

RADICAUX NITROXYDES FORMES EN PHASE LIQUIDE PAR PHOTOLYSE
DE COMPOSES NITRES

II. NITROALCANES DANS DES SOLVANTS POLAIRES

C. Chachaty et A. Forchioni

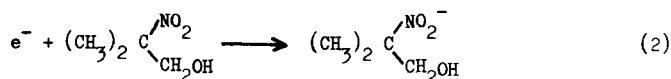
Service de Chimie physique, Centre d'Etudes Nucléaires
de Saclay, B.P. n°2, Gif sur Yvette, FRANCE.

(Received in France 22 November 1967)

La photolyse U.V. en phase liquide de solutions de nitrobenzène dans les alcools produit des radicaux nitroxydes qui ont été mis en évidence par résonance paramagnétique électronique (1). Nous allons montrer que l'on forme également des radicaux nitroxydes en photolysant le nitrométhane, le 2-nitropropane et le 2-nitro 2-méthylpropanol dans des solvants polaires tels que l'eau, le méthanol, l'éthanol et le tétrahydrofuranne (T.H.F.). Les conditions expérimentales sont analogues à celles décrites précédemment (1).

1) Solutions aqueuses.

Les expériences en solution aqueuse ont été exclusivement effectuées avec le 2 nitro 2 méthylpropanol, très soluble dans l'eau, irradié en milieu neutre et en milieu alcalin (KOH 0,01 N à 1 N). En milieu neutre on observe, après photolyse prolongée, le spectre de de $\left[(\text{CH}_3)_2 \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \right]_2 \text{N} - \text{O}^\bullet$, ($a_N = 16,1 \text{ Gs}$), superposé à celui d'un autre radical que nous n'avons pu identifier. En milieu alcalin on obtient, en cours d'irradiation, uniquement un triplet d'écart hyperfin $a_N = 26 \text{ Gs}$ (fig 1, I), attribuable à $(\text{CH}_3)_2 \overset{\text{NO}_2^-}{\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{C}}}$ provenant des réactions:



Lorsque l'irradiation est interrompue, l'anion disparaît par une réaction d'ordre un et on note l'apparition progressive du spectre, beaucoup moins intense, (fig 1, II)*, de $\left[(\text{CH}_3)_2 \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \right]_2 \text{N} - \text{O}^\bullet$.

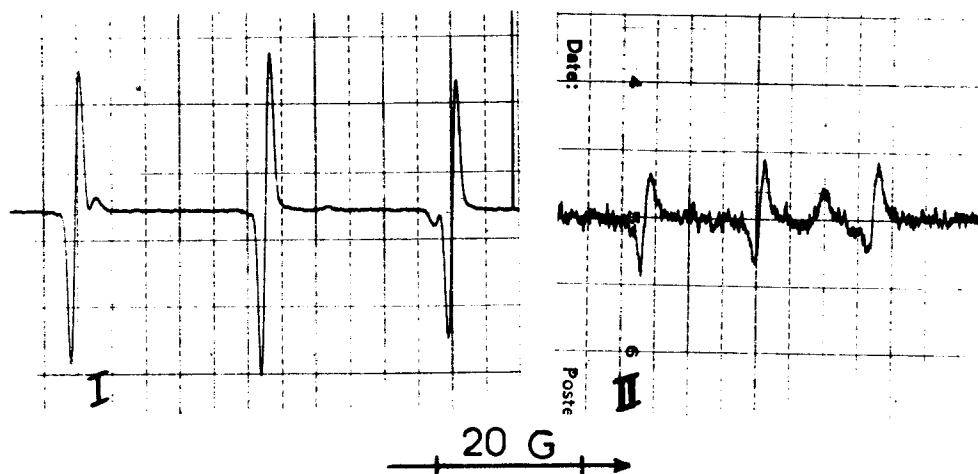
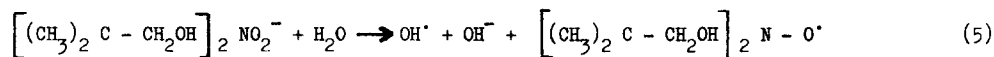
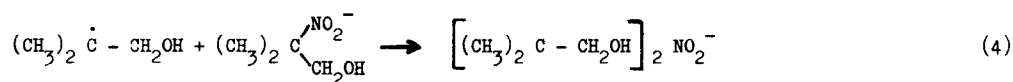
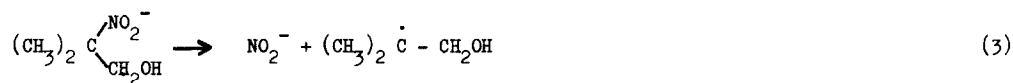


