

ALCALOIDES STEROIDIQUES—LXXV²²

ETUDE DICHROIQUE DU CHROMOPHORE NITRONE

J. PARELLO et X. LUSINCHI

Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S., 91 Gif s/Yvette

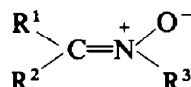
(Received in France 17 June 1968; Received in the UK for publication 24 June 1968)

Résumé—L'étude de l'absorption dichroïque de deux nitrones stéroïdiques 1 et 2 a permis de préciser l'existence d'une transition de type $n \rightarrow \pi^*$ pour le chromophore $\text{>C=N}^+-\text{O}^-$, d'énergie légèrement inférieure à celle de la transition principale de type $\pi \rightarrow \pi^*$; l'absorption isotrope correspondante n'est pas décelable sur les spectres UV par suite de la proximité de l'absorption principale de plus forte intensité. Deux autres transitions, vraisemblablement de type $n \rightarrow \sigma^*$ et $\pi \rightarrow \sigma^*$, ont pu être identifiées à l'aide des courbes de dichroïsme et des spectres UV.

Abstract—The analysis of the CD curves of two steroidal nitrones 1 and 2 shows the existence of a $n \rightarrow \pi^*$ transition for the $\text{>C=N}^+-\text{O}^-$ chromophore; the energy of it is slightly less than that of the $\pi \rightarrow \pi^*$ main transition; the UV absorption of the $n \rightarrow \pi^*$ transition is difficult to observe as it is overlapped by the strong $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. Two others, more energetic transitions, presumably of $n \rightarrow \sigma^*$ and $\pi \rightarrow \sigma^*$ type, have been identified with the aid of the UV spectra and the CD curves.

AVANT d'aborder l'étude de la réactivité photochimique des deux nitrones stéroïdiques 1 et 2, il nous est apparu indiqué, par suite de la présence d'une activité optique dans ces molécules, d'examiner leur absorption dichroïque. Etant donnée la relation qui existe entre l'absorption isotrope et l'absorption dichroïque, associant une transition électronique à toute bande dichroïque, l'utilisation des deux méthodes peut conduire à une meilleure interprétation du comportement électronique d'un chromophore; en particulier, une transition de faible intensité, non visible sur le spectre UV par suite du recouvrement par une autre bande de plus forte intensité, peut donner lieu à une bande dichroïque caractéristique; ainsi Legrand et al.¹ ont pu identifier une transition électronique ($\pi \rightarrow \pi^*$ vraisemblablement) du chromophore >C=C< , non visible sur le spectre UV.†

L'absorption UV en lumière isotrope du chromophore nitrone



a fait l'objet de nombreuses études.^{2,3} Il apparaît que les nitrones non conjuguées (R^1 , R^2 et R^3 groupements alcoyles) présentent une absorption caractéristique dans

† La mesure de l'absorption dichroïque et de l'absorption isotrope pour identifier les différentes transitions d'un chromophore avait déjà été utilisée précédemment; nous citerons entre autres J.-P. Mathieu, Les théories du pouvoir rotatoire naturel, C.N.R.S. p. 102 (1946).

la région de 230–250 nm, constituée par une bande unique de forte intensité, ϵ 7000 à 10,000.^{4, 5}

La présence, dans le chromophore nitrone, d'un atome d'oxygène participant à la conjugaison^{6, 7} permet de prévoir l'existence d'une transition de type $n \rightarrow \pi^*$, faisant intervenir un électron d'une orbitale non liante de l'oxygène.

