

ETUDE PAR POLARISATION NUCLEAIRE INDUITE CHIMIQUEMENT DE LA REACTION PHOTOCHIMIQUE DE L'ANTHRACENE AVEC DES TETRAHALOGENOMETHANES¹

G. VERMEERSCH, J. MARKO 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 the UK for publication 12 December 1977)

Résumé—Nous avons étudié par PNIC la photoréaction de l'anthracène avec CCl_4 , CCl_3Br ou CBr_4 , et avons mis en évidence les produits primaires de la réaction qui sont des polyhalogéno dihydro-9,10 anthracènes thermiquement instables. La paire radicalaire initiale de cette réaction est le couple: chloro-9 anthryl-10/trichlorométhyle^S. Nous avons étendu cette étude aux méthyl-9 et diméthyl-9,10 anthracènes.

Abstract—The photoreaction of anthracene with CCl_4 , CCl_3Br or CBr_4 was studied by CIDNP. The primary products of the reaction (polyhalogeno 9,10-dihydro anthracenes) are thermally unstable, but evidence was shown for their existence. The initiating radical pair of this reaction is: 9-chloro 10-anthryl/trichloromethyl^S. This study was extended to 9-methyl and 9,10-dimethyl anthracenes.

INTRODUCTION

La photoréactivité de l'anthracène en présence de tétrachlorure de carbone est connue depuis les travaux de Bowen.² Récemment, Whitten³ a montré que cette réaction se fait à partir de l'état singulet S_1 du dérivé aromatique. De nombreuses études spectroscopiques^{4,5} ont également permis de mettre en évidence l'inhibition de la fluorescence de solutions d'anthracène par le tétrachlorure de carbone. Cependant la complexité des produits formés et surtout l'instabilité des produits primaires de la réaction n'ont jamais permis de mettre ceux-ci en évidence, ainsi que d'en préciser le mode de formation. Ces composés sont en effet des polyhalogéno dihydro-9,10 anthracènes qui, même à température ambiante, se réaromatisent très rapidement par perte d'HCl. Nous avons appliqué à cette étude la technique de polarisation nucléaire induite chimiquement (P.N.I.C.).⁶

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons irradié⁷ l'anthracène et ses dérivés méso méthylés et diméthylés (0.05 M) en solution dans l'acétonitrile d_3 (réf. int. TMS) en présence de différents halogénométhanés (0.25 M).⁸

(a) *Anthracène 1* + CCl_4 . Les principales polarisations observées (Fig. 1) correspondent aux composés suivants:[†]

—A 6.35 et 6.65 ppm (E) C-H méso équatoriaux et axiaux des isomères (et de leur conformère respectif)⁹ cis et trans du dichloro-9,10 dihydro-9,10 anthracène 1a.

—A 5.15 ppm (A) C-H méso du bis (trichlorométhyl)-9,10 dihydro-9,10 anthracène 1c.

—A 5.05 ppm (E) C-H méso en α de CCl_3 du chloro-9 trichlorométhyl-10 dihydro-9,10 anthracène 1b.

D'autre part, après cinq minutes d'irradiation (Fig. 4) nous observons l'apparition de deux signaux supplémentaires à 6.45 et 6.75 ppm (A) que nous n'avons pu attribuer.

(b) *Méthyl-9 anthracène 2* + CCl_4 . Nous retrouvons les produits d'addition analogues à ceux observés dans le cas de l'anthracène (Fig. 2).

—A 6.55 et 6.40 ppm (E) C-H méso axiaux et équatoriaux adjacents à un chlore du dichloro-9,10 méthyl-9 dihydro-9,10 anthracène 2a.

—A 5.05 ppm (A) C-H méso du bis (trichlorométhyl)-9,10 méthyl-9 dihydro-9,10 anthracène 2c.

—A 4.95 ppm (E) C-H méso du chloro-9 méthyl-9 trichlorométhyl-10 dihydro-9,10 anthracène 2b.

—A 2.87 et 2.82 ppm (A) puis 2.35 et 2.25 ppm (A) CH_3 axiaux puis équatoriaux de 2a. Les 4 signaux correspondent aux 4 conformères possibles de ce composé.

—A 2.7 ppm (A) CH_3 du chloro-10 méthyl-9 trichlorométhyl-9 dihydro-9,10 anthracène 2d.

—A 3.0 ppm (E) CH_3 du produit de départ.

