

ETUDE PAR P.A.N.I.C. DE PHOTOREACTIONS DE DISELENIURES DE DIARYLMETHYL
 EN PRESENCE DE TRIPHENYLPHOSPHINE

G. Vermeersch et N. Febvay-Garot

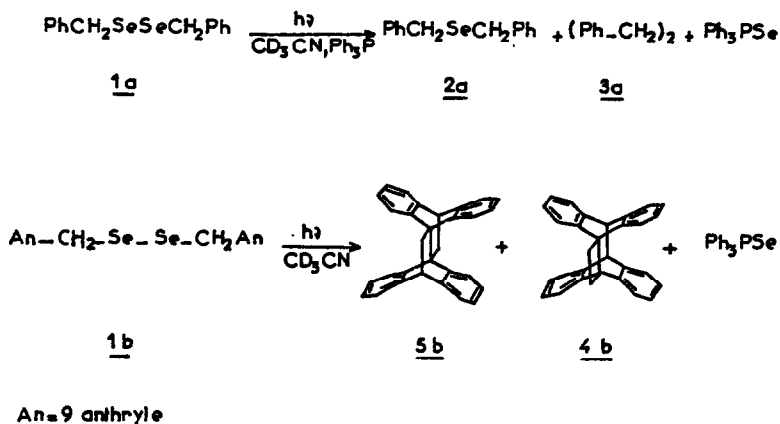
Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 59045 Lille Cedex (France)

S. Caplain, A. Couture et A Lablache-Combier

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Université des Sciences et Techniques de Lille,
 B.P. 36 59650 Villeneuve d'Ascq (France)

Les réactions thermiques et photochimiques de dérivés diséléniés ont fait l'objet d'études très récentes¹. Les produits obtenus lors de ces réactions ont conduit les auteurs à proposer que les réactions se déroulent suivant le même mécanisme radicalaire dans lequel la première étape est une coupure homolytique des liaisons Se-Se et C-Se.

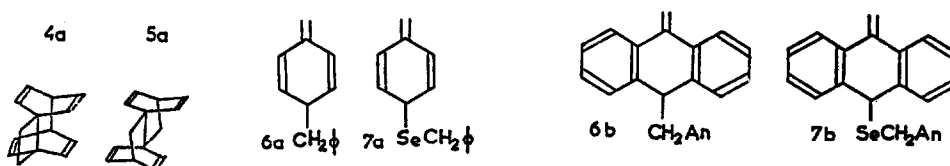
Nous avons appliqué les techniques de P.A.N.I.C. à cette réaction afin de déterminer la nature des radicaux formés et leur mode de recombinaison. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux diséléniures de benzyle 1a et de méthyl-9 anthracène 1b. Le schéma 1 résume ces études.



SCHEMA 1

Les autres polarisations obtenues correspondent à des produits instables et non isolés lors des études préparatives.

L'allure des signaux et les glissements chimiques observés par rapport au produit de départ 1a (fig. 1) nous amènent à attribuer l'effet net E à 1,90 ppm et l'effet de multiplet de phase AE + E à 1,78 ppm aux composés 4a et 5a homologues de 4b et 5b.



Enfin, des polarisations sont également observées pour les composés 6a et 6b, 7b. La formation de composés semibenzéniques de ce type a été rapportée récemment par Langhals et Fisher⁵ d'une part lors de l'étude de la photodécomposition de la dibenzylcétone (6a est un des produits de cette réaction) et par Borer, Kirchmayr et Rist⁶ au cours de la photodécomposition d'initiateurs de polymérisation.