Une transition de cette nature a été mise en évidence dans le cas de nitrones de structure aromatique par l'analyse de l'absorption UV en phase gazeuse; dans le cas des spectres des N-oxydes de la pyridine,⁷⁻⁹ de la 2-picoline⁹ et la 3-picoline¹⁰ en phase vapeur, on observe une bande d'absorption dans la région de 330 nm, proche de l'absorption principale ($\pi \rightarrow \pi^*$) à λ 270–280 nm et d'intensité environ 10 fois inférieure à cette dernière. L'analyse des spectres UV en solution ne permet plus l'observation de la bande secondaire, sauf dans le cas de solutions dans l'hexane où elle apparaît sous forme d'un épaulement.⁸

Les spectres UV des nitrones 1 et 2 en solution présentent l'absorption intense entre 230 et 250 nm (voir Tableau 1), caractéristique des nitrones non conjuguées, qui constitue une preuve de leur structure;¹¹ l'absorption à plus courte longueur d'onde de la nitrone 1 par rapport à la nitrone 2 doit être rattachée à la présence sur le carbone du chromophore d'un groupement méthyle produisant un déplacement hypsochrome.²⁻⁴

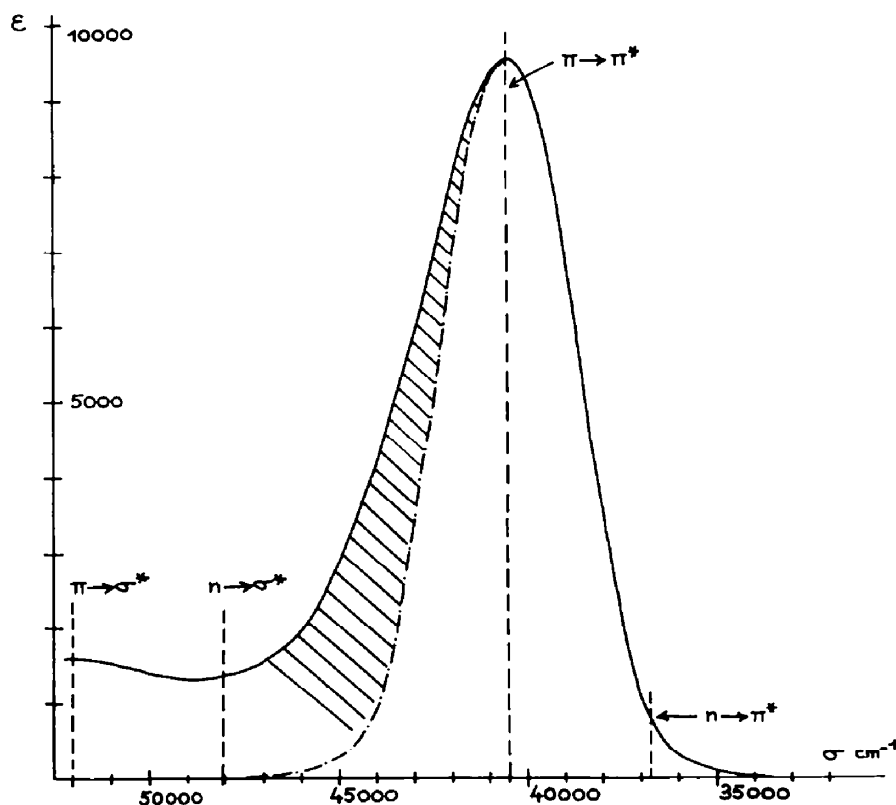


FIG. 1 Spectre UV (n-hexane) de la nitrone 1.

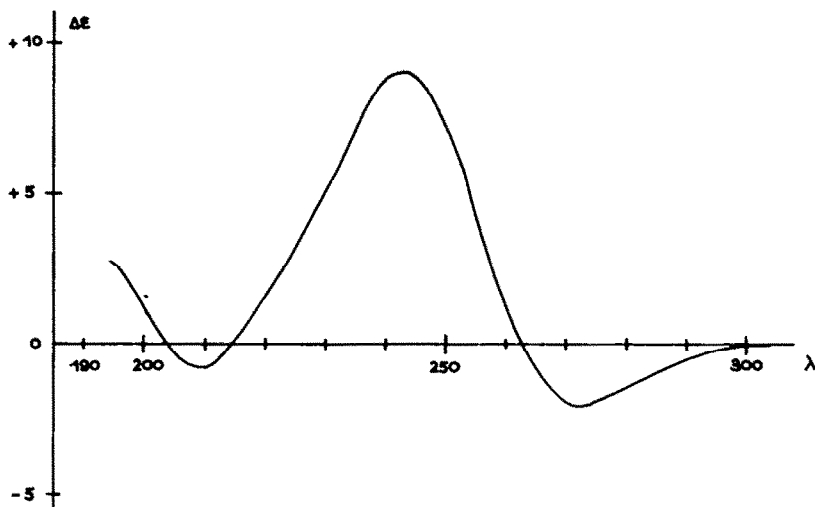


FIG. 2 Courbe de DC (n-hexane) de la nitron 1.

