

0376
1974
107 N° d'ordre : 478

50376
1974
107

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

par

Gaston VERMEERSCH

**ÉTUDE DE PHOTORÉACTIONS DE L'ACRIDINE
PAR C.I.D.N.P.**



Soutenu le 12 Juillet 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN

Membres du Jury :

Mr A. LABLACHE - COMBIER

Président

Mme N. FEBVAY - GAROT

MM G. FLEURY

Examineurs

J.P. CATTEAU

P. GRANGER

Membre Invité

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres-

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERJET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPRez Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mie MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. RACZY Ladislas	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

M. ROUSSEAU Jean-Paul

Physiologie Animale

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel
M. ANDRE Charles
M. ANGRAND Jean-Pierre
M. ANTOINE Philippe
M. BART André
M. BEGUIN Paul
M. BKOUCHE Rudolphe
M. BOILLY Bénoni
M. BONNEMAIN Jean-Louis
M. BOSCO Denis
M. BREZINSKI Claude
M. BRUYELLE Pierre
M. CARREZ Christian
M. CORDONNIER Vincent
M. CORTOIS Jean
M. COQUERY Jean-Louis
M. COULON Jean
M. CROSNIER Yves
M. COUTURIER Daniel
Mlle DACCHARI Monique
M. DEBOURSE Jean-Pierre
M. DEBRABANT Pierre
M. DHAINAUT André
M. DELAUNAY Jean-Claude
M. DERIEUX Jean-Claude
M. DOUKHAN Jean-Claude
M. DRIEUX Baudouin
M. DUEE Gérard
M. DYMENT Arthur
M. ESCAIG Bertrand
Mme EVRARD Micheline
M. FONTAINE Jacques-Marie
M. FOURNET Bernard
M. FROELICH Daniel
M. GAMBLIN André
M. GOBLOT Remi
M. GOSSELIN Gabriel
M. GRANELLE Jean-Jacques
M. GUILLAUME Henri
M. HECTOR Joseph
M. HERMAN Maurice
M. HUARD DE LA MARRE Pierre
M. JOURNEL Gérard
Mlle KOSMANN Yvette
M. KREMBEL Jean
M. LAURENT François
Mlle LEGRAND Denise
Mlle LEGRAND Solange
M. LENTACKER Firmin
M. LEROY Jean-Marie
M. LHENAFF René
M. LOCQUENEUX Robert
M. LOUAGE Francis

Economie Politique
Sciences Economiques
Géographie
Mathématiques
Biologie
Mécanique des Fluides
Mathématiques
Biologie
Biologie Végétale
Mathématiques
I.E.E.A.
Géographie et Aménagement Spatial
I.E.E.A.
Informatique
Physique
Biologie
I.E.E.A.
E.U.D.I.L.
Chimie
Géographie et Aménagement Spatial
Sciences Economiques et Sociales
Sciences Appliquées
Biologie
Sciences Economiques et Sociales
Biologie (I.U.T.)
Physique
I.E.E.A.
Sciences de la Terre
Mathématiques
Physique
Chimie (I.U.T.)
I.U.T. Lille
I.U.T. Lille
Sciences Appliquées
Géographie
Mathématiques
Sociologie
Sciences Economiques
Sciences Economiques et Sociales
S.E.N. Calais
Physique
I.E.E.A.
Sciences Appliquées
Mathématiques
Chimie
Automatique
Mathématiques
Mathématiques
Géographie et Aménagement Spatial
E.N.S.C.L.
Géographie
Physique
Sciences Appliquées

M. LOUCHET Pierre
M. MAHIEU Jean-Marie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine
M. MAIZIERES Christian
M. MALAUSSENA Jean-Louis
M. MESSELYN Jean
M. MOTZKIN Joseph
M. MONTUELLE Bernard
M. NICOLE Jacques
M. PAQUET Jacques
M. PARSY Fernand
M. PECQUE Marcel
M. PERROT Pierre
M. PERTUZON Emile
M. PONSOLLE Louis
M. POVY Jean-Claude
M. ROGALSKI Marc
M. ROY Jean-Claude
M. SIMON Michel
M. SLIWA Henri
M. SOMME Jean
Mlle SPIK Geneviève
M. THERY Pierre
M. TOULOTIE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. VILETTE Michel
M. WERNER Georges
M. WATERLOT Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

I.U.T. Lille
Physique (I.U.T. Lille)
Géographie et Aménagement Spatial
I.E.E.A.
Sciences Economiques et Sociales
Physique
Mathématiques
I.U.T. Lille
Chimie (E.N.S.C.L.)
Sciences Appliquées
Mathématiques
Chimie (Béthune)
Chimie
Biologie
Chimie (Valenciennes)
Sciences Appliquées
Mathématiques
Biologie
Psychologie
Chimie
Géographie
Chimie Biologique
Calais
Sciences Appliquées
Sciences Economiques et Sociales
Chimie Physique
Génie Mécanique (Béthune)
Informatique (I.U.T. Lille)
Géologie
Mathématiques

*Ecrire, c'est fausser ; Etre exact, c'est bien rare
Toujours on est au-dessus ou au-dessous.*

(Léautaud, Propos d'un jour).

A Monsieur A. LABLACHE-COMBIER,

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Vous avez su, par votre enseignement, m'attirer vers la chimie organique physique et susciter mon orientation dans cette voie. Vous m'avez accueilli dans votre Laboratoire et proposé le sujet de cette thèse. Qu'il me soit permis de vous exprimer ma profonde gratitude pour vos conseils éclairés et votre soutien sans cesse renouvelé.

A Madame N. FEBVAY-GAROT,

Professeur à l'Université du Droit et de la Santé de LILLE.

Vous m'avez honoré de votre confiance en m'accueillant dans votre Laboratoire, en m'y confiant des fonctions d'assistant et en dirigeant ce travail. La formation que vous m'avez inculquée, l'intérêt que vous m'avez constamment témoigné et les encouragements que vous m'avez prodigués dans les moments difficiles m'ont permis de mener à bien ce travail.

Que cette thèse, qui vous tenait tant à coeur, soit l'expression de ma sincère gratitude et de mon profond respect.

Monsieur G. FLEURY, Professeur Agrégé à l'Université du Droit et de la Santé de LILLE, me fait l'honneur de siéger dans ce jury de thèse. Qu'il veuille croire en ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur P. GRANGER, Directeur ès Sciences à l'Université de NANCY et Monsieur J.P. CATTEAU, Docteur ès Sciences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, qui ont accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous mes camarades des laboratoires de Chimie Organique Physique et de Physique Pharmaceutique qui ont su créer une ambiance amicale qui m'a été précieuse tout au long de ce travail, et en particulier à Monsieur S. CAPLAIN pour son aide efficace.

Que Mademoiselle J. LIBOURAUX, pour sa collaboration technique de haute qualité, ainsi que Mademoiselle N. PHILIPPO, qui a dactylographié et mis en page ce travail, reçoivent mes très vifs remerciements pour le temps précieux qu'elles m'ont consacré.

A mes Parents,

en témoignage d'affection.

A ma Femme.

A Amaury.

TABLE DES MATIERES

—000000—

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE :

CHAPITRE I : REACTIONS DE PHOTOISOMERISATION-PHOTOSUBSTITUTION DES
ALKYLS-PYRIDINES -

CHAPITRE II : REACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION ET DE PHOTOL OMERISATION
DES DIMETHYLS-PYRIDINES EN PHASE LIQUIDE -

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II - DISCUSSION

III - PARTIE EXPERIMENTALE

DEUXIEME PARTIE :

CHAPITRE I : LA POLARISATION NUCLEAIRE DYNAMIQUE INDUITE CHIMIQUEMENT
(C.I.D.N.P.) - PRINCIPE ET APPLICATION -

I - HISTORIQUE ET PHENOMENE

II - THEORIE DU COUPLE DE RADICAUX - ASPECT QUALITATIF

III - PREVISION QUALITATIVES DES SPECTRES DE C.I.D.N.P.
REGLES DE KAPTEIN

IV - UTILISATION ET APPLICATION

CHAPITRE II : REACTIONS PHOTOCHEMIQUES DE L'ACRIDINE -

CHAPITRE III : APPLICATION DE LA C.I.D.N.P. A L'ETUDE DU MECANISME
DE LA REACTION PHOTOCHEMIQUE DE L'ACRIDINE DANS LES
SOLVANTS DONNEURS DE PROTONS -

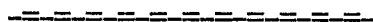
I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II - DISCUSSION

III - PARTIE EXPERIMENTALE

--ooo0ooo--

I N T R O D U C T I O N



Une part des travaux actuellement en cours au Laboratoire a trait à l'étude des mécanismes des réactions photochimiques d'hétérocycles azaaromatiques (1).

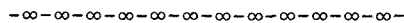
Les principales réactions photochimiques de ces composés sont des réactions de photoisomérisation et des réactions de photosubstitution-photoaddition (1,8). (Les produits substitués sont les plus souvent obtenus par aromatisation des composés d'addition qui sont les produits primaires de ces réactions).

Dans le cadre de ces études, nous avons étudié le comportement photochimique en phase liquide des différentes diméthyl pyridines dans le but d'essayer de trancher parmi les divers mécanismes proposés (8). Ceci sera exposé dans la première partie.

Dans une seconde partie, nous avons appliqué à l'étude des réactions de photoaddition-photosubstitution une nouvelle technique, la polarisation nucléaire dynamique induite chimiquement (C.I.D.N.P.) (9). Cette méthode permet de mettre en évidence le caractère radicalaire d'une réaction, de déterminer la nature des intermédiaires radicalaires et aussi d'apporter des informations utiles sur les propriétés de ces radicaux.

Nous avons donc appliqué cette méthode à l'étude des réactions de photosubstitution-photoaddition de l'acridine par des solvants protiques. Ceci nous a permis de confirmer les résultats précédemment obtenus par les méthodes spectroscopiques et chimiques traditionnelles (1). L'intérêt de la C.I.D.N.P., par rapport à ces techniques, est qu'elle permet d'observer le phénomène dans les conditions expérimentales dans lesquelles ont lieu les réactions photochimiques préparatives et non pas en basse température ou matrice gelée.

B I B L I O G R A P H I E



- (1) Pour une revue sur ce sujet voir :
A. LABLACHE-COMBIER
"Eléments de Photochimie avancée"
P. Courtot, éditeur Hermann, Paris (1972), p. 289.
- (2) F. LAHMANI, N. IVANOFF et M. MAGAT
C.R. Acad. Sci., 263, 1005, (1966).
- (3) S. CAPLAIN et A. LABLACHE-COMBIER
Chem. Comm., 1247 (1970).
- (4) S. CAPLAIN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 27, 3541 (1971).
- (5) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 27, 4687 (1971).
- (6) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et
B. PLANCKAERT
Tetrahedron, 28, 3511 (1972).
- (7) G. ALLAN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Can. J. Chem., 21, 3508 (1973).
- (8) S. CAPLAIN, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Chem. Comm., 1475 (1970).
- (9) Pour une revue sur ce sujet voir :
Chemically Induced Magnetic Polarization, Ed. CLOSS and LEPLEY,
Wiley, New-York (1973).

P R E M I E R E P A R T I E

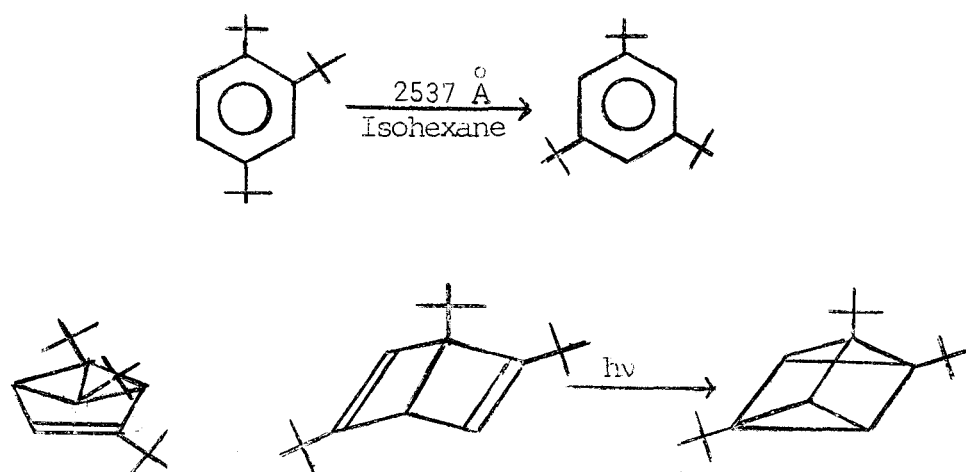
CHAPITRE I

~~—ooo0ooo—ooo0ooo—~~

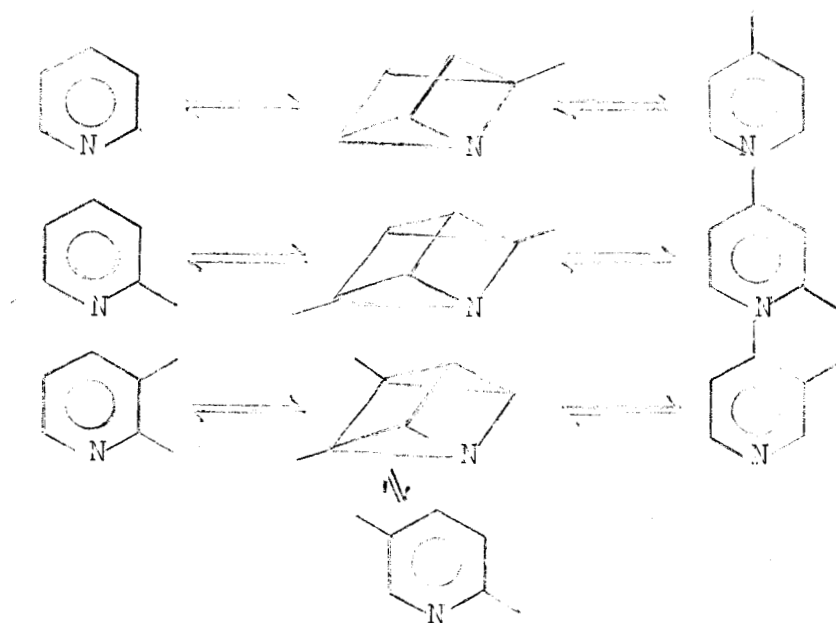
RÉACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION-PHOTOISOMÉRIISATION DES ALKYL PYRIDINES (1)

—○○○○○○—

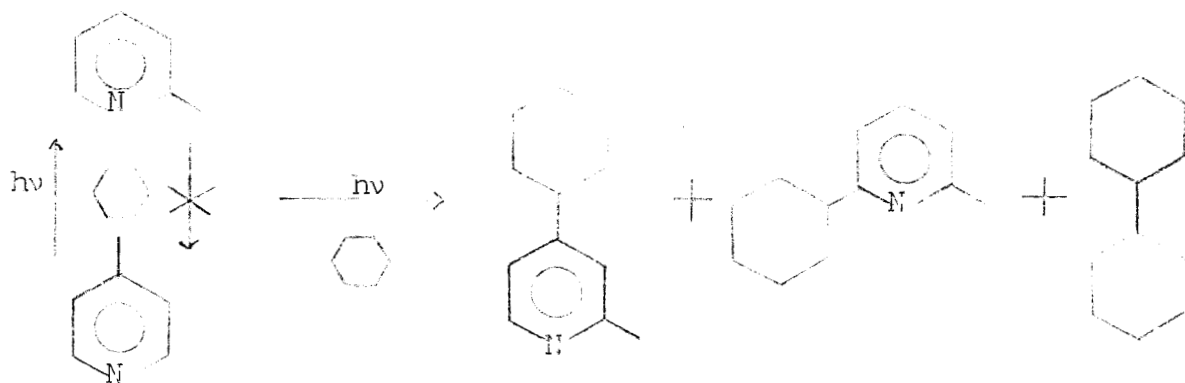
Les picolines s'isomérisent lorsqu'elles sont irradiées en phase gazeuse. D'après Roebke, la 2-picoline irradiée à 1-1,5 Torr conduit aux 3- et 4- picolines (2). Reprenant le travail de Pascual et Tuazon (3), Caplain et Lablache-Comber (4) ont montré qu'à 10 Torr il y a interconversion entre les atomes 2 ou 6 et 4, et, 3 et 5 ou 2 et 6 du cycle pyridinique. Ceci exclut qu'à cette pression un azabenzvalène soit l'intermédiaire de la réaction : il ne peut conduire qu'à des isomérisations 1-2. Un intermédiaire de ce type a été mis en évidence lors de l'étude de la photoisomérisation de benzènes. En effet, Wilzbach et Kaplan (5) ont isolé, à partir du tertiairebutyl benzène, un benzène de Dewar, un benzvalène et un prismane qui se forme par irradiation du benzène de Dewar.



C'est par analogie avec les résultats ci-dessus que Caplain et Lablache-Combiér ont expliqué leurs résultats comme le montre le schéma suivant :

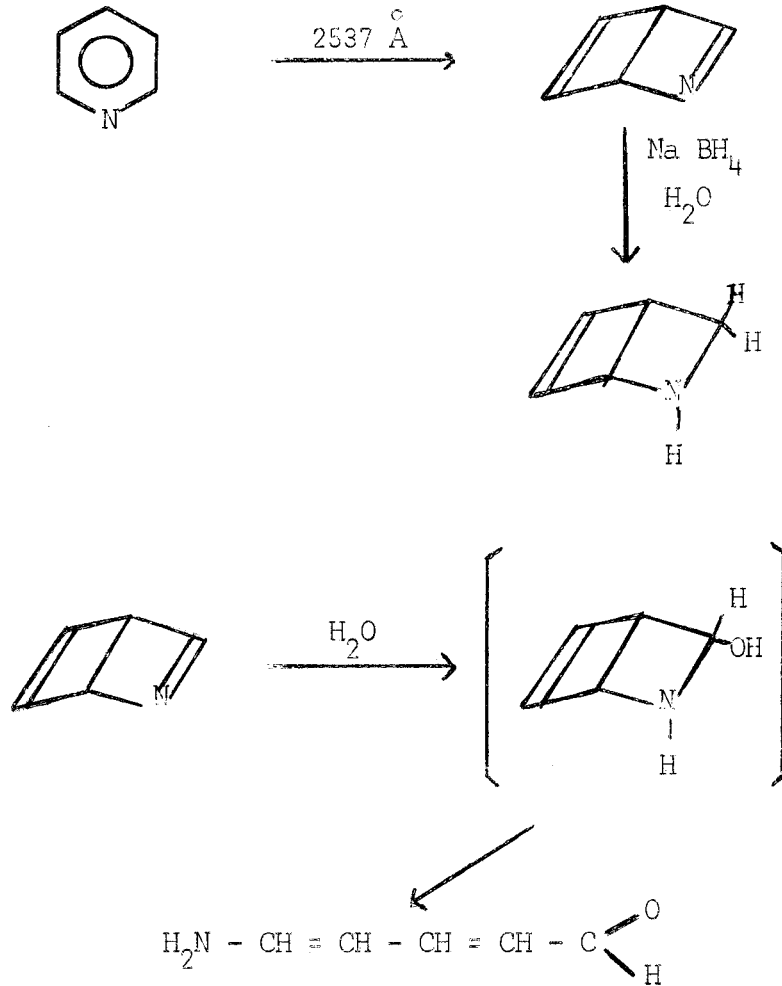


Caplain, Catteau et Lablache-Combiér (6) ont aussi étudié la photochimie en phase liquide des 2 et 4 picolines. Ces composés sont photosubstitués par le cyclohexane et l'on obtient, après irradiation de ces deux corps, les mêmes produits : les 4- et 6- cyclohexyl-2 picoline. Ceci indique que la photosubstitution des deux picolines fait intervenir le même intermédiaire qui pourrait être un azaprismane comme précédemment.

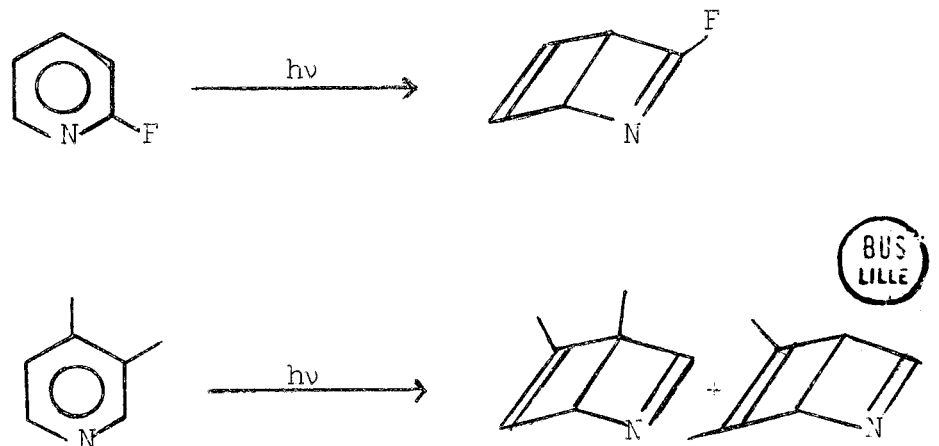


En effet, par des considérations de rendements, ils ont montré que la picoline-4 ne se réarrange pas en picoline-2 avant de réagir avec le cyclohexane bien qu'en phase liquide la picoline-4 s'isomérisse en picoline-2. La réaction inverse n'a pas lieu. Ceci est probablement dû au fait que l'isomérisation de la picoline-2 a lieu à partir d'états vibrationnellement excités (2), ce qui expliquerait la différence des résultats obtenus en phase vapeur à des pressions différentes par Roebke (2) et par Caplain et Lablache-Combiér (4).

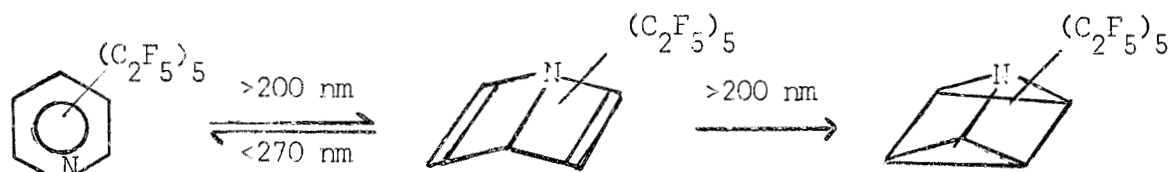
Plusieurs résultats justifient l'hypothèse de l'azaprismane. En effet, Wilzbach et Rausch ont caractérisé et piégé la pyridine de Dewar (7).



Wilzbach a aussi isolé les pyridines de Dewar suivantes (8) :



Enfin, Barlow, Dingwall et Haszeldine (9) ont étudié la photochimie de la Pentakis-(penta fluoroéthyl)-pyridine. Ils ont isolé l'azaprismane correspondant (corps stable pendant plusieurs heures à 160°C) et ils postulent un intermédiaire du type pyridine de Dewar.



Signalons que Wilzbach a aussi étudié le réarrangement de plusieurs alkyl pyridines dans l'Acétonitrile à 65°C à une longueur d'onde de 2537 Å. Voici les résultats obtenus (8) :

Pyridines	Produits isomères obtenus
4 - Me	2 -
2,4 Me ₂	2,5 ; 2,3 ; 2,6 ; 3,4 ; 3,5
2,6 Me ₂	2,4 ; 2,5
3,5 Me ₂	2,5 ; 2,4
3 Me, 4 Et	3 Et 4 Me ; 2 Me 3 Et ; 2 Et 3Me ; 2 Me 6 Et
2,4, 6 Me ₂	2, 3, 6 ; 2, 4, 5 ; 2, 3, 5

Leur complexité ne permet pas de tirer de conclusion sur le mécanisme de la réaction.

Les alkyl pyridines sont également le siège de réactions de photodéalkylation : en phase vapeur les picolines conduisent à de la pyridine et la picoline-2 à de la lutidine-2,4 (2). La présence de radicaux méthyles a été mise en évidence par R.P.E. lors de l'irradiation des picolines et des lutidines dans CD₃OD à 93°K. Des radicaux éthyles se forment lors de l'irradiation dans les mêmes conditions d'éthyl-2 et d'éthyl-4 pyridine (10).

Il n'est pas possible, à l'heure actuelle, de savoir si il existe un lien entre les réactions de photodéalkylation et de photoisomérisation, mais il faut noter que le phénomène de photodéalkylation n'a été mis en évidence que dans le cas des alkyl pyridines (10).

B I B L I O G R A P H I E

-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-∞-

- (1) Pour une revue sur ce sujet voir :
A. LABLACHE-COMBIER dans "Elément de Photochimie Avancée"
P. COURTOT, Editeur Hermann, Paris, p. 289, (1972).
- (2) W. ROEBKE
J. Phys. Chem., 74, 4198 (1970).
- (3) O.S. PASCUAL et L.O. TUAZON
Philippines Nuclear Journal, 1, 51 (1966).
- (4) S. CAPLAIN et A. LABLACHE-COMBIER
Chem. Comm. 1247, (1970).
- (5) K.E. WILZBACH et L. KAPLAN
J. Amer. Chem. Soc., 87, 4004 (1965).
- (6) S. CAPLAIN, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Chem. Comm., 1475, (1970).
- (7) K.E. WILZBACH et D.J. RAUSCH
J. Amer. Chem. Soc., 92, 2178, (1970).
- (8) K.E. WILZBACH
Travaux non publiés.
- (9) M.G. BARLOW, J.G. DINGWALL et R.N. MASZELDINE
Chem. Comm., 1580, (1970).
- (10) S. CAPLAIN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Résultats non publiés.

CHAPITRE II

--o0o0o0o--o0o0o0o--

RÉACTIONS DE PHOTOSUBSTITUTION ET PHOTOISOMÉRISEMENT
DES DIMÉTHYL-PYRIDINE EN PHASE LIQUIDE

—○○○○○○—

Nous avons étudié le comportement photochimique de la 3-picoline et des lutidines en solution dans le cyclohexane, d'une part pour voir si l'isomérisation observée lors de l'irradiation de la 4-picoline en phase liquide est générale pour les pyridines méthylées, et d'autre part pour essayer de lever l'ambiguïté qui existe au sujet du mécanisme réactionnel des réactions de photoisomérisation et de photosubstitution des 2- et 4-picolines.

I - RESULTATS -

La 3-picoline et les 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6- et 3,4- lutidines ont été irradiées dans les conditions données dans la partie expérimentale à la fin de ce chapitre.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus est résumé dans les tableaux I et II.

La structure des produits a été établie d'après leurs spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (Tableaux III et IV) et leurs spectres de masse.

Les spectres R.M.N. des produits de départ sont donnés dans les tableaux III et V.

