

## REACTION PHOTOCHIMIQUE DE L'ACRIDINE DANS LES ALCOOLS ETUDIEE PAR C.I.D.N.P.

G. Vermeersch et N. Febvay-Garot

Laboratoire de Physique de l'U.E.R. de Pharmacie de l'Université du Droit et de la Santé de Lille  
Rue du Professeur Laguesse, 59045 - Lille-Cedex

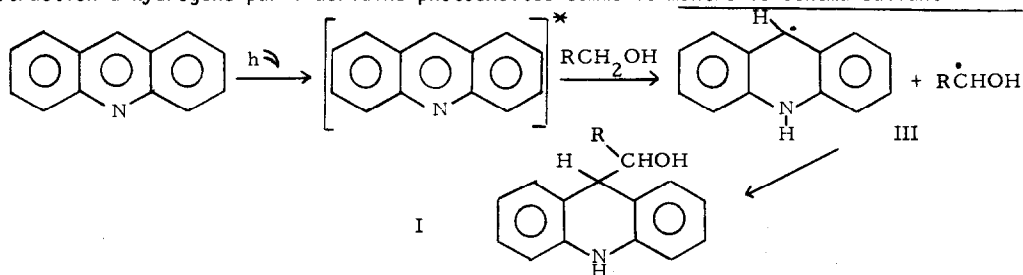
S. Caplain et A. Lablache-Combiere

Laboratoire de Chimie Organique Physique  
Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36, 59650 - Villeneuve d'Ascq, France

(Received in France 14 June 1974; received in UK for publication 19 July 1974)

Koizumi et ses collaborateurs ont proposé deux mécanismes, l'un moléculaire, l'autre radicalaire pour la photoréaction de l'acridine dans les alcools (1).

Nous avons étudié par C.I.D.N.P. (2) cette réaction de manière à confirmer la contribution du mécanisme radicalaire. Lors de l'irradiation dans les alcools deutérés, (i) et (ii), un signal en émission est observé pour le groupement méthylène du produit de recombinaison (I). Ceci est dû au processus de recombinaison de deux intermédiaires radicalaires résultant de la réaction d'abstraction d'hydrogène par l'acridine photoexcitée comme le montre le schéma suivant :



D'autre part, on observe d'autres signaux de C.I.D.N.P., en particulier :

- une forte absorption exaltée pour le proton en 9 de l'acridine (due à la réaromatisation du radical acridinyle)
- un massif en émission pour les protons aromatiques de I
- un effet de multiplet (E + AE) dans le cas de l'éthanol ou émission dans le cas du méthanol pour le proton aldéhydique du produit de dismutation du solvant.

L'ensemble des spectres de C.I.D.N.P. est résumé dans le tableau suivant :

| $\delta$ (p.p.m.) et polarisation observée |  | Attribution                                   |
|--|--|---|
| dans $\text{CH}_3\text{OH}$                | dans $\text{CD}_3\text{OD}$            |   |
| 9,60 E (faible)                            |  | formaldéhyde                                  |
| 9 A  | 9 A                                    | H en 9 de l'acridine                          |
| 7,25 à 6,75 massif E                       | 7,25 à 6,75 massif E                   | protons aromatiques de l'acridane substitué   |
| 6,80 à 6,20 E + A                          | 6,80 à 6,20 E + A                      | H vinyliques d'une acridine dihydro (II)(iii) |
|  | 3,95 E                                 | H en 9 de l'acridane substitué                |
|  | 3,80 A (faible)                        | $-\text{CH}_2-$ de l'acridine dihydro (II)    |
| dans $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$     | dans $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ |   |
| 9,75 quadruplet E + AE                     |  | H aldéhydique de l'acétaldéhyde               |
| 9 A  | 8,90 A                                 | H en 9 de l'acridine                          |
| 7,50 à 6,70 massif E                       | 7,35 à 6,60 massif E                   | protons aromatiques de l'acridane substitué   |
| 6,80 et 6,20 E + A                         | 6,80 et 6,20 E + A                     | H vinyliques d'une acridine dihydro (II)(iii) |
|  | 3,92 E                                 | H en 9 de l'acridane substitué                |
|  | 3,75 A (faible)                        | $-\text{CH}_2-$ de l'acridine dihydro (II)    |
| 2,1 doublet A + AE                         |  | $\text{CH}_3$ de l'acétaldéhyde               |

L'ensemble de ces résultats montre que l'intermédiaire central de cette réaction est la paire de radicaux II. D'autre part, l'application des règles de Kaptein (3) en prenant  $g_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,0033$ ,  $g_{\text{CH}_2\text{CHOH}} = 2,0032$  (4) et  $g_{\text{acridinyl}} = 2,0021$  (5) amènent à conclure que la réaction se fait principalement par l'intermédiaire d'une paire de radicaux formée à l'état singulet.

Une extension de cette étude à d'autres solvants est actuellement en cours.

#### NOTES ET RÉFÉRENCES

- (i) Dans les solvants protonés, l'absorption du solvant cache cette région du spectre.
  - (ii) Les spectres R.M.N. ont été observés sur un spectromètre JEOL C60HL équipé d'une sonde modifiée permettant l'irradiation de l'échantillon. La source est une lampe PHILIPS SP1000. Les solutions d'acridine sont  $4,5 \cdot 10^{-2}$  molaires.
  - (iii) La seule dihydroacridine isolée au cours des réactions de photosubstitution de l'acridine est l'acridane (6). Mais un composé peut montrer un effet de C.I.D.N.P. assez intense sans pour cela être un produit principal de la réaction. Ce composé dihydro serait formé en faible quantité et d'autre part l'aromaticité de l'un des cycles latéraux étant détruite, un tel composé peut se réaromatiser très facilement au cours de la séparation des produits.
- (1) M. HOSHINO et M. KOIZUMI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 46, 745, 1973.
  - (2) Pour une revue de ce sujet, voir CHEMICALLY INDUCED MAGNETIC POLARIZATION, Ed. par A.R. LEPLEY et G.L. CLOSS (Wiley-Interscience) New-York (1973).
  - (3) R. KAPTEIN, *Chem. Comm.* 732, 1971.
  - (4) R. LIVINGSTONE et H. ZELDES, *J. Chem. Phys.* 44, 3, 1245, 1966.
  - (5) Nous remercions le Dr. M.CHE, de l'Institut National de la Catalyse de Lyon, pour la mesure du facteur g.
  - (6) A. LABLACHE-COMBIER dans *Eléments de Photochimie Avancée*, P. COURTOT, éditeur, Hermann Paris, p. 289, 1972.