

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT SUR LA REPARTITION DES DENSITES DE SPIN POUR QUELQUES RADICAUX SEMIQUINONES SUBSTITUES

P. ACKERMANN,* F. BARBARIN, et J. P. GERMAIN

Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique Equipe de Recherche associée au C.N.R.S.
n° 90, U.E.R. Sciences Exactes et Naturelles à dominante Recherche, 24, avenue des Landais,
63170, Aubière, France

et

C. FABRE et B. TCHOUBAR

Groupe de Recherche du C.N.R.S. n° 12 de Vitry-Thiais, 2, rue Henri Dunant, 94320, Thiais, France

(Received in France 19 July 1973; Received in the UK for publication 15 November 1973)

Résumé—De profondes modifications de la répartition des densités de spin sur les radicaux semi-quinones sont observées, en phase dissoute isotrope, lorsque l'on passe d'un milieu protique à un milieu aprotique. Mais les modifications apportées présentent un caractère particulier lorsque les radicaux semiquinones possèdent des groupements substituants donneurs d'électrons; ce comportement spécifique peut alors être attribué d'une part à une plus grande solvation par liaison hydrogène des oxygènes quinoniques d'autre part à la solvation des groupements substituants.

Abstract—Large variations of the spin density distribution are observed for semiquinone anion radicals as one moves from a protic solvent to an aprotic solvent. These variations seem of a particular interest when disubstituted semiquinone anion radicals having electron donor substituting groups such as $-OCH_3$ and $-NH_2$ are studied. Such variations may be explained assuming that, on one hand the carbonyl O atoms and on the other hand the substituting groups are solvated in protic solvents.

INTRODUCTION

L'étude des effets de solvant sur le radical anion 1-4 benzo-semiquinone,¹⁻³ a permis de mettre en évidence des variations de densités de spin électronique en fonction de la nature du solvant, en particulier lorsque l'on passe d'un solvant protique à un solvant aprotique. Ces variations s'expliquent en admettant la formation dans les solvants protiques, de liaisons hydrogènes entre l'oxygène quinonique et les hydrogènes du solvant.

La formation de ces liaisons hydrogènes affecte la répartition des densités de spin sur le radical. Cependant pour le radical 1-4 benzo-semiquinone les variations en fonction de la nature du solvant, des interactions hyperfines des protons liés au cycle sont faibles.

De même l'étude du radical 2,5-diméthyl 1,4-benzo-semiquinone montre le peu de sensibilité, à la nature du solvant, des interactions des protons liés au cycle ainsi que de ceux des groupements méthyles.⁴

Si l'on substitue aux groupements méthyles des groupements méthoxy ou aminés les variations des valeurs des interactions hyperfines en fonction du solvant deviennent tout à fait différentes (Tableau 1).

METHODES EXPERIMENTALES

Préparation des échantillons. La 2,5-diméthyl 1,4-benzo-semiquinone et la 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone ont été synthétisées par la méthode décrite par Knoevenagel et Buckel.⁵ La 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone a été synthétisée soit par la méthode de Kehrman et Betsch⁶ soit par la méthode récemment décrite par Schäfer et Aguado.⁷

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le radical a été préparé par réduction électrolytique d'une solution M/500 de la quinone correspondante dissoute dans divers mélanges de solvants protiques et aprotiques en présence d'un sel de fond. Les spectres ont été observés à l'aide d'un spectrographe à Résonance Paramagnétique Electronique haute résolution fonctionnant à 10 GHz.

Radical 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone—Les valeurs des interactions hyperfines du radical anion 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone a_{H}^{cyc} et $a_{H}^{OCH_3}$ varient fortement avec la nature du solvant ou la composition des mélanges de divers solvants protiques et aprotiques (Figs 1 et 2).

Lorsque la concentration du mélange en solvant protique croît, la valeur de $a_{H}^{OCH_3}$ augmente tandis que celle de a_{H}^{cyc} diminue.

