

ETUDE DES TRANSFERTS HOMOLYTIQUES INTRAMOLECULAIRES D'HYDROGENE DE CARBONE A CARBONE: FONCTIONNALISATION REGIOSELECTIVE DE CHAINES ALIPHATIQUES SATUREES

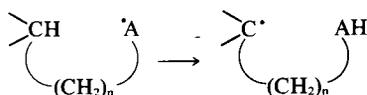
J. Y. NEDELEC^a et D. LEFORT*

C.N.R.S., Groupe de Recherche n° 12, 2, rue Henri-Dunant, 94, Thiais, France

(Received in France 26 April 1974; Received in the UK for publication 19 July 1974)

Résumé—Au cours de la décarboxylation thermique de peracides aliphatiques à longue chaîne (C₈ à C₁₄), le radical alkyle primaire initialement créé donne lieu à des transferts intramoléculaires d'hydrogène 1-5 et 1-6, le premier étant environ trois fois plus important que le second. Le rapport des deux n'est pas influencé par la concentration et est très peu influencé par la température. Dans le cas de chaînes longues (radicaux C₁₂ et C₁₃) on observe également des transferts à longue distance 1-10 et 1-11

Les réactions d'isomérisation de radicaux libres par transfert intramoléculaire d'hydrogène



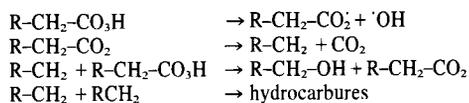
ont été mises en évidence dans de nombreux processus homolytiques.

Cette réaction d'isomérisation peut avoir lieu quand A est un radical alkoxy,¹ un radical ammonium,² un radical amido,³ un radical imido,⁴ et un radical alkyle.⁵

L'étude de cette réaction a été bien approfondie dans les cas où A est un hétéroatome, l'azote ou l'oxygène. Par contre, les transferts d'hydrogène de carbone à carbone, bien que mis en évidence à plusieurs reprises, ont été jusqu'à présent peu étudiés, et les résultats connus se rapportent en général à des chaînes courtes.⁵

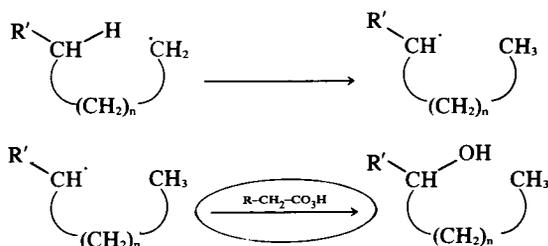
Ce sont précisément des transferts intramoléculaires d'hydrogène de carbone à carbone que nous avons cherché à mettre en évidence au cours de la décomposition thermique de peracides aliphatiques.

Nous avons en effet montré⁶ que les peracides aliphatiques se décarboxyent thermiquement en solution selon un mécanisme radicalaire en chaîne que l'on écrit de la façon suivante:



Nous voulions donc étudier les conditions dans lesquelles le radical alkyle primaire R-CH₂ pouvait éventuellement s'isomériser par transfert intramoléculaire d'hydrogène pour former un radical secondaire; celui-ci,

par réaction avec le peracide doit conduire à l'alcool secondaire correspondant:



Nous avons ainsi préparé et décomposé une série de peracides aliphatiques, CH₃-(CH₂)_n-CO₃H, de n = 6 (peracide octanoïque) à n = 12 (peracide tétradécanoïque). Les résultats obtenus nous ont amenés à approfondir les deux aspects suivants, qui feront l'objet de la discussion: (a) la régiosélectivité des transferts homolytiques intramoléculaires d'hydrogène de carbone à carbone et les facteurs qui la gouvernent, et (b) l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur ces réactions.

RESULTATS

Nous présenterons d'abord les résultats concernant le peracide dodécanoïque et nous les comparerons à ceux obtenus avec les peracides de différente longueur de chaîne.

Peracide dodécanoïque

(a) La décomposition du peracide dodécanoïque (C₁₂) en solution 0.05 M/l dans l'heptane à ébullition (97°C) conduit à un mélange dont la composition (% en poids) est la suivante: undécanol-1 (58%), undécanol-5 et undécanol-6 (18%), undécane-5 et undécane-6 (1%), acide dodécanoïque (10%), acide undécanoïque (2%), et hydrocarbures (11%) (produits de terminaison).

Notons tout de suite que l'acide undécanoïque et les undécane-5 et -6 résultent respectivement de l'oxyda-

^aCe travail fait partie de la Thèse de Doctorat d'Etat de J. Y. Nedelec, enregistrée au CNRS sous le n° A.O. 9883.

tion de l'alcool primaire et des alcools secondaires par le peracide, réaction déjà mise en évidence.⁷

(b) Le rendement en alcools secondaires, comme la répartition des différents produits de la réaction, sont influencés par les conditions réactionnelles, la concentration initiale en peracide et la température. La mesure du rapport undécaneols secondaires/undécaneol primaire (Tableau 1. Peracide dodécaneolique) montre que la dilution d'une part, l'augmentation de la température d'autre part, favorisent la formation d'alcools secondaires aux dépens de l'alcool primaire.

