

REACTIONS PHOTOCHEMIQUES DE L'ACRIDINE ETUDIÉES PAR CIDNP^a

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, France

S. CAPLAIN et A. LABLACHE-COMBIER*

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

(Received in France 14 August 1974; Received in the UK for publication 14 October 1974)

Résumé—La polarisation Nucléaire Dynamique Induite Chimiquement (CIDNP) a été appliquée à l'étude des réactions photochimiques de l'acridine et de la méthyl-9 acridine avec divers alcools et éthers hydrogénés RH ou deutérés RD. L'intermédiaire central de ces réactions est la paire radicalaire Acridinyle R[•]. Dans le but de préciser la multiplicité du précurseur de la paire radicalaire principale, une étude a été faite en présence d'inhibiteur d'état singulet et de sensibilisateur de l'état triplet T₁.

Abstract—Photoreactions of acridine and 9-methyl acridine in hydrogenated (RH) or deuterated (RD) alcohols and ethers were studied by Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (CIDNP). The radical pair Acridinyl R[•] is the main intermediate in these reactions. Precursor multiplicity of the radical pair is confirmed by reactions with a singlet state quencher and a triplet T₁ state sensitizer.

Les réactions photochimiques de l'acridine ont fait l'objet de très nombreuses études, tant chimiques que spectroscopiques.¹ Le Schéma I résume les photoréactions de l'acridine avec des solvants hydrogénés SH. Le grand nombre de résultats obtenus n'a cependant pas permis de définir avec exactitude la contribution respective des mécanismes radicalaire et moléculaire,² ni la nature des états excités à partir desquels ces mécanismes se produisent.³ Nous avons appliqué la CIDNP à l'étude des photoréactions de l'acridine avec des éthers et des alcools de manière à préciser le mécanisme radicalaire et à déterminer la nature de l'état excité qui en est le principal responsable.

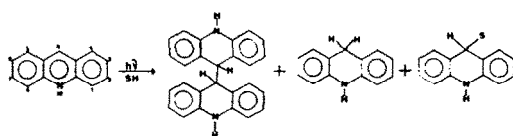


Schéma I

Spectres de CIDNP obtenus lors de l'irradiation de l'acridine dans les alcools et les éthers

Les Tableaux 1 et 2 donnent l'attribution des raies de CIDNP ainsi que leurs polarisations et leurs déplacements chimiques dans le cas des alcools et des éthers respectivement. Les spectres obtenus dans le n-propanol,

* Cet article constitue le XXVII^{ème} article de la série "Etude photochimique" des chercheurs de l'Université des Sciences. Mémoire XXVI, ref. 17.

le butanol et l'alcool benzylique sont similaires à ceux résumés dans le Tableau 1. Les spectres obtenus lors de l'irradiation de l'acridine dans l'éthanol et l'éthanol deutéré sont représentés sur la Fig. 1.

L'attribution des raies a été faite par comparaison avec les spectres de RMN 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 CIDNP 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 en 9 du radical acridinyle.⁴ 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

Tableau 1. Attribution et polarisation des raies de CIDNP observées lors de l'irradiation de l'acridine dans les alcools hydrogénés ou deutérés

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				
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
Acridane substitué						
H aromatiques	7.25 à 6.75	7.25 à 6.75	7.50 à 6.70	7.35 à 6.60	7.20 à 6.80	7.35 à 6.80
	massif E	massif E	massif E	massif E	massif E	massif E
H en 9	X	3.95	E	X	3.92	E
Acridine dihydro						
H vinyliques	6.80 et 6.20	6.80 et 6.20	6.80 et 6.20	6.80 et 6.20	6.80 et 6.20	6.80 et 6.20
	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A
-CH ₂ -	X	3.80	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.

