

PHOTOXYDATIONS PAR TRANSFERT D'ELECTRON. PHOTOXYGENATIONS SENSIBILISEES
 PAR LE DICYANO-9,10 ANTHRACENE. FORMATION DE $O_2^{\cdot -}$ ET 1O_2 .

J. SANTAMARIA et R. OUCHABANE

Laboratoire de Recherches Organiques de l'ESPCI, UA 476,
 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France.

(Received in France 20 June 1986)

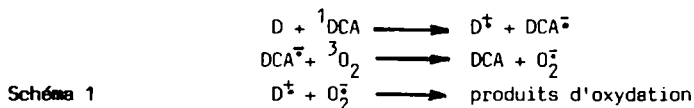
Abstract. Photooxidation of electron-rich compounds (donor) sensitized by 9,10-dicyano-anthracene (DCA, acceptor) gives evidence for the effect of solvent polarity on the photochemical reaction mechanism. The chemical outcome can be connected with the fluorescence data. The formation of $O_2^{\cdot -}$ and 1O_2 proceeds from a charge transfer complex between the donor and the acceptor upon excitation.

Résumé. La photooxydation de composés riches en électrons (donneur) sensibilisée par le dicyano-9,10 anthracène (DCA, accepteur) met en évidence l'influence de la polarité du solvant sur le mécanisme de la réaction photochimique. Les résultats sont corrélés aux résultats de fluorescence. La formation de $O_2^{\cdot -}$ et 1O_2 s'interprète à partir d'un complexe de transfert de charge entre le donneur et l'accepteur formé sous excitation.

Les progrès sur la connaissance des mécanismes d'oxygénation photoinduite ont été continus pendant ces dernières années et, la découverte des réactions par transfert d'électrons a permis de montrer le rôle important de l'anion superoxyde.

Parmi les divers photosensibilisateurs, le dicyano-9,10 anthracène (DCA) est le plus utilisé car il s'est avéré être un excellent accepteur d'électrons.

Le mécanisme proposé initialement par Foote ¹ met en jeu le radical anion ($DCA^{\cdot -}$), obtenu par un transfert d'électron entre le composé donneur (D) et le DCA excité à l'état singulet, qui peut réduire l'oxygène fondamental en radical anion ($O_2^{\cdot -}$) (Schéma 1).



La mise en évidence d'ions radicaux a été établie par photolyse éclair ² et par RPE ³.

Par ailleurs, différents auteurs excluaient l'intervention de l'oxygène singulet dans ces photooxydations ^{3,4-7}.

L'oxydation de substrats spécifiques de l'oxygène singulet nous a permis de mettre en évidence chimiquement l'intervention de ce dernier ⁸. Nos résultats ont été confirmés par Foote ⁹ qui l'a caractérisé par son émission à 1270 nm en photolyse éclair et très récemment par effet isotopique de solvant par Davidson ¹⁰ et par Foote ¹¹.

Nous avons rapporté récemment ¹² qu'à la température ambiante, la photooxydation de divers carbures naphthaléniques diversement méthylés (1 à 6, Tableau 1) sensibilisée par le DCA dans les solvants polaires tels que l'acétonitrile conduisait à l'endoperoxyde-1,4 ainsi qu'à l'aldéhyde (et acide dérivé) correspondant à l'oxydation d'un seul groupement méthyle. Dans les solvants non polaires (benzène, dichlorométhane), la photooxydation conduit à la formation des endoperoxydes déjà observée dans la photooxygénation sensibilisée par le bleu de méthylène ou le rose bengale ^{13,14}.

Ces résultats illustrent bien la complexité du mode d'action du DCA et en particulier son aptitude à photosensibiliser la production d'oxygène singulet.

Tableau 1. Produits (%) obtenus par transfert d'électron et par action de $^1\text{O}_2$ dans la photooxygénation de carbures naphthaléniques sensibilisée par le DCA : dans les solvants polaires (I) et non polaires (II)

		Voie par transfert d'électron (aldéhydes et acides dérivés)	Voie par $^1\text{O}_2$ (endoperoxydes)
Méthyl-1 naphthalène <u>1</u>	I	70	20
	II	-	100
Méthyl-2 naphthalène <u>2</u>	I	54	19 ^a
	II	-	37 ^a
Diméthyl-2,3 naphthalène <u>3</u>	I	15	17 ^b
	II	-	21 ^b
Diméthyl-1,2 naphthalène <u>4</u>	I	44	50
	II	-	100
Diméthyl-1,3 naphthalène <u>5</u>	I	35	35
	II	-	100
Diméthyl-1,4 naphthalène <u>6</u>	I	35	65
	II	-	100

[D] = $6,4 \cdot 10^{-2}$ M ; [DCA] = 10^{-5} M ; a et b : produits de transformation de l'endoperoxyde (a : méthyl-2 naphtoquinone ; b : diméthyl-2,3 naphtoquinone).