TABEAU I

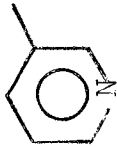
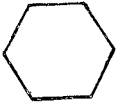
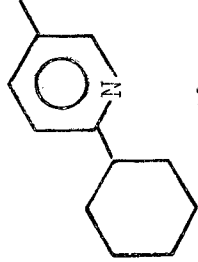
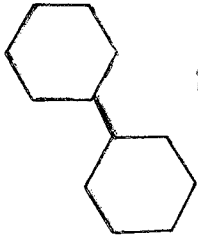
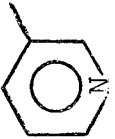

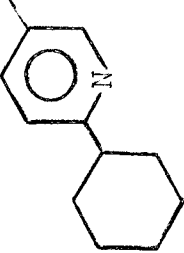

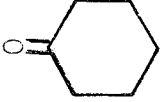
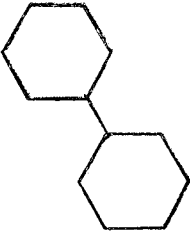
PYRIDINES	SOLVANT	PRODUITS FORMÉS PAR IRRADIATION SOUS \dot{N}_2
		 2%  5%
		<p>PRODUITS FORMÉS PAR IRRADIATION SOUS O_2</p>  2%  4%  4%  0,65%

TABLEAU II

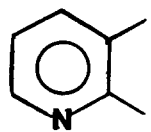

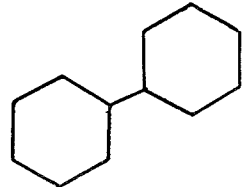
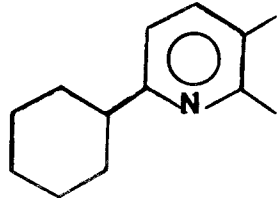
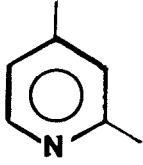
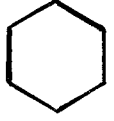
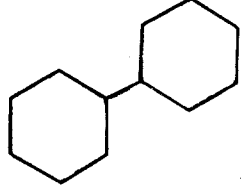
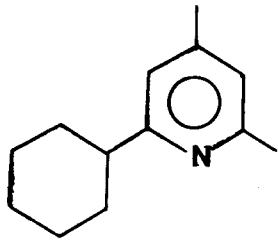
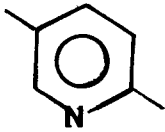
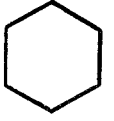
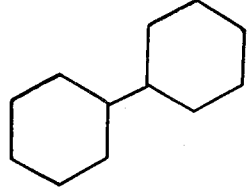
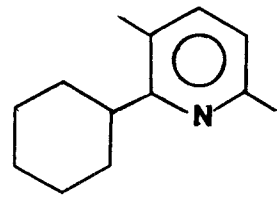
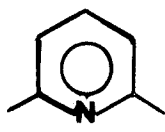
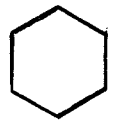
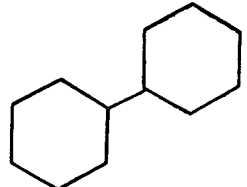
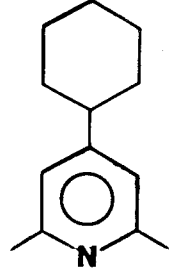
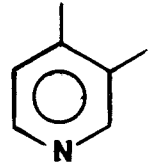

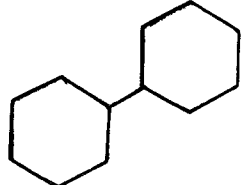
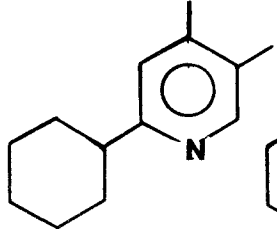
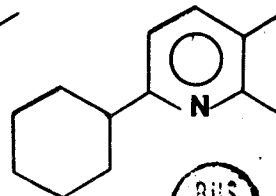
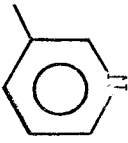
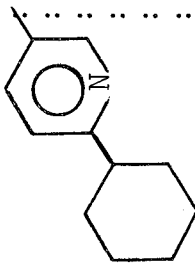
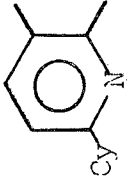
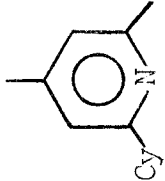
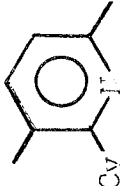
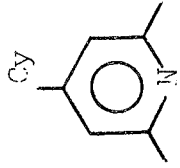
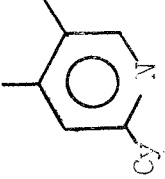
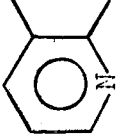
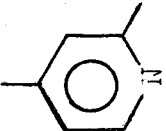
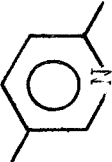
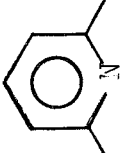
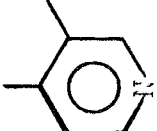
PYRIDINES	SOLVANTS	PRODUITS FORMÉS		
		 5%	 1½%	
		 5%	 4%	
		 5%	 3%	
		 5%	 4%	
		 5%	 2%	 1%

TABLEAU III

PRODUITS	H en 2,6	H en 3,5	H en 4	CH ₃	Massif cyclohexyl
 <p> Doublet mal résolu à 8,37 ppm $\Delta\nu \ 1/2 = 8 \text{ Hz}$ </p>	Quadruplet à 7,16 ppm Partie AB d'un spectre ABX $J_A = 7,5 \text{ Hz}$ $J_{BX} = 5 \text{ Hz}$ $J_{AX} = 1,5 \text{ Hz}$	Doublet à 7,50 ppm	Singulet à 2,28 ppm		
 <p> Singulet à 8,20 ppm </p>	Spectre de type AB $J_{AB} = 7,5 \text{ Hz}$ $\nu = 6,90 \text{ ppm}$ $\nu = 7,25 \text{ ppm}$		Singulet à 2,28 ppm	Massif non résolu à 1,60 ppm	

PRODUITS	H en 2,6	H en 3,5	H en 4	CH ₃ en 2,6	CH ₃ en 3,5	CH ₃ en 4	Massif cyclohexyle
		Spectre de type A B J = 7,5 Hz ν = 6,72 ppm	ν = 7,15 ppm	Singulet 2,40 ppm	Singulet 2,20 ppm		Massif non résolu 1,50 ppm
		Singulet 6,52 ppm		Singulet 2,35 ppm	Singulet 2,20 ppm		Massif non résolu 1,50 ppm
		Spectre de type A B J = 7,5 Hz ν = 6,72 ppm	ν = 7,15 ppm	Singulet 2,40 ppm	Singulet 2,22 ppm		Massif non résolu 1,50 ppm
		Singulet 6,88 ppm		Singulet 2,45 ppm			Massif non résolu 1,50 ppm
	Singulet 8,10 ppm	Singulet 6,75 ppm			Singulet 2,20 ppm		Massif non résolu 1,50 ppm

PYRIDINES	H en 2,6	H en 3,5	H en 4	CH ₃ en 2,6	CH ₃ en 3,5	CH ₃ en 4
	Doublet J = 4 Hz 8,20 ppm	Massif de 4 raies J ₁ = 8 Hz J ₂ = 4 Hz 6,90 ppm	Doublet J = 8 Hz 7,30 ppm	Singulet 2,43 ppm	Singulet 2,20 ppm	Singulet 2,20 ppm
	Doublet J = 4 Hz 8,24 ppm	Massif <i>inédit</i> résolu 6,75 ppm	Singulet 2,40 ppm	Singulet 2,40 ppm		Singulet 2,20 ppm
	Singulet 8,25 ppm	Spectre de type A B J _{AB} = 7,5 Hz v = 6,90 ppm	Spectre de type A B v = 7,25 ppm	Singulet 2,42 ppm	Singulet 2,20 ppm	
		Spectre de type AB ₂ J _{AB} = 7,5 Hz v = 6,80 ppm	Spectre de type AB ₂ v = 7,35 ppm	Singulet 2,40 ppm		
	Singulet 8,23 ppm	Doublet J = 5 Hz 6,90 ppm	Singulet		Singulet	Singulet 2,19 ppm

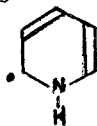
II - DISCUSSION -

1° - Les résultats obtenus lors de l'irradiation de la méthyl-3 pyridine sont en accord avec ceux obtenus en phases gazeuses pour les méthyl pyridines. En effet, il n'a jamais été observé d'isomérisation pour la méthyl-3 pyridine. D'autre part l'irradiation en présence d'oxygène vient confirmer l'hypothèse selon laquelle la recombinaison entre un radical cyclohexyle et un radical pyridinyle qui conduit à un produit d'addition a lieu dans la cage du solvant où ils viennent d'être formés par arrachement d'un hydrogène du cyclohexane par la pyridine photoexcitée. Les radicaux cyclohexyles qui s'en échappent se combinent entre eux, ou en présence d'oxygène, réagissent avec ce corps. Il y a tout lieu de penser que les radicaux pyridinyles s'échappent de la cage du solvant se réaromatisent. L'effet de l'oxygène sur le rendement de la réaction de substitution est nul. Il faut constater que, par opposition aux cas de la 2- et de la 4-picoline, il ne se forme pas de méthyl cyclohexane lors de l'irradiation de la 3-picoline dans le cyclohexane. Ceci est à rapprocher du fait que la concentration en radicaux méthyls formés par photolyse à 77°K dans CD₃OD de cette picoline est observée par R.P.E., est nettement plus faible que celle mise en évidence dans le cas des 2- et 4-picolines.

2° - Les résultats obtenus lors de l'irradiation des diméthyl pyridines en phase liquide ne permettent pas de rejeter, a priori, les mécanismes proposés par S. Caplain et A. Lablache-Combier. En effet, les mécanismes qu'ils proposent permettent de rendre compte de certains des résultats observés. Cependant, ces résultats ne permettent pas de trancher entre les deux mécanismes proposés, à savoir : passage par un azaprismane d'une part, processus de déméthylation-méthylation d'autre part.

Rappelons que l'étude par R.P.E. des méthyl et éthyl pyridines donne lieu à l'observation de signaux correspondant aux radicaux méthyle et éthyle, ce qui serait en faveur d'un mécanisme par déméthylation-méthylation. Toutefois, ces résultats ne sont pas confirmés par l'étude des diméthyl-pyridines, en effet dans aucun des cas (même dans celui de la 3-4 diméthyl pyridine où il y a isomérisation), il n'a été observé de formation de méthyl cyclohexane, comme l'ont examiné Caplain et Lablache-Combier au cours de l'étude des méthyl-2 ou -4 pyridines.

La principale constatation qui peut être faite est que l'on observe une isomérisation de 4 en 2, lors de la photosubstitution par le cyclohexane, uniquement dans le cas où les deux positions en α de l'azote sont libres. Ce qui tendrait à faire penser qu'il y aurait d'abord réaction avec le cyclohexane en position 2 à partir du radical

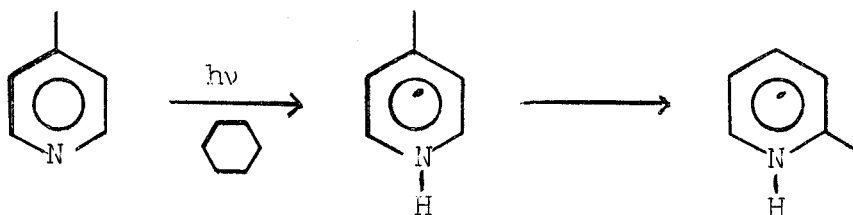


ou d'un intermédiaire du genre pyri-

dine de Dewar ou azaprismane et que cet intermédiaire se réarrangerait ensuite pour donner les produits de substitution.

Un mécanisme de ce type peut signifier :

a) Que le radical pyridinyle initialement formé se réarrange en radical pyridinyle méthylé en 2 :



Mais ceci est peu probable car, dans le cas de l'irradiation de la 4 méthyl pyridine, on aurait dû obtenir un peu de cyclohexyl 2- méthyl-4 pyridine.

b) Que le réarrangement ait lieu après addition du cyclohexane, autrement dit qu'il y ait addition, puis isomérisation ; ce qui est en désaccord avec les calculs de rendements faits dans le cas des méthyl pyridines où l'hypothèse d'une isomérisation suivie d'une addition avait été rejetée.

D'autre part, le réarrangement d'un intermédiaire dans lequel la position 4 s'isomériserait en 2 ou en 6 est à rejeter car dans ce cas la 2-4 lutidine devrait conduire à l'obtention de cyclohexyl-4 diméthyl-2,6 pyridine, alors qu'il se forme uniquement le cyclohexyl-6 diméthyl-2,4 pyridine.

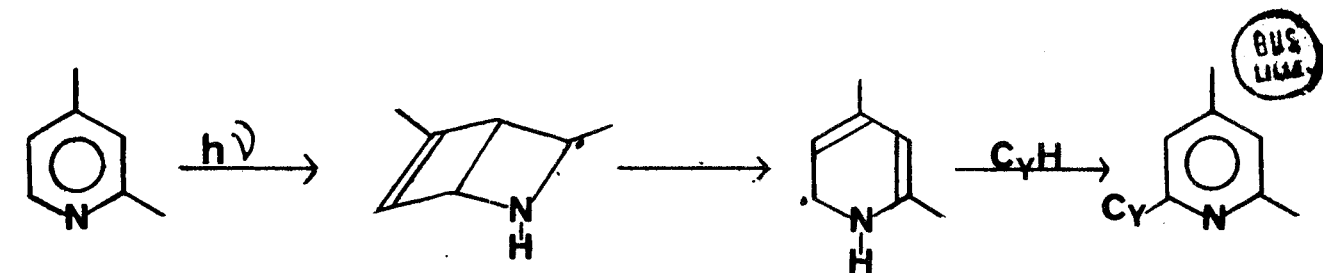
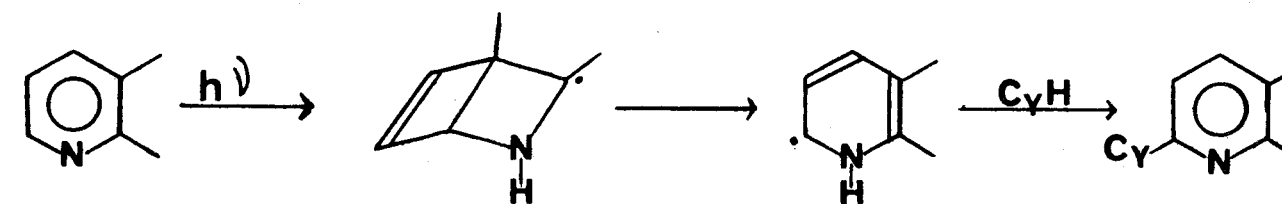
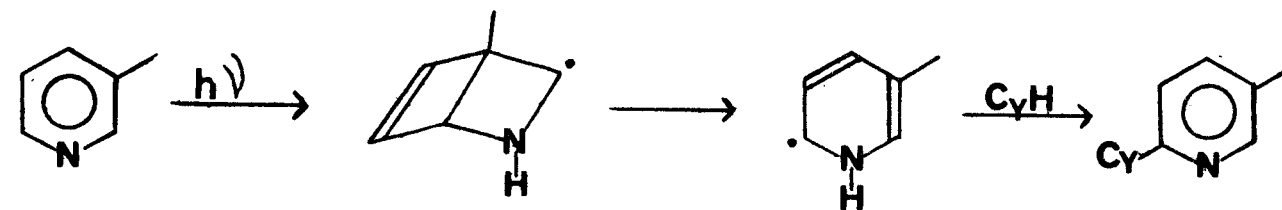
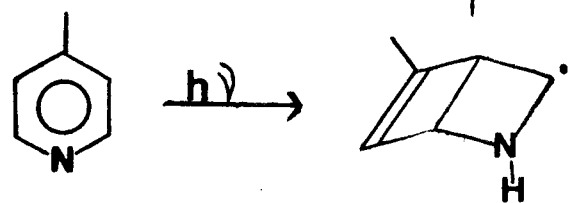
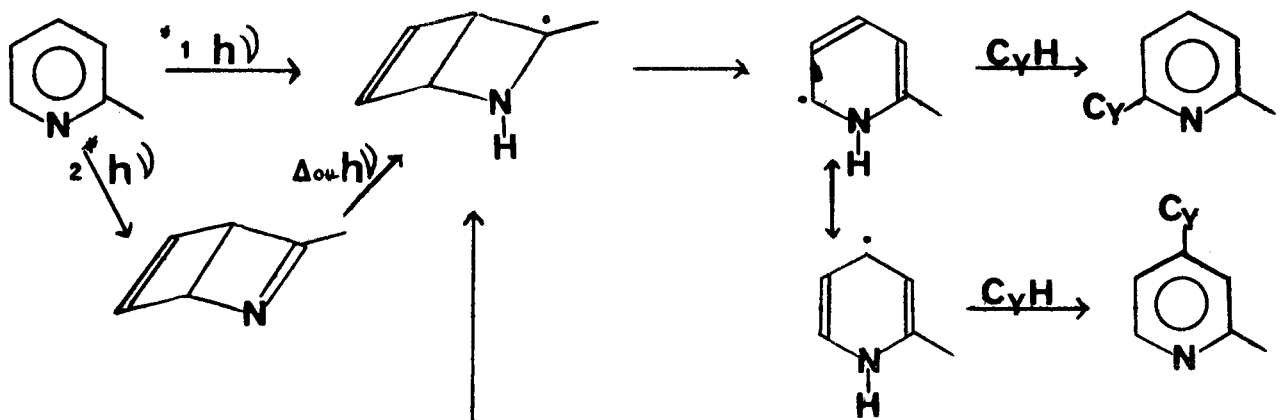
Cette constatation reste en accord avec le processus de déméthylation-méthylation proposé pour les méthyl pyridines qui se produirait non pas à partir d'un squelette pyridinique, mais à partir d'un radical dérivant d'une pyridine de Dewar.

Il suffit pour cela d'admettre que :

a) Les radicaux pyridinyles ne s'obtiennent pas directement à partir de la pyridine photoexcitée, mais par réaction avec le cyclohexane d'une pyridine de Dewar.

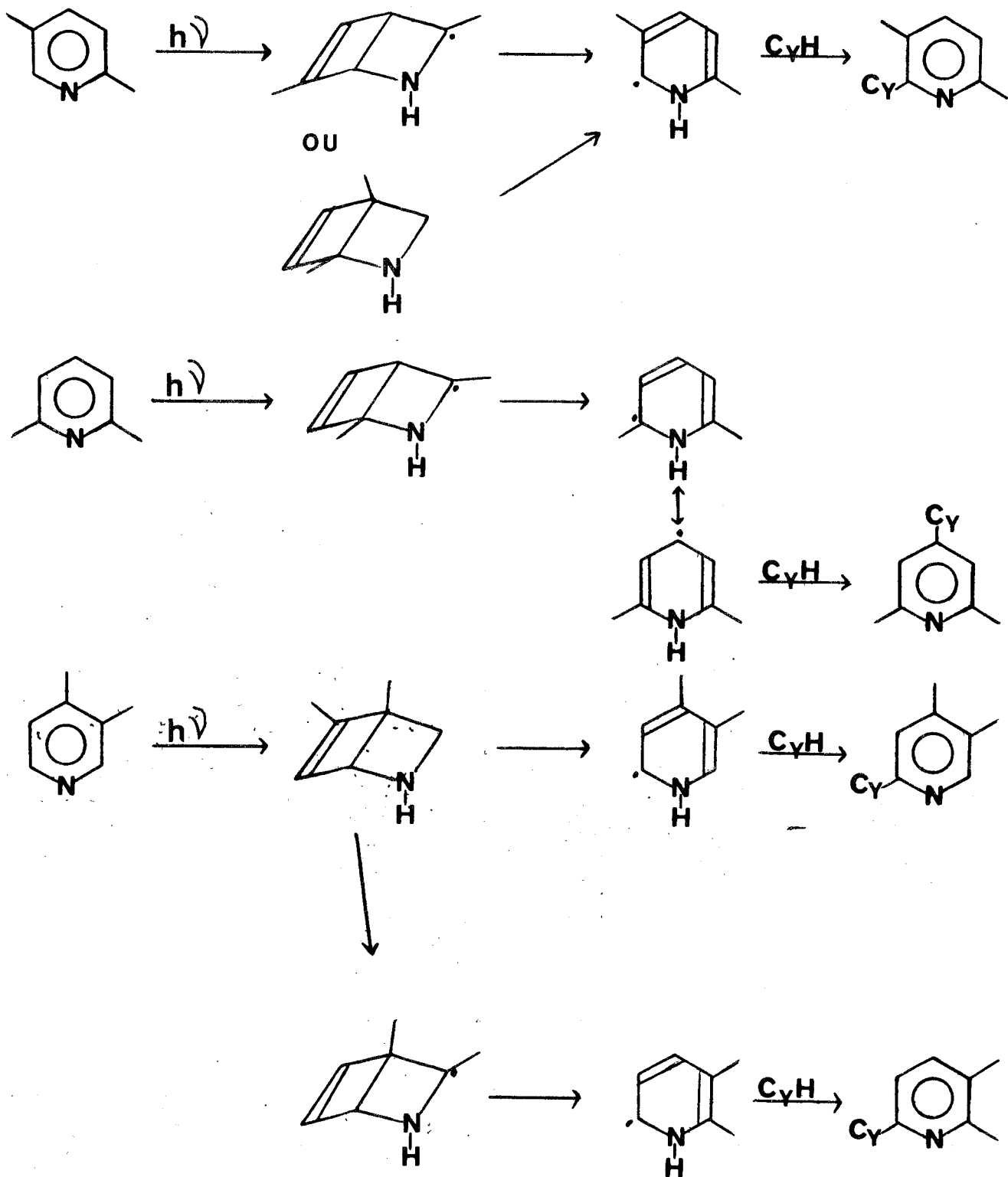
b) Les différentes méthyl pyridines conduisent aux pyridines de Dewar regroupées dans les tableaux VI et VII.

Tableau VI



BUS
L166

Tableau VII



Cy = Cyclohexyl

* Pour la clarté du schéma, le processus (2) n'a été donné que pour le premier composé.



Bien que ce schéma réactionnel soit plausible, il est à noter qu'à ce jour il n'y a pas d'autres exemples de ce type dans la littérature. En conclusion, le problème de la photoisomérisation de la pyridine reste donc entier et ne pourra être éclairci que le jour où l'on pourra dire avec certitude si la réaction a lieu ou non en totalité par un processus de déméthylation-méthylation ou passe par l'intermédiaire de composés stables du genre azaprismane ou pyridine de Dewar.

III - PARTIE EXPERIMENTALE -

1° - Pyridines utilisées :

La diméthyl-2,3 pyridine est un produit Ega Chemie. Les méthyl-3 pyridine et autres diméthyl pyridines proviennent de chez Fluka. Toutes ont été redistillées ou purifiées avant d'être employées.

Le tableau suivant donne les points d'ébullition des pyridines utilisées ainsi que les longueurs d'onde maximale d'absorption ultra-violette et les coefficients d'extinction molaire correspondant dans le cyclohexane.

PYRIDINES	t°C	λ max. Å	log ϵ
Méthyl-3 pyridine	143-4	2570	1,9
Diméthyl-2,3 pyridine	160	2650	2,77
Diméthyl-2,4 pyridine	159	2600	2,2
Diméthyl-2,5 pyridine	157	2685	2,83
Diméthyl-2,6 pyridine	143	2650	2,52
Diméthyl-3,4 pyridine	176-7	2600	1,92
Diméthyl-3,5 pyridine	171	2680	2,56

- Purification de la méthyl-3 pyridine : (Vogel p. 178)

La purification de la méthyl-3 pyridine est basée sur la plus grande réactivité des positions 2 et 4 du noyau pyridinique, par rapport aux autres positions, avec les anhydrides d'acides.



Même réaction avec la position 4.

Les traces d'hydrocarbures aromatiques sont éliminées par entraînement à la vapeur. On ajoute 100g de méthyl-3 pyridine à 300 cm³ d'une solution à 5% acide chlorhydrique. La solution obtenue est entraînée à la vapeur pour supprimer les hydrocarbures aromatiques restants. On recueille environ 500 cm³ de distillat.

La solution est ensuite refroidie et rendue basique par addition de 100g de soude. On décante, la méthyl-3 pyridine restant en solution est extraite à l'éther (3 fois 50 cm³) de la phase aqueuse. La méthyl-3 pyridine est séchée sur carbonate de potassium, l'éther est ensuite évaporé ; la solution restante est distillée. On distille d'abord un azéotrope eau-méthyl pyridine (point d'ébullition 90°C) qui est suivi par de la méthyl-3 pyridine et les autres méthyl pyridines.

Ensuite, 100g de méthyl-3 pyridine sont chauffés à reflux durant 10 heures avec 25g d'anhydride acétique et 25g d'anhydride phtalique. On obtient un produit de réaction marron foncé. Ce produit de réaction est rendu basique par addition de 50g de soude en solution dans 150 cm³ d'eau distillée. La méthyl-3 pyridine est entraînée à la vapeur ; elle est séparée de la phase aqueuse comme ci-dessus. Elle est ensuite distillée (point d'ébullition 143°C sous 760 mm de mercure).

2° - Irradiation en phase liquide :

Des solutions à 1% de pyridine dans le cyclohexane ont été irradiées pendant 24 heures dans un réacteur Rayonnet équipé de lampes fortement monochromatiques à 2537 Å. Le réacteur en quartz contient 1,5 l de solution. Un barbotage d'azote est assuré dans le réacteur pour chasser l'oxygène en solution. Lorsque l'irradiation est terminée, on distille le solvant. Le résidu est filtré sur alumine neutre de manière à éliminer la plus grosse partie des polymères formés au cours de la réaction. Pour les lutidines, les produits de réaction sont ensuite isolés par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant = éther éthylique + éther de pétrole). En ce qui concerne la 3-picoline, ses produits de réaction, d'une part sous courant d'azote, d'autre part sous courant d'oxygène, ont été séparés par chromatographie en phase vapeur sur un AUTOPREP A 700 équipé d'une colonne à 10% de carbowax.

a) Irradiation de la méthyl-3 pyridine sous courant d'azote :

On obtient deux produits :

- Bicyclohexyle avec un rendement de 5%
- Méthyl-3 cyclohexyl-6 pyridine avec un rendement de 2%.

b) Irradiation de la méthyl-3 pyridine sous courant d'oxygène :

- Formation de → bicyclohexyle (rendement 0,65%)
- méthyl-3 cyclohexyl-6 pyridine (rendement 2%)
- cyclohexanone (4%)
- cyclohexanol (4%)

c) Irradiation de la diméthyl-2,3 pyridine sous courant d'azote :

- Formation de → bicyclohexyle (rendement 5%)
- diméthyl-2,3 cyclohexyl-6 pyridine (rendement 1%).

d) Irradiation de la diméthyl-2,4 pyridine sous courant d'azote :

- Formation de → bicyclohexyle (rendement 5%)
- diméthyl-2,4 cyclohexyl-6 (rendement 4%)

e) Irradiation de la diméthyl-2,5 pyridine sous courant d'azote :

- Formation de → bicyclohexyle (rendement 5%)
- diméthyl-2,5 cyclohexyl-6 pyridine (rendement 3%)

f) Irradiation de la diméthyl-2,6 pyridine sous courant d'azote :

- Formation de → bicyclohexyle (rendement 5%)
- diméthyl-2,6 cyclohexyl-4 pyridine (rendement 4%)

g) Irradiation de la diméthyl-3,4 pyridine sous courant d'azote :

- Formation de → bicyclohexyle (rendement 5%)
- diméthyl-3,4 cyclohexyl-6 pyridine (rendement 2%)
- diméthyl-2,3 cyclohexyl-6 pyridine (rendement 1%)

Les rendements sont donnés par rapport à la pyridine de départ correspondante. Tous les produits formés, sauf le bicyclohexyle, le cyclohexanol et la cyclohexanone, qui ont été caractérisés par chromatographie en phase gazeuse, ont été isolés puis caractérisés par leurs spectres de masse et de résonance magnétique nucléaire (cf. tableaux III et IV).

Les isomères diméthyl-2,5 cyclohexyl-6 pyridine et diméthyl-2,3 cyclohexyl-6 pyridine possédant les mêmes spectres R.M.N. ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse grâce à leur temps de rétention différent sur les colonnes et appareils suivants :

- AUTOPREP A 700, équipé d'une colonne à 10% CARBOWAX 20 M sur Chromosorb W.

- GIRDEL 75 F.H., équipé d'une colonne semicapillaire CARBOWAX 20 M + KOH 10%.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ont été enregistrés sur le spectromètre "JEOL C.60HL" du laboratoire de Physique de l'U.E.R. de Pharmacie de Lille (solvant CCl_4 , référence interne T.M.S.).

--ooo0ooo--

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I

—○○○○○○—○○○○○○—

LA POLARISATION NUCLÉAIRE DYNAMIQUE INDUITE CHIMIQUEMENT (C.I.D.N.P.)

