

POLARISATION NUCLEAIRE INDUITE CHIMIQUEMENT

DECOMPOSITION THERMIQUE DU PERACIDE DODECAÑOIQUE DANS L'HEXACHLOROACETONE†

M. GRUSELLE

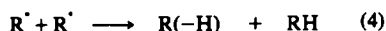
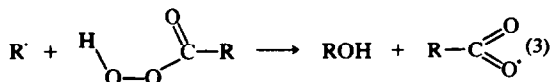
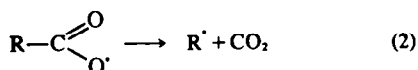
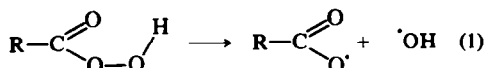
C.N.R.S., Groupe de Recherche No. 12, 2 rue H. Dunant, 94—Thiais, France

(Received in France 11 October 1974; Received in the UK for publication 24 March 1975)

Abstract—Undecyl chloride formed by decomposition of peridodecanoic acid in hexachloroacetone showed CIDNP signals. Thermal decomposition of aliphatic peracids was studied by this way. The first step is the formation of a singlet radical pair of undecyl and hydroxyl radicals which do not recombine into ROH and give exclusively transfer on the solvent.

Résumé—Le chlorure d'undécyle formé par décomposition du peracide dodécanoïque dans l'hexachloroacétone présente un spectre de polarisation nucléaire induite chimiquement, ce qui a permis d'étudier la décomposition thermique des peracides aliphatiques. La première étape de la réaction est la formation d'une paire de radicaux (R', 'OH) dans l'état singulet. Ces radicaux ne se recombinent pas pour donner de l'alcool, mais réagissent exclusivement par transfert sur le solvant.

L'interprétation des phénomènes de polarisation nucléaire induite chimiquement,‡ que l'on observe parfois en suivant par RMN des réactions où interviennent des entités radicalaires, apporte des informations sur le mécanisme de ces réactions. La décomposition thermique des peroxydes d'acyle conduit à des produits présentant un spectre de P(A)NIC.^{1,2} Nous présentons ici le résultat de l'étude de la décomposition thermique du peracide dodécanoïque dans l'hexachloroacétone§. Des travaux antérieurs^{3,4} ont montré que dans certaines conditions expérimentales, les peracides aliphatiques se décomposent suivant un mécanisme radicalaire en chaîne pour conduire aux alcools:



Dans ce processus, l'alcool est formé par substitution homolytique du radical alkyle R' sur l'oxygène peroxydique. Cependant il peut également provenir de la recombinaison des radicaux alkyle (R') et hydroxyle ('OH) formés dans l'étape d'amorçage (1) + (2).

Ainsi par l'étude en RMN du proton des produits de décomposition thermique du peracide dodécanoïque, nous nous sommes proposés de répondre aux deux questions. La paire de radicaux R', 'OH existe-t-elle? Si

oui, à quels types de réactions les radicaux de cette paire conduisent-ils; substitution homolytique ou recombinaison? De plus comme les peracides et les peroxydes d'acyle ont en commun un enchainement peroxydique, nous avons étudié comparativement les effets de P(A)NIC obtenus dans les deux cas.

Décomposition du peracide dodécanoïque dans l'hexachloroacétone

Nous avons utilisé l'HCA comme solvant pour les raisons suivantes: il ne donne pas de signal en RMN, il a un point d'ébullition élevé (Eb₇₆₀ 202°C), il peut servir d'agent de transfert aux radicaux formés dans la solution. Cependant ce solvant a un inconvénient; l'analyse du mélange réactionnel est assez difficile, en particulier au niveau des produits légers (undécène, chloroforme, etc.), car des impuretés de ce solvant ont souvent des temps de rétention voisins de ceux de ces produits.

Décomposition du peracide dodécanoïque. En solution 0.1 ML⁻¹ dans l'HCA à 150°C, la décomposition est complète en 5 min. Les résultats de l'analyse du mélange réactionnel résultant de la décomposition du peracide sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Produits de décomposition du peracide dodécanoïque dans HCA à 150°

produit mole/mole RCO ₃ H	[RCO ₃ H] ₀ ML ⁻¹		Identification et dosage
	0.1	0.5	
R-Cl	0.15	0.14	CPG
H ₂ O	0.17	non dosé	Karl Fischer
RCO ₂ H	0.83	0.83	CPG sous forme ester méthylique
R(-H)	traces	traces	CPG
H-CCl ₃	traces	0.01	CPG
R-X*	non dosé	non dosé	RMN

*X = CCl₃ ou CCl₂COCCl₃.

†Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat d'Etat de M. Gruselle enregistrée au CNRS sous le No. A0 8007.

‡P(A)NIC.

§HCA.

Nous constatons que, dans les conditions réactionnelles utilisées, il ne se forme pas d'undécanol, ce qui indique que le cours de la réaction est différent de celui observé dans les hydrocarbures saturés à l'ébullition.⁴

Le spectre de polarisation nucléaire est enregistré à l'aide d'un spectromètre à 60 Mhz. (Fig 1, Tableau 2). Le spectre est enregistré après 30 sec à 150°C. La concentration initiale en peracide est de 0.1M.

Les différents signaux, a, b, c, d, f, sont attribués en fonction de leur déplacement chimique, par référence au spectre des produits identifiés en fin de réaction. Les maximums de polarisation des signaux d, e, f apparaissent à des temps voisins. Les courbes de retour à l'équilibre ont la même forme, ce retour est beaucoup plus lent pour le signal a. Nous constatons que le maximum de polarisation du signal d augmente avec la température et se déplace vers les temps faibles. Ce résultat indique une formation du chlorure d'undécyle plus complète et plus rapide lorsque la température s'élève. Nous constatons que l'intensité maximum de la polarisation pour le signal d, $Imn_{(D)}$, varie de façon linéaire avec la concentration

initiale (B_0 en peracide $Imn_{(D)} = cB_0$). Nous discuterons ce résultat dans l'interprétation du mécanisme de décomposition du peracide dans l'HCA.

Décomposition du peroxyde de dodécyle dans l'HCA. Les produits formés diffèrent sensiblement de ceux obtenus à partir du peracide. Nous avons identifié en CPG: l'undécène, l'undécane, le docosane et le chlorure d'undécyle.

Le spectre de P(A)NIC est donné dans la Fig 2 et explicité par le Tableau 3. Le spectre est enregistré après 30 sec à 130°C, la concentration initiale en peroxyde est 0.1M.

Ce spectre de P(A)NIC est semblable à celui obtenu par Kaptein¹ pour le peroxyde de butyryle et par Ward² pour le peroxyde de dodécyle en solution dans l'ortho dichloro benzène en présence de donneur d'halogène. Il nous a semblé intéressant de répéter les expériences de Ward² en utilisant l'HCA comme donneur d'halogène. Ces résultats sont portés dans les Figs 3 et 4.

Ils montrent que dès l'addition de faible quantité d'HCA, il apparaît un spectre de polarisation pour le

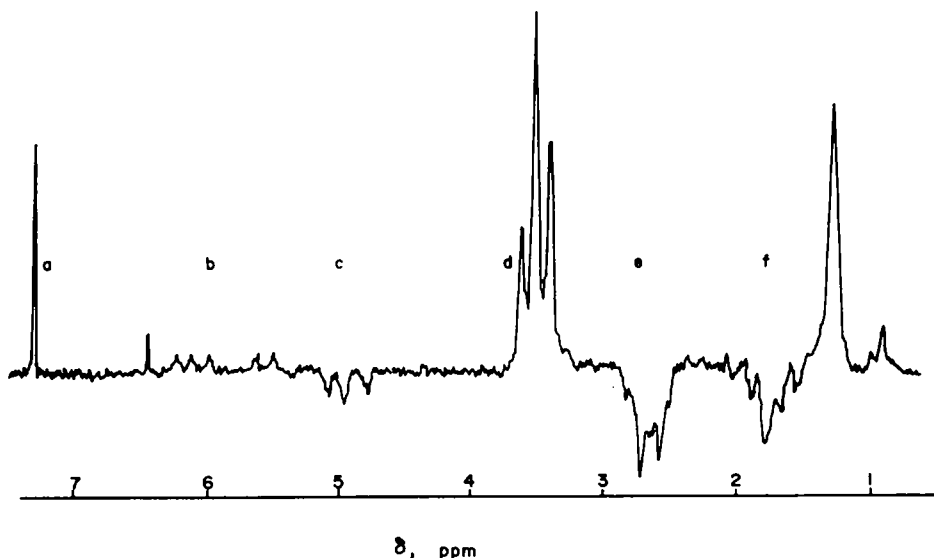


Fig. 1. Décomposition du peracide dodécanoïque dans HCA à 150°C. Spectre de polarisation nucléaire induite chimiquement.