Tableau 2. Attribution et polarisation des raies de CIDNP observées lors de l'irradiation de l'acridine dans les éthers hydrogénés ou deutérés

Produits	Dioxane	Dioxane D ₈	T.H.F.	T.H.F. D ₈	Ether Ethylique	Ether Ethylique D ₁₀
Acridane substitué						
H en 9	X	4.15	E	X	4.02	E
H aromatiques	6.40 à 7	6.35 à 7	6.40 à 7.20	6.35 à 7.20	6.40 à 7.20	6.40 à 7.20
	massif E + A	massif E + A	massif E + A	massif E + A	massif E + A	massif E + A
Acridine dihydro						
H vinylique		6.10 à 6.20	n'ont été observés qu'en début d'irradiation			
-CH ₂ -	X	4	A	X	3.65	A
Acridane						
H en 9	X	4.05	A	X	3.75	A
Acridine						
H en 9	8.70	A	8.70	A	8.90	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.

l'isopropanol). Ces remarques permettent d'affirmer l'existence de deux radicaux principaux qui sont, le radical acridinyle I (déjà postulé à la suite de manipulations de RPE⁴) d'une part et le radical correspondant à l'arrachement d'un proton 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.¹ 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 RMN, 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 CIDNP, nous avons utilisé les règles de Kaptein⁵ et les paramètres de radicaux libres suivants: $g(\text{acridinyle}) = 2.0021^6$; $g(\text{CH}_2\text{OH}) = 2.0033^7$; $g(\text{CH}_2\text{CHOH}) = 2.0032^7$; $g((\text{CH}_3)_2\text{COH}) = 2.0032^7$; $g(\text{dioxane}) = 2.0036^8$; $g(\text{THF}) = 2.0036^8$; $g(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3) = 2.0030^8$ les constantes de couplages hyperfines ont les signes suivants $a_{\text{H}\alpha} < 0$ et $a_{\text{H}\beta} > 0$ pour tous les radicaux.^{4,7,9}

De ces résultats, on peut avancer que la paire radicalaire principale de la réaction est la paire Acridinyle R' (R' désignant le radical dérivant du solvant dans le cas général) créé 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 R'R^F qui conduisent respectivement aux produits

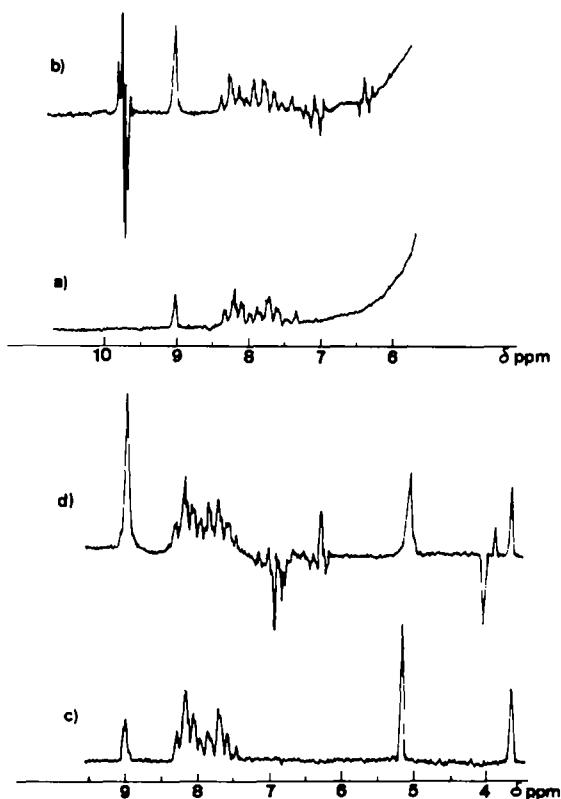
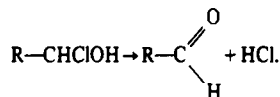


Fig. 1. Spectres (a) de l'acridine en solution dans CH₃CH₂OH avant et après irradiation; (b) pendant irradiation; (c) de l'acridine en solution dans CD₃CD₂OD avant et après irradiation; (d) pendant irradiation.

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 par le chemin précédemment défini. 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 CIDNP des aldéhydes et des cétones est possible à condition que la vitesse de décomposition de la chlorhydrine soit plus rapide que son temps de relaxation. 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 Acridinyle ^SCCl₃, 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 recombinaison de cette paire. Par contre, cette polarisation peut s'expliquer par la recombinaison de la paire Acridinyle ^FCCl₃. Ceci nous amène donc à faire intervenir les deux couples précités dans le schéma réactionnel (Schéma II). La polarisation (E) du proton en

suivants: acridane, acridine, biacridane; produits de dismutation R(-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 1.

