

SIMULATION THÉORIQUE (AB INITIO SCF) DE LA RUPTURE PHOTOCHEMIQUE D'UNE LIAISON σ CONTIGÜE A UN SYSTEME INSATURÉ

A. SEVIN, B. BIGOT et A. DEVAQUET*

Laboratoire de Chimie Organique Théorique,† Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris, France

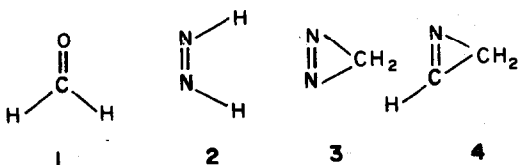
(Received in France 30 January 1978; received in the UK for publication 13 April 1978)

Résumé—Lors des réactions de Norrish Type I, l'état triplet $^3\pi\pi^*$ s'échange, via un croisement évité, avec l'état $^3\sigma\sigma^*$ et devient ainsi l'état dissociatif $^3D_{\sigma\sigma}$ de basse énergie. Ce processus implique une barrière d'activation que le système doit franchir pendant la durée de vie du triplet $^3\pi\pi^*$. On peut également peupler l'état dissociatif à partir du singulet $^1\pi\pi^*$, par l'intermédiaire d'un croisement intersystème; dans ce dernier cas, le système doit pouvoir gagner le point de croisement pendant la durée de vie du singulet $^1\pi\pi^*$. L'analyse d'un certain nombre d'exemples calculés par la méthode *ab initio* SCF-CI montre la généralité du schéma proposé et met en relief l'incidence des facteurs structuraux sur les positions relatives des différents points de croisement.

Abstract—In Norrish Type I cleavages, an avoided crossing with $^3\sigma\sigma^*$ transforms the triplet $^3\pi\pi^*$ into the dissociative state leading to a stable diradical $^3D_{\sigma\sigma}$. To react, the triplet must pass over the corresponding energy barrier during its lifetime. The dissociative state can also be populated from $^1\pi\pi^*$ by intersystem crossing; in this case, the system must reach the crossing point before fluorescence. Analysis by *ab initio* SCF-CI calculations points out the generality of the proposed scheme and shows how structural factors can affect the relative positions of the crossing points.

L'excitation photochimique d'un système insaturé conduit fréquemment à la rupture d'une liaison σ située en α de celui-ci. En série carbonylée cette réaction est aisément obtenue (Norrish type I), et a inspiré un très grand nombre d'études expérimentales¹ et théoriques.² D'autres groupements peuvent aussi amener ce type de coupure, en particulier ceux qui comportent un chromophore $C=N^3$ ou $N=N$.⁴

Nous avons entrepris l'étude théorique systématique de cette scission sur un ensemble de molécules insaturées, parmi lesquelles 1 et 2 en série ouverte et 3 et 4 en série cyclique.



Pour les structures 3 et 4 deux possibilités ont été examinées: la rupture d'une seule liaison σ , et la rupture simultanées des deux liaisons σ . Expérimentalement,⁵ et le calcul le confirme,⁶ le premier mode est toujours préféré. C'est pourquoi dans cette étude nous nous bornerons à décrire la rupture d'une seule liaison.

Nous nous proposons, en particulier, de dégager par étapes les caractéristiques marquantes de ce type de scission. Ainsi, nous examinerons dans un premier temps, le cas de la liaison σ isolée, puis nous mettrons en relief le rôle que joue le système insaturé soudé à

cette liaison, et enfin les modifications qu'apportent les paires libres éventuellement portées par les atomes liés par la double liaison.

Rupture d'une liaison σ isolée

Considérons la rupture homolytiques d'une liaison AB, dont les fragments A et B sont supposés d'électronégativité comparable. Elle conduit à la formation de deux radicaux A \cdot et B \cdot .⁷

Dans le Schéma 1a, les orbitales moléculaires (OM) associées à la liaison AB, σ et σ^* , sont respectivement déstabilisée (le caractère liant décroît) et stabilisée (le caractère antiliant décroît). Elles conduisent, en fin de rupture, à deux combinaisons σ_1 et σ_2 , résultant du mélange en phase et en opposition de phase des deux orbitales centrées sur A et B. Ces derniers s'étant éloignés l'un de l'autre, leur interaction est alors très faible, ce qui entraîne la quasi-dégénérescence du triplet et du singulet correspondants.

Les états mono et bi-excités construits sur ces OM sont décrits dans la Fig. 1b. Nous en ferons une rapide description, basée sur des traitements théoriques maintenant classiques.^{8a,b}

Pour la molécule AB, il nous suffira de prendre en compte l'état fondamental,¹ ($\sigma^2\sigma^{*0}$), le couple singulet-triplet monoexcité $^{1,3}(\sigma^1\sigma^{*1})$, et le singulet bi-excité ($\sigma^0\sigma^{*2}$). Ces derniers états correspondent respectivement à la promotion de un ou deux électrons de σ dans σ^* .

