Photochimie. III. Composés carbonylés (1re partie)

par Jean Kossanyi et Bernard Furth
(Laboratoire de chimie organique stucturale, Batiment F, Université de Paris VI, 4, place Jussieu 75230 Paris Cedex 05)

En raison de la grande variété des réactions photochimiques que subissent les composés carbonylés sous l'influence de la lumière ultraviolette, il semble illusoire de donner, *in extenso*, l'ensemble des résultats connus pour ces composés. Aussi nous intéresserons-nous davantage aux processus photochimiques primaires que nous illustrerons à l'aide d'exemples types ; nous indiquerons, également, pour chaque réaction, les anomalies rencontrées

I. Excitation

Outre les orbitales moléculaires σ (et σ^*) qui constituent leur squelette carboné, les aldéhydes et les cétones saturés se caractérisent (schéma 1) par une orbitale moléculaire liante π (et l'orbitale antiliante π^* correspondante) entre le carbone et l'oxygène, et par deux orbitales non-liantes n_1 (constituée d'une orbitale atomique d'hybridation *sp* de l'oxygène) orientée suivant l'axe *xx'* et n_2 (orbitale 2*p* pure de l'oxygène) orientée suivant l'axe *yy'* ; chacune d'elles accommode deux électrons.

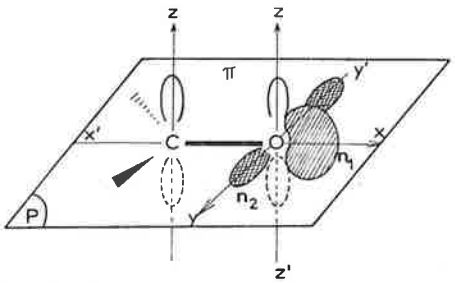


Schéma 1

Du point de vue énergétique, les différentes orbitales peuvent être classées dans l'ordre croissant $\sigma < \pi < n_1 < n_2 < \pi^* < \sigma^*$.
L'excitation électronique demandant la plus faible énergie correspond à la transition (singulet fondamental S_0 — singulet S_1) d'un électron de l'orbitale n_2 ($2p_y$) à l'orbitale antiliante π^*. Cette transition a un moment nul par suite de la règle de symétrie locale ($\varepsilon \sim 10$ l.mole^{-1}cm^{-1}) et elle est polarisée suivant l'axe *yy'* (1). Lorsque l'orbitale *n*

n'est plus une orbitale $2p$ pure, mais possède un certain caractère s (ce qui est le cas de n_1), le moment de la transition $\pi^* \leftarrow n$ n'est plus nul et la transition est polarisée suivant un plan perpendiculaire au plan P de la molécule. L'intensité de la bande d'absorption correspondante sera fonction de la contribution de l'orbitale atomique s de l'oxygène à cette orbitale non-liante n. Entre les deux transitions possibles $\pi^* \leftarrow n_1$ (sp) et $\pi^* \leftarrow n_2$ (p), la première est d'énergie plus élevée et se produit pour des longueurs d'ondes plus courtes des radiations électromagnétiques. On admet que la bande d'absorption observée vers 275-315 nm correspond à la transition interdite $\pi^* \leftarrow n_2$ (p) ; une seconde bande d'absorption à 185 nm pour le formaldéhyde et 187 nm ($\varepsilon \sim 1\,000$ l.mole^{-1}cm^{-1}) pour l'acétaldéhyde a été attribuée à la transition $\pi^* \leftarrow n_1$ (sp). Il existe, néanmoins, une polémique au sujet de l'origine de cette bande et certains auteurs l'attribuent à une transition $\sigma^* \leftarrow n_2$ (p) (2). Une seconde bande d'absorption a été observée (3) dans l'ultraviolet du vide vers 150-170 nm ($\varepsilon \sim 10^4$ l.mole^{-1}cm^{-1}) et attribuée à la transition $\pi^* \leftarrow \pi$.

Du point de vue réactivité photochimique des composés carbonylés, c'est la transition $\pi^* \leftarrow n_2$ qui est d'intérêt et, donc, c'est surtout celle-ci qui nous préoccupera. La substitution d'un hydrogène du formaldéhyde par un méthyle élève l'énergie de l'orbitale antiliante π^* du groupement carbonyle, par suite d'effets inductifs et d'hyperconjugaison ; elle n'a, en revanche, guère d'action sur l'orbitale non-liante n_2 de l'oxygène. Il en résulte que l'absorption des cétones se produit à des longueurs d'onde légèrement plus courtes ($\sim$ 10 nm) que celle des aldéhydes.
La substitution croissante, qui permet de passer de l'acétone à l'octaméthyl-2,2,3,3,5,5,6,6 heptanone-4, montre une participation de chacun des substituants par un incrément caractéristique à l'effet bathochrome observé sur la bande d'absorption (4) : de 278 nm pour l'acétone à 301 nm pour l'octaméthylheptanone-4, et à 321 nm pour la triterbutylacétone.
L'incorporation du carbonyle dans un cycle produit un déplacement bathochrome de l'absorption et l'apparition de structures vibrationnelles qui traduisent l'empêchement à la libre rotation ; l'intervalle vibrationnel principal correspond au mode d'élongation du carbonyle (1 100-1 400 cm^{-1}). Il a été avancé que la transition $\pi^* \leftarrow n$ de ces cétones acquiert un léger caractère π,π^* (ce qui lève en partie l'interdiction pour raison de symétrie locale) lorsque le squelette carboné est très dissymétrique au niveau du groupement carbonyle (5).
Une bande de transfert de charge est observée (6) vers 180 nm ($\varepsilon \sim 4\,000$ l.mole^{-1}.cm^{-1}) pour des groupements carbonylés conjugués avec un cyclopropane.

La conjugaison du carbonyle avec une double liaison éthylénique ou un noyau aromatique déplace la bande d'absorption $\pi^* \leftarrow n$ vers le rouge (de 20 à 40 nm) par suite de l'interaction avec l'orbitale antiliante du système insaturé, ce qui a pour résultat de diminuer l'énergie de l'orbitale π^* du carbonyle. L'effet est encore plus marqué ($\sim$ 50 nm) pour la bande $\pi^* \leftarrow \pi$ qui apparaît, maintenant, dans le domaine couvert par les spectrophotomètres usuels. La transition $\pi^* \leftarrow \pi$ possède alors un caractère de transfert de charge intramoléculaire (7). L'augmentation de la conjugaison, dans les cétones polyéniques conjuguées, diminue l'énergie de la transition $\pi^* \leftarrow n$, mais moins que celle de la transition $\pi^* \leftarrow \pi$; ceci a pour résultat d'observer un recouvrement des bandes d'absorption correspondantes et d'avoir une énergie plus faible pour la transition π,π^* que pour la transition n,π^*. Une relation linéaire est obtenue entre la position du maximum d'absorption d'une part et les coefficients σ^+, σ_c^o et σ_c^+ d'autre part ; un calcul des densités électroniques montre une proportionnalité de la densité d'électron π sur l'oxygène avec le coefficient σ_c^o (8).
La substitution en α du carbonyle par un halogène présente un effet particulier pour les cyclanones. L'effet est pratiquement nul lorsque l'halogène est équatorial alors qu'il est bathochrome (24 nm pour Br) et hyperchrome (facteur de 6 pour Br) lorsqu'il est axial (9).

Les cétones aromatiques conjuguées montrent quatre bandes d'absorption distinctes : 310-340 nm ($\pi^* \leftarrow n$), 270-290 nm ($\varepsilon \sim 1\,500$ l.mole^{-1}.cm^{-1} ; attribuée à la bande $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du noyau benzénique), 240 nm [$\varepsilon \sim 15\,000$ l.mole^{-1}.cm^{-1} ; considérée comme la transition $^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ à caractère de transfert de charge (TC) intramoléculaire du carbonyle (7)] et 200 nm (intense ; admise comme étant la bande perturbée LE du benzène). La substitution du noyau aromatique par un méthyle en *para* augmente l'intensité de la bande TC alors qu'un méthyle en *ortho* la diminue (par suite d'empêchement à la planéité des deux chromophores).

L'*influence du solvant* sur la position des bandes d'absorption résulte des différences de solvatation des états électroniques. Par rapport à un solvant neutre (alcane), un solvant alcoolique déplace vers les longueurs d'onde plus courtes l'absorption due aux transitions $\pi^* \leftarrow n$ et dans le sens opposé celle des transitions $\pi^* \leftarrow \pi$. Pour les cyclanones, l'atténuation de l'effet hypsochrome induit par les solvants polaires résulte du décalage des substituants par rapport à l'éclipse du carbonyle (10) ; pour les cétones aliphatiques cette atténuation a été interprétée comme une variation conformationnelle induite par l'encombrement au voisinage du carbonyle (11).

Avec les énones aliphatiques, l'encombrement du groupement saturé lié directement au carbonyle diminue régulièrement l'effet hypsochrome des solvants polaires (12) sur la transition $\pi^* \leftarrow n$. Une étude récente (13) sur des composés carbonylés α,β-éthyléniques conjugués a permis de montrer que l'effet hypsochrome des solvants polaires est plus important pour les cétones de configuration *s-trans* que pour celles de configuration *s-cis*. Ce résultat a été interprété sur la base de l'éclipse du carbonyle. D'autres travaux concernant cet effet peuvent également être consultés (14). Signalons, enfin, qu'un effet hypsochrome particulièrement important ($\sim$ 50 nm), induit par BF_3, a été observé récemment (15) pour la transition n,π^*.

II. Composés carbonylés saturés

II.1. Émission de fluorescence et de phosphorescence

Les informations cinétiques obtenues à partir de l'émission des états singulet et triplet excités contribuent à l'élucidation des mécanismes photochimiques et à la compréhension de l'évolution de ces états excités.
Les processus de relaxation électronique (croisement intersystème, conversion interne) et les réactions photochimiques des composés carbonylés sont beaucoup plus importants, à la température ambiante, que les processus radiatifs.
L'intégration du spectre d'absorption de l'acétone

permet d'accéder au temps de vie radiatif τ_r (16) de l'état singulet S^1 : 2,5 $\times 10^{-6}$ s; sachant que le rendement quantique de fluorescence de l'acétone est $\Phi_f = 9{,}3 \times 10^{-4}$ on déduit facilement le temps de vie réel : 2,3 ns. Valeur proche des 1,7 ns obtenues expérimentalement (17). Comme le rendement quantique de croisement intersystème Φ_{ci} de l'acétone est voisin de l'unité, la constante de vitesse du passage intersystème $S_1 — T_1$ est de l'ordre de 6×10^8 s^{-1}.

Les cétones saturées fluorescent toutes en solution, et leur spectre se présente, en général, sous la forme d'une bande non structurée s'étalant entre 330 et 590 nm avec un maximum qui se situe autour de 410 nm. Les rendements quantiques d'émission de fluorescence sont toujours relativement faibles (10^{-2} à 10^{-4}) par suite de la valeur élevée de Φ_{ci} et des réactions photochimiques qui peuvent se produire à partir de l'état singulet.
L'invariance de la distribution spectrale de l'émission de fluorescence des composés carbonylés saturés suggère que l'excitation et la désactivation reste localisée sur le groupement carbonyle.