PRINCIPE ET APPLICATIONS

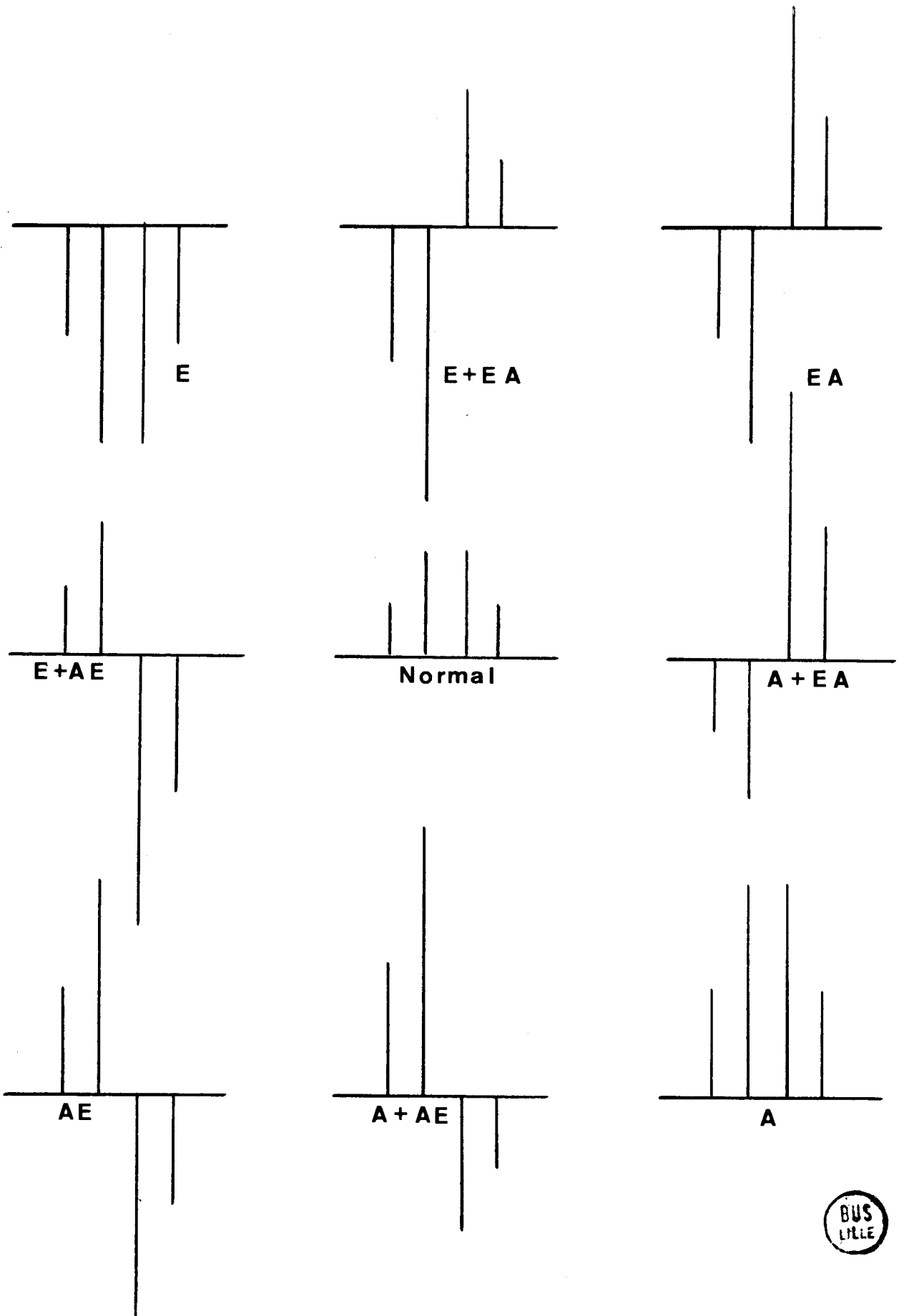
==0000000==

I - HISTORIQUE ET PHENOMENE -

En 1967, Fischer, Bargon et Johnson (1) et indépendamment Ward et Lawler (2), ont publié des spectres de résonance magnétique nucléaire de systèmes en réaction qui présentaient des transitions avec des intensités inhabituelles. Il fut montré que ces transitions provenaient de produits diamagnétiques de réactions faisant intervenir comme intermédiaires des radicaux libres.

En plus des raies d'émission, ces spectres présentent des raies d'absorption d'intensité parfois inhabituellement forte, images de l'écart des populations des niveaux des états de spin nucléaire par rapport aux populations à l'équilibre thermique. Suivant les conditions de polarisation, un multiplet de raies peut montrer de l'émission (E) ou de l'absorption exaltée (A) pour chaque raie (polarisation "nette"), ou bien E pour certaines raies et A pour les autres. Quand on obtient un multiplet de cette sorte, on dit que la polarisation est du type "effet de multiplet". La forme la plus pure de cette polarisation, pour un spectre du premier ordre, est celle qui a autant de raies E que de raies A. L'ordre dans lequel chacune des polarisations (E ou A) apparaissent avec l'accroissement du champ magnétique (c'est-à-dire lors d'un balayage spectral normal), est particulièrement intéressant et permet de déterminer la phase qui peut être soit EA, soit AE. Finalement, la combinaison de la polarisation nette et des effets de multiplet dans un même spectre peut aussi se produire. Des exemples de types extrêmes de polarisation et de leurs combinaisons sont donnés dans la figure I.

fig. 1



Après les premières observations, le modèle initialement proposé (3-5) pour expliquer le phénomène reposait sur la relaxation transverse électron - noyau (effet Overhauser) (6) dans les intermédiaires radicalaires.

Le défaut du modèle Overhauser devint vite apparent et aucune modification raisonnable ne permit de faire coïncider la théorie et l'expérience. En particulier l'exaltation des polarisations observées était plus grande que celles permises par le modèle Overhauser, qui en outre n'expliquait pas l'effet de multiplet.

En 1969, Kaptein et Oosterhoff (7) d'une part, Closs (8) d'autre part, proposaient une nouvelle théorie basée sur les interactions faibles dans un couple de radicaux. Un grand nombre d'expériences furent menées dans différents laboratoires pour tester cette théorie et l'on peut dire maintenant que toutes les données publiées ont été vérifiées non seulement qualitativement mais encore quantitativement. C'est donc cette théorie que nous allons résumer. Nous ne donnerons ici que les aspects qualitatifs avec une explication très simple du modèle. Des études plus approfondies de cette théorie sont données dans la littérature (9-14, 32, 33, 34, 35).

II - THEORIE DU COUPLE DE RADICAUX : ASPECTS QUALITATIFS -

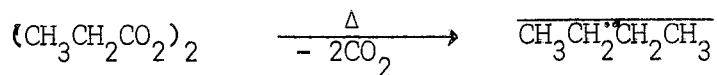
Cette théorie de la C.I.D.N.P. est basée sur plusieurs processus bien connus en Chimie Radicalaire. La figure II donne un aperçu des réactions qui peuvent amener à l'observation d'un spectre de C.I.D.N.P.. L'intermédiaire central de ce schéma est le couple de radicaux $\overline{R_1^* R_2^*}$. Il peut être formé soit par décomposition unimoléculaire, soit par réaction bimoléculaire des molécules précurseurs, ou par rencontre aléatoire de radicaux libres diffusants (figure III). Ensuite, ces couples peuvent, soit s'unir pour donner des produits de combinaison ou de dismutation, soit se séparer en radicaux libres qui peuvent être piégés par un corps adéquate (SX), ou peuvent conduire à d'autres produits de réactions radical-radical après avoir formé d'autres couples.

Le couple de radicaux $\overline{R_1^* R_2^*}$ peut être formé à partir de réactions de précurseurs dans un état électronique singulet (S), ou à partir de réactions de précurseurs dans un état électronique triplet (T).

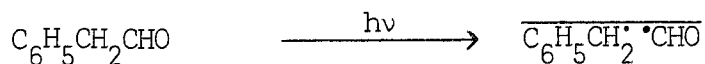
La formation à partir d'une rencontre aléatoire sera notée (F).

I - DÉCOMPOSITION UNIMOLÉCULAIRE :

- Précurseur singulet (16,36)

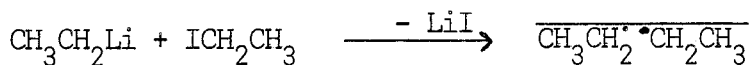


- Précurseur triplet (20)

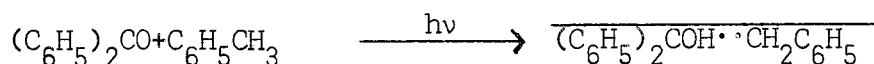


II - RÉACTION BIMOLÉCULAIRE :

- Précurseur singulet (37)



- Précurseur triplet (38)



III - RENCONTRE DIFFUSIVE DE RADICAUX CRÉÉS INDÉPENDAMMENT : (21)

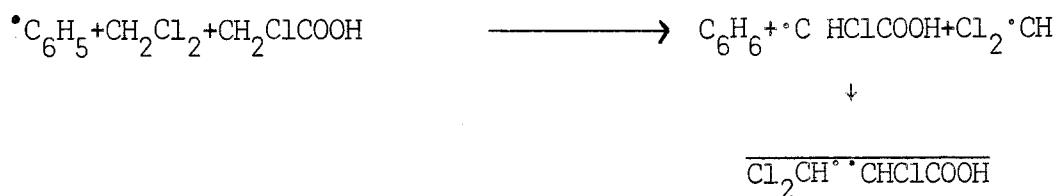


FIGURE III : EXEMPLES DES DIFFÉRENTS PROCESSUS DE FORMATION D'UN COUPLE DE RADICAUX.



Il va de soi que seuls les couples de radicaux dans un état singulet peuvent conduire aux produits de combinaison ou de dismutation (produit de cage (c)) et que (tout au moins dans le cas où l'état triplet est répulsif, cf. 13a, p.64), les produits de fuite (c) ne peuvent provenir que de couples dans un état triplet.

Cela implique donc un rapide passage intersystème à l'intérieur du couple juste après sa formation. Le passage intersystème est principalement dû aux interactions hyperfines dépendant du spin nucléaire, ainsi qu'aux interactions Zeeman électroniques. Après la formation du couple dans le champ magnétique d'un spectromètre de résonance magnétique nucléaire, les deux spins des électrons non appariés ont un mouvement de précession autour de l'axe du champ magnétique à partir d'une phase angulaire définie qui varie avec l'état électronique de départ.

La figure IV montre une représentation schématique du mouvement des deux vecteurs spins électroniques (S_1 et S_2) qui sont faiblement couplés l'un avec l'autre, mais fortement avec le champ magnétique. Les trois sous-états magnétiques de l'état triplet T diffèrent par les composantes Z du spin résultant (0, ± 1), tandis que dans l'état singulet S, toutes les composantes des deux spins électroniques s'annulent. Donc pour obtenir un mélange des états S et T_0^* , il faut qu'il y ait une rotation autour de l'axe Z de l'un des vecteurs spins électroniques par rapport à l'autre. Le champ magnétique net dans la direction Z, ressenti par un électron, est la somme du champ magnétique appliqué à H_0 et du champ interne dû aux spins nucléaires proches et au mouvement orbital électronique. Les fréquences de précessions ou de Larmor des spins S_1 et S_2 autour de l'axe Z sont données par l'équation (1) et (1') et leur différence par l'équation (2).

* En effet, dans les champs magnétiques tels que ceux utilisés en résonance magnétique de haute résolution, qui sont beaucoup plus importants que les champs internes (i.e supérieur à quelques centaines de gauss), les composantes du champ hyperfin dans le plan XY seront essentiellement nulles, cela ne permettra donc pas les mélanges des états T_{+1} et T_{-1} avec l'état S.

$$\omega_{S_1} = g_1 \beta H_0 + \sum a_1 m_1 \quad (1)$$

$$\omega_{S_2} = g_2 \beta H_0 + \sum a_2 m_2 \quad (1')$$

$$\omega_{S_1} - \omega_{S_2} = 2\delta = \beta(g_1 - g_2) H_0 + (\sum a_1 m_1 - \sum a_2 m_2) \quad (2)$$

où β est le magnéton de Bohr,

g_i le facteur g du radical,

a_i la constante hyperfine de couplage de l'interaction électron noyau

m_i le nombre quantique magnétique.

Le premier terme dans l'équation (2) provient de l'interaction Zeeman dans le cas où les facteurs g des deux électrons sont différents et le second terme provient de l'interaction hyperfine.

Si les deux électrons non appariés dans les radicaux ont les projections de leurs spins dans le plan XY séparées d'un angle $\phi(0)$ à $t = 0$, après un temps τ , l'angle entre les spins sera $\phi(\tau) = \phi(0) + 2 \delta \tau$.

Comme $\phi = 0$ et 180° correspondent aux états T_0 et S , si $\delta \neq 0$ un couple qui s'est formé dans un état singulet montrera un certain caractère triplet au bout d'un certain temps et vice versa (figure V). Par ailleurs, l'importance du mélange des états dépendra de la différence des facteurs g et de celle des champs hyperfins caractérisant S_1 et S_2 .

Le premier terme montre la dépendance du passage intersystème vis-à-vis du champ et le second vis-à-vis du spin nucléaire. Le taux de réaction d'un couple de radicaux sera proportionnel à la probabilité de son état singulet, Ψ_S , qui pour des temps plus petits que 10^{-8} sec. s'exprimera, à un temps τ , en fonction de δ et de ses probabilités de trouver le couple dans un état S ou T_0 au moment de sa formation ($\Psi_S(0)$ et $\Psi_T(0)$).

$$\Psi_S(\tau) = \Psi_S(0) - \{\Psi_S(0) - \Psi_T(0)\} \delta^2 \tau^2 \quad (3)$$

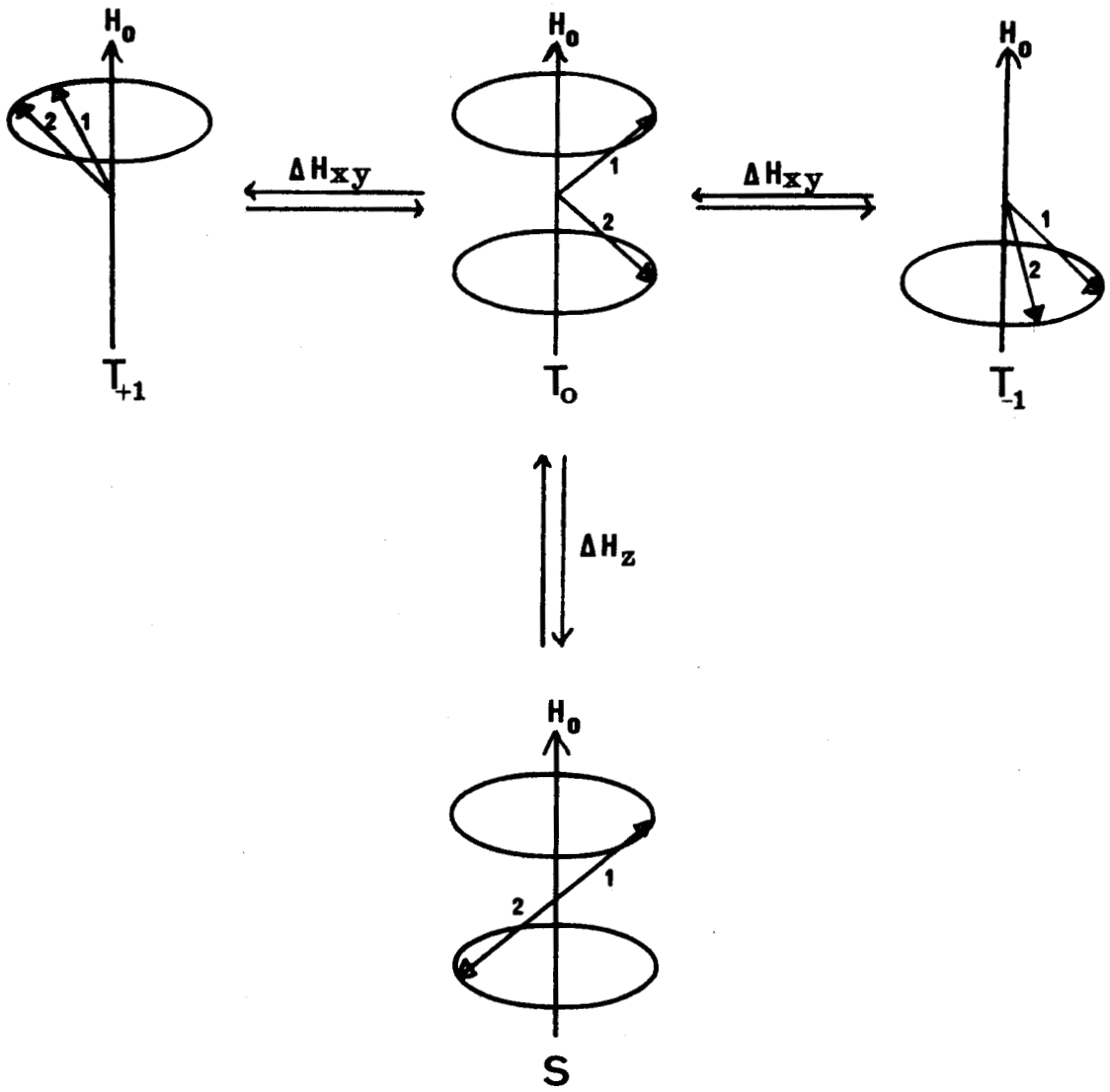


fig. IV

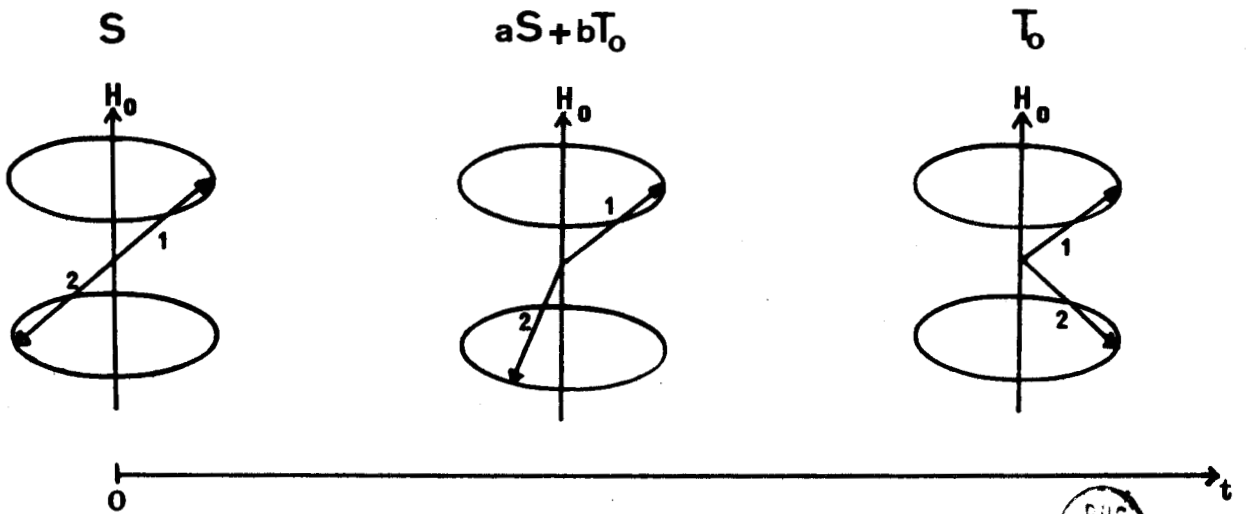


fig. V

Pour un couple formé dans un état singulet, l'équation (3) devient :

$$\Psi_S(\tau) = 1 - \delta^2 \tau^2$$

et dans le cas d'un état triplet au départ, on obtient :

$$\Psi_S^T(\tau) = \delta^2 \tau^2$$

Une étude approfondie de ce modèle montre que les deux termes de l'équation (2) doivent être pris en considération pour tenir compte des réactions dues à la sélection de spins observée, puisque le déphasage induit par la différence des facteurs g peut être soit annulée, soit renforcée par le champ hyperfin provenant de noyaux ayant des spins opposés.

Les effets que cette annulation et ce renforcement ont sur les populations des états de spins nucléaires dans les couples de radicaux S et T_0 , peuvent être facilement démontrés avec deux modèles simplifiés.

- Considérons un couple de radicaux formé dans l'état S , dans lequel l'électron du radical 1 a un mouvement de précession plus lent dans le champ externe (H_0) que celui du radical 2 (i-e g_1 inférieur à g_2). Après un certain temps (qui dépend de l'importance de δ), le mouvement de précession plus rapide de l'électron 2 amènera le couple dans l'état T_0 .

- Si, cependant, le radical 1 possède un proton avec $m_1 = -1/2$ couplé à l'électron avec une constante hyperfine négative, le champ hyperfin s'ajoutera au champ externe, ce qui amènera une fréquence de précession relativement plus importante pour l'électron sur le radical 1, une plus petite valeur de δ et, par conséquent, un temps plus long pour atteindre l'état triplet.

- Si $m_1 = +1/2$, l'opposition des champs externes et hyperfins amènera une fréquence de précession plus lente, un plus grand δ et un passage intersystème plus rapide.

Donc dans le cas de $m_1 = -1/2$, les couples de radicaux ayant un caractère singulet plus marqué, auront une plus forte chance de donner des produits qui auront une surpopulation de l'état nucléaire $-1/2$ et ils montreront une émission nette (E). Les couples T_0 , enrichis en état $+1/2$, auront une vie plus longue et une plus grande probabilité de dissociation ou de piégeage.

Le produit de fuite montrera donc une absorption exaltée (A).

Le même raisonnement s'applique à un couple formé dans un état T. Dans ce cas, les produits de cage seront enrichis en état $+1/2$ (A) et les produits de fuite le seront en état complémentaire $-1/2$ (E), puisque l'état $m_1 = +1/2$ amènera un passage intersystème plus rapide vers le caractère singulet que ne le ferait l'état $-1/2$.

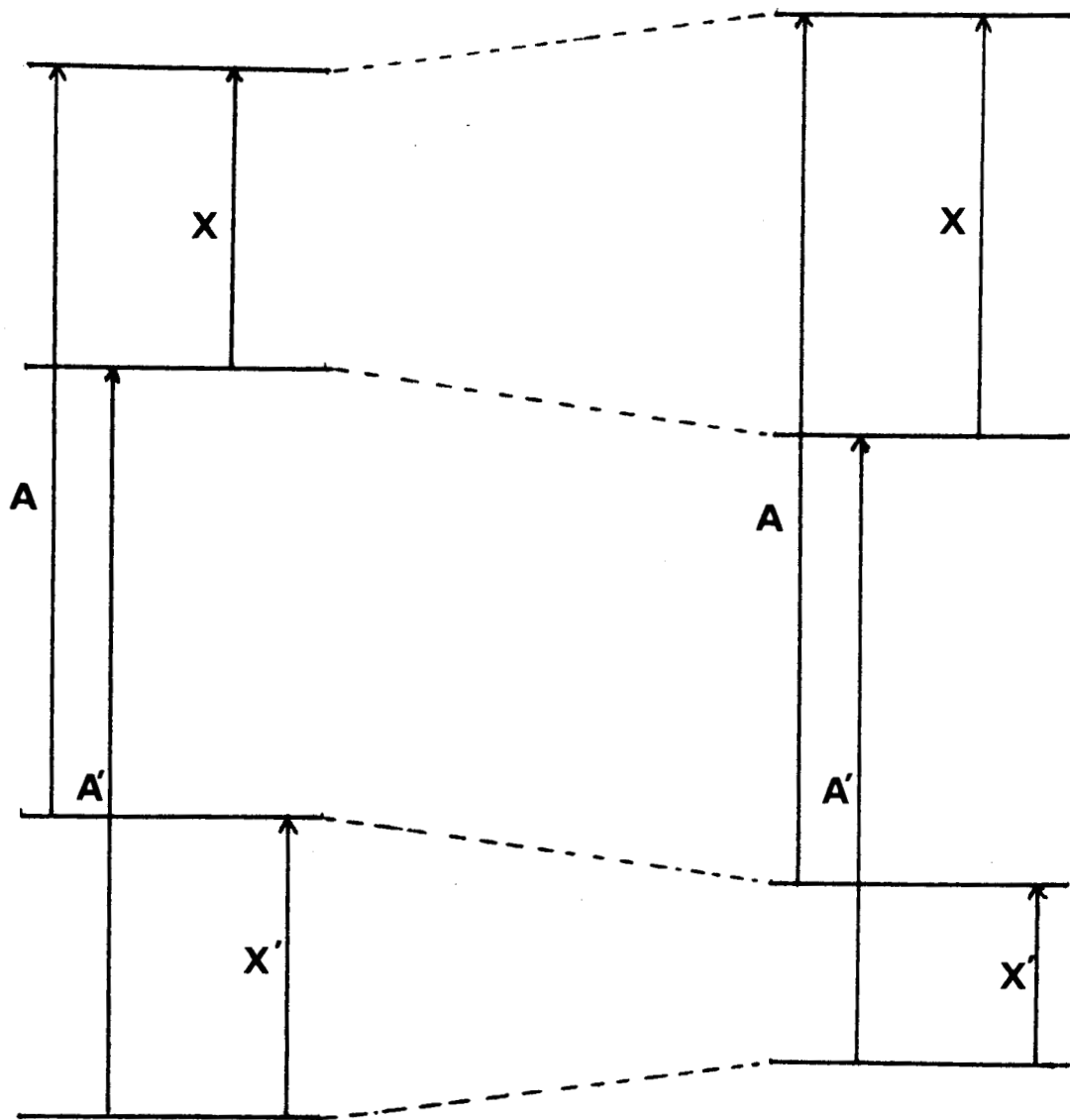
On aura donc les polarisations inverses de celles obtenues à partir du couple S.

Un effet de multiplet pur proviendra de couples de radicaux ayant des facteurs g de valeurs égales ou très voisines. Puisque $\Delta g = 0$, en absence de tout autre effet c'est uniquement le champ hyperfin qui pourra induire ce passage intersystème. Les couples qui posséderont les radicaux dont les champs hyperfins auront la plus grande chance d'être différents du champ hyperfin moyen de tous les états, seront ceux qui induiront le plus probablement le passage intersystème. Ces couples sont ceux qui possèdent les radicaux ayant la valeur absolue de champs hyperfins la plus grande et qui aboutissent à une distribution symétrique de la population des états de spins de part et d'autre du champ hyperfin nul (pour les spectres du premier ordre). Pour un système à deux spins avec un proton en α de l'électron célibataire (a inférieur à 0) et un en β (a supérieur à 0), les champs hyperfins les plus forts résultent des niveaux nucléaires internes ($\Sigma m = 0$). Si les deux protons sont couplés avec une constante de couplage spin-spin nucléaire positive, à partir d'un couple S, le produit de cage montrera un effet de multiplet de phase EA et le produit de fuite une phase AE. Si l'on part d'un couple formé dans un état triplet, les plus grandes valeurs Σa induiront un mélange avec l'état S et on aura le produit de cage avec une phase AE inverse de la polarisation dans le couple S (figure VI et VII)* ; il est nécessaire de considérer

* Bien que la figure VII représente un renversement de spin complet, ceci n'est pas exact puisque dans le champ magnétique d'un spectromètre usuel seul le mélange S. T_0 intervient. Néanmoins, ce modèle montre bien l'idée de base.

$J = 0$

$J > 0$



$A + A'$

$X + X'$

A

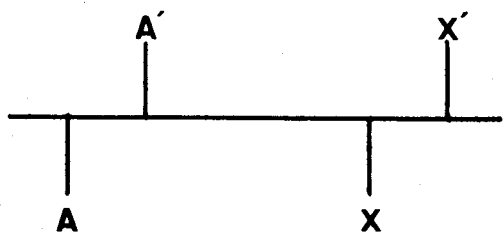
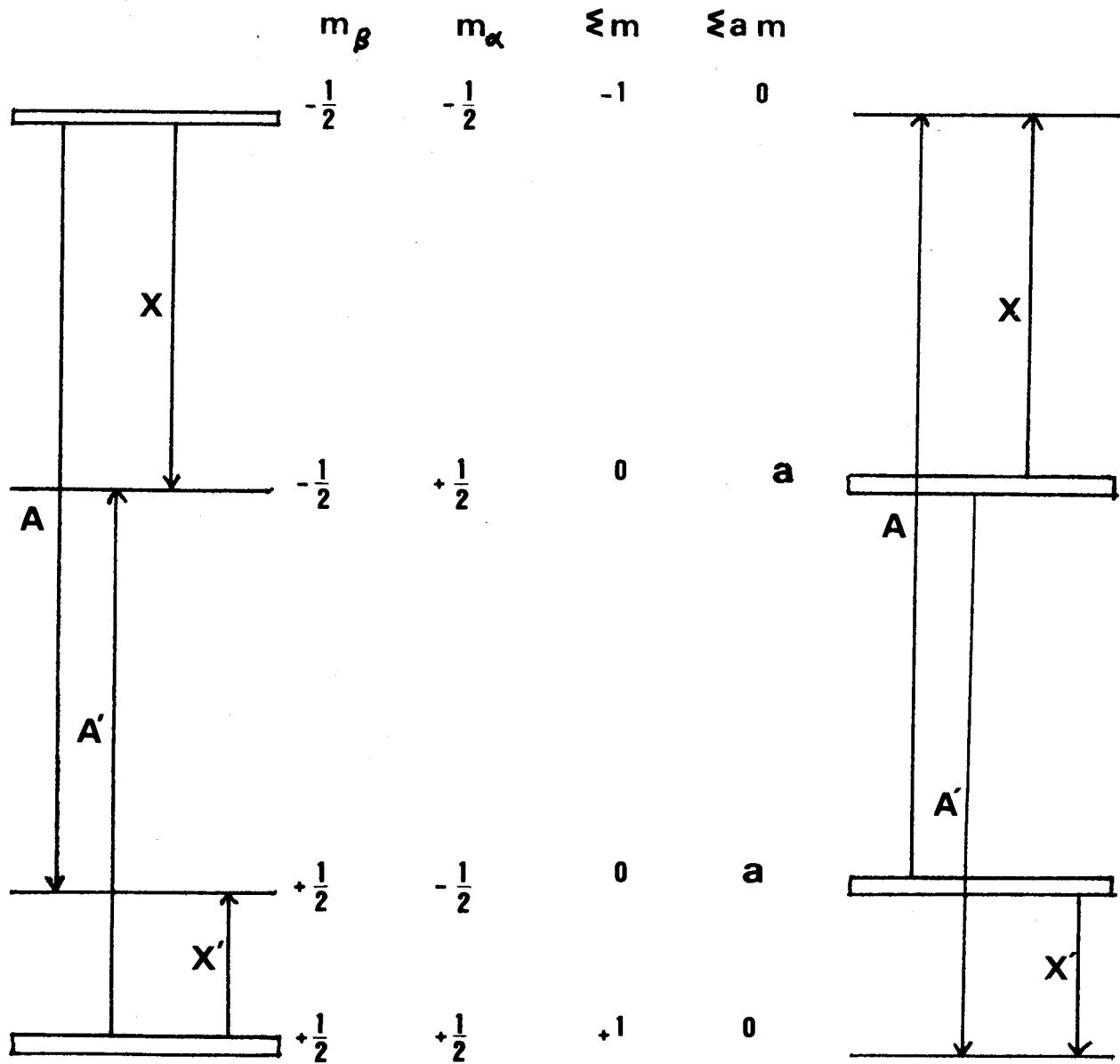
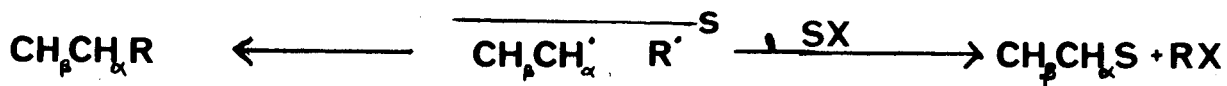
A'

X

X'



fig. VI



$J > 0$

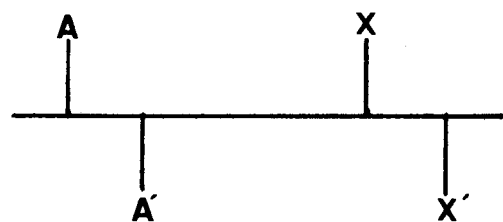


fig. VII

un couple formé par une rencontre aléatoire de deux radicaux libres. Statistiquement il y a autant de chances pour que ce couple se forme dans un état S que dans un état T et, a priori, le mélange S-T₀ sera compensé par le mélange T₀-S, ceci n'amenant pas de sélection de spin. Cependant, les états T ont une durée de vie plus longue que les états S. Par conséquent, ces couples auront un caractère T₀ dominant et les spectres de C.I.D.N.P. des produits, provenant d'un couple formé par une rencontre diffusive, seront les mêmes que ceux provenant d'un couple formé à partir d'un précurseur dans un état triplet.