De plus des polarisations sont apparentes sur les méthylènes de produit de substitution d'un hydrogène de CH_2 latéral par:

—soit un atome de chlore, 5.70 ppm (A),

—soit un groupement CCl_3 , 4.15 ppm (A).

(c) *Diméthyl-9,10 anthracène 3* + CCl_4 . On observe à nouveau simultanément des produits d'addition et de substitution (Fig. 3).

—A 2.3 et 2.8 ppm (A) CH_3 équatoriaux et axiaux du dichloro-9,10 diméthyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène 3a. La symétrie de la molécule fait que les 4 conformères ne sont plus tous observables.

—A 2.7 ppm (A) CH_3 adjacent à CCl_3 du chloro-9 diméthyl-9,10 trichlorométhyl-10 dihydro-9,10 anthracène 3b.

—A 3.0 ppm (E) CH_3 du produit de départ.

—A 4.15 et 5.70 ppm (A) méthylènes des produits de substitution.

[†]Nous ne pouvons préciser la configuration exacte de chacun des composés d'addition obtenus avec les trois dérivés anthracéniques.

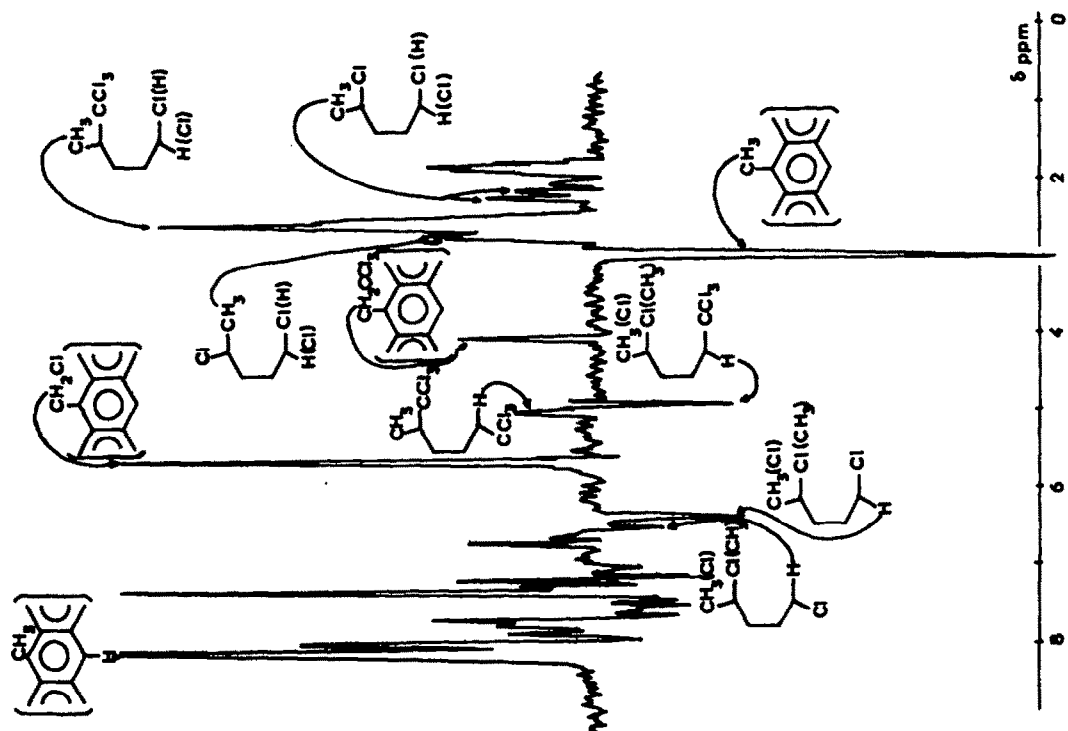


Fig. 2. Spectre enregistré en irradiant le méthyl-9 anthracène + CCl_4 dans CD_3CN .