Les états caractéristiques des produits sont les suivants: L'état de plus basse énergie est le triplet de fonction d'onde $^3(\sigma_1^1\sigma_2^1)$. Cet état est purement covalent et correspond physiquement à la localisation d'un électron sur A et de l'autre sur B, avec des spins parallèles.

*Ce laboratoire fait partie de l'équipe de recherche associée No. 549 du CNRS.

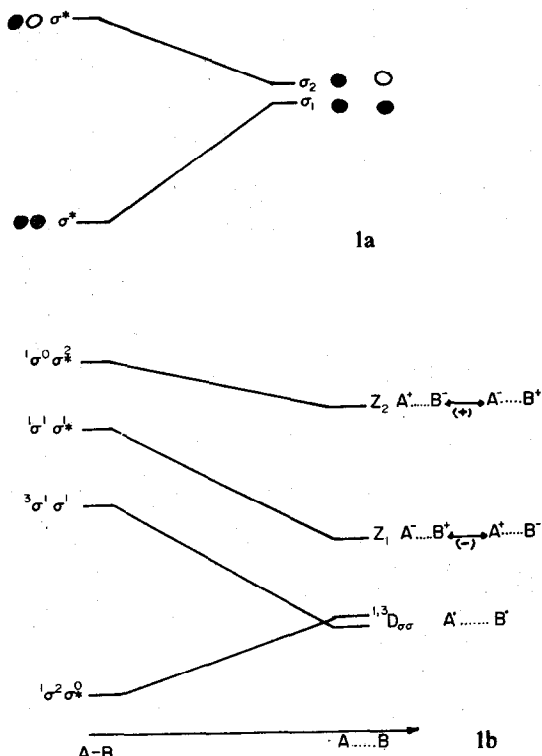


Fig. 1.

C'est un biradical qui, possédant deux orbitales de symétrie σ est noté ${}^3D_{\sigma\sigma}$ (biradical homosymétrique).

La description des états singulets est plus complexe. Par ordre d'énergie croissante, nous trouverons:

(a) un état proche en énergie de ${}^3D_{\sigma\sigma}$, dont la fonction d'onde est de la forme $(\sigma_1^2\sigma_2^0) - (\sigma_1^0\sigma_2^2)$, et qui correspond à la localisation d'un électron sur A et un sur B, avec cette fois-ci des spins antiparallèles. C'est également un biradical homosymétrique ${}^1D_{\sigma\sigma}$;

(b) le premier état de type ionique, Z_1 , dont la fonction d'onde est $(\sigma_1^1\sigma_2^1)$ et qui correspond au mélange (à poids égaux) de deux structures ioniques, $A^-\dots B^+$ et $A^+\dots B^-$, le mélange se faisant avec le signe négatif;

(c) le second état ionique, Z_2 , de fonction d'onde $(\sigma_1^2\sigma_2^0) + (\sigma_1^0\sigma_2^2)$, qui correspond à l'autre combinaison (addition) des deux structures de résonance chargées.

La nature des divers états de départ et d'arrivée, permet de tracer facilement le diagramme de corrélation. L'état fondamental de la molécule de départ corrèle avec ${}^1D_{\sigma\sigma}$, le triplet ${}^3(\sigma^1\sigma^{*1})$ avec ${}^3D_{\sigma\sigma}$ et les singulets ${}^1(\sigma^1\sigma^{*1})$ et ${}^1(\sigma^0\sigma^{*2})$ avec Z_1 et Z_2 respectivement.

L'état excité de plus basse énergie conduisant le plus facilement à la rupture est le triplet ${}^3(\sigma^1\sigma^{*1})$. Si on peut le peupler il se dissociera en effet spontanément. Le problème qui se pose alors est le suivant: comment peut-on peupler cet état dissociatif? Son peuplement direct à partir de l'état fondamental est en effet interdit. On peut imaginer de le peupler à partir de ${}^1(\sigma^1\sigma^{*1})$ mais ce processus n'est guère applicable en pratique. L'énergie d'une telle transition est très importante, et comme la plupart des états ${}^1\sigma\sigma^*$ correspondant aux autres liaisons de la molécule se situent dans le même domaine énergétique, aucune sélectivité ne pourra être observée.

Il apparaît préférable de peupler l'état ${}^3\sigma\sigma^*$ à partir d'un état de plus basse énergie, accessible pratiquement.

Il suffit pour cela qu'au cours de l'élongation, la courbe de potentiel du triplet ${}^3\sigma\sigma^*$ croise celle de l'"état réservoir". Dans la région du croisement, l'énergie de l'état réservoir pourra être éventuellement transférée à l'état dissociatif. On peut aisément imaginer deux types d'état réservoir, le triplet ${}^3\pi\pi^*$ d'un système insaturé porteur de singulet-triplet $n\pi^*$ d'un système insaturé porteur de paires libres. Nous allons examiner ces deux types d'échanges.