Tableau 2. Analyse du spectre de polarisation nucléaire observé lors de la décomposition du peracide dodécanoïque dans HCA

Déplacement chimique en ppm	nature du signal	Polarisation	Produits	$\frac{Imn - Imn_0}{Imn_0}$
a—7.3	Singulet	A net	$H^* - CCl_3$	
b—5.8	Multiplet	A net	$H^*_b = H^*_c$	faible*
c,c'—4.95, 5.05	Multiplet	E net	$C_9H_{19} - H^*_c$	
d—3.5	Triplet $J = 6.5$ cps	A net	$R - CH_2 - CH_2^*Cl$	80
e—2.75	Multiplet	E net	$R - CH_2 - CH_2^*X$	
f—1.8	Multiplet	E net	$R - CH_2 - CH_2Cl$	10

X = CCl_3 ou CCl_3COCCL_3 ; et R = $CH_3(CH_2)_8 -$

Les astérisques indiquent les protons polarisés.

*Seule la partie c, c' du spectre contient les raies attendues pour les 3 protons éthyléniques de l'undécène. La faible intensité du signal ne nous a pas permis de mettre clairement en évidence toutes les raies de H_b .

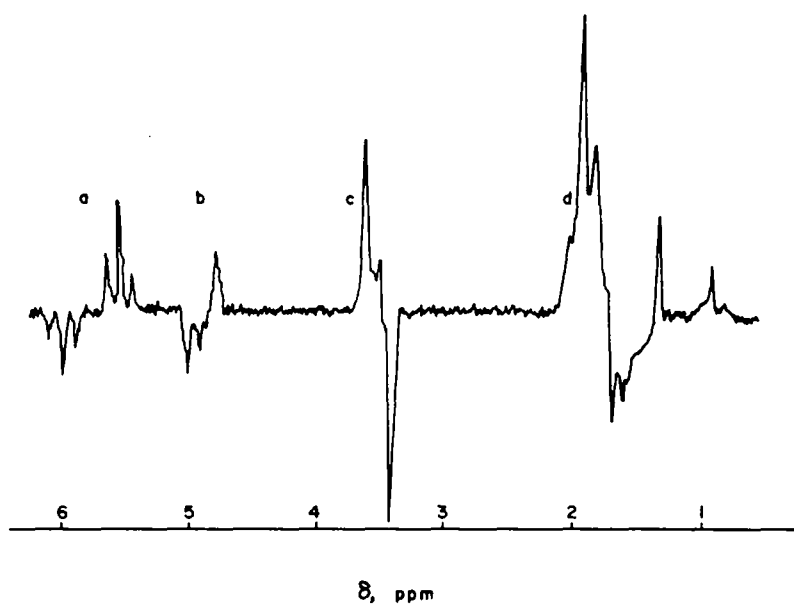


Fig. 2. Décomposition du peroxyde de dodécyle dans HCA à 130°C: spectre de polarisation nucléaire induite chimiquement.

Tableau 3. Analyse du spectre de P(A)NIC observé lors de la décomposition du peroxyde de dodécyle dans HCA

Déplacement chimique en ppm	Nature du Signal	Polarisation	Produits
a 5.8	Multiplet partie a du spectre abb'	E/A	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \begin{array}{c} \text{H}_a^* \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{H}_b^* \quad \text{H}_c^* \end{array}$
b 5.0 4.90	Multiplet partie b,b' du spectre abb'	E/A	
c 3.5	Triplet J = 6.5 cps	A/E	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$
d 1.8	Multiplet	A/E	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9 \dot{\text{C}}\text{H}\text{CH}_2\text{Cl}$

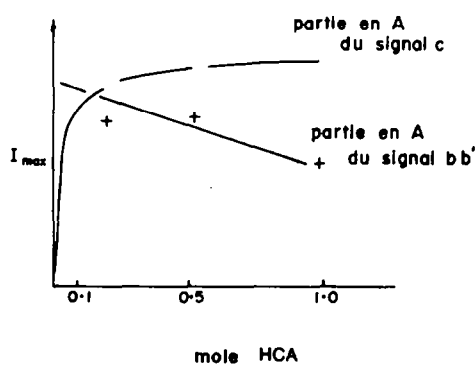
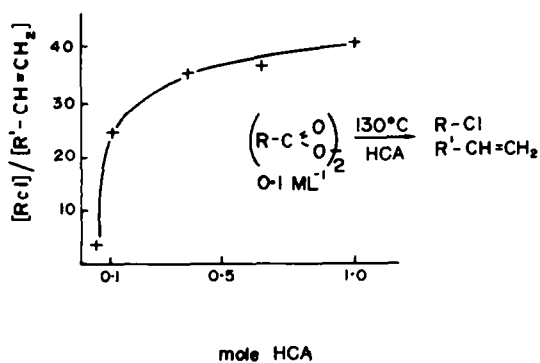