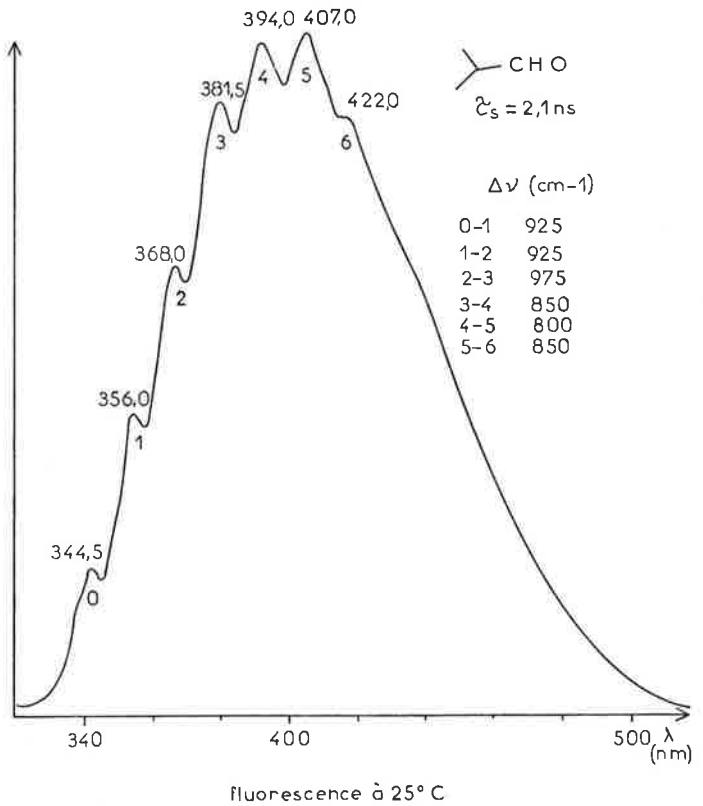


Schéma 2

La fluorescence des aldéhydes a été relativement peu étudiée; elle se présente (18) sous la forme d'une bande structurée (schéma 2) dans le cyclohexane avec un maximum d'absorption vers 405 nm; la bande 0 — 0 semble nette à 345 nm, ce qui situe l'énergie du plus bas état excité singulet vers 83 kc/.M Cette structure fine disparaît dans les solvants polaires (alcool, acétonitrile). Suivant la chaîne aliphatique, le temps de vie τ_s varie entre 1 et 4 ns.

Les mesures de constantes de potentiels semblent indiquer (1*b*) que dans l'état excité n,π^*, la liaison C — O du formaldéhyde forme un angle de 27° avec le plan H — C — H. Un calcul basé sur les moments d'inertie donne la valeur approchée de 20° pour cet angle (19). La désactivation non-radiative de l'état S^1 se ferait en partie par les vibrations de valence des liaisons C — H (20) situées en α du carbonyle des cétones; c'est ce qui explique que le rendement quantique d'émission de l'acétone soit plus faible (9.10^{-4}) que celui de la diterbutylcétone ($\Phi_f = 4.10^{-3}$) et de l'acétone hexadeutériée. Le temps de vie de l'état S^1 de l'acétone est sensiblement le même en phase vapeur qu'en solution; en revanche, Φ_f est supérieur : 0,0012 (17). L'hexafluoroacétone en phase vapeur a un temps de vie de 84 ns et $\Phi_f = 0{,}018$ du fait de la diminution de la probabilité de la transition non radiative; en solution cette probabilité est considérablement augmentée.

La diminution du rendement quantique Φ_f et du temps de vie τ_s met en évidence l'accroissement de la réactivité photochimique; ainsi, pour la série de méthylcétones du tableau I, dont la réactivité photochimique sera principalement la capture d'un hydrogène en γ par le carbonyle excité, on peut relever que la constante de vitesse de la réaction k_{rs} croît parallèlement à la diminution de Φ_f et τ_s (21) :

Tableau I

	Φ_f (relatif)	τ_s (relatif)	k_{rs}
	1	1	—
	0,8	0,7	$1{,}5 \times 10^8$
	0,4	0,3	$8{,}4 \times 10^8$
	0,2	0,14	$2{,}5 \times 10^9$
	1	—	

La compétition des états singulet et triplet dans les réactions photochimiques des cyclanones à cinq et à six chaînons, substituées en α du carbonyle par un groupement alcoyle, peut être mise en évidence (22) de la même manière. Dans tous les cas Φ_f et τ_s diminuent lorsque la participation de l'état singulet à la réaction augmente; ceci ne se reflète pas toujours dans les valeurs des rendements quantiques de formation des produits. Ainsi, bien qu'aucun produit n'ait été observé résulter de l'état singulet, les valeurs de Φ_f, τ_s et Φ_{ci} diminuent pour les cyclopentanones α-substituées; ce résultat montre clairement l'intervention de processus non radiatifs à la désactivation des états singulets.
La différence de rendement quantique de fluorescence (excitation à 313 nm) en solution (22) ou en phase vapeur (31), Φ_f est 2 à 20 fois supérieur en phase vapeur qu'en solution, met aussi en évidence la participation du solvant sur les processus de désactivation. Dans une étude sur la variation de Φ_f avec la longueur d'onde d'excitation, il a été montré (31), que l'énergie nécessaire pour qu'il y ait compétition entre la prédissociation et le croisement intersystème est de 4 kc/M pour la cyclobutanone, environ 15 kc/M pour la cyclopentanone et plus de 25 kc/M pour la cyclohexanone.
L'excitation, en lumière polarisée, de cétones aliphatiques et cyclaniques a permis de montrer une déformation importante des états excités du carbonyle, comme dans le cas du formaldéhyde (5, 23).
Le fait de confiner le groupement carbonyle dans un système rigide, augmente τ_s et Φ_f (22); il est probable que ceci provient d'une diminution des processus

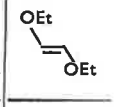
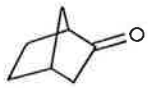
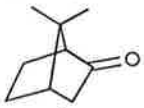
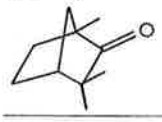
non radiatifs par désactivation vibrationnelle des liaisons C — H en α du carbonyle (tableau II) :

Tableau II

			Camphre	Adamantanone
$\tau_e \times 10^9$ s	1,9	8,7	4	8
Φ_f	0,0009	—	0,003	0,004

L'inclusion du carbonyle dans des systèmes rigides diminue également la constante de vitesse de croisement intersystème k_{ei}, peut-être par suite de modifications des facteurs de Franck-Condon, mettant en jeu la déformation, en dehors du plan, des liaisons C — C en α du carbonyle.
Turro a montré (25), qu'à l'état singulet n,π^*, le système π est riche en électrons, alors que l'orbitale $2p$ pure semi-vacante de l'oxygène est pauvre en électrons (tableau III) ; un choix judicieux de composés bicycliques pontés a permis, en effet, de vérifier que la désactivation de la fluorescence à l'aide des diènes (utilisés normalement pour désactiver les états triplets) nécessitait une approche équatoriale du carbonyle de ces cétones :

Tableau III

		$k_{ts} \times 10^8$ l.M^{-1} s^{-1} [a]		
				
		0,32	13	52
	approche bloquée des orbitales π	0,28	14	10
	approche bloquée de l'orbitale 2p de l'oxygène	< 0,07	1,3	17

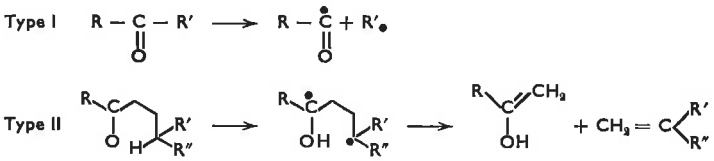
[a] k_{ts} constante de vitesse de désactivation par transfert d'énergie de singulet.

La désactivation des états singulets par les diènes nécessite, généralement, des concentrations élevées (> 1 M) de ces derniers. Il a été postulé qu'elle faisait intervenir un exciplexe, les diènes se comportant comme des nucléophiles ; suivant la nature du diène, les constantes de vitesse de désactivation sont différentes et ne font pas intervenir l'énergie du plus bas niveau S^1 (26). En fait, il se produit une cycloaddition à partir de l'état singulet de la cétone, cycloaddition qui forme des oxétannes (27).

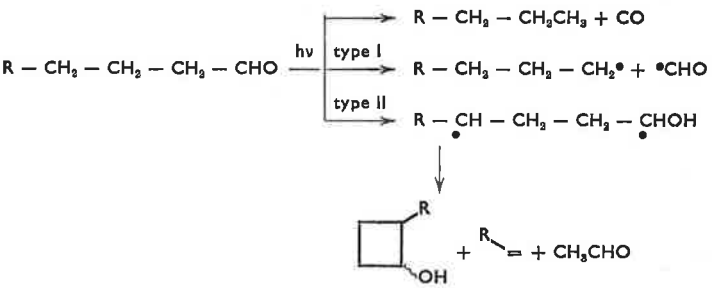
L'émission de phosphorescence des composés carbonylés aliphatiques et cyclaniques a fait l'objet de peu d'études. L'acétone (77°K, E.P.A.) a un rendement quantique de phosphorescence de 0,043 (28). Dans un travail récent, il a été montré que l'enveloppe de la phosphorescence restait invariable pour un bon nombre de cétones aliphatiques (29) ; nous avons observé un résultat analogue pour les cyclanones (22).
En général, il n'est pas observé de phosphorescence à 25 °C mais Turro a relevé un accroissement de l'émission de fluorescence de l'acétone dans une solution désoxygénée d'acétonitrile, accroissement qu'il attribue à la désactivation radiative de l'état triplet.
Les spectres d'émission sont presque toujours larges (350 à 580 nm) et non structurés avec un maximum vers 445 nm. Le rendement quantique Φ_{ph} croît avec la substitution en α du carbonyle et celui de la diterbutylcétone est 21 fois plus élevé (0,89) que celui de l'acétone. De façon analogue Φ_{ph} est 2,5 fois plus fort pour $CD_3C(=O)CD_3$ que pour $CH_3C(=O)CH_3$.
Simultanément le temps de vie augmente de 0,6 ms (acétone) à 8,6 ms (diterbutylcétone). Ces résultats impliquent une diminution des processus non radiatifs avec la substitution en α. Il est tentant d'associer cette variation à l'énergie vibrationnelle des déformations des liaisons C — H (2 900-3 000 cm^{-1}), C — D (2 100-2 300 cm^{-1}) et C — C (650-1 500 cm^{-1}).
Toutes les cyclanones que nous avons pu examiner (22) présentent, à 77°K, une phosphorescence de $\tau_{ph} \sim 1$ ms. Pour les cétones bicycliques pontées, les spectres de phosphorescence sont analogues mais les temps de vie τ_{ph} (77°K, E.P.A.) sont bien plus longs (50 à 800 ms). Certains, comme l'adamantanone, ont un spectre structuré qui permet d'attribuer la valeur de 78 kc/π à l'énergie du plus bas niveau triplet. Dans un solvant non polaire (méthylcyclohexane) τ_{ph} diminue (77°K ou 4°K) mais conserve encore une valeur élevée (~ 20 ms). Des τ_{ph} élevés sont également observés pour les cyclopentyl-2 et cyclohexyl-2 cyclohexanones. Bien qu'il ne soit pas encore possible d'éliminer une interaction entre les états $3(n,\pi^*)$ et $3(\pi,\pi^*)$, le fait que l'enveloppe de l'émission de ces composés soit identique à celle de l'acétone permet d'en douter, surtout que l'énergie de T_2 de l'acétone est de l'ordre de 86 kc/M (30).

