

NOUVEAUX TRIOXOPHOSPHETANES GENERATEURS D'OXYGENE SINGULET A BASSE
 TEMPERATURE

Fayez EL KHATIB, Christine TACHON, Anne-Marie CAMINADE et Max KOENIG*
 U.A. 454, CNRS, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cédex. France

We have prepared phosphite ozonides 1b-3b which are efficient and clean singlet oxygene generators at low temperature.

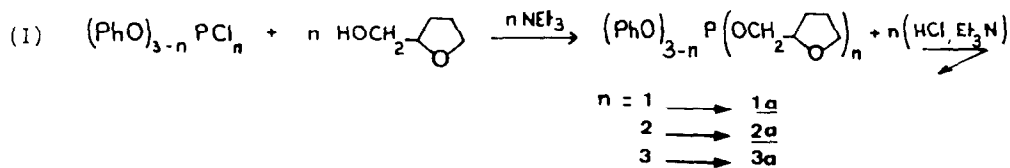
La génération d'oxygène singlet par voie chimique revêt une grande importance dans le domaine de la chimie, mais aussi de la biochimie. En effet, récemment A.U. Khan (1) et J.R. Kanofsky (2) sont parvenus à mettre en évidence la production de l'oxygène singlet par différents systèmes enzymatiques.

Parmi les nombreux processus chimiques conduisant à la formation d'oxygène singlet, le plus connu reste l'action de l'hypochlorite sur l'eau oxygénée. Toutefois, cette méthode présente quelques difficultés surtout lors de son utilisation à des températures inférieures à 0 °C (3). Par contre, les ozonides de phosphite dont le premier a été préparé par Thompson (4) constituent des générateurs convenables d'oxygène singlet à ces mêmes températures (-30°C). Mais, afin d'accéder à des intermédiaires réactionnels de faible durée de vie et de comparer avec les réactions de photooxydation souvent effectuées à basse température, il est nécessaire de savoir générer l'oxygène singlet à des températures plus basses que -30 °C.

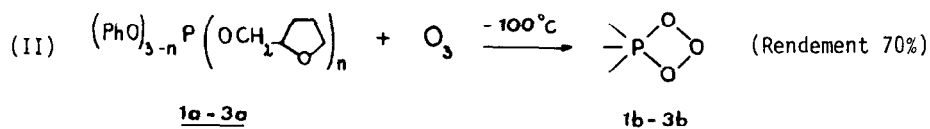
P.D. Bartlett (5), en rajoutant in situ sur l'ozonide de triphényl phosphite un mélange méthanol-pyridine, a su générer de l'oxygène singlet à basse température (-80 °C). Cette méthode, astucieuse dans son principe, présente toutefois un inconvénient : celui de générer 1O_2 en présence de méthanol, de pyridine et de phénol libéré par la transestérification de l'ozonide ; dans certains cas ces composés peuvent réagir sur les produits d'oxydation formés.

Nous avons préparé une série de trois phosphites 1a, 2a, 3a à partir de la substitution de l'alcool tétrahydrofurfurylique (6) sur des dérivés chlorés du phosphore tricoordiné.

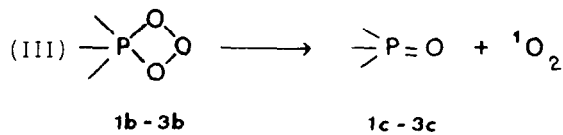
Les réactions se font suivant le schéma général (I)



Nous avons ensuite fait réagir l'ozone sur ces phosphites dans CH_2Cl_2 à -100°C (mélange N_2 liquide/isooctane) et obtenu les adduits 1:1 correspondants (réaction II).



Les ozonides ainsi obtenus ont été caractérisés par RMN ^{31}P , à basse température mais aussi par leurs produits de décomposition (réaction III).



Les paramètres RMN ^{31}P des entités phosphorées qui apparaissent dans le tableau I, ($-58 < \delta < -49$) sont caractéristiques de composés dans lesquels l'atome de phosphore est pentacoordiné, conséquence de l'addition oxydante de l'ozone sur le doublet libre du phosphore.