Cas d'une liaison σ en α d'un système π

Le diagramme de la Fig. 2 résulte de la superposition du Schéma 1a relatif à une liaison σ isolée et du couple d'OM π et π^* . Ces dernières OM ne sont pas modifiées lors de la rupture qui se développe dans le plan nodal. Les deux croisements qui apparaissent dans le diagramme de corrélation, mettent en jeu des orbitales symétriques par rapport au plan de la molécule (σ et σ^*) et des orbitales antisymétriques par rapport à ce même plan; ils sont donc permis.

Nous pouvons également construire par superposition le diagramme de corrélation des états relatifs à un tel système (Fig. 3). Aux états construits à partir de σ et σ^* s'ajoutent, en particulier, les deux états les plus bas en énergie bâtis sur π et π^* , en l'occurrence le couple ${}^1,3\pi\pi^*$. En fin de rupture deux nouveaux états, ${}^1,3D_{\pi\pi}$, apparaissent à des énergies assez hautes, supérieures à celle de Z_1 . Ce sont des formes excitées du système biradicalaire.

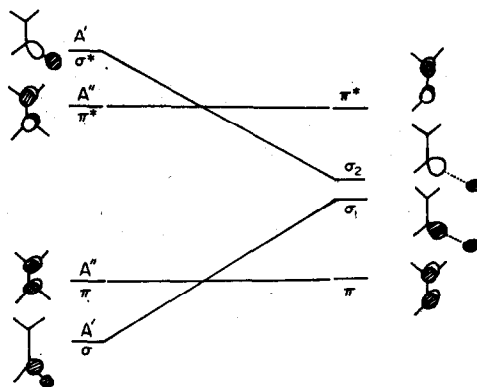


Fig. 2.

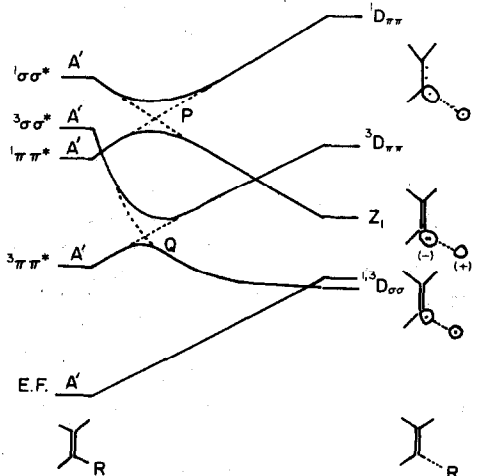


Fig. 3.

Suivons dans un premier temps les corrélations initiales, c'est à dire telles qu'on les obtiendrait à partir du diagramme des OM et de la position des états au début et à la fin de la rupture, sans tenir compte des contraintes de symétrie. Les corrélations précédentes (Fig. 1b) se retrouvent inchangées; l'état fondamental devient $^1D_{\sigma\sigma}$ et, $^{1,3}\sigma\sigma^*$ corrélient respectivement avec Z_p et $^3D_{\sigma\sigma}$.

Il convient maintenant d'ajouter les corrélations de $^{1,3}\pi\pi^*$ avec $^{1,3}D_{\pi\pi}$. Contrairement aux OM qui étaient séparées en deux blocs de symétrie A' et A'' , tous les états sont de même symétrie A' . Il en résulte que tout croisement de ces états est évité.⁹ Seul le croisement des états triplets, qui apparaît à basse énergie sera examiné (point Q).

Dès que la réaction débute, les états sont déstabilisés, à l'exception des singulet et triplet $^{1,3}\sigma\sigma^*$. Ainsi $^3\pi\pi^*$ voit donc son énergie croître avec une pente sensiblement parallèle à celle de l'état fondamental. Dans le même temps $^3\sigma\sigma^*$ est stabilisé, l'écart énergétique entre ces deux états décroît, leur mélange s'accroît pour devenir maximum au voisinage du point Q; les deux états s'évitent et en fin de compte s'échangent. La barrière qui en résulte constitue la "mémoire" du croisement évité et mesure la difficulté éprouvée par le système pour faire pivoter de 90° dans l'espace la position des deux excitations. Ainsi l'état $^3\pi\pi^*$ se transforme de façon continue, et après avoir franchi une barrière énergétique en l'état $^3\sigma\sigma^*$ qui se dissocie alors spontanément.

Examinons maintenant les conséquences qui en découlent quant à la réactivité.

Dans tous les systèmes π , le réaction de coupure en α est en compétition avec la phosphorescence et l'isomérisation cis-trans. Pour que la scission soit observée, il faut d'abord que le système puisse acquérir l'énergie d'activation requise pour franchir la barrière et ce, pendant la durée de vie du triplet $^3\pi\pi^*$. Cette énergie peut être estimée à partir de l'expression d'Arrhénius: $k = A \exp -E/RT$. Le facteur préexponentiel A est, pour une réaction monomoléculaire, de l'ordre de 10^{13} s^{-1} . En donnant à k des valeurs comprises entre 10^0 et 10^3 s^{-1} et correspondant aux valeurs communément admises pour les constantes de phosphorescence, on trouve que le système n'a le temps d'acquérir qu'une énergie de l'ordre de 14 à 18 kcal/mole, à une température de 300°K .

