

EXTRAIT DU BULLETIN  
DE LA  
SOCIÉTÉ ROYALE DES SCIENCES  
DE LIÈGE

---

N° 5 — 1953

Recherches expérimentales sur la décomposition  
photochimique des nitrites d'alkyles

par

PIERRE TARTE

LOUVAIN  
ÉTABLISSEMENTS CEUTERICK  
66 RUE VITAL DECOSTER

---

1953

## Recherches expérimentales sur la décomposition photochimique des nitrites d'alkyles (\*)

par PIERRE TARTE

Chef de travaux à l'Université de Liège

---

La décomposition photochimique des nitrites d'alkyles a déjà été étudiée par H. W. Thompson et ses collaborateurs (1) (2), qui avaient proposé pour la décomposition photochimique un mécanisme général s'appliquant à tous les nitrites étudiés. Mais Coe et Doumani (3) ont récemment obtenu, dans le cas particulier du nitrite de butyle tertiaire, des résultats tellement différents de ceux de Thompson que les travaux de ce dernier doivent être complètement remis en question.

Nous rappellerons d'abord sommairement les résultats de Thompson, ensuite ceux de Coe et Doumani et nous discuterons les causes possibles de divergences entre ces deux auteurs. Nous exposerons ensuite nos propres résultats.

### EXPÉRIENCES DE THOMPSON (1) (2)

Thompson a utilisé la technique suivante. Le nitrite gazeux, contenu dans une cellule en quartz, est irradié par la lumière, totale ou filtrée, d'une lampe à vapeur de mercure. Les progrès de la décomposition sont suivis par une méthode manométrique; on arrête l'irradiation quand la pression est devenue constante. Les produits gazeux sont soutirés, séparés en deux fractions,

---

(\*) Présenté par L. D'OR à la séance du 21 mai.

(1) PURKIS et THOMPSON, *Trans. Far. Soc.* **32**-1466. 1474-1936.

(2) THOMPSON et DAINTON, *Trans. Far. Soc.* **33**-1546. 1555-1937.

(3) COE et DOUMANI, *J. Am. Chem. Soc.* **70**-1516. 1519-1948.

l'une condensable et l'autre non condensable dans l'air liquide; chacune de ces fractions est analysée, dans la mesure du possible, par les procédés classiques de l'analyse des gaz.

Le résidu solide ou liquide est soumis à divers tests; Thompson y a surtout recherché la présence d'aldéhydes, de cétones et d'acides.

Les résultats de Thompson peuvent être synthétisés de la façon suivante : en lumière totale, les produits de décomposition sont généralement constitués par

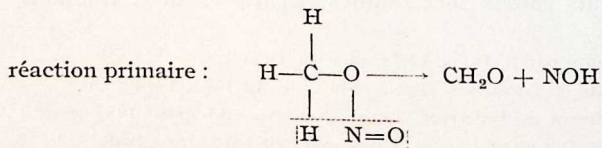
- 1°) une aldéhyde ou une cétone,
- 2°) des acides carboxyliques,
- 3°) de l'azote et du  $N_2O$ ,
- 4°) du  $CO$ ,
- 5°) parfois des hydrocarbures, saturés ou non.

Si l'irradiation est effectuée par de la lumière filtrée (uniquement le triplet 3650-3655-3663, lequel décompose encore les nitrites, mais n'exerce pas d'action sur les aldéhydes et les cétones), il ne se forme plus de  $CO$ , ce qui montre que ce dernier résulte d'une décomposition photochimique secondaire des aldéhydes ou des cétones.

Tous ces résultats s'interprètent bien, selon Thompson, par l'hypothèse de l'élimination d'un groupe  $NOH$ ; il reste alors, suivant la nature du nitrite de départ, une aldéhyde, une cétone, ou un radical dont l'évolution ultérieure fournira par exemple de la formaldéhyde et un hydrocarbure.

Quant au radical  $NOH$ , il peut, ou bien s'associer à lui-même en formant l'acide hyponitieux  $H_2N_2O_2$  (dont la décomposition spontanée donne, en particulier, de l'azote et du  $N_2O$ ), ou bien oxyder l'aldéhyde en un acide carboxylique.

