

ÉTUDE DE RÉACTIONS PHOTOCHEMIQUES—XXV¹

DONNÉES SUR LES ÉNERGIES DE SINGULET ET DE TRIPLLET DE DIÈNES TRANSOÏDES EN SÉRIE STÉROÏDE. POSSIBILITÉ D'INTERVENTION D'EXCIPLEXE

J. PUSSET et R. BEUGELMANS*

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190-Gif-sur-Yvette, France

(Received in France 13 March 1975; Received in the UK for publication 5 September 1975)

Résumé—Les énergies de S^* d'une série de diènes transoïdes stéroïdes déterminées par fluorescence sont environ de 90 kcal mol⁻¹. Les énergies de T^* de ces diènes sont situées entre 40 et 50 kcal mol⁻¹. Des adduits (benzène-diène) et (naphthalène-diène) ont été mis en évidence.

Abstract—Singlet energies of a series of steroidal transoid dienes obtained from fluorescence spectra are ≈ 90 kcal mol⁻¹. Triplet energies lie from 40 to 50 kcal mol⁻¹. (Benzene-diene) and (naphthalene-diene) adducts have been found.

Les études photochimiques concernant les diènes transoïdes portés par un substrat rigide, décalinique ou stéroïde ont été initiées vers les années 1960 par Dauben.² Elles ont été poursuivies depuis lors par cet auteur et ses collaborateurs et par d'autres équipes³ et ont porté essentiellement sur la réactivité de l'état $S_1(\pi, \pi^*)$, tandis que celle de l'état $T_1(\pi, \pi^*)$ n'a pratiquement pas été abordée. C'est en 1967 que nous avons publié les premiers résultats concernant la photosensibilisation des diènes stéroïdes par le benzène.⁴ Aucun des auteurs qui avaient précédemment étudié ce domaine n'avait rapporté de données concernant les énergies des états S_1 et T_1 (ES_1 et ET_1) de ces diènes.

Données sur les énergies de singulet ‡

En règle générale, les diènes ne présentent pas de spectres de fluorescence et les ES_1 sont évaluées d'après les spectres d'absorption qui, s'ils sont bien résolus, permettent d'observer la bande $0 \rightarrow 0$ et d'estimer l'énergie de la transition $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$. Cependant, cette méthode est d'application malaisée car les spectres sont mal résolus en solution, et imprécise puisque pour le butadiène l'estimation de ES_1 varie de 100 à 125 kcal mol⁻¹.⁵ Cependant, Havinga⁶ a pu observer la fluorescence de l'ergosterol, diène cisoïde, et évaluer son ES_1 à 95 kcal mol⁻¹. Comme, par ailleurs, la littérature rapporte que la phosphorescence

de cholesténones⁷ et de certaines énones rigides⁸ a été observée alors qu'elle ne peut l'être sur ces mêmes chromophores portés par des substrats moins rigides, nous avons été amenés à rechercher si les diènes transoïdes 1 à 7, portés par le squelette stéroïde étaient susceptibles de fluorescer.

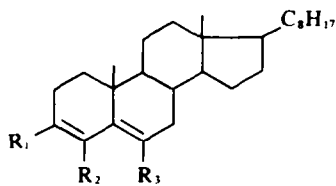
Les résultats sont groupés dans le Tableau 1.

Les valeurs des énergies S_1 sont groupées autour de 90 kcal mol⁻¹ et sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par plusieurs auteurs pour d'autres diènes.⁹ Les valeurs concernant les diènes transoïdes sont inférieures à celles du butadiène à cause de la tension subie par le chromophore rigide stéroïdique. Une variation analogue due aux mêmes causes mais d'ampleur moindre peut être constatée lorsqu'on compare l'ergostérol ($ES_1 = 95$ kcal mole⁻¹) au cyclohexadiène ($ES_1 = 100$ kcal mole⁻¹).

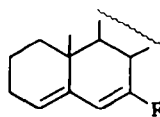
Données sur les énergies de triplet

Celles-ci ont été obtenues par application aux diènes 1 à 7 d'une méthode générale due à Hammond et al.^{9,10} consistant à effectuer la photosensibilisation par une gamme de photosensibilisateurs d'énergie triplet connue. L'énergie de triplet des diènes 1 à 7 se trouve ainsi située par rapport à une valeur supérieure (photosensibilisation positive se traduisant ici par la présence de produits d'addition de type ionique si la réaction est effectuée en présence de méthanol selon réf 4) et une valeur inférieure (inertie totale du diène dans les mêmes conditions).

