

PHOTOCYCLOADDITION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYNUCLEAIRES EN SOLUTION-V

LA PHOTODIMERISATION DU TETRAHYDRO-1,2,3,4 NAPHTACENE ET LES DEUX PHOTODIMERES DU NAPTHACENE

R. LAPOUYADE,* A. NOURMAMODE et H. BOUAS-LAURENT

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

(Received in France 30 June 1979)

Résumé—La photoréactivité du naphtacène en solution fluide dégazée a été réexamnée. À côté du photoproduit, insoluble dans les solvants organiques, qui a été identifié par analyse radiocristallographique au dinaphtacène centrosymétrique³, il se forme un deuxième photoproduit⁴ plus soluble, dont la structure (photodimère planosymétrique) a été déterminée sans ambiguïté par spectroscopie et par voie chimique à partir des produits de l'irradiation dans l'UV du tetrahydro-1,2,3,4 naphtacène 4. En effet, ce dernier donne naissance à deux photodimères 5 (centrosymétrique) et 6 (planosymétrique), qui, déshydrogénés par la dicyanodichlorobenzoquinone (DDQ), conduisent respectivement aux photodimères 2 et 3. La photodimerisation du naphtacène pourraient mettre en jeu ou deux excimères intermédiaires mais leur fluorescence n'a pas été détectée en solution fluide.

Summary—The photoreactivity of naphthacene in degassed fluid solution was re-examined. Besides a photo-product, insoluble in organic solvents, which was identified by X-ray analysis as the centrosymmetrical dinaphthacene 2, a second, more soluble, photoproduct was formed, which was characterized as the planosymmetrical dinaphthacene 3 by spectroscopy and chemical information. Indeed, 1,2,3,4-tetrahydronaphthacene 4 leads, by UV irradiation, to two photodimers 5 (centrosymmetrical) and 6 (planosymmetrical) which were dehydrogenated with dicyanodichlorobenzoquinone (DDQ) into the dinaphthalenes 2 and 3 respectively. The photodimerization of naphthacene might involve the intermediacy of one or two excimers, but their fluorescence has not been detected so far in fluid solution.

Comme les excimères et les exciplexes interviennent souvent dans les réactions photochimiques bimoléculaires, leur étude continue de susciter un intérêt considérable.¹ En particulier, on admet généralement qu'ils jouent le rôle d'intermédiaires dans la photodimerisation des hydrocarbures aromatiques polynucléaires^{1a} bien que ceci n'ait été démontré que récemment dans le cas du noyau anthracénique.² Le rôle des excimères permet de rendre compte de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité dans la photodimerisation[2+2] d'acénaphthylènes³ et de phénanthrènes⁴ qui conduisent exclusivement aux photodimères syn tête-à-queue.

Dans le cas de la photodimerisation des méthoxy-2 naphthalènes,⁵ de type[4+4], deux photodimères ont été isolés: l'un à squelette centrosymétrique (A), l'autre à squelette planosymétrique (B). La position respective des substituants est "tête-à-queue" et la dimérisation met en jeu exclusivement le cycle substitué. Dans la mesure où un excimère de configuration sandwich est un intermédiaire, il faut imaginer pour celui-ci deux formes E_A et E_B qui s'interconvertissent par rotation de 180° ou par dissociation et recombinaison.

La naphtacène 1 (plusieurs auteurs utilisent le terme "tétracène" bien qu'il n'appartienne pas à la nomenclature officielle) est un exemple de composé susceptible

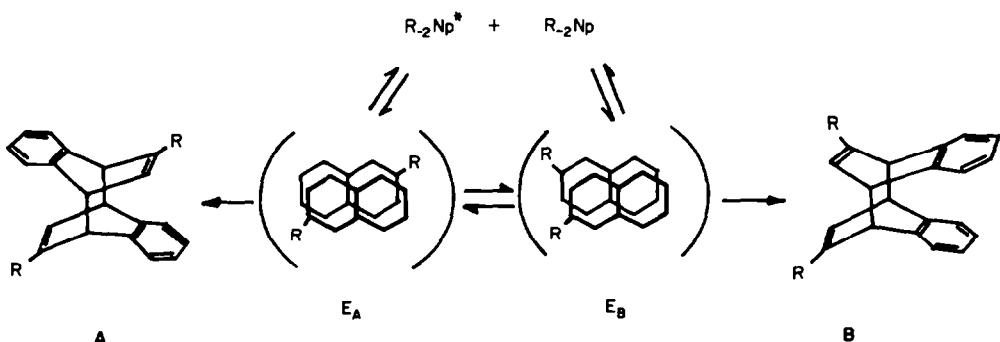


Fig. 1. Schéma de la photodimerisation du méthoxy-2 naphthalène (R-2 Np; R = OMe) par l'intermédiaire des excimères hypothétiques E_A et E_B conduisant respectivement aux photodimères A et B. Les excimères E_A et E_B peuvent s'interconvertir par dissociation et recombinaison ce qui équivaut à une rotation de 180° autour du petit axe.

