

RADIOREDUCTION γ DE CETONES DANS LE PROPANOL-2

E. ALIPOUR, J.C. MICHEAU, N. PAILLOUS, J. MATHIEU⁺ et A. LATTES
Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. n° 264
Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne -
31077 TOULOUSE CEDEX.

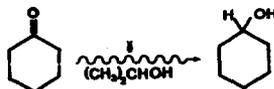
+ Laboratoire de Chimie Analytique Appliquée, Ecole Nationale
Supérieure de Chimie, I.N.P. 118, route de Narbonne
31077 TOULOUSE CEDEX.

(Received in France 29 May 1976; received in UK for publication 2 July 1976)

Afin de comparer les processus induits par les radiations électromagnétiques de différentes énergies, il nous a paru intéressant d'étudier une réaction pouvant être amorcée par un rayonnement U.V. ou γ .

Parallèlement à l'étude de la photoréduction des cyclanones en présence de solvants donneurs d'hydrogène dont nous avons rapporté précédemment quelques résultats (1,2), nous avons entrepris la réduction des mêmes cétones par voie radiochimique. Ce sont ces expériences de radioréduction que nous exposerons ici (3).

L'irradiation γ de la cyclohexanone en solution (10^{-2} M) dans le cyclohexane ne conduit au cyclohexanol qu'avec un rendement radiochimique très faible ($G = 0,03$). Par contre, en solution (10^{-2} M) dans le propanol-2 ce rendement est nettement plus fort ($G = 0,8$). On détecte aussi de petites quantités de dicyclohexylpinacol parallèlement aux différents produits issus de la radiolyse du propanol-2 (hydrogène, méthane, acétone, acétaldéhyde, pinacol)

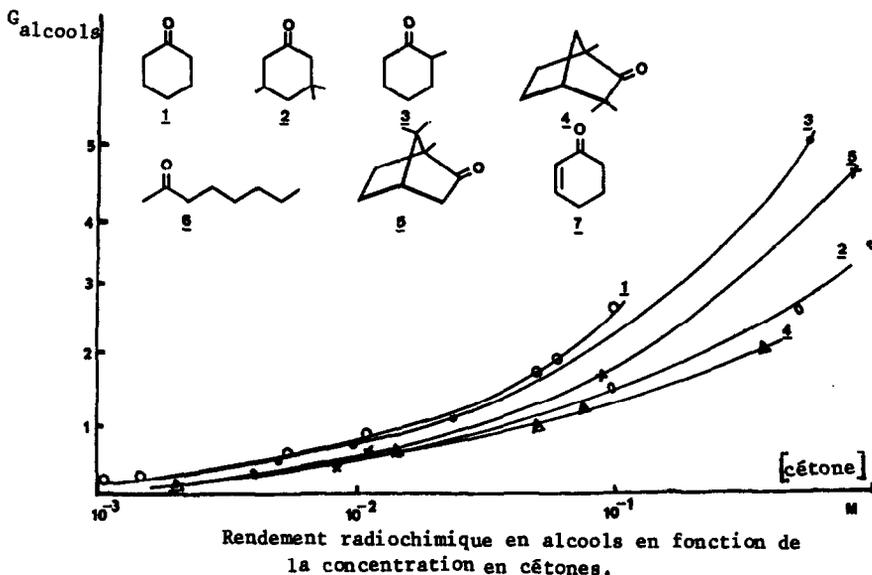


Le rendement radiochimique en cyclohexanol formé dans le propanol-2 dépend des conditions expérimentales (4). Il est fonction en particulier de la concentration initiale en cétone. Ce rendement varie de $G = 0,1$ à $G = 2,7$ lorsque la concentration en cyclohexanone passe de 5.10^{-4} M à 10^{-1} M (Figure 1).

C'est la première fois qu'une réaction de radioréduction est mise en évidence en série cyclanique, les seuls résultats rapportés jusqu'à maintenant étant relatifs à la radiolyse γ de mélanges benzophénone-propanol-2 (5). Cette réaction a été effectuée avec différents types de cétones:

- des cyclanones photoréductibles : la cyclohexanone 1 ci-dessus et la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone 2.
- des cyclanones non photoréductibles : la méthyl-2 cyclohexanone 3, la fenchone 4, le camphre 5.
- une cétone aliphatique : l'octanone-2 6
- une cétone cyclique $\alpha - \beta$ insaturée : la cyclohexenone 7

On constate que certaines conditions structurales qui sont nécessaires pour que la photoréduction ait lieu (absence de substituant en α du carbonyle) (1) n'interviennent pas en radioréduction. En effet, avec les cyclanones, nous avons obtenu dans chaque cas les cyclanols correspondants, avec un rendement radiochimique qui croît avec la concentration initiale en cétone (Fig. 1).