Les polarisations observées⁷ correspondent à :

pour 6a (fig. 1) : CH_{2a} : doublet E à 4,75 ppm (a CH_{2a} < 0)
 H_b : doublet dédoublé E à 6,30 ppm (a H_b > 0)
 CH_{2d} : doublet AE à 2,75 ppm (a CH_{2d} < 0) (J_{cd} > 0)
 H_c : multiplet non résolu AE à 3,30 ppm (a H_c > 0)

pour 6b (fig. 2) : CH_{2a} : E à 5,90 ppm⁸ (a CH_{2a} < 0)
 CH_{2d} : doublet AE à 3,90 ppm (a CH_{2d} < 0) (J_{cd} > 0)
 H_c : triplet AE à 4,50 ppm (a H_c < 0)

pour 7b (fig. 2) : CH_{2a} : A à 5,90 ppm⁸ (a CH_{2a} < 0)
 CH_{2d} : A à 4,70 ppm (a CH_{2d} > 0)
 H_c : A à 4,98 ppm (a H_c < 0)

Aucune polarisation n'a pu être mise en évidence pour le composé 7a. Ces résultats nous permettent de proposer le schéma général 2 qui rassemble les divers processus de formation des composés.

Les études décrites dans cet article ont été réalisées en présence de Ph_3P pour deux raisons : la photolyse directe de 1a et 1b ne donne pas lieu à l'observation de signaux de P.A.N.I.C. ; le dépôt de Se lors de ces photolyses diminue considérablement la résolution des spectres de R.M.N..

Les figures 1 et 2 montrent les spectres enregistrés lors de l'irradiation² de solution 2×10^{-2} M/l de 1a et 1b dans CDCl_3 ou CD_3CN en présence de 6×10^{-2} M/l de Ph_3P .

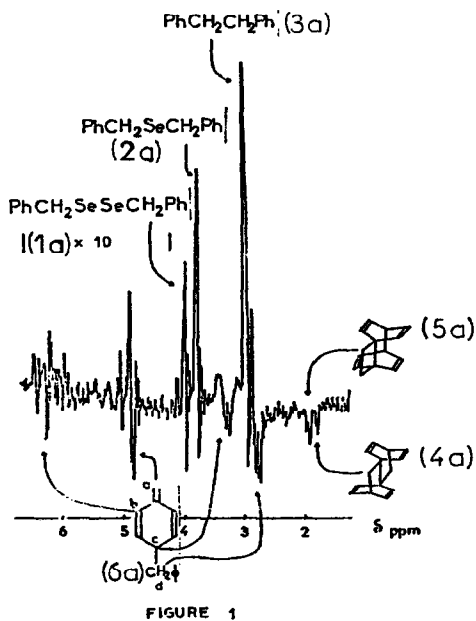
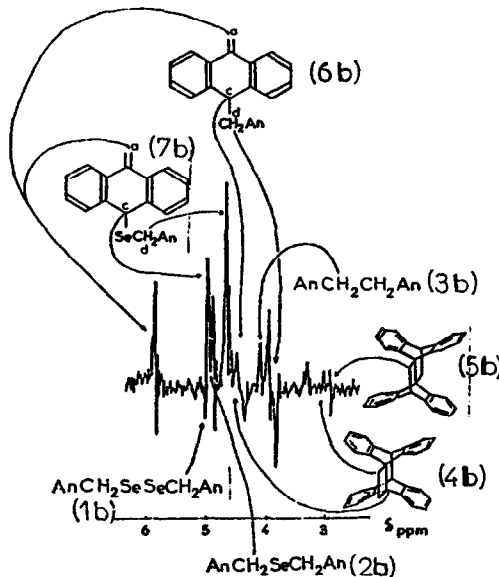


FIGURE 1

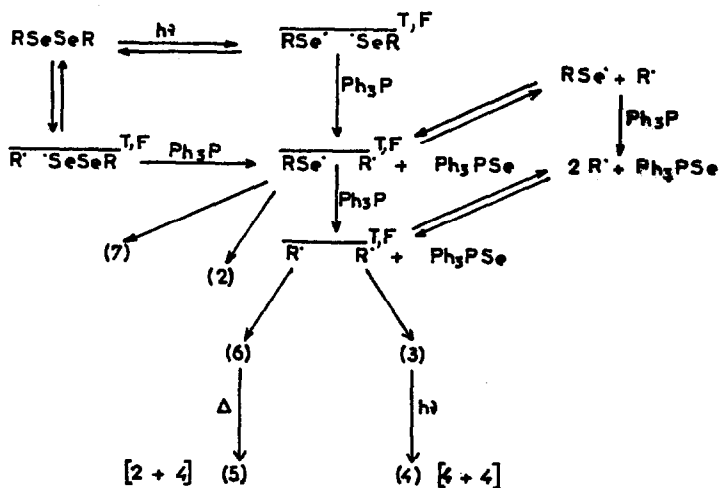


An = 9-Anthryl FIGURE 2

Les polarisations observées³ correspondent aux produit de départ, aux produits isolés lors des réactions préparatives et à d'autres composés non isolés lors des études thermiques ou photochimiques.

