

EFFET DE LONGUEUR D'ONDE ET CONTROLE PAR LA GEOMETRIE DE L'ETAT  
FONDAMENTAL DE LA PHOTOISOMERISATION DE DERIVES DE L'HEXATRIENE-1,3,5

P. COURTOT ET J.Y. SALAUN

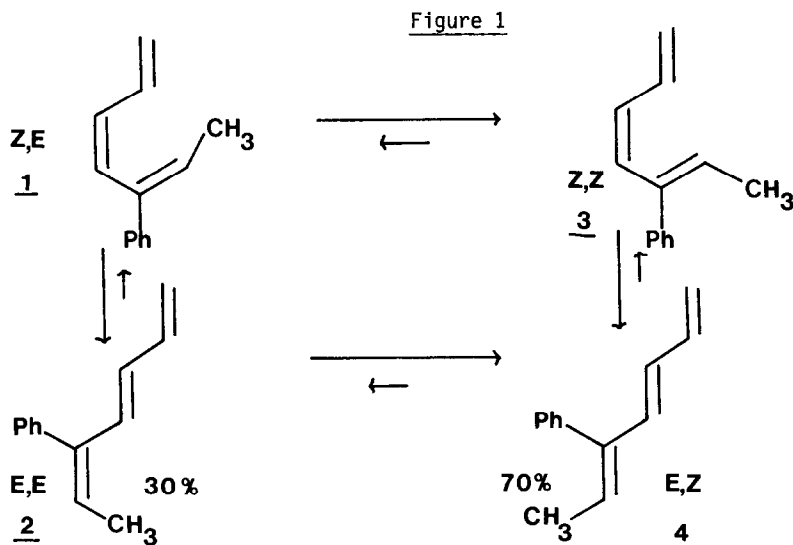
Laboratoire de Photochimie Organique \*\*  
Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, F29283 BREST-Cedex

*Irradiations at different wavelengths (313, 254, 229 and 214 nm) of the 4 geometric isomers of 5-phenyl-1,3,5-heptatriene show that the photochemical behaviour of these trienes is mainly controlled by their ground state equilibrium.*

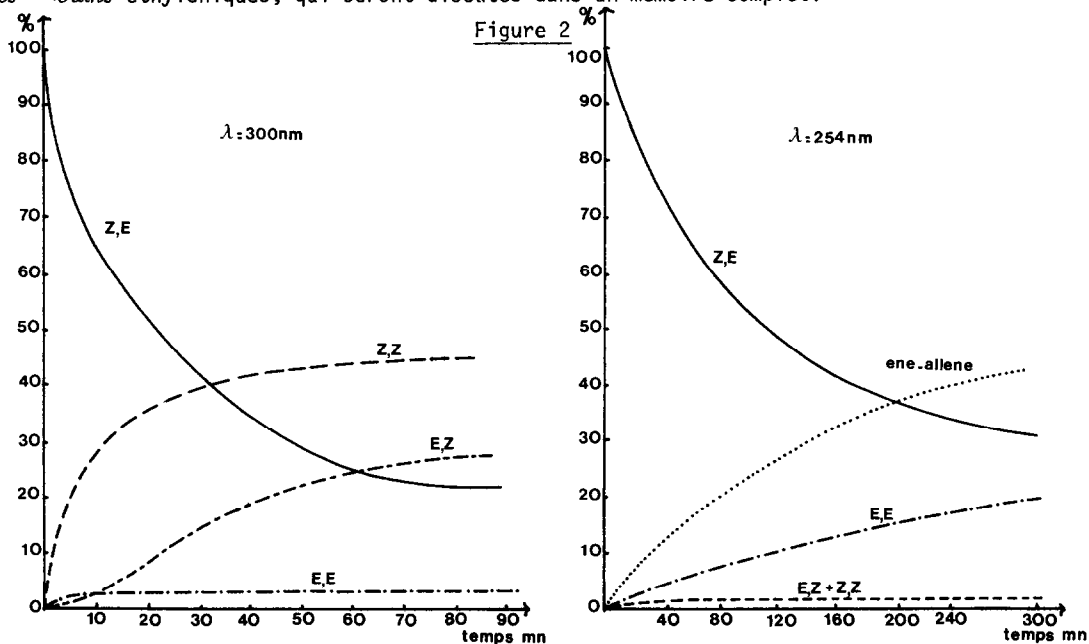
L'étude de l'isomérisation photochimique de systèmes polyéniques conjugués a permis de constater, dans certains cas, une influence de la géométrie des composés irradiés sur la nature des photoproduits formés (1). Ces résultats sembleraient indiquer qu'il n'y a pas interconversion entre les différents rotamères d'un triène à l'état excité ou que, si cet équilibre est réalisé, il est peu différent de celui observé dans l'état fondamental. Il convient de remarquer que ces hypothèses ne sont valables que dans le cas où les rotamères excités réagissent avec des vitesses peu différentes. Il est possible de choisir entre ces deux suppositions en irradiant ces systèmes polyéniques à différentes longueurs d'ondes. Les travaux théoriques dont nous avons connaissance (2,3) indiquent en effet que les conformères de l'hexatriène possèdent des spectres d'absorption différents en U.V.. Si l'équilibre à l'état excité est réalisé entre les rotamères, un changement de la longueur d'onde d'irradiation ne devrait entraîner aucune modification dans la composition des différents photoproduits, alors que si l'interconversion de ces mêmes rotamères excités ne se réalise pas, la distribution des photoproduits devrait dépendre du pourcentage de chaque conformère à l'état fondamental associé à son coefficient d'absorption moléculaire. Les résultats observés dans notre laboratoire (4) puis par HAVINGA (5) lors de l'irradiation de systèmes triéniques polyméthylés excluent une interconversion entre les rotamères à l'état excité et indiquent donc une influence de la géométrie de l'état fondamental sur les réactions de photoisomérisations observées.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons irradié à différentes longueurs d'ondes (313, 254, 229 et 214 nm) les quatre isomères du phényl-5 heptatriène-1,3,5. Ce système triénique, plus complexe que ceux précédemment étudiés, a fait l'objet d'un examen préliminaire (6) laissant entrevoir des différences notables entre les absorptions U.V. des conformations adoptées. Ainsi, l'isomère Z,E 1 se trouvant principalement sous une conformation non plane, présente un maximum d'absorption très fortement décalé vers les basses longueurs d'ondes (235 nm au lieu de 270 nm).