(c) Quand on opère à haute dilution (concentration instantanée de 3×10^{-4} M/l; 82°C), le rapport alcools secondaires/alcool primaire atteint la valeur de 4 et le rendement en alcools secondaires, par rapport au peracide décomposé, est de 40%.

(d) Le rapport undécaneol-5/undécaneol-6 (Tableau 2) varie très peu avec la température et ne varie pas avec la concentration en peracide.

Résultats comparés des différents peracides étudiés

(e) La décomposition des divers peracides aliphatiques étudiés conduit à des mélanges réactionnels semblables à celui du peracide dodécaneolique quant à la nature des produits. On note cependant pour les peracides C₁₃ et C₁₄, la présence, à côté des alcools secondaires en position 5 et 6, de deux autres alcools secondaires qui représentent environ 4% de la fraction alcools secondaires (Tableau 4).

(f) Pour tous les peracides étudiés, l'influence des conditions réactionnelles sur le rapport alcools secondaires/alcool primaire est comparable à celle observée pour le peracide dodécaneolique.

Tableau 1. Peracide dodécaneolique. Influence de la concentration initiale en peracide et de la température sur le rapport somme alcools secondaires/alcool primaire

Conc. M/l	36°C pentane	69°C hexane	98°C heptane	125°C octane
0.1	0.04	0.09	0.19	0.28
0.05	0.06	0.18	0.30	0.45
0.01	0.23	0.65	1.23	1.70

Tableau 2. Peracide dodécaneolique. Influence de la concentration initiale en peracide sur le rapport R = undécaneol-5/undécaneol-6 Température 98°C—Précision sur R = ±0.1)

Conc. M/l	0.14	0.10	0.05	0.01
R	3.31	3.31	3.34	3.32

Influence de la température sur le rapport R = undécaneol-5/undécaneol-6 (Concentration: 0.05 M/l—Précision sur R = ±0.1)

Température solvant	69° hexane	98° heptane	125° octane
R	3.23	3.35	3.45

(g) L'influence des conditions réactionnelles sur le rapport alcool secondaire en 5/alcool secondaire en 6 est également comparable, excepté pour le peracide octaneolique où le rapport heptanol-3/heptanol-2 (Tableau 3) varie à la fois avec la concentration et avec la température.

(h) La comparaison du rapport somme des alcools secondaires/alcool primaire en fonction de la longueur de la chaîne aliphatique montre que l'importance des réactions d'isomérisation diminue avec la longueur de la chaîne (Tableau 4).

Tableau 3. Peracide octaneolique. Influence de la température et de la concentration en peracide sur le rapport heptanol-3/heptanol-2

Conc. M/l	69°C hexane	125°C octane
0.1	0.6	1.8
0.05	1	2
0.01	2.7	2.9

Tableau 4. Alcools obtenus par la décomposition de peracides de différentes longueurs de chaîne et grandeur du rapport

$$R = \frac{\text{Alcools secondaires}}{\text{Alcool primaire}} \quad \left(\text{noté: } \frac{A.S.}{A.P.} \right)$$

Peracide	Alcool primaire	Alcools secondaires	Rapport AS/AP Conc. 0.05/M/l Temp. 115°C
C ₈	Heptanol-1	Heptanol-2	0.90
		Heptanol-3	
C ₉	Octanol-1	Octanol-3	0.78
		Octanol-4	
		Octanol-5	
C ₁₀	Nonanol-1	Nonanol-4	0.60
		Nonanol-5	
C ₁₁	Décaneol-1	Décaneol-5	0.44
		Undécaneol-5	
C ₁₂	Undécaneol-1	Undécaneol-6	0.45
		Dodécaneol-5	
		Dodécaneol-6	
C ₁₃	Dodécaneol-1	Dodécaneol-5	0.48
		Dodécaneol-6	
		Dodécaneol-2 ^a	
		Dodécaneol-3 ^a	
C ₁₄	Tridécaneol-1	Tridécaneol-5	0.50
		Tridécaneol-6	
		Tridécaneol-3 ^a	
		Tridécaneol-4 ^a	

^a Représente 4% de la fraction alcools secondaires. Ces alcools ont été identifiés par spectrométrie de masse.

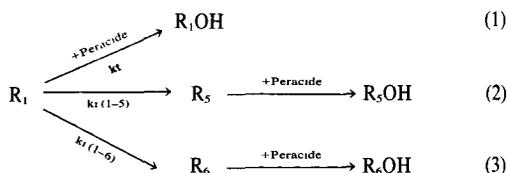
DISCUSSION

Transferts intramoléculeaires d'hydrogène 1-5 et 1-6

Mise en évidence des transferts intramoléculeaires d'hydrogène 1-5 et 1-6. Etude des conditions réactionnelles. D'après ce que l'on connaît du mécanisme général de la décomposition de peracides aliphatiques, la présence d'alcools secondaires en position 5 et 6 implique la formation, au cours de la réaction, des radicaux secondaires correspondants. Ces radicaux ne peuvent provenir que de l'isomérisation du radical alkyle primaire par transfert intramoléculeaire d'hydrogène 1-5 et 1-6. La

régiospécificité observée dans la formation des radicaux secondaires exclut la possibilité d'un mécanisme intermoléculaire; un tel mécanisme conduirait en effet à une distribution statistique de tous les alcools secondaires possibles.

