

PHOTOACTIVATION OPTIQUE DU METHYL P-TOLYL SULFOXYDE RACEMIQUE
PAR EMPLOI D'UN SENSIBILISATEUR CHIRAL

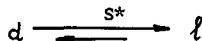
G. BALAVOINE, S. JUGÉ, H.B. KAGAN*

(Laboratoire de Synthèse Asymétrique, ERA n° 070395-02 au C.N.R.S.)
(Batiment 420, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay 91405-ORSAY)

(Received in France 4 September 1973; received in UK for publication 10 September 1973)

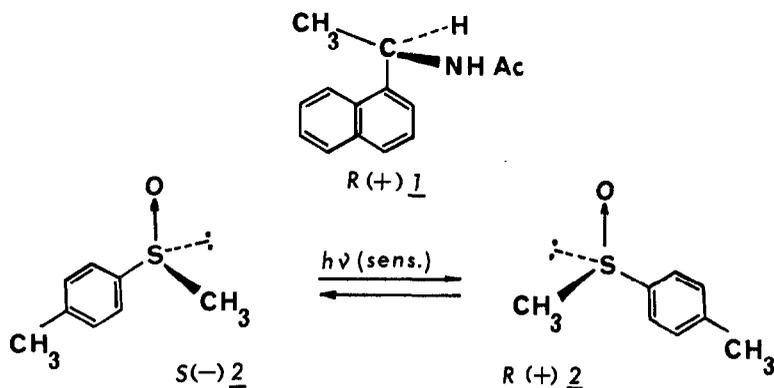
La création d'activité optique dans des processus photochimiques reste encore un domaine relativement peu étudié. L'emploi de lumière polarisée circulairement conduit, dans certains cas, à des composés doués d'activité optique faible, mais aisément décelable. La synthèse asymétrique (1) (2), le dédoublement d'un racémique par photodécomposition partielle (3) et la photoactivation d'un racémique (4) ont été réalisés à l'aide de lumière polarisée circulairement. Ce dernier processus concerne l'interconversion photochimique réversible entre énantiomères, avec déplacement de l'équilibre vers l'un d'eux. De cette manière la perte de matière est évitée et l'activité optique apparaît dans le produit récupéré totalement. Il est en principe possible de concevoir des expériences analogues en utilisant de la lumière non polarisée à condition de disposer de réactions photosensibilisées. En effet, si le sensibilisateur est chiral, le système met en jeu un véritable catalyseur photochimique asymétrique et doit donc être susceptible d'évoluer asymétriquement. La seule publication relative à l'emploi d'un photosensibilisateur chiral est déjà ancienne, elle est due à Hammond et Cole (5). Ces auteurs dans une courte note en 1965, ont étudié le photoéquilibre $cis \rightleftharpoons trans$ du diphényl-1,2 cyclopropane en présence du composé naphthalénique 1. Dans le photoéquilibre le trans diphényl-1,2 cyclopropane atteint l'activité spécifique $[\alpha] = + 28^\circ (**)$. Le transfert asymétrique d'énergie responsable de ce phénomène est un transfert par singulet mettant en jeu un exciplexe (5,7).

Nous désirons décrire un second système où la photoéquilibration entre antipodes est possible et où l'équilibre est déplacé vers un antipode grâce à un sensibilisateur chiral S^* :



Nous avons choisi une réaction supposée passer par un exciplexe de manière à avoir des chances raisonnables de transfert d'énergie à courte distance. Il est connu que les sulfoxydes sont photoracémisés en présence de naphthalène (8) par un mécanisme faisant intervenir un exciplexe entre l'état fondamental du substrat et le premier état singulet excité du sensibilisateur (9).

Nous avons sélectionné le méthyl p-tolyl sulfoxyde 2 comme substrat, sa configuration absolue (10) et sa rotation spécifique ($[\alpha]_D = 156^\circ, \text{EtOH}$)(8) sont connues. Nous avons utilisé le composé naphthalénique 1 ($[\alpha]_D = 120^\circ, \text{CHCl}_3, c = 2,5$)(5) comme sensibilisateur. Le sulfoxyde racémique 2 est irradié en présence de 0,2 équivalent de 1, dans les mêmes conditions que celles de la photoracémisation par le naphthalène (8).