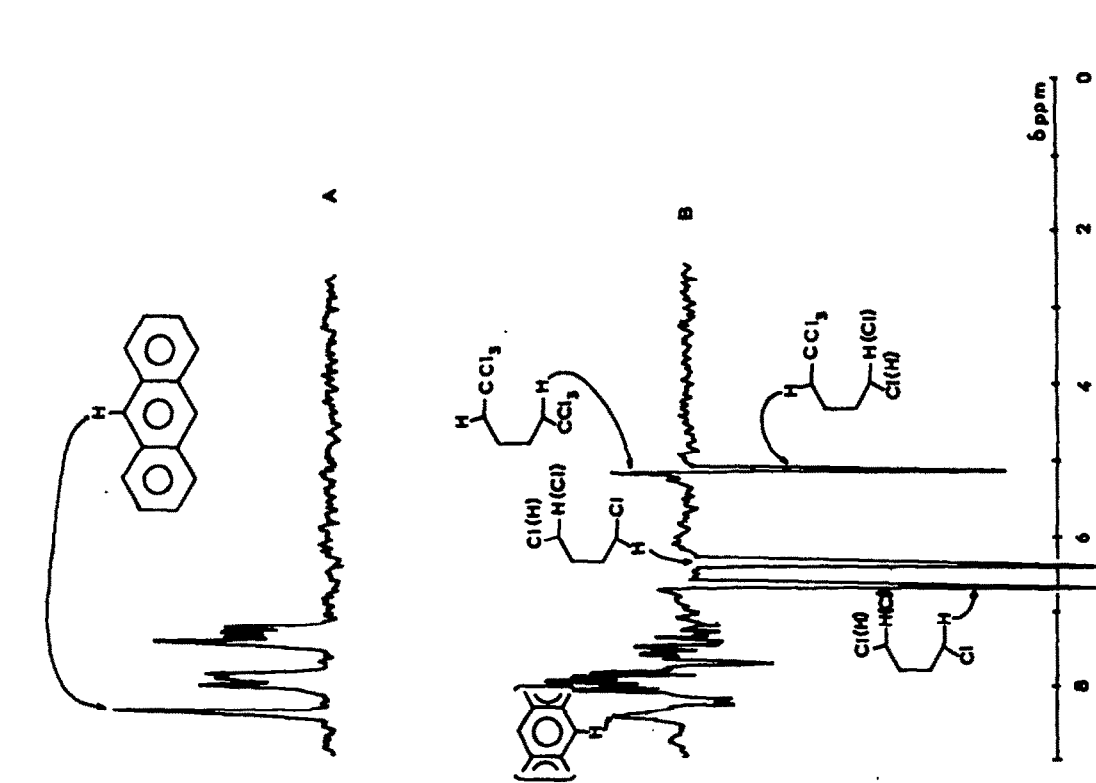


Fig. 1. Spectre de l'anthracène + CCl_4 dans CD_3CN : (a) avant irradiation; (b) en début d'irradiation.