de conduire à deux photodimères, centrosymétrique 2 et planosymétrique 3, par cycloaddition[4+4] par l'intermédiaire d'un excimère commun, de configuration décalée; celui-ci peut subir deux mouvements de translation le long du grand axe, de même amplitude⁶ et de sens opposé pour superposer les sommets 5, 12 aux sommets 5', 12' ou 6', 11'.

des bandes $\pi\pi^*$ des hydrocarbures aromatiques dissous dans les alcanes, attribués à des orientations préférentielles entre l'aromatique et l'alcane.

Nous décrivons dans cet article la photodimérisation du naphtacène¹² et du tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène ainsi que la détermination de structure du deuxième photodimère du naphtacène.

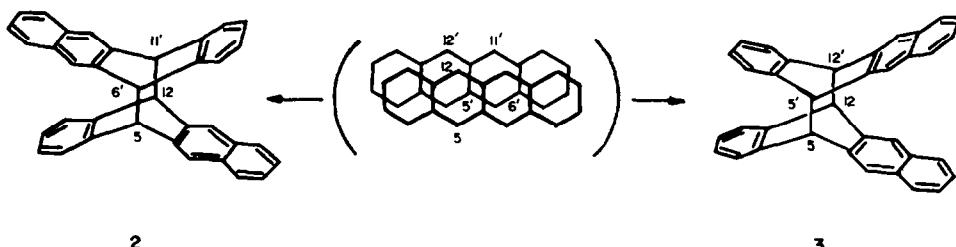


Fig. 2. Schéma de la formation des deux photodimères 2 et 3 du naphtacène par l'intermédiaire d'un excimère commun.

Cependant, un seul photodimère, auquel plusieurs auteurs⁷ avaient attribué la structure 2, était connu. Nous avons donc décidé de réexaminer la photoréactivité du naphtacène, qui est par ailleurs très étudié en photophysique⁸ et en photooxydation.⁹

Par irradiation de 1 en solution, nous avons effectivement isolé, à côté d'un photoproduit insoluble, un deuxième composé plus soluble dont les caractéristiques spectroscopiques étaient proches de celles du précédent. La structure du composé insoluble a été identifiée à celle du photodimère centrosymétrique 2 par analyse radiocristallographique.¹⁰ Par différence, la structure du photoproduit soluble devait être celle du dimère planosymétrique 3. Pour en apporter une preuve irréfutable nous avons entrepris une synthèse indirecte de 2 et 3 en utilisant le tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène 4 comme naphtacène masqué régénérable après photodimérisation. Dans le composé 4, seuls les sommets 9 et 10 sont susceptibles de participer à la photodimérisation pour conduire aux dérivés 5 et 6 (Fig. 3) qui, par déshydrogénération, devaient donner naissance à 2 et 3. En étudiant la photodimérisation de 4, on pouvait espérer révéler en même temps l'influence de l'interaction alcane-hydrocarbure aromatique sur la proportion relative de 5 et 6. Lamotte¹¹ a en effet observé des déplacements

RESULTATS

Photodimérisation du naphtacène 1

L'irradiation, dans un ballon de pyrex, d'une suspension de naphtacène dans le benzène (2.3×10^{-3} M) dégazée par gel et dégel fait apparaître un précipité blanc, F_{int} 400°, Rdt: 54%; ce produit est particulièrement insoluble dans les solvants organiques; son spectre IR correspond à celui donné par Sandorfy.^{7c} Dans le filtrat on observe, en chromatographie couche mince, plusieurs taches que les auteurs précédents avaient probablement attribuées au monomère résiduel et à ses produits de dégradation (photooxydes... etc.). Mais, après l'irradiation de 4 et la déshydrogénération des dimères obtenus, nous avons pu identifier l'une des taches précédentes à celle d'un dimère du naphtacène. Une chromatographie sur colonne de gel de silice permet alors de le séparer sous la forme d'une poudre blanche, F_{int} 370°; sa masse correspond à 24% du naphtacène de départ, mais comme il se scinde facilement en solution ce pourcentage doit être considéré comme la proportion minimale de formation de ce composé. Nous avons pu en enregistrer le spectre RMN; le déplacement chimique ainsi que l'intégration des signaux observés confirment sa structure de dimère du naphtacène (voir Partie Expérimentale) mais ceci ne permet pas de pré-

