

50376
1997
65

N° d'ordre

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention : SPECTROSCOPIE, MOLECULES, SOLIDES ET REACTIVITE

par

Valérie VACQUE

**ELUCIDATION PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE DE
MECANISMES REACTIONNELS FAISANT INTERVENIR
L'EAU OXYGENEE.
CARACTERISATION *IN SITU* D'ESPECES INTERMEDIAIRES
PEROXYDEES.**

Soutenu le 26 Mars 1997 devant la commission d'examen

Président	P. LEGRAND
Rapporteurs	R. GALLO
	M. TROQUET
Examineurs	J.J. BARIEUX
	J. LAUREYNS
	J.P. HUVENNE

UNIVERSITE DE LILLE
BIBLIOTHEQUE
030 12500

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (LASIR) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, UPR CNRS 2631L, dirigé par Monsieur Jacques CORSET, Directeur de recherches.

Cette étude a été réalisée sous la direction du Monsieur Jean-Pierre HUVENNE que je remercie sincèrement pour ses conseils et sa patience.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Pierre LEGRAND pour son soutien et pour avoir bien voulu présider le jury.

Je remercie Monsieur Michel TROQUET d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Roger GALLO, dont les enseignements m'ont conduite jusqu'ici, et je lui sais gré d'avoir jugé cette thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean-Jacques BARIEUX, Chef du service Analyses au Centre de Recherches Rhône-Alpes d'Elf-Atochem, pour la confiance qu'il m'a accordée en proposant ce sujet de thèse.

Mes sincères remerciements à Monsieur Jacky LAUREYNS pour sa présence dans le jury et également pour s'être intoxiqué au benzonitrile à mes côtés.

Je remercie vivement Madame Nathalie DUPUY pour ces conseils inestimables, mais également pour le petit coin de Sud qu'elle m'a apporté.

J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur Bernard SOMBRET pour son aide de chaque instant, et pour toutes les heures passées sur le spectromètre Raman-TF à regarder réagir l'eau oxygénée.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame Joëlle MITJAVILLE pour ses conseils et sa bonne humeur, et pour m'avoir rappelé quelques principes de synthèse organique.

Je remercie également Messieurs Marc TRICAUD et Bruno VAN HEMELRYCK; le premier pour son aide précieuse dans le cadre des réactions sur les éthylanthraquinones, et le second pour ses conseils en matière de RMN et pour les soirées passées à « shimer ».

Enfin, que soient remerciés tous les membres du LASIR, enseignants, chercheurs et techniciens pour leur accueil et l'atmosphère de convivialité qu'ils contribuent à créer.

*« Le narrateur, ..., recherche si A ou C
influent sur B; parfois il pressent ou
devine, à travers B, la lointaine existence
de Z, que B ne connaît pas. »*

*Jorge Luis BORGES,
Buenos Aires, 1941*

SOMMAIRE

INTRODUCTION	p4
CHAPITRE I : L'EAU OXYGENEE	p6
I-1 Généralités sur l'eau oxygénée	p6
I-1-1 Propriétés physiques	p6
I-1-2 Conditions de sécurité et d'utilisation	p8
I-1-3 Procédés de synthèse	p11
I-1-4 Quelques applications de l'eau oxygénée	p14
I-1-5 Réactivité du peroxyde d'hydrogène	p15
I-2 Les mécanismes qui feront l'objet de notre étude	p20
I-2-1 Le mécanisme « anthraquinone »	p20
I-2-2 Activation d'H ₂ O ₂ par les nitriles	p24
I-3 Quelles techniques analytiques choisir?	p25
BIBLIOGRAPHIE	p27
CHAPITRE II : LES TECHNIQUES ANALYTIQUES	p30
II-1 Les techniques de spectroscopie vibrationnelle	p30
II-1-1 L'Infrarouge à Transformée de Fourier : IRTF	p30
II-1-2 La microspectrométrie IRTF	p34
II-1-3 La spectrométrie Raman	p37
II-2 Les techniques d'analyses mathématiques	p40
II-2-1 La modélisation moléculaire	p40
II-2-2 L'analyse quantitative : PLS	p44
II-2-3 SIMPLE-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis :	
SIMPLISMA	p47
BIBLIOGRAPHIE	p53
CHAPITRE III : LES PEROXYDES	p55
III-1 Les conditions de manipulation et d'acquisition des spectres	p55
III-1-1 Les règles de sécurité pour la manipulation des peroxydes	p55
III-1-2 Description des peroxydes étudiés	p57

III-1-3 Les conditions opératoires de l'étude	p59
III-2 Exploitation des résultats expérimentaux	p60
III-2-1 Les peroxydes inorganiques et l'eau oxygénée	p60
III-2-2 Les peroxydes organiques	p62
III-3 Ce qu'il faut savoir de la fonction peroxyde en spectroscopie vibrationnelle	p72
BIBLIOGRAPHIE	p75
CHAPITRE IV : ACTIVATION DE L'EAU OXYGENEE PAR LES NITRILES	p77
IV-1 Matériel spectroscopique et conditions opératoires utilisés	p78
IV-1-1 Elaboration du matériel analytique adéquat	p78
IV-1-2 Détermination des conditions opératoires optimales	p80
IV-2 Analyse des spectres obtenus lors de la réaction de l'eau oxygénée sur le benzonitrile	p82
IV-2-1 Par spectrométrie Raman à transformée de Fourier	p82
IV-2-2 Par spectrométrie IRTF	p89
IV-3 Analyse des spectres obtenus lors de la réaction de l'eau oxygénée sur l'acétonitrile	p91
IV-4 Extraction des spectres des acides peroxy-carboximidiques par les méthodes SIMPLISMA	p93
IV-4-1 Evaluation de la répétabilité du Raman-TF	p93
IV-4-2 Extraction du spectre de l'acide peroxybenzimidique	p98
IV-4-3 Extraction du spectre de l'acide peroxyacétimidique	p103
IV-5 Modélisation de la structure et des spectres de vibration des acides peroxy-carboximidiques	p108
IV-5-1 Choix de l'hamiltonien	p108
IV-5-2 Structure et spectre vibrationnel théorique de l'acide peroxybenzimidique	p110
IV-5-3 Structure et spectre vibrationnel théorique de l'acide peroxyacétimidique	p115
IV-6 Interprétation complète des spectres de vibration des PIMIC étudiés	p116
IV-7 Conclusion	p118
BIBLIOGRAPHIE	p119

APPENDICE :	
APPROCHE QUANTITATIVE DE LA COSOMMATION DES NITRILES AU COURS DE LA REACTION D'ACTIVATION DE L'EAU OXYGENEE	p120
CHAPITRE V : CYCLE DE REDUCTION-OXYDATION DE LA 4H-ETHYLANTHRAQUINONE	p125
V-1 Synthèse et caractérisation du 4H-éthylanthracènediol	p126
V-1-1 Elaboration de la synthèse	p126
V-1-2 Caractérisation du 4H-éthylanthracènediol par RMN	p132
V-2 Suivi spectroscopique de l'oxydation du 4H-éthylanthracènediol	p140
V-2-1 Utilisation de la spectroscopie Raman-TF	p140
V-2-2 Utilisation de la microspectrométrie Raman multicanale	p142
V-2-3 Analyse par microspectrométrie IRTF	p143
V-2-4 Utilisation de la spectrométrie Raman de résonance	p149
V-3 Conclusion de l'étude	p156
V-3-1 Propositions de structures pour l'intermédiaire formé	p156
V-3-2 Développements ultérieurs	p157
BIBLIOGRAPHIE	p158
CONCLUSION	p159
INDEX DES ILLUSTRATIONS	p161
INDEX DES ABREVIATIONS	p165

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La recherche en chimie analytique peut s'orienter autour de deux axes : la caractérisation de nouvelles molécules et la compréhension de réactions chimiques. Ces choix peuvent être motivés par la curiosité scientifique, le besoin de comprendre les mystères de la nature ou la volonté d'améliorer les conditions de vie de l'homme. Dans ce dernier cas, le chimiste analyste s'efforcera d'élucider des mécanismes réactionnels ayant une application industrielle. Nombreuses sont les réactions qui sont couramment utilisées pour la production en masse de composés organiques et qui demeurent pourtant des boîtes noires : parmi elles, le procédé de synthèse de l'eau oxygénée, basé sur le cycle catalytique de réduction - oxydation de diverses quinones. Le mécanisme de ces réactions n'est pas parfaitement connu, notamment dans le cas de l'éthyl-2-anthraquinone. L'étape d'oxydation est un mystère et de nombreuses hypothèses ont été avancées quant à la structure de l'intermédiaire qui permet de passer d'un diol à une di-cétone en libérant H_2O_2 . Les zones d'ombre sur ces mécanismes sont peut-être responsables des accidents qui surviennent périodiquement sur les sites de production, puisqu'on ne maîtrise pas les espèces en présence dans les réacteurs. De plus, la demande croissante en eau oxygénée nécessite l'utilisation d'un procédé efficace (en terme de rendement), peu coûteux et respectant les nouvelles normes en matière d'environnement. Comment satisfaire à toutes ces exigences si on ne sait pas sur quels paramètres chimiques intervenir ? La connaissance complète du procédé dit « à l'antraquinone » devient donc actuellement une préoccupation majeure de nombreux industriels.

De nos jours, outre les applications dans le domaine du blanchiment, l'eau oxygénée est largement utilisée à travers le monde pour la synthèse de composés peroxydés et comme agent d'oxydation non polluant. Là encore de nombreux problèmes restent sans réponse. H_2O_2 est utilisée, par exemple, comme réactif d'époxydation des oléfines. Mais sa réactivité n'est pas suffisante pour obtenir l'époxydation, et la réaction nécessite la présence d'un nitrile pour se produire. Le nitrile joue le rôle d'activateur d' H_2O_2 , mais par quel mécanisme obtient-on une telle augmentation de réactivité? On invoque la formation d'une espèce « imino-peroxyde », ainsi nommée car elle présente à la fois la liaison $-C=N$ et la fonction hydroperoxyde $-OOH$. Un tel composé n'a pourtant jamais été isolé ni caractérisé, et son existence reste un postulat.

L'importance de l'eau oxygénée et de ces applications en synthèse organique nous incite à tenter d'élucider ces mécanismes. Nous avons choisi d'effectuer cette étude par l'intermédiaire des spectroscopies vibrationnelles, infrarouge et Raman, afin de profiter de l'expérience acquise au laboratoire en ce domaine.

Dans ce manuscrit, nous rappellerons dans un premier temps les différentes synthèses d' H_2O_2 ainsi que la plupart de ses applications en chimie organique. Nous détaillerons ensuite les techniques analytiques que nous avons utilisées : la spectrométrie infrarouge et la microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, la spectrométrie Raman à transformée de Fourier et la spectrométrie Raman de résonance U.V. dans un premier temps, puis les méthodes mathématiques (SIMPLISMA, modélisation moléculaire et les régressions multivariées).

Le manque d'information sur les peroxydes en spectroscopie vibrationnelle dans la littérature a imposé l'acquisition d'une base de données spectrales sur des peroxydes de référence. Nous montrerons comment déterminer un domaine très précis d'apparition de la vibration d'élongation de la fonction peroxyde. Nous aborderons également l'effet que peut avoir la présence dans la molécule de cette fonction sur les vibrations des autres groupements.

Nous appliquerons ensuite ces connaissances à la caractérisation des espèces intermédiaires formées au cours de la réaction de l'eau oxygénée sur le benzonitrile et l'acétonitrile. Les spectres de ces molécules intermédiaires seront extraits puis interprétés au moyen de techniques d'analyse statistique et de modélisation moléculaire.

Enfin, nous tenterons d'apporter des informations nouvelles sur le mécanisme du cycle de réduction - oxydation de la 4H-éthylanthraquinone. Nous montrerons comment la microspectrométrie IRTF et la spectrométrie Raman de résonance ont permis, par leur association, de proposer une structure pour le composé issu de l'oxydation à l'air du 4H-éthylanthracènediol.

CHAPITRE I :

L'EAU OXYGENEE

CHAPITRE I : L'EAU OXYGENEE

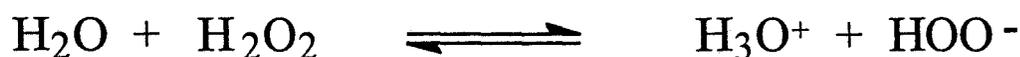
On doit la découverte du peroxyde d'hydrogène à un Français, Louis Jacques THENARD, en 1818. Au début, cette « eau oxygénée » n'était qu'une curiosité de laboratoire et il a fallu attendre le début du XX^{ème} siècle pour en trouver les premières applications industrielles dans la désinfection des plaies et le blanchiment des papiers et des textiles. Pourtant, la nature n'avait pas attendu aussi longtemps. C'est un petit coléoptère, le scarabée bombardier *Brachinus crepitans*, qui le premier a utilisé les propriétés de l'eau oxygénée. En effet, afin d'intimider ses ennemis, il sécrète H₂O₂ et de l'hydroquinone, qui une fois mélangées produisent une explosion sonore. L'homme égala bientôt les connaissances du scarabée, et la production d'eau oxygénée augmenta considérablement après la Première Guerre Mondiale. Les performances des divers procédés de fabrication ont permis de produire du peroxyde d'hydrogène jusqu'à des concentrations de 70% et des capacités de l'ordre de 300 000 tonnes par an. Depuis les années 60, la consommation d'eau oxygénée n'a cessé d'augmenter principalement grâce au marché du blanchiment mais également grâce à ses multiples applications en chimie organique.

Dans ce chapitre, nous exposerons les diverses méthodes de synthèse de l'eau oxygénée et ses différentes propriétés physiques et chimiques. Nous détaillerons plus particulièrement le procédé de synthèse par les éthyl-anthraquinones et la réactivité d'H₂O₂ vis-à-vis des nitriles.

I-1 Généralités sur l'eau oxygénée

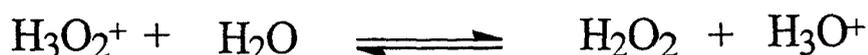
I-1-1 Propriétés physiques

Le peroxyde d'hydrogène est un acide faible. Sa constante de dissociation en milieu aqueux est de $2.24 \cdot 10^{-2}$. H₂O₂ est donc légèrement plus acide que l'eau.



Eq.1

La protonation d'H₂O₂ est difficile et l'équilibre suivant est considérablement déplacé vers la droite.

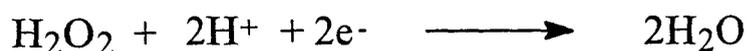


Eq.2

L'ion H_3O_2^+ peut cependant être obtenu en milieu très fortement acide, HBF_4 par exemple ou en présence de superacides. Cet ion se dissocie ensuite pour donner l'ion HO^+ , un agent hautement électrophile utilisé en synthèse organique. En milieu alcalin, le peranion HOO^- est formé en concentration supérieure à celle de l'ion hydroxyle OH^- . HOO^- est considéré comme un supernucléophile.

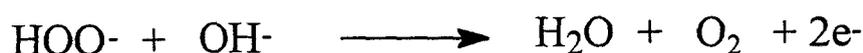
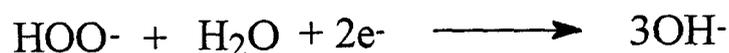
L'eau oxygénée est également un agent oxydant mais peut, en présence d'un composé très fortement oxydant, se comporter comme un réducteur. En fonction du pH, on peut observer les équilibres suivants :

- en milieu acide



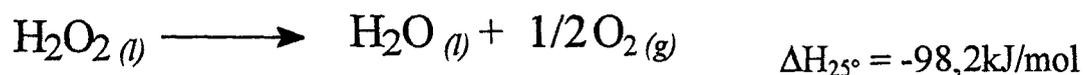
Eq.3

- en milieu basique



Eq.4

L'une des propriétés caractéristiques de l'eau oxygénée est sa capacité à se décomposer en eau et en oxygène. Cette réaction peut se produire en phase solide, liquide et gazeuse.



Eq.5

Cette réaction est suffisamment exothermique pour vaporiser l'eau contenue dans les solutions d'eau oxygénée et elle devient alors autocatalysée. Elle ne se produit cependant pas spontanément et doit être initiée par un métal.

I-1-2 Conditions de sécurité et d'utilisation

L'emploi du peroxyde d'hydrogène, comme celui de nombreux oxydants, nécessite des précautions. Il faut souligner toutefois que son utilisation ne présente un réel danger que dans certaines conditions particulières qu'il convient de connaître et de maîtriser.

La plupart des métaux usuels ont un effet catalytique sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène. C'est par exemple le cas du fer, des aciers ordinaires, du cuivre (et ses alliages), ou encore du magnésium. L'activité de surface de ces matériaux est telle que l'on observe une décomposition rapide d' H_2O_2 . Leur utilisation est donc à proscrire. Les seuls matériaux propres au stockage et à la mise en oeuvre de réactions avec l'eau oxygénée sont : le verre Pyrex, l'aluminium pur, l'étain pur, le tantale et certaines matières plastiques telles que le Téflon et le polyéthylène.

De nombreuses substances minérales sont, à des degrés divers, susceptibles de catalyser le phénomène de décomposition lorsqu'elles viennent contaminer une solution d' H_2O_2 . Ce sont les ions métalliques des éléments de transition qui sont les catalyseurs de décomposition les plus efficaces. L'effet le plus marqué est produit par Cu^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} , même à très faible concentration. C'est ce qui explique l'addition d'agents séquestrants, complexant les cations libres, aux solutions concentrées d' H_2O_2 , afin d'assurer une protection contre une contamination accidentelle par ces métaux usuels.

La vitesse de décomposition est fortement influencée par la chaleur. L'énergie d'activation de la réaction est de l'ordre de 83.6 kJ/mol si bien qu'entre 20 et 100°C, la vitesse de réaction est approximativement multipliée par un facteur 3 à chaque augmentation de 10°C. Cette propriété associée à l'exothermie de la réaction permet de comprendre pourquoi le phénomène de décomposition peut devenir dangereux. L'augmentation de la température va provoquer une vaporisation d' H_2O et H_2O_2 . Sous pression atmosphérique, quand la concentration d' H_2O_2 en phase vapeur dépasse 26%, il y a explosion pour des températures voisines de 110°C [1].

De façon générale, les solutions de peroxyde d'hydrogène sont stables en milieu acide. Les solutions commerciales stabilisées titrant 70% en masse d' H_2O_2 ont un pH proche de 2. En

milieu basique, la génération *in situ* de l'ion HOO^- induit une instabilité comme nous l'avons décrit au paragraphe précédent.

L'introduction d'eau oxygénée dans un milieu organique peut être dangereuse, car elle consiste en fait, à effectuer le mélange d'un comburant et d'un carburant. Suivant les proportions respectives de chacun des composés, on peut aboutir à un mélange explosif pouvant détoner sous l'action d'une élévation de température ou d'une onde de choc. De plus, H_2O_2 est susceptible de réagir avec les composés organiques pour former des composés peroxydiques qui peuvent être des explosifs puissants et présenter un réel danger lorsqu'ils sont isolés concentrés dans le milieu réactionnel.

En l'absence de réaction chimique particulière, l'addition de peroxyde d'hydrogène à un milieu organique peut être effectuée en toute sécurité à condition de connaître le diagramme d'explosion du mélange et de rester maître du bilan oxygène. Supposons que l'on veuille additionner H_2O_2 (100%) à de l'*iso*-propanol. Ces deux composés sont miscibles en toutes proportions et ne réagissent pas entre eux. Par contre si on réalise un mélange correspondant à la stoechiométrie de la réaction :



Eq.6

il ne fait aucun doute qu'un tel mélange présente un caractère explosif. Sur le diagramme ternaire de la Figure 1, dont le sommet A représente le 2-propanol pur, le sommet B le peroxyde d'hydrogène et C l'eau pure, le mélange sera représenté par le point D. Le problème est donc de connaître les positions des points E, F, G, compositions au delà desquelles le mélange ne présente plus aucun danger. La position de ces points peut être prévue par le calcul [2], mais elle est plus fiable lorsqu'on la détermine expérimentalement en provoquant volontairement l'explosion de certains mélanges de composition connue [3]. On détermine ainsi le domaine d'explosibilité EFG. L'analyse de ce diagramme montre que si on additionne du 2-propanol à une solution aqueuse d' H_2O_2 à 30%, on décrit la droite HA et on ne traverse jamais la zone d'instabilité. Si on réalise la même opération avec H_2O_2 à 70%, on décrit la droite IA et on traverse très rapidement la zone dangereuse.

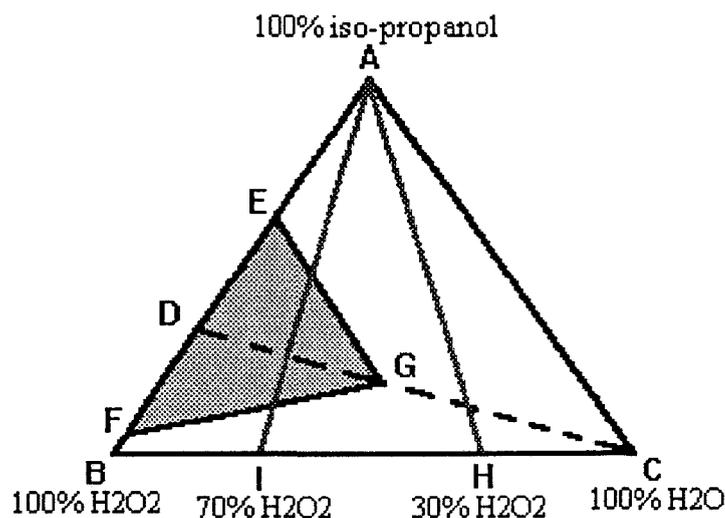


Figure 1 : Diagramme d'explosion du mélange *iso*-propanol/eau oxygénée

Par analogie avec la mise en solution d'un acide dans l'eau, il ne faut, a priori, jamais ajouter un produit organique dans du peroxyde d'hydrogène dont la concentration est supérieure à 35%, mais faire l'inverse, c'est-à-dire décrire la droite AI en partant du sommet correspondant au produit organique pur. Des diagrammes semblables ont été établis expérimentalement pour des composés organiques comportant un petit nombre d'atomes : acide formique, acétone, méthanol glycérol,...[4]. Pour toutes ces substances, l'expérience a montré qu'une solution contenant moins de 30% en masse de peroxyde d'hydrogène ne présente aucun risque d'explosion.

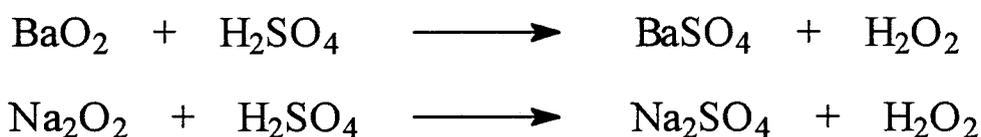
Dans certains cas, le peroxyde d'hydrogène réagit avec le produit organique pour donner un composé peroxy : peroxyde, peracide, hydroperoxyde. C'est ce que l'on observe par exemple lorsqu' H_2O_2 est introduit dans un milieu contenant un acide carboxylique, une cétone, certains aldéhydes. On constate alors que le domaine d'instabilité varie au cours du temps, au fur et à mesure de la formation du composé peroxy, et a tendance à s'agrandir notamment dans la zone de très forte concentration en H_2O_2 . En ne dépassant pas une concentration en H_2O_2 de 10% dans un milieu homogène, la formation et l'utilisation du composé peroxy ne présente aucun danger si on évite toute contamination extérieure. Tout phénomène de démixtion ou de précipitation d'un solide doit être considéré comme dangereux et le milieu doit être dilué immédiatement soit par le solvant mis en oeuvre, soit par de l'eau qui est de loin le meilleur flegmatisant (milieu inerte ajouté pour obtenir une dilution telle que la réactivité de l'espèce explosive est suffisamment réduite pour assurer la sécurité du manipulateur). L'isolation du composé peroxydique formé reste une opération dangereuse, et il est préférable de l'éviter.

Pour résumer, le manipulateur d'eau oxygénée doit se conformer aux règles suivantes :

- éliminer toute source de contamination extérieure (nature des matériaux, pureté des réactifs,...)
- concevoir un réacteur tel que son volume soit adapté à l'éventualité d'un dégagement gazeux rapide
- mettre en place un système de refroidissement du milieu réactionnel
- prévoir l'addition rapide d'un flegmatisant en cours de réaction
- s'assurer que l'ensemble des réactifs mis en oeuvre constitue une phase homogène
- additionner le peroxyde au milieu organique et non l'inverse. L'addition doit se faire de façon lente et progressive
- rester maître de la température du mélange réactionnel

I-1-3 Procédés de synthèse

- L'action d'un acide sur un peroxyde inorganique conduit à la formation d' H_2O_2 et du sel métallique de l'acide utilisé. Les deux peroxydes inorganiques qui sont le plus souvent utilisés sont le peroxyde de baryum et le peroxyde de sodium selon les réactions suivantes :



Eq.7

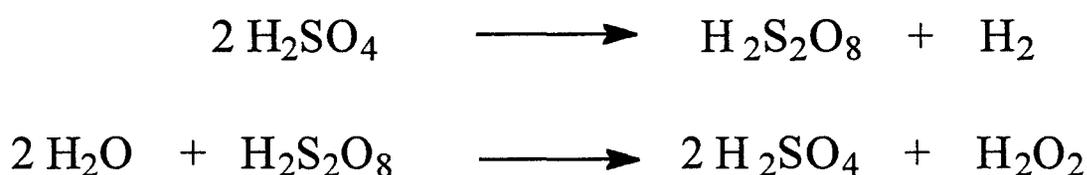
Ces peroxydes sont obtenus en traitant les oxydes correspondants par O_2 entre 700 et 800°C. La transposition de ces réactions aux procédés industriels a posé le problème de trouver un sel qui soit stable, facilement extractible du milieu réactionnel, qui n'ait aucune action sur l'eau oxygénée formée et qui puisse être régénéré sous forme de l'oxyde de départ. Les deux seules possibilités sont les sels de baryum et de sodium mentionnés ci-dessus.

- Le peroxyde d'hydrogène peut être généré soit par la réduction cathodique de l'oxygène (Eq.8), soit par l'hydrolyse d'un percomposé obtenu par oxydation anodique (Eq.9).



Eq.8

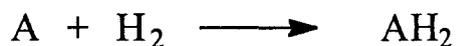
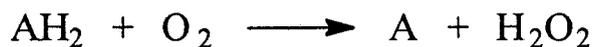
Les meilleurs rendements (80%) sont obtenus en utilisant des électrodes en carbone en milieu alcalin (de la potasse en général). L'instabilité d' H_2O_2 en milieu basique impose la production de solutions diluées de concentration maximale en H_2O_2 de 10%. Un autre désavantage de cette technique est la faible durée de vie des électrodes dans les conditions de l'électrolyse.



Eq.9

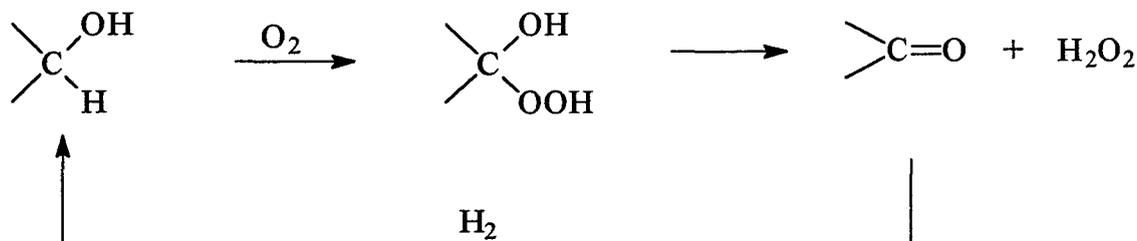
L'acide sulfurique ou un sulfate quelconque ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou K_2SO_4) sont les composés utilisés majoritairement comme produits de départ de ce procédé. Ils sont oxydés à l'anode respectivement en acide peroxodisulfurique et en peroxodisulfate, dont l'hydrolyse conduit au peroxyde d'hydrogène et régénère l'acide ou le sel de départ. Ce procédé permet d'obtenir des solutions d' H_2O_2 à 30%, que l'on peut concentrer encore par distillation directe de la solution de travail. Les électrodes de platine utilisées ne présentent aucun problème de durée de vie. Ce procédé est pourtant très ancien et les usines de production l'utilisant ont peu à peu été remplacées, depuis 1950, par des unités utilisant le procédé « anthraquinone ».

- Le principe du procédé dit « à l'anthraquinone » est basé sur la capacité qu'ont certaines molécules organiques de former, par oxydation par l'oxygène atmosphérique, un composé peroxydique qui se décomposera en H_2O_2 et un produit d'oxydation du réactif de départ. Si le composé de départ peut être réduit de manière catalytique par l'hydrogène, on envisage alors un cycle qui utilise le composé organique, consomme O_2 et H_2 afin de produire H_2O_2 .



Eq.10

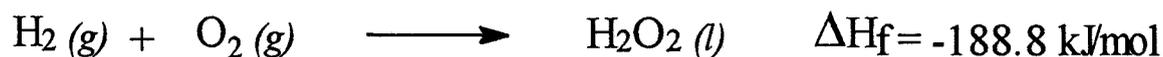
Parmi les divers exemples de composés AH_2 on peut citer les alcools secondaires, les anthraquinones et les hydrazines $\text{N,N}'$ -disubstituées. Deux composés ont donné lieu à l'élaboration de procédés industriels : les 2-alkylanthraquinones et l'*iso*-propanol. Le procédé « à l'anthraquinone » sera détaillé au paragraphe I-2-1. Le procédé « *iso*-propanol » est soit non-cyclique, l'acétone formée est récupérée immédiatement, soit cyclique où l'acétone est réduite en *iso*-propanol.



Eq.11

Ce procédé est utilisé aux Etats Unis par SHELL, ainsi qu'en ex-URSS où deux usines sont encore implantées.

- Le dernier procédé de fabrication de l'eau oxygénée repose sur l'oxydation catalytique de l'hydrogène.



Eq.12

La première étape consiste en l'activation d' O_2 qui peut être obtenue thermiquement, photochimiquement ou de manière catalytique. Les systèmes catalytiques actuels font

intervenir des complexes au palladium en milieu aqueux ou organique (acétonitrile ou acétone) [5], à des températures de l'ordre de 30 à 50°C. La sélectivité en terme d'O₂ est de 90% environ, le rendement en H₂ est de 80% et les concentrations finales en H₂O₂ sont de 10% en masse environ.

I-1-4 Quelques applications de l'eau oxygénée

La plupart des applications de l'eau oxygénée sont basées sur ses propriétés oxydantes, quelques-unes sont issues de substitutions, de décompositions ou de formations de perhydrates.

Blanchiment

L'utilisation la plus importante d'H₂O₂ est le blanchiment des cotons et de textiles divers comme la laine, la soie et d'autres fibres animales et végétales. 85% des textiles en coton sont aujourd'hui traités par H₂O₂ [6]. Des solutions d'eau oxygénée alcalines sont également utilisées pour le blanchiment final de la pâte à papier. Cette application est très appréciée d'un point de vue écologique puisqu'elle permet d'éviter la formation de composés chlorés indésirables obtenus lors du blanchiment par Cl₂, HOCl ou ClO₂ [7]. H₂O₂ est également l'agent préférentiellement utilisé pour le recyclage du papier (désencrage).

Traitement des déchets

H₂O₂ est très utilisée pour convertir les déchets ménagers et industriels en effluents non dommageables à l'environnement (eau et/ou oxygène). Par exemple, on l'emploie dans le traitement des eaux, généralement comme agent de flottation [8]. Pour la détoxification des effluents industriels, on utilise des systèmes associant H₂O₂ au formaldéhyde, aux sels de cuivre, à l'iode et à l'ion Ag⁺ afin d'augmenter ses capacités de destruction des cyanures [9], des sulfures, des amines ou des phénols [10], ou encore des divers gaz NO_x [11].

