

Photochimie

IV. Photo-oxygénation et oxygène excité*

par Jean Rigaudy

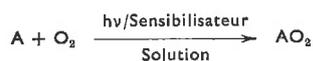
(Laboratoire de recherches organiques de l'E.S.P.C.I.,
Université de Paris VI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris
Cedex 05)



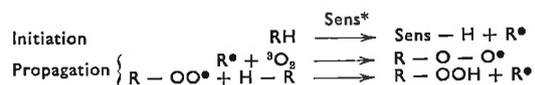
Il est connu depuis longtemps que sous les influences conjuguées de la lumière et de l'oxygène et en présence d'un sensibilisateur, les composés organiques peuvent subir des oxydations qui se rangent en deux grandes catégories : les autoxydations radicalaires photo-induites et les photo-oxygénations.

Si les deux types de réactions ont en commun le fait que

le produit primaire qui se forme est un hydroperoxyde ou un peroxyde, résultant de la fixation d'une molécule entière d'oxygène, elles diffèrent par leurs caractéristiques générales et en conséquence par leurs mécanismes (1).



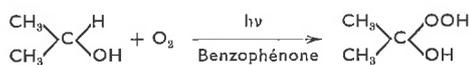
Dans les premières, les autoxydations radicalaires photo-induites, l'irradiation effectuée le plus souvent dans l'U.V., a un effet catalytique tel qu'un grand nombre de molécules se trouvent éventuellement transformées par l'absorption d'un seul quantum d'énergie lumineuse ($\Phi_{AO_2} \gg 1$). Cet effet catalytique s'explique par un mécanisme en chaînes, déclenché par une abstraction d'hydrogène (ou d'électron) par un sensibilisateur fortement réducteur à l'état excité. L'étape fondamentale du processus, schématisé ci-après, est la fixation sur un radical hydrocarboné d'une molécule d'oxygène dans son état fondamental triplet.



Parmi les exemples de ce type d'autoxydation, qui intéresse de nombreux composés organiques : hydrocarbures insaturés, alcools, aldéhydes, etc...

* Le prochain et dernier article de cette série traitera des applications industrielles de la photochimie.

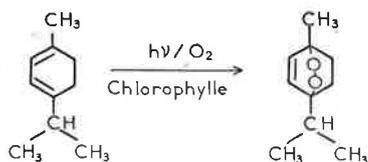
on peut citer l'autoxydation de l'isopropanol sensibilisée par la benzophénone



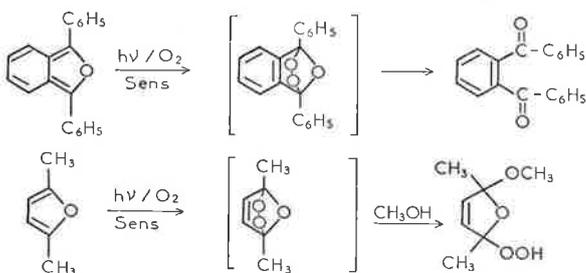
Il est fréquent que la fragilité des peroxydes primaires en fasse le point de départ de processus plus ou moins complexes de dégradation ou de polymérisation dont les conséquences technologiques sont très importantes, qu'elles soient bénéfiques comme le durcissement des huiles siccatives ou nuisibles comme la dégradation du caoutchouc, et depuis les recherches systématiques de Ch. Moureu et Ch. Dufraisse en 1917, on sait que ces réactions peuvent être inhibées par diverses classes de composés : phénols, amines aromatiques, etc..., qu'on appelle *anti-oxygènes*, et qui ont en fait la propriété d'interrompre les chaînes radicalaires.

Les réactions de la seconde catégorie, les photo-oxygénations, s'effectuent généralement en présence d'un colorant ou d'un pigment naturel fluorescent, susceptible d'être porté dans un état excité par absorption d'un photon de lumière visible; le colorant, qui n'est pas détruit dans la réaction, sert de « sensibilisateur ». Ces réactions diffèrent des précédentes par le fait que leurs rendements quantiques ne dépassent jamais l'unité ($\Phi_{\text{AO}_2} \leq 1$).

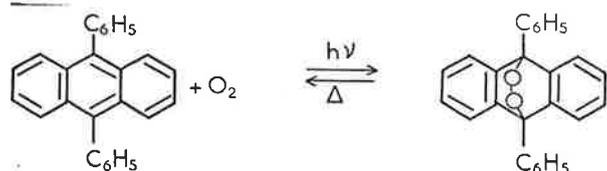
Un exemple typique en est la formation dans les plantes, de l'ascaridole, endoperoxyde-1,4 formé par une photo-oxygénation de l' α -terpinène, sensibilisée par la chlorophylle.



Outre les diènes homocycliques, de nombreux dérivés d'hétérocycles à cinq chaînons, parmi lesquels on peut citer le diphényl-1,3 isobenzofuranne et le diméthyl-2,5 furanne, subissent de même l'addition photo-sensibilisée de l'oxygène en 1-4. Les endoperoxydes formés sont souvent instables, et peuvent se décomposer en dérivés carbonylés ou, en milieu alcoolique, donner leurs produits d'ouverture : les alcoxy-hydroperoxydes.

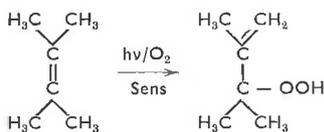


De plus, ainsi que l'ont montré pour la première fois Ch. Dufraisse et Dean (2), une *cyclo-addition 1-4* analogue s'effectue sur les positions les plus réactives des acènes, tels que le rubrène (tétraphényl-5,6,11,12 naphtacène) ou le diphényl-9,10 anthracène, qui présentent une double singularité, celle de pouvoir jouer eux-mêmes le rôle de photo-sensibilisateurs et de se prêter par suite à une oxygénation par *irradiation directe*, et celle de fournir très souvent des endoperoxydes aptes à régénérer de l'oxygène par pyrolyse.



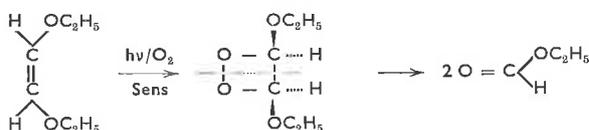
Plus récemment, deux types différents de photo-oxygénations sensibilisées ont été découverts et étudiés en détail :

a) l'hydroperoxydation photosensibilisée des oléfines, qui entraîne une migration complète de la double liaison et qu'on peut envisager comme une *cyclo-addition 1-3*,

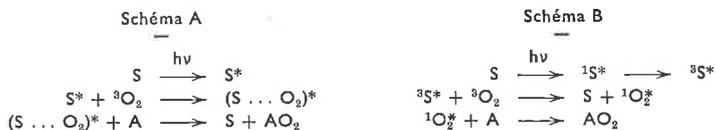


et,

b) l'addition photosensibilisée d'oxygène sur la double liaison d'oléfin enrichies en électrons ou *cyclo-addition 1-2*, qui conduit à des dioxétanes-1,2, composés très instables car riches en énergie, lesquels subissent facilement une scission en deux fragments carbonylés

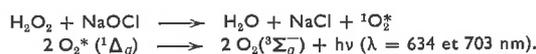


Si le mécanisme de ces réactions est resté incertain pendant longtemps, il fut toutefois bientôt admis qu'elles impliquaient une *activation de l'oxygène* et non pas du substrat, et deux théories restèrent en présence : la première, proposée indépendamment par Schönberg (3), Terenin (4) et Schenck (5) et figurée sur le schéma A, admettait que le transfert de l'oxygène était assuré par un complexe transitoire sensibilisateur-oxygène à l'état excité tandis que la seconde (schéma B), suivant une suggestion ancienne de Kautsky (6), supposait que l'intermédiaire réactif était la molécule d'oxygène elle-même, excitée dans un état métastable singulet par un transfert d'énergie électronique.



L'hypothèse de Kautsky était basée sur l'observation que l'excitation de molécules de sensibilisateur absorbées sur des particules de gel de silice pouvait provoquer l'oxygénation de molécules d'accepteur fixées sur un lit distinct de particules identiques, physiquement séparées des précédentes. De cette expérience, reproduite récemment avec un dispositif dans lequel les molécules de sensibilisateur et d'accepteur sont déposées sur les faces opposées d'un film de stéarate d'épaisseur variable (7), on pouvait conclure qu'une espèce métastable, susceptible de migrer en phase gazeuse, était responsable de l'oxygénation. Kautsky, avait suggéré qu'il s'agissait de molécules d'oxygène excité à l'état singulet, toutefois cette hypothèse demeura négligée pour diverses raisons au profit du mécanisme impliquant un complexe sensibilisateur-oxygène.