Fig. 3. Décomposition du peroxyde de dodécyle dans HCA à 130°C: évolution des quantités relatives de chlorure d'undécyle et d'undécène-1 en fonction de la concentration en HCA.

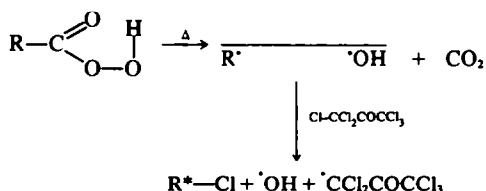
Fig. 4. Décomposition du peroxyde de dodécyle dans HCA à 130°C: variation de I_{\max} pour les signaux bb' et c en fonction de la concentration en HCA.

chlorure d'undécyle, Celui-ci étant formé en quantité appréciable par rapport à l'undécène. L'HCA est bien un agent de transfert d'halogène efficace pour les radicaux alkyles.[†]

DISCUSSION

La décomposition thermique du peracide dodécanoïque et du peroxyde de dodécyle, étudiée dans l'hexachloroacétone, conduit, entre autres, au chlorure d'undécyle polarisé, ce qui indique le passage par une paire radicalaire au cours du chemin réactionnel: l'effet multiplet obtenu dans le cas du peroxyde suggère, comme l'ont montré Kaptein¹ et Ward,² la présence d'une paire symétrique ($R^{\cdot} R^{\cdot}$). Par contre, l'effet net obtenu dans le cas du peracide est en faveur d'une paire dissymétrique, l'un des éléments de cette paire étant le radical undécyle.

Pour expliquer la polarisation du chlorure d'undécyle formé au cours de la décomposition thermique du peracide, nous proposons le mécanisme suivant par analogie avec le peroxyde de diacycle.^{1,2}



Nous pensons que le décarboxylation est rapide par rapport à la rupture oxygène-oxygène car des résultats relevés dans la littérature montrent⁶ que pour $\text{R} > \text{CH}_3$ la vitesse de décarboxylation est supérieure à la vitesse de diffusion. Certains auteurs^{7,8} parlent même d'une rupture concertée des liaisons O-O et C-C.

Analyse qualitative du phénomène

Nous allons appliquer les règles de Kaptein¹ pour l'effet net en fonction du mécanisme proposé, et comparer les prévisions aux résultats.

$$\Gamma_{\text{net}} = \mu \epsilon \Delta g \cdot A_i \begin{cases} \text{si } \Gamma_{\text{net}} > 0 \Rightarrow A \\ \text{si } \Gamma_{\text{net}} < 0 \Rightarrow E. \end{cases}$$

Considérons chacun de ces éléments pour la réaction considérée.

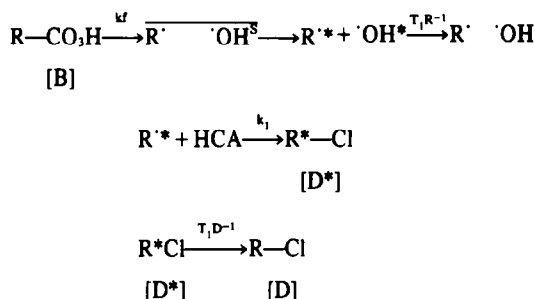
Nous prenons $\mu < 0$ (nous faisons l'hypothèse que la paire est formée dans l'état singulet; décomposition thermique); $\epsilon < 0$ ($\text{R}-\text{Cl}$ est formé dans une étape de transfert, donc à partir d'un radical qui diffuse de la paire); $\Delta g < 0$: $g \cdot \text{R}^{\cdot} = 2.0026$,¹ et $g \cdot \text{OH}^{\cdot} = 2.0094$.⁹ A_i , pour $\text{RCH}_2 - 23$ gauss,¹⁰ et A_j pour $\text{R}'\text{CH}-\text{CH}_2 = +33$ gauss.¹⁰

Ainsi $\Gamma_{\text{net}} > 0$ pour les CH_2 en α du chlore, et $\Gamma_{\text{net}} < 0$ pour les CH_2 en β du chlore. Le résultat expérimental (Fig 1 et Tableau 2) est en accord avec la prévision. Le mécanisme proposé est donc plausible.

