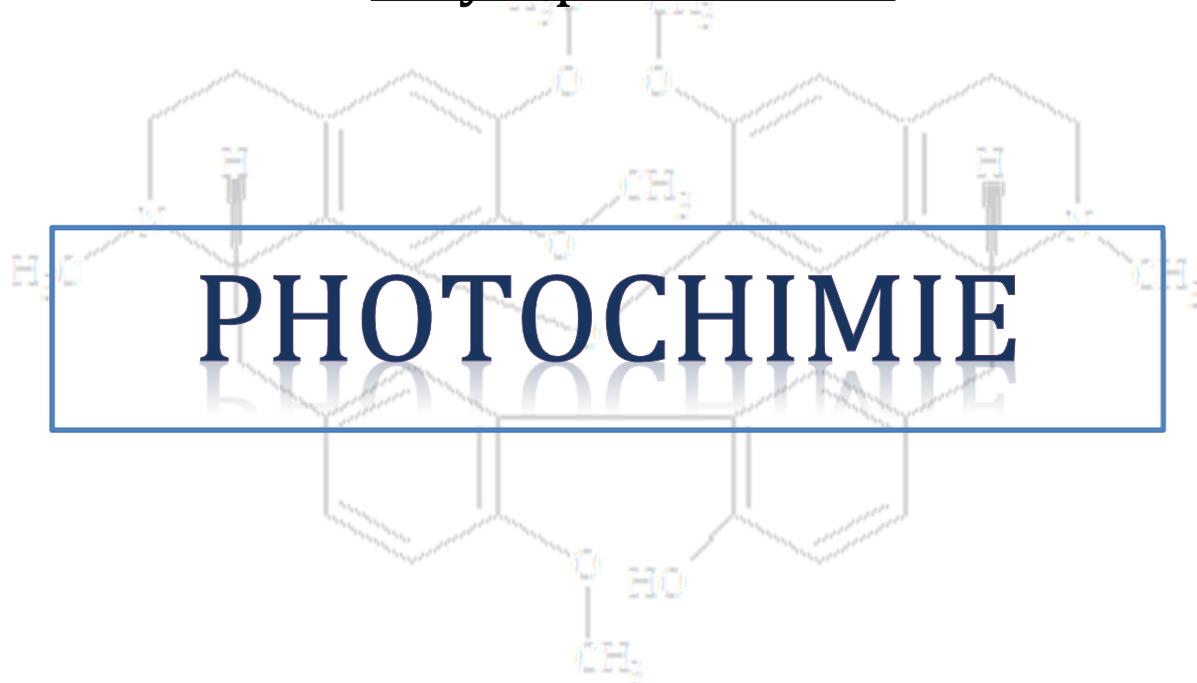


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET E LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M'SILA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



## Polycopié de Cours



(2<sup>ème</sup> année Master Chimie Organique)

Par : Dr HAFFAR Hichem  
Maître de conférences classe 'B'  
Université Mohamed Boudiaf M'sila  
E-mail [haffarh@yahoo.fr](mailto:haffarh@yahoo.fr)  
2017/2018



# Avant-Propos

Dr **HAFFAR Hichem**

Maitre de Conférences 'B' Université Mohamed Boudiaf De M'sila-Laboratoire  
des Matériaux Inorganiques LMI

[haffarh@yahoo.fr](mailto:haffarh@yahoo.fr)

Ce polycopié de cours '**PHOTOCHIMIE**', est destiné à priori aux étudiants en 2<sup>ème</sup> année Master, **Chimie organique** pour se familiariser avec les différentes conséquences de l'absorption de la lumière, de la brève histoire de la découverte et les domaines d'application de la photophysique et de la photochimie. Ainsi, pour se rappeler aux lois générales de l'absorption de la lumière et d'explorer les voies d'excitation, les états excités et les différentes voies, physiques et chimiques, de désexcitation. Enfin, d'approfondir quelques réactions photochimiques.

Le cours sera donné en formule mixte de lectures dirigées (en **1heure 30 minutes** par semaine), d'exposés par les étudiants et de cours magistraux. Ces derniers sont détaillés comme suit :

- **Une introduction générale** qui englobe des généralités, des définitions, les différents concepts à l'usage des photochimistes, l'origine et l'histoire de la lumière, son spectre, les différentes applications de la photochimie ainsi que ses domaines (**2 semaines**).
- **Un rappel sur les lois fondamentales** de l'absorption de la lumière : Loi fondamentale de *Grotthuss-Draper*, loi de *Stark Einstein*, loi de *Beer-Bouguert* ainsi que la notion du Rendement Quantique (**3 semaines**).
- **Un rappel** sur la notion de la multiplicité du spin, la description des états excités (Principe de *Franck-Condon*), ainsi que les différents processus de désexcitation (Diagramme de *Jablonski*, Fluorescence, Phosphorescence et Conversion interne (CI) et Croisement inter-système (CIS)) (**4 semaines**).
- Enfin, **les processus de désactivation chimiques** : les réactions photochimiques sur les carbonyles (Extraction d'hydrogène, Réaction de type I (Scission  $\alpha$  des carbonyles), Réaction de type II (Photo-élimination de type II), Les cétones  $\alpha, \beta$  insaturées) et les réactions photochimiques des oléfines (**5 semaines**).

Evaluation : **70% Examen final** : examen écrit. **30% travail continu** : présence, participation, rencontres individuelles pour discussion, présentation des exposés.

# Table Des Matières

<b><u>Avant-Propos</u></b>	<b><u>I</u></b>
<b><u>Table Des Matières</u></b>	<b><u>II</u></b>
<b><u>Introduction</u></b>	<b><u>01</u></b>
<b><u>PART I : Lois Générales D'absorption De La Lumière</u></b>	<b><u>05</u></b>
I-1 Loi fondamentale <i>Grotthuss-Draper</i>	05
I-2 Loi de <i>Stark-Einstein</i>	05
I-3 Loi <i>Beer-Bouguert</i> .	06
I-4 Rendement Quantique	06
<b><u>PART II : Etats Excités et Processus De Désactivation Physique</u></b>	<b><u>08</u></b>
II-1 Multiplicité	08
II-2 Etats excités	09
II-2-1 Principe de <i>Franck-Condon</i>	11
II-3 Processus de désexcitation	12
II-3-1 Diagramme de <i>Jablonski</i>	12
II-3-2 Fluorescence	14
II-3-3 Conversion interne (CI) et Croisement inter-système (CIS)	14
II-3-4 Phosphorescence	15
II-3-5 Différence entre la fluorescence et la phosphorescence	15
<b><u>PART III : Processus Photochimiques</u></b>	<b><u>17</u></b>
III-1 Photochimie des composés carbonylés	19
III-1-1 Extraction d'hydrogène	21
III-1-2 Réaction de type I (Scission $\alpha$ des carbonyles)	22
III-1-3 Réaction de type II (Photo-élimination de type II)	23
III-1-4 Les cétones $\alpha,\beta$ insaturées	24
III-2 Photochimie des oléfines	27
III-2-1 Isomérisation cis-trans	27
<b><u>Références Bibliographiques</u></b>	<b><u>33</u></b>

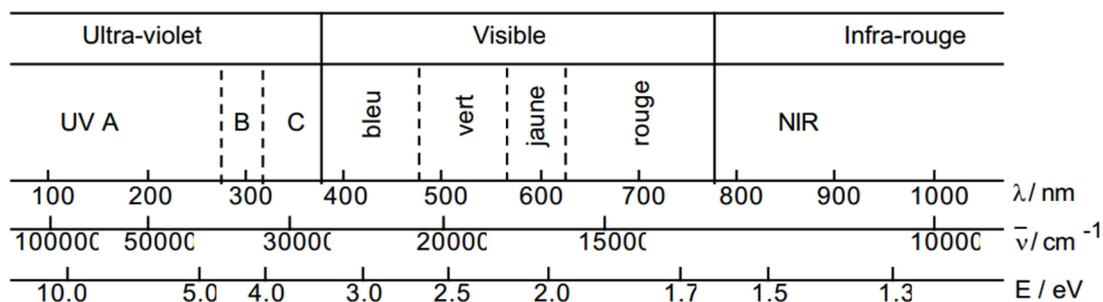
# Introduction

# Introduction

La plupart des réactions en chimie organique ont lieu entre deux molécules ou plus. Alors qu'en photochimie, la molécule est agitée par l'absorption de la lumière. Le mot 'Photochimie' est largement utilisé, cependant, il est essentiellement consacré pour tout changement chimique découlant de l'absorption de la lumière par la matière. D'autres phénomènes physiques n'impliquent aucun changement chimique mais appartiennent aussi aux photochimistes, telle que la fluorescence dont la lumière est réémise par une molécule ayant déjà absorbé une radiation, et la chemiluminescence où la lumière est émise comme un produit d'une réaction chimique.

En général, les états excités des atomes sont le paramètre commun entre la photochimie et la photophysique, comme ils concernent aussi les spectroscopistes.

'La lumière': le terme le plus utilisé en photochimie, photophysique, comme en spectroscopie, implique tout type de radiation pouvant provoquer une excitation des électrons de la couche de valence, ou des orbitales moléculaires, vers des états excités. Ces radiations appartiennent à un domaine de longueur d'onde plus large que le spectre visible. Ils peuvent s'étendre jusqu'à l'ultraviolet lointain, en se limitant à des radiations qui provoquent l'excitation des électrons des couches profondes (RX). La limite supérieure de ces radiations peut atteindre le proche infra-rouge (IR  $\lambda = 20 \mu\text{m}$ ).

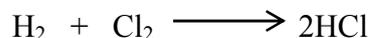


**Figure 1** : Domaines des longueurs d'ondes des radiations : Ultraviolette, visible et infra-rouge.

Lorsqu'une réaction se déroule sous l'action de la lumière, elle est appelée « réaction photochimique ». Par définition, une réaction photochimique est toute réaction dans laquelle l'énergie nécessaire à son déclenchement est fournie (ou parvenue) au système réactif, sous forme d'oscillations électromagnétiques, des domaines UV-vis et rarement IR.

Ces réactions peuvent avoir lieu entre des gaz, des liquides ou des solides (aux interfaces), et il est possible de distinguer deux types de réactions photochimiques :

- Réactions thermodynamiquement spontanées, sans intervention de la lumière, par exemple la réaction suivante :



dont la lumière ne fait que déclencher la réaction en surmontant ou en abaissant une énergie d'excitation. Ce type de réactions est appelé « Réactions photo-catalytiques ».

- Réactions qui ne sont pas thermodynamiquement spontanées dans les conditions considérées. Elles nécessitent pour leur déroulement un emprunt énergétique externe, fourni sous forme de radiation électromagnétique.

Dans ces réactions, l'énergie absorbée est directement proportionnelle, aux quantités de substances qui ont réagi (loi d'équivalence photochimique (1)).

$$E = N_A h \nu = N_A h C / \lambda \dots \dots (1)$$

-  $N_A$  : Nombre d'Avogadro

-  $h$  : Constante de Planck

-  $\nu$  : La fréquence

-  $C$  : Vitesse de la lumière

-  $\lambda$  : Longueur d'onde

Ces réactions photochimiques suscitent un grand intérêt d'importance fondamentale :

- Dans la nature et particulièrement, dans la réaction de photosynthèse suivante :



Cette réaction d'origine photochimique peut assurer le stockage de l'énergie solaire sous forme de carburant.

- Les phénomènes et les processus photochimiques sont de plus, l'origine des mécanismes de la perception visuelle (le moyen le plus important de communication des espèces vivantes et l'être humain principalement).

- La photochimie est utilisée d'une manière excessive dans le stockage optique de l'information, par des systèmes photosensibles produisant des modifications à leurs surfaces en fonction de l'information optique (connus pour la première fois depuis plus de 150 ans). Ces réactions photochimiques ont été utilisées en photographie et développées comme un secteur indépendant hautement rentable.

- A l'instar de la photosynthèse naturelle, les réactions photochimiques sont utilisées au stockage de l'énergie lumineuse solaire en utilisant des colorants organiques, des polymères photosensibles...etc.

- La majorité de réactions agissant dans le cycle naturel des polluants gazeux et aqueux, et surtout atmosphérique, sont généralement déclenchées par la lumière (d'origine photochimique).

En effet, il est clair que la photochimie a connu un essor important juste après le développement de la mécanique quantique et la spectroscopie théorique et expérimentale. La recherche s'est orientée vers des études plus fondamentales en suivant le comportement des états excités (leurs énergies, durées de vie .....etc.), dont l'éclatement des recherches dans les différentes filières à savoir :

\* *Photochimie théorique :*

Elle s'intéresse à la théorie et aux calculs des différents phénomènes photochimiques à l'usage des méthodes quantiques et spectroscopiques. La contribution des théoriciens a facilité la compréhension et le suivi des différents états excités, de point de vue énergétique, cinétique, mécanistique ainsi que l'orientation de plusieurs réactions à suivre un chemin réactionnel désiré.

\* *Photochimie des processus primaires :*

Elle concerne la filière qui s'intéresse à l'étude des phénomènes pouvant avoir lieu juste après l'absorption du photon, et qui se terminent, soit par la disparition de la molécule, soit par la conversion de son état.

\* *Photochimie cinétique :*

Elle étudie essentiellement les réactions complexes en chaîne, photo-chimiquement amorcées. Elle ne s'intéresse pas uniquement aux processus primaires, mais aussi à ceux secondaires, constituant avec l'amorçage la réaction complexe.

\* *Photochimie organique :*

Elle s'intéresse aux processus photochimiques (processus de désactivation chimique), c'est-à-dire aux processus qui se traduisent par une transformation de la molécule organique irradiée.