La situation changea du tout au tout en 1963-1964, à la suite des études spectroscopiques de Khan et Kasha (8), puis d'Arnold, Ogrzylo et Witzke (9) qui établirent que la luminescence rouge accompagnant la production d'oxygène dans la décomposition de l'eau oxygénée par l'hypochlorite de sodium était due à la désactivation radiative simultanée d'une *paire* de molécules d'oxygène singulet, associées transitoirement dans un complexe de collision (« dimol emission »)



La relation entre ce résultat et le mécanisme de la photo-oxygénation fut rapidement réalisée par

Foot et Wexler (10) qui montrèrent que le système $H_2O_2 - NaOCl$ constituait un réactif permettant d'oxygéner différents substrats organiques et, fait plus important, que les produits d'oxygénation et leur distribution étaient les mêmes que ceux qu'on observait dans l'oxygénation photosensibilisée de ces substrats. Simultanément, Corey et Taylor (11) démontrèrent que des molécules d'oxygène singulet produites par une décharge électrique de fréquence radio présentaient un pouvoir d'oxygénation similaire. Il devenait possible de déduire de ces comparaisons que l'oxygène singulet était probablement l'intermédiaire réactif dans les oxygénations photosensibilisées, ainsi que Kautsky l'avait proposé.

Les nombreux travaux effectués à la suite de ces observations au cours des dernières années ont conduit la plupart des auteurs à admettre que l'oxygène singulet joue un rôle central dans un grand nombre de photo-oxygénations de composés organiques simples, sans qu'on puisse exclure dans certaines conditions particulières ou avec certains « sensibilisateurs », la mise en œuvre d'autres mécanismes et, en particulier, la participation d'espèces peroxydiques transitoires formées par union du « sensibilisateur » excité avec l'oxygène.

Nous traiterons en premier lieu les principaux aspects de la chimie de l'oxygène singulet en raison du grand nombre de phénomènes dans lesquels il paraît directement ou indirectement impliqué et qui incluent à côté des photo-oxygénations, les réactions d'ozonolyse, les décompositions de peroxydes, etc... réservant pour la fin l'examen des photo-oxygénations qui s'effectuent par d'autres mécanismes. Mentionnons dès l'abord que l'actualité du sujet a suscité la publication de nombreuses revues ou articles détaillés qui sont consacrés essentiellement à la photo-oxygénation (12, 13, 14, 15) ou qui traitent simultanément des propriétés physiques et chimiques de l'oxygène singulet (16, 17, 18).

Les divers états de la molécule d'oxygène

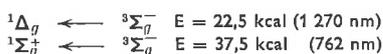
Pour ce qui est des états électroniques, deux faits essentiels sont à noter, qui déterminent l'originalité du comportement chimique de la molécule d'oxygène :

- tout d'abord le caractère triplet de l'état fondamental (désigné par $^3\Sigma_g^-$) qui apparente celui-ci à un « diradical » et justifie son paramagnétisme et son aptitude à se combiner aux radicaux carbonés.
 - ensuite l'existence de deux états électroniquement excités, singulets, désignés par $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$, qui possèdent de faibles suppléments d'énergie, respectivement de 22,5 et 37,5 kcal/mole (voir figure 1).
- Ces divers états diffèrent de la manière dont 2 des 16 électrons de la molécule se situent dans les plus hautes orbitales occupées qui sont deux orbitales anti-liantes dégénérées (c'est-à-dire de même énergie) π_x^* et π_y^* .

États de la molécule d'oxygène	Répartition des électrons dans les plus hautes orbitales occupées	Suppléments d'énergie
Second état excité ($^1\Sigma_g^+$)	$\uparrow \quad \downarrow$	37,5 kcal
Premier état excité ($^1\Delta_g$)	$\uparrow \downarrow \quad \text{---}$	22,5 kcal
État fondamental ($^3\Sigma_g^-$)	$\uparrow \quad \uparrow$	

Figure 1.

Les *transitions radiatives* entre ces états, qui fixent les valeurs suivantes des différences d'énergie :



ne peuvent être observées (en absorption et en émission) que sur la molécule d'oxygène isolée, dans la haute atmosphère [car à concentration notable, il intervient en effet la désactivation radiative *par paires* qu'on a précédemment mentionnée (voir figure 2)].

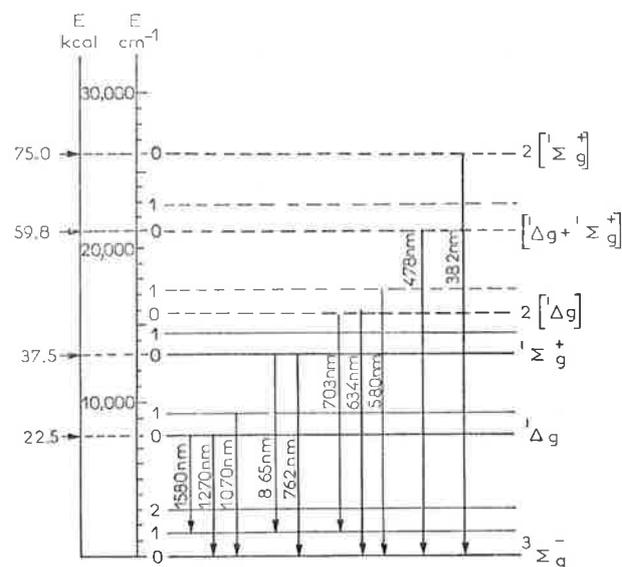


Figure 2.

Transitions radiatives entre les états excités et l'état fondamental de la molécule d'oxygène (16).

De plus, en raison de la différence de multiplicité entre l'état fondamental ($^3\Sigma_g^-$) et les deux états excités ($^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$), la probabilité de ces transitions reste très réduite, car elles sont interdites en théorie. Les intensités correspondantes sont par suite très faibles et deux conséquences importantes en résultent :

- l'excitation de l'oxygène par irradiation directe est un processus peu efficace;
- la durée de vie des molécules dans les états excités singulets doit être exceptionnellement longue. La mesure des coefficients d'absorption intégrés pour ces transitions conduit effectivement à attribuer des durées de vie « radiative » de 45 minutes à l'état $^1\Delta_g$ et de 7 à 12 secondes à l'état $^1\Sigma_g^+$. En réalité les durées de vie observées sont beaucoup plus courtes du fait des collisions avec les autres molécules, et en phases condensées, elles apparaissent même très courtes puisqu'elles sont estimées en moyenne à $\tau^1\Sigma_g^+ \approx 10^{-9}$ s et $\tau^1\Delta_g \approx 10^{-3}$ s (voir ci-dessous).

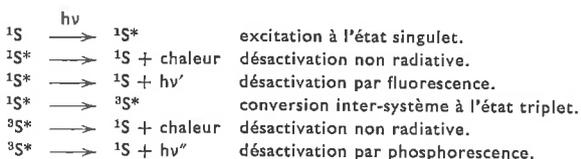
Les divers modes de production de l'oxygène singulet

On connaît maintenant de nombreux processus qui aboutissent à la production de molécules d'oxygène excitées à l'état singulet. On peut les classer de la manière suivante :

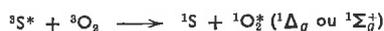
A. Processus photochimiques

A.1. Photosensibilisation

C'est le processus qui est mis en œuvre dans les réactions de photo-oxygénation et qui implique, ainsi qu'on l'a vu précédemment, un transfert d'énergie électronique de la molécule de sensibilisateur excité à l'oxygène. En l'absence d'oxygène, la suite des processus photo-physiques que peut subir le sensibilisateur est la suivante (avec S = sensibilisateur) :

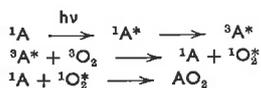


En présence d'oxygène, on observe très fréquemment des désactivations de l'état excité singulet (extinction de la fluorescence) et de l'état triplet (extinction de la phosphorescence) et il a pu être établi que le transfert d'énergie électronique à une molécule d'oxygène fondamental, selon le bilan :



est le principal mécanisme de désactivation des états triplets. La désactivation des états singulets résulterait d'un effet d'accroissement du rendement de la conversion inter-système, mais ne conduirait pas *directement* à la production de molécules d'oxygène singulet.

