

PHOTO-OXYGENATIONS DE COMPOSES AROMATIQUES
SENSIBILISEES PAR DES ACCEPTEURS D'ELECTRON

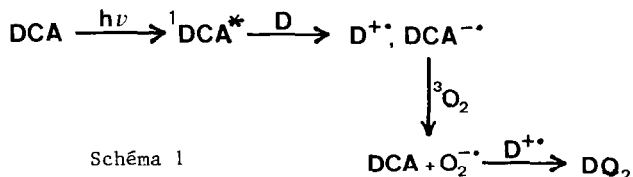
Jean SANTAMARIA

Laboratoire de Recherches Organiques de l'E.S.P.C.I.
(E.R.A.N°170) - 10 rue Vauquelin, 75231 PARIS CEDEX 05)

Abstract : Photo-oxygenation of aromatic compounds sensitized by electron acceptors, like 9-10 dicyanoanthracene (DCA) is shown to proceed by two distinct mechanisms each one beginning by an electron-transfer step : in the first way superoxide ion [$O_2^{\cdot -}$] is involved and in the second one singlet oxygen [$^1O_2^*$] is produced according to an unusual process.

La photo-oxygénation de composés riches en électrons, tels le tetraphényléthylène, le trans-stilbène ou le cyclohexadiène, en présence de dicyano-9,10 anthracène (DCA) dans l'acétonitrile suivant une méthode récente de FOOTE ¹ conduit à la formation de peroxydes.

Ce nouveau type de photo-oxygénation suppose en un premier temps un transfert d'électron entre le composé donneur (D) et le sensibilisateur excité à l'état singulet ($^1DCA^*$). La formation du peroxyde résultant de la combinaison du radical cation ($D^{\cdot +}$) avec le radical anion ($O_2^{\cdot -}$) issu de la réduction de l'oxygène fondamental triplet (3O_2) par le radical anion ($DCA^{\cdot -}$) (Schéma 1).



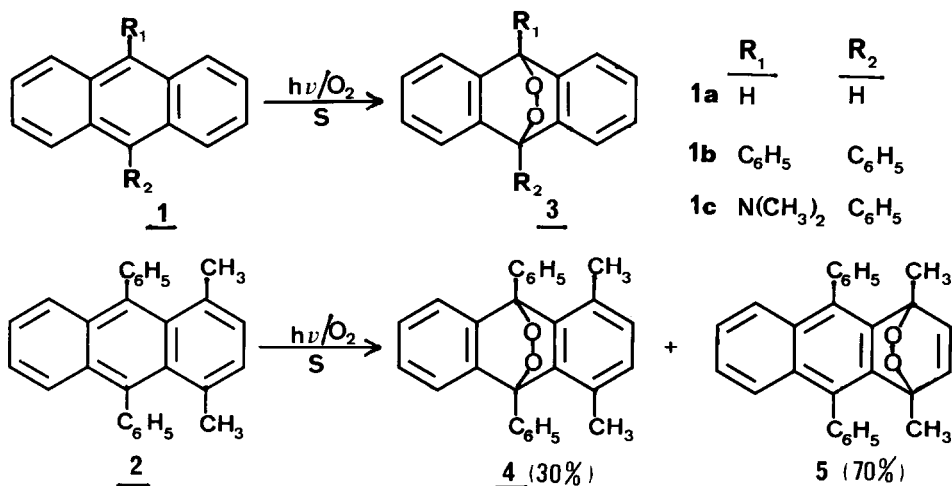
Ce mécanisme procédant par transfert d'électron a déjà été évoqué dans un certain nombre de travaux ² et la mise en évidence d'ions radicaux intermédiaires a été établie par l'utilisation de diverses méthodes physico-chimiques telle que la polarisation induite chimiquement (CIDNIP) ³, la fluorescence ⁴, la photolyse éclair par laser ⁵ ou encore par RPE ⁶.

Nous reportons ici l'application de ce type de photo-oxygénation à divers composés aromatiques. Une comparaison détaillée avec la photo-oxygénation directe ou sensibilisée par les colorants nous a permis de mettre en évidence que ce nouveau type de photo-oxygénation procède selon deux voies : la première, par l'intermédiaire d'un transfert d'électron, met en œuvre le radical anion ($O_2^{\cdot -}$) et la seconde implique l'oxygène excité à l'état singulet ($^1O_2^*$).

En outre, nous avons pu mettre en évidence que les seuls sensibilisateurs aromatiques cyanés, le dicyano-9,10 anthracène (DCA) et le cyano-9 anthracène (CA) utilisés par les différents auteurs ^{1,2,5,6} pouvaient être remplacés par des accepteurs d'électrons de type nitré : dinitro-9,10 anthracène, dinitrodurène et dinitrobenzènes et ce dans des solvants autres que l'acétonitrile : l'acétone et le THF.