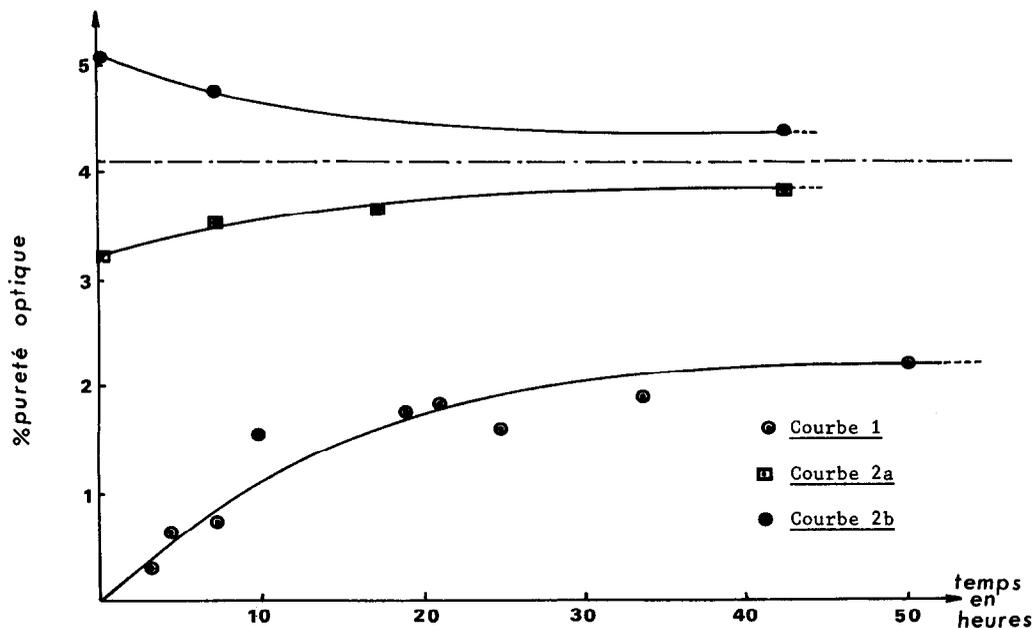


Des échantillons de 5ml de solution d'ether titrant 0,1M en sulfoxyde racémique (\pm)2 et 0,02M en sensibilisateur chiral (+)1 sont répartis dans des tubes en pyrex (diamètre 14mm), où ils sont dégazés puis scellés sous vide. Les tubes sont alors disposés autour du manchon réfrigérant en pyrex d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (HANOVIA 450 Watt). Après irradiation, le sulfoxyde est séparé du sensibilisateur par chromatographie préparative sur couche mince d'alumine (éluant: éther-méthanol 95-5). La pureté du sulfoxyde récupéré est vérifiée par chromatographie sur couche mince, et par chromatographie en phase vapeur afin d'exclure toute possibilité de contamination par le sensibilisateur.

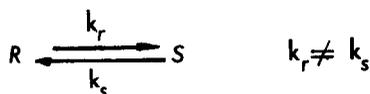
En faisant varier la durée de l'irradiation, nous pouvons tracer une courbe montrant l'évolution de la pureté optique en fonction du temps. (Courbe 1).

Après 50 heures d'irradiation nous isolons le sulfoxyde 2 avec une rotation spécifique $[\alpha]_D = + 3,5^\circ \pm 0,3^\circ$ qui correspond à une pureté optique de $2,25\% \pm 0,25\%$ (***). Après environ 15 à 20 heures d'irradiation une légère décomposition du sulfoxyde fait apparaître une coloration jaune qui ralentit l'équilibration entre les deux antipodes. Afin de vérifier si la pureté optique ainsi obtenue correspond ou non au photoéquilibre, nous avons irradié dans les mêmes conditions que précédemment deux séries d'échantillons de sulfoxyde 2 dextrogyre de pureté optique 3,2% et 5,06% en présence du sensibilisateur (+)1. Au bout de 42 h 30

d'irradiation la pureté optique passe de 3,2% à 3,8% pour la première série d'échantillons et de 5,06% à 4,4% pour l'autre série. Les courbes 2a et 2b montrent l'évolution de la pureté optique du sulfoxyde en fonction du temps pendant l'irradiation de ces deux séries d'échantillons. Il apparaît sans ambiguïté que le photoéquilibre correspond à une pureté optique de $4,1\% \pm 0,3\%$ pour le sulfoxyde (+)2.