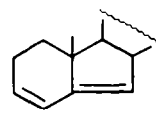
Cette méthode nous indique donc pour les énergies de triplet des diènes transoïdes rigides les moins substitués 1 et 5 des valeurs d'un ordre de grandeur (maximum 51–53



- 1: $R_1 = R_2 = R_3 = H$
- 2: $R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$
- 3: $R_1 = R_3 = H$; $R_2 = CH_3$
- 4: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$



- 5: $R = H$
- 6: $R = CH_3$



7

Tableau 1. Fluorescence et énergie de singulet des diènes 1 à 7

	Absorption		Emission (a)		ES ₁ /kcal/mol
	λ_{max}/nm (ϵ)	$c/mol\ l^{-1}$ (b)	λ_{max}/nm	$\lambda(0 \rightarrow 0)/nm$ (c)	
1	235 (18,000)	5×10^{-3}	334	312	91.5
2	239 (19,500)	1.35×10^{-3}	342	314	91
3	238 (20,000)	6×10^{-3}	370	314	91
4	242 (20,000)	1.2×10^{-3}	430	313	91
5	238 (20,300)	4×10^{-4}	330	316	90.5
6	243 (20,500)	2.5×10^{-3}	435	326	88
7	250 (15,800)	1×10^{-2}	329	310	92.5

^aLes spectres ont été enregistrés soit sur un spectrofluorimètre PM QII Zeiss ou sur un Fica 55000. Les spectres de 1, 2, 6 et 7 ont été enregistrés sur les deux appareils.

^bLe solvant employé est le cyclohexane, et les concentrations ont été choisies de telle sorte que la densité optique soit de 0.3 pour tous les diènes excités à la même longueur d'onde (3000 Å).

^cLes spectres d'émission ne présentent pas de structure fine si bien que l'attribution de la bande correspondant à la transition 0→0 n'est pas possible. Dans ce cas, une estimation convenable peut néanmoins être obtenue en considérant le début de la courbe d'émission comme position de la bande 0→0.

Tableau 2. Photosensibilisation et énergie de triplet des diènes 1 à 7^h

Diènes	Énergies de T des photosensibilisateurs								Estimation ⁱ des E _T des diènes 1 à 7 (kcal/mol)
	84 ^a	69 ^a	61 ^c		59 ^a	56 ^c	47 ^a	42 ^a	
			I	II					
1	+	+	-	+	+	+	-	-	1 <51-53
2	+	+	+	+	+	-	+	-	2 <42-44
3	-	+	-	+	+	+	+		3 <42-44
4	+	-	-	+	+	+	+		4 <42-44
5	+		-	+	+	+	-		5 <51-53
6	+	+	-	+	+	/	+		6 <42-44
7	+		-			/	-		7 ?

^abenzène; ^bbenzophénone; ^cnaphtalène; ^d β -acétonaphtone; ^e α -acétonaphtone; ^fbenzanthrone; ^ganthracène.

^hToutes les irradiations sauf (a) sont effectuées par une lampe HP Hanau Q 81 dont la lumière est filtrée par du pyrex pendant 15 h. Les solutions de diènes sont effectuées dans un mélange cyclohexane ou éther:méthanol = 1:4 et sont dégazées plusieurs fois avant scellement du tube. L'irradiation selon (a) est faite à travers le quartz, dans un mélange benzène:méthanol = 1:4.

ⁱLa concentration molaire du photosensibilisateur dans toutes les irradiations sauf (a) est égale à celle du diène = 10^{-2} M. Pour le naphtalène (c), deux concentrations ont été utilisées: [I] = 10^{-2} M; [II] = 10^{-3} M.

