

PHOTOCYCLOADDITION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYNUCLEAIRES EN SOLUTION—IV

ETUDE DE LA FLUORESCENCE ET DE LA PHOTOREACTIVITE DE L'ACENAPHTYLENE ET DU CYANO-1 ACENAPHTYLENE

A. CASTELLAN, G. DUMARTIN et H. BOUAS-LAURENT*

Laboratoire de Chimie Organique, ERA 167 (Photophysique et Photophysique Moléculaire), Université de
Bordeaux I, 33405 Talence, France

(Received in France 16 November 1978)

Abstract—The fluorescence of acenaphthylene follows a Stern–Volmer relationship in air-saturated ether giving a self-quenching constant $K_F = 0.12 \text{ M}^{-1}$, indicating that the syn photodimer originates from the singlet state of acenaphthylene. By comparison, 1-cyanoacenaphthylene undergoes a more efficient self-quenching ($K_F = 2.8 \text{ M}^{-1}$) in air-saturated ether. No excimer fluorescence was detected for 1-cyanoacenaphthylene nor the parent compound in solution. The triplet state of 1-cyanoacenaphthylene, obtained by sensitization or induced by heavy atom solvent (EtI), was shown to generate exclusively the head-to-head anti photodimer in a high chemical yield. Regio-specificity and stereospecificity observed in this reaction indicates the influence of the acenaphthylenic ring and the cyano group in stabilizing the diradicaloid transition state.

Résumé—La fluorescence de l'acénaphthylène suit la relation de Stern–Volmer dans l'éther saturé d'air avec une faible constante d'autodésactivation ($K_F = 0.12 \text{ M}^{-1}$). La correspondance entre l'autodésactivation de la fluorescence et la photodimérisation, implique que l'état singulet est l'état photoréactif conduisant au photodimère syn. Par comparaison, l'autodésactivation de la fluorescence du cyano-1 acénaphthylène est plus efficace ($K_F = 2.8 \text{ M}^{-1}$). Il n'a pas été détecté de fluorescence d'excimère en solution. L'état triplet du cyano-1 acénaphthylène, obtenu par sensibilisation ou par utilisation d'un solvant à atome lourd (EtI), conduit exclusivement au photodimère anti tête-à-tête avec un excellent rendement chimique. La régiospécificité et la stéréospécificité de cette réaction sont à attribuer à l'influence conjuguée du noyau acénaphthylénique et du groupe cyano, qui est capable de stabiliser un état de transition diradicaloïde.

Dans le mémoire précédent¹ nous avons décrit l'étude structurale des photoproduits de l'irradiation UV du cyano-1 acénaphthylène **1** et d'autres dérivés de l'acénaphthylène substitués en position 1. Les résultats les plus nets montrent que l'irradiation directe de **1** en solvant non dégazé conduit presque exclusivement au photodimère syn tête-à-queue (tq) tandis que l'irradiation de **1**, dans un solvant à atome lourd et en l'absence d'oxygène, donne accès avec une grande sélectivité au photodimère anti tête-à-tête(t).

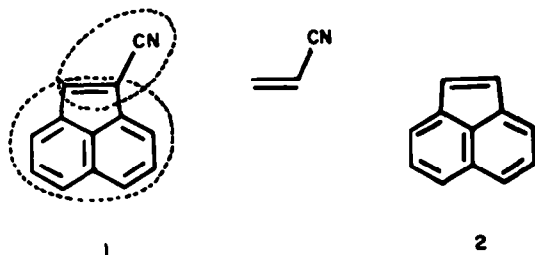


Fig. 1.

Dans ce mémoire, après une brève analyse des résultats antérieurs, nous aborderons l'étude du mécanisme de ces réactions en envisageant l'aspect quantitatif de l'autodésactivation de la fluorescence du cyano-1 acénaphthylène ainsi que celui de l'acénaphthylène **2**, qui n'avait pas été envisagé jusqu'ici. Puis nous examinerons la réactivité de l'état triplet de **1** par photosensibilisation et par effet d'atome lourd pour la comparer à celle de l'état triplet de l'acénaphthylène.

Bowen et Marsh² ont déterminé le rendement quantique de dimérisation de l'acénaphthylène, en solution (toluène), à diverses concentrations et températures. L'effet de température (coefficient négatif) a incité les auteurs à proposer un mécanisme faisant intervenir un complexe à l'état fondamental comme source unique des deux photodimères; cependant l'existence de ce complexe n'a pas été démontrée; les auteurs ont admis que l'interaction entre les deux noyaux aromatiques des deux molécules formant le complexe serait trop faible pour modifier le spectre d'absorption du monomère. En outre, les isomères syn et anti n'ont pas été distingués lors des dosages.

