

SPECTRE ELECTRONIQUE DE LA FORME "TRANS" DU PHENYL-1 CYCLOHEPTENE

R. Bonneau, J. Joussot-Dubien, J. Yarwood et J. Pereyre

E.R.A. n° 167, Université de Bordeaux I - 33405 Talence (France)

(Received in France 29 September 1976; received in UK for publication 7 December 1976)

Abstract. Under continuous irradiation in a low temperature glass or by flash photolysis in fluid solution, 1-phenylcycloheptene gives rise to a transient absorption that is assigned to the strained "trans" form of the cycloalkene postulated to be the reactive intermediate in the photochemistry of cycloheptene derivatives.

Pour rendre compte de la stéréochimie des photoproduits obtenus lors de l'irradiation des dérivés du cycloheptène, on admet que l'intermédiaire réactif est une forme "trans" c'est-à-dire une forme tendue de la molécule dans laquelle la double liaison du cycloheptène est tordue d'un angle compris entre 90° et 180° (1-2). Mais, jusqu'à présent, aucun spectre d'absorption électronique d'un "trans" cycloheptène n'a été publié (3). Seul un spectre I.R. obtenu après photolyse de la 2-cyclohepténone en milieu rigide à basse température a été attribué à une telle forme "trans" (4-5).

Lorsqu'on irradie à 245 nm le phényl-1 cycloheptène ( $\approx 10^{-4}M$ ) dans un verre d'éthanol à 90K, une bande d'absorption apparaît vers 300 nm. Le système atteint rapidement un état stationnaire en dépit d'une importante absorption résiduelle à 254 nm. En supposant que le phényl-1 cycloheptène, I, et le photoproduit absorbant vers 300 nm, II, sont dans l'échantillon les deux seules espèces absorbant dans le domaine de longueurs d'onde considéré et que le coefficient d'extinction moléculaire de II est faible à 254 nm, on peut calculer le spectre d'absorption de II représenté sur la figure 1. Si l'on admet en outre que le rendement chimique de conversion de I en II est égal à l'unité, on obtient pour le coefficient d'extinction moléculaire de II à 305 nm une valeur égale à  $9 \times 10^3 M^{-1}cm^{-1}$ , voisine de celle du coefficient d'extinction de I à 248 nm.

A 90K, la nouvelle bande d'absorption à 305 nm reste stable pendant plusieurs heures après la fin de l'irradiation mais elle disparaît rapidement si l'on irradie l'échantillon à 313 nm tandis que simultanément l'absorbance à 248 nm augmente pour retrouver, ou presque, sa valeur initiale. La bande d'absorption à 305 nm disparaît également si le verre d'éthanol est réchauffé et fondu, mais alors l'absorbance à 248 nm ne retrouve pas sa valeur initiale.

A température ambiante, par spectroscopie éclair du phényl-1 cycloheptène en solution dans le méthanol, le cyclohexane et l'acétonitrile, on observe entre 350 et 280 nm, un spectre d'absorption transitoire tout à fait semblable au spectre présenté sur la figure 1. L'espèce responsable de cette absorption transitoire n'est pas sensible à la présence d'oxygène dans la solution mais, dans le méthanol, elle réagit avec les ions  $H^+$ , avec une constante

de vitesse de l'ordre de  $10^3 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ . La durée de vie de l'espèce transitoire dépend de l'intensité du faisceau d'analyse. Lorsque celui-ci est intense la durée de vie est d'une dizaine de secondes dans le cyclohexane et elle augmente jusqu'à environ 250 secondes lorsque l'intensité du faisceau d'analyse est réduite à la plus petite valeur compatible avec notre système de détection photométrique.

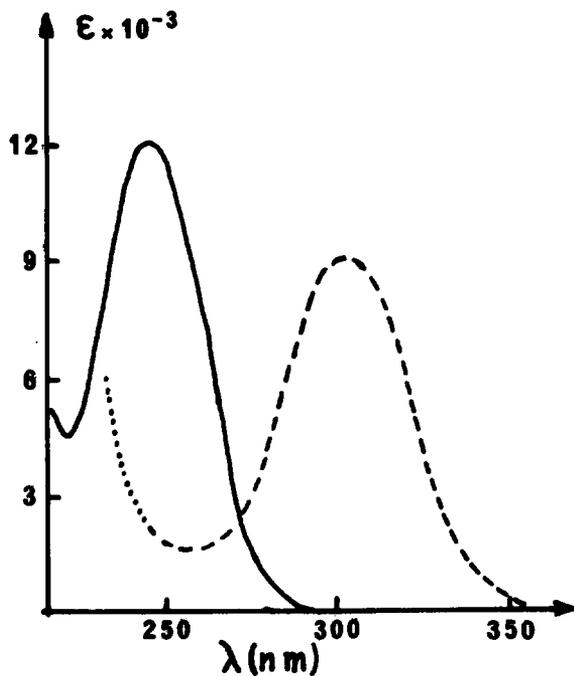


Figure 1 - Spectres d'absorption du phényl-1 cycloheptène (—) et du "trans" phényl-1 cycloheptène (---).