Synthèses chimiques diverses

L'eau oxygénée est utilisée pour la fabrication à grande échelle de nombreux composés organiques. L'hydroxylation d'oléfines par H₂O₂, la synthèse du glycérol à partir du propylène par exemple, est une application majeure dans le milieu industriel. On peut citer également la

synthèse d'oxydes d'amines tertiaires à longues chaînes, la fabrication de dioxyde de thio-urée, d'hydrazine [12], de caprolactame [13], et de cyanogène [14].

H₂O₂ permet de synthétiser également une grande variété de peroxydes organiques, utilisés comme catalyseurs de polymérisation ou de réticulation, et de peroxydes inorganiques employés dans des formulations détergentes, comme le peroxyarbonate ou le peroxyborate de sodium.

Applications minières

H₂O₂ est utilisée dans de nombreux procédés d'extraction de minerais tels que l'uranium [15], le manganèse [16], l'or [17] ou le ruthénium [18].

Propulsion

Des solutions d'eau oxygénée très concentrées (70% et plus) sont utilisées comme moyen de propulsion par oxydation de nombreuses variétés de fuels. Cette opération permet d'obtenir des quantités d'énergie très supérieures à celle observées avec le fuel seul ou H₂O₂ seule.

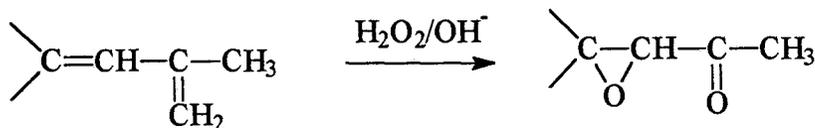
I-1-5 Réactivité du peroxyde d'hydrogène [19]

Les propriétés oxydantes d'H₂O₂ sont souvent considérées comme étant dues à la présence d'un « oxygène actif » au sein de la molécule. Ce terme est abusif puisqu'on ne peut distinguer aucune différence entre les deux atomes d'oxygène. H₂O₂ employée seule, en solutions aqueuses ou en milieu anhydre, est un oxydant faible et un réducteur encore plus faible. Cependant, c'est le composé de référence pour l'introduction d'une fonction peroxyde dans un très grand nombre de molécules organiques telles que les acides, les esters, les nitriles, les anhydrides, les amides, les composés halogénés... Nous ne décrivons que des réactions très générales et de plus amples détails sur les autres réactions possibles de l'eau oxygénée sont disponibles dans la référence [20].

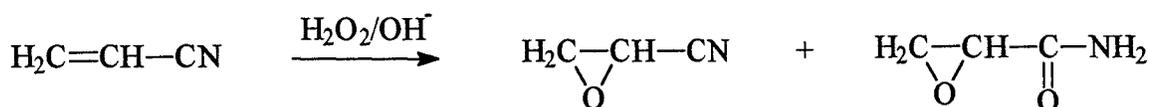
Epoxydation des oléfines

L'eau oxygénée réagit en milieu basique sur des oléfines substituées par un groupement attracteur d'électrons pour donner l'époxyde correspondant. Cette réaction est une attaque nucléophile sur la double liaison de l'oléfine par l'ion perhydroxyle HOO⁻. Les substituants de

l'oléfine permettant cette réaction sont les carbonyles, les nitriles, les groupements nitro ou fluorométhyl [21].



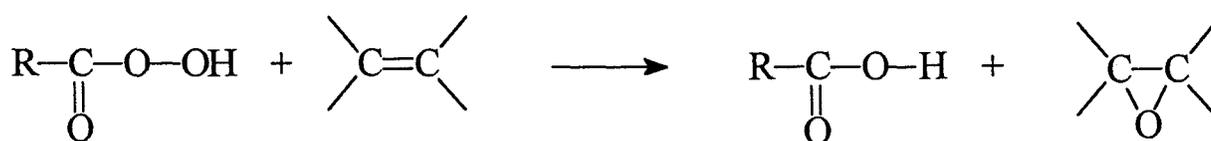
Eq. 13a



Eq. 13b

Dans le cas d'une oléfine non-substituée, l'eau oxygénée doit être activée. Cette activation s'effectue en général par les nitriles selon la réaction de RADZISZEWSKI [22]. Nous reviendrons en détail sur cette réaction dans le paragraphe I-2-2. L'époxydation est alors assurée par l'espèce activée formée.

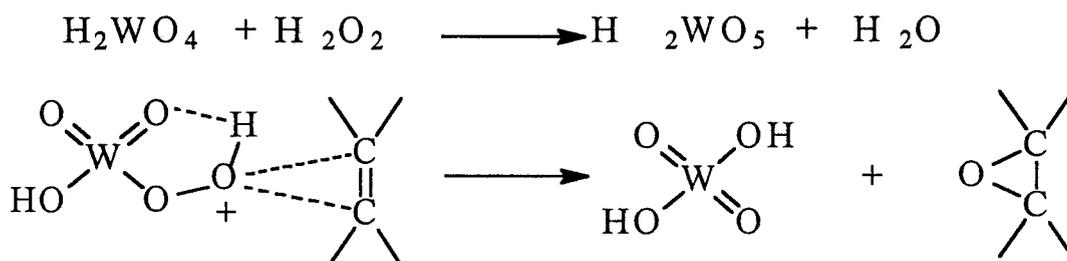
L'époxydation en milieu acide est réalisée par le peracide généré *in situ* par action d' H_2O_2 sur un acide carboxylique.



Eq. 14

Cette méthode est utilisée pour époxyder des huiles qui serviront ensuite de plastifiants pour le PVC.

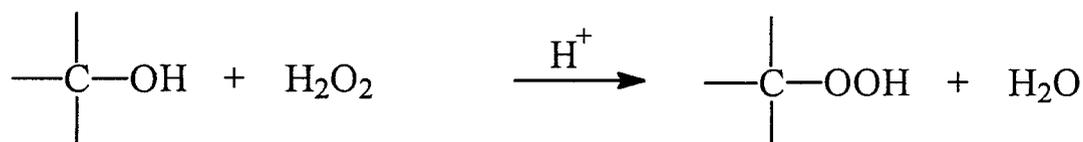
On peut également réaliser l'époxydation des oléfines de façon catalytique par l'intermédiaire de l'acide tungstique H_2WO_4 [23].



Eq.15

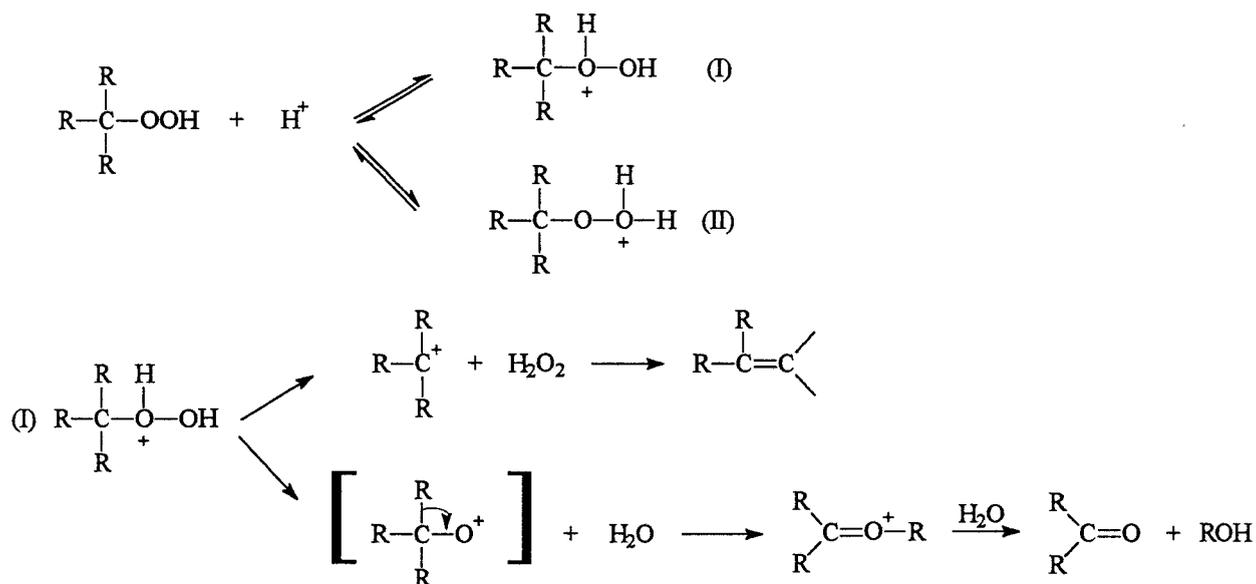
Action d'H₂O₂ sur les alcools

L'oxydation des alcools par l'eau oxygénée est très difficile et nécessite des conditions très particulières. D'ailleurs, la plupart des alcools primaires sont utilisés comme solvants des réactions faisant intervenir H₂O₂. Le peroxyde d'hydrogène réagit en catalyse acide sur les alcools tertiaires pour donner l'hydroperoxyde correspondant [24] :



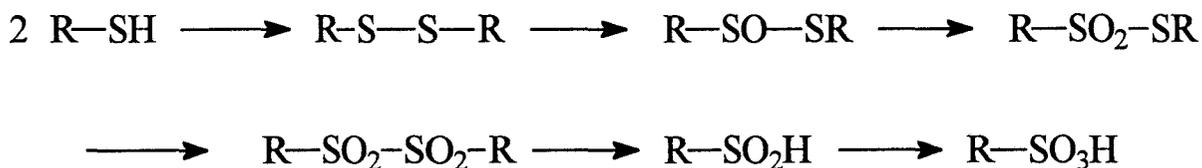
Eq.16

La majorité des hydroperoxydes ainsi formés sont instables en milieu acide et se réarrangent pour conduire à une oléfine ou à une cétone :



Eq.17

oxydés d'abord en sulfoxydes puis en sulfones. Ce sont ces mécanismes qui sont la clé des propriétés détergentes et décontaminantes de l'eau oxygénée.



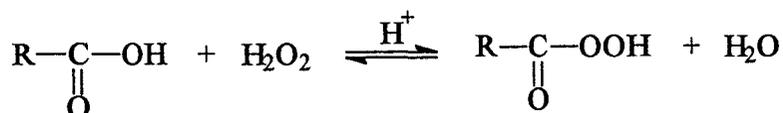
Eq.20a



Eq.20b

Action d' H_2O_2 sur les acides carboxyliques et les esters

L'action de l'eau oxygénée sur les composés de la famille des acides carboxyliques (anhydrides, chlorure d'acides, esters) conduit à la formation des percomposés correspondants.



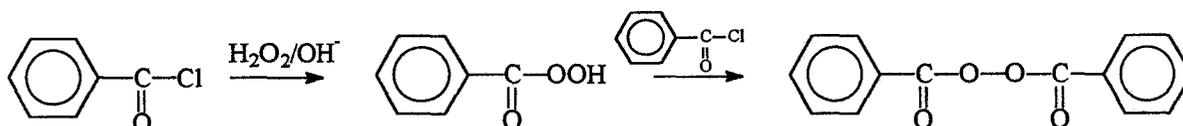
Eq.21a



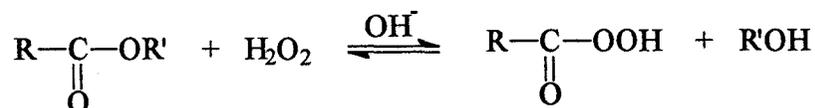
Eq.21b



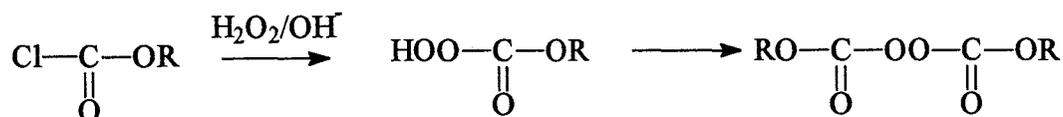
Eq.21c



Eq.21d



Eq.21e

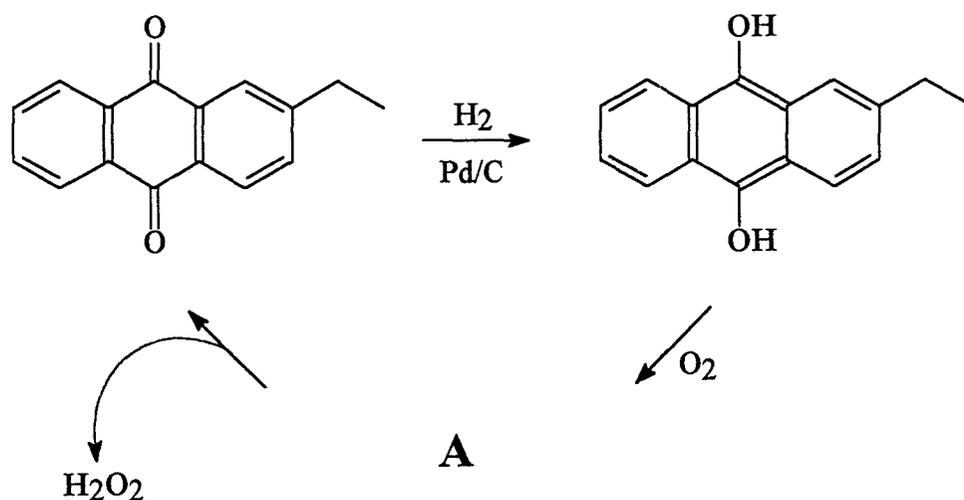


Eq.21f

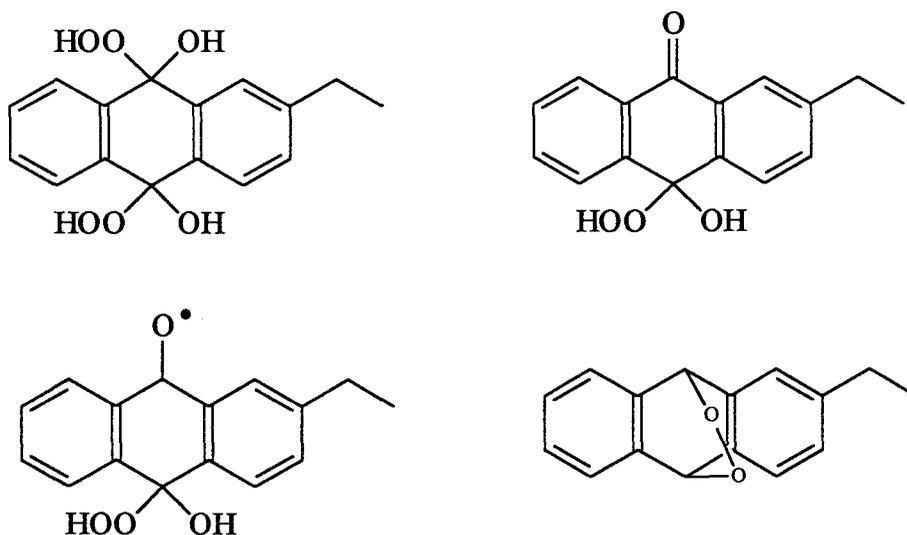
I-2 Les mécanismes qui feront l'objet de notre étude

I-2-1 Le mécanisme « anthraquinone »

Le procédé dit « à l'anthraquinone » a été développé en Allemagne pendant la Seconde Guerre Mondiale et est actuellement le procédé le plus universellement utilisé. Le réactif de départ est la 2-éthylantraquinone, mais on trouve également une variante faisant intervenir la 2-Amylantraquinone.

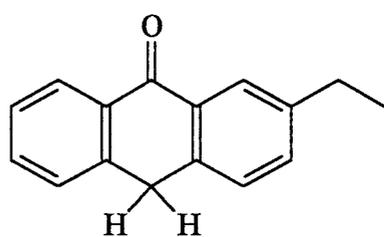


Dans une première étape, l'anthraquinone est réduite pour donner l'hydroquinone correspondante qui est ensuite oxydée à l'air pour conduire à A. La décomposition de cette dernière espèce produit H_2O_2 et régénère l'anthraquinone. Le mécanisme réel de ce cycle est encore méconnu. En effet, A n'est pas déterminé et est supposé être constitué d'un mélange d'espèces hydroxy-hydroperoxydes. De plus, la solution de travail évolue au cours du temps et après plusieurs cycles de nouvelles espèces apparaissent, ajoutant encore à la complexité de la réaction. Ainsi, il se forme majoritairement un dérivé du type 4H-éthylanthraquinone, dont l'activité est comparable, voire supérieure, à celle de la quinone initiale. Sa concentration augmente rapidement à tel point que cette espèce devient alors le facteur responsable de l'efficacité de la solution de travail. De nombreuses structures sont proposées pour A, sans qu'aucune preuve de leur existence effective n'ait été apportée.

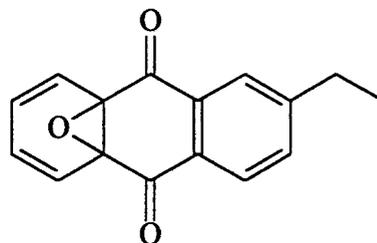


On peut évidemment imaginer bien d'autres structures ou adapter celles-ci à la 4H-éthylanthraquinone.

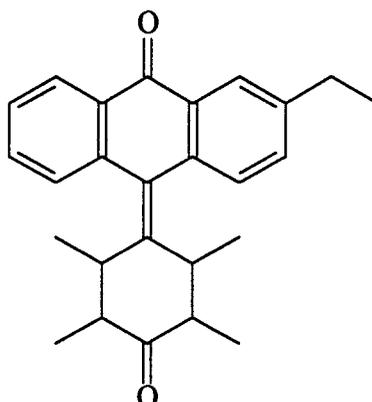
La solution de travail est également « polluée » par des dérivés issus de divers processus de réduction et d'oxydation. Ces espèces sont responsables de la perte de rendement du procédé et impliquent une régénération de la solution de travail.



Anthrone



Epoxyde



Dimère

Les procédés de régénération sont confidentiels mais sont, en général, basés sur un traitement extracteur d' H_2 en milieu alcalin. Le choix des 2-alkylantraquinones est motivé par des critères de solubilité et de rapidité d'autooxydation des quinols correspondants. La phase organique est composée d'un mélange de solvants aromatiques pour les quinones, et d'un mélange d'alcools lourds et d'esters d'alcools lourds (acétate de méthylcyclohexanol, par exemple) pour les hydroquinones.

Le principe de l'installation industrielle de ce procédé est schématisé sur la Figure 2.

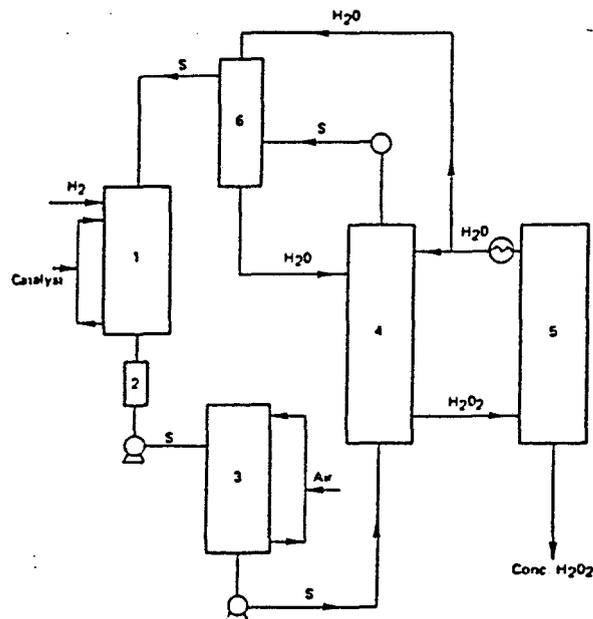


Figure 2 : Le procédé d'autooxydation des éthylanthraquinones

avec S : solution de travail

1 : hydrogénation

2 : filtre

3 : tour d'oxydation

4 : extracteur

5 : distillation

6 : colonne de lavage

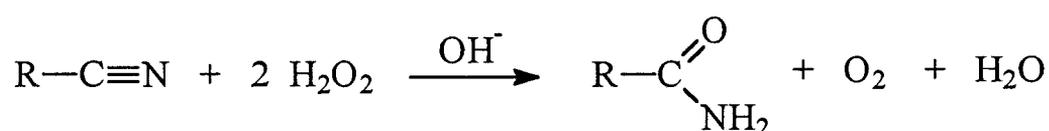
Les solutions d'eau oxygénée obtenues ont une concentration optimisée de 48%.

Ce procédé bien que très efficace, présente un certain nombre de risques dus à la coexistence d'H₂O₂ en solutions concentrées, de solvants organiques, d'H₂ et O₂, et de catalyseurs métalliques. La connaissance du mécanisme exact du cycle de réduction/oxydation des

anthraquinones n'est donc pas seulement une préoccupation de scientifique rigoureux, mais répond à une demande essentielle de sécurité. En effet, les explosions dans les usines de production d'eau oxygénée ne sont pas rares et sont souvent mortelles. L'élucidation du mécanisme permettra, peut-être, de maîtriser les paramètres qui pourront améliorer la sécurité sur les sites.

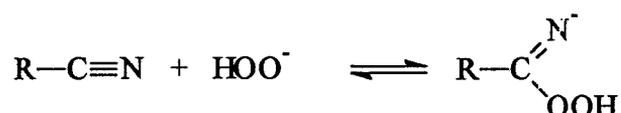
I-2-2 Activation d' H_2O_2 par les nitriles

La réaction de RADZISZEWSKI est depuis sa découverte en 1884, une des méthodes de synthèse des amides.



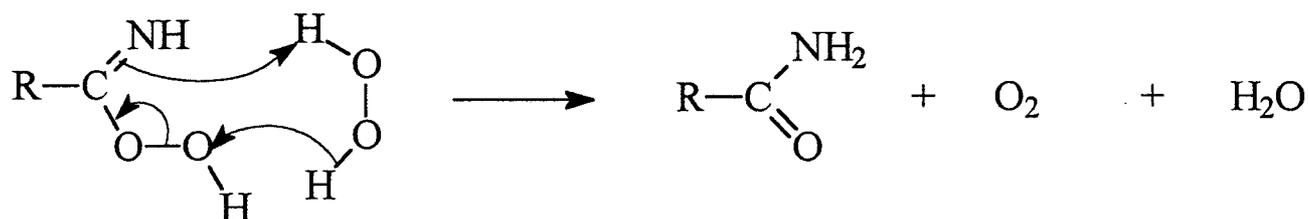
Eq.22

Cette réaction est une oxydation puisque la formation de l'amide est accompagnée de dégagement d'oxygène. Mc KEOWN a montré que cet oxygène est à l'état singulet [27]. WIBERG a étudié la cinétique de cette réaction dans le cas du benzonitrile et a prouvé qu'elle était du premier ordre en chacun des réactifs [28]. L'étape limitante est la formation de l'espèce intermédiaire peroxy-carboximidique. L'existence d'un tel composé est un postulat établi à partir de la réactivité observée du couple H_2O_2 /nitrile, mais il n'a jamais été isolé, ni caractérisé.



Eq.23

Dans une deuxième étape, très rapide, l'imino-peracide réagit avec un équivalent d' H_2O_2 supplémentaire pour donner l'amide correspondant au nitrile de départ [29].



Eq.24

En présence d'un composé dont le pouvoir réducteur est supérieur à celui de l'eau oxygénée, la réaction ci-dessus est remplacée par l'oxydation de l'espèce réductrice. Comme nous l'avons vu plus haut, c'est par cette méthode que l'on obtient l'époxydation des oléfines, l'oxydation des amines [30], la conversion des imines en oxaziridines [31] et l'oxydation de l'ammoniac en hydrazine.

Les applications nombreuses des acides peroxy-carboximidiques et le peu d'informations structurales les concernant, nous ont conduit à tenter de prouver leur existence.

I-3 Quelles techniques analytiques choisir?

Nous projetons d'effectuer une étude de structure de manière à caractériser le plus complètement possible des espèces intermédiaires, générées au cours des réactions précédemment décrites, comportant au moins une fonction peroxyde. Il convient donc de se tourner vers des techniques analytiques donnant des informations structurales précises, soit sur les fonctions chimiques soit sur les atomes eux-mêmes. Les spectroscopies de vibrations (Infrarouge et Raman) s'imposent dans le premier cas et la Résonance Magnétique Nucléaire dans le second.

Il faut également considérer les contraintes expérimentales qui vont nous être imposées par la grande réactivité des espèces à étudier, mais aussi par les règles de sécurité liées à la manipulation de l'eau oxygénée. Pour la réaction d'activation des nitriles, la RMN est à

proscrire, car elle impose de travailler dans des tubes fermés incompatibles avec le dégagement gazeux qui risque de se produire.

Il convient aussi de tenir compte de la rapidité et de la sensibilité des techniques analytiques envisagées. En effet, les intermédiaires peroxydés, s'ils existent, peuvent se trouver dans les mélanges réactionnels en quantités très faibles et avoir une durée de vie très courte. La RMN, bien qu'étant la technique la plus fiable pour des études de caractérisation, demande souvent des temps d'acquisition très longs pour donner des résultats exploitables (en ^{13}C et ^{17}O notamment).

Enfin, l'interprétation des données expérimentales ne sera sans doute pas aisée et nécessitera le concours de personnes expertes du domaine.

C'est pourquoi, les spectroscopies vibrationnelles nous ont semblé les plus appropriées pour ces études. Elles présentent, en effet, un bon compromis entre la sensibilité de détection, la rapidité d'acquisition et un échantillonnage permettant de travailler dans des conditions de sécurité optimales. De plus, nous pourrions profiter de la grande expérience acquise par le laboratoire dans ce domaine depuis près de 40 ans.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SATTERFIELD C.N., KAVANAGH G., RESNICK H., *Ind. Eng. Chem.* **43**, 2507 (1951)
- [2] SHANLEY E.S., PERRIN J.R., *Jet Propulsion* **28**, 382 (1958)
- [3] MONGER I.N., SELLO H. LEHWALDER D.C., *J. Chem. Eng. Data* **6**, 23 (1961)
- [4] SHANLEY E.S., GREENSPAN F.P. *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1536 (1947)
- [5] SHELL Co., « Concentrated Hydrogen Peroxide : Properties, Uses, Storage, Handling »
Bull. SC 62-23 (1962)
- [6] BELL T.E., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*
Vol. 2, 428, Wiley Interscience, New York (1965)
- [7] ROTHENBURG S., *Tappi* **58**, 182 (1975)
- [8] Ger. Offen. 1,926,813 (1976); Jpn. Kokai 78 128,145 (1978)
- [9] KNORRE H., *Galvanotechnik* **66(5)**, 374 (1975)
- [10] Ger. Offen. 2,511,581 (1975)
- [11] Jpn Pat. 1,926/73 (1973)
- [12] WEIGERT W.M., *Chem. Ztg.* **99(3)**, 106 (1975)
- [13] Brit. Pat. 1,108,826 (1968)
- [14] Ger. Offen. 2,012,509 (1971)
- [15] Ger. Pat. 2,623,977 (1978)

- [16] Jpn. Kokai 72 30,505 (1972)
- [17] U.S. Pat. 3,826,723 (1974)
- [18] Brit. Pat. 1,527,758 (1978)
- [19] SWERN D., « Organic Peroxides », Wiley Interscience, New York (1971)
- [20] SCHIRMANN J.P., DELAVARENNE S.Y.,
« Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry » Edition et documentation industrielle (1979)
- [21] PAYNE G.B. *J. Org. Chem.* **23**, 310 (1958)
- [22] RADZISZEWSKI B., *Ber.* **17**, 1289 (1884);
- [23] SAPUNOV V.N., LEBEDEV N.N., *Zh. Org. Khim.* **2**, 273 (1966)
- [24]a CRIEGEE R., DIETRICH H., *Ann.* **560**, 135 (1948)
- [24]b DAVIES A.G., FOSTER R.V., WHITE A.M., *J. Chem. Soc.* 1541 (1953)
- [25]a HASSAL C.H., « Organic Reactions », Vol. 9, 73, J. WILEY and Sons (1957)
- [25]b HUDLICKY M., *Chem. Listy* **46**, 567 (1952)
- [26] SCHIRMANN J.P., WEISS F., *Tetr. Letters* 635 (1972)
- [27] McKEON E., WATERS W.A., *Nature* **203**, 1063 (1964)
- [28] WIBERG K.B., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3961 (1953) et **77**, 2519 (1955)
- [29] McISAAC J.E., BALL R.E., BEHRMAN E.J., *J. Org. Chem.* **36**, 3048 (1971)

[30] OGATA Y., SAWAKI Y., *Tetrahedron*, 20, 2065 (1964)

[31] SCHIRMANN J.P., WEISS F., *Tetr. Letters* 633 (1972)

CHAPITRE II :

LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

CHAPITRE II : LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

Il existe de nombreuses techniques de spectroscopies moléculaires mais toutes ne sont pas adaptables à l'étude de tous les systèmes chimiques. L'étude de la réactivité de l'eau oxygénée nécessite l'emploi de méthodes analytiques rapides, sensibles et qui permettent de travailler *in situ* afin de palier aux problèmes d'échantillonnage longs et complexes. Nous avons donc choisi d'utiliser les spectroscopies vibrationnelles : de l'Infrarouge à transformée de Fourier au Raman de Résonance en passant par le Raman-TF. Cependant, malgré l'efficacité de ces techniques et la qualité des spectres ainsi obtenus, l'interprétation des résultats demeure un problème majeur. Le recours à des méthodes d'analyse mathématique devient alors indispensable. Ainsi, la modélisation moléculaire et l'extraction statistique de spectres permettront d'interpréter complètement les données vibrationnelles expérimentales. L'analyse quantitative par la méthode PLS permettra de pousser plus avant l'investigation des réactions envisagées et d'approcher des notions de dynamique et de cinétique.

Compte tenu de la complexité et parfois de la nouveauté de certaines de ces méthodes, il nous a semblé opportun de consacrer ce chapitre à leur théorie. Nous détaillerons donc par le menu dans un premier temps la façon d'acquérir les données et, dans un deuxième temps, la manière de les traiter.

II-1 Les techniques de spectroscopie vibrationnelle

II-1-1 L'Infrarouge à Transformée de Fourier : IRTF [1]

La spectrométrie infrarouge est une technique analytique fiable, facile à utiliser et qui permet d'identifier rapidement la structure moléculaire d'un grand nombre de composés. Depuis le début des années 80, un engouement nouveau se développe avec l'apparition de la spectrométrie à transformée de Fourier et les progrès des systèmes de calcul et des ordinateurs. Aujourd'hui, l'IRTF a totalement remplacé la spectrométrie infrarouge dispersive, tombée en désuétude au profit d'autres techniques analytiques telles que la R.M.N. ou la chromatographie.

Le principe de la spectrométrie IRTF est basé sur l'interféromètre de Michelson.