Nous avons étudié la généralisation de la photooxydation sensibilisée par le DCA en l'appliquant à des composés sensibles ou insensibles à l'action de l'oxygène singulet. Nous avons montré que le mécanisme de la réaction photochimique dépend de la polarité du solvant :

- dans les solvants polaires, tels que l'acétonitrile ou l'acétone, la réaction procède selon deux voies concomitantes : la première, par l'intermédiaire d'un transfert d'électron, met en œuvre le radical anion ($\text{O}_2^{\cdot -}$) et la seconde implique l'oxygène singulet.
- dans les solvants non polaires, tels que le benzène ou le dichlorométhane la réaction procède uniquement par la mise en œuvre de l'oxygène singulet

Les résultats sont corrélés directement aux résultats de l'étude par fluorescence des couples donneur-accepteur formés par le DCA avec les substrats étudiés.

Résultats.

Afin de mettre en évidence la dualité de comportement du DCA nous avons choisi une série de substrats sensibles ou insensibles à l'oxygène singulet qui ne sont pas excités dans les conditions expérimentales utilisées (avec $\lambda_{\text{irr}} \geq 420$ nm seul l'accepteur DCA absorbe et est excité à l'état singulet). Par ailleurs, nous avons vérifié qu'il ne se formait pas de complexe de transfert de charge à l'état fondamental entre le composé donneur et le DCA.

Les résultats consignés dans le **Tableau 1** illustrent bien l'influence de la polarité du solvant. Ils suggèrent l'existence de deux mécanismes. Dans les solvants polaires on observe deux voies d'oxydation distinctes : l'une par transfert d'électron conduit à des aldéhydes et acides dérivés, l'autre implique l'oxygène singulet pour donner des endoperoxydes. Dans les solvants non polaires, la réaction procède uniquement via l'oxygène singulet.

Afin de vérifier qu'un tel mode d'action du DCA était général nous avons observé ces effets de la polarité du solvant sur différents substrats.

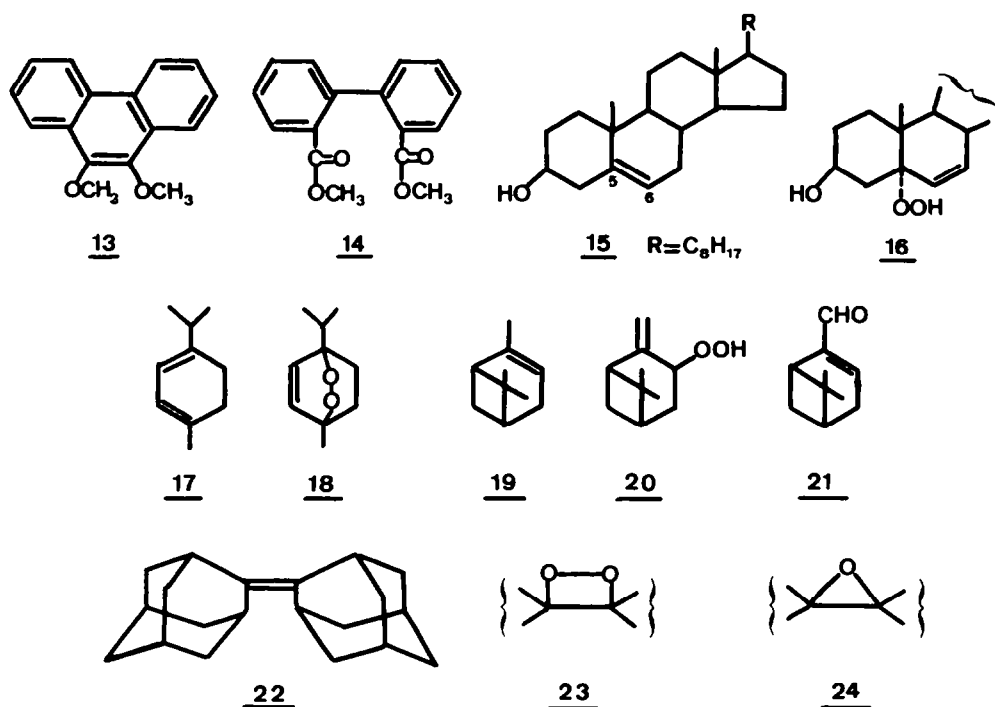
Sur des composés non photooxydables par l'oxygène singulet tels que le trans-stilbène 8 ou le tétraphényl éthylène 9, à la température ambiante la photooxydation dans l'acétonitrile 1 conduit, par une coupure oxydante de la double liaison, respectivement à du benzaldéhyde et à de la benzo-phénone tandis que dans le benzène ou le dichlorométhane aucune oxydation n'est observée. De même, en série benzénique, à la température ambiante, la réaction du p-xylène 10, du mésitylène 11 ou du durène 12 se traduit par l'oxydation d'un substituant méthyle en aldéhyde (et acide dérivé) dans l'acétonitrile 5 et toute oxydation est supprimée dans le benzène ou le dichlorométhane.

