

*DISTILLATION EXTRACTIVE.* Mise en évidence par RMN du C13 d'une interaction entre la N-méthyl pyrrolidone et les carbures insaturés.

Michel Bouquet et Claude Wakselman\*

C.N.R.S.-C.E.R.C.O.A. 2 à 8, rue Henry Dunant 94320 Thiais FRANCE

(Received in France 29 March 1977; received in UK for publication 20 May 1977)

La "distillation extractive" permet de séparer des hydrocarbures de points d'ébullition très voisins par introduction dans la colonne de distillation d'un complexant spécifique de certains composants d'un mélange (1). Les dioléfines sont ainsi séparées des monooléfines et des paraffines à l'aide de solvants aprotiques dipolaires, le plus utilisé étant la N-méthyl pyrrolidone (NMP). La nature des interactions mises en jeu dans ce processus est mal connue. Une étude par RMN du  $^1\text{H}$  a été peu concluante car l'amplitude des effets observés ne dépasse pas 3 Hz (2). La RMN du  $^{13}\text{C}$  (3) paraît mieux appropriée car les variations de déplacement chimique sont beaucoup plus importantes. Nous décrivons ici les résultats préliminaires obtenus par cette technique.

Les spectres de différents hydrocarbures en  $\text{C}_5$  (isoprène, pentadiène 1.4, méthyl 2-butène 2, pentène 1, pentane, isopentane) ont été enregistrés dans des mélanges de cyclohexane et de NMP en proportions variables. Les courbes de dilution correspondant aux signaux des différents carbones de ces hydrocarbures ont été tracées et les déplacements chimiques  $\delta$  à dilution infinie dans la NMP et le cyclohexane ont été déterminés par extrapolation.

L'importance de la variation de ces déplacements chimiques est très variable et peut atteindre 2 ppm. Les groupes méthyle sont affectés de façon assez semblable quel que soit leur site et le degré d'insaturation du substrat. Les groupes méthylène ne varient guère. Les carbones oléfiniques subissent un déblindage très net qui affecte de façon dissymétrique la double liaison.

Nous avons tout d'abord considéré que l'effet du solvant est un phénomène qui concerne globalement la molécule d'hydrocarbure ; la somme des  $\Delta\delta$  induits par la NMP sur l'ensemble des carbones du soluté peut être, dans cette optique, une mesure de cette influence.

$$\Delta\delta = (\delta\text{C}_1 + \dots + \delta\text{C}_5)_{\text{NMP}} - (\delta\text{C}_1 + \dots + \delta\text{C}_5)_{\text{cyclohexane}}$$

( $\delta\text{C}_i$  représente le déplacement chimique C13 du carbone  $i$  d'un carbure).

Il apparaît que l'ordre des valeurs de  $\Delta\delta$  pour les différents hydrocarbures est sensiblement parallèle à celui de l'inverse des volatilités de ces solutés, mesurées par chromatographie en phase vapeur sur colonne imprégnée de NMP et extrapolées à dilution infinie (4) (voir tableau).

