

PHOTOSENSIBILISATION DU 2-BUTÈNE ET DU BICYCLO-[2.2.1]-HEPTADIÈNE PAR LA PYRAZINE EN PHASE GAZEUSE

N. IVANOFF, F. LAHMANI, J. F. DELOUIS et J. L. LE GOUILL

Laboratoire de Physico-chimie des Rayonnements associé au C. N. R. S., Université de Paris-Sud, 91-Orsay (France)

(Reçu le 3 février 1973; révisé le 30 avril 1973)

RÉSUMÉ

La pyrazine excitée en phase vapeur à 313 nm ($S_{n\pi^*}$) et à 252 nm ($S_{\pi\pi^*}$) sensibilise l'isomérisation *cis-trans* du 2-butène ainsi que l'isomérisation du bicycloheptadiène. Le *cis*-, le *trans*-2-butène et le bicycloheptadiène éteignent la phosphorescence de la pyrazine excitée à 313 nm sans modifier la fluorescence (le bicycloheptadiène étant environ 20 fois plus efficace que le *cis*- et le *trans*-2-butène). Les rendements quantiques d'isomérisation du 2-butène $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ sensibilisée par la pyrazine à 313 nm sont indépendants de l'addition de gaz inertes pour des pressions de pyrazine supérieures à quelques torrs et leurs valeurs extrapolées à pression infinie d'accepteur sont $\Phi_{c \rightarrow t} = 0,68 \pm 0,07$ et $\Phi_{t \rightarrow c} = 0,33 \pm 0,3$. A 252 nm ($S_{\pi\pi^*}$) la pression d'accepteur nécessaire pour obtenir une valeur constante de $\Phi_{c \rightarrow t}$ et de $\Phi_{t \rightarrow c}$ est beaucoup plus grande qu'à 313 nm. Les valeurs des rendements extrapolés à pression infinie sont environ 10 fois plus faibles qu'à 313 nm: $\Phi_{c \rightarrow t} = 0,06$; $\Phi_{t \rightarrow c} = 0,035$. Le bicycloheptadiène sensibilisé par la pyrazine à 313 nm se transforme en quadricyclène [Q] et en toluène [T]. Le rendement quantique $\Phi(Q)$ augmente avec la pression de gaz neutres additionnés tandis que $\Phi(T)$ diminue. La valeur de $\Phi(Q)$ tend vers 1 quand la pression tend vers l'infini. A 252 nm en plus de Q et T on constate la formation de cyclopentadiène [C_5] et d'acétylène [C_2]. La valeur maximale de $\Phi(Q)$ extrapolé à pression infinie est de l'ordre de 0,05. L'analyse cinétique des résultats tant de la photoisomérisation sensibilisée du 2-butène que du bicycloheptadiène montre que: (i) l'état triplet relaxé de la pyrazine est responsable des réactions étudiées à 313 nm; (ii) le rendement quantique du croisement intersystème Φ_{ISC} de la pyrazine serait égal à 1 pour l'excitation de $S_{n\pi^*}$ et de 0,1 pour l'excitation de $S_{\pi\pi^*}$; et (iii) les effets de la pression de l'accepteur et de gaz neutre additionnés à 252 nm ne sont pas dus à des processus de transferts d'énergie à partir d'états triplets supérieurs ou vibrationnellement excités mais s'interprètent plus probablement par la relaxation par collision de ces états vers l'état triplet relaxé avant que le transfert d'énergie ait lieu.

SUMMARY

Pyrazine ($E_T = 76 \text{ kcal mol}^{-1}$), excited at 313 nm ($S_{n\pi^*}$) and 252 nm ($S_{\pi\pi^*}$) in the gas phase, photosensitizes the *cis-trans* isomerization of 2-butene and the isomerization of bicycloheptadiene into quadricyclene and toluene. *Cis*-, *trans*-2-butene and bicycloheptadiene quench the phosphorescence of pyrazine ($p = 7 \text{ Torr}$) without any change in the fluorescence (bicycloheptadiene being *ca.* 20 times more efficient than *cis*- and *trans*-2-butene). Quantum yields of isomerization of 2-butene at 313 nm, $\Phi_{c \rightarrow t}$ and $\Phi_{t \rightarrow c}$, are independent of the pressure of an inert additive (SF_6) for pyrazine pressures greater than a few torr. Extrapolated values for infinite pressure of acceptor are $\Phi_{c \rightarrow t} = 0.68 \pm 0.07$ and $\Phi_{t \rightarrow c} = 0.33 \pm 0.03$. At $\lambda = 252 \text{ nm}$, the constant value of $\Phi_{c \rightarrow t}$ and $\Phi_{t \rightarrow c}$ is attained for higher pressure of quencher than at 313 nm and the extrapolated values at infinite pressure of butene are $\Phi_{c \rightarrow t} = 0.06$ and $\Phi_{t \rightarrow c} = 0.035$. In the case of the photosensitization of bicycloheptadiene, the quantum yield of quadricyclene $\Phi(Q)$ increases with the increasing pressure of inert gas and tends to unity when the pressure goes to infinity and the quantum yield of toluene $\Phi(T)$ decreases. Furthermore, at 252 nm the formation of cyclopentadiene (C_5) and acetylene (C_2) is also observed. Kinetic analysis of the results shows that: (i) photosensitization arises at 313 nm from the relaxed triplet of pyrazine; (ii) intersystem-crossing quantum yields for pyrazine are 1 ± 0.1 from $S_{n\pi^*}$ and *ca.* 0.1 from $S_{\pi\pi^*}$; and (iii) energy transfer from higher or vibrationally-excited triplets competes to only a small extent or not at all with collisional deactivation.

INTRODUCTION

L'étude des réactions photochimiques sensibilisées par transfert d'énergie triplet-triplet en solution a fait l'objet de nombreux travaux¹. Par contre les exemples sont plus rares en phase gazeuse. Le benzène^{2,3} et ses dérivés², l'acétone⁴ et plus récemment le benzaldéhyde⁵ ont été les sensibilisateurs les plus étudiés.

En phase gazeuse selon les cas étudiés, les diverses espèces mises en jeu (état singulet du donneur, états triplets du donneur et états triplets de l'accepteur) pourront ne pas être complètement relaxés vibrationnellement comme dans le cas des solutions où la désactivation par collision est très rapide. Il se pose alors le problème de la compétition entre la relaxation vibrationnelle des états mis en jeu et les processus de transfert d'énergie électronique.

La pyrazine ($E_T = 76 \text{ kcal mol}^{-1}$) utilisée comme sensibilisateur en phase gazeuse nous semblait un composé intéressant pour aborder ces problèmes. En effet, l'étude de son comportement photochimique et photophysique a mis en évidence les caractéristiques suivantes:

(1) *Premier état singulet* ($S_{n\pi^*}$)

(a) Réactions photochimiques négligeables⁶ ($\Phi(-\text{pyrazine}) < 10^{-4}$ à 313 nm).

(b) Conversion intersystème efficace⁷: grand rendement de phosphorescence (0,3) à basse température par rapport au rendement de fluorescence.

(c) Durée de vie de l'état singulet $n\pi^*$ très courte^{8b} ($< 10^{-9}$ s).

(d) Émission de fluorescence et de phosphorescence en phase gazeuse⁹.

L'étude de l'influence de la pression sur les rendements de fluorescence et de phosphorescence^{8a} a montré que la pyrazine se comportait différemment dans le domaine de grandes pressions ($p >$ quelques torrs) où on n'observe aucune dépendance avec la pression, et dans le domaine des faibles pressions dans lequel on observe une diminution du rendement quantique de fluorescence et une augmentation du rendement quantique de phosphorescence lorsque la pression croît. Ces résultats ont été interprétés^{8b} en faisant intervenir la réversibilité du processus de croisement intersystème dans la pyrazine à faible pression et ont également montré que la relaxation vibrationnelle de l'état triplet est en compétition avec un processus non radiatif rapide dont la constante de vitesse augmente avec l'énergie d'excitation.

(2) *Deuxième état singulet* ($S_{\pi\pi^*}$)

(a) L'excitation du deuxième état singulet $S_{\pi\pi^*}$ donne lieu à des transformations photochimiques [$\Phi(-\text{pyrazine}) = 5 \times 10^{-2}$]⁶ et conduit en particulier à la formation de pyrimidine. Un état triplet supérieur ou excité en vibration en serait le premier précurseur possible¹⁰.

Nous avons étudié la photosensibilisation par la pyrazine excitée à 313 nm ($S_{n\pi^*}$) et à 252 nm ($S_{\pi\pi^*}$) des deux réactions suivantes en phase gazeuse: (i) isomérisation *cis-trans* du 2-butène, et (ii) décomposition et isomérisation du bicycloheptadiène.

Les niveaux d'énergie mis en jeu et les processus de désactivation des états excités de la pyrazine sont schématisés sur la Figure 1.

La photosensibilisation de l'isomérisation *cis-trans* du 2-butène est une méthode très largement utilisée (méthode de Cundall) pour la détermination des rendements en état triplet du benzène et de ses dérivés² en phase gazeuse. Cette méthode a été récemment appliquée au cas de la pyrazine par Jones et Brewer¹². La comparaison de leurs résultats et de ceux obtenus dans le présent travail sera examinée dans la discussion.

La photosensibilisation du bicyclo-[2.2.1]-heptadiène (BHD), en phase vapeur n'a pas été étudiée auparavant.