En série phénanthrénique, à la température ambiante, l'oxydation du diméthoxy-9,10 phénanthrène 13, en présence de DCA et dans l'acétonitrile, conduit en 1 h quantitativement au diphénate de

Tableau 2: Effet de la polarité du solvant sur la distribution des produits dans la photooxydation sensibilisée par le DCA de divers composés donneurs.

donneur	solvant non polaire ^a (voie par 1O_2)	solvant polaire (voie par transfert d'électron)
<u>13</u>	-	di-ester <u>14</u> (100 %)
<u>15</u>	hydroperoxyde 5a <u>16</u> (100 %)	<u>16</u> (80 %) + hydroperoxyde 7a (< 1 %)
<u>17</u>	ascaridole <u>18</u> (100 %)	<u>18</u> (95 %) + autres produits (traces)
<u>19</u>	hydroperoxyde 3b <u>20</u> (100 %)	<u>20</u> (20 %) + aldéhyde <u>21</u> (62 %) ^c
<u>22</u>	dioxétane <u>23</u> (100 %)	<u>23</u> (45 %) + époxyde <u>24</u> (55 %) ^d

a : C_6H_6 ou CH_2Cl_2 ; b : CH_3CN ; c : Ref 19 ; d : dans l'acétone, 23 (52 %) + 24 (48 %).



méthyle 14 (Tableau 2). Comme en série benzénique, toute oxydation est supprimée lorsque la réaction est effectuée dans le benzène ou le dichlorométhane. Divers essais de photooxydation directe ou sensibilisée par les colorants (BM, RB, TPP) se sont avérés négatifs contrairement à un résultat de la littérature ¹⁵ ce qui indique clairement que l'oxygène singulet n'est pas impliqué dans cette oxydation. Cette oxydation procède probablement par un transfert d'électron comme déjà observé par Jefford ¹⁶ dans la photooxygénation du biadamantylidène sensibilisée par le rose bengale ou l'érythrosine et par Foote ¹⁷ dans la photooxydation du trans-stilbène sensibilisée par le bleu de méthylène.

De même, sur des substrats spécifiques de l'oxygène singulet nous retrouvons ces effets dus à la polarité du solvant et dont les résultats sont consignés dans le Tableau 2. Dans les solvants non polaires la photooxydation conduit aux endoperoxydes ou hydroperoxydes correspondants. Dans les solvants polaires on observe deux voies d'oxydation distinctes. Dans le cas du cholestérol 15, les résultats sont confortés par ceux de Kulig et Smith qui, dans une étude détaillée, ont montré que la formation de l'hydroperoxyde 5a 16 était spécifique de l'action de l'oxygène singulet ^{18a} et que celle des hydroperoxydes 7a et 7b était obtenue uniquement par voie radicalaire ^{18b}. L'irradiation du biadamantylidène 22 dans les solvants polaires conduit à des résultats analogues à ceux obtenus par

Tableau 3 : Constantes de désactivation de la fluorescence du ^1DCA (k_q , CH_3CN), potentiel d'oxydation des composés donneurs ($E_{\frac{1}{2}}^{\text{ox}}$, CH_3CN) ²⁷ et variation d'enthalpie libre calculée pour une réaction par transfert d'électron (ΔG)

		$E_{\frac{1}{2}}^{\text{ox}}$ (V)	$k_q \times 10^{10}$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	ΔG (KJ mole^{-1})
Diméthyl-1,4 naphthalène	<u>6</u>	1,05	2,11	-88,61
Diméthyl-2,3 naphthalène	<u>3</u>	1,08	1,84	-85,69
Diméthyl-1,3 naphthalène	<u>5</u>	1,12	1,82	-81,92
Diméthyl-1,2 naphthalène	<u>4</u>	1,13	2,10	-81,09
Méthyl-2 naphthalène	<u>2</u>	1,22	1,70	-72,31
Méthyl-1 naphthalène	<u>1</u>	1,24	1,70	-70,22
Durène	<u>12</u>	1,29	1,08 ¹⁴	-65,54
Naphtalène	<u>7</u>	1,34	1,60	-60,61
α -terpinène	<u>17</u>	1,37	1,42	-57,68
Diméthoxy-9,10 phénanthrène	<u>13</u>	1,45	1,69	-54,92
Mésitylène	<u>11</u>	1,55	1,65 (0,42 ¹⁴)	-40,46
p-xylène	<u>10</u>	1,56	1,47 (0,06 ¹⁴)	-39,50
α -pinène	<u>19</u>	1,63	1,13 ¹⁹	-32,60
Biadamantylidène	<u>21</u>	1,64	1,05	-31,76
Cholestérol	<u>15</u>	1,75 ¹¹	0,42 ¹¹	-21,31

Jefford ¹⁶ lors de la photooxydation sensibilisée par des colorants qui présentent un caractère accepteur d'électron et signalés précédemment.

Ces résultats peuvent être corrélés directement aux résultats de l'étude par fluorescence des couples donneur-accepteur formés par le DCA avec les divers substrats étudiés. En effet, l'analyse des spectres de fluorescence des mélanges de DCA et d'un composé donneur d'électron ^{20,21} met en évidence l'influence de la polarité du solvant, influence déjà soulignée par Weller ²² puis par Foote ²³.

Inhibition de la fluorescence du DCA dans les solvants polaires : mécanisme par transfert d'électron et formation d'oxygène singulet.