Par exemple, dans le cas du nitrite de méthyle, on a :







A priori, la formation de  $\text{CH}_3\text{NO}$  peut être expliquée par deux mécanismes très différents.

1°) Ou bien le nitrosométhane est formé directement par un réarrangement moléculaire du nitrite;

2°) Ou bien il résulte de la recombinaison de radicaux  $\text{CH}_3$  et  $\text{NO}$ .

Dans ce dernier cas, on doit également s'attendre à une recombinaison des radicaux  $\text{CH}_3$  entre eux, donc à la formation d'éthane.

Comme on ne trouve pas trace de ce dernier, Coe et Doumani en concluent que le premier mécanisme est le plus probable.

## DISCUSSION

Comment expliquer les divergences fondamentales qui existent entre les deux travaux dont nous venons de parler ?

Remarquons d'abord que la précision et la variété des vérifications effectuées par Coe et Doumani rendent leurs résultats quasi indiscutables.

Deux circonstances au moins permettent d'expliquer le caractère aberrant des résultats obtenus par Thompson dans le cas particulier du nitrite de butyle tertiaire.

a) le caractère un peu trop hâtif et superficiel des méthodes analytiques utilisées pour déterminer la nature des produits de la réaction.

Par exemple, le  $\text{N}_2\text{O}$  est, pour tous les nitrites étudiés, l'un des principaux produits de décomposition.

Mais en fait, la nature chimique du gaz considéré comme  $\text{N}_2\text{O}$  n'a jamais été établie d'une manière précise. Thompson semble baser son affirmation uniquement sur le fait que ce gaz se dissout lentement dans l'eau et beaucoup plus rapidement dans l'alcool.

Dans le cas particulier du nitrite de butyle tertiaire, Thompson a conclu, sur la base de tests qualitatifs probablement trop sensibles, que le solide blanc formé au cours de la réaction était du formol polymérisé. La présence de formol parmi les produits

secondaires de décomposition est très possible, mais cela ne signifie pas nécessairement que ce solide blanc soit du formol; en fait, les expériences de Coe et Doumani montrent qu'il s'agit, soit du nitrosométhane, soit de son produit d'isomérisation photochimique ( $\text{CH}_2\text{NOH}$ )<sub>3</sub>.

b) la méthode expérimentale de Thompson, consistant à faire les analyses seulement lorsqu'il ne se passe plus aucune réaction apparente dans le système, est particulièrement critiquable dans le cas du nitrite de butyle tertiaire. En effet, les produits primaires de la réaction — acétone et nitrosométhane — avaient eux-mêmes subi une décomposition photochimique importante au moment où les analyses ont été faites, et il n'est pas étonnant qu'ils n'aient pas été détectés.

#### NOUVELLES RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

Bien que les divergences que nous venons d'exposer portent uniquement sur un cas isolé, elles montrent que les résultats et les interprétations de Thompson sur la décomposition photochimique des nitrites organiques doivent être complètement révisés. En particulier, la formation d'un solide blanc a toujours été attribuée par Thompson à un polymère du formol; il n'est pas impossible qu'il s'agisse, dans certains cas du moins, de nitrosométhane.

Nos propres expériences ont porté essentiellement sur les deux points suivants :

1<sup>o</sup>) La formation de nitrosométhane ou, d'une façon générale, d'un dérivé nitrosé, constitue-t-elle un cas particulier propre au nitrite de butyle tertiaire ?

2<sup>o</sup>) Cette réaction se produit-elle pour toutes les fréquences lumineuses absorbées ?

Nous n'avons donc pas eu la prétention de résoudre complètement la question de la décomposition photochimique des nitrites organiques, mais uniquement de clarifier le problème en étudiant certains aspects particuliers de cette question.

*Technique* : Nous avons utilisé la technique d'illumination déjà employée par Thompson et Coe et Doumani. Pour les expériences en lumière filtrée, nous avons interposé, entre la lampe à vapeur de mercure et l'ampoule en quartz contenant le nitrite, une plaque de verre de 8 mm d'épaisseur, qui absorbe complètement toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à 3300 Å.

