



carbures naphthaléniques sensibilisés par le DCA<sup>13</sup> dans CH<sub>3</sub>CN et CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou par les colorants<sup>14</sup>.

1. dans les solvants polaires on obtient l'endoperoxyde 1-4 (ou son produit d'évolution) ainsi que l'aldéhyde (et l'acide en dérivant<sup>15</sup>) correspondant à une oxydation d'un substituant méthyle. Ces résultats indiquent bien l'existence de deux voies d'oxydation distinctes, les aldéhydes (et les acides dérivés) ne pouvant s'obtenir par l'intervention de <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.

La formation des endoperoxydes peut être obtenue soit par l'intervention de O<sub>2</sub><sup>-•</sup> sur le cation radical D<sup>•+</sup> (Fig. 1), soit par une cycloaddition concertée de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> formé dans le milieu.

2. dans les solvants non polaires, la photooxydation conduit, en des temps semblables, uniquement à la formation des endoperoxydes; résultats qui sont identiques à ceux obtenus par la photooxygénation sensibilisée par les colorants.

Par ailleurs, nous avons vérifié que ces effets de solvant conduisaient à des conclusions identiques sur divers substrats utilisés par différents auteurs qui avaient exclu l'intervention de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> dans ces photooxydations sensibilisées par le DCA.

Ainsi, dans CH<sub>3</sub>CN, le tétraphényléthylène et le trans-diphényléthylène<sup>2,3</sup> conduisent respectivement à de la benzophénone et à du benzaldéhyde tandis que dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> aucune oxydation n'est observée.

De même, dans CH<sub>3</sub>CN, des benzènes méthylés, tels les xylènes, le triméthyl-1,3,5 benzène ou le tétraméthyl-1,2,3,4 benzène<sup>6a</sup> conduisent uniquement à l'oxydation d'un substituant méthyle en aldéhyde (et en acide dérivé) et toute oxydation est supprimée dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

L'hydroperoxyde 5a obtenu lors de la photooxydation sensibilisée par les colorants du cholestérol<sup>17</sup> (24 h. d'irradiation avec l'hématoporphyrine) est un produit spécifique de la présence de <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Ainsi, le cholestérol irradié en présence de DCA dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> conduit en 1 h. quantitativement à l'hydroperoxyde 5a tandis que dans CH<sub>3</sub>CN il conduit à un mélange complexe contenant 60% d'hydroperoxyde 5a.

L'analyse des spectres de fluorescence de mélanges de DCA et d'un composé donneur d'électron<sup>18,19</sup> met en évidence l'influence de la polarité du solvant, influence déjà soulignée par Weller<sup>20</sup> puis par Foote<sup>21</sup>.

Dans les solvants polaires, l'inhibition de la fluorescence du DCA à l'état singulet (<sup>1</sup>DCA) par les carbures naphthaléniques (D) est due à la formation d'un complexe de transfert de charge évoluant vers une paire d'ions (K<sub>SY</sub> = constante de Stern-Volmer, Tableau 1). Les deux voies d'oxydation observées peuvent s'interpréter par la formation concomitante de O<sub>2</sub><sup>-•</sup> et <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (Fig. 2).

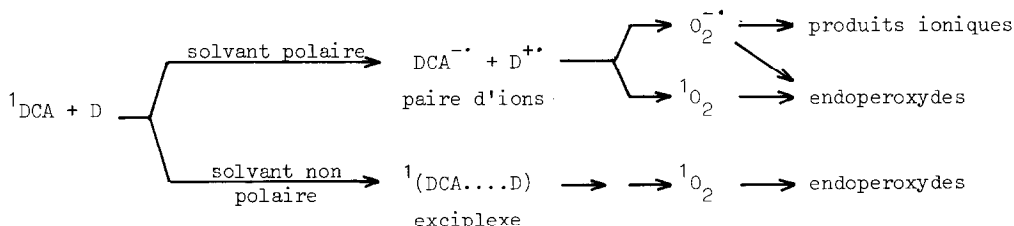
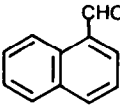
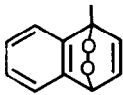
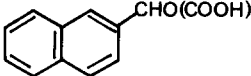
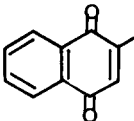
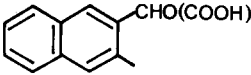
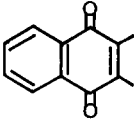
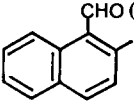
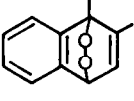
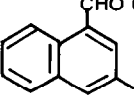
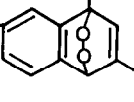
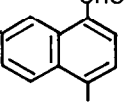
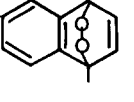


Fig. 2

Dans les solvants non polaires, l'inhibition de la fluorescence du <sup>1</sup>DCA s'accompagne de l'apparition d'une bande large et non structurée correspondant à la fluorescence d'un exciplexe. Dans le cas du diméthyl-1,4 naphthalène, le maximum de cette nouvelle émission est situé vers 580 nm dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (K<sub>SY</sub> = 193,52 M<sup>-1</sup>) et vers 540 nm dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (K<sub>SY</sub> = 124,18 M<sup>-1</sup>). Une des voies de désactivation de cet exciplexe serait le passage à un exciplexe triplet qui se dissocierait pour conduire à l'état triplet <sup>3</sup>DCA. Ce dernier, par réaction avec l'oxygène fondamental engendrerait l'oxygène singulet.