Livingston et Wei³ ont repris cette étude une vingtaine d'années plus tard et trouvé les résultats suivants: le rendement quantique de dimérisation augmente avec la concentration en acénaphthylène; il est indépendant de la longueur d'onde d'excitation (entre 254 et 436 nm) et diminue en présence d'oxygène. En solution saturée d'air, il se forme presque uniquement le dimère syn et en solution dégazée les deux dimères syn et anti. Les auteurs n'ont pas discuté la nature des états excités responsables de la formation de chacun des dimères mais ont noté que la variation du rendement quantique avec la température est faible. Ils ont également étudié la fluorescence de l'acénaphthylène, qui est faible ($\phi_F \ll 10^{-3}$; $\tau_1 \approx 5 \text{ ns}$).

Hartmann, Hartmann et Schenck⁴ ont montré que la sensibilisation de l'état triplet favorise surtout l'isomère anti. Dans le cas de l'isomère syn, ils ont rejeté l'hypothèse d'un complexe à l'état fondamental et admis la formation d'un excimère intermédiaire.

Une étude approfondie de Cowan et Drisko⁵ a montré que les solvants à atome lourd favorisent la formation de l'isomère anti, et que la proportion de ce dernier diminue en présence d'oxygène ou de ferrocène qui désactivent l'état triplet. Les auteurs ont observé que le rendement quantique augmente avec la concentration dans divers solvants et proposent que l'état singulet, par l'intermédiaire d'un excimère, conduise à l'isomère syn et que l'état triplet, par l'intermédiaire d'un diradical, donne naissance aux deux dimères (dans le benzène, par exemple, 75% d'isomère anti et 25% d'isomère syn). L'hypothèse d'un complexe à l'état fondamental comme précurseur des deux dimères ne leur paraît pas compatible avec leurs résultats expérimentaux.

Plus récemment, Cowan⁶ a complété l'étude du mécanisme de la photodimérisation de l'acénaphthylène dans les solvants à atome lourd. Il apparaît que l'iode d'éthyle exerce un effet considérable sur le passage intersystème $T_1 \leftarrow S_1$ et un effet plus faible mais significatif sur la transition $S_0 \leftarrow T_1$. L'auteur a proposé un schéma cinétique simple de photodimérisation à partir de l'état triplet qui lui a permis de déterminer les constantes de vitesse de désactivation de cet état. Enfin l'examen de la photochimie du dichloro-5,6 acénaphthylène en solution, en fonction de la concentration en iode d'éthyle, a permis au même auteur de comparer les perturbations externes et internes provoquées par la présence des atomes lourds.⁷ Une analyse de l'influence des substituants sur l'efficacité de l'effet d'atome lourd externe sur la photodimérisation de l'acénaphthylène a été récemment publiée.⁸ Une justification théorique de la réactivité photochimique préférentielle des sommets 1 et 2 de l'acénaphthylène a été proposée.⁹

Un intérêt croissant se manifeste maintenant pour l'étude de l'influence des milieux organisés: micelles,^{10a} cristaux liquides,^{10b} sur la photodimérisation de l'acénaphthylène. Ces milieux sont à mi-chemin entre les solutions fluides et le milieu cristallin examiné il y a plusieurs années.¹¹ C'est pourquoi il est nécessaire de compléter notre connaissance du mécanisme de la photodimérisation de cet hydrocarbure.

De ce qui précède, on peut conclure que ce mécanisme paraît assez bien établi. Néanmoins, il n'a pas été explicitement démontré que le photodimère syn est engendré à partir de l'état singulet; de plus, les données quantitatives sur la désactivation de cet état sont insuffisantes; enfin, l'influence sur le mécanisme des substituants sur les positions 1 et 2 de l'acénaphthylène n'a pas été examinée jusqu'ici. Ce sont ces aspects que nous nous sommes proposés d'étudier.

Fluorescence du noyau acénaphthylénique et réactivité de l'état singulet de l'acénaphthylène

La fluorescence de l'acénaphthylène a été étudiée du point de vue expérimental et théorique en relation avec l'absorption électronique.¹² Par ailleurs, d'autres auteurs, ayant trouvé un rendement quantique très faible ($\phi_F \ll 10^{-3}$), ont émis quelques doutes sur la nature de cette émission.^{3,5} Nous nous sommes assurés que l'émission observée à partir de notre échantillon était bien la fluorescence propre de cet hydrocarbure. Nous avons aussi examiné celle des cyano-1, dicyano-1,2 du diméthyl-1,2 acénaphthylènes synthétisés à partir de matières premières différentes.