II.2. Réactivité des composés carbonylés aliphatiques

Deux processus photochimiques principaux caractérisent les composés carbonylés aliphatiques (32) :



Le comportement de ces produits varie d'ailleurs suivant qu'ils sont irradiés en phase vapeur ou en solution. En solution, les molécules sont davantage susceptibles d'interagir avec des molécules voisines qu'en phase gazeuse, de sorte que la relaxation vibrationnelle devient suffisamment rapide pour que les processus réactionnels se produisent à partir du niveau vibrationnellement relaxé.
Les *aldéhydes aliphatiques* réagissent à la fois par leur état singulet et leur état triplet (33) et trois processus primaires ont été avancés :

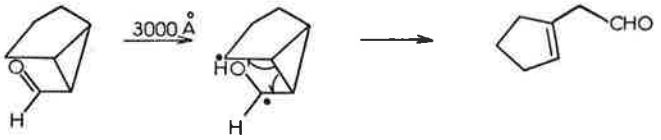


La réaction du type I et la décarbonylation sont surtout observées en phase gazeuse et proviennent des états

singulet et triplet. La réaction du type II, en revanche, n'a pas une origine bien définie dans cette phase, alors qu'en solution (34) elle est issue des deux états excités S^1 et T^1 (34). En solution, le rapport cyclobutanol/β-élimination = K varie avec la nature (primaire, secondaire ou tertiaire) de l'hydrogène capturé :

	K	$k_{IT}\tau_T$
Butanal	0,39	35
Pentanal	0,25	6
Isohexanal	0,10	1,4

La stéréochimie de la molécule peut intervenir, en particulier pour les structures rigides. Ainsi, l'isomère formyl-2 *exo* bicyclo[3.1.0] donne un mélange complexe de produits issus de la réaction de type I, alors que l'isomère formyl-2 *endo* donne la réaction de type II (35) :



Les *réactions photochimiques des cétones aliphatiques* se produisent avec une énergie d'activation faible (36). La coupure du type I de Norrish n'est pas une évolution caractéristique des cétones aliphatiques sauf dans le cas des terbutylcétones (37). La coupure du type I de Norrish menant aux radicaux acyle et alcoyle, suivie d'une décarbonylation est très courante en phase gazeuse, beaucoup moins en solution. En phase gazeuse et sous pression faible, les espèces radicalaires ont des temps de vie relativement longs; comme la coupure en α résulte de molécules dans des niveaux vibroniques des états excités S^1 et T^1, la décarbonylation se produit avant la relaxation au plus bas niveau vibrationnel.
En solution, les terbutylcétones donnent

$$(CH_3)_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R \xrightarrow{h\nu} (CH_3)_3C_\bullet + R-\overset{\bullet}{C}=O$$

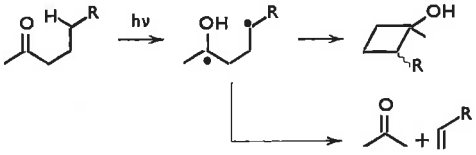
$$\longrightarrow (CH_3)_2C=CH_2 + (CH_3)_3C-H + R-CH=O$$

ainsi que la réaction du type II de Norrish lorsque R possède des hydrogènes en γ du carbonyle. La désactivation de la réaction, à l'aide du piperylène, montre que les deux états, singulet et triplet, sont impliqués dans les deux réactions :

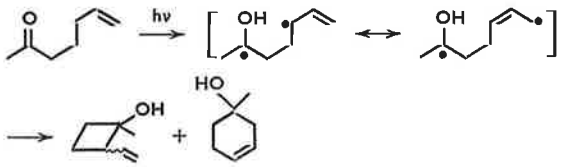
	A partir du singulet		A partir du triplet	
	φ type I	φ type II	φ type I	φ type II
$tBuCOCH_3$	0,18	—	0,33	—
tBuCOPr	0,22	0,02	0,35	0,01
tBuCOBu	0,07	0,07	0,17	0,01

Cette différence de réactivité entre les terbutylcétones et les autres cétones aliphatiques peut s'expliquer sur la base de la stabilité du radical terbutyl formé. Il est certain que la relaxation des niveaux vibrationnels des états excités, par collision avec les molécules du solvant, contribue en partie à la différence observée entre les réactions en phase vapeur et en solution. Il se peut que cette réaction (type I) soit générale, même en solution, mais que la recombinaison des radicaux dans la cage de solvant soit très efficace; ceci expliquerait les valeurs comparables de leurs temps de vie de singulet à celles des cyclanones (*vide infra*) qui donnent cette réaction.

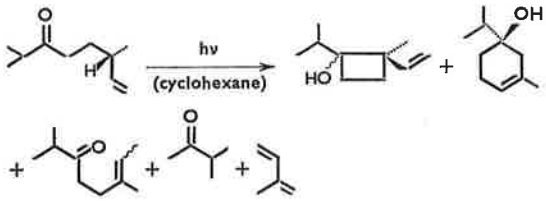
Une autre réaction peut entrer en compétition avec les précédentes : la capture d'un hydrogène d'une autre molécule. Cette réaction est présumée se produire par attaque électrophile de l'orbitale semi-vacante non liante de l'oxygène du carbonyle à l'état n,π^*; aussi, la facilité de cette capture devrait augmenter par élévation de la densité électronique au niveau de l'hydrogène capturé, par affaiblissement de la force de la liaison C — H de RR'R''CH, et par accroissement de la stabilité du radical $RR'R''C_\bullet$. Un cas particulier de ce processus primaire est la réaction (intramoléculaire) du type II de Norrish. Cette dernière a fait l'objet de nombreux travaux et de deux articles généraux récents (38). Le transfert intramoléculaire d'hydrogène conduit à des produits de coupure et à des produits de cyclisation.



On sait, maintenant, que les deux états $^1(n,\pi^*)$ et $^3(n,\pi^*)$ interviennent dans ces réactions et que le pourcentage de la réaction par singulet dépend de l'énergie de la liaison C — H de l'hydrogène transféré à l'oxygène (39) : la pentanone-2 (énergie de la liaison de l'hydrogène capturé : D = 98 kc/mole) réagit presqu'exclusivement à partir de l'état triplet;
l'hexanone-2 (D = 94,5 kc/mole) réagit par ses deux états S^1 et T^1;
la méthyl-5 hexanone-2 (D = 91 kc/mole) réagit uniquement à partir de son état singulet.
Les cyclobutanols, en revanche, proviennent en majeure partie de l'état triplet.
Il est admis, également, que les réactions de cyclisations et de β-élimination passent par un biradical-1,4 et que la faible valeur des rendements quantiques résulte de la réversibilité de la réaction de capture d'hydrogène.
La détection du biradical a été réalisée de différentes manières; d'une part en délocalisant l'un des radicaux par une double liaison adjacente (40) :



d'autre part, à l'aide d'un énantiomère dont le centre chiral porte l'hydrogène capturé :

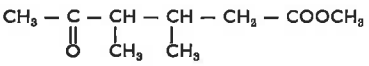


Les cyclobutanols formés possèdent encore une certaine chiralité; de plus, la cétone de départ se racémise partiellement. Un mécanisme concerté a été avancé (41) pour la formation des produits de cyclisation.
Les résultats connus suggèrent que la réaction par triplet a lieu en passant par un biradical de durée de vie relativement longue; ainsi, la racémisation au niveau du carbone en γ de la méthyl-5 heptanone-2 chirale se

produit à partir de l'état triplet; ce dernier doit donc avoir un temps de vie suffisamment long pour permettre la rotation autour de la liaison avant le retour de l'hydrogène capturé et donner l'énantiomère de la cétone de départ (42). En revanche, l'état singulet ne donne pas un biradical de durée de vie suffisamment longue pour permettre la racémisation.

→ racémisation + rupture en β + cyclobutanols.

Ceci indiquerait que la vitesse des mouvements moléculaires internes de l'espèce biradicalaire, en l'occurrence la rotation autour de la liaison, soit lente par rapport au retour de l'hydrogène capturé, pour expliquer l'absence de racémisation à partir de S_1. Ceci est confirmé par la photoréactivité des isomères *érythro* et *thréo* de



qui réagissent de façon stéréospécifique à partir de leur état singulet en ne donnant chacun qu'un isomère E, ou Z, de l'ester éthylénique $CH_3CH = CH — COOMe$; en revanche l'état triplet mène au mélange des deux isomères mais dans des proportions différentes (43).
Le rendement quantique de la réaction du type II de Norrish augmente en passant d'un solvant non polaire à un solvant polaire (44). Cet effet résulte, probablement, d'une stabilisation par liaison hydrogène du radical cétyle.

Le rendement quantique de croisement intersystème, Φ_{ci}, diminue (de 0,63 pour la pentanone-2 à 0,13 pour la méthyl-5 hexanone-2) à mesure que la capture intramoléculaire d'hydrogène est plus aisée; ce qui correspond à une augmentation de la réactivité de l'état singulet. Comme la somme des rendements quantiques mesurables de la désactivation de l'état singulet est loin d'atteindre l'unité, il peut être déduit que la réversibilité de la capture de l'hydrogène en γ contribue fortement au processus de désactivation non radiative.
Pour la réaction du type II, une différence nette existe entre la réactivité de l'état singulet et celle de l'état triplet :
le rapport cyclobutanol/β-élimination est plus petit pour le singulet que pour le triplet;
le rapport des rendements quantiques de désactivation non radiative/formation des produits est de 11 pour l'état S^1 et de 1 pour l'état T^1;
aucun effet de solvant n'est observé pour la réactivité de l'état singulet;
le tributylétain photoréduit presque la totalité des états triplets mais aucunement les états singulets $^1(n,\pi^*)$.

Il existe encore un léger doute sur la nature biradicalaire de l'intermédiaire intervenant dans la réaction du type II de Norrish à partir de l'état singulet; une désactivation non radiative par transfert d'énergie sous forme vibrationnelle aux liaisons C — H ne peut être exclue entièrement (45).
Un calcul basé sur la symétrie des états fondamentaux et excités de la réaction du type II de Norrish du biradical intermédiaire montre, par simple comptage des électrons σ et π, que l'état excité n,π^* est en corrélation directe avec le biradical à l'état fondamental (schéma 3) ; l'état fondamental de la cétone est, en revanche, en corrélation avec l'état excité du biradical (46) ; le croisement est permis puisque la symétrie des états est différente.

