

ETUDE DES REACTIONS DE SUBSTITUTION HOMOLYTIQUE SUR LE NOYAU PYRIDINIQUE; INFLUENCE DE L'ACIDITE DU MILIEU¹

J. L. SEBEDIO, J. SORBA, J. FOSSEY et D. LEFORT*

Groupe de Recherche No. 12 du C.N.R.S., 2-8, rue Henri Dunant, B.P. 28, 94320-Thiais, France

(Received in France 30 May 1980)

Résumé—La substitution homolytique des hydrogènes en 2 et 4 de la pyridine par le radical n-undécyle-1 est obtenue par décomposition thermique du peroxyde de dodécanoyl en milieu acétique. L'étude cinétique en fonction du pH montre que la protonation de la pyridine favorise la vitesse d'addition du radical alkyle sur le noyau pyridinique mais diminue la vitesse de la réaction de substitution du radical intermédiaire sur le peroxyde. Les résultats sont interprétés en termes d'interactions orbitales.

Abstract—Homolytic substitution by the 1-n-undecyl radical at positions 2 and 4 of the pyridine nucleus results from thermal decomposition of dodecanoyl peroxide in acetic acid. Rate dependence on pH shows that pyridine protonation increases the rate of addition of the alkyl radical to the pyridine ring but decreases the rate of the reaction of the intermediate radical with the peroxide. Results are interpreted in terms of orbital interaction theory.

Depuis que Grieve et Hey² ont proposé que l'espèce réactive impliquée dans la réaction de Gomberg^{3,4} est le radical phényle Ph[•], et que Waters⁵ a décrit l'acte initial comme étant l'addition de Ph[•] sur le benzène pour for-

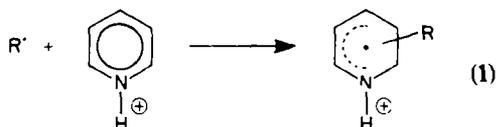


mer le radical phénylcyclohexadiényle l'étude des réactions de substitution aromatique s'est largement développée.^{6,7} Par la suite de nombreux substrats aromatiques et hétéroaromatiques ont été étudiés en présence de différents radicaux.⁸⁻¹⁰ Parmi ceux-là, la pyridine tient une place importante; sa réactivité globale, vis-à-vis du radical phényle, est proche de celle du benzène ($k_{\text{Py}}/k_{\text{PhH}} = 1.14$) bien que les facteurs de réactivité partielle soient différents;¹¹ cette réactivité est fortement augmentée si la pyridine est protonée ($k_{\text{PyH}^+}/k_{\text{Py}} = 6.8$).^{12,13} Différentes études ont été effectuées pour relier la réactivité expérimentale à divers indices de réactivité.^{8,14-17} L'ensemble des travaux effectués montre que la substitution homolytique des pyridines protonées constitue une voie d'accès facile aux alkyl-2 pyridines qui sont difficilement obtenues par d'autres méthodes; d'où l'intérêt montré pour ce type de réaction.¹⁸⁻²⁰

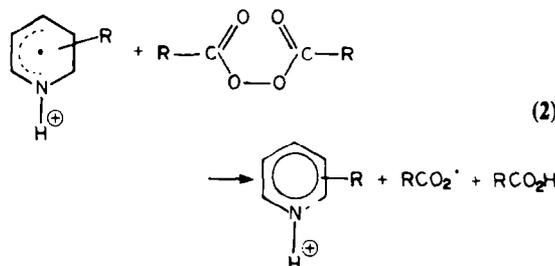
La plupart des études sur la substitution aromatique du noyau pyridinique et dérivés ont été faites avec le radical phényle^{12,17,21} ou avec des radicaux alkyle de faible poids moléculaire issus de réaction redox sur des acides carboxyliques solubles dans l'eau^{22,23} ce qui simplifie le mode opératoire. Par contre, en ce qui concerne des radicaux de poids moléculaire plus élevé, dont l'acide correspondant est peu ou pas soluble dans l'eau, peu de travaux ont été effectués.^{13,24}

La décomposition thermique des peroxydes de diacyl constitue une autre source de radicaux alkyle utilisable pour effectuer des études tant du point de vue synthétique que mécanistique. Minisci²⁴ a proposé un mécanisme radicalaire en chaîne propagé par deux réactions:

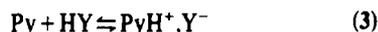
(i) l'addition du radical alkyle sur la pyridine protonée PyH⁺



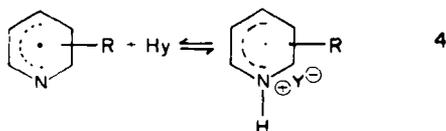
(ii) la substitution du radical pyridiényle protoné IH⁺ sur le peroxyde de diacyl



Ces réactions ayant lieu dans l'acide acétique, il existe un équilibre de protonation:



—où la forme protonée de la pyridine PyH⁺ représente 84%.²⁵ La faible constante diélectrique de l'acide acétique (6,2–25%) et la température de réaction permettent d'admettre que toute la pyridine protonée se trouve sous forme de paire d'ions PyH⁺, Y⁻.²⁶ A priori, le radical peut réagir sur les deux formes présentes dans le milieu, mais dans le cas des radicaux phényle^{12,17,21} et alkyle²⁴ la forme protonée de la pyridine est beaucoup plus réactive que la forme non protonée. On peut aussi admettre un équilibre de protonation pour le radical pyridiényle I[•] et à notre connaissance, il n'existe aucune donnée quant à l'influence de cette protonation sur



l'étape de substitution de la chaîne. Cette protonation du radical intermédiaire I' doit le rendre moins nucléophile donc diminuer sa réactivité vis-à-vis de la liaison O-O puisqu'on sait que la réactivité des radicaux vis-à-vis des liaisons peroxydiques est liée au caractère nucléophile des radicaux.²⁷⁻³³ Dans l'acide acétique, l'espèce réactive doit être la pyridine protonée pour l'étape d'addition, alors que pour l'étape de substitution ce devrait être le radical pyridiènyle non protoné I'. Nous avons modifié l'équilibre de protonation dans l'acide acétique par addition d'un acide fort comme l'acide p-toluène sulfonique et nous avons étudié l'évolution de la vitesse ainsi que de la nature et de la quantité des produits formés en faisant varier la concentration en acide fort pour un rapport donné pyridine/peroxyde. Une étude cinétique préalable a permis de fixer les deux domaines de concentration relative [Py]/[P] (pyridine/peroxyde) pour lesquels l'étape d'addition d'une part, et l'étape de substitution d'autre part est déterminante de la vitesse globale de la réaction. Nous avons ensuite effectué l'étude de l'influence de la protonation sur l'une et l'autre des

étapes à l'aide de l'analyse des produits formés et de la mesure de la vitesse de disparition du peroxyde.

RESULTATS

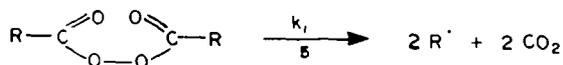
Mode opératoire

A une solution de pyridine dans l'acide acétique, on ajoute une quantité connue de peroxyde de dodécanyle et, suivant les cas d'acide p-toluène sulfonique. Le mélange est ensuite porté à 70° ou 110°. Après estérification du mélange réactionnel, les produits sont analysés par CPG. La disparition du peroxyde est suivie par dosage iodométrique.

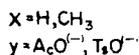
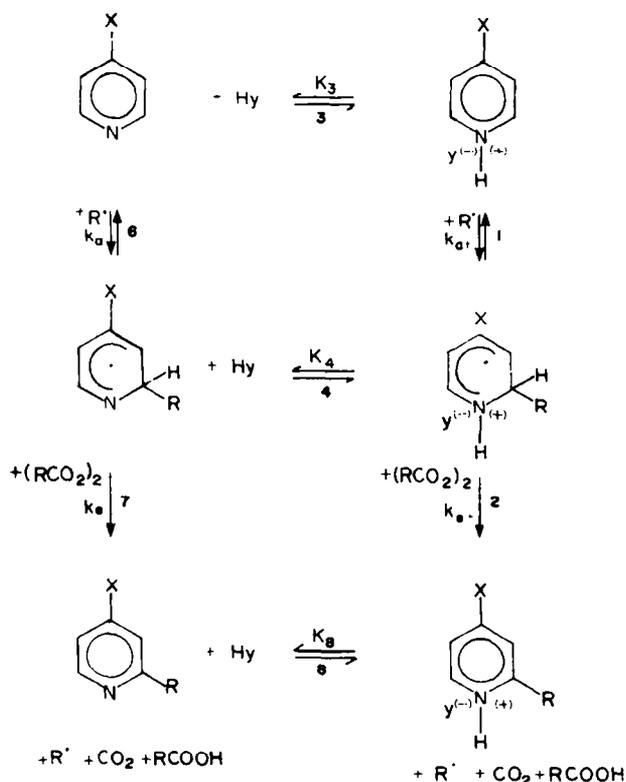
Influence de la concentration en pyridine sur la vitesse de décomposition du peroxyde de dodécanyle

Compte tenu des produits formés lors de la réaction et des équilibres de protonation, nous pouvons proposer pour la décomposition du peroxyde de dodécanyle en présence de pyridine dans l'acide acétique le schéma réactionnel suivant:

AMORCAGE

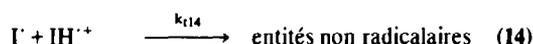
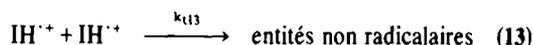


PROPAGATION



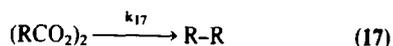
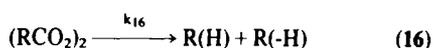
Schema 1.