TABLEAU I

UV λ_{max} (ϵ)			DC λ_{max} ($\Delta\epsilon$)		
$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \sigma^*$
^a non observé	245 (9600)	non observé	272.5 (-2.5)	244.5 (+9.3)	209-210 (-0.9)
1 ^b non observé	241 (9200)		264 (-2.7) ^d	235 (fortement +) ^d	
^c non observé	231 (9650)		254.5 (-1.2)	227 (+10.3)	$\lambda < 206$ ($\Delta\epsilon < 0$)
^a épaulement env. 295 env. 90	251 (13,500)	207 (1100)	282.5 (-4.1)	249 (+5.5)	208 (-6.4)
2 ^b non observé	247 (10,100)		273 (-7) ^d	max. non observé	
^c non observé	239 (11,000)		258 (-7.0)	232 (+5.5)	$\lambda < 200$ ($\Delta\epsilon < 0$)

Les spectres UV ont été obtenus à l'aide d'un appareil Unicam SP-700. Les courbes de DC ont été réalisées à l'aide d'un dichrographe II Roussel-Jouan pouvant atteindre 185 nm; la largeur de fente est maintenue tout au cours de l'enregistrement à une valeur nettement inférieure à la valeur donnant une précision sur λ , $\Delta\lambda \leq 2$ nm. Les solvants employés sont de pureté spectroscopique: ^a Hexane normal; ^b Acétonitrile; ^c Ethanol 95°; ^d Résultats obtenus à l'aide d'un dichrographe I Roussel Jouan; la précision des mesures est très inférieure à celle obtenue pour les autres résultats et la valeur de $\Delta\epsilon$ n'est donnée qu'à titre d'indication.

L'enregistrement des spectres UV des nitrones 1 et 2 dans différents solvants n'a pas permis d'identifier, de façon certaine, une bande d'absorption secondaire pouvant correspondre à une transition $n \rightarrow \pi^*$; seul le spectre en solution dans l'hexane de la nitrone 2 présente un épaulement à plus grande longueur d'onde que l'absorption principale, susceptible de correspondre à la transition $n \rightarrow \pi^*$.

Par contre, les courbes de DC, mesurées dans différents solvants, présentent, dans tous les cas, deux bandes d'absorption correspondant à deux transitions de nature différente; l'absorption à courte longueur d'onde de λ_{\max} voisin de celui de l'absorption principale en UV correspond à l'absorption dichroïque de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$; celle, à plus grande longueur d'onde (λ_{\max} 260–280 nm), doit correspondre à la transition $n \rightarrow \pi^*$;† cette transition correspond, sur le spectre UV, à une zone de faible absorption ($\epsilon < 100$; Fig. 3).

