

POLARISATION NUCLEAIRE INDUITE CHIMIQUEMENT: ETUDE COMPARATIVE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE ET PHOTOCHEMIQUE DE PEROXYDES D'ACYLE BENZOYLE

J. Y. NEDELEC et D. LEFORT*

CNRS Groupe de Recherche n° 12, 2 rue H. Dunant 94320 Thiais, France

(Received in France 17 May 1979)

Résumé—L'étude comparative par P(a)NIC de la décomposition thermique et photochimique de peroxydes d'acyle benzoyle $\text{PhCO}_2\text{O}_2\text{CR}$ (R = méthyle et isobutyle) a permis de comprendre l'influence du mode d'initiation sur le cours de la décomposition de cette classe de peroxydes et sur la distribution des produits de la réaction. Les variations observées résultent d'une diminution importante (de 10^{-8} sec à moins de 10^{-10} sec) de la durée de vie du radical benzoïloxy quand on passe de la réaction thermique à la réaction photochimique.

Abstract—A comparative CIDNP study of the thermal and photochemical decomposition of acyl benzoyl peroxides $\text{PhCO}_2\text{O}_2\text{CR}$ (R = methyl and isobutyl) has provided an explanation of the effect of the mode of initiation on the course of the decomposition of this class of peroxides and on the product distribution. The observed variations result from an important decrease (from 10^{-8} sec to less than 10^{-10} sec) in the lifetime of the benzoïloxy radical on changing from thermal to photochemical initiation.

Il est maintenant bien établi, à partir notamment de l'étude par P(a)NIC de la décomposition thermique de peroxydes de diacyle et de diaroyle, que les constantes de vitesse de décarboxylation à 100° , $\text{R}-\text{CO}_2 \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{CO}_2$, diffèrent au moins, selon R, d'une puissance de 10: $k_{\text{PhCO}_2} \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$,¹ $k_{\text{CH}_3\text{CO}_2} \approx 2.10^9 \text{ s}^{-1}$,² et $k_{\text{RCH}_2\text{CO}_2} > 10^{10} \text{ s}^{-1}$.²

Le processus primaire de la décomposition photochimique des mêmes peroxydes est, comme pour la décomposition thermique, la rupture de la liaison peroxydique pour conduire à une paire de radicaux dans l'état singulet.² Dans le cas de peroxydes d'aroyle, les radicaux ArCO_2^\cdot initialement formés possèdent un excès d'énergie qui conduit, comme l'a montré Den Hollander³ à une décarboxylation plus rapide que dans les conditions thermiques.

Nous avons cherché à préciser, à partir de peroxydes mixtes $\text{PhCO}_2\text{O}_2\text{CR}$ quel est le facteur d'accélération, des conditions thermiques aux conditions photochimiques, de la décarboxylation de $\text{Ph}-\text{CO}_2$ par comparaison aux vitesses de décarboxylation de CH_3CO_2 (R = CH_3) d'une part, de $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2$ (R = $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$) d'autre

part dont on peut supposer qu'elles ne varient qu'en fonction de la température et non en fonction du mode d'initiation.

RESULTATS ET DISCUSSION

(a) *Peroxyde de benzoyle acétyle*. Les signaux observés lors de la décomposition thermique (Fig. 1) et photochimique (Fig. 2) du peroxyde de benzoyle acétyle dans CCl_4 sont récapitulés dans le Tableau 1. Outre les produits indiqués au Tableau 1 nous avons identifié par CPG le trichloro-1,1,1 éthane, l'hexachloroéthane et, dans le cas de la décomposition photochimique uniquement, 2-3% d'acétate de phényle.

Les spectres de polarisation observés peuvent s'expliquer à l'aide du Schéma 1.

La décomposition thermique de ce peroxyde a déjà fait l'objet de plusieurs études.^{1a,4}

Il importe ici de considérer surtout la polarisation des signaux du toluène dans les deux cas. La paire de radicaux $\text{Ph}^\cdot/\text{CH}_3$ dont provient le toluène ne peut conduire aux effets nets observés puisque la différence des facteurs de Ländé g de ces deux radicaux est très

