

## ETUDE PHOTOCHEMIE DES BENZO(A)- ET BENZO(C)ACRIDINES PAR CIDNP†

G. VERMEERSCH et N. FEBVAY-GAROT

Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 59045 Lille Cedex, France

et

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 3 June 1975; Received in the UK for publication 27 October 1975)

**Résumé**—LA CIDNP, appliquée à l'étude des photoréactions des benzo(a)- et benzo(c)acridines dans les solvants donneurs de protons, montre que deux voies de formation des produits d'addition sont possibles, recombinaison directe à partir de la paire radicalaire principale créée dans un état S, ou recombinaison des radicaux après diffusion. L'importance relative de ces deux voies semble directement liée à la présence du groupement benzo et à la réactivité du solvant.

**Abstract**—Photoreactions of benzo(a)- and benzo(c)acridines in protic solvents were studied by CIDNP. Two routes to adducts are possible: direct recombination in the first radical pair (S state) or recombination of radicals after diffusion. The relative importance of each route seems to be linked to the presence of the benzo group and to solvent reactivity.

Nous avons précédemment étudié les réactions photochimiques de l'acridine dans les solvants hydrogénés RH par CIDNP<sup>1,2</sup> et nous avons montré que l'intermédiaire central des ces réactions était la paire radicalaire Acridinyle R<sup>•</sup>, le radical acridinyle étant formé par arrachement d'un proton du solvant par l'azote. Pour approfondir les résultats obtenus, nous avons complété cette étude par celle de deux des homologues supérieurs de l'acridine, les benzo(a)- et benzo(c)acridines, 1 et 2.

Très peu d'études photochimiques de ces composés ont été faites jusqu'à présent. Kellman<sup>3</sup> a irradié les deux benzacridines angulaires dans le méthanol, mais la structure des produits obtenus n'a pas été déterminée, elle pense cependant que pour ces deux composés, la première étape est, comme dans le cas de l'acridine, l'arrachement d'un hydrogène du solvant par l'azote et la formation d'un radical analogue au radical acridinyle. Nous avons donc pensé qu'une étude par photo CIDNP sur ces composés pourrait apporter des éclaircissements.

Comme dans le cas de l'acridine, nous nous sommes aperçus que la réactivité des composés 1 et 2 était plus grande dans les éthers que dans les alcools. C'est pourquoi nous nous sommes uniquement intéressés aux spectres de CIDNP obtenus dans le dioxanne et le tetrahydrofurane.

†Communication présentée au Congrès EUCHEM (CIDNP) à Saint Pierre de Chartreuse, France, 21-23 mai 1975.

‡Concentration en CCl<sub>4</sub> = 0.1 mole/l. Des essais à différentes concentrations ont été faits et nous n'avons observé aucune influence.

§L'attribution de ce singulet a été faite d'après les résultats obtenus pour le produit correspondant dans le cas de l'acridine. En effet le déplacement chimique du proton en para de l'azote dans le produit d'addition avec le solvant augmente de 0.9 ppm vers les champs faibles lorsque le substituant R est remplacé par CCl<sub>3</sub>.

### RESULTATS

#### *Spectres obtenus lors de l'irradiation de 1 et 2 dans le dioxanne et le THF*

L'attribution des raies de CIDNP ainsi que les polarisations et les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau 1. La Fig. 1 montre les spectres obtenus lors de l'irradiation de la benzo(a)acridine dans le dioxanne et le dioxanne d<sub>8</sub>. Dans les deux cas, on observe des signaux importants dus à la formation des benzoacridines. Dans les solvants deutérés, on observe un singulet correspondant au proton en 11 du produit d'addition. On peut observer, dans le cas de la benzo(a)acridine dans les solvants hydrogénés, la moitié du spectre AB correspondant à ce même proton.