Le radical alkyle primaire $R-CH_2$ (noté R_1) produit par la décarboxylation du peracide évolue donc selon le schéma réactionnel suivant:



Voie (1): transfert du radical primaire (R_1) sur le peracide (P) pour conduire à l'alcool primaire (R_1OH) avec une vitesse $V_1 = k_t[R_1][P]$.

Voies (2) et (3): Isomérisation par transfert intramoléculaire d'hydrogène 1-5 ou 1-6 avec une vitesse $V_i = k_i[R_1]$, pour conduire aux radicaux secondaires: $R'-CH_2-\dot{C}H-(CH_2)_3-CH_3$ (noté R_5), ou $R'-\dot{C}H-(CH_2)_4-CH_3$ (noté R_6), suivie du transfert du radical secondaire R_5 ou R_6 sur le peracide (P) pour conduire à un alcool secondaire R_5OH ou R_6OH .

A la lumière de ce schéma, nous pouvons comprendre l'influence des conditions réactionnelles sur les réactions que nous étudions.

(a) Influence de la concentration initiale en peracide. Si l'on écrit le rapport vitesse d'isomérisation (V_i) sur vitesse de transfert de R_1 sur le Peracide (V_t)

$$\frac{V_i}{V_t} = \frac{k_i}{k_t} \frac{1}{[P]}$$

on voit immédiatement que lorsqu'on diminue la concentration en peracide, on diminue la vitesse de formation de l'alcool primaire R_1OH et on favorise ainsi les réactions d'isomérisation 1-5 et 1-6. Ceci confirme bien le caractère intramoléculaire de la formation des radicaux secondaires.

(b) Influence de la température. L'élévation de température favorise la formation des alcools secondaires et donc les réactions d'isomérisation du radical primaire R_1 aux dépens de la réaction de ce même radical avec le peracide, phénomène déjà observé pour d'autres réactions mettant en compétition un mécanisme unimoléculaire et un mécanisme bimoléculaire.⁸ En effet le rapport:

$$\frac{V_i}{V_t} = \frac{1}{[P]} \frac{A_i}{A_t} \exp(E_t^* - E_i^*)/RT$$

augmentera avec la température si la différence $E_t^* - E_i^*$ est < 0 .

Nous avons vérifié que nous étions bien dans ce cas, puisque la différence mesurée est $E_t^* - E_i^* = -1.5$ kcal/mole (voir détails de calcul en annexe).

En prenant la valeur $E_i^* = 8.3$ kcal/mole évaluée par

Watkins^{5h} pour l'énergie d'activation du transfert d'hydrogène 1-5 de carbone à carbone, on trouve une énergie d'activation $E_t^* = 6.8$ kcal/mole pour la réaction de transfert du radical primaire sur le peracide.

Conclusion. Ainsi, à faible concentration et à température suffisamment élevée, les transferts intramoléculaires d'hydrogène de carbone à carbone sont des réactions importantes puisque dans l'octane à 0.01 M/l un rapport alcools secondaires/alcool primaire de 1.7 (Tableau 1) représente un taux d'isomérisation supérieur à 60%. Néanmoins, cette valeur est approximative. En effet, et d'après le schéma cinétique (voire annexe), quand la concentration passe de 0.1 M/l à 0.01 M/l le rapport AS/AP devrait être multiplié par 10 (nous trouvons un facteur moyen de 6). Nous pouvons comprendre ceci en admettant que les radicaux secondaires, plus stables que le radical primaire, sont moins réactifs vis-à-vis du peracide et peuvent donner lieu à des fuites par d'autres réactions (réaction de terminaison, réaction de transferts sur le solvant) dont nous ne tenons pas compte dans les mesures.

Caractéristiques énergétiques des transferts intramoléculaires. Nous avons vu (Tableau 2) que le rapport undécanol-5/undécanol-6 ne varie pas avec la concentration et varie très peu avec la température. C'est le cas également pour tous les peracides aliphatiques étudiés excepté le peracide octanoïque puisque le rapport heptanol-3/heptanol-2 varie à la fois avec la concentration et avec la température (Tableau 3).

Ces observations nous permettent de déduire que, excepté le cas des radicaux heptyle-2 et heptyle-3 que nous examinerons plus loin:

(a) les radicaux secondaires en position 5 et 6 ont la même constante de vitesse de réaction avec le peracide, et que donc les alcools secondaires 5 et 6 se forment dans le rapport des constantes de vitesse des transferts 1-5 et 1-6; (b) les transferts 1-5 et 1-6 ont à peu près la même énergie d'activation et que la prépondérance du transfert 1-5 sur le transfert 1-6 est due aux termes entropiques.

Ces résultats, associés à la régiospécificité observée (absence de transferts à courte distance) nous permettent de préciser les facteurs qui contrôlent les transferts homolytiques intramoléculaires d'hydrogène en série aliphatique.