FIG. 1

Un tel radical pourrait, selon HOFFMANN (2), résulter des réactions:



La réaction 5, lente, est observée après arrêt de l'irradiation; on peut admettre que sous irradiation, le radical nitroxyde est intercepté par une partie des radicaux provenant de la réaction 3.

* Le spectre II est enregistré avec un gain dix fois plus grand que pour le spectre I.

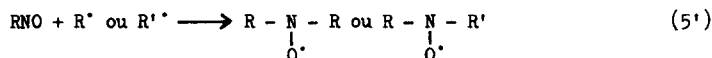
2) Solutions dans des solvants organiques.

Nous avons constaté qu'en irradiant un nitroalcane RNO_2 dans un solvant $R'H$, il peut se former les radicaux RNO_2H , $R - \underset{\underset{O\cdot}{|}}{N} - R$, $R - \underset{\underset{O\cdot}{|}}{N} - R'$ et $R' - \underset{\underset{O\cdot}{|}}{N} - R'$. Ces quatre types de radicaux ne sont en général pas simultanément observables en raison de grandes différences entre leur durée de vie. Les constantes de couplage caractéristiques de quelques uns d'entre eux sont rassemblées dans le tableau I.

Les interprétations les moins immédiates des spectres des radicaux mentionnés dans ce tableau ont été confirmées par l'utilisation de produits deutériés. On pourra constater que les valeurs des constantes de couplage des protons β indiquent que la rotation des groupements autres que CH_3 , autour des liaisons C - N, est restreinte (voir par exemple ref. 3).

La formation des radicaux $R - \underset{\underset{O\cdot}{|}}{N} - R$ et $R - \underset{\underset{O\cdot}{|}}{N} - R'$ peut être attribuée

aux réactions:



Lorsqu'on irradie en effet le nitrométhane dans l'éthanol en renouvelant continûment la solution, avec un débit de 5 à 10 cm³ / heure, on observe seulement le spectre, peu intense, de $CH_3\overset{\cdot}{N}O_2H$. A mesure que l'on réduit le débit, on voit apparaître le spectre de $CH_3 - \underset{\underset{O\cdot}{|}}{N} - \overset{\cdot}{C}HOH - CH_3$. Ce radical devient prédominant lorsque l'écoulement est arrêté (fig 2); il disparaît par une réaction d'ordre un, sa demi durée de vie étant de 6 s., quand l'irradiation est interrompue. La formation des radicaux $R - \underset{\underset{O\cdot}{|}}{N} - R$ et $R - \underset{\underset{O\cdot}{|}}{N} - R'$ paraît donc résulter de l'accumulation d'un produit diamagnétique dans la solution, probablement un composé nitrosé. En évaporant après irradiation une solution de nitrométhane dans l'éthanol et en dissolvant le résidu dans l'eau, on observe effectivement le spectre d'absorption de $(CH_3NO)_2$ caractérisé par un maximum à 2660 Å (4).