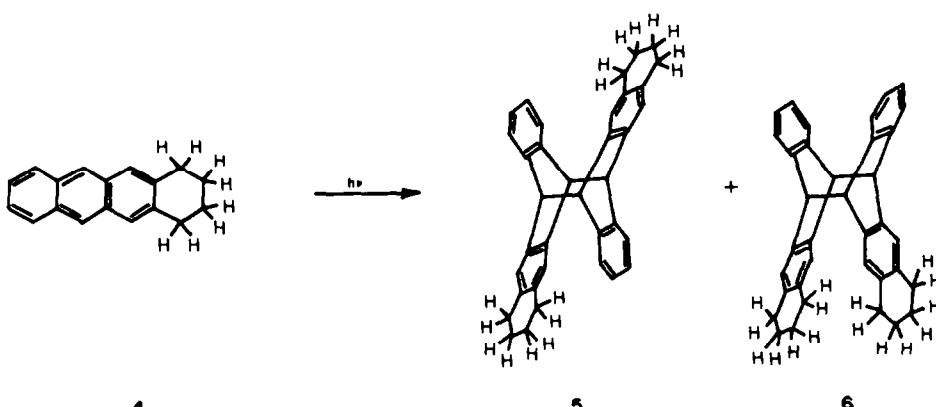


Fig. 3.

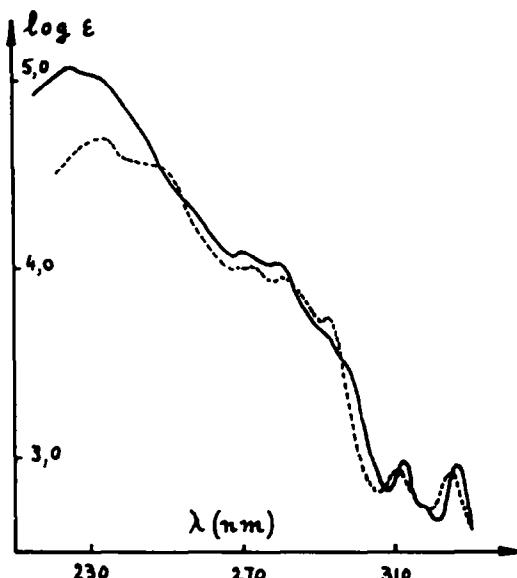


Fig. 4. Spectres d'absorption électronique des photodimères 2 (---) et 3 (—) du naphthacène dans l'éther; 20°C.

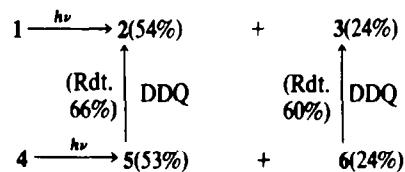
ériter la structure 2 ou 3. Les spectres IR et UV des deux photoproducts sont également proches (voir Partie Expérimentale et Fig. 4) et leur comparaison n'apporte pas d'argument décisif pour l'attribution de la structure. C'est pourquoi nous avons déterminé par radiocristallographie¹⁰ la structure du dimère insoluble qui s'est révélée être centrosymétrique 2. La structure du deuxième photodimère isolé à partir du filtrat est donc planosymétrique 3 comme nous le confirmons ci-après.

Photodimérisation du tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène 4 et déshydrogénération des photoproducts

L'irradiation de 4 dans les mêmes conditions que 1 conduit à des résultats semblables: un photoproduit précipite (F_{inst} 370°C, Rdt 53%) tandis que l'autre reste en solution, après chromatographie sur colonne de gel de silice on obtient 16% du photoproduit soluble, F_{inst} 285°C. Les données spectroscopiques(RMN, UV, IR) indiquent que ces deux photoproducts sont les photodimères de 4. Par décomposition thermique, ils forment quantitativement le monomère. Les caractéristiques spectroscopiques sont rapportées dans la partie expérimentale mais nous avons reproduit sur la Fig. 5 le

spectre RMN du photodimère le plus soluble et son attribution en raison de l'intérêt de ces structures nouvelles. Comme dans le cas du naphtacène, les données spectroscopiques ne suffisent pas pour différencier les structures 5 et 6 mais la déshydrogénération par la dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ) du photoproduit insoluble conduit au photodimère insoluble du naphthacène 2 alors que la déshydrogénération du photoproduit soluble forme le dimère soluble du naphtacène 3.