(a) *Facteurs contrôlant les transferts intramoléculaires d'hydrogène.* Corey^{2a} pour la décomposition des chloramines, puis Walling^{1d} pour la décomposition des hypochlorites, pensent que les transferts intramoléculaires d'hydrogène en série aliphatique, sont guidés principalement par une exigence de colinéarité dans l'état de transition. Cette hypothèse rend bien compte des résultats, car elle explique l'absence de transferts à courte distance et la prépondérance du transfert 1-5: en effet, comme le montrent les modèles, la colinéarité est facilement atteinte dans un pseudo-cycle à 6 chaînons, alors qu'elle ne peut l'être dans des cycles plus petits.

Des approches théoriques pour des transferts intermoléculaires [traitements quantiques semi-empiriques;⁹ approche par la théorie des perturbations;¹⁰ comparaison de facteurs préexponentiels d'Arrhénius

calculés et mesurés^{11]} ont par ailleurs montré que l'attaque d'une liaison sigma (liaison C-H, H-H, H-F...) par un centre radicalaire se fait préférentiellement dans l'axe de la liaison à rompre. Toute déviation angulaire entraîne une augmentation de l'énergie d'activation. L'énergie d'activation du transfert intermoléculaire d'un hydrogène aliphatique est de l'ordre de 8 à 10 kcal/mole.¹²

Watkins^{5c} a mesuré pour un transfert intramoléculaire d'hydrogène 1-5 de carbone à carbone, une énergie d'activation de 8.3 kcal/mole, comparable donc aux énergies d'activation des transferts intermoléculaires. Par contre l'énergie d'activation mesurée d'un transfert 1-4 est de 15.1 kcal/mole.^{5b}

On peut donc admettre que les transferts intramoléculaires d'hydrogène en série aliphatique se font par un état de transition colinéaire.

Mais la colinéarité est également possible avec des cycles ayant plus de 6 chaînons. On trouve en effet que les transferts 1-5 et 1-6 ont pratiquement la même énergie d'activation, ce qui signifie que les états de transition sont comparables, notamment en ce qui concerne l'angle d'attaque de la liaison C-H par le radical. La différence entre les deux transferts vient des termes entropiques $\Delta S_{1-5}^\ddagger - \Delta S_{1-6}^\ddagger = 1.56$ u.e. (voir calcul en annexe). Autrement dit, la probabilité d'atteindre une situation colinéaire est plus faible avec un cycle à 7 chaînons qu'avec un cycle à 6 chaînons, et de plus en plus faible à mesure que le cycle s'agrandit.*

(b) *Isomérisation du radical heptyle-1*. Nous avons vu que le rapport heptanol-3/heptanol-2 varie en fonction de la température et de la concentration en peracide.

Cette différence observée pour le radical heptyle-1 par rapport aux autres radicaux alkyles primaires étudiés peut s'expliquer de la façon suivante.

Les atomes de carbone en position 5 et 6 par rapport au centre radicalaire primaire sont du type $\omega-2$ et $\omega-1$.

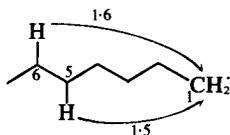


Fig 1.

*Le Rapporteur a attiré notre attention sur la publication de Wagner et coll.^{13a} qui proposent une interprétation basée uniquement sur les facteurs de tension dans les cycles. Ils concluent que les états de transition des transferts 1-5 et 1-6 doivent ressembler respectivement au cyclohexane et au cycloheptane. D'une part il nous paraît difficile de comparer un état de transition pseudocyclique, où un carbone est d'ailleurs remplacé par un hydrogène, à un cycloalcane. D'autre part, comme le notent les auteurs, le transfert 1-5 devrait être 10^3 à 10^4 fois plus rapide que le transfert 1-6. Or la valeur expérimentale est seulement de 20 dans le cas de ces auteurs et de 3-4 dans notre cas. Il nous semble donc que l'explication de la régiosélectivité en termes de tension de cycle ne peut rendre compte des faits expérimentaux. On peut aussi faire remarquer que si les facteurs de tension étaient déterminants, les réactions de cyclisation radicalaire^{13b} devraient conduire principalement à des composés cyclohexaniques, ce qui n'est pas le cas.

Or on sait que ces deux positions ont des réactivités différentes. Cette situation peut entraîner dans notre cas: (a) une différence non négligeable des constantes de vitesse des transferts 1-5 et 1-6; (b) une différence de réactivité des radicaux heptyle-2 ($\omega-1$) et heptyle-3 ($\omega-2$) vis-à-vis du peracide pour conduire aux alcools correspondants.

Le rapport heptanol-3/heptanol-2 ne donne donc pas, comme dans les autres cas, simplement le rapport transfert 1-5/transfert 1-6.

(c) *Conclusion*. Il apparaît donc à l'examen des résultats que nous avons obtenus que l'isomérisation des radicaux alkyles primaires par transferts intramoléculaires d'hydrogène en solution, sont des processus importants quand les conditions réactionnelles s'y prêtent.

L'importance de ces réactions, ainsi d'ailleurs que la prépondérance du transfert 1-5, peut se comprendre par la tendance qu'ont les chaînes aliphatiques à adopter en solution des conformations pseudocycliques. Cette hypothèse a déjà permis d'expliquer les processus biosynthétiques des composés stéroïdiques et terpéniques¹⁵ et aussi de rendre compte des variations de réactivité de composés aliphatiques en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.¹⁶ C'est également à la lumière de cette hypothèse que nous allons examiner, dans la partie suivante, les résultats obtenus par comparaison de radicaux aliphatiques de différentes longueurs de chaîne.