Le rôle fondamental joué par les états triplets dans le transfert d'énergie électronique à l'oxygène explique l'emploi comme photo-sensibilisateurs de colorants de la série du xanthène, porteurs d'halogènes (atomes lourds) et ayant par suite des rendements de conversion inter-système singulet \rightarrow triplet ($\phi_{S \rightarrow T}$) élevés, tels que l'éosine (tétrabromo-fluorescéine), l'érythrosine (tétra-iodo fluorescéine) ou le rose Bengale (tétra-iodo-tétrachloro-fluorescéine). De nombreux autres colorants ou pigments sont utilisables, les caractéristiques requises étant, à côté d'un rendement élevé de passage à l'état triplet, une durée de vie du triplet aussi grande que possible, et évidemment un coefficient d'absorption important et une faible tendance intrinsèque à l'oxydation ou à l'abstraction d'hydrogène (réactions qui s'accompagnent de décoloration). L'énergie de l'état triplet ne doit pas non plus être par trop supérieure à celles des deux états singulets de O_2 (22,5 kcal/mole pour ${}^1\Delta_g$ et 37,5 kcal/mole pour ${}^1\Sigma_g^+$). A côté des colorants xanthéniques, on utilise ainsi des porphyrines (chlorophylles, hématoportophyrine, tétraphénylporphyrine zinc), des thiazines (bleu de méthylène), des acridines et des composés aromatiques ou hétéro-aromatiques, tels que le binaphtylène-thiophène. Parmi ceux-ci, les dérivés anthracéniques ou naphtacéniques, tels que le rubrène, et certains hétérocycles, qui jouent simultanément le rôle de sensibilisateurs et de substrats, sont à distinguer; leur comportement s'interprète comme suit :



Le transfert d'énergie électronique qui conduit à la formation d'oxygène excité peut s'effectuer en phase gazeuse avec un photo-sensibilisateur tel que le naphthalène (19); on conçoit par suite que des concentrations non négligeables de cet oxygène réactif puissent apparaître dans des atmosphères polluées, fortement chargées en composés aromatiques. On ne dispose pas d'informations sur la nature, ${}^1\Delta_g$ ou ${}^1\Sigma_g^+$, des molécules d'oxygène singulet formées par ces transferts d'énergie et la prédiction théorique que les sensibilisateurs ayant des niveaux triplets à haute énergie ($E_T > 38$ Kcal/mole) donneraient plus d'oxygène ${}^1\Sigma_g^+$ que de ${}^1\Delta_g$ n'a pu être vérifiée jusqu'à présent.

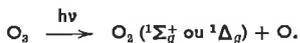
A.2. Excitation optique directe

Pour son intérêt théorique plutôt que pratique, il faut mentionner que la photo-oxygénation peut résulter d'une excitation photochimique directe de l'oxygène dissous sous haute pression dans un substrat organique inerte. Ainsi Evans (20) a constaté qu'il était possible de photo-oxygéner du diméthyl-9,10 anthracène ou du diphenyl-1,3 isobenzofuranne, dissous dans $CCl_2F - CFCl_2$ sous une pression d'oxygène de

2 000 psi, en utilisant la lumière émise par un laser He — Ne dont la longueur d'onde (6 238 Å) coïncide presque exactement avec la bande d'absorption associée à la transition $2 O_2 ({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow 2 O_2 ({}^1\Delta_g)$; l'oxygène singulet est alors la seule espèce excitée présente dans la solution.

A.3. Photolyse

Bien que d'un intérêt limité pour préparer de grandes quantités d'oxygène excité, la photolyse de l'ozone à 2 537 Å en phase gazeuse peut aboutir à la formation des deux types d'oxygène singulet, à côté d'oxygène atomique (17).

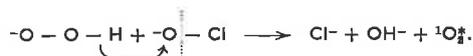


B. Processus chimiques

Les méthodes chimiques connues à l'heure actuelle de génération d'oxygène singulet ont pour la plupart un intérêt essentiellement théorique. Les principales sont les suivantes :

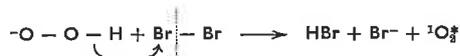
B.1. L'oxydation hétérolytique de l'eau oxygénée

Cette méthode a joué un rôle important dans la chimie de l'oxygène singulet puisqu'elle a fourni pour la première fois la preuve que celui-ci pouvait être impliqué dans les photo-oxygénations (voir Introduction). La technique utilisée par Foote et Wexler (10), est basée sur le processus suivant :



Elle consiste à ajouter goutte à goutte de l'hypochlorite de sodium à une solution alcaline refroidie d'un accepteur A contenant un excès d'eau oxygénée. Lorsqu'on opère dans les alcools, et en particulier dans le méthanol, avec une concentration suffisamment élevée d'accepteur (0,1 M), les rendements en produits de photo-oxygénation (AO_2) peuvent atteindre 80 %. Toutefois, l'intérêt pratique de la méthode se trouve fréquemment réduit par les difficultés soulevées par la mise en solution des substrats et par les réactions parasites que peuvent donner les agents oxydants et les nucléophiles présents dans le milieu.

McKeown et Waters (21) ont montré que la décomposition hétérolytique de l'eau oxygénée se produit également sous l'action d'autres oxydants, tels que les peracides ou le brome. Avec ce dernier la réaction s'accompagne, comme la précédente, de la



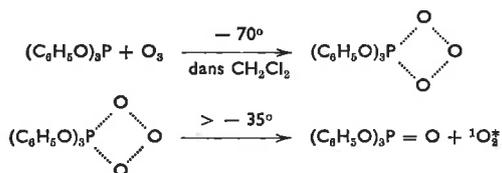
luminescence rouge (à 634 et 703 nm) caractéristique de la désactivation de $O_2^* ({}^1\Delta_g)$ et peut être utilisée, dans un système à deux phases, pour photo-oxygéner partiellement des substrats tels que les anthracènes. Les réactions secondaires dues au brome en limitent évidemment beaucoup la portée pratique.

B.2. La décomposition des adduits de l'ozone

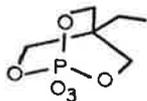
L'ozone est connu pour réagir sur certains substrats (amines, phosphines, sulfures, etc...) en fournissant des produits dans lesquels un seul atome d'oxygène se trouve finalement incorporé au substrat; les deux autres atomes d'oxygène de l'ozone se retrouvant habituellement sous forme d'oxygène moléculaire. C'est le cas des phosphites et en particulier des phosphites

d'aryles qui forment avec l'ozone des adduits 1-1 stables à basse température se décomposant par réchauffement en phosphates.

Utilisant l'adduit de l'ozone avec le phosphite de triphényle, stable à -78° dans CH_2Cl_2 , mais qui se décompose notablement à partir de -35° , Murray et Kaplan (22) ont pu établir que l'oxygène dégagé devait se trouver à l'état singulet puisqu'il fournissait avec divers accepteurs les mêmes produits que ceux qu'on obtenait par les autres méthodes, en particulier par oxygénation photosensibilisée.



Une mise en évidence par R.P.E. est venue ensuite confirmer ce résultat, et, ce mode de production d'oxygène singulet, susceptible de contrôle par la température et exempt de réactifs parasites, semble particulièrement avantageux. Une certaine prudence s'impose toutefois dans les conclusions qu'on peut déduire de son emploi dans les oxygénations car il a été montré que les oléfines très réactives, telles que le tétraméthyléthylène (23) ou les diéthoxy-1,2 éthylènes (24), réagissent avec l'adduit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}_3$ à des températures très inférieures à celle à laquelle celui-ci commence à se décomposer. Bien que les produits isolés soient de même nature que ceux qui se forment par action de l'oxygène singulet, les différences de réactivité vis-à-vis de différents substrats ou l'absence de stéréospécificité, ont conduit à admettre qu'il s'agissait d'un second mécanisme de peroxydation, distinct de celui qui implique l'oxygène excité libre. Si les phosphites d'alkyle, tels que le phosphite de triéthyle, forment avec l'ozone des adduits plus instables que ceux des phosphites d'aryle, il a été montré (25) qu'un phosphite bicyclique, l'éthyl-4 trioxa-2,6,7 phospho-1 bicyclo[2,2,2] octane, fournit un adduit 160 fois plus stable que le phosphite de triphényle à 10°



et qui peut constituer une source avantageuse d'oxygène singulet, d'autant plus que le phosphate correspondant s'avère complètement insoluble dans divers solvants et en particulier dans le benzène. D'autres phosphites polycycliques doivent se révéler aptes à donner des adduits de stabilité plus grande encore.

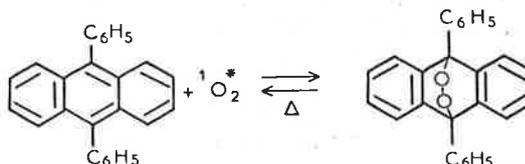
Des composés beaucoup moins réactifs que les précédents tels que des hydrocarbures saturés, des alcools ou des éthers, qui absorbent l'ozone à basse température, paraissent susceptibles de présenter un comportement analogue à celui des phosphites. Ainsi, une solution préparée à -70° , -80° par absorption d'ozone dans l'oxyde di-isopropylique libère par réchauffement vers -10° de l'oxygène très probablement singulet puisqu'il est apte à peroxyder le rubrène (26). L'interprétation la plus probable fait appel à un hydro-trioxyde intermédiaire instable qui se scinderait en acétone, alcool isopropylique et oxygène singulet.