Le spectre UV de ce composé en phase vapeur présente entre 226–199 nm, une bande d'absorption avec une structure fine^{13a,b}, tandis que le début de l'absorption se situe vers 256 nm ($\epsilon \sim 20 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Irradié directement à 253,7 nm en solution et en phase vapeur, le BHD forme quatre composés: le quadricyclène (Q)^{14a,b}, le toluène (T), le cyclopentadiène (C_5) et l'acétylène (C_2) (voir le Schéma 1).

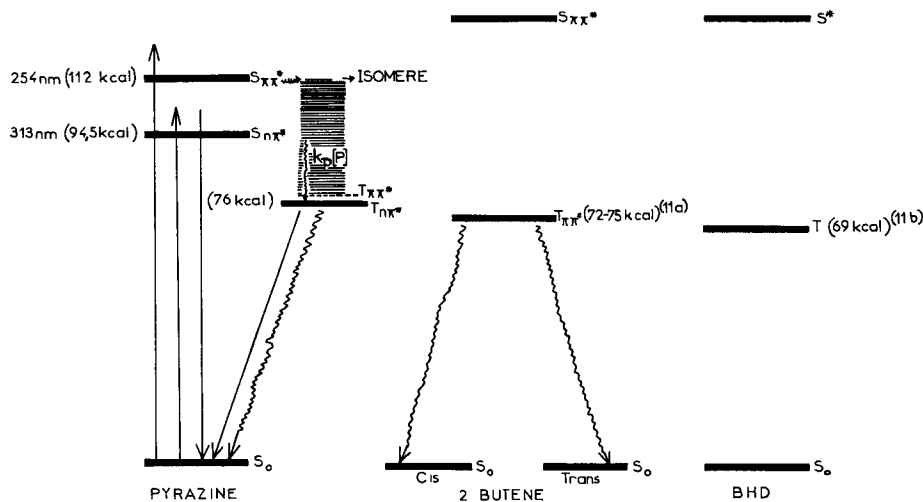


Fig. 1. Schema des niveaux d'énergie de la pyrazine, du 2-butène et du bicycloheptadiène (BHD) en kcal mol⁻¹.

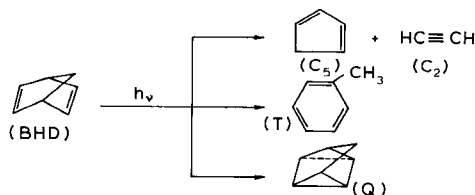


Schéma 1

Les rendements quantiques, Φ , étants

En solution: $\Phi(C_5) = \Phi(C_2) \sim 0,12^{14b}$; $\Phi(T) \sim 0,04^{14b}$;

$\Phi(Q)$ serait très petit.

En phase vapeur: $\Phi(C_5) = \Phi(C_2) = 0,5^{14b}$; $\Phi(T) = 0,05^{14b}$; $\Phi(Q) = 0,03^*$.

En présence de sensibilisateurs: (benzophénone, acétophénone, acétone) et en solution seul, Q se formerait^{15a,b}; $\Phi(Q)$ acétone = $0,92^{**}$.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Produits utilisés

Pyrazine (Puriss) Koch-Light, purifié par sublimation; bicyclo-[2.2.1]-heptadiène (Puriss) Koch-Light, purifiée par distillation; *cis*-2-butène et *trans*-2-butène Phillips qualité recherche, (le *cis*-2-butène contenait 0,06% de *trans*-2-butène et le *trans*-2-butène contenait 0,01% de *cis*-2-butène comme impureté);

* Contrairement aux résultats de Roquette, nous avons décelé la présence de Q, en faible quantité, parmi les produits de la photolyse en phase vapeur.

** Le présent travail.

acétone (RP) Prolabo; quadricyclène était préparé au laboratoire par la méthode de Hammond¹⁵, purifié par distillations fractionnées; cyclohexane (Spectro-Grade) Eastman Organic Chemicals; cycloheptadiène (Fluka); hexafluorure de soufre (J. T. Baker).

Cellules d'irradiation

Les cellules d'irradiation étaient constituées de cuves à faces parallèles en quartz suprasil de 1 cm ($V = 10$ ml) et 5 cm ($V = 20$ ml) de pas optique, surmontées de robinets en téflon.

Le volume irradié représentait 1/20 à 1/10 du volume total*.

Préparation des échantillons

Les remplissages étaient effectués sur un bâti à vide (*ca.* 10^{-4} Torr) équipé de robinets sans graisse. Les gaz étaient transférés dans la cellule de photolyse à la température de l'azote liquide à partir de réserves de volume connu. Dans le cas des composés gazeux la pression dans la réserve était mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure et pour les composés plus lourds la pression était déterminée par la tension de vapeur de ces derniers à une température donnée. On attendait une période de 2–16 h avant l'irradiation pour permettre le mélange homogène des différents réactifs dans la cellule d'irradiation. Les irradiations étaient faites à la température ambiante (22°C).

Sources de lumière

Pour les réactions photosensibilisées par la pyrazine et l'acétone nous avons utilisé la lampe à mercure haute pression Osram HBO 200 W/2 couplée à un monochromateur à réseau Bausch et Lomb. Pour l'excitation à 313 nm la bande passante était de 1,6 nm; à 320 et 324 nm, 3,2 nm et à 252 nm, 9,6 nm. Dans le cas de la photosensibilisation par le Hg (6^3P_1), une lampe à mercure, basse pression (Paz et Visseaux) a été employée.

Actinométrie

L'actinométrie était faite au moyen de ferrioxalate de potassium par la méthode de Parker. La quantité relative de la lumière absorbée par la pyrazine était déterminée au moyen d'une thermopile Hilger et Schwartz FT16 placée derrière la cellule de photolyse.

Le nombre de photons reçus par la surface irradiée était de l'ordre de: 7×10^{-8} , $1,5 \times 10^{-7}$ et $2,5 \times 10^{-7}$ Einstein min^{-1} , respectivement à 313, 270 et 252 nm.

L'intensité de la raie de résonance de mercure 253,7 nm était déterminée par la méthode de Cvetanovic¹⁶ (6×10^{-7} Einstein min^{-1}).

* Nous avons vérifié que dans nos conditions expérimentales les résultats obtenus sont identiques lorsque le volume irradié varie entre 1/20 et 2/3 du volume total.

Analyse

Produits de la photosensibilisation du bicycloheptadiène

Après l'irradiation la cellule d'irradiation, contenant l'échantillon, est de nouveau connectée avec le bâti à vide ($\sim 10^{-4}$ Torr), ainsi qu'un petit réservoir contenant 0,1 ou 0,2 cc d'une solution du cycloheptatriène dans le cyclohexane refroidi à la température de l'azote liquide. Après le pompage d'air et grâce à un jeu approprié des robinets on fait condenser le contenu de l'échantillon dans le réservoir en question qui est ensuite scellé. Après le réchauffement à la température ambiante et agitation, la solution ainsi obtenue est analysée au moyen de la chromatographie en phase vapeur sur deux colonnes différentes, chaque injection étant de 3 μ l; le cycloheptatriène, introduit dans l'échantillon après l'irradiation, sert d'étalon interne. Pour les analyses quantitatives on se réfère, en outre, aux solutions standards du bicycloheptadiène, du toluène, du quadricyclène et du cyclopentadiène dans le cyclohexane contenant le cycloheptatriène. Les concentrations des solutions standards sont du même ordre de grandeur que celles des échantillons analysés. L'acétylène est analysé par le même procédé que les isomères du 2-butène.

Produits de la photosensibilisation du cis et du trans-2-butène

Dans ce cas la cellule d'irradiation est connectée par l'intermédiaire du bâti à vide avec une boucle d'injection de chromatographie, le volume de cette dernière ainsi que le volume total de la détente étant connu. Le pourcentage d'isomère formé toujours $< 5\%$, est déterminé par le rapport de la surface des pics de chromatographie.

Chromatographie

Les analyses étaient faites à l'aide du fractomètre Perkin-Elmer F6/2F utilisant un détecteur à ionisation de flamme.

Les colonnes utilisées et les conditions étaient les suivantes: Pour le quadricyclène, le toluène, le bicycloheptadiène, colonne de verre (long 2 m, \varnothing int. 0,003 m) remplie de Celite (60/100 mesh) imprégnée de Carbowax 1500 (15% en poids). Température 100°C; débit de gaz porteur (azote), 80 cc min⁻¹.

Pour le cyclopentadiène colonne de verre (long 2 m, \varnothing int. 0,003 m) remplie de Chromosorb R (60/80 mesh) imprégné de graisse Silicone DC(O) (10% en poids). Température 80°C; débit de gaz porteur (azote) 80 cc min⁻¹.

Pour l'acétylène colonne métallique longue de 1 mètre remplie de Silica Gel (60/100 mesh). Température 90°C; débit de gaz porteur (azote) 30 cc min⁻¹.

Pour le *cis*- et le *trans*-2-butène colonne de verre (long 2 m, \varnothing int. 0,003 m) remplie de Chromosorb R (60/80 mesh) imprégné de diéthylène glycol + AgNO₃ (30% en poids). Température ambiante: 25°C; débit de gaz porteur (azote) 40 cc min⁻¹.