On peut donc résumer l'ensemble de ces réactions par le schéma suivant:



DISCUSSION

Structure des photodimères

Birks^{7a} fut le premier à publier le spectre d'absorption UV du photoproduit de l'irradiation, dans une cellule de quartz, du naphtacène en solution diluée (10^{-6} M) dans le cyclohexane; il proposa pour ce produit la structure centrosymétrique 2 car c'est celle qui présente le minimum de répulsion électronique. Mais Livingston^{7b} montra que le photoproduit de Birks n'était pas un dimère et il isola un photoproduit particulièrement insoluble qu'il identifia au dinaphthacène. Enfin Sandorfy^{7c} étudia la structure de ce dinaphthacène par spectrométrie IR en pastille KBr et lui attribua la structure centrosymétrique 2 à partir de considérations de symétrie des bandes ν (C-H). Néanmoins, comme on peut le constater dans la Partie Expérimentale, les différences spectrales ne sont pas suffisamment nettes entre les deux isomères et la preuve décisive de la structure centrosymétrique du composé insoluble (2) n'a pu être apportée que par l'analyse radiocristallographique.¹⁰ Comme nous l'avons schématisé dans les paragraphes précédents, la structure de 5 se déduit de celle de 2 par voie chimique; par différence, la structure de 6 ne peut être que planosymétrique car il est bien connu que les dérivés anthracéniques (le tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène 4 est un dérivé disubstitué en 2,3 de l'anthracène) réagissent par les sommets méso. La formation de 3 par déshy-

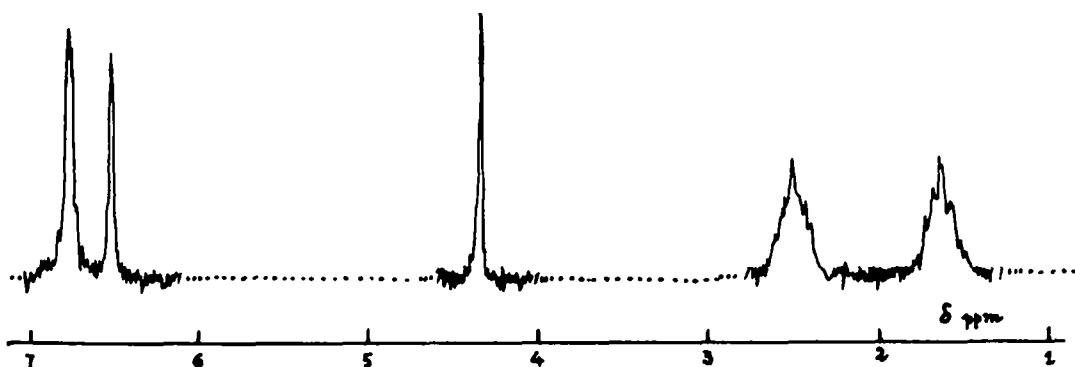


Fig. 5. Spectre RMN du photodimère planosymétrique 6 du tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène. Solvant $CDCl_3$, Perkin-Elmer R 12; Référence interne TMS.

drogénéation de **6** ne laisse aucun doute sur la structure du deuxième photodimère du naphtacène qui a été isolé.

Mécanisme de la réaction

Par analogie avec l'anthracène,¹⁴ et en tenant compte des faits expérimentaux, on peut proposer le schéma cinétique suivant pour la photodimérisation du naphthalène:

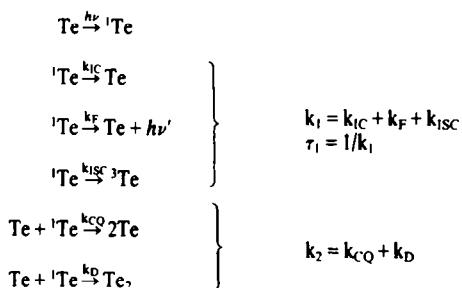


Schéma 1. Mécanisme de la Photodimérisation du naphthacène par l'état singulet ^1Te . $\text{Te} = \text{naphthacène}$ (= tétracène), $\text{Te}_2 = \text{dinaphthacène}$. Signification des symboles: IC: désactivation non radiative F: fluorescence; ISC: passage intersystème; CQ: autodésactivation; D: dimérisation.

La durée de vie de l'état singulet τ_1 ayant été déterminée ainsi que le rendement quantique de dimérisation (disparition du monomère) en fonction de la concentration, il a été possible¹⁴ de calculer de façon très grossière la constante de vitesse de dimérisation: $k_D = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (cyclohexane) à température ordinaire. Pour obtenir cette valeur, il a été supposé que la dimérisation ou naphtacène a lieu à partir de l'état singulet. La confirmation de cette hypothèse n'a pu être apportée par la détermination de la constante d'autodésactivation de la fluorescence¹⁴ en raison de la trop grande insolubilité¹⁵ du naphtacène dans le cyclohexane.