B.3. La décomposition thermique des endoperoxydes

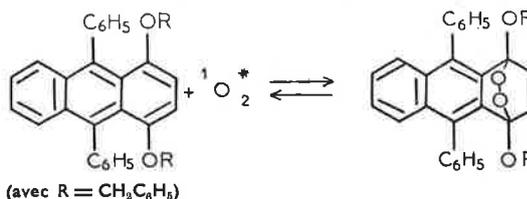
Il a été signalé que les endoperoxydes transannulaires ou « photo-oxydes » d'acènes tels que le rubrène ou le diphenyl-9,10 anthracène se dissocient plus ou moins

complètement par chauffage en régénérant le composé de départ et de l'oxygène moléculaire. Cette dissociation se justifie évidemment par le gain d'énergie qui accompagne le rétablissement de la structure aromatique et on la retrouve, plus aisée encore, et même dès la température ambiante, chez les photo-oxydes naphthaléniques (27, 28) ou chez ceux qui dérivent de systèmes très stabilisés comme le pentaphénylpyrrole (29).

Wasserman et Scheffer (30) ont montré que la dissociation du photo-oxyde de diphenylantracène au reflux d'un solvant tel que le benzène ou le chloroforme, en présence de divers accepteurs (tétraméthyléthylène, diphenylisobenzofuranne, etc...) conduit à des peroxydes identiques à ceux qu'on obtient par photo-oxygénation.



Il en est de même d'ailleurs des photo-oxydes 1-4 d'anthracènes dialcoylés en 1-4, qui se décomposent à basse température et peuvent se révéler plus commodes que le précédent (31).



On suppose que ces transferts mettent en jeu des molécules d'oxygène excité à l'état libre bien que la démonstration spectroscopique n'en ait pas été apportée jusqu'à présent.

B.4. Décomposition d'autres composés peroxygénés

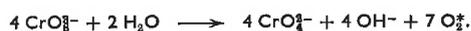
Des composés peroxygénés divers, qui se décomposent en libérant de l'oxygène moléculaire, sont susceptibles de constituer des sources d'oxygène singulet.

Ainsi le nitrate de peracétyle (P.A.N.), important constituant du « brouillard chimique » (smog), qui se décompose en présence de base selon le schéma suivant :



pourrait libérer l'oxygène à l'état excité, ce qui expliquerait son grand pouvoir oxydant (32).

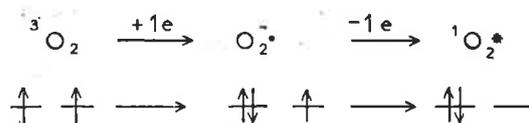
Il a été supposé que des complexes oxygénés ou des persels de divers métaux de transition pourraient relâcher l'oxygène à l'état singulet (33) et cette prédiction est apparemment vérifiée par le perchromate de potassium dont la décomposition en solution aqueuse libère un oxygène qui, d'après sa réactivité chimique et l'émission lumineuse qu'il provoque, doit se trouver à l'état singulet (34).



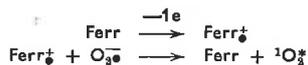
B.5. L'oxydation de l'ion superoxyde

L'anion superoxyde O_2^- est une autre source potentielle d'oxygène singulet car la perte d'un électron de spin approprié peut conduire à de l'oxygène moléculaire, soit dans son état fondamental, soit dans un état excité

singulet comme le montre le schéma suivant :



Mayeda et Bard (35) ont récemment apporté une preuve chimique que le transfert d'un électron de l'anion superoxyde au cation ferricinium s'accompagnait de la production de ferrocène et d'oxygène singulet.



Les deux ions radicaux étaient produits électrochimiquement et alternativement dans la même solution, en faisant varier le potentiel d'électrodes entre le potentiel de réduction de l'oxygène et le potentiel d'oxydation du ferrocène. L'oxygène singulet était capté par l'un des meilleurs accepteurs, le diphényl-1,3 isobenzofuranne, qui se trouvait transformé en *o*-dibenzoylbenzène comme dans la photo-oxygénation.

C. Autres sources d'oxygène singulet

La production d'oxygène singulet à la surface de métaux a été mise en évidence dans différentes conditions (voir 17), toutefois nous ne mentionnerons ici que :

La décharge électrique à des fréquences radio dans un courant d'O₂ (10 à 100 Mc) (17) qui constitue l'une des sources les plus appropriées d'oxygène singulet pour les études spectroscopiques. La fraction d'oxygène excité produite peut varier de 5 à 25 %. On a démontré la formation d'O₂(¹Σ_g⁺) à côté d'O₂(¹Δ_g), dans la décharge, et il apparaît également dans le courant gazeux, en concentrations notables, de l'oxygène atomique, qu'on peut éliminer par absorption par un dépôt d'oxyde mercurique, et de l'ozone, qui peut se trouver consommé par réaction sur l'oxygène excité ou l'oxygène atomique.

La désactivation de l'oxygène singulet (¹Δ_g) qui réduit rapidement sa concentration et la présence éventuelle d'espèces « contaminantes » ont limité beaucoup jusqu'à présent l'application de la méthode aux oxygénations, malgré la mise au point de réacteurs spéciaux (36).

Caractérisations de l'oxygène singulet

Si l'on dispose de méthodes variées et assez satisfaisantes pour caractériser l'oxygène singulet en phase gazeuse, il n'en est pas de même en solution où sa présence est presque toujours déduite des produits que donnent divers substrats réactifs.

En phase gazeuse, les principales méthodes (17, 18) sont :

- la résonance paramagnétique (l'état ¹Δ_g étant paramagnétique du fait de son moment orbital angulaire);
- la spectroscopie d'émission qui permet d'observer, aux faibles concentrations, la désactivation des molécules isolées : ¹Δ_g à 1 270 nm et ¹Σ_g⁺ à 762 nm, et aux fortes concentrations, celle des dimères 2(¹Δ_g) à 634 et 703 nm;
- la photo-ionisation, car les molécules d'oxygène excité ont des potentiels d'ionisation de 1 à 1,6 eV inférieurs à celui de la molécule d'oxygène fondamental (12,5 eV). Cette méthode n'est pas utilisable en présence de molécules ayant de faibles potentiels d'ionisation (< 11 eV) comme celles des composés organiques;

d) la spectrométrie de masse, également basée sur les différences de potentiels d'ionisation mais d'utilisation difficile;

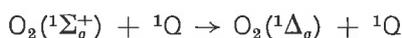
e) la calorimétrie, qui mesure la chaleur dégagée par la désactivation des molécules d'oxygène excité sur un fil métallique chaud, mais présente l'inconvénient de ne pas être spécifique.

En solution, l'obtention de peroxydes dérivant des substrats par une cycloaddition d'oxygène singulet n'est pas une preuve absolue de l'intervention de celui-ci car il est connu que certaines photo-oxygénations ou oxygénations qui se déroulent par d'autres mécanismes peuvent aboutir aux mêmes composés. Avant de conclure que l'oxygène singulet est l'espèce réactive, il est par suite nécessaire de s'assurer que la répartition des produits ou que la réactivité d'une gamme donnée de substrats est bien celle qu'on a établie dans une oxygénation qui s'effectue par O₂^{*} (¹Δ_g), par exemple avec le système H₂O₂ + NaOCl.

Désactivation de l'oxygène singulet : durée de vie

Diverses études ont montré qu'en phase gazeuse la constante de vitesse de désactivation de O₂ (¹Σ_g⁺) est de l'ordre de 10⁸ à 10⁹ l.M⁻¹ s⁻¹, tandis qu'elle se situe pour O₂ (¹Δ_g) vers 10³ à 10⁴ l.M⁻¹ s⁻¹ (voir 18).

Cette différence de 10⁵ s'expliquerait par le fait que O₂(¹Σ_g⁺) peut être rapidement transformé par collisions en O₂(¹Δ_g) selon



tandis que pour O₂(¹Δ_g), la réaction qui s'accompagne d'un changement de spin :



se trouverait ralentie, excepté sans doute avec les désactivateurs paramagnétiques, parmi lesquels il faut ranger l'oxygène à l'état fondamental.

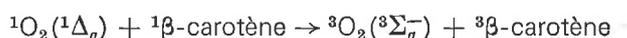
En solution, l'extrapolation des résultats précédents et les déterminations expérimentales indiquent que les deux espèces doivent être rapidement désactivées, les durées de vie étant ≤ 10⁻¹⁰ s pour O₂(¹Σ_g⁺) et de l'ordre de 10⁻⁵ s pour O₂(¹Δ_g). Pour qu'il y ait compétition avec un substrat donné, O₂(¹Σ_g⁺) devrait par suite réagir 10⁵ plus vite que O₂(¹Δ_g).