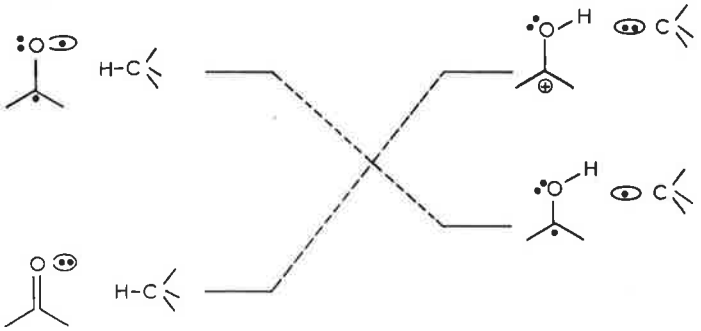
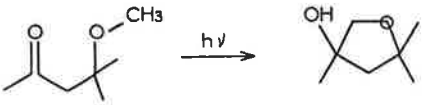


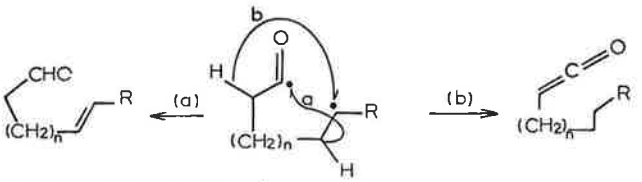
Schéma 3

La réaction du type I, étudiée pour les cétones $CH_3 — CO — CH_2 — (CH_2)_n — CH_3$ avec n = 2, 4, 5, 7 et 15, montre un effet de température marqué qui correspond à une énergie d'activation apparente d'environ 8,5 kc/mole (47) ; en revanche, aucun effet n'est observé pour la réaction du type II. La participation d'un biradical a pu être mise en évidence par polarisation nucléaire dynamique induite chimiquement (48) appliquée à la di-isopropylcétone.
La formation de cyclobutanols apparaît comme une réaction prépondérante dans certains cas (49) où la structure est relativement rigide. Nous avons observé (22) que l'acétonylcyclohexane donne une quantité négligeable de produit d'élimination comparé aux cyclobutanols qui résultent des états $^1(n,\pi^*)$ et $^3(n,\pi^*)$.
Nous noterons, enfin, qu'un transfert d'hydrogène à 7 chaînons se produit pour la méthoxy-2 méthyl-2 pentanone-4 (50) :



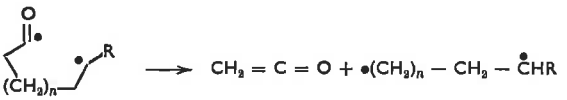
II.3. Réactivité des cyclanones

La réaction du type I de Norrish constitue le processus photochimique le plus important des cyclanones. La nature biradicalaire de l'état intermédiaire semble maintenant admise et ce, d'autant plus que le biradical a été caractérisé par polarisation nucléaire dynamique induite chimiquement (48*b*). Le biradical peut évoluer suivant plusieurs voies :
transférer un hydrogène pour former un aldéhyde insaturé ou un cétène :

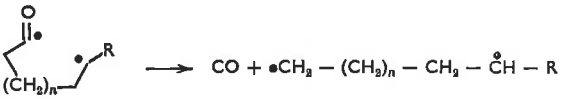


donner un carbène :

subir une rupture en β du carbonyle.



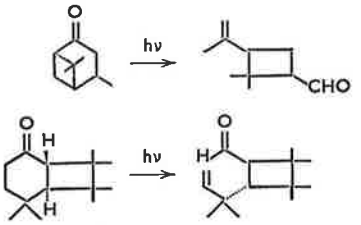
perdre de l'oxyde de carbone :



redonner la cyclanone de départ.

En outre, la cyclanone peut subir une photoréduction en cyclanol correspondant ou encore, lorsque le substituant en α du carbonyle présente des hydrogènes en γ de ce dernier, donner lieu aux réactions de type II de Norrish (élimination et formation de cyclobutanols).
Compte tenu du nombre important des travaux effectués dans cette série (51, 22, 28*a*) quelques généralisations peuvent être avancées sur les processus primaires décrits plus haut; la formation d'un carbène est observée pour les cyclobutanones et quelques cyclopentanones particulières; la rupture en β du carbonyle et la décarbonylation sont caractéristiques de la photolyse en phase vapeur; en revanche, l'accès à un aldéhyde ou un cétène est très fréquente; la photoréduction est typique des cyclanones qui ne sont pas substituées en α et α' du carbonyle; la réaction du type II s'observe pour les cyclohexanones et cycloheptanones substituées en α; à partir des cycles à 8 chaînons cette réaction peut se produire intramoléculairement sans faire intervenir un substituant sur le cycle.

La coupure α se fait presque toujours de manière à former le radical le plus stable; par suite, elle se produit au niveau du carbone le plus substitué. Quelques exceptions ont été observées à cette règle, en particulier pour les cyclanones α-spiro cyclopropaniques et dans quelques autres cas (52) :

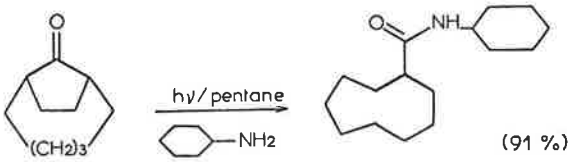


La constante de vitesse de la réaction de type I, originaire de l'état triplet, augmente avec la substitution sur les carbones en α et α' du carbonyle. La réactivité de l'état triplet s'accroît également par la réduction de la taille de la cyclanone.
Voyons un peu plus en détail chacune des possibilités d'évolution de la molécule et marquons en les limites connues jusqu'ici.

Réaction du type I

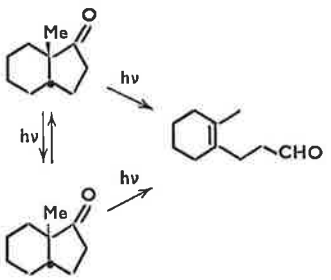
C'est une réaction qui trouve son origine dans l'état $^3(n,\pi^*)$. La compétition entre les deux transferts possibles d'hydrogène (formation d'aldéhyde ou de cétène) est surtout opérante pour les cycles à six chaînons ($\Phi_{ald}/\Phi_{cétène} \sim 2$) et moins pour les cycles à cinq chaînons ($\Phi_{ald}/\Phi_{cétène} > 30$). Aucun aldéhyde n'est obtenu dans le cas des cyclobutanones.
Dans les séries qui donnent des aldéhydes insaturés, le rendement quantique de formation de ces aldéhydes croît avec la substitution ce qui traduit une augmentation de la réactivité de l'état triplet et, donc, une diminution de son temps de vie qui peut devenir, à la température ambiante, plus court que celui de l'état singulet. En général, les rationalisations sont plus aisées à faire en série à cinq chaînons qu'en série à six chaînons. Ainsi, le temps de vie de l'état triplet de la cyclopentanone est de l'ordre de 9 ns pour la cyclopentanone alors qu'il est inférieur à 0,2 ns pour la tétraméthyl-2,2,5,5 cyclopentanone; les rendements quantiques de formation d'aldéhyde sont, alors, pour ces deux composés de 0,24 et 0,61 respectivement. En série cyclohexanique, on observe (53) d'abord que les rendements quantiques de formation des aldéhydes sont plus faibles que pour la série précédente ($\Phi_{ald} \sim 0{,}06$ pour la 4,4-diméthylcyclohexanone; 0,09 pour la cyclohexanone; 0,26 pour la tétraméthyl-2,2,4,4-cyclohexanone; les temps de vie de triplet correspondants sont respectivement de 84, 90 et 0,3 ns).
La difficulté de définir exactement les conditions d'évolution de la réactivité des cyclohexanones apparait avec la cyclohexyl-2 et la cyclopentyl-2 cyclohexanone pour lesquelles $\Phi_{ald} \sim 0{,}02$ et $\tau_T \sim 0{,}4$ ns; l'une des causes pourrait être la diminution de Φ_{ci} (qui n'est que 0,2 et 0,4 environ, alors que pour la cyclohexanone il est voisin de l'unité) mais elle n'est pas une explication suffisante.

La formation de cétène n'a pas fait l'objet d'études aussi poussées que celle des aldéhydes; en général, les produits observés ont été les acides (piégeage par l'eau), les esters et les amides correspondants. En l'absence d'agents susceptibles de réagir avec eux, les cétènes se détruisent par d'autres processus; comme les cétènes se produisent surtout pour les cyclohexanones et que c'est cette série qui présente surtout des divergences d'un produit à un autre, on peut se demander si les cétènes ne constituent pas l'élément perturbateur non caractérisable en milieu non protoné; en effet, des mesures I.R. dans un solvant neutre montrent la bande caractéristique des cétènes lors de l'irradiation de la cyclohexanone (54).
La température influe sur la formation des produits en milieu MeOH : le rapport aldéhyde/ester diminue lorsque la température s'élève (55). Des changements structuraux des molécules, des géométries différentes et des distances interatomiques dans l'espace peuvent aussi induire des modifications importantes dans l'évolution des produits; ainsi (56) :



et seul l'hydrogène *exo* du carvone-camphre est transféré lors de la formation du cétène (57) :

Il existe donc probablement des facteurs statistiques qui font intervenir le nombre d'hydrogènes disponibles pour la formation soit du cétène soit de l'aldéhyde. Ces facteurs ne sont pas encore bien élucidés.
Quelques exemples sont connus où la formation d'aldéhyde résulte aussi bien de l'état singulet que de l'état triplet; c'est le cas de la tétraméthyl-2,2,6,6 cyclohexanone (58) et de la perhydrindanone suivante (59) :

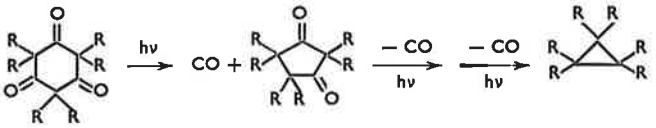


l'isomère de jonction *cis* mène à l'aldéhyde avec des rendements quantiques de 0,19 à partir du singulet et 0,12 à partir du triplet; pour l'isomère de jonction *trans* ces valeurs sont respectivement de 0,22 et 0,05.

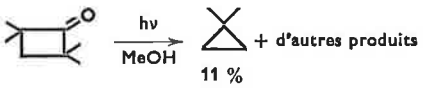
On relève, ici, qu'il y a également équilibration photochimique entre les deux types de jonction; ceci a été attribué à la réversibilité de la formation du biradical ($\Phi_{cis \rightarrow trans} = 0{,}02$; $\Phi_{trans \rightarrow cis} = 0{,}37$ à partir du singulet et $\Phi_{trans \rightarrow cis} = 0{,}09$ à partir du triplet) tant pour l'état triplet que pour l'état singulet. La valeur élevée des rendements quantiques obtenus pour l'état singulet a une répercussion sur Φ_{ci} qui n'est égal qu'à 0,13 pour ces deux composés.
D'autres exemples d'isomérisation sont connus impliquant le biradical intermédiaire de la réaction du type I de Norrish : pour la propyl-2 terbutyl-4 cyclohexanone (60) et la diméthyl-2,3 cyclohexanone (61).
Les aldéhydes insaturés formés sont, eux-mêmes, susceptibles de réagir sous l'influence du rayonnement ultraviolet (*vide infra*) et, par suite, l'utilisation de cette méthode sur le plan préparatif peut impliquer certaines restrictions.