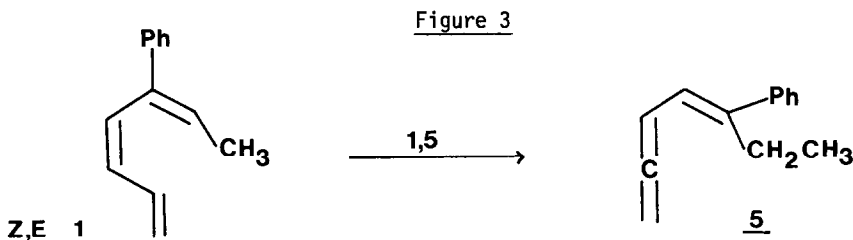
L'irradiation des phényl-5 heptatriènes-1,3,5 a été réalisée tout d'abord à l'aide de longueurs d'ondes d'excitation supérieures à 300 nm. Les processus d'isomérisation observés sont uniquement des réactions d'isomérisation *cis-trans* éthylénique (figure 1). La rotation autour de la double liaison terminale est la plus rapide et elle est réversible, alors que la transformation de la double liaison centrale s'effectue de façon plus lente et uniquement dans le sens *cis* → *trans* (Z,E → E,E).



Nous ne décrivons en détails que l'irradiation de l'isomère Z,E **1** à 290 et 254 nm, mais une même étude cinétique a été réalisée pour chacun des triènes aux quatre longueurs d'ondes choisies. Elle donne des renseignements sur les vitesses relatives d'isomérisation *cis* → *trans* éthyléniques, qui seront discutés dans un mémoire complet.



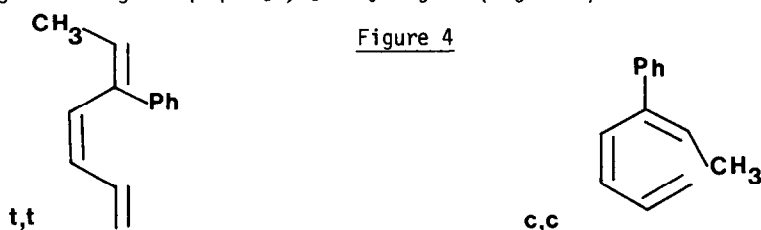
A 254 nm on observe la formation d'un nouveau composé, le phényl-5 heptatriène-1,2,4 5 dont la structure a été établie par R.M.N.  $^{13}\text{C}$ . Cet ène-allène est formé uniquement par isomérisation photochimique de l'isomère Z,E 1 à la suite d'une migration sigmatropique-[1,5] d'hydrogène (figure 3).