Or pour l'ensemble des scissions étudiées, la valeur calculée de la barrière se situe entre 20 et 50 kcal/mole (voir plus loin). Cette valeur est certes une limite qui pourrait être améliorée par l'optimisation des géométries des différents états et par une interaction de configurations plus étendue. Il n'en reste pas moins que le processus de rupture apparaît ainsi peu probable. En outre, pour ces composés, l'isomérisation cis-trans est très aisée, le triplet $^3\pi\pi^*$ évoluant spontanément vers une forme où les deux lobes qui formaient la liaison sont maintenant perpendiculaires¹⁰ (triplet orthogonal).

Les composés éthyléniques constituent cependant une famille particulière. En effet, pour tous les autres systèmes apparentés, possédant une double liaison, il existe au moins une paire libre située dans le plan de la molécule. Nous allons examiner comment la présence de cette paire modifie le raisonnement précédent.

Cas où le système est porteur d'une paire libre

Construisons comme précédemment notre diagramme d'OM (Fig. 4) en superposant le doublet n aux OM déjà

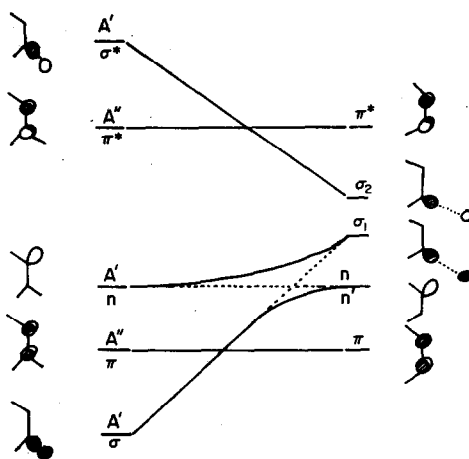


Fig. 4.

décrites. La paire libre n , qui n'est pas sensiblement affectée par la rupture corréle naturellement avec elle-même (tracé en pointillés). Ce faisant elle croise le parcours de l'orbitale σ qui, naturellement, évolue vers σ_1 . Ce croisement est interdit, car ces OM ont même symétrie (A'). Pris en compte lors du calcul SCF, ce croisement évité conduit aux corrélations dessinées en traits pleins, qui relient finalement n à σ_1 et σ au doublet n' porté par le fragment final. Le système π de symétrie A'' n'est pas modifié par cette perturbation nouvelle.

On peut construire, toujours par superposition, le diagramme de corrélation des états (Fig. 5), où, pour simplifier le dessin nous n'avons qu'ébauché l'échange de $^1\sigma\sigma^*$ et de $^1\pi\pi^*$ qui n'entre pas en ligne de compte dans notre analyse de la réactivité.

Aux états déjà décrits s'ajoutent la paire $^{1,3}D_{\sigma\sigma}$, diradical hétérosymétrique moins stable que $^{1,3}D_{\pi\pi}$ qui résulte du transfert d'un électron σ dans l'orbitale π^* . Toutes les autres corrélations restent inchangées. Les croisements qui, au point R, mettent en jeu les états $n\pi^*$ (A'') et le triplet $\pi\pi^*$ (A') sont permis.

Les conséquences quant à la réactivité sont intéressantes; on introduit en effet une nouvelle possibilité de peupler l'état dissociatif, cette fois à partir du premier singulet $n\pi^*$. Ce croisement est efficace¹¹ car le changement de spin est compensé par une rotation de 90° de la position dans l'espace d'un électron qui passe du plan de la molécule au plan perpendiculaire. Il faut toutefois que le système puisse atteindre le point R pendant la durée de vie du singulet, le seul processus monomoléculaire.

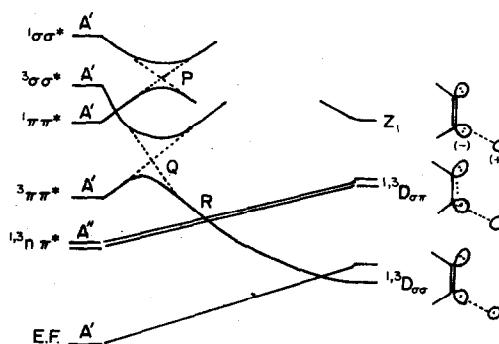


Fig. 5.

laire entrant en compétition étant cette fois-ci la fluorescence. On remarquera qu'en R on peut également peupler l'état dissociatif ${}^3\pi\pi^*$ à partir du triplet ${}^3n\pi^*$.

A 300°K, en prenant des constantes de vitesse de fluorescence comprises entre 10^6 et 10^9 s $^{-1}$, on calcule que le singulet $n\pi^*$ ne peut acquérir qu'une énergie comprise entre 6 et 10 kcal/mole. La pente initiale de la corrélation entre ${}^1n\pi^*$ et ${}^1D_{\sigma\sigma}$ va être déterminante puisqu'elle conditionne l'énergie nécessaire pour gagner le point de croisement intersystème.