Les 6 réactions de terminaison suivantes peuvent être envisagées:



Dans ce schéma réactionnel, nous avons considéré notamment que le radical $R\cdot$ peut s'additionner sur la pyridine protonée ou non (1) et (6), et la réaction de substitution du radical intermédiaire sur la liaison (O-O) du peroxyde de diacyle peut avoir lieu à partir de la forme protonée $IH^{+\cdot}$ (2) ou non $I\cdot$ (7) de ce radical. Nous avons aussi envisagé la réversibilité des étapes (1) et (6) comme cela l'a déjà été dans le cas des radicaux phényle.³⁴ Les résultats préliminaires que nous avons obtenus soit par mesure cinétique soit par P(A)NIC du ¹³C ne nous permettent pas de conclure. Néanmoins si réversibilité il y a, nous pouvons déjà indiquer que celle-ci est peu importante.

A ce schéma réactionnel, il faut ajouter celui de la décomposition propre du peroxyde qui a fait l'objet de nombreuses études (35)



L'examen des produits formés au cours de la réaction (Tableau 1) permet de négliger les réactions de polymérisation.

Le traitement cinétique doit faire intervenir au niveau de chaque étape la constante de vitesse et les concentrations des entités réagissantes. On admet pour un mécanisme en chaîne que la concentration de chacune des entités radicalaires qui propage la chaîne atteint très rapidement un état stationnaire de telle sorte que la vitesse de production d'une espèce radicalaire est égale à sa vitesse de disparition³⁶ ce qui entraîne pour les trois radicaux:

$$\frac{d\{R\}}{dt} = 0, \quad \frac{d\{I\}}{dt} = 0, \quad \frac{d\{IH^{+\cdot}\}}{dt} = 0.$$

D'après le schéma réactionnel, on peut déduire les équations cinétiques suivantes selon qu'on envisage différents cas:

(1) Si la réaction de terminaison est selon (9)

La vitesse v de la réaction peut s'écrire sous la forme

$$v = k\{P\} + A\{P\}^{1/2}\{Py\} \quad \text{équation (a)}$$

en posant:

$$k = k_{15} + k_{16}k_{17} + k_1$$

$\{P\}$ = concentration en peroxyde de diacyle

$\{Py\}$ = concentration en substrat pyridinique.

$$A = \left[k_a \left(\frac{1}{1+r} \right) + k_a \left(\frac{r}{1+r} \right) \right] (k_i/k_{19})^{1/2} \text{ ou } r = \{PyH^+\}/\{Py\}$$

Dans ce cas, l'étape déterminante de la vitesse est l'addition.

(2) Si les réactions de terminaison sont selon (10) ou (11)

La vitesse se met sous la forme

$$v = k\{P\} + B\{P\}\{Py\}^{1/2} \quad \text{équation (b)}$$

Si la réaction de terminaison est selon (10)

$$B = (k_e + r'k_{e'}) \left(\frac{k_a}{r'k_{e'}} \right)^{1/2} \left(\frac{k_i}{k_{10}} \right)^{1/2} \left(\frac{r}{1+r} \right)^{1/2}$$

où $r' = \{IH^{+\cdot}\}/\{I\}$

Si la réaction de terminaison est selon (11)

$$B = (k_e + r'k_{e'}) \left(\frac{k_a}{r'k_{e'}} \right)^{1/2} \left(\frac{k_i}{k_{11}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{1+r} \right)^{1/2}$$

Les étapes d'addition (6), (1) et de substitution (7), (2) influent sur la vitesse globale de la réaction. Les équations obtenues sont très complexes.

(3) Si les réactions de terminaison sont selon (12), (13) ou (14)

La vitesse de la réaction devient

$$v = k\{P\} + D\{P\}^{3/2} \quad \text{équation (c)}$$

en posant $D = (1/r')^\alpha (k_e + r'k_{e'}) (k_i/k_{ix})^{1/2}$ avec $\alpha = 0, 1/2$ ou 1 et $x = 12, 13$ ou 14 selon que la réaction de terminaison a lieu selon (12), (13) ou (14). Dans ces divers cas, l'étape déterminante de la vitesse est la substitution.

D'après les trois équations (a), (b) et (c) on remarque que la vitesse de disparition du peroxyde de diacyle dépend de deux termes. Le premier $k\{P\}$ représente la vitesse propre de décomposition du peroxyde, i.e. sans l'intervention du substrat pyridinique; cette vitesse est, bien entendu, identique dans les trois situations. Le deuxième terme est la vitesse de décomposition induite du peroxyde i.e. avec l'intervention du substrat pyri-

Tableau 1. Decomposition du peroxyde de dodécanoyle (RCO₂)₂ dans l'acide acétique en présence de pyridine C₆H₅N et d'acide p-toluène sulfonique

	A ^{a)}	B	C ^{a)}	D	E
Conditions initiales					
(RCO ₂) ₂ = {P}	0,1	: 0,1	: 0,1	: 0,1	: 0,1
C ₆ H ₅ N = {Py}	0,1	: 1	: 0,1	: 1	: 1
TsOH	-	: -	: 0,1	: 1	: 3
{P} / {Py}	1	: 1/10	: 1	: 1/10	: 1/10
Produits formés^{b)}					
RCO ₂ H <u>1</u> + RCO ₂ R <u>2</u> ^{c)}	0,80	: 0,91	: 0,87	: 0,95	: 0,94
R-H <u>3</u> + R(-H) <u>4</u>	0,21	: 0,07	: 0,17	: 0,10	: 0,26
R-R <u>5</u>	0,15	: 0,04	: 0,12	: 0,07	: 0,20
R-2C ₆ H ₅ N <u>6</u>	0,15	: 0,53	: 0,23	: 0,48	: 0,12
R-4C ₆ H ₅ N <u>7</u>	0,06	: 0,27	: 0,11	: 0,26	: 0,08
pics non identifiés ^{d)}	0,16	: 0,06	: 0,11	: 0,06	: 0,05
<u>6</u> / <u>7</u>	2,41	: 1,95	: 2,09	: 1,82	: 1,61
Rendement total en^{e)} pyridines substituées					
	21%	: 80%	: 39%	: 74%	: 20%

a) par spectrophotométrie U.V., nous avons estimé la pyridine protonée à 94% en présence de TsOH (C) alors qu'elle l'est seulement à 84% (25) dans AcOH (A).

b) les résultats sont exprimés en moles de produits formés par mole de peroxyde.

c) 1 et 2 sont analysés par C.P.G. sous forme de dodécanoate de méthyle, d'undécaneol et d'acétate d'undécyle (cf partie expérimentale).

d) nombre de mole calculé en estimant une masse moléculaire moyenne.

e) calculé par rapport au peroxyde.

dinique. Si on néglige la contribution du premier terme on remarque que la réaction peut être considérée comme étant d'ordre 1/2, 1 ou 3/2 par rapport au peroxyde. Le rendement total en pyridines substituées (voir Tableau 1) montre que cette approximation est grossière lorsque la réaction est effectuée en présence de faibles concentrations en pyridine, mais devient acceptable en présence d'un excès de pyridine.

En augmentant progressivement la concentration en substrat pyridinique, pour une concentration en peroxyde donnée, on évolue d'une situation où la vitesse de la réaction est limitée par l'étape d'addition (1) et (6), compte tenu du défaut relatif de substrat pyridinique, à celle où la vitesse de réaction est limitée par l'étape de substitution ((2) et (7)) vu le défaut relatif de peroxyde. L'ordre de la réaction par rapport au peroxyde doit donc être 1/2 dans le premier cas, 3/2 dans le second et 1 pour des concentrations intermédiaires en substrat pyridinique. Pour une concentration initiale en peroxyde de dodécanoyle de 5×10^{-2} mole/litre et des concentrations en pyridine et Me-4 pyridine variant de 0.025 à 1 mole/litre, nous avons cherché à délimiter ces différen-

tes zones en déterminant, suivant la méthode indiquée dans la partie expérimentale, la constante de vitesse expérimentale k_{exp} pour des ordres 1/2, 1, et 3/2 en peroxyde. La comparaison des coefficients de corrélation obtenus (voir Tableaux 2 et 3), ne nous permet pas de conclure.

Afin de délimiter ces différents domaines, nous nous sommes basés sur l'évolution de la constante de vitesse expérimentale en fonction de la concentration en substrat pyridinique. En effet, en égalant la vitesse théorique initiale v_0 des équations (a), (b) et (c), dans lesquelles $\{P\} = \{P\}_0$ concentration initiale en peroxyde, $\{Py\} = \{Py\}_0$ concentration initiale en substrat pyridinique, avec la vitesse expérimentale initiale $v_0 = k_{exp} \cdot \{P\}_0^n$ où $n = 1/2, 1, \text{ ou } 3/2$ on obtient les trois équations suivantes:

$$\text{si } n = 1/2 \quad k_{exp} = k \{P\}_0^{1/2} + A \{Py\}_0 = f(\{P-y\}_0) \quad \text{équation (d)}$$

$$\text{si } n = 1 \quad k_{exp} = k + B \{Py\}_0^{1/2} = f(\{Py\}_0^{1/2}) \quad \text{équation (e)}$$

$$\text{si } n = 3/2 \quad k_{exp} = k \{P\}_0^{-1/2} + D = f(\{Py\}_0) \quad \text{équation (f)}$$

Tableau 2. Décomposition de $(C_{11}H_{23}-C \begin{matrix} O \\ \diagup \\ O \end{matrix})_2$ à la concentration 0.05 mole/litre en présence de pyridine dans l'acide acétique

Concentration en pyridine $([P]_0/[Py]_0)$	$1/2 k_{exp} \cdot 10^5$ sec^{-1}	$k_{exp} \cdot 10^5$ sec^{-1}	$3/2 k_{exp}$ sec^{-1}
0,025 M/1 (1/0,5)	2,3 (0,999) *	17 (0,981) *	65 (0,999) *
0,05 M/1 (1/1)	4,5 (0,999)	22 (0,999)	97 (0,999)
0,1 M/1 (1/2)	4,8 (0,997)	24 (0,997)	127 (0,993)
0,2 M/1 (1/4)	5,4 (0,996)	29 (0,998)	198 (0,996)
0,3 M/1 (1/6)	6,2 (0,997)	39 (0,999)	260 (0,999)
0,4 M/1 (1/8)	8,5 (0,992)	53 (0,995)	360 (0,995)
0,5 M/1 (1/10)	8,5 (0,992)	53 (0,993)	335 (0,992)
0,75 M/1 (1/15)	8,6 (0,991)	52 (0,994)	355 (0,997)
1 M/1	8,4 (0,986)	51 (0,992)	340 (0,999)

* Les chiffres entre parenthèse représentent les coefficients de corrélation obtenus lors de la détermination des constantes de vitesse expérimentales.

où k_{exp} est la constante expérimentale exprimée en ordre n par rapport au peroxyde. D'après les équations (d), (e) et (f) on doit observer:

(1) une corrélation linéaire entre $1/2 k_{exp}$ et la concentration en substrat pyridinique (équation (d)) si l'addition est l'étape déterminante de la vitesse.