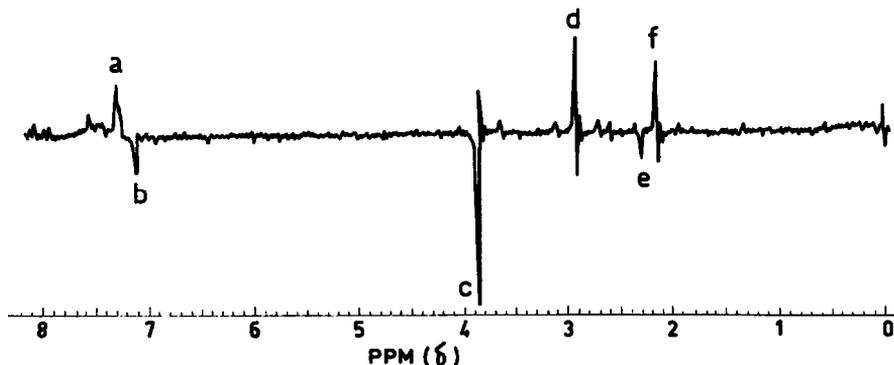


Fig. 1. Spectre RMN ^1H . Décomposition thermique du peroxyde de benzoyle acétyle dans CCl_4 (0,1 M/l) à 90° .

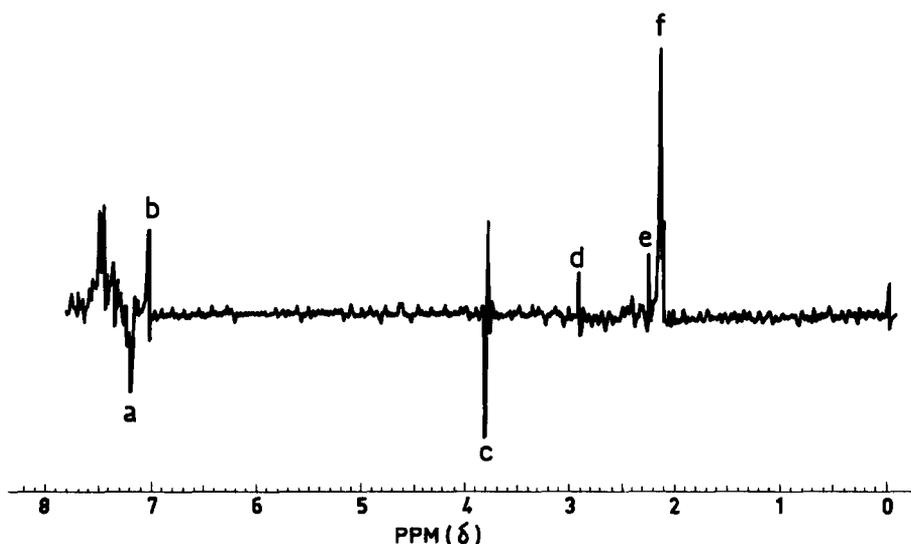
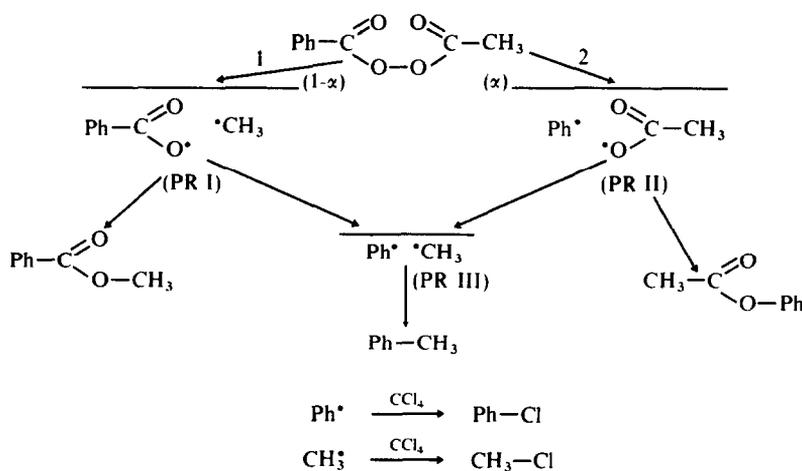


Fig. 2. Spectre RMN ^1H . Décomposition photochimique du peroxyde de benzoyle acétyle dans CCl_4 .



Schema 1.

Tableau 1. Décomposition du peroxyde de benzoyle-acétyle dans CCl_4

Produit	δ (ppm)	Décomposition thermique	Décomposition photochimique
$\text{Ph-CO}_2\text{CH}_3$	(c) 3,85	E	E
Ph-CH_3	(e) 2,30	E	A
Ph-CH_3	(b) 7,10	E	A
Ph-Cl	(a) 7,25	A	E
CH_3Cl	(d) 2,94	A	A
CH_3 (peroxyde)	(f) 2,17	N	N

A = absorption augmentée. E = émission. N = normal.

