

N° d'ordre : 559

50376

1982

211

50376

1982

211

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Gaston VERMEERSCH

Maître-Assistant

PHOTO C.I.D.N.P. D'HETEROCYCLES AZAAROMATIQUES



Soutenu le 1^{er} octobre 1982 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : Mme N. FEBVAY-GAROT

Président

MM. A. LABLACHE-COMBIER

R. KAPTEIN

G. POUZARD

B. ANCIAN

Examineurs

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

"Beau mot que celui de chercheur,
et si préférable à celui de savant. Il exprime la
saine attitude de l'esprit devant la vérité : Le
manque plus que l'avoir, le désir plus que la posses-
sion, l'appétit plus que la satiété".

Jean Rostand

A Brigitte, Amaury et Enguerrand

A mes Parents.

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été effectués au laboratoire de Physique de la Faculté de Pharmacie de LILLE, sous la direction de Madame le Professeur N. FEBVAY-GAROT.

Je tiens à la remercier de la confiance qu'elle n'a cessé de me témoigner. Sa haute compétence, sa rigueur scientifique et son extrême bienveillance m'ont été très précieuses.

Qu'il me soit permis d'adresser également mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur A. LABLACHE-COMBIER qui, après m'avoir initié à la photochimie organique, m'a honoré de sa confiance en me proposant le sujet de cette thèse.

Que celle-ci soit l'expression de ma reconnaissance pour les précieux conseils et encouragements qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

En me faisant bénéficier sans réserve des résultats de ses travaux sur le calcul des spectres de C.I.D.N.P. et grâce aux moyens qu'il a mis à ma disposition lorsqu'il m'a accueilli dans son laboratoire de l'Université de GRONINGEN, Monsieur le Professeur R. KAPTEIN m'a permis de mener ce travail à son terme. En acceptant de juger cette thèse, il m'apporte la caution de sa très haute autorité scientifique. Je le remercie pour tout et lui exprime mon profond respect.

Que Monsieur le Professeur G. POUZARD, de l'Université d'AIX-MARSEILLE, trouve ici l'expression de ma reconnaissance, tant pour s'être penché sur l'approche théorique d'une partie de ce travail, que pour sa participation à ce Jury.

Monsieur le Professeur B. ANCIAN, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE, me fait le grand honneur de siéger dans ce Jury. Je le prie de trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je tiens à associer à ce travail Messieurs S. CAPLAIN et J. MARKO et les remercie sincèrement pour leur collaboration fidèle et fructueuse.

Je remercie également très vivement Monsieur G. VERGOTEN, Docteur ès Sciences, qui m'a fait profiter de sa compétence dans le domaine du calcul électronique et qui m'a permis d'utiliser ses moyens informatiques.

Enfin, je ne peux terminer sans remercier mes camarades Chercheurs et Techniciens des laboratoires de Physique Pharmaceutique (Université de LILLE II) et de Chimie Organique Physique (Université de LILLE I) pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont toujours témoignées.

J'associe à ces remerciements Mesdames N. STRATMAINS et L. SAINLEGER, ainsi que Mademoiselle V. DESENCLOS, qui se sont chargées de la dactylographie, l'impression et la mise en forme de ce mémoire.

--ooo0ooo--

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

--0000000--

Cette thèse est le résultat d'une collaboration très étroite entre les laboratoires de Physique de la Faculté de Pharmacie de Lille (Professeur N. FEBVAY-GAROT) et de Chimie Organique Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille (Professeur A. LABLACHE-COMBIER).

L'un des thèmes principaux de recherche du laboratoire de Chimie Organique Physique est l'étude des mécanismes de réactions photochimiques d'hétérocycles azaaromatiques. Nous avons appliqué à l'étude de ces réactions une technique récente, la polarisation nucléaire dynamique induite chimiquement (C.I.D.N.P.) qui est l'axe principal de recherche de l'équipe du Professeur FEBVAY.

L'intérêt d'appliquer cette technique à l'étude des réactions photochimiques est triple ; d'une part montrer qu'il s'agit effectivement de réactions radicalaires ; d'autre part décrire et étudier d'un point de vue analytique les spectres obtenus ; enfin établir un mécanisme reposant sur un maximum de données expérimentales.

Pour les expériences de photo-C.I.D.N.P., nous avons choisi un certain nombre de modèles parmi les hétérocycles azaaromatiques, soit à un seul atome d'azote comme l'acridine et ses homologues supérieurs les benzacridines et dibenzacridines, soit à deux atomes d'azote, comme la quinoxaline, la quinazoline, la phtalazine et la cinnoline.

Le choix de ces modèles s'explique par les études par Résonance Paramagnétique Electronique dont ils ont été l'objet et par la connaissance parfaite des radicaux auxquels ils donnent naissance lors des réactions de photosubstitution.

La première partie de cette thèse est consacrée aux rappels théoriques du phénomène de C.I.D.N.P. : développement de la théorie de la paire radicalaire dans le premier chapitre et effet du champ magnétique de l'expérience dans un second. Le troisième chapitre traite d'un mécanisme plus rare de la C.I.D.N.P., mais qui a permis d'expliquer de nombreux résultats en C.I.D.E.P., il s'agit du mécanisme triplet Overhauser. Dans le chapitre quatre, nous avons étudié, grâce à cette technique, les réactions de photoréduction des acridines, benzacridines et dibenzacridines dans les alcools et les éthers. Nous nous sommes aussi intéressés au comportement photochimique de ces mêmes composés dans le benzène. Les résultats obtenus dans ce solvant ne s'expliquent pas par la théorie courante de la paire radicalaire. Pour étudier, plus en détail, le mécanisme intervenant dans ces conditions, nous avons, dans un cinquième chapitre, étudié le comportement des diazanaphtalènes dans les mêmes conditions que les acridines, c'est-à-dire dans les alcools et dans le benzène. Les résultats obtenus ainsi que ceux provenant d'expériences plus délicates telles que l'étude de la variation de l'intensité des polarisations en fonction du champ magnétique de l'expérience d'une part et en fonction de l'orientation du plan de polarisation de la lumière excitatrice par rapport à la direction du champ magnétique, d'autre part, ont permis d'établir avec certitude l'existence de deux mécanismes lorsque la photoréaction se déroule dans les alcools et d'un seul lorsque l'irradiation est faite dans le benzène. Une discussion relative à l'identité de ce dernier mécanisme termine ce chapitre.

--oooOooo--

TABLE DES MATIERES

--0000000--

PAGE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : INTRODUCTION À LA POLARISATION MAGNÉTIQUE INDUITE CHIMIQUEMENT

I - INTRODUCTION.....	1
II - MÉCANISME PAR PAIRE RADICALAIRE.....	2
BIBLIOGRAPHIE.....	16

CHAPITRE II : VARIATIONS DES EFFETS DE C.I.D.N.P. EN FONCTION DU CHAMP MAGNÉTIQUE

I - INTRODUCTION.....	19
II - RÉSUMÉ DE LA THÉORIE DE LA C.I.D.N.P. À CHAMP FAIBLE.....	20
III - EXPÉRIMENTATION À CHAMP FAIBLE.....	25
BIBLIOGRAPHIE.....	27

CHAPITRE III : MÉCANISME TRIPLET OVERHAUSER DE LA C.I.D.N.P.

I - INTRODUCTION.....	29
II - ORIGINE DU MÉCANISME TRIPLET OVERHAUSER....	30
III - MISE EN EVIDENCE DU MÉCANISME TRIPLET.....	33
IV - CONCLUSION.....	38
BIBLIOGRAPHIE.....	39

.../...

CHAPITRE IV : ETUDE PHOTOCHEMIQUE PAR C.I.D.N.P. DE L'ACRIDINE
ET DE SES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS

I - PHOTORÉDUCTION ET PHOTOADDITION DE L'ACRIDINE.....	42
II - PHOTO-C.I.D.N.P. DE L'ACRIDINE DANS LES ALCOOLS ET LES ETHERS.....	48
III - PHOTO-C.I.D.N.P. D'ACRIDINES DANS LE DIPHÉNYLMÉTHANE.....	52
IV - ETUDE PHOTOCHEMIQUE DES BENZO(A) ET BENZO(C)ACRIDINES ET DE QUELQUES DIBENZA- CRIDINES PAR C.I.D.N.P.....	57
V - POLARISATIONS OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DE L'ACRIDINE ET DE SES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS DANS LE BENZÈNE DEUTÉRÉ.....	63
BIBLIOGRAPHIE.....	66

CHAPITRE V : PHOTO-C.I.D.N.P. DE QUELQUES DIAZANAPHTALÈNES

I - PRINCIPAUX RÉSULTATS PHOTOCHEMQUES CONCERNANT DIFFÉRENTS DIAZANAPHTALÈNES.....	72
II - PHOTO-C.I.D.N.P. DE QUELQUES DIAZANAPHTALÈNES	74
III - ÉTUDES EN CHAMP VARIABLE.....	80
IV - ETUDES EN LUMIÈRE POLARISÉE.....	84
V - DISCUSSION.....	85
BIBLIOGRAPHIE.....	88

CHAPITRE VI : PARTIE EXPÉRIMENTALE

I - ENREGISTREMENT DES SPECTRES DE PHOTO- C.I.D.N.P.....	90
II - MANIPULATIONS EN CHAMP VARIABLE.....	91
III - MANIPULATIONS EN LUMIÈRE POLARISÉE.....	93
IV - PRODUITS ET SOLVANTS UTILISÉS.....	95
BIBLIOGRAPHIE.....	96

CHAPITRE I

-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*-

INTRODUCTION A LA POLARISATION MAGNETIQUE INDUITE CHIMIQUEMENT

--0000000--

I - INTRODUCTION -

La Polarisation Magnétique Induite Chimiquement (C.I.M.P.) correspond aux différents processus produisant, dans les réactions en phase liquide, des déséquilibres dans la population des états de spins nucléaires des produits formés et dans celle des états de spin électronique des radicaux intermédiaires. Cette perturbation des états de spin se traduit dans les spectres de R.M.N. et de R.P.E. par des transitions présentant des intensités inhabituelles. On parlera donc de Polarisation Nucléaire Dynamique Induite Chimiquement (C.I.D.N.P.) et de Polarisation Electronique Dynamique Induite Chimiquement (C.I.D.E.P.).

La C.I.D.E.P. a été découverte en 1963 par FESSENDEN et SCHULER¹ et les premières observations de C.I.D.N.P. ont été faites en 1967 par BARGON, FISCHER et JOHNSON² d'une part et par WARD et LAWLER³ d'autre part. Il a fallu attendre jusqu'en 1969 pour voir apparaître une théorie permettant d'expliquer ces deux phénomènes. En effet, le premier modèle proposé (2a, 3b, 4) reposait sur la relaxation transverse électron-noyau (effet OVERHAUSER)⁵ dans les intermédiaires radicalaires. Le défaut de ce modèle devint vite apparent car il ne permettait pas d'expliquer certaines caractéristiques de spectres, telles que les très fortes absorptions exaltées et l'effet de multiplet.

Donc, en 1969, CLOSS⁶ d'une part, KAPTEIN et OOSTERHOFF⁷ d'autre part, ont proposé un autre modèle basé sur les interactions faibles au sein d'une paire radicalaire (M.P.R.). Actuellement, le mécanisme Overhauser fait un retour limité

pour expliquer les polarisations observées dans certains systèmes faisant intervenir des états Triplets, c'est ce que l'on appelle le Mécanisme Triplet Overhauser (M.T.) sur lequel nous reviendrons dans le chapitre III.

Le M.P.R. est basé sur le fait que les réactions de cage au sein d'une paire radicalaire peuvent être perturbées par des interactions magnétiques à l'intérieur des radicaux, ce qui entraîne un mélange dépendant des spins nucléaires des états de spins électroniques Singulet (réactifs) et Triplet (non réactifs) de la paire. C'est ce modèle que nous allons développer maintenant.

II - MÉCANISME PAR PAIRE RADICALAIRE -

1° - LES EFFETS OBSERVES -

Avant d'aller plus loin, il convient tout d'abord de définir ce qu'est un spectre C.I.D.N.P. et quels sont les effets qui le caractérisent.

Un spectre de C.I.D.N.P. est un spectre R.M.N. d'un système en réaction présentant des transitions d'intensités inhabituelles. Les différents effets caractéristiques du phénomène sont résumés sur la figure I-1 ; dans le cas d'un quadruplet du premier ordre, on peut observer :

- un effet net : toutes les raies du Multiplet sont soit en émission (E), soit en absorption exaltée (A),
- un effet de Multiplet : certaines raies du Multiplet sont en émission pendant que d'autres sont en absorption. Cet effet est noté AE ou EA suivant que les raies en absorption se trouvent à champ faible ou à champ fort dans le Multiplet,
- différents mélanges de ces deux effets.

2° - PRINCIPES DE BASE -

a) La réactivité d'une paire radicalaire en solution dépend des états de spins des noyaux présents dans la paire. Cela peut sembler inattendu compte-tenu de la petitesse des interactions magnétiques des spins nucléaires avec les électrons non appariés dans les radicaux libres.

Mais ces faibles interactions peuvent devenir efficaces dans le mélange des états de mécanique quantique (dans notre cas, états Singulet et Triplet de la paire radicalaire) à condition que ces états soient dégénérés ou presque dégénérés pour que le temps soit suffisant pour induire le mélange.

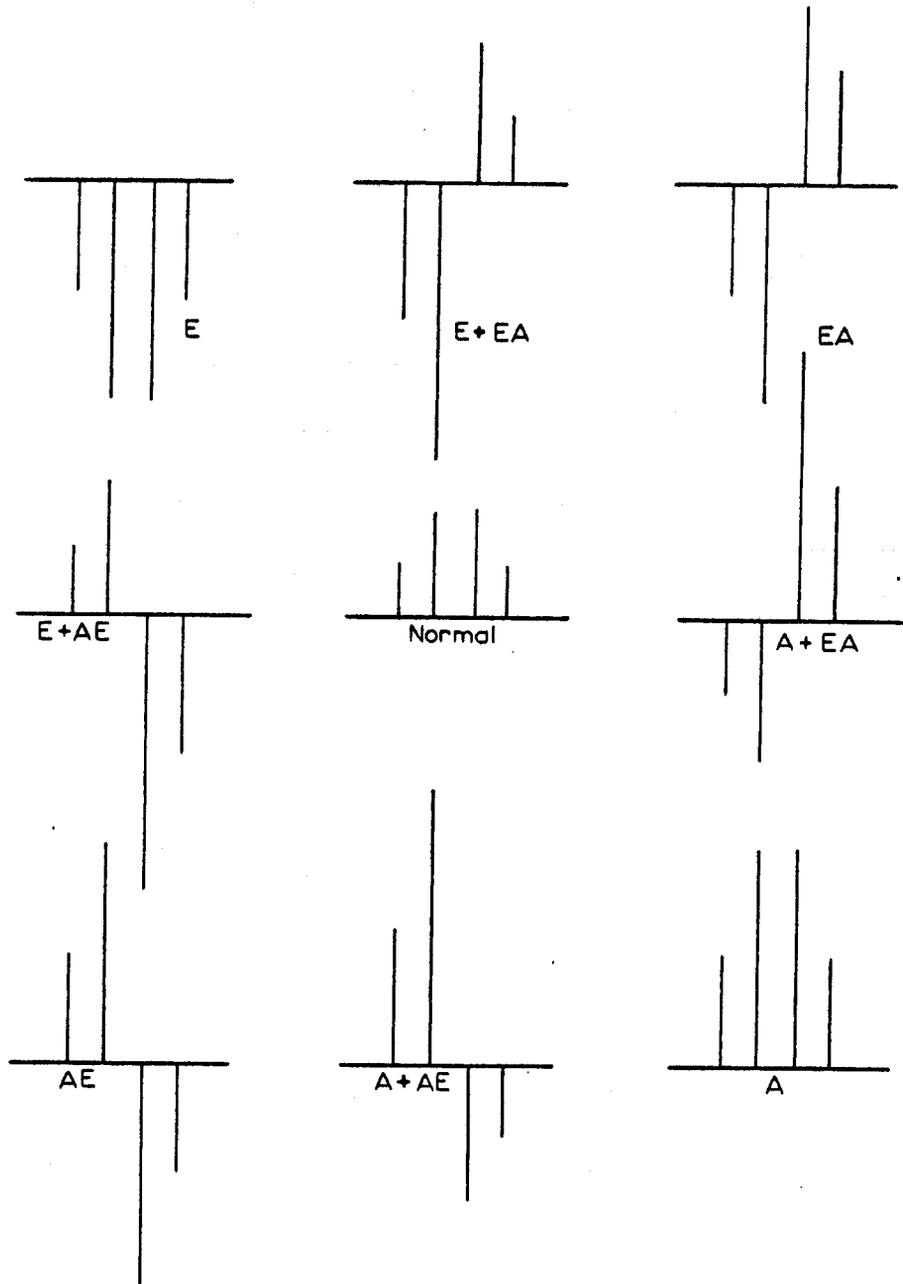


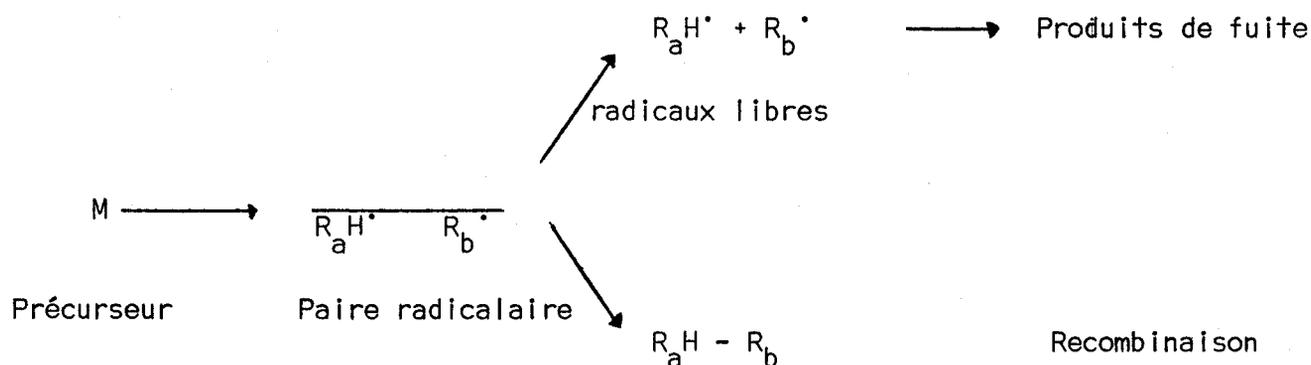
FIGURE 1.1

Pour les paires radicalaires suivant une voie diffusive en solution, ces conditions ne sont satisfaites que pour de grandes distances de séparation. De cette façon, les spins nucléaires pourront avoir une action sur l'importance relative des caractères Singulet ou Triplet. A faible distance (durant une rencontre) on connaît la différence entre les réactivités des paires radicalaires Singulet et Triplet. Normalement, uniquement les paires Singulet réagissent, tandis que les paires Triplet se déplacent le long d'une courbe d'énergie potentielle répulsive.

Nous allons maintenant voir comment ce processus peut conduire à des produits ayant des états de spins nucléaires polarisés, en utilisant un simple modèle vectoriel⁸ valable pour les réactions ayant lieu dans des champs magnétiques élevés.

b) Polarisation nette :

Considérons la formation à partir d'un précurseur M d'une paire radicalaire dans un champ magnétique ainsi que les réactions qui suivent.



Dans les réactions thermiques, le précurseur est habituellement une molécule diamagnétique (état Singulet), par contre dans les réactions photochimiques, le précurseur peut se trouver soit dans un état Triplet (T), soit dans un état Singulet (S).

D'une autre façon, la formation de la paire peut provenir de la rencontre aléatoire de radicaux libres (paires F).

Si la paire est formée à partir d'un précurseur S, les électrons non appariés de la paire seront initialement dans un état Singulet (c'est-à-dire

spin anti-parallèle). Les états Triplet T et Singulet S peuvent être représentés par des vecteurs comme le montre la figure I.2.

L'état T_0 possède un moment angulaire de spin non nul, mais sa projection le long de l'axe du champ magnétique H_0 est nulle ($M_s = 0$). Quand la paire singulet commence son mouvement de diffusion la valeur de l'interaction d'échange mutuel J qui est une interaction à courte distance, décroît rapidement vers une valeur négligeable pour une distance de séparation égale à quelques diamètres moléculaires. Dans des solutions qui ne sont pas trop visqueuses, cela peut se produire dans des temps très courts (10^{-10} sec.) et les électrons ressentent alors uniquement les champs externes et hyperfins. On peut décrire cette paire par l'Hamiltonien de spin suivant :

$$\mathcal{H} = (g_a S_{1z} + g_b S_{2z}) \beta H_0 + A_H I \cdot S_1 \quad (1)$$

Les facteurs g , qui représentent les centres des spectres de R.P.E., sont posés inégaux tels que $g_a > g_b$ et la constante de couplage hyperfin A_H est positive. La figure I.3a montre le spectre de R.P.E. correspondant.

Le spectre de R_aH^\bullet consiste en un doublet correspondant aux deux orientations possibles du spin du proton décalé vers les champs faibles par rapport à la seule raie de R_b^\bullet .

Lorsque les vecteurs spin électroniques sont placés dans un champ magnétique fort, ils s'animent d'un mouvement de précession autour de l'axe du champ H_0 , avec une vitesse angulaire :

$$\omega = \frac{g \beta H_0}{\hbar} + \sum_i A_i M_i$$

Bien que les radicaux se comportent indépendamment, leur origine commune impose une relation de phase aux deux spins démarrant avec leurs vecteurs opposés (état S).

Il est important de remarquer que, quelle que soit la distance existant entre les deux radicaux, la paire reste dans un état S à condition que les champs magnétiques agissant sur les spins soient identiques. Ce n'est cependant pas le cas ici comme le montre la figure I.3b, le spin électronique dans le radical R_aH^\bullet possédant le spin nucléaire $M_I = + 1/2$ tournera plus vite que celui ayant $M_I = - 1/2$, ce dernier tournant à une vitesse plus proche de celle de R_b^\bullet . Dans le spectre R.P.E., le radical R_aH^\bullet ($- 1/2$) résonne aussi à un champ plus proche de celui de R_b^\bullet que le radical R_aH^\bullet ($+ 1/2$), donc dans les paires ayant

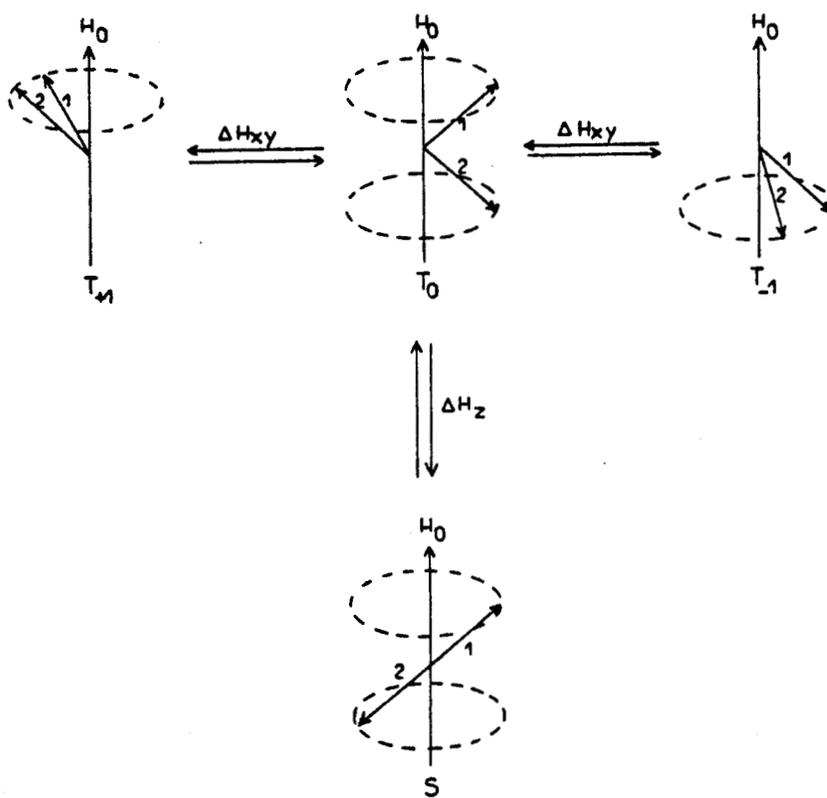


FIGURE 1.2

Représentation schématique de l'interaction de deux spins électroniques couplés faiblement dans un champ magnétique H_0 .

$M_I = + 1/2$, les vecteurs spin électronique changent leurs orientations relatives plus rapidement que dans les paires avec $M_I = - 1/2$ pour arriver à un état T_0 (cf. figure I.2) ; par conséquent, le mélange S - T_0 se fera avec une plus grande vitesse dans les paires (+ 1/2).

Seul le mélange S - T_0 aura lieu dans le champ magnétique fort, car les composantes du champ hyperfin dans le plan XY seront essentiellement nulles, il n'y aura donc pas de mélange possible des états $T + 1$ et $T - 1$ avec l'état S.

Pour un champ de R.M.N. normal, les fréquences de précession sont à peu près de 10^{11} rad-sec⁻¹, tandis que les différences, données par l'équation

$$\Delta \omega \pm = \Delta g \cdot \beta \cdot H_0 \hbar^{-1} \pm \frac{1}{2} A_H \quad (2)$$

(avec $\Delta g = g_a - g_b$)

sont de l'ordre de 10^8 rad-sec⁻¹ pour les radicaux organiques.

Par conséquent, les interactions isotropes provoquent une altération de phase des spins électroniques, correspondant au mélange S- T_0 , dans une échelle de temps de 10^{-8} sec. pour les paires radicalaires à spin corrélé. Cette corrélation des états de spin est indiquée par la barre couvrant les radicaux dans les schémas. Bien sûr les champs magnétiques fluctuant aléatoirement peuvent provoquer une perte de cette corrélation de spin par relaxation Spin-Spin, mais ce temps de relaxation spin-spin (T_2) pour les radicaux libres organiques est normalement long (10^{-6} - 10^{-5} sec.), comparé à l'échelle de temps du mélange S- T_0 et de la recombinaison.

L'état électronique (Singulet ou Triplet) d'une paire radicalaire séparée n'a que peu d'intérêt, sauf si les radicaux de la paire sont l'objet d'une nouvelle rencontre. Dans ce cas, il y a une très grande différence de réactivité entre les singulets et les triplets puisque normalement seuls les singulets réagissent. Par conséquent, la réactivité dépendra donc des états de spin nucléaire comme le montre la figure I.4 pour la paire radicalaire $\overline{R_a H \cdot R_b \cdot}$.

La paire avec $M_I = - 1/2$, gardant son caractère singulet plus longtemps a une plus grande probabilité de recombinaison.

Comme l'état (- 1/2) possède la population la plus forte dans le produit de recombinaison $R_a H - R_b$, cela se traduit par une raie R.M.N. en émission (E) pour ce produit.

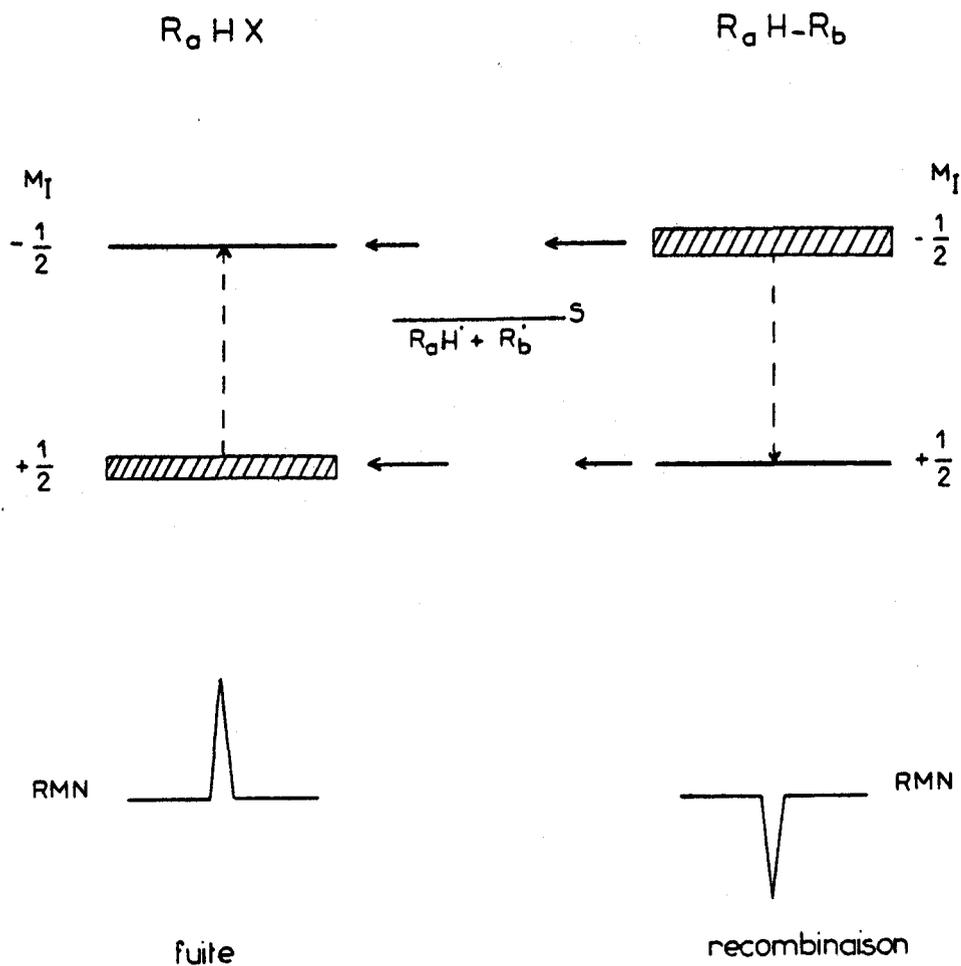


FIGURE 1.4

Recombinaison et fuite à partir de la paire $\overline{R_a H \cdot R_b} \cdot S$
 Les états de spins nucléaires sont peuplés dans des proportions différentes entraînant des spectres R.M.N. en émission et en absorption.



A partir de là, il y a un excès de radicaux (+ 1/2) dans la solution qui réagissent pour donner les produits de fuite $R_a H X$ possédant une population plus importante dans le niveau nucléaire le plus bas. On observe donc dans ce cas une raie R.M.N. en absorption exhaltée (A).

Comme le nombre de noyaux (+ 1/2) et (- 1/2) ne changent pas dans ce processus de sélection de spin, on peut s'attendre à obtenir des raies positives et négatives d'intensité absolue égale. Mais ce n'est pas toujours observé en pratique à cause de la relaxation des spins nucléaires dans le radical et les différences de T_1^* dans les produits, et un seul type de polarisation peut prédominer.

Tout ceci constitue la base des effets de polarisation nette et ce simple modèle vectoriel permet d'en établir les caractéristiques qui suivent et qui ont été vérifiées expérimentalement :

- L'effet net provient uniquement de paires non équivalentes ($\Delta g \neq 0$). En effet, si $\Delta g = 0$ dans l'équation (2) $\rightarrow |\Delta\omega + | = |\Delta\omega - | \rightarrow$ pas de différence pour le mélange $S - T_0$ entre les états (+ 1/2) et (- 1/2).
- Le signe de la polarisation dépend des signes relatifs de Δg et A_H .
- Les produits de recombinaison et de cage provoquent des polarisations opposées.
- Les précurseurs singulets et triplets donnent naissance à des polarisations inverses.

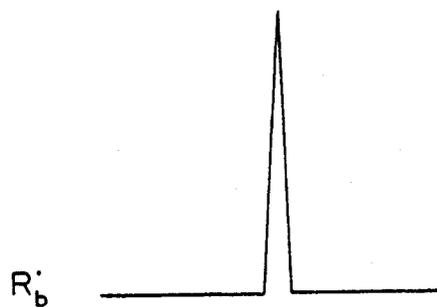
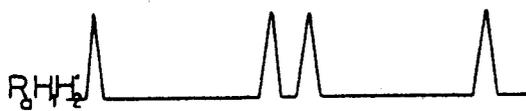
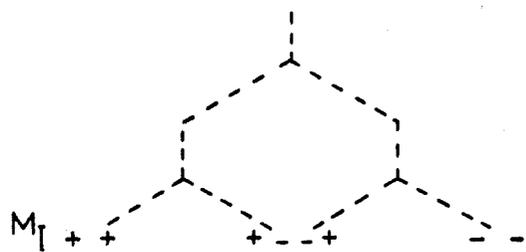
Les polarisations dues à des paires F sont qualitativement semblables à celles dues aux paires T⁹.

c) Effets de Multiplet :

Le cas le plus simple pour étudier l'effet de Multiplet est celui de la paire radicalaire $\overline{R_a H_1 H_2} \cdot R_b \cdot$.

On fait l'hypothèse que les facteurs $g(g_a$ et $g_b)$ sont identiques, le spectre R.P.E. attendu pour cette paire est représenté à la figure I.5 ; il y a maintenant quatre raies pour le radical $R_a H_1 H_2 \cdot$ correspondant aux quatre états de spin nucléaire. Quand les constantes de couplages hyperfins A_1 et A_2 sont toutes les deux positives, on peut répertorier ces raies suivant les nombres quantiques M_I (cf. figure I.5) ; on voit que les raies (+ -) et (- +) se situent près de la raie de $R_b \cdot$ car les champs hyperfins se compensent dans ce cas.

* T_1 = temps de relaxation Spin Réseau



$$|\Delta\omega_{++}| = |\Delta\omega_{--}| = \frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2)$$

$$|\Delta\omega_{+-}| = |\Delta\omega_{-+}| = \frac{1}{2}(\Delta_1 - \Delta_2)$$

$$g_a = g_b$$

$$\Delta_1, \Delta_2 > 0$$

RPE

FIGURE 1.5

Spectre R.P.E. de la paire radicalaire $\overline{R_a H_1 H_2} \cdot R_b \cdot$



Les spins électroniques des paires (+ -) et (- +) ressentent des champs effectifs plus faibles que celui des autres paires (++, --), leurs vitesses de précession sont plus uniformes et ils gardent donc leur caractère singulet plus longtemps s'ils ont été formés à partir d'un précurseur S.

Les différences des fréquences de précession pour les quatre différentes paires radicalaires sont données par les équations suivantes :

$$| \Delta \omega ++ | = | \Delta \omega -- | = 1/2 (A_1 + A_2) \quad (3a)$$

$$| \Delta \omega +- | = | \Delta \omega -+ | = 1/2 (A_1 - A_2) \quad (3b)$$

La figure I.6 montre les niveaux de spins nucléaires du produit de recombinaison $R_a H_1 H_2 - R_b$ et du produit de fuite $R_a H_1 H_2 X$. La conséquence des différences de vitesse dans le mélange S - T₀ est que les niveaux intérieurs (-+) et (+-) du produit de recombinaison sont préférentiellement peuplés, ce qui se traduit par un effet de multiplet de type AE dans le spectre de R.M.N. correspondant.

On obtient donc, pour le produit de fuite, la population complémentaire des états de spins nucléaires et donc un multiplet opposé de type EA pour ce genre de produit.

La phase de l'effet de multiplet (AE ou EA) dépend, comme précédemment, non seulement du type de produit et de la multiplicité du précurseur mais encore des signes relatifs des constantes de couplage hyperfins A₁ et A₂, du signe de constante de couplage de spin nucléaire J₁₂ dans le produit (car elle détermine l'ordre des niveaux) et enfin de la position relative des noyaux couplés (soit sur le même radical comme dans la paire $\overline{R_a H_1 H_2} \cdot \overline{R_b}$, soit sur des radicaux différents comme dans le cas $\overline{R_a H_1} \cdot \overline{R_b H_2}$).

d) Règles de KAPTEIN :

KAPTEIN¹⁰ a résumé ces propriétés des effets nets et de multiplet dans deux simples règles de signes.

Pour un noyau i situé sur un radical a, la polarisation nette est donnée par :

$$\Gamma_{ne} (i) = \mu \cdot \epsilon \cdot A_i \cdot \Delta g \begin{cases} + A \\ - E \end{cases} \quad (4a)$$

Cette expression renferme le signe de A_i et celui de Δg = g_a - g_b (g_a correspondant au radical portant le noyau i) et de plus les paramètres μ pour la multiplicité de précurseur et ε pour le type de produits.

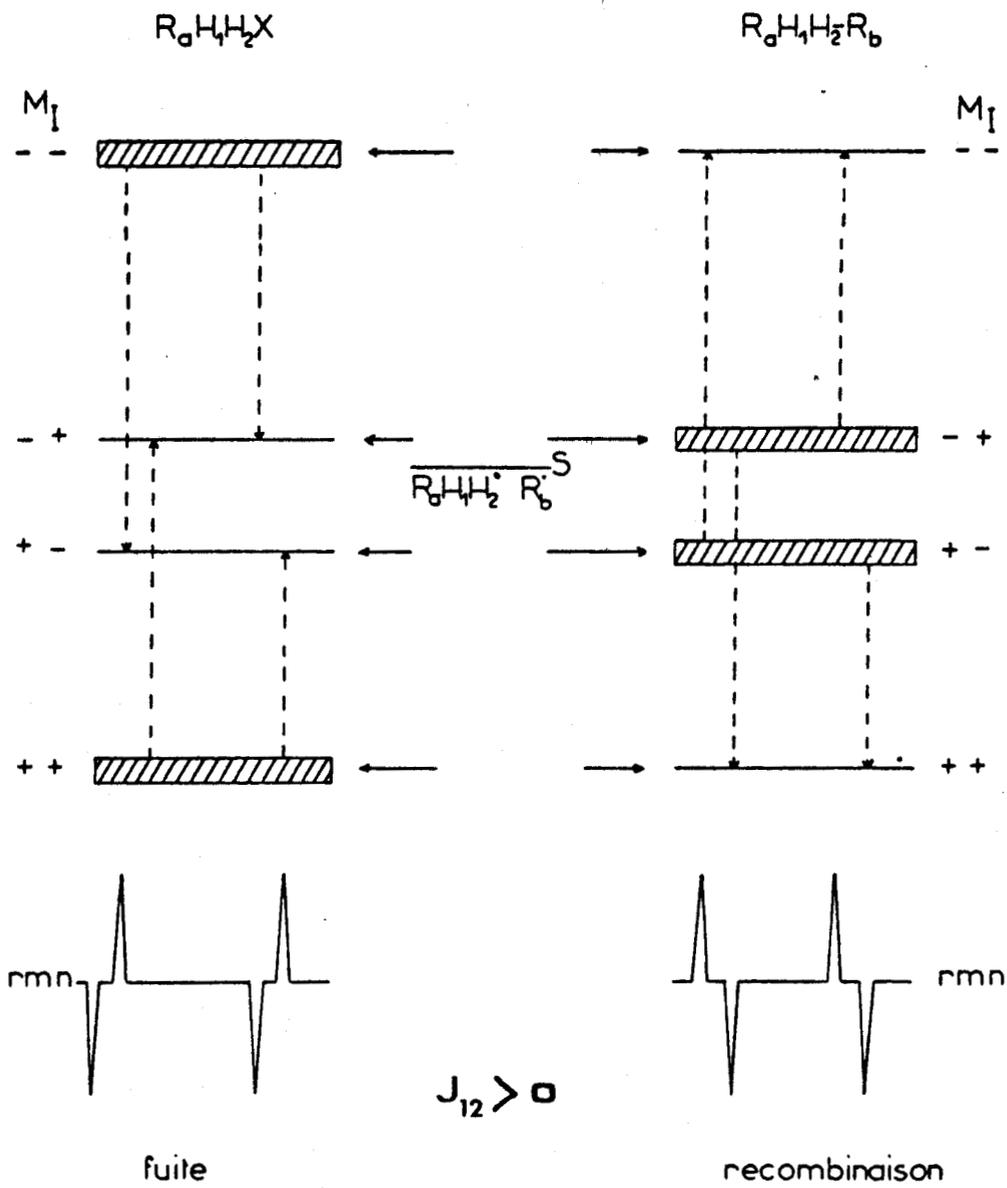


FIGURE 1.6

Niveaux d'énergie d'un système à deux spins nucléaires et spectres R.M.N. des produits de fuite et de recombinaison de la paire $\overline{R_aH_1H_2R_b}^S$



Ces paramètres prennent les signes suivants :

$$\mu \begin{cases} + & \text{pour un précurseur T ou une paire F} \\ - & \text{pour un précurseur S} \end{cases}$$

$$\varepsilon \begin{cases} + & \text{pour un produit de recombinaison} \\ - & \text{pour un produit de fuite} \end{cases}$$

De la même façon, on peut prévoir la phase de l'effet de multiplet pour deux noyaux (ou groupes de noyaux) couplés i et j en appliquant l'équation suivante :

$$F_{me}(ij) = \mu \cdot \varepsilon \cdot A_i \cdot A_j \cdot J_{ij} \cdot \sigma_{ij} \begin{cases} + EA \\ - AE \end{cases} \quad (4b)$$

En plus des signes de A_i , J_{ij} et des paramètres μ et ε déjà définis, un paramètre de localisation σ_{ij} apparaît et intervient comme suit :

$$\sigma_{ij} \begin{cases} + & \text{quand les noyaux } i \text{ et } j \text{ sont situés sur le même radical} \\ - & \text{quand les noyaux } i \text{ et } j \text{ sont situés sur les radicaux différents} \end{cases}$$

Pour appliquer ces règles, il suffit d'effectuer le produit des signes des différents paramètres intervenant dans (4a) et (4b).

Ces règles pourront être utilisées pour obtenir facilement des informations, soit sur la multiplicité des précurseurs, soit sur les signes des paramètres magnétiques à partir des spectres de C.I.D.N.P..

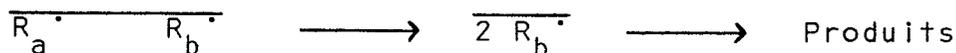
Dans les spectres complexes et fortement couplés, la règle (4b) peut entraîner des résultats erronés et les spectres de C.I.D.N.P. devront faire alors l'objet de méthodes d'études plus raffinées, telles que la simulation de spectre. Il faut surtout souligner que ces règles (4) ne sont valables que dans le cas de réactions se déroulant dans un champ magnétique élevé tel que celui d'un spectromètre de R.M.N..

e) Réarrangement radicalaire et effets coopératifs :

Les règles (4) énoncées plus haut montrent que, si l'on a une paire radicalaire symétrique (composée de radicaux identiques), la différence des facteurs g devenant nulle, aucune polarisation nette ne doit donc être observée pour les produits dérivant de cette paire.

Mais certaines expériences¹¹ ont montré que l'on pouvait observer des polarisations pour ces types de produits.

Dans tous les cas, ce phénomène est lié à une modification de l'un des radicaux dans une paire radicalaire initialement asymétrique, ce réarrangement entraînant la formation d'une nouvelle paire symétrique d'après le schéma suivant :



KAPTEIN¹² a proposé une première explication sous le nom d'"effet de mémoire" dans le cas de décomposition de peroxydes symétriques. En effet, le réarrangement du radical (ici il s'agit de la décarboxylation d'un radical RCOO·) ayant lieu plus rapidement que le mélange S - To, la polarisation nette due à l'effet de Ag de la première paire persiste lors de la naissance de la seconde paire et se manifeste dans les produits de recombinaison provenant des deux radicaux identiques.

Dans ce cas, la prévision des polarisations A ou E se fait en considérant les paramètres de la première paire asymétrique. Cependant, ce modèle ne peut pas expliquer tous les faits observés et DEN HOLLANDER¹³ a introduit la notion d'effet coopératif. Il fait alors intervenir les différentes paires radicalaires non pas en faisant la somme des effets qu'elles entraînent (si on les considère séparément), mais en appliquant les règles de KAPTEIN en prenant la résultante de chacun des paramètres magnétiques des différentes paires successives. Il faut cependant aussi tenir compte des vitesses de réarrangement du ou des radicaux, de la recombinaison des radicaux dans les différentes paires et du mélange S - To dans ces paires radicalaires.

3° - THEORIE DE LA PAIRE RADICALAIRE : MODEL DE DIFFUSION -

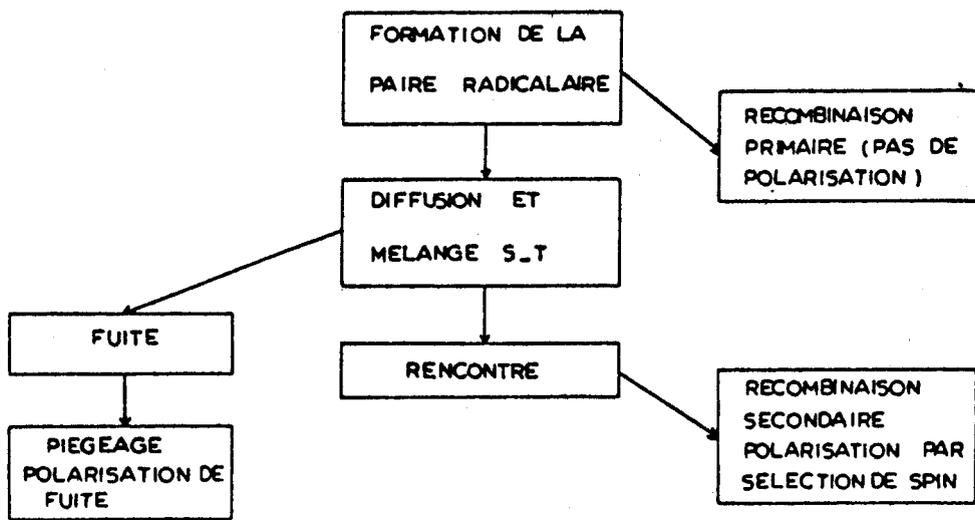
Comme nous l'avons vu plus haut, le problème peut se diviser en deux parties distinctes :

- l'évolution dans le temps des états de spin
- la mobilité de la paire radicalaire en solution (qui est très fortement rattachée au problème classique de l'effet de cage¹⁴).

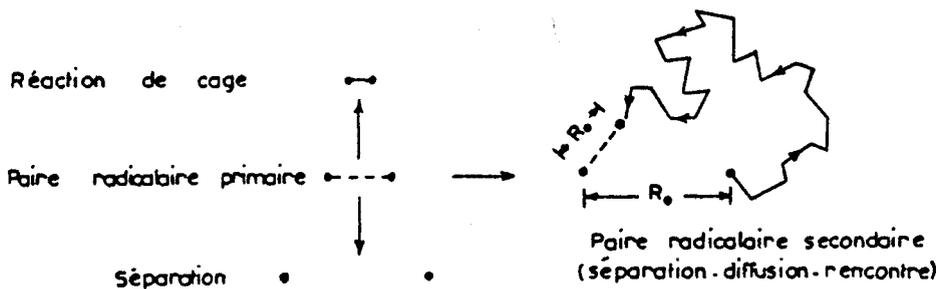
Bien entendu, ces deux processus sont très liés puisque c'est la différence dans les effets de cage de paires radicalaires possédant des états de spin nucléaire différemment peuplés, qui donne naissance au phénomène de C.I.D.N.P..

NOYES¹⁴⁻¹⁵, dans ses travaux sur la diffusion et les effets de cage, a attiré l'attention sur la différence qui existe entre recombinaison primaire et recombinaison secondaire des partenaires originaux. En effet, deux radicaux réactifs créés très près l'un de l'autre peuvent réagir soit avant de sortir de la cage du solvant (recombinaison primaire), soit durant une rencontre après diffusion (recombinaison secondaire). Ces deux possibilités sont souvent réunies sous le nom de réaction de cage, mais ici la distinction est très importante ; en effet la réaction à l'intérieur de la cage de formation ne donne pas naissance à des produits polarisés, à la fois parce que l'échelle de temps de ce processus est trop petite (10^{-11} sec.) et parce que l'interaction d'échange est trop grande. Par contre, la recombinaison secondaire dispose d'un temps suffisant pour permettre le mélange S - To et ainsi conduire à des produits polarisés. Ces différentes voies de réactions sont résumées dans la figure I.7..

Il faut remarquer que, dans le cas d'un précurseur S, la majorité du produit de recombinaison se forme lors de la recombinaison primaire et seule une petite fraction de la recombinaison secondaire. Donc seule une petite fraction du rendement chimique total est polarisée. On voit, dans la figure I.7., que les paires qui ne réagissent pas lors de la première rencontre, diffusent de nouveau et peuvent conduire à une nouvelle rencontre et ainsi de suite. Ceci est très important dans le cas d'un précurseur Triplet où il n'existe pas (ou très peu) de recombinaison primaire et où de nombreuses rencontres aléatoires se produisent. Le concept de la sélection de spin peut être formulé mathématiquement sous la forme d'un produit des probabilités de recombinaison. La réaction se produit uniquement sous la forme d'un produit des probabilités de recombinaison. La réaction se produit uniquement quand il s'agit d'une rencontre, quand la paire est dans un état singulet et quand l'orientation relative est favorable à la formation de liaison. A partir de là, P_n , la probabilité totale de recombinaison dépendant du spin nucléaire s'écrit :



- d -



- b -

Paire radicalaire : Séparation et rencontre

FIGURE 1.7

$$P_n = \lambda \int_0^{\infty} |C_{sn}(t)|^2 f(t) dt \quad (5)$$

où n représente les états de spin nucléaire

f(t) est la probabilité de rencontre

λ est un facteur stérique égal à la probabilité de réaction de deux radicaux très proches dans un état singulet pur.

$|C_{sn}(t)|^2$ est le caractère singulet.

L'intégration sur le temps provient du fait que le caractère singulet et la probabilité de rencontre sont des fonctions du temps écoulé depuis la naissance de la paire à t = 0.

a) Le caractère singulet :

L'Hamiltonien de spin pour une paire radicalaire fait intervenir les interactions Zeeman d'échange et hyperfine et s'écrit comme suit :

$$H = (g_a S_{1Z} + g_b S_{2Z}) \beta \hbar^{-1} H_0 - J(1/2 + 2 S_1 \cdot S_2) \quad (6)$$

$$+ S_1 \cdot \sum_j^a A_j I_j + S_2 \cdot \sum_k^b A_k I_k$$

On utilise les unités de fréquence angulaire ($10^8 \text{ rad. sec.}^{-1} = 6G \approx 6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

La sommation \sum_j^a comprend tous les spins nucléaires I_j du radical a et seules les interactions hyperfines isotropes sont prises en compte car la moyenne des parties anisotropes s'annule rapidement. L'intégrale d'échange $J = J(r)$ dépend de la distance r qui sépare les deux radicaux. Pour une paire d'atomes d'hydrogène cette dépendance est exponentielle, mais pour le cas général le comportement exact n'est pas bien connu. Dans une molécule, avant dissociation par rupture de liaison et aussi lors de la collision d'une paire, c'est de loin cette interaction qui est la plus importante et donc à t = 0 les états singulet et triplet sont les fonctions propres réelles.

La figure I.8 représente les énergies des états S et T d'une paire radicalaire dans un champ magnétique en fonction de la distance de séparation r.

La dégénérescence de l'état triplet est levée par l'effet Zeeman et l'on a $E(T_{+1}) - E(T_0) = E(T_0) - E(T_{-1}) = 1/2(g_a + g_b) \beta H_0$. L'écart entre

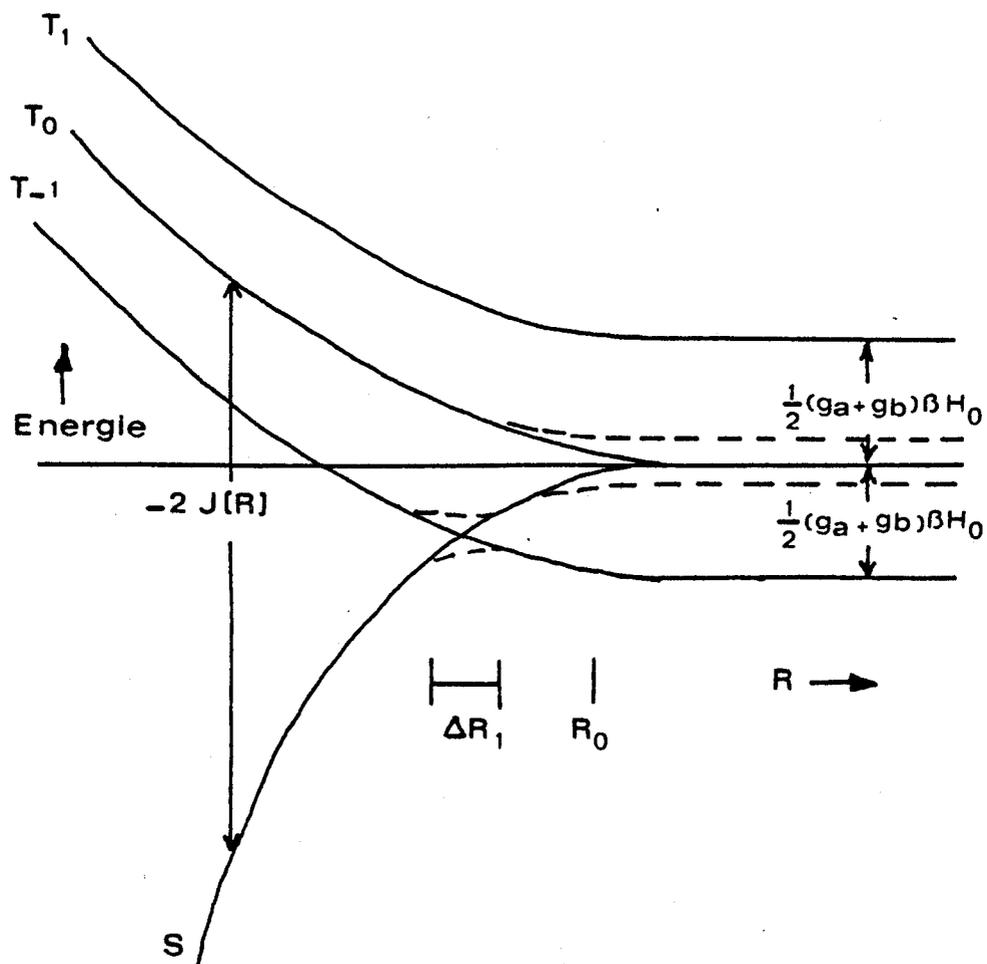


FIGURE 1.8

Energies des états S et T d'une paire radicalaire placée dans un champ magnétique en fonction de la distance de séparation R .

La région de mélange S - T_{-1} est indiquée par ΔR_1 .

Le mélange S - T_0 se produit quand $R > R_0$



les états triplet et singulet est donné par l'intégrale d'échange ordinairement négative, $E(T_0) - E(S) = -2 J_{(R)}$. Dans la région ΔR_1 les courbes S et T_{-1} se coupent, mais dans les champs magnétiques élevés cette région est traversée trop rapidement pour que le mélange S - T_{-1} puisse se produire.

Mais cependant on peut observer des effets dus à ce mélange S - T_{-1} dans des cas bien particuliers tels que les biradicaux et les paires radicalaires placées dans les champs magnétiques faibles.

On remarque, sur la figure I.8., que le mélange S - T_0 intervient lorsque la distance de séparation des deux radicaux atteint une valeur R_0 où J dans ce cas est de l'ordre de grandeur des interactions hyperfines. Ceci se produit probablement dans la région 6 à 10 Å ; puisque le temps de diffusion des radicaux pour arriver à cette distance est très court (10^{-10} sec.), on peut poser $J = 0$ à $t = 0$ en bonne approximation. La plupart des données expérimentales sont en accord avec un intégrale d'échange nulle (comme l'a proposé ADRIAN¹⁶).