Emission

Les spectres de fluorescence et de phosphorescence ont été étudiés au moyen d'un spectrofluorimètre Bearn (Jobin et Yvon).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Extinction de la phosphorescence de la pyrazine par le cis-2-butène, le trans-2-butène et le bicycloheptadiène

Lorsqu'on ajoute des quantités croissantes des trois accepteurs étudiés à la pyrazine ($p = 7$ Torr) excitée à 313 nm, l'intensité de la fluorescence émise reste constante tandis que l'intensité de la phosphorescence diminue. Nous avons utilisé pour cette étude une pression de pyrazine constante égale à 7 Torr afin de nous placer dans des conditions expérimentales où le croisement intersystème est indépendant de la pression et où la relaxation vibrationnelle de l'état triplet est complète^{8a,b}. Les points expérimentaux obtenus obéissent à la loi de Stern Volmer: les graphes $I_0/I_p = f(p)$ sont des droites décrites par l'expression $I_0/I_p = 1 + k_{T\phi}\tau_{ph}$ (Fig. 2). Les valeurs expérimentales de la pente de ces droites ($k_{T\phi}\tau_{ph}$) sont respectivement égales à 1, 1,4, 20 Torr⁻¹ pour le *cis*-, le *trans*-2-butène et le bicycloheptadiène. La durée de vie de l'état triplet phosphorescent de la pyrazine ayant été déterminée expérimentalement = 65 μ s^{8b}, la constante de vitesse d'extinction de cet état par les trois accepteurs utilisés est égale à $2,8 \times 10^8$, $3,9 \times 10^8$ et $5,45 \times 10^9$ l mol⁻¹ s⁻¹ pour le *cis*, le *trans*-2-butène et le bicycloheptadiène.

Ces résultats montrent que le bicycloheptadiène éteint plus facilement l'état triplet de la pyrazine que le 2-butène. Cette différence d'efficacité peut s'expliquer

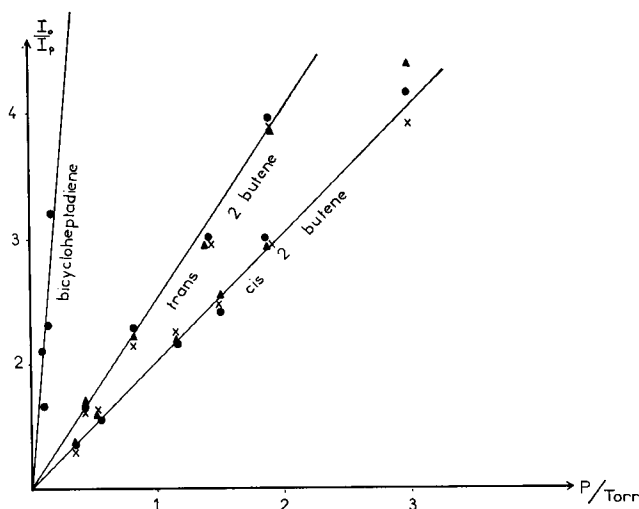


Fig. 2. Extinction de la phosphorescence de la pyrazine ($p = 7$ Torr) par le bicycloheptadiène, le *trans*- et le *cis*-2-butène. ● $\lambda_{exc.} = 313$ nm; × $\lambda_{exc.} = 320$ nm; ▲ $\lambda_{exc.} = 324$ nm.

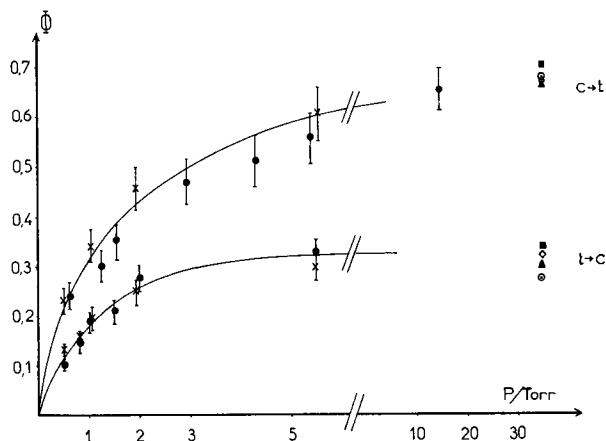


Fig. 3. Effet de la pression du 2-butène sur le rendement quantique d'isomérisation du *cis*- et du *trans*-2-butène sensibilisé par la pyrazine excitée à 313 nm. *p* pyrazine: ● 4 Torr; × 4 Torr (+ 200 Torr SF₆); ○ 0,17 Torr; ▲ 0,4 Torr; ■ 1 Torr; ◇ 6 Torr.

TABLEAU 1

DÉTERMINATION DU RENDEMENT QUANTIQUE D'ISOMÉRIISATION A DIFFÉRENTES LONGUEURS D'ONDE A L'INTÉRIEUR DE LA BANDE $S_{n\pi^*}$

| $\lambda(\text{nm})$ | p_{cis} (Torr) | $\Phi_{c \rightarrow t}$ ($\delta \Phi / \Phi \sim \pm 10\%$) | p_{trans} (Torr) | $\Phi_{t \rightarrow c}$ ($\delta \Phi / \Phi \sim \pm 10\%$) |
|----------------------|-------------------------|--|---------------------------|--|
| 313 | 34 | 0,67 | 39 | 0,31 |
| | 38 | 0,68 | 74 | 0,31 |
| | 39 | 0,73 | — | — |
| 320 | 79 | 0,68 | 59 | 0,25 |
| | 75 | 0,66 | 75 | 0,30 |
| 324 | 55 | 0,73 | 64 | 0,30 |
| | 58 | 0,69 | 65 | 0,30 |

par la valeur relative des énergies des états triplets de ces composés (voir Fig. 1). La condition d'exothermicité ($\Delta E_T = 3\text{--}4 \text{ kcal mol}^{-1}$) est largement remplie dans le cas du transfert d'énergie pyrazine–bicycloheptadiène. La situation est moins favorable dans le cas du 2-butène^{11a} (pour lequel il faut préciser que l'énergie de l'état triplet n'est pas connue avec précision).

De plus, la légère différence trouvée entre les valeurs de k_{T0} pour le *cis*-2-butène et le *trans*-2-butène pourrait indiquer que l'état triplet de l'isomère *cis* a une énergie plus élevée que l'isomère *trans*.

Sensibilisation de l'isomérisation *cis*–*trans* du 2-butène

Excitation de l'état $S_{n\pi^*}$

Nous avons mesuré les rendements initiaux d'isomérisation du *cis*-2-butène $\Phi_{c \rightarrow t}$ et du *trans*-2-butène $\Phi_{t \rightarrow c}$ sensibilisé par la pyrazine ($p = 4 \text{ Torr}$) excitée à

313 nm en absence et en présence de SF_6 ($p = 200$ Torr) (Fig. 3). On peut constater sur la Figure 3 que les rendements $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ ne dépendent pas aux erreurs expérimentales près (10%), de l'addition de SF_6 . Pour une pression de butène supérieure à 20 Torr les rendements $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ restent constants et ne dépendent pas de la pression de pyrazine, ni de la longueur d'onde d'irradiation dans la bande d'absorption $n\pi^*$ (Tableaux 1 et 2).

Excitation de l'état $S_{\pi\pi^*}$

La Figure 4 montre l'effet de l'augmentation de la pression de *cis*- et de *trans*-2-butène sur les rendements quantiques d'isomérisation $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ sensibilisé par la pyrazine excitée à 252 nm ($p = 1,5$ Torr). Sur le Tableau 2 sont rassemblés par paire les valeurs de $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ obtenues pour une pression constante de butène et des pressions différentes de pyrazine ou d'additif inerte (SF_6).

En comparant les différents résultats du Tableau 2 avec ceux obtenus à 313 nm on peut remarquer que:

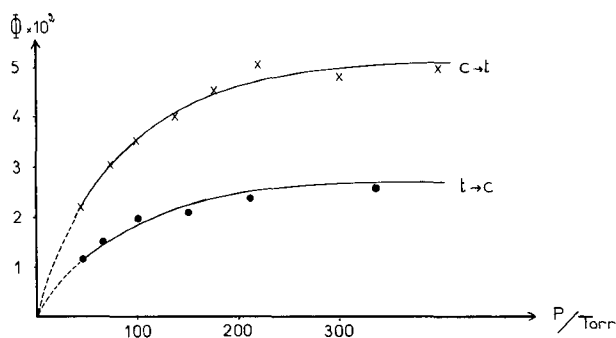


Fig. 4. Effet de la pression de 2-butène sur le rendement quantique d'isomérisation du *cis*- et du *trans*-2-butène sensibilisé par la pyrazine excitée à 252 nm ($p = 1,5$ Torr).

TABLEAU 2

EFFET DE LA PRESSION DE PYRAZINE OU DE L'ADDITION DE SF_6 SUR LE RENDEMENT QUANTIQUE D'ISOMÉRISEMENT DU 2-BUTÈNE ($\lambda_{\text{exc.}} = 252$ nm)

| p_{pyrazine} (Torr) | p_{SF_6} (Torr) | p_{cis} (Torr) | p_{trans} (Torr) | $10^3 \Phi_{t \rightarrow c}$ ($\delta \Phi/\Phi \sim \pm 10\%$) | $10^3 \Phi_{t \rightarrow c}$ ($\delta \Phi/\Phi \sim \pm 10\%$) |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|---|---|
| 1,5 | 0 | 20 | | 2,0 | |
| 6,5 | 0 | 20 | | 2,7 | |
| 1,5 | 0 | 40 | | 2,25 | |
| 6,5 | 0 | 40 | | 3,34 | |
| 5,5 | 0 | 20 | | 2,6 | |
| 5,5 | 300 | 20 | | 5,2 | |
| 5,5 | 0 | | 25 | | 1,0 |
| 5,5 | 500 | | 25 | | 2,0 |

(a) La pression de butène nécessaire pour atteindre $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ maximum est beaucoup plus grande que dans le cas de l'irradiation à 313 nm (Fig. 4).