faible. ($g = 2,00255$ pour CH_3^\cdot et $2,00234$ pour Ph^\cdot)³ Dans le cas de la décomposition thermique, $\alpha = 0$, et la polarisation en émission observée pour les deux signaux du toluène s'explique par un "effet de mémoire" pour le signal du CH_3 et par un "effet coopératif" pour le signal des protons aromatiques.^{1a} L'inversion de la phase de ces signaux, de la décomposition thermique à la décomposition

photochimique, ne peut s'expliquer que par la voie 2 qui devient concurrente de la voie 1 dans la décomposition photochimique. Il faut en effet, pour rendre compte de l'inversion des signaux du toluène, faire intervenir une paire de radicaux dont découle la paire $\text{Ph}^\cdot/\text{CH}_3^\cdot$ qui ait une différence de facteurs g de signe opposé à celui de la paire PR I de la voie 1; cette paire ne peut être que la paire $\text{Ph}^\cdot/\text{CH}_3\text{CO}_2^\cdot$ (PR II)

comme nous le confirmer d'ailleurs la présence de l'acétate de phényle dans les produits de décomposition. La séquence réactionnelle de la voie 2 a pour résultat d'entraîner un "effet de mémoire" pour le signal du proton aromatique et un "effet coopératif" pour le signal du CH_3 du toluène.

Cette analyse rend aussi parfaitement compte de l'inversion du signal du chlorobenzène.

L'analyse du mélange réactionnel par CPG, et plus particulièrement l'importance relative du benzoate de méthyle et du toluène (cf Tableau 2), confirme bien l'importance de l'influence du mode d'initiation sur le déroulement de la décomposition de ce peroxyde.

Ce premier résultat nous indique donc que dans des conditions photochimiques la décarboxylation de Ph-CO_2 est au moins aussi rapide que celle de $\text{CH}_3\text{-CO}_2$ puisqu'interviennent simultanément les paires PR I et PR II. De plus, l'inversion des signaux du toluène et du chlorobenzène ne peut s'expliquer que si

Tableau 2. Peroxyde de benzoyle acétyle, variations relatives des quantités formées de PhCH_3 et PhCO_2CH_3 *

	Décomposition thermique	Décomposition photochimique
Ph-CH_3	1	20
$\text{Ph-CO}_2\text{-CH}_3$	41	7

*Voir Partie Expérimentale.

l'on admet que la contribution de la voie 2 est importante.

(b) *Peroxyde de benzoyle isovaléroyle*. Dans le Tableau 3 sont récapitulés les signaux de P(a)NIC observés lors de la décomposition thermique (Fig. 3) et photochimique (Fig. 4) du peroxyde de benzoyle isovaléroyle dans CCl_4 . Par CPG nous avons identifié en plus des produits indiqués Tableau 3 l'acide benzoïque (sous forme d'ester méthylique) et C_2Cl_6 .

Tableau 3. Décomposition du peroxyde de benzoyle isovaléryle dans CCl_4 *

Produit	δ_{ppm}		Décomposition thermique	Décomposition photochimique
$\text{PhCO}_2\text{-CH}_2\text{-R}$	(d) 4,06	d	E	E
$\text{Ph-CH}_2\text{-R}$	(f) 2,43	d	E	E/A
$\text{Ph-CH}_2\text{-R}$	(b) 7,12	m	E	**
Ph-Cl	(a) 7,25	m	A	**
$\text{R-CH}_2\text{-Cl}$	(e) 3,28	d	A	A + A/E
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{Cl}$	(h) 1,8	m	E	E
$(\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2$	(c) 4,60	m	E	E
$\text{Ph-CO}_2\text{-O}_2\text{C-CH}_2\text{-R}$	(g) 2,22		N	N

*R = $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$. d = doublet. m = multiplet.

**La complexité de ces signaux rend impossible l'application des règles simples de Kaptein. Néanmoins, la comparaison de cette partie du spectre avec celle qui lui correspond dans la Figure 3 (réaction thermique) permet de préciser que ces signaux sont

en effet multiplet: de plus cet effet multiplet est globalement de phase opposée entre les signaux a et b.