Pour calculer les fréquences et les intensités d'un spectre qui proviennent des valeurs propres du problème à l'état stationnaire, il faut résoudre :

$$H \phi = E \phi \quad (7)$$

En résolvant l'équation (7), les énergies et les fonctions propres à l'état stationnaire de l'Hamiltonien (6), en faisant $J = 0$, exprimés en fonction des fonctions de spin électronique S, T_0 et des fonctions produits des spins nucléaires $|x_n\rangle | \dots M_i, M_j \dots \rangle$ sont de la forme suivante :

$$E_{\pm} = \pm \hbar \langle S x_n | H | T_0 x \rangle = \pm \hbar \omega_n \quad (8)$$

avec
$$\omega_n = \frac{1}{2} (\Delta g \beta \hbar^{-1} H_0 + \sum_j^a A_j M_j - \sum_k^b A_k M_k) \quad (9)$$

et
$$\phi_n \pm = 2^{-1/2} (S \pm T_0) X_n \quad (10)$$

or
$$\phi_{n+} = \alpha \beta X_n \quad \text{et} \quad \phi_{n-} = \beta \alpha X_n$$

On ne considère pas les autres fonctions triplet $\alpha\alpha$ et $\beta\beta$. Dans le cas qui nous intéresse, il faut décrire une probabilité dynamique et donc trouver les solutions de l'équation de SCHRODINGER dépendante du temps :

$$\frac{i}{\hbar} \frac{d\psi}{dt} = H \psi \quad (11)$$

En combinant les fonctions propres stationnaires (10) avec les facteurs temps $e^{-iF \pm \hbar^{-1} t}$ les fonctions propres dépendantes du temps correspondant aux conditions initiales des précurseurs S et T sont :

$$\psi_n^{S,T}(t) = 2^{-1/2} (\phi_{n+} e^{-i \omega_n t} \pm \phi_{n-} e^{+i \omega_n t}) X_n \quad (12)$$

L'indice S ou T indique la nature du précurseur.

Le signe moins dans (12) correspond à un précurseur S et le signe plus à précurseur T. On se rend compte aussi que (12) représente une fonction qui oscille entre les états S et T_0 , comme nous l'avons vu dans le modèle vectoriel.

Dans le cas d'un précurseur S, le caractère singulet est :

$$|C_{S_n}^S(t)|^2 = |\langle \psi_n^S(t) | S_{X_n} \rangle|^2 = \cos^2 \omega_n t \quad (13)$$

et dans celui d'un précurseur triplet :

$$|C_{S_n}^T(t)|^2 = |\langle \psi_n^T(t) | S_{X_n} \rangle|^2 = \sin^2 \omega_n t \quad (14)$$

Nous allons maintenant voir la fonction $f(t)$ de (S) qui décrit le mouvement de la paire radicalaire et ses rencontres et ensuite calculer les populations P_n à l'aide de l'équation (5).

La probabilité de rencontre

Au début du développement de la théorie de la paire radicalaire^{7b-6b} on faisait l'hypothèse que cette paire disparaissait par un processus du premier ordre :

$$f(t) = \tau^{-1} e^{-t/\tau}$$

Bien que les cinétiques de premier ordre soient souvent utilisées dans l'effet de cage¹⁷, il semble qu'ici il vaille mieux employer le modèle de diffusion au hasard développé par NOYES^{14b} et qui donne de meilleurs résultats¹⁶⁻¹⁸.

Dans ce modèle, la probabilité de la première rencontre est donnée par l'équation suivante :

$$f(t) = m t^{-3/2} e^{-m^2/P^2 t} \quad (15)$$

où m est déterminé principalement par la fréquence des déplacements diffusifs et vaut $10^{-6} \text{ sec.}^{1/2}$.

$P = \int_0^\infty f(t) dt$, correspondond à la probabilité totale d'avoir au moins une ren-

contre En d'autres termes (1 - p) est la chance qu'ont les radicaux de la paire de ne jamais se rencontrer. Dans la plupart des solvants, $p \sim 0,5$.

On peut donc calculer maintenant les populations partielles P_n des produits de recombinaison à partir de (5) (13) et (15). On obtient donc pour un précurseur S :

$$P_n^S = \lambda \{P - m(\pi \omega_n)^{1/2}\} \quad (16)$$

et pour un précurseur T :

$$P_n^T = \frac{\lambda}{3(1 - P)} - m(\pi \omega_n)^{1/2} \quad (17)$$

Le facteur 3^{-1} provient du fait que seul un des trois sous états triplets intervient et le facteur $(1 - P)^{-1}$ rend compte de l'effet des multiples rencontres indiquées dans la figure I.7¹⁸. Les équations (16) et (17) prévoient des polarisations inverses pour les précurseurs T et S. Ce qui a été vérifié expérimentalement.

Ces deux expressions dépendent de la racine carrée de ω_n , ce qui est caractéristique du modèle de diffusion et ce qui correspond parfaitement aux intensités des multiplets²⁰ et à la dépendance du champ magnétique²¹. Dans les autres théories proposées, qui sont le modèle "exponentiel" ^{7a, 7b} les théories "adiabatiques"²² et les modèles "cinétiques"²³, la polarisation dépend du carré de ω_n et les résultats obtenus ne sont pas aussi bons qu'avec $\omega_n^{+1/2}$.

De plus, ce facteur ω_n contenant d'après (9) les paramètres magnétiques Δg et Δi , la paire radicalaire marque très spécifiquement la distribution des intensités du spectre R.M.N. du produit. Ceci a souvent permis une identification complète des radicaux et plusieurs déterminations des signes de facteurs g et des constantes de couplages hyperfins ont été faites par C.I.D.N.P..

Le tableau I résume les échelles de temps des différents processus importants en C.I.D.N.P.. On peut remarquer que le temps de relaxation nucléaire T_1 dans les produits diamagnétiques est beaucoup plus long que les autres temps. C'est ce fait, combiné avec de grands facteurs d'exaltation, qui permet d'observer le phénomène de C.I.D.N.P., car les effets créés lors de périodes très courtes sont "stockés" pendant un temps relativement long dans les produits où ils peuvent être observés par la technique lente de R.M.N..

TABLEAU I

PROCESSUS	ECHELLE DE TEMPS (sec.)	
Agitation moléculaire (petites molécules et radicaux)	10^{-12}	10^{-11}
Recombinaison primaire	10^{-11}	10^{-10}
Recombinaison secondaire	10^{-10}	10^{-7}
Mélange S-T(ω_n^{-1})	10^{-9}	10^{-8}
Relaxation Spin-Spin électronique (T_2)	10^{-6}	10^{-5}
Relaxation Spin-Réseau Nucléaire dans les radicaux (T_{1R})	10^{-5}	10^{-3}
Relaxation Spin-Réseau Nucléaire dans les produits (T_{1N})	2-30	



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

--0000000--

- ¹ R.W. FESSENDEN et R.H. SCHULER
J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963).
- ² a) J. BARGON, H. FISCHER et U. JOHNSON
Z. Naturforsch. 22a, 1551 (1967).
b) J. BARGON et H. FISCHER
Ibid p. 1556.
- ³ a) H.R. WARD et R.G. LAWLER
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5518 (1967).
b) R.G. LAWLER
Ibid. P. 5519.
- ⁴ H. FISCHER et J. BARGON
Acc. Chem. Res. 2, 110 (1969).
- ⁵ K.H. HAUSER et D. STEHLIK
Adv. Magn. Reson. 3, 79 (1968).
- ⁶ a) G.L. CLOSS
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4552 (1969).
b) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2183 (1970).
- ⁷ a) R. KAPTEIN et J.L. OOSTERHOFF
Chem. Phys. Letters 4, 195 (1969).
b) R. KAPTEIN et J.L. OOSTERHOFF
Ibid. p. 214.

- 8 H.R. WARD
Acc. Chem. Res. 5, 18 (1972).
- 9 a) F. GERHART et G. OSTERMANN
Tetrahedron Letters 4705 (1969).
b) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2186 (1970).
- 10 R. KAPTEIN
Chem. Commun. 732 (1971).
- 11 R. KAPTEIN
Chem. Phys. Letters 2, 261 (1968).
- 12 R. KAPTEIN
J. Amer. Chem. Soc. 94, 6262 (1972).
- 13 J.A. Den HOLLANDER
Chem. Phys. 10, 167 (1975).
- 14 a) J. FRANCK et E. RABINOWITCH
Trans. Faraday. Soc. 30, 120 (1934).
b) R.M. NOYES
J. Amer. Chem. Phys. 22, 1349 (1954).
- 15 a) R.M. NOYES
J. Amer. Chem. Soc. 77, 2042 (1955).
b) R.M. NOYES
Ibid. 78, 5486 (1956).
c) R.M. NOYES, in "Progress in reaction cinetics" (ed. G. Porter) Pergamon,
Oxford, Vol. 1 (1961).
- 16 F.J. ADRIAN
J. Chem. Phys. 53, 3374 (1970).
- 17 a) T. KOENIG
J. Amer. Chem. Soc. 91, 2558 (1969).
b) W.A. PRYOR et K. SMITH
J. Amer. Chem. Soc. 92, 5403 (1970).
- 18 R. KAPTEIN
J. Amer. Chem. Soc. 94, 6251 (1972).

- ¹⁹ a) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4554 (1969).
- b) R. KAPTEIN, J.A. Den HOLLANDER, D. ANTHEUNIS et L.J. OOSTERHOFF
Chem. Commun. 1687 (1970).
- c) S.R. FAHRENHOLZ et A.M. TROZZOLO
J. Amer. Chem. Soc. 93, 251 (1971).
- ²⁰ G.L. CLOSS, in *Chemically Induced Magnetic Polarization* (eds) A.R. Lepley et G.L. Closs, Wiley, p. 95 (1973).
- ²¹ a) H. FISCHER et M. LEHNIG
J. Phys. Chem. 75, 3410 (1971).
- b) H. FISCHER
Forsch. Chem. Forsch. 24, 1 (1971).
- ²² a) H. FISCHER
Z. Naturforsch. 25a, 1957 (1970).
- b) S.H. GLARUM, in *Chemically Induced Magnetic Polarization* (eds) A.E. Lepley et G.L. Closs, Wiley, p. 1 (1973).
- ²³ a) H. FISCHER
Chem. Phys. Letters 4, 611 (1970).
- b) M. TOMKIEWICZ et M. COCIVERA
Chem. Phys. Letters 8, 595 (1971).
-

CHAPITRE II

-*-**--*--*--*--*--*--*--*--*--*--*

VARIATIONS DES EFFETS DE C.I.D.N.P.

EN FONCTION DU CHAMP MAGNÉTIQUE

--0000000--

I - INTRODUCTION -

La variation des effets de C.I.D.N.P. en fonction du champ magnétique et en particulier l'observation de polarisation à champ faible (inférieur à quelques milliers de gauss) n'ont fait l'objet que de peu de travaux jusqu'en 1972¹.

En effet la plupart des expériences de C.I.D.N.P. se déroulent dans les sondes de spectromètre de R.M.N., c'est-à-dire des champs de 14 ou 23,5 kG. Mais des effets de C.I.D.N.P. ont aussi été obtenus dans des spectres R.M.N. après avoir effectué la réaction soit dans un aimant auxiliaire², c'est-à-dire à un champ différent de celui de l'appareil de R.M.N., soit à champ nul^{1b,3}, soit dans le champ faible régnant à proximité du spectromètre^{2c,d}, soit dans un spectromètre fonctionnant à champ faible (100 G)⁴, soit enfin dans un spectromètre dont le champ peut varier entre la réaction et l'enregistrement⁵. Il faut signaler que les polarisations à champ nul ne peuvent se produire que s'il existe au moins deux protons (ou deux groupes de protons) non équivalents couplés et conduisent à l'observation du "multiplet (n-1)"^{7c}, effet sur lequel nous ne nous étendrons pas plus.

Alors qu'à champ fort, la théorie de la paire radicalaire fait intervenir uniquement le mélange S - T₀, à champ faible cette simplification n'est plus justifiée et il faut alors tenir compte du mélange de l'état S avec les trois états T₀, T₊₁, T₋₁.

L'étude des effets de C.I.D.N.P. à champ faible ou plus généralement à champ variable est très intéressante car elle permet d'obtenir des informations plus approfondies, par exemple sur la valeur et le signe de l'intégrale d'échange J. De plus, ces effets à champs faibles ont servi à tester les différents modèles proposés pour expliquer le phénomène de C.I.D.N.P. et ce d'une façon plus rigou-

reuse que les expériences à champ fort. Mais le fait le plus important pour nous et qui justifie ce chapitre est que les courbes de variations des effets de C.I.D.N.P., en fonction du champ magnétique, peuvent, selon ADRIAN, servir de critères pour mettre en évidence le mécanisme Triplet (voir Chapitre III) de la C.I.D.N.P.⁶.

Mais le problème de la C.I.D.N.P. à champ faible est que, même dans le cas le plus simple de la paire radicalaire à un seul proton, il faut faire appel aux calculs numériques et, si l'on se place dans le cas d'une paire radicalaire réelle contenant un nombre important de noyaux, le problème devient très compliqué et il n'est alors possible ni d'expliquer qualitativement les effets, ni d'appliquer des règles simples.

Des auteurs ont tenté d'établir des règles simples de prévision des polarisations semblables à celles de KAPTEIN pour les champs forts. Ils y sont arrivés, mais uniquement pour ces cas très particuliers :

- effet de multiplet à champ nul^{7c}
- effet net à champ intermédiaire dans le cas de paire disymétrique à un seul spin¹⁰.

Dans tous les autres cas, les prévisions sont plus difficiles et il faut faire alors appel au calcul électronique.

II - RÉSUMÉ DE LA THÉORIE DE LA C.I.D.N.P. À CHAMP FAIBLE⁷ -

Nous allons, dans ce chapitre, expliquer la variation des effets de C.I.D.N.P. en fonction du champ magnétique et d'abord dresser un tableau qualitatif de la raison physique de cette dépendance du champ.

Pour étudier l'effet de la variation du champ magnétique, il faut reprendre l'hamiltonien de spin (6) que nous avons défini dans le chapitre I :

$$H = (ga S_{1Z} + gb S_{2Z}) \beta \hbar^{-1} H_0 - J \left(\frac{1}{2} + 2 S_1 \cdot S_2 \right) \quad (6)$$

$$+ S_1 \sum_j^a A_j I_j + S_2 \sum_k^b A_k I_k$$

où le premier terme décrit l'effet Zeeman et le second l'interaction d'échange qui est l'énergie séparant les états triplet et singulet de la paire radicalaire et, plus précisément, la séparation énergétique entre S et T₀. Les deux derniers

termes font intervenir la partie isotrope de l'interaction hyperfine existant entre les deux partenaires de la paire. En reprenant le développement du Chapitre I, on trouve un hamiltonien de spin non diagonal et les termes hors diagonale de la matrice représentent l'évolution dans le temps de la fonction d'onde.

Par exemple, l'élément hors diagonale entre les états To et S s'écrit :

$$\langle S \chi_n | H | T_0 \chi_n \rangle = \frac{1}{2} (\Delta g \beta \hbar^{-1} H_0 + \sum_j^a A_j M_j - \sum_k^b A_k M_k) = \omega_n \quad (9)$$

Nous voyons cependant que, même dans ce cas, le système dépend du champ magnétique à cause du premier terme de (9) qui mesure la différence des énergies Zeeman entre les deux partenaires de la paire radicalaire. Pour montrer ceci, considérons une paire comportant un seul spin nucléaire, les termes hors diagonale deviennent donc :

$$\omega_1 = \frac{1}{2} \Delta g \beta \hbar^{-1} H_0 + \frac{1}{4} A \quad (18a)$$

$$\omega_2 = \frac{1}{2} \Delta g \beta \hbar^{-1} H_0 - \frac{1}{4} A \quad (18b)$$

Puisque dans le modèle de diffusion d'ADRIAN la probabilité de former un produit de recombinaison dans le n^{ième} état de spin nucléaire est proportionnelle à $\omega_n^{+1/2}$, on voit que la plus grande différence de population pour les états du produit est obtenue lorsque le premier terme de (18a) et de (18b) est égal au second.

Dans l'approximation S - T₀ et pour une valeur de A donnée et un Δg donné, il existe une zone de valeur du champ magnétique pour laquelle la polarisation atteint un maximum ; c'est ce qui explique le fait qu'une expérience de C.I.D.N.P. menée dans un champ de 60 MHz peut se manifester avec un bon rapport signal sur bruit, alors que les mêmes signaux obtenus dans un 300 MHz peuvent être à peine perceptibles.

Si l'approximation S - T₀ était valable même à champ faible, la polarisation d'une paire radicalaire, comportant un proton ou un groupe de protons ayant même glissement chimique, devrait devenir de plus en plus faible jusqu'à s'annuler au champ nul. En réalité, la situation est plus compliquée. Il faut aussi prendre en compte les mélanges de l'état S avec les états T⁺ et T⁻. Ce qui introduit de nouveaux termes hors diagonale tels que :

$$\langle T^\pm \chi_m^\pm | H | S \chi_n \rangle = \pm \delta^{-1/2} \xi_i A_i \{ I_i (I_i + 1) - M_i (M_i \pm 1) \}^{1/2} \quad (19)$$

et $\langle T \pm \chi_m \pm |H| T_0 \chi_n \rangle = 8^{-1/2} A_i \{I_i(I_i + 1) - M_i(M_i \pm 1)\}^{1/2}$

ou $|\chi_n \rangle = |\dots I_i M_i, I_j M_j \dots \rangle$ est la fonction produit de spin nucléaire où les groupes de noyaux équivalents sont couplés pour donner un spin résultant I_i :

$$|\chi_m \pm \rangle = |\dots I_i M_i \pm 1, I_j M_j, \dots \rangle$$

et $\xi_i = \begin{cases} + 1 & \text{si } i \text{ est présent sur le radical a} \\ - 1 & \text{si } i \text{ est présent sur le radical b} \end{cases}$

- Effets du mélange S - T± :

Pour expliquer les effets des transitions S - T±, nous allons prendre le cas d'une paire radicalaire ne comportant qu'un seul proton et créée dans un état S.

Les règles de sélection découlant de l'équation (19) s'écrivent de la manière suivante :

$$\begin{cases} \Delta m_S + \Delta m_I = 0 \\ \Delta m_S = 0 \text{ ou } 1 \end{cases}$$

ce qui signifie qu'un changement dans la composante z du moment angulaire du spin électronique s'accompagne d'un changement de signe opposé de la composante z du moment angulaire du spin nucléaire.

Si les états de spins nucléaires sont notés $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$, les règles de sélection conduisent aux transitions permises suivantes à partir de l'état S :

$$\begin{array}{lcl} |S, \alpha \rangle & \rightleftharpoons & |T_0, \alpha \rangle \\ |S, \beta \rangle & \rightleftharpoons & |T_0, \beta \rangle \\ |S, \alpha \rangle & \rightleftharpoons & |T_+, \beta \rangle \\ |S, \beta \rangle & \rightleftharpoons & |T_-, \alpha \rangle \end{array}$$

En outre, les transitions $T_+ \rightarrow T_0$ et $T_- \rightarrow T_0$ suivent les mêmes règles mais sont inefficaces, car elles sont compensées par un passage équivalent de T_0 vers T_+ ou T_0 vers T_- .

D'autre part, les états $|T_+, \alpha\rangle$ et $|T_-, \beta\rangle$ restent purs et ne se mélangent pas.

Les transitions S - T₀ ne donnent pas de polarisations importantes à champ faible (aux environs de quelques centaines de gauss), car le terme en Δg, c'est-à-dire l'effet Zeeman, devient alors comparable à l'interaction hyperfine. Donc la polarisation dans cette région de champ magnétique provient de différences dans les transitions S - T₊ et S - T₋.

C'est ce qui est représenté par le schéma des niveaux d'énergie de la figure II.1. La dégénérescence des états triplets est levée par effet Zeeman et chacun des états T₊ et T₋ est de plus dédoublé par l'interaction hyperfine. Pour les transitions S → T_±, les plus petites différences d'énergies donnent naissance aux plus grandes probabilités de transitions (indiquées par les flèches épaisses sur la figure II.1).

Dans le cas où J = 0 et A_H > 0 (figure II.1a), la transition |S,α⟩ ⇐ |T,β⟩ est plus probable que la transition |S,β⟩ ⇐ |T-,α⟩ et puisque le précurseur est dans l'état singulet, la population de |S,α⟩ est plus petite que celle de |S,β⟩, ce qui entraîne de l'émission dans le produit (|β⟩ étant le niveau le plus énergétique dans le produit). Si l'interaction hyperfine est négative (figure II.1b), la transition |S,β⟩ ⇐ |T-,α⟩ est plus probable et on obtient alors de l'absorption exaltée pour le produit.

Il est intéressant de noter ici que les produits de recombinaison et de fuite ont la même polarisation. En effet, ceci est facilement vérifié en considérant l'exemple pris ci-dessus. L'état |T₊,β⟩ est plus peuplé que l'état |T₋,α⟩, ceci étant dû à la transition la plus probable |Sα⟩ ⇐ |T₊,β⟩ et les populations des deux autres états |T₊,α⟩ et |T₋,β⟩ sont égales puisque n'intervenant pas dans le mélange.

Donc les radicaux conduisant aux produits de fuite, c'est-à-dire ceux ayant un caractère T plus marqué, ont les états |β⟩ plus peuplés. On observe donc de l'émission pour le produit de fuite comme pour le produit de recombinaison. C'est la différence principale avec les effets de C.I.D.N.P. obtenue à champ élevé dans lesquels le mélange S - T₀ est prédominant et conduit à des polarisations inverses pour les produits de recombinaison et de fuite. Si l'on considère maintenant le cas où J < 0, les états S et T₀ ne sont plus dégénérés et l'on obtient de l'absorption à la fois pour A_H < 0 et A_H > 0 (figure II.1c et d) (du moins quand |J| > 1/4|A_H|).

On voit donc que le signe de la polarisation ne dépend pas de la grandeur de J quand A_H < 0, mais en dépend dans le cas A_H > 0.

Pour des valeurs de J positives, on applique le raisonnement inverse : une valeur de A_H positive donne de l'émission alors qu'une valeur de A_H négative donne de l'émission ou de l'absorption suivant la grandeur de J.

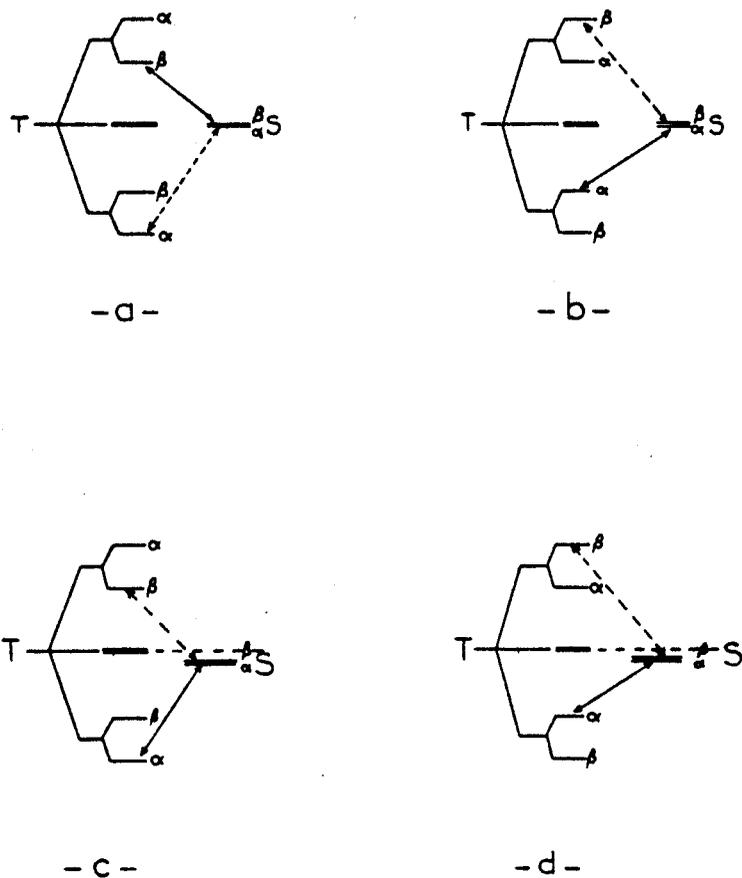


FIGURE 11.1

Niveaux d'énergie d'une paire radicalaire à un proton :

- | | | |
|----|---------|-----------|
| a) | $J = 0$ | $A_H > 0$ |
| b) | $J = 0$ | $A_H < 0$ |
| c) | $J < 0$ | $A_H > 0$ |
| d) | $J < 0$ | $A_H < 0$ |

Les transitions prédominantes sont indiquées par des flèches pleines.

On peut résumer quelques caractéristiques des polarisations à champ faible provenant du mélange S - T[±] pour une paire radicalaire ne comportant qu'un seul proton :

- 1° - Les précurseurs S donnent naissance à des polarisations inverses de celles obtenues à partir de précurseurs T ou F.
- 2° - Les produits de fuite et de recombinaison ont les mêmes polarisations.
- 3° - Le signe de Δg n'influence le signe des polarisations qu'à champ fort.
- 4° - Dans le cas d'un précurseur S, si $J < 0$, $A_H < 0 \rightarrow A$
 $A_H > 0 \rightarrow A$ ou E suivant $|J|$ et la valeur du champ.
- 5° - Si $J > 0$ $A_H > 0 \rightarrow E$
 $A_H < 0 \rightarrow A$ ou E suivant $|J|$ et la valeur du champ.

En conclusion, le problème de la dépendance des champs magnétiques pour la C.I.D.N.P., s'il est simple dans le cas choisi ici, se complique très rapidement avec le nombre de noyaux incriminés. En effet, pour obtenir une expansion quantitative de cette dépendance de champ, le problème doit être résolu en tenant compte de tous les mélanges possibles des états. Ceci est possible grâce au programme de calcul de KAPTEIN et Den HOLLANDER, basé sur le modèle de diffusion de la C.I.D.N.P. décrit dans le chapitre I. Ce modèle, étant étendu pour inclure le mélange de l'état S avec les trois états T de la paire radicalaire, permet de calculer les polarisations des produits formés aussi bien à champ fort qu'à champ faible. Il existe cependant, pour effectuer ces calculs, peu d'information au sujet du paramètre J et de son comportement dans les paires radicalaires diffusant.

En effet, d'après KAPTEIN⁸ il semble nécessaire de prendre une valeur non nulle de l'interaction d'échange surtout dans le cas de radicaux alkyles, mais d'autre part, ADRIAN⁹ a utilisé $J = 0$ et cette valeur ou du moins des valeurs plus petites que les interactions hyperfines semblent donner de bons résultats pour la simulation des spectres à champ fort dans le cas de radicaux benzyl ou diphérylméthyl^{9b}, cette différence avec les radicaux alkyle peut s'expliquer par la délocalisation électronique plus importante dans les radicaux aromatiques, ce qui aurait pour effet de diminuer $|J|$ pour une distance de séparation des radicaux donnée.

De plus, on s'est aperçu que l'on pouvait annuler cette interaction d'échange et obtenir de bons résultats à condition de faire intervenir, dans le calcul de polarisation, tous les noyaux. Il est bien évident que, pour les radicaux qui interviennent dans les réactions que nous avons étudiées, les données dépassent très vite la capacité du programme.

III - EXPÉRIMENTATION À CHAMP FAIBLE -

La seule façon pratique d'obtenir des informations sur les polarisations à champ faible est d'effectuer la réaction dans un électro-aimant auxiliaire et ensuite de transférer l'échantillon dans la sonde d'un spectromètre R.M.N. normal. Cependant, cette technique pose deux problèmes : le premier est lié au fait que la polarisation diminue avec le temps de relaxation spin-réseau qui est de l'ordre de plusieurs secondes ; ceci implique que le transfert de l'échantillon et l'enregistrement du signal ou du spectre doivent se réaliser dans ce temps de relaxation. Nous allons voir plus loin les solutions possibles pour réaliser ce transfert rapide. Le second problème est associé à la nécessité de stopper la réaction dans le champ faible et d'analyser l'échantillon dans un champ fort. C'est ce qui crée un sérieux handicap pour l'étude à champ faible des réactions thermiques dans lesquelles il faut refroidir l'échantillon de quelques dizaines de degrés en un temps très court¹⁰, mais ce problème n'existe pas pour les réactions photochimiques puisque, par définition, la réaction s'arrête lorsque l'échantillon n'est plus irradié.

Voyons maintenant comment réaliser un transfert rapide de l'échantillon. Le transfert à la main est possible en un temps de 3 à 5 secondes, mais il faut que le temps de transfert soit le plus reproductible possible car on veut comparer des intensités. Cette reproductibilité du temps de transfert peut être améliorée de deux façons :

- la première utilise un ordinateur commandant la fin de l'irradiation dans l'aimant auxiliaire et le départ de l'enregistrement du spectre,
- la seconde est d'utiliser un système de "Flow"¹¹ et, si le diamètre du tube de flow est suffisamment fin, on arrive à un temps de transfert de 2 à 3 secondes.

Mais la technique la plus sûre, est celle employée par KAPTEIN¹² qui utilise le transfert automatique de l'échantillon par simple gravité. L'aimant auxiliaire se trouve juste au-dessus de l'aimant du spectromètre et lorsque la

réaction est terminée, le tube "tombe" (freiné par un courant d'air comprimé) dans le "spinner" se trouvant déjà dans la sonde. Cet ingénieux système permet des temps de transfert très reproductibles de l'ordre de la seconde.

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

--0000000--

- ¹ a) M. LEHNIG et H. FISCHER
Z. Naturforsch A 24, 1771 (1969).
Ibid A 27, 1300 (1972).
- b) H.R. WARD, R.G. LAWLER, H.Y. LOKEN et R.A. COOPER
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4928 (1969).
- c) J.F. GARST, R.H. COX, J.T. BARBAS, R.D. ROBERTS, J.I. MORRIS et R.C. MORRISON
Ibid 92, 5761 (1970).
- ² a) R. KAPTEIN, P.W.N.M. VAN LEEUWEN et R. HUIS
Chem. Phys. Lett. 41, 264 (1976).
- b) J.A. Den HOLLANDER
Chem. Commun. 403 (1976).
- c) F.J.J. De KANTER, R. KAPTEIN et R.A. VAN SANTEN
Chem. Phys. Lett. 45, 3, 575 (1977).
- d) J.W. De BOER, D.A. HUTCHINSON, R. HAWLEY et J.K.S. WAN
Chem. Phys., 43, 81 (1979).
- e) D.A. HUTCHINSON, H.M. VYAS, S.K. WONG et J.K.S. WAN
Molec. Phys. 29, 1767 (1975).
- ³ a) J.L. CHARLTON et J. BARGON
Chem. Phys. Lett. 8, 442 (1971).
- b) H.M. VYAS et J.K.S. WAN
Molec. Phys. 34, 887 (1977).
- ⁴ S.V. RYKOV, A.L. BUCHACHENKO et V.I. BALDIN
Zh. Strukt. Khim. 10, 928 (1969).

- ⁵ a) R.Z. SAGDEEV, Yu. A. GRISHIN et A.B. DUSHKIN
Chem. Phys. Lett. 46, 2, 343 (1977).
- b) A.V. DUSHKIN, Yu. A. GRISHIN, T.V. LESHINA et R.Z. SAGDEEV
Tetrahedron Letters 15, 1309 (1977).
- c) A.V. DUSHKIN, Yu. A. GRISHIN et R.Z. SAGDEEV
Chem. Phys. Letters 55, 1, 174 (1978).
- ⁶ F.J. ADRIAN, H.M. VYAS et J.K.S. WAN
J. Chem. Phys. 65, 1454 (1976).
- ⁷ La théorie de la C.I.D.N.P. a champ faible a été développée indépendamment par :
- a) F.J. ADRIAN
Chem. Phys. Lett. 10, 70 (1971).
- b) J.I. MORRIS, R.C. MORRISON, D.W. SMITH et J.F. GARST
J. Amer. Chem. Soc. 94, 2406 (1972).
- c) R. KAPTEIN et J.A. Den HOLLANDER
Ibid. 94, 6269 (1972).
- d) S. GLARUM
danss "Chemically Induced Magnetic Polarization", p. 1, A. Lepley et G.L. Closs éditeurs, Wiley-Interscience, 1973.
- e) F.S. SARVAROV, K.M. SALIKHOV et R.Z. SAGDEEV
Chem. Phys. 16, 41 (1976).
- ⁸ R. KAPTEIN
Ph. D. Thesis, LEIDEN, p. 129 (1971).
- ⁹ a) F.J. ADRIAN
J. Chem. Phys. 53, 3374 (1970).
- b) *Ibid.* 54, 3912 (1971).
- ¹⁰ J.A. Den HOLLANDER
J. Chem. Phys. 15, 397 (1976).
- ¹¹ M. LEHNIG et H. FISCHER
Z. Naturforsch. A 25, 1963 (1970).
- ¹² Communication privée.
-

CHAPITRE III

-*-*-*-*-*-*-*-*-*-*

MECANISME TRIPLET OVERHAUSER DE LA C.I.D.N.P.

--0000000--

I - INTRODUCTION -

Juste après la découverte du phénomène de C.I.D.N.P., on a émis l'hypothèse que les polarisations de spin nucléaire observées résultaient d'un petit déséquilibre de population des états de spins électroniques des radicaux produits chimiquement, cette petite polarisation étant ensuite transférée aux états de spin nucléaire par la relaxation transverse électron noyau^{1,2}. Ce modèle est souvent appelé mécanisme OVERHAUSER par sa ressemblance avec l'effet OVERHAUSER dans lequel un pompage des états de spin électronique d'espèces paramagnétiques situées dans un champ magnétique provoque de fortes polarisations des spins nucléaires³. Cependant ce modèle n'a pas donné satisfaction pour rendre compte de tous les phénomènes observés en C.I.D.N.P. et il a été remplacé par le mécanisme de la paire radicalaire^{4,5}.

Mais cela ne prouve pas que le mécanisme OVERHAUSER n'intervient pas. Il se peut qu'il soit ordinairement moins efficace que le mécanisme par paire radicalaire qui domine dans le processus de polarisation et cache les effets beaucoup plus faibles du mécanisme OVERHAUSER. S'il en est ainsi, le mécanisme OVERHAUSER peut prédominer dans les cas où le mécanisme par paire radicalaire est inefficace ou dans celui d'une très forte polarisation.

Ainsi l'intérêt du mécanisme OVERHAUSER a été quelque peu relancé par la découverte de fortes polarisations électroniques qui sont produites du-

rant la photolyse de dérivés carbonylés telles que quinones, cétones aromatiques, etc...⁶, par un mécanisme triplet dans lequel une molécule photoexcitée induit un passage intersystème avec sélection de spin vers un état triplet qui réagit pour donner un radical dont les états de spins électroniques sont polarisés⁷. Ceci soulève la question de savoir si la polarisation de spin nucléaire peut être produite par ce mécanisme triplet combiné avec un transfert de la polarisation électronique au noyau. Quelques exemples de polarisations de spin nucléaire lors de réactions photochimiques de quinones ont amené des preuves de ce mécanisme⁸⁻¹⁰.

En particulier, l'un des premiers exemples fut les signaux en émission en résonance du Fluor 19 observés à la fois pour la tétrafluoro 1-4 benzoquinone (FQ) et la tétrafluoro 1-4 hydroquinone (FQH₂) lorsque FQ et FQH₂ sont irradiés dans le benzène⁹. Le mécanisme par paire radicalaire ne prévoit pas de polarisation nette lorsque la paire fait intervenir des radicaux identiques (FQH) créés par réaction de l'état triplet de FQ, arrachant un atome d'hydrogène au donneur FQH₂.

Donc, pour expliquer les polarisations observées en C.I.D.N.P., on a fait appel au mécanisme triplet qui a déjà permis de rendre compte de nombreux résultats en C.I.D.E.P..

II - ORIGINE DU MÉCANISME TRIPLET OVERHAUSER -

La figure III.1 décrit les principales étapes du mécanisme OVERHAUSER de la C.I.D.N.P. dans le cas d'un radical ayant une seule interaction hyperfine avec un noyau de spin 1/2.

La première étape est la production de radicaux possédant une polarisation des spins électroniques à partir d'un précurseur triplet photoexcité. Cette naissance de radicaux dans les états e⁺ et e⁻ se fait avec les rendements quantiques Q₊₁ et Q₋₁.

La seconde étape est le transfert de la polarisation des états de spins électroniques aux états de spins nucléaires par le processus de relaxation transverse électron-noyau W₀ et W₂. Enfin, les radicaux ainsi polarisés doivent réagir pour transférer leur polarisation aux produits diamagnétiques avant que les transitions pures de spin électronique et de spin nucléaire (W_e et W_n) ne la supprime (relaxation de spin).

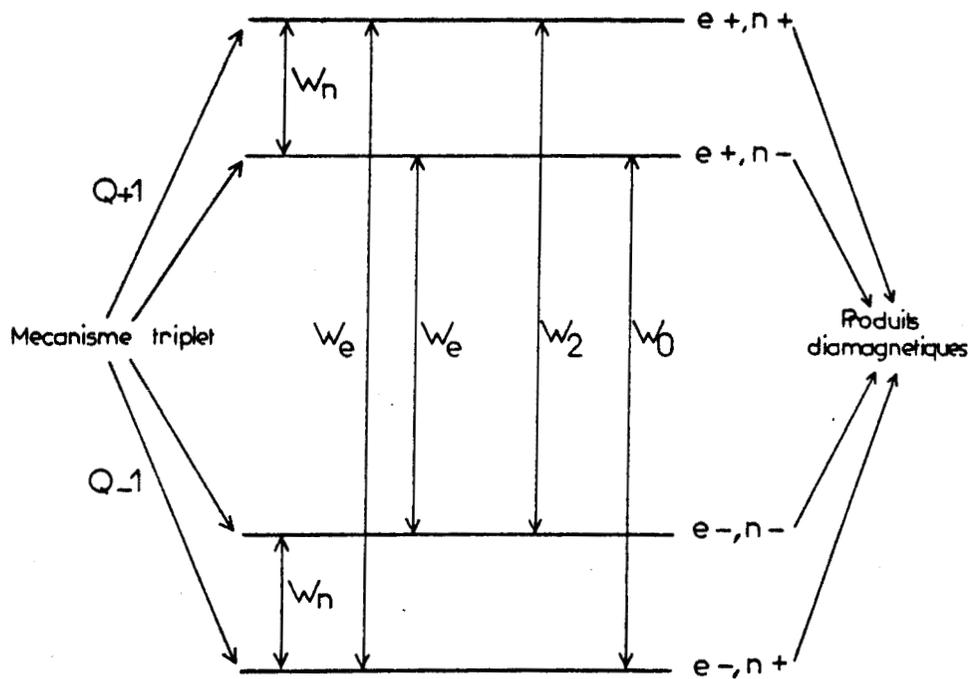
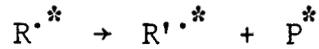


FIGURE III.1

Etapes du mécanisme Triplet photoexcité de la polarisation dynamique nucléaire induite chimiquement.

Cette dernière étape peut se subdiviser entre trois classes suivant le type de réaction :

α) Réactions de fragmentation du premier ordre :

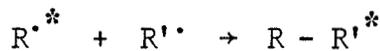


ou réactions de pseudo premier ordre du type :



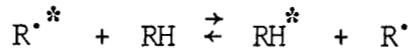
où l'astérisque caractérise l'espèce polarisée nucléairement.

β) Réactions de recombinaison radical-radical telle que :



de telles réactions existent toujours, mais dans la plupart des cas elles sont tellement plus lentes que les différents processus de relaxation de spin, qu'elles ne permettent que relativement peu de transfert de polarisation des radicaux aux produits.

γ) Réactions d'échange :



Pour chacun de ces cas de réactions, on peut calculer les équations de vitesse gouvernant les populations des différents états de spins du radical. ($\frac{dN_{++}}{dt}$, $\frac{dN_{+-}}{dt}$, $\frac{dN_{-+}}{dt}$ et $\frac{dN_{--}}{dt}$) et la solution de ces équations dans les conditions de l'état stationnaire ($\frac{dN_{ij}}{dt} = 0$) permet de calculer le taux de production de produit possédant une polarisation du spin nucléaire : $\frac{d(\delta P)}{dt}$ où δP est la différence entre les quantités de produits situés dans les états $n+$ et $n-$. Cette valeur s'exprime en fonction de $\frac{2\delta Q}{Q}$ qui représente la polarisation de spin électronique transférée au radical par son précurseur triplet et de ξ qui est la fraction de polarisation de spin électronique transférée au spin nucléaire. Ce sont ces différentes grandeurs que nous venons de définir qui interviennent dans la dépendance du champ magnétique comme nous le verrons ultérieurement. Nous ne poursuivrons pas le développement théorique du mécanisme triplet, ce qui nous entraînerait trop loin et nous nous contenterons de quelques considérations qualitatives et expérimentales permettant la mise en évidence de ce mécanisme.

Ce mécanisme peut être résumé comme le montre le schéma suivant dans le cas de la réaction d'une cétone K avec un inhibiteur Q :



(* caractérise l'état excité, † et ‡ respectivement les polarisations nucléaire et électronique)

Les deux premières réactions de ce schéma sont les étapes clés de la création des polarisations de spin électronique qui peuvent être attribuées sans équivoque au mécanisme triplet^{7a,7c,10,11}. Pour l'observation de la polarisation de spin nucléaire deux étapes supplémentaires sont nécessaires : le processus OVERHAUSER (3) et la réaction d'échange d'électron (4). La naissance d'une polarisation de spin nucléaire effective requiert une relaxation transverse, plus rapide que la relaxation du spin électronique. Or on a montré que la vitesse de la relaxation transverse était proportionnelle au carré des constantes hyperfines de couplage^{12,13}, ce qui implique que le mécanisme OVERHAUSER sera plus efficace dans un système fluoré (F^{19}) que dans un système protoné, car les interactions hyperfines du F^{19} sont généralement plus importantes que celles du proton. Ceci peut expliquer aussi les difficultés que les groupes de recherche ont eues pour mettre en évidence le M.T.¹⁾ dans des systèmes protonés dans lesquels le M.P.R.²⁾ prévaut largement.

De plus, pour en revenir au mécanisme, il faut aussi que, si la polarisation nucléaire est observée, la vitesse d'échange soit suffisamment rapide pour prévenir une relaxation de spin nucléaire excessive (problème déjà rencontré pour le M.P.R.)¹⁴.

La détermination du signe de la polarisation nucléaire par le mécanisme triplet est un problème important. La direction de cette polarisation dépend de deux facteurs :

- d'une part de la direction de la polarisation électronique transférée au radical ou radical-ion par le précurseur triplet,
- d'autre part du mécanisme prédominant de la relaxation transverse électron-noyau qui peut être de deux types :

1) M.T. : mécanisme triplet

2) M.P.R. : mécanisme par paire radicalaire

- .. soit une relaxation transverse dipolaire qui est facilitée par la modulation, due au désordre rotationnel du radical^{12,13}, des composantes anisotropes des interactions hyperfines,
- . soit une relaxation transverse scalaire favorisée par la modulation des composantes hyperfines isotropes, cette modulation pouvant être provoquée par la rotation de groupements tels que $-CH_3$ ou $-CF_3$ ¹².

La relaxation transverse dipolaire amènera une polarisation nucléaire identique à celle des spins électroniques tandis que le processus par relaxation transverse scalaire induira une polarisation nucléaire inverse de la polarisation électronique¹⁵.

Ces résultats impliquent donc une connaissance assez poussée à la fois des interactions hyperfines (R.P.E.) du radical invoqué, des polarisations électroniques (mesure de C.I.D.E.P.) dans ce radical, des temps de corrélation de rotation de certains groupements et des durées de vie des mouvements de désordre moléculaire.

Il semble donc difficile de prévoir les polarisations provoquées par le M.T. et par suite d'en établir l'existence.

III - MISE EN EVIDENCE DU MÉCANISME TRIPLET -

De nombreux travaux ont permis de mettre en évidence l'influence de plusieurs facteurs sur ce mécanisme triplet de la C.I.D.N.P..

On observe en effet :

- l'influence du dégazage des solutions,
- l'influence de la concentration de l'espèce polarisée,
- l'influence du champ magnétique extérieur (qui peut être aussi une preuve du mécanisme par paire radicalaire),
- l'influence de l'orientation du vecteur champ électrique de la lumière polarisée incidente par rapport à la direction du champ magnétique externe.

Nous allons passer en revue chacun de ces facteurs et expliquer les phénomènes à l'aide d'exemples choisis dans la littérature.

1° - INFLUENCE DU DEGAZAGE DES SOLUTIONS -

Tout d'abord, en ce qui concerne le dégazage, on a remarqué que l'oxygène moléculaire pouvait toucher défavorablement à la fois les polarisations provoquées par le M.P.R. et celles provoquées par le M.T.. Cependant, le M.T. est plus vulnérable, car l'étape de relaxation transverse électron-noyau est relativement longue (le temps typiquement requis est de 10^{-4} à 10^{-6} sec.) comparée à la naissance de la polarisation dans l'étape de la paire radicalaire (10^{-7} à 10^{-9} sec.)¹⁶. De plus, ADRIAN et al.^{12a} ont estimé que la concentration en O_2 dans un échantillon de C.I.D.N.P. non dégazé était environ de 10^{-4} à 10^{-5} m/l. En faisant l'hypothèse que tous les effets de O_2 interdisant la C.I.D.N.P. sont les processus d'échange de spin qui se produisent à une vitesse contrôlée par la diffusion de 10^{-11} cm³/molécule.sec., la concentration d' O_2 citée plus haut correspond à une demi-vie de 10^{-6} à 10^{-5} sec. pour la cohérence de spin électronique dans toute voie sensible à l'intervention de O_2 . Ceci est donc trop lent pour intervenir dans l'étape radicalaire, mais peut inhiber la polarisation électronique d'un radical avant qu'elle ne soit transférée aux noyaux.

Donc l'influence du dégazage permettra de dire si dans les systèmes étudiés, les états triplets photoexcités jouent ou non un rôle important.

Ceci a permis de mettre en évidence le mécanisme triplet lors de l'irradiation de la 1-4 benzoquinone dans $CDCl_3$ ¹², lors de la réaction photochimique de la tétrafluoro 1-4 benzoquinone (FQ) avec la tétrafluoro 1-4 hydroquinone (FQH₂)⁹, ainsi que dans d'autres exemples^{8,17,18}.

2° - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ESPECE POLARISEE -

Il est bien évident que dans la plupart des cas, il y a coexistence des deux mécanismes (M.T. et M.P.R.) avec prédominance de l'un ou de l'autre suivant les conditions expérimentales dont l'une des plus importantes est la concentration. En effet, ROTH et al.¹⁸ lors de la photoréaction de l' α, α, α -trifluoro acétone (T.F.A.) avec de puissants donneurs d'électrons tels que le DABCO ou le diméthoxy-1,4 benzène (D.M.B.) ont observé que les polarisations expérimentales changent avec les concentrations des inhibiteurs. Les effets observés à faible concentration de DABCO ou DMB sont compatibles avec le M.P.R., tandis que ceux enregistrés à forte concentration sont expliqués par le M.T.. Il en est de même lors de la photolyse de (BQ) dans $CDCl_3$ ^{12a}, durant laquelle les solutions faiblement concentrées suivent le M.P.R., tandis que les plus concentrées suivent le M.T.. Ce sont des considérations cinétiques propres à chaque cas, qu'il serait long d'approfondir ici, qui ont permis d'expliquer ces résultats.

3° - INFLUENCE DU CHAMP MAGNETIQUE EXTERNE -

Une autre possibilité de mettre en évidence la participation du M.T. est de jouer sur le champ magnétique externe (donc champ de la réaction).

Un exemple de l'influence du champ magnétique sur la C.I.D.N.P., caractéristique du mécanisme triplet (car il existe aussi une influence du champ magnétique sur le M.P.R.*) est donné par ADRIAN et al.¹² lors de la photolyse de $FQ + FQH_2$ dans le benzène comme le montre la figure III.2.

ADRIAN¹⁹ a montré que cette dépendance de la C.I.D.N.P. par le M.T. vis-à-vis du champ est due à deux facteurs principaux qui sont influencés par le champ magnétique externe : d'une part la polarisation de spin électronique dans le radical provoquée par le M.T. $\frac{2\delta Q}{Q}$ et, d'autre part, la fraction de polarisation transférée aux noyaux (donc influence sur le processus de relaxation transverse) : ξ .

En général, la polarisation électronique augmente assez rapidement avec le champ dans le domaine des champs faibles (1000-5000 G), augmente moins rapidement ou se stabilise aux champs moyens (5000-10000G) et ensuite commence à diminuer aux champs hauts.

La courbe de polarisation nucléaire aurait donc la même allure si le transfert était total, mais elle est modifiée par la fraction de polarisation transférée au noyau ξ . En effet, ξ est très importante aux champs faibles et décroît progressivement plus rapidement aux champs intermédiaires et forts. Ceci est dû à ce que W_2 et W_0 diminuent à champ fort, cependant que W_n et la partie de W_e qui est due à l'anisotropie du facteur g ne diminuent pas lorsque le champ augmente. Donc la polarisation de spin nucléaire, qui fait intervenir le produit de ces facteurs, présente un extremum étalé aux champs intermédiaires (3000-6000 G) et décroît aux champs plus hauts et plus bas. L'allure de la courbe de dépendance du champ magnétique jusqu'à 500 G s'explique par le mécanisme par paire radicalaire à champ faible faisant intervenir le mélange S - T \pm (cf. Chapitre II).

Un autre exemple a récemment été décrit par ROTH²² qui a étudié l'influence du champ magnétique sur la polarisation de spin nucléaire lors de la photoréaction de la trifluoroacétone avec le diméthoxybenzène dans l'acétonitrile. Il a fait cette étude en vue d'établir l'existence d'un mécanisme triplet et il en tire les conclusions suivantes : la relation entre les intensités des polarisations de spin nucléaire et la valeur du champ magnétique n'est pas si simple puisque les effets observés sont la résultante de plusieurs contributions indépendantes. Donc cette dépendance du champ magnétique ne peut être retenue comme

* (Cf. Chapitre II)

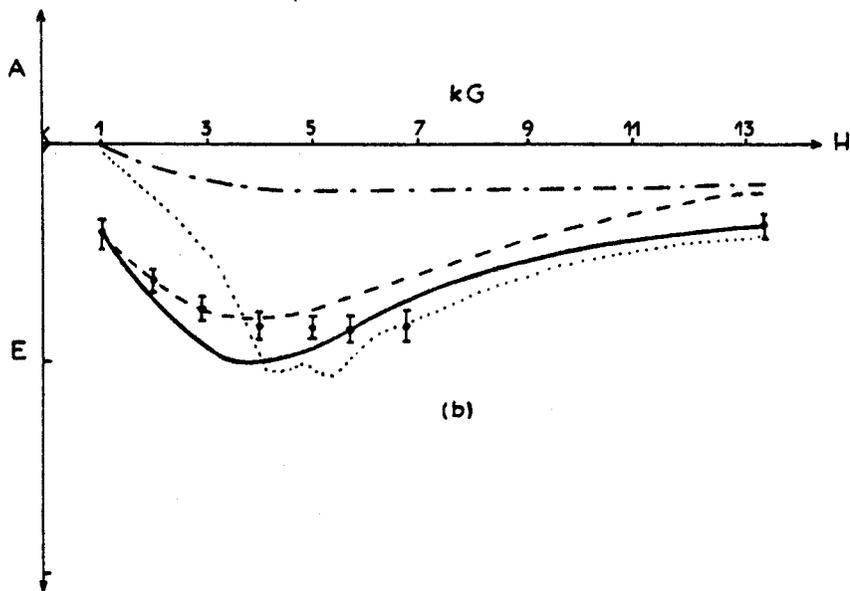
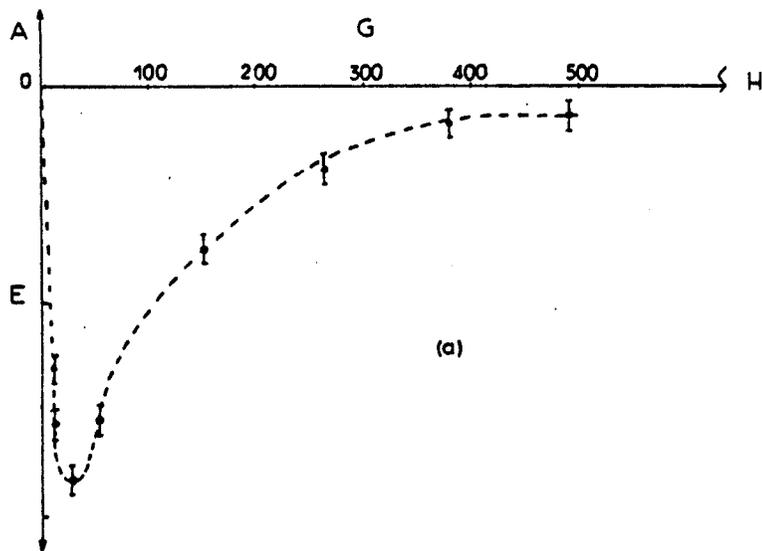


FIGURE III.2

Polarisation du noyau ^{19}F de la tétrafluoro 1-4 benzaquinone en fonction du champ magnétique lors de la photoréaction de FQ dans FQH_2 .

- a) C.I.D.N.P. à champ faible
- b) C.I.D.N.P. à champ intermédiaire et fort
- : points expérimentaux
 - : C.I.D.N.P. total calculée par le mécanisme Triplet
 - : C.I.D.N.P. calculées des ^{19}F méta
 - · - · : C.I.D.N.P. calculée des ^{19}F ortho
 - : C.I.D.N.P. total calculée par le mécanisme par paire radicalaire

un critère satisfaisant du Mécanisme Triplet Overhauser. Cependant, elle peut, à la lumière d'autres tests expérimentaux, donner des renseignements valables au sujet des mécanismes.

4° - INFLUENCE DE L'ORIENTATION DU PLAN DE POLARISATION DE LA LUMIERE INCIDENTE -

En 1974, ADRIAN^{7c} a démontré que la polarisation de spin électronique par le mécanisme triplet peut dépendre de l'orientation du vecteur électrique d'une lumière polarisée par rapport au champ magnétique. En effet, la théorie courante de ce processus de polarisation de spin électronique^{7b} fait l'hypothèse que les orientations moléculaires des états excités singulets sont aléatoires. Mais il a été montré que, si l'on remplace la source normale de photolyse par une source de lumière polarisée linéairement, seules les molécules, dont les moments de transitions dipolaires pour l'excitation optique sont favorablement orientées par rapport au vecteur électrique de la lumière, sont excitées. Par conséquent, les états excités singulets possèdent une répartition anisotrope de leur orientation par rapport à la direction de la lumière et de là, à la direction du champ magnétique du spectromètre. Donc le passage intersystème sera fait plus favorablement vers certains sous états triplets que vers d'autres. ADRIAN a prévu que l'importance de la polarisation électronique résultante varie comme $(3 \cos^2 x - 1)$ où x est l'angle qui existe entre le vecteur électrique de la lumière et la direction du champ. Par exemple, pour des triplet statiques, la variation de polarisation attendue est de 20% quand x varie de 0° à 90° , si le moment de transition dipolaire est parallèle à l'axe principal de la molécule, et de 10% s'il est perpendiculaire à celui-ci.

Pour que l'effet soit aussi important dans un triplet non statique, i.e. se réorientant, il faut que la vitesse du passage intersystème soit plus rapide que celle de la réorientation moléculaire.

Cette dépendance a été vérifiée en C.I.D.E.P. par des travaux de McLAUCHLAN^{6c} et ADELEKE^{6d}. Donc, puisque la polarisation électronique dépend effectivement de la nature de la lumière et de son orientation, on peut s'attendre à observer le même phénomène pour les polarisation nucléaires créées par le mécanisme triplet. Ceci a été en effet observé par VYAS et WAN⁹ lors de la photolyse de FQ dans CDCl_3 . L'émission obtenue pour FQ(F^{19}NMR) est de 20% plus forte lorsque E est perpendiculaire à B que lorsque E est parallèle à B.

D'autre part, CHOO et WAN¹⁵ ont observé un effet similaire lors de la photoréaction de l'acide pyruvique avec le 2-5 di-ter-butyl p-hydroquinone dans le benzène. Le signal observé est celui du groupement méthyle de l'acide pyruvique et on remarque que l'émission est plus importante lorsque E est perpendiculaire à B que lorsque E est parallèle à B, preuve de l'intervention du mécanisme triplet dans cette photoréaction.