Nous avons d'autre part mis à profit le détail expérimental imaginé par Coe et Doumani, consistant à condenser, dans le fond de l'ampoule en quartz, 1 cc environ de nitrite liquide (le liquide étant d'ailleurs protégé du rayonnement direct de la lampe par du papier noir), ce qui, selon les auteurs précités, favorise le rendement en nitrosométhane (résultat d'ailleurs logique car, de cette manière, la quantité de nitrite gazeux contenu dans l'ampoule est toujours voisine de la quantité maximum permise par l'équilibre de vaporisation du nitrite étudié).

L'irradiation est arrêtée après un laps de temps d'environ 4 heures. On laisse alors rentrer de l'air dans l'ampoule, afin de déterminer la présence ou l'absence de NO libre, la présence de NO libre étant indiquée par la formation de vapeurs brunes de NO<sub>2</sub>. On évacue ensuite l'ampoule pendant 1 heure sous 0,01 mm environ, de façon à éliminer, non seulement les produits gazeux, mais encore tous les produits liquides relativement volatils (nitrite non décomposé, aldéhydes, cétones, acides, etc...). Le résidu d'évaporation est soumis à un test très simple destiné à y déceler la présence d'un dérivé nitrosé. On sait que la plupart des dérivés nitrosés « vrais » (c'est-à-dire ceux dans lesquels le groupe —N = O est porté par un atome de carbone) existent, à température ordinaire, sous forme de molécules doubles incolores; par chauffage, il y a dissociation en molécules simples, de couleur bleue ou verte. La réaction est réversible. Notre premier test consiste donc simplement à chauffer modérément le résidu d'évaporation et à observer les changements de coloration qui peuvent s'y produire. L'apparition, à chaud, d'une coloration bleue ou verte, suivie d'un retour par refroidissement



à la coloration primitive est considérée comme indiquant probablement la présence d'un dérivé nitrosé.

Lorsque ce dernier test est positif, le résidu d'évaporation est dissous dans 1 cc de tétrachlorure de carbone pur; nous prenons le spectre I.R. de cette solution sous deux épaisseurs (0,1 et 1 mm) entre 12 et 6  $\mu$ . Ce spectre est comparé au spectre I.R. d'une solution de nitrosométhane pur, pour tenter de déterminer si le dérivé nitrosé est, ou non, du nitrosométhane.

Le nitrosométhane de référence a été préparé, selon la technique décrite par Coe et Doumani, par photolyse du nitrite de butyle tertiaire, et purifié par cristallisation dans l'alcool éthylique.  $P_f = 121^{\circ}05$  ( $122,0 - 122,2^{\circ}$  selon Coe et Doumani).

*Résultats* : Les résultats sont condensés dans le tableau ci-dessous. Nous en commenterons brièvement les points essentiels.

1<sup>o</sup>) Les caractères généraux qui apparaissent immédiatement à l'examen du tableau sont les suivants :

a) En lumière totale, les cinq nitrites secondaires ou tertiaires étudiés donnent tous des dérivés nitrosés. Des quatre nitrites primaires, un seul, le nitrite d'isobutyle, donne également un dérivé nitrosé; les autres (qui sont des nitrites à chaîne carbonée non ramifiée) n'en donnent pas.

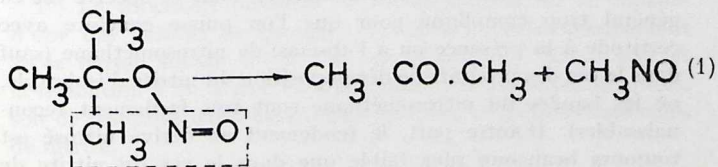
b) En lumière filtrée ( $\lambda > 3300 \text{ \AA}$ ), on n'observe jamais la formation d'un dérivé nitrosé, même si l'on augmente notablement le temps d'irradiation. Toutefois, il y a encore décomposition photochimique, comme le prouvent la présence constante de NO libre et, dans certains cas, l'existence d'un résidu non volatil.

c) La formation de NO libre est en corrélation étroite avec celle d'un dérivé nitrosé. Lorsqu'il se forme un dérivé nitrosé, on ne trouve généralement pas de NO libre (tout au plus des traces); lorsque, au contraire, il ne se forme pas de dérivé nitrosé, on trouve presque toujours une quantité non négligeable de NO libre (quantité qui varie d'ailleurs d'un nitrite à l'autre.)