Analyse quantitative

Nous avons observé (Tableau 1) que la concentration en $\text{R}-\text{Cl}$ de même que l'intensité maximum de polarisation

est proportionnelle à la concentration initiale en peracide. Le schéma cinétique pour la formation du chlorure d'undécyle polarisé s'écrit:



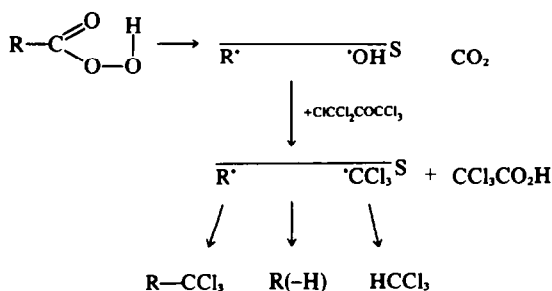
L'intensité maximum de polarisation I pour une transition $m \rightarrow n$ du produit D s'écrit selon Kaptein¹

$$\frac{I_{mn} D - I_{mn0} D}{I_{mn0} D} = V_{mn}(D) T_1 D \frac{k_1}{k_1 + T_1 R^{-1}} \cdot \frac{k_f B_r}{0.15(B_0 - B_r)}$$

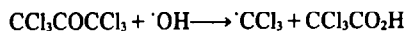
avec I_{mn0} = intensité de la transition pour le produit non polarisé; B_r = concentration du précurseur au temps t' où la polarisation est maximum. $I_{mn0} D \ll I_{mn} D$ (voir Tableau 2) et $I_{mn0} D = \alpha \cdot B_0$ (voir Tableau 1). α est constant puisque le rendement relatif en chlorure est indépendant de la concentration initiale en peracide. Ainsi en posant $V_{mn}(D) T_1 D [k_1 / (k_1 + T_1 R^{-1})] \times k_f = A$; nous obtenons $I_{mn} D = A \alpha B_0 B_r / (B_0 - B_r) \cdot 0.15$. Nous observons que $I_{mn} D = c B_0$, cette condition est réalisée si B_r est proportionnel à B_0 . Ce résultat traduit bien que le chlorure d'undécyle est formé par un mécanisme dont l'étape déterminante est monomoléculaire par rapport au peracide.

Les autres signaux de polarisation

Le signal le plus surprenant est celui que nous avons attribué au chloroforme. Ce signal est un des plus intenses Fig 1. Il n'est pas observé pour le peroxyde de dodécyle, aussi nous pensons qu'il s'agit d'un phénomène lié à la présence du radical hydroxyle dans la paire initiale. Pour expliquer la formation du chloroforme, nous proposons le mécanisme suivant:



L'addition du OH^{\cdot} sur carbonyle de l'HCA avec élimination de CCl_3 selon:



peut être rapproché de réactions connues d'addition élimination sur les cétones.¹¹

La prévision donnée par les règles de Kaptein¹ est en accord avec la nature des signaux observés pour $\text{H}-\text{CCl}_3$ et $\text{R}-\text{CCl}_3$ (noté R-X). Kaptein a proposé ce type de paire

[†]La constante de vitesse pour la réaction $\text{CH}_3 + \text{Cl}-\text{CCl}_2\text{COCCl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CCl}_2\text{COCCl}_2$ a été mesurée à 110°C, elle est égale à $2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

lors de la décomposition de peroxyde de diacyl en présence de Br-CCl_3 ¹² lorsque la concentration en Br-CCl_3 est grande dans le milieu. Cependant la faible polarisation sur l'undécène ne nous permet pas de conclure avec certitude sur l'existence de la paire ($\text{R}^\cdot \text{CCl}_3$). De plus dans l'hypothèse que nous formulons, le sens des signaux de l'undécène doit être inverse de celui que nous observons.

En fait il semble (Tableau I) que la grande majorité des radicaux hydroxyle arrache un hydrogène dans le milieu ce qui expliquerait la présence d'eau en fin de réaction.