Tableau 1

2,5-diméthyl 1,4-benzo-semiquinone:			
Méthanol:	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 2.15$ Gauss;	$a_{\text{H}}^{\text{cycle}} = 1.95$ Gauss.	
DMSO Dimethylsulfoxyde:	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 2.24$ Gauss;	$a_{\text{H}}^{\text{cycle}} = 1.80$ Gauss.	
2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone:			
Méthanol:	$a_{\text{H}}^{\text{OCH}_3} = 0.99$ Gauss;	$a_{\text{H}}^{\text{cycle}} = 0.26$ Gauss.	
DMSO:	$a_{\text{H}}^{\text{OCH}_3} = 0.750$ Gauss;	$a_{\text{H}}^{\text{cycle}} = 0.720$ Gauss.	
2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone:			
Eau:	$a_{\text{N}} = 2.6$ Gauss;	$a_{\text{H}}^{\text{cycle}} = 0.75$ Gauss;	$a_{\text{N}}^{\text{NH}_2} = 1$ Gauss.
DMSO:	$a_{\text{N}} = 1.8$ Gauss;	$a_{\text{H}}^{\text{cycle}} = 0.28$ Gauss;	$a_{\text{N}}^{\text{NH}_2} = 0.2$ Gauss.

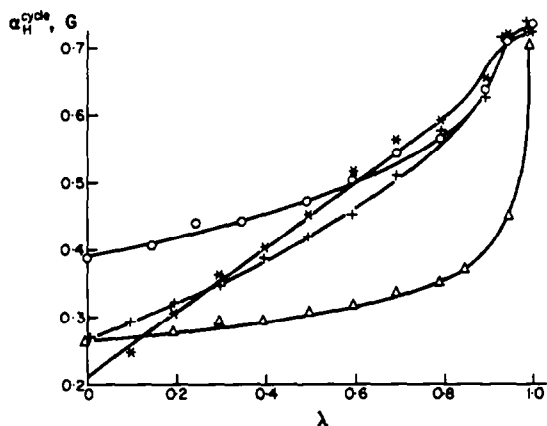


Fig 1. Constante de couplage hyperfin $a_{\text{H}}^{\text{cycle}}$ de la 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone dans différents mélanges de solvants: * DMSO-eau, Δ Nitrobenzène-Méthanol, \circ DMF - Formamide, + DMF-Méthanol; λ est la fraction molaire de solvant aprotique.

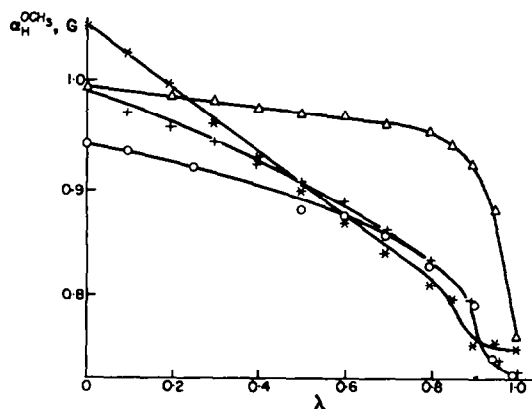


Fig 2. Constante de couplage hyperfin $a_{\text{H}}^{\text{OCH}_3}$ de la 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone dans différents mélanges de solvants: * DMSO-eau, Δ Nitrobenzène-Méthanol, \circ DMF-Formamide, + DMF-Méthanol; λ est la fraction molaire de solvants aprotique.

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence le caractère particulier du mélange nitrobenzène-méthanol

qui se comporte pratiquement comme un solvant protique même pour de très faibles concentrations en méthanol.

Dans les mélanges diméthylformamide (DMF)-formamide, diméthyl sulfoxyde (DMSO)-eau et DMF-méthanol pour des concentrations molaires en solvant aprotique supérieures à 0.9 tout se passe comme si le solvant était tout à fait aprotique, il semble donc, qu'en milieu fortement aprotique, les molécules de solvant protique sont associées⁸ avec celles du solvant aprotique et ne peuvent plus solvater l'anion radical. La variation des valeurs des constantes de couplage dans les divers solvants protiques (eau, méthanol, formamide) utilisés montre que le pouvoir solvatant varie de façon notable d'un solvant protique à l'autre.

D'autre part, pour le radical anion 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone, en solution dans l'alcool méthylique un effet de sel très important est observé.⁹ En effet, l'adjonction à la solution du méthoxyde alcalin ou d'un sel à forte concentration induit des variations importantes des valeurs des interactions hyperfines $a_{\text{H}}^{\text{cycle}}$ et $a_{\text{H}}^{\text{OCH}_3}$. Pour des concentrations en méthoxyde inférieures à 0.1 M, l'alcool méthylique reste un solvant protique tel que l'eau, tandis que, lorsque la concentration en méthoxyde augmente la solution se comporte de plus en plus¹⁰ comme un solvant aprotique.

Pour une concentration 4 M en INA on retrouve les mêmes valeurs des interactions hyperfines que dans un mélange 0.7 mole de solvant aprotique 0.3 mole de solvant protique.