Tableau 1. Photooxygénations de composés naphthaléniques méthylés:  
sensibilisés par le DCA dans  $\text{CH}_3\text{CN}^a$  et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2^b$  ou par les colorants<sup>c</sup>.

|                          | $K_{SV}(\text{M}^{-1})^a$ | Produits (%)  |  |
|--------------------------|---------------------------|---|--|
| Méthyl-1 naphthalène     | 260,10                    | <br>a ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) 20 (55)<br>b ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) - -<br>c ( $10_2$ ) - - | <br>20<br>100<br>100   |
| Méthyl-2 naphthalène     | 260,10                    | <br>a traces (54)<br>b - -<br>c pas d'oxydation  | <br>19<br>37<br>-      |
| Diméthyl-2,3 naphthalène | 281,52                    | <br>a traces (15)<br>b - -<br>c pas d'oxydation  | <br>17<br>21<br>-      |
| Diméthyl-1,2 naphthalène | 321,30                    | <br>a 9 (35)<br>b - -<br>c - -   | <br>50<br>100<br>100 |
| Diméthyl-1,3 naphthalène | 217,26                    | <br>a 5 (30)<br>b - -<br>c - -   | <br>35<br>100<br>100 |
| Diméthyl-1,4 naphthalène | 304,12<br>193,52          | <br>a 25 (10)<br>b - -<br>c - -  | <br>65<br>100<br>100 |

Les rendements sont déterminés par CLHP sur colonne en phase inverse RP 18 et par RMN  $^1\text{H}$ .  $[\text{substrat}] = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{DCA}] = 10^{-5} \text{ M}$ .

Notes et références.

1. F.D. LEWIS, Acc. Chem. Res., 1979, 12, 152; R.A. CALDWELL et D. GREED, Acc. Chem. Res., 1980, 13, 451; N. SUTIN, Acc. Chem. Res., 1982, 15, 275; S.L. MATTES et S. FARID, Acc. Chem. Res., 1982, 15, 80; A. ALBANI et E. FASANI, Tetrahedron, 1982, 38, 1027; F.D. LEWIS et R.J. DEVOE, Tetrahedron, 1982, 38, 1069; J. ERIKSEN, H. LUND et A.I. NYVAD, 9ème Symposium de Photochimie, IUPAC, 1982, Pau (France); J.E. BAGGOTT et M.J. PILLING, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1983, 79, 221.
2. J. ERIKSEN et C.S. FOOTE, J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6083.
3. J. ERIKSEN, C.S. FOOTE et T.L. PARKER, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 643.
4. W. ANDO, T. NAGASHIMA, K. SAITO et S. KOHMOTO, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1979, 154.
5. N. BERENJIAN, P. de MAYO, F.H. PHOENIX et A.C. WEEDON, Tetrahedron Lett., 1979, 4179.
- 6a. I. SAITO, K. TAMOTO et T. MATSUURA, Tetrahedron Lett., 1979, 2889.
- b. J. SANTAMARIA et J. RIGAUDY, Tetrahedron, 1980, 36, 2453.
- c. J.J. LIANG et C.S. FOOTE, Tetrahedron Lett., 1982, 3039.
7. S. FUTAMURA, S. KUSUNOSE, H. OHTA et Y. KAMIYA, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1982, 1223; A.P. SCHAAP, S.D. ANDERSON, S.D. GAGNON, R.S. HANDLEY, L. LOPEZ et S.G. RECHER, 9ème Symposium de Photochimie, IUPAC, 1982, Pau (France); A.P. SCHAAP, L. LOPEZ et S.D. GAGNON, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 663.
8. J. SANTAMARIA, Tetrahedron Lett., 1981, 4511.
9. E.A. MAYEDA et A.J. BARD, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 6223.
10. H. SCHOMBURG, H. STAERK et A. WELLER, Chem. Phys. Lett., 1973, 22, 1.
11. D.C. DOBROWOLSKI, P.O. OGILBY et C.S. FOOTE, J. Phys. Chem., 1983, 87, 2261.
12. L.E. MANRING, C.L. GU et C.S. FOOTE, J. Phys. Chem., 1983, 87, 40.
13. Les irradiations sont effectuées sous oxygène à la température ambiante ou à 0°C à l'aide d'une lampe Philips SP 500 dont le faisceau traverse un filtre optique  $\lambda > 420$  nm.
14. C.J.M. VAN DEN HEUVEL, H. STREINBERG et Th.J. de BOER, J. Roy. Neth. Chem. Soc., 1980, 99, 109.
15. Les aldéhydes irradiés dans des conditions expérimentales identiques conduisent quantitativement aux acides correspondants ce qui peut s'interpréter comme une autooxydation de l'aldéhyde passant par l'intermédiaire d'un peracide instable<sup>16</sup>.
16. J. RIGAUDY et M. MAUMY, Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, 3936.
17. M.J. KULIG et L.L. SMITH, J. Org. Chem., 1973, 38, 3639.
18. E.A. CHANDROSS et J. FERGUSON, J. Chem. Phys., 1967, 47, 2557.
19. W.R. WARE, J.D. HOLMES et D.R. ARNOLD, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 7861.
20. K.H. GRELLMAN, A.R. WATKINS et A. WELLER, J. Phys. Chem., 1972, 76, 469.
21. J. ERIKSEN et C.S. FOOTE, J. Phys. Chem., 1978, 82, 2659.

(Received in France 14 February 1984)