Spectres obtenus lors de l'irradiation de l'acridine dans les alcools et les éthers en présence 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 (0.1M) et nous avons observé des signaux de CIDNP pour les composés qui sont regroupés dans le Tableau 3.

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 CIDNP dus aux produits provenant des paires créées après diffusion; l'acridane, l'acridine, l'acridane dihydro

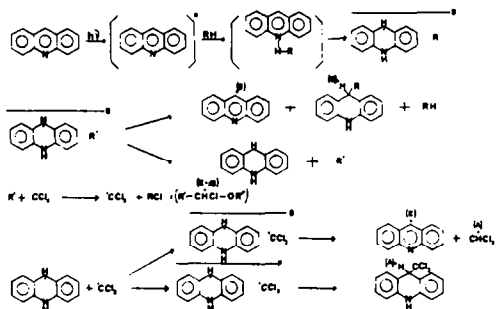


Schéma 2

9 de l'acridine peut aussi s'expliquer par la dismutation de la paire principale Acridinyle ^S. Dans les spectres enregistrés sans CCl₄, cette émission était cachée par l'absorption provoquée par le produit de dismutation (Acridine) de la paire Acridinyle ^F qui ne peut se former en présence de CCl₄.

Spectres obtenus en présence d'inhibiteur et de sensibilisateur

Les mêmes expériences ont été reprises en présence

Tableau 3. Attribution et polarisation des raies de CIDNP observées lors de l'irradiation de l'acridine dans les alcools et les éthers en présence de CCL₄

Produits	+ 0.1 M de CCL ₄													
	CH ₃ OH		CD ₃ OD		CH ₃ CH ₂ OH		Dioxane		Dioxane D ₈		THF		Ether Éthylque	
Formaldéhyde	9.60 E très faible													
Acétaldéhyde H aldéhydique	9.75 (q) E + AE													
CHCl ₃ Acridine	7.80 A 7.85 A 7.85 A 7.80 A													
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.

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 kcal.mole⁻¹)¹⁰ inférieur au premier état singulet de l'acridine^{3a}. L'utilisation d'un filtre (alun de chrome, CoSO₄, NiSO₄) 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 CIDNP sont observés mais avec une diminution de 30 pour cent environ de leur amplitude en valeur absolue. Ceci nous permet de confirmer qu'un état excité singulet de l'acridine est au moins en partie responsable de la réaction photochimique^{3a} et ce dans tous les solvants étudiés, même dans le cas du THF contrairement à ce que pense Koizumi.^{3b}

Le biacétyle a été utilisé comme sensibilisateur de l'état triplet. Un filtre (K₂CrO₄, Na₂CO₃) a permis d'exciter le biacétyle sans exciter l'acridine. L'état excité triplet du biacétyle ($E_T = 57$ kcal.mole⁻¹)¹⁰ se situe entre les états T₁($\pi\pi^*$) et T₂($n\pi^*$) de l'acridine,¹² le biacétyle va donc transférer son énergie à l'état T₁($\pi\pi^*$) de l'acridine. Le seul signal CIDNP 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.

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 à partir d'un état singulet et que, si un état triplet intervient, c'est l'état T₂($n\pi^*$), ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Kellman¹¹ par les méthodes spectroscopiques habituelles.

Simulation de spectres †

Dans le cas de l'irradiation de l'acridine dans l'éthanol, la simulation du spectre de CIDNP de l'acétaldéhyde formé a été effectuée à l'aide du programme de calcul développé par Kaptein et den Hollander¹³ en utilisant les paramètres de radicaux libres donnés plus haut.

Le H aldéhydique de ce produit présente dans les spectres une phase E + AE. La simulation en considérant ce corps comme un produit de diffusion de la paire radicalaire Acridinyle \bar{R}^{\cdot} présente un quadruplet en émission, l'effet de multiplet étant caché par l'effet net. Si, par contre, il est considéré comme produit de combinaison de la paire $\bar{R}^{\cdot}\bar{R}^{\cdot}$, on observe sur le spectre simulé un quadruplet de phase AE, en effet, dans ce cas, $\Delta g = 0$ les deux radicaux étant identiques, on ne peut avoir d'effet net.

Une somme de ces deux simulations permet de rendre compte des signaux observés, aussi bien dans le cas du quadruplet du H aldéhydique que dans le cas du CH₃, qui présente un doublet de phase A + AE, comme le montre la Fig. 2.