\* *Photochimie aéronomique :*

Elle est consacrée à l'étude des différents phénomènes se déroulant dans les hautes couches de l'atmosphère, ainsi que ceux dans des couches plus basses, dont ceux de la pollution photochimique.

\* *Photochimie biologique :*

Elle suit les divers mécanismes et phénomènes naturels, comme la perception visuelle, la photosynthèse de la chlorophylle et les différents produits naturels ainsi que l'influence de la lumière sur les différents systèmes biologiques.

PART I:

Lois Générales D'absorption

De La Lumière

# I-Lois Générales D'absorption De La Lumière

**L**es lois fondamentales d'une réaction photochimique sont facilement identifiables, dont le premier critère est que le composé absorbe de la lumière. L'action de cette lumière peut provoquer plusieurs phénomènes, en vue qu'une partie soit absorbée, une autre soit réfléchi et une dernière soit transmise.

La description d'une réaction photochimique fait appel à trois lois essentielles :

## **I-1 Loi fondamentale de *Grotthuss-Draper***

En 1817, *Theodor Von Grotthuss*, a pu donner un aperçu clair sur le lien entre lumière absorbée et effet chimique résultant et redécouvert, en 1841, par *Jhon William Draper*, A la suite de ses expériences. La loi fondamentale est connue sous le nom « *Grotthuss Draper* » (*Theodor Von Grotthuss* et *Jhon William Draper*) qui spécifie que :

**« Seule la lumière absorbée par une molécule peut initier une réaction photochimique ».**

## **I-2 Loi de *Stark-Einstein***

Après le développement de la théorie quantique et la quantification de l'énergie électromagnétique, *Johannes Stark* et *Albert Einstein* suggèrent indépendamment (en 1908 et 1913), que seul le photon absorbé est responsable à la réaction photochimique et la loi de *Stark-Einstein* s'énonce :

« *Lorsqu'une espèce absorbe une radiation, une particule est excitée pour chaque photon absorbé* ».

Dont : 
$$\Delta E = N_A h \nu \dots\dots\dots (2)$$

Mais ce postulat ne s'applique que pour des que pour des procédés classiques, dont l'intensité de la source lumineuse soit modérée, car avec des sources de haute intensité il est possible d'avoir l'absorption de 2 photons ou plus. Cette loi est ensuite améliorée vu la possibilité d'avoir plusieurs excitations avec une seule radiation absorbée.

**I-3 Loi de Beer-Bouguert.**

Si une radiation d'intensité incidente  $I_0$  passe à travers un milieu homogène, l'intensité du flux transmis par le milieu sera donnée par :

$$I_t = I_0 - I_a - I_T \dots\dots\dots (3)$$

L'évaluation quantitative de l'atténuation de l'intensité de la radiation incidente (perpendiculaire à l'interface des milieux) étant donnée par la relation de *Beer Bouguert*.

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$$

$$\text{et } \ln \frac{I(x)}{I_0} = \frac{\ln I_1}{\ln I_0}$$

$$\text{Dont : } \ln \frac{I(x)}{I_0} = \ln \frac{I_t}{I_0} = \ln T = -\alpha x \dots\dots\dots (4)$$

D'où:  $\alpha$  est la constante d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ) qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ , et qui est directement liée au coefficient d'absorption  $K$ .

Ensuite, *Albert Beer* et *Johan Heinrich Lambert* ont montré que l'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de *Beer Lambert*.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = -\text{Log} T = \epsilon_\lambda C_M l = A \dots\dots\dots (5)$$

Dont,  $A$  est l'absorbance ou la densité optique, et elle ne dépend que du chemin optique  $l$  (cm), de la longueur d'onde et au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  ( $\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}$ ).

A noter que cette loi n'est applicable que pour des solutions diluées.

**I-4 Rendement Quantique**

L'objectif d'un photochimiste est de déterminer tous les processus primaires d'une réaction photochimique ainsi que la détermination de son rendement quantique. Donc le

rendement quantique est une mesure de l'importance et l'efficacité de l'absorption de la lumière dans la production de la réaction.

Soit 'i' un processus primaire. Par définition le rendement quantique  $\Phi_i$  d'un processus primaire est 'i' est le rapport du nombre de molécules excitées qui participent à ce processus au nombre de molécules initialement excitées au cours d'une même durée (à noter que c'est aussi le même nombre de photons initialement absorbés au cours de la même durée). Par exemple un rendement quantique de 0.01 veut dire que ; une seule molécule parmi les cent initialement excités, a subi une réaction photochimique.

Il est remarquable, qu'il est possible d'identifier tous les processus photochimiques, issus d'une excitation, par la vérification de la loi d'ENSTEIN-BODENSTEIN.

$$\sum_i \Phi_i = 1 \dots \dots \dots (6)$$

Dans le cas général, la détermination du rendement quantique fait appel à la mesure des vitesses des réactions mises en jeux, qui peuvent être aussi décrites par les différentes constantes des vitesses, et il sera donc :

$$\Phi_i = \frac{kr}{kr + kq [Q] + kn} \dots \dots \dots (7)$$

Avec :  $kq$  : Constante de vitesse de désactivation.

$kn$  : Constante de vitesse d'autre processus de croissance non productive amenant à l'état fondamental.

$kr$  : Constante de vitesse de l'excitation photochimique.

Le tracé de  $1/\Phi_i$  en fonction de  $[Q]$  donne lieu à une droite de pente de  $kq/kr$ .

Le rendement quantique peut varier largement selon la structure des réactifs et les conditions expérimentales. Il peut avoir des valeurs très importantes pour des réactions en chaîne (on peut avoir avec une seule photo-excitation dans l'étape d'initiation, un nombre important de molécules du produit final).

## PART II:

Etats Excités Et Processus De

Désactivation Physique

## II- Etats Excités

### Et Processus De Désactivation

### Physique

**A** vant de voir les différentes orbitales moléculaires, les différents états excités ainsi que leurs énergies correspondantes, on se rappelle tout d'abord sur la notion de la multiplicité en chimie quantique.

#### II-1 Multiplicité

En chimie quantique, la multiplicité du spin (simplement dite la multiplicité) est la dégénérescence des fonctions d'onde, c.a.d. le nombre de celles qui ne diffèrent que dans l'orientation du spin (dite aussi la dégénérescence de ce dernier).

$$\text{La multiplicité : } m = 2s+1 \dots\dots\dots (8)$$

Avec  $s$  : représente le spin résultant des électrons d'un atome.

- Si les électrons sont appariés : ( $\uparrow\downarrow$ )

$$\text{La multiplicité } m = 2 (1/2 - 1/2) + 1 = 1.$$

On dit qu'il n'y a qu'un état qui correspond à l'état fondamental dans lequel les électrons sont appariés dit aussi état Singulet S.

- Pour un électron célibataire : ( $\uparrow$  ou  $\downarrow$ )

$$\text{La multiplicité} = 2 (1/2) + 1 = 2.$$

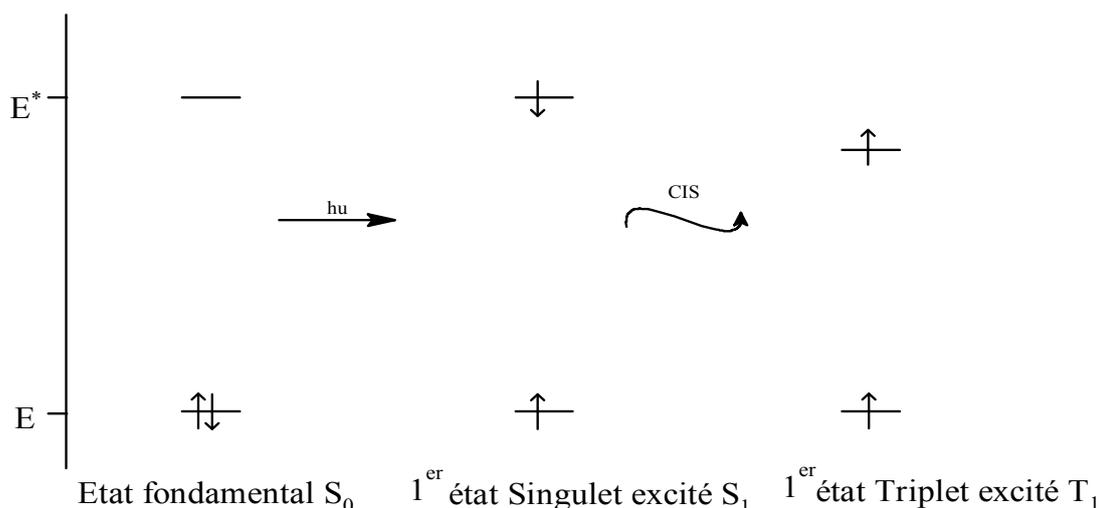
On parle dans ce cas d'un état Doublet D.

- Si les deux électrons sont célibataires : ( $\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow$ )

$$\text{La multiplicité} = 2(1/2-1/2) + 1 = 1$$

Dans ce cas : la multiplicité = 1 si les deux électrons sont de signes opposés (on parle d'un état *Singulet S*,  $\uparrow\downarrow$ ) et, la multiplicité = 2 ( $1/2 + 1/2$ ) + 1 = 3, si les deux électrons sont parallèles  $\uparrow\uparrow$ ,  $\downarrow\downarrow$  et on parle dans ce cas d'un état *Triplet T*.

La figure suivante (figure 2), représente un exemple de configuration des spins des états *Singulet S* et *Triplet T*.



**Figure 2** : Configuration du spin des états *Singulet* et *Triplet*.

## II-2 Etats excités

Lorsqu'une molécule absorbe un photon, elle passe à un état métastable d'énergie supérieure. Si l'énergie absorbée est basse (IR), elle peut affecter les niveaux vibrationnels et rotationnels de la molécule. Par contre, si elle est plus élevée (visibles et ultraviolets), un électron change carrément son orbitale et la molécule sera dans un état excité. Cette excitation est l'origine et la base des réactions photochimiques.

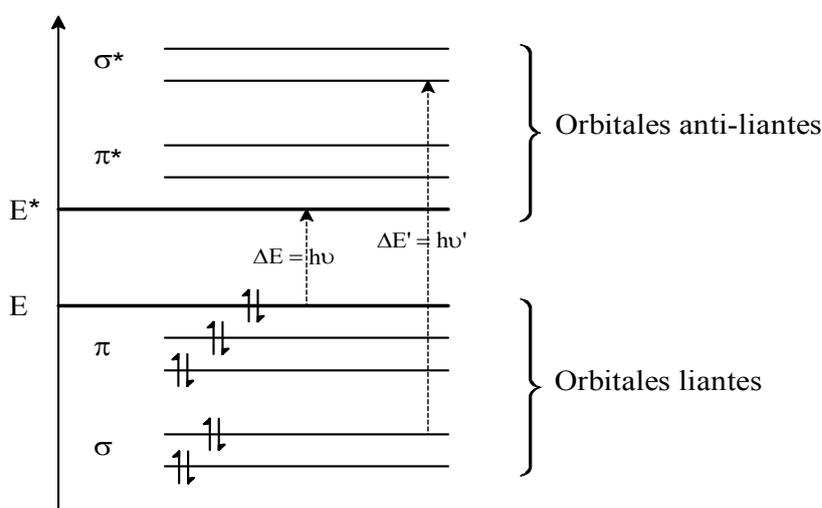
Dans un premier lieu, la molécule était à son état fondamental d'énergie interne minimale. Cet état se caractérise par des orbitales moléculaires contenant au maximum deux électrons de spins opposés (principe de *Pauli*)

La transition correspond à une absorption d'énergie égale, au moins, la différence de celle de l'orbitale occupée la plus haute (HOMO : *Highest Occupied Molecular Orbital*) et celle de l'orbitale vacante la plus basse (LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

$$h\nu = \Delta U = E^* - E \dots\dots\dots (9)$$

$\Delta U$  : La variation de l'énergie interne de la molécule mais il n'existe pas une seule transition permise. A noter aussi que cette valeur d'énergie (différence d'énergie entre HUMO et LUMO) est dite le *gap* ou *énergie de gap*.

Dans une molécule, plusieurs transitions électroniques sont possibles avec de différentes probabilités. Chaque état excité est généralement, caractérisé par sa configuration électronique, mais pour un même état excité, on peut distinguer plusieurs états électroniques, dépendants de l'arrangement des spins électroniques, désignés par ; *Singlet S* ou *Triplet T*. la figure 3 représente un exemple d'un digramme énergétique d'une molécule avec deux transitions électroniques possibles.



**Figure 3** : Diagramme énergétique d'une molécule à l'état fondamental et deux transitions photochimiques permises.

Un certain nombre de règles oriente les transitions d'électron d'un niveau à un autre.

- Certaines transitions sont très probables, on dit transitions permises. Certaines autres sont de probabilité extrêmement faible, dites transitions interdites.

les transitions :  $S_0 \rightarrow S_1$  et  $S_1 \rightarrow T_1$  sont permises, alors que la transition  $S_0 \rightarrow T_1$  est interdite.

- Les électrons ne sont pas les seuls perturbés par l'excitation. Les noyaux des atomes qui constituent la molécule vibrent à leurs tours et donc, la distance qui les sépare varie aussi. La figure suivante (figure 4) montre les courbes de l'énergie potentielle d'une molécule diatomique A-B à l'état fondamental et à l'état excité en fonction de la distance  $r_{AB}$  entre les noyaux (distance interatomique).

