

158. Application de la spectrographie infrarouge à l'étude de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque. Note rectificative: La bande, considérée comme attestant la formation d'un moloxyde¹⁾, appartient à l'acide perbenzoïque. Résultats de nouveaux essais

par E. Briner, Ph. de Chastonay, H. Paillard et I. Sper.

(15 V 54)

A la suite de nouvelles mesures sur l'application de la spectrographie d'absorption infrarouge à l'étude de l'autoxydation des aldéhydes, principalement celle de l'aldéhyde benzoïque, nous avons à revenir, pour les corriger, sur certains des résultats exposés dans des publications précédentes¹⁾. Nous ferons part ensuite des données nouvelles que nous avons obtenues sur ce sujet.

La principale erreur commise, celle qui a faussé à la base l'interprétation proposée pour le mécanisme de l'autoxydation, a porté sur le spectre d'absorption infrarouge de l'acide perbenzoïque²⁾.

Dans les précédents essais, ce spectre avait été déterminé sur des solutions de l'acide préparées selon le procédé habituellement utilisé: action de l'alcoolate de sodium sur une solution éthérée de peroxyde de benzoyle; extraction par l'eau du perbenzoate de sodium; acidification par HCl de la solution aqueuse; extraction de l'acide perbenzoïque par le dissolvant choisi (dans notre cas CCl₄). Mais, dans ce mode de faire, des très petites quantités d'éther ont été entraînées et — nous l'avons malheureusement reconnu trop tard — elles ont suffi, en raison de la forte absorption de l'éther dans cette région, pour masquer la bande la plus caractéristique de l'acide perbenzoïque, celle dont la fréquence est 1270 cm⁻¹. Comme cette bande avait été retrouvée ensuite d'une manière constante dans tous les spectres d'absorption infrarouges des solutions d'aldéhyde benzoïque, en voie d'autoxydation, on avait cru pouvoir l'attribuer à un corps nouveau, un « moloxyde » se formant avant le peracide.

Nous avons été fixés sur la nature de cette cause d'erreur, comportant encore d'autres répercussions moins importantes, par la détermination du spectre d'absorption infrarouge d'un acide perbenzoïque de grande pureté. Celui-ci a été obtenu à l'état cristallisé, et bien débarrassé de toute impureté, par évaporation complète du dissolvant (CCl₄). Le dosage iodométrique a donné pour ces cristaux une teneur de 99,5% en acide perbenzoïque. A l'état cristallin, l'acide ne se décompose que lentement; en revanche, en solution ou même si les cristaux sont simplement dispersés dans le nujol, la décomposition est plus rapide; elle donne de l'acide benzoïque avec dégagement d'oxygène³⁾.

Les déterminations des spectres d'absorption infrarouges faites sur des cristaux d'acide perbenzoïque, seuls ou dispersés dans le nujol, n'ont pas conduit à des résultats bien satisfaisants; cependant la bande 1270 cm⁻¹ est bien marquée. Par contre, dans les spectres des

¹⁾ E. Briner & Ph. de Chastonay, C. r. **238**, 32, 339 (1954); Helv. **37**, 345, 626 (1954).

²⁾ A notre connaissance, cet acide n'a pas fait auparavant l'objet de mesures de spectres d'absorption.

³⁾ Réaction étudiée par E. Briner & A. Lardon, Helv. **19**, 1065 (1936).

solutions des cristaux dans CCl_4 , les bandes de l'acide perbenzoïque sont très nettes; elles sont énumérées, avec leurs intensités relatives, dans la première colonne du tableau.

Dans ce tableau, nous avons rassemblé, en les plaçant côte à côte, les données spectrographiques¹⁾ obtenues dans nos dernières déterminations; avec le commentaire qui les accompagne, elles mettent en évidence les caractéristiques principales de l'évolution par autoxydation de solutions d'aldéhyde benzoïque dans CCl_4 ; les différentes conditions des mesures sont indiquées dans la légende du tableau.

Tableau.

1	2	3	4	5	6
1730 FF	1695 FF	1695 FF	1730 m 1695 F	1730 FF 1695 FF	1730 FF 1695 FF
		1456 m	1456 ff	1456 m	1456 m
1425 F	1425 M	1421 F	1425 M	1425 F	1425 F
1329 f	1329 f	1329 F	1329 m	1329 M	1329 M
	1290 FF	1290 FF	1290 ff	1290 M	1290 F
1270 FF			1270 M	1270 FF	1270 F
1170 m	1118 M	1118 M 1104 ff	1118 f	1118 m	1118 M
1088 M			1088 ff	1088 M	1088 m
	1074 M	1074 m	1074 ff	1074 m	1074 M
1063 M			1063 ff	1063 f	1063 ff
1022 m	1027 s.h.	1027 M	1027 f	1027 m	1027 M
		999 f	999 ff	999 f	999 f
936 m	936 f	936 f	936 ff	936 f	936 f

Col. 1. — Solution d'acide perbenzoïque: 1 m-mole dans 20 cm³ CCl_4 .

