

POLARISATION NUCLEAIRE INDUITE CHIMIQUEMENT: ETUDE DU MECANISME DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE PERACIDES DANS L'HEXACHLOROACETONE

M. GRUSELLE et J. Y. NEDELEC*

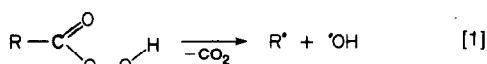
GR No. 12 C.N.R.S., 2 Rue H. Dunant, 94320-Thiais, France

(Received in France 3 May 1977; received in the UK for publication 25 November 1977)

Résumé—L'étude de la décomposition thermique de peracides RCO_3H dans l'hexachloroacétone montre que la paire responsable des signaux de polarisation nucléaire observés sur les produits formés n'est pas R^\cdotOH mais $\text{R}^\cdot\text{CCl}_3$.

Abstract—The study of peracids thermal decomposition in hexachloroacetone shows that the pair which originates CIDNP signals on the obtained products is not R^\cdotOH but $\text{R}^\cdot\text{CCl}_3$.

Nous avons montré précédemment¹ que la décomposition thermique des peracides aliphatiques dans un hydrocarbure saturé à l'ébullition, se déroule selon un mécanisme radicalaire en chaîne:



Ne pouvant exclure la possibilité de formation de l'alcool par recombinaison de R^\cdot et $\cdot\text{OH}$, nous voulions savoir si ces deux radicaux peuvent former une paire comme dans le cas de deux radicaux alkyle résultant de la décarboxylation d'un peroxyde de diacyl² et si oui, à quels types de réactions conduisent les radicaux de cette paire.

Dans un premier travail³ nous avons montré que, en solution dans l'hexachloroacétone (HCA), le peracide dodécanoïque conduit, par décomposition thermique, à des produits présentant un spectre de P(a)NIC ¹H, notamment le chlorure $\text{R}-\text{Cl}$ et le chloroforme.

La nature des effets observés nous a amenés à supposer l'existence, sur le chemin réactionnel conduisant aux produits, de deux paires de radicaux R^\cdotOH et $\text{R}^\cdot\text{CCl}_3$, formées dans l'état singulet, la seconde paire résultant d'une réaction de la première sur le solvant HCA.

Deux arguments, au moins, sont en défaveur d'une contribution de la paire R^\cdotOH aux phénomènes de polarisation observés:

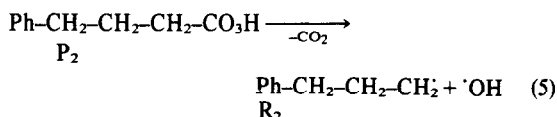
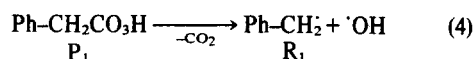
—on n'identifie pas d'alcool ROH pouvant être le produit de recombinaison des radicaux R^\cdot et $\cdot\text{OH}$.

—le radical hydroxyle a probablement un temps de relaxation spin-spin (T_2) très court,[†] ce qui doit entraîner la perte de corrélation des spins électroniques de la paire R^\cdotOH , si elle existe.

Nous avons repris cette étude en choisissant des peracides qui conduisent à des spectres de polarisation dont l'analyse nous permette de préciser sans ambiguïté

la nature de la paire responsable du phénomène de P(a)NIC.

Les peracides P_1 et P_2 doivent conduire, par décarboxylation, aux radicaux R_1^\cdot et R_2^\cdot qui, par réaction sur HCA vont donner les chlorures correspondants R_1Cl et R_2Cl .



Avec R_2^\cdot , les réactions de recombinaison et de dismutation, au sein de la paire, sont toutes les deux possibles, tandis qu'avec R_1^\cdot seule la réaction de recombinaison peut avoir lieu. La comparaison des résultats obtenus à partir de ces deux peracides doit ainsi nous permettre de déterminer quel est le coradical de la paire conduisant à la P(a)NIC.

RESULTATS

Le spectre de P(a)NIC ¹H de la décomposition de P_1 dans HCA (Fig. 1) présente deux signaux, l'un en absorption augmentée à 4.47 ppm correspondant au méthylène du chlorure de benzyle, l'autre, en émission à 3.87 ppm correspondant au phényl-1 trichloro 2,2,2 éthane.

Ces produits ont été identifiés sur la base des déplacements chimiques RMN, par comparaison avec les produits identiques résultant de la décomposition du peroxyde de phényl-acétyle dans $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ étudiée par Lepley.⁵ Le chlorure de benzyle a été en outre identifié par CPG.

Le spectre de P(a)NIC de la décomposition de P_2 dans HCA est donné dans la Fig. 2.

