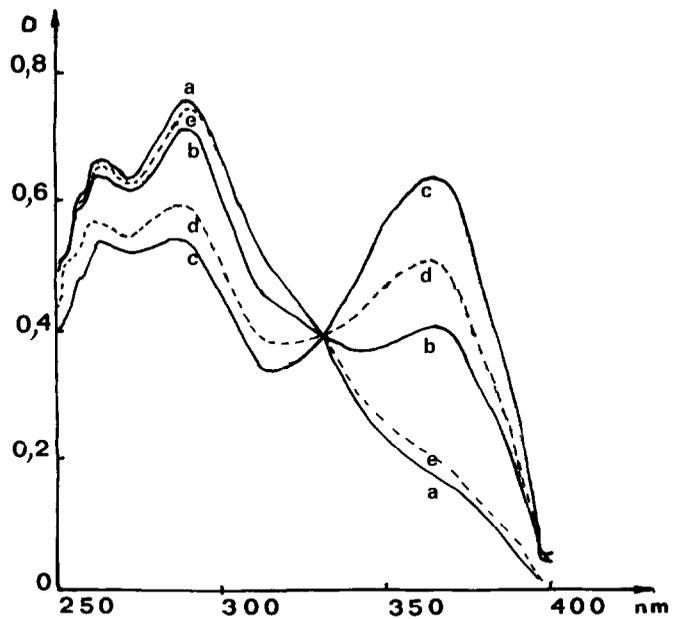


Fig.1 ---- D, Courbe d'absorption d'une solution équilibrée env. 10^{-4} M dans l'hexane de dibenzoylacétate d'éthyle (cuve de 1 cm).

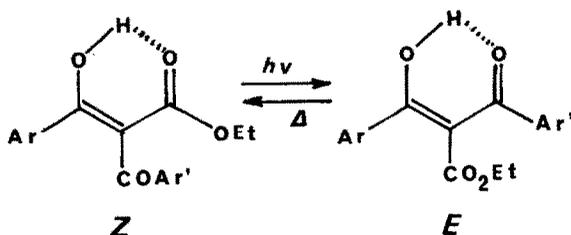
— ΔD , Nouveau maximum d'absorption obtenu après éclair de photolyse (en unités arbitraires, cuve de 20 cm).

Fig. 2 - Irradiation en lumière monochromatique ($\lambda = 300$ nm) d'une solution 10^{-5} M de dithénoyl-acétate d'éthyle dans l'hexane (courbes a,b,c) et retour thermique vers l'équilibre initial (courbes d,e, et a) (cuves de 1 cm).



Cette étude est étendue actuellement à des β -dicétoesters diversement substitués, afin d'obtenir des domaines spectraux plus larges.

En série β -dicarboxylée, nos essais sur des β -cétoesters et des β -dicétones (tels que dibenzoylméthane et benzoylacétate d'éthyle) font apparaître qu'une irradiation en photolyse à éclairs (5) des systèmes en équilibre diminue la proportion d'énol sans qu'il soit possible d'affirmer que c'est au profit du tautomère β -dicarboxylé ou d'un énol de configuration Z non chélaté (6).



BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. COURTOT et J. LE SAINT, C.R.Acad.Sci.,C,1972,274,426.
- (2) P. COURTOT et J. LE SAINT, Bull.Soc.Chim.France,1969(9),3281.
- (3) P. COURTOT et J. LE SAINT, Communication présentée au "IVe IUPAC Symposium on Photochemistry", Baden-Baden, Juillet 1972, Abstract n°9,p.28.
- (4) L'appareillage utilisé, réalisé en collaboration avec F. OLLIVIER, sera décrit dans un mémoire ultérieur.
- (5) R. ASTIER et Y.H. MEYER (J.Chim.Phys.,1968,90,1407), ont travaillé sur des composés β -dicarboxylés analogues, mais à 118K et ils obtiennent des résultats sensiblement différents.
- (6) P. MARKOV, L. SHISHKOVA et Z. ZDRAVKOVA, Tetrahedron Letters,1972(39),4017.