De l'étude de l'anion radical 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone nous retiendrons le rôle particulier joué par un groupement substituant possédant des doublets électroniques libres, tel que le groupement méthoxy.

Afin de compléter cette étude nous avons étudié l'influence du groupement substituant aminé ($-\text{NH}_2$) qui possède un doublet libre sur l'azote. De plus, l'azote possède un spin nucléaire $I = 1$ et il est ainsi possible d'étudier directement l'effet de la solvatisation éventuelle du groupement aminé.

Radical 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone—Nous avons mesuré les variations des valeurs des interactions hyperfines a_{N} , $a_{\text{H}}^{\text{cycle}}$, $a_{\text{H}}^{\text{NH}_2}$ de ce radical principalement dans le mélange DMSO-H₂O (Fig 3). Afin de faciliter l'interprétation des spectres obtenus nous avons substitué aux hydrogènes des groupements aminés des noyaux de deutérium en utilisant comme solvant le mélange DMSO-D₂O.

Nous avons pu mesurer la valeur de $a_{\text{D}}^{\text{ND}_2}$ que pour des concentrations molaires en solvant protique λ inférieures à 0.5; en effet, au delà de cette limite la valeur de l'interaction hyperfine devient très faible et les raies correspondantes ne peuvent être résolues.

La comparaison des valeurs des interactions hyperfines

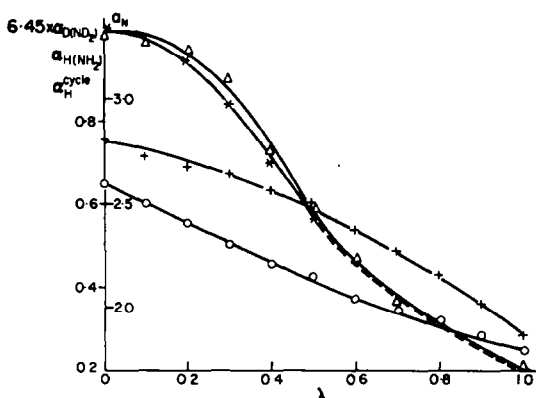


Fig 3. Constantes de couplage hyperfin de la 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone dans le mélange DMSO-eau et le mélange DMSO-D₂O. + Protons liés au cycle, O azotes, Δ protons des groupements-NH₂, * deutériums des groupements-ND₂; λ est la fraction molaire de solvant aprotique.

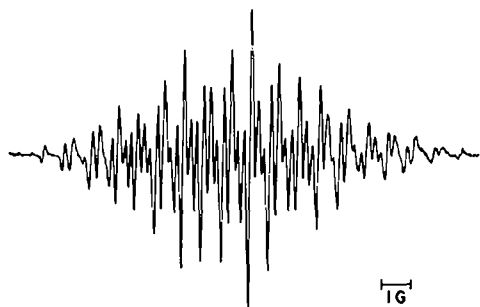


Fig 4. Spectre du radical 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone dans le mélange DMSO-H₂O. (λ = 0.2).

$a_H^{NH_2}$ et $a_D^{ND_2}$ permet de remarquer que pour toute composition des mélanges DMSO-eau et DMSO-D₂O le rapport $a_D^{ND_2}/a_H^{NH_2}$ reste sensiblement constant et égal à 0.15. La bonne concordance entre cette valeur expérimentale et la valeur théorique: 0.154 confirme dans le cas du radical 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone, l'identité des mécanismes d'interaction hyperfine des protons et des noyaux de deutérium.

On remarque que pour le radical 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone les valeurs des interactions hyperfines sont très sensibles à la nature protique ou aprotique du solvant; en valeur absolue a_N , a_H^{cyc} , $a_H^{NH_2}$ et $a_D^{ND_2}$ varient dans le même sens mais a_N est positif¹¹ tandis que $a_H^{NH_2}$ et a_H^{cyc} ¹² sont négatifs.

Dans le mélange DMSO-H₂O un phénomène d'alternance de largeur de raie est observé.¹³ Dans l'eau, la décomposition hyperfine due aux 4 protons des groupements-NH₂ est celle prévue théoriquement: 5 raies

d'intensités relatives 1-4-6-4-1. Pour λ = 0.5 ces intensités sont voisines de 1-2-5-2-1 tandis qu'en solvant faiblement protique cette décomposition ne donne que 3 raies d'intensités relatives 1-2-1. Ces profondes modifications sont attribuées à la mobilité des hydrogènes des groupements-NH₂; en solvant protique la vitesse d'échange est grande, la décomposition hyperfine est celle prévue théoriquement dans le cas de l'interaction de l'électron avec les 2 protons de chacun des groupements NH₂.