^jCompte tenu du fait que pour que le transfert de triplet ait lieu de manière efficace, il faut que E_T du donneur soit supérieur de 3 à 5 kcal mole⁻¹ à celle de l'accepteur, les ordres de grandeur des énergies T des diènes sont celles du dernier photosensibilisateur efficace diminuées de 3 à 5 kcal mole⁻¹.

kcal mol⁻¹), raisonnable si l'on considère que, en passant du butadiène au cyclohexadiène, l'énergie de triplet (mesurée par la méthode de perturbation à l'oxygène) passe de 60 à 54 kcal mol⁻¹.¹⁵ Il est donc normal d'arriver pour des diènes transoïdes plus rigides que le butadiène à des valeurs inférieures à celle de ce dernier.

Le benzène est un excellent photosensibilisateur de triplet vis-à-vis des diènes¹¹ et les expériences réalisées sur 1, 2, 5 et 7, irradiés en présence de MeOH (ou de

MeOD), ont montré l'apparition de produits issus du diène T₁ accompagnés de produits issus du diène S₁, et d'une série d'adduits* (benzène-MeOH-diène) (Tableau 3).[†] L'énergie S₁ du benzène évaluée selon les auteurs à 99¹² ou 115 kcal mol⁻¹¹³ est donc transférée aux diènes (ES₁ ≈ 90 kcal mol⁻¹) au même titre que l'énergie de triplet puisque les durées de vie de l'un et l'autre état excité sont comparables.¹⁴

A notre connaissance, la littérature ne rapporte pas d'exemple de formation de tels adduits ternaires, mais un exemple de formation d'adduit benzène-butadiène est cité.¹⁵ Nous avons observé que des adduits de ce type existent aussi avec les diènes transoïdes rigides 1, 2, 5 et 7 irradiés dans le benzène pur.

Nous avons pu constater que la fluorescence du benzène est inhibée par les diènes 1 et 2, mais il ne nous a

[†]La présence des adduits mentionnés dans ce mémoire, dont les rendements chimiques ne dépassent pas 1%, a été décelée par spectrographie de masse, après isolement sur plaques préparatives mais la structure de ces adduits n'a pu être déterminée faute d'échantillons de poids et de pureté suffisants. La discussion de leur mode de formation et de leur rôle n'est pas encore possible.

Tableau 3. Adduits ternaires (benzène-MeOH(D)-diène)

	M*	m/e
A1 (benzène-MeOD-diène 1)	479(368 + 33 + 78)	401 M* - 78; 369 M* - (78 + 32)
A2 (benzène-MeOD-diène 2)	493(382 + 33 + 78)	415 M* - 78
A3 (benzène-MeOD-diène 5)	479(368 + 33 + 78)	447(M* - 32); 401(M* - 78)
A4 (benzène-MeOH-diène 7)	464(354 + 32 + 78)	386(M* - 78); 354 M* - (78 + 32)

Tableau 4. Adduits binaires (benzènes-diène)

	M*	m/e
B1 = (benzène-diène 1)	446 (368 + 78)	368 M* - 78
B2 (benzène-diène 2)	460 (382 + 78)	382 M* - 78
B3 (benzène-diène 5)	446 (368 + 78)	
B4 (benzène-diène 7)	432 (354 + 78)	354 M* - 78

pas été possible, pour des raisons expérimentales d'étudier cet effet avec des concentrations variables en diène.

Une des causes de ce phénomène est certainement le transfert d'énergie singulet du benzène. Quant à la formation d'adduits, elle est plus difficile à interpréter, car elle peut être due à la formation d'exciplexes entre le benzène S₁ ou T₁ et le diène. La présence de méthanol rend d'ailleurs ce phénomène encore plus complexe.

Role du naphtalène. Intervention possible d'un exciplexe (naphtalène-diène)

Le Tableau 2 montre que la β-acétonaphtone (ET₁ = 59 kcal mol⁻¹) photosensibilise tous les diènes, alors que le naphtalène (ET₁ = 61 kcal mol⁻¹) utilisé aux mêmes concentrations (10⁻² M) que les autres photosensibilisateurs ne sensibilise (faiblement d'ailleurs) que le diène 2. Ce fait pourrait s'interpréter par la formation d'un exciplexe.¹⁶ Hammond *et al.* ont montré en 1966 que des butadiènes diversement substitués peuvent inhiber la fluorescence du naphtalène.¹⁷ Plus récemment, Yang *et al.* ont observé que cette inhibition peut être provoquée également par le cyclohexadiène.¹⁸ L'inhibition de la fluorescence du naphtalène par les diènes transoïdes stéroïdes pourrait donc expliquer que le naphtalène S₁, se désactivant par formation d'un exciplexe, ne puisse plus alors subir de croisement intersystème vers le T₁:

Inhibition de fluorescence du naphtalène par les diènes stéroïdes. La formation d'un exciplexe doit toujours inhiber la fluorescence du naphtalène et nous avons constaté que c'est le cas pour les trois diènes 1, 2 et 7 que nous avons choisis pour rechercher l'inhibition de fluorescence.