L'aptitude d'une réaction photochimique à procéder par un transfert d'électron dans les solvants polaires peut être déduite de l'équation de Rehm et Weller ²⁴ qui permet d'en évaluer la variation d'enthalpie libre :

$$\Delta G = E_D^{\text{oxy}} - E_{\text{DCA}}^{\text{red}} - e^2/\epsilon a - \Delta E_{00}$$

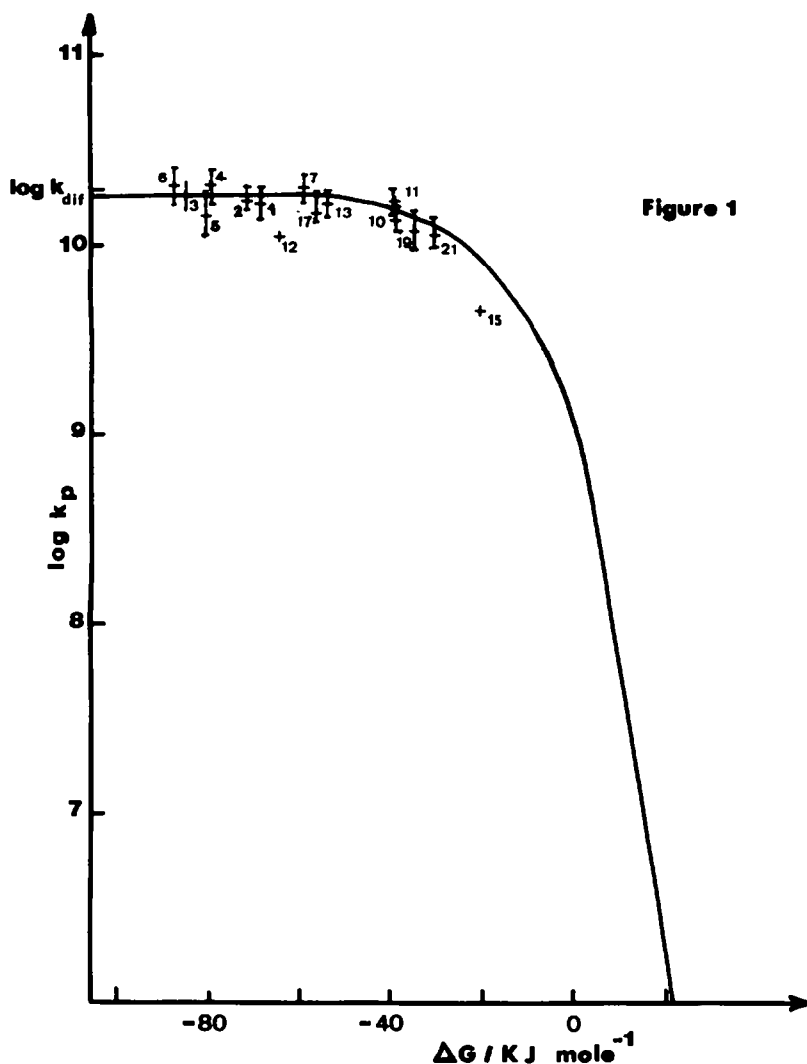
E_D^{oxy} et $E_{\text{DCA}}^{\text{red}}$ sont respectivement les potentiels d'oxydation et de réduction du donneur et de l'accepteur, $e^2/\epsilon a$ représente l'énergie de l'interaction coulombienne de la paire d'ions radicaux séparés par la distance a dans un solvant de constante diélectrique ϵ et ΔE_{00} est l'énergie d'excitation électronique du DCA. Dans le cas particulier du DCA, $E_{(\text{DCA}^{\cdot-}/\text{DCA})}^{\text{red}} = -0,98 \text{ V}$, $\Delta E_{00} = 2,89 \text{ eV}$ ²³ et le terme $e^2/\epsilon a$ peut être évalué à 0,06 V dans l'acétonitrile ²⁴.

Dans le **Tableau 3** sont consignées les valeurs calculées des ΔG pour une réaction par transfert d'électron ainsi que les constantes de désactivation (k_q) du ^1DCA par les différents donneurs calculées à partir de l'équation de Stern-Volmer ²⁵ (voir partie expérimentale).

$$I_0/I_q = 1 + k_q \tau_{\text{DCA}}[D]$$

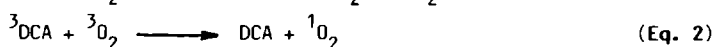
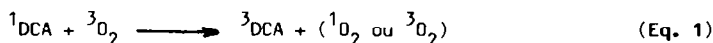
I_0 et I_q représentent respectivement l'intensité de fluorescence du ^1DCA en absence et en présence du donneur D et τ_{DCA} la durée de vie du ^1DCA ($\tau_{\text{DCA}} = 15,3 \text{ ns}$ dans l'acétonitrile ²³).

Les valeurs de ΔG obtenues indiquent que la réaction est très exergonique. Il est intéressant de noter que les valeurs expérimentales de $\log k_q$ se trouvent sur la courbe théorique $\log k_q = f(\Delta G)$ calculée par Rehm et Weller dans le cas d'un processus par transfert d'électron (**Figure 1**). Pour des valeurs de $\Delta G < -75 \text{ kJ mole}^{-1}$ la valeur de k_q est proche de la constante de vitesse contrôlée par diffusion dans ce solvant ($k_{q \text{ diff}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 2,7 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) ²⁶. On retrouve le plateau prévu par Rehm et Weller pour des réactions très exergoniques.



Ainsi, dans des solvants polaires, l'inhibition de la fluorescence du ^1DCA par les composés donneurs (D) est due à la formation d'un complexe de transfert de charge évoluant vers une paire d'ions. Les deux voies d'oxydation observées peuvent s'interpréter par la formation concomitante de O_2^- et $^1\text{O}_2$ (Schéma 2).