Fluorescence des monomères. Nous avons enregistré leur spectre de fluorescence en solution fluide (hexane) à

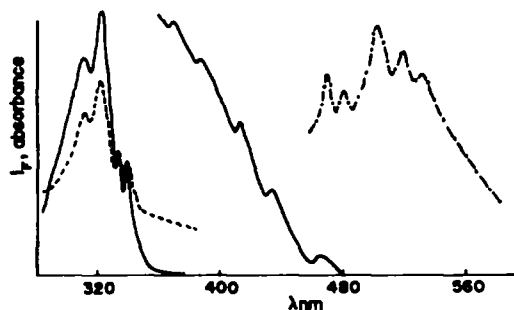


Fig. 2. Spectres de fluorescence (·-·-·), d'excitation (— — —) et d'absorption (—) de l'acénaphthylène. Solvant: hexane; conc. = 2.5×10^{-5} M; temp.: 20°; λ excit.: 338 nm; λ em.: 510 nm. Spectres non corrigés.

température ambiante (Figs. 2-4); nous n'avons pas reproduit le spectre de fluorescence du diméthyl-1,2 acénaphthylène qui présente, au maximum de sensibilité du spectrofluorimètre une bande large, de faible intensité, centrée vers 500 nm. Pour les trois autres composés, on constate que le spectre s'étend de 480 à 600 nm. On observe une bonne coïncidence entre le spectre d'absorption et le spectre d'excitation; par conséquent, la fluorescence observée n'est pas due à une impureté.

Nous avons noté que l'intensité (I_F) diminue dans l'ordre (Ace = acénaphthylène): DiCN-1,2 Ace > CN-1 Ace > Ace. Le groupe nitrile accroît l'intensité de fluorescence du noyau acénaphthylénique comme on peut également le constater en série anthracénique.²⁴ A partir des spectres d'absorption et de fluorescence, nous avons estimé l'énergie de la bande 0-0 pour la transition $S_1 \leftarrow S_0$ (Tableau 1).

Le groupe CN abaisse sensiblement le niveau d'énergie de l'état S_1 ce qui peut diminuer l'efficacité du passage intersystème²⁵ entre l'état S_1 et un état triplet supérieur. Ceci est un facteur possible de l'augmentation de l'intensité de fluorescence; un autre facteur pourrait être la diminution de la conversion interne par conjugaison du noyau avec un groupe rigide.

Recherche d'une fluorescence d'excimère. A température ambiante, nous n'avons pas détecté de fluorescence d'excimère pour des solutions étherées d'acénaphthylène et de cyano-1 acénaphthylène pour des concentrations allant jusqu'à 1 M(Ace) et 0.1 M(CN-1 Ace). Dans nos conditions d'observation (Figs. 2 et 3), les spectres de fluorescence (forme des bandes, position des maxima), sont restés identiques à ceux obtenus à une concentration (2.5×10^{-5} M) où la vitesse de formation

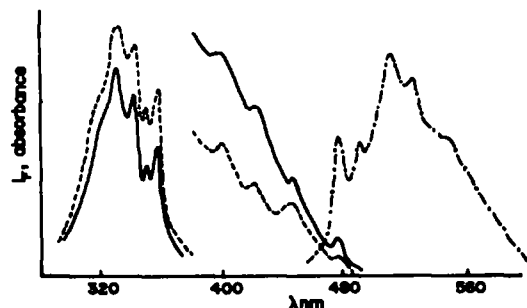


Fig. 3. Spectres de fluorescence (·-·-·), d'excitation (— — —) et d'absorption (—) du cyano-1 acénaphthylène. Solvant: hexane; conc. = 2.5×10^{-5} M; temp.: 20°; λ excit.: 338 nm; λ em.: 510 nm. Spectres non corrigés.

Tableau 1. Energie des niveaux singulets de l'acénaphthylène, des cyano-1 et dicyano-1,2 acénaphthylènes (solvant:Hexane)

Composé	Longueur d'onde (nm) de la transition 0-0	Energie du niveau S_1 (kcal/mole)	K_F (mol^{-1})
Ace	469†	61.2	0.12 ± 0.3
CN-1 Ace	476†	60.1	2.8 ± 0.2
DiCN-1,2 Ace	489‡	58.5	

†Déterminé à partir de la 1ère bande de fluorescence et de la bande d'absorption de plus grande longueur d'onde.

‡Déterminé uniquement à partir de la première bande de fluorescence.

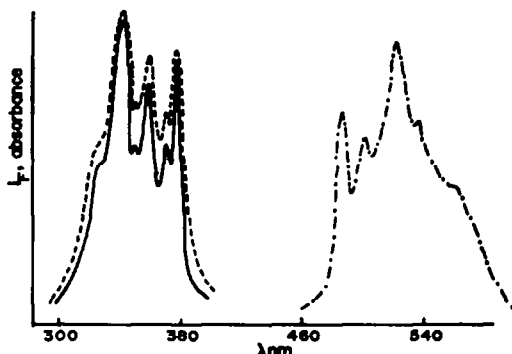


Fig. 4. Spectres de fluorescence (---), d'excitation (—) et d'absorption (—) du dicyano-1,2 acénaphthylène. Solvant: hexane; conc. = 2.5×10^{-3} N; temp.: 20°; λ excit.: 338 nm; λ em.: 510 nm. Spectres non corrigés.