Contrairement à ce que l'on a observé sur de nombreux triènes analogues (1), il n'y a pas de réaction de photocycloaddition [4 + 2]. Les autres réactions d'isomérisation sont les mêmes qu'à 290 nm mais les vitesses sont très différentes de celles observées précédemment. L'équilibre photostationnaire entre les triènes *trans*-centraux passe de 70% de E,E (2) et 30% de E,Z (4) (figure 1) à 30% de 2 et 70% de 4 (figure 2), mais ces changements ne peuvent être totalement expliqués par les variations des coefficients d'absorption moléculaire aux longueurs d'ondes considérées. Par ailleurs, un travail antérieur (6) concernant l'étude des réactions sensibilisées de ces triènes, nous permet d'affirmer que les processus observés lors des irradiations par voie directe ne proviennent pas d'un état excité triplet.

Les irradiations effectuées à 229 et 214 nm ne conduisent pas à des résultats très différents de ceux que l'on observe lorsque la longueur d'onde d'excitation est de 254 nm. Seule la vitesse de passage Z,Z 3 vers Z,E 1 est plus lente et l'équilibre photostationnaire atteint est composé d'un mélange équimoléculaire des deux triènes "*trans*-centraux".

Nous mettons donc en évidence une influence importante de la longueur d'onde d'irradiation, significative de l'absence d'interconversion entre les rotamères à l'état excité. Il nous est cependant difficile d'affirmer que les réactions photochimiques observées sont gouvernées uniquement par la géométrie de l'état fondamental. (Il faut en effet noter que l'isomérisation *cis-trans* éthylénique ne peut pas être caractéristique d'une conformation du composé irradié). Il est probable que les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 290 nm excitent plutôt la conformation c,c (ou t,t) 7 dont le maximum d'absorption se trouve décalé vers les grandes longueurs d'ondes (3) (figure 4). Une irradiation à 254 nm entraînerait plus particulièrement l'excitation d'une conformation t,c 1 susceptible de donner la migration sigmatropique [1,5] d'hydrogène (figure 3).



Les irradiations à 229 et 214 nm favoriseraient l'excitation des géométries non planes du triène. Ces conformations sont également susceptibles d'induire la migration [1,5] d'hydrogène.

Pour conclure définitivement à une influence de la géométrie de l'état fondamental, il faudrait connaître avec précision le spectre d'absorption des principaux conformères ainsi que la composition exacte de l'équilibre conformationnel des triènes irradiés. En définitive, si nos résultats sont en bon accord avec un contrôle des réactions de photoisomérisation par la géométrie de l'état fondamental, nous ne pouvons pas écarter totalement l'hypothèse formulée par certains auteurs (8) selon lesquels un supplément d'énergie apporté à la molécule par une irradiation à plus courte longueur d'onde permet à cette molécule d'atteindre des niveaux plus élevés de l'état excité à partir desquels elle pourra engendrer des réactions nouvelles. Cette hypothèse n'est d'ailleurs pas incompatible avec un contrôle des réactions par l'état fondamental, chaque conformère pouvant selon l'énergie qui lui est fournie conduire à des réactions différentes.

#### Bibliographie

- (\*) E.R.A. C.N.R.S. 822 " Chimie et Photochimie Moléculaires ".
- (1) Pour une mise au point concernant les principales réactions photochimiques de dérivés polyéniques on pourra se rapporter à P. COURTOT " Photochimie de polyènes conjugués " dans " Eléments de photochimie avancée ", Hermann, Paris, 1972, p.187.
- (2) H.E. SIMMONS, Progr.Phys.Org.Chem.,1970,7,1 (John Wiley and Sons Inc.).
- (3) N.L. ALLINGER et J.C. TAI, J.Amer.Chem.Soc.,1977,99,4256.
- (4) P. COURTOT et R. RUMIN, Tetrahedron,1976,32,441.
- (5) J.W. GIELEN, H.J.C. JACOBS et E. HAVINGA, Tetrahedron Letters,1976,3751.
- (6) P. COURTOT et J.Y. SALAUN, J.C.S.,Chem.Comm.,1976,p.124.
- (7) L'existence dans l'état fondamental de la conformation c,c est prouvée par l'observation de la migration sigmatropique [1,7] d'hydrogène (6).
- (8) P. VANDERLINDEN et S. BOUE, J.C.S. Chem.Comm.,1975,932.

(Received in France 8 March 1979)