

POLARISATION NUCLEAIRE LORS DE L'IRRADIATION

D'HETEROCYCLES AROMATIQUES MONOAZOTES

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 U.S.T. de LILLE

B.P. 36 - 59650 VILLENEUVE D'ASCQ, FRANCE

(Received in France 29 May 1976; received in UK for publication 9 August 1976)

Lors de l'irradiation, dans des solvants inertes, de composés tels que les quinones (1), la phénazine (2) et les diazanaphthalènes (3), il a été observé des polarisations nucléaires inhabituelles qui semblaient être dues à la présence de 2 hétérosites et liées à la position de ceux-ci dans le cycle.

Nous reportons dans cet article l'observation d'un phénomène analogue dans le cas de systèmes à un seul hétéroatome, l'acridine I et la 9 méthyl acridine II.

I et II ont été irradiés (4) dans le benzène perdeutérié en tubes dégazés (10^{-5} mm Hg) à l'intérieur de la sonde d'un spectromètre NMR Jeol C60HL. On observe une absorption exaltée pour le proton en 9 de I et de l'émission pour le méthyl de II, les autres résonances ne sont pas affectées lors de l'irradiation.

Des expériences de sensibilisation et d'inhibition ont permis de montrer que l'état excité de l'acridine responsable de ces polarisations est l'état triplet $T_1 \pi\pi^*$ non réactif :

- en présence de biacétylène, sensibilisateur dont l'énergie triplet (57 Kcal/mole (5)) est supérieure à celle du triplet de l'acridine (42 Kcal/mole (6)) avec un filtre (7(a)) permettant d'irradier le biacétylène sans irradier l'acridine, les mêmes polarisations sont observées.
- en présence de rubrène, inhibiteur de triplet (ET = 25 Kcal/mole (8)), avec un filtre (7(b)) permettant d'irradier l'acridine sans exciter le rubrène, les polarisations ne sont plus observées.

Des polarisations similaires ont été obtenues dans les mêmes conditions expérimentales dans le cas des benzacridines $\{a\}$ et $\{c\}$ et des dibenzacridines $\{a, h\}$, $\{c, h\}$, $\{a, i\}$ et lors de la photo-réduction de I et II dans les alcools (9).

Nous pensons que ces polarisations sont directement liées à l'état triplet de l'acridine et ne sont pas dues à la formation d'une paire radicalaire, en effet, les règles de Kaptein (11) ne pourraient s'appliquer qu'à la paire acridinyle C_6D_5 et prévoient dans ce cas des polarisations inverses de celles observées.

D'autre part, on ne peut rapprocher ce phénomène de celui observé par Gloss (12) dans l'anthracène et par Cocivera (13) pour le pyrène où il s'agit d'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 à l'état fondamental. En effet dans notre cas, seuls les groupements portés par la position la plus réactive du composé présentent des polarisations exaltées et on ne constate aucun élargissement des raies.

Nous pensons que le phénomène observé est de même nature que celui précédemment décrit dans le cas de corps contenant 2 hétérosites (1,2,3) et qu'il s'agit d'un phénomène dit de polarisation nucléaire optique (O.N.P.) bien connu en phase solide (14,15) et dont la théorie en phase liquide est en train d'être élaborée par G. Pouzard et A. Thévand (16). Il proviendrait d'interactions dipolaires électron noyau qui induiraient une différence de populations des 3 états triplets T_x , T_y , T_z dont la dégénérescence est levée par effet Zeeman. D'après Pouzard et al. la présence de 2 hétéroatomes ou de 2 carbonyles n'est pas nécessaire pour que le phénomène d'O.N.P. existe. Nos expériences prouvent qu'il se rencontre lorsqu'un seul hétéroatome est présent dans la molécule, ceci est une confirmation partielle de leur théorie.

Remerciements : Nous remercions G. Pouzard de s'être penché sur la théorie de l'O.N.P. en phase liquide et de nous avoir communiqué ses résultats préliminaires.

Notes et Références

1. J. BARGON et K.G. SEIFERT, Berichte der Bunsen Gesellschaft 78, 11, 1180 (1974)
2. V.A. KALIBACHUK et V.S. KUTS, Theor. Eksp. Khim. 7, 846 (1971)
3. G. VERMEERSCH, N. FEBVAY-GAROT, S. CAPLAIN et A. LABLACHE-COMBIER, Tetrahedron Letters 34, 2991 (1975)
4. Lampe Hg haute pression S.P. 1000 Philips ; solutions $4,5 \cdot 10^{-2}$ moles/l ; sans filtre.
5. L. MUROV, Handbook of Photochemistry, Ed. Dekker New York (1973)
6. A. KELLMANN et J.T. DUBOIS, J. Chem. Phys. 42, 7, 2518 (1965)
7. a) 3 cm de solution de K_2CrO_4 0,09 g/l et Na_2CO_3 0,33 g/l
b) 3 cm de solution de $Co(SO_4)_2$ 100 g/l
8. G.M. BADGER, R.S. PIERCE, J.H. RODDA et I.S. WALKER, J. Chem. Soc. 3151 (1954)
9. Dans les spectres de CIDNP observés (10), les polarisations pour H en 9 et CH_3 en 9 n'avaient pu être clairement expliquées, elles subsistaient lors de l'irradiation en présence de biacétyle alors que les autres disparaissaient, la réaction se faisant principalement par l'intermédiaire d'un état singulet. Ces polarisations provenaient du même phénomène que celui relaté dans cet article et étaient observables du fait du dégazage chimique de la solution
10. G. VERMEERSCH, N. FEBVAY-GAROT, S. CAPLAIN, A. LABLACHE-COMBIER, Tetrahedron 31, 867 (1975)
11. R. KAPTEIN, Chem. Comm. 732 (1971)
12. G.L. CLOSS et S.G. BOXER, Chem. Phys. Letters 2, 8, 529 (1968)
13. M. COCIVERA, J. Amer. Chem. Soc. 97, 3268 (1975)
14. G. MAIER, U. HAEBERLEN, H.C. WOLF et K.H. HAUSSER, Physics Letters 25A, 384 (1967)
15. D. STEHLIK, A. DOHRING, J.P. COLPA, E. CALLAGHAN et S. KESMARKY, Chem. Phys. 7, 165 (1975)
16. A. THEVAND et G. POUZARD, communication personnelle.