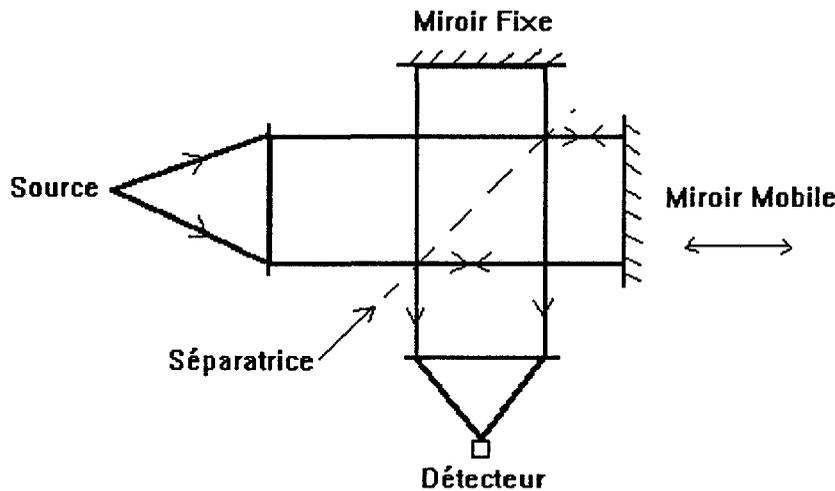


Figure 3 : l'interféromètre de Michelson

Le faisceau incident émis par la source est divisé en deux parties (idéalement équivalentes) par une séparatrice semi-transparente. Les deux parties sont renvoyées respectivement par un miroir fixe et un miroir mobile. Ce dernier, que l'on déplace linéairement, imprime au demi-faisceau une différence de marche connue, x . Lorsque les deux demi-faisceaux se recombinaient sur la séparatrice, ils entrent en interférence. En sortie, sur le détecteur, on recueille un signal optique dont l'intensité est fonction de la différence de marche. L'intensité de la lumière mesurée est la transformée de Fourier (fonction cosinus) du spectre de la lumière incidente. La fonction transformée de Fourier étant réciproque, on l'applique à la mesure expérimentale, l'interférogramme $I(x)$, pour reconstituer le spectre. Le miroir mobile se déplace, en général, à grande vitesse, ce qui permet d'accumuler un grand nombre d'interférogrammes dans un temps réduit. Un laser hélium-néon, He-Ne, permet de calibrer le déplacement du miroir mobile et l'échelle des fréquences des spectres (avantage de Connes). Son faisceau suit le même trajet optique que le faisceau infrarouge. L'interférogramme de cette radiation monochromatique est une sinusoïde dont la période est égale à la longueur d'onde du laser. Un interféromètre éclairé par une lumière blanche est également couplé à l'interféromètre principal. Il permet de synchroniser les acquisitions en donnant « un signal de départ » correspondant au maximum de cet interférogramme.

Par rapport à un système dispersif, l'IRTF présente plusieurs avantages [2]. Le plus important est appelé avantage de Fellgett ou encore avantage du multiplex. Il permet d'acquérir un spectre plus rapidement et d'améliorer le rapport signal/bruit pour une résolution donnée. Par exemple, la région $4000-400\text{ cm}^{-1}$ comporte 3600 éléments spectraux pour une résolution de 1

cm⁻¹. L'interféromètre peut donc acquérir le spectre en 1/3600 fois moins de temps qu'un spectromètre dispersif ou, à temps de mesure constant, il permet d'améliorer d'un facteur 60 sur le rapport signal sur bruit (S/B).

L'avantage de Jacquinot est une mesure de la quantité d'énergie qui peut atteindre le détecteur. Le gain en luminosité par rapport à un système dispersif se chiffre à plusieurs dizaines d'unités selon la formule :

$$(U_i / U_d) = (2 \pi / \beta) \quad \text{Eq.1}$$

avec U_i , U_d les étendues du faisceau respectivement pour un interféromètre et un dispersif, β est la hauteur angulaire des fentes d'un système dispersif. Cet avantage pourra être valorisé par l'étude de systèmes très opaques.

Un autre avantage de l'IRTF réside dans le fait que la limite de résolution du spectromètre reste constante sur le domaine spectral. Enfin, l'avantage de Connes énonce que, grâce à l'utilisation du laser He-Ne, la calibration en fréquence est plus précise et plus stable à long terme que dans le cas d'un instrument dispersif.

Parmi les différentes techniques d'échantillonnage possibles en IRTF, nous nous sommes particulièrement intéressés à la Réflexion Totale Atténuée : ATR. Cette technique, parfois appelée Réflexion Interne (*Internal Reflexion Spectroscopy IRS*) a été développée par Fahrenfort [3]. Elle est basée sur le principe physique suivant : lorsqu'une onde passe d'un milieu M_1 à un milieu M_2 elle subit une réfraction. Si M_2 est moins réfringent que M_1 alors il existe un angle θ_c , dit angle critique, au delà duquel la lumière n'est plus réfractée : elle subit alors une réflexion totale. En réalité, la réflexion n'est pas totale et une faible quantité de lumière pénètre dans le milieu M_2 puis retourne vers M_1 selon une trajectoire parabolique. A partir des équations de Maxwell, on établit l'existence d'une onde évanescente dans le milieu M_2 qui permet l'obtention du spectre infrarouge de ce milieu. On définit généralement la profondeur de pénétration d_p dans le milieu M_2 comme étant la distance nécessaire pour que l'amplitude de l'onde évanescente ne soit plus que 1/e fois sa valeur à l'interface M_1/M_2 . On montre que, pour un milieu M_2 non absorbant :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - (n_2 / n_1)^2)^{1/2}} \quad \text{Eq.2}$$

avec λ : longueur d'onde de la radiation

n_1 : indice de réfraction du milieu M_1

n_2 : indice de réfraction du milieu M_2 (échantillon)

θ : angle d'incidence

Les produits organiques ont, dans la plupart des cas, un indice de réfraction voisin de 1.5. Pour un angle θ de 45° et avec $n_1 = 2.4$ (cristal de Sélénure de Zinc), l'équation ci-dessus donne $d_p = 0.20\lambda$. La couche d'échantillon traversée est donc très faible puisque λ peut atteindre $2.5\mu\text{m}$. Cette technique est donc très intéressante pour l'étude de milieux fortement absorbants comme les solutions aqueuses ou alcooliques. Sur la Figure 4 est représenté le spectre du méthanol obtenu par ATR. On remarque l'absence de saturation; on pourra donc utiliser ce spectre comme référence et étudier des réactions effectuées dans ce solvant.

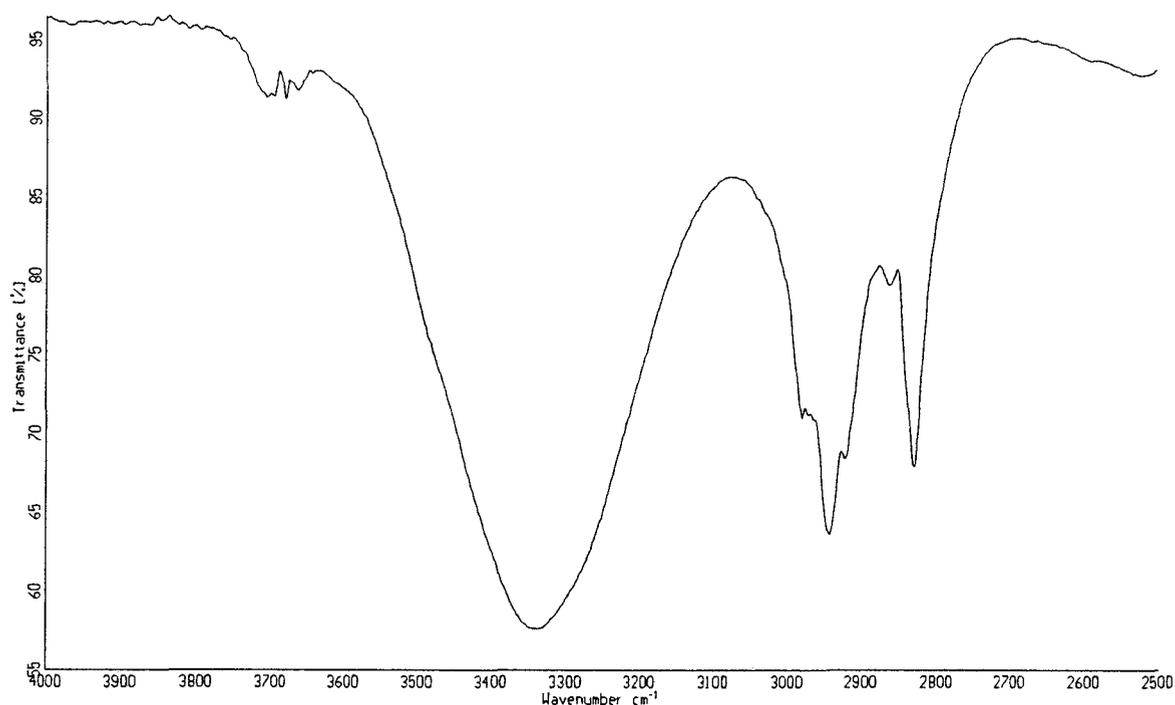


Figure 4 : Spectre du méthanol en ATR

Il est possible d'augmenter le trajet optique en effectuant des réflexions multiples. Les accessoires les plus courants offrent jusqu'à 20 réflexions utiles.

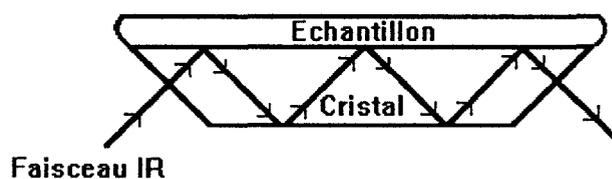


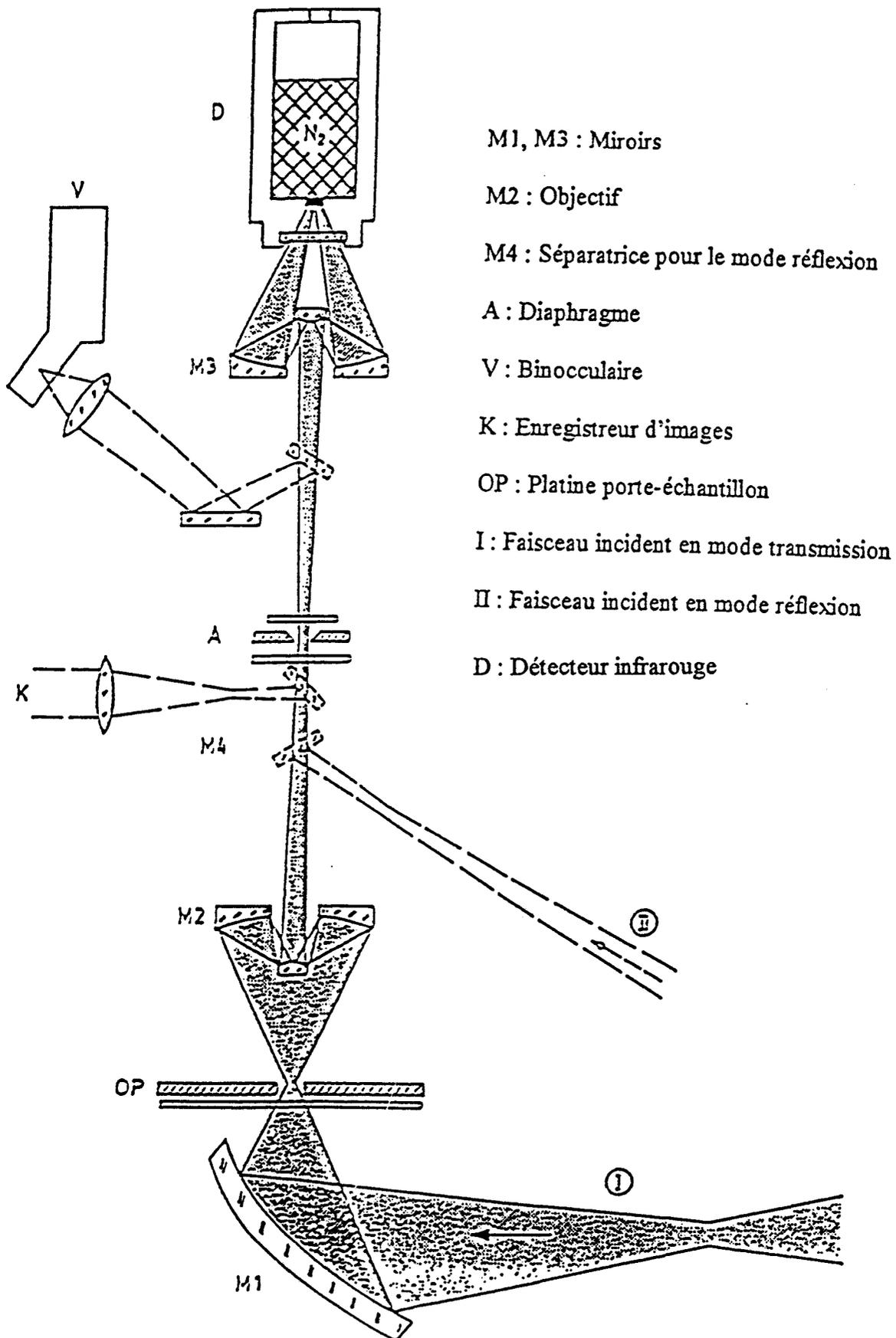
Figure 5 : Principe de l'ATR horizontal

En ATR, le trajet optique est fonction de la longueur d'onde étudiée. Fahrenfort a démontré que les spectres ATR exprimés en absorbance obéissent en général à la loi de Beer-Lambert. L'ATR est analogue à la spectrométrie de transmission, en admettant que la profondeur de pénétration d_p est équivalente à l'épaisseur de la cellule de transmission. Tout se passe donc comme si on enregistrerait un spectre de transmission avec une longueur de cuve différente pour chaque fréquence.

II-1-2 La microspectrométrie IRTF [4]

La microspectrométrie infrarouge, couplage de la microscopie optique et de la spectroscopie infrarouge n'est pas une technique nouvelle. En effet, le premier microscope infrarouge dispersif a été commercialisé en 1953. A cette époque, le développement de la microspectrométrie IR était limité par sa très faible sensibilité et des temps d'acquisition très longs. Au début des années 80, un regain d'intérêt pour cette technique se produit. Les raisons sont : les avantages énergétiques de l'IRTf (Fellgett et Jacquinot) permettent de faire le couplage avec le microscope en conservant un meilleur rapport signal/bruit, et de plus, l'instrumentation analytique classique ne suffit plus pour donner les réponses spécifiques aux problèmes posés par tous les différents domaines de la science moderne.

Le schéma de principe d'un microscope infrarouge est donné sur la Figure 6. Il consiste en l'assemblage d'optiques de transfert qui amènent la radiation infrarouge de l'interféromètre au travers du microscope. La partie de l'échantillon que l'on souhaite étudier est déterminée sous lumière visible (transmise ou réfléchi). La zone à analyser est alors délimitée sur les plans image de l'échantillon grâce à un ou deux diaphragmes. La surface choisie est ensuite illuminée par la radiation IR provenant de l'interféromètre par l'intermédiaire d'un objectif Cassegrain. L'image infrarouge de l'échantillon est focalisée sur la partie sensible du détecteur IR (en général un MCT utilisé entre 5000 et 650 cm^{-1}).



M1, M3 : Miroirs

M2 : Objectif

M4 : Séparatrice pour le mode réflexion

A : Diaphragme

V : Binoculaire

K : Enregistreur d'images

OP : Platine porte-échantillon

I : Faisceau incident en mode transmission

II : Faisceau incident en mode réflexion

D : Détecteur infrarouge

Figure 6 : Principe du microscope IRTF

De nombreux phénomènes physiques influencent la qualité des spectres obtenus par microspectrométrie IRTF. Parmi eux on trouve les aberrations sphériques et chromatiques (qui sont des effets inhérents à tous les systèmes optiques contenant des associations de miroirs) et l'effet de diffraction. La diffraction affecte la résolution spatiale et cause souvent un brouillage de l'information image. Il n'est pas possible d'éliminer ce phénomène mais on peut en minimiser les effets par des modifications judicieuses de l'agencement des optiques du microscope. On retrouve cet effet dans la définition du rapport signal/bruit (RSB) du microscope IRTF.

$$RSB = \frac{u_v(T) * \theta * \Delta_v * t^{1/2} * \xi * \delta}{NEP} \quad \text{Eq. 3}$$

avec $u_v(T)$: densité d'énergie spectrale pour un corps noir

θ : débit lumineux limitant, soit pour le détecteur, soit pour l'interféromètre

Δ_v : résolution

t : temps de mesure

NEP : « Noise Equivalent Power » du détecteur

ξ : efficacité totale du système avec le microscope

δ : efficacité influencée par la diffraction

Ce dernier terme, δ , est un terme propre à la microspectrométrie IRTF. En effet, le rapport signal/bruit d'un spectromètre IRTF est défini exactement de la même façon, exception faite de ce terme de diffraction.

L'échantillonnage en microspectrométrie IRTF est souvent une tâche difficile et longue car dans la plupart des cas, la taille initiale des échantillons à analyser ne convient pas. Dans le cas d'une étude en transmittance, l'épaisseur des échantillons doit être choisie de façon à ce que la quantité d'énergie atteignant le détecteur soit suffisante. Dans ce cas, les spectres enregistrés ont un bon rapport signal/bruit et ne présentent pas de saturation sur les bandes les plus importantes. De nombreux accessoires sont disponibles pour préparer les échantillons comme, par exemple, les microtomes ou des pompes hydrauliques ou manuelles. Pour une étude en réflexion, les meilleurs spectres seront obtenus lorsque l'échantillon sera déposé sur une

surface réfléchissante. Cependant, la difficulté principale rencontrée résidera dans l'interprétation des spectres. En effet, de nombreuses vibrations parasites sont susceptibles d'être dues à des phénomènes de réflexion spéculaire ou de réflexion diffuse.

II-1-3 La spectrométrie Raman [5]

La spectrométrie Raman tient son nom du scientifique indien C.V. RAMAN qui a observé, en 1928, qu'une partie de la lumière diffusée par un liquide subit une modification de sa longueur d'onde. Cette intensité lumineuse est désormais connue sous le nom diffusion Raman. L'origine physique de la diffusion Raman consiste en la collision inélastique des photons avec les molécules composant le liquide. Une collision inélastique implique un échange d'énergie entre le photon et la molécule avec pour conséquence une modification de l'énergie initiale, et donc de la longueur d'onde, du photon incident. De plus, sachant que l'énergie totale du système est constante durant le processus de diffusion, l'énergie perdue ou gagnée par le photon doit équilibrer un changement d'énergie interne à la molécule. Mesurer l'énergie gagnée ou perdue par le photon revient donc à suivre les modifications de l'énergie moléculaire. Les changements d'énergie de la molécule sont appelées transitions entre les niveaux d'énergie moléculaire. En d'autres termes, en comparant l'énergie des photons inélastiquement diffusés à l'énergie des photons incidents, on obtient un spectre Raman qui est un spectre vibrationnel de la molécule étudiée.

Les spectres Raman donnent des informations détaillées sur les vibrations des atomes à l'intérieur des molécules. Les vibrations qui donnent lieu à des pics en Raman peuvent produire des « pics » (des maxima d'absorption) en Infrarouge. La plupart des informations obtenues par spectrométrie Infrarouge peuvent être transférées à la spectrométrie Raman et vice versa. Ce sont en fait les principes physiques qui régissent les deux techniques qui diffèrent. Le Raman est un phénomène de diffusion alors que, au contraire, les bandes d'un spectre Infrarouge correspondent aux énergies des photons infrarouges que la molécule a absorbés. La complémentarité de l'Infrarouge et du Raman provient des règles de mutuelle exclusion, qui montrent que pour une molécule présentant un centre de symétrie, les transitions vibrationnelles qui sont permises en Infrarouge sont interdites en Raman et inversement. La diffusion Raman dépeint un changement de polarisabilité d'une liaison alors que l'absorption Infrarouge caractérisera une variation du moment dipolaire permanent de cette liaison. Ainsi,

on convient en général, que l'on observera un pic en Raman pour une liaison symétrique et/ou polarisable, et une bande en Infrarouge pour une liaison asymétrique et/ou polarisée. De manière générale, les informations vibrationnelles obtenues par ces deux techniques sont de même nature mais on remarque cependant des différences entre les spectres suivant la géométrie des liaisons de la molécule étudiée, comme le montre la Figure 7.

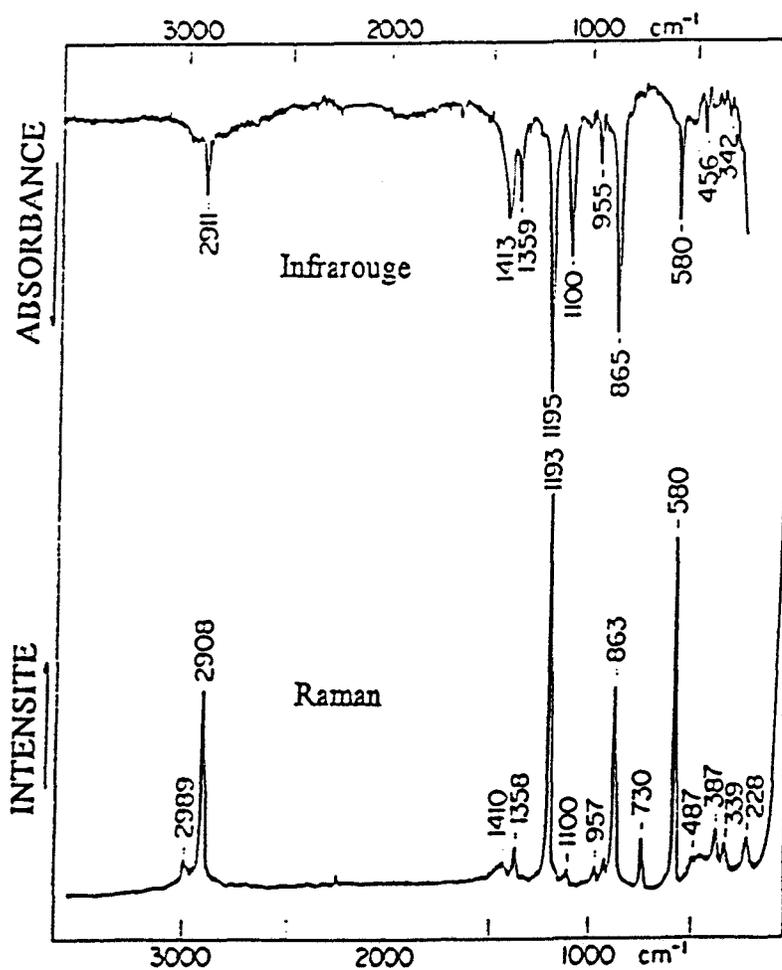


Figure 7 : Spectres IR et Raman du méthyldithioacétate $\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{SCH}_3$ en phase liquide

Une autre différence majeure entre l'Infrarouge et le Raman réside dans le fait qu'il n'existe aucun équivalent en IR du phénomène de Raman de Résonance (RR). Ce phénomène intervient lorsque la longueur d'onde du laser exciteur, qui permet d'obtenir le spectre

Raman, correspond à une longueur d'onde de forte absorption d'un chromophore. Dans de telles conditions, on observe une augmentation considérable, d'un facteur 10^3 à 10^5 , de l'intensité Raman de certaines bandes. En pratique, des spectres RR peuvent être obtenus pour des composés dont la concentration est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} M en solution aqueuse. L'augmentation d'intensité associée au phénomène de résonance permet d'envisager l'obtention du spectre vibrationnel d'un chromophore particulier lorsque celui-ci fait partie d'une molécule complexe ou d'un mélange complexe d'autres molécules.

La spectrométrie Raman (et RR) présente des avantages et des inconvénients par rapport à la spectrométrie Infrarouge :

- On peut obtenir des spectres Raman de molécules en solution aqueuses ou alcooliques car la liaison OH donne lieu à une très faible bande en Raman alors que son absorption infrarouge est très intense.

- L'échantillonnage est simple et toute forme d'échantillon peut être étudiée : solutions, liquides, solides, gaz, fibres, films, cristaux...

- De faibles quantités d'analytes sont requises puisque le volume actif de diffusion Raman est gouverné par la taille du faisceau laser (typiquement 0.005×0.2 cm).

- Les liaisons homopolaires telles que C-C, S-S et O-O donneront des bandes Raman intenses à modérées alors que l'Infrarouge ne donnera que des bandes faibles ou inexistantes.

- Le Raman de résonance permet d'obtenir des spectres de composés en solution avec une concentration très faible ou en mélanges complexes.

Il existe cependant également des désavantages à ces techniques de spectroscopies Raman :

- Le flux intense de photons du laser peut provoquer des phénomènes photochimiques inattendus ou parasites.

- La diffusion Raman est très souvent en compétition avec le phénomène de fluorescence, notamment pour les composés aromatiques.

Ce dernier point peut être résolu par l'utilisation d'une radiation excitatrice de grande longueur d'onde (proche infrarouge en général). Ainsi depuis quelques années, la technique du Raman à transformée de Fourier (Raman-TF) est désormais commercialisée par de nombreux

fabriquants de spectromètres. Le concept est le même que pour l'IRTF. L'excitation est produite par un laser Nd-YAG irradiant à 1.06 μm , à cette longueur d'onde la fluorescence est évitée dans la majorité des cas. La calibration est toujours assurée par un laser He-Ne. Tous les avantages énoncés pour la spectrométrie IRTF sont toujours valables.

En ce qui concerne le Raman de résonance, la fluorescence reste le problème majeur.

II-2 Les techniques d'analyses mathématiques

II-2-1 La modélisation moléculaire

Le modèle moléculaire a été et constitue encore un instrument très précieux pour la compréhension de la structure et de la réactivité des molécules. Les progrès enregistrés depuis environ une dizaine d'années dans la technologie des ordinateurs ont permis de rendre les méthodes de la chimie théorique accessibles à tous les chimistes. L'intérêt majeur des calculs en modélisation moléculaire est de mieux connaître la structure des systèmes moléculaires et en particulier leur configuration la plus stable. Un système est dit stable lorsque sa structure correspond à l'état de plus basse énergie de la molécule. Le calcul de l'énergie d'un système peut s'effectuer dans le domaine de la mécanique classique ou de la mécanique quantique suivant le degré de précision que réclame l'utilisateur. Il faut également tenir compte des temps de calculs et du coût en capacité mémoire informatique nécessaire à chacune de ces deux méthodes.

- *Les méthodes ab initio*

L'énergie du système étudié est alors solution exacte de l'équation de Schrödinger non relativiste $H(\Psi)=E\Psi$. Tous les électrons sont traités explicitement. Le procédé de calcul relativement complexe est décrit en détails par RIVAII [6], et nous ne le reprendrons pas ici. Pourtant, il est intéressant de rappeler que dans ces méthodes les orbitales atomiques sont développées sur une base de fonctions gaussiennes. Ces bases portent des noms faisant référence au nombre de fonctions gaussiennes qu'elles contiennent : STO-3G (3 gaussiennes) ou 4-31G (4 gaussiennes). On peut utiliser des bases plus complètes, 6-31G, si on souhaite tenir compte de l'influence des électrons des couches internes et leur corrélation avec les électrons de valence. Les méthodes *ab initio* se sont surtout développées dans les années 70

mais restent actuellement assez lourdes et demandent de très longs temps de calcul. C'est pourquoi on les limite en général à de petites molécules ne dépassant pas 20 à 40 atomes lourds.

- *Les méthodes semi-empiriques*

Elles font appel à des données expérimentales connues (longueurs de liaisons, énergies d'ionisation,...) et sont paramétrées de façon à reproduire les données physico-chimiques caractéristiques de certains systèmes. Toutes les méthodes semi-empiriques sont fondées sur les approximations suivantes :

- la base d'orbitales utilisée est constituée des orbitales de Slater de la couche de valence

- les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF (Self Consistent Field = champ autocohérent)

- toutes les intégrales biélectroniques à trois ou quatre centres sont supposées nulles. Certaines intégrales à 1 ou 2 centres sont également négligées, leur nombre et leur nature dépendent de la méthode utilisée

- les termes diagonaux de la matrice de l'Hamiltonien de coeur sont estimés aux moyens de relations empiriques qui reposent sur l'hypothèse que ces intégrales sont proportionnelles à l'intégrale de recouvrement des orbitales concernées

- la plupart des intégrales mono ou biélectroniques sont souvent estimées à partir de données tirées des spectres électroniques des atomes ou des ions des éléments considérés.

On distingue principalement deux familles de méthodes : CNDO et NDDO. La méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), les recouvrement différentiels sont complètement négligés. Cette méthode est la plus simple des méthodes de type SCF et elle donne de bons résultats en ce qui concerne les longueurs, les angles de liaison et les distributions de charges. Mais elle conduit toujours à des valeurs d'énergie très éloignées des données expérimentales. Elle ne prend pas en compte les différences d'énergie d'interaction entre les électrons de même spin et ceux de spin opposé, elle ne permet donc pas le calcul de certaines grandeurs liées au spin électronique. Les méthodes MINDO 1, 2 et 3 ont été paramétrées différemment, mais à partir de la même base, afin de mieux approcher les valeurs des énergies de formation des molécules. Dans la méthode NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), on néglige toutes les intégrales dans lesquelles intervient le recouvrement différentiel de deux orbitales, si ces orbitales sont centrées sur des atomes

différents. A partir de cette approximation, ont été développées les méthodes MNDO, AM1 et PM3 (dans l'ordre chronologique de leur invention).

Les méthodes semi-empiriques sont bien adaptées pour des systèmes moléculaires pouvant compter jusqu'à une centaine d'atomes. Elles utilisent des temps de calcul raisonnables compte tenu de la qualité des résultats obtenus.

- *Les méthodes empiriques*

Ces méthodes, dites de mécanique moléculaire, ne traitent pas explicitement les électrons mais concernent le comportement des noyaux dans le champ moyen créé par les électrons. La fonction d'énergie potentielle décrit toujours des interactions liantes et non-liantes. Elle peut s'écrire sous la forme d'une somme d'énergies :

$$E = E_{\text{liaison}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{angle-liaison}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{électrostatique}} + E_{\text{liaison H}}$$

Ces fonctions d'énergie potentielle sont également utilisées dans des calculs de dynamique moléculaire. Elles permettent de considérer des systèmes de plusieurs milliers d'atomes. Les structures calculées pourront être utilisées comme données d'entrée pour un calcul semi-empirique et ainsi minimiser considérablement le temps de calcul.

De manière générale, le choix d'une méthode de calcul dépendra essentiellement de la taille du système étudié et de la précision requise sur les grandeurs physiques et chimiques de sortie.

Après avoir terminé l'analyse conformationnelle du système étudié et obtenu un minimum d'énergie pour cette conformation, on peut entreprendre une analyse des modes normaux de vibration. Celle-ci a été mise au point pour étudier les vibrations moléculaires et ainsi aider le chimiste à interpréter les spectres Infrarouge et Raman expérimentaux (reconnaissance des groupements fonctionnels, existences de symétries particulières,...). Les modes normaux de vibration sont calculés dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique et sont associés à des fréquences caractéristiques. Les vibrations moléculaires sont modélisées, dans le cadre de la mécanique classique, comme un ensemble de N masses ponctuelles qui vibrent autour de leur position d'équilibre. Cette position est issue du calcul de conformation avec minimisation d'énergie. D'après les conditions d'Eckart-Sayvetz [7], pour une molécule à N atomes, on dénombre $3N-6$ vibrations internes indépendantes dont la combinaison linéaire définit le

mouvement de vibration réel de la molécule autour de sa position d'équilibre [8]. Le calcul des $3N-6$ fréquences de vibration peut s'effectuer dans trois bases de coordonnées différentes : cartésiennes, internes ou normales.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé deux logiciels de modélisation moléculaire : HYPERCHEM et MOPAC.

- HYPERCHEM 4.0 [9]

Hyperchem est un ensemble de logiciels permettant de réaliser des calculs en mécanique moléculaire et mécanique quantique. Il est installé sur un PC (configuration 486 DX 4/100 minimum) et fonctionne sous environnement Windows. Il permet, entre autres, de construire des molécules en 2 ou 3D, d'optimiser les structures, de calculer par des méthodes semi-empiriques le spectre de vibration, d'évaluer des mécanismes et chemins réactionnels chimiques et d'étudier le comportement dynamique des molécules. L'avantage d'Hyperchem est qu'il permet de visualiser de manière très conviviale et explicite les vibrations calculées.

- MOPAC 6.0 [10]

Mopac est un ensemble de programmes dont l'objectif est de calculer les orbitales moléculaires par des méthodes quantiques semi-empiriques pour étudier des structures et des réactions chimiques. A partir de ces résultats, Mopac donne accès aux spectres de vibration, aux effets de substitutions isotopiques, aux constantes de forces et aux grandeurs thermodynamiques pour des molécules neutres, des ions ou des radicaux. Ce logiciel, implanté sur une station de travail Silicon Graphics Indigo, permet de traiter des systèmes comportant jusqu'à 40 atomes lourds et 40 atomes légers. Les structures sont préalablement créées grâce au logiciel SYBIL. L'avantage de Mopac est la grande variété de résultats qu'il permet d'obtenir et sa rapidité d'exécution.