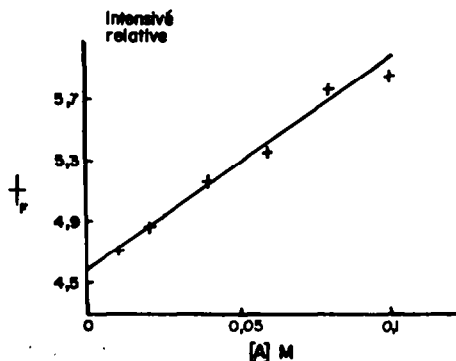


Fig. 6. Autodésactivation de la fluorescence du cyano-1 acénaphthylène. I_F : intensité de la fluorescence; λ excit.: 338 nm; solvant: éther non dégazé; température: 20°. Coefficient de corrélation: $r = 0.995$.

des excimères est négligeable par rapport à celles des autres processus de désactivation de l'état singlet.

Autodésactivation de la fluorescence. Si la photodimérisation se produit à partir de l'état singlet S_1 , on doit observer une autodésactivation de la fluorescence par augmentation de la concentration.¹³ Nous avons mesuré l'intensité de fluorescence de l'acénaphthylène en fonction de la concentration en monomère, ce dernier étant excité à 338 nm. Dans nos conditions expérimentales, l'intensité de fluorescence I_F peut être considérée comme proportionnelle au rendement quantique de fluorescence ϕ_F .¹³ Pour nous trouver dans les conditions optimales de réactivité de l'état singlet, nous avons utilisé des solutions étherées non dégazées, qui permettent d'obtenir l'isomère syn accompagné de moins de 2% d'isomère anti. Sur les Figs. 5 et 6 sont reportés les diagrammes de

la relation de $1/I_F$ en fonction de la concentration en monomère.

Les figures montrent que la relation est linéaire. A partir de ces droites, on peut évaluer la constante de Stern-Volmer K_F (voir plus loin le schéma réactionnel dans la discussion) (Tableau 1).

Rendements quantiques de photodimérisation. Les rendements quantiques (ϕ_D) de dimérisation de l'acénaphthylène ont déjà été mesurés par Wei³ dans l'éther et dans le benzène non dégazés en fonction de la concentration initiale en monomère.

D'après le schéma réactionnel (voir discussion), on s'attend à une relation linéaire entre $1/\phi_D$ et $1/[A]$, A représentant le monomère. Nous avons reporté les courbes tracées à partir des valeurs expérimentales de Wei (Fig. 7). La relation linéaire, dans le cas de

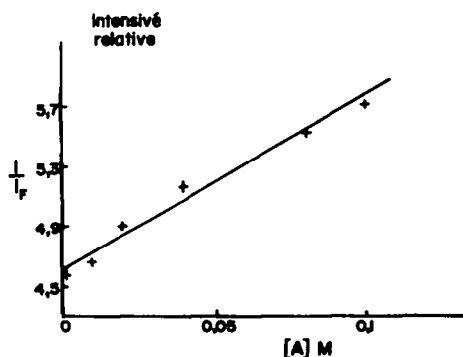


Fig. 5. Autodésactivation de la fluorescence de l'acénaphthylène. I_F : intensité de la fluorescence; λ excit.: 338 nm; solvant: éther non dégazé; température: 20°. Coefficient de corrélation: $r = 0.992$ (méthode des moindres carrés).

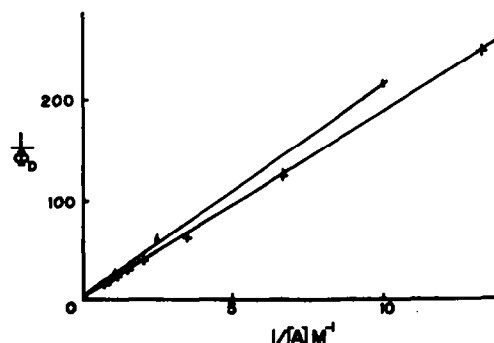
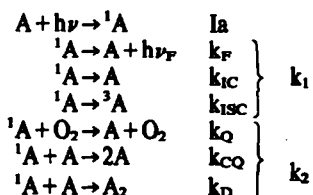


Fig. 7. Inverse du rendement quantique de photodimérisation de l'acénaphthylène (à 366 nm) en fonction de l'inverse de la concentration en acénaphthylène. Δ : éther non dégazé; +: benzène non dégazé. D'après les mesures de Wei.³

l'acénaphthylène, permet de déterminer (voir discussion) K_D et ϕ_D° . Les résultats des mesures effectuées sur le cyano-1 acénaphthylène sont difficiles à interpréter et exigent une analyse plus complète qui déborde le cadre de ce travail à supprimer.

Comme nous l'avons déjà vu à propos de l'étude de la photodimérisation de l'antracène et de ses dérivés,¹³ lorsque l'état photoréactif responsable de la dimérisation est l'état singulet et qu'on observe une émission de fluorescence, on doit trouver certaines relations entre l'autodésactivation de la fluorescence et l'augmentation de rendement quantique en fonction de la concentration. En solution saturée d'air, l'état triplet est efficacement désactivé puisqu'il se forme moins de 2% de photodimère anti. Le schéma cinétique ci-après, voisin de celui que nous avons déjà présenté,¹³ rend compte des faits expérimentaux.