Décarbonylation

Cette réaction peut être considérée comme l'une des évolutions du biradical issu de la réaction du type I. Si elle est générale en phase gazeuse (la paire des radicaux formés doit l'être dans un état vibrationnel élevé et donc la décarbonylation sera favorisée par élévation de température et irradiation à courtes longueurs d'onde : 250-270 nm) (62), en solution elle est limitée à quelques cas d'espèces dont les cyclobutanones (63) ; citons (63*a* et 63*c*) :

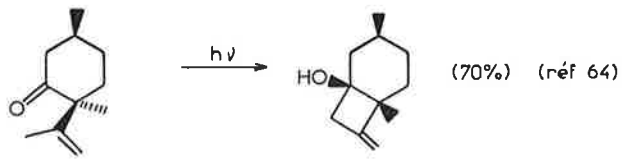


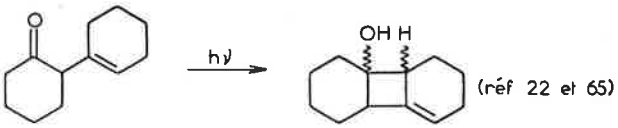
et pour une cyclobutanone (pour laquelle l'état excité mis en jeu pourrait être le singulet) (63*d*) :



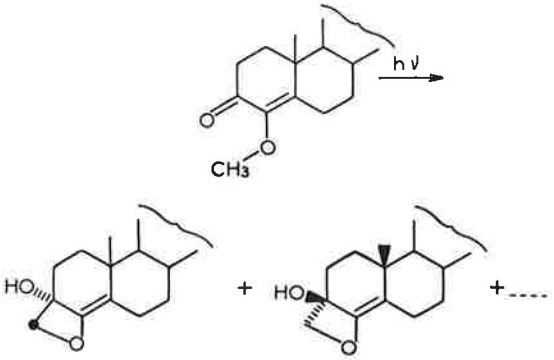
Réaction du type II

Cette réaction intervient peu pour les cyclopentanones (voir plus loin, cependant, pour certains exemples connus dans le cas des cyclopenténones) ; elle peut être très importante, en revanche, avec les cyclohexanones α-substituées. Elle constitue, alors, une voie compétitive de la réaction de type I. Comme elle trouve son origine dans l'état singulet elle aura une incidence sur différentes constantes caractéristiques de cet état. Ainsi, comparés à leurs correspondants pour la cyclohexanone, la propyl-2 cyclohexanone (51) a un temps de vie τ_S inférieur (0,7 ns), des rendements quantiques de fluorescence et de croisement intersystème plus faibles (22). La diminution de ce dernier entraîne, obligatoirement, l'atténuation de la réaction du type I de Norrish puisque celui-ci résulte de l'état triplet. Dans certains cas (22), le rendement quantique de formation des produits issus du type I devient même de l'ordre de 2×10^{-3} (cyclohexyl-2 cyclohexanone) et les seuls produits caractérisés sont des cyclobutanols. Ceci est particulièrement vrai lorsque l'hydrogène capturé dans le type II est en position allylique :

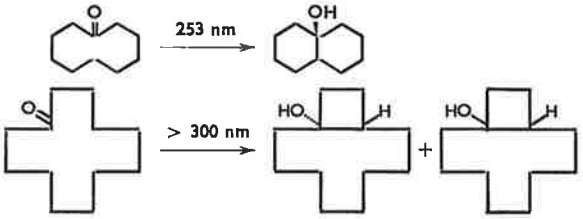




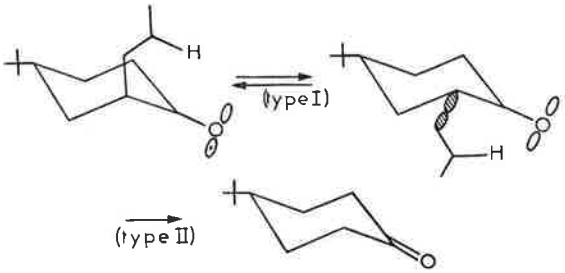
ou en α d'un oxygène d'éther (66) :



Les cyclobutanols formés par irradiation de la cyclohexyl-2 cyclohexanone trouvent leur origine aussi bien dans l'état triplet que dans l'état singulet (22). La double origine semble se présenter également lorsque la capture d'hydrogène se fait sur le cycle lui-même (67) :

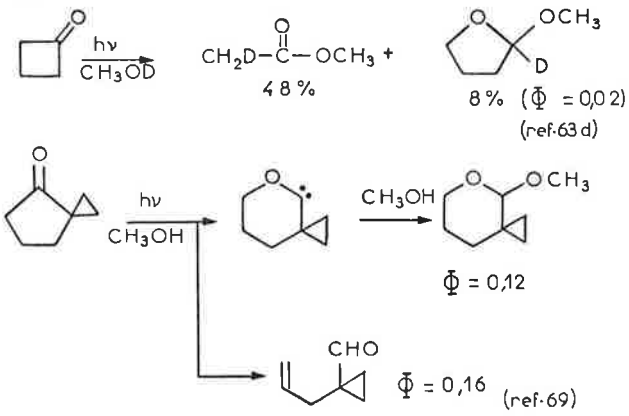


L'orientation du substituant en α du carbonyle peut intervenir soit par suite d'interactions des orbitales soit par la distance qui rend impossible la capture de l'hydrogène, ou, plus probablement, par les deux effets ; ainsi, la propyl-2(*t*) terbutyl-4 cyclohexanone ne subit aucune autre réaction photochimique que l'isomérisation *cis-trans* du groupement propyl par ouverture-refermeture du cycle à six chaînons (type I) ; en revanche, l'isomère *cis* donne bien la réaction du type II de Norrish (68) :

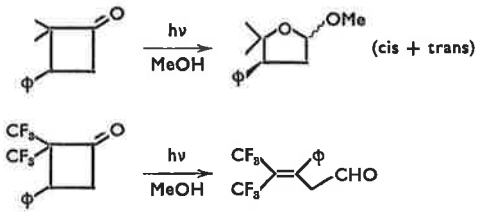


Formation d'un carbène

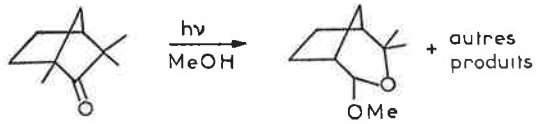
Ce processus typique des cyclobutanones s'observe également dans le cas de certaines cyclopentanones. Ainsi :

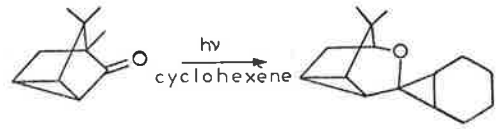


La diméthyl-2,2 cyclopentanone, pour sa part, ne donne que l'aldéhyde attendu (Φ = 0,30) ; la formation des deux produits, dans le présent cas, refléterait un biradical intermédiaire suffisamment déformé pour que les deux processus soient également favorisés. Il est à noter que l'ouverture de type I se fait au niveau de la liaison la moins substituée ; ce résultat peut être expliqué par la conjugaison existant entre le cyclopropane et le carbonyle, ou encore par la formation d'un radical acyle stabilisé, la densité d'électrons étant plus importante, alors, sur l'oxygène. Ce type de réarrangement peut être perturbé par l'électronégativité des substituants en α du carbonyle ; ainsi, la diméthyl-2,2 phényl-3 cyclobutanone donne bien les produits issus du carbène intermédiaire, tandis que la ditrifluorométhyl-2,2 phényl-3 cyclobutanone donne maintenant la réaction du type I de Norrish (69) :

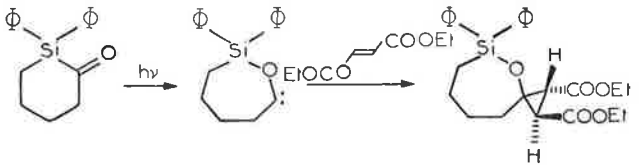


Des cétones bicycliques pontées montrent (70) également la formation intermédiaire de carbènes lors de leur irradiation ; ces composés peuvent être assimilés à des cyclopentanones ; ainsi :





Un exemple est également connu en série cyclohexanique (71) :



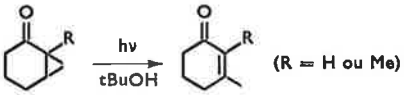
(le carbène n'a pu être piégé par d'autres oléfines sans doute par suite de la diminution de son caractère électrophile induite par le silicium).

Photoréduction

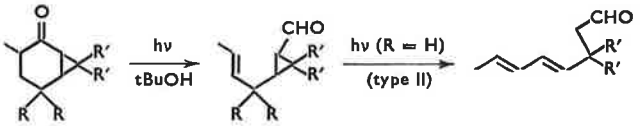
La photoréduction des cyclanones par capture de l'hydrogène d'une autre molécule nécessite des temps de vie de triplet suffisamment longs (c'est-à-dire des constantes de vitesses faibles pour les réactions vues plus haut : types I et II, décarbonylation...) pour être effective ; elle se produira, donc, surtout avec les cyclanones qui ne sont pas substituées en α du carbonyle (72), ce qui confirme bien la faible valeur de la constante de vitesse de photoréduction ($1{,}8.10^6$ M^{-1} s^{-1} pour la cyclohexanone et $1{,}1.10^7$ M^{-1} s^{-1} pour la cyclopentanone) (73) comparée à celle de la réaction du type I de Norrish lorsque le carbonyle est substitué en α ($\sim 10^8$ M^{-1} s^{-1}). Ainsi, la cyclohexanone et différents dérivés substitués en 3, 4 et 5 subissent effectivement la photoréduction dans l'isopropanol ; ce n'est pas le cas de la méthyl-2 cyclohexanone ni celui du camphre.

α-Cyclopropylcyclanones (51)

Cette série constitue un ensemble particulier dont certains exemples ont déjà été abordés. L'ouverture du cycle à trois chaînons peut être observée lorsque le système constitue un système bicyclique non spirannique (74) :



et à condition que la position en α' du carbonyle ne soit pas substituée.
En revanche, la substitution en cette position par un méthyle donne préférentiellement la formation d'aldéhyde par réaction du type I de Norrish :



III. Composés carbonylés aromatiques

III.1. Émission de fluorescence et de phosphorescence

Peu de cétones ou d'aldéhydes aromatiques fluorescent à la température ambiante. La fluorénone présente une émission de fluorescence (maximum à 503 nm) mais le rendement quantique Φ_f est fortement influencé par la nature du solvant (75) : Φ_f = 0,043 (dans la DMF) ; 0,029 (dans l'acétonitrile) ; 0,013 (dans le benzène) et 0,0005 (dans le cyclohexane). La variation provient de la modification de la constante k_{ci} (16) qui est plus élevée, d'après El Sayed (76), pour un passage $^1(n,\pi^*) \rightarrow {}^3(\pi,\pi^*)$ que pour les passages $^1(\pi,\pi^*) \rightarrow {}^3(\pi,\pi^*)$ ou $^1(n,\pi^*) \rightarrow {}^3(n,\pi^*)$. Un caractère partiel $^3(\pi,\pi^*)$ des cétones aromatiques, résultant du mélange des états d'énergies voisines $^3(n,\pi^*)$ et $^3(\pi,\pi^*)$, permet d'expliquer pourquoi les phénylcétones ont des constantes de vitesse de croisement intersystème plus élevées que les cétones aliphatiques (77) ; le rendement quantique de formation des triplets est, par suite, proche sinon égal à l'unité. Une seconde explication (76) de cette efficacité de Φ_{ci} serait que l'état $^3(\pi,\pi^*)$ est compris, du point de vue énergétique, entre les états $^1(n,\pi^*)$ et $^3(n,\pi^*)$. Le fait que le croisement intersystème ait une efficacité égale à l'unité permet donc de prévoir que le singulet ne sera pas réactif et, en particulier n'émettra pas une fluorescence ; c'est pourquoi, les résultats obtenus dans l'acide phosphorique à 85 % sont-ils anormaux et ont-ils été attribués à un état $^1(\pi,\pi^*)$ protoné (78) : acétophénone (max à 450 nm ; Φ_f = 0,084), benzaldéhyde (max à 470 nm ; Φ_f = 0,020), propiophénone (max à 452 nm ; Φ_f = 0,085), butyrophénone (max à 453 nm ; Φ_f = 0,11) et benzophénone (max à 495 nm ; Φ_f = 0,006).
La benzophénone, dont le singulet possède un caractère n,π^* dans un solvant peu polaire, acquiert un caractère partiel π,π^* dans un solvant très polaire et atteint un état protoné π,π^* dans un solvant fortement acide.
Les aminobenzophénones montrent (EPA, 77°K) une fluorescence (λ_{max} 450 nm ; Φ_f = 0,6) et une

phosphorescence (max à 470 nm; $\Phi_{ph} = 0{,}4$) lorsque le groupement — NH_2 est en *ortho* du carbonyle; seule est détectée une fluorescence (max à 470 nm) lorsque ce groupement est en *para* du carbonyle (79); l'absence de phosphorescence, dans ce dernier cas, pourrait être attribuée à une sorte de zwitterion de l'état excité triplet.
La *phosphorescence* des composés carbonylés aromatiques est connue depuis longtemps à 77°K. Les molécules à l'état triplet n,π^* réagissent facilement, et souvent de façon irréversible, avec le solvant à la température ambiante; leur temps de vie est alors très court (10^{-7} à 10^{-9} s). Les niveaux triplets $^3(n,\pi^*)$ et $^3(\pi,\pi^*)$ des composés aromatiques carbonylés sont suffisamment proches en énergies pour que différents facteurs puissent influer sur la configuration de celui qui a la plus faible énergie (lorsqu'il est à prédominance n,π^* son temps de vie de phosphorescence τ_{ph} est inférieur à 10 ms, à 77°K; dans les mêmes conditions un plus bas niveau triplet à caractère dominant π,π^* a $\tau_{ph} > 50$ ms). En général l'état n,π^* émet une phosphorescence intense (80) et possède un temps de vie court :