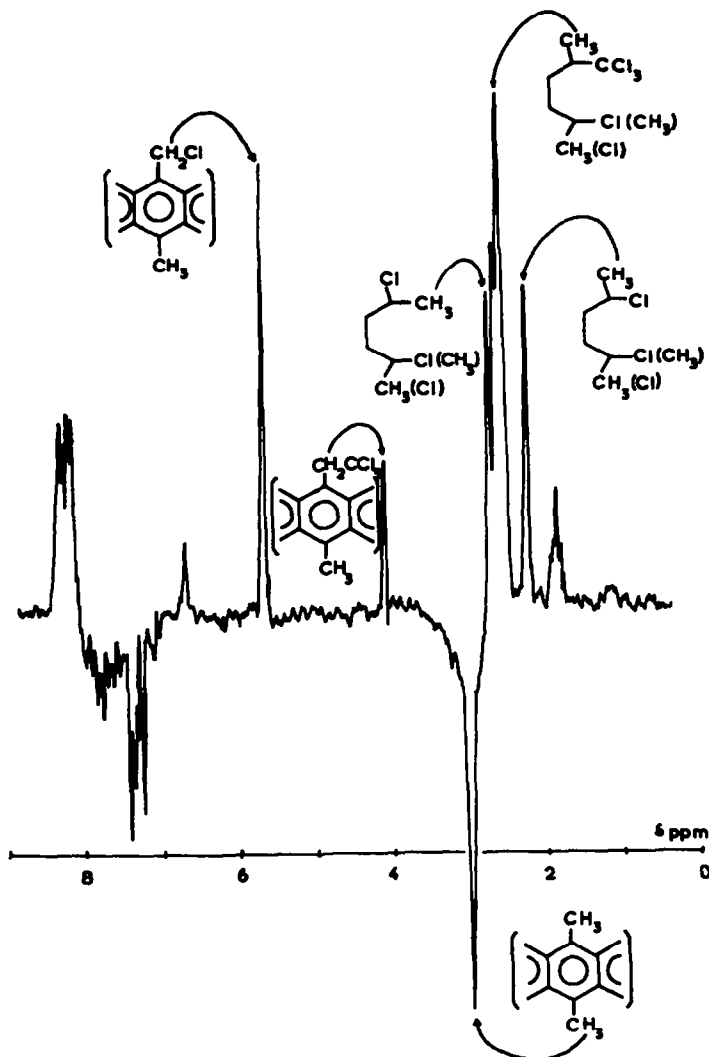


Fig. 3. Spectre enregistré en irradiant le diméthyl-9,10 anthracène + CCl₄ dans CD₃CN.



Fig. 4. Spectre enregistré après 5 minutes d'irradiation de l'anthracène + CCl₄ dans CD₃CN.

DISCUSSION

L'identification des différents produits est basée sur les critères suivants:

- 1a a été comparé à un échantillon authentique.²⁴
- Par analogie avec les données de la littérature^{10,11} nous considérons que le proton axial résonne à champ plus haut que le proton équatorial et que la conformation

privilegiée est celle dans laquelle le substituant le plus volumineux a une position axiale plutôt qu'équatoriale. Cette dernière constatation explique, en particulier, qu'on n'observe qu'un seul conformère pour les composés pour lesquels l'un des substituants est le groupement CCl₃ (1b, 1c, 2b, 2c, 2d, 3b).

— L'influence d'un groupement CCl₃ sur le déplacement chimique d'un proton en α a été comparée à celle qu'exerce ce même groupement sur le proton méthinique d'une molécule de diphenylméthane.¹³

La nature des produits mis en évidence ainsi que l'application des règles de Kaptein¹³ aux polarisations observées (g anthryle = g diphenylméthyle = 2.0025¹⁴ < g trichlorométhyle = 2.0091,¹⁵ a_{Hα} < 0 et a_{CH₃} > 0¹⁶) nous permettent de proposer le Schéma 1. La paire principale de radicaux de la réaction est le couple $\overset{\cdot}{A} \overset{\cdot}{C} \overset{\cdot}{C} \overset{\cdot}{C} \overset{\cdot}{Cl}_3$ et elle se trouve dans un état singulet (S) comme nous l'avons vérifié par des expériences d'inhibition. En effet, lorsque nous irradiions une solution d'anthracène (E_a = 76 kcal) dans CD₃CN + CCl₄ en présence de pérylène (10⁻² M) (E_a = 65.8 kcal),¹⁶ inhibiteur de singulet, dans des conditions telles que le rayonnement soit uniquement absorbé par l'anthracène (λ < 400 nm), toutes les polarisations de la Fig. 1 sont diminuées. Par contre, elles sont