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION PHOTOCHEMIQUE DES NITRITES ORGANIQUES

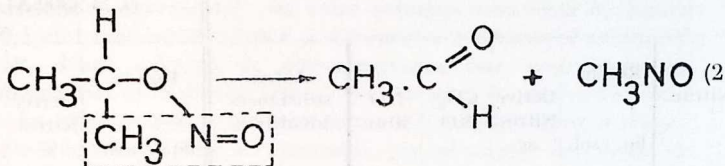
| Nitrite                           | Lumière totale |            |                |                    |            | Autres substances identifiées | Lumière filtrée<br>( $\lambda > 3300 \text{ \AA}$ ) |      |                |            |
|-----------------------------------|----------------|------------|----------------|--------------------|------------|-------------------------------|---|------|----------------|------------|
|                                   | Résidu         |            | Dérivé Nitrosé | CH <sub>3</sub> NO | NO libre   |                               | Résidu  |      | Dérivé Nitrosé | NO libre   |
|                                   | liq.           | sol.       |                |                    |            |                               | liq.  | sol. |                |            |
| CH <sub>3</sub> ONO               |                | <i>oui</i> | non            | non                | <i>oui</i> | formol polymérisé ?           | traces  | non  | <i>oui</i>     |            |
| n—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | <i>oui</i>     | <i>oui</i> | non            | non                | <i>oui</i> |                               | <i>oui</i>  | non  | <i>oui</i>     |            |
| n—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | <i>oui</i>     |            | non            | non                | <i>oui</i> |                               | non   | non  | <i>oui</i>     |            |
|                                   |                | (*)        |                |                    |            |                               |   |      |                |            |
| iso—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | <i>oui</i>     | <i>oui</i> | <i>oui</i>     | <i>oui</i>         | traces     |                               | non   | non  | non            |            |
|                                   |                |            |                |                    |            |                               |   |      | traces         |            |
| 2—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   |                | <i>oui</i> | <i>oui</i>     | <i>oui</i>         | non        | acétaldéhyde                  | non   | non  | non            |            |
| 2—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | <i>oui</i>     |            | <i>oui</i>     | ?                  |            |                               |   |      | non            | <i>oui</i> |
| 2—C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | <i>oui</i>     |            | <i>oui</i>     | ?                  | non        |                               | <i>oui</i>  |      | non            |            |
| 3—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   |                | <i>oui</i> | <i>oui</i>     | <i>oui</i>         | non        | acétone                       |   | non  | non            |            |
| 3—C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | <i>oui</i>     |            | <i>oui</i>     | ?                  | non        |                               |   | non  | non            | <i>oui</i> |

2<sup>o</sup>) Rappelons que, dans le cas du nitrite de butyle tertiaire, les expériences de Coe et Doumani conduisent au schéma de réaction :



(\*) Dans 2 expériences (sur 3), le résidu, primitivement liquide, a subi après quelques heures une cristallisation partielle.

Nos expériences suggèrent qu'un mécanisme identique régit la décomposition photochimique du nitrite de propyle secondaire, soit :



Il se forme en effet, au cours de la décomposition, de longues aiguilles blanches d'aspect identique à celles que l'on obtient par décomposition du  $(\text{CH}_3)_3\text{CONO}$ ; que ces aiguilles soient réellement du nitrosométhane est prouvé

1°) par leur point de fusion : 121°5, non changé après mélange avec du nitrosométhane pur;

2°) par leur spectre I.R., qui est rigoureusement identique à celui du nitrosométhane (même position et même intensité relative des bandes). D'autre part, les produits volatils résultant de la décomposition possèdent une très forte odeur d'acétaldéhyde. Ces résultats conduisent immédiatement au schéma de réaction [2].

3°) Dans les autres cas, où l'on a observé la formation d'un dérivé nitrosé, le résidu d'évaporation est en général liquide.

Son spectre I.R. montre toujours une forte absorption vers  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (bande que nous attribuons à la vibration  $\nu_{\text{N}=\text{O}}$  des dérivés nitrosés sous forme dimère), mais ce spectre est en général trop compliqué pour que l'on puisse conclure avec certitude à la présence ou à l'absence de nitrosométhane (sauf dans le cas des produits de décomposition du nitrite d'isobutyle, où les bandes du nitrosométhane sont très facilement reconnaissables). D'autre part, le rendement en dérivé nitrosé est toujours beaucoup plus faible que dans le cas du nitrite de butyle tertiaire, soit qu'une réaction du type [1] ou [2] ne constitue pas le seul schéma de décomposition primaire, soit qu'il se forme un dérivé nitrosé (du nitrosoéthane, par exemple)

qui soit photochimiquement ou thermochimiquement moins stable que le nitrosométhane.