Tableau IV

	Φ_f	Φ_{ci}	$\tau_{ph} \times 10^3$ s	$\bar{\nu}_{0-0}$ (cm^{-1})
Benzaldéhyde	0	1	6,6	25 130
Acétophénone	0	1	8	26 000
Benzophénone	0	1	5,4	24 650

Deux phosphorescences distinctes ont été mises en évidence pour de nombreux composés carbonylés aromatiques (81) suivant la viscosité et la nature du solvant; dans les solvants non polaires, la configuration du plus bas triplet est presque toujours à caractère n,π^* tandis qu'elle peut devenir de nature π,π^* dans les solvants polaires. On obtient, ainsi $\tau_{ph} = 3$ et 24 ms pour le benzaldéhyde et $\tau_{ph} = 10$ et 40 ms pour la propiophénone.
La polarisation de l'émission de phosphorescence est dans le plan de la molécule pour une transition $\pi^* \rightarrow n$, en dehors du plan pour une transition $\pi^* \rightarrow \pi$. Les transitions entre singulets et triplets des composés carbonylés aromatiques étant favorisées par la présence d'oxygène pour les configurations $^3(\pi,\pi^*)$ mais pas dans le cas de configurations $^3(n,\pi^*)$, on dispose d'une méthode simple pour caractériser l'état triplet qui émet (82).

Différentes hypothèses ont été avancées (81*a*) pour expliquer cette dualité de l'émission :
a. formation de deux conformations cages différentes soluté-solvant (benzaldéhyde en milieu polaire);
b. existence de deux conformations privilégiées de l'état $^3(n,\pi^*)$ suivant le solvant (cas de la propiophénone). Dans le méthyl-3 pentane: 10 ms (orientation libre) et 40 ms (orientation contrainte); en matrice linéaire l'émission de long temps de vie n'apparaît plus; dans l'éthanol, l'émission anormale ($\tau_{ph} = 85$ ms à 77°K) disparaît à mesure que la température augmente, ce qui serait un argument en faveur d'une conformation « gelée »;
c. émission simultanée de deux triplets dégénérés pour lesquels la transition non radiative serait sévèrement interdite;
d. formation de photoproduits phosphorescents (81*c*).

Il peut être relevé que la phénylisopropylcétone et la phénylterbutylcétone ne présentent qu'une seule émission de phosphorescence de courte durée de vie; ceci a été interprété comme résultant d'une seule conformation privilégiée.
A 4°K, dans le méthylcyclohexane (MCH), le benzaldéhyde possède deux émissions de phosphorescence ($\tau_{ph} = 24$ ms pour l'une et 54 ms pour l'autre) qui pourraient correspondre à deux configurations distinctes de l'état excité (83).

Les molécules dont le plus bas niveau triplet est de nature π,π^* (facilement déterminable par mesure de polarisation de l'absorption directe $S_0 \rightarrow T_1$) montrent, à 77°K, une fluorescence en même temps que la phosphorescence (84). Ces composés (tableau V) ont alors un long temps de vie d'état triplet :

Tableau V (77°K)

	Dans l'EPA		Dans le MCH	
	τ_{ph}(s)	Φ_{ph}	τ_{ph}(s)	Φ_{ph}
$R^1 = NH_2$, $R^2 = H$	0,6	0,1	0,65	0,2
$R^1 = H$, $R^2 = NH_2$	1	0,06	0,65	0,2
$R^1 = H$, $R^2 = OMe$	0,3	0,1	0,25	0,03
$R^1 = H$, $R^2 = OH$	0,45	0,1	0,30	0,4
$R^1 = H$, $R^2 = C_6H_5$	0,25	0,02	0,25	0,005

La cétone de Mischler a deux émissions de phosphorescence qui proviennent de deux niveaux triplets différents, peuplés à partir de deux niveaux singulets distincts; en effet (85), le rapport Φ_f/Φ_{ph} varie avec la longueur d'onde d'excitation tout comme le rapport des temps de vie de phosphorescence.
La phosphorescence de la benzophénone a été décelée en solution dans le benzène à la température ambiante comme pouvait le laisser prévoir son temps de vie de triplet relativement long (10^{-5} s) dans ces conditions (86); les spectres de phosphorescence sont semblables à ceux obtenus à basse température (schéma 4).

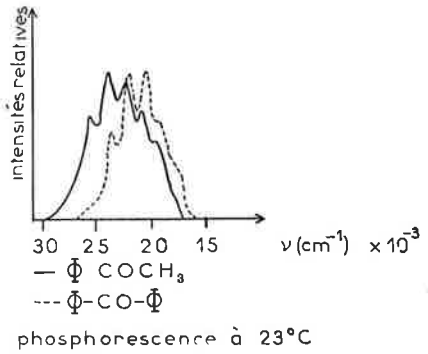


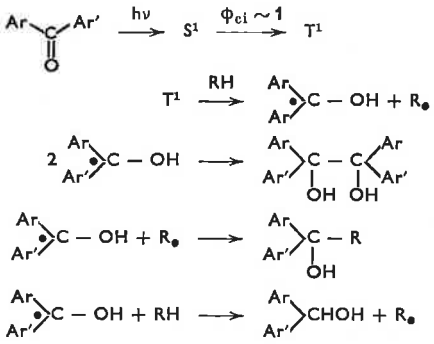
Schéma 4

Seuls diffèrent le rendement quantique d'émission (4×10^{-4} pour l'acétophénone et la benzophénone) et le temps de vie de phosphorescence ($3{,}5 \times 10^{-6}$ s pour l'acétophénone et $6{,}5 \times 10^{-6}$ s pour la benzophénone). A la température ambiante et en matrice solide, où la diffusion des molécules est empêchée, la benzophénone a une émission de phosphorescence et de fluorescence retardée caractéristiques d'un état n,π^* (88). Le temps de vie du triplet est alors de 10^{-3} s (au lieu de $5{,}4 \times 10^{-6}$ s dans le benzène à la même température).

III.2. Photoréduction

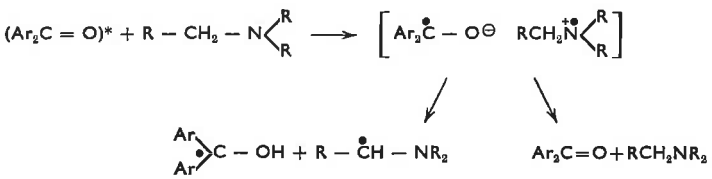
La réaction photochimique des cétones aromatiques qui a reçu une attention considérable, durant la première

moitié de ce siècle, a été la photoréduction en pinacols :



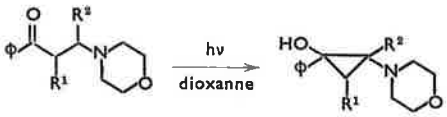
Les additions mixtes (formation de RArAr'COH) sont rares et peuvent être empêchées par des solvants qui forment des radicaux de temps de vie trop courts pour se combiner. En général, le pinacol issu de la combinaison de deux radicaux cétyles est le principal produit de la réaction photochimique. Les rendements quantiques de photodimérisation réductrice varient avec le solvant utilisé : pour la benzophénone, 0,02 (eau), 0,05 (benzène), 0,45 (toluène), 0,67 (hexane), 1,0 (éthanol), 2 (isopropanol).
L'accroissement du rendement quantique dans les solvants alcooliques (l'isopropanol, en particulier) vient de la réaction

qui a une efficacité égale à l'unité pour l'isopropanol. Lorsque le plus bas niveau triplet n'est plus de configuration n,π^* mais prend un caractère marqué π,π^*, la photoréduction subit une chute appréciable de son rendement quantique :
phényl-4 benzophénone : $\Phi_{pinacol} = 0{,}2$
dihydroxy-2,4 benzophénone : $\Phi_{pinacol} = 0{,}005$
dans l'isopropanol.
C'est cette différence de réactivité des états $^3(n,\pi^*)$ et $^3(\pi,\pi^*)$ qui fait dire que les triplets de configuration n,π^* sont fortement avides d'hydrogène.
Les pinacols obtenus sont un mélange de thréo et d'érythro ; la photochimie des cétones aromatiques Φ COR montre une sélectivité du rapport thréo/érythro en fonction de la taille de R : ce rapport croît à mesure que R devient plus important (89).
La pinacolisation des cétones aromatiques en présence d'amines subit une diminution des rendements quantiques de formation des produits par suite d'une interaction de type transfert de charge (91) :



Cette réaction sera favorisée par un solvant polaire (acétonitrile par exemple). Les complexes de transfert de charge entre amines et molécules aromatiques sont bien connus (90) ; comme les molécules aromatiques ont des triplets de nature π,π^*, ce seront surtout les cétones aromatiques dont le plus bas triplet est $^3(\pi,\pi^*)$ qui formeront un complexe de transfert de charge efficace. Cependant, la diminution des rendements quantiques de formation des pinacols en milieu polaire pourrait également provenir du fait que l'efficacité du croisement intersystème au triplet $^3(n,\pi^*)$ est plus faible (92). Il y aurait donc deux effets opposés du solvant polaire.
Le naphtaldéhyde-1 et l'acétyl-1 naphtalène ne forment pas de pinacols par irradiation dans les solvants alcooliques ; en revanche, cette réaction est obtenue en présence d'amines (93). L'efficacité de la pinacolisation est alors fonction de la nature de l'amine. On trouve, respectivement, pour ces deux composés carbonylés naphtaléniques les efficacités suivantes : 0,00 et 0,00 en présence d'une amine primaire, 0,6 et 0,4 en présence de dipropylamine et 1,2 et 0,7 en présence de triéthylamine. Un comportement analogue est observé pour la fluorénone et la paraaminobenzophénone ; il est à noter que ces quatre produits ont un état π,π^* comme plus bas niveau triplet.
L'intervention du complexe de transfert de charge se confirme par l'influence de la polarité du solvant : en présence d'une amine tertiaire la photoréduction (avec pinacolisation) des composés aromatiques carbonylés, ayant comme plus bas niveau triplet un état $^3(\pi,\pi^*)$, est faible dans un solvant hydrocarboné ; dans les solvants hydroxylés, elle croît avec la constante diélectrique du solvant ; elle est très efficace, enfin, dans un solvant aprotique fortement polaire. Cette influence du solvant ne se retrouve plus pour les cétones aromatiques dont le plus bas triplet est de configuration n,π^*.