Nous allons maintenant illustrer ces analyses à l'aide d'exemples calculés.

METHODES DE CALCUL

Pour chaque rupture étudiée, une déformation adéquate des paramètres géométriques a été simulée. Les structures finales, après optimisation dans l'état fondamental, servent de cible à une variation linéaire de tous les paramètres impliqués. Cette procédure est donc intermédiaire entre une variation arbitraire de la structure et une étude de la relaxation du système en chaque point de la surface. Elle a le mérite de conserver un certain nombre d'éléments de symétrie qui facilitent l'analyse. Nous visons ainsi à obtenir une estimation semi-quantitative plutôt qu'une détermination rigoureuse qui nécessiterait une optimisation complète de la géométrie de chaque état en chaque point, ainsi que l'emploi de bases étendues et de plus grandes interactions de configurations (CI). Les modes de rupture que nous avons choisis constituent donc des modèles qui permettent de dégager des lois qualitatives simples, mais ne sauraient prétendre en aucune façon décrire chaque cas dans son intégralité quantitative. Nous opérons ensuite de la façon suivante: dans un premier temps les OM sont calculées par un processus SCF utilisant deux hamiltoniens différents; (a) celui qui correspond au formalisme "couche fermée" de Roothaan,¹² adapté aux molécules de départ; et (b) celui, plus approprié à l'étude des produits de fragmentation, qui correspond au formalisme "couche ouverte" selon la méthode de Nesbet restreinte.¹³ On obtient ainsi deux ensembles d'OM, combinaisons linéaires des orbitales atomiques portées par les atomes. Ce calcul est effectué à l'aide du programme *ab initio* Gauss70,¹⁴ dans son option en base minimale STO3G.¹⁵

Ces OM sont ensuite utilisées pour bâtir les configurations mono et bi-excitées résultant de la promotion d'un ou deux électrons des cinq plus hautes OM occupées vers les trois plus basses vacantes. Nous engendrons ainsi une centaine d'états singulets ou triplets. Ces configurations sont ensuite mélangées par CI. La fonction d'onde qui en résulte est alors une combinaison linéaire des diverses configurations de départ ayant la même symétrie. Ce calcul a été effectué séparément sur les deux séries d'OM fournies par le calcul SCF (deux hamiltoniens différents), et on convient, en chaque point, de garder pour chaque état la fonction d'onde d'énergie minimale.

Il convient de considérer que, pour les raisons précédemment exposées, les courbes d'énergie potentielle ainsi obtenus pour les différents états ne peuvent fournir une valeur précise des différentes barrières énergétiques; par contre elles permettent très valablement de comparer les différents processus entre eux.

Formaldehyde 1

Cette molécule, utilisée comme prototype pour toutes les réactions de Norrish type I,² illustre l'ensemble des

diverses caractéristiques rencontrées dans l'analyse générale (Fig. 5). Nous n'avons toutefois reproduit (Fig. 6) que les courbes de potentiel de basse énergie, laissant entre autres de côté celles qui sont relatives aux états singulets $\sigma\sigma^*$ et $\pi\pi^*$.

Une forte énergie d'activation, d'environ 104 kcal/mole, est nécessaire pour rompre la liaison CH dans l'état fondamental, en accord avec la valeur thermodynamique généralement admise de 98 kcal/mole. La liaison CH est forte et sa rupture entraîne une importante déstabilisation de tout le système; cette déstabilisation se répercute dans les états excités, la pente de leurs courbes de potentiel étant voisine de celle de l'état fondamental (EF).

Le croisement évité qui échange ${}^3\pi\pi^*$ et ${}^3\sigma\sigma^*$ a lieu pour une élévation de 0.5 Å de la liaison CH et conduit à une barrière de 41 kcal/mole sur la surface de potentiel de l'état ${}^3\pi\pi^*$ initial. Pour atteindre la région de croisement intersystème R, une énergie de 64 kcal/mole doit être stockée par le singulet ${}^1n\pi^*$. Ces deux valeurs sont très élevées et reflètent la difficulté éprouvée par le système pour rompre la liaison CH, même après excitation de la molécule. Salem^{2d} a calculé un profil très analogue pour la rupture de la liaison CC de l'acétone.

Une description systématique de chaque type de rupture de liaison sigma n'apporterait que des variations quantitatives au schéma précédent. Il est cependant important de montrer comment les facteurs structuraux modifient les profils relatifs des courbes de potentiel.