Le mécanisme proposé par Foote ¹ invoquant la formation d'ion superoxyde (Schéma 1) rends bien compte des produits obtenus par voie ionique comme par exemple les aldéhydes obtenus dans les solvants polaires dans la série naphtalénique. Toutefois la formation de l'oxygène singulet conduisant à la formation des endoperoxydes n'est pas claire. Ces auteurs ont suggéré ^{9,28} que ce dernier est produit par un transfert d'énergie lors de la conversion intersystème de ^1DCA vers ^3DCA suivi d'un transfert d'énergie vers l'oxygène fondamental (Eq. 1 et 2).



Pour notre part nous pensons, sur la base des considérations suivantes, que l'oxygène singulet se forme par l'intermédiaire d'un mécanisme différent.

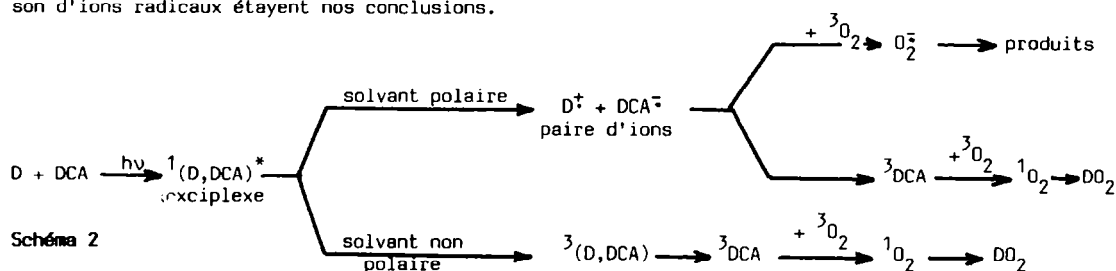
- aucun produit oxygéné n'est obtenu dans les solvants polaires tels que l'acétonitrile, l'acétone ou le méthanol et en présence de réducteurs tels que NaBH_4 ou $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ^{*}. En milieu non

* Dans nos conditions expérimentales (irradiations de 60 à 90 mn) nous n'observons pas de produits de photoréduction de type Birch dont la formation nécessite des durées d'irradiation très longues (> 10 h) ²⁹. Le réducteur doit réduire le cation radical D^+ et empêcher ainsi l'évolution de la paire d'ions.

polaire, la présence de ces réducteurs n'affecte pas la réaction photochimique et les endoperoxydes ou les hydroperoxydes sont obtenus quantitativement. Nous avons vérifié que la présence de ces réducteurs lors d'oxydations photosensibilisées par les colorants usuels (RB, BM, TPP) des substrats étudiés n'empêchait pas la formation et la réaction de l'oxygène singulet.

- par ailleurs, les vitesses de transfert d'électron des donneurs vers le ^1DCA ($k_q \sim 1,6 - 2,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sont beaucoup plus rapides que les vitesses de réaction de l'oxygène fondamental sur ce dernier $k_r(^3\text{O}_2) \sim 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹¹ et que celles de l'oxygène singulet sur les différents donneurs $k_r(^1\text{O}_2) \sim 10^4 - 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ³⁰, ce qui signifie que la nature des produits est contrôlée essentiellement par le transfert d'électron.

Ainsi, le complexe de transfert de charge à l'état excité évoluant en solvant polaire vers la paire d'ions paraît se trouver sur le chemin de la réaction conduisant à la formation de l'oxygène singulet (Schéma 2). Un transfert d'énergie de l'état triplet du DCA, obtenu à partir de la paire d'ions, vers l'oxygène fondamental conduirait à la formation d'oxygène singulet. Les travaux de Weller ^{22,31} qui ont mis en évidence la formation d'états triplets à partir d'ions radicaux et ceux de Bard ³² qui ont mis en évidence la formation d'oxygène singulet à partir de la recombinaison d'ions radicaux étayent nos conclusions.



Inhibition de la fluorescence du DCA dans les solvants non polaires : formation d'oxygène singulet.

La caractéristique essentielle des spectres de fluorescence dans les solvants non polaires (benzène, dichlorométhane) réside dans le fait que l'inhibition de la fluorescence du ^1DCA , en particulier par les carbures aromatiques, s'accompagne de l'apparition d'une bande large correspondant à la fluorescence d'un exciplexe. Par exemple, dans le cas du diméthyl-1,4 naphthalène ^{12,33}, le maximum de cette nouvelle émission est situé vers 540 nm dans le benzène ($k_q = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ avec $\tau_{^1\text{DCA}} = 12,4 \text{ ns}$ ²¹) et vers 580 nm dans le dichlorométhane. La formation unique et quantitative des endoperoxydes et des hydroperoxydes dans les solvants non polaires indique que l'exciplexe fluorescent paraît se trouver sur le chemin conduisant à la formation de l'oxygène singulet (Schéma 2). Cet exciplexe, par conversion intersystème peut donner naissance à un exciplexe triplet dont la désactivation conduit à un état triplet du DCA ³⁴. De tels exciplexes triplets ont été mis en évidence simultanément par Iwata ³⁶, sur des mélanges de tétracyano-1,2,4,5 benzène et de mésitylène, et par Weller ³⁷, à partir de p-dicyano benzène et de diétylaniline, et depuis très étudiés ³⁸. Par suite, la formation d'oxygène singulet s'effectue par un transfert d'énergie du ^3DCA vers l'oxygène fondamental. Nos résultats sont confortés par le récent travail de Davidson ¹⁰ qui a mis en évidence la possibilité d'utiliser de tels exciplexes dans la photooxygénation du sulfure de di-ter-butyle et du citronellol qui sont très sensibles à l'oxygène singulet.