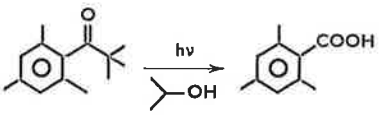
Une capture d'hydrogène intramoléculaire, qui pourrait être considérée comme une photoréduction par une amine tertiaire, a été observée (94) :



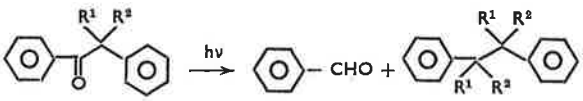
Aucun pinacol n'est obtenu sitôt que R^1 ou $R^2 \neq H$. En revanche seul se forme le pinacol pour $R^1 = R^2 = H$.

III.3. Type I

La réaction du type I de Norrish est un processus photochimique usuel des aldéhydes et cétones en phase vapeur. Elle est peu courante en solution, où la conversion interne par cascade vibrationnelle est rendue possible par transfert d'énergie calorifique des molécules excitées aux molécules du solvant. Pour que cette réaction se produise en phase condensée, il faut que la molécule excitée n'ait pas d'autre possibilité de désactivation et que les radicaux formés soient stables.
On retrouve donc le même comportement que pour les cétones aliphatiques. Ainsi, la triméthyl-2,4,6 pivalophénone, irradiée en présence d'isopropanol, forme l'acide mésitoïque (95) :



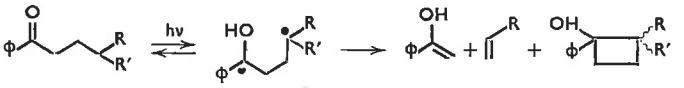
l'origine du second oxygène n'a pas reçu d'explication satisfaisante. Ce qui peut être retenu de cette réaction est la coupure de type I au niveau du groupement terbutyle. Une rupture analogue a été observée récemment (96) :



la constante de vitesse de la réaction est $0,8 \times 10^7\ s^{-1}$ pour $R^1 = R^2 = H$; elle augmente avec la stabilisation du radical benzylique : $9 \times 10^7\ s^{-1}$ pour $R^1 = H$, $R^2 = Me$ et $17 \times 10^7\ s^{-1}$ pour $R^1 = R^2 = Me$. Parallèlement, le temps de vie de l'état triplet, responsable de la réaction, diminue : 125 — 11 et 6×10^{-9} s respectivement.

III. *4. Réaction du type II.*

Cette réaction intervient pour les alcoylarylcétones dont la chaîne alcoyle possède au moins trois atomes de carbone. Le mécanisme de la réaction est analogue à celui, décrit plus haut, des cétones aliphatiques. Dans le présent cas, la photoréduction en alcool correspondant ou en pinacol est suffisamment atténuée pour ne pas avoir été signalée dans la littérature. Ce résultat est justifiable par les constantes de vitesses des deux réactions en compétition : de l'ordre de $10^6\ s^{-1}$ pour la photoréduction et de $10^8\ s^{-1}$ pour la réaction de type II.
Le passage par le biradical a été parfaitement démontré par Wagner (38*b*) à l'aide de la *S*(+) méthyl-4 phényl-1 hexanone-1.



En effet, la somme des rendements quantiques de la réaction de type II ($\Phi_{II} = 0,23$), de formation des cyclobutanols ($\Phi_{CB} = 0,03$) *et de racémisation de la cétone de départ* ($\Phi_{racém} = 0,78$) atteint l'unité pour une irradiation dans le benzène. La réversibilité de la capture d'hydrogène en γ peut être supprimée par un solvant hydroxylé, comme le terbutanol, qui stabilise le biradical intermédiaire par liaison hydrogène ; dans ce cas, le rendement quantique atteint 0,96 pour la formation d'acétophénone et 0,06 pour celle des cyclobutanols. Comme l'efficacité du croisement intersystème est unité (97), toute la réaction est issue de l'état triplet qui présente un caractère marqué $^3(n, \pi^*)$.
Cette caractéristique est générale des cétones aromatiques qui ne sont pas substituées sur le noyau (33) ; les diènes désactivent bien la réaction du type II de Norrish des cétones aromatiques (97). La capture de l'hydrogène est facilitée par abaissement de l'énergie de la liaison C — H qui se rompt et la constante de vitesse de cette capture est 60 fois plus élevée pour un hydrogène tertiaire que pour un hydrogène primaire.

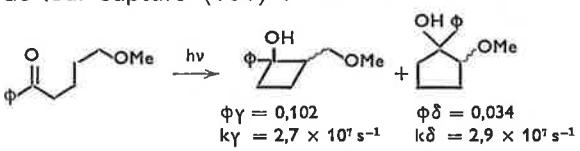
Influence de la substitution

Un substituant électrodonneur lié au carbone qui cède son hydrogène augmente la réaction du type II de Norrish tandis qu'un substituant attracteur fixé sur le même site diminue la réactivité ; ainsi, pour $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2R$ dans le benzène, la constante de vitesse k_r est respectivement égale à $1,3 \times 10^8\ s^{-1}$, $4 \times 10^8\ s^{-1}$, $6,2 \times 10^8\ s^{-1}$, $0,1 \times 10^8\ s^{-1}$ et $0,05 \times 10^8\ s^{-1}$ pour $R = CH_3$, $N(CH_3)_2$, OCH_3, $COOCH_3$ et $C \equiv N$. Le rendement quantique de la réaction du type II ne varie pas dans les mêmes proportions puisqu'il est respectivement égal à 0,33, 0,03, 0,23, 0,50 et 0,30. Cette divergence n'est qu'apparente et, comme $k_r = \Phi_r \times \tau$, elle ne fait que refléter la différence du temps de vie de l'état triplet de ces molécules ; temps de vie qui dépend de la facilité de la capture de l'hydrogène en γ, alors que le rendement quantique de formation de l'acétophénone par la réaction du type II est assujetti à l'efficacité de la rétrocession de l'hydrogène par le biradical intermédiaire. Si cette rétrocession est négligeable, et si aucun autre processus n'est en compétition, alors k_r et Φ_r évoluent dans le même sens. Il ressort de cette discussion qu'*il peut être erroné de comparer les rendements quantiques de formation des produits aux réactivités des états excités.*

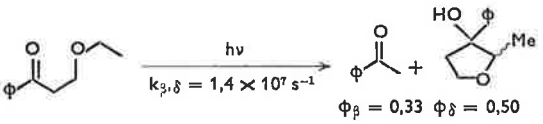
Pour $R = C(CH_3)_3$, $k_r = 2 \times 10^8\ s^{-1}$ ce qui indiquerait l'absence d'empêchement stérique sur le transfert d'hydrogène. La longueur de la chaîne alcoyle R ne montre pas, non plus, d'influence importante sur la réactivité du triplet des cétones (98). En revanche, des substituants attracteurs d'électrons en δ du carbonyle induisent une diminution de la réactivité, mais plus faible que lorsqu'ils sont en γ ; ainsi, pour $R = CH_2C{\equiv}N$, $k_r = 0,1 \times 10^8\ s^{-1}$ contre $1,3 \times 10^8\ s^{-1}$ pour $R = CH_3$.
La substitution en γ influe donc sur la vitesse de la réaction du type II. Les substituants en α et en β modifient également la vitesse de réaction.
Ainsi, la phényl-1 diméthyl-2,2 pentanone-1 donne plus de 80 % de produits de cyclisation en cyclobutanols (contre ~ 15 % pour la valérophénone) tandis que la phényl-1 diméthyl-3,3 pentanone-1 n'en forme pratiquement plus (99). L'hypothèse retenue pour cette différence de réactivité est la suivante : compte tenu de leur courte durée de vie (dans le benzène), les biradicaux ne peuvent subir que quelques rotations avant de réagir ; si les substituants introduisent une barrière à la rotation nécessaire pour que le biradical prenne la conformation appropriée, la rotation deviendra l'étape qui impose sa vitesse à la réaction. Il semblerait, d'après les modèles moléculaires, que la diminution de la vitesse de la réaction du type II soit due, pour le composé *gem*-diméthylé en 2, à d'importantes occultations-1,2. Le développement d'interactions de type 1,3 diaxiales durant la cyclisation expliquerait l'influence de la substitution en β.

Un groupement alcoxy dans la molécule augmente la réactivité du triplet du carbonyle dans la réaction du type II par deux effets distincts : le premier en abaissant l'énergie de la liaison C — H de l'hydrogène qui va être capturé, lorsque le carbone qui le porte est directement lié à l'oxygène ; ainsi l'α-méthoxyacétophénone est 200 fois plus réactive que la butyrophénone (100), l'α-éthoxyacétophénone étant 14 fois plus réactive que la γ-méthoxybutyrophénone qui, elle-même, est 6 fois plus réactive que la valérophénone (100*b*).
Pour chacune des comparaisons, l'hydrogène capturé est soit primaire, soit secondaire. La 2e comparaison montre qu'un effet inductif produit par l'alcoxy en α du carbonyle exalte la réactivité du groupement benzoyle. Ceci se vérifie pour l'α-méthoxybutyrophénone qui présente deux sites réactifs pour le transfert d'hydrogène ; en dépit des deux transferts compétitifs, l'α-méthoxybutyrophénone est 6 fois plus réactive dans la capture d'hydrogène en γ sur son groupement propyle que la butyrophénone elle-même (100*b*).

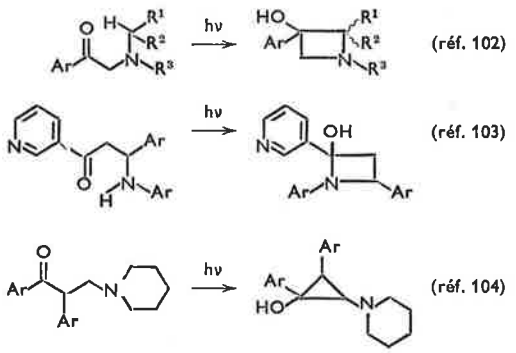
L'accroissement de la réactivité des hydrogènes en α de l'oxygène des éthers s'observe également avec la δ-méthoxyvalérophénone ; le transfert d'un hydrogène sur le carbone en δ du carbonyle est peu courant et ne s'observe qu'en de rares cas où il n'y a pas d'hydrogène présent sur la position γ ; les rendements quantiques sont alors relativement faibles. Ici, où les deux positions γ et δ portent chacune deux hydrogènes secondaires, on observe une compétition de leur capture (101) :



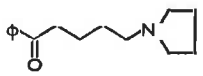
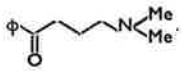
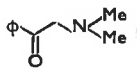
avec des efficacités quantiques dans un rapport de 3.
Lorsqu'il n'y a plus d'hydrogène disponible en position γ, une capture efficace en β est observée :



D'autres exemples sont également connus pour des molécules comportant un hétéroatome dans la chaîne :



Dans les molécules comme la précédente, la présence de l'atome d'azote induit une diminution du rendement quantique de croisement intersystème S — T (105) qui a été attribuée à une *désactivation intramoléculaire de l'état singulet* (n, π^*), d'autant plus efficace que l'hétéroatome est plus proche du carbonyle :

	Φ_{ci}		
	(benzène)	acrylonitrile	méthanol
	0,82	0,80	0,84
	0,58	0,51	0,72
	0,01	0,01	0,03

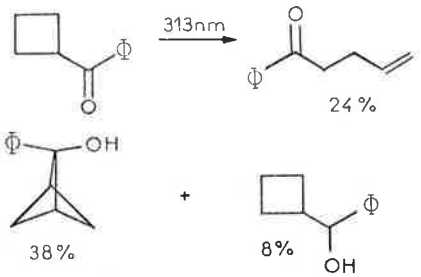
Pour la dernière, lorsque l'état triplet est peuplé par réaction sensibilisée (solution dans le benzène ; sensibilisation par la butanone-2) le rendement quantique de la réaction de type II atteint la valeur 0,47.