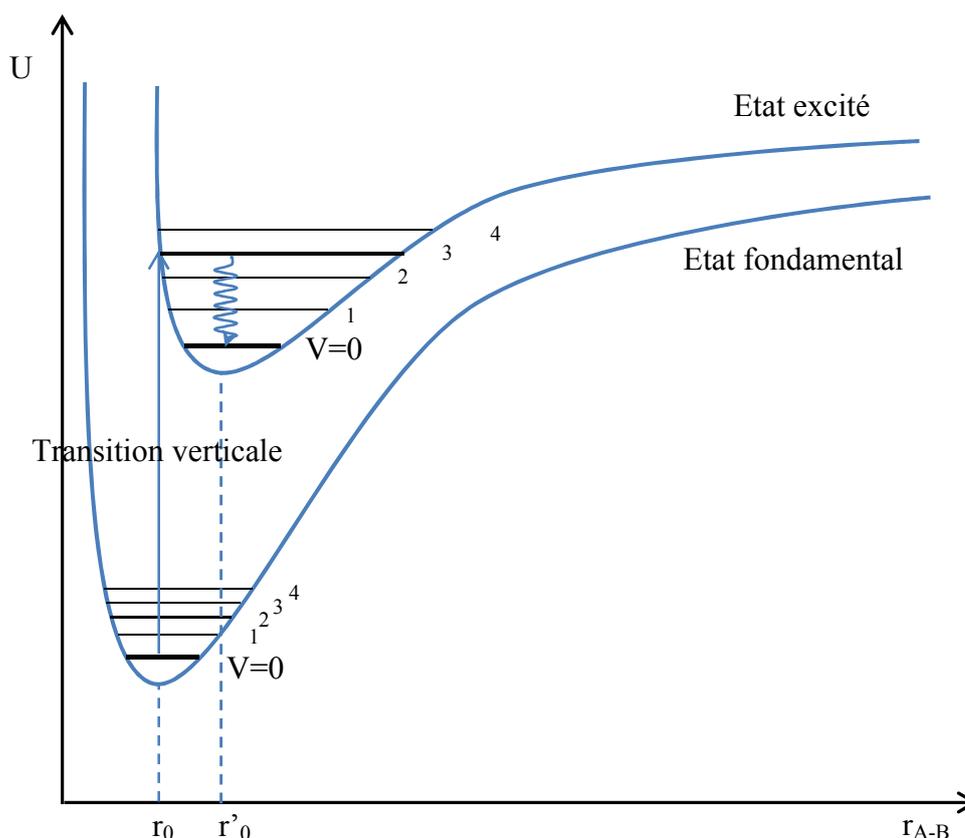
- Chaque état électronique comporte plusieurs niveaux vibrationnels quantifiés (les lignes horizontales). Cependant chaque niveau vibrationnel correspond à plusieurs niveaux

rotationnels (quantifiés aussi). La distance interatomique d'équilibre de chaque état  $r_0$  et  $r'_0$ , est le plus souvent différente à l'état fondamental et à l'état excité.

### II-2-1 Principe de *Franck-Condon*

Le principe de « *Franck-Condon* » stipule que :

« Pendant la transition électronique (quasi-instantanée  $10^{-16}$  -  $10^{-15}$  s), les positions relatives des noyaux ne changent pas, la transition est donc verticale et s'effectue à température ordinaire à partir du niveau zéro de l'état fondamental 0 ».



**Figure 4** : Application du principe de *Franck-Condon* par diagramme d'énergie potentielle d'une molécule diatomique, à l'état fondamental et à l'état excité.

A cause du décalage des minima des courbes d'énergie potentielle (figure 4), la transition verticale conduit la molécule à un niveau vibrationnel excité de l'état électroniquement excité.

Cette nouvelle entité, perd alors son excès d'énergie vibrationnelle pour atteindre le niveau zéro de l'état excité. C'est à partir de cette configuration qu'elle va réagir (origine des réactions photochimiques).

Les réactions photochimiques ont ainsi des points communs avec les réactions thermiques. Cependant, l'énergie thermique est distribuée sur tous les types et tous les niveaux excités

d'une molécule. De ce fait, le nombre d'entité dans un état excité (correspondant à celui d'une excitation électronique) est extrêmement faible. *Ludwig Boltzmann* (1844-1906) a pu définir le rapport des nombres des notes des particules  $n$  dans les états 1 et 2 séparés par une différence d'énergie  $\Delta E$ .

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \dots\dots\dots (10)$$

Si on prend par exemple une valeur typique d'énergie d'excitation de 250 Kj/mole, on aura à température ambiante le  $n_2 / n_1 = 10^{-44}$ . Donc pour atteindre un rapport de 1%, il faut augmenter la température jusqu'à 6000°C d'environ et il est clair qu'à ces conditions, toutes les molécules sont décomposées rapidement.

Contrairement, si ces molécules, absorbent par exemple un rayonnement de 500 nm, l'excitation électronique est extrême (la concentration de l'entité excitée est considérée beaucoup plus élevée que par excitation thermique et dépend de plusieurs facteurs comme l'intensité du rayonnement incident, la vitesse de disparition des entités excitées...etc.).

Les configurations électroniques et les énergies intrinsèques des divers états excités provoquent une modification de la réactivité par rapport à l'état fondamental, ce qui permet de réaliser (photo-chimiquement) des réactions difficiles ou chimiquement impossibles.

Par contre, la grande réactivité des états excités conduit à une faible sélectivité de sorte que l'emploi de la photochimie est souvent difficile si l'on ne dispose pas d'un rayonnement cohérent (choix de la longueur d'onde).

### **II-3 Processus de désexcitation**

L'excès énergétique dans un système (molécule) excité peut être dissipé par plusieurs phénomènes physiques ou chimiques. Cependant, les phénomènes photochimiques sont aussi responsables à la désactivation des espèces excitées.

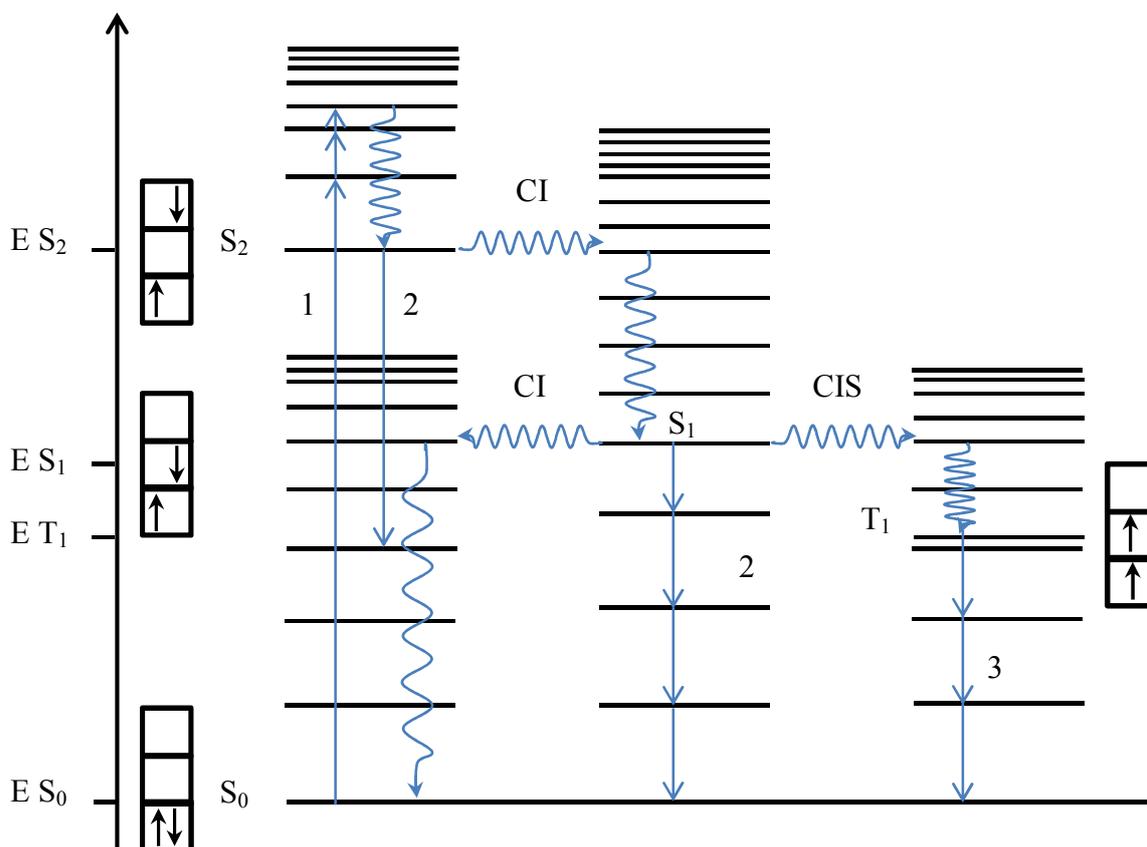
#### **II-3-1 Diagramme de Jablonski**

Afin de prévoir les différents processus d'excitation et de désexcitation, un diagramme s'est proposé, dit : Diagramme de Jablonski (nommé d'après le physicien *Alexandre Jablonski*). Ce diagramme représente les états électroniques d'une molécule ainsi que les différentes transitions possibles entre ces états :

Verticalement, on trouve les états énergétiques, alors que ces états sont regroupés horizontalement selon leurs multiplicités de spin. Les transitions non radiatives sont

schématisées par des flèches droites, tandis que celles radiatives par des flèches ondulées. On représente chaque état vibrationnel fondamental de chaque état électronique par une ligne épaisse par rapport aux autres états vibrationnels excités.

La figure suivante (figure 5) représente un diagramme de *Jablonski* qui schématise l'ensemble des processus d'excitation et de désactivation physique d'une molécule.



**Figure 5 :** Diagramme de Jablonski-Perrin : 1-absorption d'un photon  $S_0 \rightarrow S_2^*$ . 2- fluorescence  $S_2^* \rightarrow S_0^*$  ou  $S_1^* \rightarrow S_0^*$ . 3- phosphorescence  $T_1 \rightarrow S_0^*$ .

Dans cet exemple : l'excitation par un photon d'énergie appropriée fait passer l'électron dans une orbitale supérieure, ici  $S_2^*$ , et provoque des vibrations moléculaires par une redistribution de l'énergie vibrationnelle et la molécule retombe très rapidement dans le deuxième état électronique *Singulet*  $S_2$ .

A partir de cet état, plusieurs processus de désexcitations sont possibles : Il y a tout d'abord, la perte radiative d'énergie d'excitation par l'émission d'un photon (l'inverse de l'absorption) appelée '**fluorescence**', représentée par une flèche verticale dirigée vers le bas.

Cette énergie émise peut aussi être perdue par des processus non radiatifs (représentés par des flèches ondulées) CI et CIS, dont :

- *Conversion interne* (CI) qui correspond à une transition entre deux états de même spin total ( $S_2 - S_1^*$  ou  $S_1 - S_0^*$ ).

- *Croisement inter-système* (CIS), par lequel la transition avoir lieu entre deux états de spin différents ( $S_1 - T_1^*$ ).

A l'état  $T_1$ , la molécule possède deux propriétés intéressantes pour une application photochimique :

- Une distribution électronique de spin différente de celle des états *Singulets*.

- Et une durée de vie relativement longue ( $10^{-6}$  à  $10^{-3}$  s en solution,  $10^{-3}$  à quelques secondes en milieu condensé).

La désactivation de cet état *Triplet* peut également s'effectuer par une émission radiative appelée **Phosphorescence**, car elle a lieu entre deux états de type de spin différent ( $T_1 - S_0^*$ ) contrairement à la fluorescence.

En effet, Le principe de *Franck-Condon* s'applique aussi bien à l'émission qu'à l'absorption dont la transition verticale correspond à une émission du niveau inférieur à un niveau vibrationnel excité (donc l'énergie de la radiation émise est toujours inférieure à l'énergie d'excitation). A noter aussi, que le deuxième principe de la thermodynamique s'applique aussi dans ce cas, « Dans tout changement spontané d'état, une partie de l'énergie est perdue au profit de l'environnement ».

### II-3-2 Fluorescence

La fluorescence est toute radiation issue d'une transition non radiative, entre deux états électroniques de même multiplicité de spin, dont il y a émission d'un photon d'énergie, étant généralement voisine à celle de l'excitation, mais un peu plus faible, vue qu'une partie de cette énergie soit dissipée en énergie vibrationnelle et dégradée par collision.

A son tour, la fluorescence apparait comme un spectre comportant toutes les transitions issues des différents niveaux vibrationnels des deux états de la transition. Les spectroscopistes s'intéressent beaucoup plus sur l'étude de ces spectres, contrairement aux photochimistes, qui cherchent à mesurer le rendement quantique de la fluorescence.

### II-3-3 Conversion interne (CI) et Croisement inter-système (CIS)

La conversion interne (CI) est une transition non radiative, d'un état électronique excité vers un niveau vibrationnel excité d'un autre état électronique de même multiplicité de spin.

Cependant, un croisement inter-système (CIS) est toute radiation issue d'une transition entre un état électronique excité et un niveau vibrationnel d'un autre état électronique de multiplicité de spin différente.

### **II-3-4 Phosphorescence**

La phosphorescence est une transition radiative entre deux états électroniques de multiplicité de spin différente (ex : Singulet-Triplet), dont la radiation émise est de fréquence très inférieure à celle de l'excitation.

Cette émission est rarement observée avec des liquides, mais plus facilement dans les matrices des matériaux solides et surtout à basses températures (90 K, 77 K, et 4 K). En effet la phosphorescence spontanée (ou naturelle) est totalement indépendante à la température, contrairement au rendement quantique de ce processus, qui est fortement dépendant à la température. Car, l'élévation de la température favorise d'autres processus de désactivation autres que la phosphorescence.