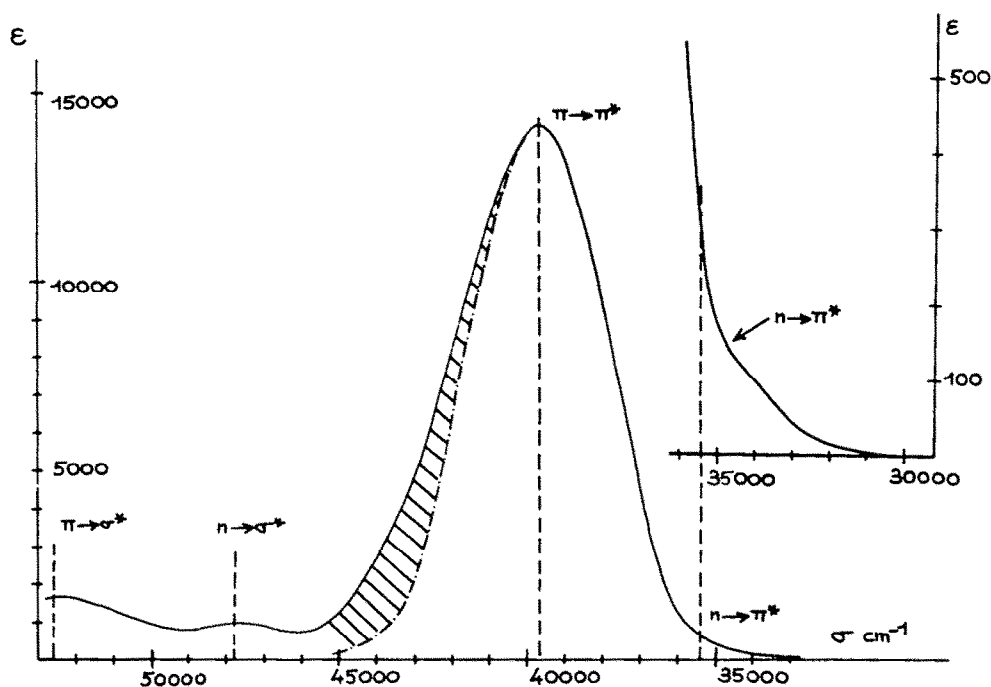


FIG. 3 Spectre UV (n-hexane) de la nitrone 2.

En accord avec cette attribution, on observe une variation du λ_{\max} de l'absorption dichroïque vers les courtes longueurs d'onde par augmentation de la polarité du solvant ($\Delta E_{\text{hexane}}^{\text{EtOH}}$ de l'ordre de 7 Kcal/mole). Un tel déplacement apparaît caractéristique des transitions $n \rightarrow \pi^*$ de différents chromophores: carbonyle,^{12,13} nitroso,¹² N-oxydes du type pyridine;⁸ il a été attribué à un effet de solvation par liaison hydrogène entre le solvant et le soluté, conduisant à une stabilisation préférentielle de

† La plus forte intensité du dichroïsme de la transition $n \rightarrow \pi^*$ observée dans le cas de la nitrone 2 est en accord avec la présence d'un centre d'asymétrie (carbone 20) voisin de la liaison $\text{=}\dot{\text{N}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{=}$, tandis que le carbone 18 occupant, dans le cas de la nitrone 1, une position semblable n'est pas un centre d'asymétrie.

l'état fondamental par rapport à l'état excité;¹² une telle interprétation se justifie dans le cas d'une nitrone pour laquelle on peut envisager la possibilité d'une liaison hydrogène entre le solvant et l'atome d'oxygène chargé négativement.

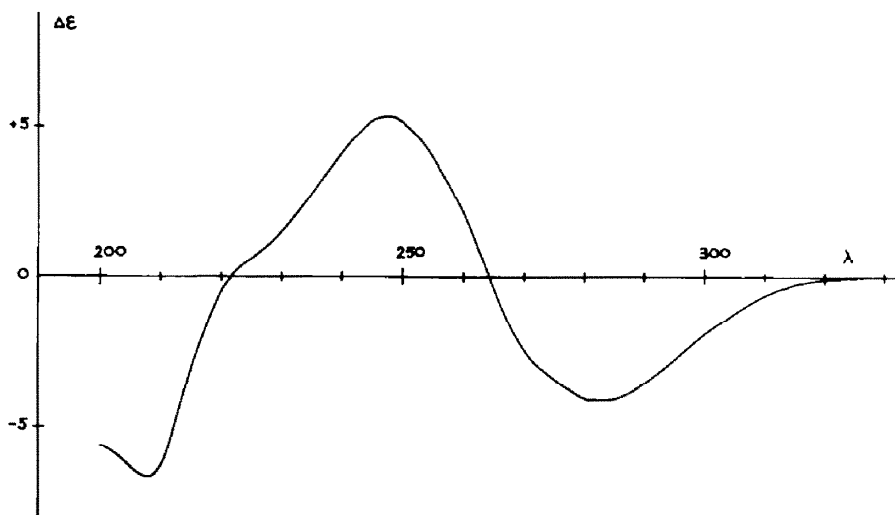
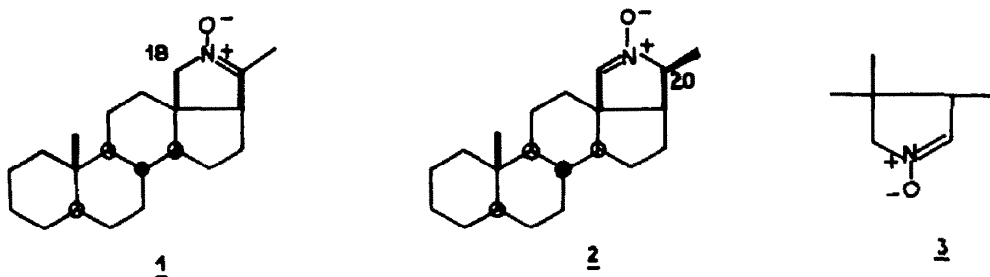