Influence des substituants sur le noyau aromatique.

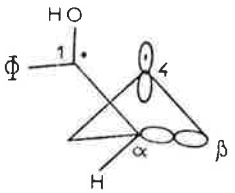
Les substituants électrodonneurs et électroaccepteurs sur le noyau aromatique diminuent tous deux les rendements quantiques du type II ; les premiers en agissant sur l'état triplet et les seconds en intervenant au niveau du biradical. Nous avons déjà signalé dans la partie photoréduction que la paraaminobenzophénone ne donnait plus lieu à réduction ni pinacolisation ; la présence de groupements méthyles sur le noyau diminue légèrement, aussi, la réactivité du triplet $^3(n, \pi^*)$ de la benzophénone (106). Les substituants à caractère fortement attracteur d'électrons doublent la réactivité de l'état triplet par simple effet inductif sur les espèces électrophiles (107). Le fait que les niveaux d'énergie $^3(n, \pi^*)$ et $^3(\pi, \pi^*)$ des cétones aromatiques sont très voisins provoque une interaction forte entre eux.
Les groupements électrodonneurs sur le noyau aromatique diminueront la différence d'énergie existant entre ces niveaux et, à la limite les inverseront (108). La réactivité de l'état triplet diminue alors fortement, tant pour la capture d'hydrogène intermoléculaire (109) que pour la réaction du type II (100*a*). Les cétones (naphtylcétones, paraaminophénylcétones) ont des niveaux $^3(\pi, \pi^*)$ nettement moins élevés que leurs niveaux $^3(n, \pi^*)$; leur absence de réactivité dans la réaction de photoréduction s'explique par le fait que l'excitation est surtout localisée sur le noyau aromatique. Comme ce cas se produit lorsqu'il y a des groupements électrodonneurs sur ce noyau, l'oxygène du carbonyle devient riche en électrons et perd le caractère radicalaire usuel.

Benzoylcyclanes.

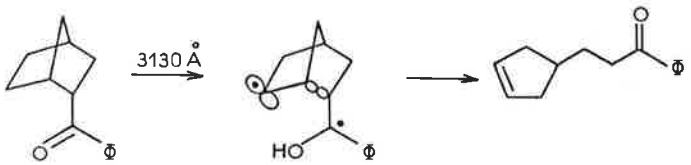
Le benzoylcyclobutane donne la réaction du type II de Norrish et un cyclobutanol par irradiation dans le benzène (110*a*). La constante de vitesse de la réaction est faible (k_r = 5,5 × 10^3 s^{-1}).



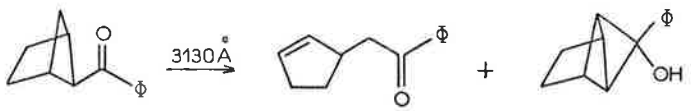
Il se forme également 10 % de pinacol ; si l'irradiation est conduite dans l'isopropanol, le pinacol devient le produit principal (sinon exclusif) de la réaction photochimique (k_r = 1,3 × 10^5 l.mole^{-1} s^{-1}) et son rendement quantique de formation est 0,2. La formation du bicyclopentanol, dans le benzène, montre que l'évolution de la réaction n'est pas dominée par la stabilité des produits formés. La facilité de cyclisation plus grande que la formation de la phénylpenténone implique une conformation privilégiée du biradical intermédiaire. Pour que la rupture de la liaison en α, β du carbonyle puisse se produire, il faut que les orbitales p des radicaux soient parallèles à la liaison c_α — c_β ; ceci est difficilement réalisable dans le cas du benzoyl cyclobutane, où l'orbitale p du radical en C-4 est presqu'orthogonale à la liaison c_α — c_β ; de sorte que le développement en phényl-1 pentène-4-one-1



se fait avec une double liaison terminale tordue.
Le même raisonnement a été avancé pour les cyclanones α-substituées (49*b*).
Un exemple légèrement analogue est connu avec l'*endo*benzoyl-2 norbornane (111) qui donne efficacement la réaction du type II parce que les orbitales impliquées dans le biradical peuvent prendre la conformation adéquate :

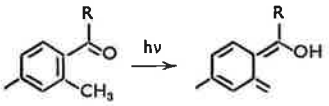


Lorsque la position 2 comporte une méthyle *exo* la réaction évolue efficacement (Φ = 0,49) vers le cyclobutanol (111) ; l'explication avancée (groupement méthyle dans une configuration éclipsée défavorable dans l'état de transition) ne paraît pas suffisante pour définir une réactivité aussi différente.
Le benzoylcyclopentane a une réactivité plus élevée (k_r = 6,7 × 10^6 s^{-1}) que son homologue inférieur et ne donne que les produits de la réaction du type II (110*b*). En revanche, le benzoylcyclohexane est très peu réactif (Φ disparition < 5.10^{-3}).
Signalons, dans cette série, que l'*exo*benzoyl-2 bicyclo[2.1.1.]hexane est plus réactif que la valérophénone et donne la réaction du type II et un cyclobutanol (112) :

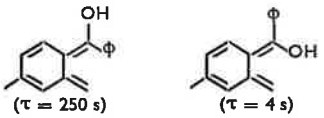


Photoénolisation (113).

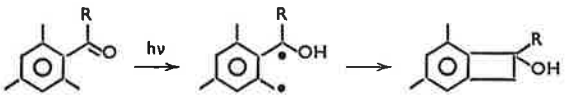
La photoénolisation des cétones aromatiques se produit lorsque le noyau aromatique comporte un groupement alcoyle en *ortho* de la fonction carbonyle :



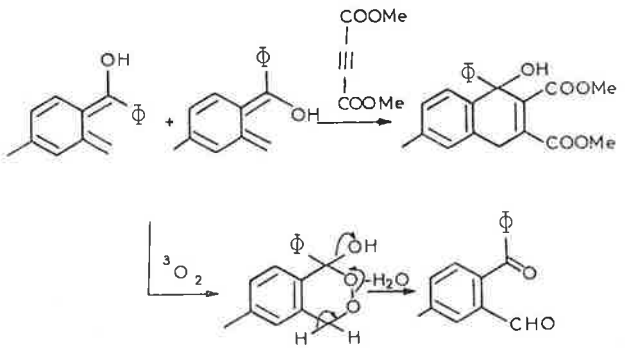
Le croisement intersystème S — T a une efficacité proche de l'unité ($\Phi_{ci} > 0{,}95$) de sorte que la réaction est originaire de l'état triplet du carbonyle excité, et peut être considérée comme une variante de la réaction du type II. Deux intermédiaires transitoires ont été mis en évidence, l'un correspondant au plus bas niveau triplet (E ~ 70 kC/M ; τ = 38 ns) et l'autre à une espèce dont la nature n'est pas connue (τ = 67 ns), par photolyse éclair (114). La faible durée de vie des intermédiaires explique l'inefficacité relative des réactions intermoléculaires ; la photopinacolisation (dans l'isopropanol ou dans le benzène) est cependant possible dans plusieurs cas (115*a*). Deux photoénols peuvent être obtenus, chacun ayant un temps de vie propre ; lorsque la réaction est effectuée dans



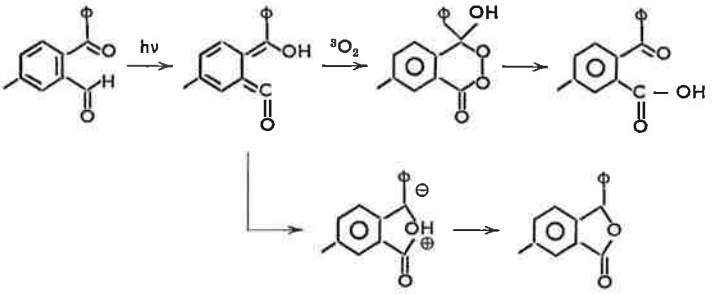
CH_3OD, on observe, lors du retour du photoénol à la cétone de départ, l'incorporation de deutérium dans le méthyle en *ortho* (115*b*, 116). La cyclisation du biradical résultant de la capture d'hydrogène est également observée pour les trialcoyls-2,4,6 phénylcétones (117) :



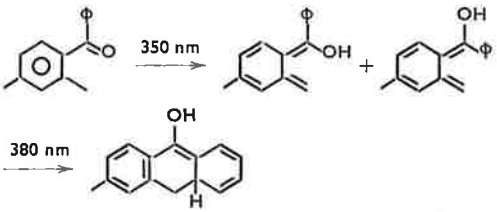
Généralement, le photoénol peut être piégé par des diénophiles tels que l'acétylènedicarboxylate de méthyle (115*b*, 116, 118), l'acide fumarique ou maléique (119), l'anhydride maléïque (119) ou encore par l'oxygène à l'état fondamental (114, 117, 115*c*, 120).



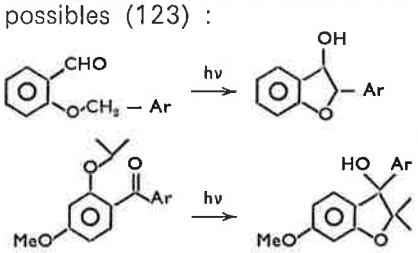
Dans ce dernier cas, le peroxyde formé peut se déshydrater en orthoformylbenzophénone qui est elle-même photoénolisable et dont l'intermédiaire (cétène) est piégeable par l'oxygène fondamental ou cyclisable en phtalide (115*c*) :



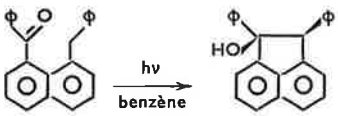
Les phtalides peuvent aussi être obtenus à partir d'*ortho*phtaldéhydes (119*b*, 121). Par irradiation, non seulement dans la région du carbonyle des *o*.-méthylbenzophénones (350 nm), mais également vers 380 nm, le photoénol se cyclise réversiblement en dihydroanthrone (à partir de l'état excité singulet) :



En faisant, alors, barboter de l'oxygène dans la solution il se forme, à côté des autres produits décrits, des anthraquinones (30-40 %) résultant d'une photooxydation des dihydroanthrones (122).
Des cyclisations, faisant intervenir la capture d'un hydrogène en δ sur le substituant *ortho*, sont également possibles (123) :



Lorsqu'il y a possibilité de compétition entre réaction du type II et photoénolisation, comme pour l'*ortho*méthylvalérophénone, la réaction d'élimination se fait avec un rendement quantique de 0,01 dans le benzène et 0,04 en présence de tertiobutanol, alors que celui de la valérophénone était unité dans ces dernières conditions ; par suite, la sélectivité de la photoénolisation est de 25 contre 1 à la réaction du type II (124).
Une capture en δ est également observée dans le cas suivant (125) :



La constante de vitesse de la réaction est faible ($9{,}3 \times 10^4\ s^{-1}$) ce qui s'explique par la nature de l'état triplet à caractère π, π^* prépondérant.

(2e partie et bibliographie dans le n° de mars.)