*Interprétations.* Insistons une fois de plus sur le fait que ces interprétations ne prétendent pas donner une vue d'ensemble sur la photochimie des nitrites organiques : elles s'appliquent simplement aux aspects particuliers du problème tels qu'ils ont été étudiés ici.

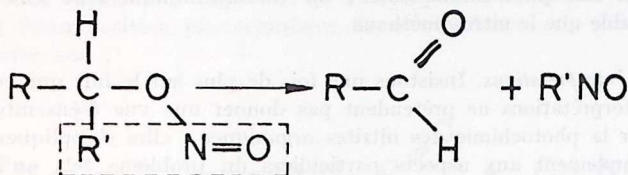
Remarquons d'abord que la formation d'un dérivé nitrosé paraît dépendre d'une règle générale très simple : les nitrites à chaîne carbonée non ramifiée ne donnent pas de dérivé nitrosé ; les nitrites à chaîne ramifiée (parmi lesquels se trouvent nécessairement tous les nitrites secondaires et tertiaires) en donnent. La formation d'un dérivé nitrosé dépendrait donc, en premier ressort, non pas de la nature primaire, secondaire ou tertiaire du nitrite, mais bien de l'existence d'une ramification dans la chaîne carbonée. Il importe toutefois de considérer ceci comme une hypothèse de travail et non comme une règle générale bien établie, car ces résultats ont été obtenus uniquement avec des nitrites de structure très simple, ne contenant ni substituants, ni liaisons multiples, ni chaînes ramifiées à grand nombre d'atomes de carbone.

Quel est le mécanisme de formation du dérivé nitrosé ?

Nous voulons simplement ici faire un choix entre deux hypothèses générales :

1<sup>o</sup>) Le processus primaire de décomposition est la rupture d'une des liaisons du groupe  $\text{—O—N=O}$ , vraisemblablement de la liaison simple  $\text{O—N}$  :  $\text{R—O—N=O} \text{ --- } \text{RO} + \text{NO}$  et la formation d'un dérivé nitrosé résulte, soit de recombinaisons, soit de réactions secondaires entre radicaux et d'autres molécules de nitrite.

2<sup>o</sup>) Le processus primaire est un réarrangement intramoléculaire conduisant directement à la formation d'un dérivé nitrosé, par exemple :



Rappelons que les expériences de Coe et Doumani, dont nous avons parlé plus haut, étaient en faveur de la seconde hypothèse.

Or, nos propres expériences ont montré que, lorsqu'il se forme un dérivé nitrosé, on ne trouve généralement pas de NO libre. Il est bien évident que ce résultat est, lui aussi, en faveur de la seconde hypothèse.

Des résultats expérimentaux actuels, nous pouvons donc conclure que le dérivé nitrosé se forme directement par un réarrangement intramoléculaire du nitrite.

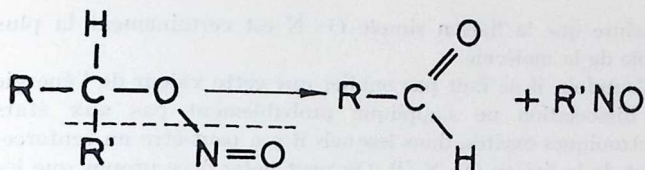
Ce mécanisme n'est possible que si l'énergie du photon incident, primitivement absorbée dans le groupe  $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ , est ensuite répartie dans le reste de la molécule.

Toutefois, il n'y a aucune raison pour que ce processus n'affecte pas également les nitrites à chaîne carbonée non ramifiée.