Lorsque le solvant devient plus aprotique la vitesse décroît et l'on peut définir une valeur d'interaction hyperfine différente pour chacun des protons des groupements aminés: $a_{1H}^{NH_2}$ et $a_{2H}^{NH_2}$.

En solvant faiblement protique tout se passe comme si l'électron n'était couplé qu'à un seul des protons de chaque groupement -NH₂: $a_{1H}^{NH_2} \neq 0$. Cependant, il est possible même en solvant faiblement protique de définir une constante de couplage $a_{H\text{moyen}}^{NH_2} \neq a_{1H}^{NH_2}/2$ en admettant que la somme des interactions des protons des groupements aminés n'est pas notablement perturbée par les variations de leurs vitesses d'échanges.¹³

Notons que les spectres de la 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone et de la 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone présentent des effets d'anisotropie du tenseur g et des interactions dipolaires.*

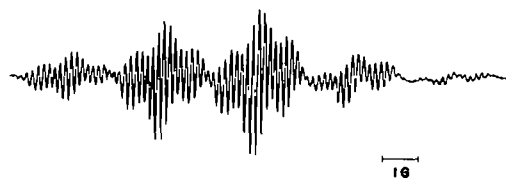


Fig 5. Spectre du radical 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone dans le mélange DMSO-D₂O. (λ = 0.2).

DISCUSSION

L'interaction hyperfine de l'électron non apparié avec des groupements méthyle s'associe classiquement à un modèle de délocalisation de l'électron non apparié jusqu'au niveau des protons des groupements -CH₃; dans sa théorie des liaisons de valence, Mc Lachlan¹⁴ associe à l'hyperconjugaison un mécanisme de "polarisation de spin". Dans ce modèle la constante de couplage des protons méthyle peut être reliée à la densité de spin sur le carbone du cycle, lié au groupement méthyle ρ_C^{σ} ,

$$a_H^{CH_3} = Q_H^{CH_3} \rho_C^{\sigma} \neq 25 \rho_C^{\sigma}$$

tandis que la constante de couplage des protons liés au cycle:

$$a_H^{cyc} = Q_H \rho_C^{\sigma} \text{ avec } Q_H = -24 \text{ Gauss}$$

ρ_C^{σ} : densité de spin sur le carbone du cycle lié au proton.

C₂: carbone du cycle lié au groupement méthyle.

C₃: carbone du cycle lié au proton.

Matsunaga et McDowell¹⁵ admettent que cette théorie peut être étendue à un groupement méthoxy; les interactions hyperfines dans le cas de

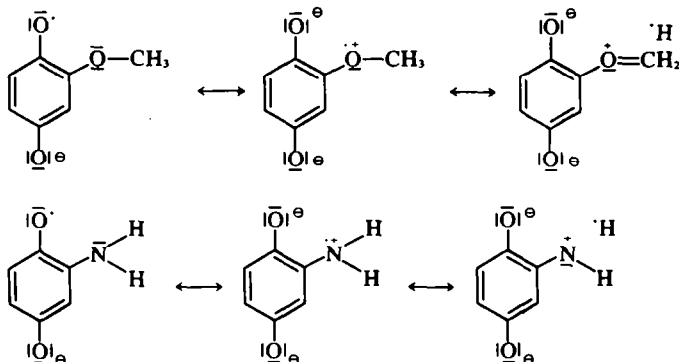
*Ces effets, peu marqués dans le cas de la 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone, perturbent de façon notable les largeurs de raie des spectres de la 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone; dans le cas du spectre de ce radical (Fig 5) dans le mélange DMSO -D₂O un des groupes de raies, fortement élargi, disparaît presque totalement.

l'anion radical 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone peuvent s'écrire:

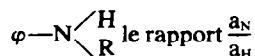
$$a_H^{OCH_3} = Q_H^{OCH_3} \rho_{C_2}^\pi \text{ avec } Q_H^{OCH_3} < Q_H^{CH_3}$$

$$a_H^{cyclic} = Q_H \rho_{C_1}^\pi \text{ avec } Q_H = -24 \text{ Gauss.}$$

Les profondes différences observées en mélange de solvants pour les variations des valeurs des interactions hyperfines des radicaux anions 2,5-diméthyl 1,4-benzosemiquinone d'une part, 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone et 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone d'autre part, peuvent s'interpréter de deux façons différentes: (a) les