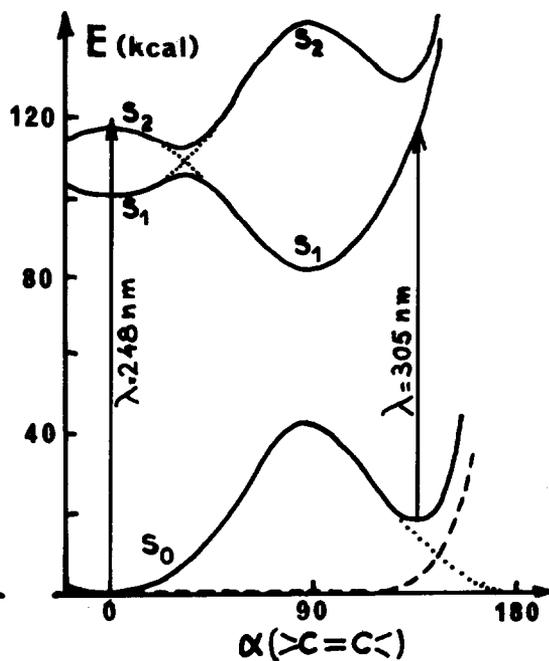


Figure 2 - Diagramme énergétique des états  $S_0$ ,  $S_1$  et  $S_2$  du phényl-1 cycloheptène en fonction de l'angle de torsion de la double liaison. (---) : tension du cycle.

La similitude des spectres d'absorption obtenus en milieu rigide à basse température et en spectroscopie éclair à température ambiante et le fait que l'irradiation par le faisceau d'analyse accélère la disparition de l'espèce transitoire tout comme l'irradiation à 313 nm provoque, à 90K, la disparition de l'espèce II ne laissent aucun doute sur le fait que l'on observe dans les deux cas la même espèce chimique. Celle-ci ne peut pas être l'état triplet du phényl-1 cycloheptène vu sa très longue durée de vie et son insensibilité à la présence d'oxygène. Le fait que cette espèce apparaisse aussi bien dans les solvants non polaires que dans les solvants polaires montre qu'il ne s'agit pas non plus d'une espèce zwitterionique stabilisée par le solvant telle que celle dont SALEM (6) à partir de calculs théoriques, prévoit l'existence possible pour certains composés éthyléniques.

Par contre, l'ensemble de résultats exposés ci-dessus s'interprète facilement si on attribue la bande d'absorption apparaissant entre 280 et 350 nm à la forme "trans" du phényl-1 cycloheptène :

1°) La disparition de l'espèce métastable, induite par l'irradiation à 313 nm ou par un faisceau d'analyse intense, est due à une photoisomérisation "trans-cis". De ce fait l'absorption à 248 nm caractéristique de la forme "cis" retrouve alors pratiquement sa valeur initiale.

2°) L'espèce "trans" ayant vraisemblablement une absorption non nulle à 254 nm, la compétition entre les photoisomérisations "cis-trans" et "trans-cis" rend compte du fait que l'irradiation à 254 nm en milieu rigide conduit à un état stationnaire.

3°) L'isomérisation thermique "trans-cis" et les différentes voies de réaction chimique de la forme "trans" autres que la réaction avec  $H^+$  telles que dimérisations ou réarrangements intramoléculaires sont des processus très lents puisque la durée de vie de la forme "trans" peut atteindre plusieurs centaines de secondes. La constante de vitesse de la réaction de la forme "trans" avec  $H^+$  étant de l'ordre de  $10^3 M^{-1} s^{-1}$ , il s'ensuit que cette réaction est pratiquement quantitative même pour de faibles concentrations d'acide. Pourtant, sous irradiation continue à 254 nm dans le méthanol, l'addition d'acide change la nature des photoproduits obtenus : le méthoxy-1 phényl-1 cycloheptane essentiellement en milieu acide (2) et un mélange complexe en absence d'acide ; mais elle ne modifie pratiquement pas le rendement quantique de disparition du phényl-1 cycloheptène. Ceci montre que l'isomérisation thermique "trans-cis" est beaucoup plus lente que les réactions de la forme "trans" autres que celle avec  $H^+$  : sa constante de vitesse est donc très probablement inférieure à  $10^{-3}-10^{-4} s^{-1}$  ce qui conduit à une énergie d'activation supérieure à 19-20 kcal/mole si on admet un facteur préexponentiel de l'ordre de  $10^{11} s^{-1}$ , valeur attendue pour un changement de configuration intramoléculaire.