### **II-3-5 Différence entre la fluorescence et la phosphorescence**

De la même manière que pour la fluorescence, la molécule dite phosphorescente si, lorsqu'elle absorbe de l'énergie lumineuse, elle va se désexciter en un temps relativement plus long que pour la fluorescence, ce qui s'accompagne à notre échelle par une réémission de lumière qui persiste après la désexcitation. En effet cela est dû à un phénomène de physique quantique qui « interdit » le passage direct de l'état excité à l'état fondamental comme pour la fluorescence : La désexcitation passe donc pour la phosphorescence par un état triplet qui a la particularité de durer un temps observable par l'œil humain (de quelques microsecondes à plusieurs heures contre du quasi instantané à la microseconde pour la fluorescence).

En outre, il paraît qu'un matériau fluorescent cesse d'émettre des photons dès que celui-ci cesse d'être excité Or il est démontré au XIX<sup>ème</sup> Siècle que cela était en fait inexact. Les molécules fluorescentes suivent la même loi de décroissance que pour la phosphorescence, mais de manière un peu différente. Il est supposé que la différence réside dans les durées de l'émission après la fin de l'excitation.

La phosphorescence est donc caractérisée seulement par le fait qu'elle passe par un état intermédiaire pour se désexciter par Conversion inter-système (CIS), mais cela entraîne effectivement des durées de désexcitation plus longues car la durée de vie à cet état intermédiaire (triplet) est supérieure à la durée de vie de l'état de désexcitation « normal » (singulet). On remarque alors que le fait que la durée de vie de l'état singulet soit très courte,

cela amène à des fluorescences quasi-instantanées. De même la durée de vie de l'état triplet étant plus ou moins longue, on aura des phosphorescences relativement longues (de la microseconde à plusieurs secondes).

\*\*\*\*\*

Tous ces modes de désexcitation photophysique : La Fluorescence, la Conversion interne (CI), le Croisement inter-système (CIS) et la Phosphorescence (puisqu'en fin de compte la structure de la molécule ne change plus), sont concurrencés par d'autres modes de désactivation résultants d'une transformation chimique de la molécule (sous forme de réactions chimiques), dites processus de désactivation chimique ou processus de désactivation photochimique (l'objectif des photochimistes).

Ces transformations peuvent avoir lieu (théoriquement) à l'état *Singulet* qu'à l'état *Triplet*. Cependant, s'il s'agit d'une réaction biomoléculaire, il est beaucoup plus probable qu'elles se soient à l'état *Triplet* qu'à l'état *Singulet*, parce que sa durée de vie est nettement plus longue que celle de l'état *Singulet*.

PART III:

PROCESSUS PHOTOCHEMIS

### III- Processus Photochimiques

A leurs tours, les processus chimiques de désactivation se présentent en plusieurs modes (réaction directe, ionisation, isomérisation, dissociation, catalyse, transfert d'énergie..... ). La figure suivante (figure 6) représente les différents processus chimiques de désactivation.

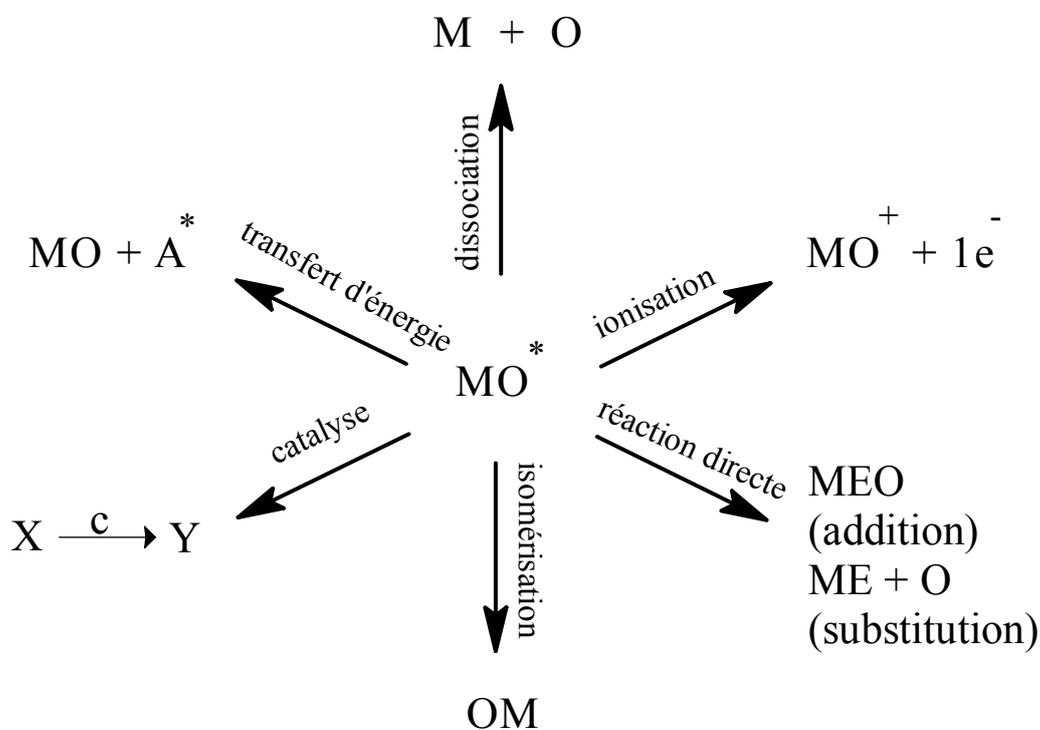
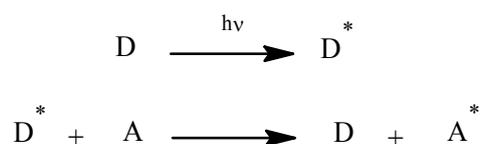


Figure 6 : Processus chimiques de désactivation

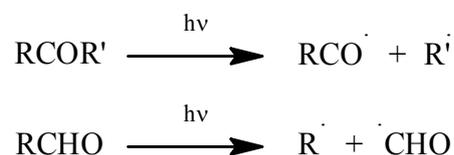
Ces réactions photochimiques (processus chimiques de désactivation) procèdent soit par des processus mono-moléculaires (dissociation, ionisation ou isomérisation) ou bi moléculaires (entre espèces excités ou espèce excité et réactif).

Les transferts d'énergie entre deux molécules présentent un intérêt particulier dans les réactions photochimiques. Soit un composé D (Donneur ou photo-sensibilisateur), pris à son état *Singulet*, et par suite à son état *Triplet*, qui peut céder son énergie en excès directement à une autre molécule A (Accepteur) qui sera donc à son état excité, selon le bilan réactionnel suivant :

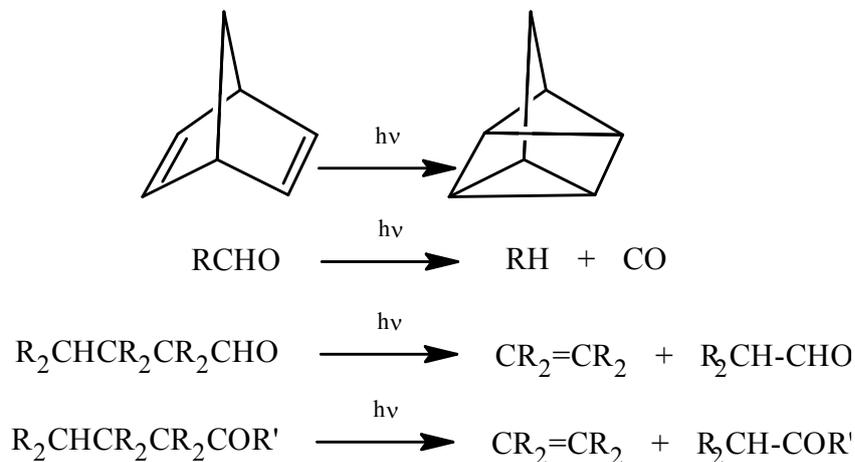


A la lumière, on peut constater que par une radiation, une molécule peut changer son chemin réactionnel, à condition de bien manipuler l'excitation, de telle façon de focaliser cette réactivité à un groupement fonctionnel à l'exception d'un autre, et une synthèse photochimique sera fortement spécifique. On peut distinguer plusieurs processus photochimiques, dont les plus classiques :

- La photodissociation, qui peut donner lieu à des radicaux libres par exemple :

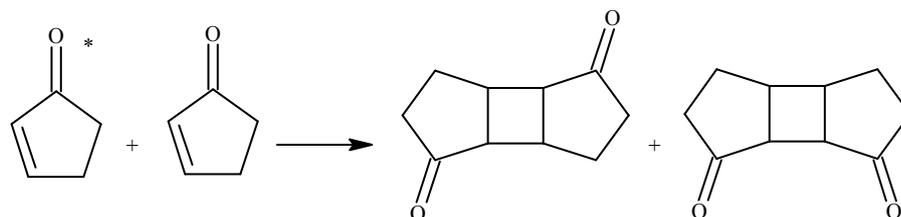


- Les réarrangements moléculaires dissociatifs ou non, fragmentation en molécules plus simple ou isomérisation.

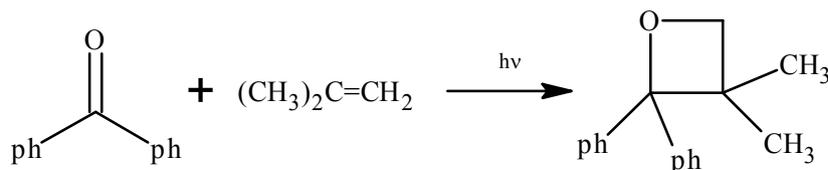


Ces processus de désactivation peuvent être aussi biomoléculaires :

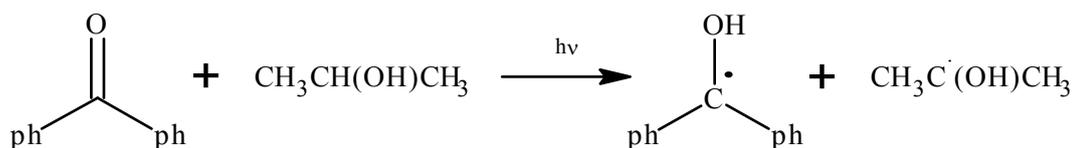
- La photodimérisation.



- La photoaddition.



- La photoréduction, par exemple des composés carbonylés, en présence d'un fournisseur d'hydrogène.



### III-1 Photochimie des composés carbonylés

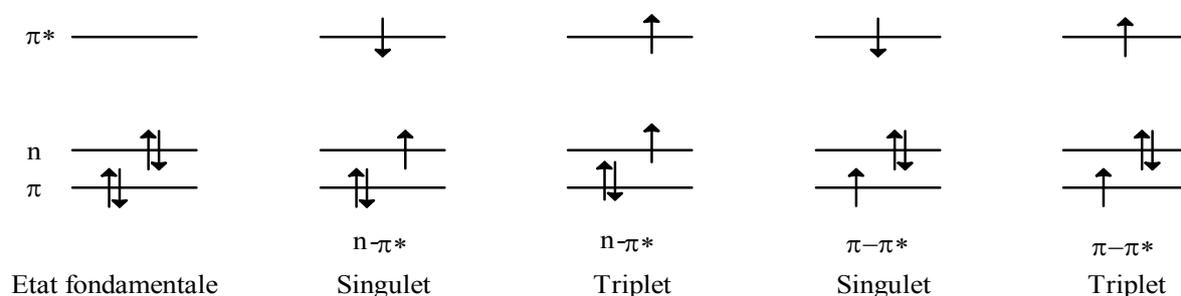
Parmi les familles les plus étudiées en photochimie, les composés carbonylés suscitent un intérêt particulier en raison de la forte réactivité de ces derniers. Cette réactivité est due aux différents états excités pouvant avoir lieu lors de l'excitation.

L'état excité très réactif dans les cétones saturées est celui de  $n-\pi^*$ , dont un électron passe de l'orbitale non liante  $n$  de l'oxygène vers l'orbitale antiliante  $\pi^*$  du carbonyle. Avec formation d'un état excité singulet (situé à 330-360 KJ/mole), qui par une conversion inter-système (CIS), aboutit à un état excité triplet (situé à 310-330 KJ/mole).

Il est possible de décrire le premier état singulet  $S_1$  et le premier état triplet  $T_1$  d'une cétone à partir des données spectroscopiques, connues pour l'analogue le plus simple, qui est le formaldéhyde.

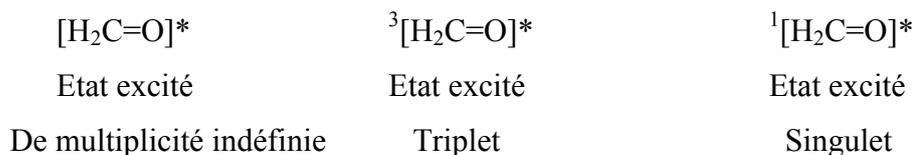
Dans les deux états excités, la molécule sera pyramidale, la liaison C-O s'allonge et le moment dipolaire est réduit de 2,34 D à 1,56 D (cette réduction est due au transfert de la densité électronique de l'oxygène vers une orbitale qui englobe l'oxygène et le carbone). Aussi, l'oxygène dans cet état devient plus réactif (plus déficitaire), sa réactivité ressemble à celle d'un radical centré sur l'oxygène.

