

RADICAUX NITROXYDES FORMES EN PHASE LIQUIDE PAR PHOTOLYSE
DE COMPOSES NITRES

I. SOLUTIONS DE NITROBENZENE DANS LES ALCOOLS

C. Chachaty et A. Forchioni

Service de Chimie physique, Centre d'Etudes Nucléaires
de Saclay, B.P. n°2, 91 Gif s/Yvette, FRANCE.

(Received in Belgium 10 August 1967)

Nous avons étudié par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) les radicaux produits par photolyse de solutions de nitrobenzène dans différents alcools tels que le méthanol, l'éthanol, les 1 et 2 propanols, et les 1 et 2 butanols.

Les solutions, désoxygénées par barbotage d'azote, ont été irradiées à température ordinaire dans une cellule en silice placée dans une cavité VARIAN V 4531, à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression PHILIPS S P 500 émettant un rayonnement de longueurs d'onde supérieures à 2400 Å, donc non absorbé par les alcools. Le spectromètre R.P.E. fonctionnait à 9500 MHz avec une fréquence de modulation de 100 KHz.

Les spectres des radicaux formés d'une manière prédominante par photolyse sont attribuables à $C_6H_5 - \overset{\circ}{N} - \begin{matrix} R \\ \text{CH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ lorsque le solvant est un alcool primaire RCH_2OH , ou à $C_6H_5 - \overset{\circ}{N} - H$ s'il est un alcool secondaire. Les constantes de couplage de l'azote et des protons du cycle, rassemblées dans le tableau I sont en effet proches de celles observées pour les phényle-alkyle-nitroxides préparés par voie chimique(1).

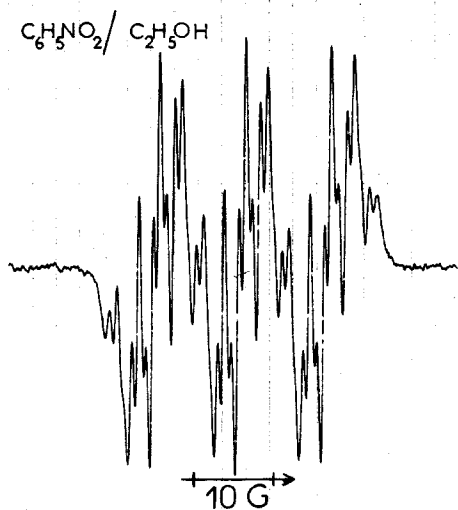


FIG.1

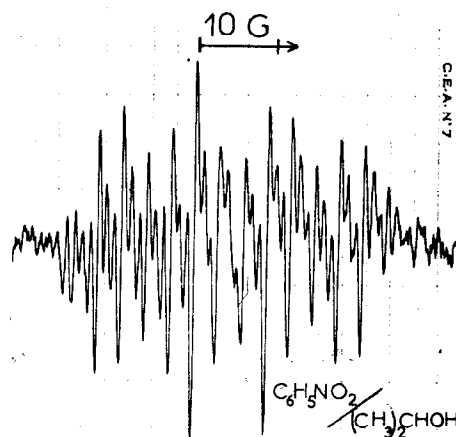


FIG. 2

Dans la majorité des cas étudiés ici on n'observe en cours d'irradiation aucun signal, ou seulement un signal de faible intensité. Par contre, le spectre des radicaux nitroxydes croît rapidement dès que l'irradiation U.V. est interrompue pour disparaître selon une réaction d'ordre 1 lorsqu'elle est rétablie (figure 3).