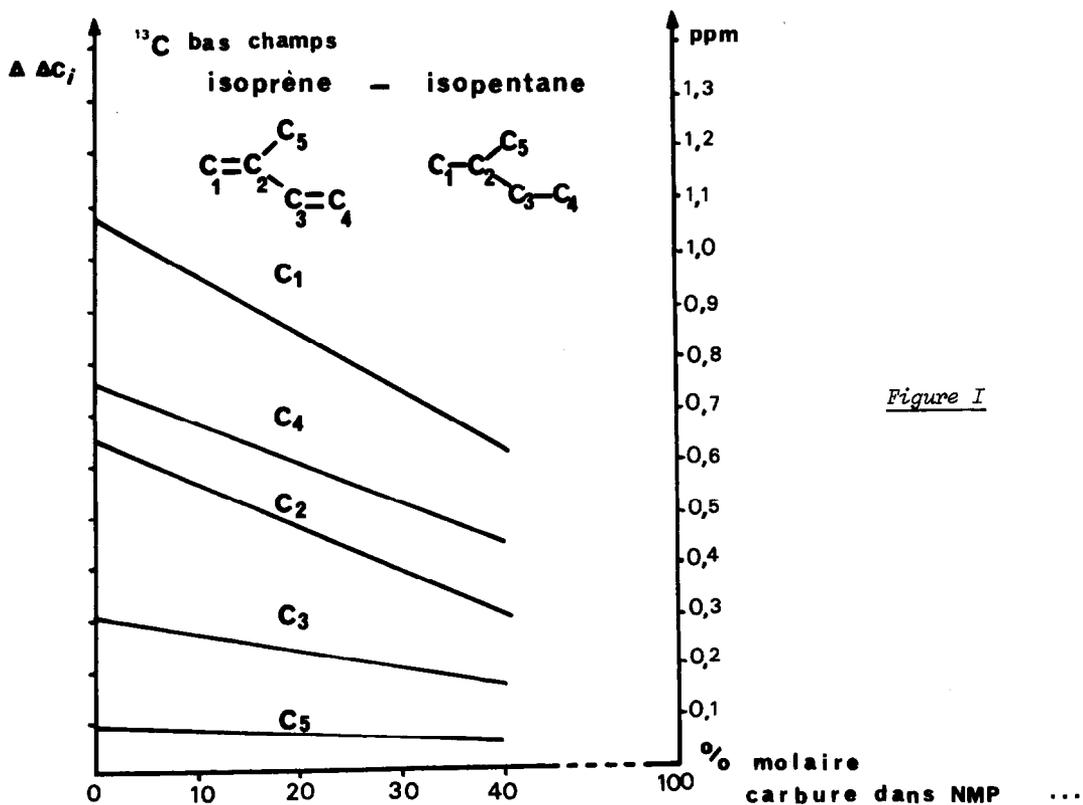
...

## SOLVANT NMP

Soluté	$\Delta\delta$ ppm	(volatilité) <sup>-1</sup>
isoprène	3,70	1
pentadiène 14	3,20	0,79
méthyl 2-butène 2	2,12	0,46
pentène 1	1,70	0,37
isopentane	0,70	0,24
pentane	0,70	0,18

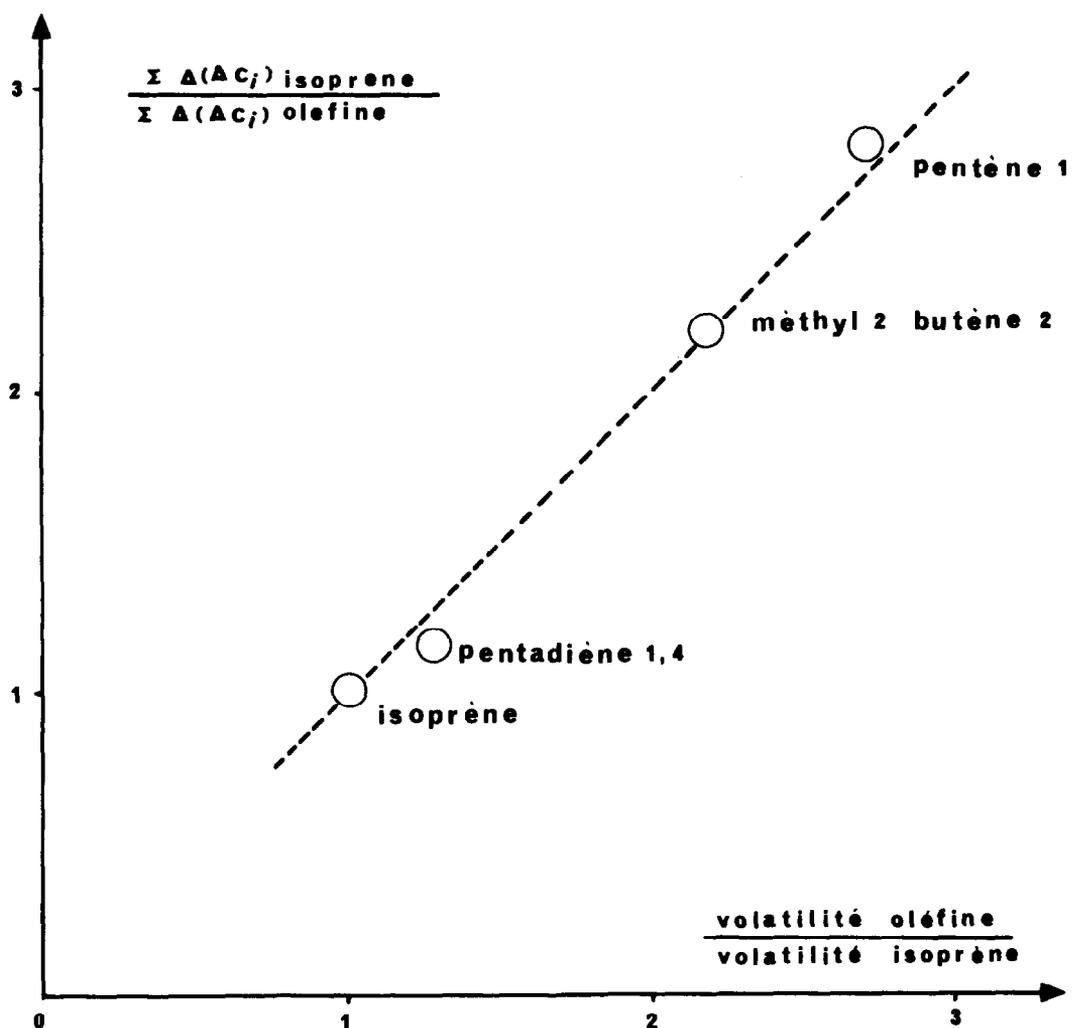
Nous avons ensuite comparé les variations de déplacement chimique des carbones des alcènes à celles des carbones ayant une position similaire sur le squelette carboné de l'alcane correspondant (Fig. I).