Cependant, ROTH²³ a montré qu'il faut utiliser cette preuve de mécanisme triplet avec beaucoup de prudence. Il a en effet étudié la photoréaction de la trifluoroacétophénone avec le diméthoxybenzène (donneur d'électron) en lumière polarisée et il a observé des effets inverses à ceux prévus par ADRIAN^{7c}, c'est-à-dire $P_{||} > P_{\perp}$, où $P_{||}$ est la polarisation observée quand $E \parallel B$, et P_{\perp} est la polarisation observée quand $E \perp B$.

De plus, il a étudié d'autres systèmes réactionnels faisant intervenir des précurseurs singulet ou triplet, des réactions uni ou bimoléculaires, des réactions d'échange de protons ou de transfert d'électron, c'est-à-dire des réactions obéissant soit au mécanisme triplet, soit au mécanisme par paire radicalaire de la C.I.D.N.P..

Toutes ces réactions, même celles ayant un précurseur singulet, ont montré les mêmes variations systématiques des polarisations avec l'orientation de la lumière polarisée par rapport au champ magnétique et dans tous les cas il a observé $P_{||} > P_{\perp}$. Ces résultats, contraires à la prévision, suggère un artefact d'origine expérimentale. En effet, la lumière doit, pour atteindre l'échantillon proprement dit, traverser quatre parois cylindriques de quartz : le tube de l'échantillon, les deux parois du Dewar, qui permet de thermostatier l'échantillon, et le support en quartz de la bobine réceptrice. L'explication des effets observés réside dans le fait que la réflexion d'une lumière polarisée linéairement dépend de l'orientation du plan de polarisation par rapport au plan d'incidence et ROTH a calculé qu'une lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence (c'est-à-dire perpendiculairement au champ magnétique) est transmise avec un rendement supérieur de 19% à celui de la transmission de la lumière polarisée dans le plan d'incidence (c'est-à-dire parallèlement au champ magnétique). Cette variation d'intensité va dans le même sens et est du même ordre de grandeur que les effets observés. Il est cependant possible d'éviter ce problème expérimental soit en utilisant un système de flow avec cellule d'irradiation à face plane, soit en irradiant le long de l'axe du tube échantillon. Mais ces techniques ne sont pas suffisamment reproductibles pour pouvoir se servir de l'influence du plan de polarisation de la lumière incidente par rapport au champ magnétique comme critère d'existence du mécanisme triplet.

IV - CONCLUSION -

Depuis cinq ans, le développement du mécanisme triplet et le travail de nombreuses équipes de chercheurs a permis de mettre en évidence la coexistence des mécanismes par paire radicalaire et triplet en polarisations magnétiques induites photochimiquement. Ce sont deux modèles indépendants et leur contributions relatives dépendent des propriétés et des vitesses de réaction de la molécule à l'état triplet. La meilleure compréhension de ces phénomènes de polarisations magnétiques a permis de faire de la C.I.D.E.P. et de la C.I.D.N.P., ainsi que des techniques conventionnelles de R.P.E. et R.M.N., un outil puissant pour l'étude de la photochimie organique faisant intervenir des états excités triplets et des réactions radicalaires. En effet, la C.I.D.E.P. qui s'intéresse aux radicaux diffusants permet d'avoir des données sur les différences de vitesse des passages intersystèmes vers les différents sous états triplets, sur les temps de relaxation longitudinaux de spins (3T_1 et T_1) et aussi sur les constantes de vitesse de l'inhibition des états triplets.

Quant à la C.I.D.N.P., elle donne accès à un autre aspect du phénomène en procurant des informations détaillées sur les réactions de recombinaison et de piégeage et sur les produits de ces réactions.

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

--0000000--

- ¹ J. BARGON et H. FISCHER
Z. Naturforsch 22a, 1556 (1967).
- ² R.G. LAWLER
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5518 (1967).
- ³ K.H. HAUSER et D. STEHLIK
Adv. Magn. Reson. 3, 79 (1968).
- ⁴ a) G.L. CLOSS
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4552 (1969).
b) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2183 (1970).
- ⁵ R. KAPTEIN et L.J. OOSTERHOFF
Chem. Phys. Lett. 4, 195 (1969) ; *Ibid.* p. 214.
- ⁶ a) P.W. ATKINS, I.C. BUCHANAN, R.C. CURD, K.A. McLAUHLAN et A.F. SIMPSON
Chem. Comm. 513 (1970).
b) S.K. WONG, D.A. HUTCHINSON et J.K.S. WAN
J. Amer. Chem. Soc. 95, 622 (1973).
c) A.J. DOBBS et K.A. McLAUHLAN
Chem. Phys. Lett. 30, 257 (1975).
d) B.B. ADELEKE et K.Y. CHOO et J.K.S. WAN
J. Chem. Phys. 62, 3822 (1975).
- ⁷ a) S.K. WONG, D.A. HUTCHINSON et J.K.S. WAN
J. Chem. Phys. 58, 985 (1973).
b) P.W. ATKINS et G.T. EVANS
Mol. Phys. 27, 1633 (1974).
c) F.J. ADRIAN
J. Chem. Phys. 61, 4875 (1974).

- ⁸ J. BARGON et K.G. SEIFERT
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 1180 (1974).
- ⁹ H.M. VYAS et J.K.S. WAN
Chem. Phys. Lett. 34, 470 (1975).
- ¹⁰ P.W. ATKINS, A.J. DOBBS et K.A. McLAUCHLAN
Chem. Phys. Lett. 29, 616 (1974).
- ¹¹ J.B. PEDERSEN, G.E.M. HANSEN, H. PARBO et L.T. MUUS
J. Chem. Phys. 63, 2398 (1975).
- ¹² a) F.J. ADRIAN, H.M. VYAS et J.K.S. WAN
J. Chem. Phys. 65, 1454 (1976).
b) M.L. MANION-SCHILLING, R.S. HUTTON et H.D. ROTH
J. Amer. Chem. Soc. 99, 7792 (1977).
- ¹³ F.J. ADRIAN
Chem. Phys. Lett. 26, 437 (1974).
- ¹⁴ a) C. WALLING et A.R. LEPLEY
J. Amer. Chem. Soc. 93, 546 (1971).
94, 2007(1972).
b) G.L. CLOSS et A.D. TRIFUNAC
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2186 (1970).
- ¹⁵ K.Y. CHOO et J.K.S. WAN
J. Amer. Chem. Soc. 97, 7127 (1975).
- ¹⁶ R. KAPTEIN
"Chemically Induced Magnetic Polarization", edited by A.R. Lepley et G.L. Closs (Wiley, New-York, 1973), Chap. IV.
- ¹⁷ V.A. KALIBACHUK et V.S. KUTS
Theor. Eksp. Khim. 7, 846 (1971).
- ¹⁸ M.J. THOMAS, P.J. WAGNER, M.J. MANION-SCHILLING et H.D. ROTH
J. Amer. Chem. Soc. 99, 3842 (1977).
- ¹⁹ F.J. ADRIAN
Conférence O.T.A.N. "Chemically Induced Magnetic Polarization", Urbino, "Sogesta" (Italie), 17-30 avril 1977.
- ²⁰ S.K. WONG et J.K.S. WAN
J. Amer. Chem. Soc. 94, 7197 (1972).

²¹ P.W. ATKINS et G.T. EVANS

Chem. Phys. Lett. 25, 108 (1974).

²² R.S. HUTTON, H.D. ROTH et M.L. MANION-SCHILLING

J. Chem. Phys. 8, 4368 (1980).

²³ H.D. ROTH, M.L. MANION-SCHILLING et R.S. HUTTON

J. Chem. Phys. 2, 610 (1979).

CHAPITRE IV

-*-**--*-*-*--*-*-*--*-*-*--*-*-*--

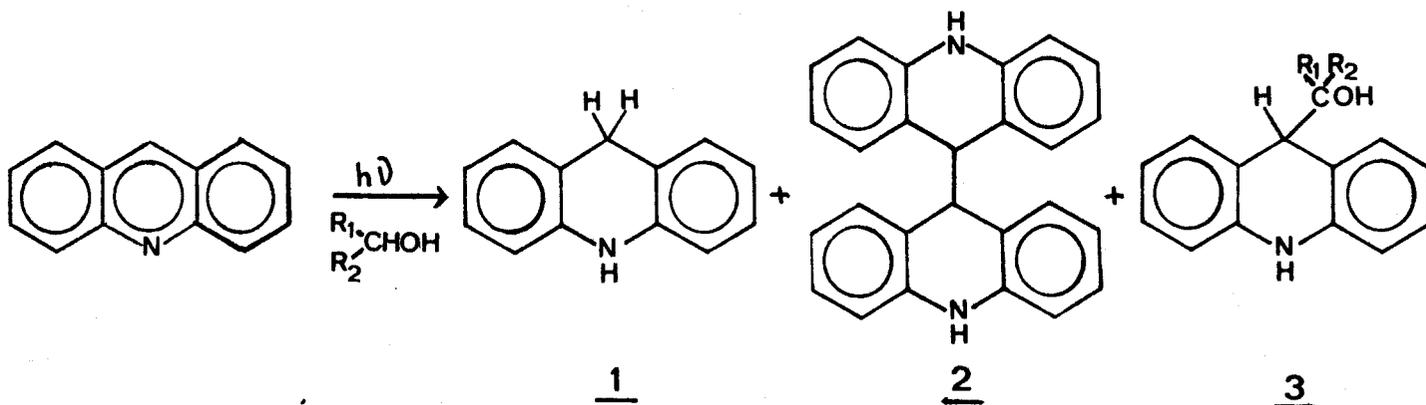
ETUDE PHOTOCHEMIQUE PAR C.I.D.N.P.
DE L'ACRIDINE ET DE SES HOMOLOGUES SUPERIEURS

--0000000--

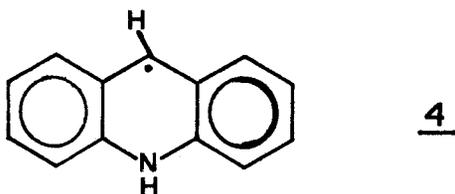
I - PHOTORÉDUCTION ET PHOTOADDITION DE L'ACRIDINE -

Les réactions de photoaddition et photoréduction de l'acridine sont les plus étudiées parmi celles des composés hétérocycliques. Ceci est certainement dû au fait que les produits primaires de réactions sont facilement isolables et que les rendements de ces réactions sont assez élevés. C'est aussi ce qui fait que de l'acridine un composé très intéressant pour des recherches cinétiques détaillées.

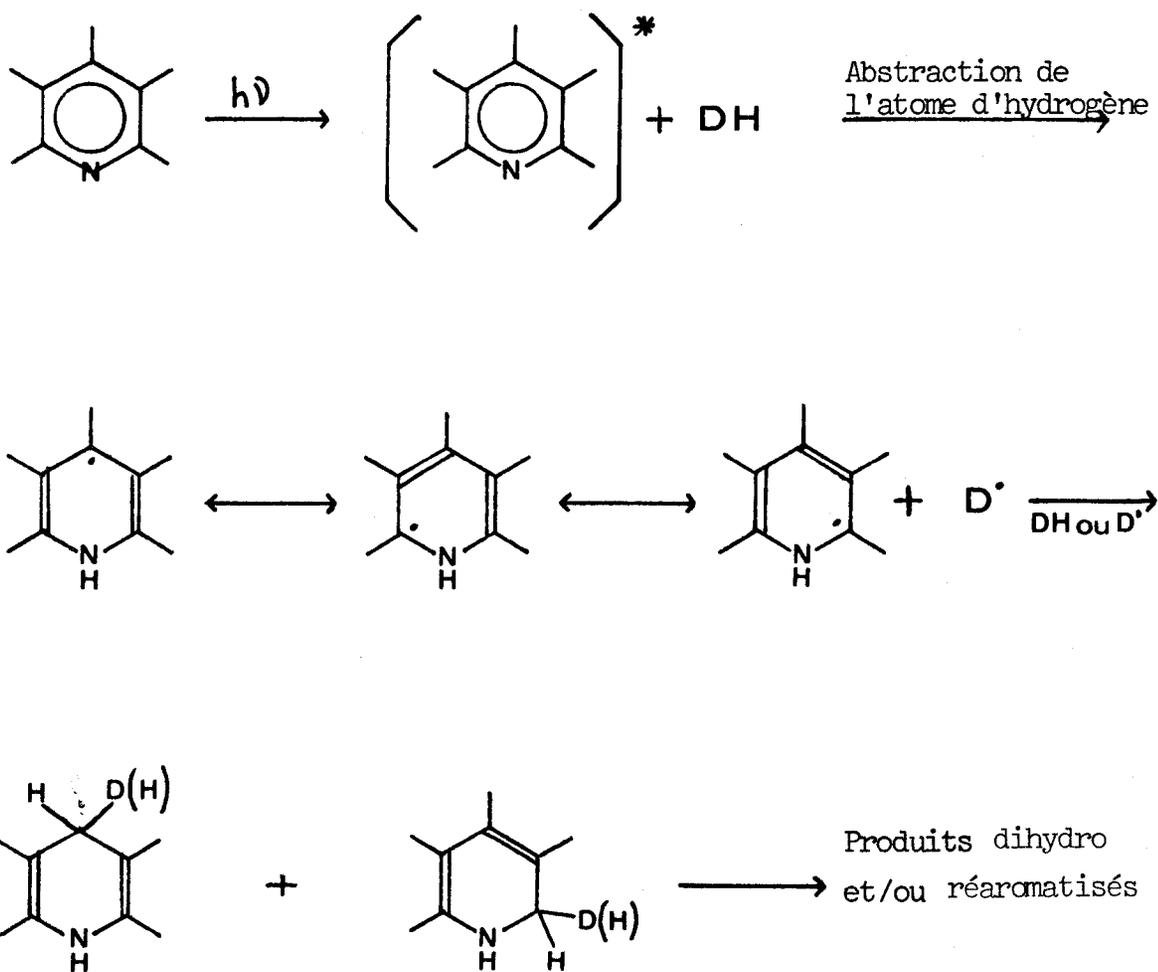
Plusieurs équipes ont très tôt observé la disparition de l'acridine lors de sa photolyse dans différents milieux¹⁻⁷. Le premier produit de réaction identifié fut l'acridane (9-10 dihydro acridine) 1, cependant que l'identification certaine du 9-9' diacridane 2 demanda beaucoup plus de temps⁸⁻¹¹. Enfin, le produit 3 de 9 α hydroxylation par les alcools a été identifié par SCHMID et alii⁸⁻¹¹. Cette réaction est schématisée comme suit :



Parmi tous les réactions effectuées, la photolyse de l'acridine dans le 2-propanol fut l'une des plus étudiée⁸⁻¹²⁻¹⁹, et c'est dans cette réaction que le radical acridinyl 4, obtenu par abstraction initiale d'un atome d'hydrogène du solvant, a été détecté et identifié comme l'intermédiaire de la réaction²⁰⁻²¹.



Le premier mécanisme proposé pour expliquer la réaction photochimique de l'acridine dans les alcools neutres fut l'abstraction d'un atome d'hydrogène par les états excités de la base N.hétéroaromatique libre (mécanisme I). Ce mécanisme, comme le montre le schéma ci-dessous, permet d'expliquer un grand nombre de réactions de photoaddition et de photoréduction de manière satisfaisante pour les hétérocycles azaaromatiques :

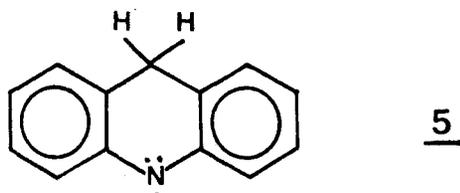


Dans le cas de l'acridine, ce mécanisme a permis d'expliquer la majorité des réactions publiées, mais il a été souvent difficile de résoudre la question de la nature du ou des états excités pouvant initier le mécanisme I par l'abstraction initiale de l'atome d'hydrogène.

Lorsque la réaction se fait dans le 2-propanol neutre ou dans un solvant hydrocarboné, l'étude cinétique a montré que l'état initial de la réaction était l'état $S_{\pi\pi^*}$, qui est peuplé essentiellement par le "decay" irréversible du singulet $\pi\pi^*$ fluorescent²². Le triplet de l'acridine est non réactif dans la plupart des cas²²⁻²³. KELLMAN et DUBOIS ont étudié la photoréduction de l'acridine en présence de différents sensibilisateurs cétoniques tels que le biacétyle, la benzophénone et l'acétophénone dans le méthanol et le cyclohexane¹⁶. Ils ont trouvé que les deux derniers sensibilisateurs pouvaient entraîner la photoréduction de l'acridine et ont conclu que pour le second l'état $\pi\pi^*$ était vraisemblablement réactif, mais que l'état triplet plus bas $\pi\pi^*$ ne l'était pas pour la photoréduction. Cependant, par la suite VANDER-DONCKT et PORTER¹⁷ ont montré que la photosensibilisation de la photoréduction de l'acridine par la benzophénone ne se fait pas par un transfert d'énergie à l'acridine, mais plutôt par une abstraction d'un atome d'hydrogène par la benzophénone, suivi d'une réduction de l'acridine par le radical Kétyl ainsi formé. Cette sensibilisation chimique intervient apparemment lors de toutes les photoréductions "sensibilisées" de l'acridine dans le cyclohexane et l'éthanol lorsque la sensibilisation est faite par des donneurs de triplet dont l'énergie n'est pas suffisante pour peupler le triplet de l'acridine²⁰ et lorsque l'ion iodure, qui pouvait induire un passage intersystème vers le triplet, inhibe à la fois la photoréduction et la fluorescence¹⁸.

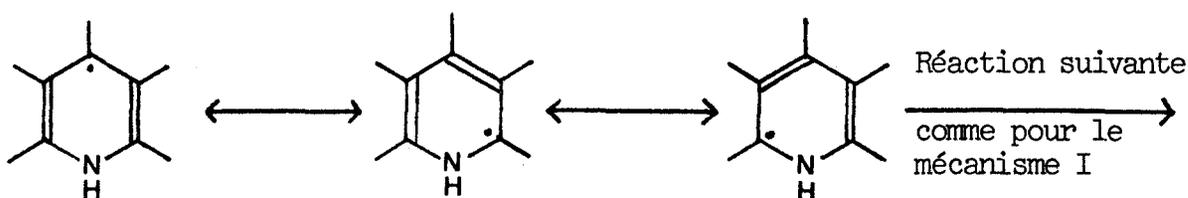
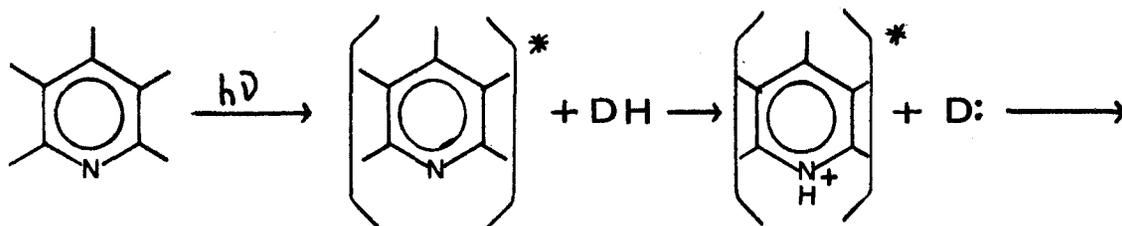
Il est maintenant bien établi que ce sont uniquement les états singulets de l'acridine qui sont actifs lors de la photoréduction de l'acridine dans les alcools. La seule exception à cela semble celle rapportée par KOIZUMI et alii²³. En effet, ils pensent que le triplet de l'acridine intervient d'une façon mineure lors de la photoréduction dans le méthanol. De plus, ils suggèrent que l'acridine est photoréduite dans son état triplet dans le tétrahydrofurane²⁴,²⁵ et que la photoréduction de l'acridine par l'acridane dans le benzène se produit à partir de l'état triplet le plus bas de l'acridine²⁰⁻²⁶. Donc, bien que les états singulets de l'acridine aient été clairement établis comme étant responsables de sa photoréduction dans les solvants hydrocarbonés²², KOIZUMI et coll.^{27,28} ont suggéré l'intervention d'un mécanisme "moléculaire" mineur à partir d'un état triplet.

L'identité de l'état singlet réactif lors de la photoréduction de l'acridine a stimulé un intérêt considérable. Comme nous l'avons vu plus haut, l'intermédiaire clé de la photoréduction de l'acridine dans les alcools est le radical acridinyl 4^{20,21}, cependant dans des expériences ultérieures d'autres radicaux ont été détectés^{29,30} et l'un d'entre eux pourrait être le radical semiquinonique isomère 5.



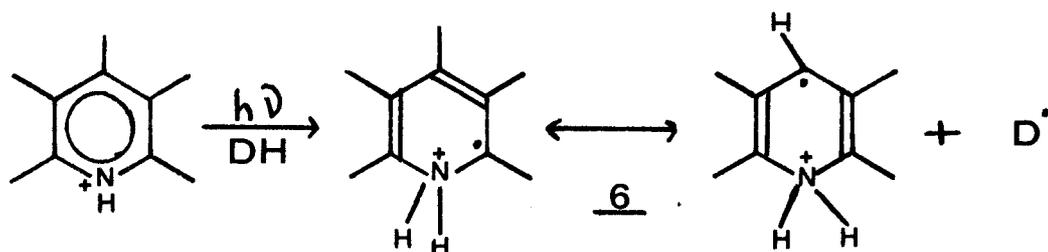
De plus, l'étude cinétique de la photoréduction dans le toluène et dans le 2-propanol a montré que ni l'état singlet fluorescent (¹ππ*)³¹, ni un état triplet n'étaient les réactants dans ces solvants²². Cette étude indique que l'état réactif est un état singlet nπ* de plus basse énergie²². De plus, ZANKER et PRELL³² ont montré, lors de la photoréduction de la 9-méthylacridine dans l'éthanol, que l'état réactif était aussi un état singlet nπ*. Ces deux réactions sont donc apparemment des cas classiques du mécanisme I.

Cependant, un autre type de mécanisme, le mécanisme II, peut expliquer la photoréduction de l'acridine dans le méthanol acidifié avec HCl et peut être aussi dans le méthanol neutre. Voici le mécanisme de protonation de la base libre excitée suivi d'un transfert d'électron (mécanisme IIa) :

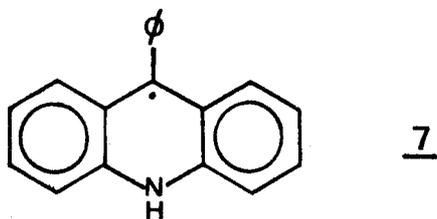


Ce mécanisme de protonation de la base dans son état excité semble raisonnable à la vue de l'augmentation importante de la basicité qui apparaît lors de l'excitation^{33,34}. Il faut que le transfert de proton se fasse sans causer de désactivation appréciable vers l'état fondamental, de telle façon que le transfert d'électron vers l'acide conjugué excité soit considéré comme suite normale de la réaction^{35,37}. Mais les dérivés chimiques obtenus à partir d'un tel radical seront les mêmes que ceux obtenus par le mécanisme I

Il existe une variante à ce mécanisme IIa : c'est lorsque la protonation de la base dans son état excité est suivie d'une abstraction d'atome d'hydrogène (mécanisme IIb). Ce mécanisme a été proposé³⁸ pour expliquer les photoalkylations d'hétérocycles azaaromatiques dans des alcools acidifiés :



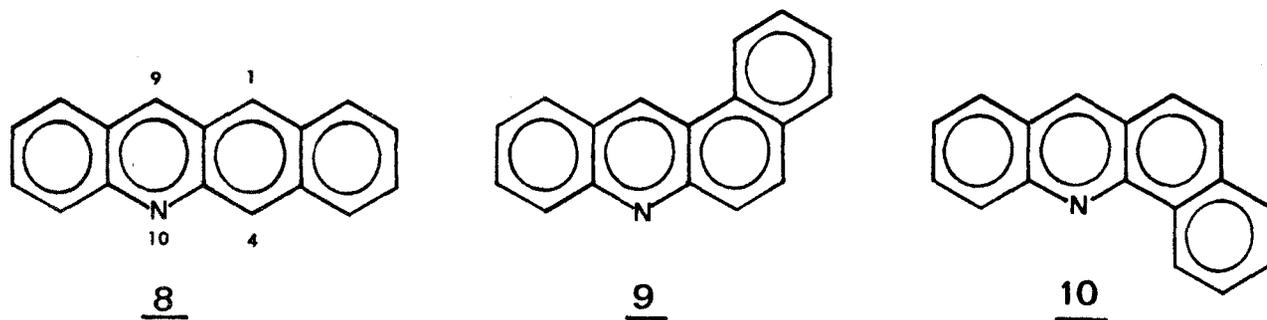
Pour résoudre la question de savoir quel est le mécanisme intervenant parmi les trois que nous venons de décrire lors de la photoréduction de l'acridine. LABLACHE-COMBIER et alii³⁷⁻³⁹ ont effectué des expériences avec différentes combinaisons de méthanol marqué (C-D, C-H, O-D et OH) à la fois en milieu neutre et en milieu acide, en présence de 9-phényl acridine. Dans tous les cas, ils ont détecté la formation du radical 7 et uniquement de celui-ci :



ce qui permet déjà d'éliminer l'éventualité d'un mécanisme de type IIb. De plus, dans les solvants marqués, la réaction conduit à des résultats ne permettant pas de conclure car le N-H ou le N-D du radical 7 subit un échange rapide avec le groupement OH et OD du solvant et ceci même à 113K en matrice gelée.

On voit donc que, quoique très étudiée, la photochimie de l'acridine n'est pas encore totalement comprise. Les homologues supérieurs de l'acridine, les benzacridines, n'ont été par contre que très peu étudiés d'un point de vue photochimique.

En ce qui concerne la benzacridine linéaire ou benzo(b)acridine 8, ETIENNE et al.⁴⁰ d'une part et ZANKER et coll⁴¹ d'autre part, ont mise en évidence la formation d'un photoxyde. Ils en ont conclu que les positions réactionnelles ne se trouvent plus en 9 et 10 mais en 1 et 4 et que le comportement photochimique de la benzacridine linéaire, du moins vis-à-vis de l'oxygène, est très semblable à celui de son homologue de la série isocyclique, le naphtacène. KELLMANN⁴² a étudié le comportement photochimique de cette benzacridine linéaire mais aussi celui des deux benzacridines angulaires, les benzo(a) et benzo(c) acridine 9 et 10 dans le méthanol.



Les structures des produits obtenus lors de l'irradiation n'ont pas été déterminées, mais l'auteur pense cependant que pour chaque benzacridine, il y a participation de l'azote dans les réactions photochimiques avec le méthanol et que le premier stade de ces réactions est l'arrachement d'un atome d'hydrogène du solvant par l'azote et qu'il y a formation d'un radical analogue au radical acridinyle 4. On retrouve ainsi une réaction caractéristique du noyau acridinique.

Nous avons donc pensé que la Polarisation Nucléaire Dynamique Induite Chimiquement était une méthode de choix pour étudier les réactions photochimiques de ces composés et ainsi de vérifier et préciser le mécanisme radicalaire proposé dans le cas de l'acridine et déterminer l'identité de l'état excité intervenant dans la réaction. De plus, cette technique nous a permis de compléter l'étude photochimique des homologues supérieurs à de l'acridine, les benzacridines angulaires, et surtout de commencer celle des dibenzacridines pour lesquelles aucune étude n'a été faite jusqu'à présent.

II - PHOTO-C.I.D.N.P. DE L'ACRIDINE DANS LES ALCOOLS ET LES ETHERS -

1° - SPECTRES DE C.I.D.N.P. OBTENUS LORS DE L'IRRADIATION DE L'ACRIDINE DANS LES ALCOOLS ET LES ETHERS -

Les tableaux I et II donnent l'attribution des raies de C.I.D.N.P. ainsi que leurs polarisations et leurs déplacements chimiques dans le cas des alcools et des éthers respectivement. Les spectres obtenus dans le n-propanol, le butanol et l'alcool benzylique sont semblables à ceux résumés dans le tableau I. Les spectres obtenus lors de l'irradiation de l'acridine dans l'éthanol, l'éthanol perdeutééré et le dioxane D₈ sont représentés respectivement sur les figures IV.1 et IV.2.

L'attribution des raies a été faite par comparaison avec les spectres de R.M.N. des produits formés et isolés lors de l'irradiation de l'acridine dans le méthanol et le THF. Les attributions faites pour ces deux solvants ont été étendues aux autres solvants étant donné la grande similitude 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, sont inverses de celles observées pour le proton en 9 dans le cas de l'acridine. Ceci est normal puisque la constante de couplage hyperfine pour les protons du méthyl est positive dans le cas du radical méthyl-9-acridinyle, alors qu'elle est négative pour le proton 9 du radical acridinyle³⁹. Nous avons pu observer aussi la formation du produit d'addition dans des 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 et 1,80 ppm, un singulet en absorption.

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 ppm qui correspond à la formation d'acridine et une émission (visible dans le cas des solvants deutérés) vers 4 ppm qui indique la formation du produit d'addition du solvant sur l'acridine. Dans le cas des alcools, on observe de plus la formation d'aldéhydes ou de cétone (dans le cas de l'isopropanol). Ces remarques permettent d'affirmer l'existence de deux radicaux principaux qui sont le radical acridinyle 4 (déjà postulé à la suite de manipulations de R.P.E.³⁹) d'une part, et le radical correspondant à l'arrachement d'un proton

TABEAU I : ATTRIBUTION ET POLARISATION DES RAIES DE C.I.D.N.P. OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DE L'ACRIDINE DANS LES ALCOOLS HYDROGENES OU DEUTERES

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 E faible				Acétone 2,10 A	
Acétaldéhyde						
H aldéhydique			9,75 (q) E + AE			
CH ₃			2,1 (d) A + AE			
Acridine						
H en 9	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 A	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

Les déplacements chimiques sont exprimés en δ(ppm) par rapport au TMS utilisé comme référence interne. E = émission ; A = absorption ; AE = absorption-émission ; d = doublet ; q = quadruplet. X indique que l'on ne peut observer de polarisation, cette zone étant recouverte par l'absorption du solvant.

TABEAU II : ATTRIBUTION ET POLARISATION DES RAIES DE C.I.D.N.P. OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DE L'ACRIDINE DANS LES ETHERS HYDROGENES OU DEUTERES

PRODUITS	DIOXANE	DIOXANE D ₈	T.H.F.	T.H.F. D ₈	ETHER ETHYLIQUE	ETHER ETHYLIQUE D ₁₀
Acridane substituée						
H en 9	X	4,15 E	X	4,20 E	X	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	6,35 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 vinyliques	6,10 à 6,20 (n'ont été observés qu'en début d'irradiation) (E + A)					
-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

Les déplacements chimiques sont exprimés en δ(ppm) par rapport au TMS utilisé comme référence interne. E = émission ; A = absorption. X indique que l'on ne peut observer de polarisation, cette zone étant recouverte par l'absorption du solvant.



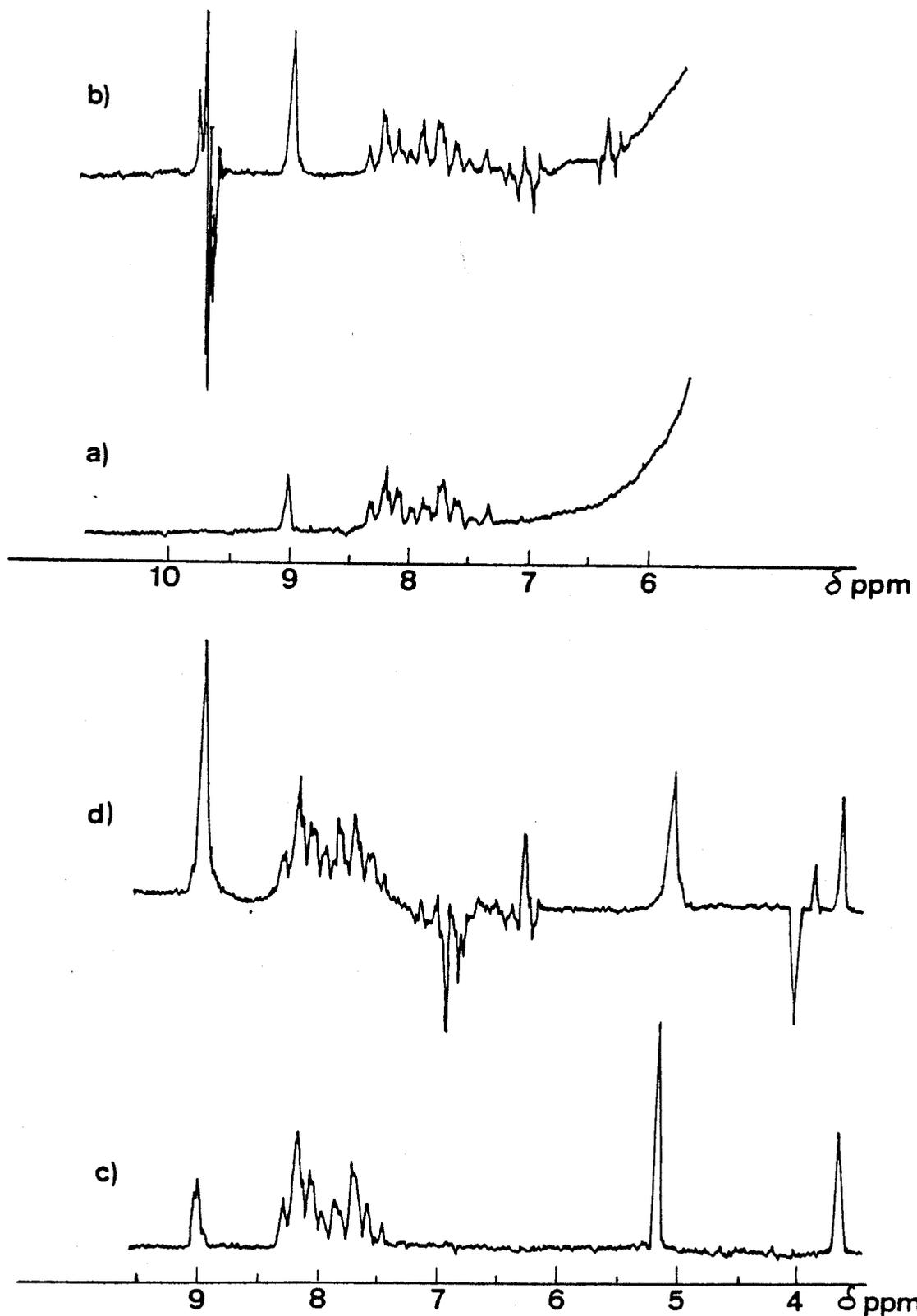


FIGURE IV.1



Spectres (a) de l'acridine en solution dans $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ avant et après irradiation. (b) pendant irradiation ; (c) de l'acridine en solution dans $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ avant et après irradiation ; (d) pendant irradiation.

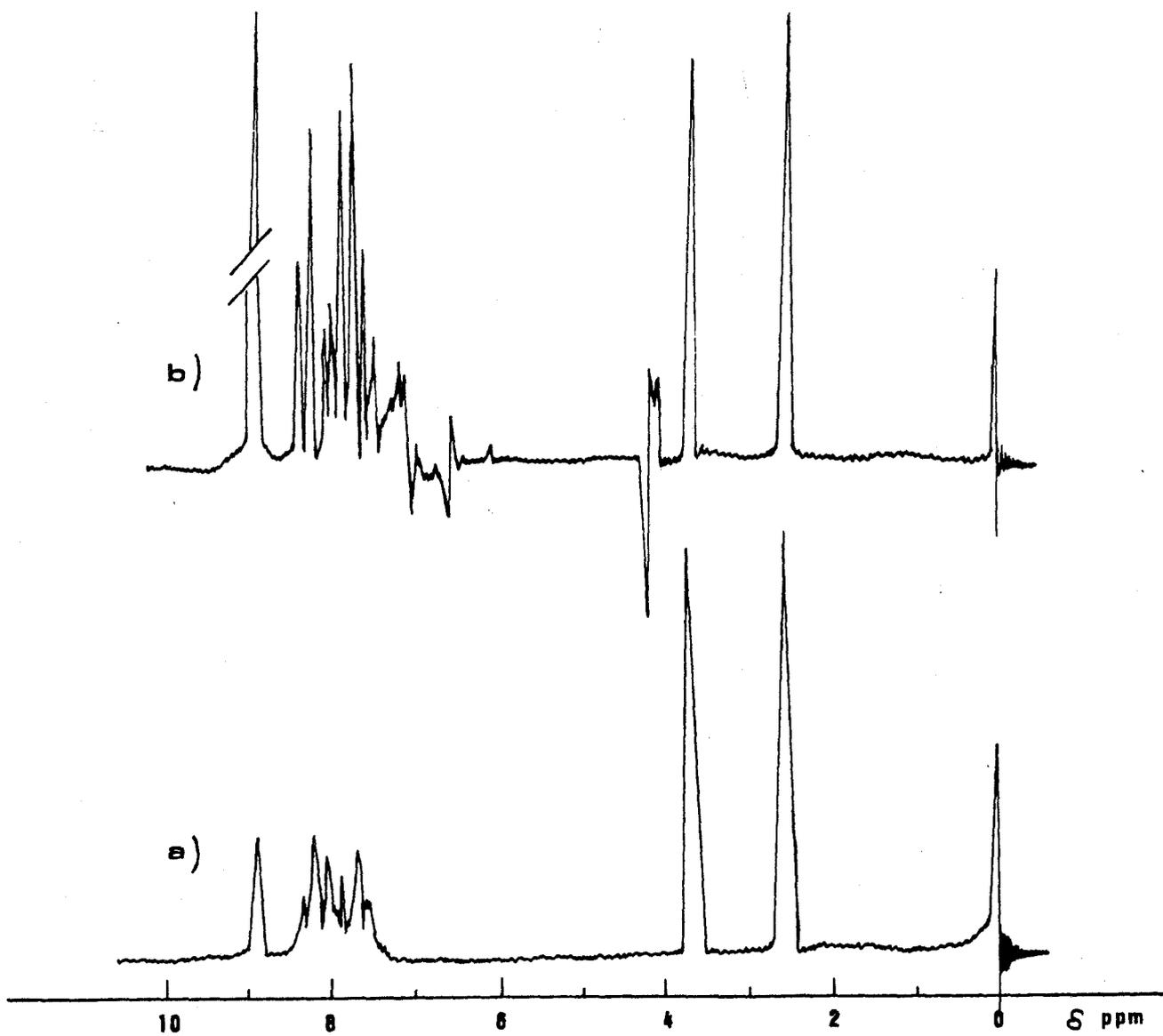


FIGURE IV-2

Spectres a) de l'acridine en solution dans le Dioxanne D₈ avant et après irradiation
b) pendant irradiation



porté par le carbone en α de l'oxygène du solvant d'autre part.

En outre, la structure des produits obtenus est en accord avec les résultats des études photochimiques faites sur les mêmes systèmes. On n'observe cependant pas les 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 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.

Pour l'interprétation des spectres de C.I.D.N.P., nous avons utilisé les règles de KAPTEIN et les paramètres de radicaux libres suivants : $g(\text{acridinyle}) = 2,0021^{43}$; $g(\cdot\text{CH}_2\text{OH}) = 2,0033^{44}$; $g(\text{CH}_3-\cdot\text{CHOH}) = 2,0032^{44}$; $g((\text{CH}_3)_2-\cdot\text{COH}) = 2,0032^{44}$; $g(\text{dioxane}\cdot) = 2,0036^{45}$; $g(\text{THF}\cdot) = 2,0036^{45}$; $g(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{CH}-\text{CH}_3) = 2,0030^{45}$; les constantes de couplages hyperfines ont les signes suivants : $a_{\text{H}\alpha} < 0$ et $a_{\text{H}\beta} > 0$ pour tous les radicaux.

De ces résultats, on peut avancer que la paire radicalaire principale de la réaction est la paire Acridinyle R^\cdot (R^\cdot désignant le radical dérivant du solvant dans le cas général) créée dans un état S ; elle conduit directement au produit de recombinaison (acridane substitué en 9 par le solvant). Cette paire se sépare aussi de façon diffusive, ce qui permet la formation des paires Acridinyle-Acridinyle^F et $\text{R}^\cdot\text{R}^\cdot$ ^F qui conduisent respectivement aux produits suivants : acridane, acridine, biacridane, produits de dismutation $\text{R}(-\text{H})$ et RH .

Il faut signaler que, dans le cas des alcools, le signal en absorption provenant des protons en 9 de l'acridane est caché par celui en émission du proton en 9 de l'acridane substitué par le solvant. C'est pourquoi ce produit ne figure pas dans le tableau I.

205
1975

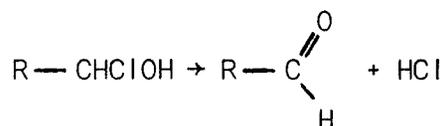
2° - SPECTRES OBTENUS LORS DE L'IRRADIATION DE L'ACRIDINE
DANS LES ALCOOLS ET LES ETHERS EN PRESENCE DE CCl₄-

Dans le but de confirmer l'identité de la paire principale de la réaction, nous avons entrepris des manipulations en présence de CCl₄ (0,1 M) et nous avons observé des signaux de C.I.D.N.P. pour les composés qui sont regroupés dans le tableau III. Les figures IV.3 et IV.4 représentent les spectres obtenus dans le cas du dioxane et dioxane D₈.

Ces résultats viennent confirmer la nature des radicaux formant la paire radicalaire centrale postulée précédemment. En effet, le tétrachlorure de carbone, étant un excellent piège à radicaux, va permettre le blocage des radicaux de la paire radicalaire initiale lors de la séparation diffusive de celle-ci.

Cela explique que l'on n'observe plus les signaux de C.I.D.N.P. dus aux produits provenant des paires créées après diffusion ; l'acridane, l'acridine, l'acridane dihydro autre que l'acridane, ainsi que les aldéhydes et les cétones dans le cas des alcools.

En effet, les aldéhydes et les cétones créés dans cette photoréaction ne le sont pas à partir de la paire $\overline{R}\cdot R^{\cdot F}$ qui intervenait dans le schéma réactionnel décrit précédemment. Dans le cas des éthers, le produit RCl formé est stable, par contre ce type de composé est, dans le cas d'un alcool, une chlorhydrine, corps instable qui se transforme en aldéhyde ou en cétone suivant le cas. L'observation des signaux de C.I.D.N.P. des aldéhydes et des cétones est possible à condition que la vitesse de décomposition de la chlorhydrine soit plus rapide que le temps de relaxation du proton observé. Cette décomposition se ferait comme suit :



De nouveaux produits résultant du blocage par CCl₄ sont observés : la trichlorométhyl-9 acridane, les dérivés de monochloration des solvants sur le carbone en α de l'oxygène ou leurs produits de décomposition 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 la formation de chloroforme dans les éthers deutérés avec la même polarisation, ce qui incite à penser qu'il se formerait par dismutation de la paire radicalaire $\overline{\text{Acridinyle}}\cdot\text{CCl}_3^{\cdot S}$, ceci expliquerait aussi la polarisation (E) du proton en 9 de l'acridine, mais ne serait plus en accord avec la polarisation (A) observée pour le produit de

TABLEAU III : ATTRIBUTION ET POLARISATION DES RAIES DE C.I.D.N.P. OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DE L'ACRIDINE DANS LES ALCOOLS ET LES ETHERS EN PRESENCE DE CCl_4

PRODUITS	+ 0,1 M de CCl_4						
	CH_3OH	CD_3OD	CH_3CH_2OH	DIOXANNE	DIOXANNE D_8	T.H.F.	ETHER ETHYLIQUE
Formaldéhyde	9,60 E très faible						
Acétaldéhyde H aldéhydique			9,75 (q) E + AE				
$CHCl_3$				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	X	4,95 A	X	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 H en 2				5,90 (t) E + AE		6,30 (t) E + AE	5,70 (q) E + AE

Les déplacements chimiques sont exprimés en δ (ppm) par rapport au TMS utilisé comme référence interne. E = émission ; A = absorption ; AE = absorption-émission ; q = quadruplet ; t = triplet. X indique que l'on ne peut observer de polarisation, cette zone étant recouverte par l'absorption du solvant.



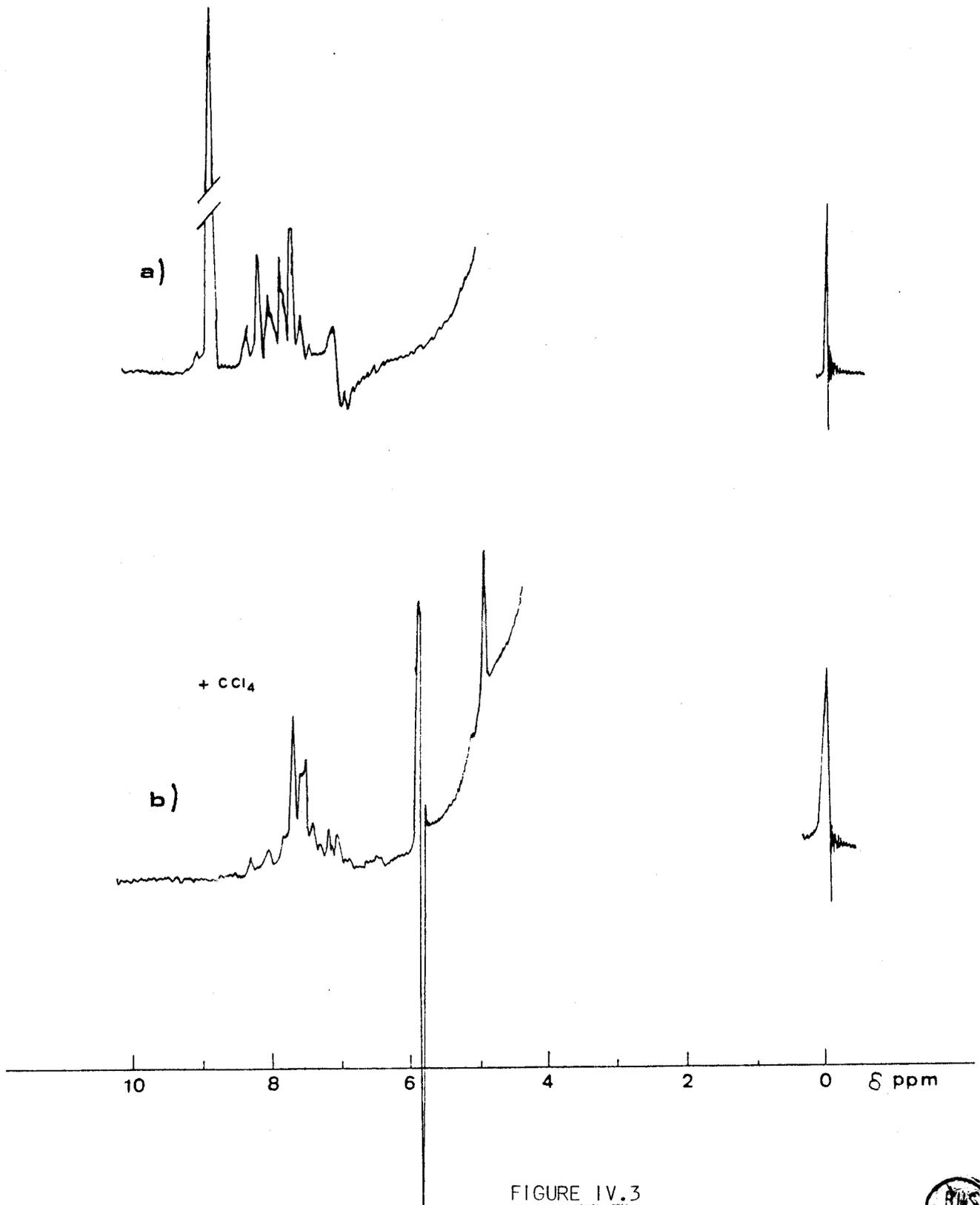


FIGURE IV.3

Spectres obtenus pendant l'irradiation de l'acridine dans le Dioxanne :

- a) en absence de CCl_4
- b) en présence de CCl_4



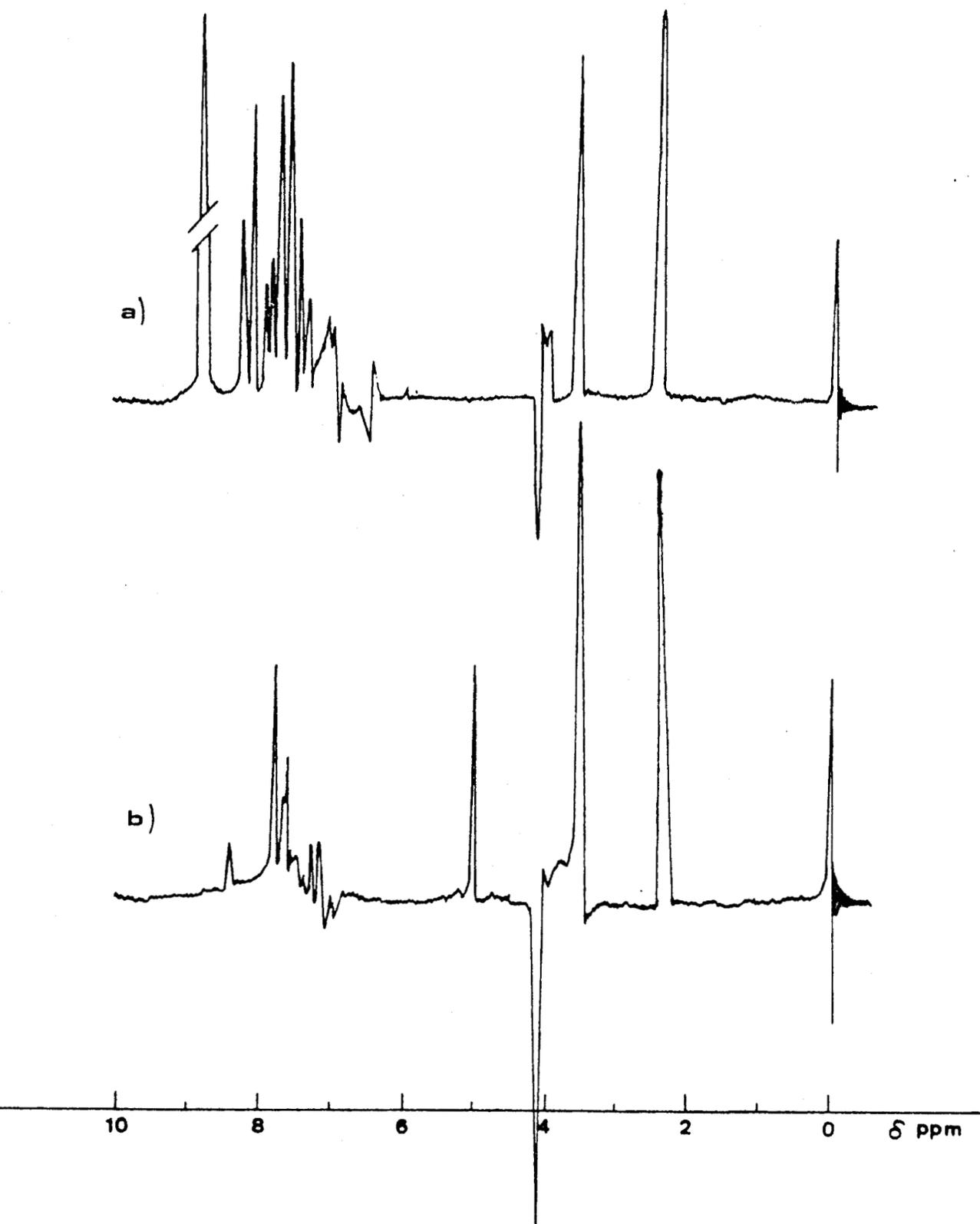


FIGURE IV.4

Spectres obtenus pendant l'irradiation de l'acridine dans le Dioxane D8 :
a) en absence de CCl_4
b) en présence de CCl_4



recombinaison de cette paire. Par contre, cette polarisation peut s'expliquer par la recombinaison de la paire $\overline{\text{Acridinyle}}^{\text{F}} \cdot \text{CCl}_3$. Ceci nous amène donc à faire intervenir les deux couples précités dans le schéma réactionnel (schéma I). La polarisation (E) du proton en 9 de l'acridine peut aussi s'expliquer par la dismutation de la paire principale $\overline{\text{Acridinyle}}^{\text{S}} \cdot \text{R}$. Dans les spectres enregistrés sans CCl_4 , cette émission était cachée par l'absorption provoquée par le produit de dismutation (Acridine) de la paire $\overline{\text{Acridinyle}} \text{Acridinyle}^{\text{F}}$ qui ne peut se former en présence de CCl_4 .

Remarque sur la figure IV.4 : L'émission H_9 de l'adduit est plus importante en présence de CCl_4 qu'en absence. Ceci s'explique par le fait qu'en présence de CCl_4 , la paire diffusible de formation de ce produit n'existe plus. Donc la polarisation correspondante (A) n'existe plus \rightarrow (E) semble donc plus importante.

3° - SPECTRES OBTENUS EN PRESENCE D'INHIBITEUR ET DE SENSIBILISATEUR -

Pour confirmer la multiplicité de l'état excité de l'acridine donnant naissance au couple principal, les mêmes expériences ont été reprises en présence d'inhibiteur et de sensibilisateur.

Le pérylène a été utilisé comme inhibiteur de l'état singulet ; en effet, ce composé a son premier état excité singulet à un niveau d'énergie ($65,8 \text{ kcal.mole}^{-1}$)⁴⁷ inférieur au premier état singulet de l'acridine²². L'utilisation d'un filtre (alun de chrome, CoSO_4 , NiSO_4) a permis d'exciter l'acridine, qui absorbe à 350 nm, sans exciter de façon importante le pérylène qui absorbe à 420 nm.

Les mêmes signaux de C.I.D.N.P. sont observés mais avec une diminution de 30% environ de leur amplitude en valeur absolue (figure IV.5). Ceci nous permet de confirmer qu'un état excité singulet de l'acridine est au moins en partie responsable de la réaction photochimique²² et ce dans tous les solvants étudiés, même dans le cas du T.H.F. contrairement à ce que pense KOIZUMI²⁴. D'autre part, le biacétylène a été utilisé comme sensibilisateur de l'état triplet. Un filtre (K_2CrO_4 , Na_2CO_3) a permis d'exciter le biacétylène sans exciter l'acridine. L'état excité triplet du biacétylène ($E_{\text{T}} = 57 \text{ kcal.mole}^{-1}$)⁴⁷ se situe entre les états $\text{T}_1(\pi\pi^*)$ et $\text{T}_2(n\pi^*)$ de l'acridine⁴⁸, le biacétylène va donc transférer son énergie à l'état $\text{T}_1(\pi\pi^*)$ de l'acridine. Le seul signal C.I.D.N.P. observé dans ce cas est celui du proton en 9 de l'acridine qui montre une absorption beaucoup plus forte que dans les spectres enregistrés dans les alcools et les éthers.