Influence de la longueur de la chaîne aliphatique sur les réactions d'isomérisation du radical alkyle primaire

La comparaison des résultats obtenus avec les divers peracides aliphatiques étudiés, nous a amenés à noter des différences de comportement du radical alkyle primaire vis-à-vis des réactions d'isomérisation selon la longueur de la chaîne aliphatique (Tableau 4), à savoir diminution de l'importance des réactions d'isomérisation avec la longueur de la chaîne, et formation, avec les chaînes longues (Peracides en C_{13} et C_{14} donc radicaux en C_{12} et C_{13}) d'alcools secondaires autres que les alcools secondaires en position 5 et 6.

Nous pensons pouvoir expliquer ces résultats par le repliement de la chaîne aliphatique en solution, et son intervention près du centre réactionnel à partir d'un certain nombre de carbones.

En représentant les radicaux alkyles primaires sous forme de pseudo-cycles accolés, on voit qu'à partir d'un certain nombre de carbones, le groupement terminal (méthyle ou éthyle) peut venir gêner la formation de l'état de transition. D'après les résultats, cet effet stérique se manifeste surtout à partir du radical C_{10} pour lequel le transfert 1-5 peut être gêné par le groupement éthyle terminal (Fig 2) et le transfert 1-6 par le groupement méthyle (Fig 3).

Ce phénomène stérique est à rapprocher de l'obtention des dodécaneols-2 et -3 avec le radical C_{12} et des tridécaneols-3 et -4 avec le radical C_{13} .

L'explication la plus probable pour la formation de ces alcools est celle d'un transfert intramoléculaire d'hydrogène à longue distance, transfert 1-10 (dodécaneol-

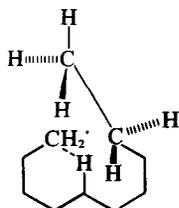


Fig 2.

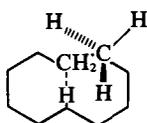


Fig 3.

3 et tridécanol-4), transfert 1-11 (dodécanol-2 et tridécanol-3). On peut voir, en effet, que si la molécule adopte des conformations pseudo-cycliques (Figs 4 et 5) les hydrogènes en position 10 et 11 sont voisins du centre radicalaire et peuvent donc être transférés.

S'il s'agissait de transferts intermoléculaires ou de transferts à courte distance (1-2, 1-3 ou 1-4) on observerait la présence de ces alcools, quelle que soit la longueur de la chaîne. Il ne peut non plus s'agir de 2 transferts successifs sur la même chaîne, car, dans ce cas, pour un radical alkyle de 12 carbones, on devrait trouver principalement du

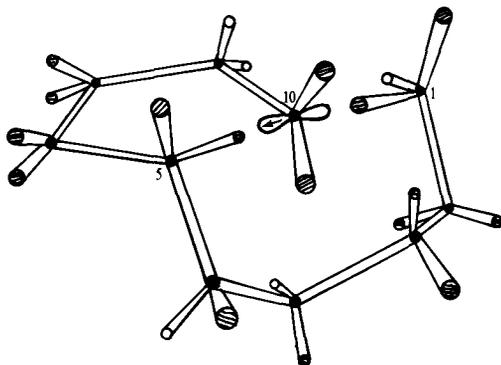


Fig 4.

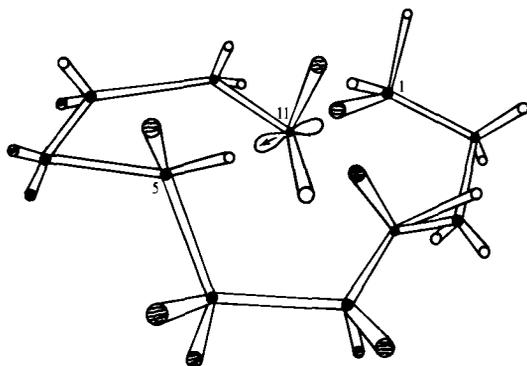


Fig 5.

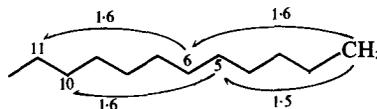


Fig 6.

dodécanol-4, résultat de 2 transferts successifs 1-5 dont on a vu la prépondérance sur le transfert 1-6 (Fig 6).

Des transferts à longue distance ont déjà été mis en évidence, soit au cours de processus photochimiques concernant des molécules dont une partie est rigide,¹⁷ soit en phase gazeuse par spectrométrie de masse sur des composés aliphatiques bifonctionnels.¹⁸ Mais, à notre connaissance, pour des réactions en solution, il n'y avait pas jusqu'ici d'exemples de transferts intramoléculaires d'hydrogène de carbone à carbone à longue distance, sur des chaînes aliphatiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités

Les solvants utilisés sont traités par H_2SO_4 , lavés, séchés et distillés sur sodium. Les acides aliphatiques (C_8 à C_{14}) sont commerciaux. Leur pureté a été vérifiée par C.P.G. des esters méthyliques correspondants. Les spectres IR sont faits en solution dans CCl_4 ou CS_2 sur un appareil Hitachi EPI G 2. Les analyses chromatographiques sont faites sur des appareils Girdel ou Aerograph 1200 (ionisation de flamme).