Selon Kearns et Khan (37), les sensibilisateurs ayant des énergies d'état triplet se situant entre 22 et 38 Kcal/mole ne produiraient que O₂(¹Δ_g), ceux pour lesquels les énergies se situent entre 38 et 45 Kcal/mole pourraient produire en outre des proportions variables de O₂(¹Σ_g⁺), allant de 0 à 90 %, et ceux pour lesquels l'énergie des états triplets se situe au-dessus de 45 Kcal/mole donneraient un mélange contenant approximativement 10 % de O₂(¹Δ_g) et 90 % de O₂(¹Σ_g⁺). Toutefois on n'a trouvé aucune variation dans la distribution des produits ou dans les réactivités relatives des accepteurs avec une gamme de sensibilisateurs dont les énergies triplets vont de 34,0 à 66,5 Kcal/mole; O₂(¹Δ_g) semble par suite être la seule espèce active à considérer en solution.

Merkel et Kearns ont récemment mis au point une méthode spectroscopique utilisant l'addition sur un accepteur coloré, le diphényl-1,3 isobenzofuranne, qui permet de mesurer directement la durée de vie de O₂(¹Δ_g) en solution (38). Les valeurs trouvées vont de 2 μs dans H₂O à 700 μs dans CCl₄, avec la valeur élevée de 200 μs dans CS₂, solvant reconnu depuis longtemps comme étant très favorable aux photo-oxygénations (39). La durée de vie (et par suite, la vitesse de photo-oxygénation) serait également multipliée par 10 quand on passe de H₂O à D₂O (40).

Divers composés ou classes de composés ont été reconnus comme étant des désactivateurs particulièrement efficaces de $O_2(^1\Delta_g)$; ils manifestent un fort effet retardateur sur les photo-oxygénations, qui peut être facilement mis en évidence avec des substrats colorés, tels que le rubrène ou le diphényl-1,3 isobenzofuranne. On peut par suite les considérer comme doués du caractère « anti-oxygène excité ».

Le β -carotène et d'autres caroténoïdes totalement conjugués, à forte condensation en carbone (≥ 30 C) désactivent très efficacement l'oxygène excité sans subir de transformation chimique notable, alors que des caroténoïdes de plus faible masse moléculaire se combinent chimiquement à lui (voir 15 et 18). Ainsi en présence d'une quantité équimoléculaire de β -carotène, une seule molécule d'oxygène singulet sur 10 000 réagirait avec le méthyl-2 pentène-2, et l'on calcule qu'une seule molécule de β -carotène peut désactiver de 250 à 1 000 molécules d'oxygène singulet. Il semble probable que cette extraordinaire efficacité soit due au faible supplément d'énergie du premier niveau triplet du β -carotène (< 25 kcal) qui se prête par suite au transfert électronique suivant :



(ce transfert est essentiellement l'inverse de celui qui est mis en jeu dans la production de O_2^* singulet).

Cette désactivation aurait des implications photo-biologiques fort importantes, les caroténoïdes naturels étant ainsi capables de protéger les organismes utilisant la photo-synthèse contre les effets destructeurs de la chlorophylle, qui est l'un des plus actifs sensibilisateurs de photo-oxygénation.

D'autres composés, susceptibles de réagir plus ou moins rapidement pour leur propre compte avec $O_2(^1\Delta_g)$, sont également de puissants désactivateurs. C'est le cas de certains thio-éthers, comme le sulfure d'éthyle, et surtout des amines tertiaires (triéthylamine, éthyl-diisopropylamine, N,N,N',N'-tétraméthyléthylène diamine, etc...) parmi lesquelles le diaza-1,4 bicyclo[2,2,2] octane (D.A.B.C.O.) se distingue par sa faible réactivité intrinsèque (41).



Diaza-1,4 bicyclo[2,2,2] octane (D.A.B.C.O.).

Le mécanisme par lequel les amines désactivent $O_2(^1\Delta_g)$ n'est pas connu, bien qu'il paraisse probable que des états transitoires du type transfert de charge soient impliqués dans le processus.

Selon des résultats récents (42), la stabilisation vis-à-vis d'une attaque par $O_2(^1\Delta_g)$ se révélerait plus efficace encore lorsque le groupement amine tertiaire est incorporé comme substituant dans la molécule d'un substrat photo-oxydable que lorsqu'il agit comme désactivateur externe.

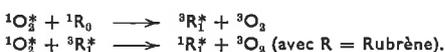
Oxygène singulet et chimiluminescence (voir 18)

La désactivation de l'oxygène singulet par transfert d'énergie électronique à une autre molécule, telle qu'elle est envisagée dans le cas du β -carotène, pose en outre le problème du rôle de l'oxygène singulet dans les phénomènes de chimiluminescence, qui ont depuis toujours intrigué les expérimentateurs mais dont les mécanismes sont restés inexpliqués jusqu'à une date récente. Il est certain que plusieurs processus différents peuvent être responsables de ces émissions lumineuses, tels que des recombinaisons de radicaux, des recombinaisons cation-anion, ou encore la

décomposition thermique de certains peroxydes cycliques, comme les dioxétannes (voir plus loin). Ils peuvent impliquer aussi des transferts d'énergie à partir d'espèces électroniquement excitées.

Dans le cas de l'oxygène excité, divers travaux ont montré qu'un tel transfert d'énergie électronique peut sensibiliser la fluorescence du rubrène et de la violanthrone, en phase gazeuse ou en solution. Compte tenu du niveau du premier état excité singulet du rubrène, voisin de 53 Kcal, et de la faible énergie d'activation, évaluée par variations de température, de l'ordre de 6,5 kcal/mole, le transfert doit nécessiter l'intervention de deux molécules d' $O_2(^1\Delta_g)$ ($E = 22,5$ Kcal/mole) et c'est bien ce qui a été trouvé expérimentalement.

Deux mécanismes ont été invoqués pour expliquer ces résultats, soit un transfert à partir d'une *paire* de molécules d' $O_2(^1\Delta_g)$, analogue à celle qu'on admet dans la désactivation radiative ($\lambda_{\text{émis}} = 634$ nm), soit une suite de deux transferts consécutifs, permis d'après les spins, qui serait le plus probable.



Cette possibilité d'une intervention de $O_2(^1\Delta_g)$ dans les phénomènes de chimiluminescence étant établie, il serait souhaitable d'en poursuivre l'étude et en particulier de trouver des systèmes dans lesquels on puisse écarter toute compétition avec d'autres processus aboutissant à une émission lumineuse.

Les réactions chimiques de l'oxygène singulet

Ainsi qu'on l'a signalé dans l'introduction, la photo-oxygénation et les réactions chimiques de l'oxygène singulet ont fait l'objet au cours des dernières années de nombreuses revues qui permettent au chimiste organicien d'acquérir facilement une connaissance détaillée de la question. Il faut mentionner principalement les articles de Gollnick et Schenck en 1967 (12), puis de Gollnick en 1968 (13), et enfin la revue toute récente, en 1973, de Denny et Nickon (15), particulièrement utile par la compilation complète qu'elle comporte de la littérature publiée dans ce domaine. Les aspects mécanistiques ont été également traités par Foote (14) et par Kearns (18, 43) lequel a utilisé les orbitales moléculaires et les diagrammes de corrélation d'états pour prédire les règles de sélection dans les additions concertées de l'oxygène singulet.

Nous nous bornerons par suite à l'exposé des principes généraux et des problèmes de mécanisme.

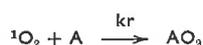
Aspects cinétiques et réactivités

La cinétique de la photo-oxygénation a été précisée par le groupe de Schenck et par d'autres chercheurs. L'espèce réactive $O_2(^1\Delta_g)$ produite chimiquement ou par photosensibilisation [un complexe (Sens- O_2) serait cinétiquement équivalent] peut subir deux réactions compétitives :

a) une désactivation conduisant à l'état fondamental



b) une addition sur le substrat conduisant au peroxyde



Dans ce schéma, le traitement cinétique de l'état stationnaire conduit à l'expression suivante pour le

rendement quantique Φ_{AO_2} de formation du produit :

$$\Phi_{AO_2} = K \frac{kr[A]}{kd + kr[A]} \text{ ou}$$

$$\frac{1}{\Phi_{AO_2}} = \frac{1}{K} \left(1 + \frac{\beta}{[A]} \right) \text{ avec } \beta = \frac{kd}{kr}$$

où K est le rendement quantique ou le rendement chimique de formation de $^1O_2^*$. Il est évident que si $kr[A] \gg kd$ la réaction est d'ordre 0 en [A] et $\Phi = K$ et que si $kr[A] \ll kd$, la réaction est du premier ordre en [A] et $\Phi \ll K$.

Les valeurs de kr varient avec les accepteurs et ne peuvent être calculées exactement que lorsqu'on connaît kd dans le même solvant, ce qui semble possible maintenant (38, 39). En fait, la valeur plus facile à déterminer expérimentalement est celle du rapport

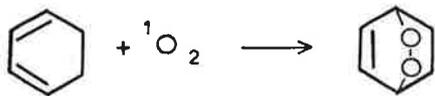
$$\beta = \frac{kd}{kr} \text{ qui permet d'accéder, par des expériences de}$$

compétition, aux valeurs relatives de kr pour différents accepteurs placés dans les mêmes conditions réactionnelles. On peut noter que le terme β est d'autant plus petit que le substrat est plus réactif.