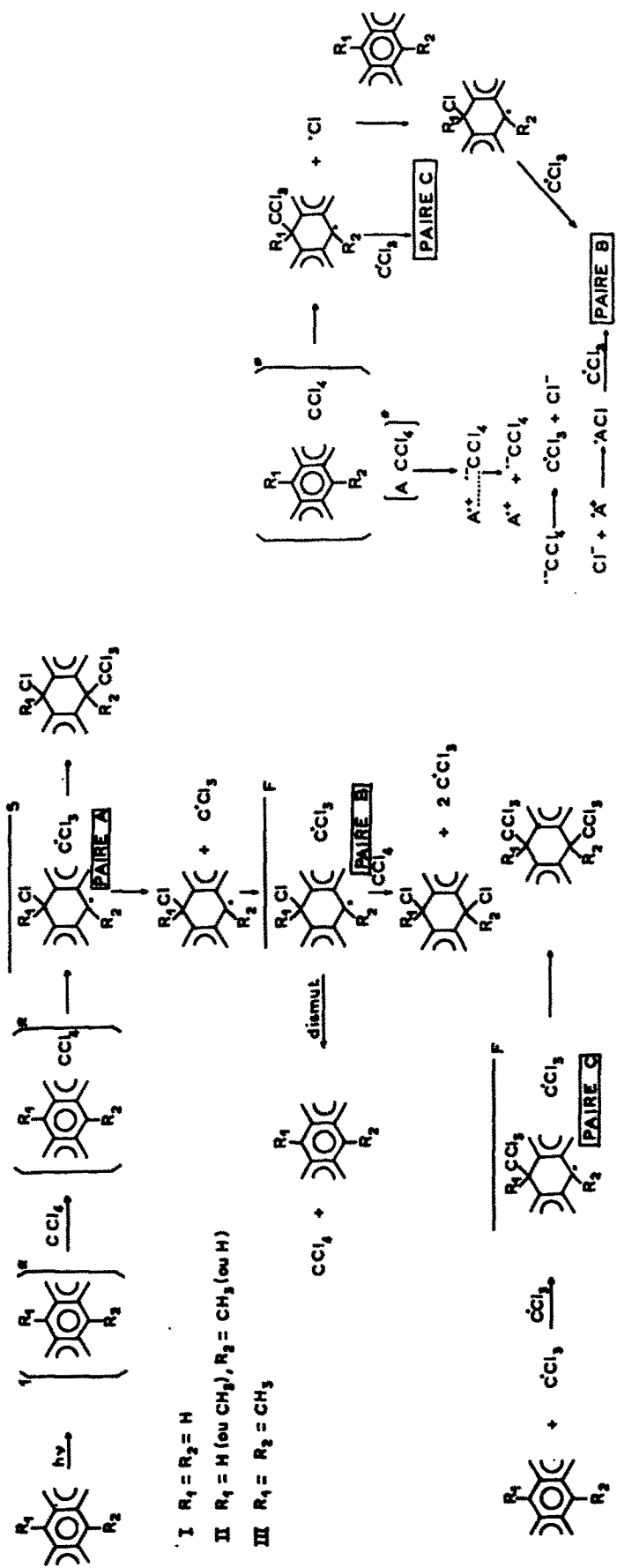


Schéma 1. Mécanisme de la réaction des dérivés anthracéniques avec CCl_4 .

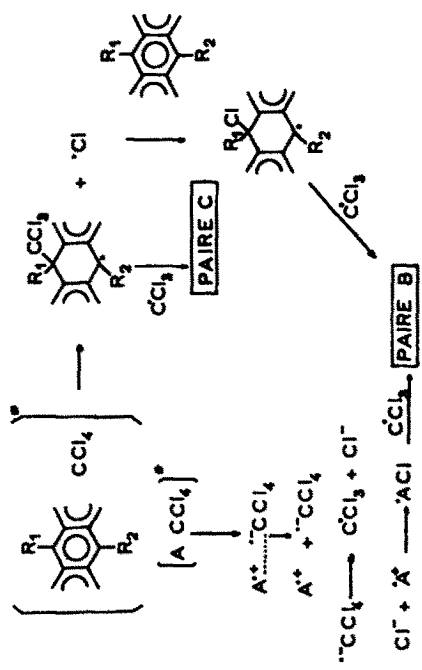


Schéma 2. Autres modes possibles de formation des paires B et C.

inaffectées par la présence de rubrène (10^{-2} M) lorsque le mélange réactionnel est irradié dans les mêmes conditions que précédemment ($\lambda < 400$ nm).

Les produits 1b, 1c, 2b, 2c, 3b sont des produits de cage, tandis que les autres, et en particulier les dichlorés, sont des produits de fuite, résultant du piégeage d'un radical anthryle de la paire par une molécule de dérivé halogéné. On observe également une reformation du produit de départ par dismutation de la paire B (Tableau 1).

D'autre part, Lewis et Ware⁵ ont suggéré que l'inhibition de la fluorescence de solutions d'anthracène par CCl_4 résulte de la formation d'un complexe à l'état fondamental entre le dérivé aromatique et le solvant halogéné. Ce complexe absorberait ensuite la lumière, compétitivement avec l'anthracène non complexé, pour passer dans un état excité singulet qui ne serait pas forcément le plus bas en énergie. Leite et Naqvi⁴ ont proposé que ce complexe n'existait qu'à l'état excité, et concernerait une molécule de dérivé aromatique se trouvant dans un état singulet d'énergie supérieure à celle du premier état de ce type. Le fait que les polarisations observées soient plus intenses dans un solvant polaire tel que l'acétonitrile ($\epsilon = 37.5$) ou le méthanol ($\epsilon = 32.6$) que dans le benzène ($\epsilon = 2.3$), le tétrachlorure de carbone seul ($\epsilon = 2.2$) ou le chloroforme ($\epsilon = 4.8$) confirme que l'exciplexe est à l'origine de la réaction photochimique et de la formation de la paire A (Schéma 1). Mais nous ne pouvons toutefois savoir si l'exciplexe provient ou non du complexe préexistant à l'état fondamental. Les paires B et C peuvent être formées à partir d'autres voies entre lesquelles la PNIC ne permet pas de choisir (Schéma 2).