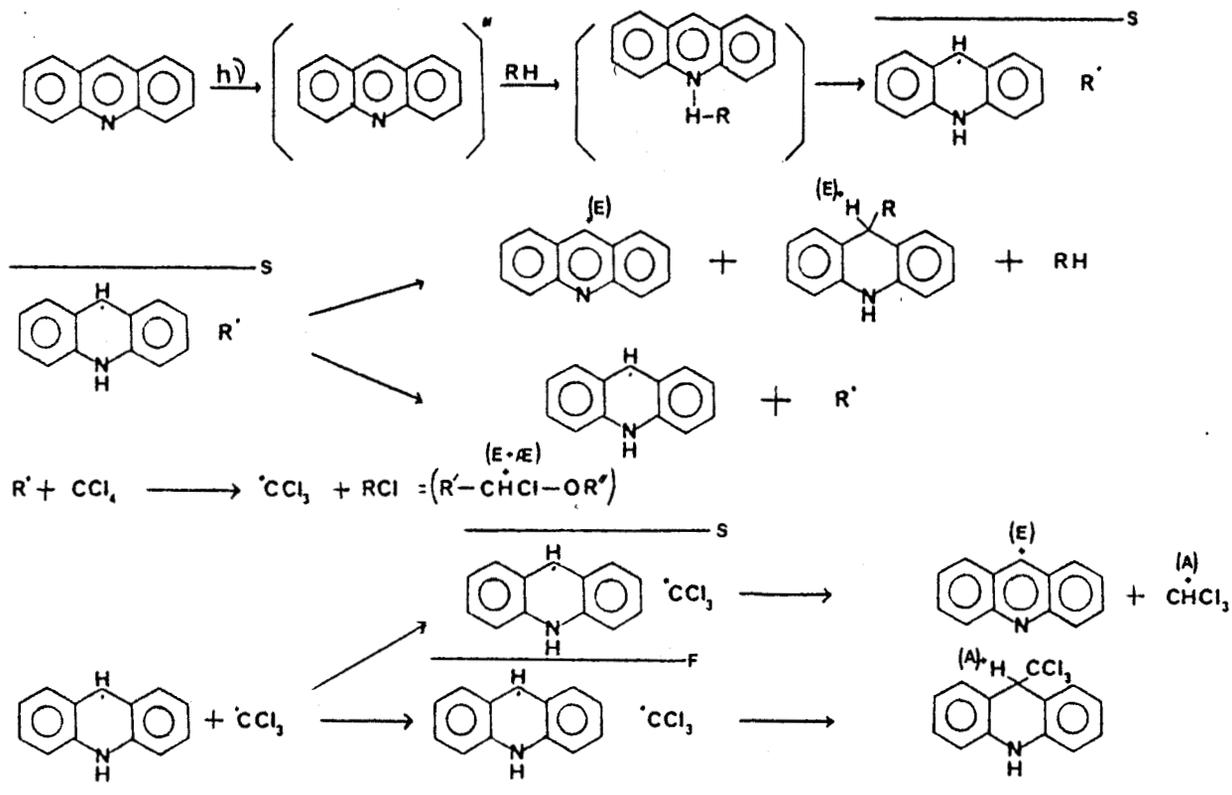


Schéma I

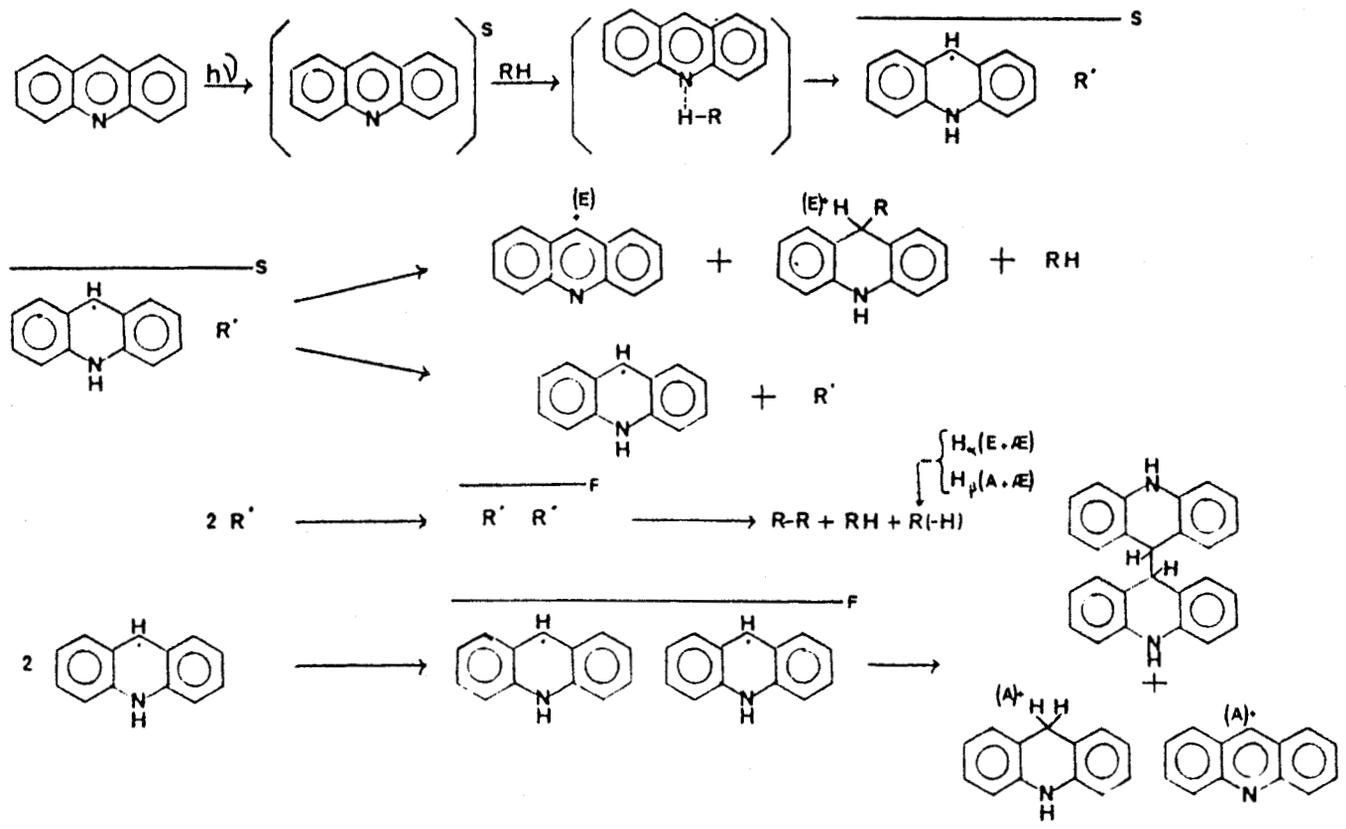


Schéma II



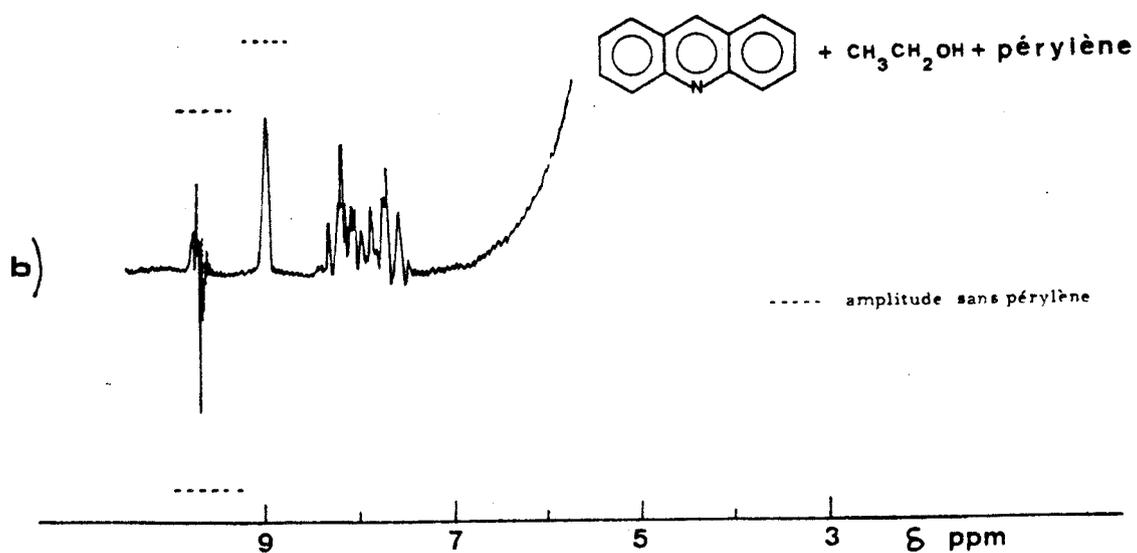
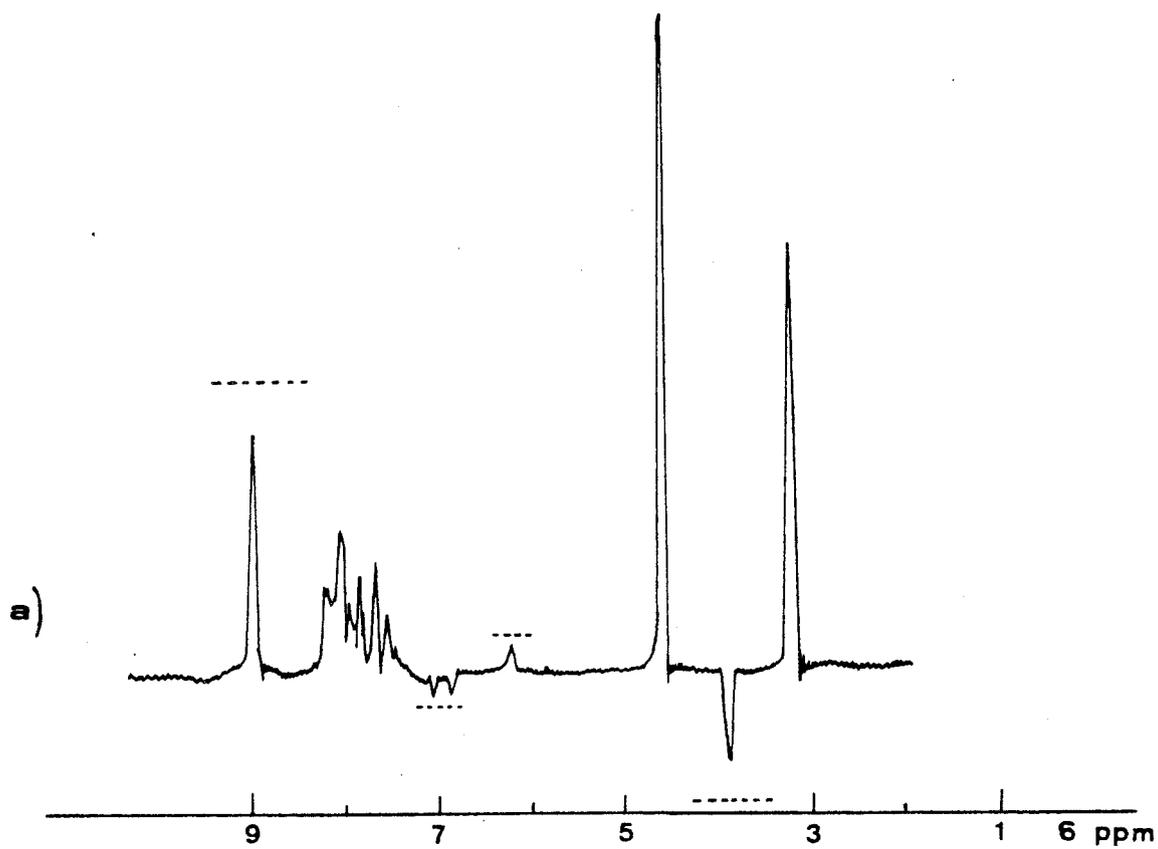
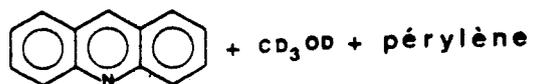


FIGURE IV.5

Spectres de C.I.D.N.P. obtenus lors de l'irradiation de l'acridine en présence de pérylène

a) dans le méthanol D_4

b) dans l'éthanol



Les résultats obtenus en présence d'inhibiteur et de sensibilisateur nous amènent à penser que la photoréduction de l'acridine dans les alcools et les éthers se ferait au moins en partie d'un état singulet et que, si un état triplet intervient, c'est l'état $T_2(n\pi^*)$, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par KELLMAN¹² par les méthodes spectroscopiques habituelles.

4° - CONCLUSION -

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus nous permet de proposer que les photoréactions de l'acridine avec les solvants hydrogènes se déroulent suivant le schéma réactionnel II. La photoréaction de l'acridine dans les alcools et les éthers passerait principalement par un état singulet, même dans le cas du T.H.F.. La paire radicalaire principale serait la paire Acridinyle^S.

La polarisation observée pour le proton en 9 de l'acridine est la somme de plusieurs polarisations dont la résultante est l'absorption.

III - PHOTO-C.I.D.N.P. D'ACRIDINES DANS LE DIPHÉNYLMÉTHANE -

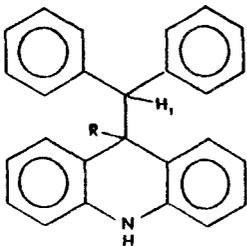
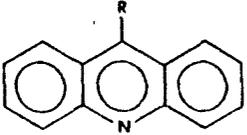
Nous avons vu précédemment que l'acridine réagit avec les alcools et avec les éthers essentiellement à partir d'un état singulet et que la recombinaison des radicaux formés au cours de ces réactions a lieu tant dans la cage de solvant qu'entre radicaux de fuite. D'après les études de photolyse éclair^{20b}, l'acridine réagirait avec certains corps tels que le tétrahydrofurane²⁴ ou l'acridane²⁶ par l'intermédiaire d'un état triplet.

Nous avons voulu vérifier ce point par C.I.D.N.P.. Pour des commodités expérimentales et pour la clarté des spectres, nous avons choisi le diphenylméthane comme solvant. Les résultats décrits ici montrent qu'en effet l'acridine ainsi que ses dérivés méthylés et phénylés en 9 réagissent avec ce corps par l'intermédiaire d'un état triplet et que, par opposition à ce qui se passe dans le cas où le solvant est un alcool ou un éther, la recombinaison des radicaux formés au cours de la photoréaction a lieu principalement dans la cage du solvant.

1° - RESULTATS ET INTERPRETATION -

Les polarisations observées lors de l'irradiation de l'acridine, l'acridine d9, la méthyl-9 acridine et la phényl-9 acridine dans le diphenylméthane sont regroupées dans le tableau IV.

TABLEAU IV : ATTRIBUTIONS ET POLARISATIONS DES RAIES DE C.I.D.N.P. OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DES DIFFERENTES ACRIDINES DANS LE DIPHENYLMETHANE

	ACRIDINE	ACRIDINE-d9	METHYL-9-ACRIDINE	PHENYL-9-ACRIDINE
	$H_1, \delta = 4,10$ (A + AE) Doublet J = 8 Hz	$H_1, \delta = 4,10$ (A) Singulet R = - D	$H_1, \delta = 4,10$ (A) Singulet	$H_1, \delta = 5,10$ (A) Singulet
	$R = -H, \delta = 4,60$ (E + AE) Doublet J = 8 Hz	$H_1, \delta = 4,10$ (A + AE) Doublet J = 8 Hz $R = -H, \delta = 4,60$ (E + AE) Doublet J = 8 Hz	$R = -CH_3, \delta = 1,75$ (A) Singulet	$R = -\phi$
	$R = -H, \delta = 8,20$ (A) Singulet	$R = - D$ $R = -H, \delta = 8,15$ (A) Singulet	$R = -CH_3, \delta = 2,55$ (E) Singulet	$R = -\phi$

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au T.M.S. utilisé comme référence interne.
 A = absorption ; E = émission

Le principal composé obtenu lors de l'irradiation est le composé d'addition entre l'acridine et le diphénylméthane, le diphénylméthyl-9-acridane. La figure IV.6a montre le spectre AB obtenu pour ce composé ; l'attribution de chaque partie du spectre AB, l'une au proton en 9 de l'acridane, l'autre au proton du diphénylméthyle, a été faite en employant de l'acridine d₉ ; le spectre obtenue dans ce cas présente un singulet à 4,10 ppm correspondant au proton du diphénylméthyle. En plus, on retrouve le spectre AB du diphénylméthyl-9 acridane dû au reste d'acridine non deutériée (figure IV.6b).

Le spectre AB présente un effet de multiplet AE, un effet net E pour le proton en 9 de l'acridane et A pour le proton du diphénylméthyle. Dans le cas de la méthyl-9-acridine, on observe un singulet en absorption dû au méthyle du diphénylméthyl-9 méthyl-9 acridane.

Par analogie avec la photoréaction de l'acridine dans d'autres solvants, nous postulons que la paire radicalaire donnant naissance au produit d'addition est formée des radicaux acridinyle et diphénylméthyle.

En appliquant les règles de KAPTEIN avec les paramètres suivants :

- pour le radical acridinyle : $a_1 < 0$ ³⁹
- pour le radical diphénylméthyle : $g_2 = 2,0025$; $a_2 < 0$ ⁴⁹
- $J_{12} > 0$; $\sigma_{12} < 0$; $\epsilon > 0$ (produit de cage),

on obtient d'une part $\mu > 0$, ce qui correspond à une paire radicalaire créée dans un état T (triplet) ou F après diffusion) et d'autre part $g_1 > g_2 = 2,0025^*$.

Les mêmes manipulations ont été faites en présence de CCl₄, ce composé étant un excellent piège à radicaux. Lors de ces réactions, nous n'avons observé aucune polarisation due à la formation de solvant chloré ou d'acridane substituée en 9 par CCl₃, comme cela fut le cas lors des études dans les alcools. De plus, la formation de diphénylméthyl-9 acridane subsiste, ce qui tend à prouver que la réaction se fait par l'intermédiaire d'une paire radicalaire créée dans un état triplet qui se recombine dans la cage de solvant.

* Précédemment, nous avons utilisé une valeur de $g_{acridinyle}$ égale à 2,0021, cette mesure avait été faite uniquement par R.P.E.. Néanmoins, cette nouvelle valeur ne change pas les résultats obtenus lors de l'irradiation de l'acridine dans les alcools et les éthers et nous permet d'encadrer la valeur de g pour le radical acridinyle entre 2,0029 (g radical dérivant de l'alcool benzylique⁴⁴) et 2,0025 (g radical diphénylméthyle⁴⁹) ; cette valeur pour le radical diphénylméthyle a été confirmée par des mesures de R.P.E. et des mesures de C.I.D.N.P.⁵⁰.

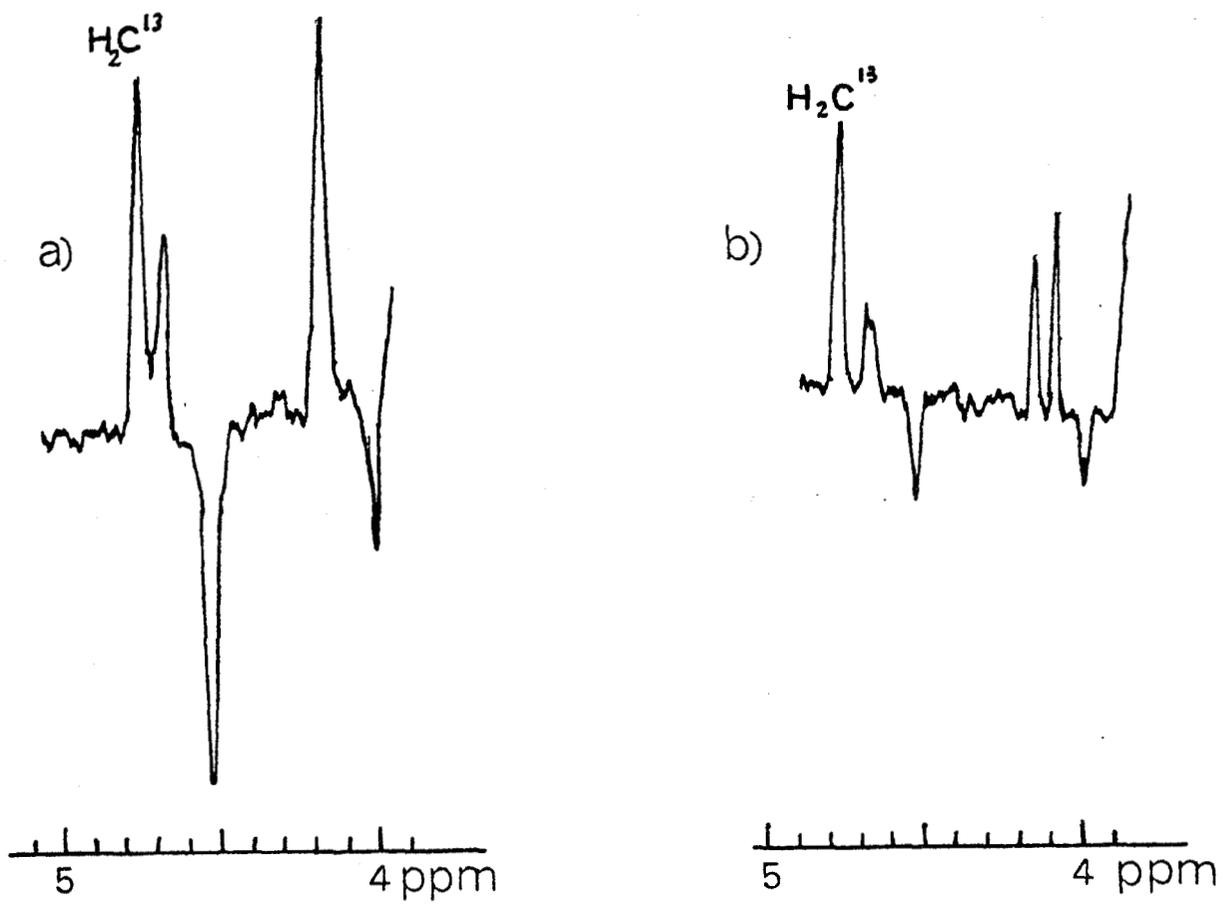


FIGURE IV.6

Spectres AB du diphenylméthyl-9 acridane obtenu au cours de l'irradiation de l'acridine (a) et de l'acridine- d_9 (b) dans le diphenyl méthane.



De manière à déterminer de façon certaine l'état excité de l'acridine intervenant dans la réaction, des études de sensibilisation et d'inhibition ont été effectuées. Lorsque l'on irradie une solution d'acridine dans le diphénylméthane en présence de rubrène, corps qui est un inhibiteur de triplet, ($E_T = 25 \text{ Kcal}^{64}$) à l'aide d'un rayonnement uniquement absorbé par l'acridine ($\lambda < 400 \text{ m}$), la photoréaction est totalement inhibée**.

Inversement, lorsqu'au mélange réactionnel on ajoute du biacétyle et que l'on irradie à l'aide d'un rayonnement capable d'exciter uniquement le biacétyle ($\lambda > 400 \text{ m}$), on observe un spectre de C.I.D.N.P. identique à celui obtenu en absence de ce photosensibilisateur. Il faut noter que, quand on irradie le biacétyle dans le diphénylméthane, on observe les polarisations dues à la photoréduction du biacétyle ; si on ajoute à cette solution de l'acridine, l'acridine joue le rôle d'inhibiteur de cette photoréduction et on n'observe plus les polarisations dues au biacétyle mais celles dues à l'acridine***.

Ces résultats nous amènent donc à penser que la photoréaction de l'acridine dans le diphénylméthane se fait bien par l'intermédiaire d'un état triplet.

Les courbes d'absorption des solutions irradiées ainsi que les courbes de transmission des filtres optiques employés sont donnés dans les figures IV-7 et IV-8.

2° - DISCUSSION -

Des études faites sur ce sujet, tant expérimentales⁵¹, que théoriques⁵² amènent à penser que les dérivés azaaromatiques à 6 chaînons ne sont capables d'arracher des hydrogènes à des solvants hydrogénés que lorsqu'ils sont excités dans un état $n\pi^*$. Nous pensons donc, par analogie, que l'état triplet de l'acridine réactif vis-à-vis du diphénylméthane est son état T_2 ($n\pi^*$).

Avant d'aller plus loin, il faut essayer de définir correctement le diagramme des états énergétiques de l'acridine à partir des nombreux résultats donnés par la littérature. Le fait que l'acridine fluoresce faiblement dans les

** Lors de la réaction de l'acridine avec les alcools et les éthers, réaction se faisant à partir d'un état S, l'addition de rubrène ne modifie pas les spectres de C.I.D.N.P. observés.

*** Dans le cas des alcools et des éthers, la réaction n'est pas sensibilisée par le biacétyle.

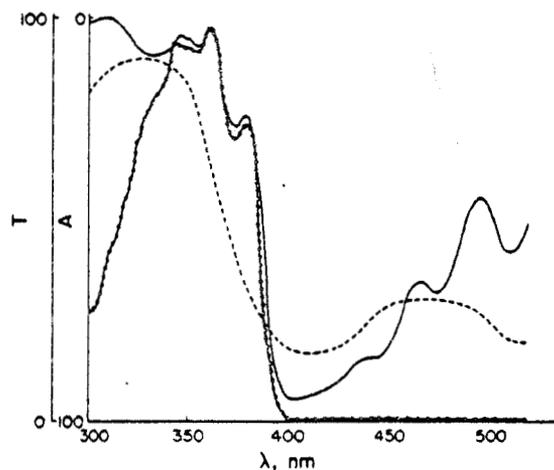


FIGURE IV.7

— Spectre d'absorption de la solution (acridine + Ph_2CH_2 + rubrène) dans le benzène ;
 ---- spectre de transmission du filtre employé
 -o-o- spectre d'absorption de la solution (acridine + Ph_2CH_2) dans le benzène

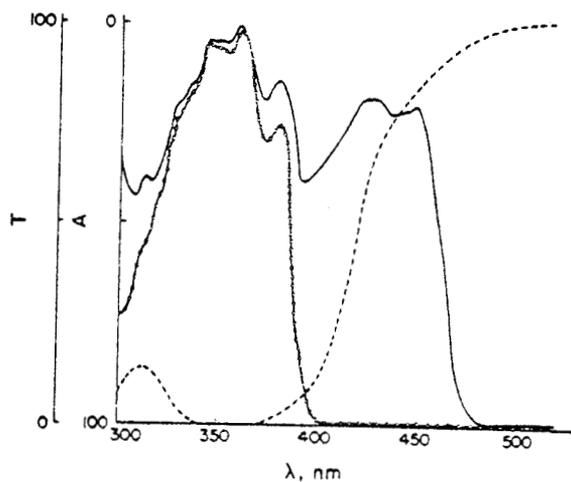


FIGURE IV.8

— Spectre d'absorption de la solution (acridine + Ph_2CH_2 + biacétyle) dans le benzène ;
 ---- spectre de transmission du filtre employé .
 -o-o- spectre d'absorption de la solution (acridine + Ph_2CH_2) dans le benzène

solvants hydrocarbonés et fortement dans les solvants hydroxylés⁵³ s'explique par une permutation des états singulets de plus basse énergie suivant la polarité des solvants (S_1 est $n\pi^*$ dans les solvants hydrocarbonés et $\pi\pi^*$ dans les solvants hydroxylés). Mais ces deux états, étant très proches l'un de l'autre d'un point de vue énergétique, sont fortement mélangés par un couplage vibronique quel que soit l'ordre de ces états⁵⁴.

De plus, des études des passages intersystèmes et des conversions internes de l'acridine dans les solvants polaires et non polaires⁵⁵ ont permis de proposer le diagramme énergétique représenté sur la figure IV.9 qui fait intervenir les états $T_3(\pi\pi^*)$, $T_2(n\pi^*)$ et $T_1(\pi\pi^*)$ qui est l'état triplet de plus basse énergie^{48a}.

En considérant ce diagramme et les résultats obtenus en C.I.D.N.P. pour l'acridine dans les différents solvants, on peut conclure que :

1° - Dans les alcools et les éthers, la photoréduction se fait à partir de l'état $S_2n\pi^*$ de plus haute énergie, ce qui explique les valeurs de rendement quantique de passage intersystème faibles obtenues dans ces solvants^{55c}. Lorsque l'on fait la sensibilisation par le biacétyle ($E_T = 57$ Kcal/mole $\sim 19\ 954\ \text{cm}^{-1}$), on peuple les états $T_2(n\pi^*)$ et $T_1(n\pi^*)$ de l'acridine.

Comme on n'observe plus de photoréduction, l'état $T_2(n\pi^*)$ dans ce cas n'est pas réactif et se désactive en peuplant l'état $T_1(\pi\pi^*)$ qui donne naissance à la polarisation du proton en 9 de l'acridine.

2° - Dans le diphénylméthane, l'état $T_2(n\pi^*)$ est peuplé rapidement par passage intersystème à partir des états S mélangés. La réaction de photoréduction se fait à partir de cet état réactif. Le fait que le passage intersystème se produit plus rapidement dans ce cas que dans le premier, s'explique facilement par le fait que la transition a lieu à partir de $S_1(n\pi^*)$ ⁵⁶.

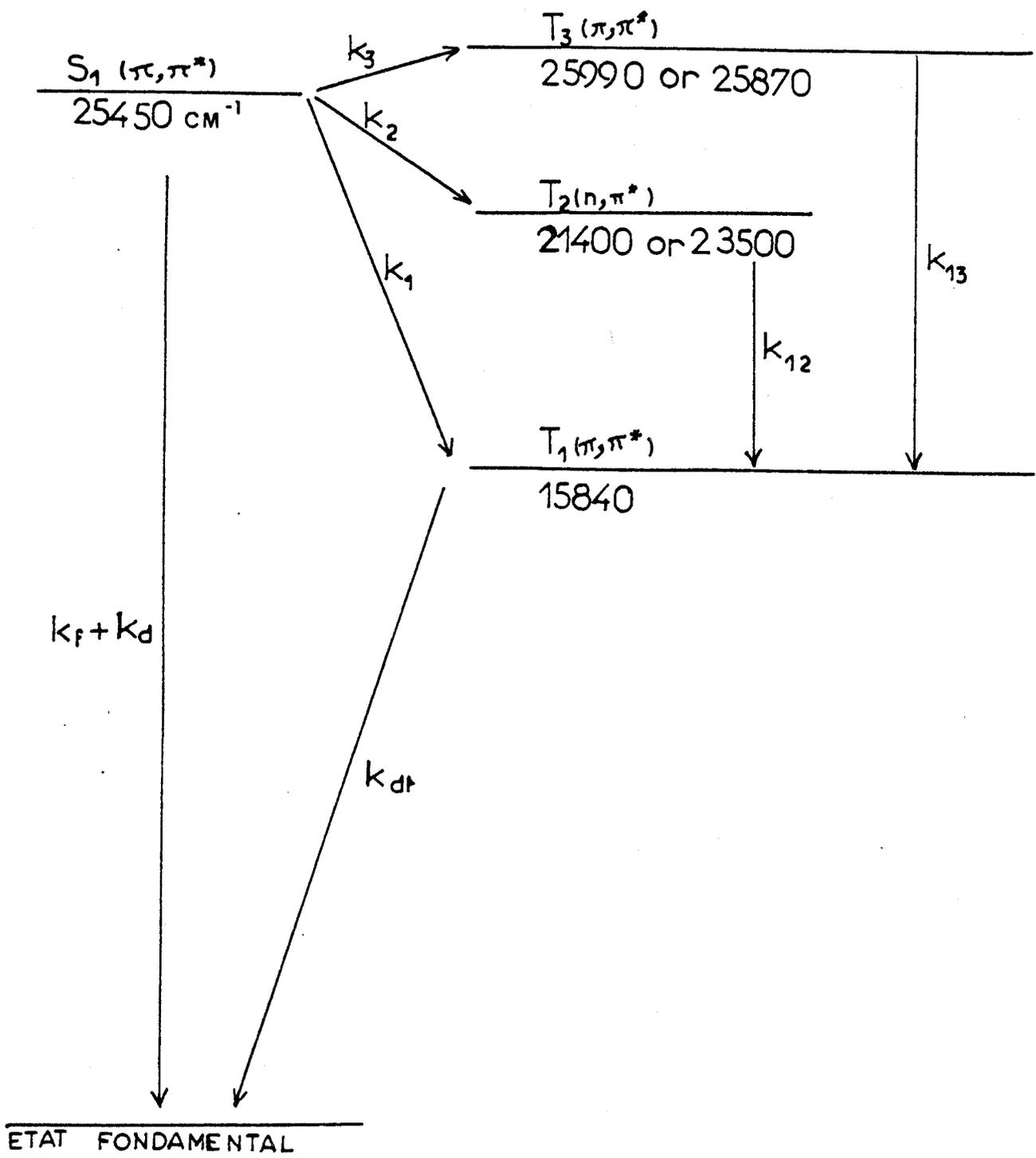


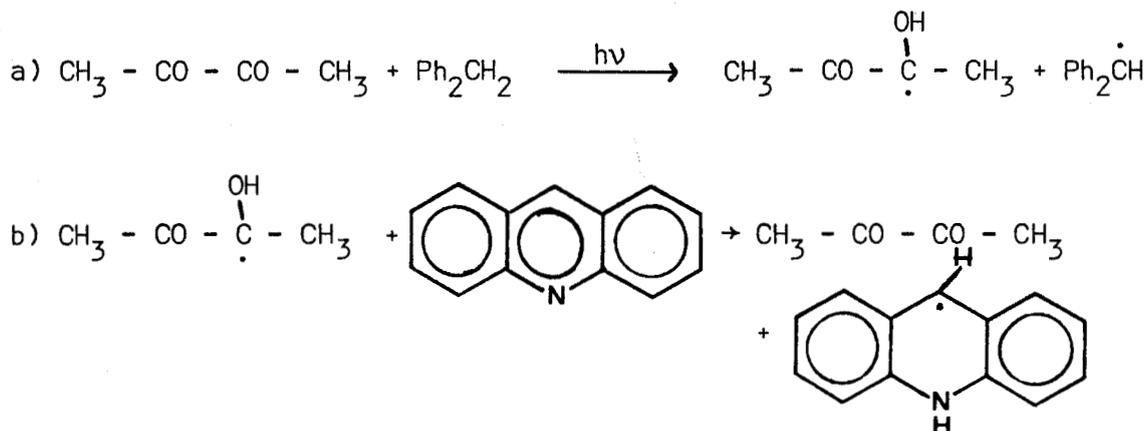
FIGURE IV.9

Diagramme énergétique de l'acridine.

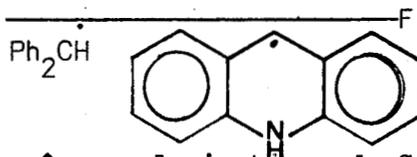


En présence de biacétyle, dont l'énergie de l'état triplet est très voisine de celle de $T_2(n\pi^*)$, la photoréduction aura lieu normalement.

Il pourrait sembler possible que la sensibilisation par le biacétyle puisse faire intervenir un mécanisme dans lequel le biacétyle photoexcité arracherait un proton au diphenyl méthane et ensuite transférerait ce proton à l'acridine de la manière suivante :



dans ces conditions, on formerait la paire radicalaire suivante :



cette paire donnerait les mêmes polarisations de C.I.D.N.P. que celle créée dans un état triplet. Le mécanisme proposé par VANDERDONCKT¹⁷ peut être facilement écarté dans notre cas. En effet, on devrait observer des polarisations de biacétyle d'après les deux équations (a) et (b). Or, lorsque l'on travaille en présence d'acridine, on n'observe plus les polarisations dues au biacétyle. Ceci prouve bien qu'il s'agit d'un transfert d'énergie et non d'une sensibilisation chimique et confirme l'étude de KELLMANN et LINDQUIST⁵⁷.

En conclusion, on peut retenir de cette étude qu'il faut considérer dans la photoréduction de l'acridine, non seulement la réactivité des solvants (leur aptitude à "perdre" un proton), mais aussi les valeurs relatives des rendements quantiques de passage intersystème et de conversion interne, qui dépendent fortement de la polarité du solvant.

IV - ETUDE PHOTOCHEMIQUE DES BENZO(A) ET BENZO(C) ACRIDINES ET DE QUELQUES DIBENZACRIDINES PAR C.I.D.N.P. -

Pour approfondir les résultats obtenus dans les paragraphes précédents, nous avons entrepris l'étude des homologues supérieurs de l'acridine par la technique de C.I.D.N.P.. Nous allons d'abord exposer les résultats obtenus pour les benzo(a) et benzo(c) acridines.

1° - C.I.D.N.P. DES BENZO(a) ET BENZO(c) ACRIDINES -

Comme nous l'avons vu plus haut, très peu d'études photochimiques ont été faites jusqu'à présent sur les benzo(a) et benzo(c) acridines I_a et I_c . La structure des produits obtenus n'a pas été déterminée, mais on pense que la première étape de la photoréaction est, comme dans le cas de l'acridine, l'arrachement d'un hydrogène du solvant par l'azote et ainsi formation du radical acridinyle.

Comme pour l'acridine, nous nous sommes aperçus que la réactivité des composés I_a et I_c était plus grande dans les éthers que dans les alcools. C'est pourquoi nous nous sommes uniquement intéressés aux spectres de C.I.D.N.P. obtenus dans le dioxanne, le tétrahydrofuranne (T.H.F.) et leurs homologues perdeutérés.

a) Résultats :

- Spectres obtenus lors de l'irradiation de I_a et I_c dans les éthers : L'attribution des raies de C.I.D.N.P., ainsi que les polarisations et les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau V. La figure IV.10 montre les spectres obtenus lors de l'irradiation de la benzo(a)acridine dans le dioxanne et le dioxanne d_8 . Dans les deux cas, on observe des signaux importants dus à la reformation des benzoacridines. Dans les solvants deutérés, on observe un singulet correspondant au proton en 11 du produit d'addition. On peut observer, dans le cas de la benzo(a)acridine dans les solvants hydrogénés, la moitié du spectre AB correspondant à ce même proton.

- Spectres obtenus lors de l'irradiation de I_a et I_c dans les éthers en présence de CCl_4 : De manière à identifier la paire radicalaire principale de la réaction, des irradiations en présence de CCl_4 ont été faites*. Les résultats sont regroupés dans le tableau VI. La figure IV.11

* Concentrations en $CCl_4 = 0,1$ mole/l. Des essais à différentes concentrations ont été faits et nous n'avons observé aucune influence.

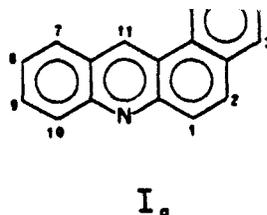
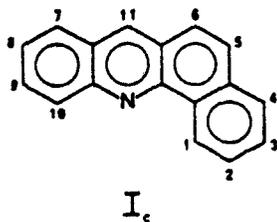


TABLEAU V : ATTRIBUTIONS ET POLARISATIONS DES RAIES DE C.I.D.N.P. OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DES BENZO(a) ET BENZO(c)ACRIDINES DANS LES ETHERS

	DIOXANNE	DIOXANNE D ₈	T.H.F.	T.H.F. D ₈
Benzo(a)acridine				
H - 11	9,60 (A)	9,60 (A)	9,60 (A)	9,60 (A)
H - 6	8,90 (E)	8,90 (E)	8,90 (E)	8,90 (E)
Benzo(a)acridane substitué par R				
H - Ar	6,95 Massif (E)	6,95 Massif (E)	6,90 Massif (E)	6,90 Massif (E)
H - 11	5,1 (A) moitié de spectre AB J = 5,5 Hz	5,05 (A)	5,10 (A) moitié de spectre AB J = 5 Hz	5,05 (A)
Benzo(a)acridane				
H - 11	X	4,95 (A)	X	X
Benzo(c)acridine				
H - 1	9,45 (E) faible	9,50 (E) faible	9,55 (E) faible	9,50 (E) faible
H - 11	8,70 (A)	8,75 (A)	8,75 (A)	8,75 (A)
H - Ar	8,35 (E) faible	8,40 (E) faible	8,35	8,30
Benzo(c)acridane substitué par R				
H - Ar	7,30 Massif (E)	7,30 Massif (E) faible	7,35 Massif (E)	7,35 Massif (E) faible
H - 11	X		X	4,35 (E)

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (référence Interne T.M.S.)

TABLEAU VI : ATTRIBUTIONS ET POLARISATIONS DES RAIES C.I.D.N.P. OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DES BENZO(a) ET BENZO(c)ACRIDINES DANS LES ETHERS EN PRESENCE DE CCl₄

	DIOXANNE	DIOXANNE D ₈	T.H.F.	T.H.F. D ₈
Benzo(a)acridine				
H - 11	9,45 (E)	9,50 (E)	9,55 (E)	
H - 6	8,80 (A) faible	8,90 (A) faible	8,80 (A) faible	
Benzo(a)acridane substitué par CCl ₃				
H - 11		5,90 (A) faible	5,90 (A) faible	
Solvant substitué par Cl en α de O	5,90 (E + AE)		6,30 (E + AE)	
CHCl ₃	7,60 (A)	7,70 (A)	7,70 (A)	
Benzo(a)acridine				
H - 1	9,45 effet trop faible pour être interprété avec précision			
H - 11	8,70 (E)	8,70 (E)	8,70 (E)	8,80 (E)
H - Ar	8,35 effet trop faible pour être interprété avec précision			
CHCl ₃	7,60 (A)	7,60 (A)	7,65 (A)	7,70 (A)
Benzo(c)acridane substitué par CCl ₃				
H - 11	5,20 (A)	5,25 (A)	5,20 (A)	5,20 (A)
Benzo(c)acridane substitué par le solvant				
H - 11	X	4,30 (E)	X	4,30 (E)
H - Ar	7,50 Massif (E)	7,50 Massif (E) faible	7,50 Massif (E) faible	7,50 Massif (E) faible
Solvant substitué en α de O par Cl	5,90 (E + AE)		6,15 (E + AE)	

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (référence Interne T.M.S.)

BUS
LILLE

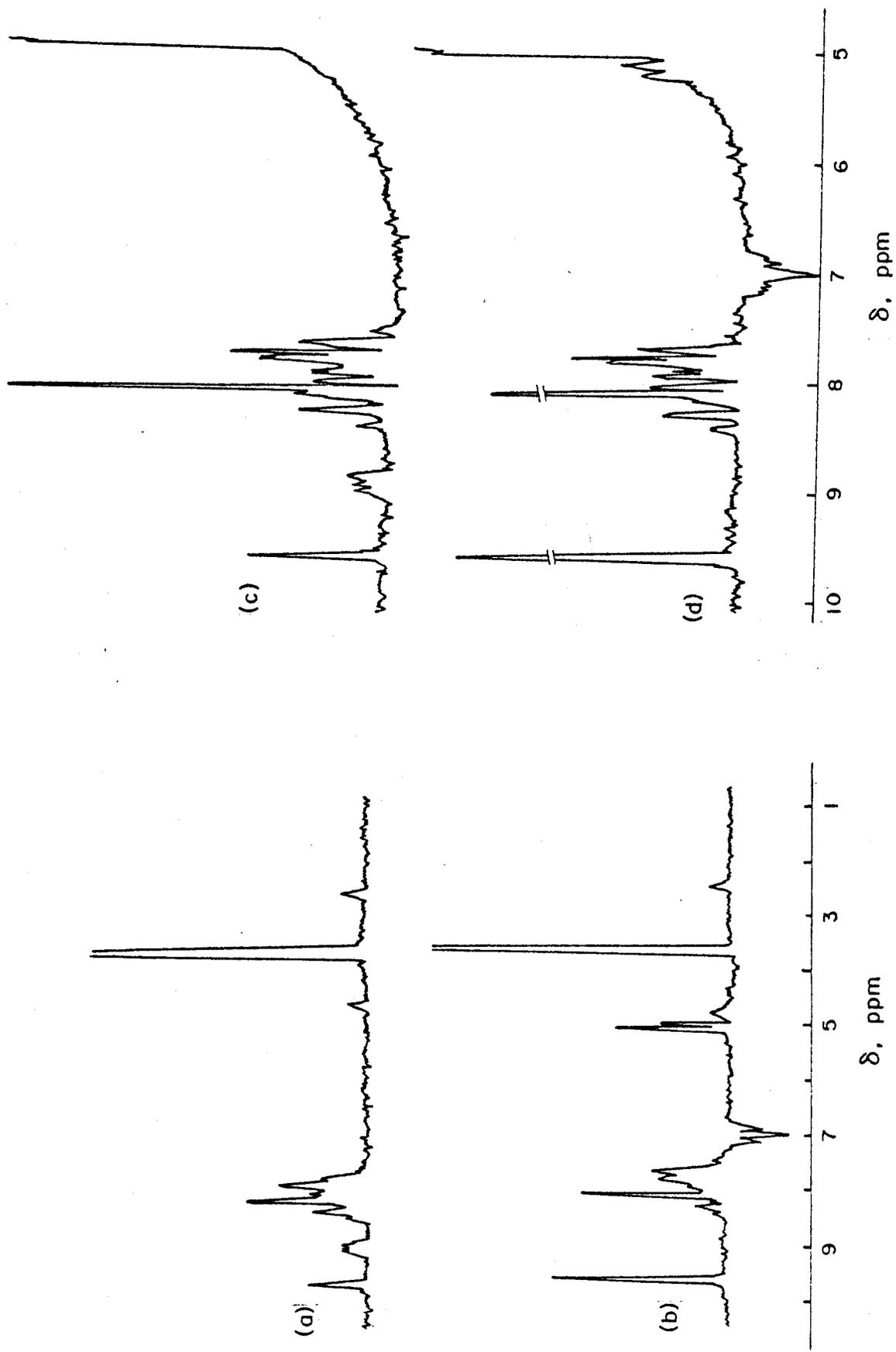


FIGURE IV.10

Benzo(a)acridine dans le dioxane d_8 avant (a) et pendant (b) l'irradiation, benzo(a)acridine dans le dioxane avant (c) et pendant l'irradiation (d).



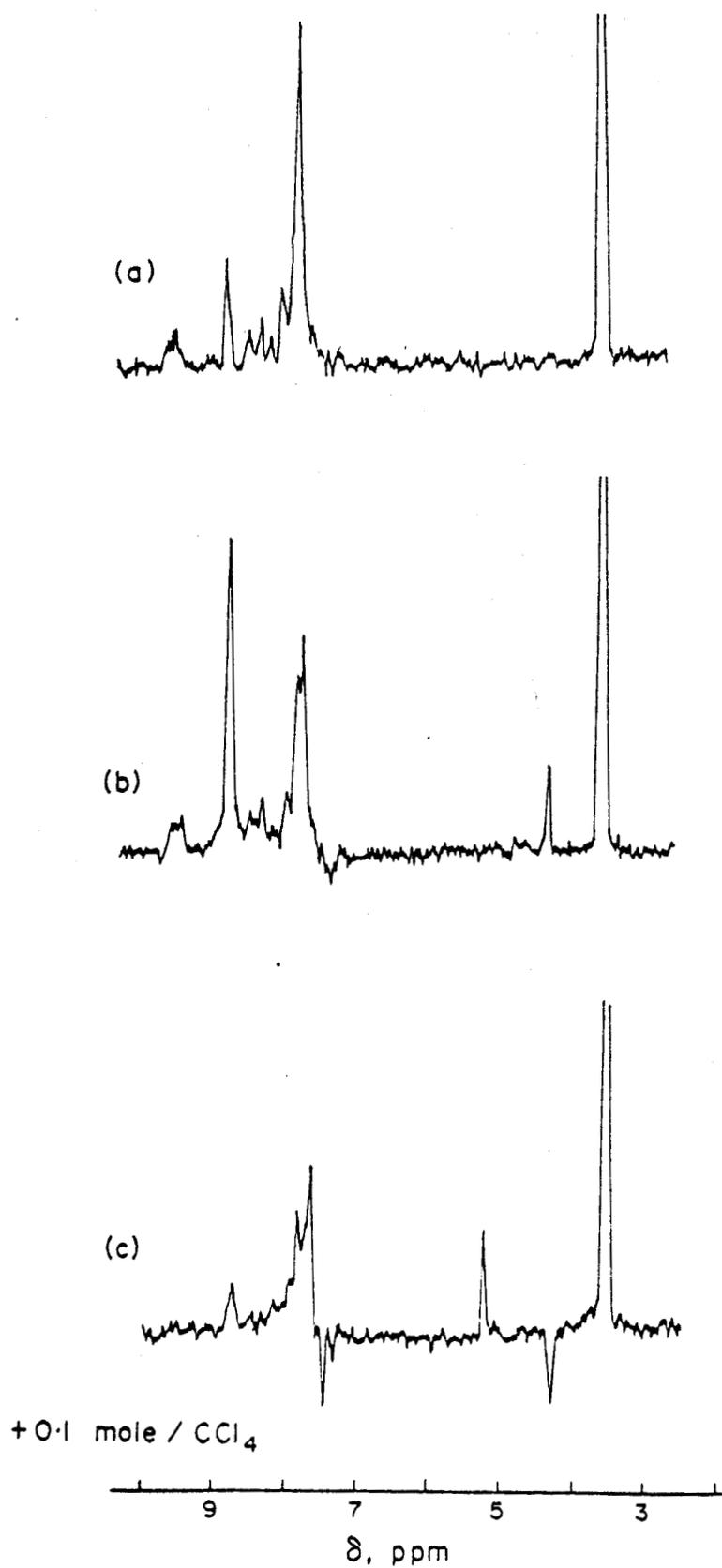


FIGURE IV.11

Benzo(c)acridine dans le dioxanne d_8 avant (a), pendant l'irradiation (b) et en présence de CCl_4 pendant l'irradiation (c)

montre les spectres obtenus lors de l'irradiation de la benzo(c)acridine dans le dioxanne d_8 avec et sans CCl_4 et la figure IV.12 montre ceux obtenus pour la benzo(a)acridine dans le dioxanne avec et sans CCl_4 . Les principaux signaux observés sont les multiplets (E + AE) dus au solvant substitué par Cl et le singulet dû à la benzo acridane substituée par CCl_3 en 11* . On note que la polarisation du chloroforme a été difficile à mettre en évidence, apparaissant dans le massif aromatique de la benzo acridine. Néanmoins, on a pu mettre en évidence cette polarisation en faisant les mêmes manipulations mais avec des concentrations plus faibles en benzo acridine.

- Spectres obtenus lors de l'irradiation de I_a et I_c dans le dioxanne et le T.H.F. en présence de biacétyle : Afin de vérifier la multiplicité de la paire principale, les produits I_a et I_c ont été irradiés en présence de biacétyle, sensibilisateur d'état triplet. L'état triplet du biacétyle (57 kcal/mole)⁴⁷ se situe entre les états T_1 et T_2 de l'acridine⁴⁸. Comme dans le cas de l'acridine, on remarque que la réaction n'est pas photosensibilisée par le biacétyle et on observe uniquement une absorption pour le proton en 11 des deux benzacridines.

b) Discussion :

- Benzo(a)acridine I_a : Les polarisations observées pour le proton en α de l'oxygène dans le produit de chloration du solvant (E + AE, 5,90 ppm) et pour le proton en 11 de la benzo(a)acridane substituée en 11 par CCl_3 , nous permettent d'affirmer que les radicaux principaux intervenant dans la réaction sont le radical benzo(a)acridinyle ainsi que le radical R' dérivant du solvant RH. Ce sont ces deux radicaux qui formeraient la paire radicalaire intermédiaire de la réaction. Ils proviendraient, comme dans le cas de l'acridine, de l'arrachement d'un proton du solvant par la benzo(a)acridine excitée.

D'autre part, la polarisation observée pour le proton en 11 de la benzo(a)acridane substituée en 11 par le solvant (A) est inverse de celle observée pour le proton en 9 dans l'acridane substituée par le solvant dans le cas des réactions de l'acridine qui se font par l'intermédiaire d'une paire radicalaire dans un état S.

* L'attribution de ce singulet a été faite d'après les résultats obtenus pour le produit correspondant dans le cas de l'acridine. En effet, le déplacement chimique du proton en para de l'azote dans le produit d'addition avec le solvant augmente de 0,9 ppm vers les champs faibles lorsque le substituant R est remplacé par CCl_3 .

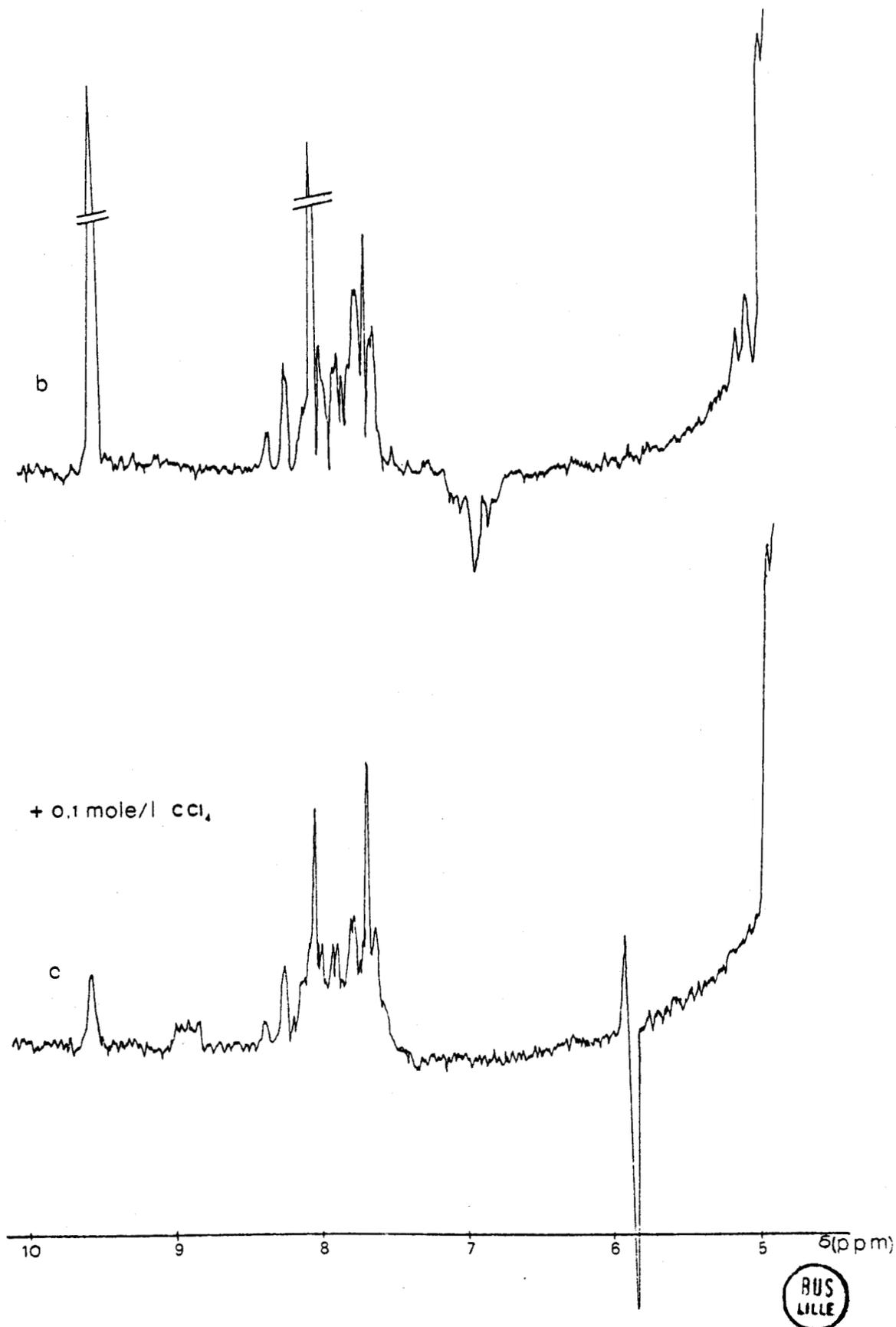
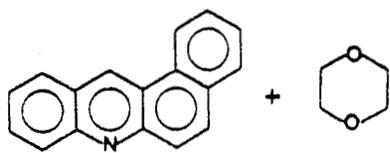


FIGURE IV.12

Spectres obtenus lors de l'irradiation de la benzo(a)acridine dans le dioxane (b) et dans le dioxane en présence de CCl_4 (c).

Ceci nous amène donc à penser que, puisque le $\Delta g\{g \text{ benzoacridines} = 2,0030, g \text{ dioxanne} : 2,0036^{45}, g \text{ T.H.F.} = 2,0036^{45}, g \text{ CCl}_3 = 2,0091^{58}\}$ et la constante hyperfine de couplage ont les mêmes signes que dans l'acridine, la paire radicalaire donnant naissance au produit d'addition dans le cas de la benzo(a)acridine est créée dans un état F. Ceci est d'ailleurs confirmé par les résultats obtenus en présence de CCl_4 , la polarisation disparaît, ce qui prouve que les radicaux ont été piégés avant la formation de la paire radicalaire conduisant à l'obtention du produit d'addition. De plus, la polarisation (E) du proton en 11 de la benzo(a)acridine en présence de CCl_4 s'explique en considérant celle-ci comme un produit de dismutation de la paire principale créée dans un état S.

La multiplicité de cette paire a été vérifiée, comme dans le cas de l'acridine, par des manipulations en présence de biacétylène avec un filtre approprié. Il est à noter que, dans le cas où l'acridine réagit par l'intermédiaire d'un de ses états triplets, la réaction est photosensibilisée par le biacétylène comme nous l'avons vu précédemment.