Un autre état excité se trouve surtout quand le carbonyle est conjugué avec un système  $\pi$  important comme pour les cétones aromatiques. Cette conjugaison provoque le passage d'un électron de l'orbitale liante  $\pi$  vers l'orbitale antiliante  $\pi^*$  (état excité  $\pi-\pi^*$ ). La figure suivante (figure 7) présente l'état fondamental et les différents états excités d'une cétone.

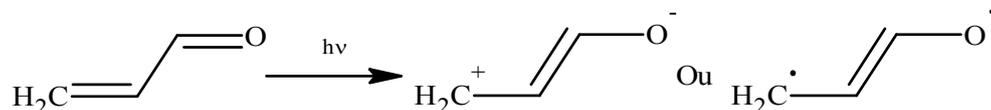


**Figure 7 :** Etat fondamental et états excités d'une cétone.

Pas comme en chimie fondamentale, dont on écrit des structures de Lewis bien définies, en photochimie on utilise la structure avec astérisque plus l'information sur la multiplicité de l'état.

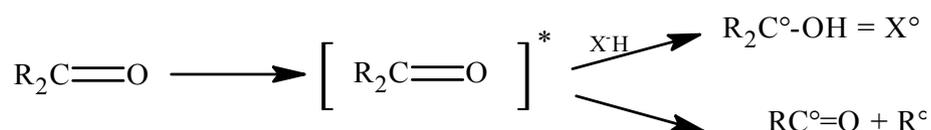


Pour les composés carbonylés conjugués ( $\alpha, \beta$  insaturés), le diagramme énergétique orbitalaire est presque le même, sauf que, l'orbitale HOMO est dans ce cas, celui de l'énone et non pas l'orbitale à paire d'oxygène. Cet état qui est généralement représenté par un intermédiaire bipolaire ou biradicalaire.



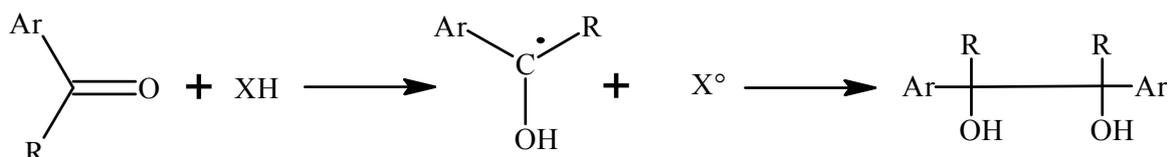
Il est clair que les structures de Lewis dans ces cas, n'amènent pas une description adéquate, et surtout sur l'état excité ainsi que sa multiplicité.

A la lumière ; parmi les réactions les plus connues des carbonyles photo-excités, l'extraction d'atome d'hydrogène du solvant ou d'un autre donneur d'hydrogène, dont la 2<sup>ème</sup> réaction qui peut aussi avoir lieu, c'est bien la rupture de la liaison carbone-carbone (C-C), adjacente au carbonyle.



### III-1-1 Extraction d'hydrogène

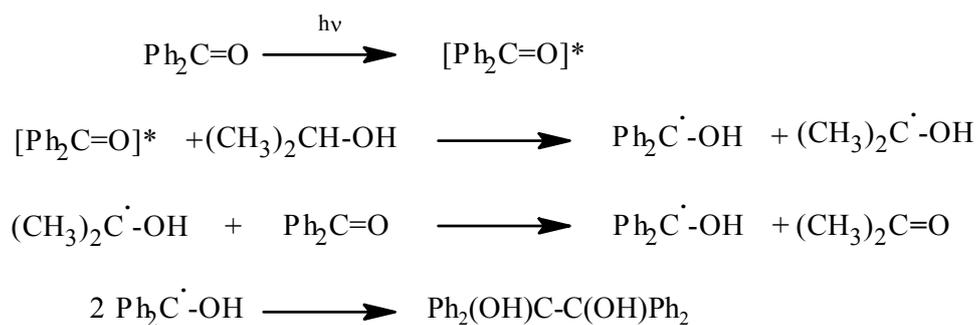
La première réaction, peut être intra ou intermoléculaire et surtout dans le cas des carbonyles aromatiques, afin de donner des composés plus stables.



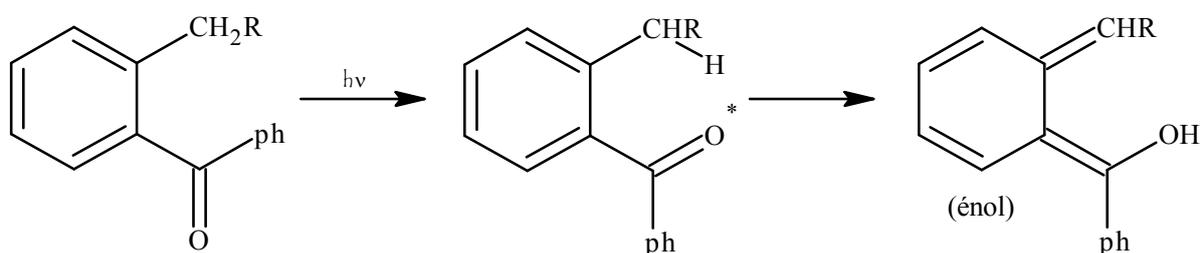
Ces réactions ont lieu via l'état excité  $T_1$ , que l'état excité  $S_1$ , en raison que la CIS de l'état singulet  $S_1$  en  $T_1$  est très rapide ( $K = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ).

Aussi, cette photo-réduction peut être désactivée par des désactivants du triplet connus, dont leurs état triplet  $T_1$  est situé à moins de 290 KJ/ mole au-dessus de  $S_0$  (les agents de désactivation de  $T_1$  supérieurs sont inefficaces).

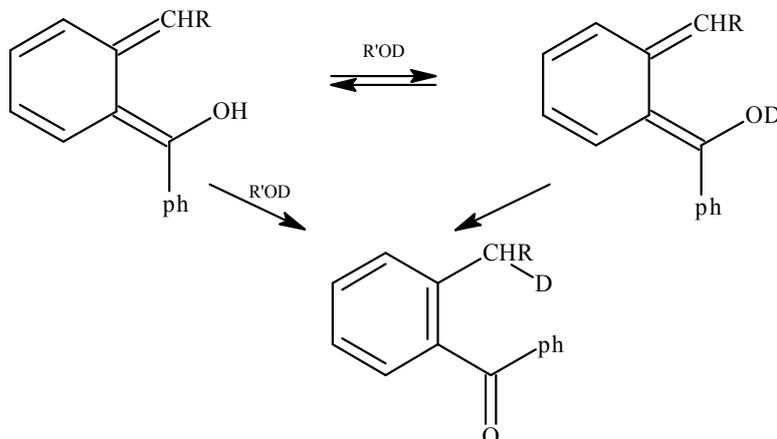
En effet, cette photo-réduction est très dirigée par la force du donneur d'hydrogène (X-H). Par exemple ; dans le propan-2-ol, le rendement quantique n'est que 2,0, en raison que le radical formé après l'extraction de l'hydrogène de propan-2-ol, transfère son hydrogène, par une réaction non photochimique, à une molécule de benzophénone à l'état fondamental. Dont une seule molécule de propan-2-ol va réduire 2 molécules de benzophénone.



La présence d'un groupement alkyl en position ortho diminue l'efficacité de la réduction, car l'extraction du proton intramoléculaire est plutôt dominante.

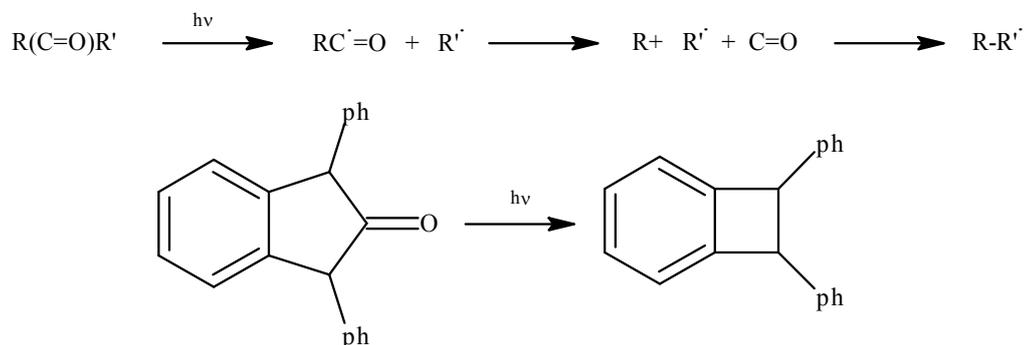


Cette extraction donne lieu à un énol instable (photoénolisation), qui peut facilement retourner à sa forme ; benzophénone.

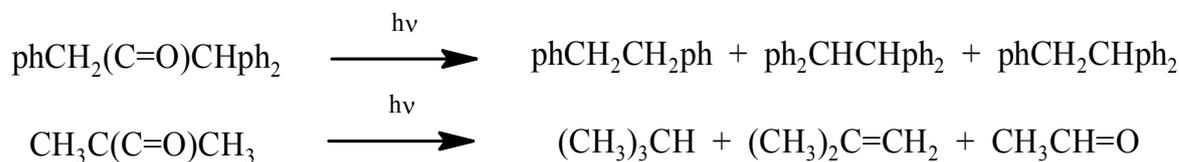


### III-1-2 Réaction de type I (Scission $\alpha$ des carbonyles)

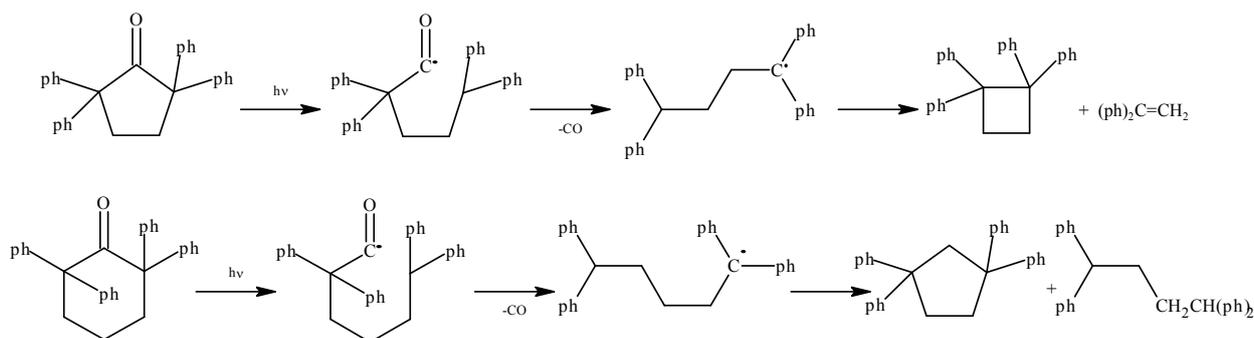
En phase gazeuse, la réaction de type I ou la scission  $\alpha$  des carbonyles, est la plus connue, dont la rupture de la liaison  $\alpha$  du carbonyle, puis la décarboxylation et enfin la réaction des différents radicaux libres issus ; sont présentés comme suit :



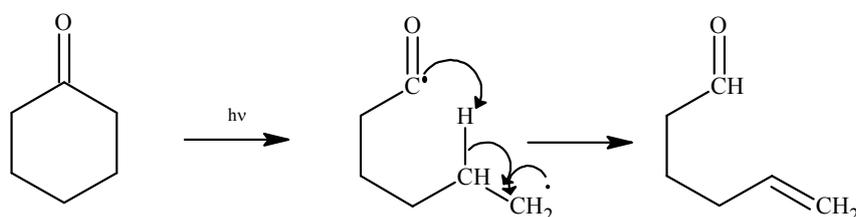
Les produits de cette réaction dépendent de la stabilité des radicaux différents libérés:



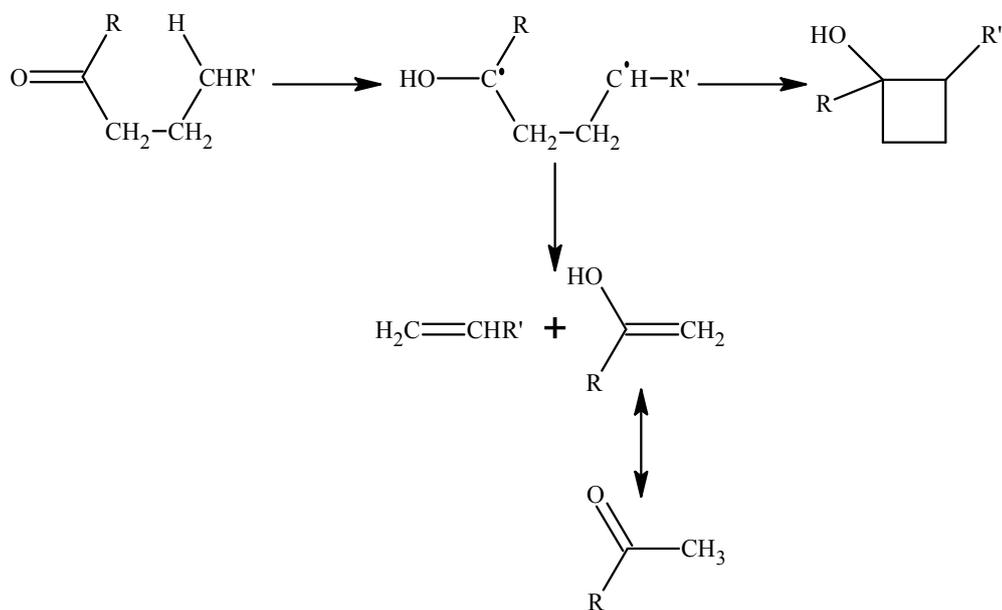
Pour les cétones 2,2,5,5 tétraphényl cyclopentanone et la 2,2,6,6 tétraphényl cyclohexanone, on aura la formation d'un biradical, qui par dismutation ou fragmentation donne plusieurs produits :