(b) Les rendements $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ augmentent avec la pression de pyrazine ou d'un gaz inerte ajouté (Tableau 2).

(c) Les valeurs maxima de $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ sont beaucoup plus faibles qu'à 313 nm:

$$(\Phi_{c \rightarrow t})_{\max.} = 5,5 \times 10^{-2} \text{ et } (\Phi_{t \rightarrow c})_{\max.} = 2,6 \times 10^{-2}.$$

Bicyclo-[2.2.1]-heptadiène

La photosensibilisation du bicyclo-[2.2.1]-heptadiène, (BHD), par la pyrazine en phase vapeur conduit à la formation de: cyclopentadiène (C_5), acétylène (C_2), toluène (T) et quadricyclène (Q). Nous avons étudié la variation des rendements quantiques, des produits formés $\Phi(C_5)$, $\Phi(C_2)$, $\Phi(T)$ et $\Phi(Q)$ en fonction de la pression partielle de la pyrazine, du BHD et des gaz neutres additionnés (SF_6 et $c-C_6H_{12}$) et de la longueur d'onde d'excitation, 313, 270 et 252 nm. A titre de référence quelques expériences de sensibilisation du BHD par l'acétone ont été réalisées. Le mécanisme de transfert de l'énergie triplet à partir de cette molécule étant connu pour le *cis*-2-butène^{4b}. Dans ce cas seuls T et Q sont formés.

Nos résultats réunis dans les Tableaux 3, 4 et 5 sont les suivants:

Sensibilisation à 313 nm (pyrazine excitée à l'état $^1S_{n\pi^}$)* – Seuls Q et T sont formés en quantité mesurable. En accord avec les résultats trouvés pour l'extinction de la phosphorescence de la pyrazine par le BHD, l'efficacité du transfert d'énergie de ce système semble très efficace, les rendements $\Phi(Q)$ et $\Phi(T)$ étant

TABLEAU 3

PHOTOSENSIBILISATION DU BHD A 313 nm. VARIATION DU RENDEMENT QUANTIQUE DU QUADRICYCLÈNE $\Phi(Q)$ ET DU TOLUÈNE $\Phi(T)$ EN FONCTION DE LA PRESSION

| Sensibilisateur, S | Pression S (Torr) | Pression BHD (Torr) | Pression SF_6 (Torr) | Pression $c-C_6H_{12}$ (Torr) | $\Phi(Q)$ ($\delta \Phi / \Phi \sim \pm 2\%$) | $\Phi(T)$ ($\delta \Phi / \Phi \sim \pm 2\%$) |
|--------------------|-------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|--|--|
| Pyrazine | 1,5 | 1,2 | 0 | 0 | 0,430 | 0,130 |
| Pyrazine | 1,5 | 1,2 | 25 | 0 | 0,520 | 0,120 |
| Pyrazine | 1,5 | 1,2 | 50 | 0 | 0,580 | 0,108 |
| Pyrazine | 1,5 | 1,2 | 75 | 0 | 0,590 | 0,100 |
| Pyrazine | 1,5 | 1,2 | 100 | 0 | 0,650 | 0,086 |
| Pyrazine | 1,5 | 1,2 | 200 | 0 | 0,770 | 0,065 |
| Pyrazine | 1,5 | 1,2 | 500 | 0 | 0,840 | 0,041 |
| Pyrazine | 0,9 | 0,6 | 0 | 1,5 | 0,410 | 0,134 |
| Pyrazine | 1,5 | 1,2 | 0 | 25 | 0,600 | 0,100 |
| Pyrazine | 1,1 | 0,7 | 0 | 34 | 0,660 | 0,086 |
| Pyrazine | 6 | 34,0 | 0 | 0 | 0,670 | 0,082 |
| Pyrazine | 1,5 | 1,2 | 500 | 25 | 0,830 | 0,033 |
| Acétone | 100 | 1,8 | 0 | 0 | 0,610 | 0,055 |
| Acétone | 100 | 7,5 | 0 | 0 | 0,750 | 0,060 |
| Acétone | 100 | 20,0 | 0 | 0 | 0,800 | 0,055 |

TABLEAU 4

PHOTOSENSIBILISATION DU BHD A 270 nm. RENDEMENTS QUANTIQUES DU QUADRICYCLÈNE $\Phi(Q)$, DU TOLUÈNE $\Phi(T)$ ET DU CYCLOPENTADIÈNE $\Phi(C_5)$

| Sensibilisateur, S | Pression S (Torr) | Pression BHD (Torr) | $\Phi(Q)$ ($\delta \Phi/\Phi \sim \pm 2\%$) | $\Phi(T)$ ($\delta \Phi/\Phi \sim \pm 2\%$) | $\Phi(C_5)$ ($\delta \Phi/\Phi \sim \pm 5\%$) |
|--------------------|-------------------|---------------------|--|--|--|
| Pyrazine | 7 | 10 | 0,124 | 0,024 | 0,02 |
| Pyrazine | 7 | 30 | 0,122 | 0,022 | 0,02 |

TABLEAU 5

PHOTOSENSIBILISATION DU BHD PAR LA PYRAZINE (4 TORR) A 252 nm. VARIATION DU RENDEMENT QUANTIQUE DU QUADRICYCLÈNE, $\Phi(Q)$, DU TOLUÈNE, $\Phi(T)$, ET DU CYCLOPENTADIÈNE, $\Phi(C_5)$, EN FONCTION DE LA PRESSION

| Pression BHD (Torr) | Pression SF ₆ (Torr) | $\Phi(Q)$ ($\delta \Phi/\Phi \sim \pm 3\%$) | $\Phi(T)$ ($\delta \Phi/\Phi \sim \pm 10\%$) | $\Phi(C_5)$ ($\delta \Phi/\Phi \sim \pm 10\%$) |
|---------------------|---------------------------------|--|---|---|
| 3 | 0 | 0,0064 | 0,0011 | 0,007 |
| 3 | 65 | 0,0142 | 0,0015 | 0,0067 |
| 3 | 105 | 0,0200 | 0,00155 | 0,0066 |
| 3 | 195 | 0,0225 | 0,015 | — |
| 3 | 350 | 0,0265 | 0,007 | — |
| 6,5 | 0 | 0,0100 | 0,0026 | 0,010 |
| 6,5 | 40 | 0,0146 | 0,0025 | 0,011 |
| 6,5 | 65 | 0,0185 | 0,0025 | 0,010 |
| 6,5 | 90 | 0,0230 | 0,0025 | 0,011 |
| 6,5 | 175 | 0,0255 | 0,0021 | 0,010 |
| 6,5 | 325 | 0,0310 | 0,0016 | 0,010 |
| 15 | 0 | 0,0172 | 0,0054 | 0,020 |
| 15 | 81 | 0,0238 | 0,0032 | — |
| 15 | 175 | 0,0285 | 0,0028 | 0,019 |
| 15 | 290 | 0,0350 | 0,0028 | 0,018 |
| 15 | 410 | 0,0375 | 0,0018 | 0,017 |
| 31 | 0 | 0,0218 | 0,005 | 0,040 |
| 31 | 81 | 0,0270 | 0,005 | 0,038 |
| 31 | 114 | 0,0280 | 0,0047 | 0,035 |
| 31 | 162 | 0,0310 | 0,0043 | 0,033 |
| 31 | 263 | 0,0340 | 0,0038 | 0,031 |
| 31 | 405 | 0,0365 | 0,0023 | 0,031 |

indépendants de la pression partielle du BHD dans le domaine des pressions étudiées entre 0,6 et 30 Torr (Tableau 3). Nos techniques analytiques n'étant pas assez sensibles, l'effet des pressions inférieures à 0,6 Torr n'a pu être étudié.

Si l'on augmente la pression totale p du système de photolyse par addition de gaz étrangers, $\Phi(Q)$ augmente tandis que $\Phi(T)$ diminue (Tableau 3).

Sensibilisation à 270 nm (pyrazine excitée à l'état $^1S_{n\pi^}$ ou $^1S_{\pi\pi^*}$)* – Outre Q et T, on observe la formation de C₂ et de C₅. Les rendements sont plus faibles qu'à 313 nm (Tableau 4). La cinétique de la photolyse n'a pas été étudiée à cette longueur d'onde.

Sensibilisation à 252 nm (pyrazine excitée à l'état $^1S_{\pi\pi^}$)* – Les quatre composés Q, T, C₂ et C₅ se forment à 252 nm. Leurs rendements quantiques sont faibles, dans nos conditions expérimentales. $\Phi(Q)$ augmente avec la pression de SF₆ ajouté, tandis que $\Phi(T)$ diminue; $\Phi(C_5)$ semble être indépendant de la pression de SF₆, mais il croît avec la pression partielle du BHD* (Tableau 5).

DISCUSSION

L'étude de l'extinction de la luminescence de la pyrazine ($p > 2$ Torr) en phase gazeuse a montré que l'addition de *cis*-, de *trans*-2-butène et de bicycloheptadiène ne modifiait pas la fluorescence émise par la pyrazine. On peut donc conclure que le ou les états de la pyrazine mis en jeu dans la sensibilisation des composés sont de nature triplet. Nous savons d'autre part qu'en phase gazeuse, l'état triplet de la pyrazine excité en vibration formé par croisement intersystème se désactive par un processus non radiatif très rapide dont la vitesse augmente avec l'énergie et que ce processus est en compétition avec la relaxation vibrationnelle induite par les collisions.