Ce schéma cinétique appliqué à la photodimérisation de l'acénaphthylène à partir de l'état singulet, tient compte de la présence d'oxygène dissous dans la solution. (A = acénaphthylène).

A partir de ce schéma, en appliquant l'hypothèse de l'état stationnaire, il est facile de tirer la relation de Stern-Volmer (1) ainsi que la relation (3) pour les rendements quantiques.

$$\frac{\phi_F^{\circ}}{\phi_F} = 1 + K_F[A] \quad (1) \quad \begin{array}{l} k_2 = k_D + k_{CO} \\ K_F = k_2\tau_s \end{array}$$

avec

$$\tau_s = \frac{1}{k_1 + k_Q[O_2]} \quad (2) \quad k_1 = k_F + k_{IC} + k_{ISC}$$

$$\frac{\phi_D^{\circ}}{\phi_D} = 1 + \frac{1}{K_D[A]} \quad (3) \quad K_D = k_2\tau_s$$

$$\phi_D^{\circ} = \frac{K_D}{k_2} \quad (4)$$

ϕ_F : Rendement quantique de fluorescence
 ϕ_F° : Rendement quantique de fluorescence lorsque $[A] \rightarrow 0$

ϕ_D : Rendement quantique de dimérisation
 ϕ_D° : Rendement quantique de dimérisation lorsque $[A] \rightarrow \infty$

La pente de la courbe de Stern-Volmer a été trouvée égale à $K_F = 0.12 M^{-1}$. La relation (1) montre que $K_F = k_2\tau_s$. Si le mécanisme proposé s'applique à cette réaction, on doit trouver que l'inverse de la pente de la relation (3), K_D est égale à K_F . A partir des données expérimentales correspondant à la Fig. 7, on trouve $K_D = 0.14 M^{-1}$ (voir Partie Expérimentale).

On peut donc conclure que l'état singulet est bien le précurseur du photodimère syn de l'acénaphthylène.

Nous ne connaissons pas la valeur expérimentale de la

de vie τ_s dans l'éther aéré mais en milieu dégazé, les valeurs suivantes ont été trouvées par la méthode de comptage du photon unique.¹⁵

$$\tau_1 = \frac{1}{k_1}; \quad \tau_1 \approx 1.2 \text{ ns (méthylcyclohexane); } \tau_1 \approx 1 \text{ ns (acétonitrile)}$$

La vitesse de désactivation de l'état singulet par l'oxygène doit être petite devant k_1 ; on peut donc estimer que τ_s (en solvant saturé d'air) est de l'ordre de 1 ns, même dans l'éther. L'utilisation de cette valeur autorise le calcul de k_2 et de k_{dim} , sachant que $\phi_D^{\circ} = 0.33$ (voir Partie Expérimentale).

$$k_2 = 1.3 \times 10^8 M^{-1} S^{-1} \quad k_D = 0.4 \times 10^8 M^{-1} S^{-1}$$

Rappelons que pour l'antracène, $k_2 \approx 5 \times 10^9$ à $10^{10} M^{-1} S^{-1}$ selon les solvants (éthanol, toluène, benzène, acétonitrile, etc.).¹³

L'autodésactivation de la fluorescence, dans le cas de l'acénaphthylène, serait donc dix fois moins efficace que pour l'antracène. Cette moindre efficacité se reflète dans la valeur relativement faible de k_D . Celle-ci est probablement une constante de vitesse apparente¹⁶ si, en accord avec la proposition de plusieurs auteurs (voir I), il existe un excimère intermédiaire. Cette hypothèse confirmée expérimentalement dans le cas de l'antracène¹⁷ et de l'un de ses dérivés,¹⁸ expliquerait bien la stéréochimie de l'orientation en syn des deux molécules d'acénaphthylène. Néanmoins, l'excimère n'a pas été détecté par fluorescence en solution fluide et la méthode de Chandross et Ferguson est difficile à appliquer puisque la dimère syn n'est pas photolysé à 77 K.¹⁹

Il est maintenant possible de constater que la réactivité (apparente) de l'état S_1 ($4 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$ (éther)) est plus grande que celle de l'état⁶ T_1 ($6.6 \times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ (cyclohexane)).

Réactivité de l'état triplet du cyano-1 acénaphthylène

Rappelons qu'en présence d'air, l'irradiation du cyano-1 acénaphthylène conduit au photodimère syn (tq) (98% accompagné de 2% de dimère anti (tt). En milieu dégazé, la proportion d'isomère anti augmente sensiblement ($\approx 7\%$) (voir Tableau 5). Ce résultat suggère que le dimère anti provient de l'état triplet. Pour le confirmer et pour savoir si cet état engendre également le dimère syn, comme pour l'acénaphthylène, nous avons sensibilisé la réaction.