#### *Spectres obtenus lors de l'irradiation de 1 et 2 dans le dioxanne et le THF en présence de CCl<sub>4</sub>*

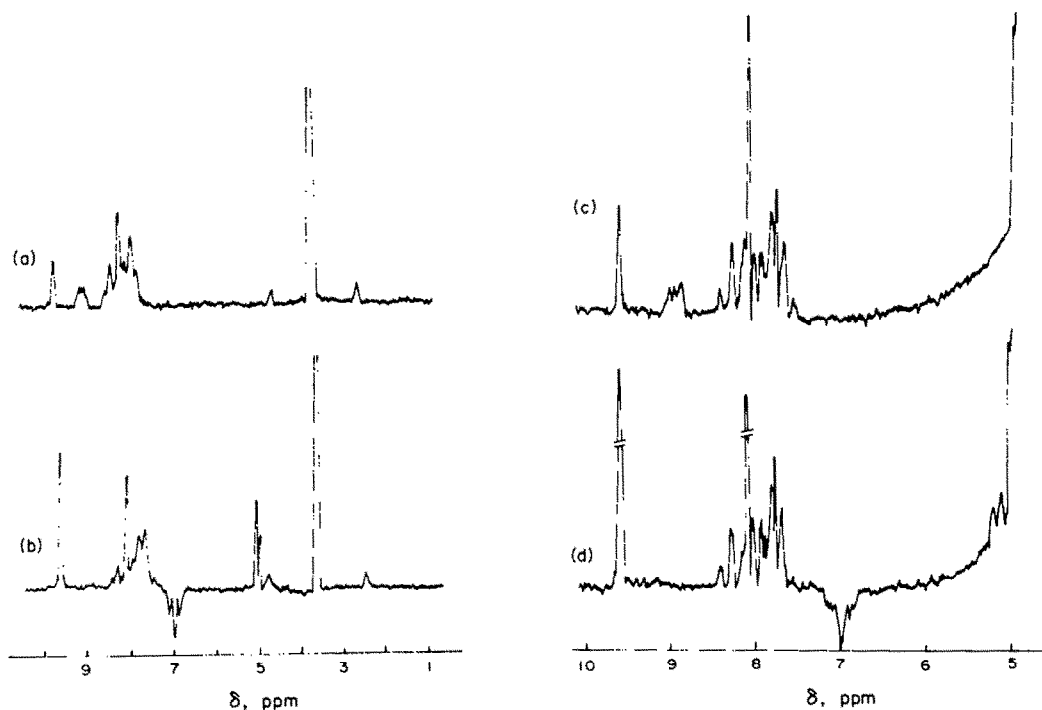
De manière à identifier la paire radicalaire principale de la réaction, des irradiations en présence de CCl<sub>4</sub> ont été faites.‡ Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2. La Fig. 2 montre les spectres obtenus lors de l'irradiation de la benzo(c)acridine dans le dioxanne d<sub>8</sub> avec et sans CCl<sub>4</sub>. Les principaux signaux observés sont les multiplets (E + AE) dus au solvant substitué par Cl et le singulet dû à la benzoacridane substituée par CCl<sub>3</sub> en 11.§ On note que la polarisation du chloroforme a été difficile à mettre en évidence, apparaissant dans le massif aromatique de la benzoacridine. Néanmoins on a pu mettre en évidence cette polarisation en faisant les mêmes manipulations mais avec des concentrations plus faibles en benzoacridine.

#### *Spectres obtenus lors de l'irradiation de 1 et 2 dans le dioxanne et le THF en présence de biacétyle*

Afin de vérifier la multiplicité de la paire principale, les produits 1 et 2 ont été irradiés en présence de biacétyle,

Tableau 1. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm référence interne TMS

	Dioxanne	Dioxanne $d_6$	THF	THF $d_4$
Benzo(a)acridine				
H-11	9.60 (A)	9.60 (A)	9.60 (A)	9.60 (A)
H-6	8.90 (E)	8.90 (E)	8.90 (E)	8.90 (E)
Benzo(a)acridane substitué par R				
H-Ar	6.95 Massif (E)	6.95 Massif (E)	6.90 Massif (E)	6.90 Massif (E)
H-11	5.1 (A) moitié de spectre AB $J = 5.5$ Hz	5.05 (A)	5.10 (A) moitié de spectre AB $J \approx 5$ Hz	5.05 (A)
Benzo(a)acridane				
H-11	x	4.95 (A)	x	x
Benzo(c)acridine				
H-1	9.45 (E) faible	9.50 (E) faible	9.55 (E) faible	9.50 (E) faible
H-11	8.70 (A)	8.75 (A)	8.75 (A)	8.75 (A)
H-Ar	8.35 (E) faible	8.40 (E) faible	8.35	8.30
Benzo(c)acridane substitué par R				
H-Ar	7.30 Massif (E)	7.30 Massif (E) faible	7.35 Massif (E)	7.35 Massif (E) faible
H-11		4.30 (A)		4.35 (E)

Fig. 1. Benzo(a)acridine dans le dioxanne  $d_6$  avant (a) et pendant (b) l'irradiation, benzo(a)acridine dans le dioxanne avant (c) et pendant l'irradiation (d).

sensibilisateur d'état triplet. L'état triplet du biacétyle ( $57 \text{ kcal/mole}$ )<sup>4</sup> se situe entre les états  $T_1$  et  $T_2$  de l'acridine.<sup>5</sup> Comme dans le cas de l'acridine, on remarque que la réaction n'est pas photo-sensibilisée par le biacétyle et on observe uniquement une absorption pour le proton en 11 des deux benzacridines.