(2) une corrélation linéaire entre k_{exp} et la racine carrée de la concentration en substrat pyridinique (équation (e)) si les deux étapes ont même influence sur la vitesse de la réaction.

(3) une constante de vitesse expérimentale indépendante de la concentration en substrat pyridinique (équation (f)) si la substitution sur la liaison O-O est l'étape déterminante de la vitesse.

Les courbes $1/2 k_{exp} = f(\{Py\}_0)$, $k_{exp} = f(\{Py\}_0)^{1/2}$ et $3/2 k_{exp} = f(\{Py\}_0)$ ont été construites pour la pyridine et la Me-4pyridine. Sur les deux courbes de la Fig. 3, nous remarquons une rupture de pente pour une concentration de 0.4 mole/litre et, au-delà, la constante de vitesse expérimentale est indépendante de la concentration en substrat pyridinique. Cette partie de la courbe correspond à l'équation (f) où l'étape de substitution ((2) et (7)) est déterminante de la vitesse. Cette conclusion est renforcée par les excellents coefficients de corrélation obtenus pour ces points (voir Tableaux 2 et 3).

Aux faibles concentrations en substrat pyridinique, la valeur k_{exp} est, quel que soit n (a) indépendante de la concentration en Me-4 pyridine pour des valeurs inférieures à 0.2 mole/litre; (b) identique à la valeur obtenue lors de la décomposition du peroxyde de dodécanoyle *seul* dans l'acide acétique; et (c) identique à la valeur minimale limite observée à la concentration de 0.025 mole l⁻¹ en pyridine.

Cela indique clairement que pour les zones de concentrations inférieures à 0.025 mol/litre pour la pyridine et 0.2 mole l⁻¹ pour la Me-4pyridine la vitesse de décomposition du peroxyde est indépendante du substrat pyridinique.

Entre ces deux zones de concentrations (0.02-0.04 mole l⁻¹ pour la Me-4 pyridine et 0.025-0.4 mole l⁻¹ pour la pyridine) la vitesse de la réaction est soit limitée par l'étape d'addition, soit à la fois par l'étape d'addition et de substitution. Les courbes des Figs. 1 et 2 ne nous permettent pas plus de trancher que les coefficients de corrélation de chaque point (vide infra) quoique la linéarité soit mieux respectée pour l'ordre 1/2 que pour l'ordre 1. Bien que nous ne puissions pas délimiter strictement ces zones de concentrations, nous pouvons néanmoins estimer qu'au début de cette zone l'étape d'addition est déterminante de la vitesse de la réaction.

Dans la suite, nous étudierons, pour la pyridine, que les deux domaines extrêmes de concentrations relatives $\{P\}_0 = \{Py\}_0 = 0.05$ mole l⁻¹ et $\{Py\}_0 = 20\{P\}_0 = 0.4$ mole l⁻¹ afin d'en dégager les renseignements sur l'influence de la protonation de l'azote pyridinique sur les réactions (1) et (6) d'une part, et (2) et (7) d'autre part.

Evolution des quantités de produits formés en fonction de rapport $[P]_0/[Py]_0$.

Les produits formés (Tableau 1) ont deux origines:

Ceux qui résultent de la décomposition propre du peroxyde (réactions (15), (16) et (17)): dodécanoate d'undécyle 2, docosane 5, undécane 3 et undécène 4; et Ceux issus de la réaction de substitution du radical R' sur la pyridine: undécyl-2 pyridine 6 undécyl-4 pyridine 7, acide dodécanoïque 1. Il y, a aussi 5 à 15% de produit de réaction non identifié.

Dans les mêmes conditions d'acidité, les résultats du Tableau 1 montrent que en passant du domaine où l'étape déterminante est l'addition à celui où l'étape déterminante est la substitution sur O-O, c'est à dire en diminuant la valeur du rapport $\{P\}_0/\{Py\}_0$ de 1/1 (A) à 1/10 (B) on favorise la formation des pyridines substituées en 2 et 4, 6 et 7, on diminue le rapport 6/7 qui passe de 2.41 à 1.95 et on défavorise la formation d'hydrocarbures 3, 4 et 5.

Tableau 3. Décomposition de $(C_{11}H_{23}-C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix})_2$ à la concentration de 0.05 mole/litre en présence de Me-4 pyridine dans l'acide acétique

Concentration en Me-4 pyridine ($[P]_0/[Me_4Py]_0$)	$1/2 k_{exp} \cdot 10^5$ (mo.l ⁻¹ sec ⁻¹)	$k_{exp} \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	$3/2 k_{exp}$ (mole ^{-1/2} sec ⁻¹)
0,025 M/1 (1/0,5)	2,0 (0,984)	8,8 (0,984)	47 (0,982)
0,05 M/1 (1/1)	2,3 (0,993)	11,6 (0,992)	59 (0,995)
0,1 M/1 (1/2)	2,3 (0,986)	11,5 (0,990)	58 (0,989)
0,2 M/1 (1/4)	2,1 (0,991)	10,9 (0,992)	56 (0,993)
0,3 M/1 (1/6)	3,4 (0,972)	17,8 (0,982)	96 (0,980)
0,4 M/1 (1/8)	4 (0,997)	25 (0,994)	145 (0,994)
0,5 M/1 (1/10)	5 (0,997)	27 (0,996)	140 (0,995)
1 M/1 (1/20)	5 (0,988)	26 (0,987)	130 (0,980)

*Les chiffres entre parentheses representent les coefficient de correlation obtenus lors de la determination des constantes de vitesse experimentales.

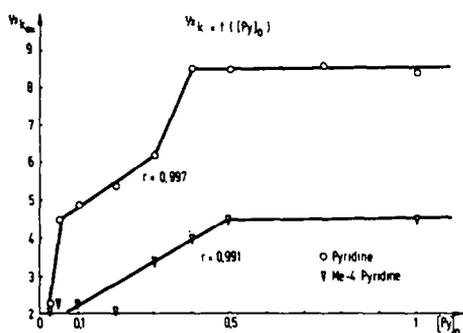


Fig. 2. Evolution de la constante de vitesse expérimentale de disparition du peroxyde de dodécanoyle à la concentration initiale de 0.05 mole/litre, exprimée en ordre 1, en fonction de la racine carrée de la concentration initiale en substrat pyridinique.

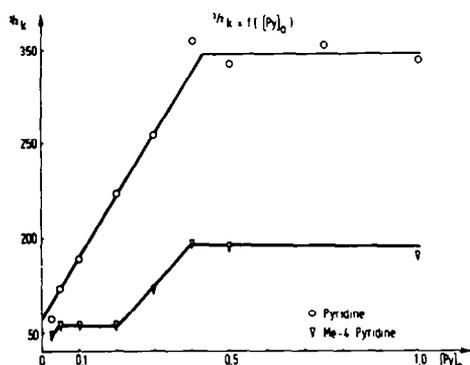


Fig. 3. Evolution de la constante de vitesse expérimentale de disparition du peroxyde de dodécanoyle à la concentration initiale de 0.05 mole/litre, exprimée en ordre 3/2, en fonction de la concentration initiale en substrat pyridinique.

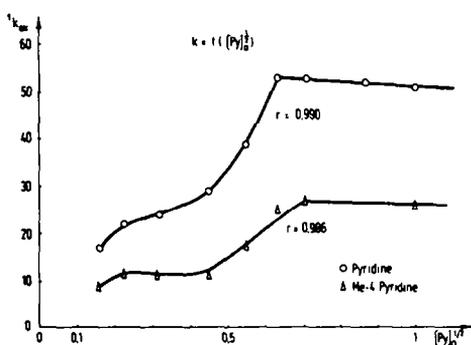


Fig. 2. Evolution de la constante de vitesse expérimentale de disparition du peroxyde de dodécanoyle à la concentration initiale de 0.05 mole/litre, exprimée en ordre 1/2, en fonction de la concentration initiale en substrat pyridinique.

Etude de la réaction d'addition

Lors de la substitution homolytique sur la quinoléine, Minisci²⁴ a montré que l'étape déterminante de la cinétique est l'addition pour un rapport

peroxyde/quinoléine de 1/0.4. La vitesse de décomposition du peroxyde croît alors lorsqu'on augmente la protonation par addition d'acide trifluoroacétique. Nous n'avons pas repris une telle étude cinétique pour la pyridine mais, par contre, nous avons mis en évidence, dans le cas où la réaction d'addition est déterminante de la vitesse, l'influence de l'acidité du milieu sur les quantités de produits formés en ajoutant à la solution de pyridine dans l'acide acétique 1 mole d'acide p-toluène sulfonique par mole de pyridine (expériences A et C du Tableau 1). On constate alors que l'augmentation de la protonation de la pyridine a pour conséquence de diminuer les quantités d'hydrocarbures 3, 4 et 5 et d'augmenter le rendement en pyridines substituées 6 et 7, et aussi, de diminuer le rapport 6/7.