Le mécanisme de désactivation de l'état triplet de la pyrazine en présence d'un accepteur A peut donc être décrit par le schéma réactionnel suivant (Schéma 2):

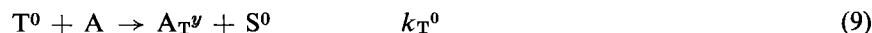
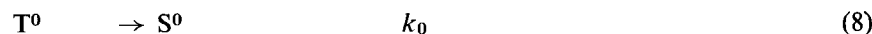
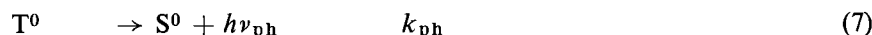
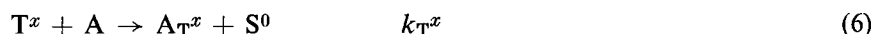
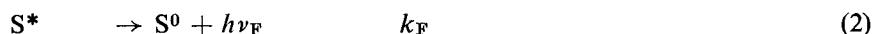


Schéma 2

* (a) Nous avons mis en évidence et mesuré l'acétylène formé dans quelques unes de nos expériences, son rendement quantique est du même ordre de grandeur que celui du cyclopentadiène. Cette analyse n'étant pas faite systématiquement, nous n'avons pas porté les résultats correspondants sur le tableau. (b) Dans toutes nos expériences, les conditions étaient telles que l'absorption directe de la lumière par le BHD était très faible par rapport à celle de la pyrazine (de 0,3 à 2,5%). Nous avons néanmoins tenu compte de la photolyse directe du BHD dans notre calcul des rendements quantiques: le nombre de molécules formées par la sensibilisation est égale au nombre total de molécules formées moins le nombre de molécules, formées par la photolyse directe.

Dans ce schéma, S et T représentent la molécule de pyrazine dans son état singulet et triplet; A est l'accepteur; P est une molécule quelconque qui n'intervient dans les réactions qu'en tant qu'agent de collision. Les indices placés en bas indiquent différents états électroniques, ceux placés en haut indiquent différents niveaux de vibration.

D'après ce mécanisme, le processus de transfert d'énergie [réaction (6)] est en compétition d'une part avec le processus de désactivation non radiative [réaction (4)] et d'autre part avec le processus de relaxation vibrationnelle par collision [réaction (5)]. Le rendement quantique du triplet de l'accepteur $\Phi(A_T)$ est donné par l'expression:

$$\begin{aligned}\Phi(A_T) &= \Phi(A_{T^x}) + \Phi(A_{T^y}) \\ \Phi(A_T) &= \Phi_{ISC} \left[\frac{k_{T^x} [A]}{k_x + k_P [P] + k_{T^x} [A]} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{k_P [P]}{k_x + k_P [P] + k_{T^x} [A]} \frac{k_{T^0} [A]}{k_0 + k_{ph} + k_{T^0} [A]} \right] \quad (I)\end{aligned}$$

$$\text{avec } \Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_S + k_F + k_{ISC}}.$$

Deux cas peuvent être considérés:

(i) La désactivation par collisions de T^x est complète avant que le transfert d'énergie ait lieu, i.e. $k_P [P] \gg k_x + k_{T^x} [A]$.

Dans ce cas:

$$\Phi(A_T) = \Phi(A_{T^y}) = \Phi_{ISC} \frac{k_{T^0} [A]}{k_{ph} + k_0 + k_{T^0} [A]} \quad (II)$$

Lorsque la concentration de A est telle que $k_{T^0} [A] \gg k_0 + k_{ph}$, le rendement en état triplet de l'accepteur est constant et égal à Φ_{ISC} , tandis que la variation du rendement des produits de sensibilisation avec [A] ou [P] ne peut être dû qu'aux processus ultérieurs de la désactivation de A_{T^y} .

(ii) La désactivation par collisions de T^x n'est pas complète avant que le transfert d'énergie ait lieu.

La condition $k_P [P] \gg k_x + k_{T^x} [A]$ n'étant plus réalisée, le rendement en état triplet de l'accepteur $\Phi(A_T)$ est exprimé par l'équation (I); il dépend de P même lorsque la pression partielle de l'accepteur [A] est telle que $k_{T^0} [A] \gg k_0 + k_{ph}$. Cependant, l'augmentation de la pression de l'accepteur [A] jouant à la fois sur les réactions (5) et (6), la variation de $\Phi(A_T)$ avec [A] ne signifie pas nécessairement que le transfert d'énergie de l'état triplet excité en vibration [réaction (6)] soit en compétition avec les autres processus de désactivation [réactions (4) et (5)]. Pour pouvoir confirmer ou infirmer l'existence d'un tel processus, il est nécessaire de se placer dans des conditions particulières: en choisissant le système de telle

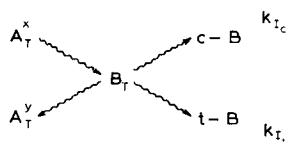
sorte que $k_T^0[A] > k_0 + k_{ph}$ tandis que $k_T^x[A] < k_x + k_P[P]$, tout en gardant $k_P[P]$ constant (ceci nécessite de connaître l'efficacité collisionnelle des différents constituants du mélange). Dans ce cas, un accroissement de $\Phi(A_T)$ en fonction de la concentration de A donnera l'indication que la réaction (6) est compétitive vis-à-vis de la réaction (4) ou (5).

Nous allons examiner successivement les résultats expérimentaux concernant la sensibilisation de l'isomérisation *cis-trans* du 2-butène et de la photolyse du bicycloheptadiène en utilisant ce mécanisme (Schéma 1) comme base de discussion.

Isomérisation *cis-trans* du 2-butène

Dans le cas où les expériences ont été faites indépendamment en présence de *cis*-2-butène ou en présence de *trans*-2-butène, les états A_T^x et A_T^y sont respectivement les états triplets du *cis*- et du *trans*-2-butène excités dans différents niveaux vibrationnels.

Le mécanisme généralement adopté dans l'étude de l'isomérisation sensibilisée des oléfines¹ fait intervenir un seul état intermédiaire commun au *cis*- et au *trans*-2-butène (qui correspondrait à l'état triplet dans lequel les deux groupements CH_3 sont orientés à 90° l'un par rapport à l'autre). Cet état triplet du 2-butène B_T se relaxe avec une égale probabilité vers le *cis*- et le *trans*-2-butène (*c*-B et *t*-B) à l'état fondamental. Le rapport des constantes de vitesse de processus $B_T \rightarrow c\text{-B}$, $B_T \rightarrow t\text{-B}$, appelé rapport de ramification, est indépendant du sensibilisateur et a été déterminé égal à 1¹⁷. On peut donc ajouter au Schéma 2 les réactions suivantes :



avec $k_{It}/k_{Ic} = 1$.

Excitation à 313 nm

Nos résultats indiquent que le rendement quantique d'isomérisation est indépendant, aux erreurs expérimentales près, de l'addition de SF_6 lorsque la pression de pyrazine est supérieure à quelques torr. La condition $k_P[P] \gg k_x + k_T^x[A]$ semble donc être réalisée même en absence de SF_6 . Conformément à l'équation (II) on obtient les relations suivantes :

$$\frac{1}{\Phi_{c \rightarrow t}} = \frac{1}{\Phi_{ISC}} \frac{k_{Ic} + k_{It}}{k_{Ic}} \left(1 + \frac{k_0 + k_{ph}}{k_T^0} \frac{1}{[A]} \right) \quad (III)$$

$$\frac{1}{\Phi_{t \rightarrow c}} = \frac{1}{\Phi_{ISC}} \frac{k_{Ic} + k_{It}}{k_{It}} \left(1 + \frac{k_0 + k_{ph}}{k_T^0} \frac{1}{[A]} \right) \quad (IV)$$

pour $A \rightarrow \infty$, $\Phi_{c \rightarrow t} + \Phi_{t \rightarrow c} = \Phi_{ISC}$ et $\Phi_{c \rightarrow t}/\Phi_{t \rightarrow c} = k_{Ic}/k_{It}$.

En portant l'inverse du rendement quantique d'isomérisation en fonction de l'inverse de la pression de butène, on obtient des droites en accord avec les équations (III) et (IV) (Fig. 5).

Les valeurs de $k_T^0 \tau_{ph}$ (calculées expérimentalement par le rapport de l'ordonnée à l'origine à la pente des droites, déterminées par la méthode des moindres carrés) sont égales respectivement à $0,9 \text{ Torr}^{-1}$ pour le *cis*-2-butène et $1,27 \text{ Torr}^{-1}$ pour le *trans*-2-butène et sont en bon accord avec les valeurs déterminées par l'extinction de la phosphorescence. Les résultats correspondant aux faibles pressions de butène en l'absence de SF_6 s'écartent des droites tracées sur la Figure 5. Cependant, étant donnée l'imprécision de la méthode, nous pensons que cet effet est dû plus probablement aux erreurs expérimentales qu'au fait que la condition $k_P[P] \gg k_x + k_T x[A]$ ne soit pas satisfaite pour $p_{\text{pyrazine}} = 4 \text{ Torr}$ et $0,5 < p_{\text{butène}} < 5 \text{ Torr}$. Il semble donc que dans nos conditions expérimentales à 313 nm, l'état responsable de la sensibilisation de l'isomérisation *cis-trans* du 2-butène est l'état triplet $n\pi^*$ équilibré en vibration de la pyrazine*.