Ces deux logiciels ont à leur disposition tous les Hamiltoniens pour les méthodes de calcul semi-empiriques : CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/S.

II-2-2 L'analyse quantitative : PLS

L'analyse quantitative à partir des données de la spectroscopie vibrationnelle est devenue un thème de recherche très en vogue ces dernières années. De nombreuses méthodes d'analyse des données ont alors été mises au point afin de satisfaire la demande grandissante en ce domaine. Parmi toutes ces méthodes, nous avons choisi une des plus utilisées : la régression selon les moindres carrés partiels (Partial Least Squares, PLS). Elle est utilisée tant en spectrométrie Infrarouge qu'en spectrométrie U.V.-visible [11]. Elle permet de corrélérer la donnée expérimentale qu'est l'absorbance A , à la grandeur physique qu'est la concentration C . Son algorithme est inspiré de la méthode d'orthogonalisation de Gram-Schmidt. Elle n'utilise pas la totalité des données spectrales, mais les condense en calculant les directions où les variations des spectres sont maximales. Les directions sont les éléments d'un espace latent et sont appelées facteurs latents. Ils sont définis de la façon suivante :

$$A = T_h \cdot B_h + E_a \quad \text{Eq. 4}$$

$$C = V_h \cdot T_h + E_c \quad \text{Eq. 5}$$

Les matrices T_h sont les facteurs latents respectivement de A et C .

B_h et V_h sont appelés loadings respectivement de A et C .

E_a et E_c sont les matrices des écarts résiduels qui n'ont pas pu être pris en compte par le modèle.

La première étape du calcul consiste en un traitement mathématique des données. On centre les matrices A et C ; c'est-à-dire que l'on soustrait à chaque spectre, le spectre moyen, et on soustrait également, pour chaque constituant la concentration moyenne. Cet effet réduit la complexité du modèle en diminuant de 1 le nombre de données requises [12].

La deuxième étape comprend le calcul des vecteurs orthogonaux K_h . On pose que seules les valeurs de concentration du premier constituant sont connues. Le premier vecteur K_1 représente une première approximation par minimisation par les moindres carrés du spectre de produit pur du constituant analysé.

$$A = C \cdot K_h^t + E_a \quad \text{Eq. 6}$$

$$K_h^t = A^t \cdot C \cdot (C^t \cdot C)^{-1} \quad \text{Eq. 7}$$

La troisième étape revient à déterminer une approximation de C par le vecteur T_h .

$$A = T_h \cdot K_h^t + E_a \quad \text{Eq. 8}$$

$$T_h = A \cdot K_h \quad \text{Eq. 9}$$

La quatrième étape consiste à relier T_h aux concentrations en utilisant une régression linéaire par les moindres carrés. Le vecteur V_h représente les variations de concentration qui n'ont pas été prises en compte par le premier vecteur T_h .

$$C = V_h T_h + E_c \quad \text{Eq. 10}$$

$$V_h = T_h^t \cdot C \cdot (T_h^t \cdot T_h)^{-1} \quad \text{Eq. 11}$$

Dans la cinquième étape on s'assure que les vecteurs T_h sont bien orthogonaux. On détermine ensuite les vecteurs loadings B_h qui permettent de construire la calibration.

$$A = T_h \cdot B_h + E_a \quad \text{Eq. 11}$$

$$B_h = A^t \cdot T_h \cdot (T_h^t \cdot T_h)^{-1} \quad \text{Eq. 12}$$

Ces vecteurs loadings ne représentent pas seulement le maximum de la variance des spectres mais également le maximum de la variation qui présente la meilleure corrélation avec les vecteurs T_h . Les B_h ne sont pas orthogonaux. Les fréquences associées aux plus grandes valeurs positives de B_h indiquent les fréquences ayant la dépendance la plus grande avec les variations de la concentration pour un vecteur B_h particulier.

Enfin dans la sixième et dernière étape, toutes les concentrations n'ayant pas été prises en compte par le premier vecteur loading, on recherche les variations dont ne tenait pas compte la première itération.

$$E_a = A - T_h \cdot B_h \quad \text{Eq. 13}$$

$$E_c = C - V_h \cdot T_h \quad \text{Eq. 14}$$

Toutes les étapes sont itérées jusqu'à ce que E_c soit très voisins de zéro. Les Figures 8 et 9 illustrent graphiquement le fonctionnement de l'algorithme PLS dans le cadre de l'étude de films de silicate et de phosphore [13].

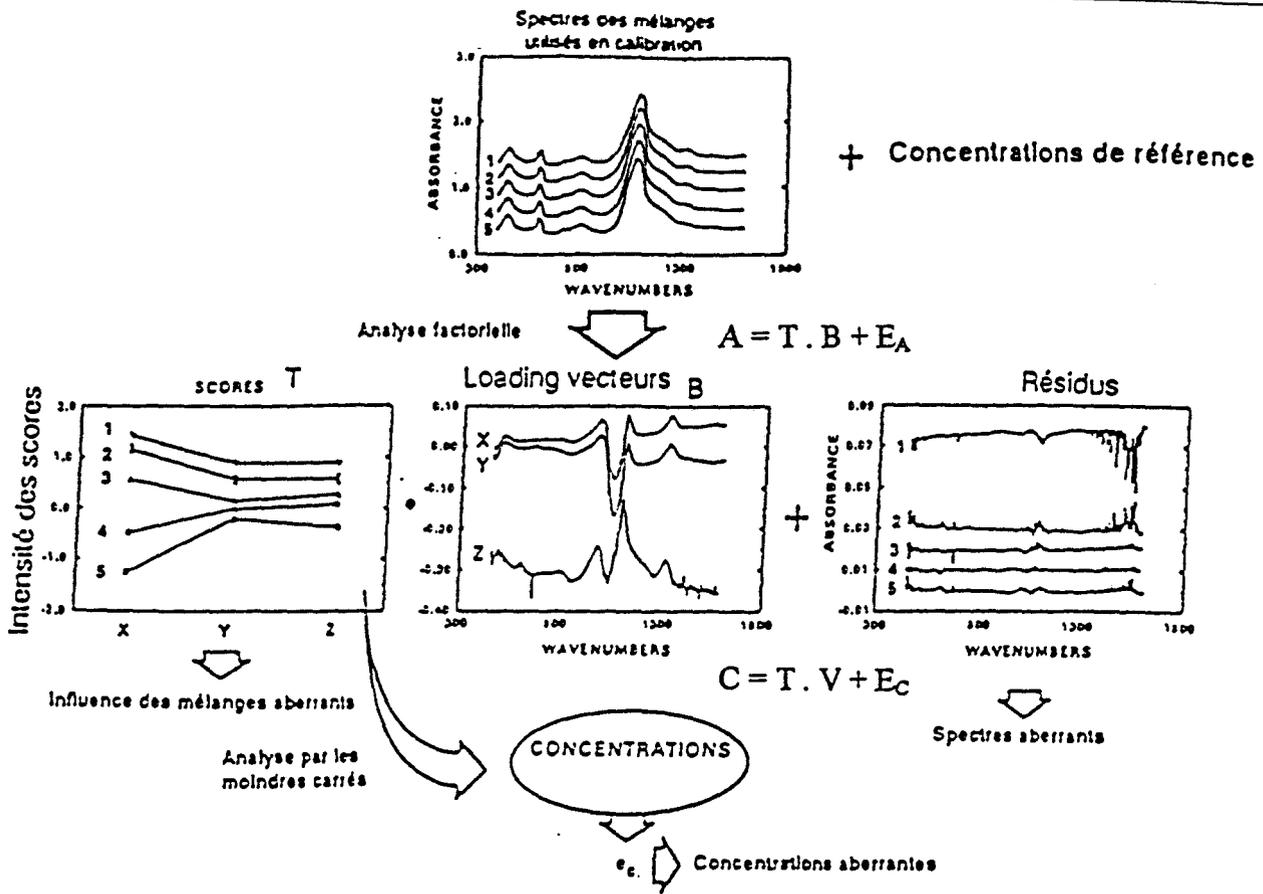


Figure 8 : Principe de fonctionnement de PLS en calibration

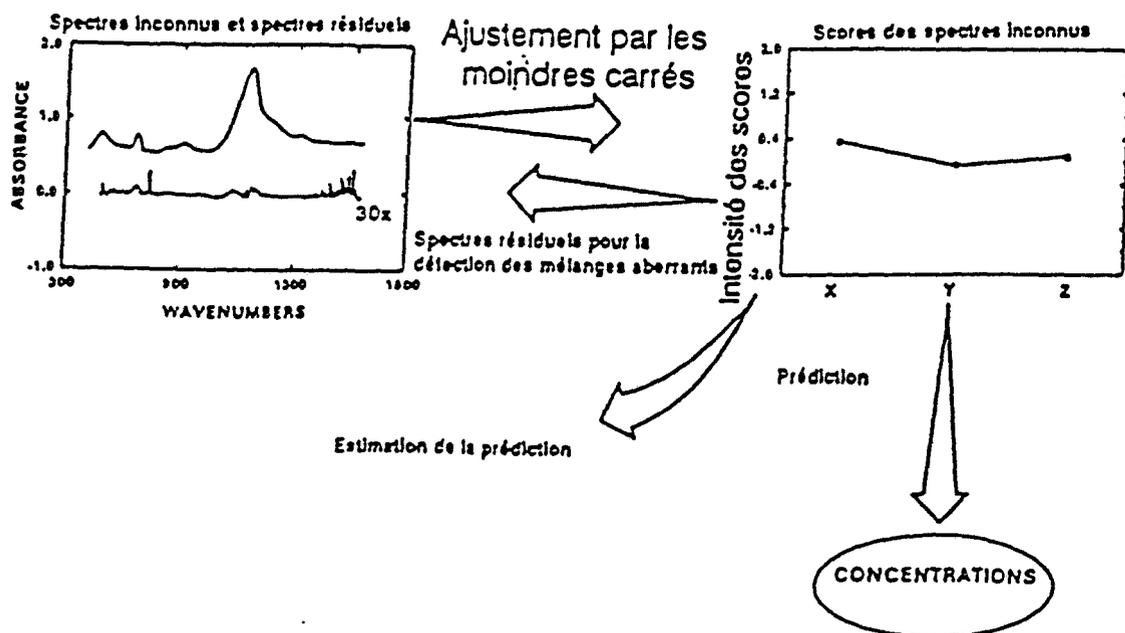


Figure 9 : Fonctionnement de PLS pour l'analyse de films de silicate et de phosphore

II-2-3 SIMPLLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis : SIMPLISMA

En chimie analytique, les données spectrales obtenues lors d'une analyse sont très souvent celles de mélanges. L'extraction des spectres de produits purs à partir du spectre de mélange devient alors un problème majeur, notamment lorsque l'on ne possède pas de référence. On ne dispose pas alors de moyen de mesure de concentration et les techniques classiques d'analyse quantitative (méthode des moindres carrés PLS par exemple) s'avèrent inutilisables. C'est pour ce genre de problèmes que la technique "SIMPLLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis" (SIMPLISMA) a été développée. SIMPLISMA n'est évidemment pas le seul algorithme applicable et des programmes d'extraction de spectres inspirés de l'analyse discriminante existent déjà. Mais leur fonctionnement reste très abstrait et ils ne possèdent pas le même potentiel d'applications que SIMPLISMA.

SIMPLISMA résout les données spectrales de mélanges en termes de composés purs et contributions relatives des espèces présentes sans informations sur ces mélanges. Afin d'expliquer le principe du logiciel nous avons choisi un exemple simple: le mélange de deux substances pures A et B dont les spectres sont représentés sur les Figures 10a et 10b.

Considérons deux mélanges de ces composés: le premier contenant 75% de A et 25% de B, (Figure 11a), le second contenant 25% de A et 75% de B (Figure 11b). Le but de l'analyse par SIMPLISMA est alors de retrouver les spectres des produits purs A et B et leurs contributions dans chaque mélange à partir des spectres de ces deux mélanges. Le concept clé de SIMPLISMA est la notion de variable pure. Une variable pure est une variable dont l'intensité est uniquement due à la contribution d'un seul composé dans le mélange. En spectroscopie vibrationnelle on peut considérer que la longueur d'onde d'une vibration est une variable pure. Sur la Figure 11a, la ligne I1 est une variable pure pour le composé A car celui-ci absorbe à cette longueur d'onde alors que B n'absorbe pas. De même, la ligne I2 est une variable pure pour le composé B. Ces deux variables sont représentées respectivement par les lignes I3 et I4 sur la Figure 11b. Lorsque l'on a déterminé toutes les variables pures d'un mélange (la façon de le faire sera expliquée plus loin), il est possible d'extraire les spectres des produits purs grâce aux équations suivantes:

$$I1 \cdot A + I2 \cdot B = M1 \quad \text{Eq.15}$$

$$I3 \cdot A + I4 \cdot B = M2 \quad \text{Eq.16}$$

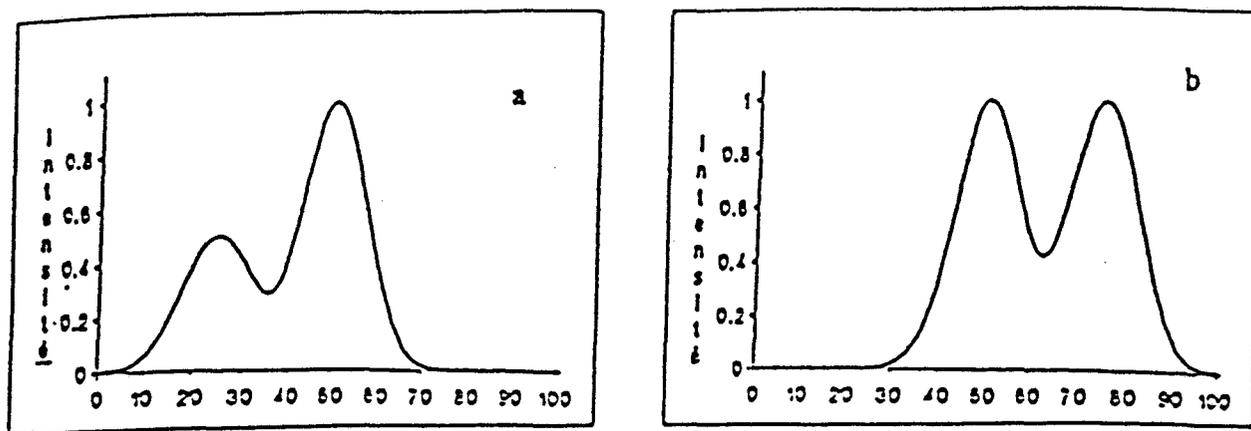


Figure 10 : Spectres des composés purs : a) composé A ; b) composé B

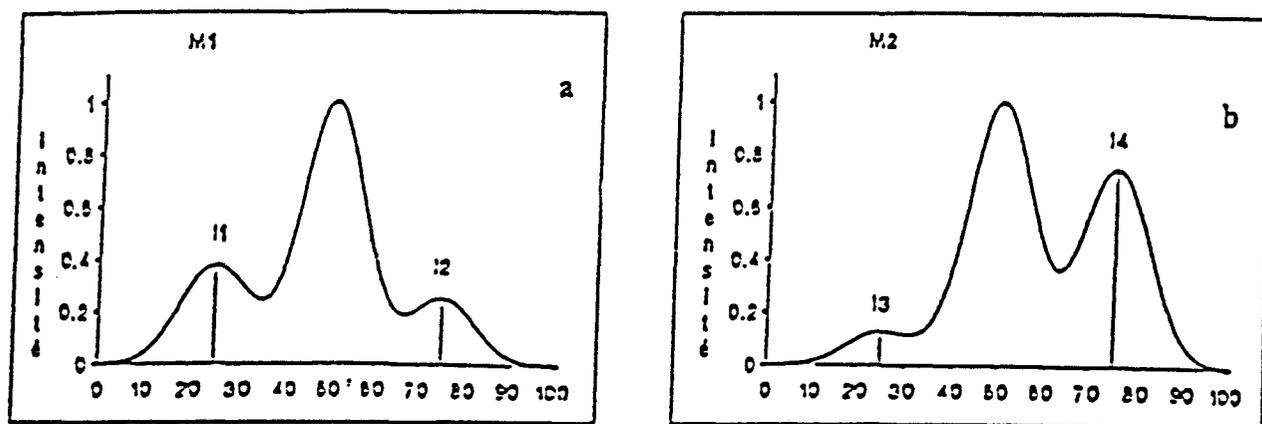


Figure 11 : Spectres des mélanges : a) 75% de A, 25% de B ; b) 25% de A, 75% de B

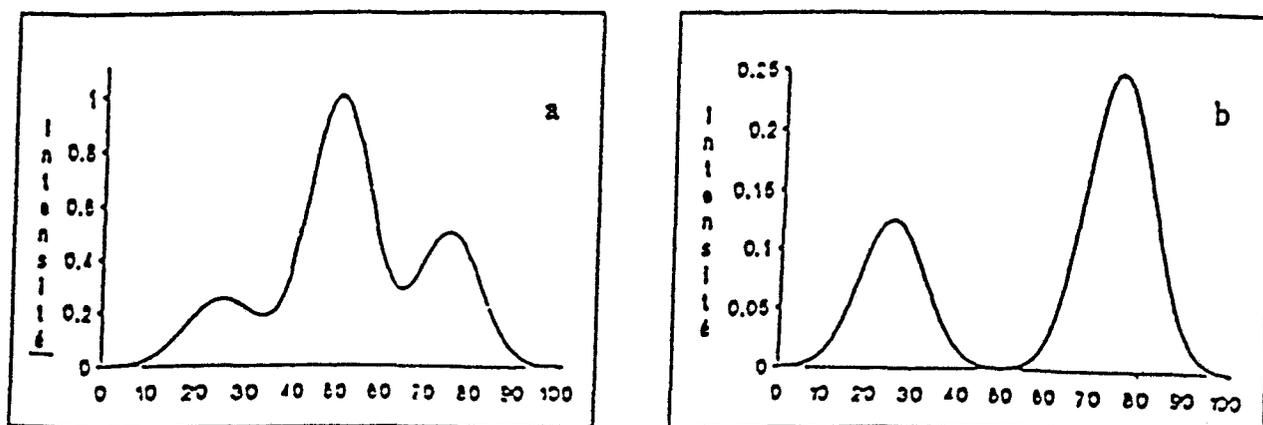


Figure 12 : a) Spectre de moyenne ; b) Spectre de déviation standard

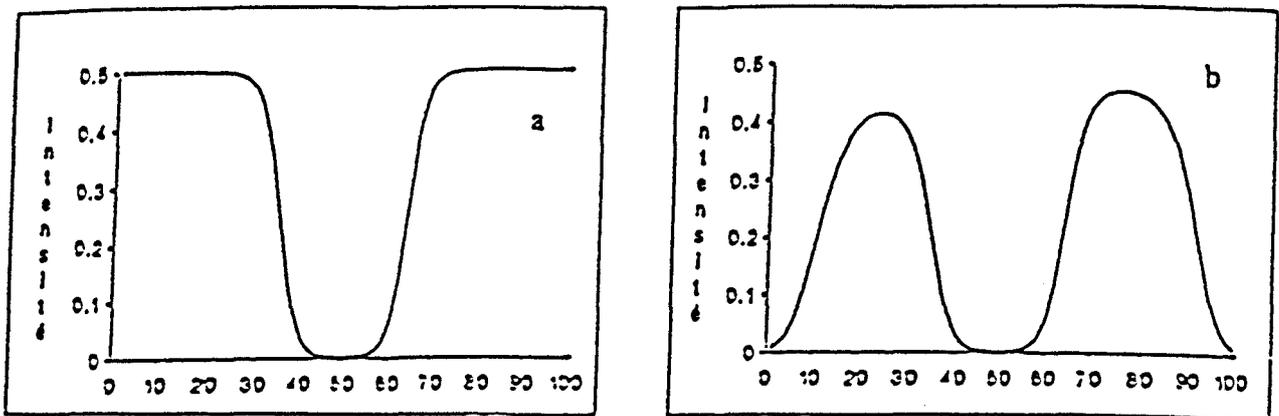


Figure 13 : a) Spectre de pureté après division par la moyenne
b) Spectre de pureté après application de l'offset

Dans l'Eq.15, I1 représente l'intensité de la variable pure du composé A et I2 l'intensité de la variable pure du composé B dans le mélange M1. I1 et I2 représenteront donc les contributions relatives des composés A et B dans le mélange. L'Eq. 16 est établie sur le même principe à partir des intensités des variables pures I3 et I4. La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues conduit à l'obtention des spectres de A et B purs comme solution.

Le problème est présenté de manière très simplifiée car en réalité A, B, M1 et M2 ne sont pas de simples nombres mais des tableaux. De plus le nombre de mélanges est souvent plus important que le nombre de composés à extraire. L'algorithme de SIMPLISMA est donc associé à une régression par la méthode des moindres carrés.

Revenons maintenant sur le problème du choix des variables pures. La détermination de ces variables peut être effectuée à l'aide d'outils mathématiques simples. Une mesure des variations dans les spectres des mélanges (variation d'intensité de certaines bandes, apparition ou disparition de vibrations) est donnée par le spectre de déviation standard. Les expressions de la moyenne μ_j et de la déviation standard σ_j figurent ci-dessous:

$$\mu_j = \left[1 / s \sum_i^s (d_{i,j}) \right] \quad \text{Eq. 17}$$

et

$$\sigma_j = \left[1 / s \sum_i^s (d_{i,j} - \mu_j)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 18}$$

Dans ces expressions mathématiques $d_{i,j}$ représente un élément de la matrice D des données spectrales contenant i spectres de mélanges et j longueurs d'onde (dans l'exemple traité ici i=2 et j=100). Sur les Figure 12a et 12b sont donnés les spectres de moyenne et de déviation standard pour les mélanges M1 et M2. Sur le spectre de déviation standard nous observons que le pic qui était commun aux deux composés A et B a disparu. Le spectre de déviation standard semble donc bien donner la pureté des variables recherchées. Nous devrions donc nous attendre à avoir des puretés identiques pour les variables pures I1 et I2, ce qui n'est pas le cas. La pureté de la variable I2 est plus importante que celle de la variable I1 (Figure12b). Ce phénomène s'explique par le fait que dans les spectres des produits purs, l'intensité de la

variable I2 est plus importante que celle de la variable I1. Il convient donc de corriger cet effet sur les intensités en divisant le spectre de déviation standard par le spectre de la moyenne. On obtient alors le spectre de pureté de la Figure 13a. Ce spectre reflète très bien la pureté des variables et donne maintenant des intensités égales pour les deux variables pures I1 et I2. Nous pouvons également observer que les longueurs d'onde inférieures à I1 et supérieures à I2 sont considérées comme pures. Néanmoins, du point de vue spectroscopique, il est préférable de choisir la variable I1 dont l'intensité est maximale plutôt qu'une autre (15 cm⁻¹ par exemple) dont l'amplitude est très faible. Pour un choix optimal, il faut donc trouver un moyen d'affecter aux variables de faible intensité les contributions les plus faibles

dans le spectre de pureté. Cette pondération sera effectuée en ajoutant un offset (α) sur le spectre de la moyenne. Le nouveau spectre de pureté ainsi obtenu est donné sur la Figure 13b. On observe sur ce spectre une diminution du poids des variables de faible intensité. La pureté est alors régie par l'équation suivante:

$$P_{i,j} = \frac{\sigma_j}{(\mu_j + \alpha)} \quad \text{Eq. 19}$$

Dans cette équation $p_{1,j}$ représente le premier spectre de pureté. La première variable pure sélectionnée sera celle qui possède la plus grande valeur de $p_{1,j}$. En général, les plateaux observés sur la Figure 13b ne sont jamais présents pour des données réelles parce qu'il existe souvent un offset naturel dû aux variations de la ligne de base.

Quand la première variable pure a été déterminée, les intensités qui lui sont relatives doivent être éliminées du spectre de pureté afin de pouvoir choisir une seconde variable pure. Cette dernière opération est effectuée à l'aide d'une fonction de pondération qui rassemble sous le même poids les variables ayant une relation étroite avec la variable pure choisie. Le principe de cette fonction de pondération est assez complexe et passe par le calcul d'une matrice de corrélation autour de l'origine. Ce principe est expliqué en détails par Malinowski [14-15]. La procédure est itérée jusqu'à ce que le spectre de pureté calculé ne montre que les contributions du bruit.

La méthode SIMPLISMA est interactive et le rôle de l'opérateur est prépondérant. En effet, c'est lui qui détermine les variables pures. Le logiciel calcule les variables qui présentent un taux de variation important. Mais les spectroscopistes savent bien que d'importantes variations

de la ligne de base, du bruit ou des déplacements de bandes adviennent souvent. Le programme pourrait considérer ces phénomènes comme des caractéristiques du mélange étudié. L'opérateur impose alors aux mathématiques son choix de spectroscopiste et peut refuser les variables pures qu'elles lui proposent. On peut citer Currie qui traduit bien ce problème: « These applications of factor analysis can be extremely powerful when linked with the well-trained eye of the inspired scientific mind. They are replete with pitfalls, if employed as automatic routines » [16].

La plupart des applications de SIMPLISMA ont été mises en oeuvre par son inventeur, Willem Windig (Eastman-Kodak Co., Rochester N.Y.). Il a étudié des couches de polymères en microscopie IRTF et a ainsi pu déterminer la composition exacte d'un polymère laminate [17]. SIMPLISMA a permis le suivi cinétique d'une réaction chimique par spectrométrie Raman [18]. Cette technique a également été appliquée à la spectrométrie de masse pour l'étude de la pyrolyse d'un mélange d'essences de bois [19]. Enfin, SIMPLISMA est utilisable avec succès sur des spectres proche infrarouge ainsi que sur leurs dérivées secondes [20].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] THEOPHANIDES D.,
« Fourier Transform Infrared Spectroscopy », D. REIDEL Publishing Co. (1984)
- [2] FERRARO R., BASILE L.J.,
« Fourier Transform Infrared Spectroscopy : Application to Chemical Systems »,
Vol. 1, Academic Press, New York (1978)
- [3] FARHENFORT J., *Spectr. Chem. Acta* **17**, 698 (1961)
- [4] MESSERSCHMIDT R.G., HARTHCOCK M.A.,
« Infrared Microscopy : Theory and Applications », Academic Press, New York (1988)
- [5] CAREY P.R.,
« Biochemical Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopies »
Academic Press : Molecular Biology, New York (1982)
- [6] RIVAIL J.L.,
« Elements de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes »
Interéditions, Editions du CNRS (1989)
- [7] a) ECKART C., *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935)
b) SAYVETZ A., *J. Chem.phys.* **6**, 383 (1939)
- [8] DAUCHEZ M.,
« Elaboration d'une base de paramètres de la fonction énergie potentielle empirique de
saccharides en vue de l'utilisation en mécanique et dynamique moléculaire des glycannes »
Thèse, U.S.T.L. : Sciences des Matériaux (1990)
- [9] HYPERCHEM, « Computational Chemistry », Autodesk Corporation, Sausalito Ca.
(1990)

- [10] STEWART J.J.P., *J. Computer-Aided Molecular Design* 4, 1 (1990)
- [11] GEORGE W.O., WILLIS H.A.,
« Computer methods in U.V.-visible and IR Spectroscopy », Royal Society of Chemistry
(1990)
- [12] GELADI P., KOWALSKI B.R., *Anal. Chem. Acta* 19, 185 (1986)
- [13] HAALAND D.M., « Computer Enhanced Analytical Spectroscopy »,
Vol. 3, Plenum Press, New York (1988)
- [14] MALINOWSKI E.R., *Anal. Chim. Acta* 134, 129 (1982)
- [15] SCHOSTACK K.J., MALINOWSKI E.R., *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 6, 21 (1989)
- [16] CURRIE L.A., *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 10, 59 (1991)
- [17] GUILMENT J., MARKEL S., WINDIG W., *Applied Spectrosc.* 48, 320 (1994)
- [18] WINDIG W., GUILMENT J., *Anal. Chem.* 63, 1425 (1991)
- [19] WINDIG W., HECKLER C.E., AGBLEVOR F.A., EVANS R.J.,
Chemom. Intell. Lab. Syst. 14, 195 (1992)
- [20] WINDIG W., STEPHENSON D.A., *Anal. Chem.* 64, 2735 (1992)

CHAPITRE III :
LES PEROXYDES

CHAPITRE III : LES PEROXYDES

L'importance des peroxydes en synthèse organique, en temps qu'initiateurs de polymérisation, ainsi que leur présence supposée comme intermédiaires réactionnels dans les processus d'oxydation [1-2], nous ont incités à chercher un moyen de caractériser la fonction peroxyde O-O par spectroscopie vibrationnelle. Avant d'envisager une étude en milieu réactionnel complexe, nous nous sommes intéressés à des peroxydes de référence, commerciaux, inorganiques et organiques, que nous avons observés par spectrométries infrarouge et Raman à transformée de Fourier.

La bibliographie en ce domaine est très pauvre et cela tient certainement à la nature instable et souvent explosive des composés peroxygénés. Depuis le début des années 50, les quelques études vibrationnelles menées sur les peroxydes [3-8] ont conclu que la spectrométrie IR ne donnait pas d'informations structurales sur la vibration d'élongation O-O. En effet, cette liaison étant symétrique et ne donnant pas lieu à d'importantes variations de moment dipolaire, son absorption IR est supposée très faible voire inexistante. Au contraire, pour les mêmes raisons, on s'attend à observer une raie Raman intense pour cette liaison. La littérature donne alors un domaine d'apparition très large : 700 à 950 cm^{-1} . Ces résultats nous semblaient insuffisants ou trop vagues pour satisfaire au but que nous nous sommes fixé, l'élucidation de mécanismes complexes faisant intervenir des espèces peroxydées. Nous avons donc entrepris l'étude systématique par FT-IR et Raman-TF de 4 peroxydes inorganiques et de 23 peroxydes organiques représentant les 5 classes de peroxydes existantes. Dans ce chapitre, nous allons détailler cette étude et ses résultats après avoir effectué un bref rappel des conditions de sécurité et de manipulation des peroxydes.

III-1 Les conditions de manipulation et d'acquisition des spectres

III-1-1 Les règles de sécurité pour la manipulation des peroxydes [9]

Les peroxydes organiques sont des substances relativement instables. Leur utilisation comme initiateurs de polymérisation des monomères et de réticulation des polymères est basée justement sur leur réactivité, et en particulier sur leur capacité à se décomposer en radicaux

libres. Lorsqu'ils sont à l'état pur, c'est-à-dire non dilués ou non dispersés, beaucoup de peroxydes sont sensibles aux chocs, quelques uns sont même extrêmement explosifs. Ceci est valable surtout pour les peroxydes à courte chaîne carbonée, de faible masse moléculaire ou comportant plusieurs fonctions peroxydes. On peut juger de l'instabilité d'un peroxyde en calculant le rapport {Nombre de liaisons O-O/ Nombre d'atomes de C}. Plus ce rapport est faible plus le peroxyde considéré est stable. Pour diminuer le danger des peroxydes explosifs on a recours à des dilutions dans des matières inertes (solides ou liquides). A des concentrations de l'ordre de 10 à 20% en masse, les peroxydes les plus explosifs ne peuvent plus produire de déflagration mais restent toujours combustibles.

Tous les peroxydes organiques doivent être considérés comme hautement inflammables. Certains peroxydes ne nécessitent pas d'oxygène pour entretenir leur combustion. La chaleur est un facteur de décomposition très important. Plus la température est élevée plus la décomposition du peroxyde est rapide. A partir d'un seuil critique, la totalité du peroxyde restant se décompose spontanément, ce qui peut se traduire par des phénomènes allant de la faible déflagration à l'explosion violente. Ce seuil est appelé Température de Décomposition Autoaccélérée SADT (abréviation anglaise de Self-Accelerated Decomposition Temperature). En général, on considère qu'un peroxyde est très dangereux lorsque sa SADT est inférieure à 80°C.