La schéma précédent se complique si l'on admet, comme il est raisonnable, le passage par l'intermédiaire d'un ou deux excimères (Schéma 2), les plus stables devant être du type sandwich décalé.^{16a}

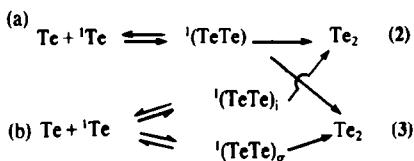


Schéma 2. Photodimérisation du naphtacène. Mécanisme mettant en jeu un ou deux excimères intermédiaires. Ce Schéma est un complément du Schéma 1; Te: naphtacène (= tétracène) Te_2 : dinaphtacène. Les symboles i et σ indiquent la présence respective d'un centre et d'un plan de symétrie. La voie (a) correspond à la Fig. 2.

Mais comme nous l'avons déjà indiqué,⁶ le mouvement de translation le long du grand axe du naphthacène doit être très facile si bien qu'on peut admettre que les deux excimères, centrosymétrique ¹(TeTe), et planosymétrique ¹(TeTe)_o, sont en équilibre à température ordinaire. Donc nous pensons que la compétition dans la formation des deux photodimères est conditionnée par la vitesse de passage du ou des excimères aux photodimères.

Cependant, à très basse température, les deux excimères hypothétiques ${}^1(\text{TeTe})$ _o et ${}^1(\text{TeTe})$ _g ne devraient plus être en équilibre. L'existence d'un excimère du naphtacène a déjà été signalée à basse température à l'état cristallin, d'abord sous une pression^{8b} de 20 kbar ($\lambda_{\max} \approx 625$ nm), puis à pression ordinaire en film^{8c} ($\lambda_{\max} \approx 645$ nm) enfin au sein d'un microcristal^{8d} ($\lambda_{\max} \approx 570$ nm). Mais nous n'avons pas détecté de fluorescence d'excimère en solution fluide (benzène dégazé) à température ordinaire jusqu'à une concentration de 10^{-3} M.

Il est impossible de dire dans quelle mesure la proportion des produits (2:3 = 70:30) reflète la différence de réactivité car 3 reste plus longtemps en solution où il se décompose partiellement pendant la préparation et l'extraction. Quant à la proportion des photodimères du tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène (5:6 ≈ 77:23), elle s'apparente à celle observée pour le naphtacène et manifeste une préférence pour le composé le moins soluble. Si ce rapport est obtenu sous contrôle cinétique, comme on peut le penser puisque les photodimères anthracéniques (5 et 6) sont plus stables et n'absorbent pas le rayonnement transmis par le pyrex, il peut refléter la différence de stabilité des deux excimères sandwichs 7 et 8, (Fig. 6) qui sont des intermédiaires vraisemblables² ainsi que la facilité de passage excimère-photodimère.

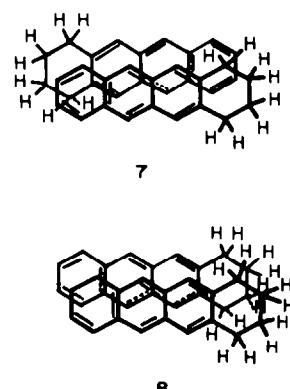


Fig. 6.

Une question importante est de savoir si l'interaction "cyclohexène-aromatique" 7 est plus attractive que l'interaction "cyclohexène-cyclohexène" 8. Jusqu'à présent, il nous a été impossible de mettre en évidence la fluorescence d'excimère de 4 dans le benzène dégazé à température ordinaire jusqu'à une concentration de $4.3 \times 10^{-2} \text{ M}$.

La photolyse de ces dérivés en matrices rigides doit permettre, en engendrant des "dimères dissociés"¹⁷ d'estimer l'importance relative des interactions alcane-alcane, alcane-aromatique, aromatique-aromatique sur les excimères en apportant des informations sur leur géométrie dans le prolongement des travaux récents de Ferguson;¹⁶ la photolyse de 5 et 6 permettrait d'atteindre, pour la première fois, des informations sur l'interaction "aromatique excité-alcane".

