

PHOTO CIDNP D'ACRIDINES DANS LE DIPHENYLMETHANE

G. VERMEERSCH et N. FEBVAY-GAROT
Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 59045-Lille Cédex, 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 19 December 1975; received in the UK for publication 23 March 1976)

Résumé—La CIDNP nous a permis de montrer que la photoréaction de l'acridine avec le diphenylméthane se fait principalement par l'intermédiaire de la paire radicalaire acridinyle-diphénylméthyle[†] engendrée par l'acridine excitée dans un état triplet $T_{n,n}$. Des essais de piégeage des radicaux par CCl_4 prouvent que la recombinaison des radicaux engendrés par photoréaction a lieu principalement dans la cage de solvant où ils sont formés. Nous proposons une explication rendant compte de la différence de multiplicité de l'état réactif de l'acridine en fonction du solvant avec lequel elle réagit.

Abstract—It is shown by CIDNP that the photoreaction of acridine with diphenylmethane involves the radical pair acridinyle-diphenylmethylene[†] formed from $T_{n,n}$ acridine. Unsuccessful attempts to trap radicals by CCl_4 prove that the recombination of the radicals produced during the photoreaction proceeds essentially in the solvent cage in which they are formed. An explanation of the variation of the acridine reactive state multiplicity with the reacting solvent is proposed.

Nous avons, dans un article précédent, confirmé par des études de CIDNP que l'acridine réagit avec les alcools et avec les éthers essentiellement à partir d'un état singulet¹ et que la recombinaison des radicaux formés au cours de ces réactions a lieu tant dans la cage de solvant qu'entre radicaux de fuite.² D'après des études de photolyse éclair,³ l'acridine réagirait avec certains corps tels que le tétrahydrofurane⁴ ou l'acridane⁵ par l'intermédiaire d'un état triplet.

Nous avons voulu vérifier ce point par CIDNP. Pour des commodités expérimentales et pour la clarté des spectres, nous avons choisi le diphenyl-méthane comme solvant. Les résultats décrits ici montrent qu'en effet l'acridine ainsi que ses dérivés méthylés et phénylés en 9 réagissent avec ce corps par l'intermédiaire d'un état triplet et que, par opposition à ce qui se passe dans le cas où le solvant est un alcool ou un éther, la recombinaison des radicaux formés au cours de la photoréaction a lieu principalement dans la cage du solvant.

RESULTATS ET INTERPRETATION

Les polarisations observées lors de l'irradiation de l'acridine, l'acridine-[d-9], la méthyl-9 acridine et la phényl-9 acridine dans le diphenyl-méthane sont regroupées dans le Tableau 1.

Le principal composé obtenu lors de l'irradiation est le composé d'addition entre l'acridine et le diphenylméthane,

[†]Lors d'un travail précédent, nous avons utilisé une valeur de $g_{acridinyle}$ égale à 2.0021, cette mesure avait été faite uniquement par RPE. Néanmoins cette nouvelle valeur ne change pas les résultats obtenus lors de l'irradiation de l'acridine dans les alcools et les éthers et nous permet d'encadrer la valeur de g pour le radical acridinyl entre 2.0029 (g radical dérivant de l'alcool benzylique⁹ et 2.0025 (g radical diphenylméthyl)¹⁰; cette valeur pour le radical diphenylméthyle a été confirmée par des mesures de RPE et des mesures de CIDNP.¹⁰

le diphenylméthyl-9 acridane. La Fig. 1(a) montre le spectre AB obtenu pour ce composé, l'attribution de chaque partie du spectre AB, l'une au proton en 9 de l'acridane, l'autre au proton du diphenylméthyle, a été faite en employant de l'acridine-[d-9]; le spectre obtenu dans ce cas présente un singulet à 4.10 ppm correspondant au proton du diphenylméthyle. En plus, on retrouve le spectre AB du diphenylméthyl-9 acridane dû au reste d'acridine non deutérée (Fig. 1b).

Le spectre AB présente un effet de multiplet AE, un effet net E pour le proton en 9 de l'acridane et A pour le proton du diphenylméthyle.

Dans le cas de la méthyl-9 acridine, on observe un singulet en absorption dû au méthyle du diphenylméthyl-9 méthyl-9 acridane.