#### DISCUSSION

##### Benzo(a)acridine

Les polarisations observées pour le proton en  $\alpha$  de l'oxygène dans le produit de chloration du solvant (E + AE, 5.90 ppm) et pour le proton en 11 de la benzo(a)acridane substituée en 11 par  $\text{CCl}_3$ , nous permettent d'affirmer que les radicaux principaux intervenant

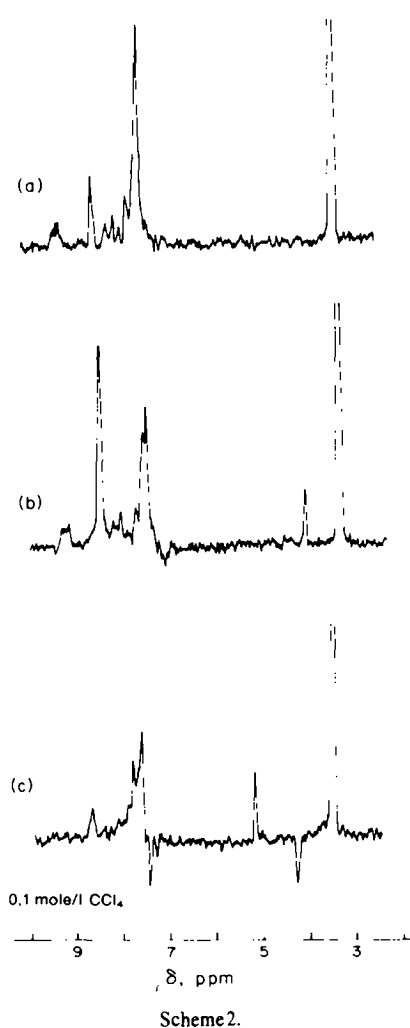
dans la réaction sont le radical benzo(a)acridinyle ainsi que le radical R' dérivant du solvant RH. Ce sont ces deux radicaux qui formeraient la paire radicalaire intermédiaire de la réaction. Ils proviendraient, comme dans le cas de l'acridine, de l'arrachement d'un proton du solvant par la benzo(a)acridine excitée.

D'autre part, la polarisation observée pour le proton en 11 de la benzo(a)acridane substituée en 11 par le solvant (A) est inverse de celle observée pour le proton en 9 dans l'acridane substituée par le solvant dans le cas des réactions de l'acridine qui se font par l'intermédiaire d'une paire radicalaire dans un état S.

Ceci nous amène donc à penser que, puisque le  $\Delta g$  [g benzoacridines = 2.0030, g dioxanne = 2.0036,<sup>6</sup> g THF =

Tableau 2. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm référence interne TMS

	Dioxanne	Dioxanne d <sub>8</sub>	THF	THF d <sub>8</sub>
<b>Benzo(a)acridine</b>				
H-11	9.45 (E)	9.50 (E)	9.55 (E)	
H-6	8.80 (A) faible	8.90 (A) faible	8.80 (A) faible	
<b>Benzo(a)acridane substitué par CCl<sub>4</sub></b>				
H-11		5.90 (A) faible	5.90 (A) faible	
<b>Solvant substitué par Cl en α de O</b>				
CHCl <sub>3</sub>	5.90 (E + AE)		6.30 (E + AE)	
	7.60 (A)	7.70 (A)	7.70 (A)	
<b>Benzo(c)acridine</b>				
H-1	9.45 effet trop faible pour être interprété avec précision			
H-11	8.70 (E)	8.70 (E)	8.70 (E)	8.80 (E)
H-Ar	8.35 effet trop faible pour être interprété avec précision			
CHCl <sub>3</sub>	7.60 (A)	7.60 (A)	7.65 (A)	7.70 (A)
<b>Benzo(c)acridane substitué par CCl<sub>4</sub></b>				
H-11	5.20 (A)	5.25 (A)	5.20 (A)	5.20 (A)
<b>Benzo(c)acridane substitué par le solvant</b>				
H-11	x	4.30 (E)	x	4.30 (E)
H-Ar	7.50 Massif (E)	7.50 Massif (E) faible	7.50 Massif (E) faible	7.50 Massif (E) faible
<b>Solvant substitué en α de O par Cl</b>				
	5.90 (E + AE)		6.15 (E + AE)	

Fig. 2. Benzo(c)acridine dans le dioxanne d<sub>8</sub> avant (a), pendant l'irradiation (b) et en présence de CCl<sub>4</sub> pendant l'irradiation (c).