- Benzo(c)acridine I_c : Exceptée la vitesse d'apparition des signaux de C.I.D.N.P., qui est beaucoup plus lente que dans les autres cas (acridine, benzo(a)acridine), les résultats obtenus pour ce composé sont identiques à ceux obtenus pour l'acridine dans les mêmes solvants. Cependant, dans le cas de l'irradiation dans le dioxanne d_8 , on observe pour le proton en 11 du produit d'addition une polarisation inverse de celle observée pour le proton en 9 de l'acridane substituée. Mais en présence de CCl_4 , on observe une inversion de cette polarisation.

Ceci nous permet d'affirmer que deux voies de formation de ce produit sont mises en cause : d'une part, réaction directe à partir de la paire principale créée dans un état S, comme dans le cas de l'acridine et, d'autre part, une voie qui est stoppée par l'addition de CCl_4 , donc passage par une paire radicalaire formée par rencontre diffusible comme dans le cas de la benzo(a)acridine. Il faut noter que la seconde voie est prépondérante dans le cas du dioxanne.

Toutes ces considérations nous permettent de proposer, pour la photoréaction de I_a et I_c , les schémas III à VI qui rendent compte des produits formés et des polarisations observées dans les différents cas.

Les polarisations expérimentales sont en accord avec celles calculées par les règles de KAPTEIN.

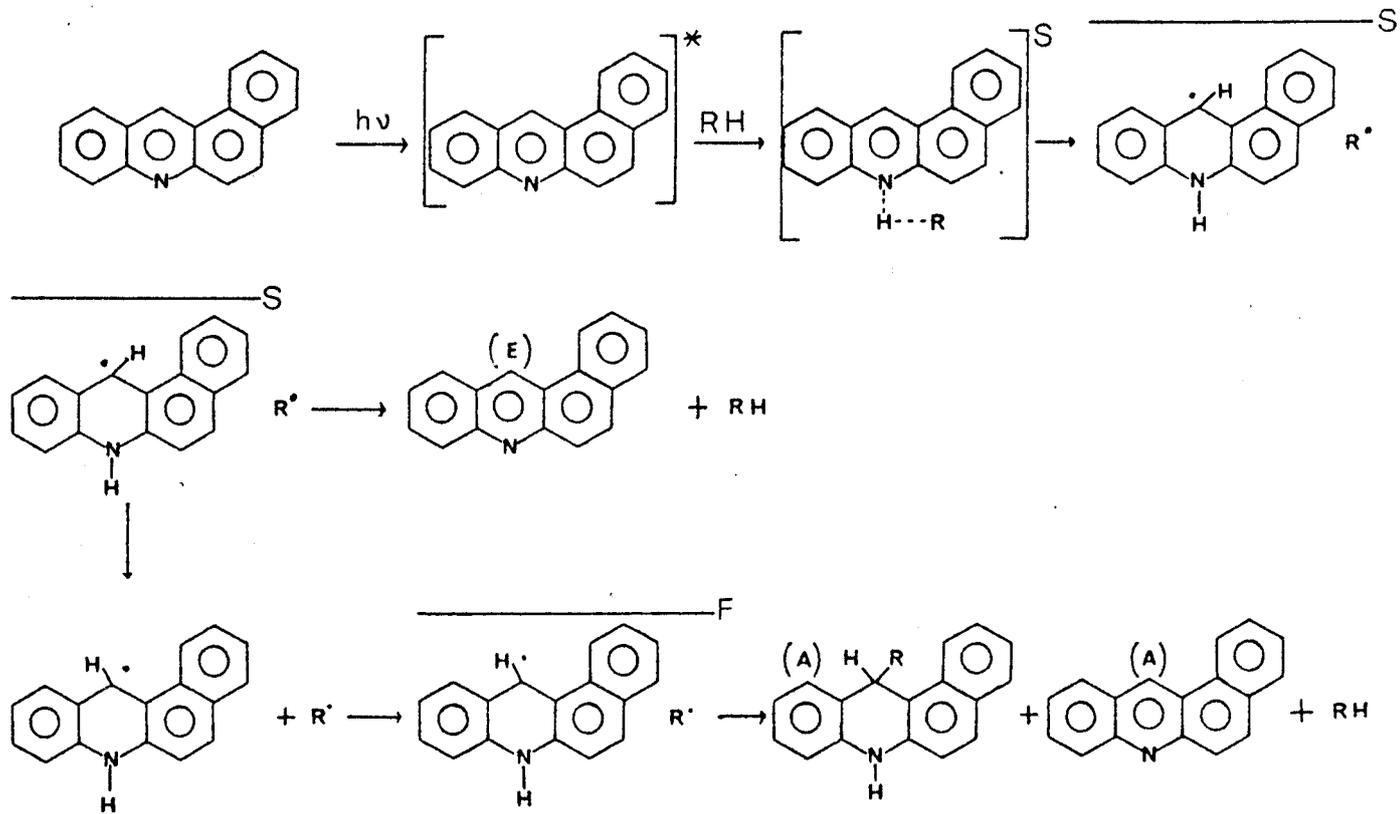


Schéma réactionnel de la benzo(a)acridine dans les éthers

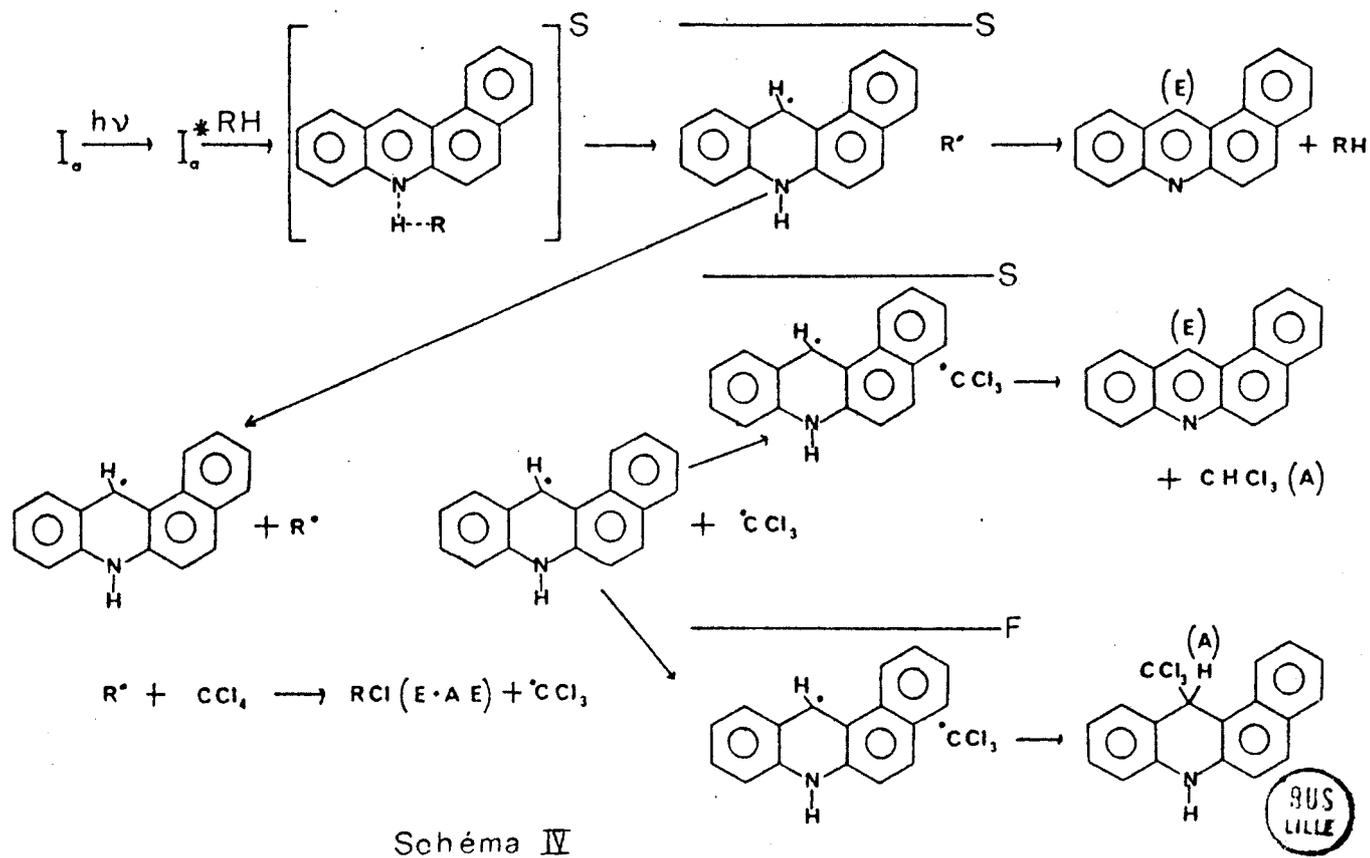


Schéma réactionnel de la benzo(a)acridine dans les éthers en présence de CCl_4

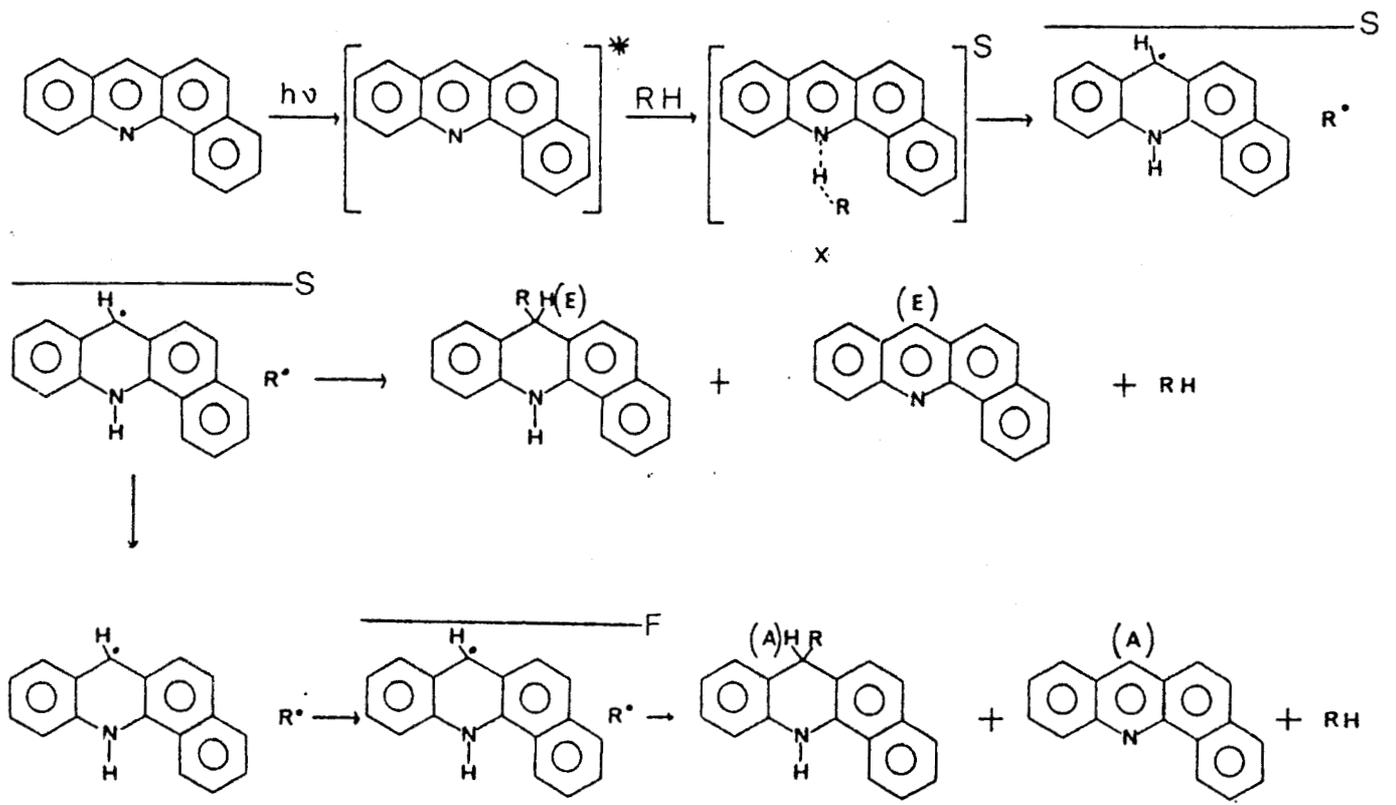


Schéma V

Schéma réactionnel de la benzo(c)acridine dans les éthers

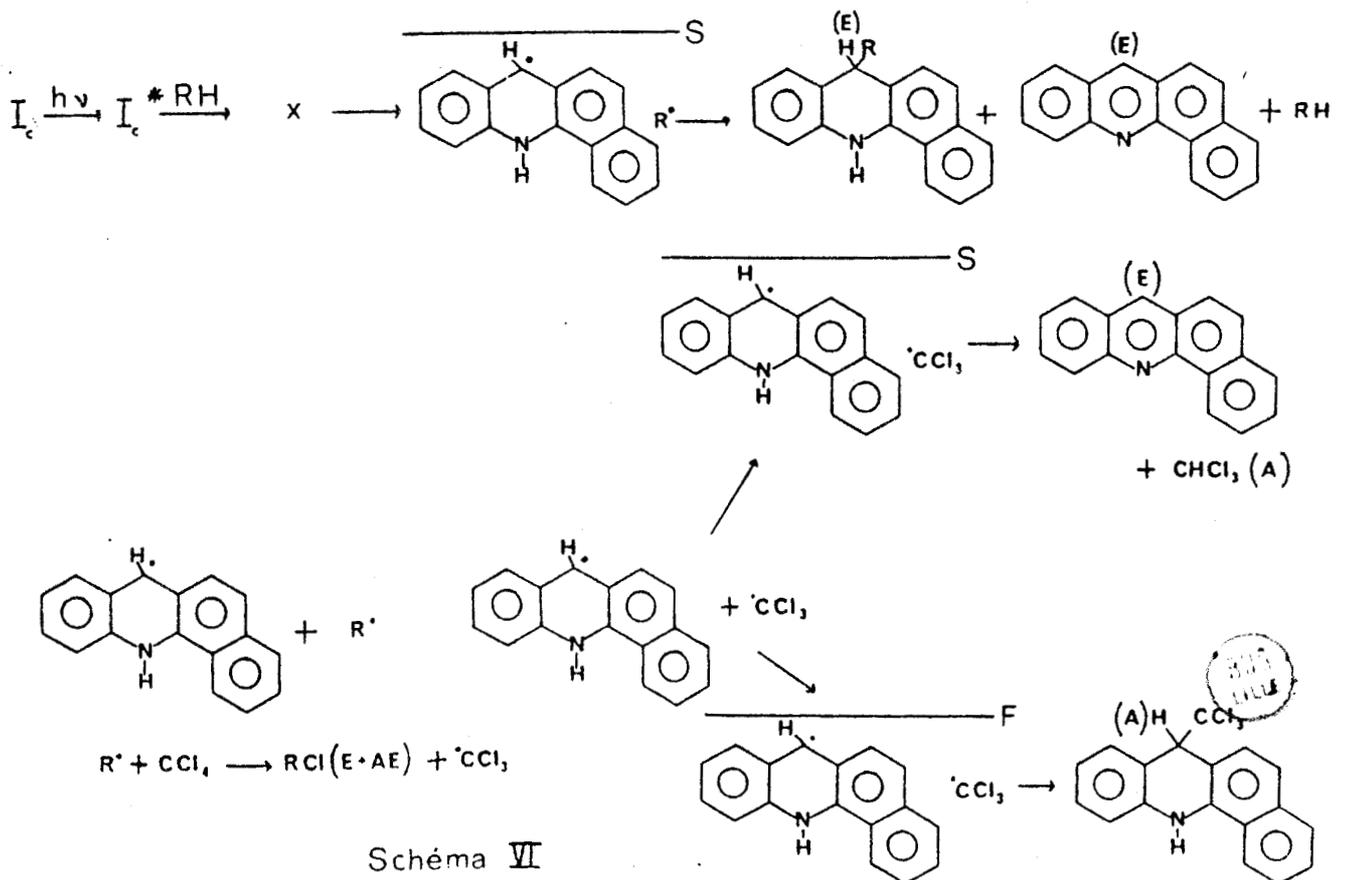


Schéma VII

Schéma réactionnel de la benzo(c)acridine dans les éthers en présence de CCl_4

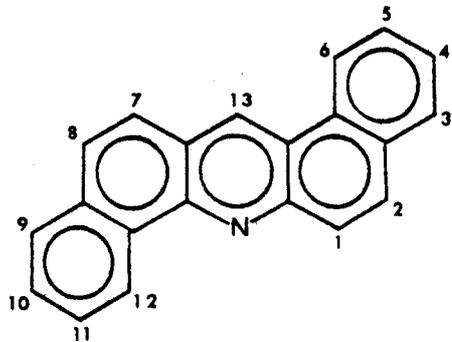
2° - C.I.D.N.P. DE QUELQUES DIBENZOACRIDINES -

D'après les résultats précédents, il semble que la position du groupement benzo angulaire influence le schéma réactionnel tant au point de vue chemin réactionnel, que vitesse de réaction. Nous avons voulu vérifier ce point en "ajoutant" un second groupement benzo angulaire sur les benzoacridines étudiées précédemment, ce qui nous a menés à l'étude photochimique des dibenzoacridines suivantes : la dibenzo a-j acridine (I_{a-j}), la dibenzo a-h acridine (I_{a-h}) et la dibenzo c-h acridine (I_{c-h}). Ces trois produits représentent les trois configurations possibles des deux groupements benzo angulaires par rapport aux sites réactionnels que sont l'azote de l'acridine et le carbone en para (C_{13}). Comme nous l'avons vu, aucune étude photochimique n'a été faite jusqu'à présent sur ces produits et les signaux de C.I.D.N.P. que nous avons obtenus ont été attribués par comparaison avec ceux obtenus lors de l'irradiation des benzacridines angulaires, par calcul des incrementations provoquées par les groupements benzo et par l'étude R.M.N. de ces dibenzacridines⁵⁹. Comme dans le cas des benzo a et c acridines, les irradiations ont été faites dans les éthers pour des raisons de plus grande réactivité et surtout de plus grande solubilité.

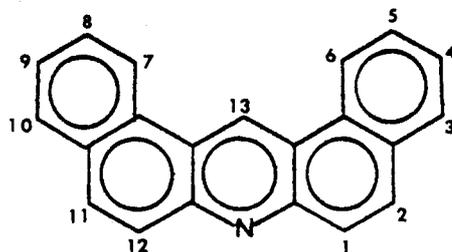
a) Résultats :

- Spectres obtenus lors de l'irradiation de I_{a-j} , I_{a-h} et I_{c-h} dans les éthers : Le tableau VII regroupe les déplacements chimiques, les attributions et les polarisations des raies de C.I.D.N.P. obtenues lors de ces manipulations. La figure IV.13 représente le spectre obtenu lors de l'irradiation de I_{a-j} dans le tétrahydrofuranne.

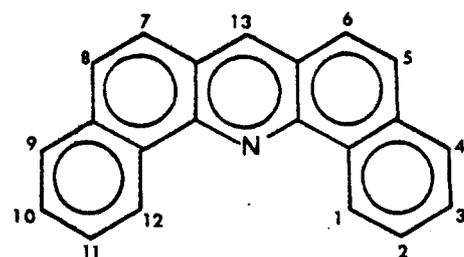
Dans le cas de I_{a-j} et de I_{a-h} on retrouve les principales polarisations observées dans le cas des autres acridines, à savoir polarisation du H_{13} de l'adduit III et polarisations du H_{13} et des protons aromatiques des dibenzacridines de départ. De plus, les polarisations des adduits III sont beaucoup plus faibles que celles observées dans les autres cas alors que les polarisations des produits initiaux I_{a-j} , I_{a-h} et I_{c-h} sont toujours intenses. On note aussi que, dans le cas de I_{c-h} , seul le proton H_{13} de la dibenzacridine de départ présente un phénomène de C.I.D.N.P. et que l'on n'a mis en évidence aucune polarisation correspondant à la formation de l'adduit. Ceci est à rapprocher du fait que les polarisations apparaissent instantanément lors de l'irradiation de I_{a-j} et beaucoup plus lentement dans le cas de I_{a-h} .



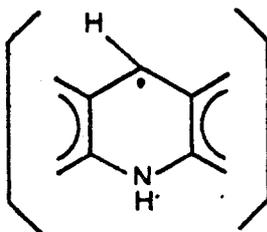
I_{ah}



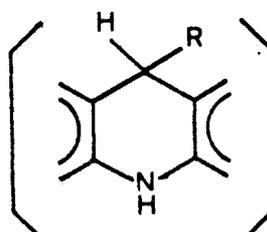
I_{aj}



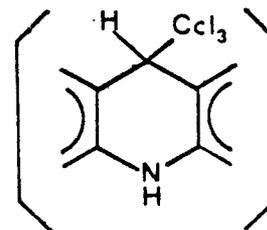
I_{ch}



II



III



IV

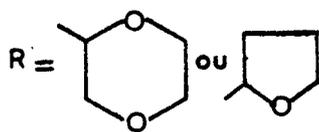


TABLEAU VII : ATTRIBUTIONS ET POLARISATIONS DES RAIES DE C.I.D.N.P. OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DE I_{a-j} , I_{a-h} ET I_{c-h} DANS LES ETHERS

		DIOXANNE	DIOXANNE D_8	T.H.F.	T.H.F. D_8
DI Benzo a-j Acridine					
I_{a-j}	H_{13}	10,2 (A)	10,2 (A)	10,1 (A)	10,2 (A)
	H_6, H_7	9 (E)	9 (E)	9 (E)	9 (E)
	H_1, H_{12}	8 (A)	8 (A)	7,9 (A)	7,9 (A)
III_{a-j}	H_{13}	Doublet 5,80(A) J = 5 Hz	Singulet 5,8 (A)	Doublet 5,9 (A)	Singulet 5,9 (A)
DI Benzo a-h Acridine					
I_{a-h}	H_{13}	9,6 (A)	9,6 (A)	9,6 (A)	9,6 (A)
	H_6	9 (E)	9 (E)	9 (E)	9 (E)
III_{a-h}	H_{13}	Doublet 5,25(A) (très faible)	5,2 (A) (faible)	Doublet 5,2 (A) (faible)	X
DI Benzo c-h Acridine					
I_{c-h}	H_{13}	8,7 (A)	8,7 (A)	8,7 (A)	X

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, (référence Interne T.M.S.)

TABLEAU VIII : ATTRIBUTIONS ET POLARISATIONS DES RAIES DE C.I.D.N.P. OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DE I_{a-j} , I_{a-h} ET I_{c-h} DANS LES ETHERS EN PRESENCE DE CCl_4

		DIOXANNE	DIOXANNE D_8	T.H.F.	T.H.F. D_8
I_{a-j}	$CHCl_3$	7,6 (A)	7,6 (A)	7,6 (A)	X
	H_{13} de IX_{a-j}	6,9 (A)	6,8 (A)	6,8 (A)	6,8 (A)
	RCI	5,9 (E + A/E)	X	6,2 (E + A/E)	X
I_{a-h}	$CHCl_3$	7,7 (A) (faible)	Non observée	7,7 (A) (faible)	Non observée
	H_{13} de IX_{a-h}	6,15 (A)	6,15 (A)	6,10 (A)	6,10 (A)
	RCI	5,9 (E + A/E)	X	6,30 (E)	X
I_{c-h}	$CHCl_3$ RCI	AUCUNE POLARISATION N'EST OBSERVEE			

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, (référence Interne T.M.S.)



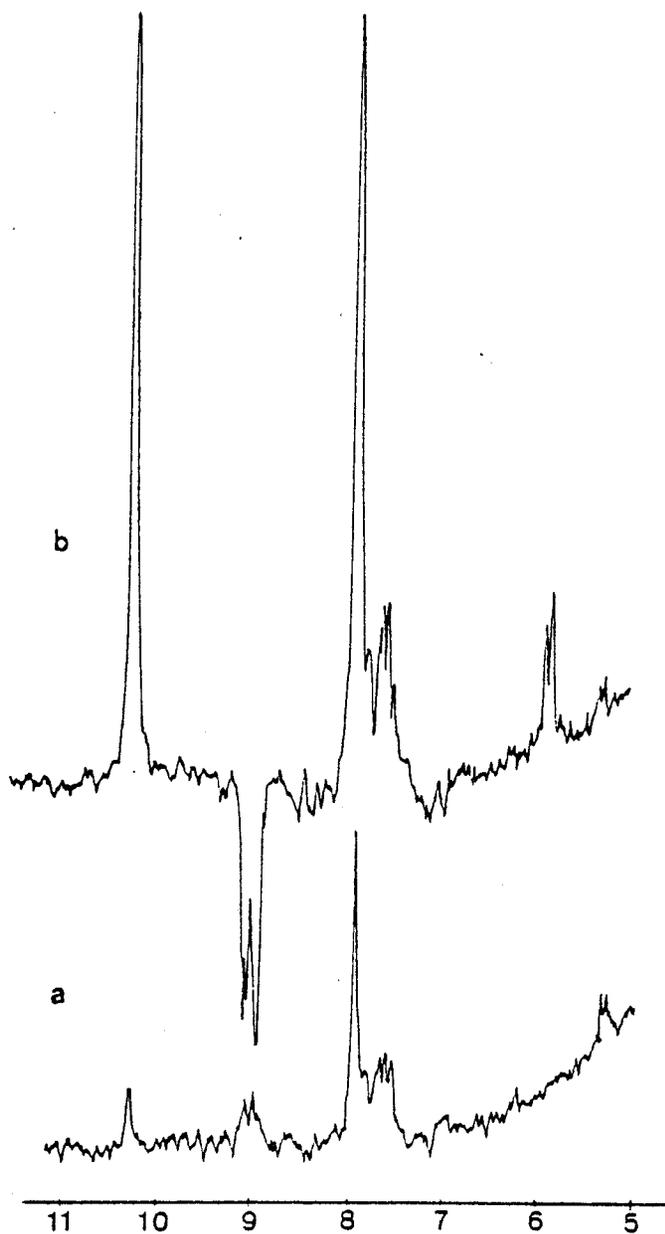


FIGURE IV.13

Spectre de la benzo a-j acridine

a) avant irradiation

b) pendant irradiation dans le T.H.F.



- Spectres obtenus lors de l'irradiation de I_{a-j} , I_{a-h} et I_{c-h} dans les éthers en présence de CCl_4 : Ces irradiations permettent d'identifier, comme nous l'avons vu plus haut, des radicaux intervenant dans la paire radicalaire initiale. Le tableau VIII donne les résultats obtenus. Ces résultats confirment, pour I_{a-j} et I_{a-h} , ceux obtenus avec les autres acridines, à savoir : formation de chloroforme, du dérivé chloré du solvant, (ce qui prouve la formation du radical R^{\cdot}) et de la trichlorométhyl-13 dibenzacridane correspondante (IV), preuve de l'existence du radical dibenzacridinyle (II). Lors de ces irradiations, nous avons constaté la présence d'un abondant précipité jaune.

Dans le cas de la photoréaction de I_{c-h} , on n'observe aucune polarisation, ni précipité jaune. Cela indique que la réaction photochimique ne se produit pas dans ce cas ou que la formation d'espèces polarisées se fait en trop faible quantité pour permettre l'observation de signaux de C.I.D.N.P..

b) Discussion :

Des trois dibenzacridines considérées, seule I_{c-h} ne donne pas de signaux de C.I.D.N.P., ce qui tend à montrer que les deux groupements benzo c et h ont une influence non négligeable sur la première étape de la photoréaction qui est mise en évidence dans le cas des deux autres dibenzacridine I_{a-h} et I_{a-j} . En effet, les polarisations observées dans ces deux derniers cas permettent de dire que le schéma réactionnel de I_{a-j} et I_{a-h} est totalement semblable à celui proposé plus haut pour la benzacridine I_a ; c'est-à-dire que la position du second groupement benzo n'influence pas le chemin réactionnel, mais uniquement la vitesse d'apparition des signaux de C.I.D.N.P., donc la vitesse de formation des espèces polarisées. C'est en effet dans le cas de I_{a-h} que la vitesse d'apparition des signaux est la plus lente et est comparable à celle observée lors de l'irradiation de I_c . Donc les positions c ou h du groupement benzo (positions équivalentes) influencent la vitesse de formation des produits polarisés. Ceci est confirmé par le fait que l'on n'observe plus aucune polarisation dans le cas de I_{c-h} . Il semble donc que, dans ce cas, la première étape de la réaction, qui est l'arrachement d'un hydrogène du solvant par l'atome d'azote de la dibenzacridine excitée dans un état singulet, soit fortement inhibée par la présence de ces deux groupements benzo.

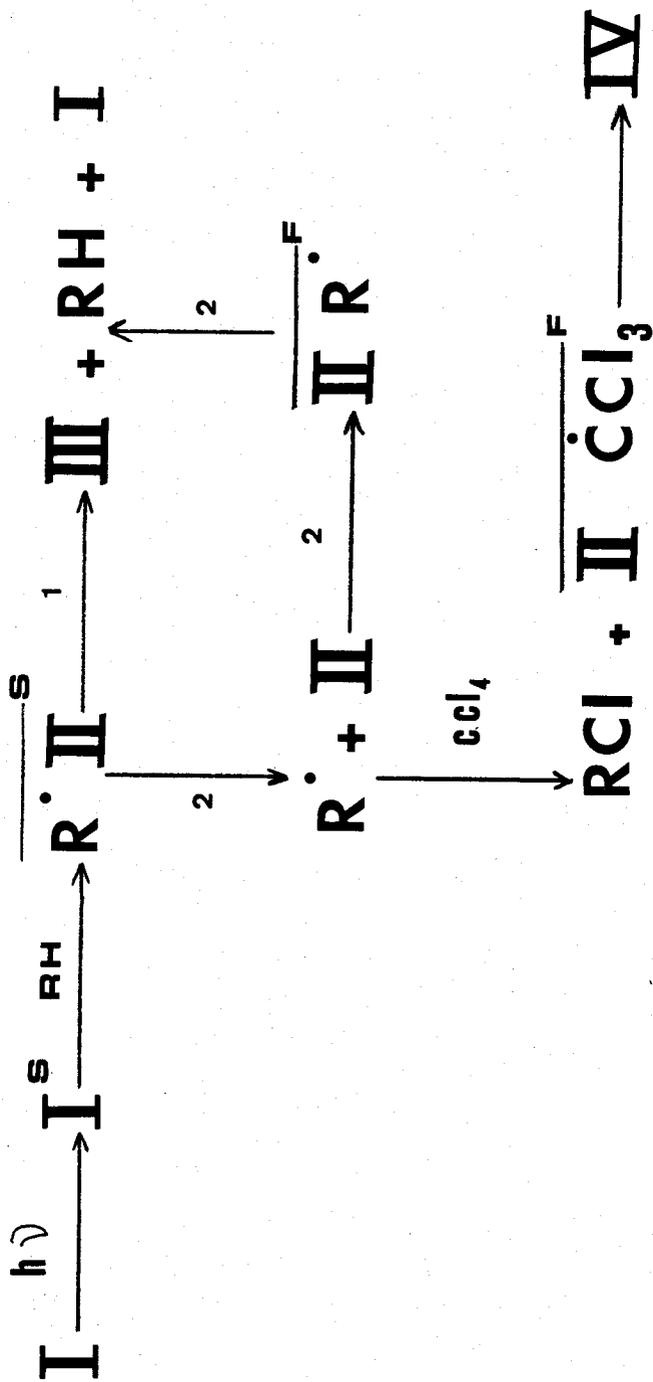
3° - CONCLUSIONS GÉNÉRALES -

La première étape de ces réactions serait donc en tous points semblables à celle de l'acridine dans les solvants donneurs de protons, c'est-à-dire réaction dans l'état singulet probablement $n\pi^{*22}$ et formation d'une paire radicalaire dans l'état singulet. A partir de celle-ci, la recombinaison des deux radicaux R' et II peut se faire de deux manières, soit (1) recombinaison directe, soit (2) recombinaison après diffusion. Il faut noter que cette voie, très peu probable dans le cas de l'acridine et de I_c dans le T.H.F., puisque non mise en évidence, le devient fortement dans celui de I_a, I_{a-h}, I_{a-j} et de I_c dans le dioxane. De plus, ce chemin réactionnel est supprimé en présence de CCl₄ qui piège les radicaux diffusant R' et II.

La prédominance de cette voie semble liée principalement à la présence des groupements benzo et aussi à la réactivité du solvant. Dans le cas de I_c, l'encombrement stérique dû au groupement benzo se situe au niveau de l'azote et se fait sentir dans l'étape initiale de la réaction, c'est-à-dire l'arrachement de l'hydrogène du solvant par l'acridine excitée. Ceci permet d'expliquer la lenteur de l'apparition des signaux lors de l'irradiation de I_c et I_{a-h} et aussi le fait que l'on n'observe aucune polarisation dans le cas de I_{c-h}. En effet, pour ce composé, les deux groupements benzo sont en position c et h et limitent très fortement la vitesse d'arrachement de l'hydrogène par l'azote, ce qui se traduit par une concentration en espèce polarisée beaucoup trop faible pour que l'on puisse observer des signaux de C.I.D.N.P..

Par contre, la position du groupement benzo a dans I_a, I_{a-h} et I_{a-j} influe au niveau du C₁₁ (benzacridine) ou du C₁₃ (dibenzacridine) (sites réactionnels des radicaux II), ce qui diminue donc la probabilité d'une recombinaison immédiate des radicaux dans la paire radicalaire principale.

On peut donc résumer la réaction photochimique de l'acridine et de ses dérivés par le schéma réactionnel VII.



- Acridine réagit principalement par (1)
- I_c réagit par (1) et (2)
- I_a, I_{a-h} et I_{a-j} réagissant par (2)

SCHEMA VII

V - POLARISATIONS OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION DE L'ACRIDINE ET DE SES HOMOLOGUES SUPERIEURS DANS LE BENZENE DEUTERE -

Nous avons vu, dans le paragraphe II, que la polarisation du proton en 9 de l'acridine ne peut s'expliquer qu'en faisant intervenir plusieurs polarisations dont la résultante est de l'absorption. De plus, cette polarisation reste la seule observable lorsque que l'on sensibilise la réaction dans les alcools et les éthers par le biacétyle (sensibilisateur de l'état triplet de l'acridine). Ces résultats font penser à ceux obtenus lors de l'irradiation de l'anthraquinone⁶⁰, de la phénazine⁶¹ et de diverses quinones⁶² en solution dans des solvants inertes.

Pour COCIVERA⁶⁰, ces signaux seraient dus à une polarisation nucléaire induite par un processus de relaxation transverse électron-noyau dans la molécule irradiée lors de la transition triplet-singulet et il faut remarquer que, dans tous les composés étudiés, se trouvent deux hétérosites et que les polarisations n'apparaissent qu'en solutions dégazées.

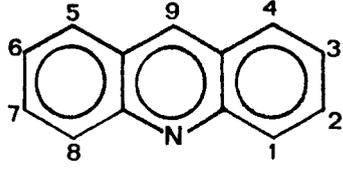
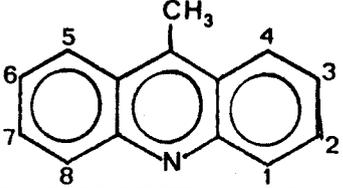
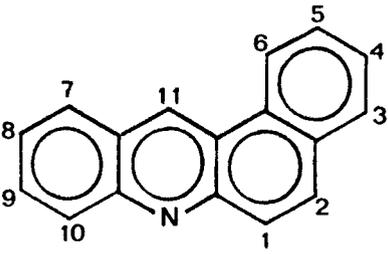
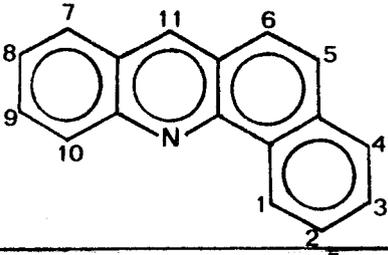
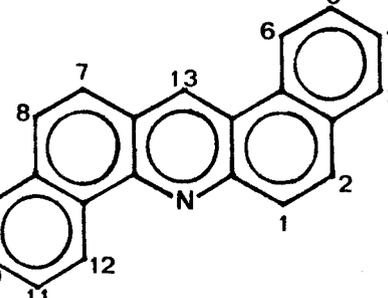
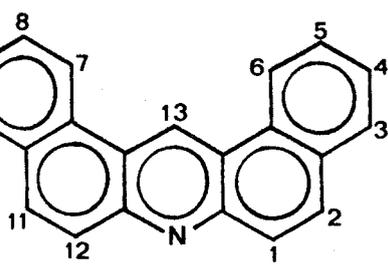
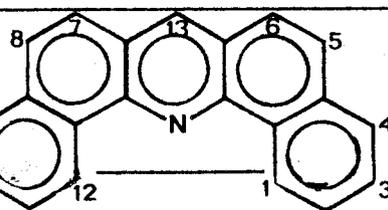
Nous avons donc entrepris l'irradiation de l'acridine I, de la 9-mé-acridine I_{me}, des benzacridines I_a et I_c et des dibenzacridines I_{ah}, I_{ch} et I_{aj} dans le benzène deutéré et ceci en solution dégazée (10⁻⁵ mm de Hg). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IX et les figures* représentent les spectres obtenus lors de l'irradiation de I, I_c, I_{ah}, I_{aj} et I_{ch}. On constate que seules quelques résonances particulières des composés initiaux présentent des polarisations. En particulier les hydrogènes situés en para de l'atome d'azote (position 9 de I, 11 de I_a et I_c et 13 de I_{a-h}, I_{a-j} et I_{c-h}) montrent tous de l'absorption. Lorsque l'on substitue cet hydrogène par un groupement méthyl (I_{me}), celui-ci montre alors de l'émission.

On retrouve aussi d'autres polarisations telles que l'émission du H₆ de I_a, I_{ah}, I_{aj} qui caractérise un certain type de squelette (type benzo a-acridine), ainsi que l'émission du H₅ ou H₆ de I_c, H₇ ou H₈ de I_{ah} et H₅ ou H₆ et H₇ ou H₈ de I_{ch} qui met en évidence le squelette du type benzo c acridine. L'attribution de ces signaux a été faite grâce aux données de la littérature^{59,63}. Les autres résonances ne sont pas affectées et nous n'avons mis en évidence aucune autre polarisation que ce soit pour les protons restant sur le solvant deutéré (C₆D₆) ou pour un produit d'addition.

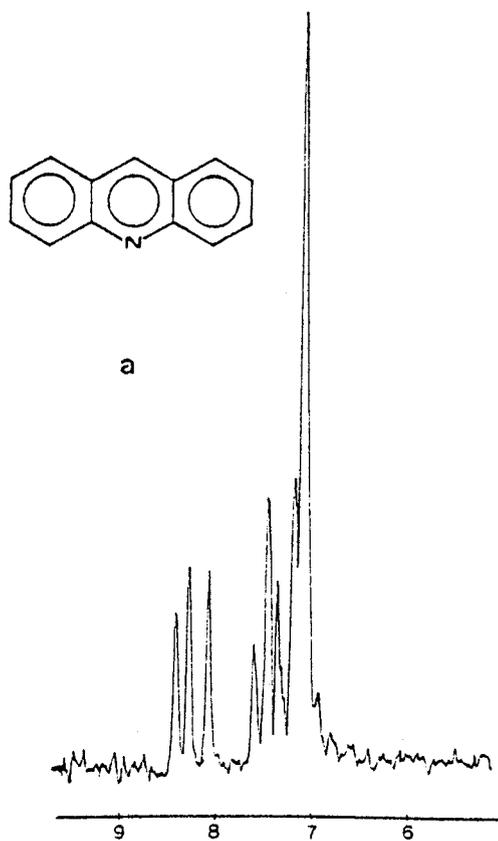
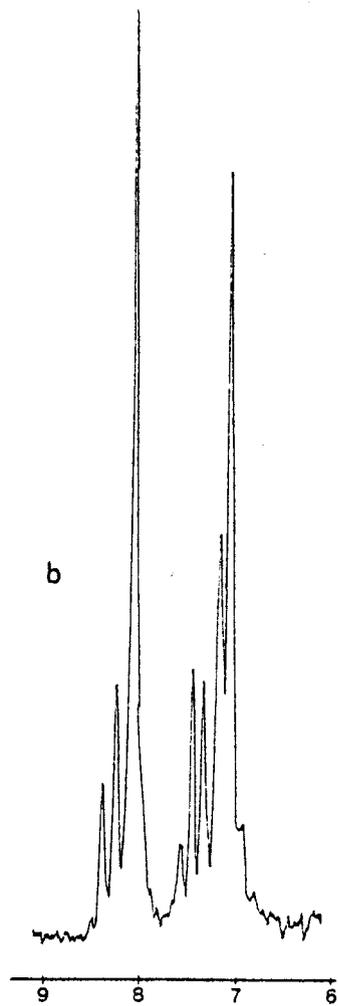
Pour tenter d'élucider le phénomène, nous avons entrepris plusieurs expériences supplémentaires et fait les constatations suivantes :

*Figures IV-14 ; IV-15 et IV-16

TABLEAU IX : DEPLACEMENTS CHIMIQUES ET ATTRIBUTIONS DES POLARISATIONS OBSERVEES
LORS DE L'IRRADIATION DES DIVERSES ACRIDINES EN SOLUTION DEGAZEE
DANS LE BENZENE DEUTERE

	COMPOSES	PROTONS	POLARISATION
I		H ₉	A 8,05
I _{me}		CH ₃	E 2,50
I _a		H ₁₁	A 8,80
		H ₆	E 8,20
		H ₅	A 7,45
I _c		H ₁₁	A 8
		H ₅ ou H ₆	E 7,30
I _{ah}		H ₁₃	A 8,80
		H ₆	E 8,20
		H ₈ ou H ₇	E 7,40
I _{aj}		H ₁₃	A 9,70
		H ₆ , H ₇	E 8,40
		H ₂ , H ₁₁	A 7,65
		H ₃ , H ₁₀	A 7,50
		H ₅ , H ₈	A 7,42
I _{ch}		H ₁₃	A 7,90
		et { H ₅ ou H ₆ H ₇ ou H ₈	E 7,38

875
LIEGE



BUS
LILLE

FIGURE IV. 4

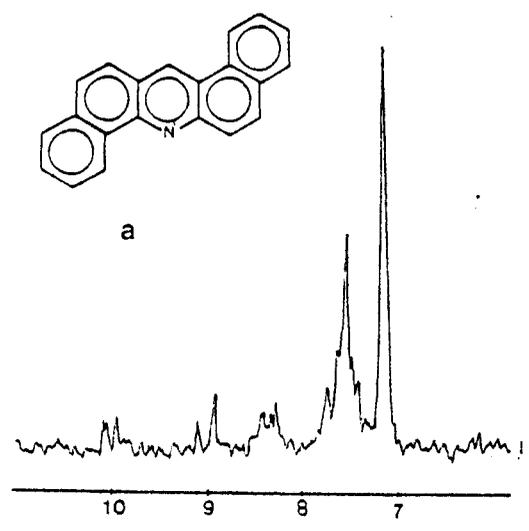
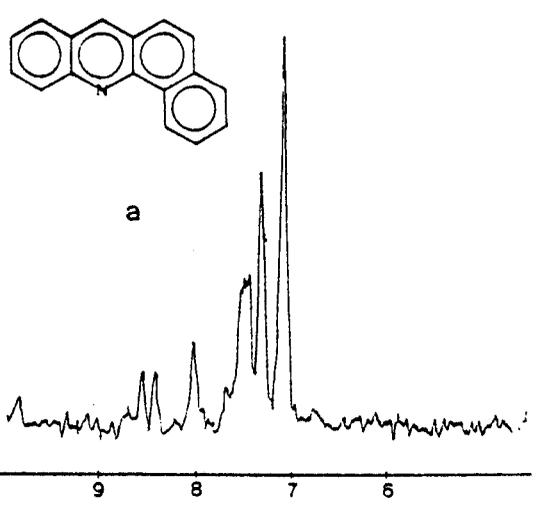
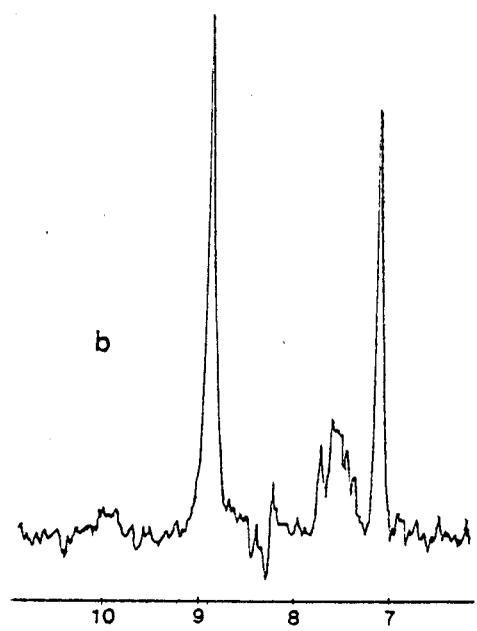
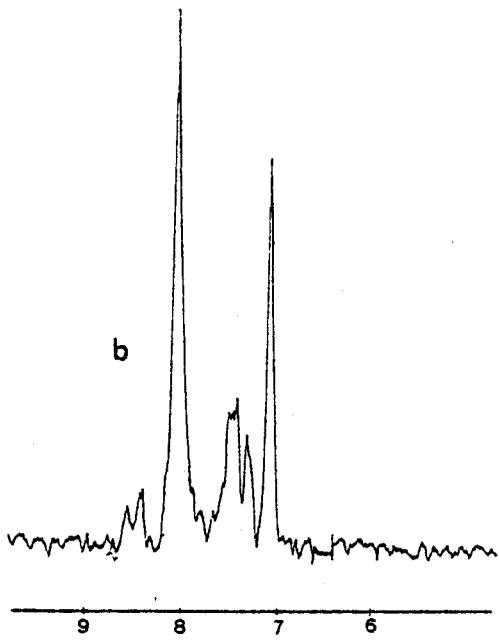


FIGURE IV.15



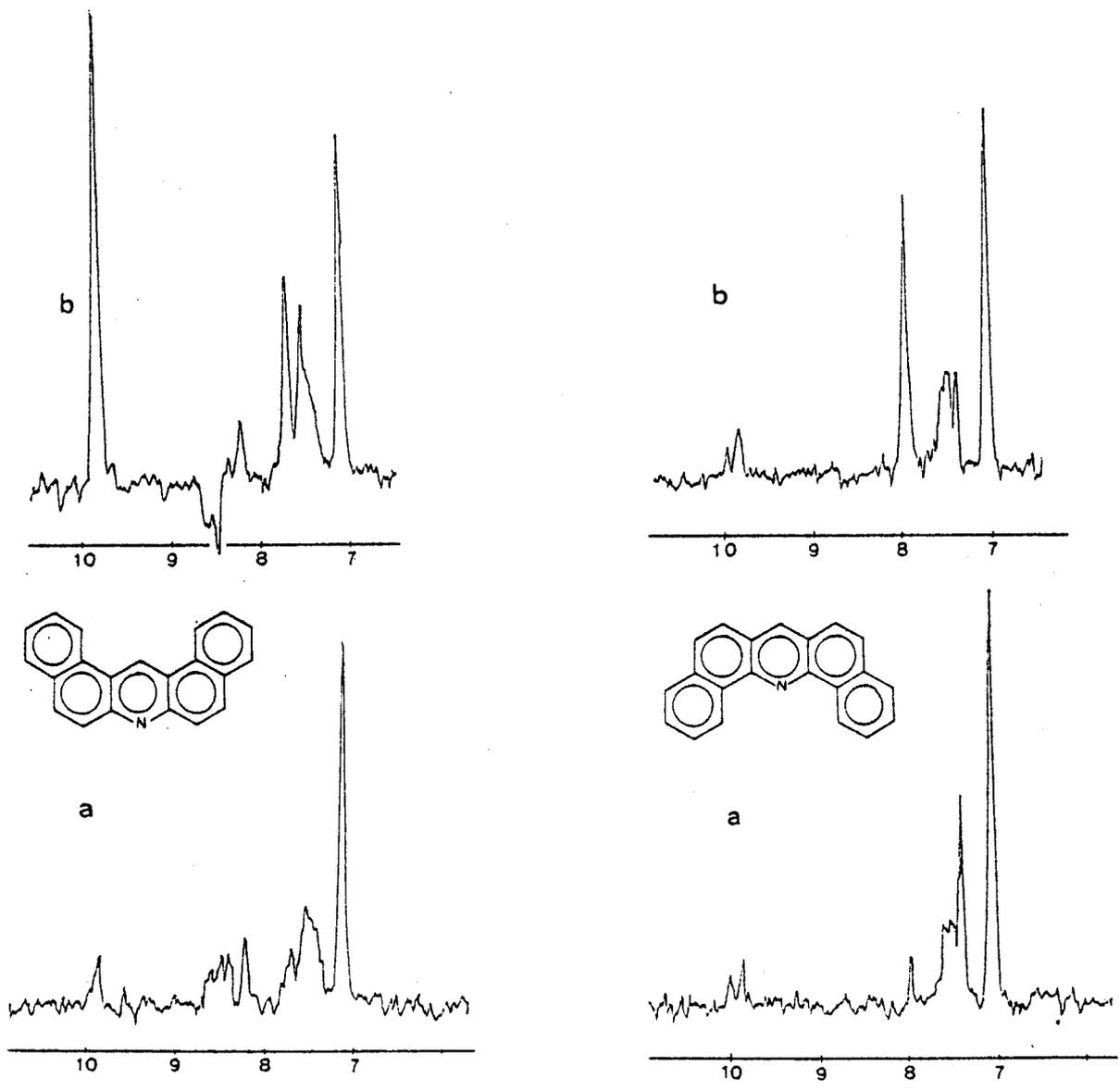


FIGURE IV.16



- Les polarisations résumées dans le tableau IX ne sont observées que lorsque l'irradiation a lieu en solution dégazée.
- Des expériences de sensibilisation et d'inhibition ont permis de montrer que l'état excité des acridines responsable de ces polarisations est vraisemblablement l'état triplet $T_1 \pi\pi^*$ non réactif. En effet, en présence de biacétyle, sensibilisateur dont l'énergie triplet (57 Kcal/mole⁴⁷) est supérieure à celle du triplet de l'acridine (42 Kcal/mole¹⁶), on observe les mêmes polarisations si l'on utilise un filtre permettant d'irradier le biacétyle sans irradier l'acridine étudiée. De la même façon, si l'on irradie l'acridine en présence de rubrène, inhibiteur de triplet ($E_T = 25$ Kcal/mole⁶⁴) avec un filtre permettant d'irradier l'acridine sans exciter le rubrène, on n'observe plus aucune polarisation.
- Ces polarisations ne semblent pas dues à la formation d'une paire radicalaire ; en effet, les règles de Kaptein ne peuvent s'appliquer qu'à la paire $\overline{\text{II} \cdot \text{C}_6\text{D}_5 \cdot}^T$ et prévoient dans ce cas des polarisations inverses de celles observées :

$$\{\mu > 0, \epsilon > 0, a_i < 0, g_{\text{II}} > g_{\text{C}_6\text{D}_5 \cdot}^{65} \rightarrow \Gamma_n \langle 0 \rightarrow E \}$$
- Ces polarisations semblent dépendre de la constante hyperfine de couplage car on observe de l'absorption pour H_a de I et de l'émission pour le $-\text{CH}_3$ de I_{me} .
- I_{ch} donne des polarisations dans le benzène deutéré dégazé alors que l'on observe aucun phénomène de C.I.D.N.P. dans les éthers pour ce même composé si ce n'est la forte absorption du H_{13} qui semble provenir du même phénomène que celui décrit ici.

Ce n'est donc pas le processus de photoréaction que nous avons décrit dans ce chapitre qui est responsable de ces polarisations.

D'autre part, on ne peut rapprocher ces observations de celles faites par CLOSS⁶⁶ dans le cas de l'anthracène et par COCIVERA⁶⁷ dans celui du pyrène. Lors de ces expériences, ils ont observé un élargissement de toutes les raies R.M.N. qu'ils expliquent par un échange d'énergie entre une molécule à l'état triplet et une autre à l'état fondamental. En effet, dans notre cas, seuls certains groupements présentent des polarisations et on ne constate aucun élargissement de raies.

Nous avons mis en évidence le même phénomène lors de l'irradiation de diazanaphtalènes et nous avons pensé pouvoir l'expliquer par la théorie du mécanisme Triplet. Nous allons donc reprendre ces résultats avec ceux obtenus pour les diazanaphtalènes dans le chapitre suivant, où nous tentons d'élucider le mécanisme responsable de ce phénomène par des expériences complémentaires telles que l'étude de l'influence sur l'intensité des polarisations, d'une part de la valeur du champ magnétique appliqué à l'échantillon, lors de l'irradiation, et d'autre part de l'orientation du plan de polarisation de la lumière incidente.

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

--0000000--

- 1 W.R. ORNDORFF et F.K. CAMERON
Amer. Chem. J., 17, 658 (1895).
- 2 C. DUFRAISSE et J. HOUPILLART
Bull. Soc. Chim. Fr., 5, 626 (1938).
- 3 A. KELLMANN
J. Chem. Phys. 54, 468 (1957).
- 4 A. KELLMANN
J. Chem. Phys. 56, 574 (1959).
- 5 A. KELLMANN
J. Chem. Phys. 57, 1 (1960).
- 6 A. KELLMANN
Bull. Soc. Chim. Belg. 71, 811 (1962).
- 7 V. ZANKER et P. SCHMID
Z. Phys. Chem. N.F. 17, 11 (1958).
- 8 H. GOTH, P. CERUTTI et H. SCHMID
Helv. Chim. Acta 48, 1395 (1965).
- 9 V. ZANKER et H. SCHMID
Chem. Ber. 92, 2210 (1959).

- ¹⁰ F. MADER et V. ZANKER
Chem. Ber. 97, 2418 (1964).
- ¹¹ P. CERUTTI et H. GOTH
Angew. Chem. Int. Ed. 2, 744 (1963).
- ¹² A. KELLMANN
J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 63, 936 (1966).
- ¹³ M. GIURGEA, G. MIHAI, V. TOPA et M. MUSA
J. Chem. Phys. Physicochim. Biol. 61, 619 (1964).
- ¹⁴ F. MADER et V. ZANKER
Chem. Ber. 97, 2418 (1964).
- ¹⁵ A. KIRA, S. KATO et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Japan 39, 1673 (1966).
- ¹⁶ A. KELLMANN et J.T. DUBOIS
J. Chem. Phys. 42, 2518 (1965).
- ¹⁷ E. VANDER DONCKT et G. PORTER
J. Chem. Phys. 46, 1173 (1967).
- ¹⁸ F. WILKINSON et J.T. DUBOIS
J. Chem. Phys. 48, 2651 (1968).
- ¹⁹ M. KOIZUMI, Y. IKEDA et T. IWAOKA
J. Chem. Phys. 48, 1869 (1968).
- ²⁰ A. KIRA, S. KATO et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Japon 39, 1221 (1966).
- ²¹ A. KIRA et M. KOIZUMI
Ibid. 40, 2486 (1967).
- ²² D.G. WHITTEN et Y.J. LEE
J. Amer. Chem. Soc. 93, 961 (1971).
- ²³ M. KOIZUMI, Y. IKEDA et H. YAMOSHITA
Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1056 (1968).
- ²⁴ Y. NIYASHITA, S. NIIZUMA, H. KOKUBUN et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3435 (1970).