FIG. 4 Courbe de DC (n-hexane) de la nitrone 2.

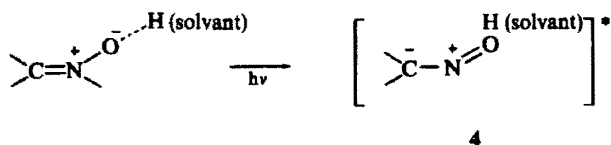
La faible intensité observée dans le cas de la transition $n \rightarrow \pi^*$ des nitrones 1 et 2 mérite une analyse plus détaillée. En général, les transitions du type $n \rightarrow \pi^*$ présentent une intensité nettement inférieure à celle observée pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans le cas du chromophore carbonyle, les règles de sélection rendent la transition interdite; on observe, cependant, une absorption de faible intensité ($\epsilon < 100$), qui s'explique par une altération de la symétrie du chromophore par suite de vibrations de la molécule.¹⁴ Dans le cas du N-oxyde de la pyridine, l'intensité de la transition $n \rightarrow \pi^*$, plus forte que dans le cas du carbonyle, est liée à la structure particulière de la molécule; d'après Ito et Mizushima,⁷ ce résultat doit être relié à la possibilité d'une transition $n \rightarrow \pi^*$, non interdite par les règles de sélection. L'application des règles de sélection au chromophore nitrone de symétrie C_s montre que la transition $n \rightarrow \pi^*$ n'est pas interdite et doit être polarisée suivant un axe perpendiculaire au plan contenant les trois atomes C, N, O du chromophore; cependant, l'examen d'autres chromophores de même symétrie, comme le chromophore nitroso, montre que l'intensité d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ peut être aussi faible que celle observée dans le cas du carbonyle.^{12, 15} L'observation d'une faible intensité dans le cas d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ apparaît donc comme un critère assez général pour la plupart des chromophores.¹⁶

Le déplacement hypsochrome observé pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ des nitrones 1 et 2 par variation du solvant, se retrouve pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et avec une intensité comparable ($\Delta E_{\text{hexane}}^{\text{EtOH}} \sim 7$ Kcal/mole). Un résultat semblable avait été observé pour des nitrones à chromophore plus complexe¹⁷ ainsi que pour les N-oxydes du type pyridine;^{8, 18} les résultats observés pour les nitrones 1 et 2 confirment cette propriété

dans le cas du chromophore nitro simple.† L'observation d'un déplacement hypsochrome par augmentation de la polarité du solvant peut être attribuée à deux causes : (1) un effet de solvation spécifique du type liaison hydrogène qui confère une stabilité plus importante à l'état fondamental qu'à l'état excité; (2) une variation de l'interaction dipôle-dipôle entre le solvant et le soluté par suite d'une diminution du moment dipolaire au cours de l'excitation.