En série aliphatique, l'octanone-2 donne lieu également à une réaction de radioréduction alors que par photochimie elle subit principalement une réaction de clivage (6). Par contre la cyclohexanone n'est pas réduite en cyclohexanol.

La radioréduction apparaît donc comme plus générale que la photoréduction.

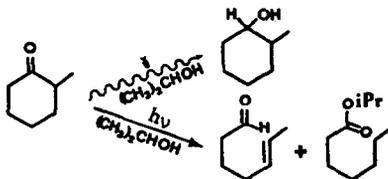
Les mécanismes mis en jeu dans les deux cas doivent donc être différents.

Plusieurs processus d'activation peuvent être envisagés en radioréduction :

1°) - Intervention d'un état excité de la cyclohexanone

L'irradiation U.V. de cyclanones non substituées en α du carbonyle conduit aux cyclanols correspondants. Nous avons montré que c'est l'état excité triplet $n \rightarrow \pi$ qui est responsable de ces photoréductions (2).

Par contre, lorsque ces cétones comportent un substituant en α , la désactivation de cet état triplet conduit principalement à un clivage NORRISH type I (7).



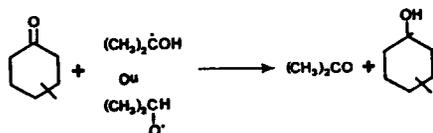
Aucun produit de clivage n'ayant pu être détecté dans les mélanges réactionnels provenant de la radiolyse de la méthyl-2 cyclohexanone dans le propanol-2, il y a tout lieu de penser que l'état triplet $n \rightarrow \pi$ de la cétone, s'il se forme n'intervient pratiquement pas dans les expériences de radioréduction.

2°) - Amorçage radicalaire

La radiolyse du propanol-2 pur conduit à la formation de différents radicaux dont les principaux sont : H^\bullet , CH_3^\bullet , $(CH_3)_2\dot{C}OH$, $(CH_3)_2\dot{C}HO$ (8,9). Il semble peu probable qu'une capture d'un radical H^\bullet par la cyclohexanone soit à l'origine de la formation du cyclohexanol. On sait en effet que la probabilité de réaction du radical H^\bullet sur l'acétone dans le propanol-2

est très faible (9). De même, la réaction du radical $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ (l'un des précurseurs du méthane) avec la cyclohexanone n'est pas envisagée car le G de formation du méthane est invariable dans le domaine de concentration en cétone étudié.

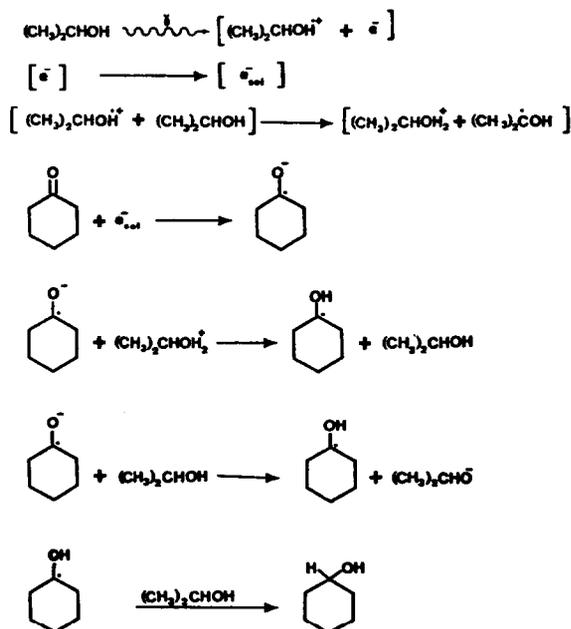
S'il y a un amorçage radicalaire, il doit donc s'effectuer à partir des radicaux oxygénés. Ceux-ci ont été produits par différentes méthodes (10) en présence de cyclohexanones substituées et de propanol-2, dans le but d'induire un processus d'amorçage du type :



A température ambiante, on ne peut mettre en évidence la formation des cyclohexanols ni celle des radicaux hydroxycyclohexyles correspondants (piégeage par l'hexène-1) (11). Par contre lorsque le radical $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ est formé à 135°C (12) on observe la présence de ces entités. Ce dernier résultat ne nous permet pas d'exclure totalement l'hypothèse d'un amorçage par les radicaux oxygénés.