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 III. La photoréaction de l'acridine

† Il est à noter que la simulation d'un spectre ne présente un intérêt que si l'on peut comparer les intensités relatives des signaux. Dans notre cas, seul l'acétaldéhyde a été étudié, les autres produits ne présentant qu'une seule raie, ce qui empêche toute comparaison d'intensités.

PARTIE EXPERIMENTALE

Irradiation et enregistrement des spectres

Tous les spectres de CIDNP ont été enregistrés avec un spectromètre JEOL C 60 HL, équipé d'une sonde spécialement modifiée par nos soins¹⁴ pour permettre l'irradiation de l'échantillon au niveau de la bobine de détection avec le maximum d'énergie lumineuse. La source est une lampe SP 1000 Philips, le faisceau lumineux est focalisé sur l'entrée d'un guide de lumière en quartz après avoir traversé une cellule à circulation d'eau permettant d'éliminer les infra-rouges et d'utiliser des filtres liquides. Le guide de lumière amène le faisceau sur un miroir à 45° et le faisceau réfléchi est ensuite focalisé sur l'échantillon par un condenseur en quartz.

Utilisation des filtres

Cas du pérylène. Un filtre permettant d'irradier l'acridine sans irradier le pérylène a été utilisé, il s'agit d'un filtre liquide d'une épaisseur de 3 cm d'une solution d'alun de chrome (6.2 g/l), de sulfate de cobalt (8 g/l) et de sulfate de nickel (2 g/l).

Cas du biacétyle. Un filtre permettant d'irradier le biacétyle sans irradier l'acridine a été utilisé, il s'agit d'un filtre liquide, de même épaisseur que précédemment, d'une solution de chromate de potassium (0.09 g/l) et de carbonate de sodium (0.33 g/l).

Produits utilisés et concentrations

L'acridine, l'acridane sont des produits Merck-Schuchardt, les solvants deutérés et le tétraméthylsilane sont des produits Merck-Uvasol (pureté 99%). Les solvants hydrogénés, le tétrachlorure de carbone et le biacétyle sont des produits Merck distillés avant l'emploi (sous azote dans le cas du biacétyle). La méthyl-9 acridine a été synthétisée par réaction de la chloro-9 acridine avec le dérivé sodé du malonate d'éthyle.¹⁵

Dans le cas des alcools, la concentration en acridine est de 4.25×10^{-2} mole/l, dans les éthers de 8.5×10^{-2} mole/l. Les échantillons sont irradiés dans des tubes de Pyrex.

Attribution des raies

Pour attribuer les raies observées dans les spectres de CIDNP, nous avons effectué les réactions photochimiques de l'acridine dans le méthanol et le THF. Des solutions à 1 g/l sont irradiées à l'aide d'une lampe SP 500 Philips et les produits sont séparés sur colonne de silice avec le chlorure de méthylène comme éluant.¹⁶ Les spectres de RMN des produits isolés sont ensuite enregistrés dans les solvants utilisés pour les expériences de CIDNP.

Simulation de spectres

Les spectres simulés ont été calculés sur l'ordinateur IBM 370-168 du Centre Inter-Régional de Calcul Electronique d'Orsay.

REFERENCES

- ¹A. Lablache-Combier, dans *Eléments de Photochimie Avancée*, p. 289. Ed. Courtot Hermann, Paris (1972).
- ²M. Hoshino et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 745 (1973).
- ³D. G. Whitten et Y. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 961 (1971); ⁴Y. Niyashita, S. Niizuma, H. Kokubun et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 3435 (1970).
- ⁵A. Castellano, J. P. Catteau, A. Lablache-Combier et G. Allan, *Can. J. Chem.* **51**, 21, 3508 (1973).
- ⁶R. Kaptein, *Chem. Comm.* 732 (1971).
- ⁷Nous remercions le Dr. M. Che, de l'Institut National de la Catalyse de Lyon, pour la mesure du facteur g.
- ⁸R. Livingstone et H. Zeldes, *J. Chem. Phys.* **44**, 3, 1245 (1966).
- ⁹Nous remercions Mr. J. P. Quaghebeur du Laboratoire du Dr. Chachaty (C.E.A. de Saclay), pour la mesure de ces facteurs g.