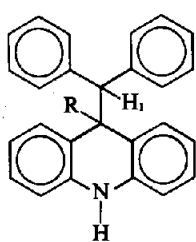
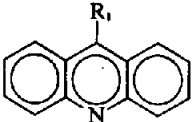
Par analogie avec la photoréaction de l'acridine dans d'autres solvants, nous postulons que la paire radicalaire donnant naissance au produit d'addition est formée des radicaux acridinyle et diphenylméthyle.

En appliquant les règles de Kaptein⁶ avec les paramètres suivants: pour le radical acridinyle: $a_1 < 0$,⁷ Pour le radical diphenylméthyle: $g_2 = 2.0025$; $a_2 < 0$,⁸ $J_{12} > 0$; $\sigma_{12} < 0$; $\epsilon > 0$ (produit de cage). On obtient d'une part $\mu > 0$, ce qui correspond à une paire radicalaire créée dans un état T (triplet) ou F (après diffusion) et d'autre part $g_1 > g_2 = 2.0025$.[†]

Les mêmes manipulations ont été faites en présence de CCl_4 , ce composé étant un excellent piège à radicaux. Lors de ces réactions, nous n'avons observé aucune polarisation due à la formation de solvant chloré ou d'acridane substituée en 9 par CCl_3 , comme cela fut le cas lors des études dans les alcools. De plus, la formation de diphenylméthyl-9 acridane subsiste, ce qui tend à prouver que la réaction se fait par l'intermédiaire d'une paire radicalaire créée dans un état triplet qui se recombine dans la cage de solvant.

De manière à déterminer de façon certaine l'état excité

Tableau 1.

	Acridine	Acridine-[d-9]	Méthyl-9 acridine	Phényl-9 acridine
	H ₁ δ = 4.10 A + AE Doublet J = 8 Hz R = -H δ = 4.60 E + AE Doublet J = 8 Hz	H, δ = 4.10 A Singulet R = -D H ₁ δ = 4.10 A + AE Doublet J = 8 Hz R = -H δ = 4.60 E + AE Doublet J = 8 Hz	H ₁ δ = 4.10 A Singulet R = -CH ₃ δ = 1.75 A Singulet	H ₁ δ = 5.10 A Singulet R = -φ
	R = -H δ = 8.20 A Singulet	R = -D R = -H δ = 8.15 A Singulet	R = -CH ₃ δ = 2.55 E Singulet	R = -φ

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au T.M.S. utilisé comme référence interne.

A, Absorption; E, Emission.

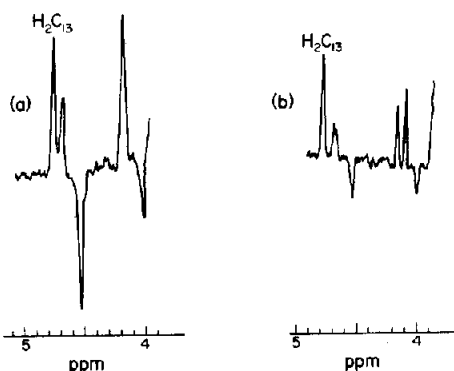


Fig. 1. Spectre AB du diphenylméthyl-9 acridane obtenu au cours de l'irradiation de l'acridine (a) et de l'acridine-[d-9] (b) dans le diphenylméthane.

de l'acridine intervenant dans la réaction, des études de sensibilisation et d'inhibition ont été effectuées. Lorsque l'on irradie une solution d'acridine dans le diphenylméthane en présence de rubrène, corps qui est un inhibiteur de triplet ($E_T = 25 \text{ kcal}^{\dagger}$) à l'aide d'un rayonnement uniquement absorbé par l'acridine ($\lambda < 400 \text{ nm}$), la photoréaction est totalement inhibée.†

Inversement, lorsqu'on ajoute au mélange réactionnel, on ajoute du biacétyle et que l'on irradie à l'aide d'un rayonnement capable d'exciter uniquement le biacétyle ($\lambda > 400 \text{ nm}$), on observe un spectre de CIDNP identique à celui obtenu en absence de ce photosensibilisateur. Il faut noter que, quand on irradie le biacétyle dans le diphenylméthane, on observe les polarisations dues à la photoréduction du biacétyle; si on ajoute à cette solution de l'acridine, l'acridine joue le rôle d'inhibiteur de cette photoréduction et on n'observe plus les polarisations dues au biacétyle mais celles dues à l'acridine.‡

Ces résultats nous amènent donc à penser que la photoréaction de l'acridine dans le diphenylméthane se fait bien par l'intermédiaire d'un état triplet.