En résumé, si $\Delta g = 0$, la polarisation nette sera annulée et on verra seulement l'effet de multiplet. Par contre, si Δg est grand, l'effet de multiplet peut être caché par la polarisation nette.

III - PREVISIONS QUALITATIVES DES SPECTRES DE C.I.D.N.P. : REGLES DE KAPTEIN -

On a vu, dans le développement qualitatif du phénomène, que l'on peut prévoir les spectres en considérant quatre paramètres :

- le signe de la constante hyperfine de couplage
- le signe de g
- le signe de la constante de couplage spin-spin nucléaire
- la multiplicité du couple de radicaux à sa formation

Des règles basées sur ces considérations ont été faites sous forme tabulaires (11) et sous la forme plus commode de formules (9,15) pour déterminer soit la polarisation nette E ou A, soit l'effet de multiplet EA ou AE. Kaptein (15) a rationalisé les observations pour les spectres du premier ordre. Ses prévisions sont basées sur le signe (positif ou négatif) de chacune des deux quantités Γ_{ne} et Γ_{me} . Les signes de ces expressions sont donnés par le produit arithmétique des signes de différents paramètres. Pour l'effet net Γ_{ne} et pour l'effet de multiplet Γ_{me} , les formules de Kaptein sont les suivantes :

- Effet net pour le proton i :

$$\Gamma_{ne_i} = \mu \cdot \epsilon \cdot (g_1 - g_2) a_i \quad (4)$$

$$\Gamma_{ne_i} = + \quad \text{Absorption} \quad (A)$$

$$\Gamma_{ne_i} = - \quad \text{Emission} \quad (E)$$

- Effet de multiplet pour les protons i et j :

$$\Gamma_{me_{ij}} = \mu \cdot \epsilon \cdot a_i \cdot a_j \cdot J_{ij} \cdot \sigma_{ij} \quad (5)$$

$$\Gamma_{me_{ij}} = + \quad \text{multiplet E/A}$$

$$\Gamma_{me_{ij}} = - \quad \text{multiplet A/E}$$

Les paramètres μ , ϵ et σ_{ij} se rapportent aux réactions concernées et ont les signes suivants :

$$\mu \left\{ \begin{array}{l} + \text{ quand le couple de radicaux est formé à partir d'un état triplet (T) ou par rencontre diffusive de deux radicaux (F)} \\ - \text{ quand le couple est formé à partir d'un état singulet (S)} \end{array} \right.$$

$$\epsilon \left\{ \begin{array}{l} + \text{ pour les produits de recombinaison (c)} \\ - \text{ pour les produits de fuite (e)} \end{array} \right.$$

$$\sigma_{ij} \left\{ \begin{array}{l} + \text{ si les noyaux i et j appartiennent au même radical} \\ - \text{ s'ils appartiennent à des radicaux différents.} \end{array} \right.$$

De plus, on a les signes suivants :

$$a_i, a_j \left\{ \begin{array}{l} + \text{ selon le signe des constantes hyperfines de couplage} \\ \text{ou} \\ - \text{ (déterminé par R.P.E. dans le cas de radicaux libres} \\ \text{stables)}. \end{array} \right.$$

$$J_{ij} \left\{ \begin{array}{l} + \text{ suivant le signe de la constante de couplage nucléaire} \\ \text{ou} \\ - \text{ (déterminé par R.M.N.)}. \end{array} \right.$$

$$\Delta g = g_1 - g_2 \left\{ \begin{array}{l} + \text{ signe donné en désignant le radical portant le proton } i \\ \text{comme le radical } 1 \\ \text{ou} \\ - \text{ (les valeurs de } g \text{ sont obtenues à partir de données} \\ \text{R.P.E.)}. \end{array} \right.$$

Des exemples d'application de ces règles sont donnés dans la littérature (9,13,16 20) et l'on peut constater que la majorité des spectres de C.I.D.N.P. publiés coïncident avec les prévisions des équations (4) et (5). Cependant, on trouve des exceptions (21) et il apparaît que l'équation (5) en particulier peut introduire des résultats erronés pour de fortes valeurs de $(g_1 - g_2)$ (Δg supérieur à 0,005). Dans ces cas là, il vaut mieux faire une simulation complète des massifs de C.I.D.N.P..

Ces règles seront vérifiées tant que :

- a) uniquement deux groupes de noyaux équivalents seront pris en considération.
- b) les précurseurs des couples de radicaux proviendront de l'un des états S, T ou F, mais pas d'un mélange inégal de S et T par exemple.
- c) les spectres seront du premier ordre.

IV - UTILISATION -

Les informations que l'on peut obtenir sont d'une part sur les mécanismes réactionnels, et d'autre part sur la structure des produits et radicaux.

1° - Application mécanistique de la C.I.D.N.P. :

Nous donnons ici une liste rapide des renseignements qui peuvent être tirés de l'observation d'un spectre C.I.D.N.P. :

- Les produits qui donnent lieu à un phénomène de C.I.D.N.P., sont formés par un mécanisme radicalaire. Aussi trivial que cela puisse paraître, cette information est très importante pour le chimiste organicien. La première publication de Ward et Lawler (2) a permis d'établir la nature radicalaire des réactions des halogénures d'alkyl et des organolithiens.

- Il est possible d'identifier le couple de radicaux à partir duquel est formé le produit de réaction. Si un produit peut être formé de plusieurs façons, le spectre permettra d'identifier celle qui est correcte. Un exemple est donné par Closs et Paulson (22) sur les photoréactions d'aldéhydes et de cétones aromatiques.

- La multiplicité (S ou T) du précurseur du couple peut être connue. Kaptein (23) a étudié la décomposition photosensibilisée de peroxyde à partir des deux états excités S et T.

- On peut distinguer les produits provenant d'un couple créé dans un état singulet de ceux produits par une rencontre diffusible (couples F). Un premier exemple fut rapporté par Closs et Trifunac (24) qui ont observé des polarisations inverses dans des produits provenant des mêmes couples de radicaux, mais créés de façon différente.

- On peut aussi mettre en évidence des réactions "invisibles", c'est-à-dire que les produits obtenus sont les mêmes que les réactants (53) ; par exemple, l'échange d'atomes d'iode dans la réaction des radicaux alkyles avec les iodures d'alkyle (25) et l'addition réversible de radicaux au styrène (26).

- On peut étudier les réactions rapides et compétitives et les processus dynamiques dans les radicaux.

Utilisation du piégeage des radicaux, réarrangements et fragmentation (27).

- Les réactions secondaires peuvent donner lieu à des polarisations plus importantes que la réaction principale. C'est ce qui se passe dans le cas de la formation du benzène à partir du peroxyde de benzoyle où la polarisation résulte d'une réaction secondaire qui représente 4% de la réaction totale (17).

- Les comportements diffusifs des couples de radicaux en solution peuvent être étudiés. Cet aspect n'a pas encore été exploré.

2° - Application à la connaissance des structures des radicaux et des produits :

En plus des renseignements mécanistiques cités ci-dessus, on peut déterminer les points suivants :

- Les signes des constantes hyperfines de couplage peuvent être déterminés; par exemple le signe de la constante de couplage de l'hydrogène en α dans le radical cyclopropyle est négatif (13a).

- Le signe de la différence des facteurs de Lande et quelquefois leurs valeurs, peuvent être calculés ; par exemple le facteur g du radical acétoxy (durée de vie plus courte que 10^{-9} sec) est égal à 2,0058 (28).

- On peut calculer le signe de la constante de couplage spin-spin nucléaire. Dans le cas du cyclopropène, qui donne un spectre du type A_2X_2 , on trouve $J_{AX} = + 1,8$ Hz (13a).

- La relaxation spin réseau des radicaux peut aussi être étudiée. Closs et Paulson (22) ont obtenu des temps de relaxation de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} sec., pour les radicaux du type benzyle.

- Le comportement de la relaxation dans les produits est aussi un sujet d'étude, mais ce point n'a pas encore été approfondi.

Il faut signaler que certains facteurs peuvent affecter les intensités des spectres de C.I.D.N.P., en particulier les taux de formation des couples de radicaux ne doivent pas être trop faibles. En général, la demi durée de vie des précurseurs est de l'ordre de 2 à 30 minutes. Si des réactions en chaînes se produisent, les polarisations ne proviendront uniquement que des étapes d'initiation et de destruction. De plus, les temps de relaxation des radicaux libres ne doivent pas être trop courts (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} sec.) ce qui réduirait l'observation des effets de C.I.D.N.P. à des systèmes dans lesquels les intermédiaires seraient des radicaux de courtes durées de vie. Autrement dit, si la durée de vie des radicaux est comparable ou plus longue que le temps de relaxation nucléaire de ceux-ci, il n'y aura pas de polarisation (29).

Une comparaison inévitable se pose entre la C.I.D.N.P. et la R.P.E.. Sur le point de la sensibilité et de l'étendue des informations, la C.I.D.N.P. l'emporte (pour des radicaux réactifs). En effet, dans différents systèmes réactionnels, qui donnent de bonnes intensités de C.I.D.N.P., la concentration en radicaux peut être évaluée à 10^{-6} - 10^{-7} M, ce qui se situe juste à la limite de détection ou un peu en-dessous de la R.P.E.. Dans les seuls systèmes qui ont été analysés par les deux techniques, il a fallu pour la détection en R.P.E. soit procéder par accumulation de spectres, soit augmenter le taux de réaction d'un facteur 100 à 1000 (30,31). De plus, la déduction qu'un produit se forme par un intermédiaire radicalaire, basée uniquement sur l'observation de ce radical en R.P.E., peut paraître hâtive. En effet, ce radical peut être complètement indépendant du chemin réactionnel de la formation du produit. En C.I.D.N.P. cette ambiguïté n'existe pas, puisque l'effet provient du produit formé et non de l'intermédiaire. Cependant, en C.I.D.N.P. on ne peut pas déterminer l'identité d'un intermédiaire radicalaire aussi sûrement qu'en R.P.E., mais les informations données permettent de trancher parmi les différentes possibilités.

On voit donc que ces deux méthodes doivent être employées complémentai-
rement pour permettre d'élucider les mécanismes réactionnels de certaines réactions radicalaires.

3° - Perspectives et conclusions :

L'observation et l'interprétation des spectres de C.I.D.N.P., basées sur la théorie à son stade actuel, permet la détection des processus par couples de radicaux, l'attribution de leur multiplicité et la détermination de leurs composants. De plus, il est possible de calculer le facteur g et le champ hyperfin de chaque radical. Il n'est cependant pas encore possible de prévoir absolument les exaltations des intensités spectrales, surtout à cause du manque d'information au sujet de la diffusion des radicaux en solution et de la variation des interactions d'échange lors de la durée de vie du couple.

Il en découle que l'importance du caractère radicalaire d'une réaction donnée ne peut être déterminée directement à partir d'un spectre de C.I.D.N.P..

A part ces incertitudes, il est clair qu'un certain nombre d'informations peuvent être tirées de ces spectres et que les applications mécanistiques ne font que commencer.

De plus, de nouvelles techniques sont appliquées, telles que la résonance magnétique nucléaire par transformée de Fourier, très adaptée à l'étude quantitative du phénomène C.I.D.N.P. (39), ainsi que le "Flow" technique pour l'étude à champ magnétique faible et dans le cas de réaction très rapide (40,43). Il faut signaler aussi que les études de C.I.D.N.P. sur d'autres noyaux que le proton sont particulièrement fructueuses, en particulier sur les noyaux suivants :

^{19}F (44 - 48) ; ^{13}C (13a) (49 - 61) ; ^{31}P (62 - 65) ; ^2H (13a)(28) ;
et ^{15}N (52,57,58).

Il ne faut cependant pas s'attendre à ce que la C.I.D.N.P. remplace les techniques utilisées en chimie mécanistique ou en résonance paramagnétique électronique. Elle constitue un élément de valeur dans l'arsenal du chimiste et est un phénomène intéressant par lui-même.

B I B L I O G R A P H I E

--∞--∞--∞--∞--∞--∞--∞--∞--∞--∞--∞--

- (1) J. BARGON, M. FISCHER et U. JOHNSON,
Z. Naturforsch., 22a, 1551 (1967).
- (2) H.R. WARD et R.G. LAWLER
J. Amer. Chem. Soc., 89, 5518 (1967).
- (3) R.G. LAWLER
ibid, 89, 5519 (1967).
- (4) J. BARGON et H. FISCHER
Z. Naturforsch., 22a, 1556 (1967).
- (5) H. FISCHER et J. BARGON
Accounts Chem. Res. 2, 110 (1969).
- (6) K.H. HAUSSER et D. STEHLIK
Advan. Magn. Resonance, 3, 79 (1968).
- (7) R. KAPTEIN et J.L. OOSTERHOFF
Chem. Phys. Lett., 4, 195, 214 (1969).
- (8) a) G.L. CLOSS
J. Amer. Chem. Soc., 91, 4552 (1969).
b) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC
ibid, 92, 2184 (1970).
- (9) G.L. CLOSS
Spect. Lect. XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem., 4, 19 (1971).
- (10) H.R. WARD
Accounts Chem. Res., 5, 18 (1972).
- (11) R.G. LAWLER
ibid, 5, 25 (1972).
- (12) S. GLARUM dans "Chemically Induced Magnetic Polarization"
Ed. CLOSS et LEPLEY, Wiley, New-York (1973).

- (13) a) R. KAPTEIN
Doctoral Dissertation, University of Leiden (1971).
- b) R. KAPTEIN
J. Amer. Chem. Soc., 94, 6251 (1972).
- (14) H. FISCHER
Fortschr. der Chem. Forsch., 24, 1 (1971).
- (15) R. KAPTEIN
Chem. Comm., 732 (1971).
- (16) R. KAPTEIN
Chem. Phys. Letters, 2, 261 (1968).
- (17) B. BLANK, H. FISCHER
Helv. Chem. Acta, 54, 905 (1971).
- (18) T. Do Minh et A.M. TROZZOLO }
(19) J.A. Den HOLLENDER } Papiers présentés au Colloque International
de C.I.D.N.P., Bruxelles 18-19/3/1971.
- (20) R.G. LAWLER
Progress. in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, vol.9, part.3 (1973)
- (21) M. LEHNING et H. FISCHER
Z. Naturforsch., 25a, 1963 (1970).
- (22) G.L. CLOSS et D.R. PAULSON
J. Amer. Chem. Soc., 92, 7229 (1970).
- (23) R. KAPTEIN
Chem. Comm., 1687 (1970).
- (24) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC
J. Amer. Chem. Soc., 92, 2186 (1970).
- (25) a) H.R. WARD, R.G. LAWLER et R.A. COOPER
Tetrahedron Lett., 527 (1969).
- b) A.R. LEPLEY
Chem. Comm., 1460 (1969).
- (26) W.G.B. HUYSMANS, présenté au Symposium de C.I.D.N.P. de la
Société Chimique Belge (mars 1971).

- (27) R. KAPTEIN
J. Amer. Chem. Soc., 94, 6262 (1972).
- (28) R. KAPTEIN, J. BROKKEN-ZIJP et F.J.J. DE KANTER
ibid, 94, 6280 (1972).
- (29) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC
ibid, 92, 7227 (1970).
- (30) H. FISCHER
J. Phys. Chem., 73, 3834 (1969).
- (31) G.A. RUSSEL et D.W. LAWSON
J. Amer. Chem. Soc., 91, 3967 (1969).
- (32) A.L. BUCHACHENKO et Sh. A. MARKARIAN
Org. Mag. Resonance, 5, 247 (1973).
- (33) J.I. MORRIS, R.C. MORRISSON, D.W. SMITH et J.F. GARST
J. Amer. Chem. Soc., 94, 2406 (1972).
- (34) H. FISCHER
Z. Naturforsch, 25a, 1957 (1970).
- (35) G.T. EVANS, P.D. FLEMING et R.G. LAWLER
J. Chem. Physics, 58, 2071 (1973).
- (36) R.A. COOPER, R.G. LAWLER et W.H. WARD
J. Amer. Chem. Soc., 94, 545 (1972).
- (37) R.A. COOPER, R.G. LAWLER et W.H. WARD
dans Chemically Induced Magnetic Polarization,
Ed. CLOSS et LEPLEY, Wiley, New-York (1973).
- (38) G.L. CLOSS et L.E. CLOSS
J. Amer. Chem. Soc., 91, 4550 (1969).
- (39) R.R. ERNST
J. Magn. Resonance, 13, 2, 196 (1974).
- (40) R.G. LAWLER et M. HALFON
Rev. Sci. Instrument, 45, 1, 84 (1974).
- (41) C.A. FYFE, M. COCIVERA et S.W.H. DAMJI
Chem. Comm., 743 (1973).
- (42) M. COCIVERA, C.A. FYFE, S.P. VAISH et H.E. CHEN
J. Amer. Chem. Soc. 96, 1611 (1974).

- (43) M. LEHNING et M. FISCHER
Z. Naturforsch., 24a, 1771 (1969).
- (44) J. BARGON et M. FISCHER
Z. Naturforsch., 23a, 2109 (1968).
- (45) J.W. RAKSHYS
Chem. Comm., 578 (1970).
- (46) D. BETHELL, M.R. BRINKMAN et J. HAYES
J. Chem. Soc. (c), 475, 1323, 1324 (1972).
- (47) J.W. RAKSHYS
Tetrahedron Letters, 4745 (1971).
- (48) H.D. ROTH et M.L. KAPLAN
J. Amer. Chem. Soc., 95, 262 (1973).
- (49) E.T. LIPMAA, T.I. PEHK, A.L. BUCHACHENKO et S.V. RYKOV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 195, 632 (1970).
- (50) E.T. LIPMAA, T.I. PEHK, A.L. BUCHACHENKO et S.V. RYKOV
Chem. Phys. Letters, 5, 521 (1971).
- (51) A.V. KESSENICKH, S.V. RYKOV et A.Z. YANKELEVITCH
Chem. Phys. Letters, 9, 347 (1971).
- (52) E.T. LIPMAA, T. PEHK et T. SALUVERE
Ind. Chim. Belge, 36, 1070 (1971).
- (53) E.M. SCHULMAN, R.D. BERTRAND, D.M. GRANT, A.R. LEPLEY et C.W. ALLING
J. Amer. Chem. Soc., 94, 5972 (1972).
- (54) S. BERGER, S. HAUFF, P. NIEDERER et A. RIEKER
Tetrahedron Letters, 25, 2581 (1972).
- (55) C. BROWN, R.F. HUDSON et A.J. LAWSON
J. Amer. Chem. Soc., 95, 6500 (1973).
- (56) A.V. KESSENIKH, P.V. PETROVSKII et S. V. RYKOV
Org. Magn. Resonance, 5, 227 (1973).
- (57) E. LIPMAA, T. SALUVERE, T. PEHK et A. OLIVSON
Org. Magn. Resonance, 5, 429 (1973).
- (58) E. LIPMAA, T. SALUVERE, T. PEHK et M. MÄGI
Org. Magn. Resonance, 5, 441 (1973).

- (59) G.A. NIKIFOROV, Sh. A. MARKARIAN, L.G. PLEKHANOVA, B.D. SVIRIDOV, S.V. RYKOV, V.V. ERSHOV, A.L. BUCHACHENKO, T. PEHK, T. SALUVERE et E. LIPMAA
Org. Magn. Resonance, 5, 339 (1973).
- (60) H. IWAMURA, M. IWAMURA, M. IMANARI et M. TAKEUCHI
Tetrahedron Letters, 26, 2325 (1973)
Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 3486 (1973).
- (61) R. KAPTEIN, R. FREEMAN, H.D. HILL et J. BARGON
J. Chem. Comm., 953 (1973).
- (62) Y.A. LEVIN, A.V. IL'YASOV, D.G. POBEDIMSKI, E.I. GOLDFARB,
I.I. SAIDASHEV et Yu. Yu. SAMITOV
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1680 (1970).
- (63) D.G. POBEDIMSKI, Yu. Yu. SAMITOV, E.I. GOLDFARB et P.A. KIRPICHNIKOV
Tear. Eksys. Khim., 8, 327 (1972).
- (64) Y. A. LEVIN, A.V. IL'YASOV, E.I. GOLDFARB et E.I. VORKUNOVA
Org. Mag. Resonance, 5, 487, 497 (1973).
- (65) D.G. POBEDIMSKY, P.A. KIRPICHNIKOV, Yu. Yu. SAMITOV et E.I. GOLDFARB
Org. Mag. Resonance, 5, 503 (1973).

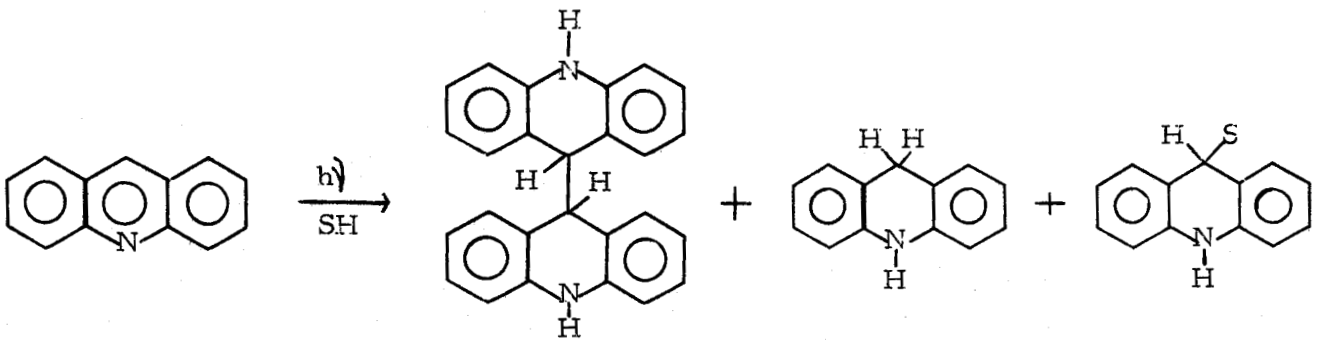
CHAPITRE II

~~—000000—000000—~~

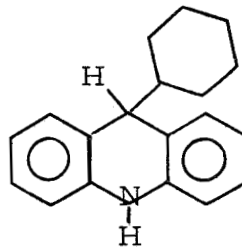
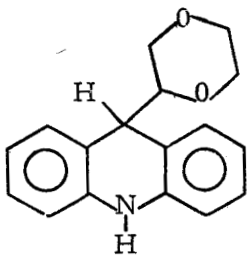
- REACTIONS PHOTOCHIMIQUES DE L'ACRIDINE (1) -

Les réactions photochimiques de l'acridine ont fait l'objet de très nombreuses études. La première date de 1895 (2).

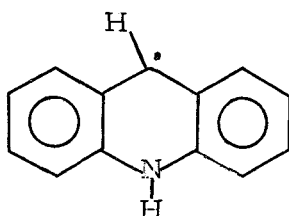
Goth, Cerutti et Schmid (3) ont montré que l'acridine en solution dans un solvant protique SH tel que le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol, donne par irradiation la dihydroacridine ou acridane et son dimère, ainsi que le produit d'addition de SH sur l'acridine (acridane substituée en position 9 par le solvant) :



Zanker et Coll (4,5), irradiant l'acridine dans le dioxane et le cyclohexane, ont isolé les dérivés du diacridane.



Zanker et Schmid (6) ont les premiers proposé que le diacridane se fasse à partir du radical suivant :



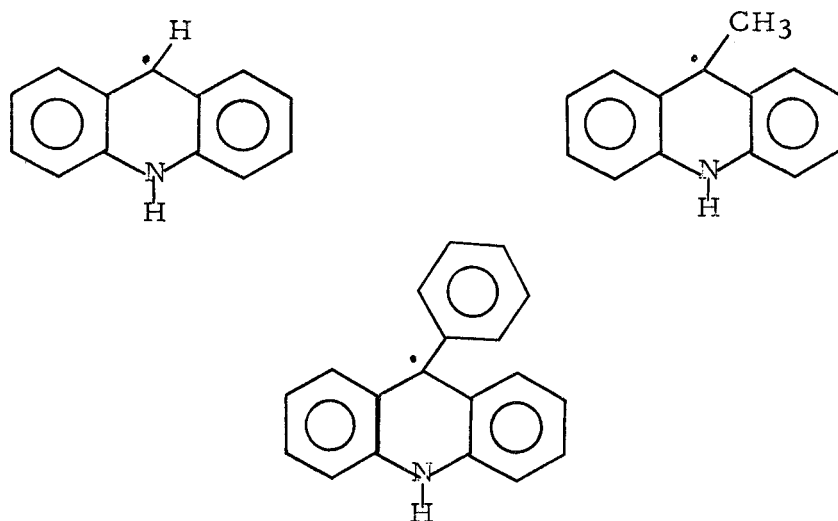
De plus, l'isolement d'acétaldéhyde et d'acétone lors de l'irradiation de l'acridine dans l'éthanol et l'isopropanol respectivement confirme l'hypothèse radicalaire ci-dessus (7).

Koizumi et coll (8,9,10) font appel, pour interpréter les réactions de l'acridine qu'ils ont étudiées, en partie à des mécanismes moléculaires, car l'oxygène n'inhibe pas toutes les réactions. Lablache-Combier et coll constatent aussi que l'oxygène n'inhibe pas totalement les réactions de photosubstitution de la pyridine, de la quinoléine et de l'isoquinoléine (11,12). Ceci est dû à ce que la recombinaison des radicaux azaaromatiques, formés par arrachement d'un hydrogène au solvant RH, avec les radicaux du solvant R', est très rapide et a lieu en partie dans la cage du solvant.

On peut penser que les mécanismes moléculaires de Koizumi et coll sont en fait des réactions de recombinaison de radicaux très rapides.

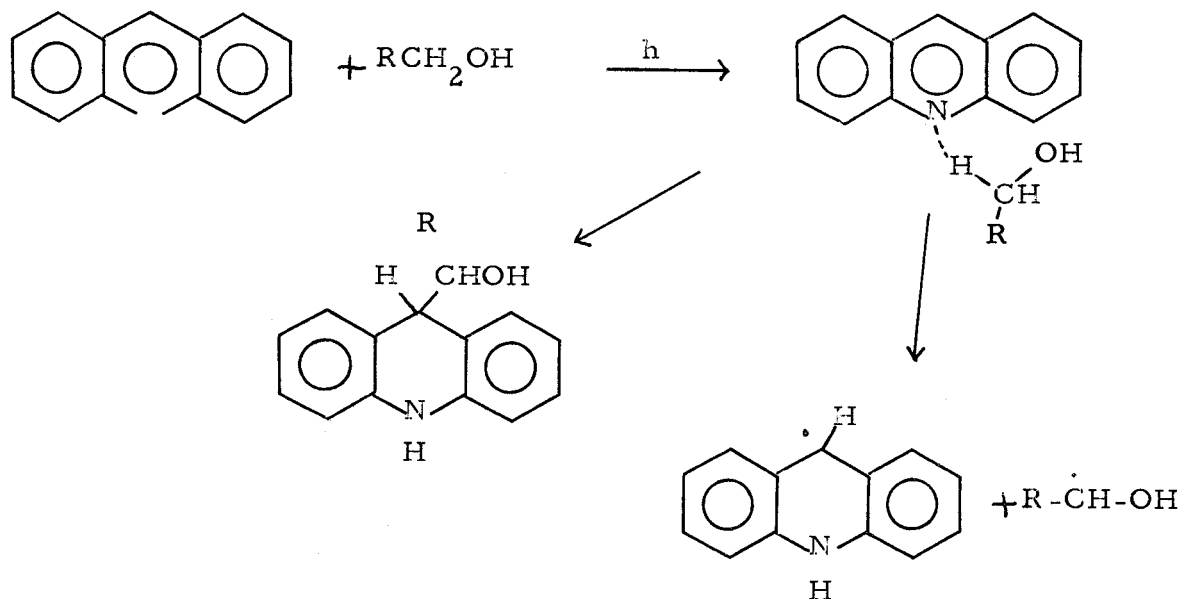
La distinction entre mécanisme purement moléculaire et radicalaire devient, à la limite, académique.