La scission  $\alpha$  peut être aussi suivie d'une extraction intramoléculaire de l'hydrogène donnant lieu à un aldéhyde acyclique insaturé :

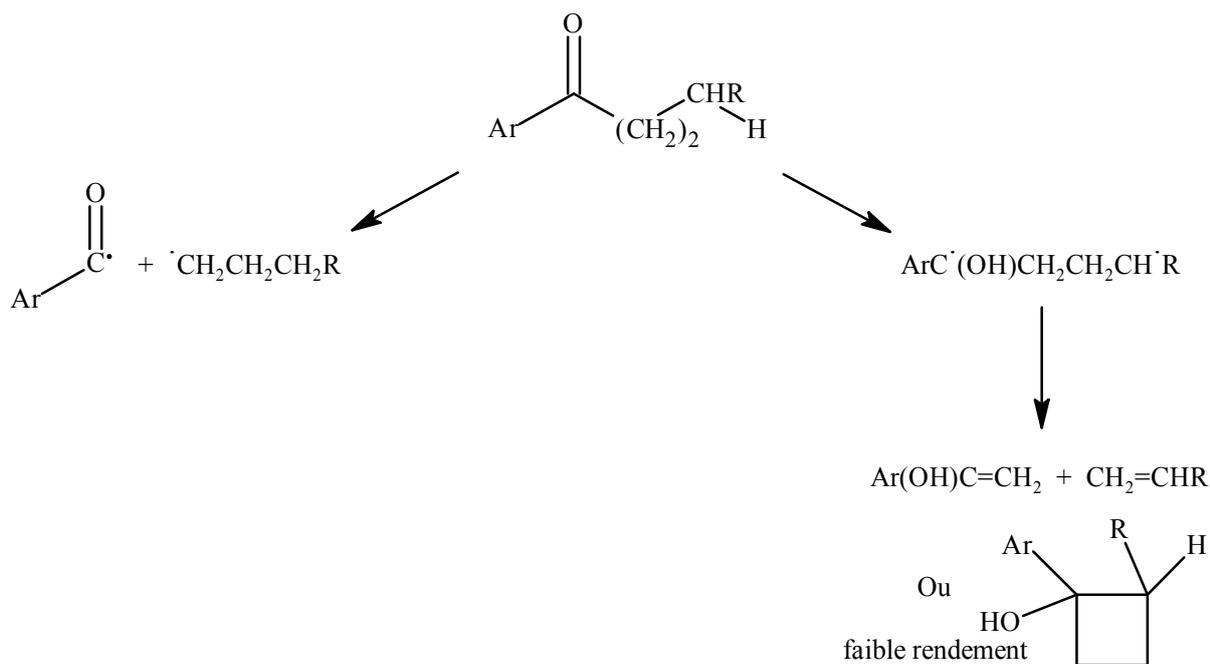


Dans le cas d'une cétone acyclique (propyle ou une chaîne plus longue), cette réaction conduit au cyclobutanol, ou à un produit de la scission de la liaison  $\alpha$ - $\beta$ .



### III-1-3 Réaction de type II (Photo-élimination de type II)

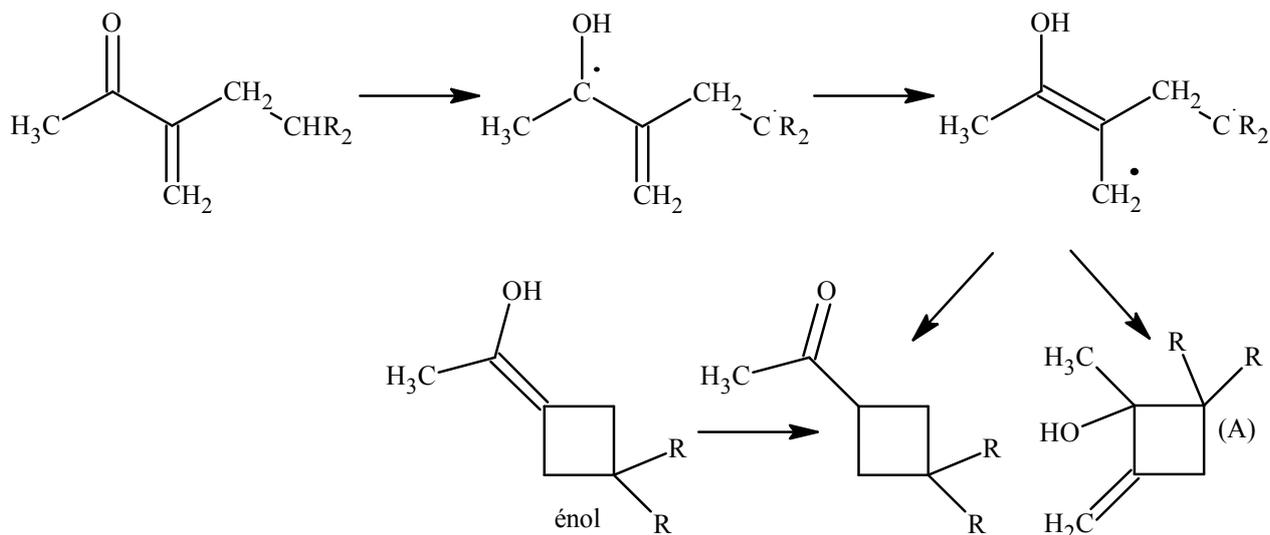
Ou dite aussi la scission entre  $C_\alpha$  et  $C_\beta$ . Elle est connue aux cétones aromatiques plus qu'aux aliphatiques. Dans cette réaction, on a toujours une compétition avec la cyclisation, dont le produit de la scission  $C_\alpha$  et  $C_\beta$  est toujours le prédominant si le carbonyle est substitué d'un groupement aryle :



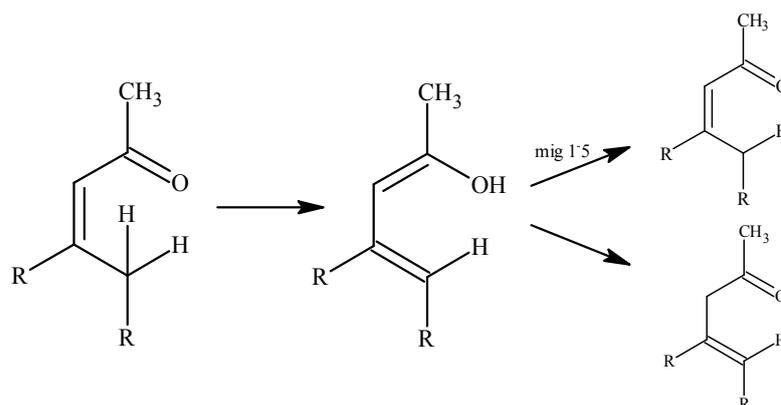
### III-1-4 Les cétones $\alpha,\beta$ insaturées

A leurs tours, ces composés peuvent subir une extraction intramoléculaire de l'hydrogène, et surtout pour les cétones acycliques  $\alpha, \beta$  insaturées, conduisant à un biradical, qui se cyclise en un cyclo-butyle cétone passant par son énol correspondant.

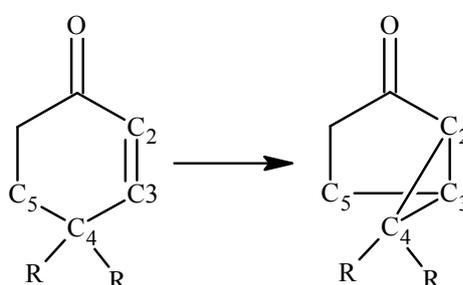
A noter que le composé (A) est aussi un sous-produit qui peut être formé par un autre mode de cyclisation :



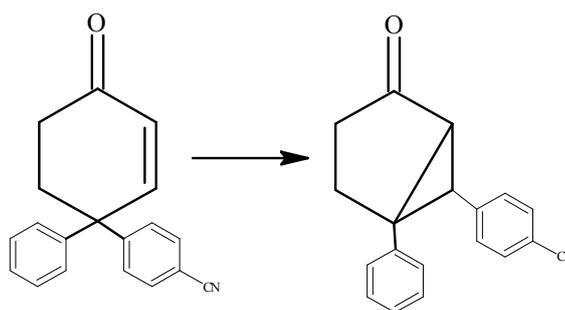
En effet, il est possible aussi de transférer un hydrogène en position  $\gamma$ , donnant un diénol, qui peut retourner à l'énone de base, mais en milieu basique il peut conduire à une énone non conjuguée ( $\beta, \gamma$  énone).



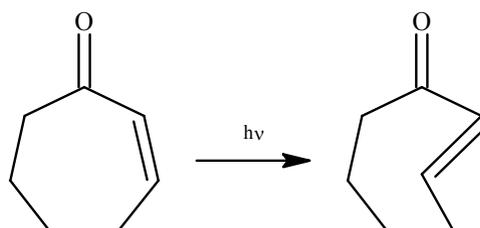
Les cyclohexénones  $\alpha, \beta$  insaturés peuvent subir un réarrangement par transposition de la liaison  $C_4-C_5$  vers le  $C_3$  et le  $C_2$ .



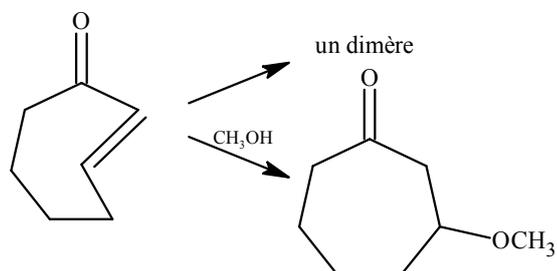
Les cyclohexénones 4,4 diaryliques, subissent un réarrangement différent, avec la migration de l'un des deux groupements aryliques. A noter que si les deux substituants sont différents, c'est l'aryle comportant un substituant stabilisant le radical, qui migre (dans cet exemple, le 4 cyanophényl migre facilement que le phényle).



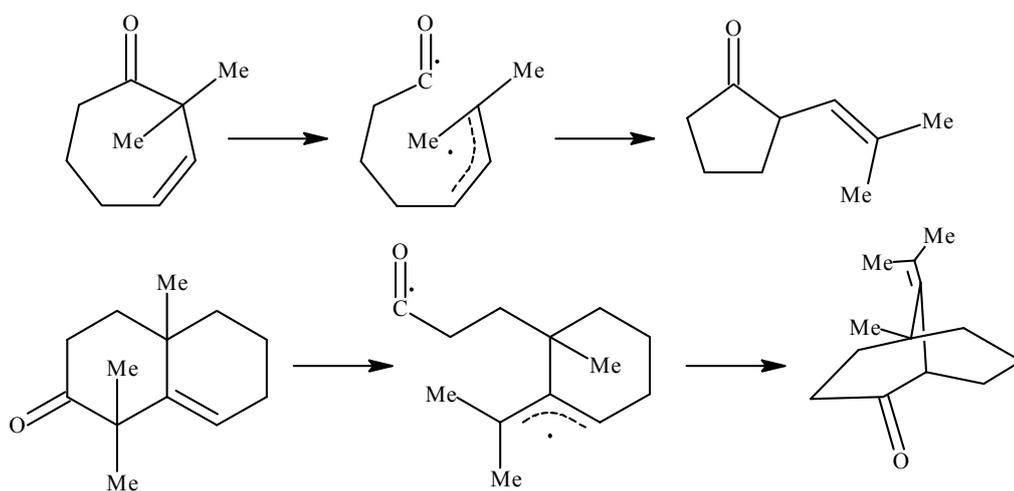
Pour les cyclohepténones et les grands cycles, la photolyse conduit dans un premier lieu à une trans-isomérisation.



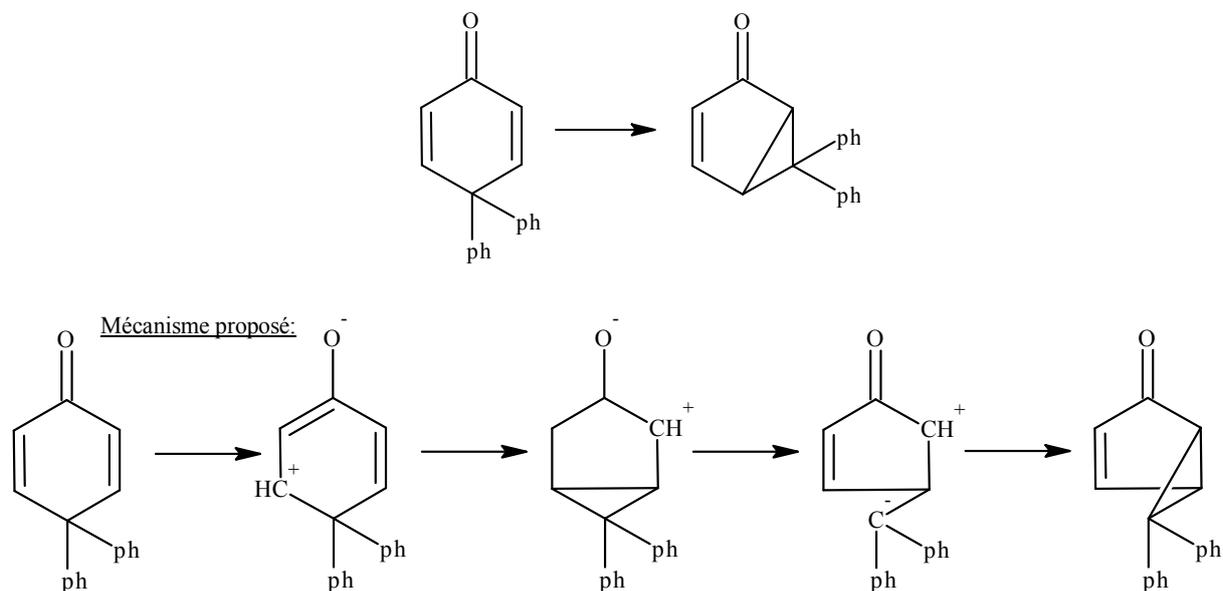
Dans le cas des cycles à 7 et à 8 chaînons les doubles liaisons (trans) sont assez tendues pour donner assez de réactions, telles que, la dimérisation dans des solvants apolaires et l'addition de ce solvant s'il est polaire.