$$\Delta(\Delta C_i) = ((\delta C_i)_{\text{NMP}} - (\delta C_i)_{\text{cyclohexane}})_{\text{Alcène}} - ((\delta C_i)_{\text{NMP}} - (\delta C_i)_{\text{cyclohexane}})_{\text{Alcane}}$$



La formule  $\Delta(\Delta C_1)$  et la figure I mettent en évidence l'interaction spécifique du solvant sur l'insaturation de la molécule.

Ces résultats nous ont conduit à calculer la somme  $\Sigma$  des  $\Delta(\Delta C_1)$  sur les cinq carbones d'un carbure insaturé et à la relier à la volatilité de celui-ci dans la NMP. Cette relation est linéaire pour l'ensemble des monooléfines et des diooléfines en C5 qui ont été étudiées (Fig. II).



*Figure II*

### CONCLUSION

La RMN du C13 permet donc d'évaluer l'importance de la complexation spécifique de différents carbures insaturés par les solvants aprotiques dipolaires. Nous avons aussi pu constater, sur une série de complexants phosphorés, que  $\Sigma$  est d'autant plus importante que le solvant est plus sélectif (5,6,7).

Le déplacement  $\delta C^{13}$  vers les bas champs de l'ensemble des carbones des carbures insaturés en présence de NMP traduit un appauvrissement en électron. Les signaux du complexant par contre, ne sont pas affectés quelles que soient d'ailleurs, les proportions relatives de NMP et d'hydrocarbure. Ces observations sont compatibles avec une polarisation du nuage électronique du système  $\pi$  par le fort dipole de la NMP.

Nous n'avons pas observé de relation simple entre la sélectivité des différents solvants et leur constante diélectrique macroscopique. Il apparaît plutôt que cette sélectivité est fonction des moments dipolaires des complexants (7), ce qui est en accord avec l'hypothèse d'une interaction de type dipolaire.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.M. PRAUSNITZ et R. ANDERSON, A.I. Che. E. Journal 7, 96 (1961).
- (2) O.P. YABLONSKII, S. Yv. PAVLOV, L.F. LAPUKA, N.M. RODIONOVA, Neftekhimiya 14, 158 (1974).
- (3) Pour une étude de l'influence des solvants peu polaires sur la RMN  $^{13}C$  des oléfines, voir D. CANS, B. TIFFON et J.E. DUBOIS, Tetrahedron Letters 2075 (1976).
- (4) Ces mesures ont été effectuées par Monsieur V. CORSO (C.F.R. Harfleur) que nous remercions vivement.
- (5) M. ATLANI, V. CORSO et C. WAKSELMAN, Brevet C.F.R.-A.N.V.A.R. déposé le 25.6.1974 sous le N° 74 22 115.
- (6) M. BOUQUET et C. WAKSELMAN, Communication - Société Chimique - Orsay, le 16.9.1976.
- (7) à paraître.