Dans le cas de 1a (fig. 1) on observe des polarisations (effet net) qui correspondent aux protons méthyléniques du diséleniure 1a (E à 3,95 ppm), du monoséleniure 2a (A à 3,80 ppm) et du diphenyl-1,2 éthane 3a (A à 3,01 ppm).

Dans le cas de 1b (fig. 2), les protons méthyléniques du produit de départ montrent un effet net E à 5,05 ppm ; ces mêmes protons présentent un effet net faible E à 3,05 ppm pour le composé 4b et un effet multiplet de phase AE à 2,90 ppm pour le lepidoptérène 5b. L'effet net A observé à 4,90 ppm peut être attribué au monoséleniure de méthyl-9 anthracène 2b. Ce composé qui n'a pu être isolé lors des manipulations photochimiques conduit très facilement, sous irradiation, à la formation de 4b et 5b. Des essais de P.A.N.I.C. sur ce produit ont conduit à l'obtention de polarisations identiques à celles observées dans le cas de 1b. De la même façon, l'effet net A à 4,12 ppm correspond au dianthryl-1,2 éthane 3b dont la photolyse ultérieure donne naissance au photoisomère 4b⁴.



SCHEMA 2

Les polarisations observées sont en accord avec celles calculées en appliquant les règles de Kaptein⁹ ($g \text{ R Se}^\bullet > g \text{ R}'^\bullet$)¹¹. Il faut noter que les polarisations nettes observées pour les produits 3a-b et 6a-b ne peuvent provenir de la paire symétrique $\bar{\text{R}}^\bullet\text{R}'^\bullet$ ($\Delta g = 0$) ; il faut donc faire intervenir dans le calcul des polarisations les paramètres de la paire précédente : cet effet, appelé "effet de mémoire", a déjà été observé dans d'autres études de P.A.N.I.C. faisant intervenir des paires symétriques¹⁰. D'autre part, les produits 4a-b et 5a-b ne provenant pas directement de la recombinaison d'une paire radicalaire, l'observation de signaux polarisés pour ces composés entraîne que le temps de relaxation des protons considérés est supérieur au temps de passage de 6 à 5 et de 3 à 4.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) (a) J.Y.C. Chu, D.G. Marsh et W.H.H. Gunther, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4905 (1975).
 (b) J.Y.C. Chu et D.G. Marsh, *J. Org. Chem.* 41, 3204 (1976).
 (c) J.Y.C. Chu et J.W. Lewicki, *J. Org. Chem.* 42, 2491 (1977).
- (2) S. Caplain et G. Vermeersch, *Org. Mag. Reson.* 8, 277 (1976).
- (3) Les glissements chimiques ont été attribués par comparaison avec des échantillons témoins.
- (4) R. Livingston et K.S. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3098 (1967).
- (5) H. Langhals et H. Fisher, *Chem. Ber.* 111, 543 (1978).
- (6) A. Borer, R. Kirchmayr et G. Rist, *Helv. Chim. Acta.* 61, 305 (1978).
- (7) La différence entre les glissements chimiques des protons CH_2 et CH_2 de 6a-b est la même (1,15 ppm) que celle observée pour les protons de 4a-b et 5a-b.
- (8) Les protons CH_2 de 6b et 7b ont les mêmes glissements chimiques. A cette fréquence, le signal apparaît d'abord en absorption (7b), s'annule et passe en émission 6b.
- (9) R. Kaptein, *Chem. Comm.* 732 (1971).
- (10) R. Kaptein, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6262 (1972).
- (11) Par analogie avec les valeurs de g pour des radicaux du type R^\bullet et RO^\bullet ; H. Fisher dans "Magnetic properties of free radicals", band I, vol. I, Springer Verlag.