Ce traitement appliqué à diverses séries a montré que les réactivités relatives pouvaient varier dans de très larges limites, par exemple de 1 à 10^5 dans le cas des mono-oléfines où la similitude des valeurs de β dans l'oxygénation photochimique d'une part et chimique d'autre part, confirmait l'intervention d'une même espèce réactive, en l'occurrence $^1O_2(^1\Delta_g)$.

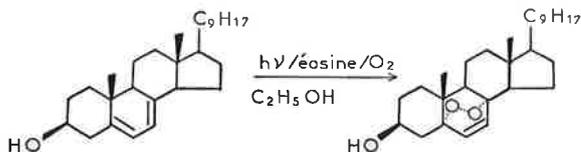
Cyclo-additions 1-4 : additions sur les diènes conjugués et les dérivés aromatiques

La fixation d'oxygène singulet sur les diènes conjugués cycliques conduit en général de manière univoque à des épidioxydes-1,4 et bien qu'on ne dispose pas d'informations détaillées sur son mécanisme, elle est considérée comme étroitement analogue aux additions thermiques, selon Diels et Alder, des philodiènes (à l'état singulet) sur les diènes (à l'état singulet). Elle résulterait par suite d'une cyclo-addition concertée s'effectuant par un état de transition



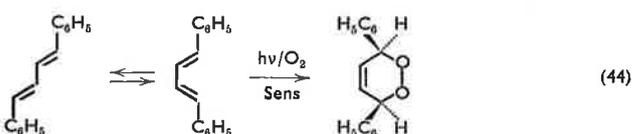
suprafacial à 6 centres.

Cette addition est sensible aux effets stériques et des substituants volumineux peuvent souvent interdire l'attaque sur l'une des faces du système conjugué ainsi que le montre l'exemple de l'ergostérol qui n'additionne l'oxygène que sur sa face α .

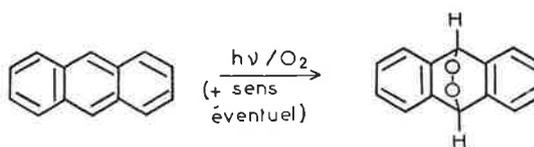


Les diènes acycliques peuvent selon leurs caractéristiques structurales ou conformationnelles donner des cyclo-adduits 1-4 ou des hydroperoxydes formés par attaque sur l'une des doubles liaisons seulement (voir cyclo-additions 1-3).

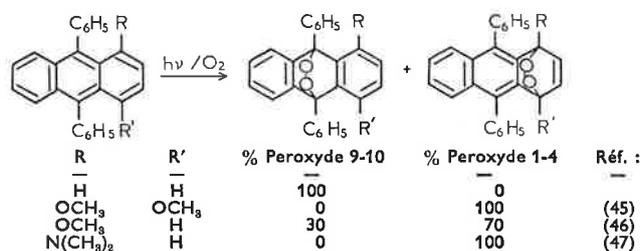
Exemple :



Avec les acènes comme l'anthracène l'oxygène s'additionne sur les positions *méso*, les plus réactives.

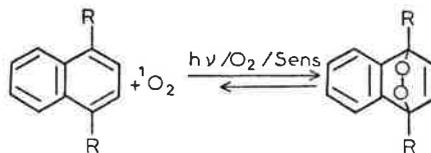


Les substituants donneurs d'électrons accroissent la réactivité des diènes conjugués et des dérivés aromatiques et inversement les substituants attracteurs d'électrons la réduisent. On constate ainsi que des substituants donneurs placés en 1-4 sur le noyau anthracénique orientent plus ou moins complètement l'addition de l'oxygène vers ces sommets (45).

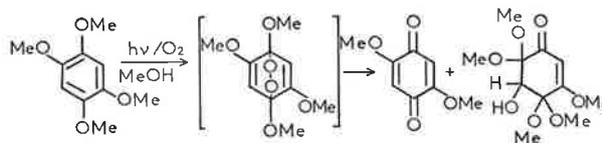


La formation d'endoperoxydes 1-4 s'observe par suite également avec les naphthalènes qui portent des substituants méthoxy (27) ou méthyles (28, 48). La dissociation thermique des peroxydes de type 1-4 qui régénère le composé de départ et fournit selon toute probabilité de l'oxygène ($^1\Delta_g$) est souvent plus facile que celle des peroxydes 9-10; elle peut s'effectuer dès la température ambiante dans certains cas.

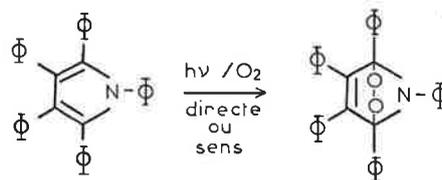
Exemples :



En série benzénique, il a été montré que les polyméthoxy-benzènes réagissent d'autant plus facilement par oxygénation photosensibilisée que leur potentiel de 1/2 vague d'oxydation [E 1/2 (oxyd)] est moins élevé (49). La formation des produits effectivement isolés a été interprétée par les diverses transformations que subirait un endoperoxyde intermédiaire instable (50).



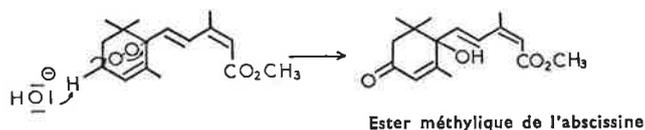
Chez les hétérocycles à cinq chaînons, comportant un ou deux hétéro-atomes, la cyclo-addition en 1-4 de l'oxygène sur les sommets carbonés est très générale et peut conduire à des endo-peroxydes très facilement dissociables, comme celui du pentaphénylpyrrole (29).



Les endoperoxydes 1-4 peuvent subir de nombreux réarrangements thermiques, chimiques, ou photochimiques, parmi lesquels on ne mentionnera que l'isomérisation en hydroxy-énone qui s'effectue facilement sous l'action des bases lorsque l'un des sommets oxygénés porte un

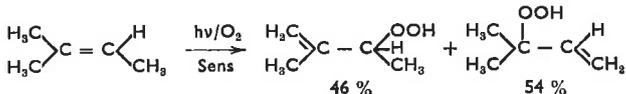
hydrogène et qui offre d'intéressantes possibilités synthétiques (voir 51).

Exemple :



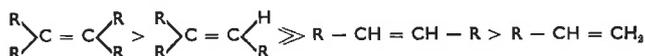
Cyclo-additions 1-3 : additions sur les mono-oléfines

L'oxygène singulet formé chimiquement ou photochimiquement réagit avec les mono-oléfines en donnant des hydroperoxydes allyliques avec migration complète de la double liaison (voir 15).



Dans le cas général d'oléfines non symétriques qui comportent différentes catégories d'atomes d'hydrogène en α la réaction peut aboutir à des mélanges plus ou moins complexes d'hydroperoxydes. Le méthyl-2 butène-2 conduit ainsi à deux hydroperoxydes, secondaire et tertiaire.

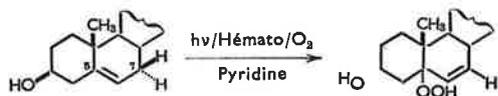
L'oxygène singulet se révèle là encore modérément électrophile et sensible au caractère nucléophile de la double liaison car les substituants alkyles accroissent notablement la réactivité des oléfines. L'ordre des réactivités est le suivant :



les oléfines di- et mono-alkylées s'avérant très peu réactives. D'autres substituants tels le groupement acétoxy peuvent réduire encore la réactivité. Par ailleurs, l'exemple du méthyl-2 butène-2 dénote l'absence d'une forte orientation dans le sens prévu par la règle de Markovnikoff.

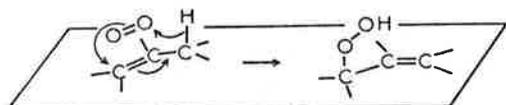
L'application de la réaction à des oléfines cycliques présentant une géométrie mieux définie que les précédentes a mis en évidence d'une part un effet stérique important, l'attaque de l'oxygène se produisant préférentiellement du côté le moins encombré de la molécule, et d'autre part, une exigence conformationnelle très marquée, l'attaque impliquant essentiellement le (ou les) hydrogène(s) qui peuvent adopter une orientation quasi-perpendiculaire au plan de la double liaison.

Ces deux caractéristiques sont bien mises en évidence par l'étude des cholestérols monodeutériés en position 7 qui montre que la réaction aboutit essentiellement à l'hydroperoxyde 5 α par abstraction de l'hydrogène situé en 7 α .