Photo-oxygénation de composés anthracéniques

La photo-oxygénation de composés anthracéniques diversement substitués en méso 1 et en position 1-4 2 effectuée en présence d'accepteurs d'électron cyanés ou nitrés (S) ⁷ conduit aux endoperoxydes correspondants 3, 4 et 5 ⁸ qui sont identiques à ceux obtenus par photo-oxygénation directe ou sensibilisée par les colorants ⁹. Tous les produits obtenus sont identifiés avec des échantillons authentiques ¹⁰.



En série anthracénique il est difficile de trancher entre un processus par transfert d'électron et la cycloaddition concertée de l'oxygène singulet, très classique sur ces substrats. Une étude cinétique est nécessaire. Il est à noter toutefois que le fait que le carbure 2 conduise à des pourcentages identiques en endoperoxydes 4 et 5 dans tous les cas suggère que le mécanisme de formation est identique et qu'il procède par l'intervention de l'oxygène à l'état singulet. En outre, on constate une accélération d'un facteur 10 lors d'irradiations de ce type par rapport à la photo-oxygénation directe ou sensibilisée par les colorants.

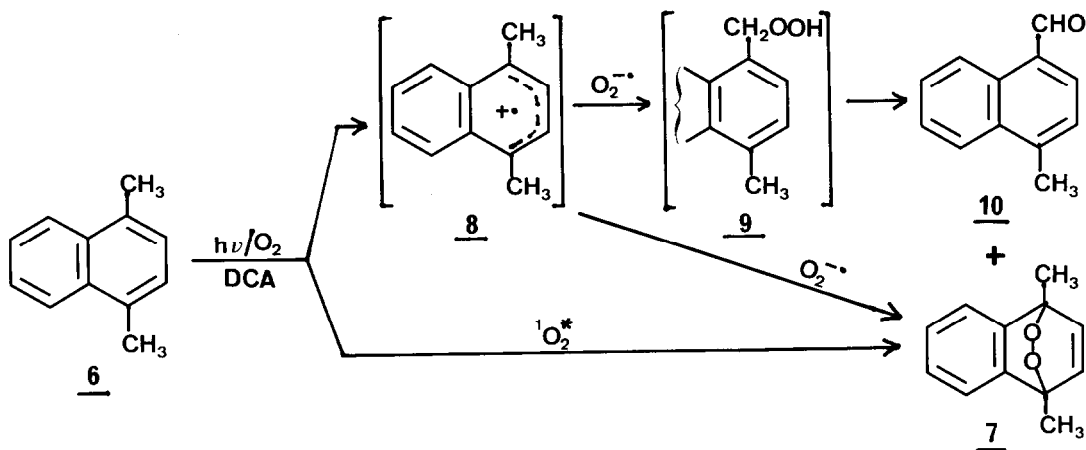
Il n'en est pas de même pour un composé naphthalénique, le diméthyl-1,4 naphthalène qui, contrairement aux dérivés anthracéniques ci-dessus, a présenté une différence de comportement notable entre sa photo-oxygénation classique sensibilisée par les colorants et son oxydation en présence de sensibilisateurs électro-accepteurs.

Photo-oxygénation du diméthyl-1,4 naphthalène

La photo-oxygénation du diméthyl-1,4 naphthalène 6 en présence de DCA et dans l'acétonitrile conduit à la température ambiante (en 15 mn) à un mélange de l'endoperoxyde 7 (65 %) et de l'aldéhyde 10 (25 %) ; les produits sont identifiés avec des échantillons authentiques ¹¹.

La photo-oxygénation directe, dans des conditions identiques, conduit en 3 h d'irradiation au carbure initial et à des traces (< 2 %) de 7 et 10. La photo-oxygénation sensibilisée par les colorants ⁹ conduit en 5 h d'irradiation à l'endoperoxyde 7 (65 %) et au carbure initial.

Les résultats obtenus lors de la photo-oxygénation en présence de DCA indiquent l'existence de deux mécanismes d'oxydation différents, l'aldéhyde 10 ne pouvant s'obtenir par l'intervention de l'oxygène singulet. Une même oxydation du substituant méthyle a été



constatée sur le toluène soumis à une irradiation directe et a conduit les auteurs à une conclusion analogue ¹². L'identité du produit formé par les deux méthodes conduit à se demander si un transfert d'électron ne constitue pas également la première étape de la photo-oxygénation directe.

La formation de l'aldéhyde 10 peut s'interpréter par l'obtention intermédiaire du radical cation 8 conduisant à l'hydroperoxyde primaire 9 qui se dissocie dans les conditions de photo-oxydation.

La voie conduisant à l'aldéhyde 10 peut être supprimée lorsque la photo-oxygénation est effectuée à -30°C ; la réaction conduit quantitativement à l'endoperoxyde 7. Effectuée à la température ambiante et en présence d'un piège à radicaux libres comme le tri-*t*-Bu-2,4,6 phénol, elle conduit de même uniquement à l'endoperoxyde 7.

Les divers essais de piégeage de l'oxygène singulet à l'aide de DABCO ou de β carotène dans le but de supprimer la voie conduisant à l'endoperoxyde 7 se sont révélés peu concluants. Le β carotène provoque un ralentissement de la réaction avec une diminution de la formation de l'endoperoxyde tandis que le DABCO inhibe toute oxydation.