En conclusion, le complexe de transfert de charge formé sous excitation entre le donneur et l'accepteur $(\text{D,DCA})^*$ serait le précurseur dans les photooxydations sensibilisées par le DCA. La formation de O_2^- et $^1\text{O}_2$ s'interprète à partir des effets de la polarité du solvant sur ce complexe de transfert de charge.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 257, les spectres UV sur un spectromètre Hewlett Packard 8451 A, les spectres de RMN ^1H sont enregistrés à 90 MHz (δ en ppm par rapport au TMS dans CDCl_3) et les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectrographe M5 50 AEI sous 70 eV. Les points de fusion ont été déterminés au bloc de Maquenne électrique. Les chromatographies en couche mince (CCM) ont été effectuées sur gel de silice Merck GF 254. Les analyses sont effectuées à l'aide d'un chromatographe liquide haute performance (CLHP) de marque Gilson équipé d'une colonne en phase inverse μ -Bondapack C 18 et d'un intégrateur.

Les potentiels d'oxydation (E_1) sont mesurés sur un potentiostat Tacussel (type Tipol) (électrode de platine tournante vs, électrode de référence au calomel (SCE), électrolyte : perchlorate de tétraéthyl ammonium (TEAP), CH_3CN).

Spectrofluorométrie. Les spectres de fluorescence corrigés sont enregistrés sur un spectrophotomètre de marque Fica 55 MK II ou Jobin & Yvon type JY 3C. Les mesures sont effectuées sur des solutions dégazées par pompage au cours de cycles de congélation-liquéfaction successifs.

Inhibition de la fluorescence. L'intensité relative de la fluorescence obtenue par excitation du DCA ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$) et relevée au maximum d'émission est enregistrée pour les différentes concentrations en inhibiteur. Afin que la densité optique (DO) des solutions ne dépasse pas 0,2 à la longueur d'onde d'excitation choisie, la concentration en DCA est fixée à 10^{-3} M (soit une DO de 0,19). Pour chaque inhibiteur, on obtient une série de valeurs (4 à 5) permettant de déterminer la constante d'inhibition à l'aide de la relation de Stern-Volmer, $[\text{inhibiteur}] = 0 \text{ à } 10^{-4} \text{ M}$. La pente des droites de Stern-Volmer est déterminée en effectuant une régression linéaire. La valeur des coefficients de corrélation obtenus montre un bon accord entre les résultats expérimentaux et le schéma cinétique. Les solvants utilisés sont de qualité Uvasol (Merck) et les produits commerciaux sont purifiés par chromatographie colonne sur gel de silice.

Expériences types de photooxydation.

Les irradiations sont effectuées à l'aide d'une lampe Philips SP 500, dont le faisceau traverse un filtre optique solide, sur des solutions qui sont introduites dans une fiole en pyrex plongée dans un bain thermostaté. Un barbotage de O_2 est maintenu durant l'irradiation jusqu'à la disparition totale, contrôlée par CCM, du substrat de départ. Le résidu, obtenu par évaporation à froid sous vide du solvant, est analysé par RMN ^1H , CLHP puis chromatographié par CCM ou sur colonne.

Mode opératoire 1 : Irradiation en présence de DCA, $\lambda_{\text{trans}} > 420 \text{ nm}$.

Mode opératoire 2 : Irradiation en présence de colorants usuels : Rose Bengale (RB), Bleu de méthylène (BM), Tétraphénylporphine (TPP), $\lambda_{\text{trans}} > 490 \text{ nm}$.

Photooxygénation de 8, 9, 10, 11, 12.

On retrouve les composés de 8 à 12 inaltérés après 3 h d'irradiation en présence de DCA dans C_6H_6 ou CH_2Cl_2 .

Préparation du diméthoxy-9,10 phénanthrène 13

On prépare le composé 13 en partant du diacétoxy-9,10 phénanthrène obtenu par une réduction acétylante de 13 phénanthrènequinone selon 15 que l'on soumet à l'action de KOH et du sulfate de méthyle selon 15. F 87° (CH_3OH), IR, RMN ^1H SM (70 eV) : m/e 238, 233 ($\text{M}-\text{CH}_3$), 195 ($-\text{CO}$).

Photooxygénation de 13

1. en présence de DCA. Diphenate de méthyle 14. Une solution de 0,090 g du composé 13 et de 0,005 g de DCA dans 15 cm³ de CH_2CN est irradiée durant 1 h 30 à la température ambiante. Le résidu obtenu par évaporation à froid de la solution, séparé par CCM (éluant : CH_2Cl_2) fournit 0,098 g de 14 (Rdt : 97 %) F 73° (F 73-74° selon 40) ; F, IR, RMN ^1H selon 40.

2. directe ou sensibilisée par les colorants. On retrouve le diéther 13 inaltéré dans tous les cas au bout de 5 h d'irradiations diverses ; sensibilisateurs : RB, BM ou TPP ; solvants : acétone, CH_3CN , CH_3OH ; température ambiante ou -30° et -70°.