Les seuls hydrogènes qui peuvent se trouver approximativement orthogonaux par rapport au plan de la double liaison sont les hydrogènes axiaux en 4 β et 7 α , mais le premier, et l'hydroperoxyde 6 β qui lui correspondrait, sont soumis à une forte gêne stérique due au méthyle saturé sur le C.10.

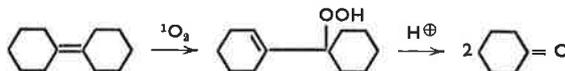
Ces considérations ont conduit à proposer un mécanisme d'addition qui implique un transfert cyclique *cis*, en une seule étape, analogue à celui qu'on



postule pour l'ène-synthèse. Toutefois d'autres hypothèses ont été émises, supposant le passage par une espèce intermédiaire, en particulier par un perépoxyde (peroxiranne) qui serait susceptible de justifier certains résultats inexplicables par le mécanisme cyclique de l'ène-synthèse (52, 53). Ce passage par un perépoxyde n'a cependant pas été établi de manière indiscutable jusqu'à présent.



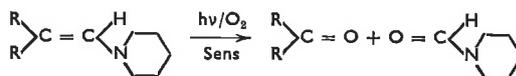
Parmi les transformations des hydroperoxydes allyliques ainsi formés, qui sont éventuellement applicables en synthèse, on peut mentionner, outre la réduction facile en alcools allyliques, l'isomérisation allylique du groupement OOH lui-même, la déshydratation en cétones α,β -éthyléniques et les réactions de clivage qui peuvent conduire à deux composés carbonyles



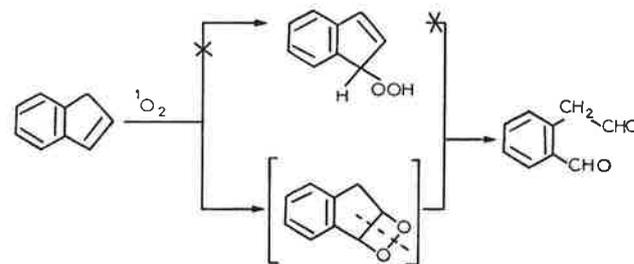
Cyclo-additions 1-2 : formation de dioxétannes-1,2 et coupure des oléfines

Il a été constaté dans divers cas que l'oxygénation photosensibilisée de dérivés oléfiniques pouvait aboutir directement à la formation de deux fragments carbonyles par un mécanisme différent du précédent.

La réaction peut présenter un intérêt préparatif comme avec les énamines (54, 55) :

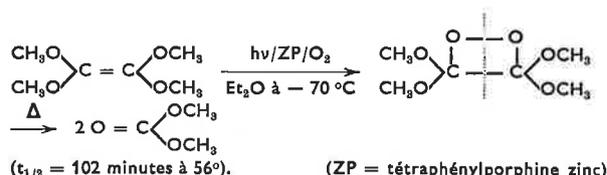


Le fait qu'elle se distingue de la précédente est démontré par le comportement de l'indène qui est scindé en homophthalaldéhyde par oxygénation photo-sensibilisée, dans des conditions où l'hydroperoxyde allylique correspondant, préparé par ailleurs, se révèle stable (56).

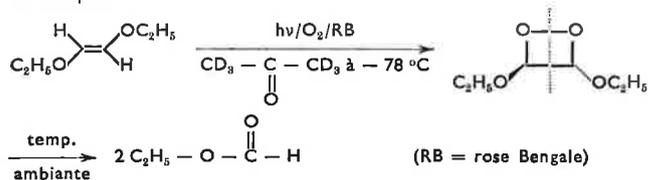


L'homophthalaldéhyde est par suite supposée provenir de la scission d'un dioxétanne instable, bien que d'autres interprétations puissent également être proposées.

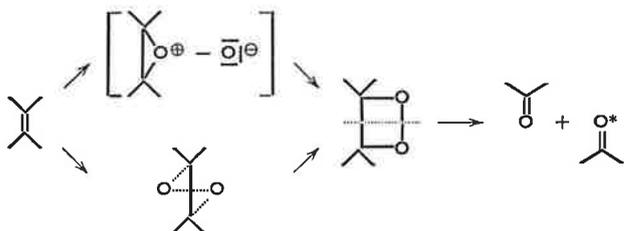
La formation de dioxétannes-1,2 comme produits primaires de certaines oxygénations photosensibilisées est toutefois maintenant bien établie par leur isolement dans de nombreux cas de mono-oléfines dépourvues d'hydrogène en α mais comportant en position vinylique un hétéro-atome [O, S (57)] ou un groupement aryle. Ainsi un dioxétanne relativement stable a été obtenu par photo-oxygénation du tétraméthoxy-éthylène (58) :



Il a de plus été montré dans le cas des diéthoxy-1,2 éthylènes *cis* et *trans* que la fixation d'O₂ s'effectuait avec rétention de configuration, ce qui élimine un mécanisme biradicalaire d'addition en deux étapes (59) : Exemple

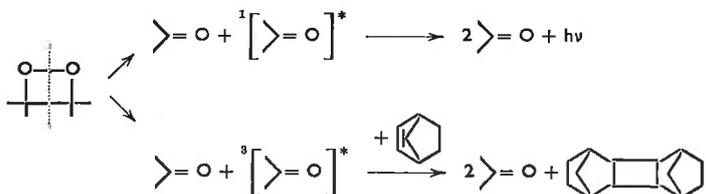


La réaction est par suite considérée comme une cyclo-addition concertée d'oxygène, qui d'après les règles de conservation de symétrie des orbitales serait suprafaciale pour l'un des composés et antarafaciale pour l'autre (c'est-à-dire du type $\pi_{2s} + \pi_{2a}$), mais les données dont on dispose à l'heure actuelle sont insuffisantes pour exclure complètement la possibilité que la formation d'un perépoxyde précède celle du dioxétanne plus stable.



La décomposition thermique des dioxétannes-1,2 est une réaction particulièrement intéressante car elle s'accompagne de luminescence. Du fait du contenu énergétique élevé de la molécule, l'un des deux fragments carbonylés se trouve en effet libéré dans un état électroniquement excité et peut alors se désactiver, soit par émission lumineuse, soit par transfert d'énergie électronique à une autre molécule, induisant chez celle-ci une transformation habituellement photochimique (photochimie sans lumière).

Ainsi le tétraméthyl dioxétanne-1,2 fournit par scission thermique une molécule d'acétone dans son état fondamental et une molécule d'acétone excitée. Des résultats récents (60, 61) indiquent qu'à côté d'une fraction très minoritaire (< 1 %) d'état singulet (dont on peut observer la désactivation par fluorescence), l'acétone excitée se trouverait essentiellement libérée à l'état triplet, par un mécanisme autocatalytique en chaînes. On constate effectivement que cette acétone à l'état triplet peut, par transfert d'énergie électronique, exciter la fluorescence du dibromo-9,10 anthracène (par transfert triplet → singulet) ou la phosphorescence du biacétyle (par transfert triplet → triplet). Elle peut également sensibiliser la dimérisation du norbornène, réaction typiquement photochimique et connue pour résulter d'un transfert triplet → triplet du sensibilisateur à l'oléfine.



On a constaté de même que la scission thermique à l'obscurité du triméthyl dioxétanne-1,2 peut sensibiliser l'isomérisation du *trans* stilbène en *cis* stilbène, réaction photochimique classique (62).

Une telle libération d'un fragment excité par décomposition d'une molécule à l'état fondamental présente un intérêt théorique certain, en même temps

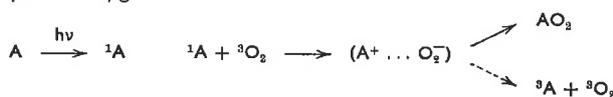
qu'elle vient confirmer le rôle déterminant que doivent jouer les dioxétannes dans de nombreuses réactions chimiluminescentes ou bioluminescentes. Ces composés, qui se comportent comme des « réservoirs d'énergie », font par suite l'objet d'actives recherches dont la discussion dépasserait le cadre de cet exposé.

Photo-oxygénations n'impliquant pas l'oxygène singulet

Ainsi qu'on l'a signalé dans l'introduction, des observations expérimentales récentes suggèrent que, dans certains cas particuliers, la photo-oxygénation n'implique pas une addition de l'oxygène singulet sur le substrat à l'état fondamental, selon $A + {}^1O_2 \rightarrow AO_2$, mais s'effectue par un autre processus.