Etude de la réaction de substitution

Influence de la protonation de la pyridine sur la vitesse de décomposition du peroxyde de dodécanoyle. En présence d'un excès de pyridine, c'est à dire dans le cas où la réaction de substitution est déterminante, nous avons étudié l'influence de la protonation sur k_{exp} (exprimée en ordre 3/2) en ajoutant 1 mole d'acide p-toluène sulfonique par mole de pyridine. Les valeurs de

k_{exp} sont respectivement de 274×10^{-5} et 185×10^{-5} mole^{-1/2} l^{1/2} s⁻¹ pour des mélanges de Peroxyde/Pyridine Acide p-toluène sulfonique de 1/10/0 et 1/10/10 respectivement colonne B et D du Tableau 1. L'augmentation de la protonation de la pyridine provoque donc une diminution de k_{exp} , c'est à dire défavorise la réaction de substitution sur la liaison O-O (7 et 2). Ces résultats permettent également de dire que la réaction de terminaison ne peut pas être 12. En effet, dans ce cas, k_{exp} est donné par:

$$^{3/2}k_{exp} = \frac{k}{[P]_0^{1/2}} + \left[(k_e + r'k_{e+}) \left(\frac{k}{k_{12}} \right)^{1/2} \right] \text{ équation (g)}$$

Quand le rapport r' croît, on devrait observer une augmentation de k_{exp} et non pas une diminution comme nous le constatons.

Etude de la réaction de substitution sur la liaison O-O: grandeurs de k_e et k_{e+} . Toujours en opérant dans ce domaine où on a excès de pyridine ($[P]_0/[Py]_0 = 1/10$), il est possible de classer k_e par rapport à k_{e+} . Les expressions des k_{exp} , en considérant les deux réactions de terminaisons possibles, sont:

$$^1k_{exp} = k + \left[(k_e + r'k_{e+}) \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{r'} \right) \right] [P]_0^{1/2} \text{ équation (h)}$$

si la terminaison se fait par recombinaison de 2 IH^{+} .

$$^1k_{exp} = k + \left[(k_e + r'k_{e+}) \left(\frac{1}{r} \right)^{1/2} \left(\frac{k_i}{k_t} \right)^{1/2} \right] [P]_0^{1/2} \text{ équation (i)}$$

si la terminaison a lieu par recombinaison de I' et IH^{+} .

En traçant la variation de $^1k_{exp}$ en fonction de $[P]_0^{1/2}$ pour deux valeurs r' et r'' , où r'' est obtenue en ajoutant dans le milieu une mole d'acide p-toluène sulfonique par mole de pyridine, nous devons obtenir deux droites de pente α et α' . A partir des équations (h) et (i) on a:

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{(k_e + r'k_{e+}) \left(\frac{1}{r} \right) (k_i/k_t)^{1/2}}{(k_e + r''k_{e+}) \left(\frac{1}{r''} \right) (k_i/k_t)^{1/2}} \text{ si } 2 IH^{+} \xrightarrow{k_t} \text{ produits} \text{ equation (j)}$$

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{(k_e + r'k_{e+}) \left(\frac{1}{r} \right)^{1/2} (k_i/k_t)^{1/2}}{(k_e + r''k_{e+}) \left(\frac{1}{r''} \right)^{1/2} (k_i/k_t)^{1/2}} \text{ si } I' + IH^{+} \xrightarrow{k_t} \text{ produits} \text{ équation (k)}$$

Nous avons vu auparavant que, dans ce cas, la réaction est d'ordre 3/2 par rapport au peroxyde. Ici nous avons déterminé k_{exp} en $[P]_0^{1/2}$ car la détermination en ordre 3/2 nous aurait conduit à un rapport d'ordonnées à l'origine pour obtenir les expressions a et b. Or nous obtenons plus de précision sur une détermination de pente que sur celle de l'ordonnée à l'origine.

Nous avons donc décomposé le peroxyde de dodécanoyle dans deux milieux différents: (1) En présence d'un excès de pyridine dans l'acide acétique. $[P]_0/[Py]_0 = 1/10$. (2) En présence d'un excès de pyridine $[P]_0/[Py]_0 = 1/10$ et d'une mole d'acide p-toluène sulfonique par mole de

pyridine dans l'acide acétique. Nous avons fait varier la concentration en peroxyde de 2.5×10^{-2} M/l à 10^{-1} M/l. Nous avons représenté graphiquement les résultats obtenus (Fig. 4). D'après les équations (h) et (i), les deux droites $^1k_{exp} = f([P]_0^{1/2})$ devraient couper l'axe des ordonnées à une valeur positive k. Or les résultats obtenus nous montrent que les ordonnées à l'origine de ces deux droites sont en fait des valeurs négatives. Ce phénomène doit être lié à un changement de mécanisme, aussi nous avons représenté sur le même graphe la variation de $^1k_{exp}$ en fonction de $[P]_0^{1/2}$ pour le peroxyde seul dans l'acide acétique. Au dessous de 2.5×10^{-2} mole/litre en peroxyde, la réaction induite sur la pyridine n'a pas lieu et on observe alors la décomposition propre du peroxyde dans l'acide acétique. La valeur α/α' , ainsi que l'erreur sur cette détermination sont obtenues en utilisant un traitement statistique proposé par Jaffe.³⁷ $\alpha/\alpha' = 1.8 \pm 0.2$. A partir des équations (j) et (k), en admettant que k_i/k_t est peu modifié par l'adjonction d'une mole d'acide p-toluène sulfonique, on obtient les deux fonctions suivantes selon qu'on envisage les deux cas possibles de réaction de terminaison:

$$(k_e/k_{e+})r' = \frac{1 - (\alpha/\alpha')}{(\alpha/\alpha')(r'/r'') - 1} \text{ si } 2 IH^{+} \longrightarrow \text{Produits}$$

$$(k_e/k_{e+})r' = \frac{1 - (\alpha/\alpha')(r'/r'')^{1/2}}{(\alpha/\alpha')(r'/r'')^{1/2} - 1} \text{ si } I' + IH^{+} \longrightarrow \text{Produits}$$

L'étude des fonctions en faisant varier r'/r'' et en prenant la valeur la plus défavorable de 1, 6 pour α/α' , montre que k_e/k_{e+} est supérieur à 0, 6 r' et 8, 1 r' respectivement pour la 1 ère et la 2 ème fonction. Selon nos calculs ab initio (Gauss 70 STO 3 G RHF)³⁸⁻⁴⁰ le radical pyridiénylé I' serait beaucoup plus basique que la pyridine substituée correspondante. Comme d'après les spectres UV²⁵ la valeur de r pour l'undécyl-2 pyridine 6 est de 3, cela impliquerait que r' est plus grand que 3. Donc:

$$k_e/k_{e+} > 1, 8 \text{ si } 2 IH^{+} \longrightarrow \text{Produits}$$

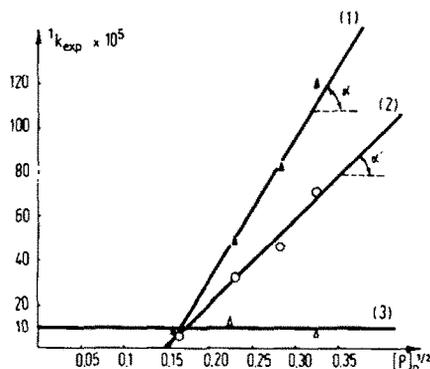


Fig. 4. X Décomposition de $(C_{11}H_{23}CO_2)_2$ à différentes concentrations dans CH_3CO_2H en présence d'un excès de pyridine. Décomposition de $(C_{11}H_{23}CO_2)_2$ à différentes concentrations dans CH_2CO_2H en présence d'un excès de pyridine et d'1 mole d'acide p-toluène sulfonique par mole de pyridine. \blacktriangle Décomposition de $(C_{11}H_{23}CO_2)_2$ à différentes concentrations dans CH_3CO_2H .

et



Par ailleurs il semble que la deuxième réaction de terminaison soit plus probable que la première pour des raisons de répulsion de charge. Puisque $k_e > k_{e+}$, la substitution sur la liaison O-O s'effectue principalement à partir de la forme non protonée du radical intermédiaire.

Nous avons donc mis en évidence par étude cinétique que la protonation défavorise la réaction de substitution sur la liaison O-O. On pouvait alors s'attendre à observer une évolution des produits formés lors de la réaction en fonction de la protonation de la pyridine dans les deux domaines exploités ci-dessus.

Evolution des produits formés en fonction de l'acidité du milieu (voir Tableau 1). Lorsque l'étape de substitution sur la liaison (O-O) est l'étape déterminante, l'augmentation de la protonation de la pyridine favorise la formation d'hydrocarbures 3, 4 et 5 et fait diminuer la quantité de pyridine substituées 6 et 7 ainsi que le rapport 6/7.

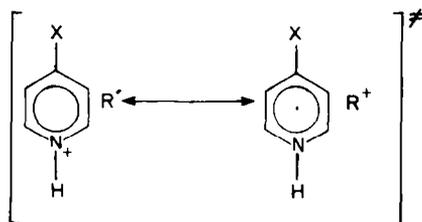
DISCUSSION

Influence de la protonation sur la réaction d'addition

La pyridine dans l'acide acétique est protonée à 84%.²⁵ Par spectrophotométrie ultraviolette, nous avons pu mesurer que la proportion de forme protonée est de 94% lorsqu'une mole d'acide p-toluène sulfonique par mole de pyridine est ajoutée au milieu. Dans les conditions où l'étape déterminante de la vitesse est l'étape d'addition, l'augmentation de la quantité de pyridine protonée a pour conséquence d'accroître le rendement en pyridines substituées; et d'accélérer la vitesse globale de la réaction.^{13,14}

Cela montre indubitablement que la pyridine protonée est plus réactive que la forme non protonée vis-à-vis des radicaux alkyle.

Pour expliquer cette différence de réactivité, Minisci a proposé deux types de schéma réactionnel: pour les réactions d'alkylation des benzènes substitués⁴¹ et des pyridines,²¹ l'état de transition serait σ , par contre, pour les pyridines protonées, il serait de type π et serait bien représenté par les deux formes limites suivantes:



Cela permet d'expliquer les faits expérimentaux, à savoir les radicaux réagissent plus facilement sur la pyridine protonée que sur la pyridine neutre;¹³ les radicaux tertiaires sont plus réactifs que les primaires. Cette différence de réactivité entre radicaux tertiaires et primaires est accentuée par les groupements attracteurs fixés sur le noyau pyridinique et diminuée par les groupements donneurs.²³

Cependant, ces résultats peuvent être discutés par la théorie des orbitales frontières;⁴²⁻⁵⁴ un traitement analogue a déjà été effectué pour expliquer la réactivité de la méthyl-4 pyridine.⁵⁵ Dans le cas des réactions radicalaires, on considère comme orbitales frontières la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) du substrat; et l'orbitale simplement occupée du radical (SO).