2.0036,  $g$  CCl<sub>4</sub> = 2.0091<sup>7</sup>] et la constante hyperfine de couplage ont les mêmes signes que dans l'acridine, la paire radicalaire donnant naissance au produit d'addition dans le cas de la benzo(a)acridine est créée dans un état F. Ceci est d'ailleurs confirmé par les résultats obtenus en présence de CCl<sub>4</sub>, la polarisation disparaît, ce qui prouve que les radicaux ont été piégés avant la formation de la paire radicalaire conduisant à l'obtention du produit d'addition. De plus, la polarisation (E) du proton en 11 de la benzo(a)acridine en présence de CCl<sub>4</sub> s'explique en considérant celle-ci comme un produit de dismutation de la paire principale créée dans un état S.

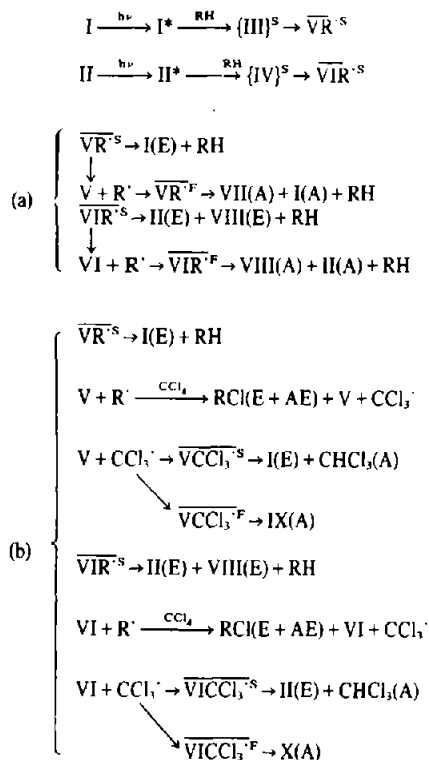
La multiplicité de cette paire a été vérifiée, comme dans le cas de l'acridine, par des manipulations en présence de biacétylène avec un filtre approprié. Il est à noter que, dans le cas où l'acridine réagit par l'intermédiaire d'un de ses états triplets, la réaction est photosensibilisée par le biacétylène.<sup>8</sup>

#### Benzo(c)acridine

Exceptée la vitesse d'apparition des signaux de CIDNP qui est beaucoup plus lente que dans les autres cas (acridine, benzo(a)acridine), les résultats obtenus pour ce composé sont identiques à ceux obtenus pour l'acridine dans les mêmes solvants. Cependant, dans le cas de l'irradiation dans le dioxanne d<sub>8</sub>, on observe pour le proton en 11 du produit d'addition une polarisation inverse de celle observée pour le proton en 9 de l'acridane substituée. Mais en présence de CCl<sub>4</sub>, on observe une inversion de cette polarisation.

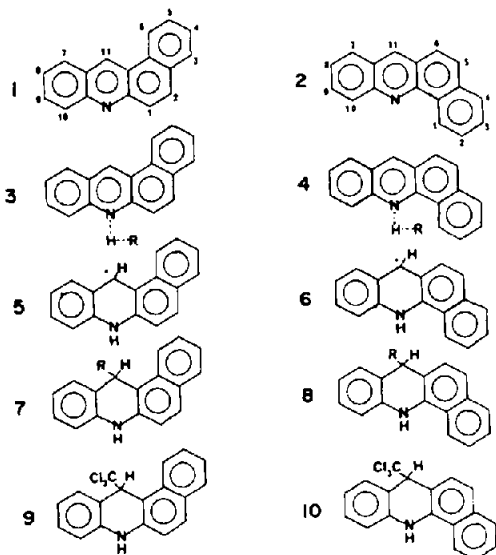
Ceci nous permet d'affirmer que deux voies de formation de ce produit sont mises en cause: d'une part, réaction directe à partir de la paire principale créée dans un état S, comme dans le cas de l'acridine et, d'autre part, une voie qui est stoppée par l'addition de CCl<sub>4</sub>, donc passage par une paire radicalaire formée par rencontre diffusive comme dans le cas de la benzo(a)acridine. Il faut noter que la seconde voie est prépondérante dans le cas du dioxanne.