La décomposition des peroxydes peut également être catalysée par certaines substances telles que les métaux et les composés réducteurs. La présence en quantité, même faibles, d'impuretés dans les solvants ou dans la verrerie peut suffire à provoquer la décomposition rapide du peroxyde. Ainsi, il est recommandé de travailler dans des récipients en plastique ou en verre et de ne jamais utiliser de spatules métalliques. Les peroxydes sont extrêmement réactifs vis-à-vis des composés organiques présentant des fonctions carbonyles. Ils forment alors des peroxycétones qui sont très instables et explosives. Il convient donc de ne jamais utiliser d'acétone pour nettoyer les récipients ayant contenu des peroxydes. Les composés peroxydés sont détruits par des solutions de soude concentrée (5N minimum). La verrerie doit être nettoyée dans les mêmes conditions.

Les peroxydes organiques ne font pas partie des substances particulièrement toxiques, mais on peut signaler que leurs propriétés toxicologiques ne sont que partiellement connues. L'action caustique des peroxydes sur la peau et les muqueuses est plus redoutable. Les projections peuvent entraîner des lésions graves, notamment au niveau des yeux.

III-1-2 Description des peroxydes étudiés

Les peroxydes organiques

Les 23 peroxydes organiques que nous avons choisis peuvent être classés suivants leur structure en 5 classes différentes. Chacune de ces classes a une application particulière dans différents domaines de la chimie.

- *Classe 1 : les peroxyéthers et peroxydes d'alkylidène.*
- *Classe 2 : les peroxyesters*
- *Classe 3 : les peroxycarbonates*
- *Classe 4 : les hydroperoxydes*
- *Classe 5 : les peroxydes de diacyde, aromatiques et aliphatiques*

Dans le tableau suivant sont répertoriés tous les peroxydes étudiés selon leur classe, leur SADT et les risques particuliers qu'ils présentent.

Tableau 1 : SADT et risques particuliers des peroxydes étudiés [10]

Nom du peroxyde	SADT (°C)	Risque particulier	Conditionnement
Classe 1			
Peroxyde de di- <i>tert</i> -butyle	80	Inflammable	Liquide
2,5-diméthyl-2,5,5-di- (^t butylperoxy hexane)	80	Inflammable	Solide
1,1-di-(^t butylperoxy) cyclohexane	65	Inflammable	Liquide
2,5-diméthyl-2,5,5-di- (^t butylperoxy hexyne)	90	Inflammable	Solide
2,2-di-(^t butylperoxy) butane	70	Inflammable	Liquide
butyl-4,4-di-(^t butylperoxy) valérate	100	Inflammable	Solide
3,5,5-triméthyl-1,1di- (^t butylperoxy) cyclohexane	75	Inflammable	Solide
Peroxyde de ^t butyl alpha-cumyle	90	Inflammable Très Irritant	Liquide
éthyl-3,3-di-(^t amylperoxy) butyrate	58	Très Inflammable	Liquide

Nom du peroxyde	SADT (°C)	Risque particulier	Conditionnement
Classe 2			
3,5,5-triméthyl ^t butylperoxy hexanoate	57	Très inflammable	Liquide
^t butyl peroxy-2-éthylhexanoate	40	Très inflammable	Liquide
3,5,5-triméthyl ^t amylperoxy hexanoate	58	Très inflammable	Liquide
Peroxybenzoate de <i>tert</i> -butyle	60	Explosif Sensible à la chaleur	Solide
Classe 3			
OO- ^t butyl-O-isopropyl monoperoxycarbonate	60	Très inflammable	Liquide
OO- ^t butyl-O-(2-éthylhexyl) monoperoxycarbonate	40	Explosif Sensible aux chocs, à la friction	Solide
Classe 4			
Hydroperoxyde de ^t butyle	42	Très inflammable	Liquide
Classe 5			
Peroxyde de di-lauryle	49	Très inflammable	Solide
Peroxyde de Décanoyle	40	Très inflammable	Solide
Peroxyde de Benzoyle	80	Inflammable	Solide 75% humide
Peroxyde de Benzoyle			Pâte 50% support inerte
Peroxyde de Benzoyle			Gel 50% humide

Les peroxydes inorganiques

Nous allons étudier des peroxydes inorganiques de structure simple : les peroxydes de sodium, de baryum, de potassium et enfin l'eau oxygénée. Les trois premiers ne présentent pas de risque d'explosion, en revanche, leur toxicité par inhalation ou par contact est très importante. Les organes cibles sont les poumons et le foie. Les précautions à prendre quant à la manipulation d' H_2O_2 ont été décrites au Chapitre I.

III-1-3 Les conditions opératoires de l'étude

Les peroxydes inorganiques étudiés sont commercialisés par MERCK. Les peroxydes organiques nous ont été fournis par ELF-ATOCHEM. Leur pureté est de 95 à 98% pour les peroxydes non dispersés et de 50 à 60% pour les peroxydes stabilisés sur des supports inertes. Les peroxydes organiques et les solutions d'eau oxygénée sont conservés au congélateur à -18°C . Le peroxyde à analyser est placé au réfrigérateur 4 heures environ avant l'échantillonnage afin que la remontée en température s'effectue lentement. Après l'analyse, les accessoires utilisés, verrerie et spatules en polypropylène, sont nettoyés dans une solution de soude 5N.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil BRUKER IFS 88 et sur un appareil NICOLET 20SXB. L'échantillonnage s'effectue sous forme de pastille de KBr (100mg de KBr, 1% en masse de peroxyde) pour les peroxydes solides; et sous la forme d'un dépôt entre deux faces de KBr (épaisseur 5 μm , diamètre 20mm) pour les peroxydes liquides. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} et une accumulation de 100 scans.

Les spectres Raman à transformée de Fourier ont été enregistrés sur le spectromètre BRUKER IFS 88 équipé de l'accessoire FRA 106 et également sur le spectromètre NICOLET Raman 950. L'échantillonnage sur l'appareil BRUKER a été effectué de la façon suivante : les liquides sont étudiés dans une cellule parallélépipédique de 5mm de trajet optique (1 face miroitée et 2 faces frittées); les solides sont placés directement dans la cavité creuse (2mm de diamètre) d'une pastille métallique. Pour le système NICOLET, liquides et solides sont placés dans un tube R.M.N. (5mm de diamètre, 80mm de hauteur) que l'on remplit sur une hauteur de 5mm. La puissance du laser est fixée à 250mW pour les peroxydes de $\text{SADT} < 80^\circ\text{C}$ et à 450mW pour les peroxydes de $\text{SADT} > 80^\circ\text{C}$. Le nombre de scans, de 100 à 400, a été choisi de façon à

obtenir un compromis entre le rapport signal/bruit des spectres enregistrés et le temps d'acquisition.

III-2 Exploitation des résultats expérimentaux

III-2-1 Les peroxydes inorganiques et l'eau oxygénée

L'étude des peroxydes de sodium, de baryum et de potassium n'est pas une nouveauté et les structures de ces espèces sont connues depuis de nombreuses années. Cependant, nous avons entrepris cette étude afin d'acquérir une meilleure compréhension des modes normaux de vibration de la liaison O-O dans des structures chimiques très simples.

Les peroxydes de sodium et de baryum font partie de la classe des « peroxydes » car leur structure électronique permet au dioxygène d'apparaître sous la forme de l'ion O_2^{2-} . En revanche, le peroxyde de potassium entre dans la classe des « superoxydes » puisqu'il conduit à la structure O_2^- pour le dioxygène [11]. Nous avons également étudié des solutions d'eau oxygénée à 30%.

Les principales bandes Raman de ces composés sont récapitulées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Principales bandes Raman des peroxydes inorganiques (intensités relatives)

Na_2O_2	BaO_2	KO_2	H_2O_2
3201 (20)			3218 (40)
			1454 (4)
1137 (10)		1108 (100)	
793 (50)	842 (100)		876 (100)
738 (100)			
			510 (20)
288 (15)	197 (75)	208 (60)	
192 (12)	124 (75)	159 (40)	

Dans la littérature sur les peroxydes des métaux [12] on avance généralement que ces composés sont instables et se décomposent facilement à l'air pour donner majoritairement des espèces carbonatées. Ainsi, le peroxyde de sodium est supposé se décomposer en carbonate de sodium, H_2O_2 et NaOH . Pourtant la comparaison des spectres Raman de Na_2O_2 et de KO_2 nous montre que le peroxyde de sodium est contaminé par une proportion importante de superoxyde de sodium NaO_2 (apparition de la bande à 1137 cm^{-1}). De plus, la bande à 3201 cm^{-1} confirme la présence de NaOH . La vibration d'élongation O-O apparaît sous forme d'un doublet ($738\text{-}793\text{ cm}^{-1}$) alors que l'on aurait plutôt attendu un singulet intense centré sur 760 cm^{-1} . EVANS [13] propose une explication à ce phénomène : la bande intense à 738 cm^{-1} est due à la paire d'ions identiques O_2^{2-} sur les sites C_{3h} , alors que la bande à 793 cm^{-1} est attribuable à l'ion unique O_2^{2-} placé dans un site D_{3h} (Figure 14).

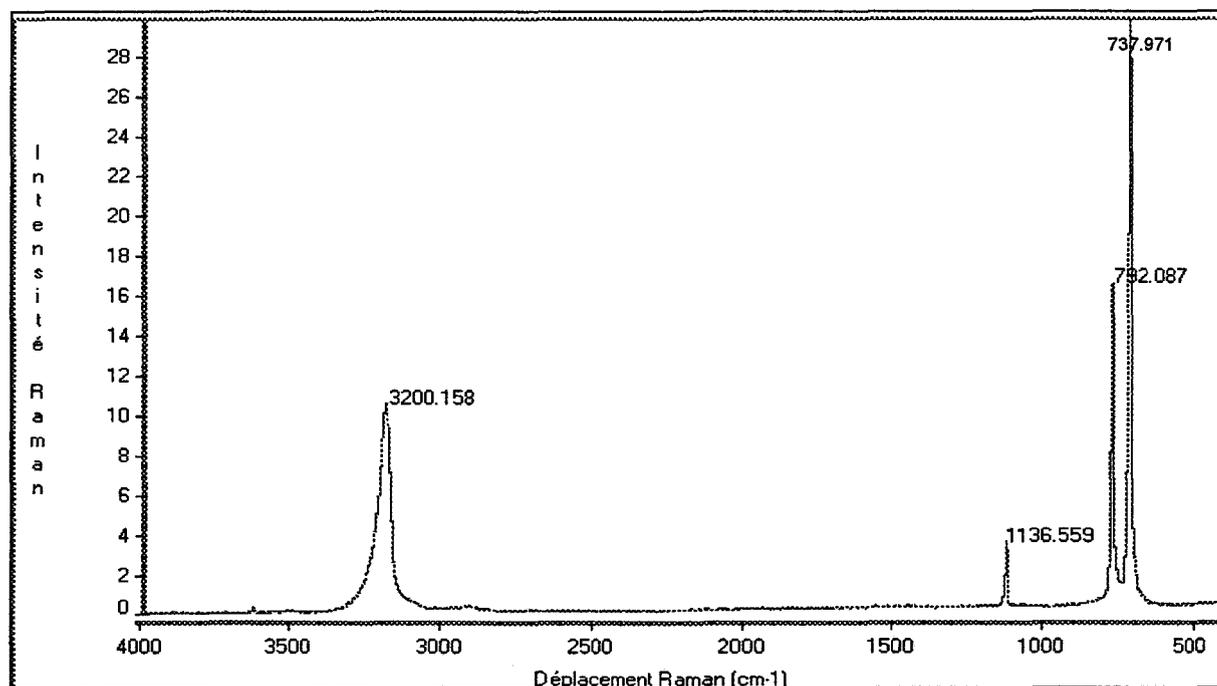


Figure 14 : Spectre Raman-TF du peroxyde de sodium

L'élongation O-O apparaît à 876 cm^{-1} dans le cas de H_2O_2 et à 842 cm^{-1} dans le cas de BaO_2 . Il est intéressant de signaler qu'aucune espèce ne montre la formation du carbonate du cation correspondant énoncée dans la littérature, on n'observe pas, en effet, la bande caractéristique à 1050 cm^{-1} . Cette observation est facilement explicable par le fait que l'échantillonnage en Raman-TF est très rapide (pas de dilution ni de broyage).

Nous avons rencontré beaucoup plus de difficultés lors de l'analyse infrarouge de ces composés. Le temps nécessaire au pastillage a permis la transformation en carbonate de toutes les espèces et les spectres obtenus sont typiques de ce type de composés (présence de la vibration caractéristique à 1442 cm^{-1}).

Cette étude certes très succincte, nous a cependant permis de définir une zone d'apparition de la vibration ν_{OO} : $760\text{-}876\text{ cm}^{-1}$.

III-2-2 Les peroxydes organiques

L'objectif principal de cette étude est d'acquérir une base de données spectroscopiques sur les peroxydes organiques. Une telle connaissance est nécessaire à toute tentative de caractérisation d'une espèce peroxydée dans un milieu complexe (mélange de solvants ou de molécules organiques de structure voisine). La littérature est pauvre en ce domaine et surtout trop vague pour nous permettre d'envisager, entre autres, l'étude de l'activation de H_2O_2 par les nitriles. Nous nous sommes donc employés à réduire le domaine spectral d'apparition de l'élongation O-O tel qu'il est défini dans la littérature : 750 à 900 cm^{-1} tant en infrarouge qu'en Raman. Pour ce faire nous avons de façon systématique et pour chacune des classes de peroxydes, étudié le peroxyde et son analogue moins oxygéné. Ainsi, nous avons comparé les spectres IRTF et Raman-TF du peroxyde de di-*tert*-butyle et du di-*tert*-butyl éther; du perbenzoate de *tert*-butyle et du benzoate de méthyle; de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle et du *tert*-butanol; du peroxyde de benzoyle et de l'anhydride benzoïque; et enfin du peroxyde de dilauryle et de l'anhydride laurique. **Dans chacun des cas nous avons recherché les vibrations présentes dans le spectre du peroxyde et absentes du spectre de son analogue.** Nous avons également répertorié les déplacements ou les modifications de profil des bandes de vibration des autres fonctions de la molécule. Nous espérons ainsi pouvoir qualifier l'influence de la fonction peroxyde sur le spectre vibrationnel de la molécule.

La vibration de la fonction peroxyde

Nous décrivons les observations spectroscopiques effectuées dans l'ordre croissant de la complexité de leur obtention.

- *Classe 5* : L'attribution des bandes de vibration relatives à la fonction peroxyde peut être réalisée sans la moindre ambiguïté dans le cas du peroxyde de benzoyle (Figures 15 et 16).

La ν_{OO} apparaît clairement à 847 cm^{-1} en Raman et 846 cm^{-1} en infrarouge sur le spectre du peroxyde; elles sont totalement absentes des spectres de l'anhydride benzoïque. Dans ces composés, l'absence de chaînes aliphatiques permet au spectre de ne pas être perturbé dans la zone $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ par des vibrations de déformation du squelette carboné. Dans le cas du peroxyde de lauryle, l'attribution d'une vibration ν_{OO} pure a été beaucoup plus difficile en infrarouge. En effet, on ne peut attribuer qu'une bande très faible à 886 cm^{-1} . En Raman, l'attribution de la ν_{OO} reste triviale à 876 cm^{-1} . Le déplacement de cette vibration vers les basses fréquences dans le cas du peroxyde de benzoyle est explicable par l'interaction Π des noyaux benzéniques avec les orbitales sp de la liaison O-O.

- *Classe 1* : Le peroxyde de di-*tert*-butyle est l'un des peroxydes les plus étudiés à ce jour. Par exemple, CHRISTIE [14] a effectué une étude très complète de ce composé dans laquelle il attribue la bande intense à 771 cm^{-1} en Raman à l'élongation O-O. Le spectre Raman que nous avons enregistré présente également une bande intense à 775 cm^{-1} . Cependant, le peroxyde et son analogue, le di-*tert*-butyl éther, donnent lieu à des vibrations intenses dans cette zone (743 cm^{-1} pour l'éther [15]) qui peuvent être attribuées à la vibration symétrique ν_sCC du mode A_1 , si on considère que la molécule présente une symétrie du groupe C_{3v} [16]. On remarque également que le peroxyde présente une bande d'intensité moyenne à 865 cm^{-1} alors que l'on observe une bande caractéristique de la vibration ν_{C-O} à 842 cm^{-1} dans le spectre de l'éther. Nous pouvons suggérer que la bande à 865 cm^{-1} est due à une forte contribution de l'élongation O-O associée à des modes de vibration du squelette carboné (ν_{C-C} du mode A' due à la perte de symétrie au passage de l'éther au peroxyde). Notre hypothèse est confirmée par les travaux de ZYAT'KOV [17] qui, grâce à des calculs de modélisation moléculaire, a attribué cette bande au couplage des vibrations ν_{OO} 57%, ν_{CC} 14% et δ_{OOC} 18%. Malgré l'impossibilité de déterminer une vibration d'élongation O-O pure, la contribution importante de ce mode à la bande 865 cm^{-1} est suffisante pour qu'elle puisse être considérée comme caractéristique de la liaison peroxyde. De plus, le peroxyde présente une bande d'intensité moyenne en Raman à 516 cm^{-1} et une bande faible en IR à 534 cm^{-1} qui sont absentes des spectres correspondants du di-*tert*-butyl éther. La position et l'intensité relative de ces bandes nous amènent à les attribuer à la vibration de déformation δ_{OOC} du peroxyde.

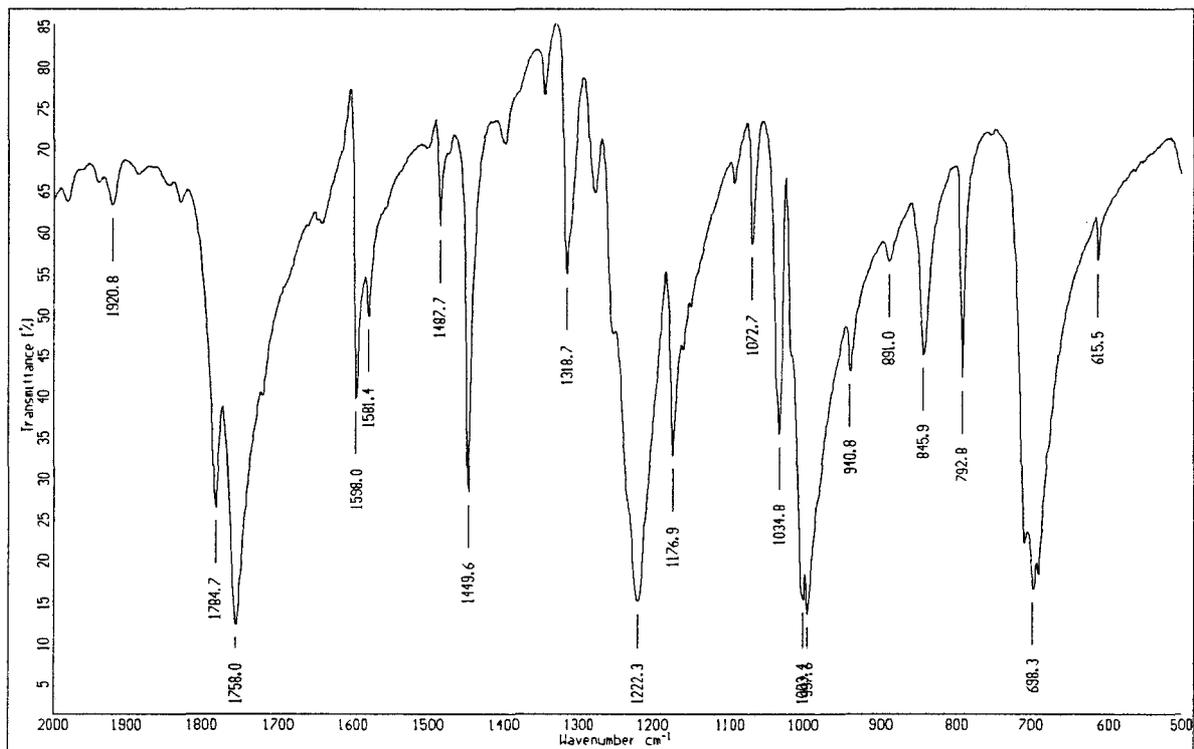


Figure 15a : Spectre IR du Peroxyde de benzoyle

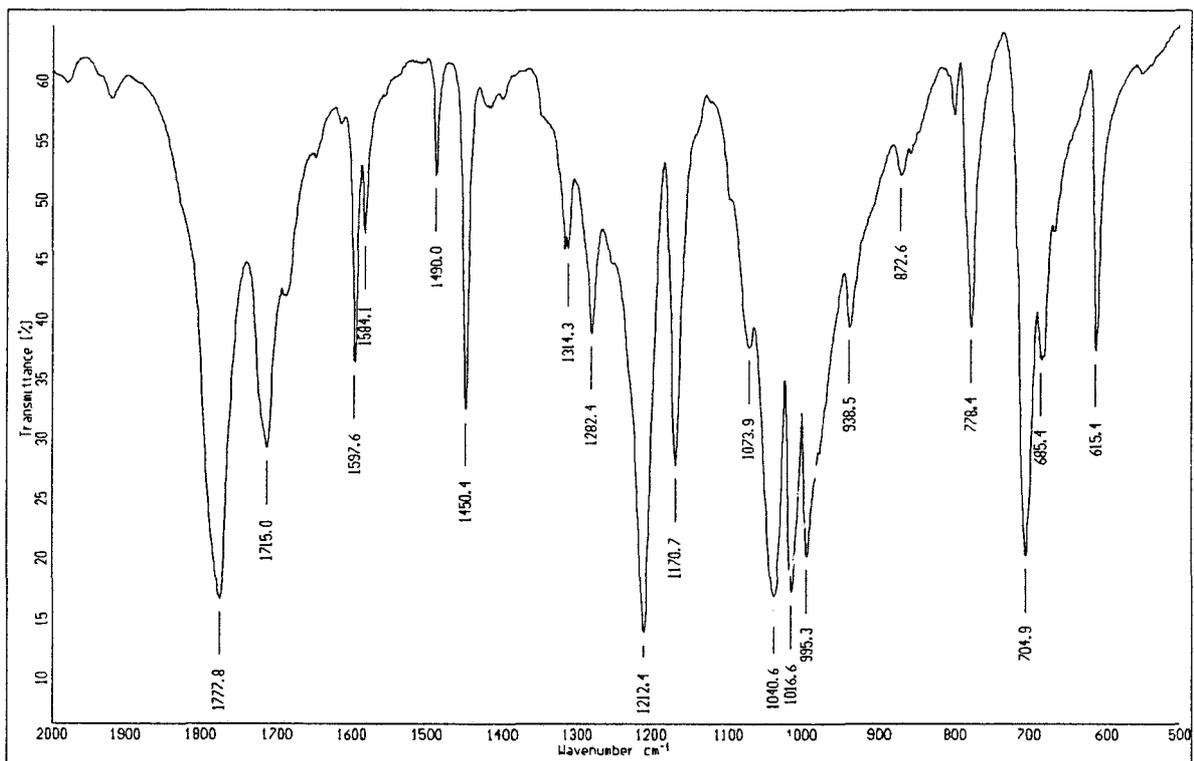


Figure 15b : Spectre IR de l'anhydride benzoïque

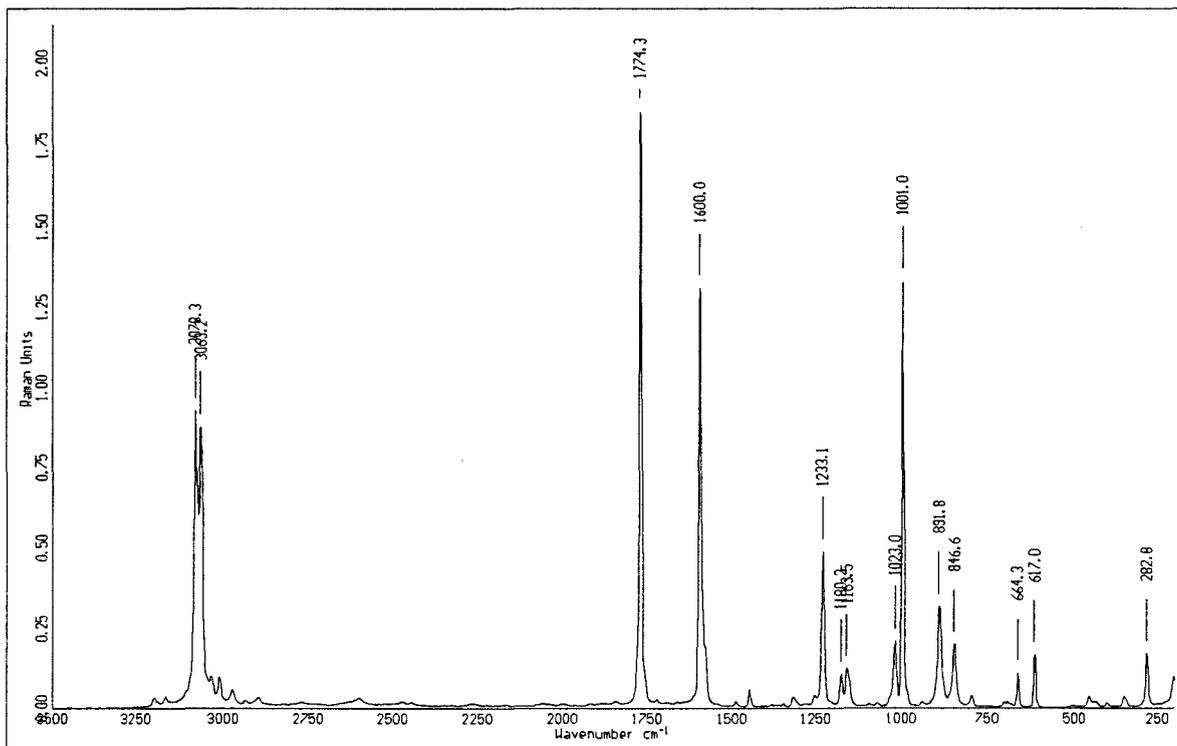


Figure 16a : Spectre Raman du Peroxyde de benzoyle

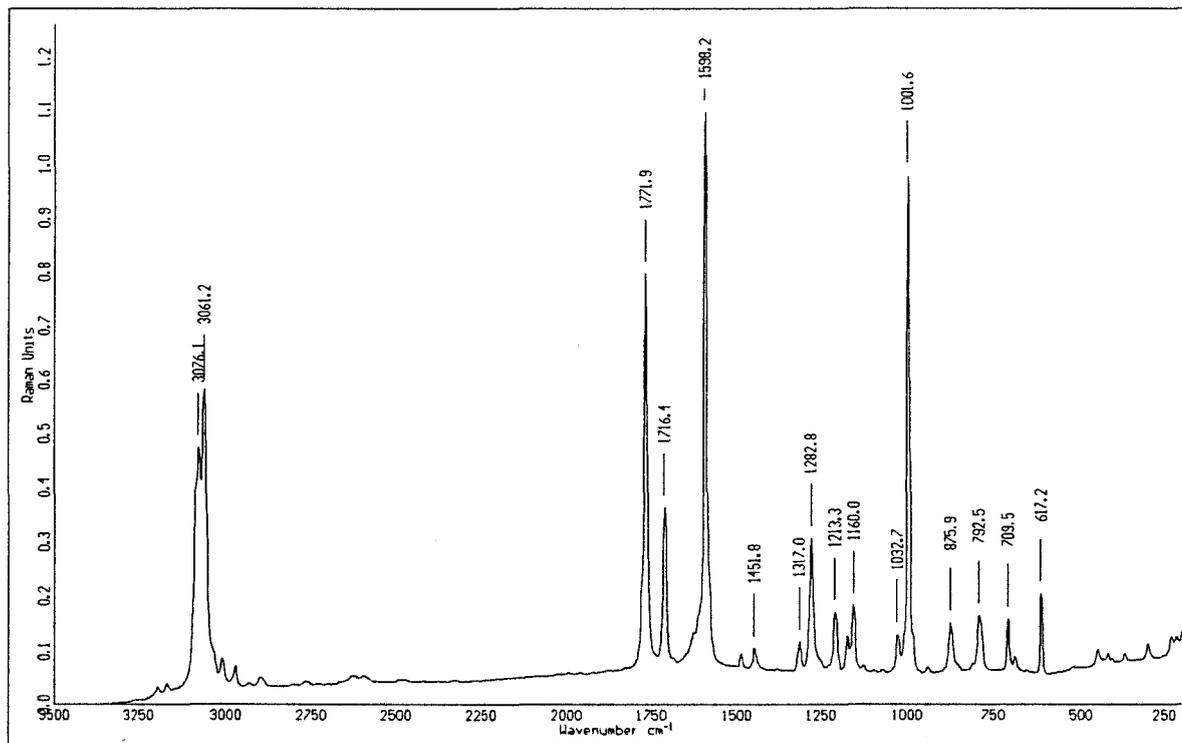


Figure 16b : Spectre Raman de l'anhydride benzoïque

- *Classe 4* : Nous examinons maintenant le cas de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle et du *tert*-butanol. Le peroxyde présente deux bandes caractéristiques en Raman : ν_{OO} à 848 cm^{-1} et δ_{OOC} à 529 cm^{-1} ; ainsi qu'en infrarouge, respectivement à 845 et 526 cm^{-1} . Dans le domaine de vibration des élongations OH, on ne déterminera pas de vibration spécifique au peroxyde. En effet, ces vibrations sont inexistantes en Raman et le profil des bandes ν_{OH} est trop large en infrarouge pour permettre une attribution certaine (Figure 17).
- *Classe 2* : Enfin dans le cas du perbenzoate de *tert*-butyle et du benzoate de méthyle, la comparaison des spectres Raman et infrarouge nous a permis d'attribuer la vibration à 866 cm^{-1} en Raman et la vibration à 865 cm^{-1} en infrarouge à l'élongation ν_{OO} .

Pour les peroxycarbonates et pour les composés dont nous ne disposons pas d'analogues moins oxygénés, nous avons utilisé les renseignements obtenus pour les autres classes afin de déterminer la position des vibrations de la liaison O-O. Ainsi, dans chaque cas, il nous a été possible d'attribuer une bande d'intensité moyenne à forte en Raman, et d'intensité faible en infrarouge, à l'élongation ν_{OO} (les fréquences sont indiquées pour chaque molécule dans le Tableau 3.