Si les cycles sont dotés d'une double liaison  $\beta$ - $\gamma$ , la photolyse provoque la scission  $\alpha$ , en vue de la stabilité du radical allyle formé conduisant à un biradical, qui par recombinaison donne lieu à des cétones isomérisées :

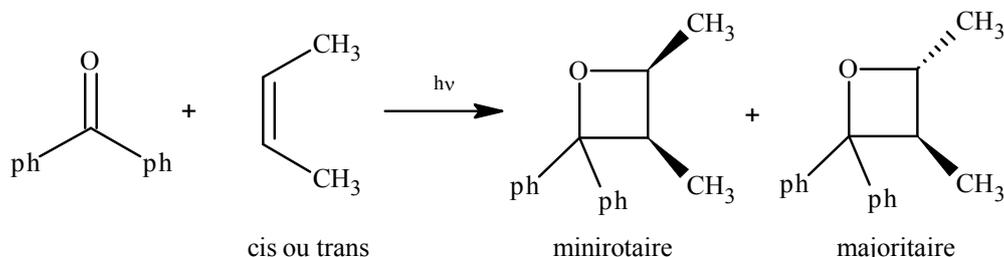


A leurs tours, les hexadiénones donnent lieu à des réactions de photolyse :



Il est clair qu'il existe plusieurs variétés de réactions photochimiques sur les cétones. Ces réactions qui dépendent essentiellement du réactif dont les plus importantes sont : l'extraction de l'hydrogène inter et intramoléculaire, la scission en  $\alpha$  du groupement carbonyle, ainsi que la migration du carbone  $\beta$  des cétones  $\alpha, \beta$  insaturées.

Les cétones peuvent aussi subir des réactions de cycloaddition avec les alcènes :



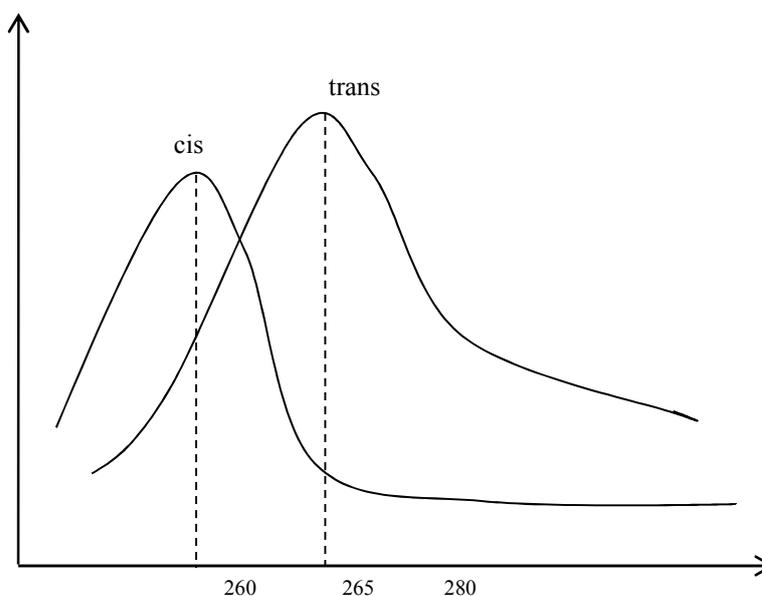
### III-2 Photochimie des oléfines

Les réactions photochimiques sur les alcènes sont à leurs tours largement étudiées, à savoir les réactions de cyclo-additions et les réactions électro-cycliques.

#### III-2-1 Isomérisation cis-trans

La réaction photochimique la plus caractéristique des alcènes est l'interconversion des isomères cis et trans, dont l'irradiation constitue un moyen important de convertir l'isomère trans en isomère cis, malgré la forte stabilité de l'isomère trans.

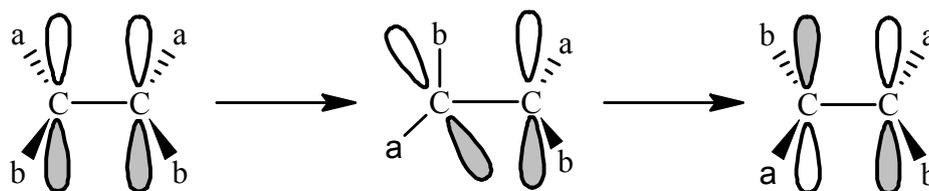
La figure suivante illustre le choix de la longueur d'onde de la photolyse de l'interconversion trans-cis :



**Figure 8** : Méthode spectrale pour le choix de la longueur d'onde de la photolyse trans-cis

A la longueur d'onde  $\lambda=265$  nm (employée par une source lumineuse avec des filtres appropriés), il est clair que l'isomère trans absorbe plus de lumière que celui cis, dont la quantité de la lumière absorbée à n'importe qu'elle longueur d'onde est proportionnelle au coefficient d'extinction molaire. La conversion trans-cis se déroulera dans ce cas plus rapidement.

Il est supposé que l'isomérisation trans-cis passe par un état excité dans lequel les deux carbone C Sp<sup>2</sup> sont croisés à 90°.



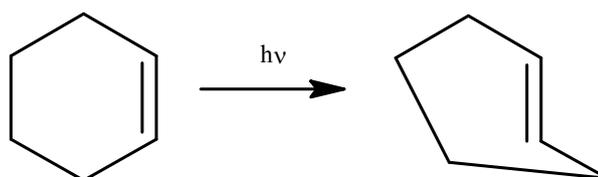
Cette géométrie perpendiculaire de l'état excité donne lieu à une possibilité à revenir à l'état fondamental soit cis soit trans.

L'excitation photochimique des alcènes non conjugués peut avoir lieu avec des longueurs de l'ordre de ;  $\lambda \leq 230$  nm. A cause des conditions expérimentales, cette excitation est rarement réalisée en solution.

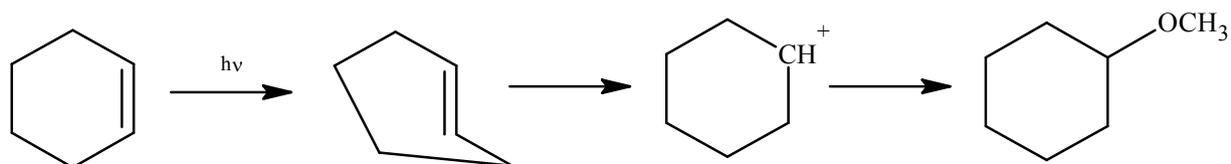
L'isomérisation du but-2ène dans le néopentane montre une grande concurrence avec la cyclo-addition [2,2], qui à son tour peut avoir lieu photochimiquement. Néanmoins, lorsque la quantité du néopentane est très supérieure à celle du but-2ène, l'isomérisation cis-trans sera plus favorisée.

Cependant, dans les milieux aromatiques, comme le toluène, le xylène ou le phénol, l'isomérisation cis-trans est favorisée, avec un processus endothermique à cause des relations énergétiques entre l'état excité de l'alcène et les sensibilisateurs.

- Dans le cas des cyclo-alcènes, avec des solvants hydroxylés, cette réaction dépend essentiellement de la taille du cycle.

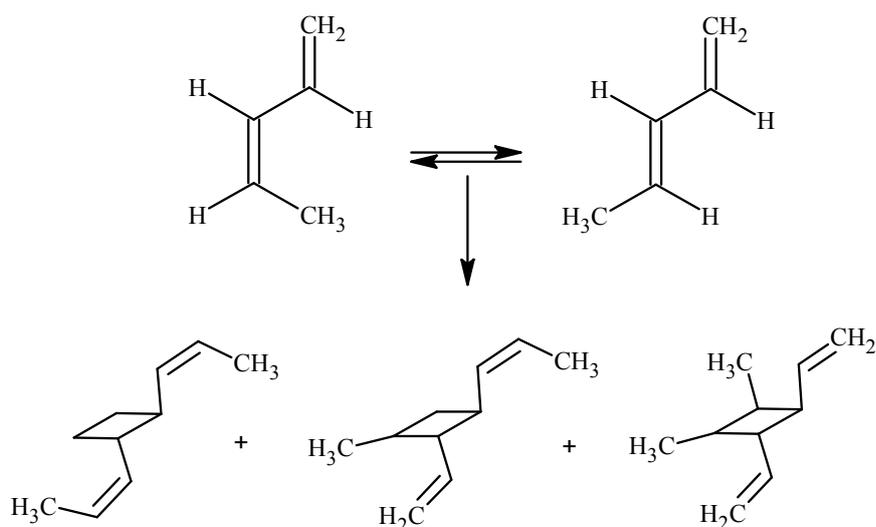


- Pour les ; 1-méthyl cyclohexène, 1-méthyl cycloheptène et le 1-méthyl cyclooctène, ces composés peuvent subir une addition du méthanol, lors de la conversion cis-trans. Alors que, ce n'est pas le cas pour le 1-méthyl cyclopentène .



- Les diènes conjugués peuvent, à leur tour, subir des réactions fortement permises de cyclo-addition [2,2], dont les produits dépendent de l'excitation (directe ou photo-sensibilisée).

- Si l'excitation du 1,3 pentadiène est sensibilisée par la benzophénone, la réaction peut conduire à une isomérisation et une dimérisation.



- Avec des photo-sensibilisateurs capables à fournir une énergie de 250 KJ/mol, les dérivés alkylés du 1,3 butadiène sont aussi cis-trans isomérisables et deux conformères existent en équilibre, dont le rapport des produits d'addition [2,2] et [2,4] dépend essentiellement de l'énergie du photo-sensibilisateur.

Le conformère cis donne lieu à la formation du cyclohexène, alors que celui trans à la formation du cyclobutène. Puisque l'énergie de l'état excité cis est inférieure à celle de l'état excité trans, l'état excité cis est favorisé avec des sensibilisateurs de faible énergie et le rapport cyclohexène / cyclobutène excité augmente.

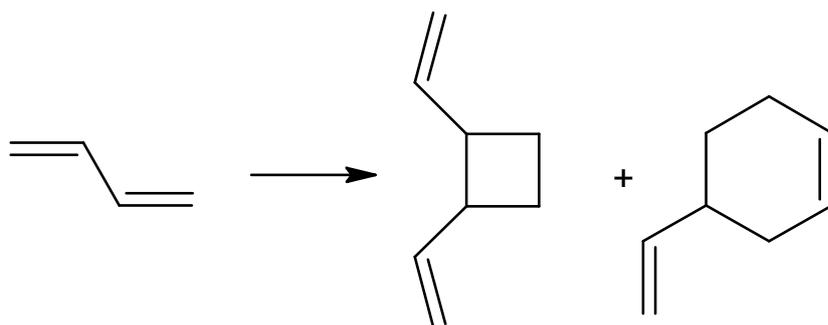
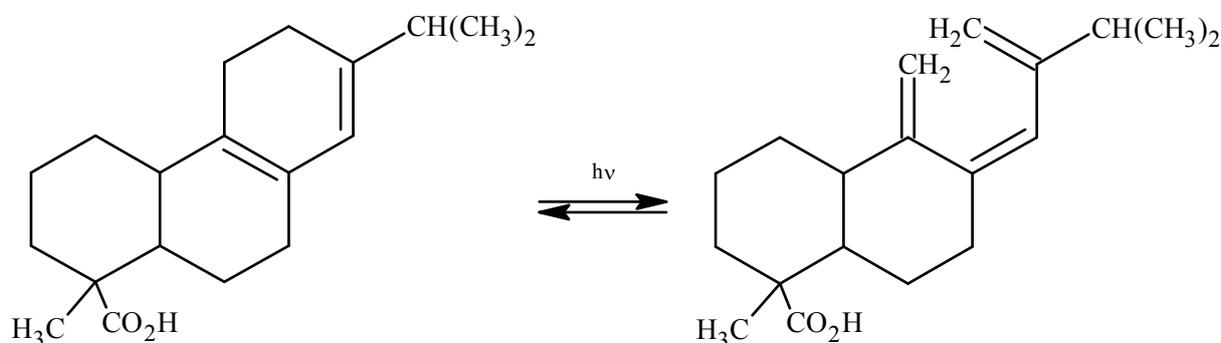