Cis-diimide 2 et diazine 3; chromophore N=N

Ces composés sont les prototypes de toute une classe de précurseurs de radicaux et de carbènes.⁴ Il a été établi expérimentalement que l'extrusion d'azote se fait généralement en deux temps; dans le cas de la diazine, l'intermédiaire ainsi formé peut engendrer du diazomethane sous certaines conditions.^{4c,6}

Pour ces deux structures nous comparerons la rupture

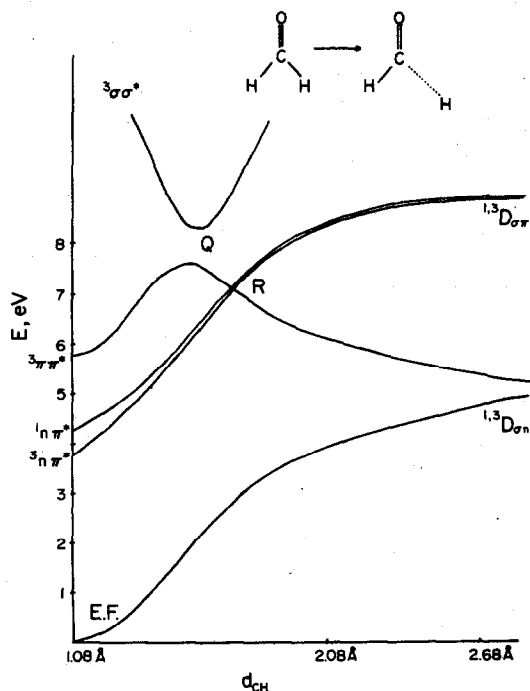


Fig. 6.

de la liaison NH du diimide cis **2** et celle de la liaison NC de la diazirine **3** (Figs. 7 et 8 respectivement). Dans les deux cas l'OM qui correspond à la paire libre n du schéma général est la combinaison en opposition de phase des deux lobes hybrides centrés sur les atomes d'azote (n). Pour les structures initiales la position relative des états excités de basse énergie diffère légèrement dans les deux cas. Ainsi le triplet ${}^3\pi\pi^*$ vient s'insérer entre les états ${}^3n-\pi^*$ et ${}^1n-\pi^*$ de la structure cyclique, alors qu'il se trouve à plus haute énergie dans la molécule acyclique.

Par contre, l'ordre des états après rupture des deux systèmes est le même dans les deux cas.

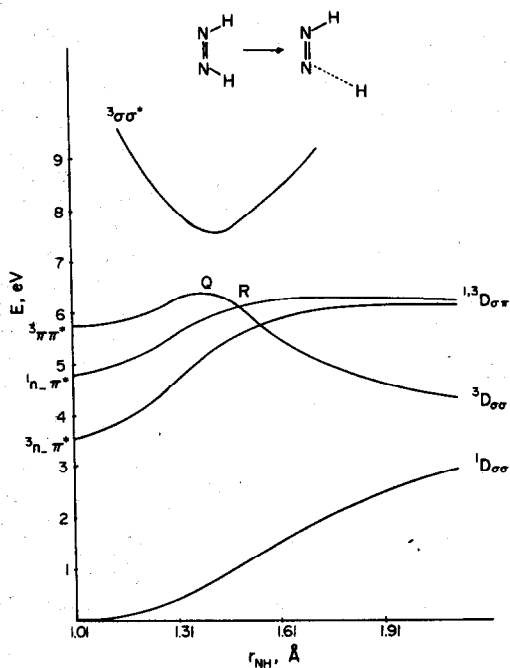


Fig. 7.

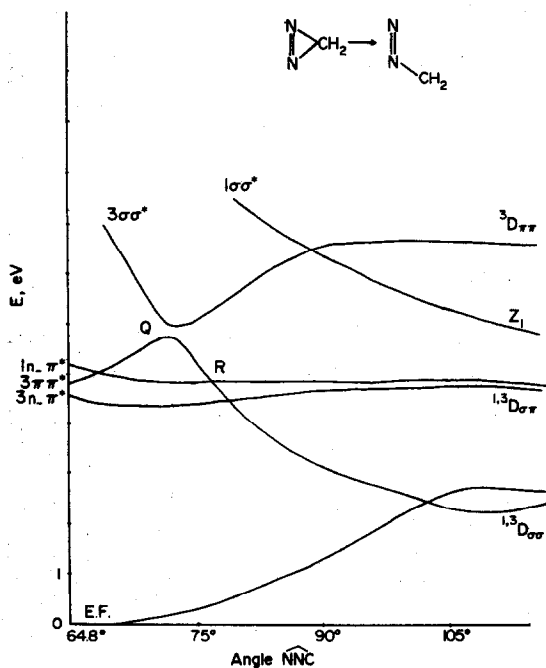


Fig. 8.

Ces constatations entraînent des différences quant aux barrières d'activation nécessaires pour atteindre le point Q sur la surface de potentiel de ${}^3\pi\pi^*$ et le point R sur celle de ${}^1n-\pi^*$. Pour le diimide **2** la barrière E_Q est faible (8 kcal/mole), alors que la barrière E_R est plus conséquente (29 kcal/mole), dans la diazirine c'est le contraire, la barrière E_R est nulle alors que E_Q est cette fois-ci égale à 20 kcal/mole.

La comparaison de ces deux exemples montre combien les variations structurales telles que la substitution ou l'introduction des tensions inhérentes à un petit cycle modifient les courbes de potentiel les unes par rapport aux autres, et détermine ainsi la plus ou moins grande facilité des différentes possibilités de rupture dans les états excités.^{4c}

Dans tous les exemples précédents, l'état ${}^3\pi\pi^*$ était situé soit au-dessus, soit entre ${}^1n-\pi^*$ et ${}^3n-\pi^*$. Dans un dernier exemple nous examinerons une structure pour laquelle ${}^3\pi\pi^*$ est l'état de plus basse énergie.