TABLEAU I

Radicaux produits par photolyse de nitroalcanes en solution

Nitroalcane	solvant	Radicaux	Constantes de couplage (gauss)
CH_3NO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{CHOH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \cdot \end{array}$ $(\text{CH}_3 - \text{CHOH})_2 \text{N} - \text{O} \cdot$ $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{H}$	$a_{\text{N}} = 15,2$ $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 12,6$ $a_{\text{H}}^{\beta} = 6,3$ $a_{\text{N}} = 14$ $a_{\text{H}}^{\beta} = 1,5$ $a_{\text{N}} = 28$ $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 9$ $a_{\text{H}}^{(\text{NO}_2\text{H})} < 0,5$
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (T.H.F.)	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2 \text{N} - \text{O} \cdot$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{N} - \text{C}_4\text{H}_7\text{O} \\ \\ \text{O} \cdot \end{array}$ $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{H}$	$a_{\text{N}} = 13,3$ $a_{\text{H}}^{\beta} = 5,2$ $a_{\text{N}} = 14,7$ $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 12,2$ $a_{\text{H}}^{\beta} = 6,9$ $a_{\text{N}} = 28$ $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 9$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHNO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} - \text{N} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ $\begin{array}{c} (1) \quad \quad (2) \\ \text{O} \cdot \end{array}$ $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} - \text{NO}_2\text{H}$	$a_{\text{N}} = 15$ $a_{\text{H}}^{\beta_1} = 3$ $a_{\text{H}}^{\beta_2} = 6$ $a_{\text{N}} = 28,3$ $a_{\text{H}}^{\beta} = 4,8$
$(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	CH_3OH	$[(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{CH}_2\text{OH}]_2 \text{N} - \text{O} \cdot$ $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{N} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{O} \cdot \end{array}$ $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{N} - \text{CHO} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{O} \cdot \end{array}$	$a_{\text{N}} = 15,1$ $a_{\text{N}} = 14,6$ $a_{\text{H}}^{\beta} = 4,9$ $a_{\text{N}} = 9,9$ $a_{\text{H}}^{\beta} = 15,1$
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{CH}_2\text{OH}]_2 \text{N} - \text{O} \cdot$ $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{N} - \text{CHOH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{O} \cdot \end{array}$ $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{N} - \text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{O} \cdot \end{array}$	$a_{\text{N}} = 15$ $a_{\text{N}} = 14,2$ $a_{\text{H}}^{\beta} = 1,9$ $a_{\text{N}} = 15$ $a_{\text{H}} = 17,9$

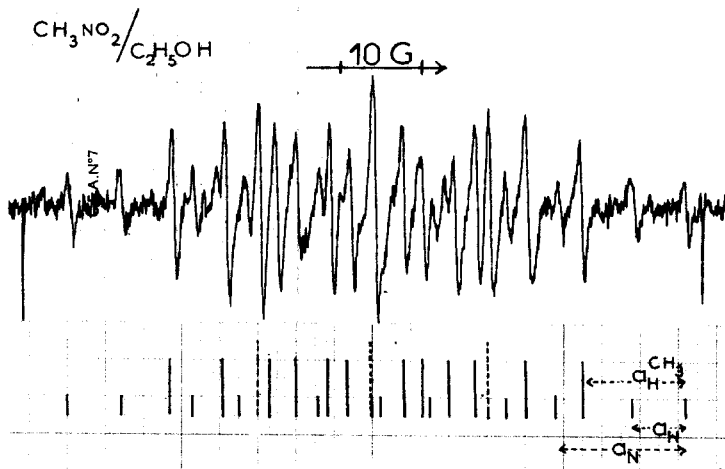
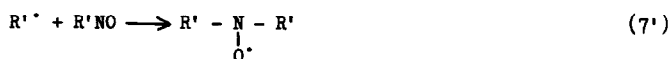
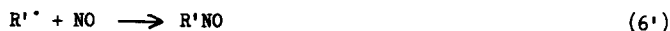


FIG 2

La formation de radicaux $\text{R}' - \underset{\text{O}^\bullet}{\text{N}} - \text{R}'$ suggère d'autre part l'existence des réactions:



NO pouvant provenir de:



Les deux dernières réactions ont été mises en évidence par PIMENTEL (5) dans le cas de CH_3NO_2 . Les radicaux alcoxy, très réactifs, peuvent arracher un hydrogène du solvant en donnant un radical susceptible d'effectuer les réactions 5', 6' et 7'.

REFERENCES

- (1) C. CHACHATY et A. FORCHIONI, Tetrahedron Letters (sous presse).
 - (2) A.K. HOFFMANN, N.G. HODGSON et W.H. JURA, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4675, (1961)
 - (3) H. LEMAIRE, R. RAMASSEUL et A. RASSAT, Mol. Phys. **8**, 557, (1964)
 - (4) H. T. J. CHILTON et B.G. GOWENLOCK, J. Chem. Soc. 3174, (1954)
 - (5) H.W. BROWN et G.C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. **29**, 883, (1958)
- G.C. PIMENTEL et G. ROLLEFSON, U.S. Air force Office Sci. Res. publication n° 59-266, (1959)