Photosensibilisation. L'énergie de l'état triplet de l'acénaphthylène³ a été évaluée à environ 43-45 kcal mol⁻¹. Celle du cyano-1 acénaphthylène doit être comparable, ce qui nous a amenés à choisir des colorants comme sensibilisateurs. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2. Une expérience témoin (en l'absence de sensibilisateur) montre qu'on obtient 2% de dimère syn (tq) résultant de l'irradiation directe car le cyano-1 acénaphthylène possède une faible absorption à une longueur d'onde supérieure à 510 nm.

Avec l'éosine et le rose bengale, nous obtenons le dimère anti tête-à-tête, ce qui n'est pas le cas avec le cristal violet et avec le bleu de méthylène. L'énergie du triplet de cyano-1 acénaphthylène doit donc se situer entre

Tableau 2. Photodimérisation sensibilisée du cyano-1 acénaphthylène. Conditions d'irradiation: CN₁ Ace 1 g (0.113 M) dans 50 ml de méthanol, durée d'irradiation 10 h, lampe SP 500 W., filtre MTO J 526 A (élimine $\lambda < 510$ nm), t: 25°, solution dégazée. (a) Voir Réf. [5]

sensibilisateur	concentration en sensibilisateur (M)	K_2 du (a) sensibilisateur	%CN ₁ Ace récupéré	dimère syn %	dimère anti %
éosine	10^{-3}	46,8	86	1,8	12,2
rose bengale	6×10^{-4}	44,6	59	2	39
cristal violet	$2,2 \times 10^{-3}$	39	98,5	1,5	0
bleu de méthylène	$2,2 \times 10^{-3}$	33,5	98,8	1,2	0
aucun	0		98	2	0

40 et 45 kcal mol⁻¹. Nous avons essayé de situer plus précisément le niveau d'énergie de l'état T₁ par spectrométrie d'absorption électronique en solvant à atome lourd et sous pression (≈ 120 bars) d'oxygène, mais nous n'avons pas réussi à observer l'absorption T₁ ← S₀.

Ces résultats montrent que l'état T₁ du cyano-1 acénaphthylène conduit uniquement à l'isomère anti, ce qui n'était pas le cas de l'acénaphthylène.⁵

Influence d'un solvant à atome lourd (iodure d'éthyle). Dans le mémoire précédent,¹ nous avons indiqué l'avantage d'utiliser un solvant à atome lourd en milieu dégazé pour obtenir presque exclusivement le photodimère anti(tt). Nous nous proposons ici d'examiner l'influence de la proportion croissante en C₂H₅I sur la proportion relative des isomères anti (tt) et syn (tq) (voir Tableau 3).

A mesure que le pourcentage d'iodure d'éthyle croît, le pourcentage de dimère anti augmente. Dans l'iodure d'éthyle pur, nous obtenons le dimère anti tête-à-tête presque exclusivement (98%) et le rendement chimique, dans nos conditions expérimentales, est excellent (94%). Ce résultat suggère que l'effet d'atome lourd externe augmente le rendement quantique de passage inter-système sans diminuer sensiblement la durée de vie de l'état triplet à supprimer.

Les résultats obtenus pour le cyano-1 acénaphthylène dans l'état triplet sont à comparer avec ceux de l'acénaphthylène lui-même (non substitué) et de l'acrylonitrile (non aromatique) (Fig. 1).

Rappelons que Cowan a montré² que l'état triplet de l'acénaphthylène conduit à un mélange de photodimère anti (70-80%) et syn (30-20%), mais la proportion varie selon le milieu (méthanol, benzène, cyclohexane, iodure de méthyle).

La photodimérisation de l'acrylonitrile, en présence d'une grande variété de sensibilisateurs de triplet, donne naissance³⁰ à un mélange de dicyano-1,2 cyclobutanes cis et trans (avec une proportion d'isomère cis allant de 50 à 60% selon le solvant) accompagnés de traces de dicyano-1,3 cyclobutanes.

Dans le cas du cyano-1 acénaphthylène, seul le photodimère anti (tt) a été obtenu à partir de l'état triplet. La régiosélectivité ressemble à celle de l'acrylonitrile et doit être attribuée à l'influence du substituant; celui-ci doit induire aussi la stéréospécificité. La présence du groupe nitrile sur le sommet 1 confère probablement un caractère diradicaloïde à l'état de transition; dans ces conditions, le complexe où les noyaux s'évitent et les groupes nitriles se mettraient en tête-à-tête serait favorisé. Pour l'acénaphthylène, on peut imaginer que le caractère diradicaloïde serait moins marqué, ce qui permettrait à une