Photooxygénation de 15

Hydroperoxy-5 α ol-3 β cholestène 6 - 7 16. 0,150 g de cholestérol et 0,005 g de DCA en solution dans CH_2Cl_2 sont irradiés durant 1 h 40. Après évaporation à froid de la solution, le résidu chromatographié sur colonne de silice, éluant : cyclohexane - éther (7 - 3), conduit à 0,156 g de 16 (Rdt : 97 %), F 147° identifié à un échantillon authentique préparé selon 41. Un résultat identique est obtenu par irradiation dans C_6H_6 .

L'irradiation du même mélange en solution dans CH_3CN conduit en 1 h 20 à un résidu qui, analysé par CLHP, renferme 80 % de 16. Il contient en outre des traces (< 1 %) d'hydroperoxy-7 α ol-3 β cholestène 5-6 (155°) identifié à un échantillon authentique préparé à partir du réarrangement allylique de 16 dans CHCl_3 selon 42. Il faut noter que l'hydroperoxyde 7 α du mélange d'irradiation présente une légère impureté, moins polaire que lui, qui en CCM analytique correspond à l'hydroperoxyde 7B (préparé par épimérisation du 7 α dans AcOEt selon 43) mais qui n'a pu être identifié avec précision car à l'état de traces.

Photooxygénation de 17

Méthyl-1 isopropyl-4 dioxo-1,4 cyclohexène 2 (3) 18. Une solution de 0,200 g d' α -terpinène 17 et 0,005 g de DCA dans 15 cm³ de C_6H_6 est irradiée 30 mn. Le résidu, chromatographié sur colonne de silice, éluant : cyclohexane - CH_2Cl_2 (1 - 1), conduit à 0,241 g de 18 (Rdt : 89 %) identique à un échantillon préparé selon 44. L'irradiation dans CH_2Cl_2 conduit à un résultat identique.

Le même mélange irradié en solution dans CH_3CN conduit en 45 mn à un résidu dont l'analyse par CLHP indique la présence de 95 % de 18 et des traces d'autres produits non identifiés.

Photooxygénation de 19

Hydroxy-3 β pinène 20. 0,400 g d' α -pinène 19 et 0,005 g de DCA en solution dans C_6H_6 sont irradiés durant 1 h 40 dans un bain à 5°. L'analyse par CLHP de la solution indique la présence de 99 % de 20 identifié à un échantillon authentique préparé selon 45. Un résultat identique est obtenu par irradiation dans CH_2Cl_2 .

Préparation du biadamantylidène 22

On prépare le composé 22 selon 46 par couplage du dibromo-2,2 adamantane par le Mg, lui-même préparé par bromation de l'adamantanone par PBr_5 .

Photooxygénation de 22

Dioxo-1,2 bis adamantyl éthane 23 ; époxy-1,2 bis adamantyl éthane 24. Une solution de 0,200 g du composé 22 et 0,005 g de DCA dans 15 cm³ de CH_2Cl_2 est irradiée 20 mn. Le résidu par chromatographie colonne sur silice, éluant : cyclohexane, conduit à 0,218 g de 23 (Rdt : 98 %) F 164°, (luminescence bleue caractéristique obtenue par décomposition thermique) identifié à un échantillon authentique préparé selon 47.

Le même mélange, en solution dans 150 cm³ de CH₃CN, irradié 30 mn à la température ambiante, conduit à un résidu séparé par chromatographie sur silice. L'élution au cyclohexane fournit 0,100 g de 23 (Rdt : 45 %) et celle au cyclohexane - CH₂Cl₂ (1 - 1) fournit 0,116 g de 24 (Rdt : 55 %) F 184° identifié à un échantillon préparé selon 2482. L'irradiation conduite dans l'acétone conduit à 52 % de 23 et 48 % de 24.

Photooxygénation en présence de réducteurs.

On retrouve les divers substrats inaltérés après 2 h d'irradiation en présence de P(C₂H₅)₃ ou NaBH₄ dans CH₃CN, l'acétone ou CH₃OH. Les mêmes irradiations conduites dans C₆H₆ ou CH₂Cl₂ ne sont pas affectées par la présence des réducteurs et on obtient quantitativement les endopéroxydes ou hydroperoxydes correspondants.