Les valeurs des rendements $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ extrapolées à pression infinie sont: $\Phi_{c \rightarrow t} = 0,68 \pm 0,07$ et $\Phi_{t \rightarrow c} = 0,33 \pm 0,03$; d'où on trouve: $\Phi_{c \rightarrow t} + \Phi_{t \rightarrow c} = \Phi_{\text{ISC}} = 1 \pm 0,1$ et $\Phi_{c \rightarrow t}/\Phi_{t \rightarrow c} = k_{It}/k_{Tc} = 2 \pm 0,4$.

Nous obtenons donc, en accord avec Jones et Brewer¹², un rapport de ramification différent de 1 (valeur trouvée dans le cas du benzène¹⁷). Cette anomalie, traduisant peut-être un mécanisme plus complexe que celui utilisé ici, la validité de la méthode de Cundall pour déterminer le rendement en état triplet de la pyrazine a été mise en doute par ces auteurs. Cependant, nous devons constater que la

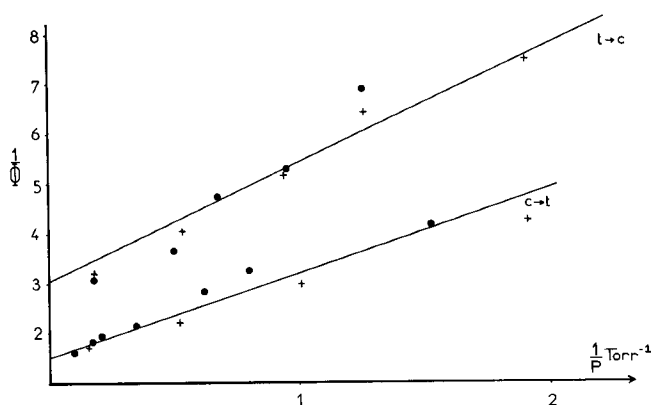


Fig. 5. Variation de l'inverse des rendements quantiques d'isomérisation $1/\Phi_{t \rightarrow c}$ et $1/\Phi_{c \rightarrow t}$ en fonction de l'inverse de la pression de 2-butène à 313 nm. ● $p_{\text{pyrazine}}: 4 \text{ Torr}$; × $p_{\text{pyrazine}}: 4 \text{ Torr}$ en présence de SF_6 ($p = 200 \text{ Torr}$).

* Jones et Brewer¹² obtiennent des pentes différentes de celles déterminées dans le présent article et qui sont en désaccord avec celles déduites de l'extinction de la phosphorescence. Ce phénomène est probablement dû à ce que la pression de pyrazine utilisée par Jones et Brewer (inférieure à 1 Torr) n'est pas suffisante pour désactiver totalement l'état triplet excité en vibrations.

valeur de la somme $\Phi_{c \rightarrow t} + \Phi_{t \rightarrow c}$ déterminée ici est en bon accord avec les valeurs de Φ_{ISC} déterminée par la sensibilisation de la phosphorescence du biacétyle¹² ou de l'isomérisation du bicycloheptadiène.

Une valeur anormalement grande du rapport de ramification a déjà été obtenue dans le cas de certains dérivés fluorés du benzène. Selon Saltiel¹⁸, une telle déviation indique la participation d'un mécanisme radicalaire (mécanisme de Schenck) qui serait d'autant plus importante que le transfert d'énergie est plus endothermique. On peut également envisager comme il a été suggéré par Phillips¹⁹ que ce rapport dépende du contenu énergétique de l'état triplet du 2-butène. Un tel effet pourrait alors expliquer que le transfert d'énergie à partir de l'état triplet relaxé de la pyrazine ($E_T = 76 \text{ kcal mol}^{-1}$) conduise à un résultat différent de celui obtenu à partir du benzène ($E_T = 85 \text{ kcal mol}^{-1}$)*.

Cependant, dans l'hypothèse où le transfert d'énergie a lieu à partir de l'état triplet vibrationnellement excité de la pyrazine, on devrait retrouver la valeur de 1 obtenue pour les sensibilisateurs de grande énergie. Pour la suite de la discussion nous supposons donc que le rapport k_t/k_c est différent à partir de A_T^x et de A_T^y ; nous les désignerons respectivement par k_{I_t}/k_{I_c} et k_{II_t}/k_{II_c} .

Excitation à 252 nm

Les courbes expérimentales (Fig. 4) montrent que la pression de butène nécessaire pour atteindre une valeur constante des rendements $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ est de beaucoup supérieure à celle nécessaire pour éteindre la phosphorescence de l'état triplet le plus bas de la pyrazine.

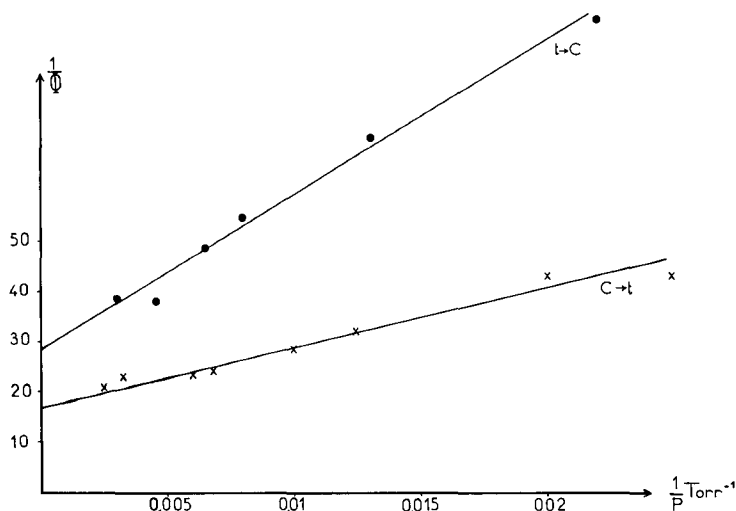


Fig. 6. Variation de l'inverse des rendements quantiques d'isomérisation $1/\Phi_{t \rightarrow c}$ et $1/\Phi_{c \rightarrow t}$ en fonction de la pression de butène à 252 nm ($p_{\text{pyrazine}} = 1,5 \text{ Torr}$).

* Nous avons mesuré un rapport de ramification de $1,15 \pm 0,1$ dans le cas de la photosensibilisation de l'isomérisation du 2-butène par la pyrimidine ($E_T = 81 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Selon ce que nous avons dit précédemment, la constante de vitesse k_x du processus qui désexcite l'état triplet T^x augmentant avec l'énergie d'excitation, la relaxation vibrationnelle du triplet n'est pas totale dans le domaine de pression utilisé et le rendement en état triplet de l'accepteur obéit à l'équation (I). De plus, dans nos conditions expérimentales, $p_{\text{butène}} > 40$ Torr; $p_{\text{pyrazine}} = 1,5$ Torr, on peut admettre: (a) que l'état triplet relaxé T^0 est totalement éteint par le butène; et (b) que la pression partielle de pyrazine étant très inférieure à celle de butène, la désactivation vibrationnelle de T^x est due essentiellement aux collisions avec le butène.

Les rendements $\Phi_{c \rightarrow t}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}$ sont alors donnés par les équations:

$$\Phi_{c \rightarrow t} = \Phi_{\text{ISC}} \frac{k_{T^x} [c-B]}{k_x + (k_p + k_{T^x})[c-B]} \frac{k_{I_t}}{k_{I_t} + k_{I_c}} + \frac{k_p [c-B]}{k_x + (k_p + k_{T^x})[c-B]} \frac{k_{II_t}}{k_{II_t} + k_{II_c}} \quad (\text{V})$$

$$\Phi_{t \rightarrow c} = \Phi_{\text{ISC}} \frac{k_{T^x} [t-B]}{k_x + (k_p + k_{T^x})[t-B]} \frac{k_{I_c}}{k_{I_t} + k_{I_c}} + \frac{k_p [t-B]}{k_x + (k_p + k_{T^x})[t-B]} \frac{k_{II_t}}{k_{II_t} + k_{II_c}} \quad (\text{VI})$$

Selon ces équations, la variation de $1/\Phi_{c \rightarrow t}$ et de $1/\Phi_{t \rightarrow c}$ sera linéaire en fonction de $1/[t-B]$ et $1/[c-B]$, ce qu'on observe expérimentalement (Fig. 6).

Si l'on pose $k_{I_t}/(k_{I_c} + k_{I_t}) = \alpha$ et $k_{II_t}/(k_{II_c} + k_{II_t}) = \beta$, on obtient pour une pression de butène tendant vers l'infini

$$\frac{\Phi_{c \rightarrow t}}{\Phi_{t \rightarrow c}} = \frac{k_{T^x} \alpha + k_p \beta}{k_{T^x} (1 - \alpha) + k_p (1 - \beta)}$$

et

$$\Phi_{c \rightarrow t} + \Phi_{t \rightarrow c} = \Phi_{\text{ISC}}$$

Les valeurs extrapolées à pression infinie de butène sont: $\Phi_{c \rightarrow t} = 6,0 \times 10^{-2}$ et $\Phi_{t \rightarrow c} = 3,5 \times 10^{-2}$; $\Phi_{c \rightarrow t} + \Phi_{t \rightarrow c} = 9,5 \times 10^{-2}$ et $\Phi_{t \rightarrow c}/\Phi_{c \rightarrow t} = 1,7$.

Si le transfert d'énergie à partir de l'état triplet excité en vibration T^x était compétitif vis-à-vis de la relaxation vibrationnelle, on devrait obtenir une valeur du rapport $\Phi_{t \rightarrow c}/\Phi_{c \rightarrow t}$ différente de celle obtenue à 313 nm.