3°) - Capture d'électron

Il est bien connu que l'électron est l'une des espèces principales formées lors de la radiolyse des liquides. Par ailleurs, les cétones sont de bons capteurs d'électrons (13). Il paraît donc raisonnable de proposer le mécanisme suivant qui nous semble le plus probable :



Plusieurs faits expérimentaux sont en accord avec cette hypothèse :

- l'influence du naphthalène, qui, ajouté au milieu réactionnel provoque à partir de concentrations supérieures à $10^{-2}M$ une diminution du rendement G en cyclohexanols. Le naphthalène ne peut agir dans ce cas que comme piège à électrons (14) ou comme piège à anions radicaux (15) puisqu'on a montré plus haut que le passage par l'état triplet, qu'il inhibe également est peu probable, ou peu important.

L'addition d'hexène-1 a permis de préciser la nature des radicaux intermédiaires. Dans des solutions $10^{-2} M$ de cyclohexanone (ou de méthyl-2 cyclohexanone) contenant au moins 30% en volume d'hexène-1 nous avons pu mettre en évidence par CPV, le méthyl-2 octanol-2 et l'hexyl-1 cyclohexanol (ou l'hexyl-1 méthyl-2 cyclohexanol) résultant respectivement de l'addition de l'hexène-1 sur les radicaux hydroxyisopropyle et hydroxycyclohexyle (ou méthyl-2 hydroxycyclohexyle).



La comparaison d'une même réaction induite par voie photochimique ou radiochimique constitue une méthode d'investigation qui s'est révélée particulièrement précieuse dans le cas des réductions de cétones sous rayonnement.

En particulier, l'utilisation d'un substrat spécifique (cyclohexanone non photoréductible mais radioréductible) a permis d'exclure simplement la participation d'un état excité de même nature dans les deux processus.

Ce résultat montre en outre que la radioréduction est plus générale que la photoréduction et peut être employée pour réduire des cétones complexes ou encombrées.

REFERENCES

- 1) - J.C. MICHEAU, N. PAILLOUS et A. LATTES, Tetrahedron Letters, 637 (1972)
- 2) - J.C. MICHEAU, N. PAILLOUS et A. LATTES, Tetrahedron, 31, 441 (1975)
- 3) - L'irradiation γ est effectuée dans un appareil "Gammacell 220" contenant du ^{60}Co . Le débit de dose moyen, 5.10^{18} ev/g.h., a été mesuré par la méthode de FRICKE. Les solutions sont placées dans des ampoules de pyrex scellées et dégazées sous un vide de 10^{-6} torr. La dose absorbée moyenne est de l'ordre de 10^{20} ev/g.
- 4) - Rendement radiochimique G : nombre de molécules formées ou disparues pour 100 eV d'énergie absorbée. Les valeurs de G sont extrapolées pour un avancement nul. Les dosages sont effectués par C.P.V. sur colonne UCON POLAR 3%, KOH 6% à l'aide du naphthalène comme standard interne.
- 5) - a- F. KISS, Coll. Czechoslow. Chem. Comm., 34, 938 (1969)
b- C. Von SONNTAG ; G. LANG et D. SCHULTE-FROLINDE. The chem. of ionis. excit. Ed. G. JOHNSON et G. SHATS 123, (1967)
c- W.V. SHERMAN et S.G. COHEN. J.A.C.S., 86, 2390 (1964)
d- J.C. BURR et J.D. STRONG, J. Phys. chem., 63, 873 (1959)
- 6) - J.A. BALTROP et J.D. COYLE, Chem. Comm., 390 (1970)
- 7) - J.C. DALTON et N.J. TURRO, Ann. Rev. Phys. Chem., 21, 499 (1970)
- 8) - F.P. SARGENT et E.M. GARDY, Can. J. Chem., 52, 3645 (1974)
- 9) - L. GILLES et J. SUTTON, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 67, (1), 128 (1970)
- 10) - a- A. LEDWITH, P.J. RUSSELL et C.H. SUTCLIFFE, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 332, 151 (1973)
b- I.H. ELSON et J.K. KOCHI, J. Org. chem., 39, 14 (1974)
c- B. DESPAX, J.C. MICHEAU, N. PAILLOUS et A. LATTES, résultats non publiés
- 11) - W.H. URRY, F.W. STACEY, E.S. HUYSER et O.O. JUVELAND, J.A.C.S., 76, 450, (1954)
- 12) - E.C. HUYSER, C.J. BREDEWEG, J.A.C.S. 86 (12), 2401, (1964)
- 13) - A.M. SIMIC, P. NETA et E. HAYON, J. Phys. Chem., 73, (11), 3794 (1969)
b- J.H. BAXENDALE et P. WARDMAN, Far. Trans. I. 69, (3), 584 (1973)
c- R.A. BASSON et H.J. Van der LINDE, Nature, 210, 943 (1966)
- 14) - G.R. FREEMAN, NSRDS - NBS, 48, n° 73-6001926 (1974) et références incluses
- 15) - S.A. CHAUDHRI et K.D. ASMUS, J. Phys. Chem., 76 (1), 26 (1972).