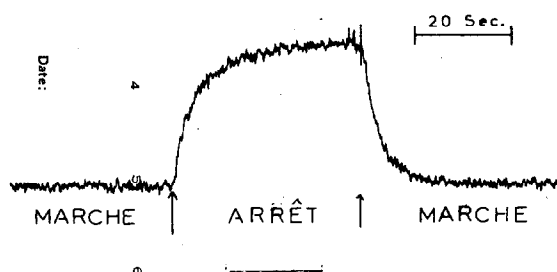


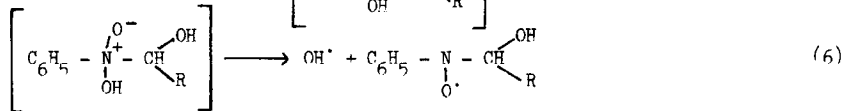
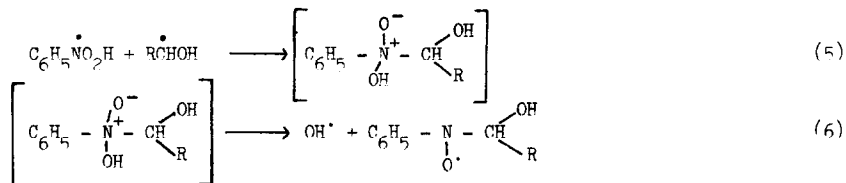
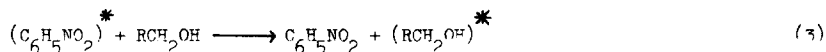
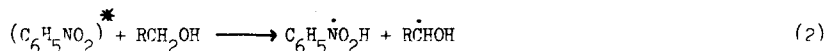
FIG. 3

L'accroissement, en fonction du temps, de la concentration des radicaux nitroxydes est de la forme :

$$C = C_L [1 - \exp(-Kt)]$$

où C_L désigne leur concentration limite et K la constante de vitesse de disparition de leur pré-curseur que l'on suppose être un composé diamagnétique formé sous irradiation. Il semble que la réaction initiale conduisant aux nitroxydes soit l'arrachement, par le nitrobenzène excité, d'un hydrogène contigu au groupement OH. En effet nous n'avons détecté aucune formation de radical en photolysant une solution de nitrobenzène dans le butanol tertiaire, mais par contre nous avons observé la formation transitoire du radical $C_6H_5\dot{N}O_2H$ ($a_M = 15$ gauss, $a_{ortho, para} = 3$ gauss, $a_{méta} = 1$ gauss) (3) pendant l'irradiation U.V. de ce composé dans l'éthanol.

Pour expliquer ces résultats, nous proposons un schéma réactionnel présentant quelque analogie, pour ce qui est des réactions 5 et 6, avec celui de HOFFMANN et coll.(4) relatif à la transformation $RNO_2^- \rightarrow R - \dot{N} - R$:



Les phénomènes observés ne nous paraissent explicables que si les radicaux $\dot{R}CHOH$ ne proviennent pas uniquement de la réaction (2). C'est pourquoi nous avons introduit les réactions (3) et (4) correspondant à la photolyse des alcools sensibilisée par le nitrobenzène.

que nous avons effectivement observée à 77°K.

Les réactions 1 à 5 ne se produisent que pendant l'irradiation U.V. étant donné la courte durée de vie des radicaux $\dot{\text{R}}\text{CHOH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{N}}\text{O}_2\text{H}$ (< 1 s). Si la réaction 6 est beaucoup plus lente que les autres, les radicaux nitroxydes seront interceptés au fur et à mesure de leur formation sous irradiation, par les radicaux $\dot{\text{R}}\text{CHOH}$. Par contre ils continueront à se former après interruption de celle-ci comme nous l'avons observé dans le cas de l'éthanol, des propanols et des butanols. Mais, si la réaction 6 est rapide, la concentration stationnaire des nitroxydes deviendra suffisante pour qu'on les observe au cours même de l'irradiation, sans augmenter après arrêt de celle-ci ; c'est ce que nous avons constaté dans le cas du méthanol.

La photolyse des nitroalcanes dans différents solvants polaires conduit également à la formation de radicaux nitroxydes, comme nous le montrerons dans une prochaine publication.

REFERENCES

- 1) G. CHAPELET-LETOURNEUX, H. LEMAIRE et A. RASSAT, Bull. Soc. Chim. France, p. 3283, (1965)
- 2) H. LEMAIRE, A. RASSAT et J.P. RAVET, Tetrahedron Letters, 47, 3507, (1964).
- 3) R.L. WARD, J. Chem. Phys. 38, 2588 (1963)
- 4) A.K. HOFFMANN, A.M. FELDMAN et E. GELBLUM, J. Amer. Chem. Soc. 86, 646, (1964).