†Lors de la réaction de l'acridine avec les alcools et les éthers, réaction se faisant à partir d'un état S, l'addition de rubrène ne modifie pas les spectres de CIDNP observés.

‡Dans le cas des alcools et des éthers, la réaction n'est pas sensibilisée par le biacétyle.

Les courbes d'absorption des solutions irradiées ainsi que les courbes de transmission des filtres optiques employés sont données dans les Figs. 2 et 3.

DISCUSSION

Des considérations tant expérimentales¹² que théoriques¹³ amènent à penser que les dérivés azaaromatiques à 6 chaînons ne sont capables d'arracher des hydrogènes à des solvants hydrogénés que lorsqu'ils sont excités dans un état $n\pi^*$. Nous pensons donc, par analogie, que l'état triplet de l'acridine réactif vis-à-vis du diphenylméthane est son état T_2 ($n\pi^*$). Il a été prouvé par des études spectroscopiques que son état triplet de plus basse énergie est $\pi\pi^*$.¹⁴

Les résultats que nous avons obtenus par CIDNP et qui sont exposés tant dans cet article que dans le précédent¹ nous amènent à conclure (i) que dans les alcools et les éthers, S_1 (S_1 et S_2 sont probablement l'un $n\pi^*$ et l'autre $\pi\pi^*$ et en équilibre¹⁵) a une énergie comprise entre T_1 ($\pi\pi^*$) et T_2 ($n\pi^*$). Par passage intersystème, seul T_1 ($\pi\pi^*$) est formé et, comme il n'est pas réactif vis-à-vis des solvants hydrogénés, cet état se désactive sans provoquer de réaction. Il en va de même lorsqu'on le peuple par

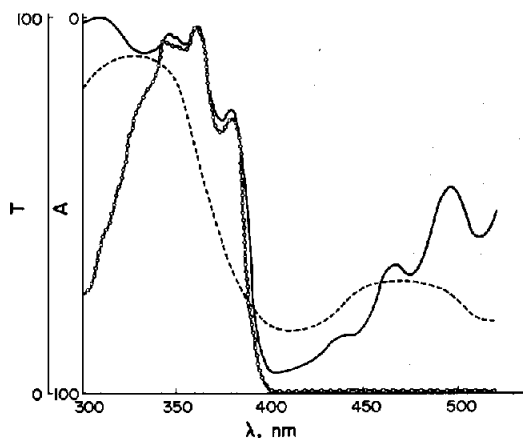


Fig. 2. — Spectre d'absorption de la solution (Acridine + Ph₂CH₂ + rubrène) dans le benzène; ---, spectre de transmission du filtre employé; -O-, spectre d'absorption de la solution (Acridine + Ph₂CH₂) dans le benzène.

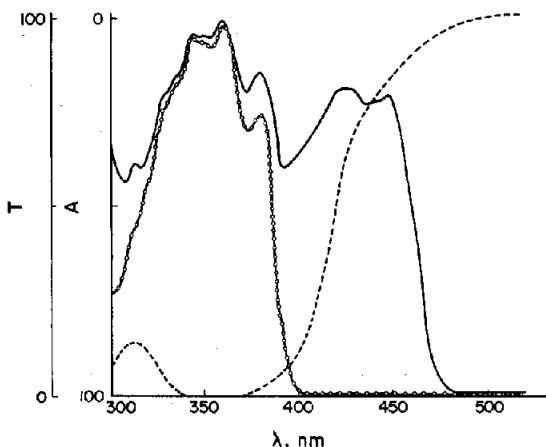


Fig. 3. —, Spectre d'absorption de la solution (Acridine + Ph_2CH_2 + biacétyle) dans le benzène; ---, spectre de transmission du filtre employé; —○—, spectre d'absorption de la solution (Acridine + Ph_2CH_2) dans le benzène.

photosensibilisation par le biacétyle. (ii) Dans le diphenylmethane, T_2 ($n\pi^*$) est d'énergie inférieure à S_1 . Cet état est peuplé par passage intersystème et réagit avec le solvant hydrogéné.