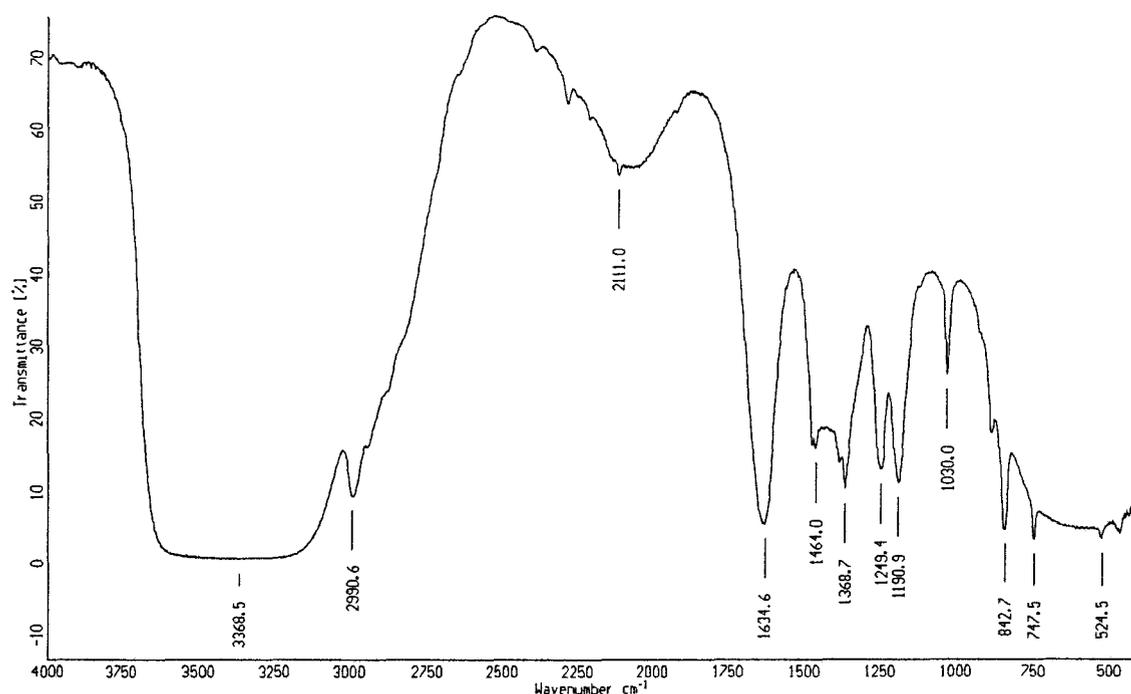


Figure 17a : Spectre IR de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle

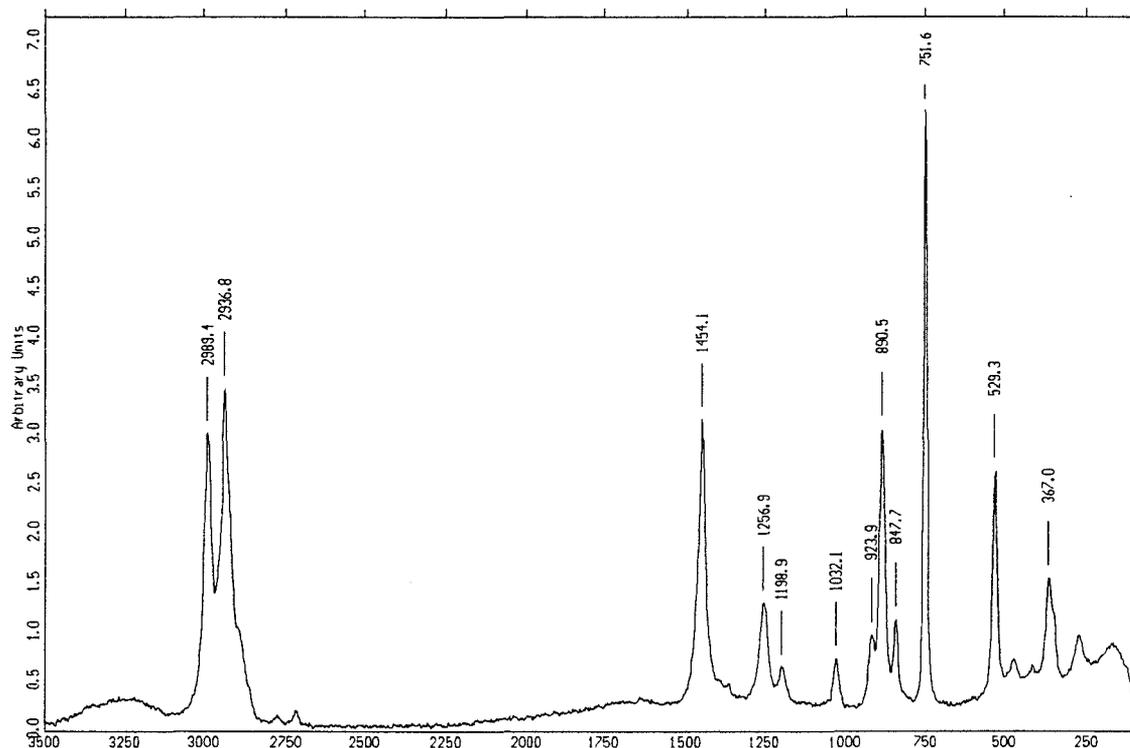
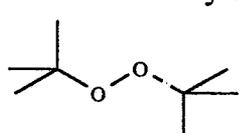
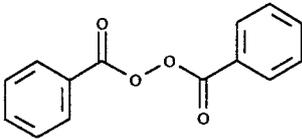
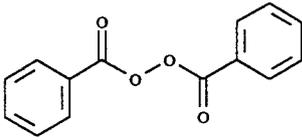
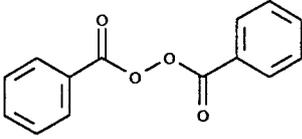
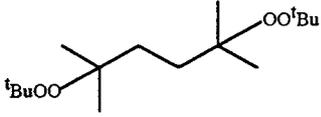
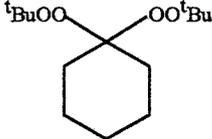
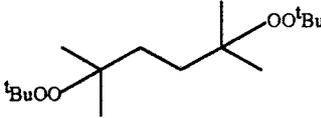


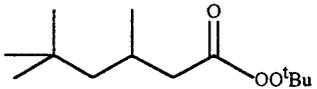
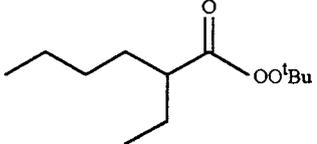
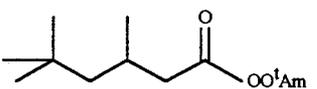
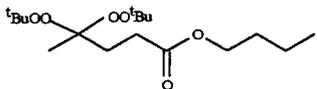
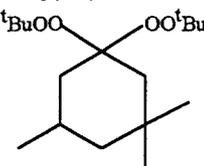
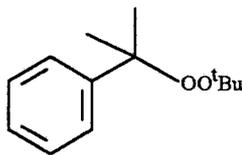
Figure 17b : Spectre Raman-TF de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle

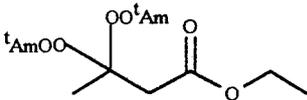
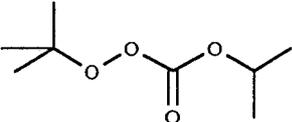
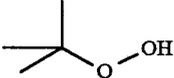
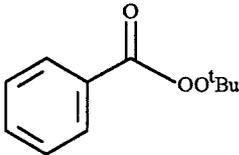
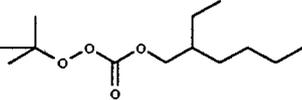
Les résultats de cette étude sont reportés pour chaque composé dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Nom, structure et commentaires sur les spectres infrarouges et Raman des peroxydes étudiés. Les vibrations indiquées en gras sont supposées n'être qu'une contribution de l'élongation peroxyde.

Molécule	Raman-commentaires	IR-commentaires
Peroxyde de di- <i>tert</i> -butyle 	865 cm⁻¹ δOOC à 516 cm ⁻¹	920 cm⁻¹ δOOC à 534 cm ⁻¹
Peroxyde de décanoyle [CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CO] ₂ O ₂	875 cm⁻¹ une seule bande carbonyle à 1794 cm ⁻¹	886 cm⁻¹ 2 bandes carbonyles séparées par 27 cm ⁻¹ à 1807 et 1776 cm ⁻¹

Peroxyde de di-lauryle $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_2\text{O}_2$	876 cm^{-1} une seule bande carbonyle à 1794 cm^{-1}	886 cm^{-1} 2 bandes carbonyles séparées par 31 cm^{-1} à 1807 et 1776 cm^{-1}
Peroxyde de benzoyle (75%, humide) 	ν_{OO} à 849 cm^{-1} une seule bande carbonyle visible à 1776 cm^{-1}	ν_{OO} à 846 cm^{-1} 2 bandes carbonyles séparées par 26 cm^{-1} à 1784 et 1758 cm^{-1}
Peroxyde de benzoyle (50% sur charge inerte) 	ν_{OO} à 847 cm^{-1} nombreuses bandes dues à la charge inerte	ν_{OO} à 846 cm^{-1} nombreuses bandes dues à la charge inerte
Peroxyde de benzoyle (gel 50%, humide) 	ν_{OO} à 847 cm^{-1} nombreuses bandes dues à la charge inerte	ν_{OO} à 846 cm^{-1} nombreuses bandes dues à la charge inerte
2,5-diméthyl-2,5,5-di- (^t butylperoxy hexane) 	866 cm^{-1}	881 cm^{-1}
2,5-diméthyl-2,5,5-di- (^t butylperoxy hexyne) 	866 cm^{-1} Elongation de la triple liaison à 2237 cm^{-1}	881 cm^{-1}
1,1-di-(^t butylperoxy) cyclohexane 	864 cm^{-1}	886 cm^{-1}
2,5-diméthyl-2,5,5-di- (^t butylperoxy hexane)  (45% sur charge inerte)	865 cm^{-1} bandes à 1087 et 714 cm^{-1} dues au carbonate de calcium de la charge inerte	Spectre de la charge inerte : carbonate de calcium et silice

<p>2,5-diméthyl-2,5,5-di- (^tbutylperoxy hexyne)</p>  <p>(45% sur charge inerte)</p>	<p>864 cm⁻¹ bandes à 1087 et 714 cm⁻¹ dues au carbonate de calcium de la charge inerte</p>	<p>Spectre de la charge inerte : carbonate de calcium et silice</p>
<p>3,5,5-triméthyl ^tbutylperoxy hexanoate</p> 	<p>859 cm⁻¹ Elongation carbonyle à 1777 cm⁻¹</p>	<p>856 cm⁻¹ Elongation carbonyle à 1777 cm⁻¹</p>
<p>^tbutyl peroxy-2-éthylhexanoate</p> 	<p>861 cm⁻¹ Elongation carbonyle à 1775 cm⁻¹</p>	<p>858 cm⁻¹ Elongation carbonyle à 1773 cm⁻¹</p>
<p>3,5,5-triméthyl ^tamylperoxy hexanoate</p> 	<p>856 cm⁻¹ Elongation carbonyle à 1778 cm⁻¹</p>	<p>852 cm⁻¹ Elongation carbonyle à 1775 cm⁻¹</p>
<p>2,2-di-(^tbutylperoxy) butane</p> 	<p>865 cm⁻¹</p>	<p>878 cm⁻¹</p>
<p>butyl 4,4-di-(^tbutylperoxy) valérate</p> 	<p>868 cm⁻¹ bandes à 1087 et 714 cm⁻¹ dues au carbonate de calcium de la charge inerte</p>	<p>Spectre de la charge inerte : carbonate de calcium et silice</p>
<p>3,5,5-triméthyl-1,1di- (^tbutylperoxy) cyclohexane</p> 	<p>849 cm⁻¹ bandes à 1087 et 714 cm⁻¹ dues au carbonate de calcium de la charge inerte</p>	<p>Spectre de la charge inerte : carbonate de calcium et silice</p>
<p>Peroxyde de ^tbutyl alpha-cumyle</p> 	<p>863 cm⁻¹</p>	<p>885 cm⁻¹</p>

éthyl 3,3-di-(^t amylperoxy) butyrate 	ν_{OO} à 868 cm^{-1}	ν_{OO} à 862 cm^{-1}
OO- ^t butyl O-isopropyl monoperoxydicarbonate 	ν_{OO} à 864 cm^{-1} 2 bandes carbonyle à 1796 et 1763 cm^{-1}	ν_{OO} à 861 cm^{-1} 2 bandes carbonyle à 1787 et 1752 cm^{-1}
Hydroperoxyde de ^t butyle 	ν_{OO} à 847 cm^{-1} δ_{OOO} à 529 cm^{-1}	ν_{OO} à 845 cm^{-1} δ_{OOO} à 526 cm^{-1}
Peroxybenzoate de ^t butyle 	ν_{OO} à 866 cm^{-1} Elongation carbonyle à 1760 cm^{-1}	ν_{OO} à 865 cm^{-1} Elongation carbonyle à 1757 cm^{-1}
OO- ^t butyl O-(2-éthylhexyl) monoperoxydicarbonate 	ν_{OO} à 862 cm^{-1} 2 bandes carbonyle à 1795 and 1764 cm^{-1}	ν_{OO} à 860 cm^{-1} 2 bandes carbonyle à 1790 and 1759 cm^{-1}

• Remarques :

- L'association des vibrations de la liaison peroxyde avec des modes de vibration du squelette carboné, ainsi que l'impossibilité de déterminer une vibration ν_{OO} pure, expliquent les différences en fréquence entre les spectres infrarouges et les spectres Raman. Ce phénomène peut également s'expliquer par l'existence, au sein de la molécule, d'une symétrie locale soumise aux règles de sélection (cf. Chapitre II).

- Certains peroxydes sont conditionnés, pour des raisons de stabilité, dispersés à hauteur de 50 à 60% dans une charge inerte. Les spectres infrarouges de ces composés sont de faible utilité dans la caractérisation de la vibration OO, car le spectre de la charge inerte masque presque totalement les autres vibrations de la molécule. Les vibrations observées sont

en accord avec la nature de cette charge : carbonate de calcium (vibrations typiques à 1464, 872 et 715 cm^{-1}) et silice (bandes à 3442, 1110 et 470 cm^{-1}) (Figure 18).

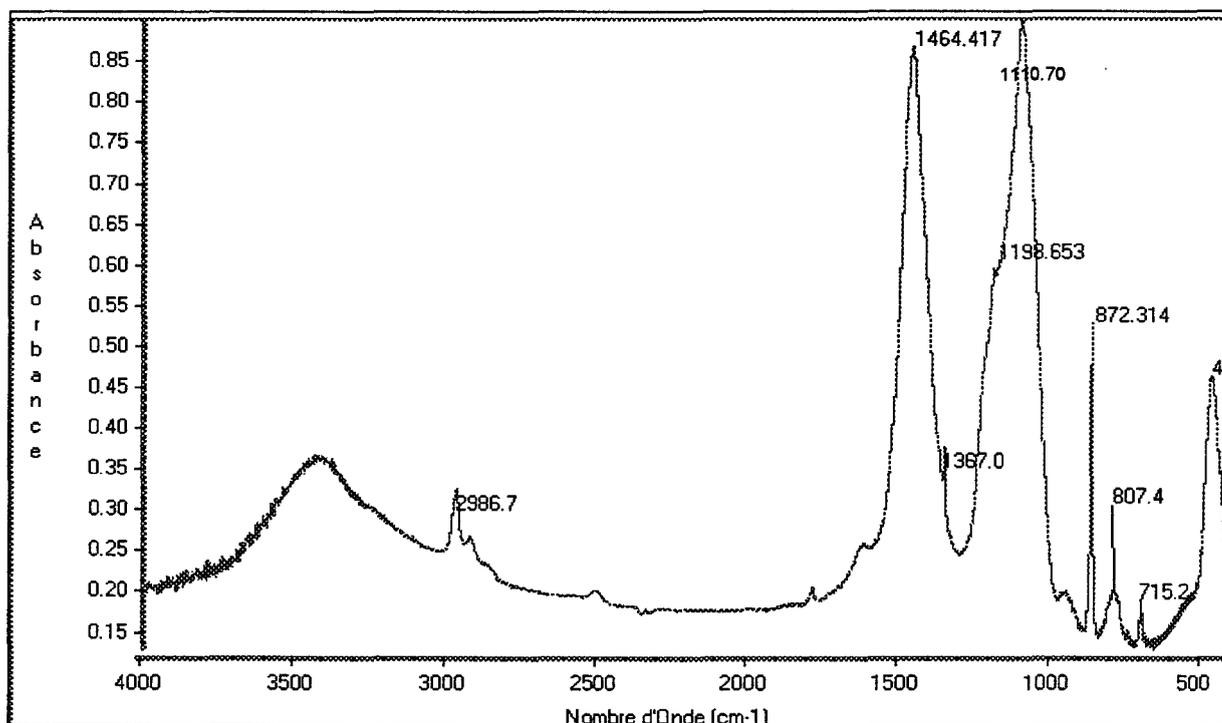


Figure 18 : Spectre IRTF du 2,5-diméthyl-2,5,5-di-(t-butylperoxy hexane), dispersion sur charge inerte

Les vibrations des autres fonctions

La présence de la vibration ν_{OO} dans un spectre n'est pas la seule manière de caractériser la fonction peroxyde. Cette fonction a une influence importante sur les vibrations des autres fonctions de la molécule. On remarque facilement ce phénomène sur les composés présentant également une fonction carbonyle, classes 2, 3 et 5.

En infrarouge, une liaison peroxyde placée directement sur le carbone porteur de la fonction carbonyle induit un déplacement vers les hautes fréquences de 30 à 40 cm^{-1} de la vibration $\nu_{\text{C=O}}$. C'est le cas pour les peroxyesters et les peroxycarbonates. En ce qui concerne les peroxydes de diacycle, la position de la vibration $\nu_{\text{C=O}}$ est inchangée mais l'écart entre les vibrations symétriques et asymétriques de la liaison C=O est réduit de moitié. De plus le profil de ce doublet est totalement différent. Ainsi, pour un anhydride, la bande la plus intense du

doublet est la vibration symétrique $\nu_s\text{CO}$; au contraire, dans le cas du peroxyde, c'est la vibration asymétrique $\nu_a\text{CO}$ qui devient la plus intense. Ce phénomène est probablement dû à la forte interaction qui existe entre la liaison insaturée $\text{C}=\text{O}$ et les doublets libres de la liaison $\text{O}-\text{O}$.

En Raman, nous observons le même déplacement en fréquence de la vibration νCO pour les peroxyesters et les peroxycarbonates. Cependant, les peroxydes de diacycle ne présentent plus un doublet mais une bande très intense pour la vibration νCO . Dans la structure de l'anhydride, la liaison $\text{C}=\text{O}$ est fortement couplée à l'atome d'oxygène central. Un oxygène supplémentaire induit une perte de couplage. Dans le même temps, le peroxyde est bien moins rigide que l'anhydride et le pont $\text{O}-\text{O}$ permet la libre rotation de la molécule autour de cette liaison. Ces deux facteurs permettent d'expliquer pourquoi nous n'observons plus de vibration symétriques et asymétriques pour les fonctions carbonyles [18].

III-3 Ce qu'il faut savoir de la fonction peroxyde en spectroscopie vibrationnelle

Cette étude, non exhaustive, de différents types de peroxydes par spectrométrie infrarouge et Raman, a montré que l'on pouvait caractériser la présence de la fonction peroxyde dans une molécule par sa vibration d'élongation $\text{O}-\text{O}$ mais également grâce à l'influence de cette fonction sur les vibrations des autres groupements fonctionnels de la molécule. Elle a également permis de déterminer un domaine d'apparition de la vibration peroxyde étroit : $845-885\text{ cm}^{-1}$ en Raman aussi bien qu'en infrarouge. La précision des déterminations effectuées constitue un progrès notable par rapport à ce que l'on trouvait dans la littérature. Ce qu'il convient de retenir sur la position de la vibration νOO suivant la structure du peroxyde est consigné dans le Tableau 4. Les diverses influences de la fonction peroxyde sur les autres vibrations sont rapportées dans le Tableau 5.

Ces résultats vont nous permettre de passer à l'étude de systèmes réactionnels plus complexes. Nous serons en mesure d'apporter des informations structurales sur des intermédiaires non-isolables comportant la fonction peroxyde qui interviennent dans des mécanismes d'oxydation par exemple (quinones, nitriles, alcènes), en supposant évidemment qu'ils apparaissent en concentration suffisante pour être détectés.

Tableau 4 : Position de la vibration d'élongation de la liaison O-O par spectrométrie infrarouge et Raman

Structure du peroxyde	Raman	IR
Peroxyéthers and Peroxydes d'alkylidene $\begin{array}{c} \text{ROOR} \\ \text{R}'\text{OO} \quad \text{OO}\text{R}' \\ \text{R} \quad \quad \text{R} \end{array}$	864 à 868 cm^{-1}	862 à 886 cm^{-1}
Peroxyesters $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OO}\text{R}' \end{array}$	861 à 866 cm^{-1}	858 à 865 cm^{-1}
Peroxycarbonates $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{OO}\text{R}' \end{array}$	860 à 864 cm^{-1}	860 cm^{-1}
Hydroperoxydes ROOH	846 cm^{-1}	845 cm^{-1}
Peroxydes de diacyde aliphatiques $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	875 cm^{-1}	886 cm^{-1}
Peroxydes de diacyde aromatiques $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-\text{Ar} \end{array}$	847 cm^{-1}	846 cm^{-1}

Tableau 5 : Vibrations de la fonction carbonyle en IRTF (cm^{-1})
 (valeurs obtenues dans [7] pour les espèces non peroxygénées)

Esters	Peroxyesters
aliphatiques 1730-1740 aromatiques 1720	aliphatiques 1770-1780 aromatiques 1760
Carbonates	Peroxycarbonates
1750-1760	1790
Anhydrides (2 bandes)	Peroxydes de diacycle (2 bandes)
aliphatiques 1760 et 1820 ($\Delta=60$) aromatiques 1720 et 1775 ($\Delta=55$)	aliphatiques 1775 et 1805 ($\Delta=30$) aromatiques 1755 et 1780 ($\Delta=25$)

Cette étude a également montré la grande efficacité de la spectrométrie Raman-TF pour l'analyse des composés peroxydés. Elle ne nécessite aucun échantillonnage particulier qui consommerait du temps ou qui aboutirait à la destruction de l'espèce étudiée. Les spectres enregistrés, même à faible puissance, sont d'une excellente qualité tant en termes de ligne de base que de rapport signal/bruit. De plus, les informations structurales les plus intéressantes sur la fonction peroxyde sont obtenues en Raman-TF.

La spectrométrie Raman-TF semble donc être la technique la plus adaptée à la caractérisation de la vibration ν_{OO} .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.P. SCHIRMANN, S.Y. DELAVARENNE,
Hydrogen peroxide in organic chemistry, Edition et documentation industrielle (1979)
- [2] C.S. SHEPPARD, O.L. MAGELI,
Peroxides and peroxy compounds organic,
Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol 17
Wiley Interscience, New York (1982)
- [3] G.J. MINKOFF, *Faraday Discuss. Chem. Soc* 9, 320 (1950)
- [4] O.D. SHREVE, E.I. HEETHER, H.B. KNIGHT, D. SWERN, *Anal. Chem.* 23, 280
(1951)
- [5] H.R. WILLIAMS, H.S. MOSHER, *Anal. Chem.* 27 (4), 517 (1955)
- [6] M. MONHAUPT, H. HAGEMANN, J.P. PERLER, H. BILL, J. BOUKOUVALAS, J.C.
ROSSIER, C.W. JEFFORD,
Helv. Chim. Acta 71 (5), 992 (1988)
- [7] L.J. BELLAMY, *The Infrared spectra of complex molecules*, 3rd ed., Wiley, New York,
pp135 and 146 (1975)
- [8] B. WOJTKOWIAK, M. CHABANEL, *Spectrochimie moléculaire*, Technique et
documentation (1977)
- [9] D.C. NOLLER, D.J. BOLTON, *Anal. Chem.* 35 (7), 887 (1963)
- [10] *Half Life* software Elf-Atochem North America Inc, Philadelphia (1994)

- [11] K. NAKAMOTO,
Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination compounds
Wiley Interscience, 4th ed., 310 (1986)
- [12] C.S. SHEPPARD, O.L. MAGELI,
Inorganic peroxides
Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Vol 17
Wiley Interscience, New York (1982)
- [13] J.C. EVANS, *Chem. Comm.* 682 (1969)
- [14] K.O. CHRISTIE, *Spectrochimica Acta* 27A, 463 (1971)
- [15] U.F. KOVALEV, L.A. OZOLIN, M.G. VORONKOV, L.A. CHAGAM,
Ousp. Fiz. Naouk. 27, 301 (1967)
- [16] D.C. MacKEAN, J.L. DUNCAN, R.K.M. RAY, *Spectrochimica Acta* 23A, 605 (1967)
- [17] I.P. ZYAT'KOV, A.V.L. PITSVICH, D.I. SAGAIDAK,
Z. Prikl. Spektrosk. 49 (2), 271 (1988)
- [18] C. FAYAT, A. FOUCAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (10), 3747 (1971)

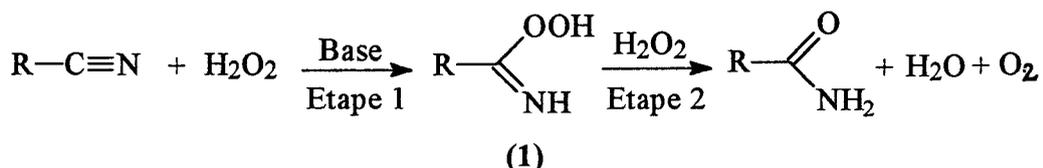
CHAPITRE IV :

**ACTIVATION DE L'EAU OXYGENEE PAR
LES NITRILES**

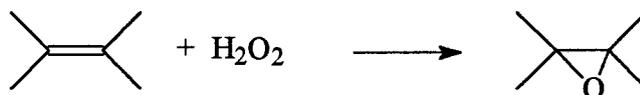
CHAPITRE IV :

ACTIVATION DE L'EAU OXYGENEE PAR LES NITRILES

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle, la réaction de RADZISZEWSKI est connue comme une des méthodes de synthèse des amides :



Mais la première étape de ce mécanisme est également considérée comme une activation du pouvoir oxydant de H₂O₂. En effet, dans de nombreuses réactions de chimie organique comme l'époxydation de certains alcènes ou la synthèse de l'hydrazine, l'eau oxygénée seule n'est pas assez réactive. La réaction suivante ne se produit pas :



Pourtant, en présence d'un nitrile, l'époxyde est obtenu avec un excellent rendement. C'est pourquoi on suppose la formation *in situ* d'une espèce intermédiaire hautement réactive (1). Elle comprend à la fois la fonction imine -C=NH et la fonction hydroperoxyde -OOH, et peut donc être appelée **acide peroxycarboximidique**. Cette espèce, si elle existe, montrerait une réactivité telle, qu'elle ne pourrait être isolée ni physiquement, ni chimiquement. Bien que la réactivité du couple H₂O₂/nitrile ne peut être mise en doute, l'existence effective de l'intermédiaire (1) n'a, à ce jour, jamais été démontrée.

Dans ce chapitre, nous allons expliquer la méthodologie que nous avons employée pour étudier la première étape de la réaction de RADZISZEWSKI sur le benzonitrile et l'acétonitrile. Nous montrerons comment, par les techniques de spectroscopie vibrationnelle IRTF et Raman-TF, nous avons pu mettre en évidence la formation de l'espèce (1) dérivée du benzonitrile et de l'acétonitrile. Nous expliquerons également comment nous avons extrait les spectres Raman de ces intermédiaires par le logiciel SIMPLISMA, et comment nous les avons interprétés après une étude structurale et vibrationnelle par modélisation moléculaire.

IV-1 Matériel spectroscopique et conditions opératoires utilisés

IV-1-1 Elaboration d'un matériel analytique adéquat

La réaction que nous allons étudier est rapide, exothermique et produit un dégagement gazeux important. Les réactifs utilisés sont agressifs (eau oxygénée et soude) et toxiques (nitriles). De plus, les conditions d'analyse doivent être telles que l'on puisse travailler *in situ* le spectromètre afin de minimiser le temps d'acquisition des données spectroscopiques. Il convient donc de concevoir un matériel adapté à cette étude et à chacune des techniques spectroscopiques.

Analyse par spectrométrie Raman à transformée de Fourier

L'analyse de liquides dans le spectromètre BRUKER IFS 88 équipé de l'accessoire Raman-TF FRA 106 s'effectue en général dans une cuve parallélépipédique en quartz QX de dimensions 50mm x 10 mm x t, où t représente le trajet optique. La valeur de t est variable de 1 à 10 mm. Les dimensions de ces cuves sont trop petites pour permettre l'étude d'une réaction chimique *in situ*. En effet, leur volume interne nous obligerait à travailler avec de faibles quantités des réactifs de départ, ce qui ne permettrait pas de visualiser les intermédiaires réactionnels dont la concentration serait alors trop faible pour être détectée. Nous avons donc conçu une cuve particulière pour notre étude, Figure 19, le matériau utilisé étant toujours du quartz QX.

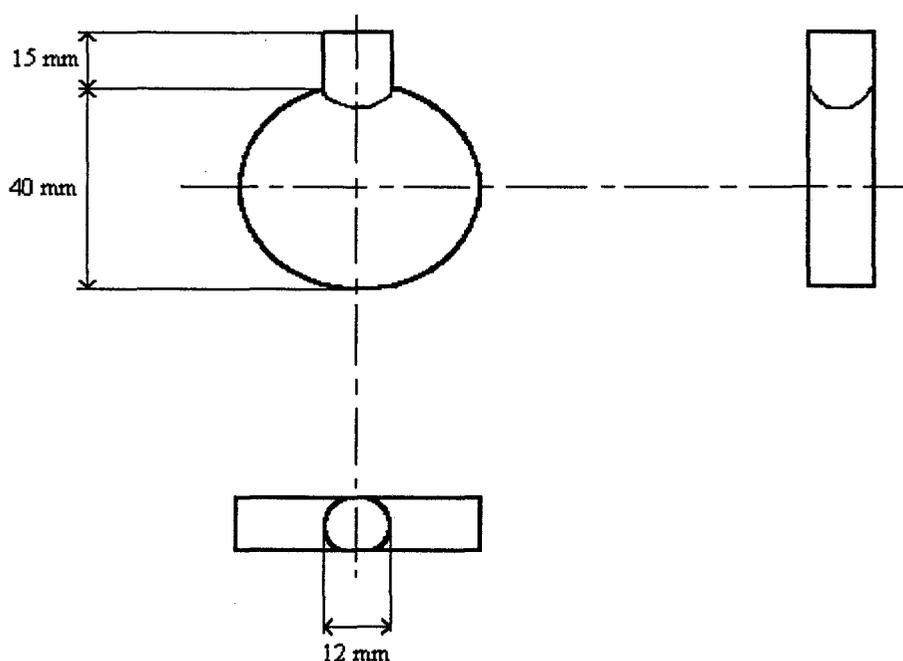


Figure 19 : Description de la cuve pour analyse en Raman-TF

Cette cuve est adaptée au compartiment échantillon puisqu'elle y tient en position verticale et permet l'introduction facile et rapide des réactifs. Son col permettra de boucher la cuve avec un bouchon à jupe rabattable ou avec du parafilm afin d'éviter l'évaporation des nitriles.

Le suivi de la réaction sera effectué grâce à l'acquisition de spectres (100 scans par spectre) toutes les trois minutes à partir de la mise en présence des réactifs, pendant 1 heure avec une puissance laser de 600 mW focalisée et une résolution de 4 cm^{-1} .

Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La réaction d'activation de l'eau oxygénée par les nitriles s'effectue en présence de soude, dans le méthanol. La forte absorption IR des réactifs de départ nous obligera à utiliser la technique de Réflexion Totale Atténuée (ATR). En effet, quelle que soit la concentration de ces réactifs dans le mélange réactionnel, on observe toujours une saturation du signal dans la zone des vibrations d'élongation OH lorsque l'on travaille en transmission. L'ATR permettra d'éliminer le phénomène de saturation. Les cristaux pour l'ATR les plus courants sont des cristaux de séléniure de zinc (ZnSe) dont les faces d'entrée et de sortie sont biseautées avec un angle de 45° . Nous avons effectué des essais de résistance chimique du ZnSe vis-à-vis du mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$. Le cristal s'opacifie complètement au contact de l'eau oxygénée et devient imperméable au rayonnement IR. Ce matériau n'est donc pas compatible avec notre étude. Deux autres matériaux sont envisageables pour l'ATR : le germanium et le silicium. Le germanium, insensible à H_2O_2 seule, réagit néanmoins avec le mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ pour former un précipité blanc qui se révèle être du peroxyde de germanium GeO_2 . Cette espèce très stable ne peut être détruite et, après trois immersions de 10 minutes dans le mélange, le métal est attaqué en profondeur. La surface du cristal est altérée et ne peut être régénérée. Nous avons donc abandonné le germanium pour notre étude. Le silicium semble inerte vis-à-vis du milieu réactionnel étudié, nous choisirons donc ce matériau. Un autre problème se pose cependant, celui de la profondeur de pénétration à l'intérieur de l'échantillon. En effet, l'indice de réfraction de Si est supérieur à celui de ZnSe, ce qui implique que la profondeur de pénétration d_p (cf. Chapitre II) pour une longueur d'onde donnée sera plus faible dans le cas du silicium. Sur le tableau suivant sont consignés les indices, les angles critiques et les profondeurs de pénétration de ZnSe, Ge et Si.