Les deux photodimères 2 et 3 sont des modèles rigides pour l'étude des interactions dans l'espace entre les chromophores naphthalène et benzène 2 d'une part, naphthalène et naphthalène 3 d'autre part. Les déplacements de bandes observés sur les spectres d'absorption ultraviolette par rapport au diméthyl-2,3 naphthalène¹⁸ doivent permettre l'analyse de ces interactions.¹⁶

PARTIE EXPERIMENTALE

Méthodes Physiques

Les points de fusion, déterminés à l'aide d'un banc Kofler (60° à 250°C) et d'un bloc Maquenne (au dessus de 260°C) sont non corrigés. Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées avec un appareil Intersmat IGC 15 (ionisation de flamme). Les spectres IR ont été enregistrés avec un appareil Perkin-Elmer modèle 457 à partir de pastilles de KBr (conc. env. 1% en poids). Nous avons utilisé les appareils Perkin-Elmer R 12 pour obtenir les spectres RMN Beckman UV "DB-G" pour enregistrer les spectres d'absorption UV. Un appareil Hitachi-Perkin-Elmer MPF44 a permis la recherche de la fluorescence d'excimère. Les irradiations ont été réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure sous pression, d'une puissance de 500 W et de forte brillance (Philips SP 500) dont le rayonnement est filtré par le Pyrex.

Matières Premières

Le naphtacène (Schuchardt) a été utilisé après recristallisation dans le toluène. Le benzène (pur Prolabo) a été desséché sur fil de sodium.

Préparations par voie chimique

Nous avons préparé le tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène¹⁹ en quatre étapes: condensation de l'anhydride phthalique à la téraline en présence de chlorure d'aluminium,²⁰ et cyclisation par l'oléum sulfurique,²⁰ qui conduit à un mélange de tétrahydro-1',2',3',4' benzo-1,2 anthraquinone et de tétrahydro-1,2,3,4 naphtacènequinone séparées par cristallisation. La tétrahydro-1,2,3,4 naphtacènequinone est réduite en tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène-6 par l'aluminium dans l'acide sulfurique.²¹ Ce composé nouveau a été caractérisé par son analyse centésimale et ses propriétés spectroscopiques (RMN, IR).

Préparation de la tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène-6. La quinone (10 g) est dissous dans 110 cm³ d'acide sulfurique concentré. On ajoute lentement 3 g d'aluminium en poudre tout en agitant fortement la solution maintenue à 25°C. Deux heures environ après le début de l'addition, la solution qui était noire vire brusquement au jaune. On verse cette solution dans un litre d'eau glacée, essore, lave longuement à l'eau, sèche puis cristallise dans un mélange d'éther de pétrole et de chloroforme. On recueille 6.9 g de petits cristaux jaunes, F_{inst} 146° Rdt 73%. Analyse²² C₁₈H₁₆O. RMN (CDCl₃, δ en ppm): δ 1.82 (4 H) (m), δ 2.82 (4 H) (m), δ 4.18 (2 H) (s), δ 7.05 (1 H) (s), δ 7.38 (3 H) (m), δ 7.95 (1 H) (s), δ 8.24 (1 H) (m). IR (KBr) ν (cm⁻¹) 1650 (C=O), 2930, 2860, 2830 (CH₂).

Préparation du tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène 4. La tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène-6 (6 g) est réduite par le borohydru de sodium (1.7 g) dans le THF (400 cm³) au reflux en présence de méthanol (20 cm³). Après 3 h de reflux on verse dans l'eau, essore le précipité et, après séchage, chromatographie sur une colonne d'alumine en éluant au toluène. On recueille 3 g de tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène sous forme de fines lamelles, F_{inst} 238-240° (236-237° d'après Mikhailov,¹⁹ 243-244° d'après Kapovits^{19b}) Rdt 53%. RMN (CDCl₃, δ en ppm): δ = 1.88 (4 H) (m), 2.98 (4 H) (m), 7.26 (2 H) (m), 7.34 (2 H) (m), 7.60 (2 H) (s), 8.16 (2 H) (s). UV (cyclohexane) λ_{max} nm (log ε) 390 (3.74) 370 (3.86) 351 (3.73) 335 (3.48), 265 (5.30), 255 (4.94). IR (KBr) ν (cm⁻¹) 1630, 1525, 1450 (C=O), 2920, 2850, (CH₂).

Déshydrogénération du dimère du tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène centrosymétrique 5. 0.464 g de 5 et 0.908 g de dichlorodicyanobenzozquinone (DDQ) sont maintenus au reflux du benzène (200 cm³) pendant 20 h. Après refroidissement, la solution est filtrée sur une colonne contenant 40 g d'alumine; on recueille 0.306 g, Rdt: 66%, le cristaux blancs, F_{inst} 400°, dont le spectre IR, en pastille de KBr, est identique à celui du dimère du naphtacène centrosymétrique 2 qui précipite lors de l'irradiation directe du naphtacène.