		$\delta^{31}\text{P}$ (T = -95°C)		
COMPOSE	SUBSTITUANTS	$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \text{---} \text{P:} \\ \underline{a}$	$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \text{---} \text{P} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix} \\ \underline{b}$	$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \text{---} \text{P}=\text{O} \\ \underline{c}$
<u>1</u>	$R_1 = R_2 = \text{OPh}$ $R_3 = \text{OCH}_2 \text{---} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$	129,7	- 58,7	- 11,8
<u>2</u>	$R_1 = \text{OPh}$ $R_2 = R_3 = \text{OCH}_2 \text{---} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$	133,7	- 54,2	- 6,5
<u>3</u>	$R_1 = R_2 = R_3 = \text{OCH}_2 \text{---} \text{C}_4\text{H}_7\text{O}$	138,2	- 49	- 1,1

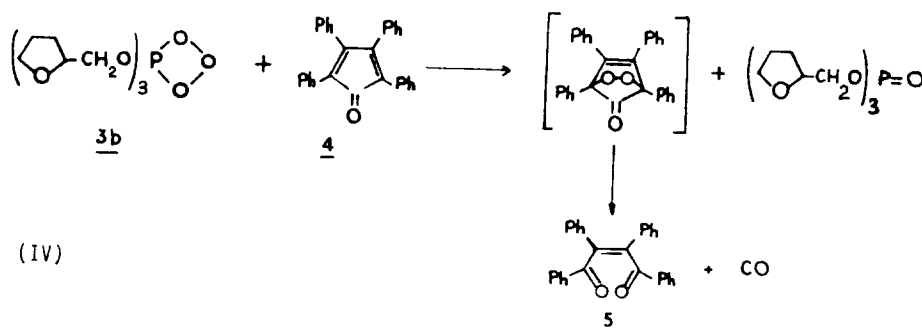
Tableau I : Paramètres $\delta^{31}\text{P}$ des composés étudiés.

Pour chacun des ozonides de phosphite préparés nous avons étudié par RMN ^{31}P leur cinétique de décomposition à basse température : ces cinétiques sont d'ordre 1 par rapport à l'ozonide. Les valeurs des constantes de vitesse de décomposition des ozonides, mesurées à différentes températures ainsi que les enthalpies libres d'activation correspondantes, apparaissent dans le tableau II.

OZONIDES	T (°C) de décomposition	$k \cdot 10^4$ (s ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kcal.mol ⁻¹)
(PhO) ₃ PO ₃	- 30		18
<u>1b</u>	- 34	7,72	17,3
<u>2b</u>	- 70	12,4	14,4
<u>3b</u>	- 85	5,0	13,7

Tableau II : Stabilité des ozonides 1b, 2b, 3b

Les solutions d'ozonides 1b-3b, préalablement purgées à l'argon afin d'éliminer toute trace d'ozone, décolorent le rubrène lors de leur décomposition. De plus, l'oxydation de la tétraphényl cyclopentadiénone 4 par l'ozonide 3b à -85 °C (réaction IV) pour des rapports 4/3b variables, nous a permis d'obtenir une droite de Foote dont les paramètres (7) sont identiques (aux erreurs d'expérience près) à ceux obtenus dans le cas des autres ozonides connus (8,9) dont les environnements sont différents. Ce résultat confirme la valeur quantitative du rendement en oxygène singulet de ces ozonides ($\rho = 1$) mais aussi la valeur moyenne de l'efficacité de ce capteur ($\gamma = 0,46$) pour un coefficient de Foote $\beta = 10^{-4}M$ (7) (Fig. 1).



Il est connu que la substitution des groupes phénoxy par des groupes alkyle (10) déstabilise beaucoup trop les ozonides pour qu'ils puissent être utilisés comme générateurs efficaces d'oxygène singulet, tandis que la substitution d'un groupement phénoxy par l'alcool tétrahydrofurfurylique conduit à un ozonide dont la stabilité permet d'obtenir de l'oxygène singulet à -85 °C.