- 25 M. KOIZUMI, S. NIIZUMA et M. NIYASHITA
Z. Phys. Chem. N.F. 71, 165 (1970).
- 26 S. NIIZUMA, Y. IKEDA et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Japan 40, 2249 (1967).
- 27 M. HOSHINO, S. NIIZUMA et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Japan 45, 2988 (1972).
- 28 M. HOSHINO et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Japan 46, 745 (1973).
- 29 A. KIRA et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Japan 42, 625 (1969).
- 30 V. ZANKER, E. EHRARDT et H.H. MANTISCH
Z. Chem. Phys. N.F. 58, 1 (1968).
- 31 S.L. LADNER et R.S. BECKER
J. Phys. Chem. 67, 2481 (1963).
- 32 V. ZANKER et G. PRELL
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 791 (1969).
- 33 A. WELLER
Electrochem. 61, 956 (1957).
A. WELLER
Prog. React. Kinet. 1, 189 (1961).
- 34 G. JACKSON et G. PORTER
Proc. Roy. Soc., Ser. A, 260, 13 (1961).
- 35 J.W. HAPP, J.A. FERGUSON et D.G. WHITTEN
J. Org. Chem. 37, 1485 (1972).
- 36 A. LEDWITH, P.J. RUSSEL et L.H. SUTCLIFFE
Chem. Commun. 964 (1971).

- ³⁷ A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Chem. Commun. 1207 (1972).
- ³⁸ F.R. STERMITZ, C.C. WEI et W.H. HUANG
Chem. Commun. 482 (1968).
- ³⁹ A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et G. ALLAN
Can. J. Chem. 51, 21, 3508 (1973).
- ⁴⁰ A. ETIENNE et A. STAEHELIN
Bull. Soc. Chim. 748 (1954).
- ⁴¹ V. ZANKER et F. MADER
Chem. Ber. 93, 850 (1960).
- ⁴² A. KELLMANN
J. Chim. Phys. 63, 949 (1966).
- ⁴³ Nous remercions le Docteur M. CHE, de l'Institut National de la Catalyse de Lyon, pour la mesure du facteur g.
- ⁴⁴ R. LIVINGSTONE et H. ZELDES
J. Chem. Phys. 44, 3, 1245 (1966).
- ⁴⁵ Nous remercions le Docteur J.P. QUAGHEBEUR, du laboratoire du Dr. CHACHATY (C.E.A. de Saclay), pour la mesure de ces facteurs g.
- ⁴⁶ R.N. DIXON et R.O.C. NORMAN
J. Chem. Soc. 4859 (1964).
- ⁴⁷ Handbook of Photochemistry (édité par L. MUROV), Dekker, N.Y. 1973.
- ⁴⁸ a) D.F. EVANS
J. Chem. Soc. 1351 (1957).
b) L. GOODMAN et R.W. MARREL
J. Chem. Phys. 30, 1131 (1959).

- 49 F.J. ADRIAN
J. Chem. Phys. 54, 3912 (1971).
- 50 G.L. CLOSS
XXIIIrd Int. Congr. Pure Appl. Chem. 4, 19 (1971).
- 51 A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU et A. LABLACHE-COMBIER
Tetrahedron 31, 2255 (1975).
- 52 L. SALEM
J. Amer. Chem. Soc. 96, 3486 (1974).
- 53 a) N. MATAGE, Y. KAIFU et M. KOIZUMI
Bull. Chem. Soc. Japan 29, 373 (1956).
b) E.J. BOWEN, N.J. HOLDER et G.B. WODDGER
J. Phys. Chem. 66, 2491 (1962).
- 54 R. LIN et E.C. LIM
J. Chem. Phys. 57, 605 (1972).
- 55 a) A. KELLMANN
J. Phys. Chem. 81, 12, 1195 (1977).
b) K. KIKUCHI, K. UJISI-IE, Y. MIYASHITA et H. KOKUBUN
Bull. Chem. Soc. Japan 50, 879 (1977).
c) K. UJI-IE, K. KASAMA, K. KIKUCHI et H. KOKUBUN
Chem. Letters 274 (1978).
- 56 M.A EL-SAYED
J. Chem. Phys. 38, 2834 (1963).
- 57 A. KELLMANN et L. LINDQUIST
"The Triplet State", A.B. Zahlan ed., Cambridge University Press, p. 439 (1967).
- 58 A. HUDSON et H.A. HUSSAIN
Mol. Phys. 16, 199 (1969).
- 59 a) B. CLIN et B. LEMANCEAU
C.R. Acad. Sc. Paris, série D, 271, 788 (1970).
b) J. ANDRE, P. JACQUIGNON, F. PERIN et N.P. BUU-HOI
Bull. Soc. Chim. 11, 3909 (1970).

- 60 M. COCIVERA
J. Amer. Chem. Soc. 90, 3261 (1968).
- 61 V.A. KALIBACHUK et V.S. KUTS
Theor. Eksp. Khim. 7, 846 (1971).
- 62 J. BARGON et K.G. SEIFERT
Ber. Buns. Gesells. 78, 11, 1180 (1974).
- 63 E. VANDER DONCKT, R.H. MARTIN et F. GEERTS-EVRARD
Tetrahedron 20, 1495 (1964).
- 64 G.M. BADGER, R.S. PIERCE, J.H. RODDA et I.S. WALKER
J. Chem. Soc. 3151 (1954).
- 65 P.H. KASAI, E. HEDAYA et E.B. WHIPPLE
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4364 (1969).
- 66 G.L. CLOSS et S.G. BOXER
Chem. Phys. Letters 2, 8, 529 (1968).
- 67 M. COCIVERA
J. Amer. Chem. Soc. 97, 3268 (1975).
-

CHAPITRE V

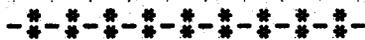


PHOTO-C.I.D.N.P. DE QUELQUES DIAZANAPHTALENES

--0000000--

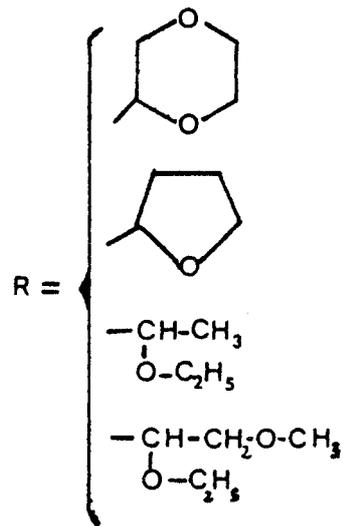
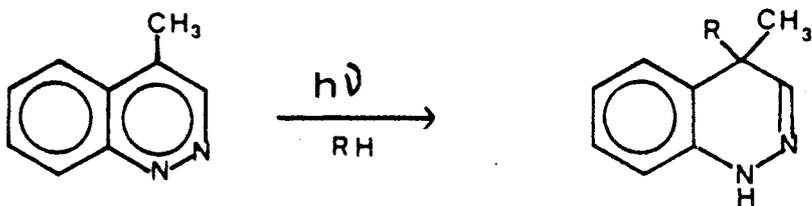
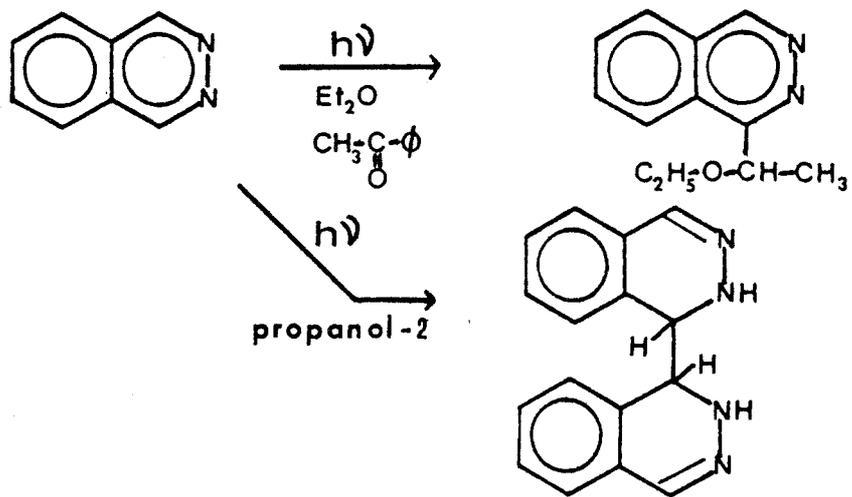
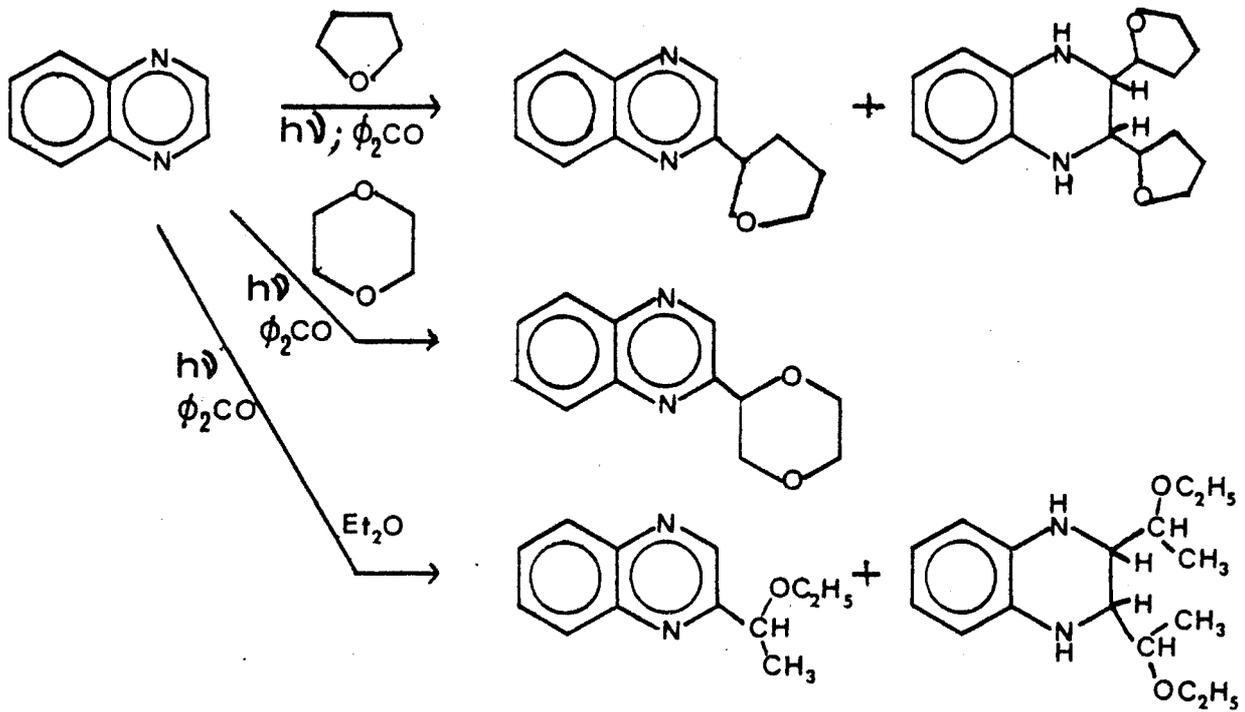
Tous les résultats rapportés dans le chapitre précédent ont mis en évidence la complémentarité entre les techniques de C.I.D.N.P. et de R.P.E.. Ils ont en effet permis de confirmer d'une part, et de compléter d'autre part, ceux obtenus par A. CASTELLANO¹ lors de l'étude des dérivés de l'acridine. Cette équipe ayant abordé une nouvelle étude par R.P.E. des réactions de photosubstitution de différents diazanaphtalènes, il nous a semblé intéressant de mener une étude comparable en C.I.D.N.P..

Les réactions photochimiques de ces composés ont fait l'objet de nombreuses études tant chimiques que spectroscopiques², que nous allons résumer rapidement.

I - PRINCIPAUX RÉSULTATS PHOTOCHIMIQUES CONCERNANT DIFFERENTS DIAZANAPHTALENES -

1° - QUINOXALINE -

L'essentiel des études de photosubstitution de la quinoxaline a été effectué dans des solvants de type éther-oxyde. SCHMID et coll.³ ont surtout travaillé en présence de sensibilisateur (benzophénone) ; selon la nature de l'éther utilisé comme solvant, ils obtiennent des produits de photosubstitution mais aussi des produits de photoaddition. Les éthers utilisés sont le tétrahydrofurane, le paradioxane et l'éther éthylique. Les produits obtenus sont représentés sur le schéma V.1. En absence de photosensibilisateur la quinoxaline irradiée dans le tétrahydrofurane conduit surtout à des goudrons, on n'observe pas la formation de produits d'addition, ni de photosubstitution.



BUS
LILLE

SCHEMA V.1

B. PLANCKAERT⁴ a montré que la quinoxaline irradiée dans l'éther, en absence de benzophénone et sous courant d'azote, permet l'isolement de deux produits de photosubstitution : 1'(éthoxy-1 éthyl)2-quinoxaline et en proportions plus faibles l'éthyl-2 quinoxaline. En solution dans le cyclohexane et irradiée dans les mêmes conditions, on obtient de la cyclohexyl-2 quinoxaline ainsi qu'une faible quantité de bicyclohexyle. Si la réaction se fait sous courant d'oxygène, le rendement en produit de substitution diminue alors qu'il se forme, en plus du bicyclohexyle, du cyclohexanol et de la cyclohexanone.

2° - PHTALAZINE -

La phtalazine est inactive photochimiquement lorsqu'elle est irradiée en solution dans le cyclohexane ou en solution dans l'éther. Ce n'est qu'en présence d'une cétone qu'elle est photosubstituée par un solvant hydrogéné. Lors de l'irradiation d'une solution 0,2M de phtalazine dans l'éther contenant 0,02M d'acétophénone, il se forme un photoproduit : 1'(éthoxy-1 éthyl)-1 phtalazine avec un rendement de 10% (schéma V.1)⁵.

Cependant, comme les monoazines bicycliques, elle conduit à la formation d'un dimère par irradiation dans le propanol-2 (schéma V.1)⁶.

3° - CINNOLINE -

Comme dans le cas de la phtalazine, la présence d'une cétone est nécessaire pour qu'une réaction de photosubstitution puisse avoir lieu. Ainsi, la méthyl-4 cinnoline, irradiée en présence de benzophénone en solution dans différents éthers, conduit à la formation de produits de photoaddition ayant la structure de dérivés dihydro en 1,4³. L'ensemble des résultats décrits se trouve rassemblé dans le schéma V.1.

De l'ensemble des résultats chimiques que nous venons d'exposer, il importe de dégager une idée générale fondamentale : il semble que les réactions de photosubstitution et de photoaddition soient intimement liées. En effet, dans de nombreux cas, il se forme simultanément, au cours de la même réaction, à la fois un produit d'addition et un produit de substitution. Cette hypothèse paraît tout à fait plausible si l'on admet que le produit de substitution dérive d'un produit d'addition instable qui s'aromatise.

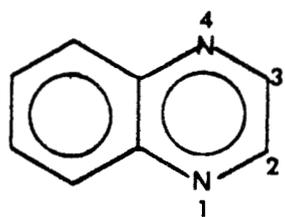
D'autre part, J.P. CATTEAU⁷ et A. CASTELLANO¹ ont effectué les études R.P.E. des réactions de photosubstitution et photoaddition de dérivés aromatiques à six chaînons mono ou diazotés en solution dans des hydrocarbures, éthers ou alcools neutres.

Dans ces conditions, les réactions de l'ensemble des hétérocycles azotés s'effectuent à partir d'un même intermédiaire radicalaire, le radical N-H semiquinonique. Le mode de formation de ce radical diffère selon la configuration de l'état excité réactif, singulet ou triplet. Ils ont en effet montré que, lorsque l'état réactif est de nature $n\pi^*$, état pouvant être le cas échéant en équilibre avec un état de configuration $\pi\pi^*$, l'intermédiaire réactionnel est alors obtenu par arrachement d'un atome d'hydrogène du solvant par le soluté photoexcité selon un processus monophotonique. Les monoazines et les méta- et paradiazines mono et polycycliques réagissent photochimiquement par ce mécanisme. De plus, lorsque la réaction a lieu à partir d'un état de configuration $\pi\pi^*$, le radical N-H se forme alors par une réaction de transfert d'électron entre le solvant et l'azine monoprotonée, photoexcitée dans un état triplet de haute énergie. Pour que la réaction puisse avoir lieu, deux photons doivent intervenir dans ce processus. En milieu neutre, seules les orthodiazines polycycliques réagissent de cette manière.

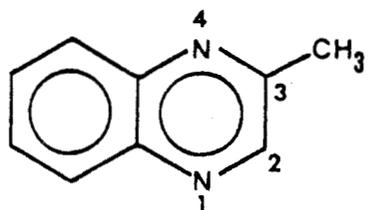
II - PHOTO-C.I.D.N.P. DE QUELQUES DIAZANAPHTALÈNES -

Nous nous sommes surtout intéressés aux composés suivants dont les formules sont regroupées dans le Tableau V.1. Ce sont : la quinoxaline (II), la méthyl-3 quinoxaline (III), la diméthyl-2,3 quinoxaline (IV), la quinazoline (V), la phtalazine (VI) et la cinnoline (VII). Les spectres d'absorption de ces produits sont représentés sur la figure V.1⁸. Ces produits ont donc été irradiés dans les mêmes conditions que les acridines du chapitre précédent.

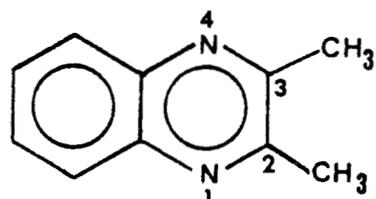
Nous exposerons tout d'abord les résultats obtenus lors de l'irradiation dans le benzène deutéré, puis ceux obtenus dans les alcools et les éthers.



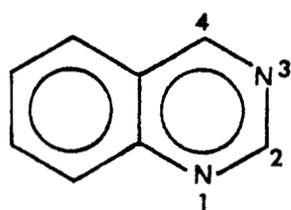
II



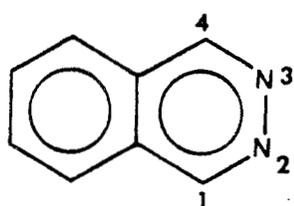
III



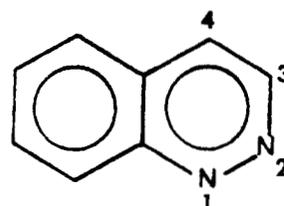
IV



V



VI



VII

TABLEAU V.1



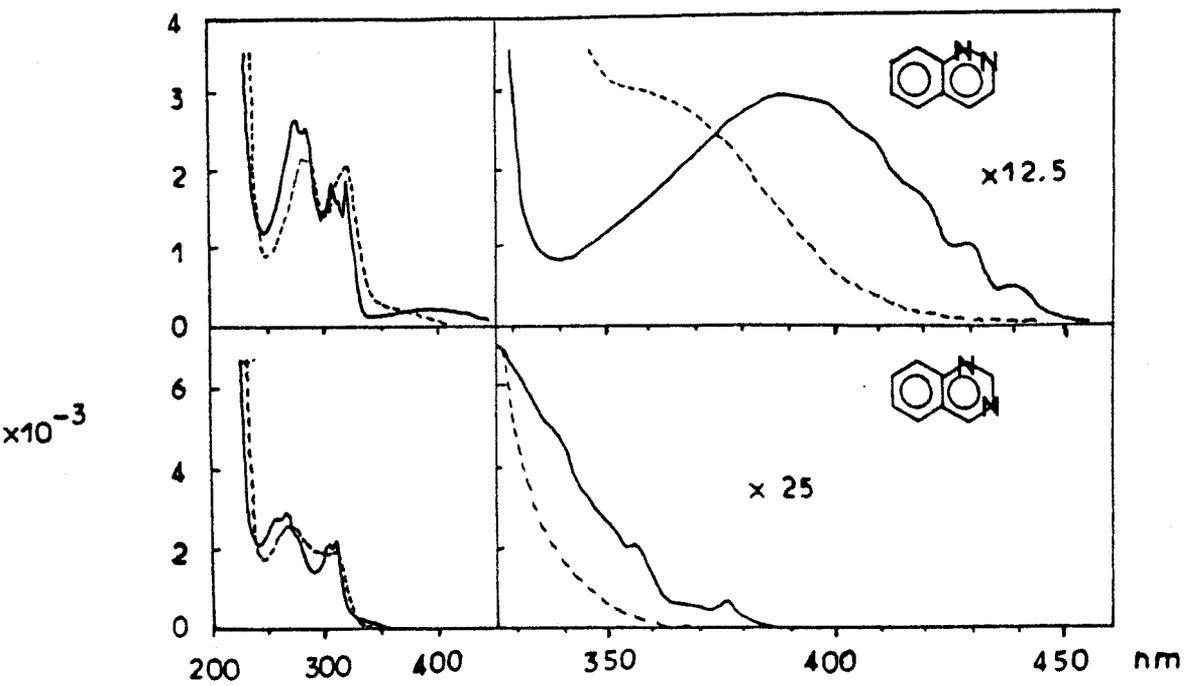
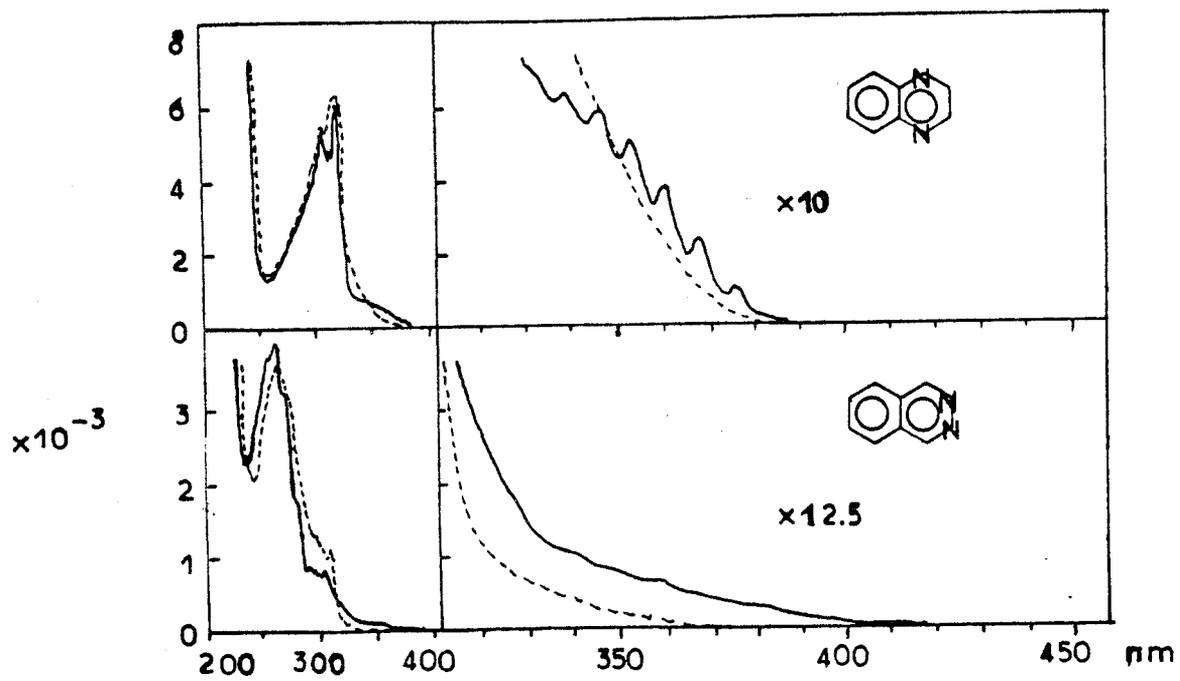


FIGURE V.1



1° - POLARISATIONS OBTENUES LORS DE L'IRRADIATION DES DIAZANAPHTALENES DANS LE BENZENE DEUTERE -

Les solutions de diazanaphtalènes ont été irradiées dans la sonde du C 60 HL (voir Partie Expérimentale, Chapitre VI) dans des tubes de quartz après avoir été dégazées (10^{-5} mm de Hg). Les polarisations observées sont résumées dans le tableau V.2 et ne proviennent que des composés initiaux. Aucune autre polarisation provenant soit du solvant, soit d'un nouveau produit, n'a été observée. D'autre part, les mêmes polarisations ont été mises en évidence lorsque la réaction a lieu dans un autre solvant, l'acétonitrile (CD_3CN), à condition d'utiliser des tubes en quartz et de dégazer préalablement les solutions. Nous avons aussi effectué des expériences en présence de biacétylène (voir Chapitre IV) en utilisant un filtre approprié qui permet d'exciter le biacétylène sans irradier les diazanaphtalènes. Dans ces conditions, nous avons observé les mêmes polarisations que celles obtenues dans C_6D_6 . De plus, lorsque l'on irradie ces solutions dégazées en présence de rubrène, utilisé ici comme inhibiteur de triplet avec un filtre permettant d'exciter les diazanaphtalènes sans irradier le rubrène, ces polarisations ne sont plus observées.

Ces expériences de sensibilisation et d'inhibition nous permettent donc de dire que l'état excité responsable de ces polarisations est un état triplet. Toutes ces manipulations ont été faites dans un spectromètre à onde continue dont la sonde n'est pas très accessible. Le système optique utilisé (cf. Chapitre VI) ne permet donc pas une transmission optimale de l'énergie lumineuse jusqu'à l'échantillon. Etant donné le spectre d'absorption des produits utilisés, une amélioration notable de cette transmission qui permettrait de bénéficier d'une plus grande énergie lumineuse U.V. au niveau de l'échantillon se traduirait par des polarisations plus nettes. Ceci a été possible en utilisant un spectromètre W.P. 80 dont la sonde est nettement plus accessible pour l'irradiation (voir Chapitre VI). Nous avons donc refait les expériences précédentes, toujours en tube de quartz, mais sans dégazage préalable. Nous avons obtenu exactement les mêmes résultats que précédemment, sauf pour le H_4 de V qui présente de l'émission, mais ceci peut être dû à la différence de valeur du champ magnétique de l'expérience, comme nous le verrons plus loin. Nous avons aussi mis en évidence de l'émission pour les protons H_1 et H_4 de VI. Le fait d'obtenir ces polarisations sans dégazage montre que le montage optique utilisé transmet beaucoup plus d'énergie au système que celui utilisé dans le C 60 HL. Dans ces conditions, la concentration en intermédiaires excités est beaucoup plus forte et est beaucoup moins sensible à la concentration d'oxygène contenu

TABLEAU V.2 : POLARISATIONS OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION
DES DIAZANAPHTALENES DANS LE BENZENE DEUTERE

A : Absorption ; E : Emission ; N : Aucune polarisation ;
s : singulet

PRODUITS	PROTONS	δ (ppm)	POLARISATION
II	H ₂ , H ₃	8,30	s. A
III	H ₂	8,30	s. A
	-CH ₃	2,25	s. E
IV	-CH ₃	2,25	s. E
V	H ₂	9	s. A très forte
	H ₄	9,50	s. A
VI	H ₁ , H ₄	9,20	N
VII	H ₃	9	N
	H ₄	8,50	N



dans le solvant. Les polarisations étant plus longues à apparaître, il semble qu'il se produit un dégazage chimique de la solution.

Le fait de dégazer les solutions permet d'obtenir plus rapidement des polarisations plus importantes.

En ce qui concerne l'interprétation de ces résultats, nous nous heurtons au même problème que celui rencontré dans le chapitre IV lors de l'irradiation des diverses acridines dans le benzène deutéré, à savoir que les polarisations observées ne peuvent pas être expliquées par la théorie de la paire radicalaire.

Nous avons alors effectué des irradiations de ces produits dans des solvants donneurs de protons pour compléter la comparaison du comportement des diazanaphtalènes avec celui des acridines.

2° - PHOTO C.I.D.N.P. DE DIAZANAPHTALENES DANS LES ALCOOLS :

a) Etudes réalisées dans la sonde d'un spectromètre :

Toutes les expériences menées dans le C 60 HL n'ont pas permis de mettre en évidence de polarisations pour les différents diazanaphtalènes étudiés. Seule la quinoxaline (II) irradiée en tube de quartz dans le méthanol et l'éthanol a montré une émission très nette pour la résonance du proton H_2 . Nous expliquons cette absence de polarisation par le manque de puissance lumineuse dans la bande d'absorption des produits étudiés. Nous avons donc refait ces irradiations dans la sonde du WP 80 et dans ces conditions nous avons obtenu dans le méthanol d_4 les résultats regroupés dans le tableau V-3. D'autre part, lors de l'irradiation de ces composés dans l'éthanol, nous avons observé non seulement les mêmes polarisations que celles obtenues dans la zone des aromatiques dans le méthanol d_4 , mais encore un quadruplet du premier ordre situé vers 9,7 ppm correspondant au proton aldéhydique de l'acétaldéhyde et ceci pour tous les diazanaphtalènes étudiés (voir figure V.2). Le WP 80 travaillant en mode pulsé, il faut apporter beaucoup de précautions quant à l'exploitation des polarisations dues à l'effet de multiplet. Ces effets sont obtenus pour des angles de pulse inférieurs à 20° et sont annulés pour des angles de 90° ; dans ce cas, seul subsiste l'effet net. Nous avons donc fait les expériences précédentes dans l'éthanol pour deux valeurs d'angles de pulse : pour un angle de 15° nous avons obtenu un multiplet AE et pour un angle de 90° nous n'avons observé aucune polarisation pour le quadruplet de l'acétaldéhyde. Ce résultat permet d'affirmer, comme dans le cas de l'acridine, la participation d'un radical R^\cdot provenant du solvant à la réaction photochimique de ces différents

TABLEAU V.3 : POLARISATIONS OBSERVEES LORS DE L'IRRADIATION
DES DIAZANAPHTALENES DANS CD₃OD

A : Absorption ; E : Emission ; s : singulet

PRODUITS	PROTONS	δ(ppm)	POLARISATION
II	H ₂ , H ₃	8,87	s. E
III	H ₂	8,85	s. E
	-CH ₃	2,75	s. A
IV	-CH ₃	2,70	s. A faible
V	H ₂	9,40	s. A
	H ₄	9,17	s. E
		6,54	massif E
		4,70	massif E
		9,64	s. E
VI	H ₁ , H ₄	9,62	s. E
VII			Aucune polarisation observée



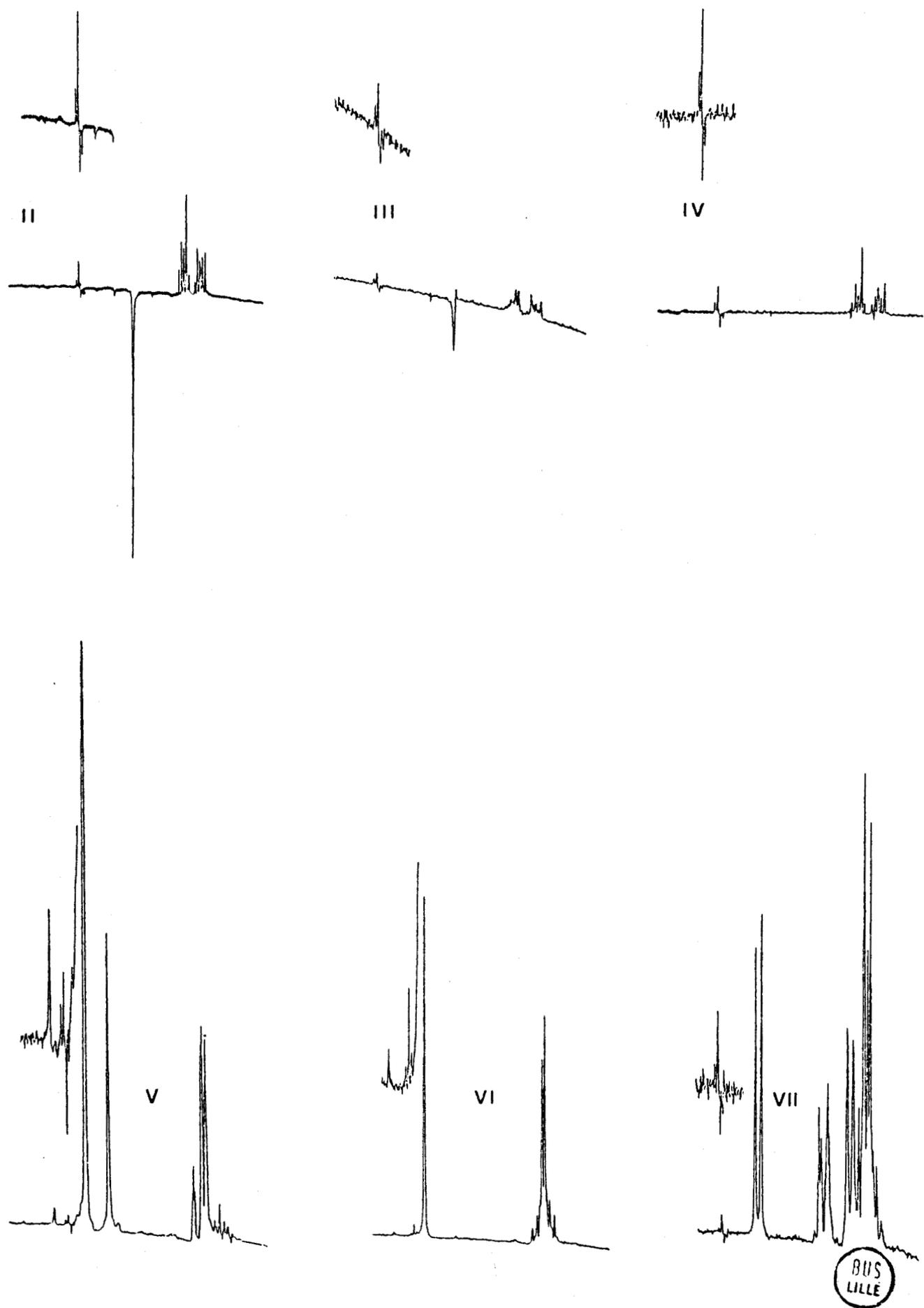


FIGURE V.2

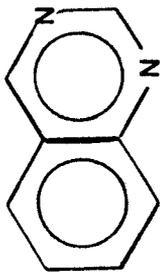
Spectres obtenus lors de l'irradiation des différents diazanaphthalènes dans l'éthanol

diazanaphtalènes. Nous n'avons pas pu mettre en évidence de polarisations provenant des produits d'addition du solvant sur ces composés, sauf pour la quinazoline V. Le spectre obtenu lors de l'irradiation de V dans le méthanol d_4 présente en effet un massif composé de trois raies en émission à 4,7 ppm et un massif en émission à 6,54 ppm (figure V.3). D'après les déplacements chimiques relevés, deux des raies du massif à 4,7 ppm pourraient correspondre aux produits d'addition du solvant en position 2 et 4 et la troisième située à champ plus haut à la dihydro-1,2 ou 1,4-quinazoline. Le massif situé à 6,54 ppm pourrait quant à lui être attribué aux protons des groupements N-H de ces différents composés. Il est très difficile de pouvoir attribuer avec certitude de telles résonances car les produits dihydro dont elles proviennent sont très instables et n'ont pratiquement jamais été isolés, tout au moins dans le cas du méthanol et de la quinazoline.

Le peu de résultats obtenus lors de l'irradiation des diazanaphtalènes dans les alcools ne nous permet pas de proposer un schéma réactionnel complet. Cependant, nous pourrions déjà écrire que la paire radicalaire principale est créée par abstraction d'un atome d'hydrogène du solvant par le diazanaphtalène excité et ceci grâce à la mise en évidence d'acétaldéhyde lorsque la photoréaction se fait dans l'éthanol. En effet, en appliquant la règle de KAPTEIN relative à l'effet de multiplet, la phase AE permet de dire que l'acétaldéhyde est formé par dismutation de la paire radicalaire $\overline{R}\cdot R^{\cdot F}$ ($R^{\cdot} = \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$, $a_{\text{H}\beta} > 0$, $a_{\text{H}\alpha} < 0$, $J_{\alpha\beta} > 0$, $\sigma_{ij} > 0$, $\text{AE} \rightarrow \Gamma_m < 0$, donc μ doit être > 0 , ce qui correspond bien à $\mu > 0$, paire F et $\epsilon > 0$, produit de cage).

b) Etudes réalisées à champ magnétique variable dans un électroaimant auxiliaire :

Pour essayer de compléter le peu de résultats obtenu pour ces diazanaphtalènes, nous avons pensé réaliser les irradiations précédentes dans un électroaimant auxiliaire situé près de l'appareil de R.M.N., la configuration d'un tel montage permettant une concentration optimale de l'énergie lumineuse de la source sur l'échantillon et une faible absorption des U.V. par utilisation d'un système optique beaucoup plus simple que précédemment (cf. Chapitre VI). Lorsque l'échantillon a été irradié pendant un certain temps, il est transféré rapidement à l'intérieur de la sonde du spectromètre R.M.N., ce qui permet d'enregistrer une partie de son spectre. C'est ainsi que par enregistrement successif de petites parties de spectres (pratiquement ppm par ppm) nous sommes arrivés à reconstituer les spectres entiers. Nous avons effectué ces expériences pour deux valeurs de champs extrêmes, dans un champ magnétique de 30G d'une



DANS CD_3OD

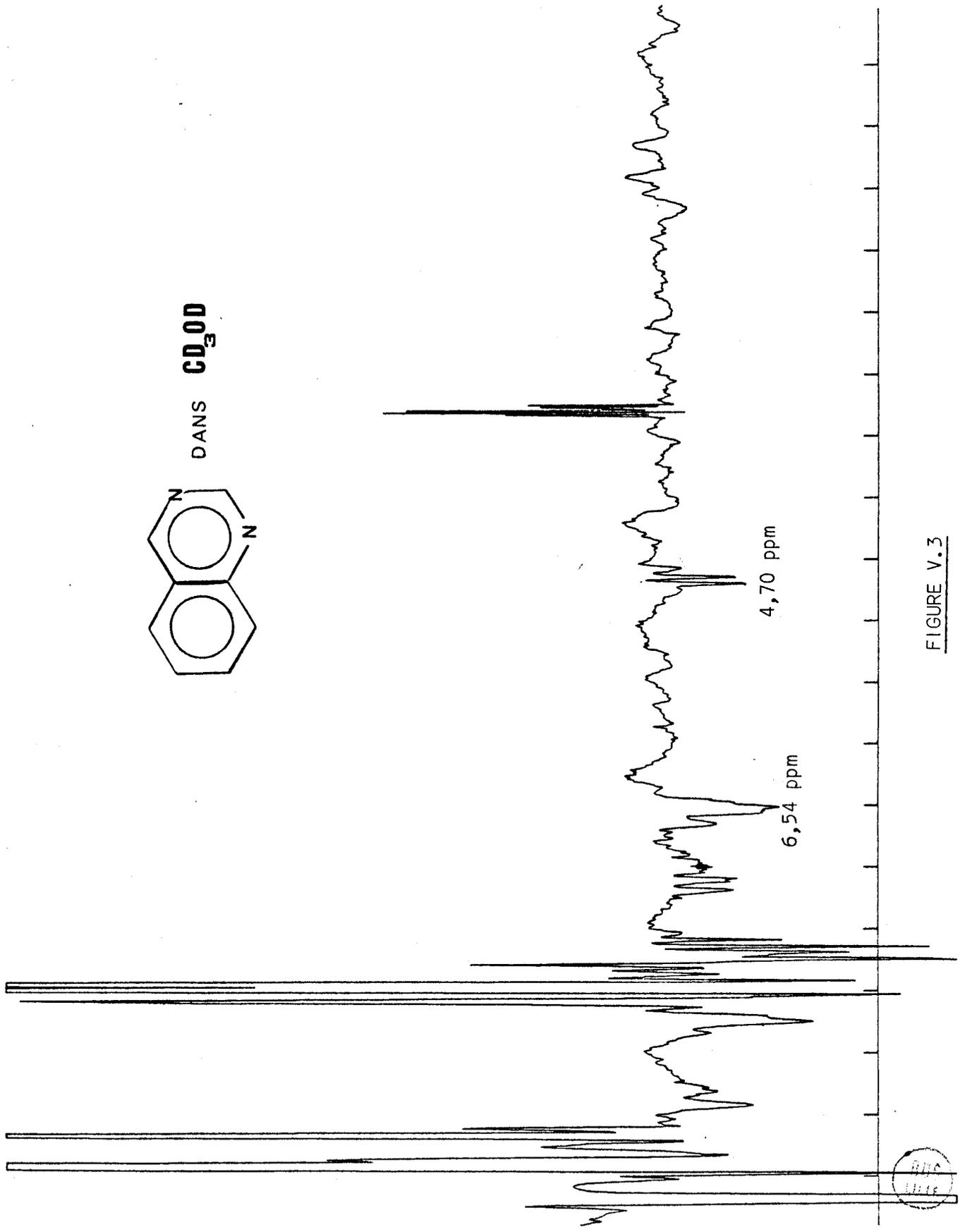


FIGURE V.3

part et de 12000G d'autre part. Les spectres ainsi obtenus sont représentés sur les figures V.4 à V.9 pour les différents diazanaphtalènes étudiés. Dans ces figures, le spectre A correspond au spectre R.M.N. du produit étudié avant irradiation dans CD_3OD , le spectre B est celui obtenu après transfert suivant une irradiation de 45 sec. dans un champ magnétique de 30 gauss et le spectre C est obtenu dans les mêmes conditions que précédemment mais dans un champ magnétique de 12000 gauss. Les petites flèches indiquent d'une part le début de l'enregistrement et d'autre part le sens du balayage.

Les polarisations observées sont résumées dans le tableau V.4 et celui-ci nous permet de constater plusieurs faits intéressants :

α) Pour les irradiations à 12000 gauss : Les polarisations ne sont observées que pour les diazanaphtalènes comme dans le cas des irradiations faites dans le spectromètre. Ces polarisations sont identiques mais beaucoup plus fortes que celles obtenues directement dans la sonde. Il faut noter cependant que le H_4 de V présente ici de l'absorption alors qu'il montrait de l'émission dans le WP 80 (tableau V.3). D'autre part, dans le cas de la cinnoline VII, aucune polarisation n'est observée. Ces résultats confirment donc ceux recueillis dans le spectromètre et n'apportent pas de renseignements supplémentaires, mais ils montrent que la méthode de l'aimant auxiliaire est satisfaisante.

β) Dans le cas des irradiations faites à 30 gauss : Les résultats sont beaucoup plus intéressants. En effet, dans tous les cas, on peut mettre en évidence les polarisations des diazanaphtalènes de départ qui sont beaucoup plus intenses que celles observées à champ fort. On remarque que les protons de VII présentent des polarisations non observées à champ élevé. De plus, on note que les restes protonés du solvant (CHD_2OD , CH_2DOD et CD_3OH) montrent également dans tous les cas des émissions fortes. Ces polarisations dues au solvant prouvent donc bien son intervention dans la réaction photochimique sous forme radicalaire ($\dot{C}DHOD$, $\dot{C}H_2OD$ et $\dot{C}D_2OH$).

D'autre part, pour les composés II, III, IV et V, nous avons relevé d'autres polarisations, en particulier un massif en émission situé soit à 6,5 ppm (II, III et IV), soit à 7 ppm (V) qui peut être attribué aux groupements N-H des produits d'addition du solvant sur II, III, IV et V, produits dont les structures probables sont réunies dans le schéma V.2.

Au vu de ces structures, on peut attribuer les polarisations restantes de la manière suivante :

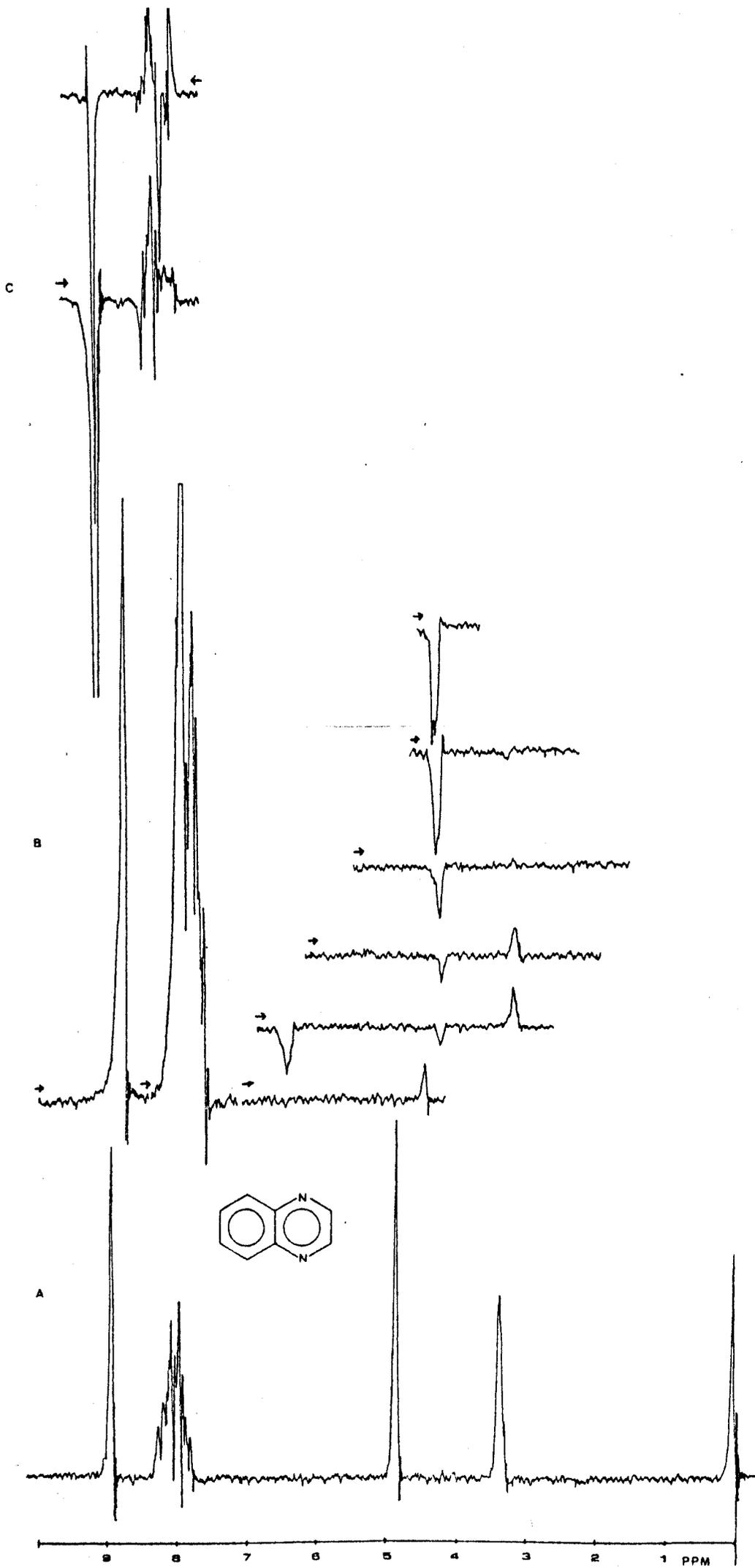
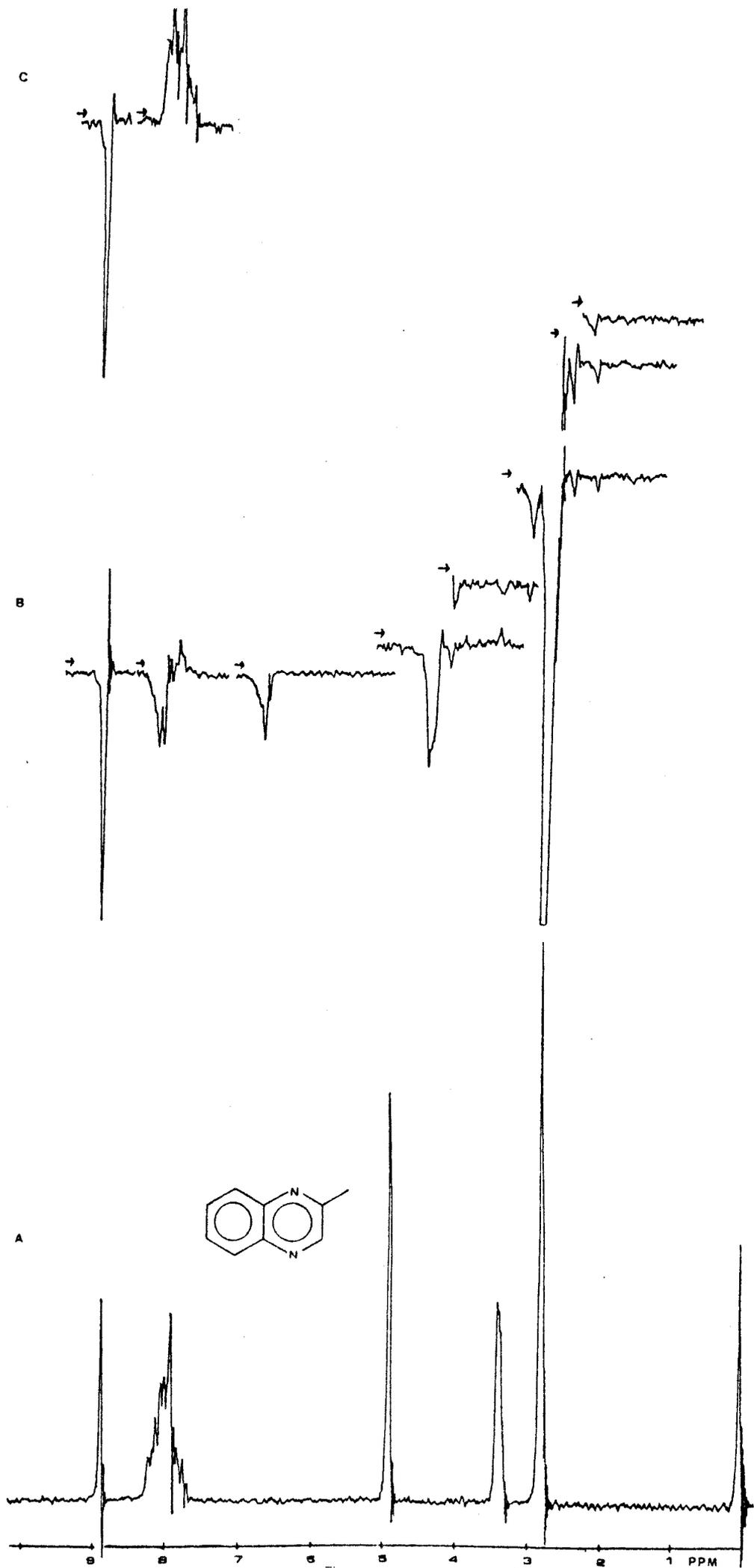


FIGURE 1



BUS
LILLE

FIGURE V.5

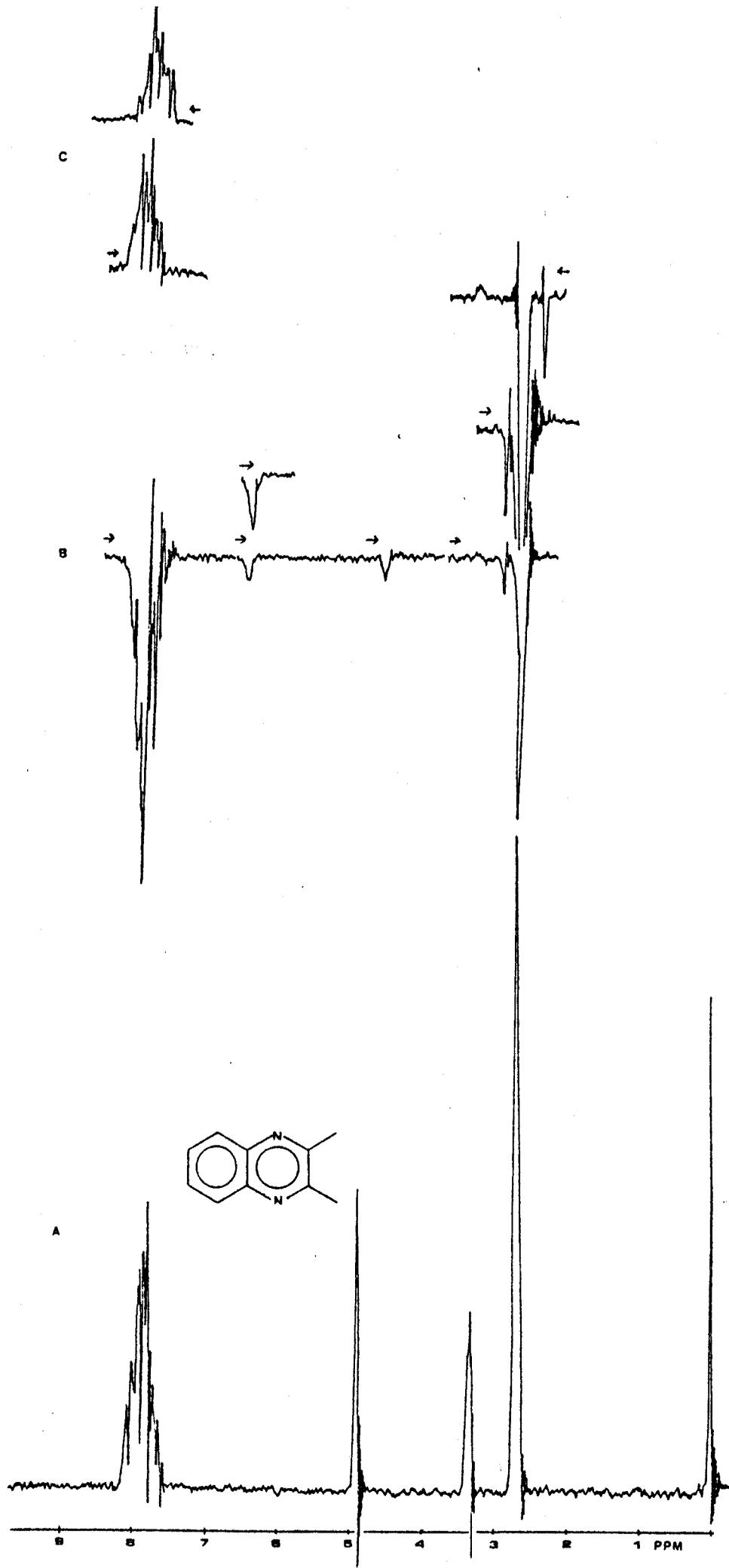
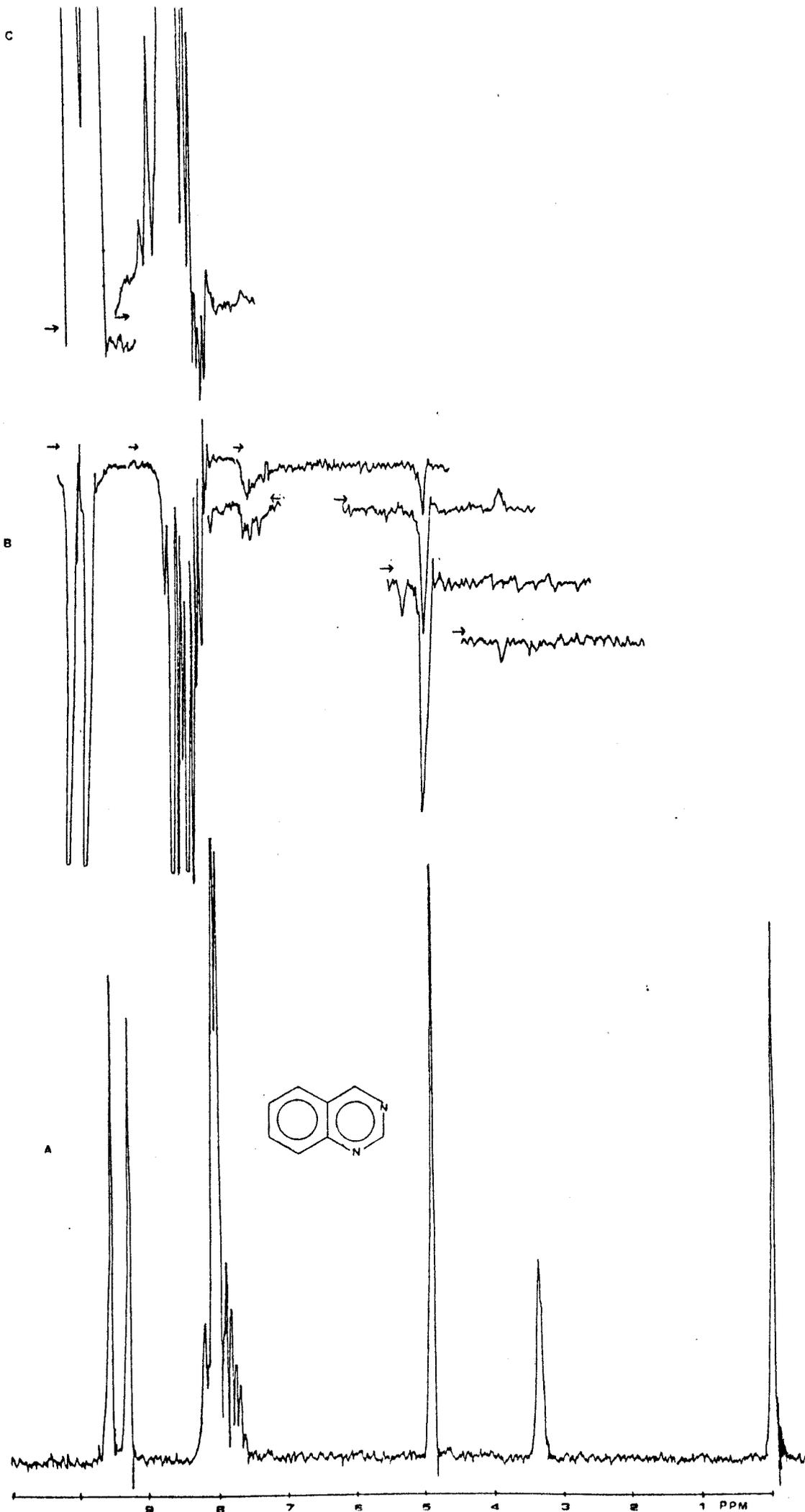
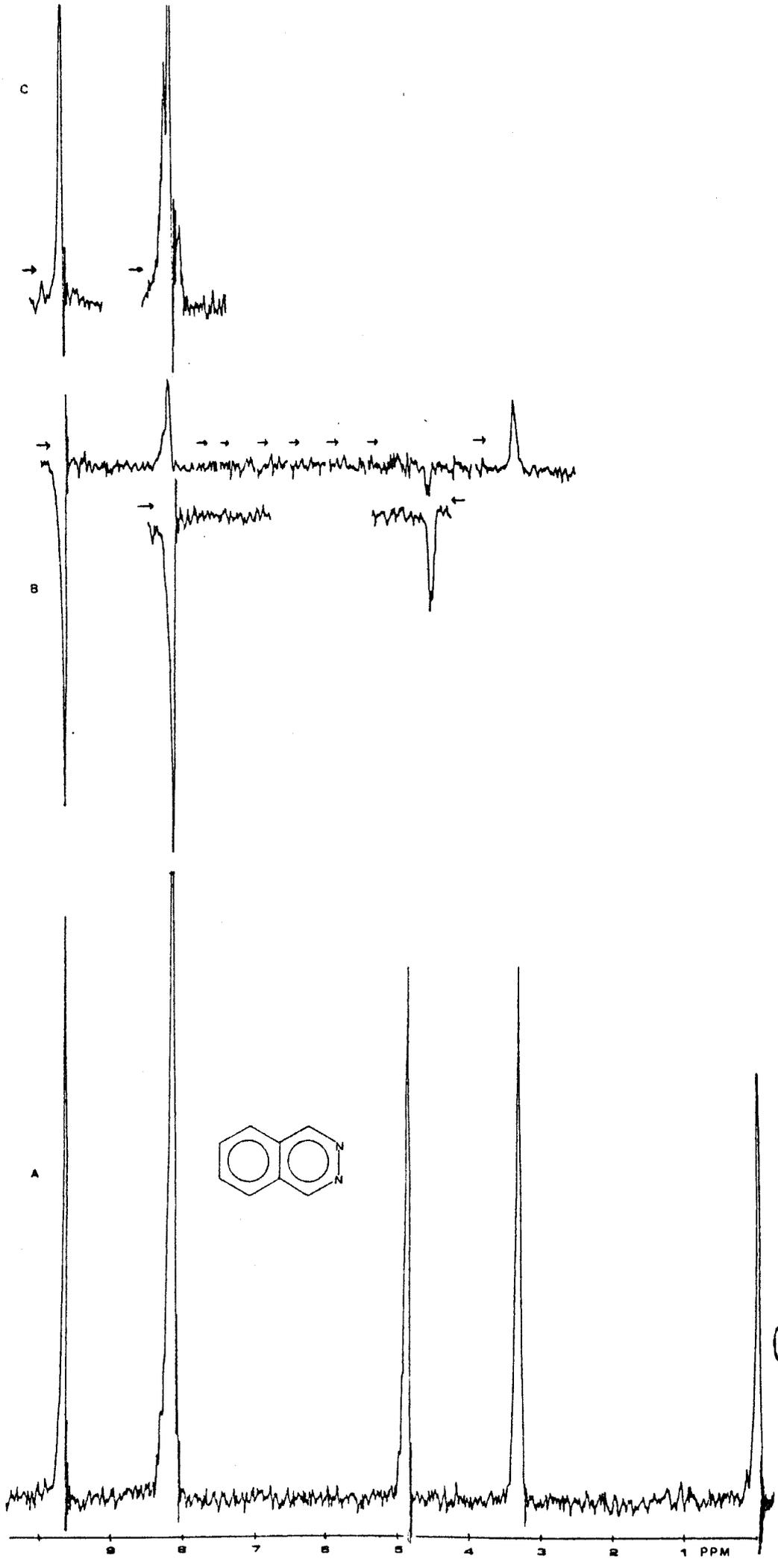