Les courbes 1 et 2 sont caractéristiques d'une photoéquilibration entre deux antipodes:



Une telle évolution de la pureté optique en fonction du temps a été observée lors du photo-dédoublément partiel par la lumière polarisée circulairement des complexes de chrome III décrit par Stevenson et Verdick (4). L'activation optique du trans diphényl-1,2 cyclopropane issue de l'isomérisation photosensibilisée décrite par Hammond (5) peut être interprétée de la même manière, mais dans ce cas l'équilibre final est compliqué par la présence du méso cis diphényl-1,2 cyclopropane. On peut également obtenir une évolution de la pureté optique en fonction du temps expérimentalement similaire à celles des courbes 1 et 2a lors d'une photodécomposition asymétrique, mais bien évidemment la quantité de produit récupéré diminue en fonction du temps (11). Cependant, dans ce cas il est impossible d'obtenir simultanément les courbes 2a et 2b avec un agent optiquement actif (sensibilisateur) de même chiralité. Dans notre cas

l'activation optique est donc bien le résultat d'une équilibration entre les antipodes et non d'une destruction asymétrique; malgré une faible décomposition lors de l'irradiation le pourcentage de récupération en sulfoxyde purifié est constant et élevé (environ 90%).

En conclusion, nos expériences montrent la possibilité d'obtenir une activation optique de sulfoxyde racémique avec un photosensibilisateur chiral (9b). L'existence d'interactions dans l'état fondamental entre le sulfoxyde 2 racémique et le sensibilisateur (+)1 est révélée par le spectre de résonance magnétique nucléaire du mélange des deux composés. Ce spectre montre un dédoublement du signal correspondant au méthyle porté par l'atome de soufre. Ces interactions pourraient jouer un rôle dans le déroulement stérique de la réaction. Nous nous proposons actuellement d'étudier les implications mécanistiques et stéréochimiques de nos résultats, ainsi que l'utilisation de photosensibilisateurs chiraux dans d'autres séries et avec d'autres réactions.

** Nous avons reproduit ces expériences et obtenu effectivement par photoéquilibre un diphenyl-1,2 cyclopropane optiquement actif ($[\alpha]_D = + 19^\circ$; pureté optique = 4,5%, calculée en utilisant le pouvoir rotatoire donné par (6)).

***Une nouvelle irradiation du sulfoxyde 2 ainsi isolé de pureté optique 2,25% en présence du sensibilisateur 1 racémique entraîne la disparition de l'activité optique, celle-ci n'est donc pas le fait d'une pollution par le sensibilisateur optiquement actif.

REFERENCES

1. A.MORADPOUR, J.F.NICOUD, G.BALAVOINE, H.B.KAGAN, G.TSOUCARIS, J. Am. Chem. Soc., 93, 2353 (1971)
2. W.J.BERNSTEIN, M.CALVIN, O.BUCHARDT, J. Am. Chem. Soc., 94, 494 (1972)
3. W.KUHN, E.KNOPF, Z. Phys. Chem., 7B, 292 (1930)
4. K.L.STEVENSON, J.F.VERDIECK, Mol. Photochem., 1, 271 (1969)
5. G.S.HAMMOND, R.S.COLES, J. Am. Chem. Soc., 87, 3256 (1965)
6. T.ARATANI, Y.NAKANISI, H.NOSAKI, Tetrahedron Letters, 1809 (1969)
7. S.L.MUROV, R.S.COLES, G.S.HAMMOND, J. Am. Chem. Soc., 90, 2957 (1968)
8. K.MISLOW, M.AXELROD, D.R.RAYNER, H.GOTTHARDT, L.M.COYNE, G.S.HAMMOND, J. Am. Chem. Soc., 87, 4958 (1965)
9. a) R.S.COOKE, G.S.HAMMOND, J. Am. Chem. Soc., 92, 2739 (1970)
b) R.S.COOKE (Thèse CALTECH. 1970) signale un essai infructueux de photoactivation optique du p.bromophényl-méthyl sulfoxyde par le sensibilisateur 1.
10. K.MISLOW, M.M.GREEN, P.LAUR, J.T.MELILLO, T.SIMMONS, A.L.TERNAY, J. Am. Chem. Soc., 87, 1958 (1965)
11. Une discussion générale du photodédoublement et un exemple d'application seront prochainement publiés (G.BALAVOINE, A.MORADPOUR, H.B.KAGAN, travaux inédits).