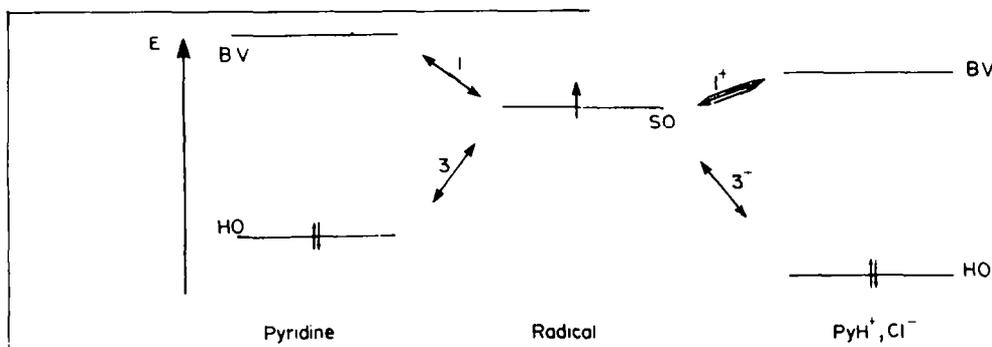
Deux types d'interaction apparaissent entre les orbitales frontières considérées l'interaction SO-BV (2 orbitales 1 électron) est une interaction de type nucléophile. Elle est toujours stabilisante. Son effet est inversement proportionnel à la différence d'énergie des orbitales de départ et est proportionnel au carré de l'intégrale de recouvrement S_{ij} ,

$$E_p \propto S_{ij}^2 / (e_i - e_j).$$

L'interaction SO-HO (2 orbitales-3 électrons) est une interaction de type électrophile: elle est soit faiblement stabilisante, soit déstabilisante notamment quand le recouvrement croît ainsi que la différence d'énergie entre ces deux orbitales.^{53,54}

Réactivité de la pyridine et de la pyridine protonée. Les calculs *ab initio*⁵⁶ montrent que les énergies de toutes les orbitales moléculaires du système π de la pyridine protonée (avec Cl^- comme ion, dans le calcul de Jordan) sont plus basses que celles de la pyridine (Fig. 5), ce qui conduit au diagramme suivant d'interactions orbitales pour les réactions $R^\cdot + Py$ et $R^\cdot + PyH^+$.

Nous allons comparer les diverses interactions entre les orbitales frontières pour ces deux réactions. Les interactions BV-SO (1 électron-2 orbitales) sont toujours stabilisantes. Les deux orbitales étant plus proches dans le cas de la pyridine protonée, il s'ensuit que 1^+ est plus favorable que 1. L'interaction HO-SO (3 électrons-2 orbitales) peut être stabilisante ou déstabilisante: L'un de nous a montré,⁵⁵ lors de l'addition de radicaux phényle substitués sur la méthyl-4 pyridine et le méthyl-4 pyridinium, que l'interaction SO-HO est stabilisante dans le premier cas et déstabilisante dans le second. Etant donné que la SO d'un radical alkyle est d'énergie plus élevée que celle d'un radical phényle substitué et que les OM de la pyridine et du pyridinium sont plus basses que celles



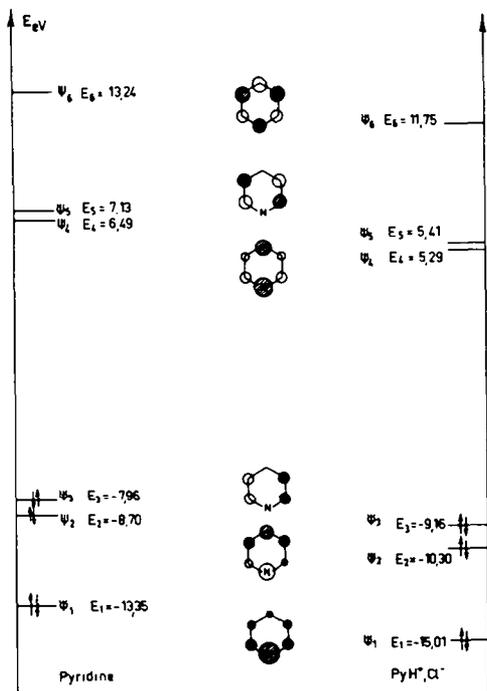
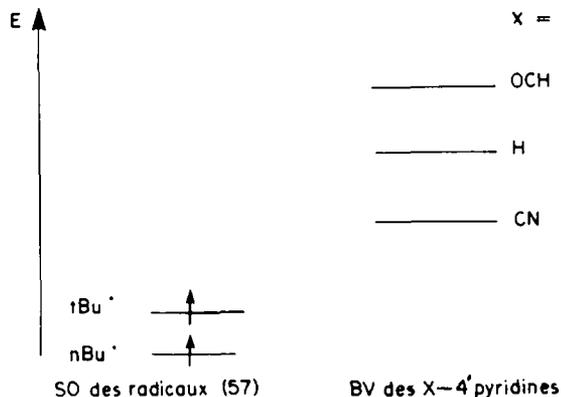


Fig. 5. Structures et énergies des orbitales moléculaires π de la pyridine et du chloropyridinium.

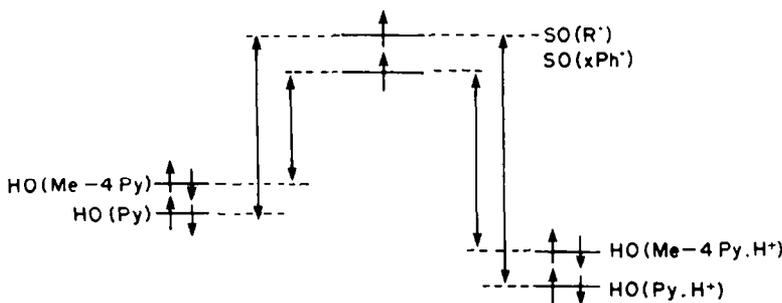
de la méthyl-4 pyridine et du méthyl-4 pyridinium, la différence d'énergie SO-HO se trouve accrue.

pour les radicaux alkyle doit donc être tertiaire > secondaire > primaire > Me.

Malheureusement, on ne connaît pas de résultats expérimentaux qui donnent directement la séquence de réactivité des radicaux vis-à-vis des noyaux pyridiniques protonés. Néanmoins, l'équipe de Minisci a défini des sélectivités relatives.²³ Par exemple, le radical tBu \cdot est beaucoup plus sélectif que le radical primaire vis-à-vis de la compétition pyridine protonée/pyridine protonée substituée en 4;²³ ce résultat s'interprète bien à l'aide de l'interaction orbitale SO-BV.



Un groupement donneur a pour effet de remonter le niveau d'énergie des orbitales alors qu'un groupement attracteur les descend.⁵⁸ Le radical tBu \cdot est donc plus



D'après Bernardi⁵⁴ l'interaction SO-HO (3 électrons-2 orbitales) est d'autant moins favorable que la différence d'énergie entre les orbitales est plus importante. Donc par comparaison avec nos résultats de Ref. 55 nous pouvons dire à fortiori dans le cas présent que l'interaction 3 $^+$ doit être plus destabilisante que l'interaction 3 et du point de vue de l'interaction HO-SO on pourrait conclure que l'addition d'un radical doit être plus rapide sur la pyridine que sur sa forme protonée.

Mais puisque la pyridine protonée est plus réactive que la non protonée, cela implique que globalement, les interactions orbitales sont plus favorables pour la pyridine protonée. C'est donc l'interaction SO-BV qui guide le phénomène.

Cette interaction SO-BV déterminante de la réactivité, indique que dans ce type de réaction, les radicaux ont un comportement nucléophile; et que la réactivité des radicaux doit être d'autant plus favorable que le P.I. de ces derniers est plus faible (c'est à dire que l'interaction SO-BV est plus favorable). La séquence de réactivité

sélectif que le radical nBu \cdot (1890 pour 20.3 quand X=CN et 0.0054 pour 0.1 quand X=OCH₃)²³ car il fait mieux la différence entre les BV des x-4-pyridines protonées que le radical primaire dont la SO est d'énergie plus basse; en effet, l'énergie d'interaction des orbitales varie avec l'inverse de leur différence d'énergie.

Influence de la protonation sur l'évolution du rapport des pyridines substituées en 2 et 4. Nous avons remarqué que lorsque l'on augmente la protonation de la pyridine, on diminue le rapport 6/7 des pyridines substituées en 2 et 4.

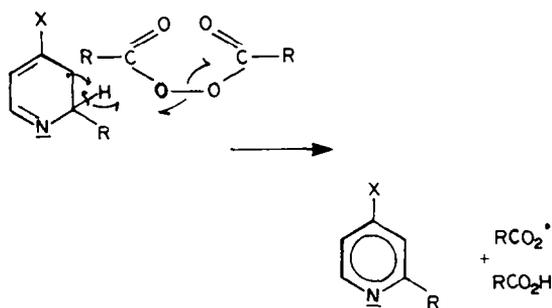
L'addition d'acide p-toluène sulfonique pour augmenter la protonation apporte aussi une modification du contre-ion (TsO $^-$ au lieu de CH₃CO $_2^-$). Or, d'une part TsO $^-$ est plus volumineux et, d'autre part, étant donné la faible constante diélectrique de CH₃CO $_2$ H, nous sommes certainement en présence de paire d'ions. On peut supposer que l'attaque du radical sur la pyridine se fait, soit perpendiculairement à une des liaisons C-C, soit direc-

tement sur un atome de C; l'ion TsO^- doit donc créer une gêne stérique plus importante que CH_3CO_2^- , ce qui a pour conséquence de défavoriser la substitution en 2 par rapport à la substitution en 4.