Déshydrogénération du dimère du tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène planosymétrique 6. 0.232 g de 6 et 0.454 g de DDQ sont maintenus au reflux du benzène (50 cm³) pendant 15 h. Après filtration sur 30 g d'alumine avec éluant au toluène, on obtient 0.140 g d'un solide blanc F_{inst} 370°, Rdt 60%, dont le spectre IR est identique à

celui du dimère du naphtacène planosymétrique 3 obtenu par irradiation direct.

Preparation par voie photochimique.

Les irradiations du tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène 4 et du naphtacène 1 ont été effectuées selon les conditions générales suivantes: le benzène anhydre est utilisé comme solvant; les solutions sont soigneusement dégazées par trois cycles de congélation et de pompage (vide de l'ordre de 10⁻⁵ Torr.) puis irradiées, dans un ballon de Pyrex, avec une lampe Philips SP500 (vapeur de mercure haute pression, 500 W).

Irradiation du tétrahydro-1,2,3,4 naphtacène 4. 2 g de 4, dans 200 cm³ de benzène, sont irradiés 18 h. Le précipité blanc formé est essoré et recristallisé dans le toluène pour donner 1.066 g de cristaux très fins de 5, F_{inst} 370°, Rdt 53%. Analyse²² C₃₆H₃₂. Ce composé est très insoluble de sorte que les signaux observés en RMN sont très peu séparés du bruit de fond ou, pour ce qui est des aromatiques, recouvert par les signaux des hydrogènes du solvant incomplètement deutérié (C₆D₆); nous les rapportons à titre indicatif (δ en ppm): δ 1.51 (m), δ 2.44 (m), δ 4.24 (s), δ 6.53 (s), 7.1 (m). UV (cyclohexane) λ_{max} nm (log ε): 289 (3.41), 281 (3.58), 273 (3.52), 210 (4.72). IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3060, 3000, 2920, 2830, 1490, 1475, 1450, 1430, 1305, 1250, 1030, 920, 870, 810, 760, 690, 680, 600, 580, 570, 465. Les nombres d'onde soulignés correspondent aux bandes absentes dans l'isomère planosymétrique 6, isolé du filtrat. En effet, le passage sur une colonne de 60 g de gel de silice (éluant: benzène-éther de pétrole permet de recueillir 0.317 g du deuxième photodimère 6. Cristallise dans le même mélange que l'éluant, il se présente sous forme de cristaux blancs F_{inst} 285 Rdt 16%. Analyse C₃₆H₃₂, RMN (CDCl₃, δ en ppm): δ 1.62 (8 H) (m), δ 2.50 (8 H) (m), δ 4.33 (4 H) (s), δ 6.50 (4 H) (s), δ 6.76 (8 H) (m). UV (cyclohexane) λ_{max} nm (log ε): 290 (3.05), 280 (3.63) 271 (3.32), 210 (4.92). IR (KBr), en plus des bandes communes à 5 et à 6, on note des absorptions à 850, 620, 590, 445 cm⁻¹.

Irradiation de naphtacène 1. 0.540 g de 1 dans 100 cm³ de benzène sont irradiés pendant 20 h. Le précipité est essoré et recristallisé dans le benzène. On recueille 0.29 g de cristaux blancs de 2 F_{inst} 400° Rdt 54%. Analyse C₃₆H₂₄²². RMN (composé très peu soluble, signaux de résonance donnés à titre indicatif) (C₆D₆, δ en ppm): 4.51 (s), 7.04 (m) UV (éther éthylique) λ_{max} nm (log ε): 325 (2.92) 312 (2.93) 293 (3.72), 281 (3.96), 274 (4.02) IR (KBr) identique à celui publié par Sandorfy.^{7c} Après passage du filtrat sur 50 g de gel de silice, en éluant avec un mélange de benzène et d'éther de pétrole on récupère 0.132 g du dimère planosymétrique 3, F_{inst} 370° Rdt 24%. Nous n'avons pas réussi à recristalliser ce composé et il se dépolymérise facilement en solution ce qui peut expliquer l'analyse centésimale peu satisfaisante (le naphtacène ainsi formé étant aisément photooxydé) C₃₆H₂₄ calc. C, 94.73; H, 5.26; tr C, 93.12; H, 5.46%. RMN (CDCl₃, δ en ppm: 4.80 (4 H) (s), 6.50-6.70 (20 H) (m). UV (éther éthylique) λ_{max} nm (log ε): 327 (2.96), 313 (2.97), 292 (3.56), 281 (4.03), 271 (4.09). IR (KBr) par rapport au spectre de 2 on observe deux bandes supplémentaires à 855 et 560 cm⁻¹ alors que deux bandes à 825 et 419 cm⁻¹ sont absentes.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a} A. Castellan, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 210 (1976); ^b D. Creed, R. A. Caldwell et M. McKenney Ulrich, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5831 (1978); ^c N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin, New York (1978); ^d M. Gordon et W. R. Ware, *The Exciplexes*. Academic Press, New York (1975); ^e A. Lablache-Combier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4791 (1972); ^f R. S. Davidson, *Molecular Association* (Édité par R. Foster) Vol. 1. Academic Press, New York (1975).
- ^{2a} J. Ferguson et W. H. Mau, *Mol. Phys.* **27**, 377 (1974); ^b N. Boens, M. De Brackeleire, J. Huybrechts et F. C. De Schryver, *Z. Phys. Chem.* **101**, 417 (1976).
- ³ A. Castellan, G. Dumartin, R. Galante et H. Bouas-Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 217 (1976).
- ⁴ H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade, A. Castellan, A. Nourmamode et E. A. Chandross, *Z. Phys. Chem.* **101**, 39 (1976).
- ⁵ T. Teitei, D. Wells, T. H. Spurling et W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **31**, 85 (1978).