Préparation des peracides aliphatiques

La méthode que nous utilisons, mise au point par Swern²⁰ consiste à ajouter de l'eau oxygénée concentrée à l'acide en solution dans l'acide méthane sulfonique et a été décrite dans nos précédentes publications.⁶ Les peracides sont dosés par leur indice de peroxyde. Les spectres IR obtenus sont en accord avec les données de la littérature.²¹

Décomposition des peracides

La décomposition des peracides dans les divers solvants utilisés est effectuée à ébullition de la solution dans un récipient en verre surmonté d'un réfrigérant. L'ébullition est activée par quelques grains de carborundum.

La vitesse de décomposition du peracide est suivie par mesure de l'indice de peroxyde sur des prélèvements faits au cours du temps.

Pour procéder à l'analyse qualitative on sépare d'abord la fraction acide et la fraction neutre, puis sur colonne de silice chacun des composés de la fraction neutre: hydrocarbure, alcools secondaires, alcool primaire.

L'analyse quantitative est faite directement sur le mélange réactionnel après transformation des acides en esters méthyliques par le diazométhane.

Analyse qualitative. Les produits de réaction sont identifiés en CPG par comparaison avec des échantillons authentiques sur deux phases stationnaires: une phase polaire (EGSSX ou Carbowax), une phase non polaire (SE 30 ou Apiezon).

Toutefois, les alcools secondaires isomères ne sont pas séparés sur colonne à remplissage traditionnel, exception faite des heptanols et des octanols secondaires. Les alcools secondaires sont alors identifiés par spectrométrie de masse²³ et par CPG sur colonne capillaire Carbowax 600 de 100 m sous forme d'acétates.

Analyse quantitative. Le dosage des produits de réaction est effectué par CPG sur phase polaire (EGSSX ou Carbowax) après détermination du coefficient de réponse de chaque produit à l'aide

d'échantillons purs par rapport à un produit de référence (étalon interne). A titre d'exemple, nous allons donner les détails de l'analyse d'un mélange issu de la décomposition du peracide dodécanoïque.

Décomposition du peracide dodécanoïque

3 g de peracide dodécanoïque pur sont décomposés dans 69 cm³ d'heptane à ébullition. Après 1 h nous savons, par mesure de l'indice de peroxyde sur un témoin parallèle, que la totalité du peracide est décomposée. On obtient 2.6 g de produits de réaction, compte tenu du dégagement de CO₂. L'analyse est effectuée de la façon suivante.

Analyse qualitative. Séparation de la phase acide et de la phase neutre. Phase acide: poids 495 mg; Par CPG on identifie l'acide dodécanoïque et l'acide undécanoïque. Phase neutre: 2.05 g, Par CPG on identifie: des hydrocarbures saturés et insaturés en C₁₁, des heptanols secondaires, l'undécanol-1. On observe aussi deux autres pics correspondant l'un aux undécaneols 4, 5 ou 6, l'autre aux undécaneols 4, 5 ou 6. La chromatographie de la phase neutre sur colonne de silice (éluant: éther de pétrole contenant des quantités croissantes de diéthyléther) permet d'isoler trois fractions: 1^{ère} fraction: 140 mg, d'après la CPG: hydrocarbures saturés et insaturés en C₁₁, 2^e fraction: 410 mg, en CPG, un pic correspondant aux undécaneols 4, 5 ou 6, 3^e fraction: 1.3 g, d'après la CPG, undécanol-1.

La 2^e fraction a été analysée par spectrométrie de masse. Cette analyse a été précédée de l'étude de la fragmentation d'un échantillon pur d'undécanol-6. Le spectre est conforme en tous points à ce que l'on peut prévoir.²² D'après le spectre obtenu, la 2^e fraction est un mélange d'undécanol-5 et d'undécanol-6.

Analyse quantitative. (a) Détermination du nombre de moles d'alcools et d'acides, formés par mole de peracide décomposé à diverses concentrations et températures. Les décompositions sont faites dans les conditions normales mais sans prélèvements. A la fin de la réaction le mélange réactionnel est traité par le diazométhane. Le solvant est ensuite évaporé jusqu'à poids constant.

Le dosage est effectué en CPG sur une colonne Carbowax 20 M de 2 m dans les conditions chromatographiques suivantes: Température colonne 150°C, Température injecteur 180°C, Pression N₂ entrée 1.5 kg. N'ayant pas entre les principaux pics du chromatogramme une place suffisamment dégagée pour y introduire un étalon interne comme référence pour le dosage, nous avons utilisé la méthode dite "d'exaltation de pic". Cette méthode consiste à ajouter au mélange des produits à doser une quantité connue d'un composé déjà présent dans le mélange réactionnel, ici l'undécanoate de méthyle.

(b) Détermination du rapport undécanol-5/undécanol-6 à différentes concentrations et différentes températures. Les décompositions sont faites dans les conditions habituelles, sans prélèvements. A la fin de la décomposition on isole la fraction neutre (alcools + hydrocarbures) et on forme les acétates d'undécane par action de l'anhydride acétique en présence de pyridine.