CONCLUSIONS

Ce travail nous a permis de mettre en évidence la formation d'une paire de radicaux dissymétrique, dans un état singulet lors de la décomposition thermique du peracide dodécanoïque. Les éléments de cette paire sont les radicaux undécyle et hydroxyle. Nous avons identifié avec précision le chlorure d'undécyle qui est le produit de transfert du radical undécyle sur l'HCA. Nous pensons que le radical hydroxyle arrache un hydrogène dans le milieu, ou provoque des fragmentations des molécules du solvant conduisant à une nouvelle paire de radicaux.

Les radicaux R^\cdot et OH^\cdot ne se recombinent pas, le radical R^\cdot donne une réaction de transfert sur le solvant; si celui-ci est un mauvais agent de transfert, par exemple le cyclohexane, le radical R^\cdot réagit de façon compétitive avec le peracide pour induire des décompositions en chaîne.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des peroxydes

Peracide dodécanoïque est préparé par la méthode de Swern.¹⁴ Sa pureté est déterminée par indice de peroxyde (Ip) (Ip théorique = 74000; Ip trouvé: 74000). *Peroxyde de dodécyle* est un produit commercial, il se présente sous forme d'une pâte avec de l'eau. Après l'avoir dissous dans de l'éther diéthylique et séché, le solvant est évaporé; le résidu est recristallisé dans le pentane.

Solvant

L'HCA est un produit commercial, il est purifié par distillation. On recueille la fraction qui passe à 84°C sous 15 mm/Hg.

Décomposition et dosage quantitatif

Les décompositions sont effectuées en solution dans l'HCA. La vitesse de disparition du peracide est mesurée en suivant l'indice

de peroxyde de la solution au cours du temps. L'analyse quantitative est réalisée par CPG après transformation de l'acide en ester méthylique (par le méthanol- BF_3 , 10 min à 120°C). Les dosages des constituants du mélange réactionnel ont été effectués en CPG après avoir déterminé les coefficients de réponse, par rapport au décanoate de méthyle utilisé comme témoin interne. Conditions d'analyse chromatographique; colonne SE 30, 4 m. 1/8", gaz N_2 (2 Kg/cm²), injecteur, 210°C; colonne, 190°C; Ordre d'élution: décanoate de méthyle, chlorure d'undécyle, dodécanoate de méthyle. Colonne SE 30, 4 m. 1/8", gaz N_2 (2Kg/cm²); injecteur, 110°C; colonne, 80°C. Le témoin interne est l'acétone, le coefficient de réponse du chloroforme est déterminé préalablement. Colonne SE 30, 4 m. 1/8", gaz N_2 (2 Kg/cm²); injecteur, 200°C; colonne, 120°C + 2°C par minute jusqu'à 200°C; Ordre d'élution; undécène, undécane, chlorure d'undécyle.

Spectres de polarisation nucléaire

Ils sont enregistrés sur un spectromètre Varian A 60; les intensités des signaux sont suivis au cours du temps à l'aide d'un répéteur Varian C 1024.

Remerciements—Nous remercions vivement Mme R. Briere (CEN, Grenoble) et M. D. Lefort pour les discussions fructueuses que nous avons eues, et Mme M. Heintz (Ingénieur au CNRS) pour sa participation active à la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Kaptein, dans *Chemically-Induced Magnetic Polarisation*, p. 137. Wiley-Interscience, New York, (1973).
- ²R. A. Cooper, R. G. Lawler et H. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 545 (1972).
- ³D. Lefort, C. Paquot et J. Sorba, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1385 (1959).
- ⁴D. Lefort, J. Sorba et D. Rouillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2219 (1961).
- ⁵D. M. Tomkinson, J. P. Galvin et H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.* **68**, 545 (1972).
- ⁶M. Szwarc, dans *Peroxide Reactions Mechanisms*, p. 153 Wiley-Intersciences, New York (1962).
- ⁷P. D. Bartlett et R. R. Hiatt, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1398 (1958).
- ⁸J. P. Lorand et P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3294 (1966).
- ⁹H. Fischer, dans *Magnetic Properties of Free Radicals*, Landolt-Börnstein, group II, vol I, Ed. K. H. Hellwege, Springer, Berlin, 1965.
- ¹⁰R. W. Fessenden et R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147, 1963.
- ¹¹R. A. Jackson, *Advances in Free Radical Chemistry*, 3, 258.
- ¹²R. Kaptein, F. W. Verheus et L. J. Oosterhoff, *Chem. Comm.* 877 (1971).
- ¹³L. S. Silbert, E. Siegel et D. Swern, *J. Org. Chem.* **27**, 1336 (1962),