On peut également constater que dans le cas du méthyl-9 anthracène (Fig. 2), le radical anthryle invoqué dans chacune des paires peut avoir 2 structures différentes: l'électron libre peut se trouver soit sur le carbone portant le CH_3 , soit sur le carbone portant le proton. L'observation de polarisations à la fois sur CH_3 en -9 et H en -10, montrent que les 2 types de radicaux se forment simultanément, sans que nous puissions cependant en estimer les proportions relatives.¹⁷

Enfin, dans le cas des dérivés méthylés, la formation des composés de substitution s'explique par le Schéma 3. Le radical $\text{Ar}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ provient: (a) soit de l'arrachement d'un

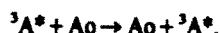
atome d'hydrogène par CCl_3 ,¹⁸ (b) soit du réarrangement du radical anthryle de la paire principale, la paire ainsi constituée restant dans un état S.¹⁹

Si toutes les réactions que nous avons décrites jusqu'à présent concernent l'état singulet du dérivé aromatique nous avons néanmoins observé le phénomène suivant: La Fig. 1 montre un spectre enregistré en début d'irradiation, et la Fig. 4 un spectre après cinq minutes d'irradiation. Il apparaît deux nouveaux signaux à 6.45 et 6.75 ppm (A) au détriment des 2 signaux en émission voisins. Si nous répétons cette expérience en présence de rubrène (10^{-2} M), dans les conditions ci-dessus, nous ne retrouvons plus ces deux raies en absorption exaltée, même après un certain temps d'irradiation. Le rubrène ($E_T = 25$ kcal/mole)²⁰ peut à la fois jouer le rôle d'inhibiteur de l'état singulet ou de l'état triplet de l'anthracène ($E_{T1} = 42$ kcal/mole), les spectres de fluorescence des deux composés se recouvrant. Cependant, sa présence n'affectant pas l'intensité des raies voisines en émission (liées à la réactivité de l'état singulet de l'anthracène) (voir ci-dessus), nous pensons que le rubrène inhibe plutôt un état triplet de l'anthracène. Par contre, l'inhibition de l'état singulet par le pérylène permet l'observation immédiate des signaux en absorption du fait de la diminution considérable d'intensité des raies en émission.

Dans ces conditions, nous pouvons donc penser que:

—Les raies en absorption exaltée apparaissent dès le début de la réaction. En effet, la base des raies voisines en émission étant très large, il est vraisemblable qu'elle englobe à ce moment les premières beaucoup moins intenses.

—Leur existence est liée à la réactivité de l'état triplet de l'anthracène. Le signal à 8.40 ppm correspondant aux protons en -9 et -10 de l'anthracène présente un effet d'élargissement (Fig. 1) qui peut être interprété²¹ comme résultant d'un échange d'énergie entre une molécule d'anthracène à l'état triplet et une autre à l'état fondamental



La mise en évidence de ce phénomène confirme l'existence d'états triplets dans la solution. Cependant, l'identification de ces signaux à 6.45 et 6.75 ppm restant

Tableau 1. Application des règles de Kaptein aux produits formés. Les polarisations observées sont celles sur le signal du proton porté par le carbone possédant l'électron libre (R_2). Dans le cas de 2: (a) $R_2 = \text{H}$; (b) $R_2 = \text{CH}_3$

Produits	Paire précurseur	$\mu\epsilon\Delta g_{\text{ai}} = \Gamma n^*$	Pol. obs.**
1	B	+ + - - = +	A
1a	B	+ - - - = -	E
1b	A	- + - - = -	E
1c	C	+ + - - = +	A
2	B	(a) + + - - = + (b) + + + - = -	A E
2a	B	(a) + - - - = - (b) + - - + = +	E A
2b	A	(a) - + - - = -	E
2c	C	(a) + + - - = +	A
2d	A	(b) - + + + = +	A
3	B	+ + - + = -	E
3a	B	+ - - + = +	A
3b	A	- + - + = +	A

*Pour la signification des paramètres, voir Réf. 13.