Azirine **4**, chromophore C=N

Les Figs. 9 et 10 représentent respectivement la rupture des liaisons CC et CN de l'azirine **4**. Cette rupture est simulée par la variation des angles CNC et NCC. Nous avons pris pour terme de l'évolution du système un angle final d'ouverture de 120°. Au-delà, d'importantes modifications structurales apparaissent, impliquant le réarrangement de l'ensemble du squelette.^{2d} L'analyse détaillée de ces surfaces de potentiel a été effectuée par ailleurs,⁶ et nous nous berons ici à comparer les facilités de peuplement de l'état dissociatif.

Comparons dans un premier temps les courbes relatives à ${}^3\pi\pi^*$ et à ${}^3\sigma\sigma^*$. Nous avons déjà constaté que la déstabilisation entraînée par la rupture d'une liaison se reflète dans la pente initiale de l'état ${}^3\pi\pi^*$ dont la courbe de potentiel reste longtemps parallèle à celle de l'état fondamental. Ceci est ici sensiblement respecté, et puisque la liaison CC est plus difficile à rompre dans l'état fondamental que la liaison CN, la pente de ${}^3\pi\pi^*$ (Fig. 9) est donc plus forte dans le cas de la rupture CC.

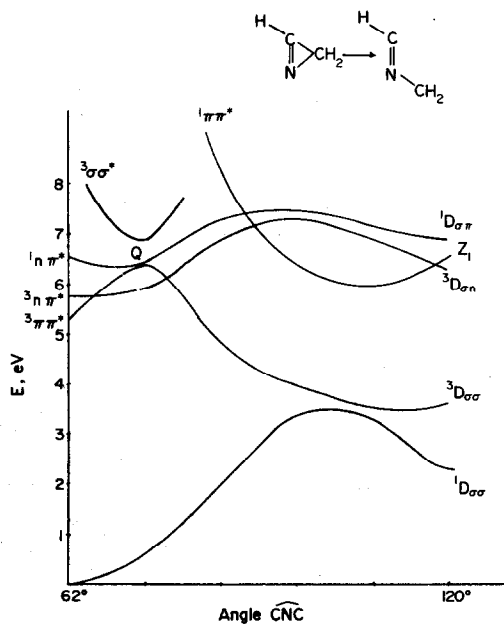


Fig. 9.

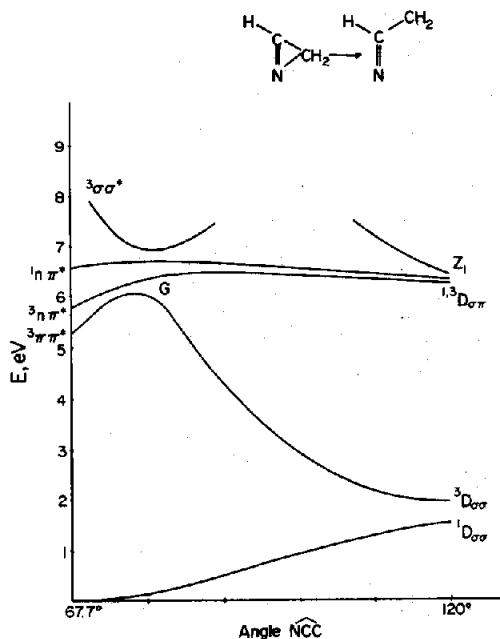


Fig. 10.

Il s'ensuit que le croisement évité implique une plus faible barrière pour la rupture de la liaison CN (point G) que pour celle de la liaison CC (point Q).

Les états de type $D_{\sigma\pi}$ sont d'énergie voisine pour les deux structures finales, ce qui entraîne pour les deux corrélations ${}^1n\pi^* \leftrightarrow {}^1D_{\sigma\pi}$ des pentes initiales identiques, pratiquement nulles dans ce cas.

Il résulte de cet ensemble de comportements que pour la rupture CC, nous avons en Q un point de quasi-contact entre le singulet ${}^1n\pi^*$ et le triplet dissociatif ${}^3\pi\pi^*$ alors que l'écart correspondant est de 22 kcal/mole lors de la rupture CN. Le croisement intersystème sera donc beaucoup plus facile dans le premier cas. On notera qu'il est facilité par le fait que le changement de spin s'accompagne ici de la rotation simultanée du plan de l'excitation.¹¹ C'est donc la liaison CC qui se rompt préférentiellement par irradiation photochimique, ce que l'expérience confirme.

Si on parvient à peupler l'état triplet ${}^3\pi\pi^*$ soit par croisement intersystème dans la molécule de départ, soit par sensibilisation, il sera plus facile de passer directement à l'état dissociatif dans le cas de la rupture CN. Une importante barrière énergétique devra cependant être franchie; sa hauteur, de l'ordre de grandeur de celle rencontrée dans le cas de la diimide cis, rend malgré tout la réaction possible.