Toutes ces considérations nous permettent de proposer pour la photoréaction de 1 et 2 le Schéma 1 qui rend compte



Scheme 1.

- (a) sans CCl<sub>4</sub>  
 (b) en présence de CCl<sub>4</sub>  
 (A) absorption  
 (E) émission  
 (AE) absorption émission



Scheme 2.

des produits formés et des polarisations observées qui sont en accord avec celles calculées par les règles de Kaptein.<sup>9</sup>

## CONCLUSION

La première étape de ces réactions serait donc en tous points semblable à celle de l'acridine dans les solvants donneurs de protons, c'est-à-dire réaction dans l'état singulet, probablement  $n\pi^*$ <sup>10</sup> et formation d'une paire radicalaire dans l'état singulet. A partir de celle-ci, la recombinaison des deux radicaux peut se faire de deux manières, soit par recombinaison directe dans cette paire, soit par recombinaison après diffusion. Il faut noter que cette dernière voie très peu probable dans le cas de l'acridine puisque non mise en évidence, le devient fortement dans celui de la benzo(a)acridine et de la benzo(c)acridine dans le dioxanne.

La prédominance de cette voie semble liée, principalement, à la présence des groupements benzo et aussi à la réactivité du solvant. Dans le cas de la benzo(c)acridine, l'encombrement stérique, qui se situe au niveau de l'azote, se fait sentir uniquement au niveau de l'arrachement du proton, ce qui explique la lenteur toute relative de l'apparition des signaux. La réactivité plus grande du THF par rapport au dioxanne permet d'expliquer dans ce cas la prépondérance de la recombinaison directe à l'intérieur de la paire radicalaire initiale.

Par contre, dans le cas de la benzo(a)acridine, l'influence du groupement benzo se situe au niveau du C<sub>11</sub> et diminue donc la probabilité d'une recombinaison immédiate des deux radicaux dans la paire radicalaire principale.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Jéol C 60 HL, équipé d'une sonde spécialement modifiée.<sup>11</sup> La source est une lampe SP 1000 Philips utilisée sans filtre dans les irradiations courantes et avec un filtre K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (0.09 g/l) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.33 g/l) lors des irradiations en présence de biacétylène. Les benzacridines utilisées sont des produits Schuchardt utilisés sans autres purifications. Les solvants sont des produits Merck-Uvasol pour spectroscopie. La concentration est de  $8.5 \times 10^{-2}$  mole/l et les échantillons ont été irradiés dans des tubes de Pyrex. La mesure des facteurs g a été faite à partir des spectres de RPE enregistrés avec un spectromètre Varian 4502, 100 Kcs. Les échantillons dégazés sous vide ( $10^{-5}$  mm Hg) (5% de benzacridine dans le méthanol d<sub>4</sub>) sont irradiés à -160°C pour éviter la superposition avec les radicaux du solvant. L'irradiation des échantillons est faite à l'aide d'une lampe SP 500 Philips.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>Pour une revue, voir *Chemically induced Magnetic Polarization* (A. R. Lepley et G. L. Closs). Wiley-Interscience, New York (1973).
- <sup>2</sup>G. Vermeersch, N. Febvay-Garot, S. Caplain et A. Lablache-Combiere, *Tetrahedron* **31**, 867 (1975).
- <sup>3</sup>A. Kellman, *J. Chim. Phys.* **63**, 949 (1966).
- <sup>4</sup>*Handbook of Photochemistry*, S. L. Murov, Dekker, New York (1973).
- <sup>5</sup>D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1351 (1957); L. Goodman et R. W. Marrel, *J. Chem. Phys.* **30**, 1131 (1959).
- <sup>6</sup>Mesuré par J. P. Quaegebeur. Service du Dr. Chachaty C.E.A. Saclay, que nous remercions.
- <sup>7</sup>A. Hudson et H. A. Hussain, *Mol. Phys.* **16**, 199 (1969).
- <sup>8</sup>S. Caplain et G. Vermeersch, résultats non publiés.
- <sup>9</sup>R. Kaptein, *Chem. Comm.* 732 (1971).
- <sup>10</sup>D. G. Whitten et Y. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 961 (1971).
- <sup>11</sup>S. Caplain et G. Vermeersch, *Org. Mag. Res.* à paraître.