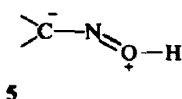
Dans le cas d'une nitro, ces deux effets peuvent se manifester simultanément. Il est vraisemblable d'envisager, pour l'état excité d'une nitro, une structure polaire qui se différencie de celle de l'état fondamental par une diminution de la densité électronique au niveau de l'atome d'oxygène; comme dans le cas du N-oxyde de la pyridine,¹⁸ l'excitation photochimique correspondrait à un transfert de charge intramoléculaire dans lequel l'atome d'oxygène a perdu une partie de sa charge.‡



L'état excité ($\pi \rightarrow \pi^*$) d'une nitro peut être décrit par une structure polaire de type 4. La diminution de la densité électronique au niveau de l'oxygène au cours de l'excitation doit conduire à une perte partielle de la liaison hydrogène N—O...H (solvant); cette propriété permet d'expliquer le déplacement hypsochrome de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ par augmentation de la polarité du solvant. D'autre part, la structure 4 présente par rapport à l'état fondamental un renversement du moment

† Kaminsky et Lamchen⁵ ont décrit récemment l'absorption UV de la nitro simple de formule 3; celle-ci absorbe à 242nm dans le cyclohexane et 229nm dans l'éthanol à 95°.

‡ Orenski et Closson,¹⁹ dans leur étude de l'absorption UV des oximes admettent l'existence d'une forme polaire 5 de l'état excité pour expliquer le déplacement hypsochrome de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ lorsque la polarité du solvant augmente ($\Delta E_{\text{exc}}^{\text{H}_2\text{O}}$ env. 3 Kcal/mole)



dipolaire, ce qui permet de penser que la valeur du moment dipolaire doit diminuer au cours de l'excitation; une telle propriété permet aussi d'expliquer le déplacement hypsochrome.

L'analyse UV et DC du chromophore nitrone a permis de préciser l'existence de deux autres transitions de plus forte énergie que la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Il est vraisemblable d'attribuer l'absorption à 208 nm (hexane) des nitrones 1 et 2 à une transition du type $n \rightarrow \sigma^*$; le déplacement hypsochrome visible sur les courbes de DC par passage de l'hexane (208 nm) à l'éthanol (vers 190 nm), ainsi que l'intensité de la bande d'absorption (ϵ env. 1000) seraient en accord avec la nature de cette transition. Une absorption à plus courte longueur d'onde (λ_{\max} vers 190 nm dans l'hexane) pourrait être attribuée à une transition du type $\pi \rightarrow \sigma^*$; aucun effet de solvant n'a pu être observé sur cette bande d'absorption qui se trouve à la limite des possibilités expérimentales.

On peut remarquer que les différences d'énergie entre les transitions ($\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$) et ($\pi \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$) sont comparables et de l'ordre de 13 Kcal/mole, dans le cas des nitrones 1 et 2; cette valeur doit correspondre à la différence d'énergie des niveaux fondamentaux π et n de la molécule.

La possibilité d'interactions dipolaires entre deux molécules de nitrone nous a conduits à étudier le comportement des courbes de DC en fonction de la concentration; les courbes sont peu altérées par la variation de la concentration (Tableau 2); seule la nitrone 1 présente des variations (10 à 15% sur $\Delta\epsilon$) qui dépassent le domaine des erreurs expérimentales, mais on n'observe pas de régularité dans les variations de $\Delta\epsilon$ en fonction de la concentration. Il semble donc raisonnable d'admettre que les courbes de DC des nitrones 1 et 2 ne traduisent pas un phénomène d'association entre les molécules de soluté, du moins dans une proportion importante.

TABLEAU 2

concentration g/l		$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \sigma^*$	
1	0.1290	272-72.5	(-2.4)	244.5	(+9.4)	208	(-0.9)
	0.0258	272.5	(-2.05)	244	(+9.0)	209	(-0.8)
	0.0129	273	(-2.32)	244	(+8.5)	209	(-1.2)
	0.0065	272.5	(-2.1)	244	(+8.8)		
2	0.130	282.5	(-4.1)	249	(+10.4)	208	(-6.4)
	0.026	282.5	(-4.1)	248.5	(+10.3)	208	(-6.6)
	0.0130	282.5	(-4.0)	249	(+10.4)	207	(-6.7)
	0.0065	282.5	(-4.0)	248.5	(+10.3)	207.5	(-6.3)

DC des nitrones 1 et 2 en fonction de la concentration.
Solvant: n-hexane.