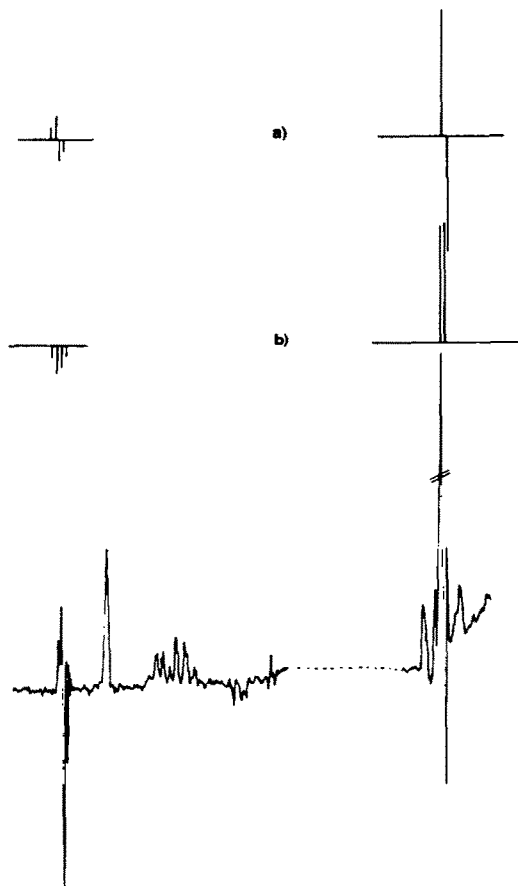


Fig. 2. Spectres simulés de l'acétaldéhyde obtenu à partir, (a) de la paire R¹R²; (b) de la paire Acridinyle¹R³, et spectre expérimental obtenu lors de l'irradiation de l'acridine dans CH₃CH₂OH.

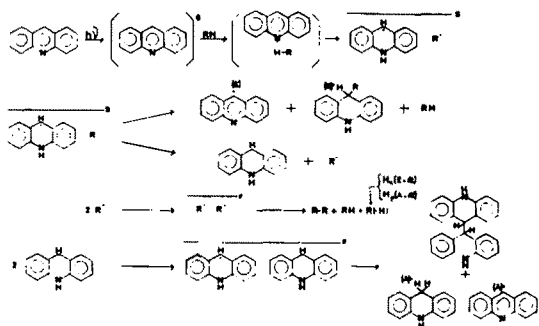


Schéma 3

dans les alcools et les éthers passerait principalement par un état singulet, même dans le cas du THF. La paire radicalaire principale serait la paire Acridinyle¹R³.

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

- ⁹R. N. Dixon et R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.* 4850 (1964).
- ¹⁰*Handbook of Photochemistry* (Edited by L. Murov), Dekker, New York (1973).
- ¹¹A. Kellman, *J. Chim. Phys.* **63**, 936 (1966).
- ¹²D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1351, (1957); L. Goodman et R. W. Marrel, *J. Chem. Phys.* **30**, 1131 (1959).
- ¹³Nous remercions Mr. J. Bruinama du Laboratoire du Pr. J. L. Oosterhoff de nous avoir fourni ce programme de calcul ainsi que Mr. G. Vergoten du Laboratoire de Physique de l'U.E.R. de Pharmacie de Lille, pour la mise au point de ce programme.
- ¹⁴S. Caplain et G. Vermeersch, à paraître dans *JEOL News*.
- ¹⁵E. N. Morgan et D. J. Tivey, *Chem. Abs.* 13806 f (1958); ¹⁶Nous remercions Mr. Panien, Assistant au Laboratoire de Pharmacie Chimique (Pr. Debaert) de l'U.E.R. de Pharmacie de Lille, pour la synthèse de ce produit.
- ¹⁶H. Goth, P. Cerutti et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1395 (1965).
- ¹⁷Etude photochimique XXV: A. Couture, A. Lablache-Combiere et C. Parkanyl soumis pour publication à *Tetrahedron*; Etude photochimique XXVI: G. Vermeersch, N. Febvay-Garot, S. Caplain et A. Lablache-Combiere, *Tetrahedron Letters* No. 35, 3127 (1974).