4°) Le déplacement vers le rouge du spectre d'absorption de la forme "trans" par rapport à celui de la forme "cis" s'explique aisément si on considère les variations de l'énergie de la molécule dans son état fondamental,  $S_0$ , et dans ses deux premiers états excités,  $S_1$  et  $S_2$ , en fonction de l'angle de torsion de la double liaison,  $\alpha$ . Les courbes représentées sur la figure 2 sont obtenues en additionnant :

a) les variations d'énergie  $\pi$  dues à la torsion de la double liaison d'un système styrénique (7-8). L'état  $S_0$  présente la classique courbe en cloche avec un maximum pour  $\alpha = 90^\circ$ . Pour les faibles valeurs de  $\alpha$ , la torsion de la double liaison entraîne une augmentation de l'énergie de l'état  $S_1$ , dans lequel on considère que l'excitation localisée sur le groupement phényle, et une diminution de l'énergie de l'état  $S_2$  dans lequel l'excitation est principalement localisée sur la double liaison (7). Il s'ensuit que les courbes de potentiel des états  $S_1$  et  $S_2$  tendent à se croiser pour une valeur de  $\alpha$  de l'ordre de 20-30°. Ce croisement est évité grâce à un transfert d'énergie intramoléculaire entre le groupement phényle et la double liaison (8). Ainsi, pour les valeurs de  $\alpha > 45^\circ$ , on peut considérer que l'excitation est localisée sur la double liaison dans l'état  $S_1$ , qui présente donc un minimum d'énergie pour  $\alpha = 90^\circ$ , et sur le groupement phényle dans l'état  $S_2$  dont l'énergie sera maximum pour  $\alpha = 90^\circ$ .

b) les variations de l'énergie de tension du cycle à sept chaînons qui, l'examen de modèles moléculaires le montre, reste très faible pour des valeurs de  $\alpha$  inférieures à 120° environ (elle est alors de quelques kcal/mole, ordre de grandeur des énergies de changement de conformations des cycloalcanes à grands cycles (9)) puis augmente très rapidement pour des valeurs de  $\alpha$  supérieures. Le "trans" phénylcycloheptène apparaît alors comme une espèce dans laquelle

la double liaison est tordue d'un angle de 130 à 140° par rapport à la forme "cis" et dont les électrons  $\pi$ nesont que partiellement couplés, ce qui explique sa réactivité chimique. La figure 2 rend parfaitement compte de la présence vers 300 nm d'une forte bande d'absorption de la forme "trans" et d'une énergie de l'ordre de 20 kcal/mole pour l'isomérisation thermique "trans-cis".

Ce même type de courbes nous a permis d'interpréter de façon tout aussi satisfaisante les résultats que nous avons abtenus sur le "trans" phénylcyclohexène (10).

#### REFERENCES

- (1) P.E. EATON, Accounts Chem. Res. 1, 50 (1968).
- (2) P.J. KROPP, J. Am. Chem. Soc. 91, p. 5783 (1969).
- (3) En réalité, T.D. GOLDFARB a présenté au "First Chemical Congress of the North American Continent" (Mexico, Décembre 1975), un spectre d'absorption qu'il attribue à la "trans" cyclohepténone.
- (4) E.J. COREY, M. TADA, R. Le MAHIEU and L. LIBIT, J. Am. Chem. Soc. 87, 2051 (1965).
- (5) P.E. EATON and K. LIN, J. Am. Chem. Soc. 87, 2052 (1965).
- (6) L. SALEM and N.D. STÖHRER, J. Chem. Commun. p. 140 (1975).
- (7) M.G. ROCKLEY and K. SALISBURY, J. Chem. Soc. Perkin II, p. 1582 (1973).
- (8) M.C. BRUNI, F. MOMICCHIOLI, I. BARALDI and J. LANGLET, Chem. Phys. Letters, 36,484 (1975).
- (9) N.L. ALLINGER and J.T. SPRAGUE, J. Am. Chem. Soc. 94, 5734 (1972).
- (10) R. BONNEAU, J. JOUSSOT-DUBIEN, L. SALEM and A.J. YARWOOD, J. Am. Chem. Soc. 98, 4329 (1976).