Castellano, Catteau et Lablache-Combier (13) ont de plus prouvé par R.P.E. que l'acridine, la méthyl-9 acridine et la phényl-9 acridine, irradiées dans un solvant donneur de proton tel que le méthanol, conduisent aux radicaux acrydinyl correspondants.



Enfin, Koizumi et coll. (14) qui pensent que le mécanisme réactionnel peut se faire par deux processus, moléculaire ou radicalaire, et que la contribution de l'état excité singulet et de l'état excité triplet, à chacun des mécanismes dépend de la nature du solvant ont pensé qu'un modèle plausible du mécanisme moléculaire peut être, soit un processus faisant intervenir deux sites réactifs (l'atome d'azote et le carbone en 9 de l'acridine), soit une réaction en deux étapes avec un intermédiaire de courte durée de vie (d'abord réaction par l'atome d'azote, puis réaction sur l'atome de carbone en position 9).

Dans le cas de la seconde hypothèse, les mécanismes radicalaires et moléculaires peuvent soit avoir pour origine un intermédiaire commun -la réaction se déroulerait alors suivant le schéma ci-dessous-:



soit suivre deux chemins réactionnels totalement différents. Koizumi et ses collaborateurs penchent pour cette dernière éventualité.

Pour résumer l'état actuel des connaissances sur la nature des états excités intervenant lors des photoréactions de l'acridine dans les alcools, Koizumi conclut que (8) :

- dans le méthanol la réaction a pour origine à la fois un état singulet et le triplet T_2 ($n\pi^*$) (15).
- dans l'éthanol l'état singulet est l'entité réagissante prédominante (16).
- dans l'isopropanol l'état singulet est le seul qui soit réactif (17).

Le mécanisme moléculaire dans les alcools serait surtout dû à des états singulets (9).

Quoique très étudiée, la photochimie de l'acridine n'est pas encore totalement comprise.

--ooo0ooo--

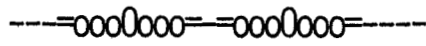
B I B L I O G R A P H I E

- - - - -

- (1) Pour une revue sur ce sujet voir :
A. LABLACHE-COMBIER dans "Elément de Photochimie Avancée"
P. COURTOT, Editeur Hermann, Paris, p. 289 (1972).
- (2) W.R. ORNDORFF et F.K. CAMERON
Amer. Chem. J., 17, 658 (1895).
- (3) H. GOTH, P. CERUTTI et H. SCHMID
Helv. Chem. Act., 48, 1395 (1965).
- (4) V. ZANKER, F. MADER et W. KÖPBER
Ange. Chem., 76, 308, (1964).
- (5) F. MADER et V. ZANKER
Chem. Ber., 97, 2418 (1964).
- (6) V. ZANKER et P. SCHMID
Z. Phys. Chem. (N.F.), 17, 11 (1958).
- (7) A. KELLMANN
J. Chim. Phys., 57, 1 (1960).
- (8) M. KOIZUMI, S. NIIZUMA et Y. NIYASHITA
Z. Phys. Chem. Frankfurt am. main, 71, 165 (1970).
- (9) Y. NIYASHITA, S. NIIZUMA, H. KOKUBUN et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Jap., 43, 3435, (1970).
- (10) M. KOIZUMI, Y. IKEDA et T. IMAOKA
J. Chem. Phys., 48, 1869 (1968).

- (11) S. CAPLAIN, A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Résultats non publiés.
- (12) A. CASTELLANO et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron, 27, 4687 (1971).
- (13) A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Can. J. Chem., 21, 3508 (1973).
- (14) M. HOSHINO et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 745 (1973).
- (15) A. KELLMANN et J.T. DUBOIS
J. Chem. Phys., 42, 2518 (1965).
- (16) F. WILKINSON et J.T. DUBOIS
J. Chem. Phys., 48, 2651 (1968).
- (17) E. VAN DER DONCKT et G. PORTER
J. Chem. Phys., 46, 1173 (1967).

CHAPITRE III



APPLICATION DE LA C.I.D.N.P. À L'ÉTUDE DU MÉCANISME DE LA RÉACTION PHOTOCHIMIQUE
DE L'ACRIDINE DANS LES SOLVANTS DONNEURS DE PROTONS

—○○○○○○—

I - RESULTATS -

Les spectres de C.I.D.N.P., obtenus lors de l'irradiation de l'acridine dans les solvants donneurs de proton, sont donnés dans les figures 8 à 26 ((A) spectres avant irradiation ; (B) spectres pendant irradiation ; (C) spectres après irradiation ; (D) spectres pendant irradiation en présence de 0,1 M de CCl_4). Les tableaux donnent l'attribution des raies de R.M.N., leur glissement chimique (δ en p.p.m., référence interne T.M.S.), ainsi que les polarisations observées.

Dans ces tableaux les cases marquées X indiquent que l'on ne peut observer les signaux correspondants, cette région du spectre étant recouverte par l'absorption du solvant.

L'attribution des raies a été faite par comparaison avec les spectres R.M.N. des produits formés et isolés lors de l'irradiation de l'acridine dans le méthanol et le T.H.F.. Les attributions faites pour ces deux solvants ont été étendues aux autres alcools et éthers étant donné la grande ressemblance des spectres de C.I.D.N.P. dans chacune de ces deux séries. Des études similaires faites avec la méthyl-9 acridine ont montré le même type de réactions, donc de spectres. Les polarisations observées pour le méthyl en 9 dans les différents produits de réactions (méthyl-9 acridine, méthyl-9 acridane substitué en 9 par le solvant) sont inverses de celles

observées pour le proton en 9 dans le cas de l'acridine. Ceci est normal puisque la constante hyperfine de couplage pour les protons du méthyl est positive. Nous avons pu observer aussi la formation du produit d'addition lors de la réaction dans les solvants protonés tels que le méthanol et le dioxane. Le méthyl en 9 de ce produit montre dans les deux cas, respectivement à 1,60 p.p.m. et à 1,80 p.p.m., un singulet en absorption.

D'autre part, pour confirmer la nature du couple de radicaux principal, nous avons effectué les mêmes expériences en présence de CCl_4 qui est un excellent piège à radicaux. En outre, pour déterminer la nature de l'état excité de l'acridine lors de sa photoréduction, nous avons entrepris l'étude de cette réaction en présence de biacétylène comme sensibilisateur de l'état triplet (1) et en présence de pérylène comme inhibiteur de l'état singulet (2). Ces derniers résultats seront donnés au cours de la discussion.

Dans ces résultats on remarque que l'on obtient dans les différents solvants les mêmes types de spectres. En particulier on retrouve une forte absorption vers 9 p.p.m., qui correspond à la formation d'acridine et aussi une émission d'une importance relative suivant les solvants vers 4 p.p.m. qui indique la formation du produit d'addition du solvant sur l'acridine. Dans les alcools on observe de plus la formation d'aldéhydes ou de cétones (dans le cas de l'alcool isopropylique). Ces remarques permettent d'affirmer l'existence de deux radicaux principaux qui sont, le radical acridinyle I d'une part et le radical correspondant à l'arrachement d'un proton porté par le carbone en α de l'oxygène du solvant d'autre part.

En outre, les produits obtenus sont en accord avec les résultats des études photochimiques faites sur les mêmes systèmes (3). On n'observe cependant pas de signaux correspondant à la formation de biacridane, ce produit étant totalement insoluble* dans les solvants utilisés et précipitant sur les parois du tube R.M.N., il réduit rapidement et de façon ^{non} négligeable la résolution de l'appareil. On remarque sur les spectres enregistrés des signaux correspondant à un produit qui n'a jamais été isolé lors des réactions photochimiques, vraisemblablement une dihydroacridine autre que l'acridane. Ce composé se formerait soit en trop faible quantité pour pouvoir être séparé, soit se réaromatiserait au cours de la séparation des produits pour donner de l'acridine (l'aromaticité d'un des cycles latéraux étant détruite).

* Nous avons essayé de faire le spectre de R.M.N. de ce produit dans un alcool. Nous n'observons aucune raie, même en faisant une accumulation de spectre.

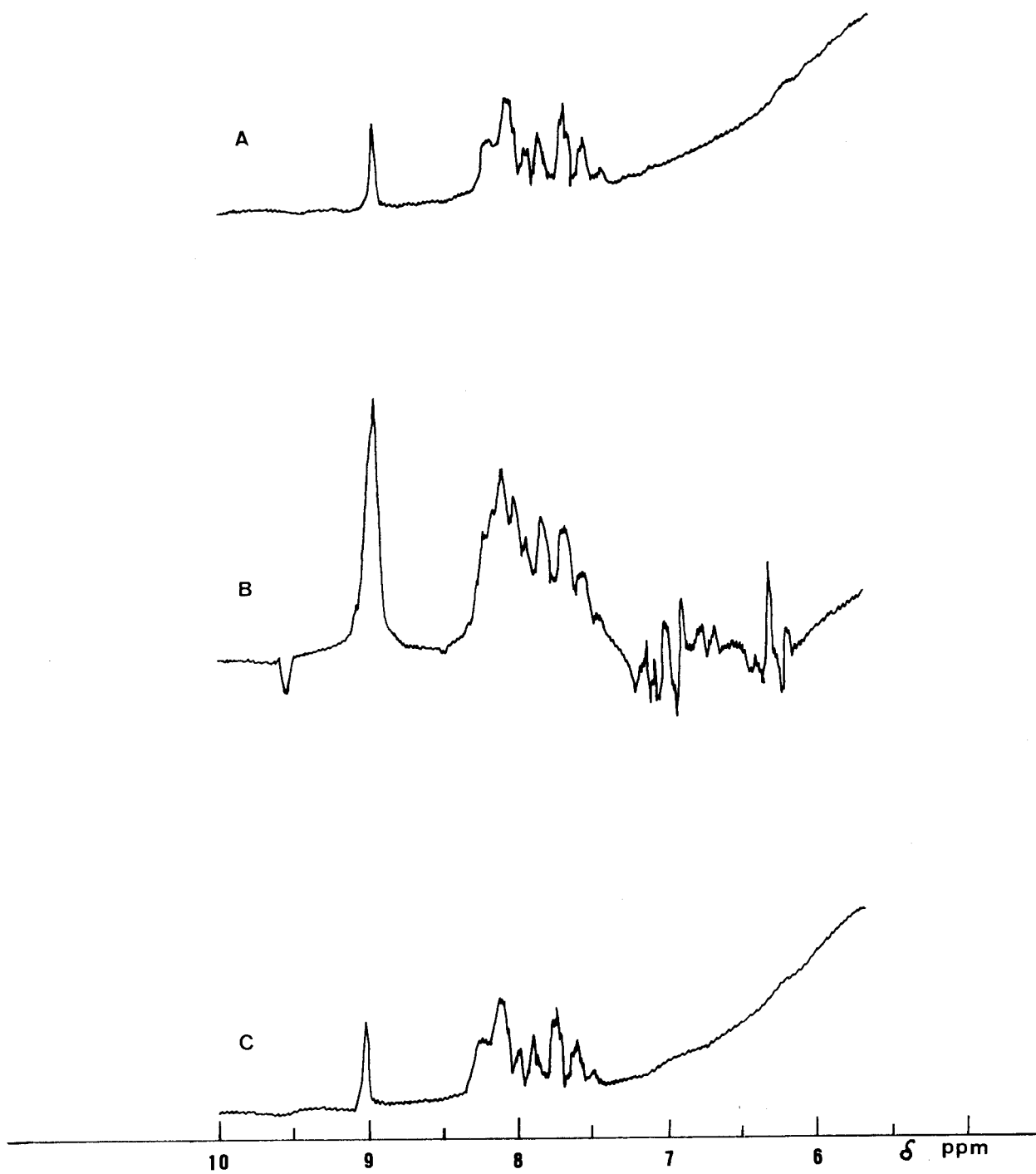
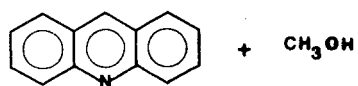
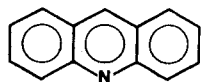


Fig. 8





+ CD₃OD

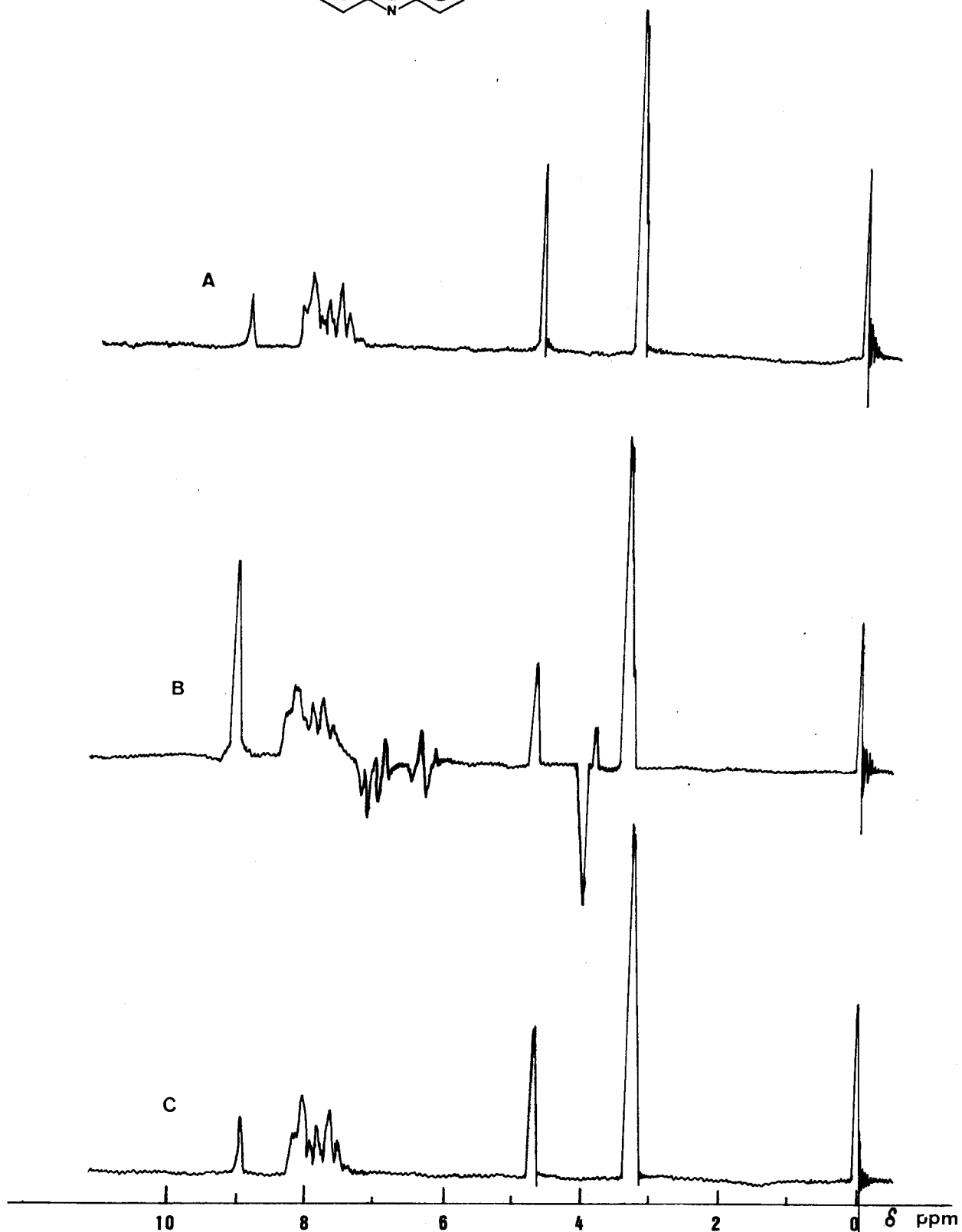
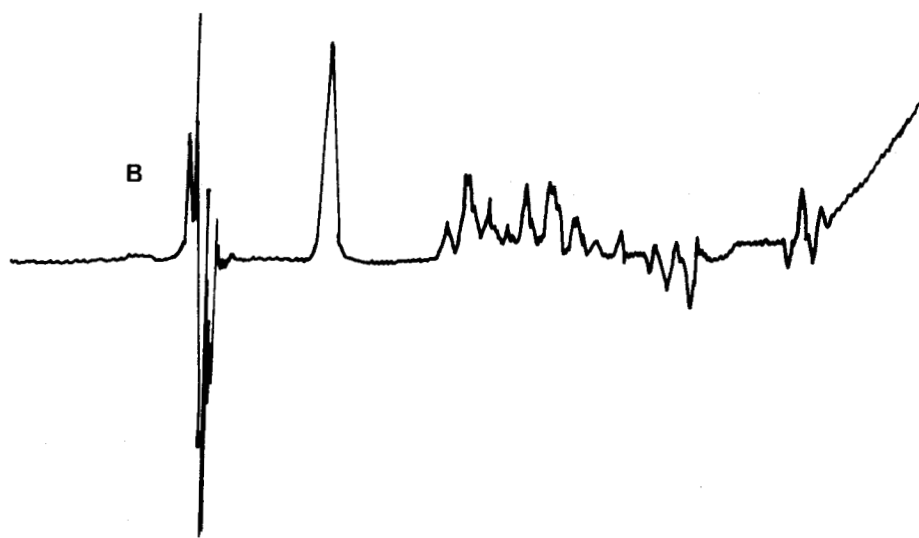
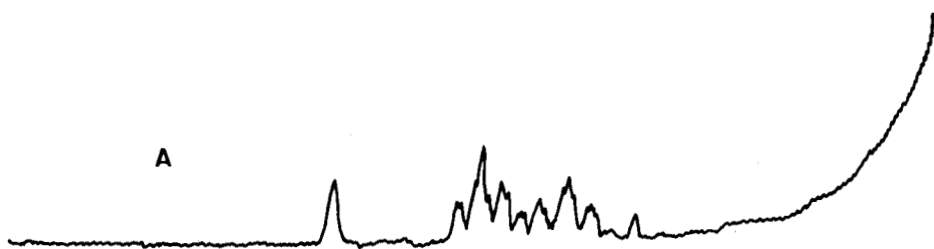
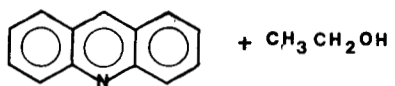


Fig. 9

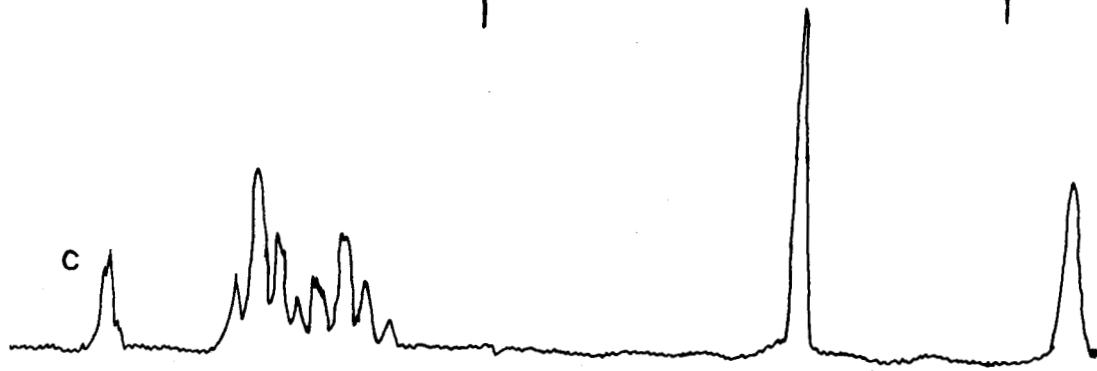
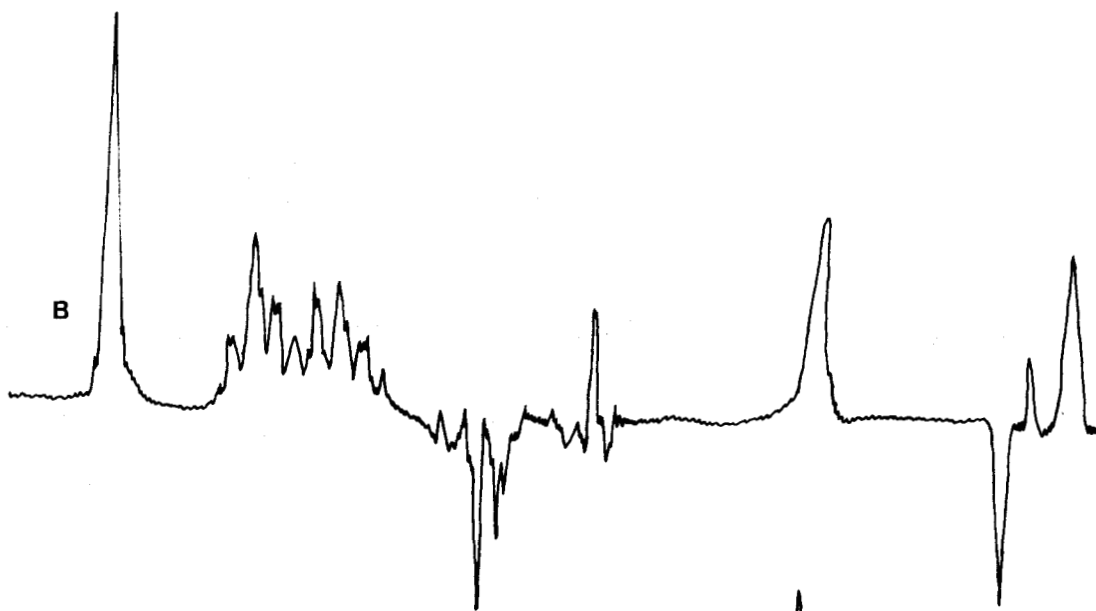
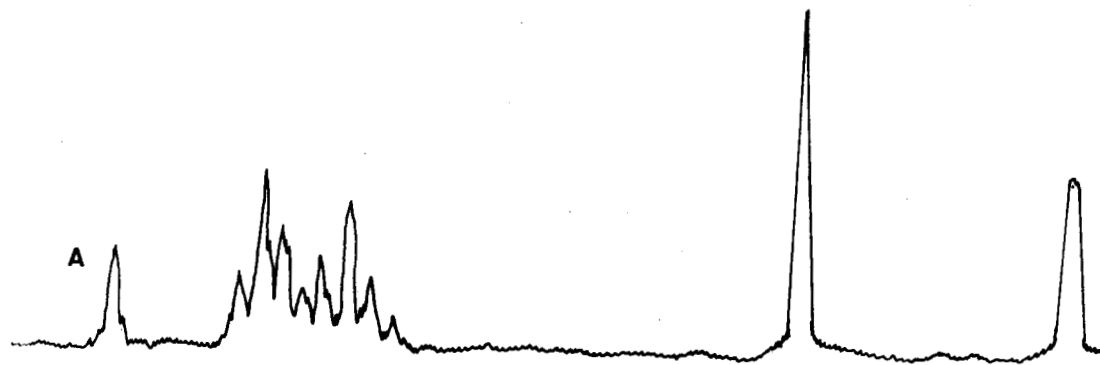
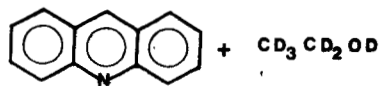




10 9 8 7 6 δ ppm

Fig. 10





9 8 7 6 5 4 3 ppm

Fig. 11



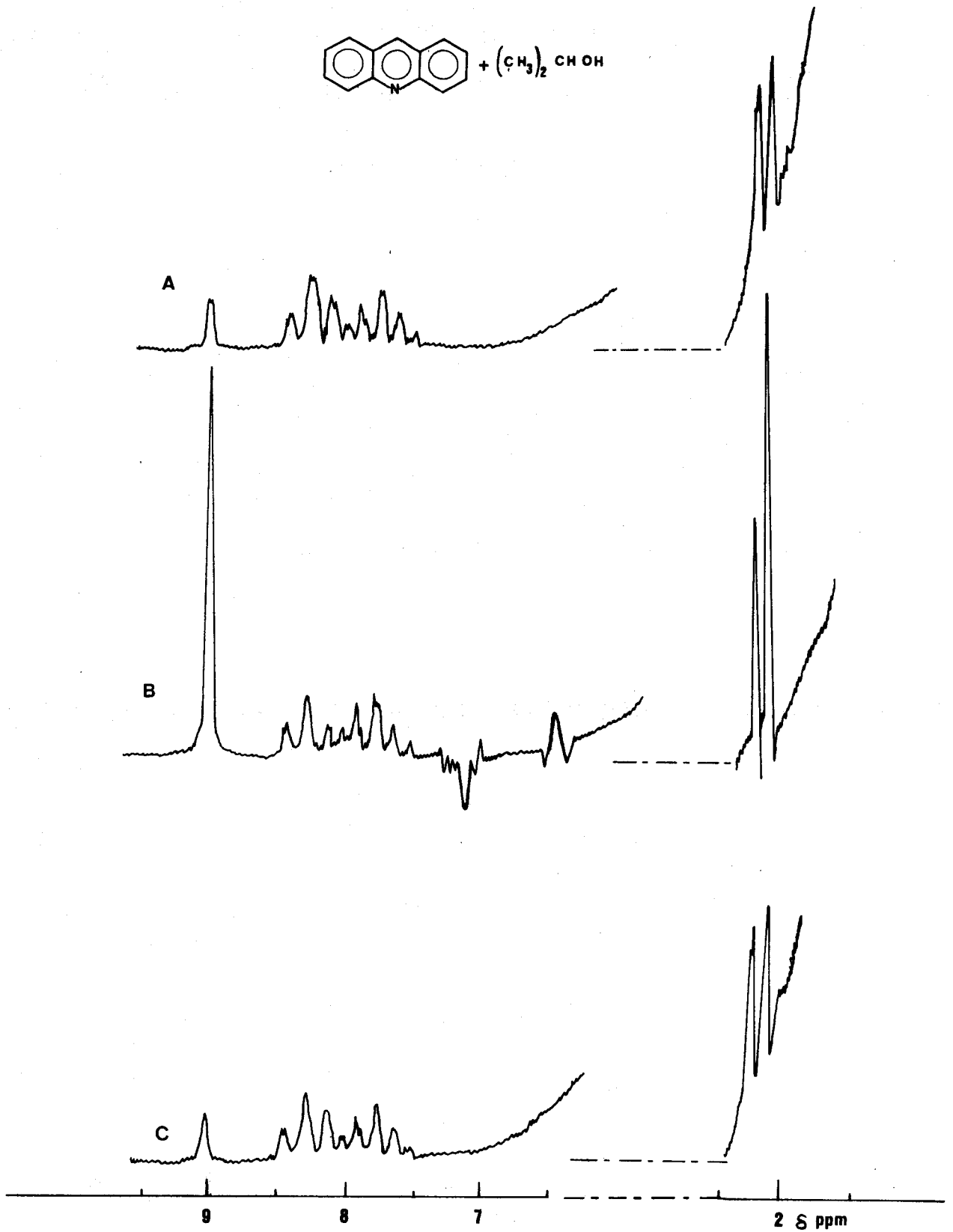
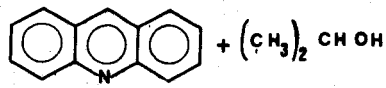