TETRAPHENYL CYCLOPENTADIENONE

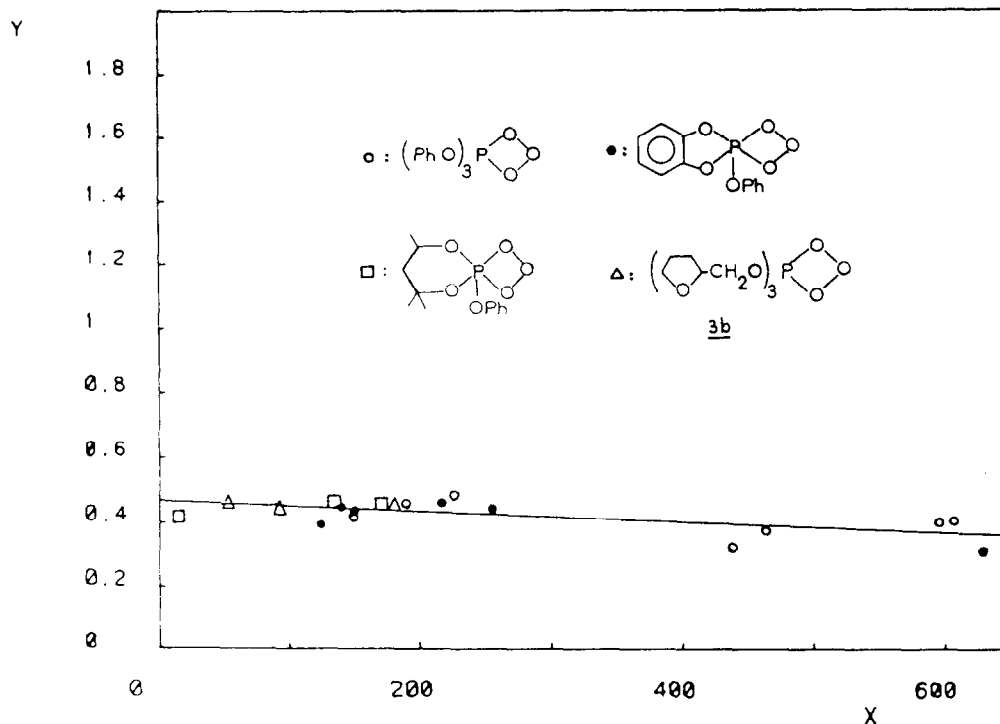


Fig. 1 : Droite de Foote correspondant à l'oxydation de 4 par différents trioxophosphétanes semblables à 3b. La droite est de la forme

$$Y = -\beta X + \rho\gamma \text{ avec } Y = \frac{[4]_0 - [4]_\infty}{[3b]_0} \text{ et } X = \frac{\ln([4]_0/[4]_\infty)}{[3b]_0}$$

A partir de l'ozonide 3b qui provient de 3a dont la préparation est aisée nous avons mis au point une méthode efficace et propre de génération chimique d'oxygène singulet à basse température (-85 °C). Les différences qui apparaissent dans la littérature concernant les paramètres réactionnels de 1O_2 et qui, dans le cas de la photooxydation peuvent être dues à l'intervention du sensibilisateur (11), nécessitent des comparaisons des divers modes de génération de 1O_2 . Les ozonides de phosphite dont le rendement en 1O_2 est quantitatif (7), permettent des comparaisons significatives.

Références

- (1) A.U. Khan, J. Photochem. 25, 327 (1984).
- (2) J.R. Kanofsky, J. Photochem, 25, 105 (1984).
- (3) C. Balny et P. Douzou, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 67 (3) 635 (1970).
- (4) Q.E. Thompson, J. Amer. Chem. Soc., 83, 845 (1961).
- (5) P.D. Bartlett et C.M. Lonsetta, J. Amer. Chem. Soc., 105, 1984 (1983).
- (6) L.H. Kools, J. Lanters et H.M. Buck, J. Amer. Chem. Soc., 106, 5451 (1984).
- (7) A.M. Caminade, F. El Khatib, J.M. Aubry et M. Koenig, Can. J. Chem. (soumis à publication).
- (8) M. Koenig, F. El Khatib, A. Munoz et R. Wolf, Tetrahedron Letters, 421 (1982).
- (9) F. El Khatib, A.M. Caminade et M. Koenig, Phosphorus and Sulfur, 14, 381 (1983), *ibid.* 20, 55 (1984).
- (10) G.D. Mendenhall, Ph. D. Thesis, Harvard University (1970).
- (11) C. Tanielian, L. Golder and C. Wolff, J. Photochem, 25, 117 (1984).

(Received in France 29 March 1985)