On peut en effet penser que le transfert d'énergie à partir de T^x étant dans ce cas largement exothermique, la valeur de $\alpha/(1 - \alpha)$ doit être égale à 1, comme il a été trouvé avec les sensibilisateurs de plus haute énergie que la pyrazine.

De plus, la valeur du rapport $\Phi_{c \rightarrow t}/\Phi_{t \rightarrow c}$ extrapolée à pression infinie devrait être différente: d'une part dans le cas où l'on favorise la relaxation vibrationnelle de l'état triplet T^x par une forte pression de gaz inerte; dans ce cas, on

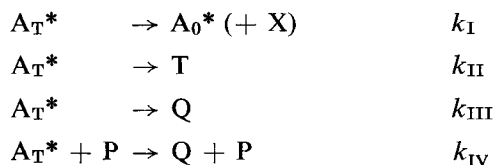
devrait retrouver la valeur obtenue à 313 nm, le transfert ayant lieu essentiellement à partir de T^0 ; et d'autre part, dans le cas d'une forte pression de butène, où le transfert d'énergie à partir de T^x est en compétition avec la relaxation vibrationnelle.

Nos résultats ne montrent pas de différences sensibles (aux erreurs expérimentales près) dans les rapports $\Phi_{c \rightarrow t} / \Phi_{t \rightarrow c}$ obtenues dans ces conditions (Tableau 2). On ne peut donc pas conclure à une intervention importante du mécanisme de transfert d'énergie à partir d'états triplets supérieurs ou non relaxés.

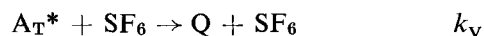
Les expériences de sensibilisation à 252 nm ($S_{\pi\pi^*}$) montrent enfin que la somme $\Phi_{c \rightarrow t} + \Phi_{t \rightarrow c} = \Phi_{ISC}$ conduit à un rendement en état triplet beaucoup plus faible qu'à 313 nm ($S_{n\pi^*}$).

Bicycloheptadiène

Dans le cas de la photolyse sensibilisée du bicycloheptadiène, les états A_T^x et A_T^y précurseurs du toluène (T) et du quadricyclène (Q) correspondent à différents niveaux vibrationnels de l'état triplet du bicycloheptadiène (seul le transfert d'énergie triplet-triplet étant probable dans ce cas). Nous allons décrire dans le Schéma 3 les réactions que nous supposons se produire à partir de l'état triplet du bicycloheptadiène excités en vibration (que nous allons désigner par A_T^*).



et, si l'on ajoute un gaz inerte (SF_6) à ce mélange;



A_0^* étant la molécule du bicycloheptadiène dans son état fondamental, excitée en vibration; X un éventuel produit de A_T^* de composition inconnue.

Excitation à 313 nm

Soit $\Phi_0(T)$ et $\Phi_0(Q)$ les rendements quantiques du toluène et du quadricyclène obtenus à 313 nm à une pression donnée (p) du mélange réactionnel; $\Phi_{SF_6}(T)$ et $\Phi_{SF_6}(Q)$ les rendements après addition de SF_6 à ce mélange; la variation du rendement quantique de ces composés en fonction de la pression du SF_6 seul, obéit alors aux équations (VII) et (VIII).

$$\Delta\Phi(T) = \Phi_0(T) - \Phi_{SF_6}(T) = \frac{k_V k_{II} [SF_6]}{C_1 + C_2 [SF_6]} \Phi(A_T^*) \quad (VII)$$

$$\Delta\Phi(Q) = \Phi_{SF_6}(Q) - \Phi_0(Q) = \frac{k_V (k_I + k_{II}) [SF_6]}{C_1 + C_2 [SF_6]} \Phi(A_T^*) \quad (VIII)$$

C_1 et C_2 étant des constantes.

Si le rendement quantique du triplet de BHD, $\Phi(A_T^*)$, est constant, l'inverse des quantités $\Delta\Phi(T)$ et $-\Delta\Phi(Q)$ sera une fonction linéaire de $1/[SF_6]$; dans le cas où $\Phi(A^*)$ varie lui-même avec la pression du SF_6 , la fonction en question sera non linéaire.

Or, en portant les valeurs expérimentales de $1/\Delta\Phi(T)$ et de $-1/\Delta\Phi(Q)$ obtenues à 313 nm en fonction de $1/[SF_6]$, on obtient des points qui ne s'écartent pas sensiblement d'une droite [Fig. 7(a) et (b)]. $\Phi(A_T^*)$ a donc, dans ces conditions une valeur constante proche de 1.

Cependant le rapport k_I/k_{II} déterminée par la méthode des moindres carrés, respectivement à partir des ordonnées à l'origine et à partir des pentes des deux droites (2,2 et 7) n'est pas le même, comme il devrait l'être si le modèle cinétique de la formation de T et de Q était exact. Cette anomalie s'explique pourtant si l'on admet que le triplet de la pyrazine n'est pas relaxé entièrement à la pression p du mélange, mais que ce processus se trouve achevé après l'addition de 25 Torr de SF_6 . Dans ces conditions, $\Phi(A_T^*)_p$ est égale à $\alpha\Phi(A_T^*)_{p+SF_6}$; $\Phi(A_T^*)_p$ et $\Phi(A_T^*)_{p+SF_6}$ sont les rendements du triplet de BHD, obtenus respectivement à la pression initiale p et après l'addition de SF_6 , α est un facteur plus petit que 1. La variation de $\Phi(T)$ et de $\Phi(Q)$ avec la pression obéit alors aux équations:

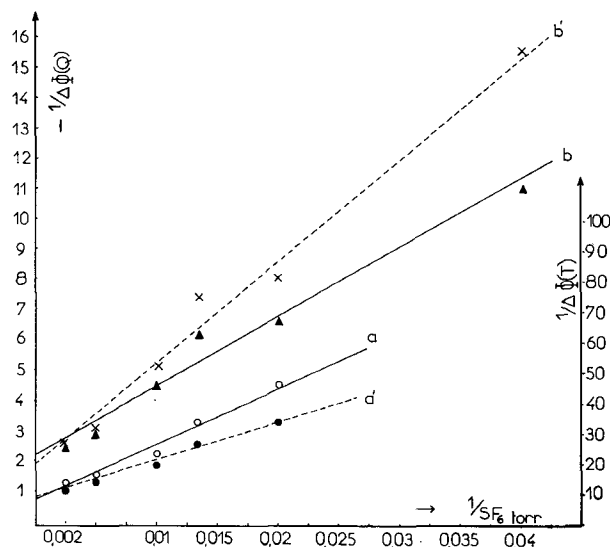


Fig. 7. Bicyclo-[2.2.1]-heptadiène sensibilisé par la pyrazine à 313 nm. (a) ▲ Variation de l'inverse du rendement quantique du toluène $1/\Delta\Phi(T)$ en fonction de l'inverse de la pression SF_6 , répondant à la condition: $\Phi(A_T^*)_p = \Phi(A_T^*)_p + SF_6$. (a') + Variation de l'inverse du rendement quantique du toluène $1/\Delta\Phi(T)$ en fonction de l'inverse de la pression SF_6 , répondant à la condition: $\Phi(A_T^*)_p = 0,94 \Phi(A_T^*)_p + SF_6$. (b) ○ Variation de l'inverse du rendement quantique du quadricyclène $-1/\Delta\Phi(Q)$ en fonction de l'inverse de la pression SF_6 , répondant à la condition: $\Phi(A_T^*)_p = \Phi(A_T^*)_p + SF_6$. (b') ● Variation de l'inverse du rendement quantique de quadricyclène $-1/\Delta\Phi(Q)$ en fonction de l'inverse de la pression SF_6 , répondant à la condition: $\Phi(A_T^*)_p = 0,94 \Phi(A_T^*)_p + SF_6$.

$$\Delta\Phi(T) = \frac{\Phi_0(T)}{a} - \Phi_{\text{SF}_6}(T) = \frac{k_v k_{\text{II}}[\text{SF}_6]}{C_1 + C_2[\text{SF}_6]} \Phi(\text{A}_T^*)_{p+\text{SF}_6} \quad (\text{VII}')$$

$$\Delta\Phi(Q) = \Phi_{\text{SF}_6}(Q) - \frac{\Phi_0(Q)}{a} = \frac{k_v(k_{\text{I}} + k_{\text{II}})[\text{SF}_6]}{C_1 + C_2[\text{SF}_6]} \Phi(\text{A}_T^*)_{p+\text{SF}_6} \quad (\text{VIII}')$$

Le rapport $k_{\text{I}}/k_{\text{II}}$ calculé à partir des ordonnées à l'origine et les pentes est respectivement 2,86 et 2,94 pour $a = 0,94$ [Fig. 7(a') et (b')].

En conclusion: Nous considérons que dans nos conditions expérimentales à 313 nm, le transfert d'énergie se fait principalement à partir du triplet de la pyrazine équilibré en vibration.

Excitation à 252 nm

A cette longueur d'onde, dans nos conditions expérimentales, $-1/\Delta\Phi(Q)$ n'est pas une fonction linéaire de $1/[\text{SF}_6]$ (Fig. 8). Il faut supposer alors que $\Phi(\text{A}_T^*)$ dépend de la pression du SF_6 ajouté, c'est-à-dire que dans ce cas, la désactivation vibrationnelle du donneur d'énergie n'est pas complète avant que le transfert d'énergie ait lieu. Il y a-t-il transfert d'énergie à partir du triplet *non relaxé* de la pyrazine?