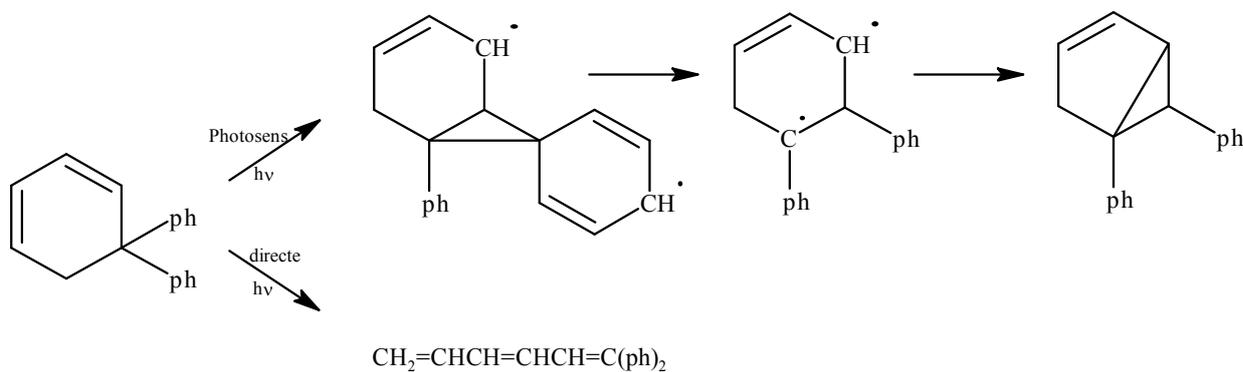
Tableau : Effet du sensibilisateur

Sensibilisateur	$E_T$	Dimères du butadiène	
		[2,2]	[2,4]
Acétophénone	73.6	97	3
Benzophénone	68.5	96	4
Biacétyl	54.9	71	29
Benzyle	53.7	66	34

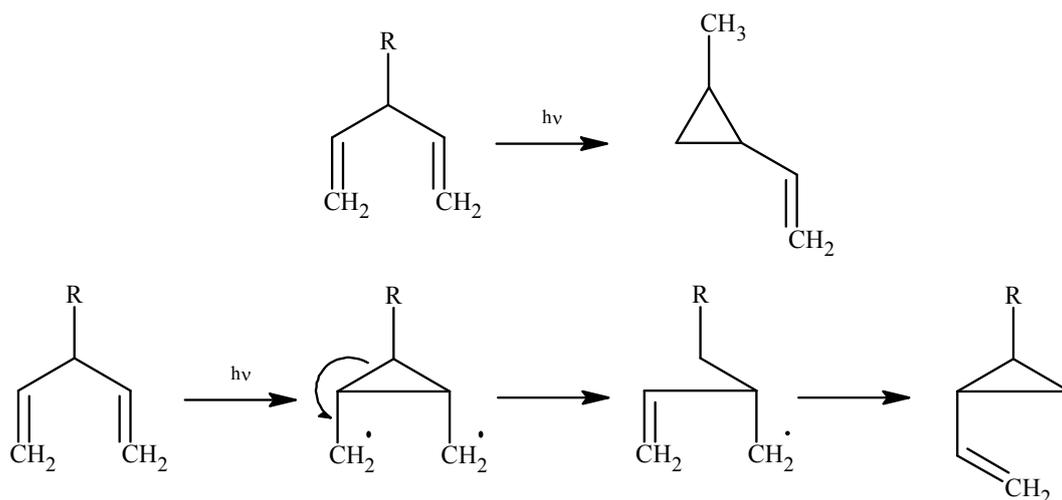
Parmi les diènes conjugués, la géométrie des cyclo-hexadiènes empêche l'isomérisation cis-trans et une ouverture électrocyclique peut avoir lieu :



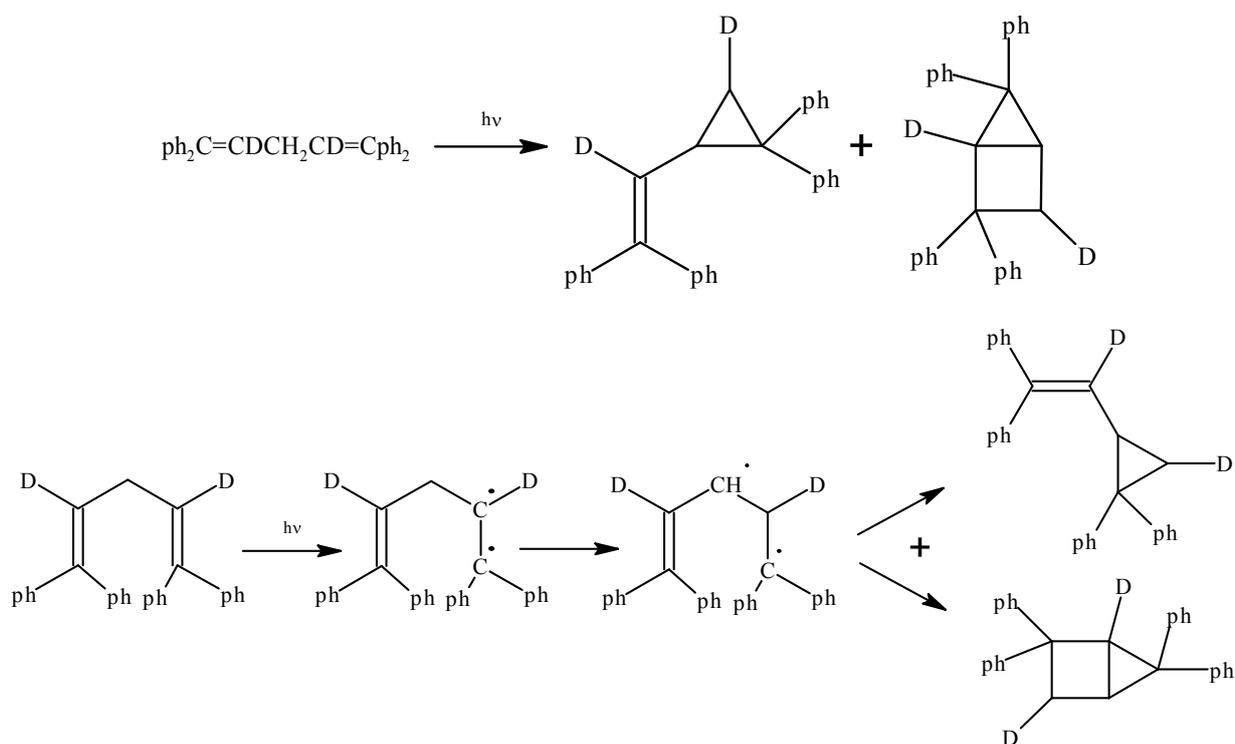
En effet, l'activité photochimique des 5,5 diphényl cyclo-hexadiènes donne lieu à une conversion électrocyclique en 1,1 diphényle hexatriène par irradiation directe. Tandis que, par des photo-sensibilisateurs, un réarrangement de l'un des deux groupements aromatiques peut avoir lieu :



Cette réaction est l'exemple d'un réarrangement di- $\pi$  méthane (réarrangement des 1,4 diènes) :



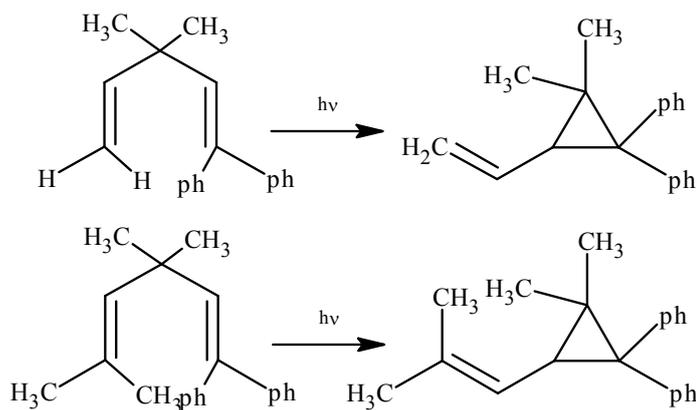
Les études ont montré que ; lorsque le carbone hybridé  $sp^3$  ( $C_3$ ), n'est pas substitué, le réarrangement di- $\pi$  méthane sera moins favorisé comme dans l'exemple du 1,1,5,5 tétraphényl 1,4 pentadiène :



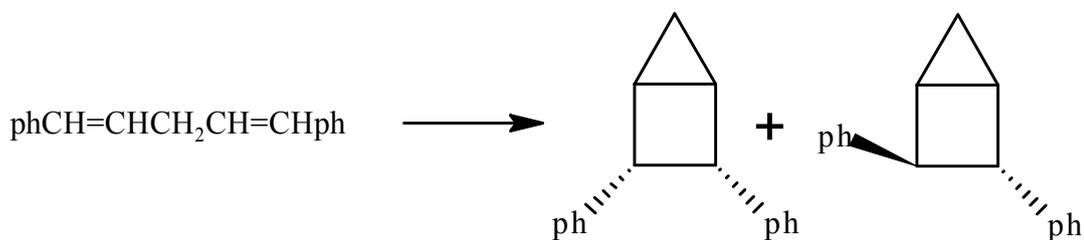
Les substituants en  $C_1$  et  $C_4$ , influent à leurs tours sur l'efficacité et sur l'orientation de cette réaction :

- Si les deux substituants de l'une des extrémités du diène sont des groupements aryles, la cyclisation aura lieu sur cette extrémité.

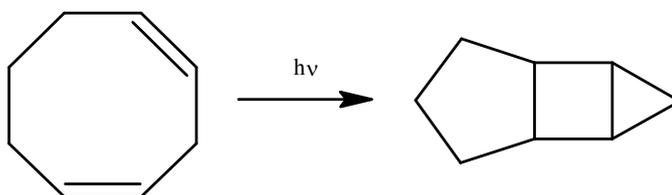
- Alors que, c'est l'inverse pour celle avec extrémité substituée par des groupements alkyles ou non substituée (stabilisation du radical formé) :



Une autre réaction qui suit le réarrangement di- $\pi$  méthane ; est la cyclo-addition intramoléculaire produisant des bicyclo [2,1,0] pentanes. Cette réaction, qui est rarement observée, a lieu avec le 1,5 diphényl 1,4 pentadiène :



Cette cyclo-addition intramoléculaire a été également observée pour le cyclo 1,4 octadiène.



\*\*\*\*\*

# Références Bibliographiques

## Références Bibliographiques

[01]- BOULE, Pierre et HUTZINGER, Otto (ed.). *Environmental photochemistry*. Springer Science & Business Media, 1999.

[02]- COURTOT, Pierre (ed.). *Isomérisations photochimiques de polyènes conjugués*. In : *Éléments de photochimie avancée*. Hermann Ed Paris, 1972.

[03]- CAREY, Francis A. and SUNDBERG, Richard J. *Chimie organique avancée: Structures moléculaires et mécanismes réactionnels*. De Boeck Supérieur, 1996.

[04]- FRIEDLI, Claude. *Chimie générale pour ingénieur*. PPUR presses polytechniques, 2002.

[05]- CHAPMAN, O. L. et ADAMS, W. R. Photochemical transformations. XXII. Photoisomerization of substituted acrylic acids and acrylamides to bêta-lactones and bêta-lactams. *Journal of the American Chemical Society*, 1968, vol. 90, no 9, p. 2333-2342.

[06]- PADWA, Albert, GOLDSTEIN, Steven, et PULWER, Mitchell. Synthesis of the benzo-tricyclo-octane ring system. Intramolecular [2+2] cycloaddition of indene derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 1982, vol. 47, no 20, p. 3893-3902.

[07]- PADWA, Albert, AKIBA, Mitsuo, CHOU, Chuen S., and COHEN, Leslie. Photochemistry of cyclopropene derivatives. Synthesis and photorearrangement of a 3-acyl-substituted cyclopropene. *The Journal of Organic Chemistry*, 1982, vol. 47, no 2, p. 183-191.

[08]- BRAND, J. C. D. and WILLIAMSON, D. G. The structure of electronically excited organic molecules. In : *Advances in Physical Organic Chemistry*. Academic Press, 1963. p. 365-423.

[09]- TURRO, Nicholas J. *Modern molecular photochemistry*. University science books, 1991.

[10]- TURRO, Nicholas J. *Molecular photochemistry*. No. 541. 35 T8. 1965.

[11]- BARTON, D. H. R., CHARPIOT, B., INGOLD, KEITH, U., JOHNSTON, L. J., MOTHERWELL, W. B., SCAIANO, J. C., AND STANFORTH, S. Direct observation and chemistry of biradicals from photochemical decarbonylation of alpha-perphenylated cycloalkanones. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, vol. 107, no 12, p. 3607-3611.

[12]- SALTIEL, J. and CHARLTON, J. L. Rearrangements in ground and excited states; de Mayo, P., Ed. 1980.

[13]- HOFFMANN, Roald et STOHRER, Wolf D. Cope rearrangement revisited. *Journal of the American Chemical Society*, 1971, vol. 93, no 25, p. 6941-6948.

[14]- ZIMMERMAN, Howard E. and EPLING, Gary A. Mechanistic organic photochemistry. LXXI. Generation of photochemical intermediates without light. Type B zwitterion. *Journal of the American Chemical Society*, 1972, vol. 94, no 22, p. 7806-7811.

[15]- ZIMMERMAN, Howard E. The Di- $\pi$ -Methane (Zimmerman) Rearrangement. *Organic Chemistry: A Series of Monographs*. Academic Press, 1980. p. 131-166.

[16]- ZIMMERMAN, Howard E. In Rearrangement in ground and excited states. Vol. 3. Edited by P. de Mayo. 1980. Chapter III.

[17]- SNYDER, John J., TISE, Frank P., DAVIS, Robert D., and PAUL J. Kropp. Photochemistry of alkenes. 7. E. dblarw. Z isomerization of alkenes sensitized with benzene and derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 1981, vol. 46, no 18, p. 3609-3611.

\*\*\*\*\*