Tableau 6 : Profondeur de pénétration des différents cristaux d'ATR en fonction de l'angle d'entrée du cristal

Matériau	Indice	Angle critique θ_c (en degrés)	d_p à 45°	d_p à 35°	d_p à 30°
ZnSe	2.4	38.7	0.20 λ	-	-
Ge	4.0	22.0	0.07 λ	0.09 λ	0.12 λ
Si	3.4	26.2	0.09 λ	0.13 λ	0.20 λ

Comme on peut le constater sur ce tableau, il faut utiliser un cristal de Si bizaute à 30° pour obtenir la même d_p que pour le cristal de ZnSe usuel. Mais cet angle est très proche de l'angle critique du cristal de silicium, un tel cristal ne peut pas être fabriqué. Notre choix s'est donc fixé sur un cristal de Si avec un angle d'entrée de 35° et 10 réflexions internes.

Il convient également de signaler que le silicium n'est pas totalement transparent aux infrarouges dans le domaine 4000-400 cm^{-1} . En effet, ce matériau présente une forte absorption à 1490 cm^{-1} qui sature le signal. L'utilisation d'un tel cristal limitera donc notre étude au domaine 4000-1500 cm^{-1} .

La réaction sera effectuée dans un erlenmeyer et le suivi réactionnel sera assuré par l'analyse de 200 μl de mélange déposés toutes les trois minutes sur le cristal. La référence utilisée sera le mélange nitrile/méthanol. Afin de limiter les contributions du CO_2 et de la vapeur d'eau atmosphériques, une purge de 2 minutes sera effectuée avant chaque acquisition. Les spectres de 100 scans chacun seront enregistrés à une résolution de 4 cm^{-1} .

IV-1-2 Détermination des conditions opératoires optimales

Comme nous l'avons vu au Chapitre I, l'activation de l'eau oxygénée par les nitriles s'effectue en milieu basique. C'est en effet la forme déprotonnée de H_2O_2 , l'ion perhydroxyle HOO^- , qui attaque la triple liaison du nitrile pour former l'imine correspondante. Afin d'assurer cette réaction, il convient de choisir un solvant dans lequel la phase organique et la phase aqueuse seront miscibles. Nous avons choisi le méthanol après avoir vérifié qu'il ne réagissait pas avec H_2O_2 . Nous avons également vu que les bases décomposent l'eau oxygénée en H_2O et O_2 . Ces mêmes bases servent également à détruire les peroxydes (cf. Chapitre III). Il faut donc

déterminer la base et sa concentration afin de favoriser la formation de HOO^- et d'éviter la destruction de l'espèce peroxydée intermédiaire (dans l'hypothèse, bien sûr, où elle se forme). Enfin, il faut tenir compte de la deuxième étape de la réaction de RADZISZEWSKI. Cette réaction est consécutive à la formation de l'acide peroxy-carboximidique, et dans le cas de notre étude, elle peut être considérée comme compétitive. Cette deuxième étape se produit lorsqu'il reste un excès de H_2O_2 dans le mélange réactionnel. Les molécules d'eau oxygénée résiduelles réagiront avec l'intermédiaire pour conduire à l'amide correspondante. La concentration en base devra donc être suffisante pour que la conversion de H_2O_2 en HOO^- soit la plus totale possible.

Nous avons choisi la soude comme base car elle est facile d'utilisation et n'interférera pas, du point de vue vibrationnel, avec les autres espèces. Nous nous plaçons dans le cas d'une stoechiométrie 1:1 en nitrile et en eau oxygénée. On mélange dans un premier temps H_2O_2 et NaOH ; on peut suivre la formation de l'ion HOO^- en Raman; en effet l'élongation O-O de H_2O_2 est présente à 876 cm^{-1} alors que l'on observe la νOO de HOO^- à 848 cm^{-1} . On ajoute ensuite le mélange à une solution de nitrile dans le méthanol. On peut suivre la consommation du nitrile par la même technique en observant l'intensité relative de la vibration νCN à 2226 cm^{-1} pour le benzonitrile et 2256 cm^{-1} pour l'acétonitrile. Sur le tableau suivant sont rapportées les observations que l'on a pu faire selon la concentration en NaOH dans le milieu.

Tableau 7 : Influence de la concentration en soude sur la réaction entre H_2O_2 et les nitriles

Nombre de moles de NaOH (mmol)	Influence sur H_2O_2	Réaction du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ sur le nitrile
0	aucune	aucune
2.5	HOO^- et H_2O_2	diminution de νCN
5	HOO^-	diminution de νCN
7.5	HOO^- faible	diminution de νCN , très faible
10	destruction H_2O_2	aucune

Nous allons donc nous placer dans le cas d'une stoechiométrie 1:1:1 en chacun des réactifs. Les conditions opératoires utilisées sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Conditions opératoires de l'étude

Réactif	Volume (ml)	Nombre de moles
Benzonitrile / Acétonitrile	0.25 / 0.23	2.5 mmol
H ₂ O ₂ 30%	0.28	2.5 mmol
NaOH 10%	1	2.5 mmol
Méthanol	1.4	

IV-2 Analyse des spectres obtenus lors de la réaction de l'eau oxygénée sur le benzonitrile

Afin de simplifier l'écriture et d'améliorer la lisibilité du texte nous appellerons l'acide peroxybenzimidique par l'abréviation PIMIC. La structure aromatique des composés étudiés nous oblige à utiliser la notation de WILSON [1] pour la dénomination des modes de vibration du cycle benzénique. Sur le Tableau 9 sont rappelées ces différentes notations pour les modes normaux des benzènes mono-substitués.

IV-2-1 Par spectrométrie Raman à transformée de Fourier

Notre analyse a essentiellement porté sur le domaine spectral allant de 2500 à 100 cm⁻¹. Ce choix a été motivé par le fait que les vibrations les plus intenses dans la région 3500-2500 cm⁻¹ des spectres sont celles des élongations des CH₃ du méthanol. Les vibrations NH et OH de la fonction imine et de la fonction hydroperoxyde de l'intermédiaire PIMIC, s'il se forme, sont supposées faibles en Raman et sont certainement masquées par les vibrations dues à la fonction alcool du méthanol. Nous n'observons qu'une bande très large et d'intensité faible centrée sur 3200 cm⁻¹.

Tableau 9 : Notations de WILSON pour les benzènes mono-substitués

Notation de WILSON	Description de la vibration	Domaine d'apparition (cm^{-1})
1	νCX	650-830
2	νCH	3035-3085
3	βCH	1270-1335
4	δCC	675-715
5	γCH	960-1000
6a	αCCC	305-530
6b	αCCC	610-630
7a	νCH	3000-3045
7b	νCH	3020-3070
8a	νCC	1590-1620
8b	νCC	1570-1600
9a	βCH	1155-1195
9b	βCH	1135-1170
10a	γCH	810-875
10b	γCH	865-940
11	γCH	725-840
12	αCCC	990-1010
13	νCH	3055-3105
14	νCC	1300-1345
15	βCH	1060-1095
16a	δCC	395-430
16b	δCC	140-245
17a	γCH	935-985
17b	γCX	420-600
18a	βCH	995-1045
18b	βCX	200-410
19a	νCC	1475-1520
19b	νCC	1405-1470
20a	νCX	1100-1295
20b	νCH	3015-3075

avec α : vibration de déformation d'angle; β : vibration de déformation du cycle dans le plan;
 γ : vibration de déformation du cycle hors du plan; ν : vibration d'élongation; δ : vibration de
déformation

Les trois espèces que l'on peut rencontrer lors de cette réaction ont des structures très voisines et on s'attend à avoir de nombreuses bandes communes, notamment en ce qui concerne les vibrations du cycle aromatique. Notre analyse sera donc basée sur une comparaison systématique du benzonitrile de départ, du mélange réactionnel et de la benzamide finale afin de visualiser la présence de bandes nouvelles ou le déplacement de certaines bandes (Figure 20). Nous pourrons également, par ce moyen, donner un début d'interprétation de certaines vibrations nouvelles.

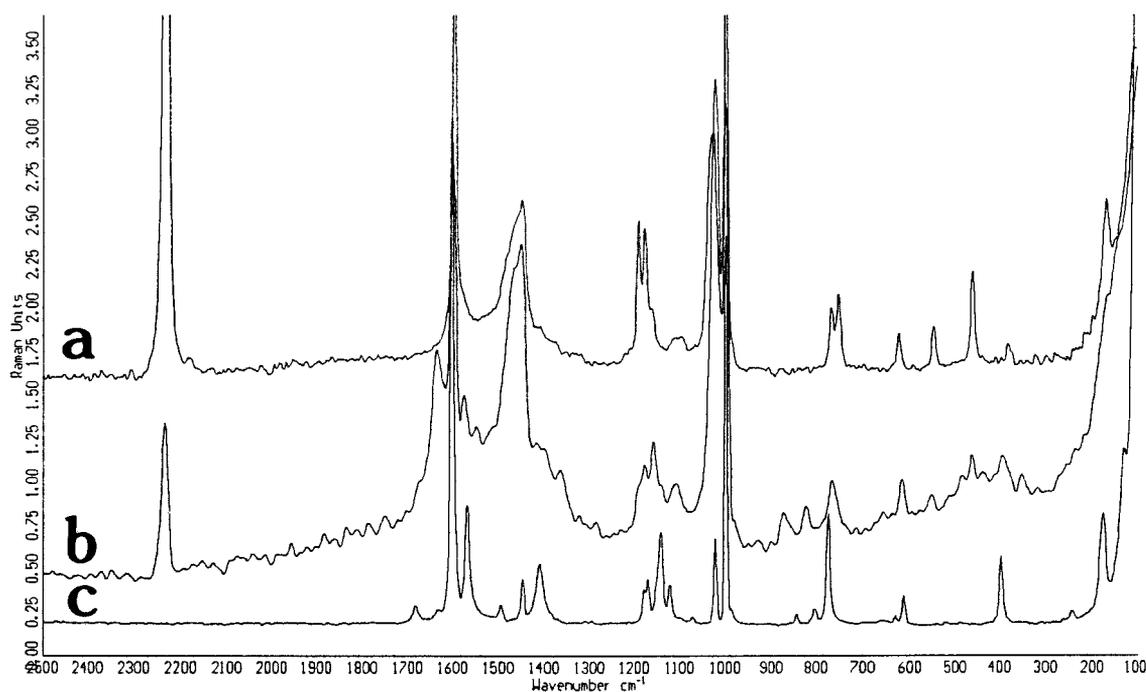


Figure 20 : Spectres de a) benzonitrile, b) mélange réactionnel, c) benzamide sur la totalité du domaine spectral

Domaine spectral de 2500 à 1800 cm⁻¹

Dans cette région nous n'avons observé qu'une seule vibration significative à 2226 cm⁻¹ correspondant à l'élongation de la fonction nitrile du réactif de départ. Sur le spectre du mélange réactionnel l'intensité relative de cette bande a nettement diminué, ce qui implique que la réaction a bien eu lieu.

Domaine spectral de 1800 à 1500 cm^{-1}

Sur la Figure 21, on remarque que le spectre du mélange réactionnel présente trois nouvelles vibrations : 1639, 1602 et 1578 cm^{-1} qui sont absentes des spectres des deux autres composés.

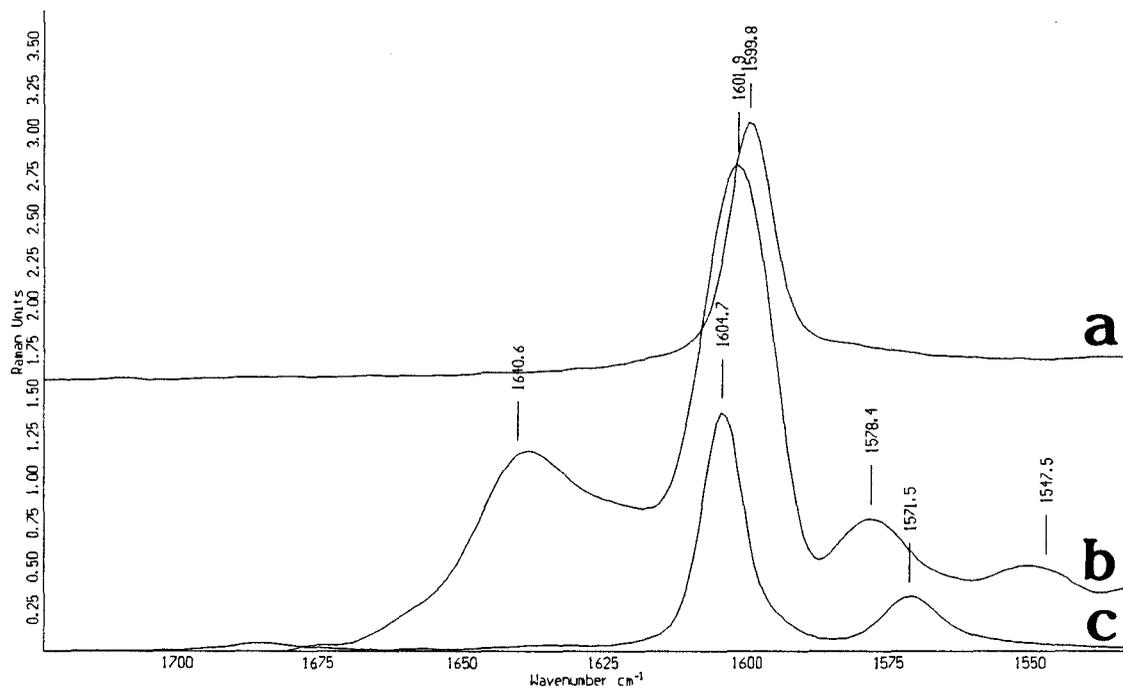


Figure 21 : Spectres de a) benzonitrile, b) mélange réactionnel, c) benzamide dans la région 1800-1500 cm^{-1}

Nous attribuons la bande à 1639 cm^{-1} à l'élongation de la fonction imine du PIMIC. Pour aboutir à cette conclusion, nous nous appuyons sur la littérature et sur l'étude des peroxydes de référence effectuée Chapitre III. En effet, la littérature [2] donne $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ à 1615 cm^{-1} pour un imino-ester aromatique. Or nous avons vu au chapitre précédent que la présence d'une fonction peroxyde en α d'un carbonyle augmente la vibration de celui-ci de 30 à 40 cm^{-1} , ce qui porterait la $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ d'un imino-peroxyde à 1635-1655 cm^{-1} . De plus, cette vibration ne peut être confondue avec la $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ de la benzamide qui apparaît à 1686 cm^{-1} ; il s'agit donc bien d'une bande nouvelle qui semble caractéristique de l'association $\{\text{C}=\text{N}/\text{OOH}\}$. Dans cette zone, on trouve également les modes normaux 8a et 8b du cycle benzénique des trois composés en présence. Ainsi, l'évolution de la structure des espèces au cours de la réaction est visible grâce au déplacement de la 8a de 1600 cm^{-1} (benzonitrile) à 1602 cm^{-1} (PIMIC) et 1605 cm^{-1} (benzamide) [3]. Enfin, le mode normal 8b, absent du spectre du nitrile, apparaît à 1578 cm^{-1} pour l'intermédiaire contre 1572 cm^{-1} pour la benzamide.

Domaine spectral de 1200 à 900 cm^{-1}

Cette région est également d'une grande importance pour la caractérisation de la nouvelle espèce formée, comme le montre la Figure 22

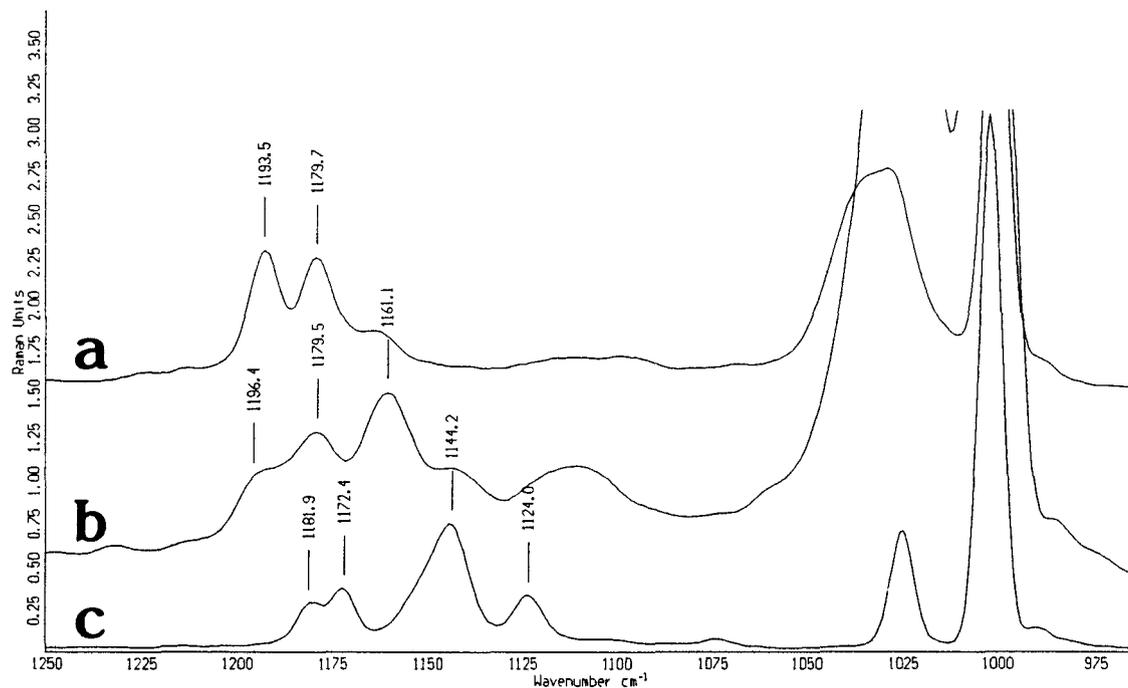


Figure 22 : Spectres de a) benzonitrile, b) mélange réactionnel, c) benzamide dans la région 1200-900 cm^{-1}

Ces spectres nous indiquent encore une fois la formation d'un nouveau composé puisque l'on voit apparaître une vibration particulière à 1161 cm^{-1} . Nous observons également la diminution de l'intensité relative de la bande à 1193 cm^{-1} en passant du spectre du benzonitrile à celui du mélange réactionnel. Cette vibration a été attribuée par GREEN [4] au mode 9b du benzonitrile, vibration qu'il qualifie de « hautement sensible à la substitution ». Etant donné que nous retrouvons ce même mode à 1145 cm^{-1} dans le spectre de la benzamide, nous attribuerons la bande à 1161 cm^{-1} au mode 9b du PIMIC. La faible contribution de la bande pointée vers 1196 cm^{-1} dans le spectre du mélange provient certainement du nitrile encore présent en solution au moment de l'enregistrement du spectre. Nous pouvons confirmer encore l'hypothèse de la formation d'un nouveau composé de structure benzénique mono-substituée en remarquant la présence à 1180 cm^{-1} du mode 9a du cycle. L'intensité de cette vibration est

inchangée en passant du spectre a) au spectre b), ce qui suppose qu'elle appartient à la fois au produit de départ et au produit formé. En effet, si elle était spécifique du nitrile, elle diminuerait jusqu'à disparaître totalement au cours de la réaction. Le fait que sa position soit inchangée quelle que soit l'espèce considérée peut s'expliquer par le fait que cette vibration n'est pas affectée par la substitution et correspond toujours au mode e_{2g} dépolarisé du benzène. Entre 1100 et 900 cm^{-1} , les bandes intenses du solvant ne nous permettent pas de visualiser les vibrations propres au benzonitrile ou à l'intermédiaire réactionnel.

Domaine spectral de 900 à 700 cm^{-1}

Cette région est la dernière zone importante pour la caractérisation du PIMIC. En effet, comme nous l'avons vu dans le Chapitre III, c'est là que l'on devrait observer les vibrations ν_{OO} caractéristiques des espèces peroxydées.

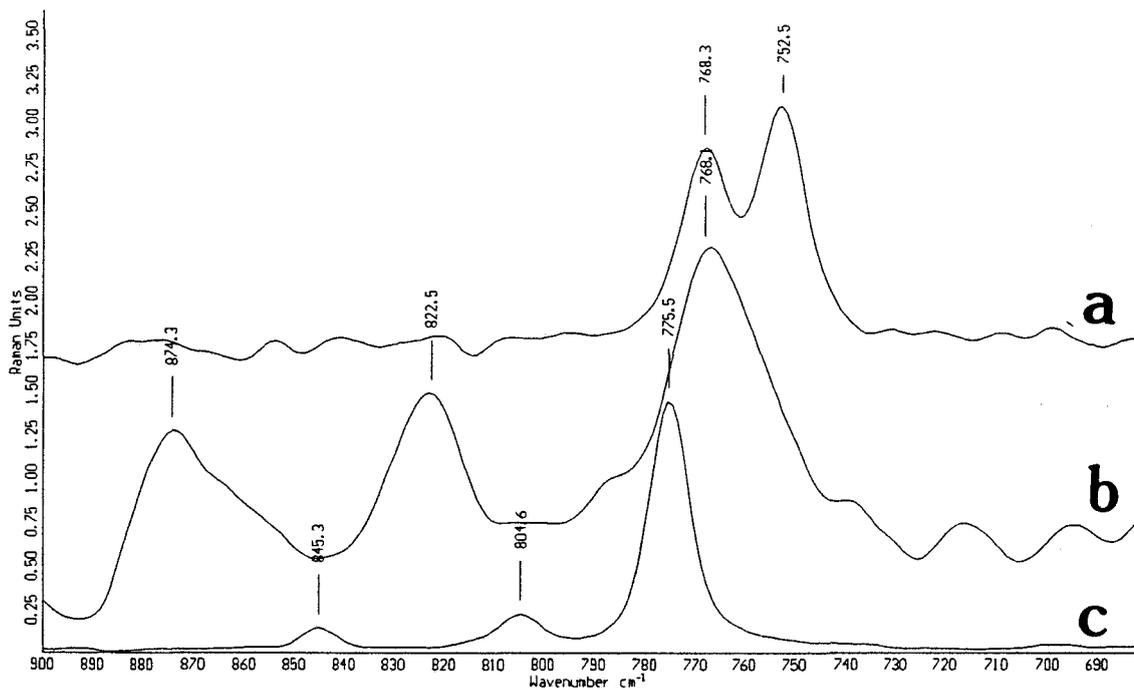


Figure 23 : Spectres de a) benzonitrile, b) mélange réactionnel, c) benzamide dans la région 900-700 cm^{-1}

Nous remarquons sur le spectre du mélange réactionnel deux nouvelles vibrations à 874 et 823 cm^{-1} qui sont totalement absentes des spectres du réactif de départ et du produit final. Nous pouvons attribuer la bande à 874 cm^{-1} à l'élongation de la fonction peroxyde, en accord avec les attributions effectuées au chapitre précédent pour l'hydroperoxyde de *tert*-butyle et le perbenzoate de *tert*-butyle. L'épaule que l'on observe sur cette bande à 848 cm^{-1} correspond à l'élongation OO de l'ion perhydroxyle encore présent en solution au moment de l'enregistrement du spectre ($t=4$ min). Cet épaule disparaît sur les spectres enregistrés ensuite à partir de $t=6$ min, conjointement à la consommation de l'ion HOO^{\cdot} . Pour la bande à 823 cm^{-1} , nous ne pouvons, pour l'instant, pas proposer d'attribution. Nous pouvons seulement affirmer qu'elle est typique de l'espèce intermédiaire formée et qu'elle caractérise donc soit la fonction peroxyde, soit la fonction imine. Les calculs de modélisation moléculaire que nous effectuerons par la suite nous permettront de lever l'incertitude sur cette vibration. Une autre preuve de l'évolution de la réaction vers la formation d'une nouvelle espèce est donnée par la diminution progressive de la bande à 753 cm^{-1} . Cette vibration est attribuée par GREEN [4] à la combinaison d'un mode fondamental b2 et d'un mode fondamental a1 du cycle aromatique du benzonitrile. Ce mode, comme le mode 9b, est sensible à la substitution du cycle au point qu'il est en général déplacé, et très souvent absent, des spectres d'autres dérivés du benzène. La région 700-100 cm^{-1} ne nous a pas fourni d'informations intéressantes sur l'évolution de la réaction ou sur la structure de la nouvelle espèce formée.

Afin de confirmer que toutes les vibrations mentionnées ci-dessus appartiennent à une seule et même espèce, nous avons vérifié qu'elles suivent la même évolution au cours du temps, c'est-à-dire qu'elles apparaissent, croissent et disparaissent aux mêmes moments. Sur la Figure 24 sont représentés 4 spectres enregistrés les uns à la suite des autres. Les fréquences attribuées au PIMIC sont repérées par des astérisques. On remarque qu'elles décroissent à la même vitesse jusqu'à disparaître totalement sur le spectre n°4.

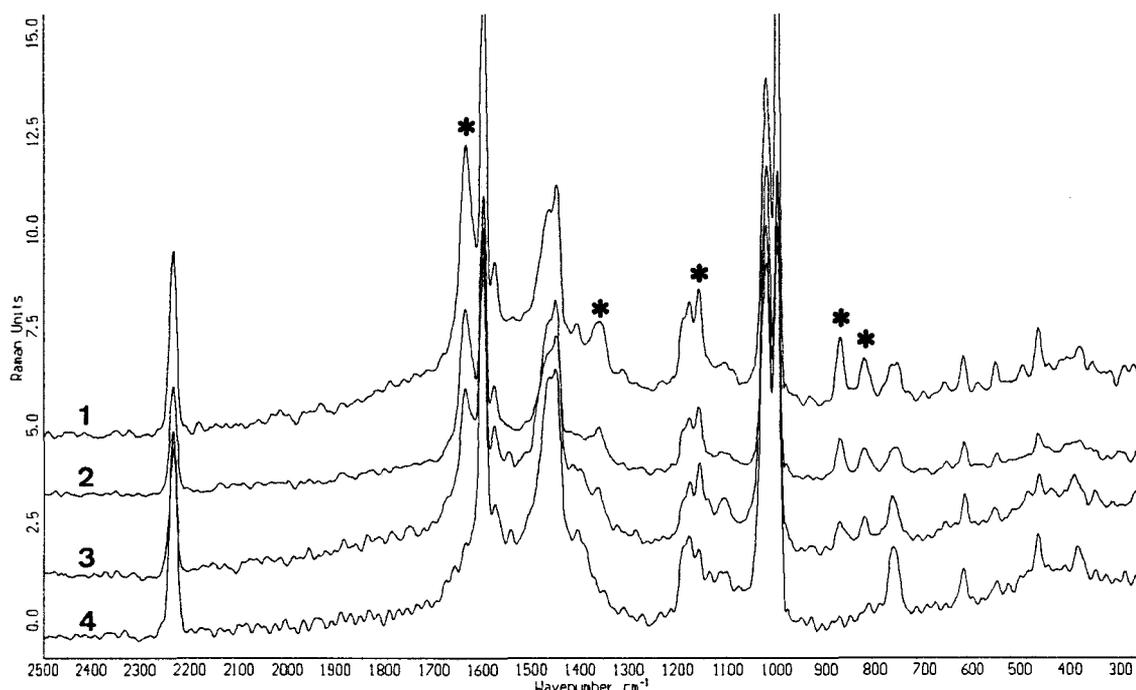


Figure 24 : Spectres du mélange réactionnel dans l'ordre chronologique de leur acquisition.

1) $t=3$ min, 2) $t=6$ min, 3) $t=9$ min, 4) $t=12$ min

Nous sommes donc bien en présence d'une espèce unique dont les vibrations correspondent à une structure de type acide peroxy-carboximidique.

IV-2-2 Par spectrométrie IRTF

Les spectres IRTF ont été enregistrés sur le domaine $4000-1500\text{ cm}^{-1}$, mais nous nous sommes particulièrement intéressés au domaine d'apparition des élongations OH et NH, de 4000 à 3000 cm^{-1} . En effet, le peu d'informations que l'on peut recueillir de 3000 à 1500 cm^{-1} sont redondantes avec celles obtenues en Raman-TF et d'une qualité beaucoup plus faible. En revanche, l'ATR nous donne accès à des vibrations exclues en Raman dans la zone $4000-3000\text{ cm}^{-1}$. Les spectres de la Figure 25 sont dominés par le profil très large des vibrations νOH de l'eau, de l'ion HOO^- et du méthanol, il est donc inutile d'espérer visualiser la formation de la liaison OOH de l'hydroperoxyde. Pourtant, entre 6 et 9 minutes de réaction, nous observons l'apparition de bandes nouvelles à 3440 , 3384 , 3338 , 3269 et 3207 cm^{-1} . Nous remarquons également la formation d'un précipité blanc à la surface du cristal qui, après avoir été isolé, se

révèle être de la benzamide. Nous pouvons attribuer, d'après la littérature [5] et en remarquant la possibilité d'une liaison hydrogène entre le H de l'imine et le plus lointain des O du peroxyde, la bande à 3440 cm^{-1} au mode νNH (libre) et la vibration à 3269 cm^{-1} au mode νNH (lié) du PIMIC. Ces deux vibrations disparaissent au cours du temps au profit des bandes caractéristiques de l'amide. Nous pouvons sans ambiguïté attribuer les bandes à 3384 et 3338 cm^{-1} à l'élongation asymétrique et la bande à 3207 cm^{-1} à l'élongation symétrique de la fonction amine primaire $-\text{NH}_2$ de la benzamide. La présence du produit final de la réaction de RADZISZEWSKI après 6 minutes lors de l'analyse par IRTF alors qu'elle n'est obtenue qu'au bout de 18 minutes dans la cellule Raman est certainement due au fait que le cristal de silicium catalyse la réaction. En effet, comme nous l'avons décrit au Chapitre I, les métaux accélèrent la décomposition de H_2O_2 et augmentent la vitesse de la plupart des réactions faisant intervenir des peroxydes.

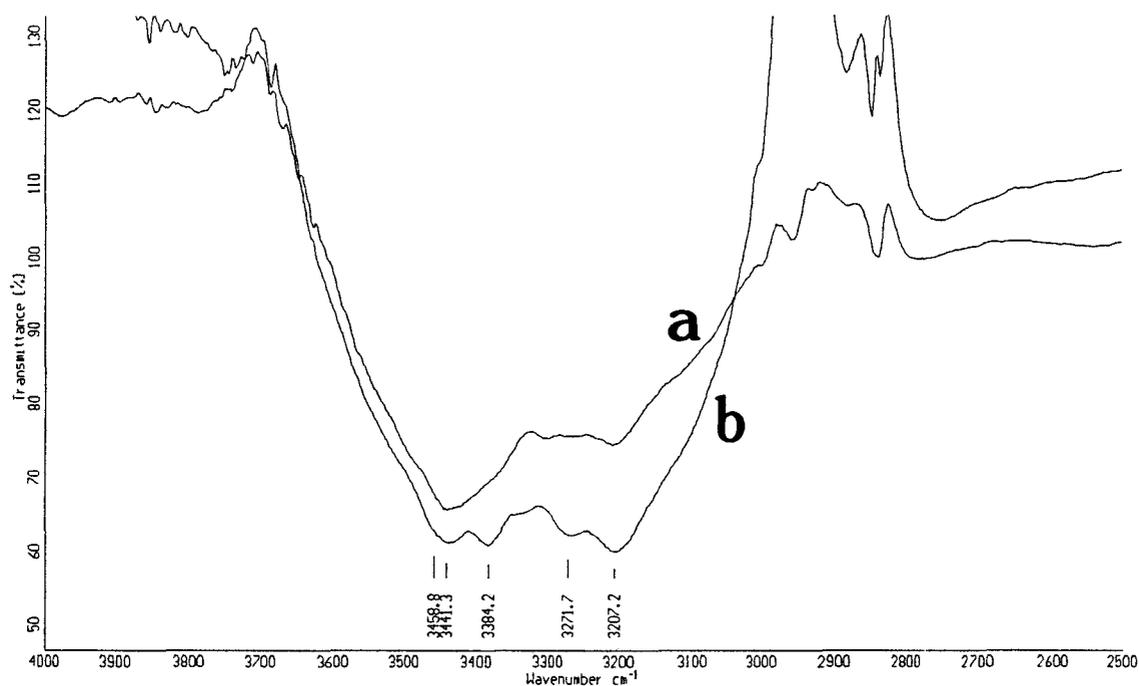


Figure 25 : Spectres IRTF du mélange réactionnel à a) $t=6$ et b) $t=9$ minutes

⇒ La complémentarité des deux techniques de spectroscopie vibrationnelle utilisées nous a permis de montrer qu'il se forme effectivement une nouvelle espèce par réaction de H_2O_2 sur le benzonitrile en milieu basique. De plus, cet intermédiaire réactionnel présente des vibrations caractéristiques des fonctions imine et hydroperoxyde ainsi que des modifications

des modes de vibration du cycle benzénique qui sont directement influencés par la substitution. Ainsi nous avons prouvé l'existence de l'acide peroxybenzimidique. Il convient maintenant de vérifier ces résultats en étudiant la réaction de l'eau oxygénée sur l'acétonitrile et en montrant la formation de l'acide peroxyacétimidique, s'il existe.

