

POLARISATION NUCLEAIRE LORS DE L'IRRADIATION  
DE QUELQUES DIAZANAPHTALENES EN SOLUTION

G. VERMEERSCH et N. FEBVAY-GAROT  
Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 59045 - LILLE-CEDEX

S. CAPLAIN et A. LABLACHE-COMBIER  
Laboratoire de Chimie Organique Physique  
Université des Sciences et Techniques, B.P. 36 59650 - VILLENEUVE D'ASCQ

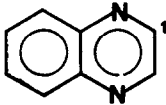
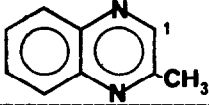
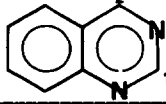
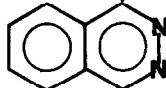
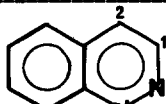
(Received in France 9 June 1975; received in UK for publication 14 July 1975)

Les phénomènes observés lors de l'irradiation (1) dans le benzène  $d_6$  de la quinoxaline I, la méthyl-2 quinoxaline II, la quinazoline III, la phtalazine IV et la cinnoline V sont regroupés dans le tableau. Les polarisations observées sont de l'absorption pour les photons en  $\alpha$  de l'azote dans le cas des 1-3 et 1-4 diazanaphtalène et de l'émission dans le cas du méthyl en 2 dans le composé II.

Ces spectres qui ressemblent à des spectres de C.I.D.N.P. ne peuvent s'expliquer par la théorie de la paire radicalaire. En effet, ces composés ne sont pas réactifs dans le benzène et aucun produit n'a pu être mis en évidence dans ce solvant. D'autre part, des essais de piégeage par  $CCl_4$  de radicaux provenant du solvant ou des diazanaphtalènes sont restés infructueux.

Ces résultats seraient donc à rapprocher de ceux obtenus lors de l'irradiation de l'anthraquinone (2), de la phénazine (3) et de diverses quinones (4) en solution, pour lesquelles les polarisations nucléaires semblent provenir des états triplets de ces différents produits.

Ce phénomène, appelé O.N.P. (Optical Nuclear Polarization), a été mis en évidence auparavant en phase solide (5). Récemment, D. Stehlik et collaborateurs ont proposé une théorie permettant d'expliquer l'O.N.P. en phase solide (6).

| PRODUITS   | PROTONS                           | $\delta_{ppm}^*$ | POLARISATION            |
|--|-----------------------------------|------------------|-------------------------|
| <b>I</b>    | H <sub>1</sub>                    | 8,30             | A                       |
| <b>II</b>   | H <sub>1</sub><br>CH <sub>3</sub> | 8,30<br>2,25     | A<br>E                  |
| <b>III</b>  | H <sub>1</sub><br>H <sub>2</sub>  | 9<br>9,50        | A très forte<br>A forte |
| <b>IV</b>   | H <sub>1</sub>                    | 9,20             | N                       |
| <b>V</b>    | H <sub>1</sub><br>H <sub>2</sub>  | 9<br>8,50        | N<br>N                  |

A : Absorption    E : Emission    N : Aucune polarisation    \* : Référence interne T.M.S.

Actuellement, Bargon (4) propose que :

- la polarisation nucléaire optique (O.N.P.) provenant directement d'un passage intersystème,

ou - la polarisation électronique optique (O.E.P.) conduisant à la polarisation nucléaire optique par des transitions de relaxation analogue à l'effet Overhauser dans le cas de radicaux,

soit responsable des phénomènes observés en phase liquide.

Il semble, d'après nos résultats, que l'importance des polarisations soit liée à la distance séparant les deux atomes d'azote : aucune polarisation n'est observée dans le cas des diaza 1-2 naphthalènes.

#### Notes et Références :

- (1) Les composés sont irradiés à l'aide d'une lampe SP 1000 Philips dans des tubes de quartz (3mg de diazanaphthalène dans 0,5cm<sup>3</sup> de benzène d<sub>6</sub>) dégazés (10<sup>-5</sup>mmHg). Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre Jeol C 60 HL, équipé d'une sonde modifiée permettant l'irradiation in situ de l'échantillon.
- (2) M. COCIVERA, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3261 (1968).
- (3) V.A. KALIBACHUK et V.S. KUTS, Theor. Eksp. Khim. 7, 846 (1971).
- (4) J. BARGON et K.G. SEIFERT, Berichte der Bunsen-Gesellschaft 78, 11, 1180 (1974).  
Nous remercions le Dr. J. BARGON pour les discussions utiles que nous avons eues avec lui sur ce sujet.
- (5) G. MAIER, U. HAEERLEN, H.C. WOLF et K.H. HAUSSER, Physics Letters 25 A, 384, (1967).
- (6) D. STEHLIK, A. DOERING, J.P. COLPA, E. CALLAGHAN et S. KESMARKY, Chem. Phys. 7, 165 (1975)