Donc, quel que soit le nitrite considéré, l'absorption par le groupe  $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$  d'un photon d'énergie suffisante serait suivie d'une redistribution de cette énergie dans l'ensemble de la molécule. Deux cas peuvent alors se présenter :

1<sup>o</sup>) La molécule de nitrite ne contient aucune ramification de la chaîne carbonée : son seul point faible est la liaison  $\text{O}-\text{N}$ , et le processus primaire de décomposition serait la rupture de cette liaison :  $\text{RO}-\text{N}=\text{O} \longrightarrow \text{RO} + \text{NO}$ ; d'où la présence constante de NO libre dans les produits de décomposition des nitrites à chaîne carbonée non ramifiée.

2<sup>o</sup>) La molécule de nitrite contient une ramification de la chaîne carbonée, qui paraît constituer un second point faible : alors, le processus primaire est un réarrangement faisant intervenir les deux points faibles de la molécule :



ceci pour autant que l'énergie du photon absorbé soit suffisante. Nous avons vu en effet qu'il n'y a formation d'un dérivé nitrosé que si la fréquence des photons est supérieure à  $30.000 \text{ cm}^{-1}$  environ. Cette fréquence correspond à une énergie de l'ordre de  $85 \text{ kcal/mole}$ , alors que l'énergie de la liaison O—N (dans l'état électronique non excité) est seulement de  $35 \text{ kcal/mole}$  environ.

Il nous reste à discuter la décomposition par les photons de fréquence inférieure à  $30.000 \text{ cm}^{-1}$ .

L'absence de données suffisantes sur la nature des produits de la réaction ne permet pas de décrire les diverses étapes de la décomposition. Toutefois, la présence constante de NO libre permet d'émettre l'hypothèse que la rupture de la liaison simple O—N constitue, sinon le seul, du moins l'un des processus primaires de décomposition, et que ce processus est commun à tous les nitrites.

A première vue, cette hypothèse semble s'accorder avec ce que l'on sait actuellement de la stabilité des nitrites organiques. En effet, les expériences de Steacie <sup>(1)</sup> et de Rice et Rodowskas <sup>(2)</sup> ont montré que l'étape primaire de la décomposition thermique des nitrites organiques est également la rupture de la liaison simple O—N; de plus, les données cinétiques de ces auteurs ont permis à Szwarc <sup>(3)</sup> de calculer l'énergie d'activation de la réaction, et l'énergie de dissociation de la liaison O—N. Cette énergie est de l'ordre de  $35 \text{ kcal/mole}$  seulement (les valeurs vont de  $34$  à  $37 \text{ kcal/mole}$  suivant le nitrite), d'où l'on peut

<sup>(1)</sup> STEACIE — *Atomic and Free Radical Reactions* 1946, p. 141-143

<sup>(2)</sup> RICE and RODOWSKAS — *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3529, 1932.

<sup>(3)</sup> M. SZWARC — *Chem. Rev.* **47**, p. 141, 1950.

conclure que la liaison simple O—N est certainement la plus faible de la molécule.

Toutefois, il ne faut pas oublier que cette valeur de l'énergie de dissociation ne s'applique probablement pas aux états électroniques excités, dans lesquels il y a peut-être un renforcement de la liaison O—N (1). On peut noter à ce propos que les nitrites ne sont décomposés que par les photons d'une fréquence supérieure à  $25.000\text{ cm}^{-1}$  environ, fréquence à laquelle correspond une énergie de l'ordre de 70 kcal/mole (soit le double de l'énergie de dissociation de la liaison simple O—N).

Indiquons pour terminer que ces propriétés photochimiques peuvent être facilement reliées aux propriétés spectroscopiques des nitrites organiques : au système de bandes diffuses situé entre 3000 et 4000 Å correspond la dissociation en radicaux RO et NO. A l'absorption continue très intense qui s'étend de 3300 Å (environ) vers les courtes longueurs d'ondes correspond, soit la dissociation en RO et NO (pour les nitrites à chaîne non ramifiée), soit le réarrangement moléculaire conduisant à un dérivé nitrosé (pour les nitrites à chaîne ramifiée).

Nos plus vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur D'Or pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Nous remercions également le Fonds National de la Recherche Scientifique et le Centre National Belge de Chimie physique Moléculaire pour l'aide accordée à notre laboratoire.

Université de Liège  
Centre d'Analyse Spectrale Moléculaire

---

(1) L. D'OR et P. TARTE — *Bull. Soc. Roy. de Sc. Liège* 1951 — 685-692.