Etude de la substitution sur la liaison peroxydique

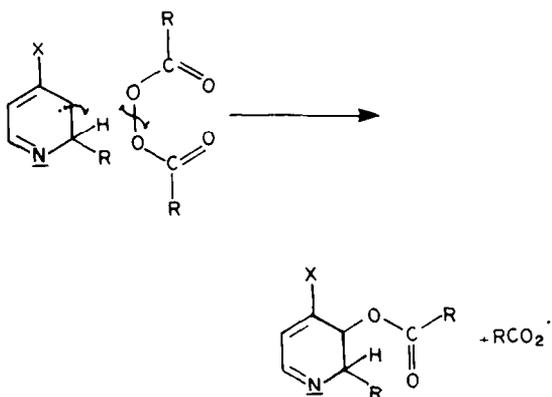
Mécanisme de la réaction. On peut prévoir trois types de mécanisme pour l'évolution du radical intermédiaire protoné ou non (IH^+ ou I^\cdot). Pour ce paragraphe, nous n'envisageons que la substitution en position 2, mais il va de soi que les raisonnements sont identiques pour la position 4. (Par la suite, dans les schémas, ne sont représentées que les réactions à partir de la forme non protonée, mais il est bien entendu que ces mêmes réactions peuvent avoir lieu sur la forme protonée).

(a) Evolution avec transfert d'hydrogène et dans ce

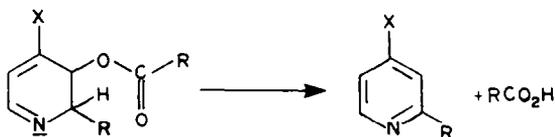


cas, le mécanisme revient à un transfert de H^\cdot .

(b) Evolution avec formation d'un intermédiaire

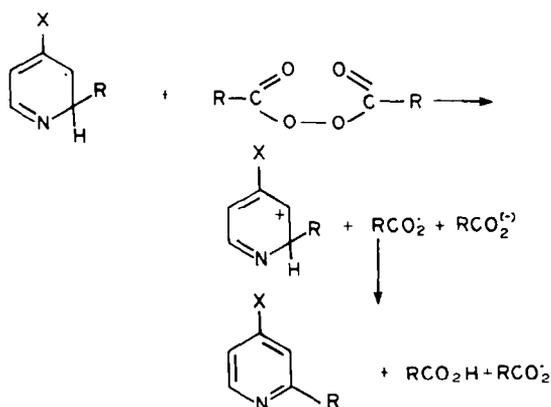


Cet intermédiaire se réarrangerait ensuite de façon à obtenir de nouveau un système aromatique:



Ce type de mécanisme a notamment été proposé dans le cas d'une réaction que l'on peut qualifier d'analogue à celle des pyridines protonées: la réaction d'alkylation des dérivés de la naphthoquinone dans l'acide acétique.²⁸

(c) Evolution par transfert d'électron

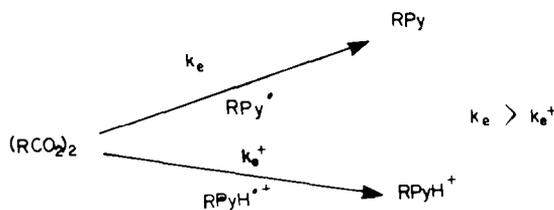


Influence de la protonation sur la réactivité. Dans le cas où l'étape de substitution sur la liaison peroxydique est déterminante de la vitesse globale de la réaction, nous avons vu qu'une addition d'acide p-toluène sulfonique avait pour conséquence de diminuer la vitesse de décomposition du peroxyde; de diminuer la quantité de pyridines substituées formées; et de diminuer le rapport 6/7 des pyridines substituées en 2 et 4.

Lorsque l'on ajoute une mole d'acide p-toluène sulfonique au milieu, ceci a pour conséquence d'augmenter le taux de protonation de la pyridine substituée 6 de 74 à 94%.

On peut aussi postuler qu'en ajoutant une mole d'acide p-toluène sulfonique/mole de pyridine, on déplace l'équilibre vers la forme protonée du radical intermédiaire.

A ce déplacement d'équilibre correspond une diminution du rendement en pyridines substituées et de la vitesse globale de la réaction. Ceci montre que le radical intermédiaire protoné est moins réactif vis-à-vis du peroxyde de diacyle que le radical non protoné.



De plus, dans les deux cas possibles de réaction de terminaison (à partir de 2 IH^+ ou $\text{I}^\cdot + \text{IH}^+$), l'étude cinétique montre que k_e est plus grand que k_{e^+} , ce qui permet de dire que la réaction de substitution sur la liaison O-O s'effectue (sans préjugé des détails intimes du mécanisme) de préférence à partir du radical intermédiaire non protoné.

Ces résultats peuvent s'expliquer à l'aide de la théorie des perturbations.

Comme dans le cas de la pyridine⁵⁶ nos calculs (Gauss 70, STO-3G, RHF) montrent que la protonation a pour effet d'abaisser les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires du radical intermédiaire protoné IH^+ par rapport à celles du radical non protoné I^\cdot . Tout en ignorant la géométrie d'approche du radical et du peroxyde d'acyle,

on peut néanmoins supposer qu'il existe une interaction stabilisante l'électron-O électron entre l'orbitale SO du radical et l'orbitale BV de la liaison O-O du peroxyde qui est basse en énergie, et une interaction non stabilisante l'électron -2 électrons avec l'orbitale HO de la liaison O-O. La protonation, en abaissant l'énergie de la SO, a pour conséquence de diminuer l'interaction stabilisante l'électron -0 électron (Fig. 6); la réactivité du radical protoné $IH^{+\cdot}$ sur le peroxyde est donc moins grande que celle du radical non protoné I^{\cdot} .

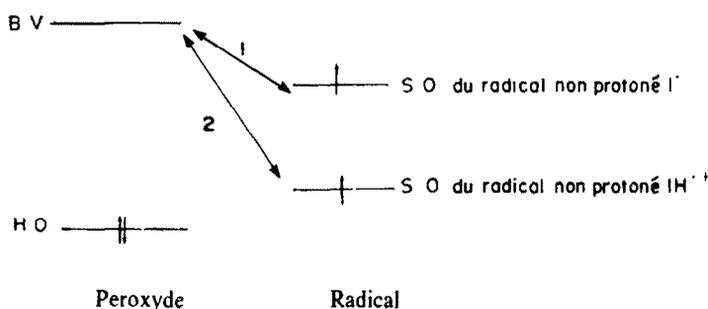
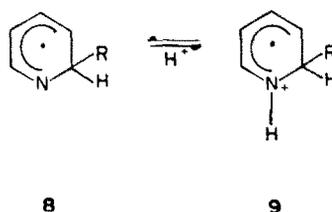


Fig. 6.

suggère que les radicaux 8 ou 9 se dimérisent plus vite



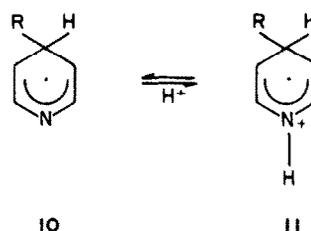
Pour la réaction du radical pyridienyle nous avons envisagé plusieurs mécanismes; nous pouvons faire un choix entre les deux premiers (a) transfert d'H ou (b) formation d'un intermédiaire. Dans chaque cas la réaction est exothermique: la théorie des perturbations est donc applicable, et l'énergie de perturbation est fonction de la grandeur des coefficients dans l'orbitale SO, sur l'atome C₃ pour (a) et sur l'atome H pour (b). Les calculs montrent que le coefficient sur C₃ est à peu près le double de celui sur H; il y a donc tout lieu de penser que la réaction se fait selon (b) ou (c).

Influence de la protonation sur l'évolution du rapport des pyridines substituées en 2 et 4. L'adjonction au mélange réactionnel d'acide p-toluène sulfonique entraîne une diminution, du rapport 6/7 des pyridines substituées que l'on soit dans le domaine où la vitesse globale de la réaction est gouvernée par l'étape d'addition (domaine k_a) ou par celle de substitution sur la liaison O-O (domaine k_c). De plus, ce rapport 6/7 décroît également lorsqu'on passe du domaine k_a au domaine k_c (voir Tableau ci-dessous). Les lettres entre parenthèse réfèrent aux colonnes du Tableau I).

	AcOH + 1 equiv TsOH par mole de pyridine
domaine k _a	2.41(A)
domaine k _c	1.95(B)
	2.09(C)
	1.82(D)

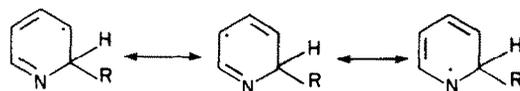
Dans les mêmes conditions de protonation, le rapport 6/7 des pyridines substituées en 2 et 4 passe d'une valeur de 2.41 à 1.95 (ou de 2.09 à 1.81). La régiosélectivité est déterminée par l'étape d'addition, et donc, si tous les radicaux intermédiaires étaient transformés en produit, nous devrions observer la même régiosélectivité dans des conditions de protonation identiques que l'on soit dans le domaine k_a ou k_c. Cette diminution ne peut provenir que des réactions de terminaison (13) et (14) et

que les radicaux 10 ou 11.



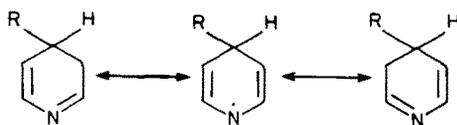
Pour expliquer ces variations, nous allons considérer les différentes formes limites des radicaux intermédiaires 9-11 qui conduisent aux produits de terminaison:

Cas de radicaux 8 et 9. Les différentes formes limites de résonance sont les suivantes:



La réaction de terminaison peut avoir lieu à partir des sommets en ortho et para du groupement R. Du fait de l'effet ortho dû à la gêne stérique la position en para sera plus réactive. De plus, Minisci^{59,60} a observé la formation de ce type de produit.

Cas de radicaux 8 et 9. Les différentes formes limites de résonance sont les suivantes:



Ici la réactivité de la position para du groupement R, l'atome d'azote, sera défavorisée par la charge positive portée par cet atome et ceci d'autant plus que le pourcentage de forme protonée et plus important.