**A: absorption exaltée; E: émission.

incertaine, il ne nous est pas possible de préciser la façon dont intervient l'état triplet du dérivé aromatique.²² D'ailleurs cet état est probablement un état triplet d'énergie supérieure au premier état triplet de l'anthracène ($E_{T_1} = 42$ kcal) puisque des essais de sensibilisation de T_1 par le biacétyl ($E_T = 57$ kcal) se sont révélés négatifs bien qu'il y ait effectivement transfert d'énergie du biacétyl vers l'anthracène.

Nous avons obtenu des résultats analogues lorsque le tétrachlorure de carbone est remplacé par le bromotrichlorométhane ou le tétrabromométhane. Avec ces solvants, la diffusion des radicaux semble facilitée comme l'atteste la diminution (avec CCl_2Br) ou même la disparition (avec CBr_4) de la polarisation due au produit de cage de la paire principale bromo-9 trichloro (tribromo) méthyl-10 dihydro-9,10 anthracène.

Par contre le chloroforme et le dichlorométhane ne donnent lieu à aucune polarisation.

CONCLUSION

Les résultats obtenus nous amènent aux remarques suivantes:

—La réaction de l'anthracène avec CCl_4 concerne principalement l'état singulet du dérivé aromatique.³

—La paire initiale est le couple $A^+C^+CCl_3^-$ provenant de la dissociation d'un complexe entre le dérivé aromatique excité à l'état singulet et le solvant.

—Les produits primaires de la réaction sont des polyhalogéno dihydro-9,10 anthracènes instables, qui se réaromatisent rapidement (par perte d'HCl) pour conduire aux composés mis en évidence par Bowen.²

—Une partie de la réaction fait cependant intervenir l'état triplet (peut être T_2)²³ dans le cas des deux dérivés anthracéniques symétriques étudiés.

—Une réaction de substitution sur la chaîne latérale a lieu simultanément dans le cas des dérivés mésométhylés, en accord avec les résultats connus.¹⁰

—La réaction est analogue avec CCl_2Br et CBr_4 alors que $CHCl_3$ et CH_2Cl_2 agissent de façon différente, ces deux derniers solvants ne permettant sans doute pas la formation de complexe.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'anthracène est un produit Prolabo qui a été purifié par sublimation avant utilisation. Le méthyl-9 anthracène, produit

Merck-Schuchardt et le diméthyl-9,10 anthracène, produit Fluka, ont été utilisés sans autre purification. CCl_4 et CCl_2Br sont des produits Merck et ont été distillés avant emploi. CBr_4 provient de chez Fluka. CD_3CN du C.E.N. de Saclay, le pérylène et le biacétyl sont des produits Fluka et enfin le rubrène est un produit Aldrich. Le biacétyl a été distillé sous azote avant utilisation.

Les dichloro (dibromo)-9,10 dihydro-9,10 anthracènes ont été synthétisés par action de chlore gazeux et de brome, respectivement (1,1 mole), sur de l'anthracène (1 mole) en solution dans CS_2 à 0°C.^{24,25} Etant donné l'instabilité de ces produits, leur spectre RMN a été enregistré directement à partir du milieu réactionnel à la fois dans CS_2 et dans CD_3CN .

Enfin, de manière à irradier l'anthracène sans irradier le rubrène ou le pérylène, nous avons employé un filtre coupant les radiations de longueur d'onde supérieure à 400 nm. C'est 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) d'une épaisseur de 3 cm. Dans le cas du biacétyl, nous avons employé un filtre coupant les radiations de longueur d'onde inférieure à 400 nm. C'est une solution de chromate de potassium (0,09 g/l) et de carbonate de sodium (0,33 g/l) de même épaisseur que la précédente.²⁶