REFERENCES

1. J. Eriksen, C.S. Foote et I.L. Parker, J. Am. Chem. Soc., **99**, 6455 (1977).
2. T. Spada et C.S. Foote, J. Am. Chem. Soc., **102**, 391 (1980).
3. A.P. Schaap, K.A. Zaklika Bashir Kaskar et L.W.M. Fung, J. Am. Chem. Soc., **102**, 389 (1980).
4. W. Ando, T. Nagashima, K. Saito et S. Khomoto, J. Chem. Soc., Chem. Comm., **154** (1979).
5. I. Saito, K. Tamoto et T. Matsuura, Tetrahedron Lett., **2889** (1979).
6. N. Berenjian, P. de Mayo, F.H. Phoenix et A.C. Weedon, *ibid.*, **4179** (1979).
7. S. Futamura, K. Yamazaki, H. Ohta et Y. Kamiya, Bull. Chem. Soc., Jpn, **55**, 3852 (1982).
8. J. Santamaria, Tetrahedron Lett., **4511** (1981).
9. D.C. Dobrowolski, P.O. Ogilby et C.S. Foote, J. Phys. Chem., **87**, 2261 (1983).
10. R.S. Davidson et J.E. Pratt, Tetrahedron, **40**, 999 (1984).
11. Y. Araki, D.C. Dobrowolski, T.E. Goyné, D.C. Hanson, Z.Q. Jiang, K.J. Lee et C.S. Foote, J. Am. Chem. Soc., **106**, 4570 (1984).
12. J. Santamaria, P. Gabillet et L. Bokobza, Tetrahedron Lett., **2139** (1984).
13. C.J.M. Van Den Heuvel, H. Streinberg et Th. J. de Boer, J. Roy. Neth. Chem. Soc., **99**, 109 (1980).
14. J. Rigaudy, D. Maurette et K.C. Nguyen, C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., **273**, 1553 (1971) ; J. Rigaudy et M. Maumy, Bull. Soc. Chim. Fr., **3936** (1972).
15. G. Rio et J. Berthelot, Bull. Soc. Chim. Fr., **822** (1972).
16. C.W. Jefford et A.F. Boschung, Helv. Chim. Acta, **60**, 2673 (1977).
17. L.E. Manring, J. Eriksen et C.S. Foote, J. Am. Chem. Soc., **102**, 4275 (1980).
- 18a. M.J. Kulig et L.L. Smith, J. Org. Chem., **38**, 2569 (1973).
- b. L.L. Smith, J.I. Teng, M. Kulig et F.L. Hill, *ibid.*, **38**, 1763 (1973).
19. B.W. Zhang, Y.F. Ming et Y. Cao, Photochem. and Photobiol., **40**, 581 (1984).
20. E.A. Chandross et J. Ferguson, J. Chem. Phys., **47**, 2557 (1967).
21. W.R. Ware, J.D. Holmes et D.R. Arnold, J. Am. Chem. Soc., **96**, 7861 (1974).
22. K.H. Grellmann, A.R. Watkins et A. Weller, J. Phys. Chem., **76**, 469 (1972).
23. J. Eriksen et C.S. Foote, J. Phys. Chem., **82**, 2569 (1978).
24. D. Rehm et A. Weller, Isr. J. Chem., **8**, 259 (1970).
25. N.J. Turro dans "Molecular Photochemistry", Ed. par W.A. Benjamin, New-York, p. 94 (1967).
26. S. Murov, "Handbook of Photochemistry", N. Dekker Inc., New-York, p. 55 (1973).
27. N.L. Weinberg dans "Technique of Electroorganic Synthesis", Ed. par Wiley et Sons, N.Y., vol. 5, Part. 2 (1975), A.J. Bard dans "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Ed. par M. Dekker, N.Y., vol. 11 (1978).
28. L.E. Manring, C.L. Gu et C.S. Foote, J. Phys. Chem., **87**, 40 (1983).
- C.S. Foote, Tetrahedron, **11**, 2221 (1985).
29. M. Yasuda, C. Pac et H. Sakurai, J. Org. Chem., **46**, 788 (1981).
30. F. Wilkinson et J.G. Brummer, J. Phys. Chim. Ref. Data, **10**, 809 (1981).
31. A. Weller et K. Zachariasse, J. Chem. Phys., **46**, 4984 (1967).
32. E.A. Mayeda et A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., **95**, 6223 (1973).
33. L. Bokobza et J. Santamaria, J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, **269** (1985).
34. J.B. Birks, dans "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Int., Londres et Colchester, p. 483 (1970).
35. S. Iwata, J. Tanaka et S. Nagakura, J. Chem. Phys., **47**, 2203 (1967).
36. H. Beens et A. Weller dans "Molecular Luminescence", Ed. par E.C. Lim, W.A. Benjamin, New-York, p. 203 (1969).
37. E. de Barry-Barnett, N.F. Goodway, A.G. Higgins et C.A. Lawrence, J. Chem. Soc., **1244** (1934).
38. N. Mataga et M. Ottolenghi dans "Molecular Association", Vol **2**, Ed. R. Foster, Academic Press, p. 1-71 (1979).
39. K.H. Meyer, Ann. Chem., **379**, 70 (1911).
40. D. Vorländer et F. Meyer, Liebigs Annalen, **320**, 122 (1901).
41. G.O. Schenck, K. Gollnick et D.A. Neumüller, Angew. Chem., **69**, 579 (1957).
42. G.O. Schenck, O.A. Neumüller et W. Eisfeld, Ann. Chem., **618**, 202 (1958).
43. J.I. Teng, M.J. Kulig, L.L. Smith, G. Kan et J.E. Van Lier, J. Org. Chem., **38**, 119 (1973).
44. G.O. Schenck et K. Ziegler, Naturwis., **32**, 157 (1944).
45. K. Gollnick et G.O. Schenck, Pure Appl. Chem., **9**, 507 (1964).
46. E.W. Meiser et H. Wynberg, J. Chem. Ed., **59**, 1071 (1982).
47. J.H. Wieringa, J. Strating et H. Wynberg, Tetrahedron Lett., **169** (1972).
48. H. Wynberg, E. Boelema, J.H. Wieringa et J. Strating, Tetrahedron Lett., **3613** (1970).