La pyridine substituée en position 2 étant formée en quantité 2 fois plus importante que la pyridine substituée en position 4 (Tableau 1) il existe donc, de plus, un facteur statistique qui favorise les réactions de terminaison entre les intermédiaires 8 et 9. Donc, parmi les différentes possibilités de réaction de terminaison, seule celle qui met en jeu le sommet para par rapport au substituant R des radicaux intermédiaires 8 et 9 semble être favorisée.

Ceci a donc pour conséquence de diminuer le rapport 6/7 des pyridines substituées lorsqu'on passe du domaine où l'étape d'addition est déterminante à celui où l'étape de substitution est déterminante: ce que nous observons expérimentalement.

CONCLUSION

Le déplacement de l'équilibre de protonation de la pyridine dans l'acide acétique par adjonction d'acide fort a des conséquences sur la réaction d'alkylation des pyridines tant du point de vue de la vitesse que du rendement.

Quand la cinétique est contrôlée par l'étape d'addition du radical, la présence d'acide fort accélère la réaction et augmente le rendement.

Par contre, lorsque la cinétique est contrôlée par l'étape de substitution sur le peroxyde, l'adjonction d'acide fort ralentit la réaction et diminue le rendement.

Nous avons donc confirmé qu'un radical primaire est plus réactif vis-à-vis de la pyridine protonée que de la pyridine non protonée, et que le radical pyridiènyle *non* protoné est plus réactif vis-à-vis de la liaison O-O que le radical protoné.

Donc la connaissance de l'étape déterminante de la vitesse est fondamentale pour savoir si la réaction sera favorisée ou non par l'addition d'un acide fort au milieu.

Ces observations, et les précédentes, sont facilement interprétées en termes d'interaction d'orbitales frontières.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits de départ

Le peroxyde de dodécanoyle utilisé est un produit commercial. On élimine l'eau qu'il contient par recristallisation dans un mélange chloroforme-méthanol.⁶¹ On vérifie sa pureté par IR et par indice de peroxyde. Les pyridines utilisées (pyridine et méthyl-4 pyridine) sont des produits commerciaux. Leur pureté est déterminée par chromatographie en phase gazeuse. L'acide acétique utilisé dans les décompositions de peroxyde de diacyle est dégazé par ébullition et refroidi sous courant d'azote.

Méthodes analytiques

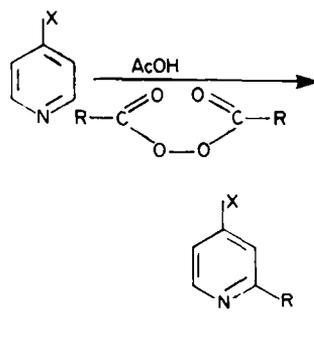
Les spectres IR faits en solution dans CCl_4 entre pastilles de KCl sur un appareil Hitachi EPI-G2. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse sont exécutées sur un appareil Varian (HY-FI 1400). Les analyses quantitatives sont faites à l'aide d'intégrateur calculeur électronique Autolab Système I. Les colonnes utilisées en CPG ont un diamètre extérieur de 3.2 mm. Les phases stationnaires, taux d'imprégnation, longueurs de colonne et température sont indiquées pour chaque analyse. Les spectres RMN sont exécutés avec un appareil Varian T 60.

Les déterminations des indices de peroxyde sont effectuées suivant la méthode classique.⁶²

Préparation des témoins. Pyridines substituées

Les pyridines substituées sont préparées en utilisant précisément la décomposition thermique des peroxydes d'acyle en milieu

acide.



Préparation de la méthyl-4 undécyl-2 pyridine 12

Dans un ballon de 100 cm³, surmonté d'un réfrigérant, on introduit une solution de méthyl-4 pyridine (5×10^{-2} mole) dans l'acide acétique (75×10^{-2} mole). on ajoute ensuite 2 g de peroxyde de dodécanoyle (5×10^{-3} mole). On dissout le mélange à 40° (à cette température le peroxyde de dodécanoyle ne se décompose pas) puis on le porte à la température d'ébullition de l'acide acétique et laisse réagir pendant 30 mm. temps nécessaire à la décomposition totale du peroxyde.

On distille alors le mélange réactionnel "brut" sous le vide de la trompe à eau de façon à éliminer la majeure partie de l'acide acétique et la méthyl-4 pyridine en excès.

Le mélange ainsi obtenu est ensuite traité par HCl (2N) afin d'extraire la pyridine substituée formée. Après neutralisation par N-KOH et extraction au diéthylother, on récupère 460 mg d'une pâte brun rouge. On chromatographie ensuite la pyridine substituée formée sur colonne de silice. L'élution par un mélange hexane à 10% de diéthylother nous permet d'obtenir la méthyl-4 undécyl-2 pyridine pure 12. Rendement 25%. La pureté du produit obtenu est contrôlée par CPG, IR et RMN δ : 0.7 (3H), +1 (18H), 2.1 (3H), 2.4 (2H), 6.7 (2H), 8.1 (1H), pour méthyl-4 undécyl-2 pyridine.

Synthèse de l'undécyl-2 et undécyl-4 pyridine 6 et 7

L'undécyl-2 et l'undécyl-4 pyridines sont préparées en faisant réagir le peroxyde de dodécanoyle sur la pyridine suivant le même mode opératoire décrit ci-dessus (temps de réaction 30 mm à t° d'ébullition de l'acide acétique). Après traitement du mélange "brut" par HCl (2N), neutralisation puis extraction au diéthylother, nous avons séparé les deux pyridines isomères par chromatographie sur silice. L'élution par un mélange hexane à 10% de diéthylother nous permet de récupérer l'undécyl-2 pyridine pure (524 mg). L'élution par le diéthylother nous donne 271 mg d'undécyl-4 pyridine pure. Rendement total 69%. La pureté des deux produits obtenus est contrôlé par CPG, IR et RMN δ : 0.9 (3H), 1.1 (18H), 2.5 (2H), 6.8 (2H), 8.3 (2H), pour 6 et 0.9 (3H), 1.3 (18H), 2.7 (2H), 7 (3H), 8.1 (1H) pour 7.

Etude cinétique de la réaction de décomposition du peroxyde de dodécanoyle en milieu acide en présence de pyridine

Toutes les études cinétiques sont faites suivant la même méthode: on mesure dans chaque cas la disparition du peroxyde par dosage iodométrique en effectuant des prélèvements à intervalles réguliers au cours du temps. Nous décrirons à titre d'exemple l'étude de la décomposition du peroxyde de dodécanoyle dans l'acide acétique en présence de pyridine dans les conditions où l'étape déterminante de la vitesse globale de la réaction est l'étape d'addition (peroxyde pyridine = 1:1).

La concentration initiale en peroxyde est 5×10^{-2} mole l⁻¹. Pour préparer une solution de pyridine de concentration 5×10^{-2} mole l⁻¹ on opère de la façon suivante. Dans un récipient à tubulure latérale munie d'un verre fritté et surmonté d'un réfrigérant, on introduit 5 cm³ d'une solution 10⁻¹ mole l⁻¹ en pyridine dans l'acide acétique puis on ajoute 5 cm³ d'acide acétique préalablement dégazé. On introduit alors 200 mg de peroxyde ($5 \times$

10^{-4} mole). Le peroxyde n'étant pas entièrement dissout à température ambiante, il est nécessaire de plonger ce mélange maintenu sous azote dans un bain à 40–50°. Au préalable, on a vérifié que dans ce conditions le peroxyde ne se décompose pas. La solution homogène est ensuite portée dans un bain thermostaté à 70°. Le bubbottage d'azote est maintenu pendant le temps de la réaction. Les prélèvements (0.5 cm^3) sont effectués toutes les cinq minutes pendant quarante minutes.

La concentration en peroxyde est déterminée par IP^{62} en laissant réagir 1 h à l'obscurité.

On peut exprimer la vitesse de décomposition du peroxyde:

$$v = \frac{dP}{dt} = k_{\text{exp}}[P]^n.$$

On cherche quelle est la valeur de n qui donne la meilleure corrélation linéaire.

On a trois cas limites: $n = 1/2, 1$ et $3/2$.

(1) Si $n = 1/2$, on a $v = k_{\text{exp}}[P]^{1/2}$. On trace alors la droite $2[P]^{1/2} = f(t)$.

(2) Si $n = 1$, on a $v = k_{\text{exp}}[P]$. On trace la droite $\text{Log}[P] = f(t)$.

(3) Si $n = 3/2$, on a $v = k_{\text{exp}}[P]^{3/2}$. On trace alors la droite $2/[P]^{1/2} = f(t)$.

Pour chaque cas de n (1/2, 1, 3/2), on calcule la valeur de la constante de vitesse expérimentale ($^{1/2}k_{\text{exp}}, k_{\text{exp}}, ^{3/2}k_{\text{exp}}$).

Un programme de lissage de droite par la méthode des moindres carrés permet de déterminer quelle est la loi la meilleure possible pour la décomposition étudiée grâce à la comparaison des coefficients de corrélation (voir Tableaux 2 et 3).

Etude des produits formés lors de la décomposition du peroxyde de dodécanoyle en milieu acide en présence de pyridine

Les décompositions du peroxyde de dodécanoyle dans les différents milieux ont été réalisées suivant la même méthode, aussi nous ne décrirons, à titre d'exemple, que la décomposition de ce peroxyde dans l'acide acétique en présence d'un excès de pyridine (peroxyde/pyridine = 1:10).

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on introduit 4.6 cm^3 d'acide acétique (77×10^{-3} mole). On additionne ensuite lentement 0.4 cm^3 de pyridine (5×10^{-3} mole). Après avoir homogénéisé la solution, on ajoute 200 mg de peroxyde (5.02×10^{-4} mole). Le peroxyde n'est pas totalement soluble à cette concentration et dans ce milieu, aussi il est nécessaire d'homogénéiser le mélange en le chauffant à 40–50° avant de le plonger dans un bain thermostaté à 130° pendant 30 nm (temps nécessaire à la décomposition du peroxyde dans ce milieu).