groupements $-OCH_3$ et $-NH_2$ sont des groupements donneurs d'électrons et peuvent transférer un électron de leurs doublets libres sur l'oxygène quinonique favorisant ainsi la formation des liaisons hydrogène, lorsque le solvant devient protique. Ceci peut expliquer, en particulier, le couplage plus important de l'électron libre avec le groupement méthoxy en milieu protique. Dans ces conditions on peut donner les formes limites suivantes: (b) on peut également concevoir un processus de solvation de l'azote des groupements $-NH_2$ ou de l'oxygène des groupements $-OCH_3$. Certains auteurs¹⁶ ont noté que pour des groupements du type:



décroit avec l'encombrement du groupement R et sa non coplanarité avec le cycle. Pour le radical 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone le rapport $a_N/a_H^{NH_2}$ diminue fortement lorsque l'on passe d'un solvant aprotique ($a_N/a_H^{NH_2} \approx 9$) à un solvant protique ($a_N/a_H^{NH_2} \approx 2.6$) ce qui montre qu'en solvant protique, le groupement substituant est plus encombrant et moins coplanaire au cycle; ceci provenant de la solvation du groupement aminé. D'autre part, ces observations sont en bon accord avec l'importance dans ce radical des anisotropies d'interactions dipolaires intramoléculaires et du tenseur g et avec

l'existence de l'effet d'alternance de largeur de raie observé pour les hydrogènes des groupements aminés. On peut donc admettre que dans le cas du radical 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone la solvation des groupements aminés joue un rôle dans les grandes variations d'interactions hyperfines observées en fonction de la nature du solvant.

De la même façon, dans le cas du radical 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone, en plus de la solvation des oxygènes quinoniques, il peut y avoir, en solvant protique, solvation des oxygènes des groupements méthoxy induisant alors d'importantes modifications de la répartition des densités de spin suivant la nature du solvant.

CONCLUSION

Les résultats expérimentaux montrent la grande sensibilité au solvant des radicaux semiquinone possédant des substituants $-NH_2$ ou $-OCH_3$ qui ont des doublets électroniques libres. Les modifications de la répartition des densités de spin sur la molécule, en fonction de la nature protique ou aprotique du solvant, peuvent s'expliquer, pour les radicaux 2,5-diméthoxy 1,4-benzo-semiquinone et 2,5-diamino 1,4-benzo-semiquinone par le transfert d'un électron du doublet libre de l'oxygène ou de l'azote sur l'un des oxygènes quinoniques; ceci a pour effet d'augmenter la charge négative de l'oxygène quinonique et de le rendre plus sensible à la solvation.

A ce phénomène peut être également associé une solvation directe des groupements substituants par les molécules de solvant.

BIBLIOGRAPHIE

- J. Gendell, J. Freed et G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **37**, 2832 (1962)
- T. A. Claxton et D. McWilliams *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2593 (1968)
- E. W. Stone et A. H. Maki *J. Chem. Phys.* **36** 1944 (1962)
- P. Ackermann, *C.R. Acad. Sci. Paris* **267**, 156 (1968)
- E. Knoevvagel et C. Buckel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 3993 (1901)
- F. Kehrman et G. Betsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30**, 2096 (1897)
- W. Shafer et A. Aguado *Angew. Chem. Int. Ed.* **10**, 405 (1971)

- ⁸D. Martin, A. Weis et H. G. Nibus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **6** (1967)
- ⁹P. Ackermann, *C.R. Acad. Sci. Paris* **265**, 635 (1967)
- ^{10a}A. Skrober et B. Tchoubar, *Ibid. Série C* **263**, 80 (1966); ^{10b}J. Baliarda et B. Tchoubar, *Ibid.* **267**, 582 (1968); ^{10c}M. Ginsborg, G. Le Ny, G. Nee et B. Tchoubar, *Ibid.* **270**, 1415 (1970); ^{10d}M. L. Filleux-Blanchard et B. Tchoubar, *Ibid.* **276**, 707 (1973)
- ¹¹M. T. Mechior et A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **34**, 471 (1961)
- ¹²H. M. Mc. Connell et D. B. Chesnut, *Ibid.* **28**, 107 (1958)
- ¹³G. K. Fraenkel, *J. Phys. Chem.* **71**, 139 (1967)
- ¹⁴A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **1**, 234 (1958)
- ¹⁵Y. Matsunaga et C. A. McDowell, *Can. J. Chem.* **38**, 1158 (1960)
- ¹⁶Y. Matsunaga et C. A. McDowell, *Ibid.* **39**, 1167 (1960)