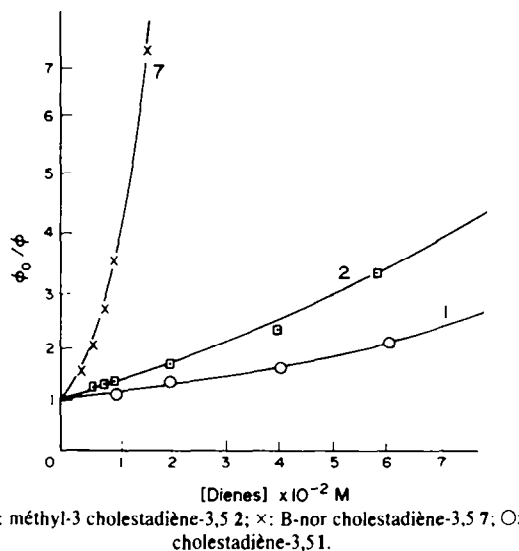
La comparaison des courbes de Stern Volmer des diènes 1 et 2 n'est pas en accord avec des résultats récents de Hammond *et al.* qui rapportent que, lorsque le degré de substitution d'un diène aliphatique augmente, l'inhibition de fluorescence du naphtalène décroît.^{19,20} Remarquons que cette hypothèse émise en série aliphatique n'est pas nécessairement transposable en série cyclanique rigide. L'inhibition de fluorescence du naphtalène et du 1-méthyl naphtalène par un même diène 2 est, toutes choses étant égales par ailleurs, plus importante pour la molécule

Tableau 5. Inhibition de fluorescence du naphtalène par les diènes 1, 2, 7

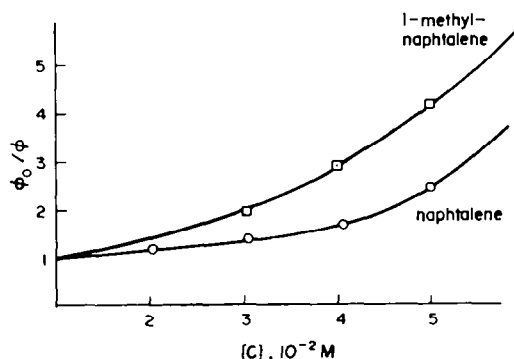
	Conc. en diène [M]	Fluorescence du naphtalène, φ	
		φ ₀	φ ₀ /φ ^a
Diène 1	0	φ ₀ = 19.3	1
	10 ⁻²	φ = 18.7	1.03
	2 × 10 ⁻²	15.8	1.22
	4 × 10 ⁻²	12.6	1.53
	6 × 10 ⁻²	10.9	1.88
8 × 10 ⁻²	9.1	2.11	
Diène 7	0	φ ₀ = 20.5	1
	4 × 10 ⁻³	φ = 12.8	1.48
	6 × 10 ⁻³	9.8	1.93
	8 × 10 ⁻³	7.7	2.66
	10 ⁻²	6	3.41
2 × 10 ⁻²	2.8	7.35	
Diène 2	0	φ ₀ = 19.9	1
	6 × 10 ⁻³	φ = 17.5	1.13
	8 × 10 ⁻³	16.4	1.21
	10 ⁻²	15.5	1.28
	2 × 10 ⁻²	12.1	1.64
	4 × 10 ⁻²	9	2.21
6 × 10 ⁻²	5.9	3.37	

^aLe spectre de fluorescence du naphtalène possède son maximum à 3260 Å et nous avons choisi une longueur d'onde d'excitation égale à 3000. Ces spectres sont enregistrés en solution dans le cyclohexane, avec une concentration en naphtalène égale à 10⁻³ M. La fluorescence est évaluée par la hauteur des courbes au λ_{max} de l'émission.