Analyse qualitative du mélange obtenu. Le mélange réactionnel brut est estérifié par du méthanol en présence d'acide p-toluène sulfonique comme catalyseur. Après estérification, on évapore les 2/3 du méthanol. Le mélange est ensuite neutralisé par la soude. On extrait au diéthyléther puis, après lavage de la solution étherée à l'eau jusqu'à neutralité, on évapore l'éther. Les produits obtenus sont de deux types; ceux qui résultent de la décomposition propre du peroxyde de dodécanoyle laurate d'undécyle 2; docosane 5; undécane 3, undécène 4 que nous noterons dans les tableaux (RH), R (-H); et ceux qui résultent de l'action du radical R' sur le noyau pyridinique acide laurique 1; undécyl-2 pyridine 6; undécyl-4 pyridine 7). Tous ces produits sont identifiés par CPG sur deux types de phase stationnaires par comparaison avec des échantillons authentiques sur une colonne polaire (Carbowax 10%/1 m/130°/1.8 kg N₂) et sur une colonne non polaire (SE 30/2 m/200°/1.8 kg N₂).

Les temps de rétention des différents produits sont donnés dans le Tableau 4.

Analyse quantitative des produits formés. L'analyse des produits formés est faite en utilisant deux témoins internes; d'une part le myristate de méthyle et, d'autre part, le n-tridécane. Au mélange réactionnel "brut", avant estérification par le méthanol, on ajoute dans le milieu des quantités connues d'acide myristique qui se transforme en myristate de méthyle par estérification et de n-tridécane. Il a été vérifié auparavant que le myristate de méthyle ne subissait aucune transformation au cours du traitement ultérieur du mélange réactionnel. L'analyse s'effectue ensuite en deux temps. Dans un premier temps, on

Tableau 4. Temps de rétention en CPG des produits analysés

Produits analysés	Temps de rétention (secondes)			
	Carbowax		SE 30	
R(H) 3 (R(-H) 4	20	20	50	50
acétate d'undécyle 13***	240			200
laurate de méthyle 14*	240			200
undécaneol 15**	290			120
undécyl-2 pyridine 6	1370			570
docosane 5	1870			2320
undécyl-4 pyridine 7	2300			760

*Le laurate de méthyle provient de l'acide laurique qui a été estérifié par le méthanol.

**Le laurate d'undécyle formé lors de la réaction subit une transestérification par le méthanol, aussi nous l'analysons sous forme de laurate de méthyle et d'undécaneol.

***L'acétate d'undécyle provient de la réaction de l'undécaneol formé avec l'acide acétique.

analyse sur colonne Carbowax à basse température (1^o colonne = 80°) les produits légers tels que l'undécane et l'undécène. On analyse ensuite sur colonne Carbowax le reste du mélange réactionnel.

Le myristate de méthyle a, dans ces conditions, et sur cette colonne, un temps de rétention (610s) se situant entre celui de l'undécaneol (290s) et celui de l'undécyl-2 pyridine (1370s). Les coefficients de réponse sont déterminés en préparant des mélanges de différents produits en quantités proches des mélanges réactionnels obtenus. Les coefficients de réponse par rapport au myristate de méthyle sont rassemblés dans le tableau suivant:

Produits étudiés*	Mélange type	Mélange type
	P/Py = 1/10	P/Py = 1/1
laurate de méthyle 14	1.08	1.10
+ acétate d'undécyle 13		
undécaneol 15	0.90	0.90
Py 2 R 6	0.90	0.95
Py 4 R 7	0.97	1.02
docosane 5	0.83	0.92

*L'undécane et l'undécène ont un coefficient de réponse de 1 par rapport au n-tridécane.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. L. Sebedio, Thèse de 3e cycle, Orsay (1976).
- ²W. S. M. Grieve et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* 1797 (1934).
- ³M. Gomberg et W. E. Bachman, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 2339 (1924).
- ⁴M. Gomberg et J. C. Pernet, *Ibid.* 48, 1372 (1926).
- ⁵W. Waters, *Trans. Faraday Soc.* 37, 770 (1941).
- ⁶M. H. Perkins, Aromatic substitution, dans *Free Radicals* (Edité par J. K. Kochi), Vol. II, Chap. 15. Wiley, New York (1973).
- ⁷D. C. Nonhebel et J. C. Walton, *Free Radical Chemistry*, Cambridge University Press, 1974.
- ⁸H. J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4593 (1971).
- ⁹H. J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Ibid.* 4593 (1971).
- ¹⁰G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Ibid.* 1173 (1972).
- ¹¹R. A. Abramovitch et J. G. Saha, *J. Chem. Soc.* 2175 (1964).
- ¹²J. M. Bonnier et J. Court, *Bull. Soc. Chim. Fra.* 1834 (1972).
- ¹³A. Citterio, F. Minisci, O. Porta et G. Sesana, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7960 (1977).
- ¹⁴R. D. Brown, *J. Chim. Phys.* 50, 109 (1953).

- ¹⁵R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* 272 (1956).
- ¹⁶J. Palecek, V. S. Kala et J. Kutman, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **34**, 1110 (1969).
- ¹⁷J. M. Bonnier, J. Court et M. Gelus, *C. R. Acad. Sci. Paris (C)*, **263**, 262 (1966).
- ¹⁸F. Minisci, *Recent Aspects of Homolytic Aromatic Substitution dans topics in Current Chemistry*, Vol. 62, p. 1. Springer-Verlag, Berlin (1976).
- ¹⁹F. Minisci, *Synthesis* **1** (1973).
- ²⁰F. Minisci et O. Porta, Advances in homolytic substitution of heteroaromatic compounds, dans *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 16, p. 123. Academic, New York (1974).
- ²¹J. Court, Thèse d'état, Grenoble AO 5351 (Mars 1971).
- ²²F. Minisci, R. Bernardi, R. Galli et M. Perchinummo, *Tetrahedron* **27**, 3575 (1971).
- ²³F. Minisci, R. Mondelli, G. P. Gardini et O. Porta, *Ibid.* **28**, 2403 (1972).
- ²⁴F. Minisci, A. Selva, O. Porta, P. Barilli et G. P. Gardini, *Ibid.* **28**, 2415 (1972).
- ²⁵S. Bruckenstein et I. H. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 10 (1956).
- ²⁶G. Charlot et B. Tremillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et sels fondus*. Gauthier Villars Ed., Paris (1963).
- ²⁷C. Walling et E. I. Savas, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1738 (1960).
- ²⁸C. Walling et Z. Cekovic, *Ibid.* **89**, 6681 (1967).
- ²⁹N. E. Cass, *Ibid.* **72**, 4915 (1950).
- ³⁰K. U. Ingold et B. P. Roberts, *Free Radical Substitution Reaction*. Wiley, New York (1971).
- ³¹J. Fossey, M. Gruselle et D. Lefort, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2636 (1970).
- ³²J. Fossey, *Tetrahedron Letters*, 1127 (1973).
- ³³J. Fossey et D. Lefort, *Tetrahedron* **36**, 1023 (1980).
- ³⁴S. Vidal, J. Court et J. M. Bonnier, *C. R. Acad. Sc. Paris* **279**, 797 (1974).
- ³⁵D. Swern, *Organic Peroxides*, Vol. 11. Wiley, New York (1971).
- ³⁶E. S. Huyser, *Free Radical Chain Reactions*, Wiley, New York (1970).
- ³⁷H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- ³⁸W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton et J. A. Pople, Program No. 236, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, Indiana.
- ³⁹J. S. Binkley, J. A. Pople et P. A. Dobosch, *Mol. Phys.* **28**, 1423 (1974).
- ⁴⁰W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1969).
- ⁴¹A. Mangini, P. Spagnolo, D. Tassi, M. Tiecco et P. Zanirato, *Tetrahedron* **28**, 3485 (1972).
- ⁴²R. B. Woodward et R. Hoffmann, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **8**, 781 (1969).
- ⁴³R. F. Hudson, *Ibid.* **12**, 36 (1973).
- ⁴⁴K. Fukui, *Top. Curr. Chem.* **15**, 1 (1970).
- ⁴⁵G. Klopman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*. Wiley, New York (1974).
- ⁴⁶I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, Londres (1976).
- ⁴⁷M. J. S. Dewar et R. C. Dougherty, *The P.M.O. Theory of Organic Chemistry*. Plenum Press, New York (1975).
- ⁴⁸H. Fujimoto et K. Fukui, *Intermolecular Interactions and Chemical Reactivity*, Chap. 3 de Ref. 42.
- ⁴⁹S. Nagase et T. Fueno, *Theoret. Chim. Acta (Berl)*, **41**, 59 (1976).
- ⁵⁰V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky et L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 842 (1977).
- ⁵¹M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw Hill, New York (1969).
- ⁵²M. Bertrand et J. M. Surzur, *Tetrahedron Letters*, 3451 (1976).
- ⁵³L. Salem, *Chemical and Biochemical Reactivity*, Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry VI, Jerusalem (1974).
- ⁵⁴F. Bernardi, N. Epiotis, W. Cherry, H. B. Schlegel, M. H. Whangbo et S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 469 (1976).
- ⁵⁵R. Arnaud, J. Court, J. M. Bonnier et J. Fossey, *Nouv. J. Chim.* **4**, 299 (1980).
- ⁵⁶F. Jordan, *Ibid.* **97**, 3330 (1975).
- ⁵⁷D. Bischof, *Ibid.* **98**, 6844 (1976).
- ⁵⁸W. L. Jorgensen et L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*. Academic Press, New York (1973).
- ⁵⁹F. Minisci, R. Galli, V. Malatesta et T. Caronna, *Tetrahedron* **26**, 4083 (1970).
- ⁶⁰F. Minisci, R. Galli, M. Cecere, V. Malatesta et T. Caronna, *Tetrahedron Letters* **54**, 5609 (1968).
- ⁶¹P. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*. Longmans, Londres (1964).
- ⁶²R. Belcher et D. Anderson, *Monographs in Organic Functional Group Analysis*, Vol. 4, "The Determination of Organic Peroxides", Pergamon Press, Oxford (1966).