Le dosage est fait en CPG sur colonne capillaire Carbowax 600 (longueur 100 m; diamètre 0.25 mm). Conditions chromatographiques: Température colonne 80°C, Température injecteur 150°C, Pressions N₂ entrée 2.6 kg. On procède à un étalonnage à partir d'un mélange connu des deux acétates d'undécane. Nous avons également vérifié que le rapport des acétates est identique au rapport des alcools.

Décomposition du peracide dodécanoïque à haute dilution

Dans un ballon on porte à ébullition 40 cm³ de cyclohexane. On ajoute goutte à goutte une solution de peracide dodécanoïque (180 mg) dans le cyclohexane (10 cm³) à raison d'une goutte par minute. Temps d'addition 9 h. Temps de réaction 24 h. On estime la

concentration instantanée à 3 · 10⁻⁴ M/l; la concentration finale est de 10⁻² M/l. On analyse ensuite le mélange réactionnel selon les méthodes habituelles.

Remerciements—Nous remercions vivement Mademoiselle Tchoubar pour les discussions fructueuses que nous avons eues. Nous remercions également Monsieur R. Wolff (Institut de Chimie de Strasbourg) pour les analyses de spectrométrie de masse qu'il a réalisées et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹P. Kabazakalian et E. R. Townley, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2711 (1962); ²D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller et M. M. Pechet, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2640 (1960); ³K. Heusler et J. Kaldova, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **3**, 525 (1964); ⁴C. Walling et A. Padwa, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1597 (1963); ⁵M. Lj. Mihailovic, Z. Cekovic, Z. Maksimovic, D. Jeremic, Lj. Loreng et R. I. Mamuzic, *Tetrahedron* **21**, 2799 (1965); ⁶F. D. Greene, M. L. Savitz, F. D. Osterholz, M. M. Lau, N. N. Smith, R. M. Zanet, *J. Org. Chem.* **28**, 55 (1963)
- ⁷E. J. Corey et W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1657 (1960); ⁸S. Wawzonek et T. P. Culberston, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 441 (1960); ⁹R. S. Neale, N. L. Marcus et R. G. Sheppers, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3051 (1966); ¹⁰J. Ohashi, S. Takeda, M. Okamaka et S. Komori, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 771 (1971); ¹¹M. E. Wolff, *Chem. Rev.* **63**, 55 (1963)
- ¹²A. L. J. Beckwith et J. E. Goodrich, *Austral. J. Chem.* **18**, 745 (1965)
- ¹³R. C. Petterson et A. Wambsgans, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1648 (1964)
- ¹⁴V. Jaacks et F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3371 (1965); ¹⁵A. Kossiakoff et F. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 590 (1943); ¹⁶C. A. Grob et H. Kammüller, *Helv. Chim. Acta* **40**, 2139 (1957); ¹⁷A. B. Terent'ev et R. Kh. Freidlina, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khim.* 1854 (1966); ¹⁸K. W. Watkins et L. A. Ostreko, *J. Phys. Chem.* **73**, 2080 (1969); ¹⁹L. Endrenyi et D. J. Leroy, *J. Phys. Chem.* **70**, 4081 (1966); ²⁰E. A. Hardwidge, C. W. Larson et B. S. Rabinovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3278 (1970); ²¹K. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6355 (1971)
- ²²D. Lefort, C. Paquot et J. Sorba, *Bull. Soc. Chim.* 2219 (1961)
- ²³M. Gruselle, M. Tichy et D. Lefort, *Tetrahedron* **28**, 3885 (1972)
- ²⁴A. Fish, *Quart. Rev.* **243** (1964)
- ²⁵N. N. Semenov, *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, Engl. Ed., Pergamon, 1958, Vol. 1, p. 285; ²⁶W. Griffing et J. T. Vanderslice, *J. Chem. Phys.* **23**, 1039 (1955)
- ²⁷L. Salem, *Chem. in Britain* **5**, 449 (1969)
- ²⁸D. J. Wilson et H. S. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 29 (1957)
- ²⁹A. F. Trotman-Dickenson, in *Advances in Free Radical Chemistry*, ed. G. Williams, Logos, 1965, Vol. 1, p. 1
- ³⁰P. J. Wagner, P. A. Kelso, A. E. Kempainen et R. G. Zepp, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7500 (1972); ³¹M. Julia, *Acc. Chem. Res.* **4**, 386 (1971)
- ³²P. Smit et H. J. den Hertog, *Tetrahedron Letters* **7**, 595 (1971)
- ³³A. Todd, *Perspectives in Organic Chemistry*, Interscience, New York, 1956, pp. 297-310; ³⁴K. W. Bentley, *Elucidation of Structures by Physical and Chemical Methods*, Interscience, Vol. 11, p. 425 (1963)
- ³⁵J. F. J. Dippy, *J. Chem. Soc.* 1223 (1938); ³⁶M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4783 (1950); ³⁷J. J. Delpuech, *Bull. soc. chim.* (1) 1616 (1966), (2) 1631 (1966)
- ³⁸R. Breslow, J. A. Dale, P. Kalicky, S. Y. Liu et W. N. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3276 (1972)
- ³⁹M. Greff, Thèse, Strasbourg, 1971
- ⁴⁰E. S. Huyser, *Free-Radical Chain Reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1970, Chap. 3
- ⁴¹L. S. Silbert, E. Siegel et D. Swern, *J. Org. Chem.* **27**, 1336 (1962)