Col. 2. — Même solution, mais après 12 heures.

Col. 3. — Acide benzoïque sous forme de lame solidifiée après fusion.

Col. 4. — Solution de 10 m-moles d'aldéhyde benzoïque dans 10 cm³ CCl_4 , après autoxydation durant 30 min. dans un courant de O_2 au débit de 10 l/h.

Col. 5. — Même solution, après autoxydation durant 30 min. dans un courant de O_2 contenant 0,2% de O_3 ; débit 10 l/h.

Col. 6. — Même solution, mais contenant en outre 3% de benzoate de cobalt, après autoxydation durant 30 min. dans un courant de O_2 au débit de 10 l/h.

Les résultats donnés dans les colonnes 1, 2, 4, 5 et 6 ont été obtenus en utilisant une cellule de 50 μ .

Dans les colonnes 4, 5 et 6 ne figurent pas les bandes se rapportant à l'aldéhyde benzoïque, lequel est toujours en grand excès.

Les intensités sont désignées par les abréviations conventionnelles: FF, très forte, F, forte, M, moyenne, m, moyenne faible, f, faible, ff, très faible et s.h. épaulement.

¹⁾ Dans de prochaines publications, certains de ces spectres seront représentés par leur courbe de transmission.

Commentaires: De toutes les bandes de l'acide perbenzoïque, indiquées dans la colonne 1, nous avons plus spécialement suivi, dans l'autoxydation, celles répondant à la fréquence 1270 cm^{-1} . En possession d'un acide perbenzoïque pur, nous avons calculé le coefficient d'extinction ϵ relatif à cette bande. La valeur trouvée, $\epsilon = 520$, peut servir au calcul des concentrations de l'acide perbenzoïque aux diverses époques de l'autoxydation.

La comparaison de l'intensité des bandes du peracide dans les colonnes 1 et 2 montre qu'en solution dans le CCl_4 , à la concentration indiquée et à la température ordinaire, l'acide perbenzoïque est à peu près complètement décomposé après 12 h.; en effet les bandes les plus caractéristiques 1270 et 1088 cm^{-1} ont disparu, alors que sont apparues les bandes 1290 (FF) et 1118 (M) cm^{-1} de l'acide benzoïque.

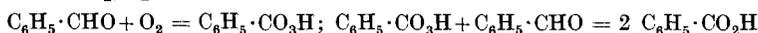
En considérant les spectres de l'acide perbenzoïque (col. 1) et de l'acide benzoïque (col. 3) et ceux des solutions d'aldéhyde benzoïque, après autoxydation durant 30 min., on constate¹⁾ qu'il n'est pas apparu d'autres bandes que celles du peracide et de l'acide, notamment les bandes 1270 et 1290 cm^{-1} , respectivement du peracide et de l'acide; elles se trouvent dans le domaine spectral sur lequel nous avons porté plus spécialement notre attention²⁾.

Cette constatation supprime l'intervention d'un moloxyde qui avait été admise (par suite de l'erreur signalée plus haut) en attribuant à ce moloxyde la bande 1270 cm^{-1} .

Nous ne voulons cependant pas nous baser sur ce résultat pour affirmer qu'aucun corps intermédiaire, autre que l'acide perbenzoïque, n'a pris naissance, avant l'acide benzoïque, dans l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque; mais si de tels corps interviennent dans le processus, leur instabilité fait qu'ils échappent à l'investigation au moyen de la spectrographie d'absorption infrarouge¹⁾.

Nous avons donc à attribuer au peracide et non à un moloxyde, tout ce qui, dans le précédent travail, a été assigné à la bande 1270 cm^{-1} dans son évolution au cours de l'autoxydation; quant aux données ayant trait à la bande 1290 cm^{-1} , caractéristique de l'acide benzoïque, elles ne comportent aucune erreur.

Ainsi les processus se simplifient par la suppression de l'étape relative à l'isomérisation du moloxyde et l'on n'aura à tenir compte dans l'autoxydation proprement dite (contact de la solution d'aldéhyde avec O_2) que des deux réactions successives:



et, après l'arrêt de l'autoxydation (par remplacement du courant de O_2 par un courant de CO_2), uniquement de la deuxième de ces réactions.

¹⁾ Voir les colonnes 4, 5 et 6.

²⁾ En raison de la bonne dispersion, dans cette région spectrale, du prisme de NaCl utilisé.

Or cette dernière, du fait que dans les essais l'aldéhyde est en grand excès, est pratiquement du premier ordre, de telle sorte que la constante de vitesse de la réaction, k , la durée de demi-réaction ou période, T , et la durée de vie moyenne, θ , des molécules de peracide seront reliées par les deux relations: $\ln 2 = kT$ et $\theta \cdot k = 1$, comme c'était le cas pour le moloxyde supposé.