Fig. 12



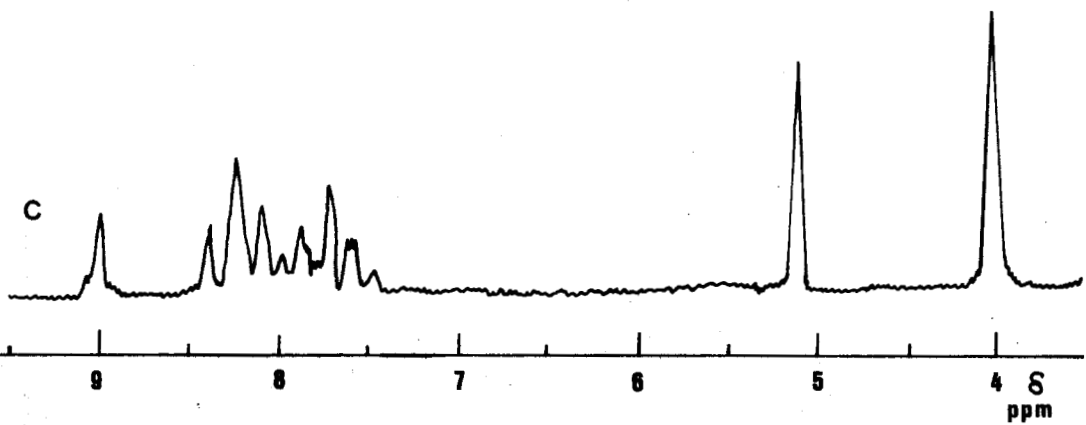
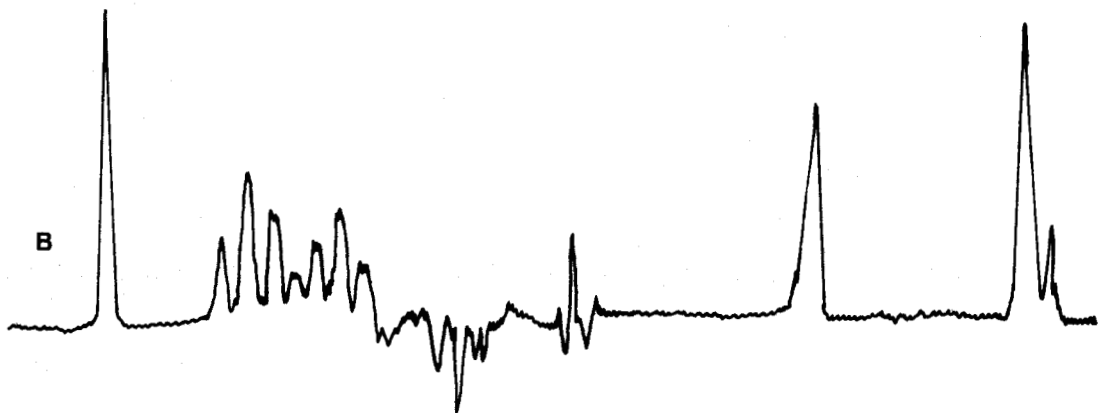
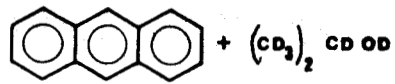


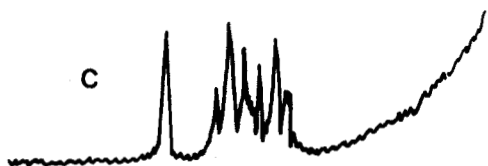
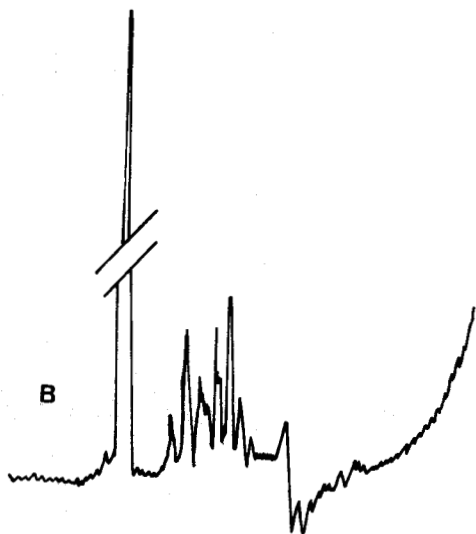
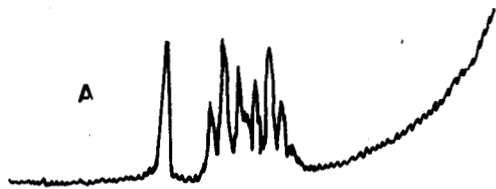
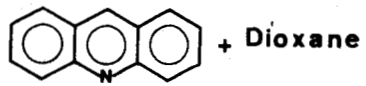
Fig. 13



T A B L E A U I

PRODUITS	CH ₃ OH	CD ₃ OD	CH ₃ CH ₂ OH	CD ₃ CD ₂ OD	(CH ₃) ₂ CHOH	(CD ₃) ₂ CDOD
Formaldéhyde	9,60					
Acétone	E faible				2,10 A	
Acétaldéhyde						
H aldéhydique			9,75 (q) E + AE			
CH ₃			2,1 (d) A + AE			
Acridine	9 A	9 A	9 A	8,90 A	8,75 A	8,80 A
Acridane substitué						
H aromatiques	7,25 à 6,75 massif E	7,25 à 6,75 massif E	7,50 à 6,70 massif E	7,35 à 6,60 massif E	7,20 à 6,80 massif E	7,35 à 6,80 massif E
H en 9	X	3,95 E	X	3,92 E	X	X
Acridine dihydro						
H vinyliques	6,80 et 6,20 E + A	6,80 et 6,20 E + A	6,80 et 6,20 E + A	6,80 et 6,20 E + A	6,80 et 6,20 E + A	6,80 et 6,20 E + A
- CH ₂ -	X	3,80 A	X	3,75 A	X	3,75 A

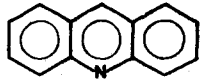




10 8 6 4 2 0 δ ppm

Fig. 14





+ Dioxane d_6



Fig. 15



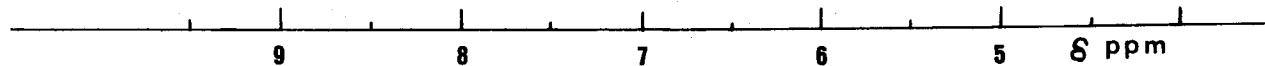
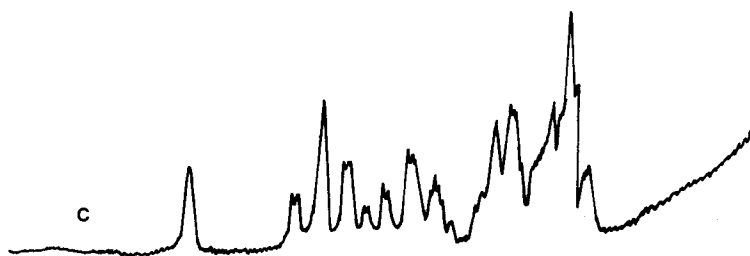
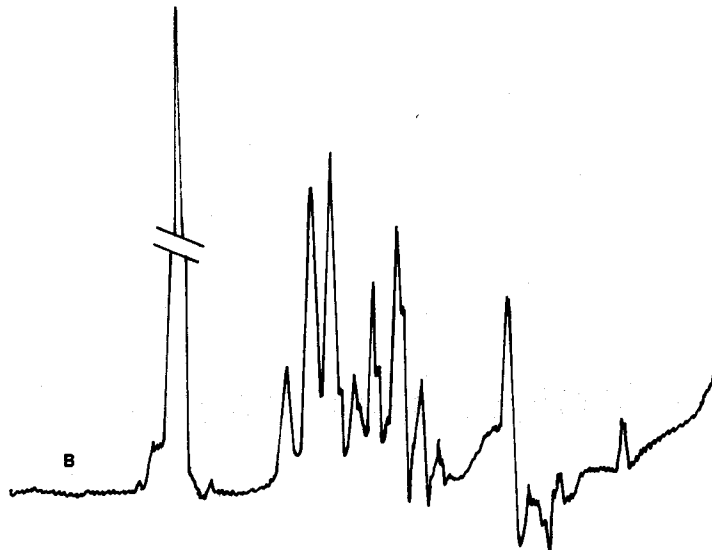
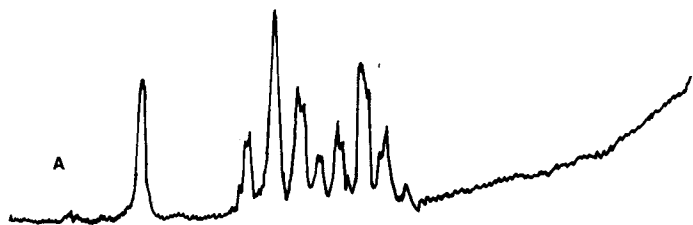
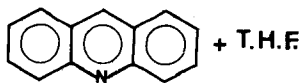


Fig. 16



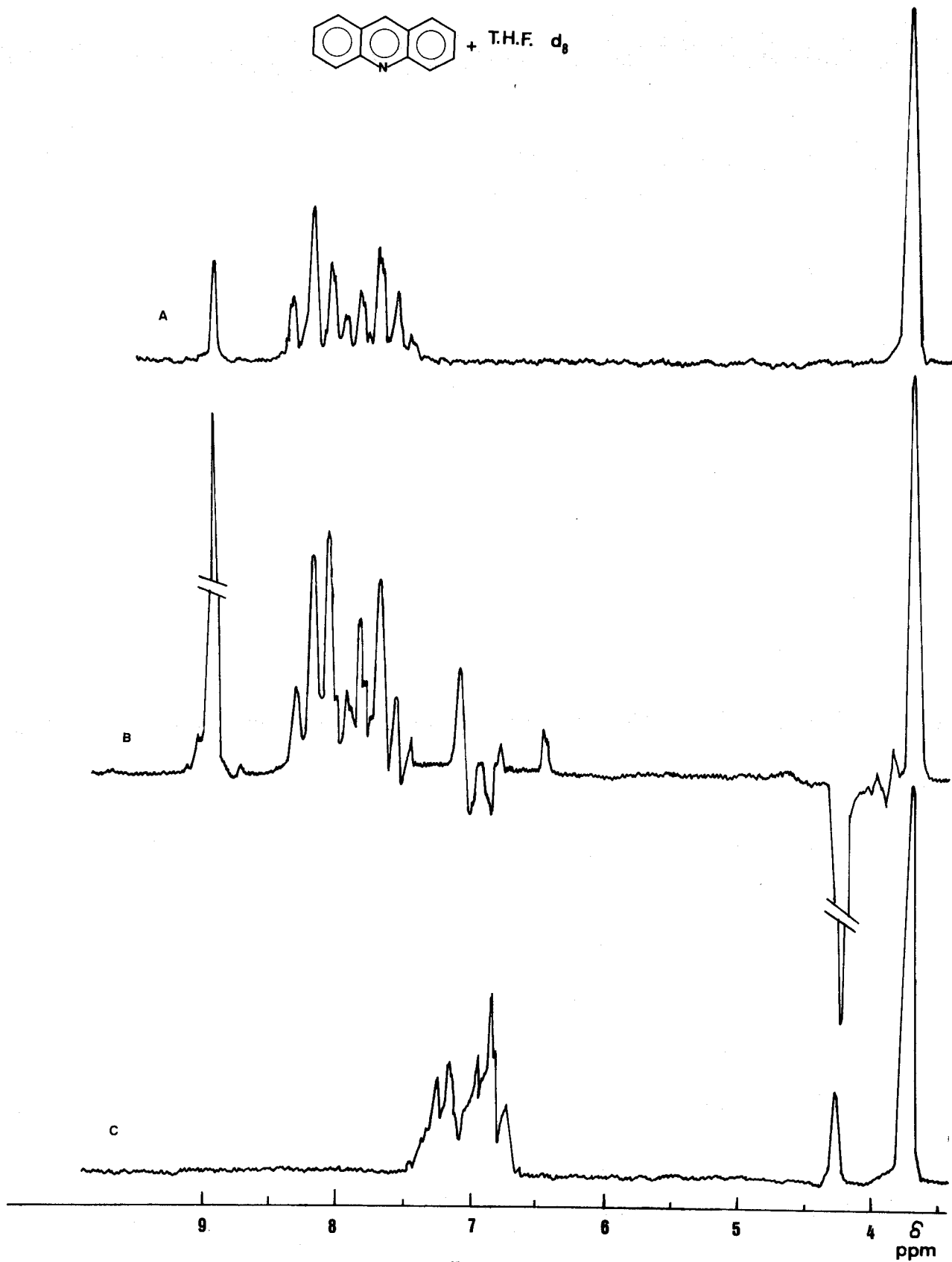
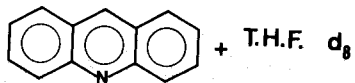
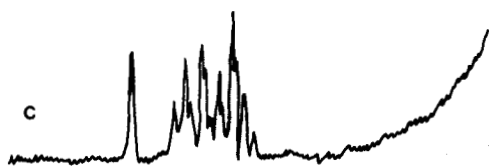
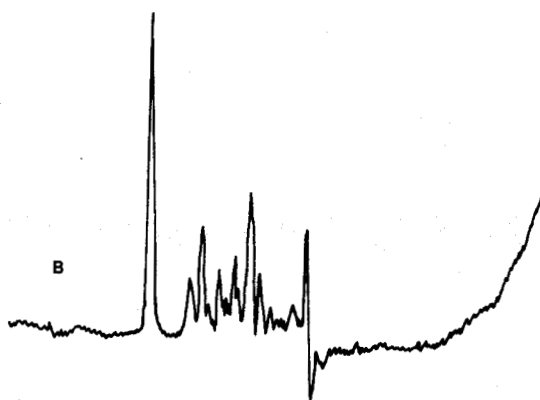
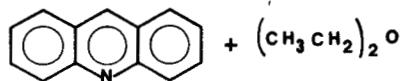


Fig. 17





10 8 6 4 2 0 δ ppm

Fig. 18



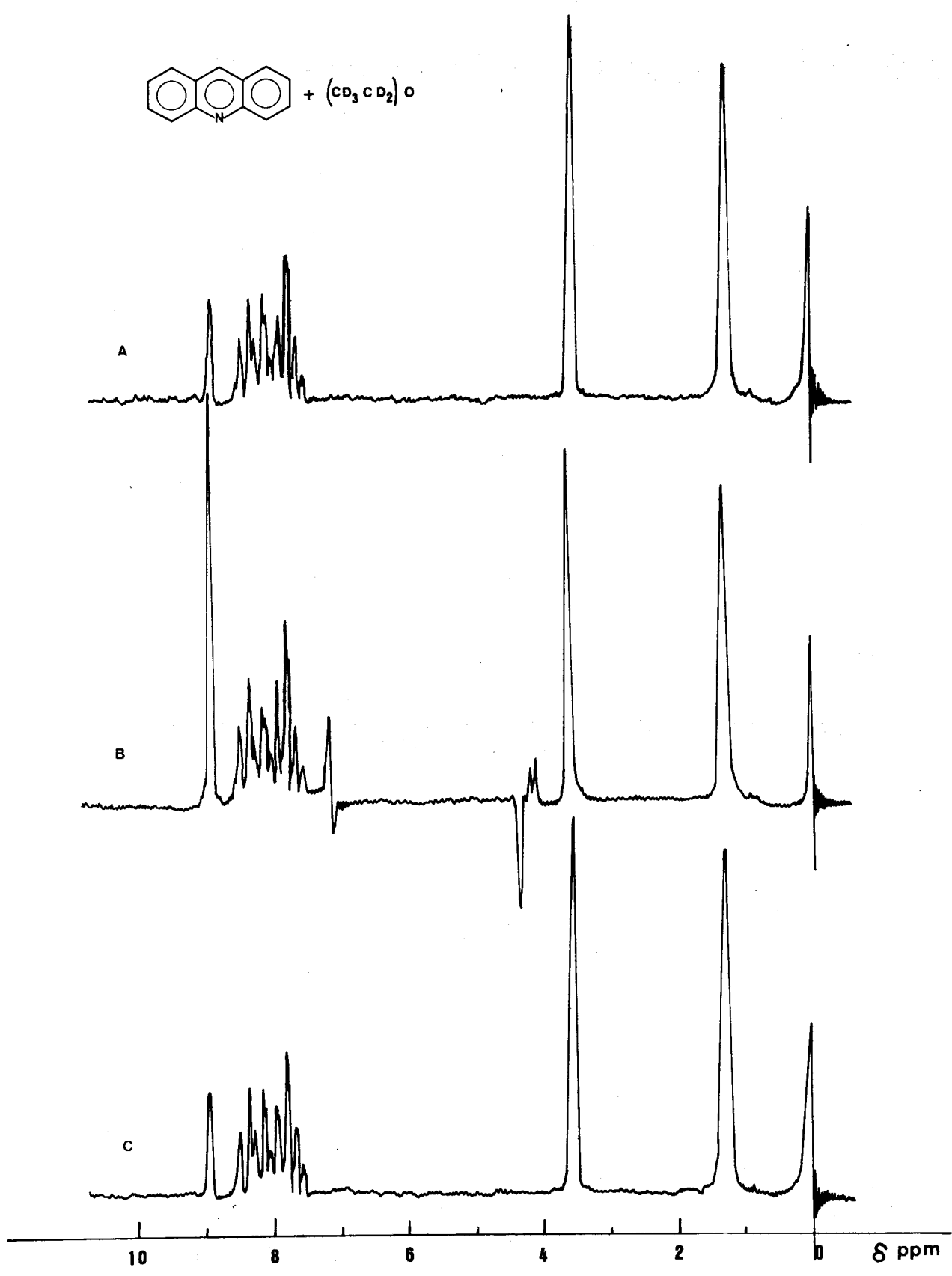
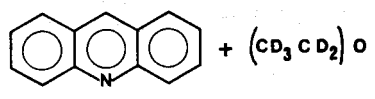


Fig. 19



T A B L E A U II

PRODUITS	Dioxane	Dioxane D ₈	T.H.F.	T.H.F. D ₈	Ether Ethylique	Ether Ethylique D ₁₀
Acridane substitué						
H en 9		4,15 E		4,02 E		4,10 E
H aromatiques	6,40 à 7 massif E + A	6,35 à 7 massif E + A	6,40 à 7,20 massif E + A		6,40 à 7,20 massif E + A	6,40 à 7,20 massif E + A
Acridine dihydro						
H vinylique						
- CH ₂ -	X	4 A	X	3,65 A	X	3,80 A
Acridane						
H en 9	X	4,05 A	X	3,75 A	X	3,90 A
Acridine						
H en 9	8,70 A	8,70 A	8,90 A	8,90 A	8,80 A	8,80 A



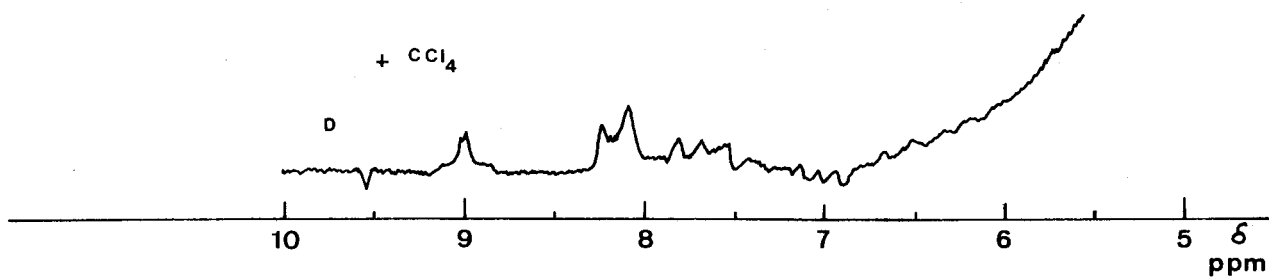
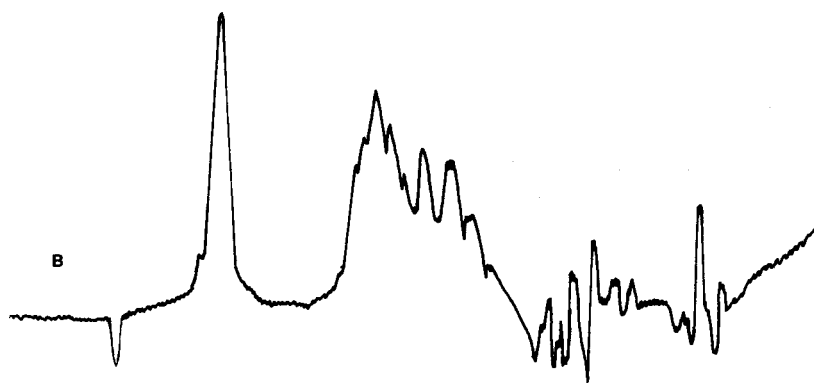
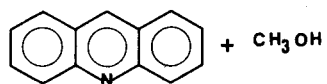


Fig. 20



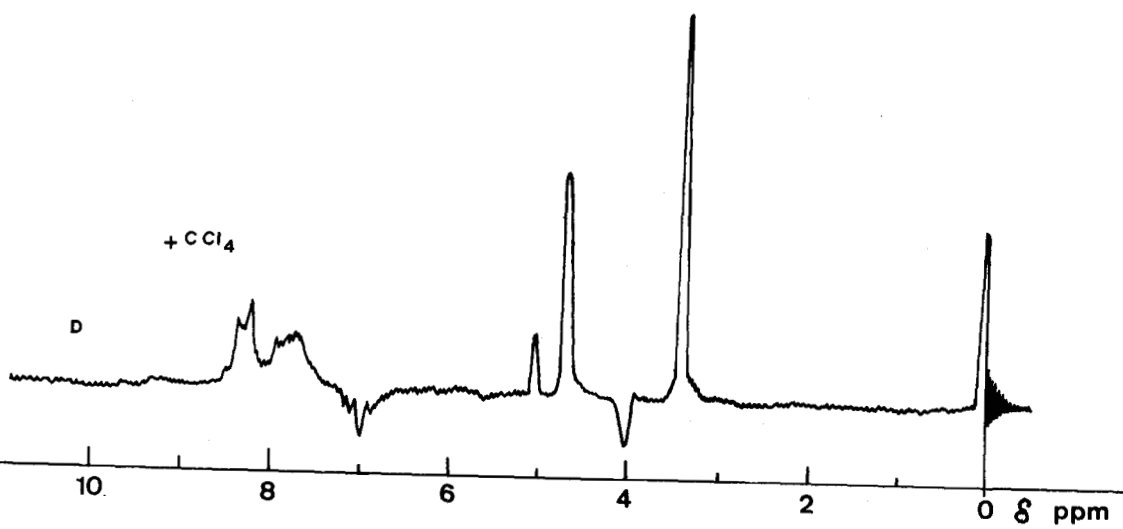
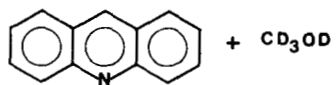


Fig. 21



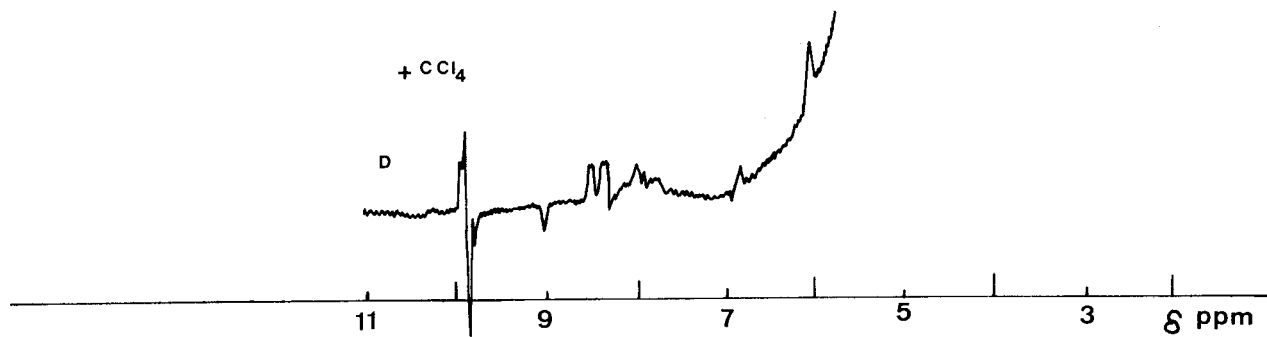
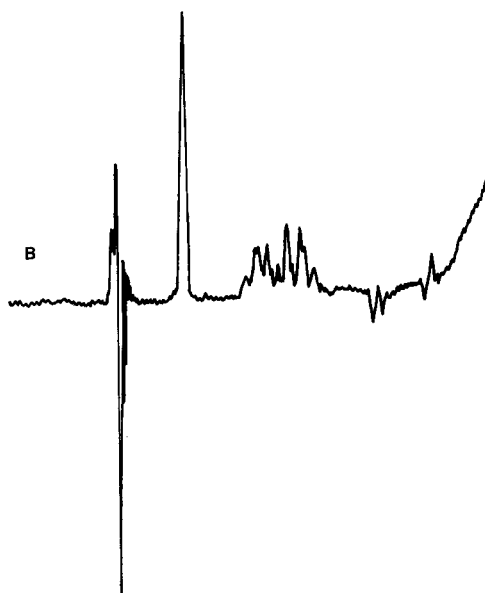
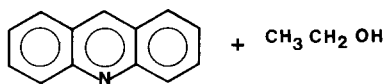


Fig. 22



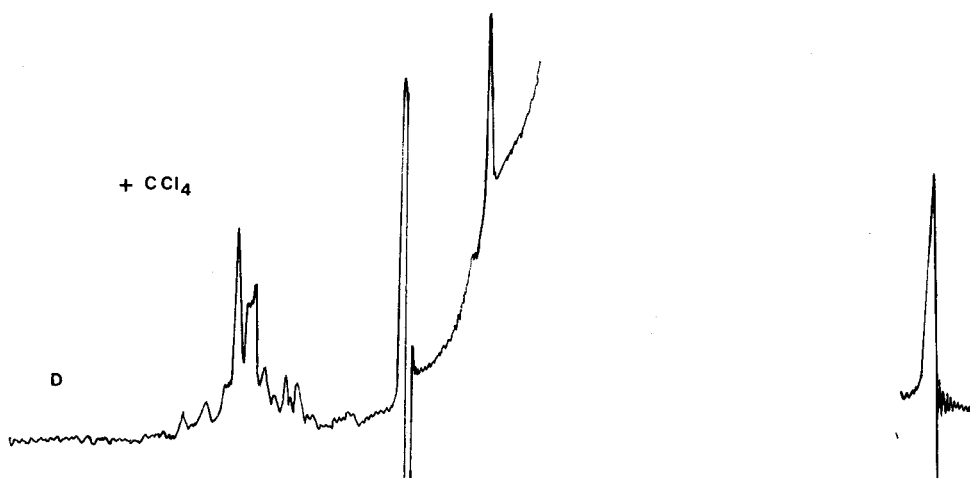
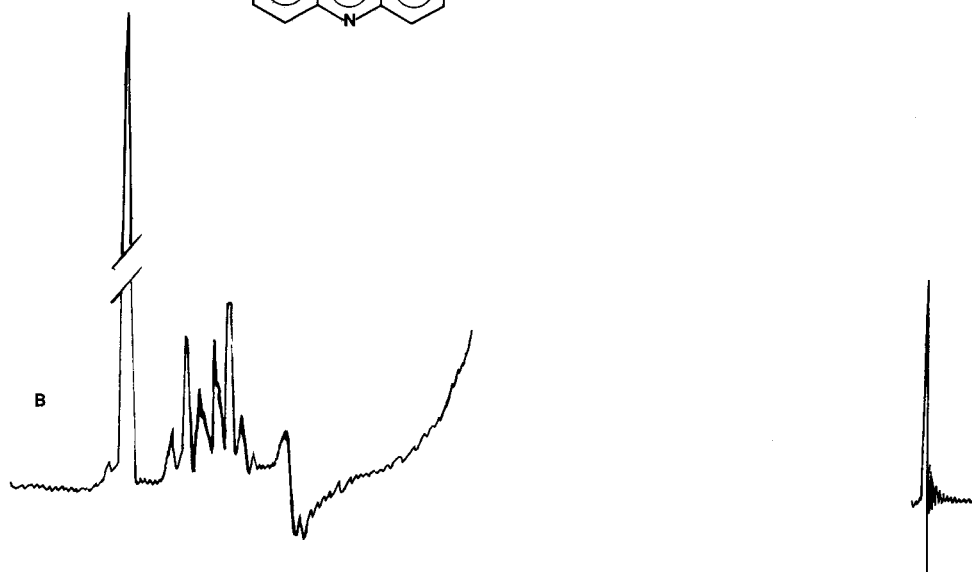
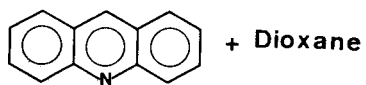