D'après nos résultats relatifs à l'extinction de la phosphorescence (Fig. 2) et à la photolyse sensibilisée à 313 nm (Tableau 3), la pression de 0,5 à 0,6 Torr du BHD est suffisante pour éteindre 90% de la phosphorescence et pour avoir le

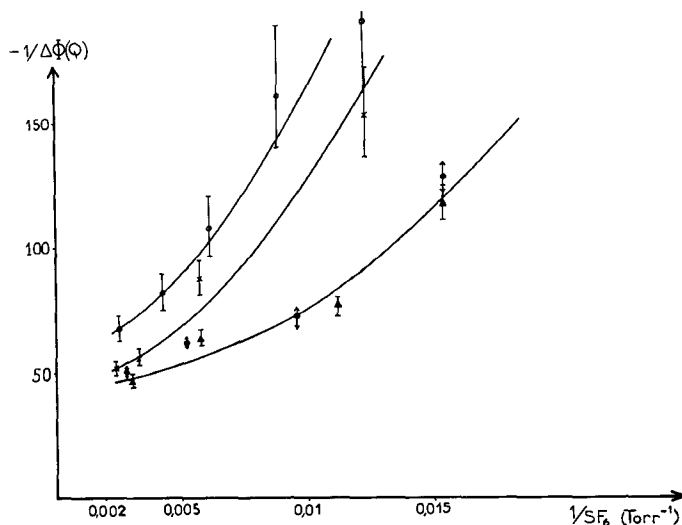


Fig. 8. Bicyclo-[2.2.1]-heptadiène sensibilisé par la pyrazine à 252 nm; variation de l'inverse du rendement quantique du quadricyclène $-1/\Delta\Phi(Q)$ en fonction de l'inverse de la pression du SF_6 , $1/[\text{SF}_6]$. Pour toutes les expériences, la pression partielle de la pyrazine est égale à 4 Torr. ● Pression partielle de BHD = 3 Torr; + Pression partielle de BHD = 6,5 Torr; ▲ Pression partielle de BHD = 15 Torr; ○ Pression partielle de BHD = 31 Torr.

rendement maximum de la photolyse sensibilisée. Par conséquent, une pression du BHD égale ou supérieure à 0,5 Torr correspond à la condition dont nous avons parlé plus haut, à savoir $k_{T^0}[A] > k_0 + k_{ph}$. D'autre part, nous considérons que, dans le domaine des pressions du BHD utilisé à 252 nm (de 3 à 31 Torr), la deuxième condition: $k_{T^x}[A] < k_x + k_p[P]$ est, elle aussi, remplie étant donné que la durée de vie du triplet de la pyrazine formé à 252 nm est au moins 100 fois plus courte que la durée de vie du triplet relaxé^{6b}.

Dans la Figure 9 nous avons porté en ordonnée le rendement quantique de Q, $\Phi(Q)_{252}$, correspondant à la pression partielle de 3, 6,5, 15 et 31 Torr de BHD, et en abscisse la pression totale du mélange irradié, c'est-à-dire la somme des pressions partielles du BHD, de la pyrazine et de SF₆.

Pour établir ce diagramme, nous avons admis que la molécule de BHD enlève 3 fois plus d'énergie vibrationnelle par collision que la molécule de SF₆, le processus de désactivation se faisant par cascade. Le choix d'un tel rapport est basé d'une part sur les quelques expériences faites en présence de cyclohexane (Tableau 5), d'autre part sur les résultats de Atkinson et Thrush²⁰ relatifs à la relaxation vibrationnelle du cycloheptatriène. Nous avons supposé que l'efficacité du BHD est analogue à celle de ces deux molécules.

Bien que l'on remarque sur la Figure 9 un certain effet de la pression partielle du BHD sur le rendement du quadricyclène, cet effet est trop faible et la dispersion des points expérimentaux trop importante pour pouvoir conclure à la participation compétitive du triplet non relaxé de la pyrazine dans le processus du transfert d'énergie. Cependant, dans ce cas, la formation du cyclopentadiène et de

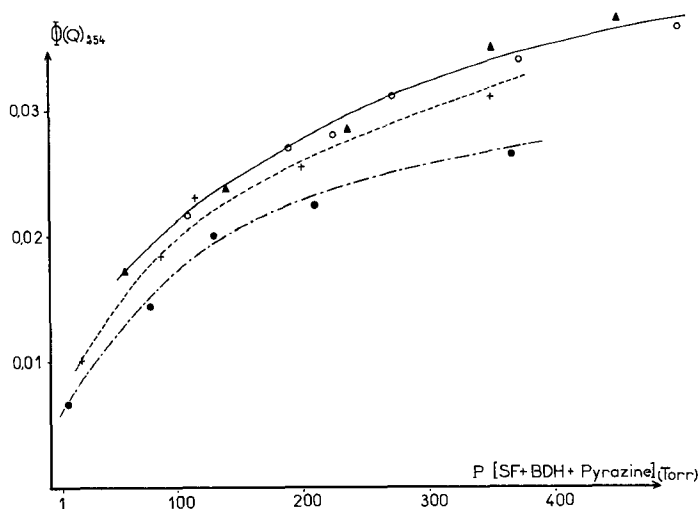


Fig. 9. Bicyclo-[2.2.1]-heptadiène sensibilisé par la pyrazine à 252 nm; variation du rendement quantique du quadricyclène $\Phi(Q)$ en fonction de la pression totale $p = p_{SF_6} + p_{BHD} + p_{pyrazine}$ du mélange irradié; la pression partielle de la pyrazine est égale à 4 Torr. ● $p_{BHD} = 3$ Torr; + $p_{BHD} = 6,5$ Torr; ▲ $p_{BHD} = 15$ Torr; ○ $p_{BHD} = 31$ Torr.

l'acétylène à 252 et 270 nm indiquerait l'existence de processus différents de ceux décrits dans les Schémas 2 et 3.

Toutefois, nous considérerons que les résultats obtenus au cours de ce travail* ne peuvent permettre de définir la nature de ces processus, d'autant plus que les valeurs expérimentales de $\Phi(C_5)$ et de $\Phi(T)$ sont entachées d'erreurs considérables. Ces erreurs sont dues à la difficulté de connaître avec précision, dans nos conditions expérimentales, la part de la lumière absorbée directement par le BHD et, par conséquent, d'évaluer correctement la quantité de cyclopentadiène et de toluène formés par la photolyse sensibilisée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. A. Lamola, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. XIV, Interscience, New York, 1969, Chapt. II pp. 78-126.
- 2 J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley, New York, 1970, pp. 242 et 293 et références citées dans ces pages.
- 3 (a) E. K. C. Lee, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2804; (b) H. O. Denschlag et E. K. C. Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3628.
- 4 (a) R. K. Rebert et P. Ausloos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5569; (b) R. B. Cundall et A. S. Davies, *Proc. Roy. Soc. A*, 290 (1966) 563.
- 5 G. R. de Mare, M. C. Fontaine et M. Termonia, *Chem. Phys. Letters*, 11 (1971) 617.
- 6 (a) M. Magat, N. Ivanoff, F. Lahmani et M. P. Pileni, *Transitions Non Radiatives dans les Molécules*, Paris, 1969; *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 212; (b) F. Lahmani, *Thèse*, Orsay, 1970.
- 7 B. J. Cohen et L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 713.
- 8 (a) F. Lahmani, A. Frad et A. Tramer, *Chem. Phys. Letters*, 14 (1972) 337; (b) A. Frad, F. Lahmani, A. Tramer et C. Tric, *J. Chem. Phys.*, à paraître.
- 9 L. M. Logan et I. G. Ross, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 2903.
- 10 F. Lahmani et N. Ivanoff, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2245.
- 11 (a) Yu. B. Shekk, I. A. Batekha et M. V. Alfimov, *High Energy Chem.*, 5 (1971) 270; (b) R. H. S. Liu et J. R. Edman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 213.
- 12 S. H. Jones et T. L. Brewer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6310.
- 13 (a) M. B. Robin et N. A. Kuebler, *J. Chem. Phys.*, 44 (1965) 2264; (b) A. J. Merer et R. S. Mulliken, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 639.
- 14 (a) W. G. Dauben et R. L. Cargill, *Tetrahedron*, 15 (1962) 197; (b) B. C. Roquette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 370 et le présent travail.
- 15 G. S. Hammond, N. J. Turro et A. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1962) 1492.
- 16 R. J. Cvetanovic, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1208.
- 17 E. K. C. Lee, H. O. Denschlag et G. A. Haninger, Jr., *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 4547.
- 18 J. Saltiel, K. R. Neuberger et M. Whrighton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3658.
- 19 D. Gray, K. Al-ani et D. Phillips, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2949.
- 20 R. Atkinson et B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc. A*, 316 (1970) 131.

* Au cours de ce travail, nous avons fait un certain nombre d'expériences relatives à la photolyse du BHD sensibilisé par le Hg (6^3P_1) à 253,7 nm. Dans ce cas, les quatre composés C_5 , C_2 , T et Q sont formés. Contrairement à notre attente, les proportions de ces composés étant analogues à celles trouvées pour la photolyse directe. Dans certaines conditions expérimentales (3 à 15 Torr de BHD), les rendements quantiques sont les suivants: $\Phi(C_2) \simeq \Phi(C_5) \sim 0,2$ à $0,3$; $\Phi(T) \sim 0,06$; $\Phi(Q) \sim 0,02$.