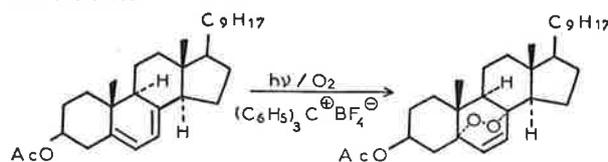
Avec le diphenyl-1,3 isobenzofuranne et ses analogues, composés très facilement oxydables et à hauts rendements de fluorescence, on a conclu d'une étude cinétique (63) qu'un second mécanisme, consistant en une addition d'oxygène fondamental triplet sur le substrat excité à l'état singulet est en concurrence avec le mécanisme général d'addition d' 1O_2 (${}^1\Delta_g$). Ce second mécanisme dominerait aux faibles concentrations en substrat, où l'on constate que le rendement quantique Φ_{AO_2} devient indépendant de [A] et n'est pas sensiblement modifié par addition d'azulène, désactivateur classique des états triplets.

La fixation d'oxygène s'effectuerait alors, non pas par une cyclo-addition concertée, mais par l'intermédiaire d'un complexe de transfert de charge, tel que ceux qui sont postulés dans la désactivation de la fluorescence par l'oxygène.

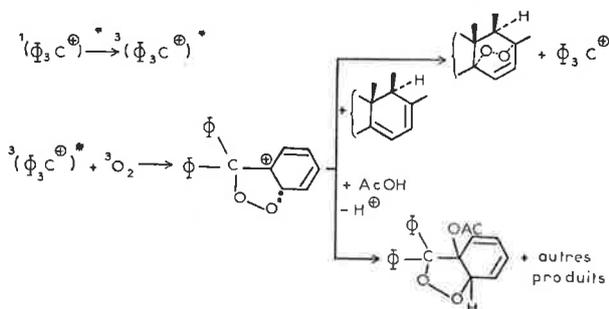


Tout autre est apparemment le mécanisme de certaines photo-oxygénations de diènes catalysées par le tétrafluoroborate de trityle qui ont été décrites dernièrement (64).

L'irradiation par une lampe à tungstène d'une solution d'acétate d'ergostéryle en CH₂Cl₂ contenant (C₆H₅)₃C⁺BF₄⁻ et maintenue à -78° conduit en rendement quantitatif au même endopéroxyde que la photo-oxygénation classique, sensibilisée par le rose Bengale, toutefois la comparaison avec l'acétate de lumistéryle, montre que les réactivités relatives des deux acétates sont très différentes dans les deux sortes de conditions.



On en conclut par suite à l'intervention d'un nouveau type de photo-oxygénation. Le radical trityle ne semblant pas être le catalyseur d'oxygénation, il est supposé que celui-ci est un cation-diradical peroxy formé intermédiairement par fixation d'oxygène. Ce



di-radical peroxy transférerait son oxygène au diène en régénérant le cation.

On peut remarquer que cette hypothèse s'accorde bien avec l'observation (65) selon laquelle la photolyse, sous l'action de la lumière visible et en présence d'oxygène, du cation triphényl-carbénium lui-même, en solution dans l'acide acétique aqueux, fournit à côté d'autres produits un endoperoxyde dihydrobenzénique acétoxylé, qui pourrait dériver du même cation diradical peroxy par cyclisation et fixation d'acide acétique. Une confrontation de cette nouvelle réaction, qui implique selon toute probabilité l'oxygène triplet, avec la photooxygénation classique sur d'autres types de substrats ne manquerait pas de se révéler instructive.

Bibliographie

- (1) K. Gollnick et G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.*, 1964, **9**, 507.
- (2) Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *C.R. Acad. Sci.*, 1926, **182**, 1584.
- (3) A. Schönberg, *Ann. Chem.*, 1935, **518**, 299.
- (4) A. Terenin, *Acta Physicochim.* (U.S.S.R.), 1943, **18**, 210.
- (5) G. O. Schenck, *Naturwiss.*, 1948, **35**, 28.
- (6) H. Kautsky, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 216.
- (7) B. Schnuriger et J. Bourdon, *Photochim. Photobiol.*, 1968, **8**, 361.
- (8) A. U. Khan et M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2105 et 1964, **40**, 605.
- (9) S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo et H. Witzke, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 1769.
- (10) C. S. Foote et S. Wexler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3879.
- (11) E. J. Corey et W. C. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3881.
- (12) K. Gollnick et G. O. Schenck, dans « 1-4 Cycloaddition Reactions », Ed. J. Hamer, Academic Press, New York, 1967, 255.
- (13) K. Gollnick, *Advances in Photochemistry*, Interscience Pub., 1968, Vol. 6, 1.
- (14) C. S. Foote, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 104.
- (15) R. W. Denny et A. Nickon, *Organic Reactions*, J. Wiley and Sons, 1973, **20**, 133.
- (16) J. W. Hastings et T. Wilson, *Photophysiology*, 1970, **5**, 49.
- (17) R. P. Wayne, *Advances in Photochemistry*, Interscience Pub., 1969, **7**, 311.
- (18) D. R. Kearns, *Chem. Rev.*, 1971, **71**, 395.
- (19) D. R. Kearns, A. U. Khan, C. K. Duncan et A. H. Maki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1039.
- (20) E. Wasserman, V. J. Kuck, W. M. Delavan et W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1041.
- (21) D. Evans, *Chem. Comm.*, 1969, p. 367.
- (22) E. McKeown et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, (B), 1966, p. 1040.
- (23) R. W. Murray et M. L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5358.
- (24) P. D. Bartlett et G. D. Mendenhall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 210.
- (25) A. P. Schaap et P. D. Bartlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6055.
- (26) M. E. Brennan, *Chem. Comm.*, 1970, p. 956.
- (27) R. W. Murray, W. C. Lumma Jr. et J. W. Pin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3205.
- (28) J. Rigaudy, C. Delétang et J. J. Basselier, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, **263**, série C, 1435.
- (29) J. Rigaudy, D. Maurette et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, série C, 1553.
- (30) Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *C.R. Acad. Sci.*, 1967, **265**, série C, 310.
- (31) H. H. Wasserman, J. R. Scheffer et J. L. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4991.
- (32) J. Rigaudy, R. Dupont et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **269**, série C, 416.
- (33) R. P. Steer, K. R. Darnall et J. N. Pitts, *Tetrah. Lett.*, 1969, p. 3765.
- (34) J. P. Collman, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 136.
- (35) J. W. Peters, J. N. Pitts Jr., I. Rosenthal et H. Fuhr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4348.
- (36) E. A. Mayeda et A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6223.
- (37) J. R. Scheffer et M. D. Ouchi, *Tetrah. Lett.*, 1970, p. 233.
- (38) D. R. Kearns et A. U. Khan, *Photochem. Photobiol.*, 1961, **10**, 193.
- (39) P. B. Merkel et D. R. Kearns, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **12**, 120. *Ibid.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1029.
- (40) P. B. Merkel et D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1029 et 7244. Voir aussi pour CS₂ : C. S. Foote, E. R. Peterson et Kyu-Wang-Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1032.
- (41) P. B. Merkel, R. Nilsson et D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1030.
- (42) C. Ouannès et T. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 6527.
- (43) R. S. Atkinson, D. R. G. Brimage et R. S. Davidson, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, p. 960.
- (44) D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6554.
- (45) G. Rio et J. Berthelot, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, p. 1664.
- (46) J. Rigaudy, *Pure and Applied Chem.*, 1968, **16**, 169.
- (47) J. Rigaudy, F. Gobert et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274**, série C, 541.
- (48) J. Rigaudy, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **271**, série C, 1258.
- (49) H. H. Wasserman et D. L. Larsen, *Chem. Comm.*, 1972, p. 253. H. Hart et A. Oku, *Chem. Comm.*, 1972, p. 254.
- (50) I. Saito, M. Imuta et T. Matsuura, *Tetrahedron*, 1972, **28**, 5307.
- (51) *Ibid.*, 5313.
- (52) M. Mousseron-Canet, J. C. Mani, J. P. Dalle et J. L. Olivé, *Bull. Soc. Chim.*, 1966, p. 3874.
- (53) N. M. Hasty et D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3380.
- (54) L. M. Stephenson, D. E. McLure et P. K. Sysak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7888.
- (55) C. S. Foote et J. Wei-Ping-Lin, *Tetrah. Lett.*, 1968, p. 3267.
- (56) J. E. Huber, *Tetrah. Lett.*, 1968, p. 3271.
- (57) W. Fenical, D. R. Kearns et P. Radlick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3396.
- (58) W. Adam et Ju-Chao-Liu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1206.
- (59) S. Mazur et C. S. Foote, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3225.
- (60) P. D. Bartlett et A. P. Schaap, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3223.
- (61) N. J. Turro et P. Lechtken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2886.
- (62) P. Lechtken, A. Yekta et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3027.
- (63) E. H. White, J. Wiecko et D. F. Roswell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5194.
- (64) J. Olmsted III et T. Akashah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6211.
- (65) D. H. R. Barton, G. Leclerc, P. D. Magnus et I. D. Menzies, *Chem. Comm.*, 1972, p. 447.
- (66) E. E. Van Tamelen et T. M. Cole Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4123.