^bD'autres phénomènes que nous n'avons pas étudiés, se superposent à l'inhibition de fluorescence, révélés par le fait que φ₀/φ ne varie pas linéairement. L'absorption des solutions de diènes à 3000 Å n'a pas été prise en compte pour corriger la fluorescence du naphtalène.



[†]Le spectre d'émission de fluorescence du benzène se situe entre 2650 et 2900 Å, ce qui nous a amenés à choisir une longueur d'onde d'excitation égale à 2650 Å où l'absorption des diènes est encore forte. Dans ces conditions, les concentrations en diène au sein du cyclohexane, sont au maximum 10⁻² M, pour une densité optique de 1.35.



Fluorescence comparée du naphtalène et du 1-méthyl naphtalène en présence du méthyl-3 cholestadiène-3,5,2

aromatique la plus substituée, ce qui va dans le sens prévu par Hammond.

Formation d'adduits

Ceux-ci ont été recherchés sur les diènes 1, 2 et 7 irradiés en solution étherée, en présence d'une quantité équimoléculaire de naphtalène. Ils n'ont pu être décelés que pour 1 et 7 par spectrographie de masse: {C1 (naphtalène-diène 1) $M^* = 496$ ($128 + 368$); m/e 368 ($M^* - 128$); C7 (naphtalène-diène 7) $M^* = 486$ ($128 + 354$); m/e 354 ($M^* - 128$)}. Des adduits (naphtalène-cyclohexadiène) ont déjà été rapportés¹⁸ de même que des adduits (anthracène-butadiène),^{21,22} mais c'est la première fois à notre connaissance que des adduits tels que C1 et C7 sont rapportés.

Photosensibilisation des diènes par le naphtalène T₁

Les travaux de Hammond déjà cités ont montré que la formation d'exciplexes nécessite une forte concentration en naphtalène par rapport au diène, au moins mole à mole. En utilisant une concentration en naphtalène dix fois

moindre (expérience CII), la formation d'exciplexe est sinon supprimée, du moins suffisamment empêchée pour que des produits d'addition de type ionique, issus du Diène T, apparaissent.

Les faits expérimentaux rapportés ci-dessus sont donc en faveur de l'existence d'un exciplexe.†

CONCLUSION

La détermination relativement précise des énergies de singlet des diènes transoïdes et celle, moins bonne, des énergies de triplet présentent un certain intérêt pour l'interprétation des processus photochimiques subis par ces diènes. En effet, la différence d'énergie $ES_1 - ET_1$ est de l'ordre de 35 à 40 kcal mol⁻¹ et permet d'écarter l'éventualité qu'un croisement intersystème $S_1 \rightsquigarrow T_1$ efficace se produise. Les produits obtenus par irradiation directe doivent donc nécessairement provenir du diène singulet.‡

BIBLIOGRAPHIE

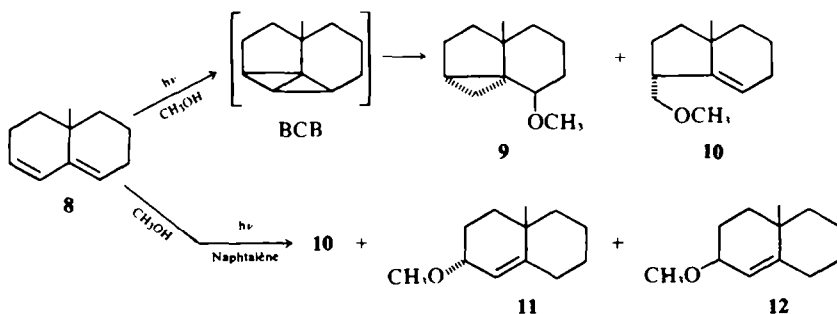
- ¹D. Guénard et R. Beugelmans, *Tetrahedron* **32**, 781 (1976).
- ²W. G. Dauben et J. A. Ross, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6521 (1959).
- ³Une revue récente est donnée par P. J. Kropp, C. Ouannès et R. Beugelmans dans *Eléments de Photochimie Avancée*, p. 229, publié sous la direction de P. Courtot, Hermann, Paris (1972).
- ⁴J. Pusset et R. Beugelmans, *Tetrahedron Letters* 3249 (1967).
- ⁵A. A. Lamola et N. J. Turro, In *Energy Transfer and Organic Photochemistry*, p. 141, publié sous la direction de P. A. Leermakers, Interscience (1969).
- ⁶E. Havinga, *Chimia* **16**, 145 (1962).
- ⁷G. Marsh, D. R. Kearns et K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1890 (1968).
- ⁸R. I. Cargill, A. C. Miller, D. M. Pond, P. de Mayo, M. F. Tchir, K. R. Neuberger et J. Saliel, *Mol. Photochem.* **1**, 301 (1969).
- ⁹G. S. Hammond, N. J. Turro et R. S. H. Liu, *J. Org. Chem.* **28**, 3297 (1963).
- ¹⁰R. S. H. Liu, N. J. Turro et G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3406 (1965).
- ¹¹A. Morikawa et R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* **46**, 1813 (1968).
- ¹²K. Janda et F. Shelton-Wettack, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 305 (1972).