Fig. 23



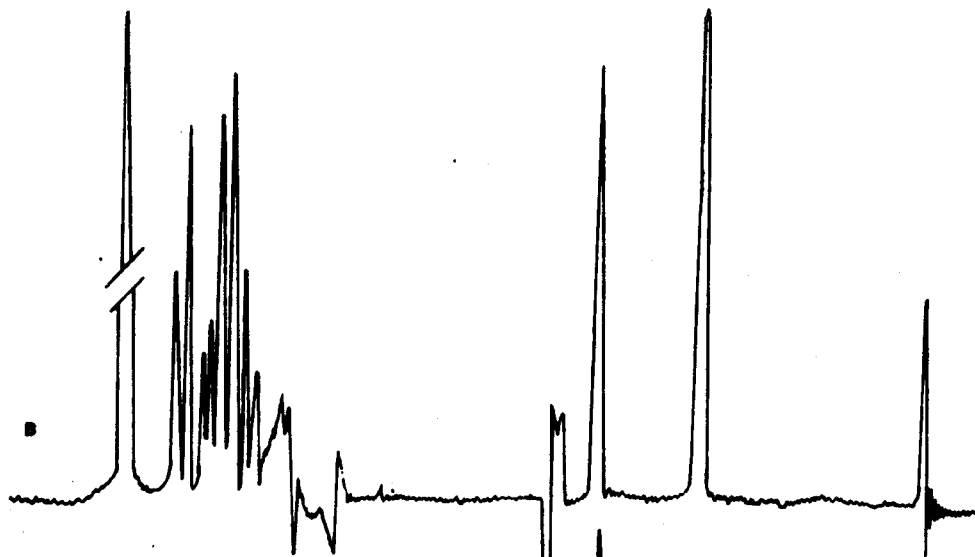
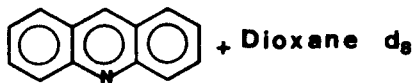
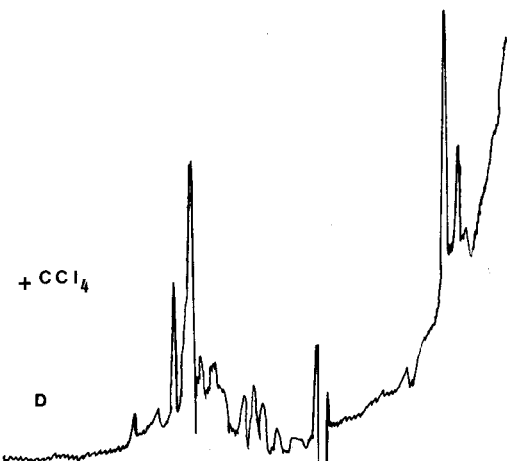
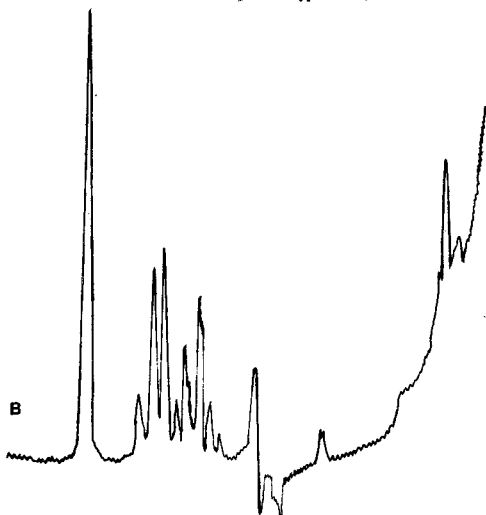
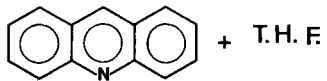


Fig. 24





9 7 5 3 1 δ ppm

Fig. 25



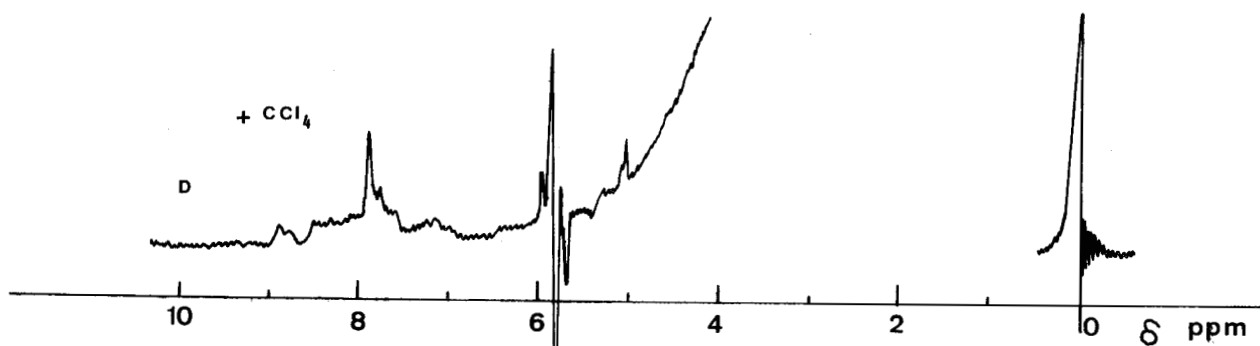
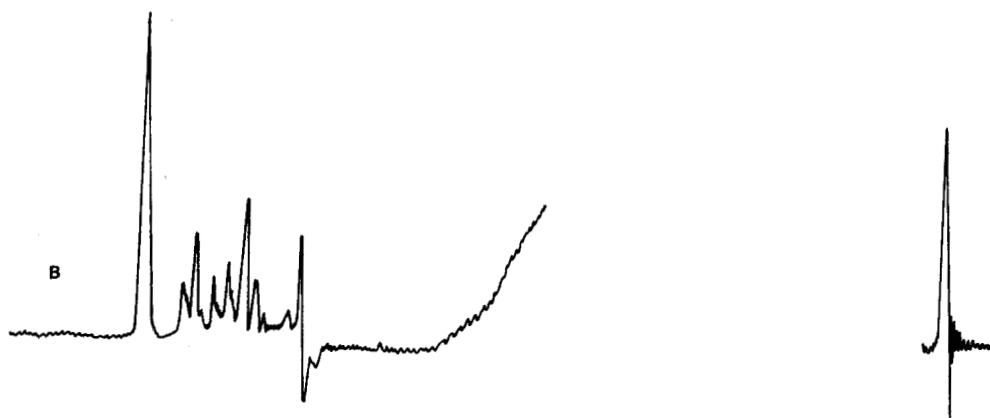
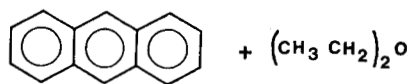


Fig. 26



T A B L E A U III



		+ 0,1 M de CCl ₄							
	CH ₃ OH	CD ₃ OD	CH ₃ CH ₂ OH	Dioxane	Dioxane D ₈	T.H.F.	Ether		
Formaldéhyde	9,60								
Acétaldéhyde	E très faible								
H aldéhydique			9,75 (q) E + A						
CHCl ₃				7,80 A	7,85 A	7,85 A		7,80 A	
Acridine									
H en 9	9 E	9,02 E	9 E	8,85 E	8,90 E	8,95 E		8,80 E	
Acridane substitué									
en 9 par CCl ₃									
H en 9		4,95 A		5 A	5,10 A	5 A		4,95 A	
Acridane substitué									
en 9 par le solvant									
H en 9	X	3,95 E	X	X	4,10 E	X		X	
Solvant substitué									
en 2 par Cl				5,90 (t)		6,30 (t)		5,70 (q)	
H en 2				E + AE		E + AE		E + AE	



II - DISCUSSION -

1° - Spectres de C.I.D.N.P. obtenus par irradiation de l'acridine dans les alcools et les éthers :

Pour l'interprétation des effets de C.I.D.N.P., nous avons utilisé les règles de Kaptein (4) et les paramètres des radicaux libres regroupés dans le tableau suivant :

	RADICAUX	g	Ref.	a_{H_α} (G)	a_{H_β} (G)	Ref.
	Acridinyle	2,0021	(5)	- 10,6	/	(9)
	$\dot{C}H_2OH$	2,0033	(6)	- 17,38	/	(6)
	$CH_3 - \dot{C}H - OH$	2,0032	(6)	- 15,37	+ 22,19	(6)
	$(CH_3)_2\dot{C} - OH$	2,0032	(6)	/	+ 19,66	(6)
R'		2,0036	(7)	- 17,20	+ 45,55	(10)
		2,0036	(7)	- 12,10	+ 28,20	(10)
	$CH_3CH_2\dot{O}CHCH_3$	2,0030	(7)	- 13,80	+ 21,90	(10)
	$\dot{C}Cl_3$	2,0091	(8)	/	/	

En postulant que le couple de radicaux principal de la réaction est le couple acridinyle/R' (R' désignant le radical provenant du solvant dans le cas général), ce qui est vérifié par les expériences de piègeage par CCl_4 comme nous le verrons plus loin, nous pouvons, en considérant les polarisations observées, avancer le schéma réactionnel I dans lequel les couples de radicaux Acridinyle/R',

Acridinyle/Acridinyle et R°/R° interviennent.

Les polarisations calculées à partir de ce schéma sont en accord avec celles observées expérimentalement comme le montre le tableau IV, où l'on remarque que le couple central, compte tenu du Δg , des valeurs des constantes hyperfines de couplage et de la polarisation du produit de recombinaison, se formerait principalement dans un état singulet. Ce résultat sera vérifié plus loin par les expériences d'inhibition de l'état singulet de l'acridine par le pérylène.

2° - Spectres de C.I.D.N.P. obtenus par irradiation de l'acridine dans les alcools et les éthers en présence de CCl_4 :

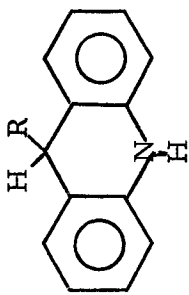
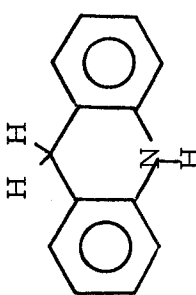
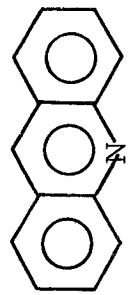


Lors de l'irradiation de ces mêmes systèmes en présence de 0,1M de CCl_4 , nous avons observé des signaux de C.I.D.N.P. pour les composés suivants dans tous les solvants :

- formation → d'acridine avec une polarisation inverse (E) de celle observée normalement pour le proton en 9.
- d'acridane substituée en 9 par CCl_3 en absorption (A) pour le proton en 9.
- d'acridane substituée en 9 par le solvant avec la même polarisation (E) que précédemment pour le proton en 9.

Dans les éthers on remarque les raies dues aux produits suivants :

- solvant substitué par Cl sur le carbone en α de l'oxygène : polarisation (E + AE) pour le proton situé sur ce carbone.
- chloroforme en absorption (A).

T A B L E A U IV

PRODUITS	Polarisation expérimentale	Couple	Précurseur	Type de produit	Γ_n	Γ_m	Polarisation calculée
	H en 9 E (solvant deutéré)	<u>Acridinyle R*</u>	S	c	---	0	E
	H en 9 A	<u>Acridinyle R*</u>	S	e	---	0	A
	H en 9 A	<u>Acridinyle R*</u>	S	e	---	0	A
		<u>Acridinyle Acridinyle:</u>	F	c	0	0	
		<u>Acridinyle R*</u>	S	e	---	0	A
		<u>Acridinyle Acridinyle:</u>	F	c	0	0	
		<u>Acridinyle R*</u>	S	e	---	+++	E + AE
		<u>R* R*</u>	F	c	0	+++	AE
Aldéhyde		<u>Acridinyle R*</u>	S	e	---	+++	A + AE
ou		<u>R* R*</u>	F	c	0	+++	AE
Cétone							

De plus, dans les alcools on observe la formation d'aldéhydes (E + AE pour le proton aldéhydique). Par analogie avec les spectres observés dans les éthers, on peut penser qu'une chlorhydrine se formerait et donnerait par décomposition (corps instable) un aldéhyde ou une cétone :



Ce raisonnement n'est valable qu'à condition que la vitesse de décomposition soit plus rapide que le temps de relaxation des protons considérés.

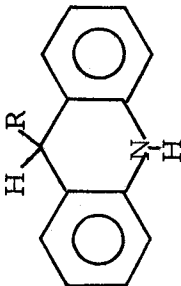
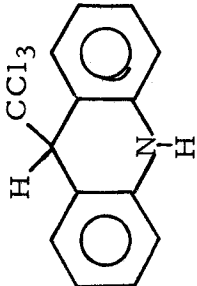
Ces résultats viennent confirmer l'identité des radicaux formant le couple central postulé précédemment. En effet, le tétrachlorure de carbone étant un excellent piège à radicaux, il va permettre le blocage des radicaux du couple initial lors de la séparation diffusive de celui-ci. Cela explique le fait que l'on n'observe plus les signaux de C.I.D.N.P. dus aux produits provenant de couples créés à partir de cette voie diffusive, tels que l'acridane, l'acridine, l'acridine dihydro autre que l'acridane ainsi que les aldéhydes et les cétones dans le cas des alcools.

Par contre on observe de nouveaux produits résultant du blocage par CCl_4 , tels que la trichlorométhyl-9 acridane, les dérivés de monochloration des solvants sur le carbone en α de l'oxygène, ainsi que du chloroforme dont la polarisation (A), facilement mise en évidence dans les éthers, n'a pu être confirmée dans les alcools. On remarque aussi, dans les éthers deutérés, la formation de chloroforme ce qui incite à penser qu'il se formerait par dismutation d'un couple $\overline{\text{acridinyle}}/\text{CCl}_3^{\text{S}}$, ceci expliquerait aussi la polarisation (E) du H^9 de l'acridine, mais ne serait plus en accord avec la polarisation observée (A) pour le produit de recombinaison de ce couple. Par contre, cette polarisation peut s'expliquer par la recombinaison du couple $\overline{\text{acridinyle}}/\text{CCl}_3^{\text{F}}$. Ceci nous amène donc à faire intervenir les deux couples précités dans le schéma réactionnel II (11).

Les polarisations calculées par ce schéma sont en accord avec celles observées expérimentalement comme le montre le tableau V.

La polarisation (E) du H_9 de l'acridine peut aussi s'expliquer par la dismutation du couple principal $\overline{\text{acridinyle}}/\text{R}^{\text{S}}$. Dans les spectres enregistrés normalement, cette émission était cachée par l'absorption provoquée par la dismutation du

T A B L E A U V

PRODUITS	Polarisation expérimentale	Couple	Précurseur	Type de produit	Γ_n	Γ_m	Polarisation calculée
	H en 9 E (solvant deutéré)	Acridinyle R	S	c	-+--	0	E
	H en 9 A	Acridinyle CCl ₃	F	c	+++--	0	A
R Cl dans les éthers	H _α de 0 E + AE	Acridinyle R	S	e	---+-	---+++	E + AE
Aldéhydes dans les alcools	H _α de 0 E + AE	Acridinyle R	S	e	---+-	---+++	E + AE
CH Cl ₃	A	Acridinyle CCl ₃	S	c	---+-	0	A
Acridine	H en 9 E	Acridinyle R	S	c	---+-	0	E
		Acridinyle CCl ₃	S	c	---+-	0	E



couple acridinyle/acridinyle^F qui ne peut se former en présence de CCl_4 .

c) Résultats obtenus par sensibilisation et inhibition :

Dans le but de confirmer la multiplicité de l'état excité de l'acridine donnant naissance au couple principal, nous avons repris les mêmes expériences en présence de pérylène. Ce composé ayant son premier état excité singulet à un niveau d'énergie ($65,8 \text{ Kcal. mole}^{-1}$) (12) inférieur à celui du premier état excité singulet de l'acridine (13), peut donc être utilisé comme inhibiteur.

Pour cela, nous avons utilisé un filtre permettant d'irradier l'acridine sans irradier le pérylène. Nous avons alors observé les mêmes spectres de C.I.D.N.P. mais avec une diminution en valeur absolue de tous les signaux d'environ 30% (fig. 27). Ceci nous permet de confirmer que l'état excité singulet de l'acridine est principalement responsable de la réaction photochimique (13).

D'autre part, nous avons effectué les mêmes manipulations en présence de biacétylène avec un filtre approprié de manière à ce que l'énergie soit absorbée par ce sensibilisateur d'état triplet et non par l'acridine. L'état excité triplet du biacétylène ($E_T = 57 \text{ Kcal. mole}^{-1}$) (12) se situe entre les états T_1 et T_2 de l'acridine (14). Cette expérience permettra d'affirmer si la réaction peut ou non se faire à partir de l'état T_1 de l'acridine. Dans ce cas, nous n'observons plus aucun signal de C.I.D.N.P., à part celui du proton en 9 de l'acridine qui montre une absorption beaucoup plus forte que dans les spectres enregistrés normalement. Ceci amène à penser que :

1° - la photoréaction de l'acridine dans les alcools et les éthers se ferait principalement à partir d'un état singulet et que, si un état triplet devait intervenir, ce serait l'état T_2 (ce qui est en accord avec les travaux de Kellmann (15)).

2° - l'état T_1 de l'acridine serait responsable de la création d'un couple de radicaux conduisant à la formation d'acridine et faisant intervenir un autre radical que le radical acridinyle.

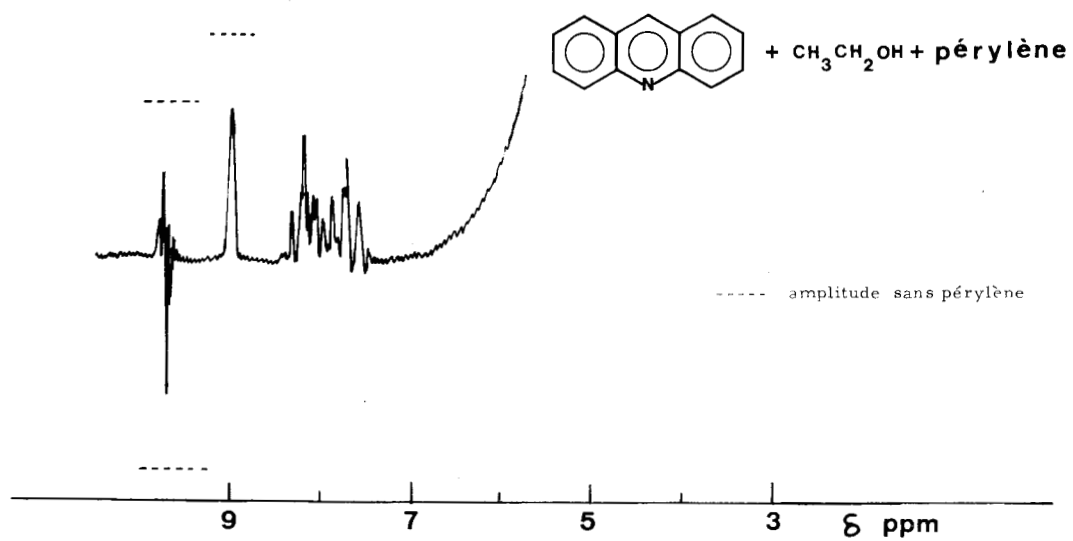
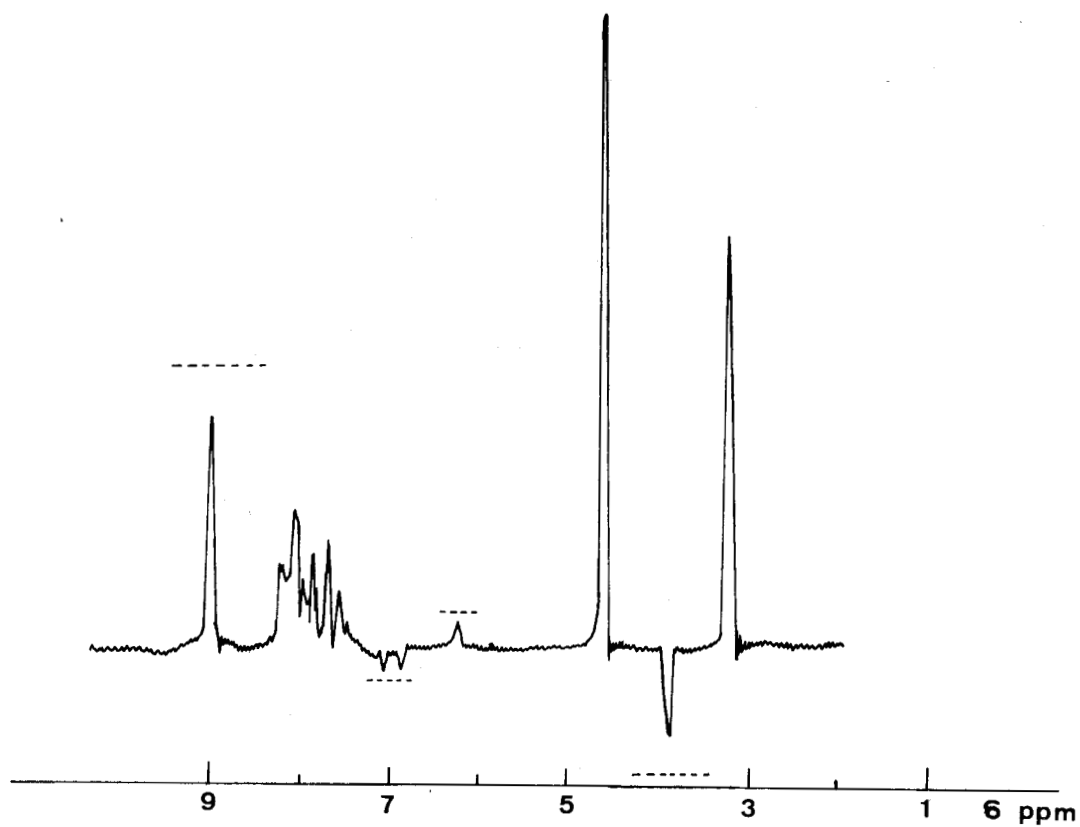
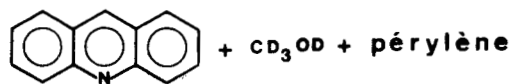


fig. 27



d) Conclusion :

Les résultats obtenus nous font penser que :

- la photoréduction de l'acridine dans les alcools et les éthers passe principalement par un état singulet, même dans le cas du T.H.F. contrairement à ce que pense Koizumi (16).
- le couple de radicaux initial de la réaction est le couple $\frac{\text{acridinyle}}{\text{R}^{\bullet}\text{S}}$
- la polarisation observée pour le proton en 9 de l'acridine est la somme de plusieurs polarisations dont la résultante est l'absorption.

En reprenant l'ensemble des résultats recueillis lors des différentes manipulations, nous pouvons proposer le schéma réactionnel III.

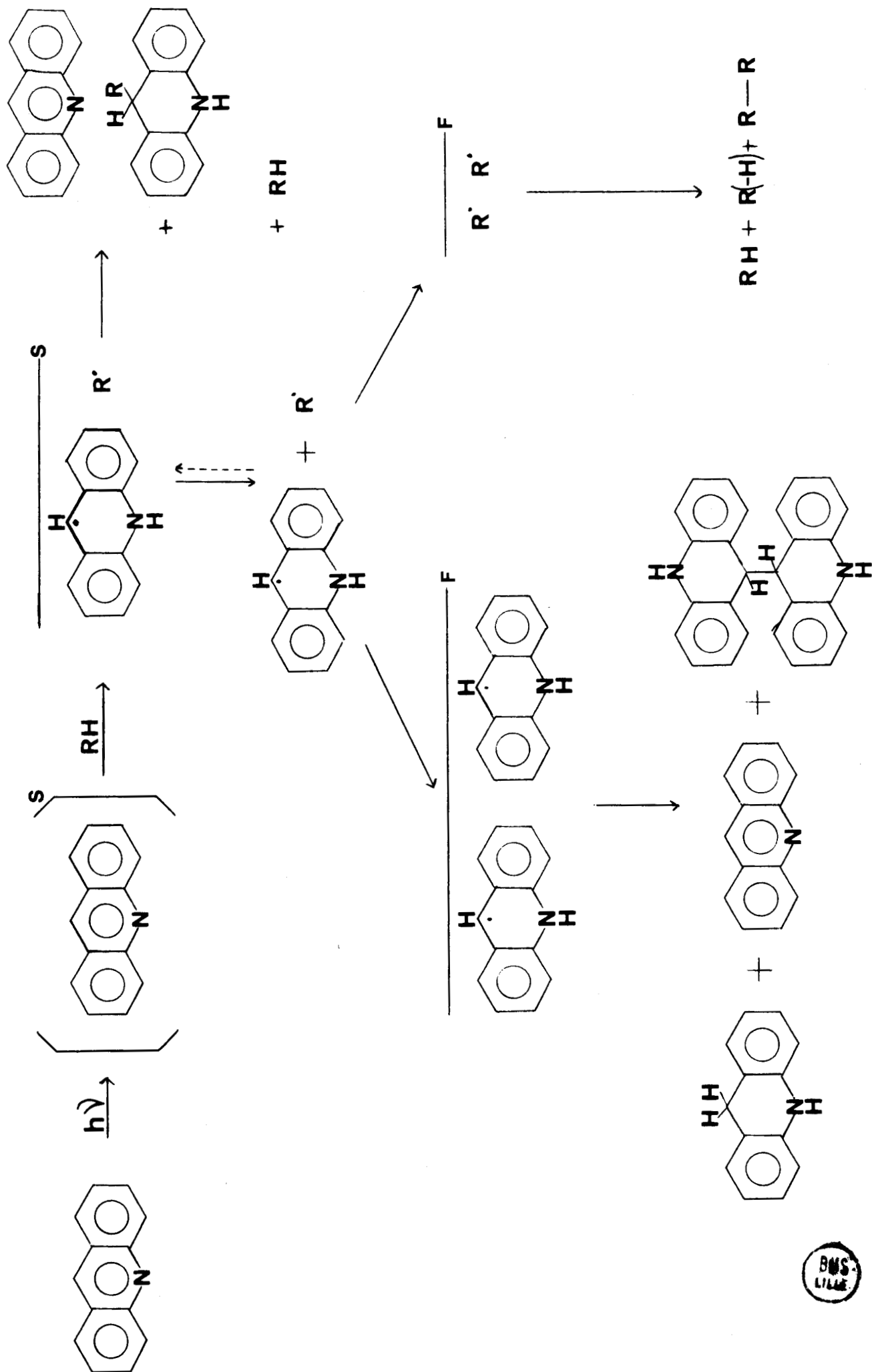
III - PARTIE EXPERIMENTALE -

a) Technique d'irradiation et montage optique :

α) Modification d'une sonde de détection R.M.N. :

Tous les spectres de C.I.D.N.P. ont été enregistrés avec un spectromètre JEOL C. 60 H.L., équipé d'une sonde spécialement modifiée pour permettre l'irradiation de l'échantillon au niveau de la sonde de détection pendant l'enregistrement.

Au début de nos expériences nous avons commencé par irradier les échantillons de la manière suivante : un petit barreau de quartz de diamètre 3 mm plongeait dans le tube R.M.N. jusqu'à la limite de la sonde de détection (afin de ne pas diminuer la résolution). Pour irradier, il suffisait donc de focaliser sur l'entrée de ce guide de lumière. De plus, le fond du tube était équipé d'un petit miroir d'aluminium pour permettre un deuxième passage de la lumière dans l'échantillon. Ce mon-



Schema III

tage (figure 28) nous a permis de reproduire quelques réactions décrites dans la littérature (17,18). Mais toutes ces réactions se faisaient facilement avec peu d'énergie. Lorsque nous avons essayé de reproduire le spectre de C.I.D.N.P., enregistré lors de la réduction de la benzophénone par le toluène et par l'éthylbenzène (19), nous nous sommes rendus compte que la puissance admise à l'intérieur de la sonde était beaucoup trop faible pour initier la plupart des réactions photochimiques.

A cette époque, la Société JEOL commercialisait une sonde (figure 29) spécialement prévue pour l'irradiation "in situ", mise au point par Shindo et Maruyama (20). La lumière entrant dans la sonde par un trou ($\emptyset = 13$ mm) sur le dessus de celle-ci, se réfléchissait sur un miroir d'aluminium à 45° , traité spécialement pour éliminer une partie des infra-rouges, pour arriver sur l'échantillon au niveau de la bobine de détection. De plus, un miroir d'aluminium concave, fixé sur la paroi du Dewar en quartz permettait un second passage de la lumière. Nous avons réussi à refaire toutes les expériences décrites avec cette sonde (20,21). Mais pas celle de Closs (19), toujours pour la même raison, trop de perte de puissance. Ce montage était parfait à condition de disposer d'une source quasiment ponctuelle capable de donner un faisceau de lumière rigoureusement parallèle.

Nous avons donc modifié cette sonde comme suit : un barreau de quartz (Spectrosil, $\emptyset = 13,2 \pm 0,1$ mm, longueur : $120 \pm 0,5$ mm), utilisé comme guide de lumière, a été monté à l'emplacement du trou et plonge dans la sonde jusqu'au niveau du miroir plan. Puis on a intercalé un petit condenseur (Spectrosil, $f = 30$ mm) entre le miroir et le Dewar en quartz afin de focaliser à la hauteur de la bobine de détection (figure 30). Ainsi modifiée, cette sonde nous a donné toutes satisfactions et nous avons pu reproduire le premier spectre de C.I.D.N.P. obtenu par irradiation (19).