Le phényl-3 chloro-1 propane ($\text{CH}_{2\alpha}$ en absorption à 3.60 ppm; $\text{CH}_{2\beta}$ en émission à 2.2 ppm) et le chloroforme (absorption à 7.27 ppm) ont été identifiés par CPG. Le triplet à 2.85 ppm (E) peut être attribué au produit de recombinaison; ce produit n'a cependant pas été identifié. Enfin le signal du composé éthylénique est peu intense.

[†]Cette raison a été avancée pour expliquer que, en solution, le radical $\cdot\text{OH}$ n'a pas été mis en évidence par RPE.⁴

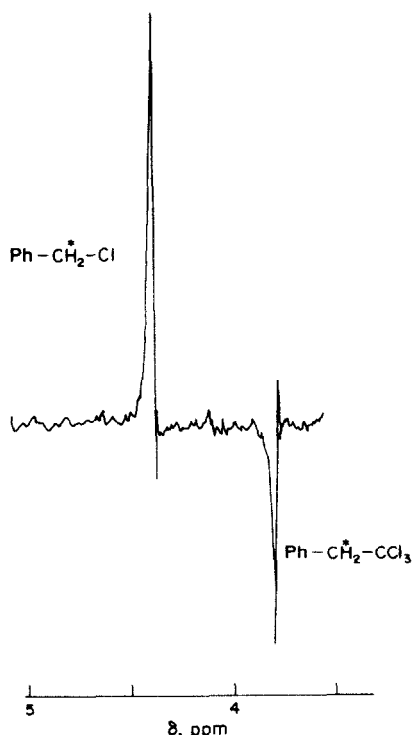


Fig. 1. Décomposition de $\text{PhCH}_2\text{CO}_3\text{H}$ dans HCA à 130°C : spectre de P(a)NIC ^1H .

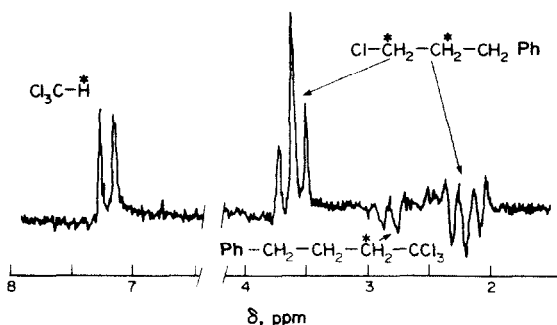


Fig. 2. Décomposition de $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_3\text{H}$ dans HCA à 130°C : spectre de P(a)NIC ^1H .

Il faut en outre préciser que le phénomène de P(a)NIC n'est observé que lorsque la décomposition des peracides est faite dans HCA. Ainsi, on n'observe pas de polarisation dans d'autres solvants tels que le tétrachloroéthylène, l'hexachlorobutadiène ou le diphenyléther, contrairement au cas où le précurseur de radicaux est un peroxyde de diacyle ni non plus quand on opère dans l'un de ces solvants en présence d'une cétone, telle l'isopropylphényl-cétone.

DISCUSSION

Qu'il s'agisse aussi bien de P_1 que de P_2 , la nature des produits polarisés, notamment $\text{PhCH}_2\text{CCl}_3$ pour P_1 et HCCl_3 pour P_2 , permet de dire que seule la paire $\text{R}^{\cdot}\text{CCl}_3$ conduit aux phénomènes de P(a)NIC.

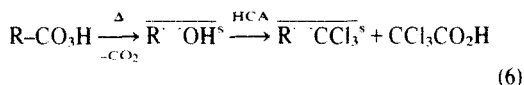
† Il est intéressant de noter ici que la décomposition thermique du peroxyde de phénylacétyle dans CCl_4 en présence de $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ conduit à des produits identiques à ceux de la décomposition de P_1 dans HCA, mais avec une phase de signaux inverse, émission pour PhCH_2Cl et absorption pour $\text{PhCH}_2\text{CCl}_3$; le résultat dans le cas du peroxyde de phénylacétyle s'explique à partir d'une paire libre $\text{R}^{\cdot}\text{CCl}_3$.⁵

Par ailleurs, l'application de la règle de Kaptein⁶ pour l'effet net, compte tenu des paramètres que l'on peut attribuer à la paire $\text{R}^{\cdot}\text{CCl}_3$ ($g^{\cdot}\text{CCl}_3 > g^{\cdot}\text{R}$; $A_{\text{H}\alpha} < 0$ et $A_{\text{H}\beta} > 0$) indique qu'il s'agit d'une paire formée dans l'état singulet.[†]

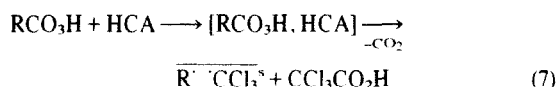
Par quel mécanisme peut-on expliquer la formation d'une paire singulet composée de radicaux provenant de deux molécules différentes, le peracide pour R^{\cdot} , le solvant pour CCl_3 ?