Tableau 3. Influence de l'iodure d'éthyle sur la photodimérisation du cyano-1 acénaphthylène. Conditions d'irradiation: x: pourcentage molaire d'iodure d'éthyle dans l'éther, CN₁ Ace: 0.113 M (1 g dans 50 ml de solvant), durée d'irradiation: 4 h, lampe SP 500 W., filtre: Pyrex; solution dégazée par gel et dégel

x	syn tête à queue %	anti tête à tête %	Rendement en dimère %
0	92,8	7,2	97
5	35	63	97
10	23	77	95
20	13,7	86,3	95
50	4,4	95,6	92
100	2	98	94

molécule dans l'état triplet de s'associer également selon la stéréochimie "syn" à une molécule dans l'état fondamental.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits chimiques

Avant toute mesure physique, l'acénaphthylène, le cyano-1 acénaphthylène,¹ le dicyano-1,2 acénaphthylène et le diméthyl-1,2 acénaphthylène²¹ ont été purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant benzène, éther de pétrole). L'acénaphthylène et le cyano-1 acénaphthylène sont issus de la décomposition thermique du photodimère syn et du photodimère anti tête-à-tête respectivement.

L'éther, pour analyses Prolabo, a été redistillé avant emploi (à l'aide d'une colonne de deux mètres de haut). L'hexane, Prolabo pour spectrométrie UV, a été utilisé sans autre purification.

Préparation du dicyano-1,2 acénaphthylène

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une colonne de CaCl₂, on mélange le dibromo-1,2 acénaphthylène,²² (3.1 g × 10⁻² mol) au cyanure cuivreux (3.2 g; 3.6 × 10⁻² mol) dans de la N-méthylpyrrolidone (50 cm³) fraîchement distillée. Le milieu est porté au reflux pendant deux heures. Après refroidissement, le contenu du ballon est versé dans un litre d'eau. Un solide brun rouge précipite. Il est filtré puis extrait à chaud, alternativement, plusieurs fois, avec du benzène et de l'ammoniaque. La phase benzénique est lavée à l'ammoniaque. Puis à l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium. Le benzène est éliminé par évaporation sous pression réduite.

Après chromatographie sur colonne d'alumine (activité II-III, Merck standardisier), en éluant au benzène, on isole des cristaux de di-cyano-1,2 acénaphthylène jaune orangé F 252², peu solubles dans les solvants organiques (Rdt: 50%). RMN: (CDCl₃) δ ppm: 7.2 à 8.0 multiplet (protons aromatiques). IR ν(C≡N) KBr: 2.220 cm⁻¹. Analyse centésimale: Calc. C, 83.16; H, 2.97; N, 13.86. Tr.: C, 82.58; H, 2.99; N, 13.65%.

Fluorescence. Les mesures de fluorescence ont été effectuées sur un spectrofluorimètre Perkin-Elmer Hitachi MPF3. Les spectres d'excitation et d'émission n'ont pas été corrigés. L'intensité de fluorescence a été détectée à 90° du faisceau incident pour les grandes dilutions (5 × 10⁻⁵ M) et par réflexion pour les concentrations supérieures à 10⁻² M (courbes de Stern-Volmer); dans ces dernières expériences, l'intensité d'émission est directement proportionnelle au rendement quantique de fluorescence²³ (99% de la lumière est absorbée sur une épaisseur inférieure à un millimètre (λ = 338 nm) et la réabsorption est négligeable (λ = 510 nm)).

Exemple d'irradiation sensibilisée du cyano-1 acénaphthylène

Une solution dégazée par gel et dégel de 50 ml de méthanol, de 1 g de cyano-1 acénaphthylène (0.113 M), de 0.031 g de Rose Bengale (conc.: 6.09 10⁻⁴ M) est irradiée pendant 10 h à l'aide d'une lampe SP 500 Philips. Devant la solution est interposé un filtre MTO J 526 A (qui élimine les radiations de longueur d'onde inférieure à 510 nm).

Pendant l'irradiation, un solide blanc précipite, il est filtré séché au dessiccateur puis pesé (0.380 g). Une CCM analytique (support de silice éluant: C₆H₆) indique que c'est du dimère anti. Le filtrat est évaporé et séché au dessiccateur. Une CCM analytique (éluant: benzène) indique la présence de monomère, de dimère syn, de dimère anti et de Rose Bengale. Nous extrayons sur un entonnoir en verre fritté avec du pentane le maximum de monomère (0.555 g). Le Rose Bengale est séparé du mélange pour son insolubilité dans le chloroforme, nous dosons le filtrat par CCM préparative (support de silice à écarter éluant: C₆H₆). Cette fraction est composée de 0.013 g de monomère, 0.019 g de dimère syn et 0.012 g de dimère anti.

Exemple d'une irradiation avec un solvant à atome lourd (5% d'iodure d'éthyle)

Une solution dégazée par gel et dégel de 1 g de cyano-1 acénaphthylène (0.113 M) dans 3.86 g d'iodure d'éthyle et 34 g d'éther éthylique (volume total 50 ml) est irradiée pendant 4 h à travers un récipient en Pyrex à l'aide d'une lampe Philips SP 500W. Il précipite 910 mg de dimères qui dosés en RMN ou par pesée après séparation par CCM révèlent 0.303 g de syn et 0.606 g d'anti. Le filtrat dosé par CCM, indique 0.028 g de monomère, 0.035 de syn et 0.027 g d'anti; soit un bilan global de: 3% en monomère, 34% en syn et 63% en anti.