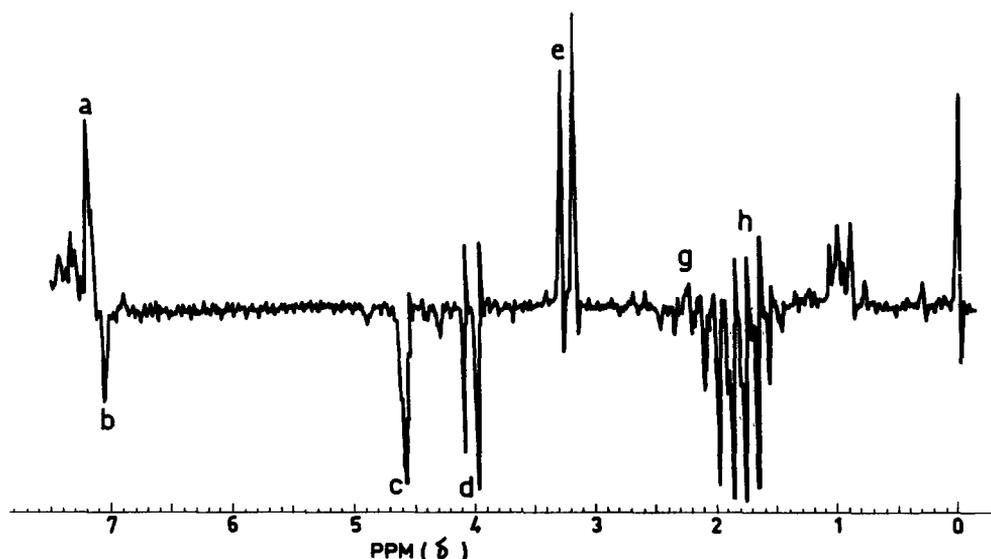


Fig. 3. Spectre RMN ^1H . Décomposition thermique du peroxyde de benzoyle isovaléroyle dans CCl_4 (0,1 M/l - 90°).

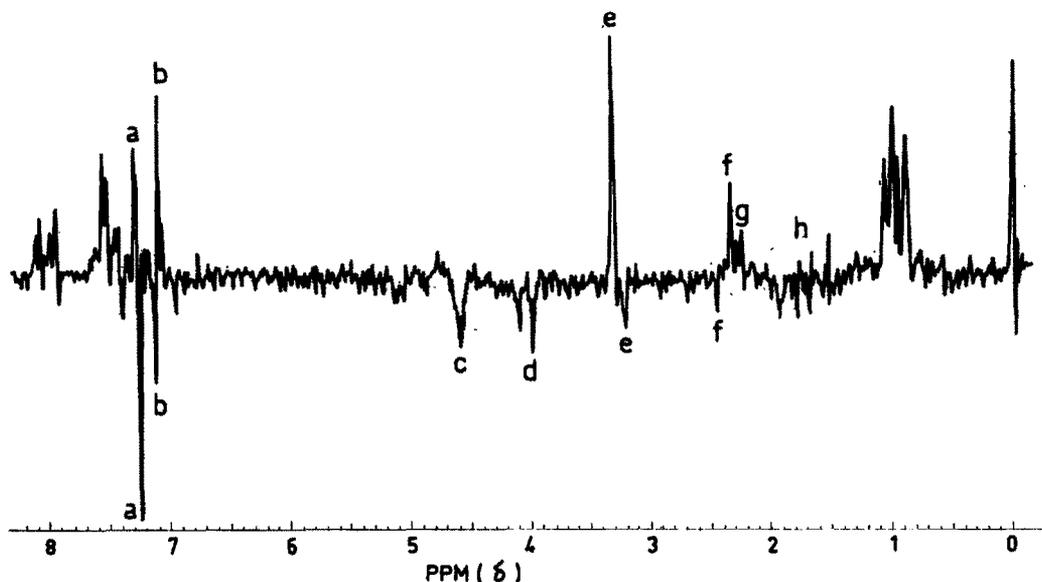
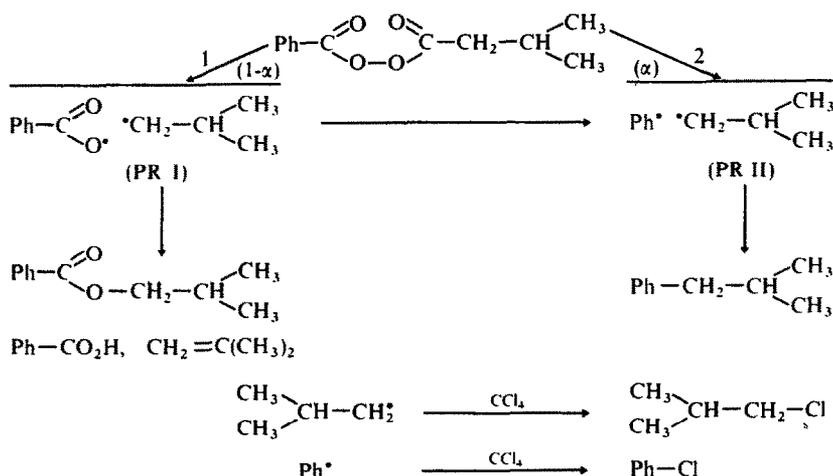


Fig. 4. Spectre RMN ^1H . Décomposition photochimique du peroxyde de benzoyle isovaléroyle dans CCl_4 (0,1 M/l).