8) Montage général (figure 31) :

Tous les échantillons ont été irradiés à l'aide d'une lampe de 1000 W haute pression à vapeur de mercure PHILIPS SP 1000. L'alimentation de cette lampe a été réalisée au laboratoire (22). Nous avons interposé sur le trajet optique une cellule à circulation d'eau de 3 cm d'épaisseur, à fenêtre de quartz, afin de filtrer la plus grosse partie du rayonnement infra-rouge émis par la source. Ceci

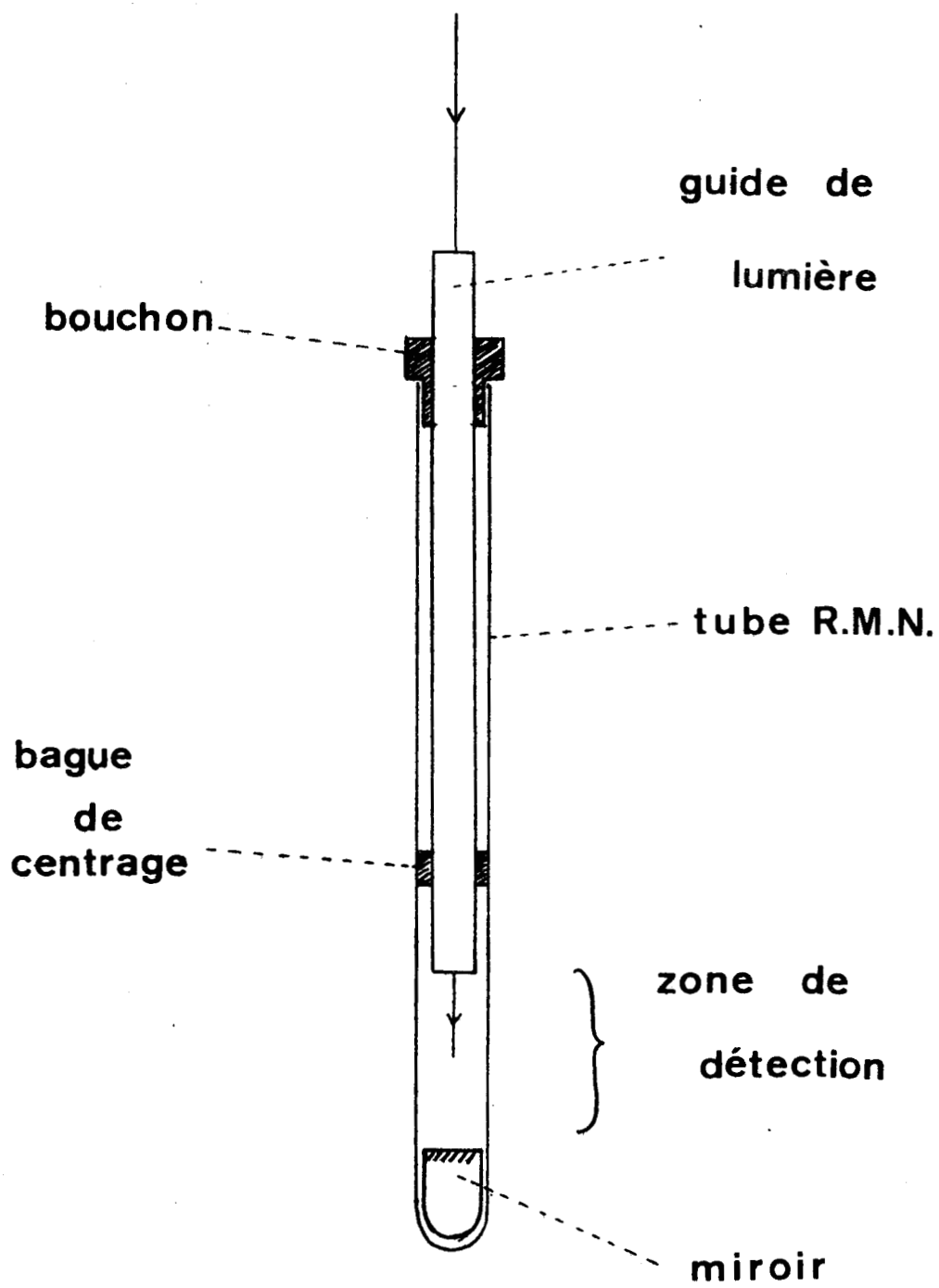


fig. 28

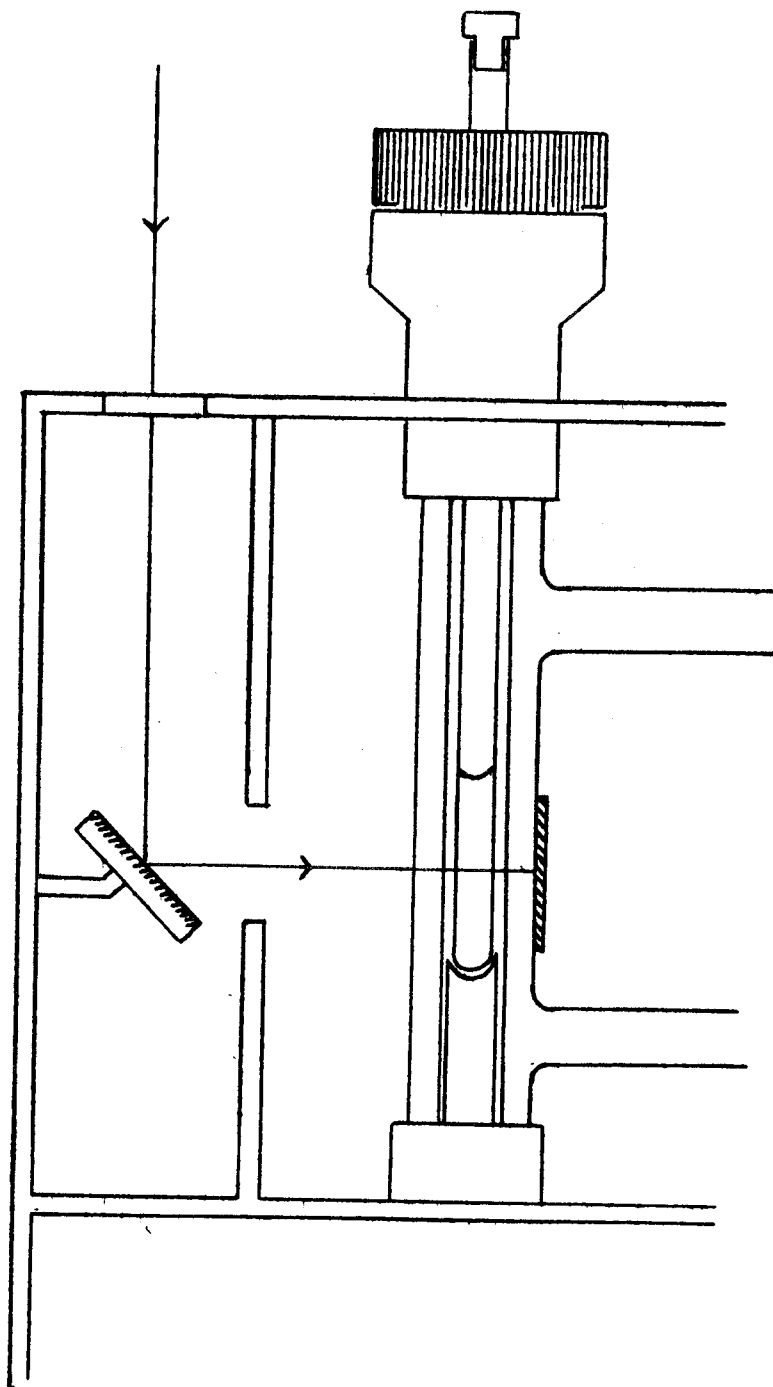


fig. 29



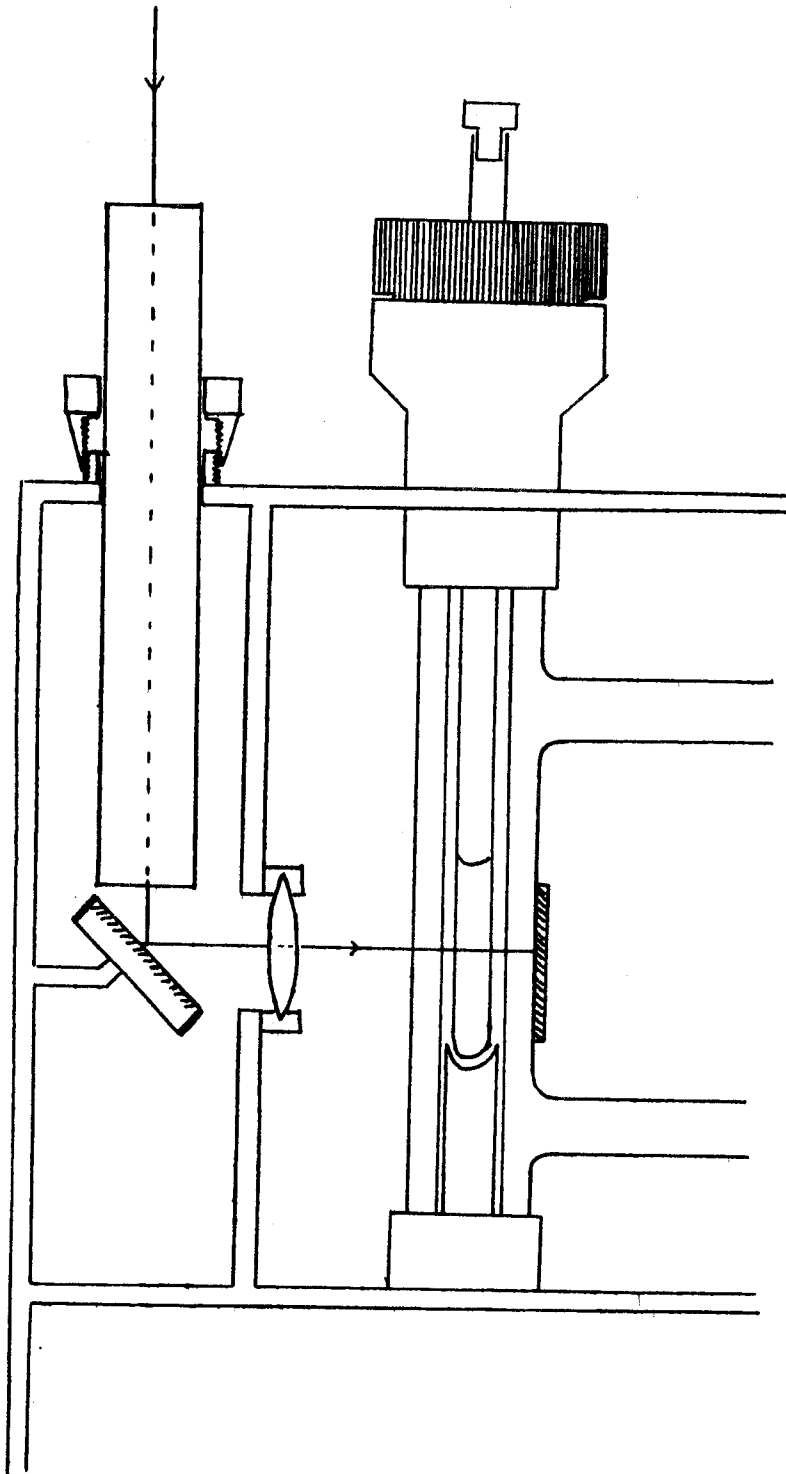
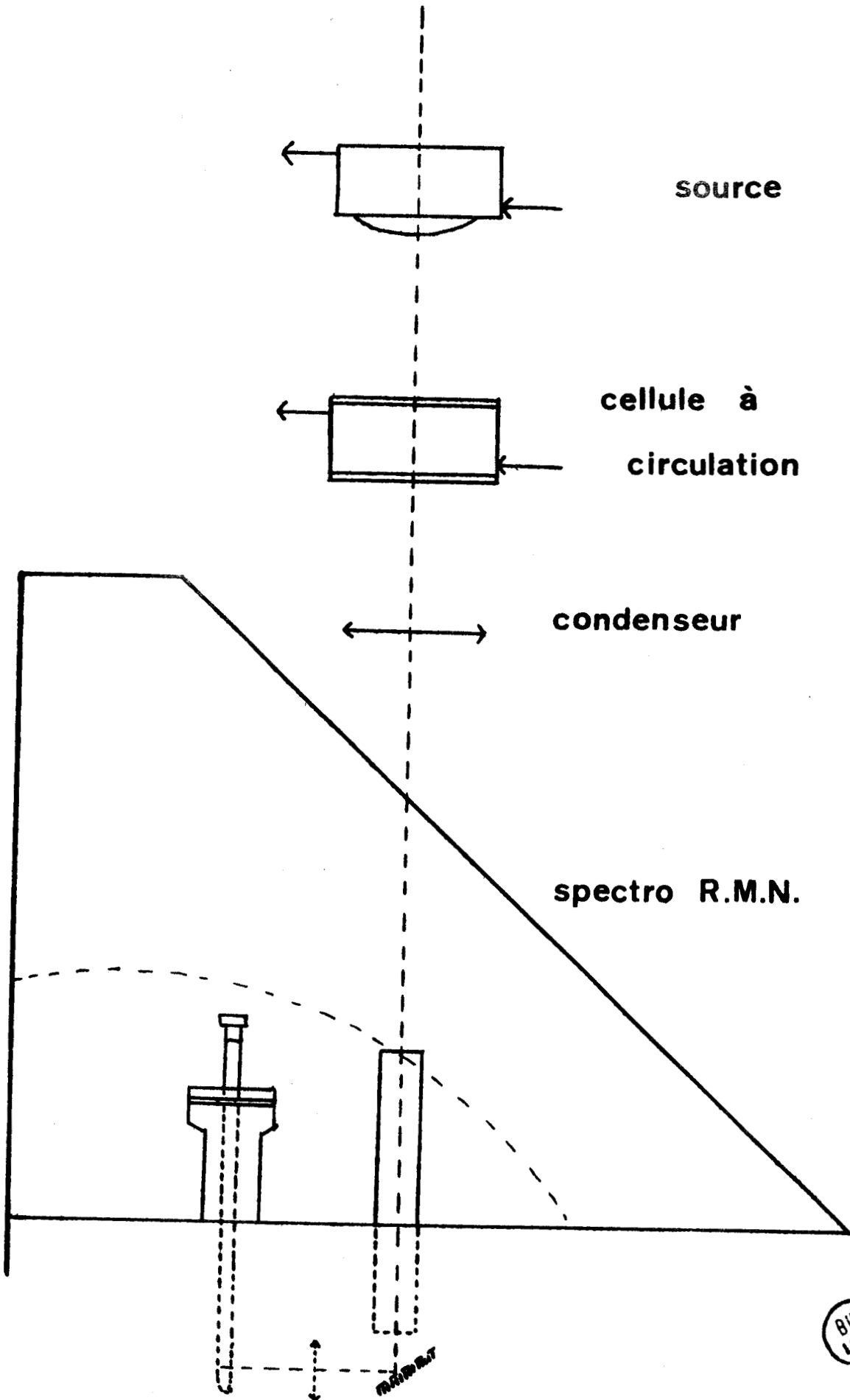


fig. 30



fig. 31



diminue fortement l'élévation de température que subit l'échantillon et par suite le dérèglement de la sonde de détection du spectromètre. Cette cellule nous permet aussi d'utiliser des filtres liquides permettant de n'utiliser qu'une certaine partie du spectre d'émission de la lampe.

Le faisceau lumineux émis par la source est ensuite focalisé par un condenseur en quartz ($\emptyset = 50$ mm, $f = 75$ mm) sur la face supérieure du guide de lumière qui l'amène sur le miroir plan à 45° à l'intérieur de la sonde. Le faisceau réfléchi est ensuite focalisé sur l'échantillon. Le miroir d'aluminium concave, fixé sur le Dewar, permet un second passage de la lumière.

γ) Enregistrement :

Les spectres ont été enregistrés dans les conditions suivantes :

R.F. Level : 24 db
Amplitude : 0,1 x 5
Modulation : 3 x 6
Réponse : 2
Référence : T.M.S.
T° : 38°C



Dans le cas des alcools, la concentration en acridine est de $4,25 \cdot 10^{-2}$ mole/l. Dans les éthers, la concentration est de $8,50 \times 10^{-2}$ mole/l. Les échantillons ont été irradiés dans des tubes R.M.N. en pyrex (des essais en tube de quartz donnent les mêmes résultats) sans dégazage préalable, l'oxygène dissout étant consommé très rapidement en début de réaction.

b) Utilisation des filtres :

Lors des études faites pour déterminer la multiplicité de l'état excité de l'acridine, nous avons été amenés à irradier les systèmes acridine-pérylène et acridine-biacétyle. Dans le premier cas, il fallait irradier l'acridine sans exci-

ter le pérylène qui était utilisé comme inhibiteur d'état singulet, dans le second cas il fallait irradier uniquement le biacétyle utilisé comme sensibilisateur d'état triplet. D'après le spectre d'absorption de l'acridine (figure 32) (23), on voit qu'il fallait, dans le premier cas, trouver un filtre coupant les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 4000 Å (le pérylène absorbant à 4300 Å) et dans le second cas un filtre coupant les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 4000 Å de façon à pouvoir exciter le biacétyle qui absorbe à 4380 Å.

Pour les irradiations en présence de pérylène, nous avons donc utilisé un filtre de 3 cm d'épaisseur d'une solution composé d'alun de chrome (6,2 g/l), de sulfate de cobalt (8 g/l) et de sulfate de nickel (2 g/l). Le spectre de transmission de ce filtre est donné par la figure 33a. De même, pour les irradiations en présence de biacétyle, le filtre était composé de chromate de potassium (0,09 g/l) et de carbonate de sodium (0,33 g/l) (Spectre de transmission figure 33b).

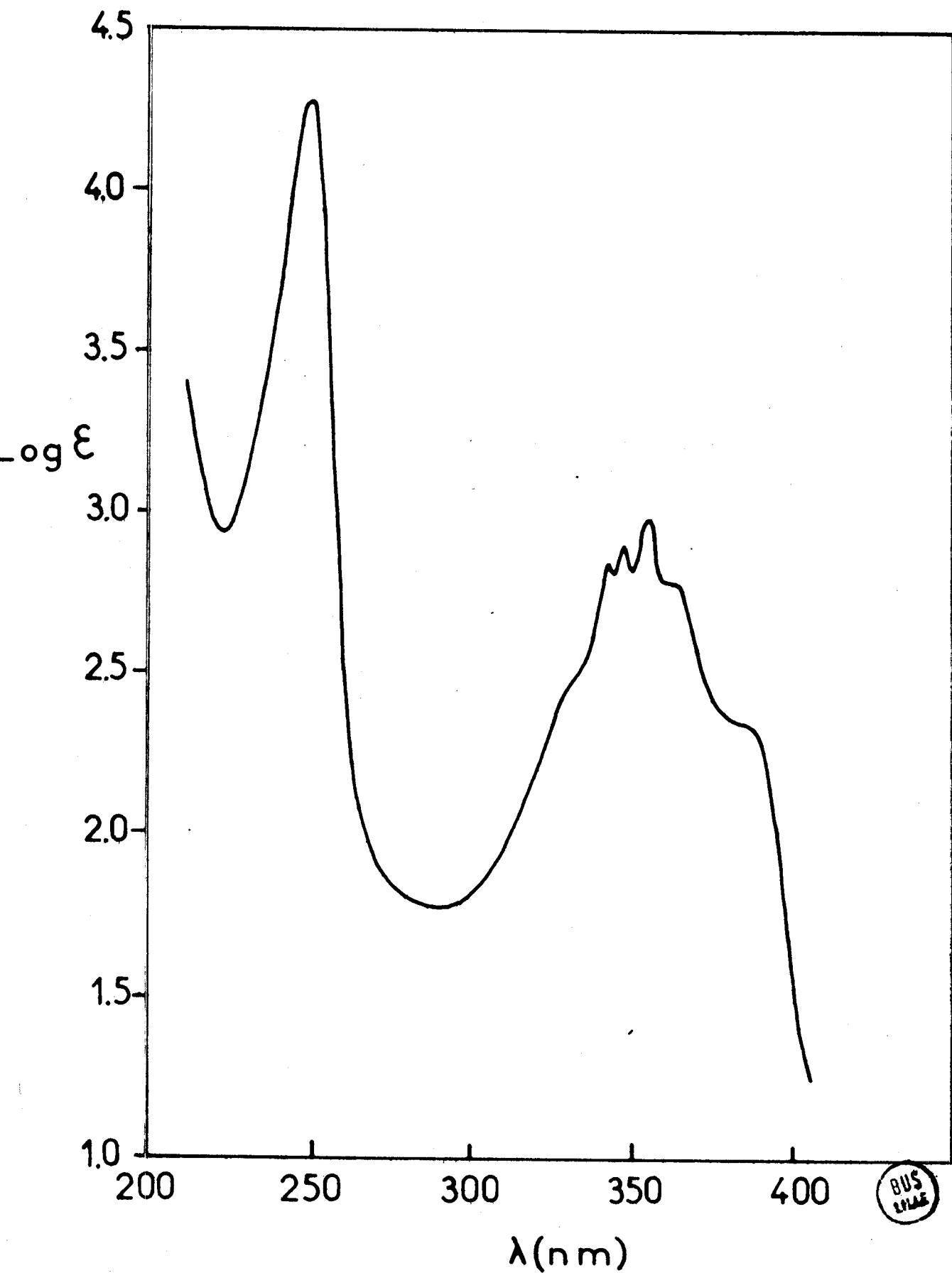
c) Produits utilisés :

L'acridine, l'acridane sont des produits Merck-Schuchardt, utilisés sans autre purification. Les solvants deutérés, CD_3OD , CD_3CD_2OD , $(CD_3)_2CDOD$, Dioxane d_8 , T.H.F. d_8 , éther éthylique d_{10} , ainsi que le tétraméthylsilane sont des produits Merck-Uvasol (pureté 99%). Les solvants hydrogénés et le tétrachlorure de carbone proviennent de chez Merck et ont été distillés avant emploi. Le biacétyle utilisé est un produit Merck que nous avons redistillé sous azote. La méthyl-9 acridine a été synthétisée par réaction de la chloro-9 acridine avec le dérivé sodé du malonate d'éthyle (24,25).

d) Réactions photochimiques de l'acridine dans CH_3OH et dans le T.H.F. :

Pour attribuer les raies observées dans les spectres de C.I.D.N.P., nous avons effectué les réactions photochimiques de l'acridine dans le méthanol et dans le T.H.F. en reprenant le mode opératoire décrit par Göth (26) pour séparer les différents produits de réactions. 0,5 g d'acridine sont irradiés dans 500 cc de solvant (CH_3OH ou T.H.F.) à l'aide d'une lampe SP 500 Philips pendant une heure, dans un réacteur de quartz. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par CH_2Cl_2 et séparé par chromatographie sur colonne de silice, le chlorure de méthylène étant

fig. 32



BUS
LMAE

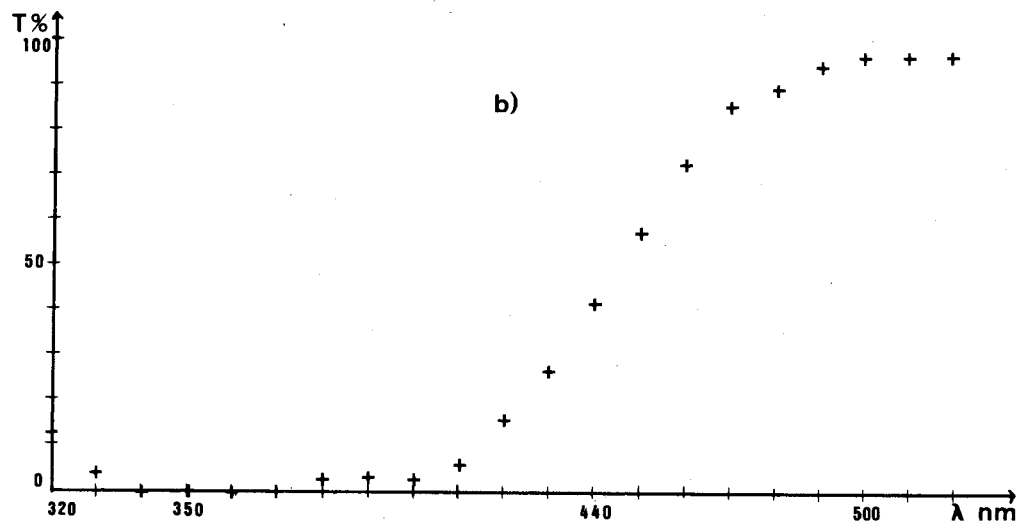
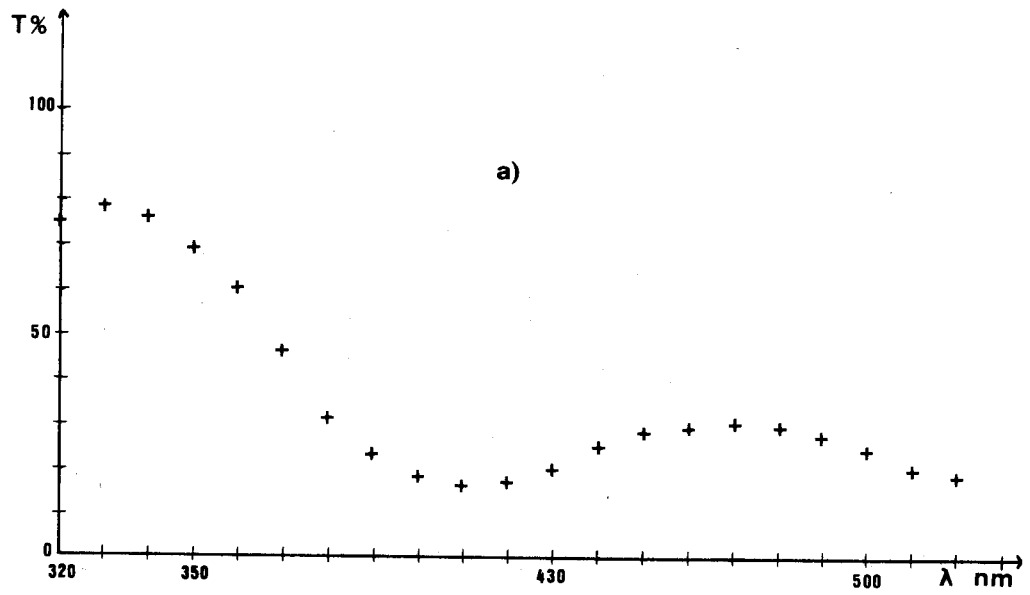


fig. 33



utilisé comme éluant. De cette manière, le biacridane, l'acridane et le produit d'addition du solvant sur l'acridine ont été séparés et leurs spectres de R.M.N. (sauf dans le cas du biacridane qui est totalement insoluble) ont été pris dans les solvants utilisés pour les réactions de C.I.D.N.P..

--=00000000=--

- (12) Handbook of Photochemistry, Steven L. MUROV
Ed. M. Dekker, New-York (1973).
- (13) D.G. WHITTEN et Y.J. LEE
J. Amer. Chem. Soc., 93, 961 (1971).
- (14) D.F. EVANS
J. Chem. Soc., 1351 (1957).
L. GOODMAN et R.W. MARREL
J. Chem. Phys., 30, 1131 (1959).
- (15) A. KELLMANN
J. Chim. Phys., 63, 936 (1966).
- (16) Y. NIYASHITA, S. NIIZUMA, H. KOKUBUN et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Jap., 43, 3435 (1970).
- (17) K. MARUYAMA, H. SHINDO et T. MARUYAMA
Ibid, 585 (1971).
- (18) H.D. ROTH
J. Amer. Chem. Soc., 93, 1527 (1971).
- (19) J.L. CLOSS et L.E. CLOSS
Ibid, 91, 4550 (1969).
- (20) K. MARUYAMA, H. SHINDO, T. OTSUKI et T. MARUYAMA
Bull. Chem. Soc. Jap., 44, 2756 (1971).
- (21) K. MARUYAMA et A. TAKUWA
Ibid, 46, 1529 (1973).
- (22) Nous remercions M. J.C. MARCHAL, Technicien C.N.R.S. au Laboratoire de
Catalyse (Pr. J.P. BEAUFILS) de l'Université des Sciences et Techniques
de LILLE, de ses précieux conseils pour la réalisation de cette alimentation.
- (23) D. RADULESCU et G. OSTROGOVITCH
Chem. Ber., 64, 2233 (1931).
- (24) E.N. MORGAN et D.J. TIVEY
Chem. Abst., 13806f, (1958).

(25) Nous remercions Monsieur PANIEN, Assistant au Laboratoire de Pharmacie Chimique (Professeur DEBAERT) de l'U.E.R. de Pharmacie de LILLE, pour la synthèse de ce produit.

(26) H. GÖTH, P. CERUTTI et H. SCHMID
Helv. Chim. Acta, 48, 1395 (1965).

--0000000--