- ^aC. Surel-Pee, Thèse de 3e cycle, Bordeaux 1974 et Ph. Kottis, résultats non publiés. La variation d'énergie mise en jeu par ce mouvement a été trouvée faible par le calcul (inférieur à kT à température ordinaire) dans le cas de l'anthracène.
- ^{7a}J. B. Birks, *Photochem. Photobiol.* **2**, 493 (1963); ^bR. Livingston et Kei Sin Wei, *Ibid.* **6**, 229 (1967); ^cC. Sandorfy et Surjit Singh, *Can. J. Chem.* **47**, 257 (1969).
- ^{8a}J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley, New York (1970); ^bT. T. Nakashima et H. W. Offen, *J. Chem. Phys.* **48**, 4817 (1968); ^cH. Müller, H. Bässler et G. Vaubel, *Chem. Phys. Letters* **29**, 102 (1974); ^dD. D. Kolendritskii, M. V. Kurik et Y. P. Piryatinskii, *Opt. Spektrosk.* **44**, 281 (1978).
- ^{9a}J. Rigaudy et D. Sparfel, *Tetrahedron* **34**, 113 (1978); ^bB. Stevens et B. E. Algar, *Chem. Phys. Letters* **1**, 58 (1967).
- ¹⁰J. Gaultier, C. Hauw, J.-P. Desvergne et R. Lapouyade, *Cryst. Struct. Comm.* **4**, 497 (1975).
- ¹¹M. Lamotte, J. Joussot-Dubien, M.-J. Mantione et P. Claverie, *Chem. Phys. Letters* **27**, 515 (1974).
- ¹²Il convient d'établir une nette distinction entre les photodimères et les complexes à l'état fondamental que les physiciens appellent dimères.¹³
- ^{13a}J. A. Katul et A. B. Zahlan, *J. Chem. Phys.* **47**, 1012 (1967);
^bG. Fournie, F. Dupuy, M. Martinaud, G. Nouchi et J.-M. Turlet, *Chem. Phys. Letters* **16**, 332 (1972); ^cM. Martinaud et Ph. Kottis, *J. Phys. Chem.* **82**, 1497 (1978).
- ¹⁴A. Castellan, R. Lapouyade et H. Bouas Laurent, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **201** (1976).
- ¹⁵B. Stevens, communication personnelle.
- ^{16a}J. Ferguson, M. Morita et M. Puza, *Chem. Phys. Letters* **42**, 288 (1976); ^b*Ibid.* **49**, 265 (1977).
- ¹⁷E. A. Chandross, *J. Chem. Phys.* **43**, 4175 (1965).
- ¹⁸R. A. Friedel et M. Orchin, *UV Spectra of Aromatic Compounds*. Wiley, New York (1951).
- ¹⁹B. M. Mikhailov, A. D. Chinaeva, *J. Gen. Chem. USSR* **22**, 162 (1952); ^bI. Kapovits, J. Tomasz, *Ann. Univ. Sci. Budapest* **6**, 159 (1964).
- ²⁰L. F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 2329 (1931).
- ²¹E. De Barry Barnett et M. A. Matthews, *J. Chem. Soc.* **2549** (1923).
- ²²L'analyse centésimale est satisfaisante.