CONCLUSION

L'analyse des spectres UV et des courbes de DC des nitrones stéroïdiques 1 et 2

a permis de mettre en évidence quatre transitions électroniques;† la transition de plus faible énergie correspond à une transition $n \rightarrow \pi^*$; la transition principale correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$; deux autres transitions de plus forte énergie ont été attribuées à des transitions du type $n \rightarrow \sigma^*$ et $\pi \rightarrow \sigma^*$ respectivement; cette dernière attribution devrait être confirmée par une étude théorique du chromophore nitrone.

Remerciements—Nous tenons à remercier M. le Professeur M.-M. Janot et le Dr. R. Goutarel pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de ce travail. Nos remerciements vont aussi à Mme F. Picot qui a assuré l'enregistrement des spectres UV.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ M. Legrand et R. Viennet, *C.R. Acad. Sci., Paris*, **262C**, 1290 (1966).
- ² G. R. Delpierre et M. Lamchen, *Quart. Rev.* **333** (1965).
- ³ J. Hamer et A. Macaluso, *Chem. Rev.* **64**, 473 (1964).
- ⁴ R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, I. O. Sutherland et Sir Alexander Todd, *J. Chem. Soc.* 2094 (1959).
- ⁵ L. S. Kaminsky et M. Lamchen, *Ibid.* 2295 (1966).
- ⁶ T. Kubota et M. Yamakawa, *Bull. chem. Soc. Japan* **36**, 1564 (1963).
- ⁷ M. Ito et W. Mizushima, *J. Chem. Phys.* **23**, 495 (1956).
- ⁸ M. Ito et N. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **28**, 260 (1955).
- ⁹ N. Hata et I. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **36**, 2072 (1962).
- ¹⁰ N. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 1444 (1961).
- ¹¹ X. Lusinch, *Tetrahedron Letters* 177 (1967).
- ¹² H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*, p. 186–188 et références citées. Wiley (1962).
- ¹³ H. H. Jaffe, *The importance of antibonding orbitals*, p. 58. Houghton Mifflin, Boston (1967).
- ¹⁴ F. Dörr, *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 478 (1966).
- ¹⁵ B. G. Gowenlock et W. Luttk, *Quart. Rev.* **325** (1958) et réf. citées.
- ¹⁶ Réf. 12 p. 127.
- ¹⁷ T. Kubota, M. Yamakawa et Y. Mori, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 1552 (1963).
- ¹⁸ H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3527 (1954).
- ¹⁹ P. J. Orenski et W. D. Closson, *Tetrahedron Letters* 3629 (1967).
- ²⁰ Réf. 12, p. 114.
- ²¹ Communication personnelle du Dr. J.-F. Labarre, Département de Chimie Inorganique, Faculté des Sciences de Toulouse.
- ²² Alcaloïdes stéroïdiques LXXIV, M.-M. Janot, Ph. Devissaguet, Q. Khuong-Huu, J. Parello, N. G. Bisset et R. Goutarel, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **266**, 388 (1968).

† La bande d'absorption de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ est fortement dissymétrique par rapport à ν_{\max} (zone hachurée des figures 1 et 3 représentant les spectres UV des nitrones 1 et 2 dans l'hexane; les abscisses sont données en nombre d'onde²⁰). La zone de plus forte absorption pour $\nu > \nu_{\max}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) pourrait être attribuée à une transition supplémentaire du chromophore nitrone, d'énergie intermédiaire entre la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$; il est vraisemblable d'après les résultats de DC qu'il n'existe pas de transition supplémentaire dans la zone comprise entre 220 et 240 nm. D'après des résultats récents, il apparaît que la symétrie d'une bande d'absorption électronique (enveloppe des différentes composantes vibrationnelles) soit d'autant moins prononcée que la symétrie du chromophore est plus faible;²¹ on peut penser, dans le cas du chromophore nitrone, de symétrie C_{2v} , que la bande d'absorption de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ n'est pas symétrique par rapport à ν_{\max} .