Valeurs numériques du rendement quantique de dimérisation de l'acénaphthylène en solvant non dégazé à 25°

Solvant	[A]M	φ _D	1/[A]M ⁻¹	1/φ _D
Éther	0.1	0.0046	10	217.5
	0.4	0.017	2.5	59.5
	0.8	0.042	1.25	23.7
Benzène	0.075	0.004	13.3	250
	0.15	0.008	6.65	126
	0.30	0.016	3.33	62
	0.50	0.025	2	40
	0.70	0.034	1.43	29.7
	0.90	0.043	1.11	23.2
	1.10	0.050	0.91	20
1.40	0.061	0.715	16.3	

Ces valeurs ont été calculées d'après les mesures de Wei.³

Remerciements—Nous sommes reconnaissants aux Drs R. Lesclaux et M. Ewald pour leur concours efficace dans l'étude spectroscopique. Nous remercions le Dr Ph. Fournier de Violet pour la mesure de la durée de vie de l'acénaphthylène.

Note ajoutée lors de la correction des épreuves: Le dicyano-1, 2 acénaphthylène vient d'être décrit dans une publication récente²⁴ mais ses caractéristiques physiques ne sont pas toutes identiques aux nôtres.

BIBLIOGRAPHIE

- A. Castellan, G. Dumartin, R. Galante et H. Bouas-Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 217 (1976).
- E. J. Bowen et J. Marsh, *J. Chem. Soc.* 109 (1947).
- R. Livingston et Kei Sin Wei, *J. Phys. Chem.* 71, 541 (1967); Kei Sin Wei, Ph.D. University of Minnesota, 1966, Ann Arbor, Michigan, 66.12.254.
- M. Hartmann, W. Hartmann et G. O. Schenk, *Chem. Ber.* 100, 3146 (1967).
- D. O. Cowan et R. Drisko, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6281, 6286 (1970).
- D. O. Cowan et J. C. Koziar, *Ibid.* 98, 1229 (1976) et 97, 249 (1975).
- J. C. Koziar et D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1001 (1976); J. C. Koziar et D. O. Cowan, *Acc. Chem. Res.* 11, 334 (1978).
- G. F. Koser et Van-Shau Liu, *J. Org. Chem.* 43, 478 (1978).
- K. A. Muskat et S. Sharafi-Ozeri, *Chem. Phys. Lett.* 30, 346 (1976).
- Y. Nakamura, Y. Imakura, T. Kato et Y. Morita, *J. C. S. Chem. Comm.* 887 (1977); J. M. Nerbonne et R. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2571 (1978).
- M. D. Cohen, I. Ron, G. M. J. Schmidt et J. M. Thomas, *Nature* 224, 167 (1969).
- E. Heilbronner, J. P. Weber, J. Michl et R. Zahradnik, *Theor. Chim. Acta* 6, 141 (1966); E. W. Thulstrup et J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4533 (1976).
- A. Castellan, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 201 (1976).

[†]D. A. Herold et R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* 44, 1359 (1979); voir aussi: J. W. Kenney III, D. A. Herold, J. Michl et Josef Mickl, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6884 (1978).

- ¹⁴A. Castellan, Thèse d'Etat, Université de Bordeaux I (1974).
- ¹⁵Ph. Fournier de Violet, mesures effectuées avec un appareil de comptage de photon unique (PRA), chez le Professeur W. R. Ware, (London, Ontario).
- ¹⁶A. Castellan, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 210 (1976).
- ¹⁷J. Ferguson et A. W. H. Mau, *Mol. Phys.* 27, 377 (1974).
- ¹⁸N. Boens, M. de Brackeleire, J. Huybrechts et F. C. De Schryver, *Z. Phys. Chem.* 101, 417 (1976).
- ¹⁹Nori Y. C. Chu et D. R. Kearns, *J. Phys. Chem.* 74, 1255 (1970).
- ²⁰J. Runge et R. Kache, *Z. Chem.* 382 (1968); ^aS. Hosaka et S. Wakamatsu, *Tetrahedron Letters* 219 (1968).
- ²¹A. Bosch et R. K. Brown, *Can. J. Chem.* 46, 715 (1968).
- ²²B. M. Trost et D. R. Britelli, *J. Org. Chem.* 32, 2620 (1967).
- ²³C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, London (1968), pp. 69, 226; ^aW. W. Schmiegel, Ph.D. Johns Hopkins University, 1970, Ann. Arbor, 70, 26 747.
- ²⁴J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, p. 123. Wiley, New York (1970); ^bW. H. Melhuish, *J. Phys. Chem.* 65, 229 (1961); ^cS. Schoof, H. Güsten et C. Von Sonntag, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1068 (1978).
- ²⁵Ref. [24a], pp. 193-300.