Pour rendre compte du fait que la réaction de l'acridine avec le diphenylmethane est sensibilisée par le biacétyle, il faut admettre que dans ce solvant, l'énergie de l'état triplet T_2 ($n\pi^*$) est inférieure à celle du biacétyle (57 kcal/mole).¹⁶ Pour expliquer que, lors de la réaction avec le diphenyl-méthane, l'acridine réagit essentiellement par un état triplet alors que, lorsque le solvant est un alcool ou l'éther, l'état excité le plus réactif est singulet, il faut admettre que le rendement quantique de passage intersystème φ_{isc} est supérieur dans le premier cas à ce qu'il est dans le second. Ceci est en fait logique car les rendements quantiques sont d'autant plus grands que les différences d'énergie sont plus faibles¹⁷ et l'on sait que si la transition a lieu à partir d'un état singulet $n\pi^*$, φ_{isc} est plus grand que si elle a lieu à partir d'un état singulet $\pi\pi^*$.¹⁸

PARTIE EXPERIMENTALE

Irradiation et enregistrement des spectres

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL C60 HL équipé d'une sonde permettant l'irradiation *in situ* de l'échantillon par le rayonnement d'une lampe SP 1000 Philips à une température de 60°C de façon à diminuer la viscosité de l'échantillon et avoir ainsi une meilleure résolution des signaux. Les spectres UV-visibles ont été faits à l'aide d'un spectromètre

Beckmann. Les solutions utilisées sont celles employées pour les études de CIDNP diluées 10 fois dans le benzène.

Produits utilisés et concentrations

L'acridine et le diphenylmethane sont des produits Merck-Schuchardt, le diphenylmethane a été redistillé avant utilisation; le tétrachlorure de carbone et le biacétyle sont des produits Merck distillés avant l'emploi (sous azote dans le cas du biacétyle); le rubrène est un produit Aldrich. La méthyl-9 acridine a été synthétisée par réaction de la chloro-9 acridine avec le dérivé sodé du malonate d'éthyle.¹⁹

La phényl-9-acridine a été synthétisée par Dr. L. Ivan selon la méthode de Bernthsen.²⁰ Nous l'en remercions. Nous remercions également M. P. Grivet pour la synthèse de l'acridine-[d-9].

La concentration en acridine est de $4,25 \times 10^{-2}$ mole/l. Les échantillons sont irradiés dans des tubes de Pyrex. De manière à irradier l'acridine sans irradier le rubrène nous avons employé un filtre coupant les radiations de longueur d'onde $>$ à 400 nm. 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). Dans le cas du biacétyle, nous avons employé un filtre coupant les radiations de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Il s'agit d'une solution de chromate de potassium (0.09 g/l) et de carbonate de sodium (0.33 g/l).

REFERENCES

- G. Vermeersch, N. Febvay-Garot, S. Caplain et A. Lablache-Combiér, *Tetrahedron* **31**, 867 (1975).
- G. Vermeersch, N. Febvay-Garot, S. Caplain et A. Lablache-Combiér, *Tetrahedron* **32**, 935 (1976).
- A. Kira et M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **40**, 2486 (1967).
- Y. Niyashita, S. Niizuma, H. Kokubun et M. Koizumi, *Ibid.* **43**, 3435 (1970).
- S. Niizuma, Y. Ikeda et M. Koizumi, *Ibid.* **40**, 2249 (1967).
- R. Kaptein, *Chem. Comm.* 732 (1971).
- A. Castellano, J. P. Catteau, A. Lablache-Combiér et G. Allan, *Can. J. Chem.* **51**, 3508 (1973).
- F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **54**, 3912 (1971).
- R. Livingstone et H. Zeldes, *Ibid.* **44**, 1245 (1966).
- G. L. Gloss, *Spect. Lect. XXIII rd Int. Congr. Pure Appl. Chem.* **4**, 19 (1971).
- G. M. Badger, R. S. Pearce, J. H. Rodda et I. S. Walker, *J. Chem. Soc.* 3151 (1954).
- A. Lablache-Combiér, dans *Éléments de Photochimie Avancée*, p. 289. P. Courtot Ed., Hermann, Paris (1972); A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combiér, *Tetrahedron* **31**, 2255 (1975).
- L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3486 (1974).
- D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* 1351 (1957).
- D. G. Whitten et Y. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 961 (1971).
- S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Dekker, New York (1973).
- N. J. Turro, *Molecular Photochemistry*, p. 59. Benjamin, New York (1965).
- M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **38**, 2834 (1963).
- E. N. Morgan et D. J. Tivey, *Chem. Abst.* 13806 (1958).
- A. Bernthsen, *Ann.* **224**, 13 (1884).