²¹D. Swern, L. P. Witnauer, C. R. Eddy et W. E. Parker, *J. Am. chem. Soc.* **77**, 5537 (1955)

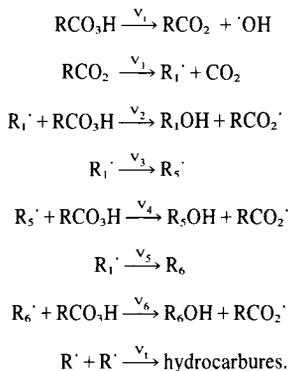
²²M. Kraft et G. Spiteller, *Monatsh. Chem.* **99**, 1839 (1968)

²³Les spectres de masse ont été effectués à l'Institut de Chimie de l'Université Louis-Pasteur de Strasbourg, sous la responsabilité de R. Wolff

ANNEXE

SCHEMA CINETIQUE ET CALCULS

La décomposition des peracides aliphatiques se fait selon un mécanisme radicalaire en chaîne que l'on écrit de la façon suivante:



Pour un mécanisme en chaîne tel que celui-ci, on admet que la concentration de chacune des entités radicalaires qui propage une chaîne atteint très rapidement un état stationnaire.¹⁹ En d'autres termes, la vitesse d'apparition d'une entité radicalaire est égale à sa vitesse de disparition.

Ainsi on peut écrire pour le radical $\text{R}_1\cdot$

$$V_1 = V_2 + V_3 + V_5$$

pour le radical $\text{R}_5\cdot$

$$V_3 = V_4$$

et pour le radical $\text{R}_6\cdot$

$$V_5 = V_6.$$

Comparaison des transferts d'hydrogène 1-5 et 1-6

L'égalité $V_3 = V_4$ que l'on peut écrire

$$\frac{d(\text{R}_5\text{OH})}{dt} = k_3(\text{R}_1\cdot) = k_4(\text{R}_5\cdot)(\text{P})$$

[P] représentant la concentration initiale en peracide, signifie que la formation de l'alcool secondaire R_5OH est directement

proportionnelle à la constante de vitesse de transfert d'hydrogène 1-5.

Il en est de même pour l'alcool R_6OH :

$$\frac{d(\text{R}_6\text{OH})}{dt} = k_5(\text{R}_1\cdot) = k_6(\text{R}_6\cdot)(\text{P}).$$

On peut donc en déduire que les alcools secondaires R_5OH et R_6OH se forment dans le rapport des constantes de vitesse des transferts 1-5 et 1-6.

$$\frac{(\text{R}_5\text{OH})}{(\text{R}_6\text{OH})} = \frac{k_3}{k_5} = \frac{A_3}{A_5} \exp(E_5^\ddagger - E_3^\ddagger)/RT.$$

Ainsi, à partir de la variation du rapport des alcools secondaires en fonction de la température, on peut calculer les différences des enthalpies et des entropies d'activation des transferts 1-5 (réaction 3) et 1-6 (réaction 5).

$$\begin{aligned} \Delta H_5^\ddagger - \Delta H_3^\ddagger &= 154 \text{ calories/mole} \\ \Delta S_3^\ddagger - \Delta S_5^\ddagger &= 1.56 \text{ u.e.} \end{aligned}$$

Comparaison de la réaction de transfert du radical primaire sur le peracide (Réaction 2) et des réactions d'isomérisation (Réactions 3 et 5)

Ecrivons le rapport des vitesses de formation de l'alcool primaire R_1OH et de l'un des alcools secondaires R_5OH :

$$\frac{d(\text{R}_1\text{OH})}{d(\text{R}_5\text{OH})} = \frac{k_2(\text{R}_1\cdot)(\text{P})}{k_4(\text{R}_5\cdot)(\text{P})} = \frac{k_2(\text{R}_1\cdot)}{k_4(\text{R}_5\cdot)}$$

La concentration en radicaux $\text{R}_5\cdot$ dépend de la concentration en radicaux $\text{R}_1\cdot$ à l'état stationnaire. En effet, de l'égalité:

$$V_3 = V_4$$

c'est-à-dire

$$k_3(\text{R}_1\cdot) = k_4(\text{R}_5\cdot)(\text{P})$$

on tire:

$$(\text{R}_5\cdot) = \frac{k_3(\text{R}_1\cdot)}{k_4(\text{P})}$$

On peut ainsi écrire:

$$\frac{(\text{R}_1\text{OH})}{(\text{R}_5\text{OH})} = \frac{k_2 k_4 (\text{R}_1\cdot)(\text{P})}{k_3 k_4 (\text{R}_1\cdot)} = \frac{k_2}{k_3} (\text{P}).$$

De la variation du rapport $(\text{R}_1\text{OH})/(\text{R}_5\text{OH})$ en fonction de la température on obtient la différence des énergies d'activation de l'isomérisation (Réaction 3) et du transfert sur le peracide (Réaction 2).

$$E_3^\ddagger - E_2^\ddagger = 1.5 \text{ kcal/mole.}$$