Schema 2.

Le spectre de la Fig. 3 (décomposition thermique) s'explique par la séquence de réactions de la voie 1 du Schéma 2 ($\alpha = 0$). L'effet net en émission observé pour les signaux de l'isobutylbenzène permettent comme dans le cas précédent de préciser la filiation PR I \rightarrow PR II.

Les différences entre les spectres 3 et 4 consistent essentiellement en l'apparition d'effets multiplets dans la Fig. 4, effet multiplet pour les signaux b et f de

Tableau 4. Peroxyde de benzoyle isovaléroyle. Variations relatives des quantités formées de $\text{PhCO}_2\text{CH}_2\text{R}$ et PhCH_2R^*

	Décomposition thermique	Décomposition photochimique
PhCH_2R	1	23
$\text{PhCO}_2\text{CH}_2\text{R}$	51	10

*Voir Partie Expérimentale.

l'isobutylbenzène et les signaux a de Ph-Cl , et superposition d'un effet multiplet A/E à l'effet net A pour le chlorure d'isobutyle. Il nous faut donc supposer ici que la décomposition photochimique de ce peroxyde conduit directement, par la voie 2, à la paire PR II qui, à la différence de la paire Ph/CH_3 du cas précédent, peut conduire à un effet multiplet. En réponse à une observation d'un rapporteur, il faut noter que la paire Ph/CH_3 peut conduire, a priori, à des effets multiplets pour les signaux des protons aromatiques de PhCH_3 et de PhCl mais ces effets sont masqués par l'effet net important de la paire PR II (Schéma 1).

La variation des quantités relatives de PhCO_2R et de PhR en fonction du mode d'initiation (Tableau 4) reflète parfaitement l'importante modification de la constante de vitesse de décarboxylation de PhCO_2^* quand on passe de la réaction thermique à la réaction photochimique.

En conclusion de cette étude, nous pouvons dire que sous irradiation UV en solution dans CCl_4 , la durée de vie du radical PhCO_2 est $< 10^{-10}$ sec⁹. Autrement dit, à l'opposé de la décomposition thermique, la photodécarboxylation de PhCO_2 peut être considérée comme un processus concerté avec la rupture de la liaison peroxydique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les peroxydes ont été préparés par réaction du chlorure adéquat (CH_3COCl , $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCl}$) sur l'acide peroxybenzoïque en présence de pyridine. Les peroxydes ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silice avec pour mélange éluant hexane-diéthyl éther (95/5).

Les spectres de P(a)NIC ont été enregistrés sur un spectromètre RMN A-60 D équipé d'un système permettant d'irradier l'échantillon (lampe HBO 500 W) à la surface de la solution grâce à un guide de lumière plongé dans le tube.

Les résultats des Tableaux 2 et 4 sont obtenus par l'analyse CPG des mélanges réactionnels. Il s'agit de valeurs pondérales relatives déterminées par référence à une quantité identique d'un composé de référence (l'ester méthylique d'un acide aliphatique convenablement choisis fonction de la

nature des composés présents dans le mélange réactionnel) ajouté en fin de réaction à un même volume de solution.

REFERENCES

- ¹J. A. den Hollander, *Chem. Phys.* **10**, 167 (1975); ^bR. Kaptein, dans *Chemically Induced Magnetic Polarization* Reidel, Boston (1977); ^cR. E. Schwerzel, R. G. Lawler et G. T. Evans, *Chem. Phys. Letters* **29**, 106 (1974).
- ²R. Kaptein, *Advances in Free-Radical Chemistry* (Edité par G. H. Williams) Vol. 5, Chap. 5. Elek Science, London (1975).
- ³J. A. den Hollander et J. P. M. van der Ploeg, *Tetrahedron* **32**, 2433 (1976).
- ⁴A. V. Kessenikh, A. V. Ignatenko, S. V. Rykov et A. Ya. Shtein-Schneider, *Org. Magn. Res.* **5**, 537 (1973).
- ⁵R. Fessenden et R. Schuler, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963).
- ⁶C. Lewis et W. Ware, *Chem. Phys. Letters* **15**, 290 (1972).
- ⁷S. Rykov, Kessenikh et A. Ignatenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 1318 (1975).
- ⁸J. den Hollander, R. Kaptein et P. Brand, *Chem. Phys. Letters* **10**, 430 (1971).
- ⁹Il est certain, comme l'a fait remarquer un rapporteur, que le solvant peut intervenir dans le processus par l'intermédiaire de complexe entre CCl_4 et le noyau aromatique⁵⁻⁸