†Le transfert de l'énergie S_1 du naphtalène ($ES_1 = 95$ kcal mol⁻¹) au diène ($ES_1 = 90$ kcal mol⁻¹) est théoriquement possible et pourrait expliquer l'inhibition de fluorescence, sans intervention d'exciplexe. Toutefois, si ce transfert d'énergie avait eu lieu, nous aurions dû observer (comme nous l'avons fait pour le transfert d'énergie S_1 du benzène) la formation de produits issus du diène S_1 . Le fait de n'avoir pas observé la formation de ces produits constitue un argument contre le transfert d'énergie singulet, lequel, d'ailleurs est peu favorable à cause de la désactivation rapide du naphtalène ($K_f \sim 10^{10}$ sec⁻¹).

‡Nos observations sur le rôle du naphtalène nous permettent de suggérer, pour les irradiations directes et photosensibilisées de 8, une interprétation différente de celle proposée par l'auteur.²⁴

Il est en effet paradoxal de constater la présence de 10 à la fois

parmi les produits de l'irradiation directe et ceux de l'irradiation photosensibilisée, alors que l'intermédiaire bicyclobutane [BCB] d'où dérivent avec certitude 9 et 10 résulte exclusivement du diène 8 S_1 . Or, le photosensibilisateur est le naphtalène et sa concentration n'est pas précisée; il est dès lors possible de supposer que 10, proviendrait dans ce cas de l'exciplexe (naphtalènediène 8) dont l'un des modes de désactivation peut consister en la formation d'un produit.²⁴ L'auteur de ces travaux²³ fait d'ailleurs remarquer lui-même que 10, qui était le produit *minoritaire* de la réaction directe, devient le produit *majoritaire* de la réaction photosensibilisée d'où par ailleurs 9 est totalement absent. C'est selon nous un indice pouvant signifier que 10 n'est pas formé de la même façon dans les deux cas.



- ¹³Voir Réf. 5, p. 173.
- ¹⁴R. B. Cundall et P. A. Griffiths, *Chem. Comm.* 194 (1966).
- ¹⁵K. Kraft et G. Kolzenburg, *Tetrahedron Letters* 4257, 4723 (1967).
- ¹⁶Pour une mise au point récente: A. Lablache-Combier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4791 (1972).
- ¹⁷L. Stephenson, D. G. Whitten, G. F. Wesley et G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3365 (1966).
- ¹⁸N. C. Yang et C. Libman, *Ibid.* 94, 9228 (1972).
- ¹⁹L. M. Stephenson et G. S. Hammond, *Organic Photochemistry* (I.U.P.A.C.), pp. 125, 1968.
- ²⁰G. N. Taylor et G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3684, 3687 (1972).
- ²¹N. C. Yang et J. Libman, *Ibid.* 94, 1405 (1972).
- ²²N. C. Yang, J. Libman, L. Barrett, Man Him Hui et R. C. Loeschen, *Ibid.* 94, 1406 (1972).
- ²³W. G. Dauben, *Reactivity of Photoexcited Organic Molecules, Solvay Institute 13th Chemistry Conference 1965*, p. 171. Interscience Publishers, London (1967).
- ²⁴S. L. Murov, L. S. Yu et L. P. Giering, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4329 (1973).