FIGURE V.6



BUS
LILLE

FIGURE V. 7



815
LILLE

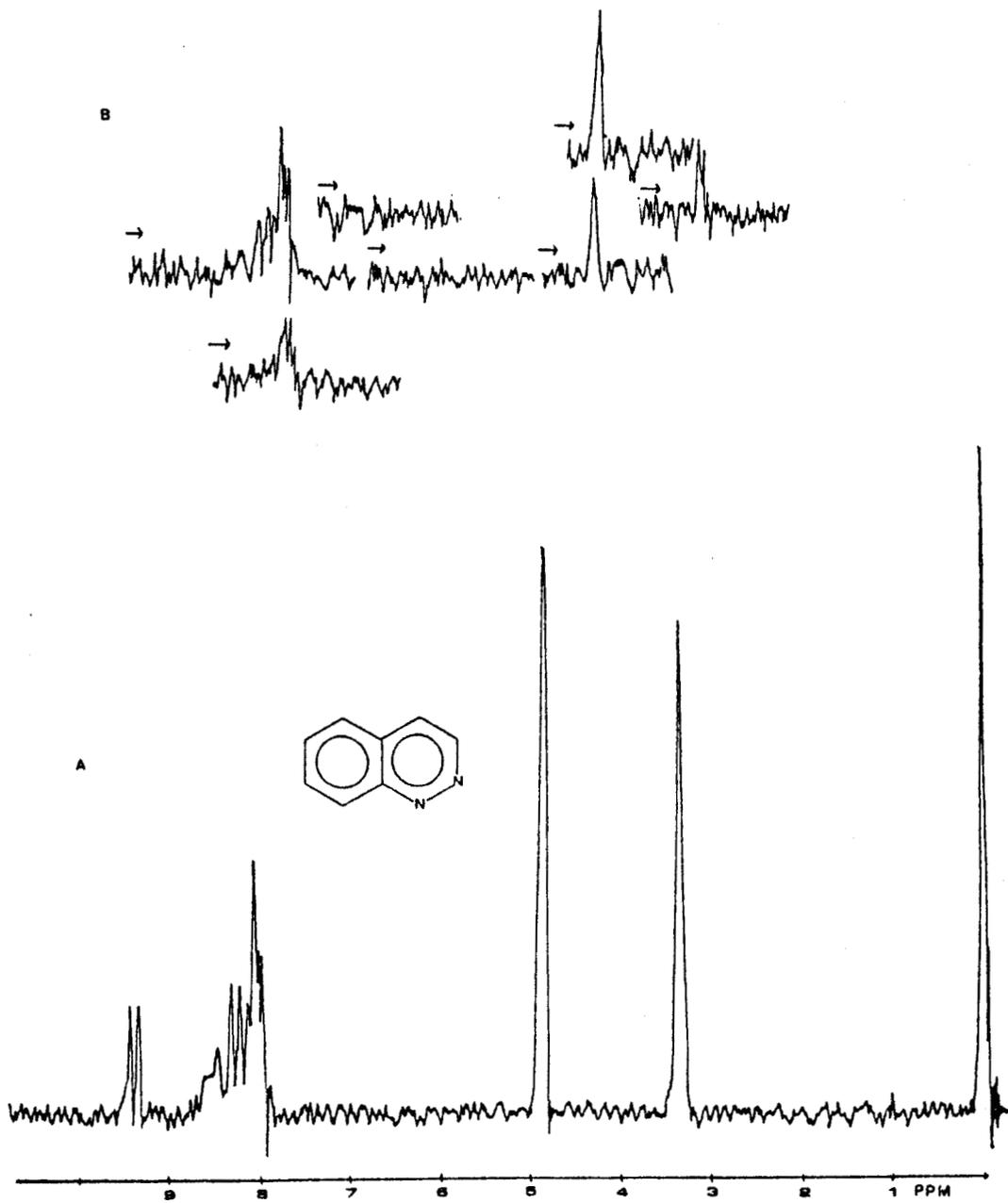


FIGURE V.9



TABLEAU V.4 : POLARISATIONS OBSERVEES APRES IRRADIATION DES DIAZANAPHTALENES DANS CD₃OD DANS UN AIMANT AUXILIAIRE

A : Absorption ; E : Emission ; s : singulet ; m : massif ; d : doublet

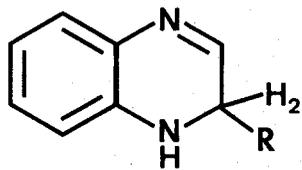
PRODUIT IRRADIE	POLARISATIONS OBSERVEES		
	30 Gauss	12000 Gauss	
II	H ₂ , H ₃ de II	9 ppm, s, A	9 ppm, s, E
	H aromatiques de II	8 ppm, m, A	8 ppm, m, EA
		6,5 ppm, m, E	
	- OH (solvant)	4,5 ppm, s, E	
		4,4 ppm, s, E	
	- CHD ₂ + - CH ₂ D (solvant)	3,35 ppm, m, E	
III	H ₂ de III	8,8 ppm, s, E	8,8 ppm, s, E
	H aromatiques de III	8 ppm, m, E	8 ppm, m, E(faible)
		6,6 ppm, m, E	
	-OH (solvant)	4,3 ppm, s, E	
		4 ppm, s, E	
	CH ₂ D + CHD ₂ (solvant)	3,35 ppm, m, E	
	- CH ₃ de III	2,75 ppm, s, E	2,75 ppm, s, A
		2,15 ppm, s, E	
IV	H aromatiques de IV	7,9 ppm, m, E	7,9 ppm, m, E(faible)
		6,5 ppm, m, E	
	- OH (solvant)	4,5 ppm, s, E	
	CH ₂ D + CHD ₂ (solvant)	3,35 ppm, m, E	
	- CH ₃ de IV	2,7 ppm, s, E	2,7 ppm, A(faible)



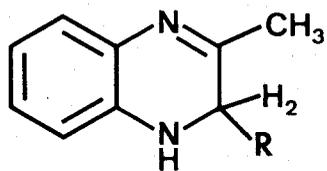
.../...

TABLEAU V 4 (suite)

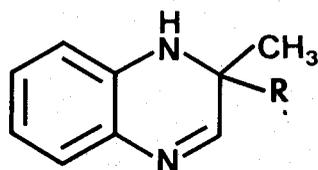
V	H ₂ de V	9,6 ppm, s, E	9,6 ppm, s, A (très forte)
	H ₄ de V	9,3 ppm, s, E	9,3 ppm, s, A (très forte)
	H aromatiques de V	8 ppm, m, E	8 ppm, m, A (très forte)
		7 ppm, m, E	
		4,8 ppm, s, E	
	OH (solvant)	4,5 ppm, s, E	
	CH ₂ D + CHD ₂ (solvant)	3,35 ppm, s, E	
VI	H ₁ , H ₄ de VI	9,6 ppm, s, E	9,6 ppm, s, E
	H aromatiques de VI	8,1 ppm, m, E	8,1 ppm, m, E
	OH (solvant)	4,6 ppm, s, E	
		4,55 ppm, s, E	
	CH ₂ D + CHD ₂ (solvant)	3,35 ppm, m, E	
VII	H ₃ de VII	9,4 ppm, d, E	
	H aromatiques de VII	8,2 ppm, m, E	
	- OH (solvant)	4,5 ppm, s, E	
	CH ₂ D + CHD ₂ (solvant)	3,35 ppm, m, E	



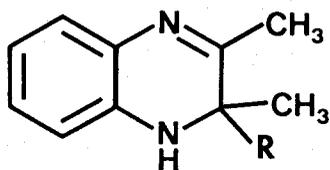
II_a



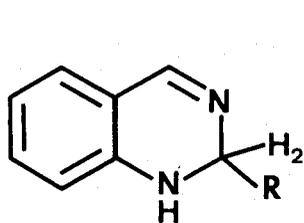
III_a



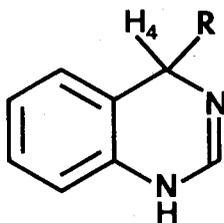
III_b



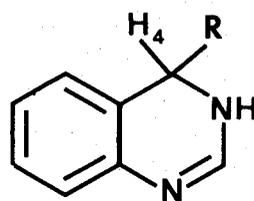
IV_a



V_a



V_b



V_c

SCHEMA V.2

H ₂ de II _a	à 4,4	ppm (E)
H ₂ de III _a	à 4	ppm (E)
CH ₃ de III _b	à 2,15	ppm (E)
H ₂ de V _a		
ou H ₄ de V _b }	à 4,8	ppm (E)
H ₄ de V _c		

Les valeurs des déplacements chimiques observés correspondent à celles calculées par incrémentation.

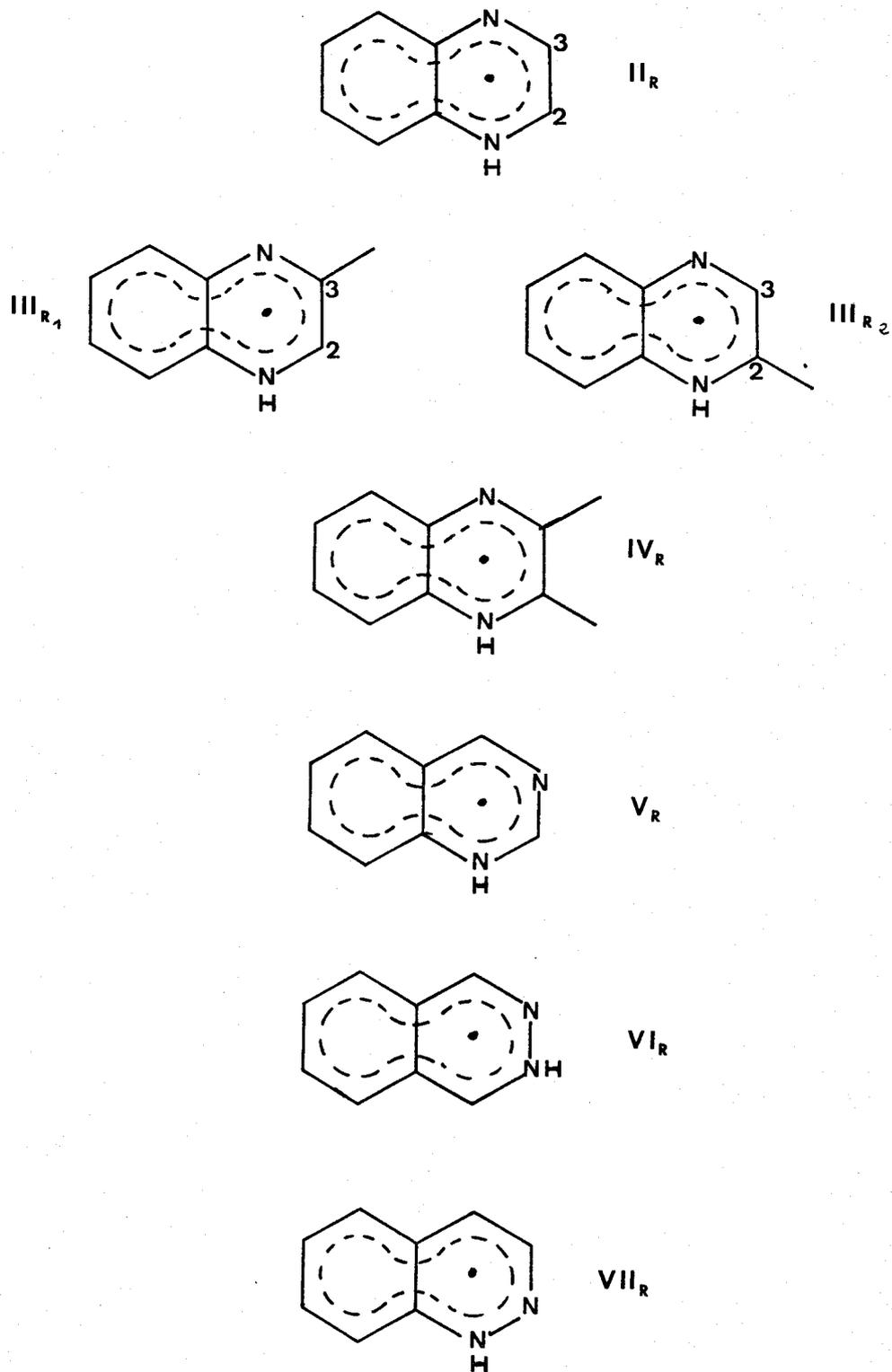
γ) Conclusion : Il ressort de ces résultats que la réaction photochimique de ces diazanaphtalènes dans les alcools se fait par l'intermédiaire d'une paire radicalaire obtenue, comme dans le cas de l'acridine, par abstraction d'un atome d'hydrogène du solvant par le diazanaphtalène excité. Les radicaux provenant de ces produits sont représentés sur le schéma V.3. Tous ces radicaux (excepté le V_R) ont été mis en évidence par R.P.E. lors de l'irradiation de ces diazanaphtalènes en matrice gelée de méthanol-d₄ et leurs paramètres (facteur g et densités de spin) ont été déterminés^{1,7}. Il convient donc maintenant d'essayer de déterminer, grâce à la règle de Den Hollander, relative au champ faible¹⁰, la multiplicité de la paire radicalaire. Cette règle très semblable à celle de Kaptein pour l'effet net s'exprime de la manière suivante :

$$\Gamma = \mu \varepsilon a_i \quad \left\{ \begin{array}{l} + \leftrightarrow \text{Absorption} \\ - \leftrightarrow \text{Emission} \end{array} \right.$$

où μ , ε et a_i sont définis comme dans le chapitre I.

Si l'on considère la polarisation (E) des différents adduits que nous avons décrits plus haut, on peut écrire $\mu \varepsilon a_i < 0$, comme $a_i < 0$, ceci implique $\mu \varepsilon > 0$; d'autre part, la formation de ces adduits se fait par recombinaison dans la paire principale donc $\varepsilon > 0$, donc μ doit être > 0 . La paire principale est donc formée dans un état Triplet.

Pour confirmer l'exactitude des renseignements tirés à partir de ces expériences menées en champ magnétique faible, nous avons repris la photoréaction de l'acridine dans le méthanol décrite au chapitre IV et maintenant bien connue. La figure V.10 représente le spectre A avant irradiation et le spectre B obtenu après irradiation dans un champ magnétique de 30 gauss. Les polarisations du solvant (E) sont retrouvées comme dans le cas des diazanaphtalènes. On note de l'émission pour tous les protons de l'acridine, de l'absorption pour



SCHEMA V.3



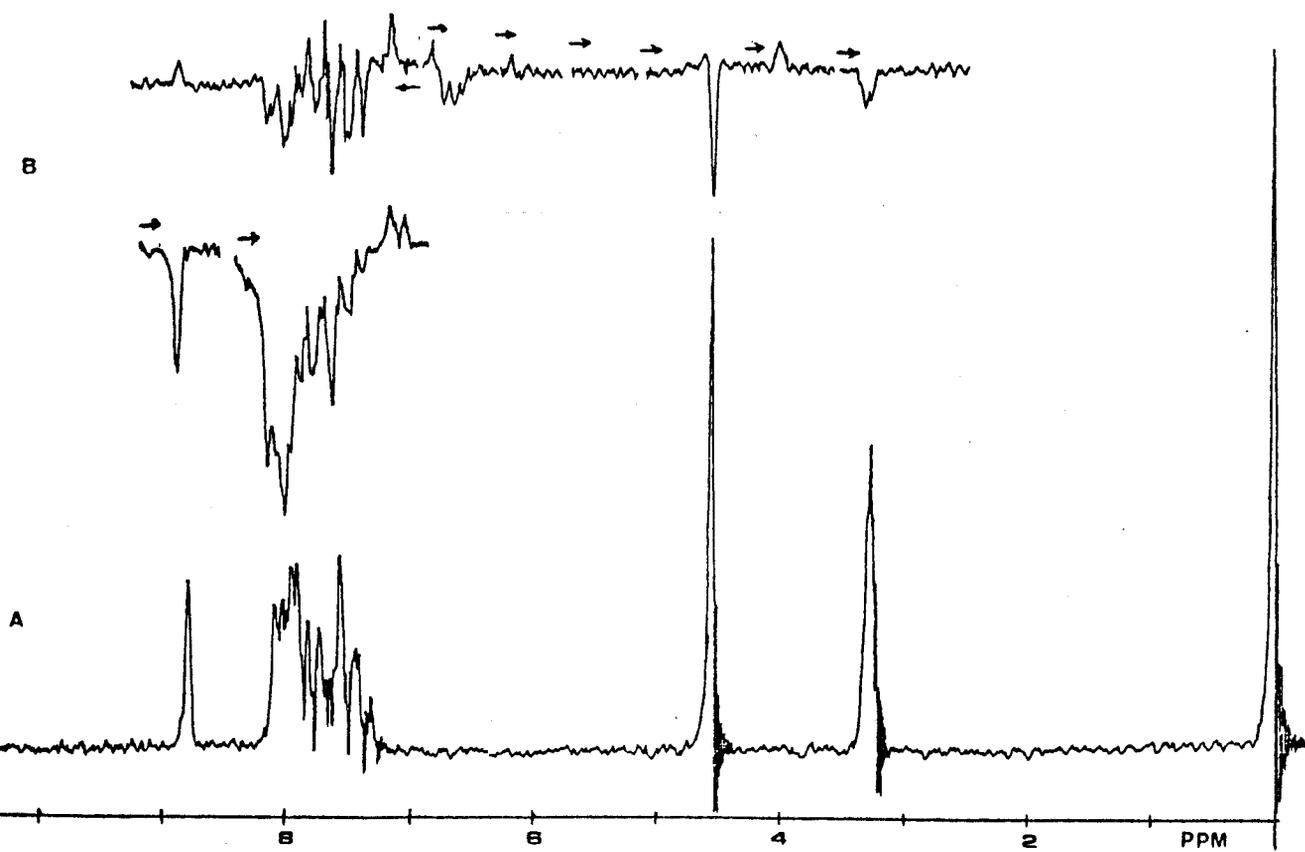
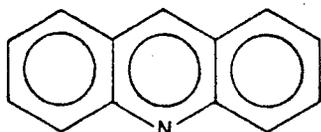


FIGURE V.10



le proton H_9 de l'adduit avec le solvant (4 ppm) et surtout un massif en émission à 6,6 ppm correspondant aux groupements N-H des acridanes formées. Cette dernière polarisation n'avait jamais été observée à champ fort. L'exploitation de ces résultats permet d'arriver aux mêmes conclusions, quant à l'identité de la paire radicalaire, que celles tirées des expériences menées à l'intérieur de la sonde du spectromètre : en effet l'application de la règle de Den Hollander à la polarisation observée pour l'adduit de l'acridine (A) permet de déterminer que la paire principale de la réaction est créée dans un état singulet ($\mu \in a_i > 0$, $a_i < 0, \epsilon > 0 \rightarrow \mu < 0 \rightarrow$ paire singulet).

Nous avons donc bien établi que la photoréaction des diazannaphtalènes dans les alcools donne des polarisations qui s'expliquent parfaitement par la théorie de la paire radicalaire. Il reste donc à expliquer les polarisations obtenues lorsque la photoréaction, non seulement de ces diazannaphtalènes, mais aussi des différentes acridines (cf. Chapitre IV) a lieu dans le benzène deutéré. Comme la théorie de la paire radicalaire ne permet pas d'expliquer celles-ci, nous avons pensé les justifier par la théorie du mécanisme triplet. Or, dans le chapitre III, nous avons signalé plusieurs facteurs permettant de mettre en évidence ce mécanisme. Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant de s'attacher dans un premier temps à l'influence du champ magnétique dans lequel se déroule la photoréaction et ensuite à l'influence de l'orientation du plan de polarisation de la lumière incidente par rapport à la direction du champ magnétique.

Vu le grand nombre d'expériences nécessaires pour tester ces deux facteurs, nous avons restreint le nombre de produits étudiés à l'acridine (I), la quinoxaline (II), la méthyl-3 quinoxaline (III) et la diméthyl-2-3-quinoxaline (IV).

III - ETUDES EN CHAMP VARIABLE -

Nous avons vu qu'une possibilité de mettre en évidence la participation du mécanisme Triplet est de jouer sur le champ magnétique externe (champ de la réaction). Nous avons donc, grâce au montage de l'aimant auxiliaire, enregistré les polarisations des différents produits I, II, III et IV en faisant varier le champ magnétique de l'expérience de 0 à 12000 gauss et ceci dans un alcool (CD_3OD) ou éther (dioxanne pour I) et dans le benzène deutéré. Nous nous sommes intéressés aux noyaux montrant les polarisations les plus importantes, c'est-à-dire H_9 de I, H_2 ou H_3 de II, H_2 et le méthyl-3 de III, les méthyl-2

et méthyl-3 de IV.

Les façons de procéder et de déterminer la valeur de la polarisation seront reportées dans le chapitre VI.

Les résultats obtenus sont regroupés sous la forme de courbes représentant les polarisations expérimentales en fonction du champ magnétique appliqué lors de l'irradiation.

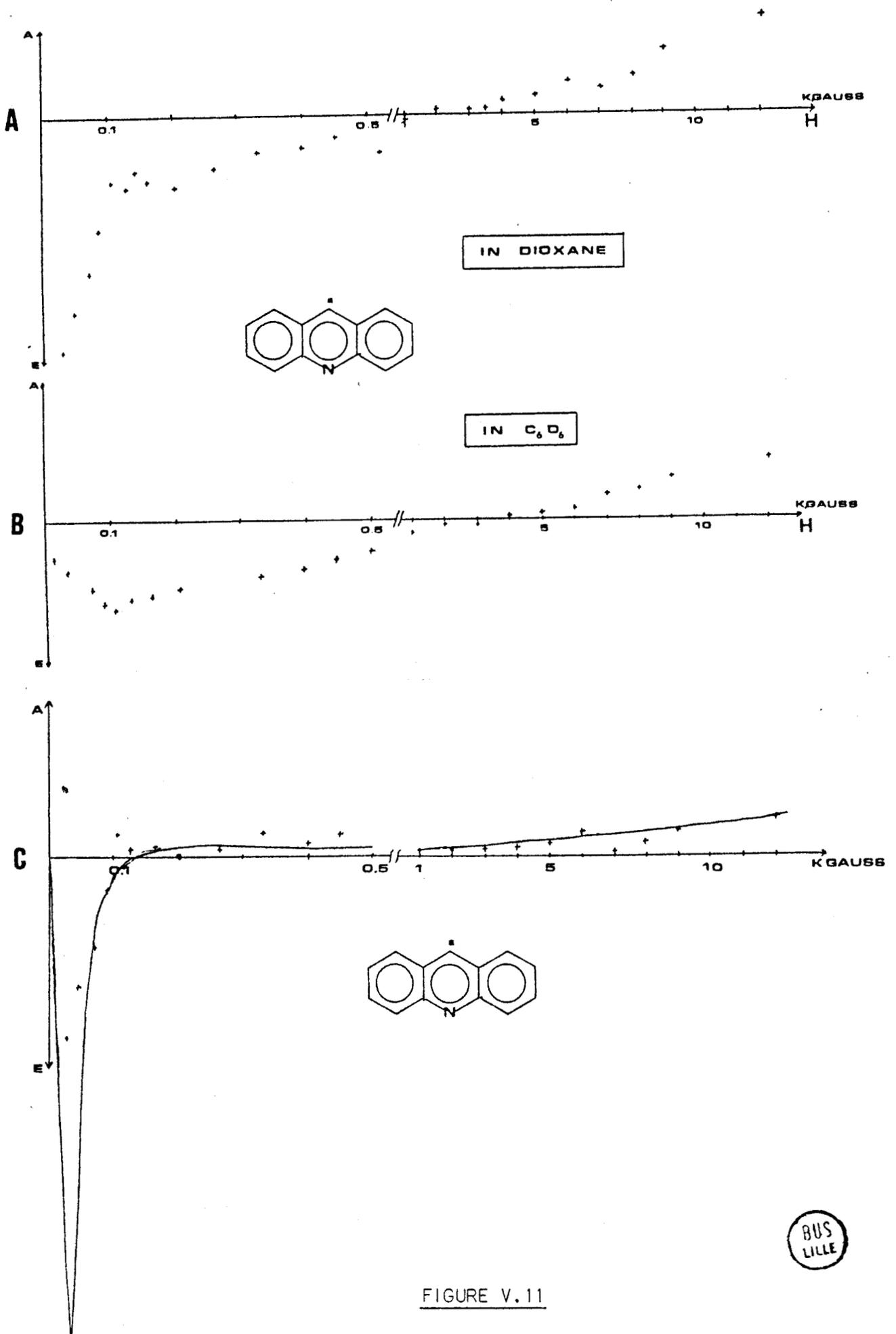
Ces courbes sont représentées sur les figures V.11 à V.15 (en A : polarisation en fonction du champ magnétique lorsque l'irradiation a lieu dans un solvant de type RH. En B : idem, mais irradiation dans le benzène deutéré ; l'astérisque sur la formule indique le ou les noyaux étudiés). On constate que la principale différence entre les profils des courbes obtenues dans les solvants de type RH et le benzène se situe à champ très faible entre 0 et 200 gauss.

En effet, dans tous les cas d'irradiation dans le solvant RH on observe une polarisation maximale située entre 30 et 50 gauss. Dans le cas du benzène, les polarisations observées sont plus faibles et les courbes obtenues présentent une polarisation maximale étalée vers 100 gauss pour les protons aromatiques et vers 40 gauss pour les groupements méthyles.

Nous avons essayé de voir si le solvant de type RH intervenait d'une façon prépondérante dans l'allure de ces courbes.

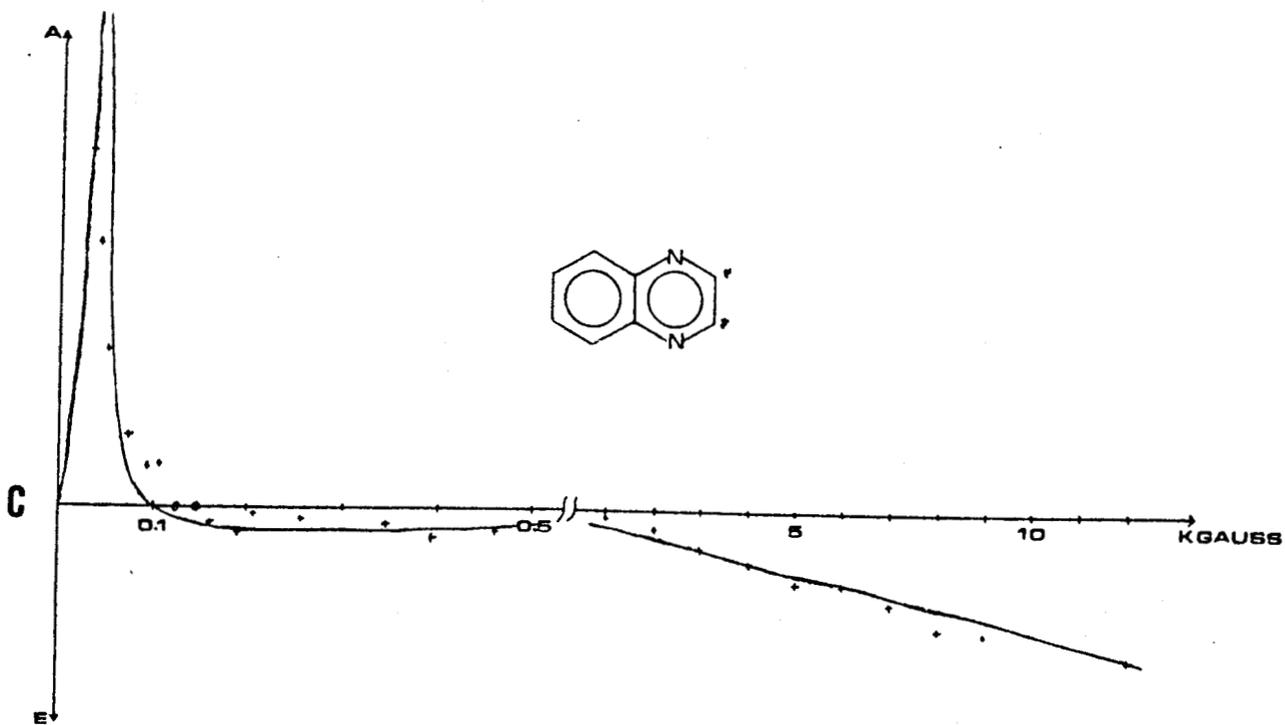
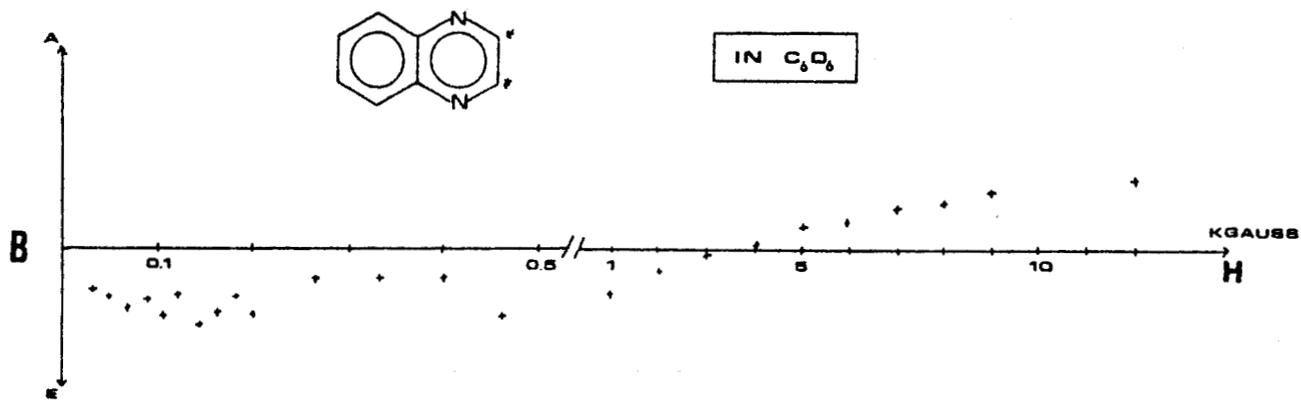
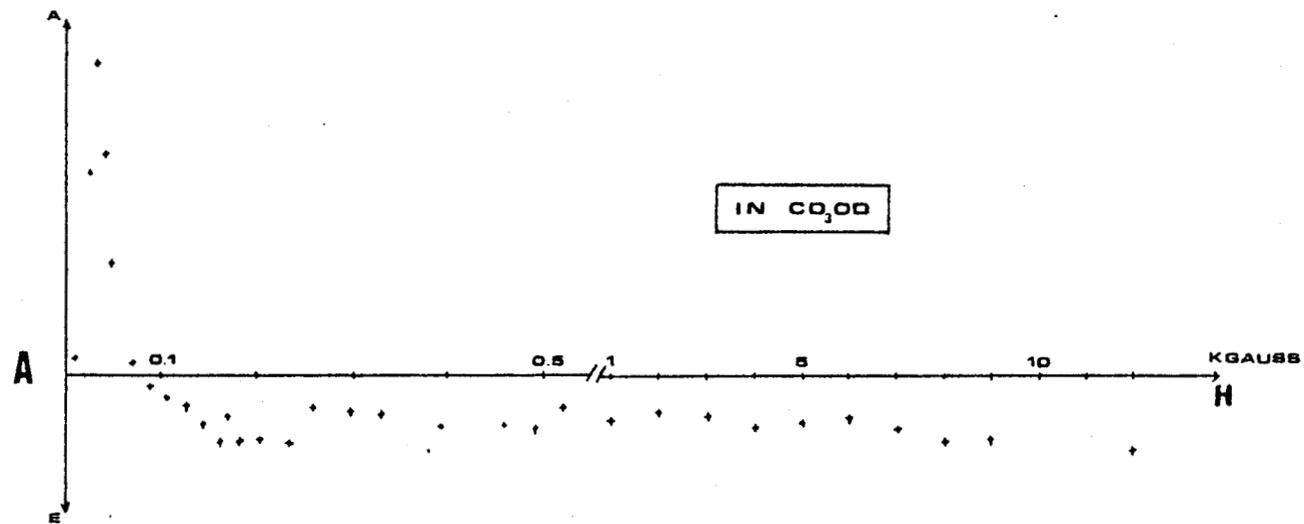
Nous avons obtenu exactement les mêmes profils de courbes que l'irradiation de II soit faite dans CD_3OD , CH_3OH ou l'éthanol. D'autre part, le dégazage des solutions n'a aucune influence sur les courbes obtenues, que ce soit dans le cas des solvants de type RH ou dans le cas du benzène deutéré ; ceci s'explique comme nous l'avons déjà dit plus haut, par le système optique employé.

On remarque aussi que les polarisations obtenues à champ fort (12000 gauss) pour les méthyles de III et VI (A) dans C_6D_6 ne correspondent pas à celles observées (E) lorsque la réaction a lieu dans les spectromètres C 60 HL et WP 80 qui opèrent respectivement à 14092 et 18800 gauss. Ce changement de polarisation peut s'expliquer justement par cette différence de champ magnétique. Dans ces deux cas, il y aurait donc un changement de polarisation à champ fort vers 13000 gauss, ce qui n'est pas incompatible avec l'allure des courbes expérimentales.



BUS
LILLE

FIGURE V.11



RUS
LILLE

FIGURE V.12

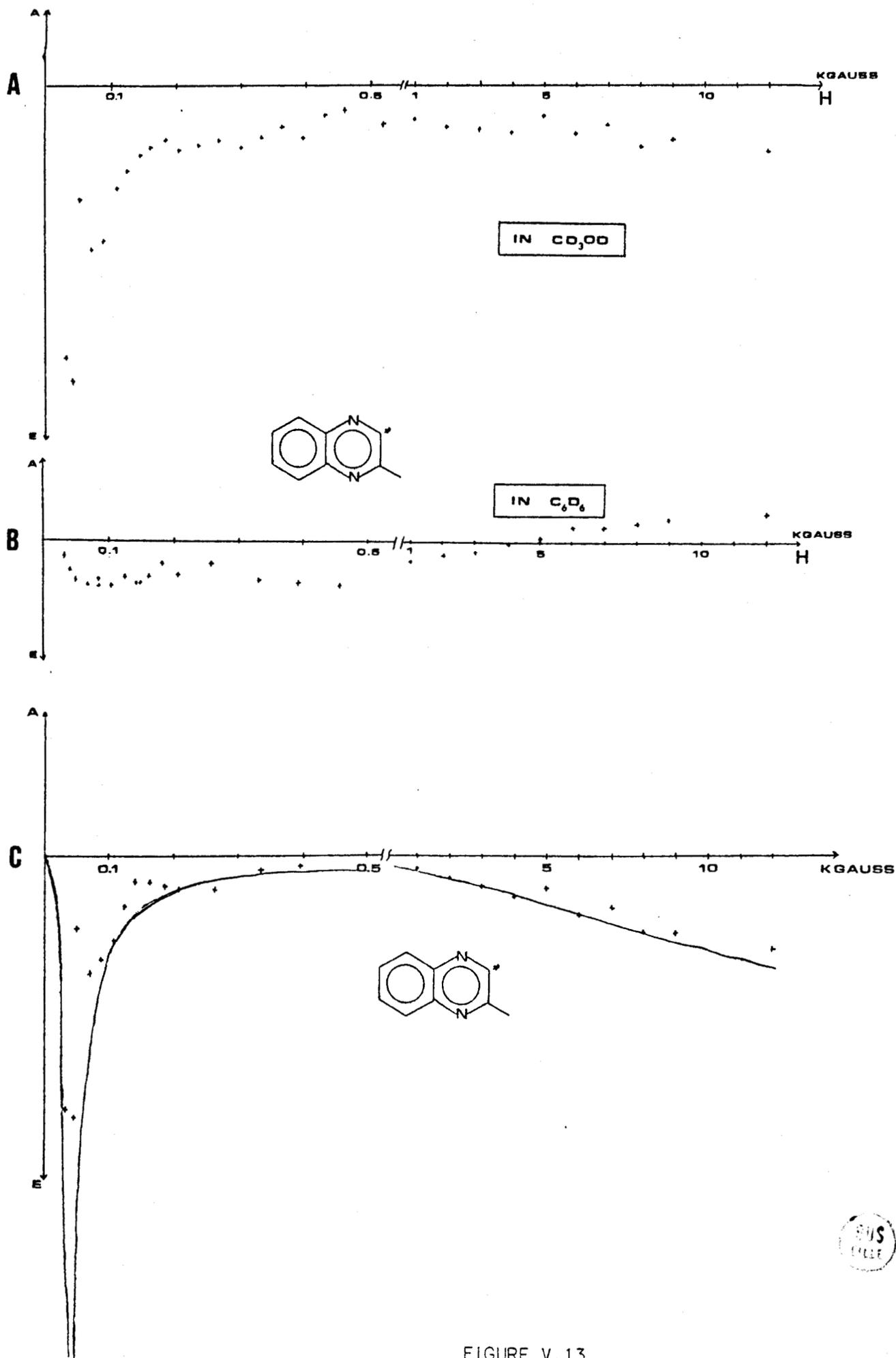
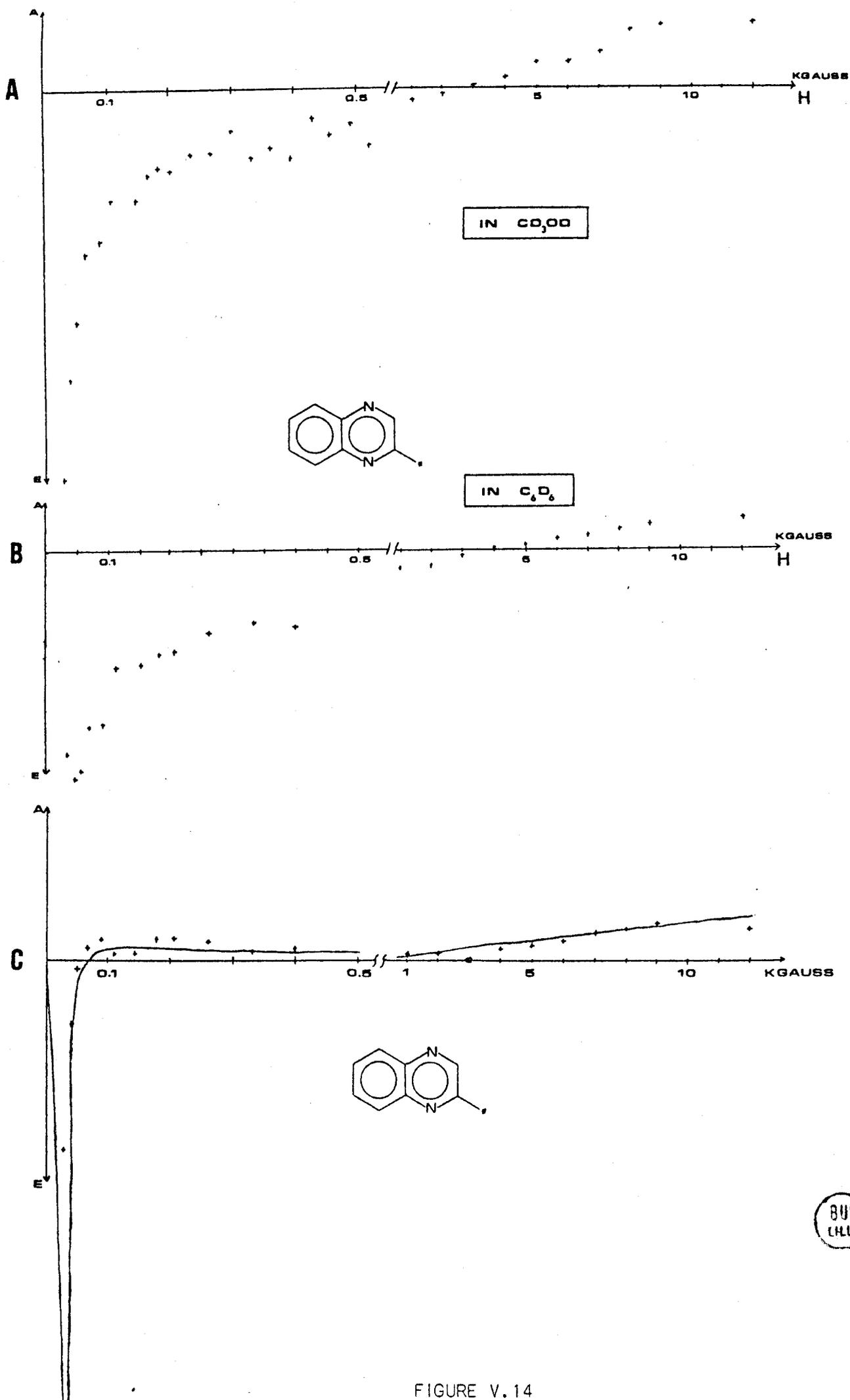


FIGURE V.13



BUS
CHLE

FIGURE V.14

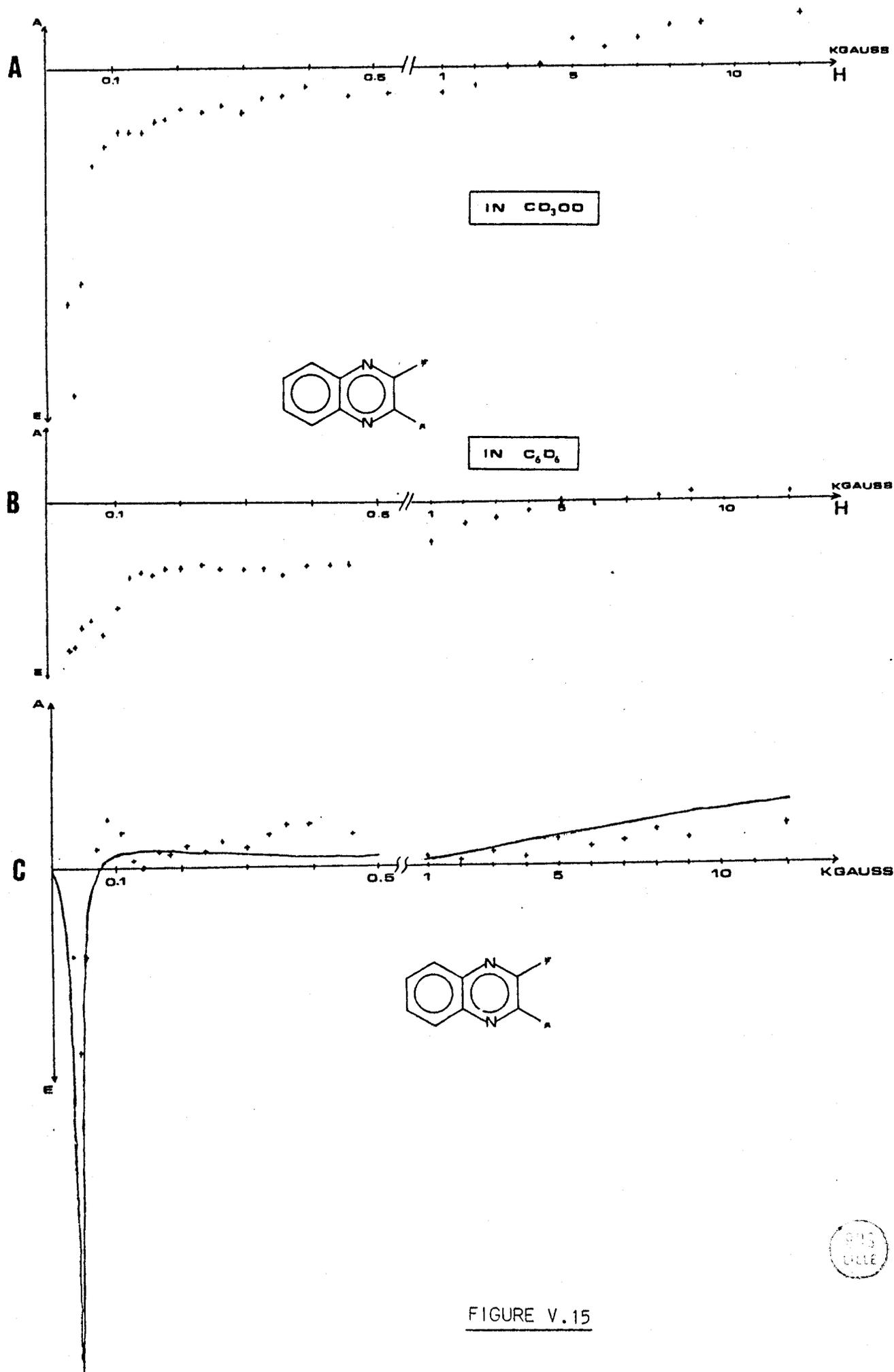


FIGURE V.15



Pour vérifier que les courbes obtenues dans les solvants de type RH pouvaient s'expliquer par la théorie de la paire radicalaire, nous avons entrepris la simulation de celles-ci grâce au programme de calcul des polarisations nucléaires en fonction du champ magnétique écrit et développé par KAPTEIN et J.A. DEN HOLLANDER. Ce programme permet de calculer toutes les populations des états de spins nucléaires pour les protons d'un produit formé à partir d'une paire radicalaire donnée à un champ déterminé et il est basé sur la théorie de la paire radicalaire (modèle de diffusion).

Nous avons donc calculé les polarisations des noyaux des produits étudiés expérimentalement pour 27 valeurs de champs magnétiques.

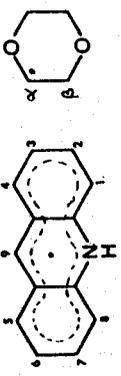
Vu le nombre de protons présents dans les paires radicalaires impliquées dans le mécanisme, il ne nous a pas été possible de les faire tous intervenir dans le calcul. Nous avons donc retenu uniquement ceux possédant les constantes de couplage hyperfin* les plus importantes. Dans ces conditions nous avons dû introduire une valeur de l'intégrale d'échange J différente de 0, puisque nous ne considérons pas tous les noyaux présents. Nous avons donc essayé d'obtenir ainsi la plus grande similitude entre les courbes expérimentales (A) et celles calculées dans le cas d'un solvant RH. Aucun calcul ne nous a permis de nous rapprocher de façon satisfaisante des courbes expérimentales (A) pour chacun des produits. Mais nous nous sommes aperçus que, si l'on effectuait la différence point par point entre les courbes expérimentales obtenues dans un solvant RH (A) et celles obtenues dans le benzène (B), les courbes $C = A - B$, correspondaient aux courbes simulées d'une façon très satisfaisante. C'est ce que montrent les courbes C des figures V.11 à V.15 sur lesquelles les points représentent la différence (A - B) expérimentale pour un champ donné et la courbe en trait plein, les polarisations calculées. Ces dernières l'ont été en utilisant les données résumées dans le Tableau V.5 ; ces valeurs ont permis d'obtenir la meilleure correspondance entre les résultats expérimentaux et les calculs.

Les conséquences de ces simulations sont les suivantes :

- a) Dans le cas de l'acridine I irradiée dans le dioxane, la polarisation du proton en 9 de I s'explique par la formation de l'acridine par diffusion à partir de la paire radicalaire singulet.

* Ces valeurs ont été obtenues à partir des densités de spin calculées par J.P. CATTEAU⁷ et A. CASTELLANO¹

TABLEAU V.5. : PARAMETRES UTILISES POUR LE CALCUL DES POLARISATIONS EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE

ACRIDINE DANS DIOXANNE		II, III ET VI DANS METHANOL				
Radicaux		II _R	III _{R1}	III _{R2}	IV _R	CH ₂ OH
Constantes	$a_{H_4} = a_{H_5} = -6,370.10^7$	$a_{H_2} = -7,000.10^7$	$a_{H_2} = -0,824.10^8$	$a_{CH_3} = 0,705.10^8$	$a_{(CH_3)_\alpha} = 0,834.10^8$	$a_{H\alpha} = -3,222.10^8$
de couplage	$a_{H_9} = -1,961.10^8$	$a_{H_3} = -5,100.10^7$	$a_{CH_3} = 0,521.10^8$	$a_{H_3} = -0,634.10^8$	$a_{(CH_3)_\beta} = 0,651.10^8$	
hyperfin	$a_{NH} = -6,250.10^7$	$a_{NH} = -1,355.10^8$	$a_{NH} = -1,350.10^8$	$a_{NH} = -1,233.10^8$	$a_{NH} = -1,224.10^8$	
(rad/s)	$a_{H\alpha} = -3,060.10^8$					
	$a_{H\beta} = +8,100.10^8$					
facteur g	2,0025	2,0028	2,0028	2,0028	2,0028	2,0033
J (rad/s)	$3,000.10^8$	$4,200.10^8$	$-3,000.10^8$	$-3,000.10^8$	$-3,000.10^8$	
Multiplicité de la paire	Singulet			Triplet		
Type de produit	Fuite			Fuite		

- b) Dans le cas des diazanaphtalènes II, III et IV irradiés dans le méthanol, les polarisations des noyaux ou groupes de noyaux étudiés s'expliquent par formation de ces produits par diffusion à partir de la paire radicalaire correspondante dans un état triplet. Il faut signaler que, dans le cas de la méthyl-3 quinoxaline III, il existe deux radicaux susceptibles de se former lors de la réaction (III_{R_1} et III_{R_2}). Nous avons donc fait la moyenne des polarisations calculées à partir de chaque radical pour obtenir la courbe simulée.
- c) Le fait que ce soient les courbes différentes (A-B) qui correspondent le mieux à celles calculées, incite à penser que, lorsque l'irradiation a lieu dans un solvant RH, deux mécanismes de polarisation interviennent : le mécanisme par paire radicalaire et un second qui intervient seul lorsque la réaction a lieu dans le benzène.

Pour confirmer l'hypothèse d'intervention de ces deux mécanismes dans les alcools, nous avons effectué la photoréaction de l'acridine (I) dans un alcool particulier : le tertiobutanol. Dans ce cas, il n'existe pas d'atome d'hydrogène pouvant être facilement arraché par l'acridine excité comme c'est le cas dans les autres alcools (cf. Chapitre IV). Donc, normalement, le mécanisme par paire radicalaire ne doit pas intervenir dans ce système. Les résultats des différentes expériences réalisées dans ce solvant peuvent être résumés de la manière suivante :

- On n'observe aucune polarisation de l'acridine ou d'adduit lors de l'irradiation de l'acridine dans le tertiobutanol ou le tertiobutanol d_9 .
- Le fait de dégazer la solution permet de mettre en évidence une très forte absorption pour le H_9 de I.
- Lorsque la photoréaction de l'acridine dans le tertiobutanol sans dégazage préalable a lieu en présence de biacétylène dans les conditions décrites plus haut, seul le H_9 de I montre de l'absorption.
- La courbe polarisation en fonction du champ magnétique pour le système tertiobutanol-acridine a été étudiée entre 0 et 500 gauss. On constate que l'allure de cette courbe est semblable à celle obtenue pour le système C_6D_6 -acridine (figure V.16).