CONCLUSION

Nous avons montré que pour que la rupture sélective d'une liaison sigma soit possible, il faut qu'un état excité de basse énergie (état réservoir), assure le peuplement de l'état dissociatif ${}^3\sigma\sigma^*$. Un système π constitue à cet égard le moyen le plus communément accessible d'engendrer de tels états. L'échange entre l'état réservoir et l'état dissociatif ${}^3\sigma\sigma^*$ se fait par l'intermédiaire d'un croisement évité; l'énergie d'activation que requiert cet échange reflète la difficulté éprouvée par le système pour faire pivoter l'excitation du plan π vers le plan σ .

L'énergie nécessaire pour franchir la barrière qui en résulte doit être emmagasinée pendant la durée de vie du triplet ${}^3\pi\pi^*$. En conséquence, la désactivation par phosphorescence ou l'isomérisation cis-trans entrent en compétition avec le processus de rupture.

La présence sur le système π d'un doublet libre permet de peupler l'état dissociatif à partir de l'état singulet de basse énergie ${}^1n\pi^*$ et ce, par l'intermédiaire d'un croisement intersystème efficace. Dans ce cas, l'état singulet doit pouvoir gagner le point de croisement pendant sa durée de vie, et il y a alors compétition avec la fluorescence.

A l'aide d'un certain nombre d'exemples, nous avons montré que si la morphologie du schéma général est toujours conservée la position relative des états de départ et d'arrivée conditionne les pentes des différentes surfaces de potentiel impliquées. Ces pentes varient très nettement suivant le système étudié. La facilité de rupture est donc variable; elle peut être difficile (formaldéhyde 1, azirine 4 (CN), ou diimide 2, dans l'état ${}^1n\pi^*$; ou bien encore formaldéhyde 1, diazirine 3, azirine 4 (CC), dans l'état ${}^3\pi\pi^*$); ou elle peut être facile (diimide 2 ou azirine 4 (CN), dans l'état ${}^3\pi\pi^*$); ou même très facile (azirine 4 (CC) ou diazirine 3 dans l'état ${}^1n\pi^*$).

Cet ensemble de faits illustre à la fois l'unité du processus et la variété des cas particuliers qu'il sous-tend.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. Calvert et J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, New York (1966).
- ^{2a}Pour une mise au point récente voir A. Devaquet, *Top. Curr. Chem.* **54**, 1 (1975); ^bW. H. Finck, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1073 (1972); ^cD. M. Hayes et K. Morokuma, *Chem. Phys. Letters* **12**, 539 (1972); ^dL. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3486 (1974); ^eD. Grimbert et L. Salem, *Chem. Phys. Letters* **43**, 435 (1976).
- ^{3a}A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* **9**, 371 (1976); ^bA. Padwa, *Chem. Rev.* **9**, 37 (1977).
- ^{4a}H. Dürr, *Top. Curr. Chem.* **55**, 87 (1975); ^bN. R. Bertoniere et G. W. Griffin, *Organic Photochemistry*, Vol. 3 (1973); ^cS. Braslavsky et J. Heicklen, *Chem. Rev.* **77**, 473 (1977).
- ^{5a}J. G. Green, G. R. Dubay et N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1264 (1977); ^bM. S. Platz, D. R. Kelsey, J. A. Berson, N. J. Turro et M. Mirbach, *ibid.* **99**, 2009 (1977).
- ⁶B. Bigot, A. Sevin et A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2639 (1978), **100**, 000 (1978).
- ⁷Le calcul révèle que les formes biradicalaires singulet et triplet sont d'énergie voisine à partir d'une distance AB supérieure à deux fois la distance d'équilibre. Nous prenons cet ordre de grandeur pour signifier la fin de la réaction.
- ^{8a}L. Salem et C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Edit.* **11**, 92 (1972); ^bK. Fukui et K. Tanaka, *Bull. Soc. Chim. Japan*, **50**, 1391 (1977); ^cPour la commodité nous avons supprimé ce qui a trait à Z_2 , et qui de toutes façons ne se passe pas dans la zone énergétique qui nous importe.
- ^{9a}L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3486 (1974); ^bL. Salem, C. Leforestier, G. Segal et R. Wetmore, *ibid.* **97**, 479 (1975).
- ^{10a}U. Kaldor et I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* **48**, 191 (1968); ^bN. C. Baird et J. R. Swenson, *Chem. Phys. Letters* **22**, 183 (1973).
- ^{11a}M. A. El Sayed, *J. Chem. Phys.* **38**, 2834 (1963); ^bS. H. Lin, *ibid.* **44**, 3759 (1966); ^cT. S. Lees, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3909 (1977).
- ¹²C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1960).
- ¹³R. K. Nesbet, *ibid.* **35**, 555 (1963).
- ¹⁴W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton et J. A. Pople, *QCPE*, Indiana University, Bloomington, Indiana.
- ¹⁵W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).