Très récemment Foote ¹³ a suggéré que de l'oxygène singulet pouvait se former lors de photo-oxydations effectuées en présence de DCA. Nos résultats indiquent clairement que ce nouveau type de photo-oxygénation procède effectivement par l'intermédiaire de deux voies concomitantes : l'une par l'intermédiaire d'un transfert d'électron, met en œuvre le radical anion $O_2^{\cdot -}$ (Schéma 2, voie A) et l'autre implique l'intervention de l'oxygène à l'état singulet.

Il est à noter que ces photo-oxygénations effectuées en présence de réducteurs tels que NaBH_4 ou $\text{P}\phi_3$ sont totalement inhibées. Nous avons vérifié que la présence de ces réducteurs lors d'oxydations photosensibilisées par les colorants des substrats étudiés n'empêchait pas la formation et la fixation de l'oxygène singulet. Cela indique que ce dernier n'est pas produit ici d'une façon primaire à partir de l'accepteur d'électron (S) qui se comporterait comme un colorant classique. On peut suggérer que la production d'oxygène singulet requiert nécessairement un transfert d'électron suivi d'une recombinaison des ions radicaux : cette recombinaison peut être envisagée de deux manières (Schéma 2) : soit directe à partir de $D^{\cdot +}$ et $O_2^{\cdot -}$ d'après les travaux de Bard ¹⁴ (voie B), soit selon la voie C à partir de $D^{\cdot +}$ et $S^{\cdot -}$ qui fournit un état triplet $^3S^*$ intermédiaire ¹⁵ réagissant avec l'oxygène fonda-

mental à l'état triplet.

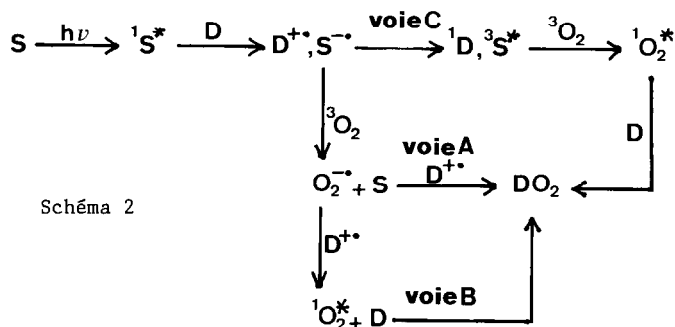


Schéma 2

Notes et références.

- J. ERIKSEN, C. S. FOOTE et T. L. PARKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 643.
J. ERIKSEN et C. S. FOOTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 6083.
- Y. SHIGEMITSU et D. R. ARNOLD, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1975, 407.
J. MAROULIS et D. R. ARNOLD, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1979, 351.
M. OHASHI, H. KUDA et S. YAMADA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, 101, 2201.
W. ANDO, T. NAGASHIMA, K. SEITO et S. KOHMOTO, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1979, 154.
- H. D. ROTH et M. L. MANION, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, 97, 6896.
- J. ERIKSEN et C. S. FOOTE, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 2659.
- P. W. ATKINS, A. J. DOBBS, G. T. EVANS, K. A. Mc. LAUCLAN et P. PERCIVAL, *Mol. Phys.*, 1974, 27, 769.
T. SPADA et C. S. FOOTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 391.
- A. P. SCHAAP, K. A. ZAKLIKA BASHIR KASKAR, L. W. M. FUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 102, 389.
- Les irradiations sont effectuées à la température ambiante ou à -30°C à l'aide d'une lampe Philips SP500 dont le faisceau traverse un filtre optique $\lambda > 420\text{nm}$. Solvant: CH_3CN , THF ou acétone.
- A la température ambiante l'endoperoxyde 5 est partiellement transformé en un isomère de structure indéterminée. Il est stable si l'irradiation est effectuée à -30°C .
- Sensibilisateurs: bleu de méthylène, R. B. ou TPP. Solvants: CH_3CN , acétone ou éther. Température ambiante ou à -30°C . $\lambda > 460\text{nm}$.
- Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *C. R. Acad. Sci.*, 1937, 205, 740.
J. SANTAMARIA et J. RIGAUDY, *Tetrahedron*, 1980, 36, 2453.
J. RIGAUDY, J. GUILLAUME et D. MAURETTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, 144.
- J. RIGAUDY, D. MAURETTE et NGUYEN KIM CUONG, *C. R. Acad. Sci.*, 1971, 273, 1553.
Sur la stabilité de l'endoperoxyde 7, mêmes remarques que celles relatives à l'endoperoxyde 5 (cf. 8).
- KEI SIN WEI et A. H. ADELMAN, *Tetrahedron Letters*, 1969, 3297.
- D. S. STEICHEN et C. S. FOOTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, 103, 1855.
- A. J. BARD, Journées d'électrochimie, 1973, PAU, FRANCE, 7-9 novembre.
E. A. MAYEDA et A. J. BARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 6223.
- H. SCHOMBURG, H. STAERK et A. WELLER, *Chem. Phys. Letters*, 1973, 22, 1.

(Received in France 4 July 1981)