Deux hypothèses peuvent *a priori* être retenues:

—celle d'une réaction de substitution de paire.



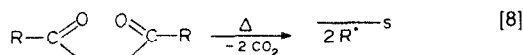
—celle d'une réaction directe du peracide sur HCA⁷ avec formation d'un intermédiaire conduisant à la paire $\text{R}^{\cdot}\text{CCl}_3$.



Des processus de substitution de paire ont été observés lors de la décomposition de peroxydes de diacyle.

Ainsi, dans le cas d'un peroxyde de diacyle aliphatique décomposé en présence de BrCCl_3 .⁸

La paire $\text{R}^{\cdot}\text{CCl}_3$ aura la même multiplicité que la paire RR^{\cdot} si la vitesse de la réaction de R^{\cdot} sur BrCCl_3 (réaction [9]) est supérieure à la vitesse de la perte de corrélation des spins électroniques de la paire initialement formée.



Dans ce cas, la situation est claire puisque la paire initiale RR^{\cdot} peut être mise en évidence par les effets multiplet de polarisation qu'elle produit, que l'on soit en présence ou non de BrCCl_3 .

Ce n'est pas le cas avec les peracides puisque, comme on l'a vu, les peracides décomposés dans un autre solvant que HCA ne conduisent pas à des effets de P(a)NIC. On ne peut donc rien dire sur l'existence de la paire $\text{R}^{\cdot}\text{OH}^{\cdot}$.

De plus, comme le montre Den Hollander,¹⁰ lorsque la perte de corrélation des spins électroniques d'une paire de radicaux est rapide, c'est notamment le cas lorsque l'un des radicaux a un temps de relaxation T_2 très court, la paire secondaire formée à partir de la paire initiale par une transformation chimique rapide, doit présenter des effets de P(a)NIC résultant d'une paire libre "gémignée", autrement dit, des effets inverses de ceux d'une paire singulet.

Ainsi, si nous ne pouvons trancher nettement entre les deux hypothèses formulées, celle du processus de substitution de paire paraît peu probable.

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence, au cours de ce travail, que les phénomènes de P(a)NIC observés en RMN du proton, lors de la décomposition thermique d'un peracide, en solution dans l'hexachloroacétone, ont pour

origine une paire de radicaux $\text{R}^{\cdot} \cdot \text{CCl}_3$ formée dans l'état singulet; ceux-ci proviennent respectivement du peracide (par décarboxylation) et du solvant.

Le peracide est donc précurseur de paire de radicaux mais la nature du solvant est déterminante pour l'observation du phénomène de P(a)NIC.

Remerciements—Nous remercions vivement le Professeur R. Kaptein pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

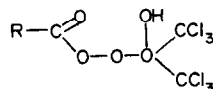
PARTIE EXPERIMENTALE

Les peracides sont préparés suivant une méthode mise au point au laboratoire¹¹ qui consiste à faire réagir l'eau oxygénée à 80% en excès sur le chlorure d'acide dans le tétrahydrofurane, en présence de pyridine (1/2 équivalent par rapport au chlorure d'acide) en maintenant la température à -10°C . Ils sont recristallisés dans le pentane.

Spectres de P(a)NIC. Les spectres sont enregistrés 15 secondes après l'introduction du tube contenant le peracide en solution (conc. 0.1 M/l) dans la sonde préchauffée (Varian A 60 D). La référence est l'hexaméthylidisilazane (HMDS).

BIBLIOGRAPHIE

- ¹D. Lefort, J. Sorba et D. Rouillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2219 (1961); V. Vorobiev, D. Lefort, J. Sorba et D. Rouillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1577 (1962).
- ²R. A. Cooper, R. G. Lawler et H. R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 545 (1972).
- ³M. Gruselle, *Tetrahedron* **31**, 2283 (1975).
- ⁴M. C. R. Symons, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5924 (1969).
- ⁵C. Walling et A. R. Lepley, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2007 (1972).
- ⁶R. Kaptein, Dans *Chemically Induced Magnetic Polarization*, p. 137. Wiley Interscience, New York (1973).
- ⁷Par comparaison avec les réactions des hydroperoxydes sur les cétones ou des peracides sur les aldéhydes,¹⁰ on peut proposer pour cet intermédiaire la structure suivante:



- ⁸R. Kaptein, F. W. Verheus et L. J. Oosterhoff, *Chem. Comm.* 877 (1971).
- ⁹D. Swern, *Organic Peroxides*, Vol. I. Wiley, New York (1970).
- ¹⁰J. A. Den Hollander et R. Kaptein, *Chem. Phys. Letters* **41**, 257 (1976).
- ¹¹J. Y. Nedelec, J. Sorba et D. Lefort, *Synthesis* 821 (1976).