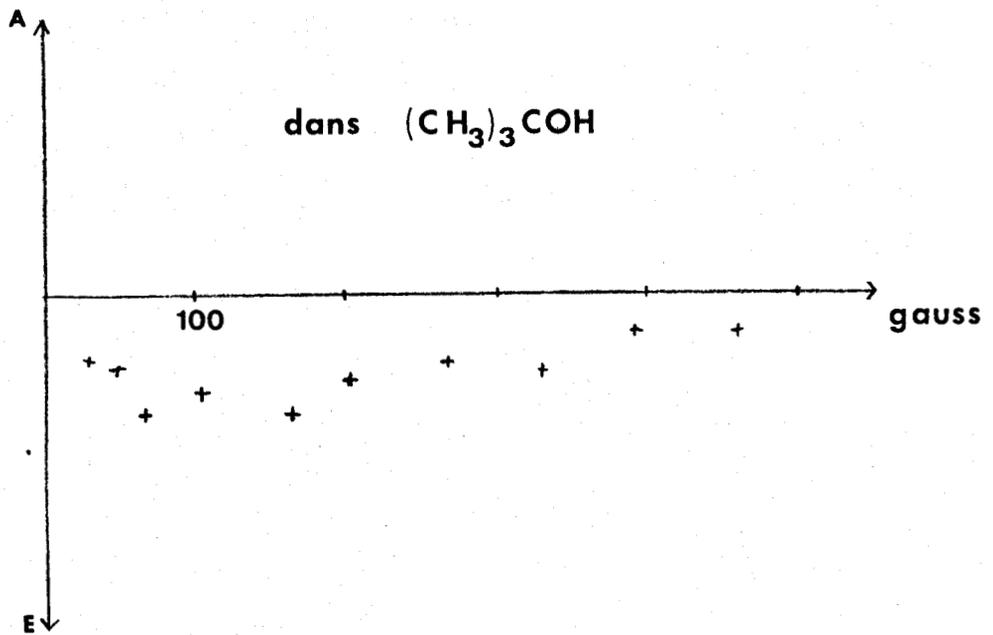
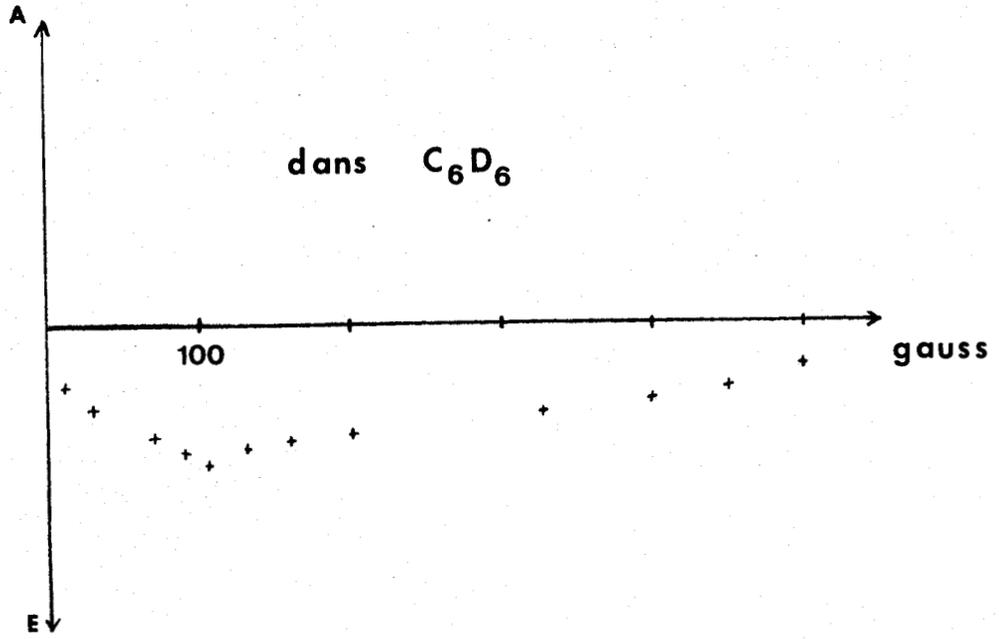
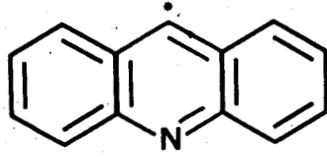


FIGURE V.16



Tous ces résultats mettent en évidence la similitude du comportement de l'acridine dans le tertiobutanol et dans le benzène. On peut donc dire que dans le tertiobutanol, le mécanisme par paire radicalaire ne pouvant exister, le seul mécanisme permettant d'expliquer les polarisations observées est le même que celui opérant dans le benzène.

Il se pourrait que ce dernier mécanisme soit le mécanisme triplet. C'est donc pour tester la validité de cette hypothèse que nous avons entrepris l'étude de l'influence de l'orientation du plan de polarisation de la lumière incidente par rapport à la direction du champ magnétique.

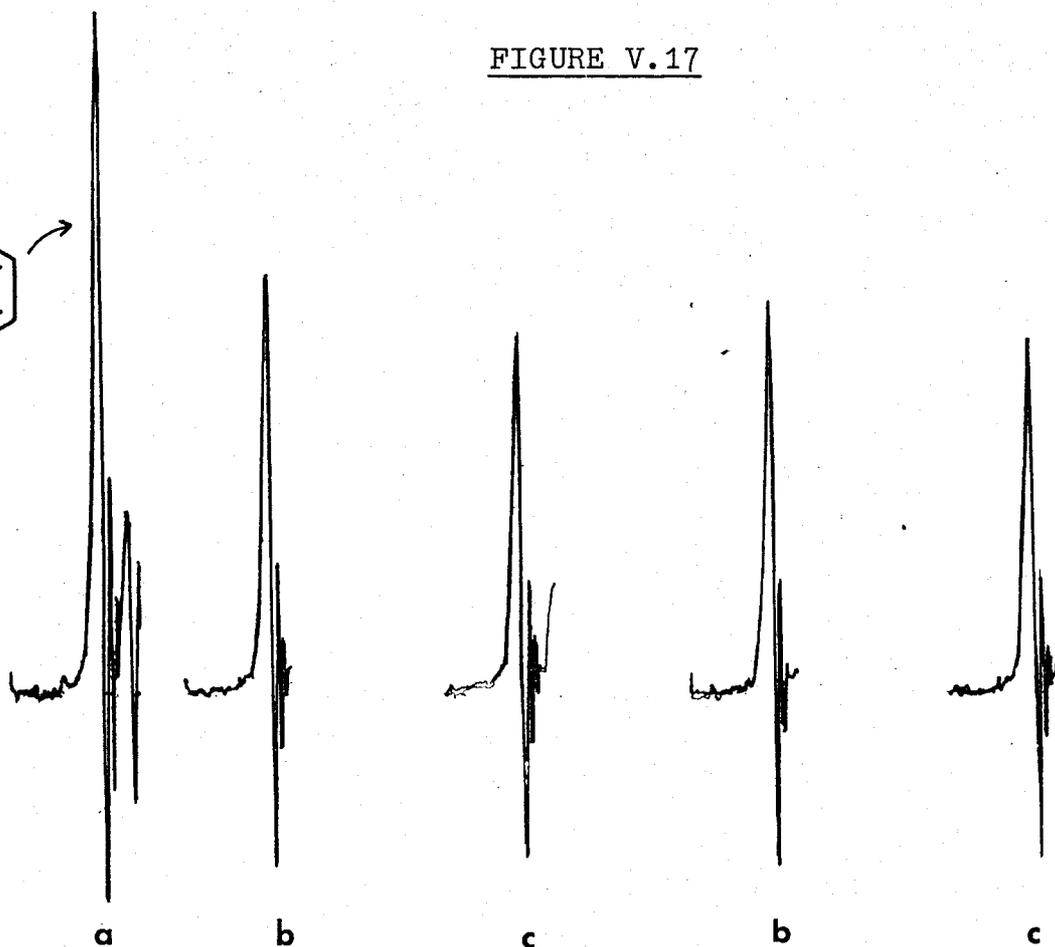
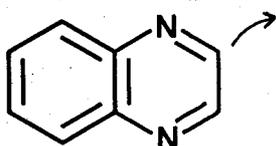
IV - ETUDES EN LUMIÈRE POLARISÉE -

Pour éviter les problèmes expérimentaux mis en évidence par ROTH et résumés dans le chapitre III (page 37), les manipulations en lumière polarisée ont été faites suivant le protocole décrit dans la Partie Expérimentale (chapitre VI). Pour les raisons exposées dans ce chapitre, nous ne nous sommes intéressés qu'aux polarisations les plus importantes qui, nous l'avons vu dans les expériences en champ magnétique variable, se produisent surtout en champ faible. C'est pour cela que nous avons effectué les manipulations en lumière polarisée à 100 gauss pour le H₂ de II et à 30 gauss pour le méthyle de III. Ces deux produits ont été irradiés d'une part dans le méthanol d₄ et d'autre part dans le benzène d₆ pour essayer de mettre en évidence la participation du mécanisme triplet dans l'un ou l'autre de ces solvants et nous avons obtenu les résultats suivants :

- Lorsque les produits sont irradiés dans le méthanol d₄, les polarisations mesurées pour le H₂ de II et le Me de III ne montrent pas de différence significative suivant l'orientation du plan de polarisation de la lumière par rapport à la direction du champ magnétique.

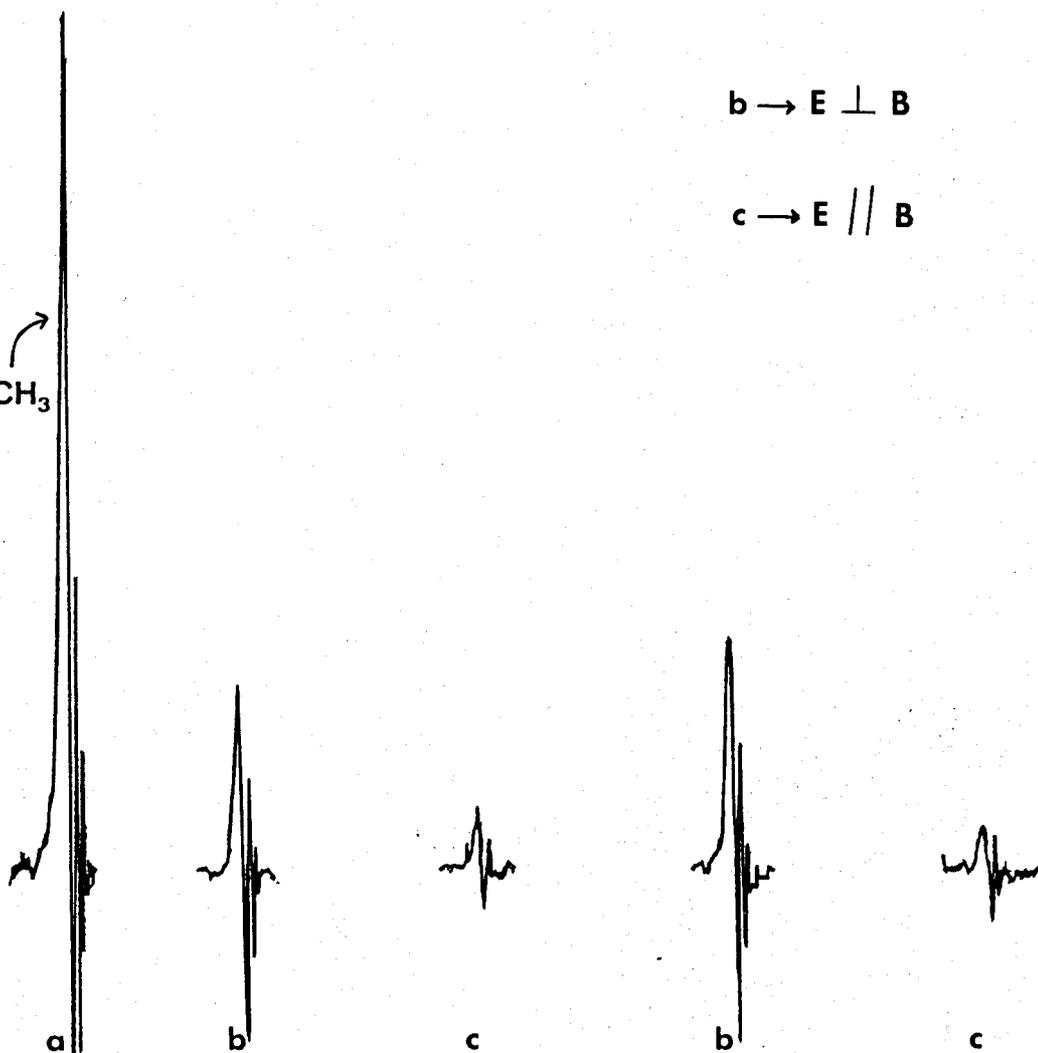
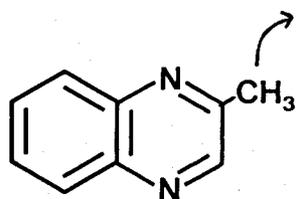
- Par contre, lorsque les mêmes expériences sont faites dans le benzène d₆, on note que la polarisation du H₂ de II est 10% plus faible quand le vecteur champ électrique \vec{E} de la lumière excitatrice est perpendiculaire au champ magnétique \vec{B} que lorsque \vec{E} est parallèle à \vec{B} . On retrouve le même résultat pour le Méthyle de III, mais dans ce cas la diminution de polarisation est de 15%. Donc, dans les deux cas, nous avons $P_{//} > P_{\perp}$ ($P_{//}$ = polarisation quand $\vec{E} // \vec{B}$ et P_{\perp} = polarisation quand $\vec{E} \perp \vec{B}$). La figure V.17 montre quelques enregistrements dans C₆D₆ (a = signal avant irradiation, b = signal après transfert et irradiation en lumière polarisée avec $\vec{E} \perp \vec{B}$, c = signal après transfert et irradiation en lumière polarisée avec $\vec{E} // \vec{B}$).

FIGURE V.17



b → E ⊥ B

c → E // B



Ces résultats nous permettent de tirer plusieurs conclusions intéressantes : tout d'abord, le fait qu'il n'y ait pas de différence significative dans l'alcool alors qu'il en existe une dans le benzène prouve que le protocole expérimental utilisé est valable et que cette différence n'est pas due à un artefact expérimental du même type que celui décrit par ROUH. D'autre part, les variations de polarisation observées dans le benzène, en accord avec les prévisions d'ADRIAN¹¹ (diminution de 10% de la polarisation quand l'angle entre \vec{E} et \vec{B} passe de 0° à 90°) mettent en évidence, premièrement l'intervention du mécanisme triplet dans ce solvant, et deuxièmement que les moments de transition dipolaire de la quinoxaline et de la Méthyl-3 quinoxaline sont perpendiculaires à l'axe Z de ces molécules.

Il peut sembler surprenant que, vu les résultats obtenus dans les manipulations en champ magnétique variable (intervention du mécanisme triplet dans les alcools), l'on n'obtienne pas de variations de polarisations en fonction de l'orientation du plan de polarisation de la lumière dans le méthanol. Ceci s'explique par le fait que les expériences sont faites à champ magnétique faible (30 gauss) et qu'à cette valeur de champ le mécanisme prépondérant dans ce solvant est celui de la paire radicalaire à champ faible (c'est-à-dire faisant intervenir le mélange S - T[±]).

Nous venons donc de voir que l'influence de l'orientation du plan de polarisation de la lumière par rapport au champ magnétique sur l'intensité des polarisations nucléaires peut effectivement permettre de prouver l'existence du mécanisme triplet. Cependant, de grandes précautions doivent être prises au point de vue expérimental et le protocole décrit dans le chapitre VI ne peut s'appliquer qu'aux produits donnant des polarisations très intenses et dont les temps de relaxation sont supérieurs à 5 secondes (durée du transfert manuel).

V - DISCUSSION -

Tous les résultats recueillis dans ce chapitre et le précédent permettent d'affirmer sans ambiguïté que le comportement photochimique des diazanaphtalènes et des acridines est différent suivant le type de solvant utilisé. Dans les alcools et les éthers, les polarisations obtenues lors de l'irradiation de ces produits s'expliquent par la théorie de la paire radicalaire, mais nous avons vu que certaines de ces polarisations (celles provenant des produits initiaux) ne peuvent s'expliquer uniquement par cette théorie. Ce sont d'ailleurs ces mêmes polarisations que nous retrouvons dans les solvants tels que le benzène et l'acétonitrile. L'étude de l'intensité de ces polarisations en fonction du champ magné-

tique de l'expérience a permis de montrer, grâce à la comparaison avec les courbes calculées par la théorie de la paire radicalaire, que deux mécanismes coexistent dans les alcools et les éthers, d'une part le mécanisme par paire radicalaire et d'autre part un autre mécanisme qui est seul responsable des polarisations observées dans le benzène. Nous avons aussi montré, par des expériences de sensibilisation et d'inhibition, que ces polarisations nucléaires proviennent toutes de produits excités dans un état triplet. Ce second mécanisme semble donc être le mécanisme triplet qui a permis d'expliquer de nombreux résultats de C.I.D.E.P.. La possibilité de l'intervention de ce mécanisme de polarisation a été établie par les expériences en lumière polarisée. Donc les polarisations nucléaires enregistrées dans le benzène proviennent de polarisations électroniques des produits irradiés. Une publication récente de Mc.LAUCHLAN¹² vient étayer cette hypothèse. Il a en effet montré de manière rigoureuse, par des expériences de C.I.D.E.P., que, lorsque la quinoxaline est irradiée en présence de 2,6-di-tertio-butylphénol, le spectre R.P.E. obtenu s'explique en faisant intervenir les deux mécanismes déjà cités, alors que si l'irradiation a lieu en présence de triéthylamine, le spectre recueilli est uniquement dû au mécanisme triplet. Ces expériences lui ont permis de démontrer, de façon non équivoque, que les polarisations du mécanisme triplet résultent d'un passage intersystème anisotropique d'un état excité singulet vers les sous niveaux d'un état triplet non dégénéré ; puis un piégeage rapide de ce triplet polarisé donne naissance à des radicaux polarisés électroniquement. Ces arguments nous permettent aussi de rejeter le mécanisme proposé par U. STEINER¹³ pour expliquer le déséquilibre des populations des sous états triplets dans un exciplexe intermédiaire. Dans ce mécanisme la polarisation de sous états triplets est due, non pas à un processus de population sélectif, mais à un "dépeuplement" sélectif de ces sous niveaux triplets.

Après cette première étape et puisque nous observons des polarisations nucléaires, il faut que la polarisation électronique initiale du radical formé soit transférée aux noyaux. Ceci se fait, d'après la théorie du mécanisme triplet de la C.I.D.N.P., par relaxation transverse électron-noyau. Mais le problème qui se pose est que, dans le benzène ou l'acétonitrile, nous n'avons jamais pu piéger de radicaux neutres provenant des produits irradiés, ni observer de polarisations provenant du solvant. Une solution séduisante serait la formation d'un excimère, provenant de l'action d'une molécule de l'hétérocycle azaaromatique étudié excité dans un état triplet, sur une autre restée à l'état fondamental. Cet excimère, dans les solvants polaires comme l'acétonitrile ($\epsilon = 40$) peut donner naissance, par transfert électronique, à une paire d'ions radicaux dans laquelle l'un des partenaires polarisé électroniquement transfère sa polarisation aux noyaux par relaxation transverse électron-noyaux. Cette paire évolue ensuite pour

donner les hétérocycles de départ, polarisés nucléairement. Mais le fait que l'on observe également ces polarisations dans le benzène (solvant peu polaire : $\epsilon = 2$) ne permet pas de retenir cette hypothèse, car dans ce type de solvant il n'y a pas d'ionisation, l'excimère revient à l'état fondamental par fluorescence ou transition non radiative. Cette explication n'est donc pas satisfaisante.

Pour tenter de trouver un mécanisme satisfaisant à ces polarisations, nous avons demandé à G. POUZARD de bien vouloir se pencher sur le problème. La base du mécanisme qu'il propose est toujours la polarisation des spins électroniques d'un état triplet démontrée par WONG¹⁴ et qui est à l'origine du mécanisme triplet de la C.I.D.E.P.. A partir de là, il a montré qu'il résulte une polarisation nucléaire dans l'état triplet, celle-ci provenant des interactions dipole-dipole entre les électrons et les noyaux dans cet état triplet. Il a calculé l'expression générale de cette polarisation dans le cas le plus simple d'un seul noyau de spin 1/2 couplé avec les électrons dans l'état triplet¹⁵. L'application de cette expression au cas de la quinoxaline permet de prévoir de l'absorption pour le H₂, ce qui est observé expérimentalement. Bien que très simplifié, ce modèle peut constituer une explication possible de la polarisation nucléaire observée dans le cas des irradiations faites dans le benzène et l'acétonitrile. Un traitement plus général doit prendre en compte les diverses hypothèses simplificatrices introduites dans le développement de ce modèle simple. Il nécessite donc la mise en oeuvre d'un programme sur ordinateur.

--=0000000=-

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

==000000==

- 1 A. CASTELLANO
Thèse d'Etat ès Sciences Physique, LILLE (1981).
- 2 Pour une revue sur ce sujet voir :
A. LABLACHE-COMBIER dans "Elements de Photochimie Avancée", P. Courtot,
Editeur Hermann, Paris 289 (1972).
- 3 T.T. CHEN, W. DORSCHMELN, H. GOTH, N. HESSE et H. SCHMID
Helv. Chim. Acta 51, 632 (1968).
- 4 B. PLANCKAERT
Thèse de Troisième Cycle, LILLE (1971).
- 5 A. CASTELLANO, J.P. CATTEAU, A. LABLACHE-COMBIER et B. PLANCKAERT
Tetrahedron Letters, 4185 (1973).
- 6 S. WAKE, Y. TAKAYAMA, Y. OTSUJI et E. IMOTO
Bull. Chem. Soc. Japan 47, 1257 (1974).
- 7 J.P. CATTEAU
Thèse d'Etat ès Sciences Physique, LILLE (1973).
- 8 J.A. STIKELEATHER
PhD. Université de Floride (U.S.A.) (1973).
- 9 S. SCHAUBLIN, A. WORKAUN et E.E. ERNST
J. of Mag. Res. 27, 273 (1977).
- 10 J.A. DEN HOLLANDER
Thèse d'Etat, LEIDEN, p. 84 (1976).
- 11 F.J. ADRIAN
J. Chem. Phys. 61, 11, 4875 (1974).
- 12 S. BASU, K.A. McLAUCHLAN et G.R. SEALY
Chem. Phys. Letters 88, 1, 84 (1982).

- 13 U. STEINER
- *Z. Naturforsch* 34a, 1093 (1979)
- *Chem. Phys. Letters* 74, 1, 108 (1980).
- *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 85, 228 (1981).
- 14 S.K. WONG, D.A. HUTCHINSON et J.K.S. WAN
J. Chem. Phys. 58, 985 (1973).
- 15 A. THEVAND et G. POUZARD
Communication privée.

CHAPITRE VI

--*-*-*
--*-*-*

PARTIE EXPERIMENTALE

--0000000--

I - ENREGISTREMENT DES SPECTRES DE PHOTO C.I.D.N.P. -

1° - SPECTRES ENREGISTRES SUR LE SPECTROMETRE JEOL C 60 HL ONDE CONTINUE¹ :

Nous avons utilisé le montage représenté sur la Fig. VI.1. La source est une lampe de 1000 W haute pression à vapeur de mercure Philips SP 1000. Le faisceau lumineux traverse une cellule à circulation d'eau de 3 cm d'épaisseur, à fenêtres de quartz, permettant de filtrer la plus grosse partie des Infra-Rouges, ce qui diminue l'élévation de température et par suite facilite le réglage de la sonde de détection du spectromètre. En outre, cette cellule permet l'utilisation de filtres liquides pour irradier l'échantillon avec une partie seulement du spectre d'émission de la lampe.

Le faisceau est ensuite focalisé par un condenseur en quartz ($\phi = 50$ mm, $f = 75$ mm) sur l'entrée du guide de lumière en quartz (Spectrosil, $\phi = 13,2 \pm 0,1$ mm, $l = 120 \pm 0,5$ mm) qui amène le faisceau sur le miroir d'aluminium à 45° , traité spécialement pour éliminer une partie des Infra-Rouges. Le faisceau réfléchi est ensuite focalisé au niveau de la zone de détection par un condenseur en quartz (Spectrosil, $f = 30$ mm). Un second passage de la lumière est possible par réflexion sur un miroir d'aluminium monté sur le Dewar, en quartz, de régulation de température.

L'enregistrement des spectres de C.I.D.N.P. se fait lors de l'irradiation de l'échantillon après stabilisation de l'accord de la sonde.

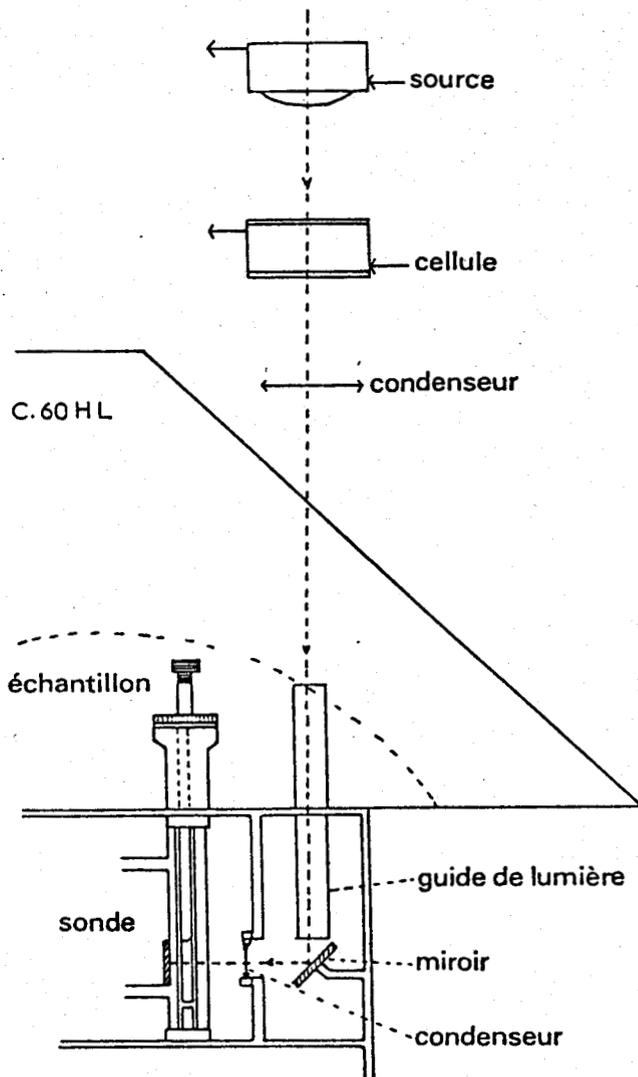


FIGURE VI.1

2° - SPECTRES ENREGISTRES SUR LE SPECTROMETRE BRUKER WP 80 -
TRANSFORMEE DE FOURIER -

Nous avons utilisé, dans ce cas, une sonde conçue et commercialisée par la Société BRUKER. Il s'agit d'une sonde spécifique proton équipée d'un insert et d'un dewar en quartz. L'irradiation au niveau de la bobine de détection est possible grâce à une ouverture circulaire de 8 mm de diamètre pratiquée sur la face postérieure de la sonde.

Le montage optique utilisé pour l'irradiation est résumé sur la figure VI.2.

La source utilisée est une lampe haute pression Xénon-Mercure à arc court de puissance 1000 W (ORIEL). Sur le boîtier de cette lampe sont fixés :

- un premier condenseur en quartz de focale 50 mm
- une cellule à filtre liquide de 80 mm de long avec circuit de refroidissement
- un second condenseur en quartz de 250 mm de distance focale.

Cette dernière lentille permet de focaliser le faisceau lumineux sur la face d'entrée d'un guide de quartz de 8mm de diamètre et de 500 mm de long qui transmet la lumière directement à l'intérieur de la sonde au niveau de la bobine de détection.

L'enregistrement des spectres de C.I.D.N.P. en transformée de Fourier a été réalisée en tenant compte des constatations faites par ERNST², c'est-à-dire surtout angle de pulse de 20° maximum pour sauvegarder les effets de multiplet dus aux couplages spin spin homonucléaires.

II - MANIPULATIONS EN CHAMP VARIABLE -

Pour les expériences en champ variable, le tube R.M.N. contenant l'échantillon est irradié dans un électro-aimant auxiliaire dont on peut faire varier le champ magnétique, placé à proximité de l'appareil de R.M.N.. La source employée est une lampe à vapeur de mercure haute pression PHILIPS SP 1000. Le faisceau lumineux est directement focalisé sur le tube situé dans l'entrefer grâce à un condenseur en quartz de 75 mm de distance focale. Les échantillons, en rotation, sont irradiés pendant 60 secondes et sont ensuite transférés à la main dans la sonde du spectromètre. Le début de l'enregistrement a lieu 5 secondes après la fin de l'irradiation.

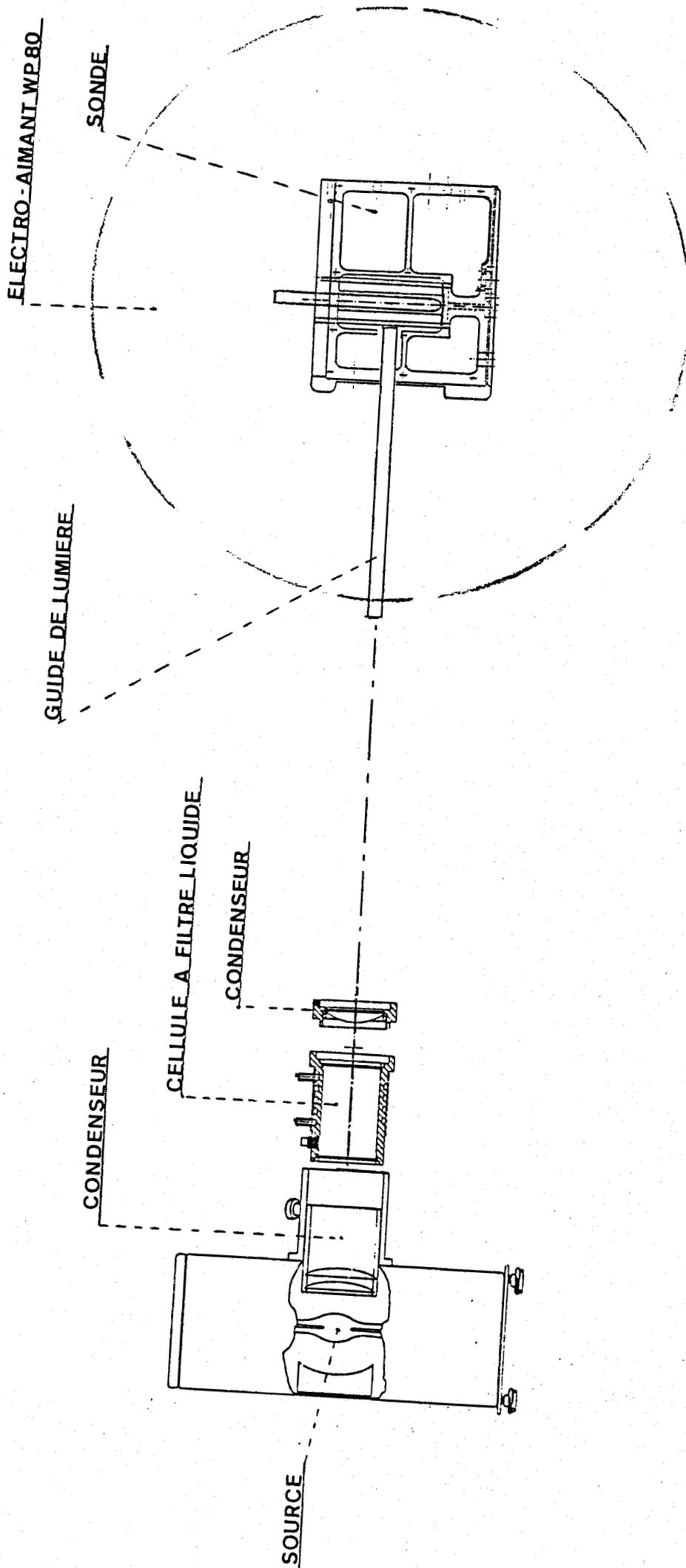


FIGURE VI.2



Deux types de techniques ont été employées pour l'enregistrement des signaux de C.I.D.N.P..

1° - ENREGISTREMENT DES SPECTRES DE C.I.D.N.P. A CHAMP FAIBLE (30 GAUSS) ET CHAMP FORT (12000 GAUSS) +

Le principal problème posé par la méthode décrite ci-dessus est dû à la relaxation rapide des espèces polarisées se traduisant par une perte rapide des signaux de C.I.D.N.P., une fois l'échantillon placé dans la sonde du spectromètre. Donc, pour enregistrer la totalité du spectre C.I.D.N.P. (0-10 ppm) des produits étudiés, nous avons dû procéder par enregistrements successifs de 0,5 ppm à 1 ppm de large pour couvrir la totalité de la gamme. Ceci nous a permis de reconstituer pratiquement ppm par ppm les spectres de C.I.D.N.P. présentés dans le Chapitre V.

2° - ETABLISSEMENT DES COURBES POLARISATIONS EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE DE L'EXPERIENCE -

Nous avons étudié la variation de la polarisation d'un signal déterminé en fonction de la valeur du champ magnétique dans lequel se déroule l'irradiation.

Le protocole expérimental adopté est le suivant : nous avons utilisé un générateur en dents de scie permettant de répéter régulièrement la même largeur de spectre. En nous calant sur un signal et avec une largeur de balayage de 0,25 ppm, nous avons pu suivre l'évolution de la polarisation dans le temps après la fin de l'irradiation et le transfert de l'électro-aimant au spectromètre.

Dans ces conditions, pour chaque valeur de champ magnétique, nous avons pu comparer les intensités d'un signal à un moment donné après transfert et irradiation d'une part et après transfert sans irradiation d'autre part. Cette dernière manipulation nous permet de tenir compte du temps d'accord de la sonde lors de l'introduction de l'échantillon dans le spectromètre.

La mesure de la polarisation se fait simplement par différence de ces deux intensités mesurées toujours après le même temps de transfert.

La figure VI.3 montre deux exemples de ce mode opératoire ; à gauche enregistrement du signal du méthyle de la Methyl-3 Quinoxaline dans C_6D_6 :

- a) après transfert sans irradiation
- b) après transfert et irradiation dans un champ de 9000 gauss.

Donc polarisation résultante : absorption.

A droite, enregistrement du signal des méthyles de la diméthylquinoxaline dans C_6D_6 :

- c) après transfert sans irradiation
- d) après transfert et irradiation dans un champ de 30 gauss.

Donc polarisation résultante : émission.

III - MANIPULATIONS EN LUMIERE POLARISEE -

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III (cf. page 37), de gros problèmes expérimentaux se posent pour établir avec certitude l'influence de l'orientation du plan de polarisation de la lumière excitatrice sur les intensités des polarisations des états de spin nucléaire. Pour éviter les artefacts expérimentaux signalés par ROTH³, nous avons employé le système expérimental déjà utilisé pour l'étude des polarisations en fonction du champ magnétique appliqué. Le polariseur* étant placé à la sortie du condenseur en quartz, la lumière polarisée atteint la solution à étudier après n'avoir traversé que deux interfaces (air-quartz et quartz-solvant) au lieu des huit rencontrées dans le montage d'irradiation classique des spectromètres. Dans ces conditions, l'intensité transmise de la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence est pratiquement égale (à 2% près) à celle de la lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence.

Les échantillons ont donc été irradiés dans ce montage pendant 45 secondes. Ensuite, le tube est transféré à la main dans la sonde de l'appareil et l'enregistrement du signal débute 5 secondes après la fin de l'irradiation. Nous n'avons pas utilisé ici la technique du générateur en dents de scie décrite plus haut. En effet, comme nous voulions mettre en évidence des variations d'intensité relativement faibles, nous avons préféré enregistrer le signal de résonance normalement, juste après le transfert de l'échantillon dans la sonde. Nous avons alors

* Polariseur ORIEL linéaire U.V. lointain -visible (200 à 800 nm)

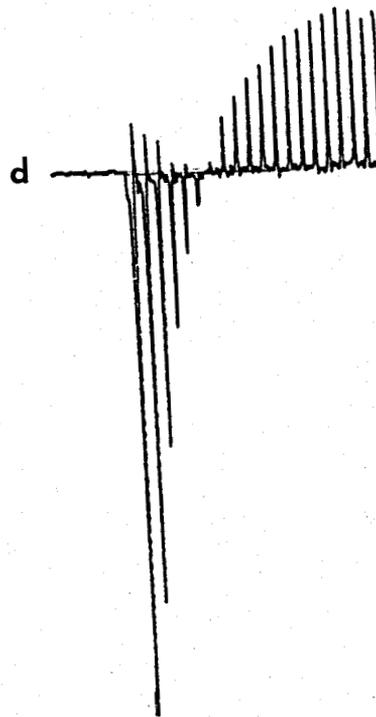
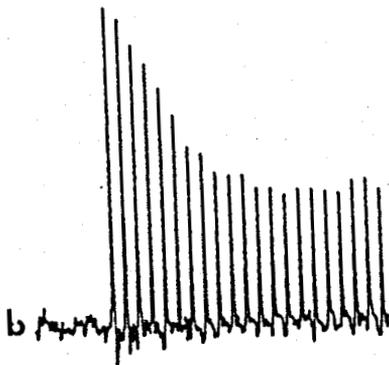
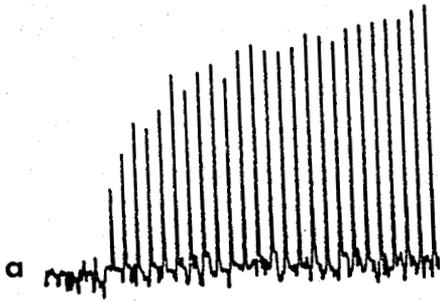


FIGURE VI.3



dans un premier temps testé la reproductibilité des mesures (donc du temps de transfert). Ce test a été effectué sur la mesure de la polarisation du proton aromatique de la quinoxaline (II) irradiée dans le méthanol d_4 en absence de polariseur dans un champ magnétique de 30 gauss. Pour chaque échantillon, nous avons procédé de la manière suivante :

- enregistrement du signal avant irradiation et réglage de la résolution (intensité de référence)
- irradiation pendant 45 secondes puis transfert et enregistrement de ce même signal (intensité du signal polarisé).

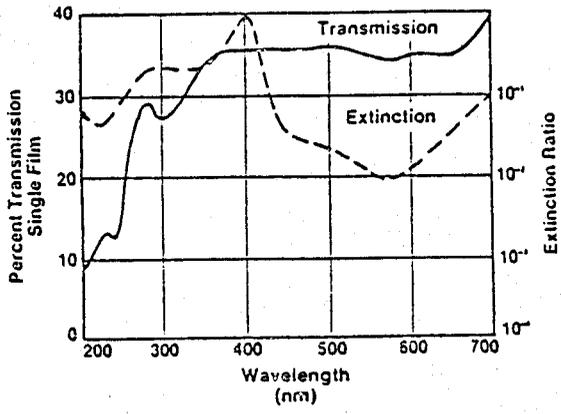
Sur un lot de 10 échantillons, l'intensité de référence est reproductible à 3% près. Cette erreur de 3% est due d'une part aux réglages du spectromètre et au fait que les tubes utilisés ne sont pas parfaitement identiques bien qu'étant issus d'une même série. Par contre, l'erreur commise sur l'intensité du signal polarisé a été évaluée à 6%. Cette différence est due à l'erreur supplémentaire apportée par le transfert manuel du tube et à la régularisation de la rotation de l'échantillon.

Les variations d'intensité attendues étant de l'ordre de 8 à 20%, il nous a donc paru possible d'essayer de mettre en évidence l'influence de l'orientation du plan de polarisation de la lumière sur l'intensité des raies polarisées.

Cependant, un problème supplémentaire s'est posé, dû à l'absorption du filtre polarisant utilisé. Le spectre de transmission de ce filtre est représenté sur la figure VI.4. On voit donc que l'on ne peut pas disposer de la puissance maximum de la source, mais seulement de 35% de celle-ci. Cela se traduit donc sur les spectres de C.I.D.N.P. par des polarisations beaucoup plus faibles ; la diminution de polarisation est de l'ordre de 45 à 50%. Un exemple est donné sur la figure VI.4. Il s'agit de la résonance du méthyle de la méthyl-3 quinoxaline dans le benzène deutéré :

- a) avant irradiation
- b) 5" après irradiation sans polariseur
- c) 5" après irradiation avec polariseur

Donc pour mettre en évidence des variations d'intensité de polarisation de l'ordre de 8 à 20%, il faut choisir des signaux donnant des polarisations très importantes compte tenu des remarques faites ci-dessus.



Spectre de transmission
du filtre polarisant

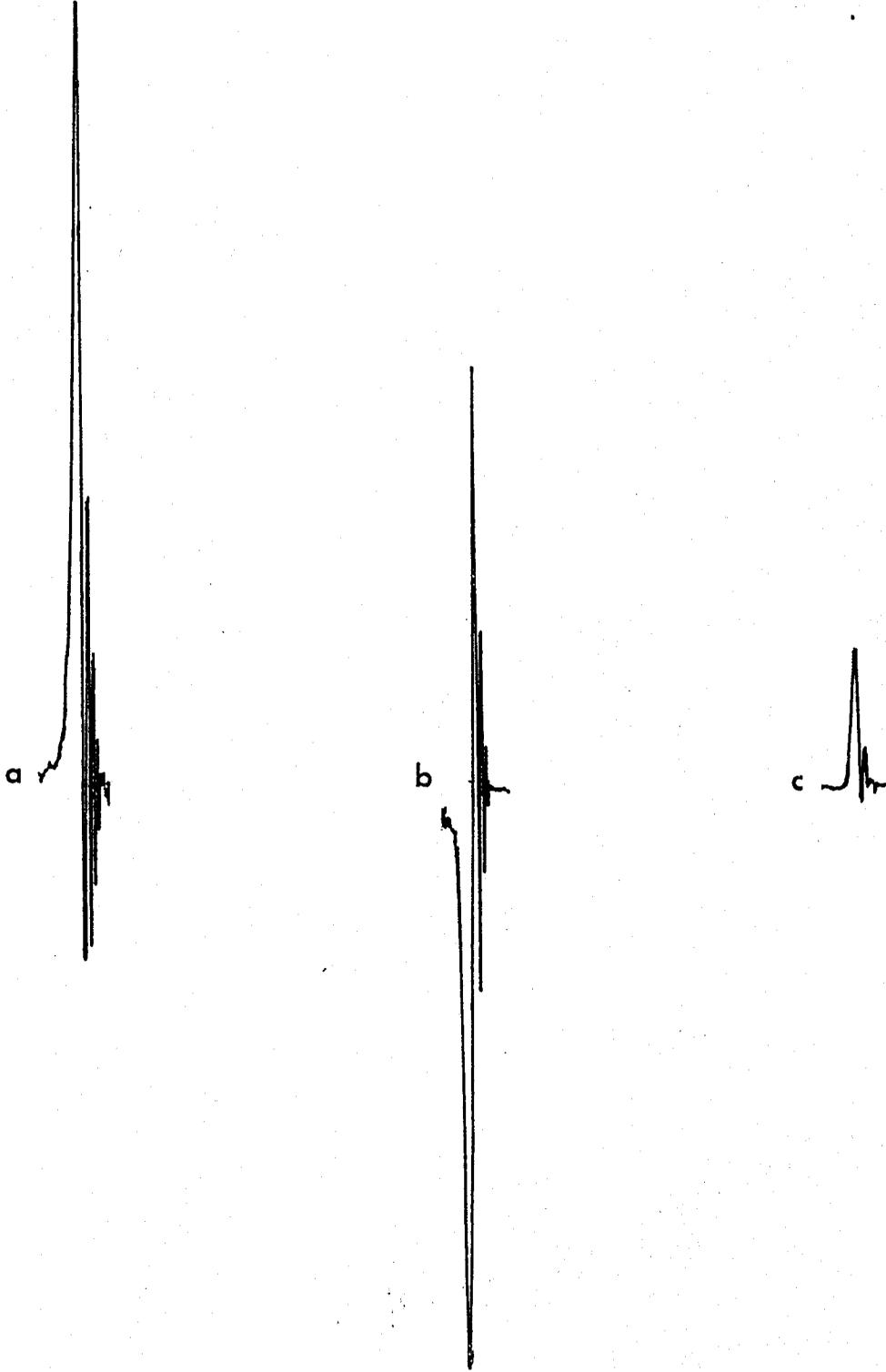


FIGURE VI.4



IV - PRODUITS ET SOLVANTS UTILISES -

L'acridine, l'acridane, les benzo a et c acridines et les différents diazanaphtalènes utilisés sont des produits Merck-Schuchardt et ont été utilisés sans autres purifications.

La méthyl-9 acridine a été synthétisée par réaction de la chloro-9 acridine avec le dérivé sodé du malonate d'éthyle⁴.

La phényl-9 acridine a été synthétisée par le Dr. L. IVAN selon la méthode de BERNHSEN⁵. Nous l'en remercions. Nous remercions aussi le Dr. P. GRIVET pour la synthèse de l'acridine d₉.

Toutes les dibenzacridines étudiées ont été synthétisées par l'équipe du Professeur P. JACQUIGNON, que nous remercions, selon le procédé décrit dans la référence ⁶.

Tous les solvants deutérés utilisés sont des produits Merck-Uvasol pour spectroscopie. Les solvants hydrogénés (alcools), le diphénylméthane, le tétrachlorure de carbone et le biacétylène sont des produits Merck et ont été distillés avant l'emploi (sous azote dans le cas du biacétylène).

Les solutions ont été irradiées soit dans des tubes en pyrex, soit dans des tubes en quartz, suivant les spectres d'absorption des produits. Dans le cas des solutions dégazées, le dégazage de ces solutions a été réalisé par trois cycles "congélation-décongélation" sous faible pression (10^{-5} mm de Hg) et dans des tubes de R.M.N. spéciaux en quartz.

En ce qui concerne les manipulations en présence d'inhibiteur ou de sensibilisateur, l'utilisation de filtres liquides a été rendue nécessaire.

Dans le cas du pérylène et du rubrène, le filtre utilisé est une solution de 3 cm d'épaisseur d'alun de chrome (6,2 g/l), de sulfate de cobalt (8 g/l) et de sulfate de nickel (2 g/l).

Lorsque le biacétylène est employé comme sensibilisateur, la solution filtrante de 3 cm d'épaisseur est composée de chromate de potassium (0,09 g/l) et de carbonate de sodium (0,33 g/l).

Les spectres de transmission de ces deux filtres sont représentés respectivement sur les figures VI.5-a et VI.5-b.

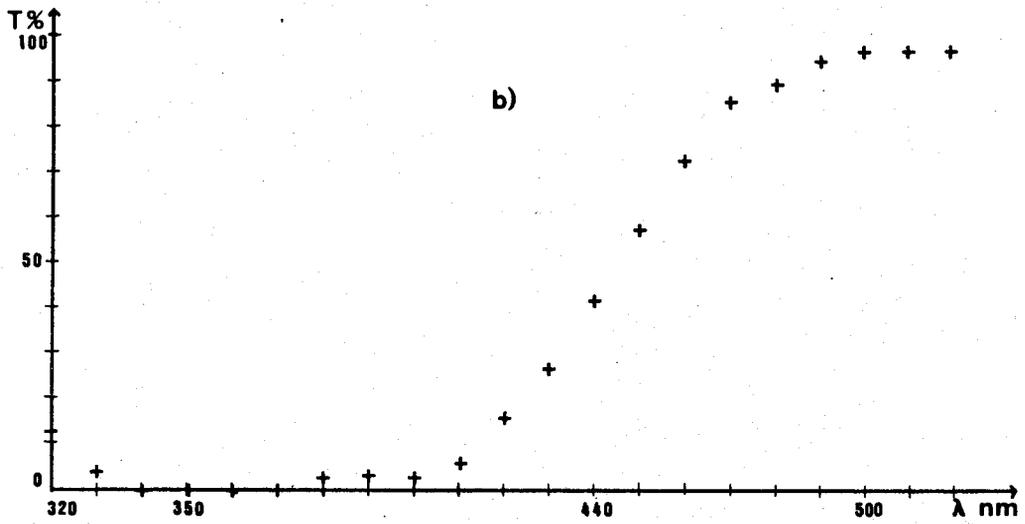
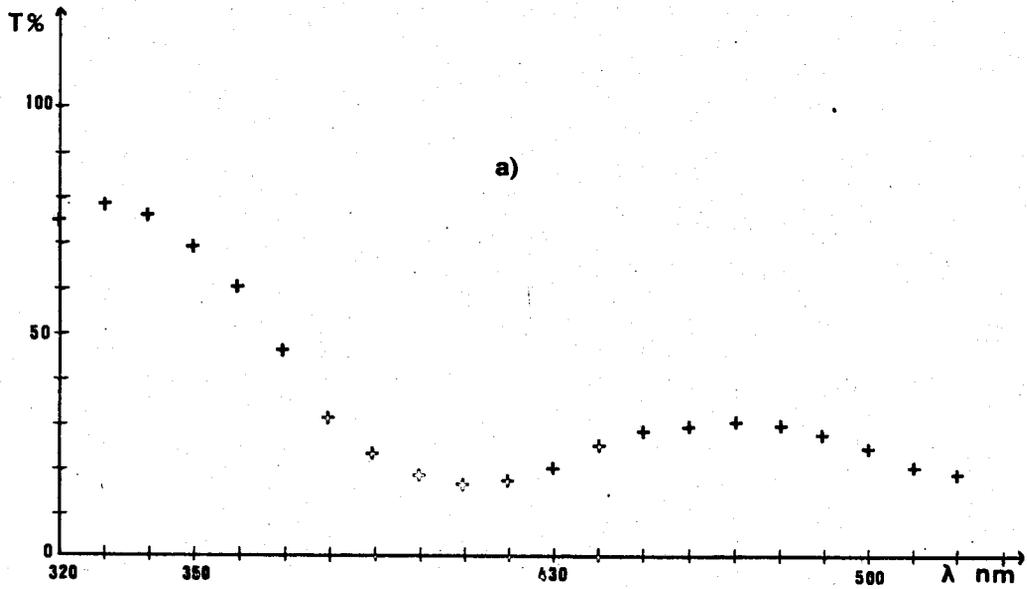


FIGURE VI.5



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

--0000000--

- ¹ S. CAPLAIN et G. VERMEERSCH
Org. Magn. Res. 8, 277 (1976).
- ² a) S. SCHAUBLIN, A. HOENER et R.R. ERNST
J. Magn. Resonance 13, 196 (1974).
b) S. SCHAUBLIN, A. WOKAUN et R.R. ERNST
J. Magn. Resonance 27, 273 (1977).
- ³ H.D. ROTH, M.L. MANION-SCHILLING et R.S. HUTTON
J. Chem. Phys. 71, 2, 610 (1979).
- ⁴ E.N. MORGAN et D.J. TIVEY
Chem. Abst. 13806 (1958).
- ⁵ A. BERNTHSEN
Ann. 224, 13 (1884).
- ⁶ J. ANDRE, P. JACQUIGNON, F. PERIN et N.P. BUU-HOI
Bull. Soc. Chim. 10, 3909 (1970).

C O N C L U S I O N

--0000000--

L'ensemble des résultats exposés met en évidence l'intérêt de la technique de C.I.D.N.P. dans l'étude des réactions radicalaires. C'est en effet, grâce aux spectres de C.I.D.N.P., que nous avons pu montrer que les réactions de photoréduction de l'acridine et de ses homologues supérieurs dans les alcools et éthers sont initiées par les acridines excitées dans un état singulet, qui donnent naissance à une paire radicalaire singulet par arrachement d'un proton au solvant (RH). Cette paire radicalaire du type Acridinyle $R^{\cdot}S$ est donc l'intermédiaire central du schéma réactionnel, mais elle évolue de façon différente suivant la position du groupement benzo dans les benzacridines et dibenzacridines.

Les études dans un champ magnétique extérieur au spectromètre ont permis de montrer que le comportement des diazanaphtalènes dans les alcools est semblable à celui des acridines, la seule différence étant que la paire radicalaire est créée dans un état triplet.

Mais les résultats les plus originaux proviennent de l'étude des polarisations observées lors de l'irradiation des acridines et des diazanaphtalènes dans le benzène. Ces polarisations ne pouvant s'expliquer par la théorie classique de la paire radicalaire, nous avons essayé de trouver des manipulations tests permettant de différencier les mécanismes provoquant les polarisations dans les différents solvants. (alcools ou benzène).

L'étude des courbes intensité de polarisation en fonction du champ magnétique de l'expérience a permis de mettre en évidence sans équivoque, grâce aux simulations électroniques, l'intervention simultanée d'un autre mécanisme que celui de la paire radicalaire lorsque la réaction a lieu dans les alcools ; cet autre mécanisme étant seul responsable des polarisations observées dans le benzène. Les études en lumière polarisée nous ont ensuite permis d'établir que

les polarisations nucléaires observées dans le benzène proviennent de polarisations électroniques de l'état triplet. Le mécanisme du transfert de la polarisation électronique aux noyaux reste cependant encore dans l'ombre car nous n'avons pu mettre en évidence de radicaux dans lesquels le transfert de polarisation pourrait se faire par relaxation transverse électron-noyau dans les solvants tels que le benzène et l'acétonitrile.

En conclusion, nous venons de montrer que la C.I.D.N.P. est un outil puissant à la disposition du photochimiste pour élucider les mécanismes des photoréactions. Mais il ne faut cependant pas oublier que le maximum de résultats ne pourra être atteint que si l'on couple cette méthode spectroscopique à d'autres, telles que la résonance paramagnétique électronique qui permet de déterminer les paramètres importants caractérisant les radicaux intervenant dans les réactions étudiées. La connaissance exacte de ces paramètres permet alors d'effectuer des simulations des spectres de C.I.D.N.P. et des calculs de polarisations permettant de vérifier les hypothèses faites à partir des spectres expérimentaux. Il faut noter aussi l'importance des résultats des expériences de C.I.D.N.P. plus délicates à mettre en oeuvre telles que l'étude de la variation de la polarisation en fonction du champ magnétique ou en fonction de l'orientation du plan de polarisation de la lumière excitatrice par rapport à la direction du champ magnétique.

--oooOooo--

Les travaux faisant l'objet de cette thèse sont essentiellement orientés vers l'étude des réactions photochimiques d'hétérocycles azaaromatiques par Polarisation Nucléaire Induite Chimiquement. Cette technique particulière de résonance magnétique nucléaire a permis de montrer que la réaction de photoréduction de l'acridine et de ses homologues supérieurs, les benzacridines et dibenzacridines, dans les alcools et les éthers est radicalaire et est initiée par ces acridines excitées dans un état singulet. L'exploitation des polarisations observées dans les spectres de C.I.D.N.P. a permis de mettre en évidence, d'une part que l'intermédiaire central du schéma réactionnel est la paire radicalaire du type Acridinyle $R\cdot$ ^S (solvant = RH) et d'autre part que le chemin réactionnel est différent suivant la position du groupement benzo dans les homologues supérieurs.

La seconde partie de ce travail concerne l'étude du comportement photochimique de quelques diazanaphtalènes dans les alcools et le benzène. L'influence du champ magnétique de l'expérience ainsi que celle de l'orientation du plan de polarisation de la lumière excitatrice par rapport à la direction du champ magnétique sur l'intensité des polarisations a permis de prouver l'existence de deux mécanismes dans les alcools : le mécanisme par paire radicalaire et le mécanisme triplet qui intervient seul dans le benzène. Ce dernier mécanisme permet aussi d'expliquer les polarisations observées lors de l'irradiation de l'acridine et de ses homologues supérieurs dans le benzène.

Mots Clés :

- C.I.D.N.P.
- Photochimie
- Acridines
- Diazanaphtalènes
- Intermédiaires Radicalaires