Nous aurons à revenir ultérieurement sur l'application de la spectrographie infrarouge à l'étude de l'autoxydation; mais dans cette courte notice, nous nous contenterons d'exposer brièvement les résultats de deux groupes d'essais effectués récemment.

En premier lieu, il s'est agi de comparer les vitesses de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque dans les trois conditions réalisées pour les résultats consignés dans les colonnes 4, 5 et 6 du tableau. En nous basant sur l'intensité de la bande 1270 cm^{-1} , caractéristique du peracide, nous voyons, qualitativement, que la fixation de l'oxygène (formation du peracide) est accélérée davantage par la présence, en très faibles proportions de l'ozone dans l'oxygène, l'intensité de la bande passant de M à FF, que par l'addition du catalyseur, benzoate de cobalt, à la solution d'aldéhyde, l'intensité passant alors de M à F.

Quantitativement ces effets s'apprécient par l'accroissement de la densité optique $D = \log I_0/I$. Voici les valeurs trouvées pour D_{1270} ; nous y ajoutons les concentrations, $c_{op.}$, en peracide, déterminées à partir du coefficient d'extinction comme il a été indiqué plus haut et ces concentrations, $c_{tod.}$, mesurées par iodométrie.

	4 ^e col.	5 ^e col.	6 ^e col.
D_{1270}	0,62	1,71	1,15
$c_{op.}$	0,24	0,65	0,44
$c_{tod.}$	0,21	0,62	0,41

Comme on le constate, les concentrations en peracide, mesurées par les deux méthodes, concordent d'une façon satisfaisante; d'autre part l'action accélératrice de l'ozone est notablement plus marquée que celle du catalyseur benzoate de cobalt, pourtant réputé très actif³⁾.

¹⁾ Ainsi, après ces constatations, nous devons nous ranger à l'opinion émise par *Rieche*, *Angew. Ch.* **51**, 707 (1938), — nous l'avions signalée dans la bibliographie du sujet — selon laquelle le seul corps intermédiaire définissable dans l'autoxydation des aldéhydes serait le peracide, en ajoutant que cette opinion est aussi valable pour les recherches à l'aide de la spectrographie infrarouge.

²⁾ En ce qui concerne les modalités particulières de l'action mobilisatrice d'oxygène par l'ozone, voir, pour les recherches faites dans notre laboratoire, l'exposé d'ensemble: *E. Briner*, *Bl. [5]* **15**, 1 (1948).

³⁾ *E. Raymond*, *J. Chim. phys.* **28**, 421 (1931).

En second lieu, nous avons étudié l'autoxydation des solutions d'aldéhyde benzoïque beaucoup plus concentrées allant jusqu'à l'aldéhyde pur. Dans ces conditions, aux concentrations dépassant 40 %, les deux bandes 1270 et 1290 cm^{-1} s'élargissent et finissent par se confondre, en ajoutant les absorptions qui leur sont propres. On se trouve alors en présence d'une seule bande très forte dont la largeur au sommet dépasse quelque peu, de part et d'autre, l'intervalle 1270 à 1290 cm^{-1} . On voit par là l'avantage que l'on trouve à opérer sur des solutions diluées, surtout si l'on veut analyser à l'aide de l'absorption infrarouge les transformations d'un système.

Nous aurons aussi à rectifier l'interprétation des données obtenues dans l'étude thermochimique de l'autoxydation. Mais nous avons tenu tout d'abord à faire connaître les corrections importantes à apporter aux résultats qui ont été exposés dans la publication précédente portant sur l'application à cette autoxydation de la spectrographie infrarouge.

RÉSUMÉ.

Le spectre d'absorption infrarouge des solutions dans CCl_4 d'un acide perbenzoïque cristallisé de grande pureté a montré que la bande 1270 cm^{-1} , attribuée, dans le précédent travail, à un « moloxyde » appartient en propre à l'acide perbenzoïque.

Comme le spectre d'absorption infrarouge des solutions d'aldéhyde benzoïque, en voie d'autoxydation, ne renferme pas d'autres bandes nouvelles que celles des acides benzoïque et perbenzoïque, les processus chimiques, tels qu'ils apparaissent à l'analyse spectrographique de l'autoxydation, se réduisent à la production de l'acide perbenzoïque, par la fixation de l'oxygène sur l'aldéhyde, et à la réaction du peracide sur l'aldéhyde donnant de l'acide.

En nous servant de la spectrographie d'absorption infrarouge, nous avons suivi la décomposition spontanée de l'acide perbenzoïque et avons comparé l'accélération de la vitesse de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, par addition de faibles proportions d'ozone à l'oxygène, à celle due au catalyseur benzoate de cobalt.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et
d'Electrochimie de l'Université de Genève.