Remerciements—Nous remercions R. Lapouyade pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec lui.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹Ce travail fait partie de la thèse de 3e cycle de J. Marko 25 mai 1977, Lille, France.
- ²E. J. Bowen et K. K. Rohatgi, *Disc. Faraday Soc.* 14, 146 (1953).
- ³F. A. Carroll et D. G. Whitten, *J. Phys. Chem.* 80, 2046 (1976).
- ⁴M. S. S. C. Leite et K. R. Naqvi, *Chem. Phys. Letters* 4, 35 (1969).
- ⁵C. Lewis et W. R. Ware, *Chem. Phys. Letters* 15, 290 (1970).
- ⁶W. R. Ware et C. Lewis, *J. Chem. Phys.* 57, 3546 (1972).
- ⁷Pour une revue sur ce sujet voir G. L. Closs et A. R. Lepley, *Chemical Induced Magnetic Polarization*, Wiley Intersciences, New York (1973).
- ⁸Spectromètre RMN JEOL C-60 HL dont la sonde a été modifiée pour permettre l'irradiation *in situ* de l'échantillon. S. Caplain et G. Vermeersch, *Org. Mag. Res.* 8, 277 (1976).
- ⁹Les concentrations respectives en halogénométhane et en dérivé aromatique n'influent pas sur les intensités relatives des différentes polarisations.
- ¹⁰Dans certaines conditions (enregistrement du spectre sur une échelle plus large, abaissement de la température), ces signaux se dédoublent effectivement.
- ¹¹A. W. Brinkmann, M. Gordon, R. G. Harvey, P. W. Rabideau,

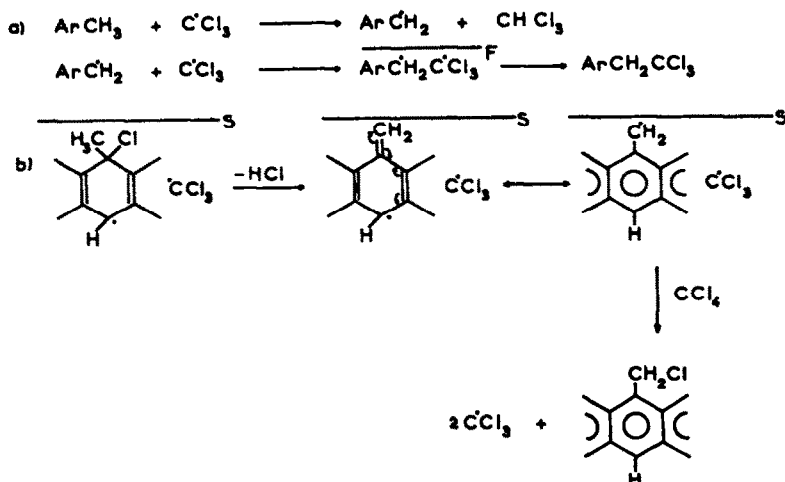


Schéma 3. Mécanisme de formation des produits de substitution.

- J. B. Stothers et A. L. Ternay, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5912 (1970).
- ¹¹R. Lapouyade et P. Labandibar, *Tetrahedron Letters* **19**, 1589 (1970).
- ¹²G. J. Pouchert et J. R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Vol. IV.
- ¹³R. Kaptein, *Chem. Comm.* 732 (1971).
- ¹⁴F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **54**, 3912 (1971).
- ¹⁵A. Hudson et H. A. Hussain, *Mol. Phys.* **16**, 199 (1969).
- ¹⁶*Handbook of Photochemistry* (Edited by Steven L. Murov), M. Dekker, New York (1973).
- ¹⁷H. Iwamura, M. Iwamura, S. Sato et K. Kushida, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **44**, 816 (1971).
- ¹⁸J. D. Unruh et G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2008 (1971).
- ¹⁹R. Kaptein, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6262 (1972).
- ²⁰G. M. Badger, R. S. Pearce, J. H. Rodda et I. S. Walker, *J. Chem. Soc.* 3151 (1854).
- ²¹S. G. Boxer et G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3268 (1975); G. L. Closs, Nato Advanced Study on CIMP "Sogesta", Urbino, Italie (17-30 avril 1977).
- ²²Un phénomène analogue se produit avec le dérivé diméthylé alors que dans le cas du dérivé monométhylé, l'état triplet ne semble pas intervenir.
- ²³R. S. H. Liu et J. R. Edman, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1492 (1969); K. S. Y. Lau, R. O. Campbell et R. S. H. Liu, *Mol. Photochem.* **4**, 315 (1972).
- ²⁴Y. Nagaki et M. Tanabe, *Kogyô Kagaku Zasshi* **60**, 294 (1957).
- ²⁵P. Bercot, *Ann. Chim. (Paris)* **6**, 193 (1961).
- ²⁶G. Vermeersch, N. Febvay-Garot, S. Caplain et A. Lablache-Combiere, *Tetrahedron* **32**, 2521 (1976).