IV-3 Analyse des spectres obtenus lors de la réaction de l'eau oxygénée sur l'acétonitrile

Afin de confirmer les résultats obtenus précédemment nous avons renouvelé l'étude de l'activation de l'eau oxygénée en changeant le nitrile de départ. Notre choix s'est porté sur l'acétonitrile car son moindre encombrement stérique lui confère une réactivité supérieure.

Par spectrométrie Raman-TF

Comme dans le cas du benzonitrile et pour les mêmes raisons, notre analyse a essentiellement porté sur la zone 2500-100 cm^{-1} .

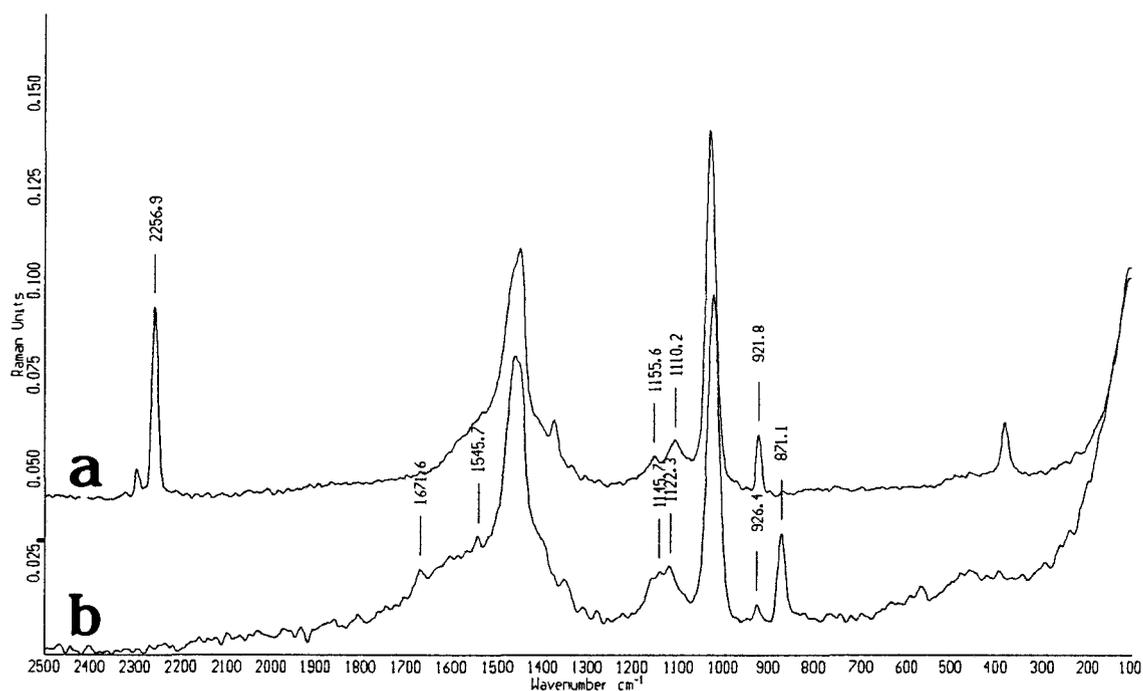


Figure 26 : Spectre Raman-TF de
a) solution acétonitrile/méthanol, b) mélange réactionnel à $t=3$ min

La Figure 26 montre les spectres Raman de l'acétonitrile et du mélange réactionnel dans ce domaine spectral. On remarque que la vibration caractéristique du nitrile, ν_{CN} , est totalement absente du spectre du mélange réactionnel ce qui implique que tout le nitrile a réagi après 3 minutes de réaction. On note également l'absence de l'élongation OO de l'ion perhydroxyle HOO^- , ce qui suppose que toute l'eau oxygénée a également réagi. Le spectre b) présente des bandes nouvelles, d'intensité faible par rapport aux bandes du solvant, à 1671, 1546, 1145, 1124, 926 et 871 cm^{-1} . Parmi ces vibrations trois peuvent être attribuées à ce stade de l'étude. La littérature [2] donne $\nu_{\text{C=N}}$ à 1635 cm^{-1} pour un imino-ester aliphatique. L'étude effectuée au Chapitre III sur l'influence de la fonction peroxyde sur les vibrations des autres fonctions de la molécule, nous permet d'attribuer la bande à 1671 cm^{-1} à l'élongation de la fonction imine de l'acide peroxyacétimidique. Cette hypothèse est étayée, de plus, par la comparaison avec la vibration $\nu_{\text{C=O}}$ de l'acétamide que l'on observe à 1692 cm^{-1} en Raman-TF. Le déplacement vers les basses fréquences de la vibration observée est caractéristique du changement de structure de la fonction $-\text{C=N}$ à la fonction $-\text{C=O}$. La vibration à 871 cm^{-1} est attribuable à l'élongation O-O de la fonction peroxyde pure, alors que la bande à 926 cm^{-1} , d'intensité plus faible, est due à la combinaison des vibrations d'élongation ν_{OO} et de déformation CH des groupements méthyle. Ces conclusions ont été obtenues d'après les attributions effectuées dans le cas de l'hydroperoxyde de *tert*-butyle au Chapitre III.

Nous pouvons donc conclure à l'existence d'un nouveau composé présentant à la fois la fonction imine et la fonction hydroperoxyde, après réaction de l'eau oxygénée sur l'acétonitrile en milieu basique. Il conviendra pourtant de terminer l'attribution des vibrations observées afin de compléter l'interprétation du spectre 8b) et de lever les dernières incertitudes quant à la structure de l'intermédiaire réactionnel formé.

Par spectrométrie IRTF

L'étude par spectrométrie infrarouge n'a pas donné d'informations satisfaisantes concernant la formation ou non d'un intermédiaire réactionnel. En effet, nous avons été confrontés au même phénomène que dans le cas du benzonitrile, à savoir la catalyse de la réaction par le cristal d'ATR. Dès le premier spectre ($t=3$ min), on observe uniquement les bandes caractéristiques de l'acétamide.

⇒ Cette étude qualitative des spectres obtenus lors de la réaction de l'eau oxygénée sur deux nitriles particuliers a montré la formation d'intermédiaires réactionnels relativement instables. La rapidité d'acquisition du Raman-TF et la sensibilité de l'IRTF associé à la Réflexion Totale Atténuée, nous ont permis de déterminer la structure de ces composés grâce à la présence de vibrations caractéristiques telles que $\nu_{C=N}$, ν_{OO} et ν_{NH} . Il s'agit bien de composés de type acides peroxycarboximidiques tels que les supposait la littérature. Nous pouvons pourtant améliorer encore ces résultats en faisant appel à des techniques mathématiques de traitement de données (SIMPLISMA) et de modélisation moléculaire (MOPAC et HYPERCHEM).

IV-4 Extraction des spectres des acides peroxycarboximidiques par les méthodes SIMPLISMA

Comme nous l'avons décrit au Chapitre II, la méthode SIMPLe-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis est un logiciel d'analyse statistique qui permet à partir des données spectroscopiques de mélanges d'extraire les spectres des composés purs. Nous allons appliquer cette méthode aux spectres Raman-TF obtenus lors des réactions sur le benzonitrile et sur l'acétonitrile dans le but d'obtenir les spectres des PIMIC correspondants purs. Mais avant de procéder à cette décomposition il faut s'assurer de la répétabilité des mesures effectuées. En effet, SIMPLISMA basant son analyse sur la variance des données spectroscopiques (les intensités Raman), il convient de vérifier que les modifications des spectres sont dues aux changements de composition des mélanges et non à des artefacts du signal Raman.

IV-4-1 Evaluation de la répétabilité du Raman à transformée de Fourier

Le Raman (dispersif ou à transformée de Fourier) n'est pas une technique connue pour son excellente répétabilité. En effet, la littérature rapporte plutôt de nombreux problèmes dans ce domaine dus à un manque de tenue en puissance des lasers, à la médiocre stabilité de certains détecteurs ou encore à des décalages en fréquence et en intensité des raies d'un spectre sur l'autre. Ce n'est que très récemment qu'ont été publiées les premières applications du Raman-

TF pour l'analyse statistique [6]. Nous nous sommes donc attachés à montrer que les spectres enregistrés sur le BRUKER FRA 106 sont suffisamment reproductibles pour envisager l'utilisation de logiciels de traitement mathématique des données.

Pour évaluer la répétabilité d'une technique spectroscopique, on peut envisager deux domaines:

- le court terme : pour des expériences durant au plus quelques heures
- le long terme : pour des expériences pouvant durer plusieurs jours

Dans le cas de notre étude, le long terme ne présente pas d'intérêt et nous n'étudierons donc que la répétabilité à court terme. Ce domaine est caractérisé par la capacité du spectromètre à rendre des informations identiques, tant en ce qui concerne la position que l'intensité des bandes d'un même échantillon, lorsque l'analyse est répétée à plusieurs reprises. Nous avons effectué trois types de mesures afin d'évaluer la répétabilité du spectromètre, dans lesquelles la nature de l'échantillonnage, la puissance laser ou la position de la cuve change:

- Cas n°1 : Benzamide solide, 100 scans, laser off/on avant chaque acquisition, durée 1 heure, puissance 300 mW. L'échantillonnage s'effectue dans une coupelle métallique creuse.

- Cas n°2 : Benzamide en solution, 100 scans, laser off/on avant chaque acquisition, durée 1 heure, puissance 1 W. L'échantillonnage s'effectue dans la cellule qui a servi à l'étude de la réaction nitrile/H₂O₂.

- Cas n°3 : Benzamide en solution, 100 scans, laser off/on et cellule échantillon déplacée avant chaque acquisition, durée 1 heure, puissance 1 W. Même échantillonnage que dans le Cas n°2.

Afin de chiffrer la répétabilité de la technique, nous avons utilisé la méthodologie suivante dans chacun des cas : sur chaque spectre i (i variant de 1 à n , nombre total de spectres), on repère avec exactitude la position x de 5 bandes; pour chacune de ces bandes on note l'intensité Y_{ix} correspondante et on calcule alors la moyenne Y_{Mx} des intensités de la bande x . On injecte ces valeurs dans l'Equation 1 pour obtenir la répétabilité sur chaque bande.

$$R e p = \left(\sum_i \frac{\left[\frac{(Y_{ix} - Y_{Mx})^2}{n} \right]^{1/2}}{Y_{Mx}} \right) * 100 \quad \text{Eq.1}$$

La répétabilité d'une technique est d'autant meilleure que le Rep calculé est faible puisqu'il représente la variation autour d'une valeur de référence qui est la moyenne des intensités Y_{Mx} . Dans le cas n°1, la benzamide solide, nous avons calculé une répétabilité de 1.37%. Nous allons détailler plus particulièrement le cas de la benzamide en solution dans le méthanol puisque cela correspond aux conditions expérimentales de notre étude. Sur la Figure 27 sont reportés les spectres superposés enregistrés dans les cas n°2 et n°3 décrits ci-dessus. On peut remarquer qu'il n'y a pas de variation de position des bandes de vibration de la benzamide. Les résultats obtenus pour ces deux expériences sont consignés sur les Tableaux 10 et 11.

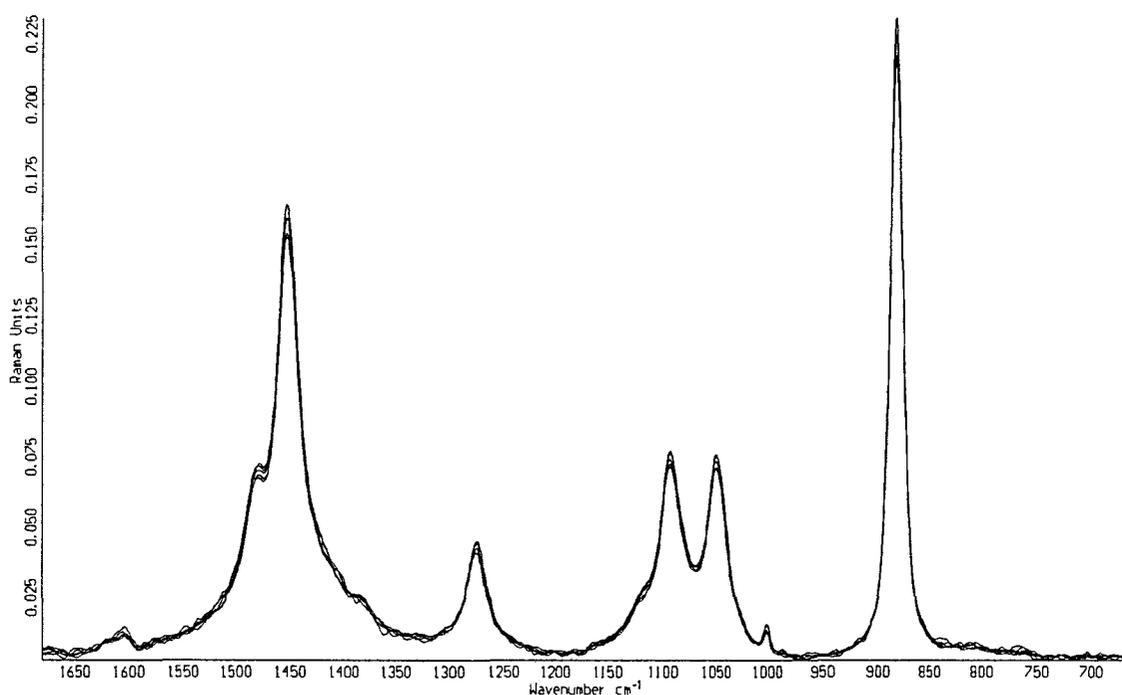


Figure 27a : Spectres Raman-TF de la benzamide dans le Cas n°2

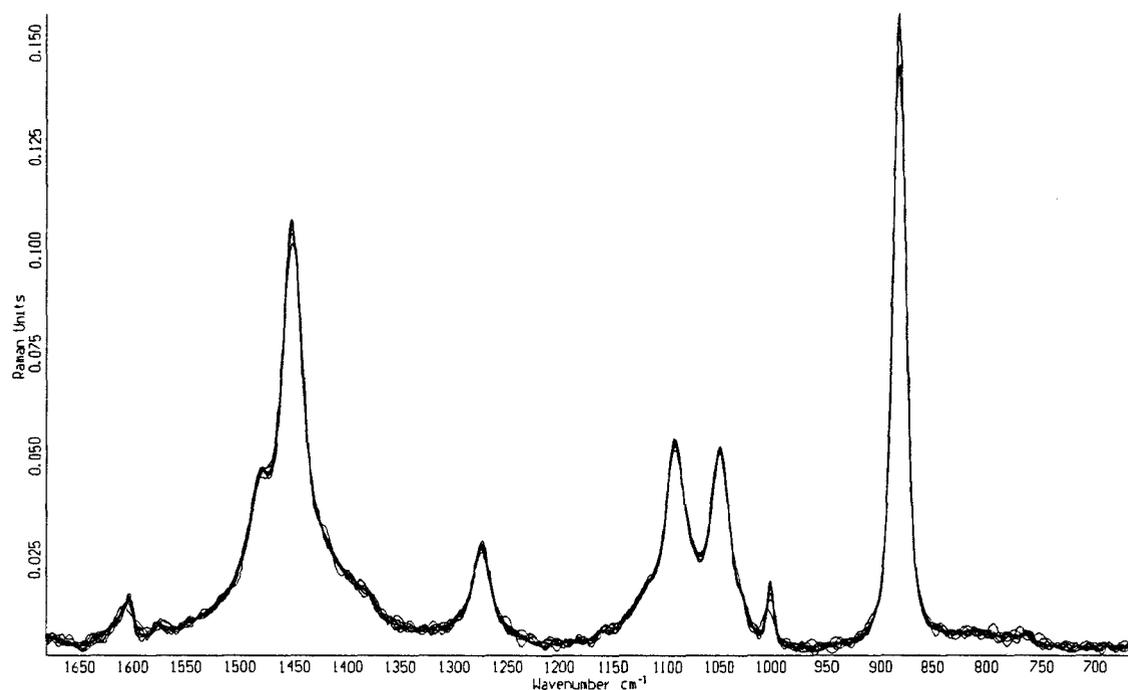


Figure 27b : Spectres Raman-TF de la benzamide dans le Cas n°3

Tableau 10 : Répétabilité dans le Cas n°2

Spectre/Nombre d'onde	2928	1453.7	1094.4	1050.8	882.9
1	0.469	0.1038	0.0526	0.0508	0.1543
2	0.473	0.1034	0.0521	0.0513	0.1561
3	0.471	0.1047	0.053	0.0502	0.1549
4	0.473	0.1063	0.0528	0.0521	0.1549
5	0.471	0.1055	0.0526	0.0511	0.1555
6	0.473	0.1075	0.0545	0.0519	0.1549
7	0.473	0.1055	0.053	0.0513	0.1561
8	0.478	0.1067	0.0539	0.0519	0.1567
9	0.478	0.1063	0.0532	0.0513	0.1567
10	0.475	0.1059	0.0539	0.0519	0.1567
11	0.471	0.1047	0.0526	0.0508	0.1555
Moyenne	0.4732	0.1055	0.0531	0.0513	0.1556
σ	0.00272	0.00119	6.82E ⁻⁴	5.61E ⁻⁴	8.13E ⁻⁴
Répétabilité	0.57%	1.13%	1.28%	1.09%	0.52%
Rep. Moyenne			0.92%		

Tableau 11 : Répétabilité dans le Cas n°3

Spectre/Nombre d'onde	2928.6	1454.7	1095	1052	883.4
1	0.536	0.1644	0.0772	0.0757	0.2308
2	0.518	0.16	0.0738	0.0731	0.2245
3	0.498	0.1543	0.0716	0.0712	0.2165
4	0.502	0.1531	0.0725	0.0706	0.2174
5	0.532	0.1644	0.0763	0.075	0.2299
Moyenne	0.5172	0.1592	0.0743	0.0731	0.2238
σ	0.0153	0.00482	0.00215	0.00201	6.01E-3
Répétabilité	2.96%	3.03%	2.89%	2.75%	2.69%
Rep. Moyenne			2.86%		

Nous remarquons que les meilleurs résultats sont obtenus dans le Cas n°2. Ce cas peut être considéré comme idéal car la puissance laser est importante - donc stable - et l'échantillon n'est pas déplacé en cours d'analyse. Le relativement mauvais résultat obtenu dans le Cas n°3 s'explique par l'influence de la position de la cuve dans le compartiment échantillon du spectromètre. Ainsi, nous avons observé qu'une variation de 10° de l'axe de la cuve par rapport au faisceau laser augmentait la répétabilité de 1%. Le spectromètre que nous utilisons ne possède pas de système de contrôle de la position de la cuve; celui-ci devra donc être fait visuellement.

Les valeurs de répétabilité obtenues par ces expériences sont tout à fait satisfaisantes. En effet, elles sont comparables à celles obtenues dans le cas de la spectrométrie IRTF/ATR, technique déjà utilisée avec succès pour des applications en analyse quantitative. De plus, dans le cadre de notre étude, nous nous trouvons dans le cas idéal n°2 puisque la réaction est effectuée à l'intérieur de la cellule sans extinction du laser ni déplacement de l'échantillon. Nous pouvons donc considérer que le Raman à transformée de Fourier est une technique suffisamment fiable pour permettre le traitement par le logiciel SIMPLISMA des données spectroscopiques obtenues.

IV-4-2 Extraction du spectre de l'acide peroxybenzimidique

Nous allons utiliser les spectres enregistrés lors de la réaction benzonitrile/H₂O₂/NaOH comme données d'entrée de la méthode SIMPLISMA. Parmi le grand nombre de spectres à notre disposition nous en utiliserons 15, dans l'ordre chronologique de leur acquisition. Comme nous l'avons vu au chapitre IV-2, les spectres du mélange réactionnel montrent la présence simultanée d'au moins trois espèces : le benzonitrile, l'intermédiaire formé et le méthanol qui sont caractérisées chacune par une vibration spécifique.

Les valeurs de pureté sont calculées pour chaque longueur d'onde et représentées sous forme de spectres : le premier spectre de pureté est donné sur la Figure 28a. Le premier spectre de déviation standard est donné par la Figure 28b. Ce spectre nous permet, grâce à son étroite relation avec les spectres expérimentaux, de contrôler la cohérence des informations apportées par le spectre de pureté. L'intensité maximale du spectre 28a correspond à la longueur d'onde 1639 cm⁻¹. Le logiciel nous propose de choisir cette valeur comme première variable pure. Cette longueur d'onde est une des vibrations caractéristiques de l'intermédiaire PIMIC, comme nous l'avons montré au paragraphe IV-2, nous acceptons donc ce choix et validons ainsi la première variable pure. Après élimination de l'effet de cette variable, c'est-à-dire après avoir dégagé des données d'entrée toutes les variables qui suivent la même évolution sur l'ensemble des spectres, le logiciel calcule le second spectre de pureté et le second spectre de déviation standard (Figures 28c et 28d). Ces spectres sont clairement dominés par les contributions du benzonitrile dans le spectre de mélange. Ainsi, le logiciel nous propose la longueur d'onde 2234 cm⁻¹ comme deuxième variable pure. Nous validons ce choix et obtenons alors les troisièmes spectres de pureté et de déviation standard (Figure 28e et 28f). Parmi de fortes contributions du bruit nous pouvons accepter encore la variable pure à la longueur d'onde 1045 cm⁻¹ qui correspond au méthanol. Les quatrièmes spectres de pureté et de déviation standard ne représentent plus que du bruit puisque l'intensité globale de signal restant est un multiple de 10⁻⁸. Nous arrêtons là l'itération.

Le logiciel calcule alors les contributions relatives de chaque variable pure sélectionnée et les spectres extraits correspondants (Figure 29a et 29b).

Les spectres composant les données d'entrée du logiciel sont numérotés dans l'ordre chronologique de leur acquisition. Les courbes de la Figure 29b peuvent donc être considérées

comme une représentation de la cinétique de la réaction. En effet, ces courbes sont définies par la fonction

$$K_i C_i = f(n) \quad \text{Eq.2}$$

avec C_i : concentration du composé correspondant à la variable pure i , K_i : constante dépendant uniquement de la nature du composé i et n : numéro du spectre étudié

K_i permet de relier l'intensité Raman mesurée pour la variable pure i , à la concentration du composé correspondant. L'ordonnée est donc une évaluation de la concentration en chacun des composés à la valeur de K près, et l'abscisse peut être rapportée à une unité de temps puisqu'on connaît avec exactitude le temps t d'acquisition du spectre. Les courbes obtenues sont en excellent accord avec la réalité; en effet, on observe la diminution de la concentration du nitrile alors que l'espèce intermédiaire voit sa concentration augmenter et que la quantité de méthanol dans le mélange est pratiquement constante dans l'intervalle de temps étudié.

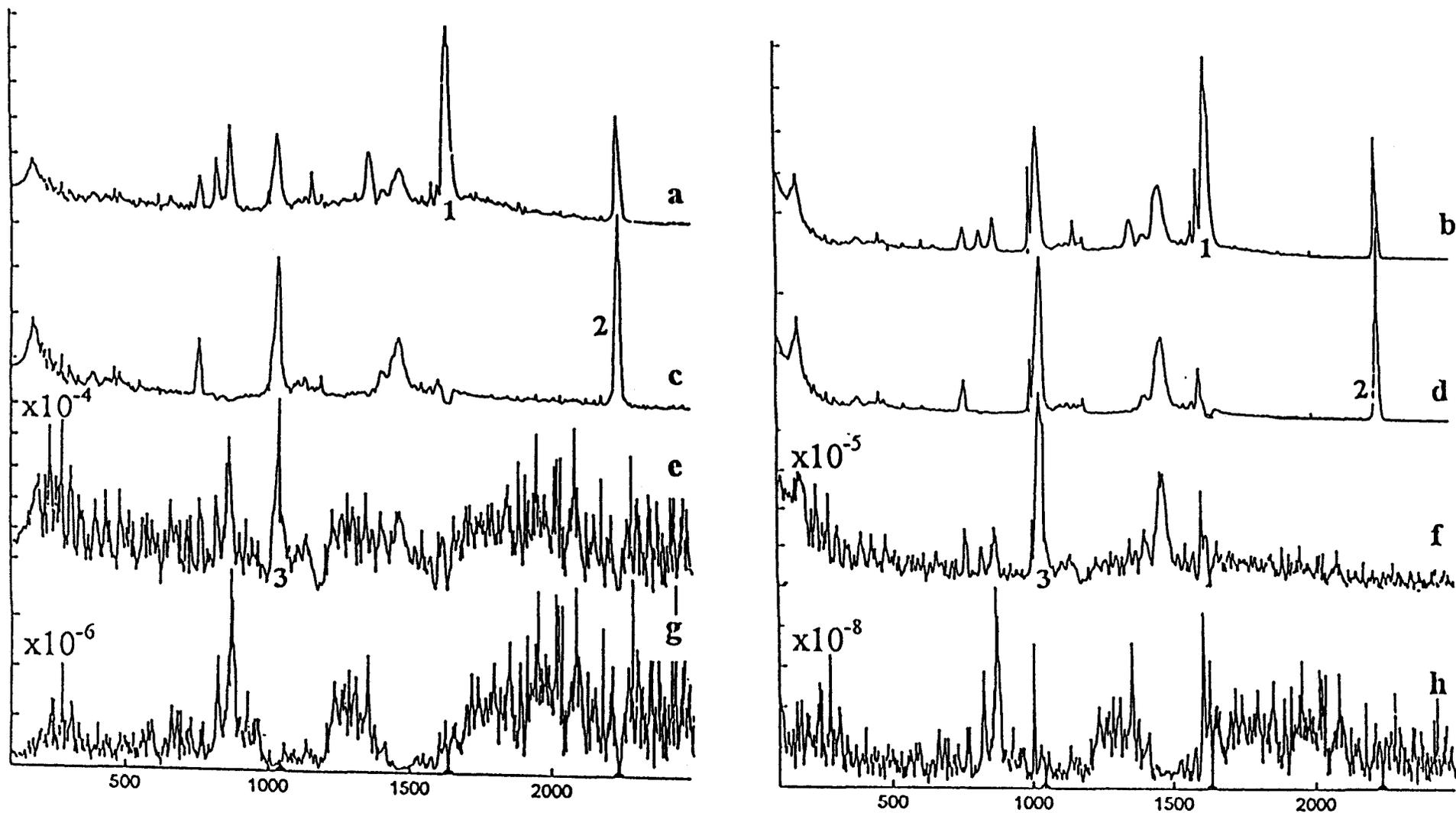


Figure 28 : a), c), e), g) Spectres de pureté ; b), d), f), h) Spectres de déviation standard

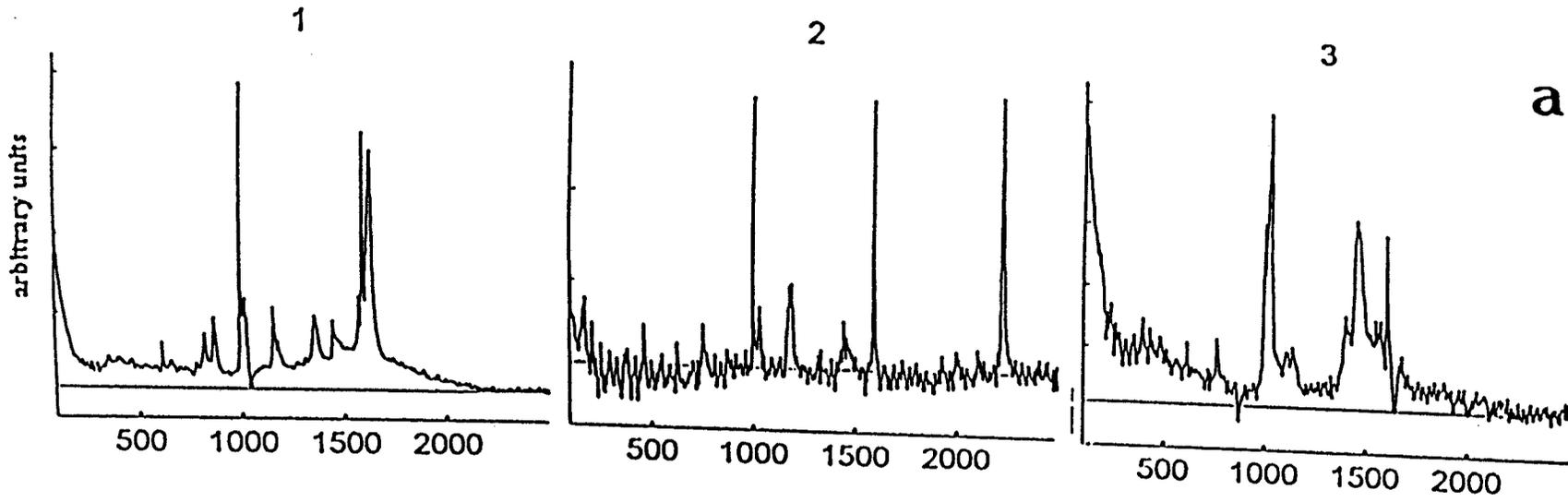
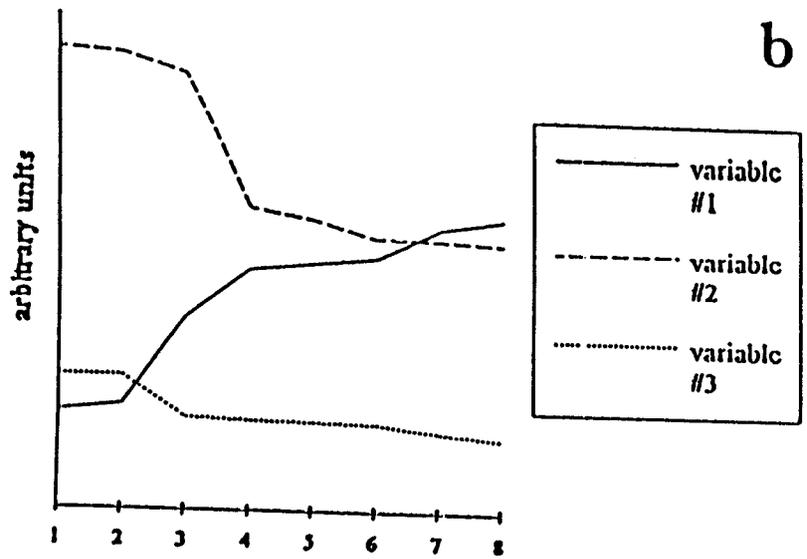


Figure 29 : a) Spectre extrait pour les variables pures 1, 2, 3



b) contributions de chacune des variables pures

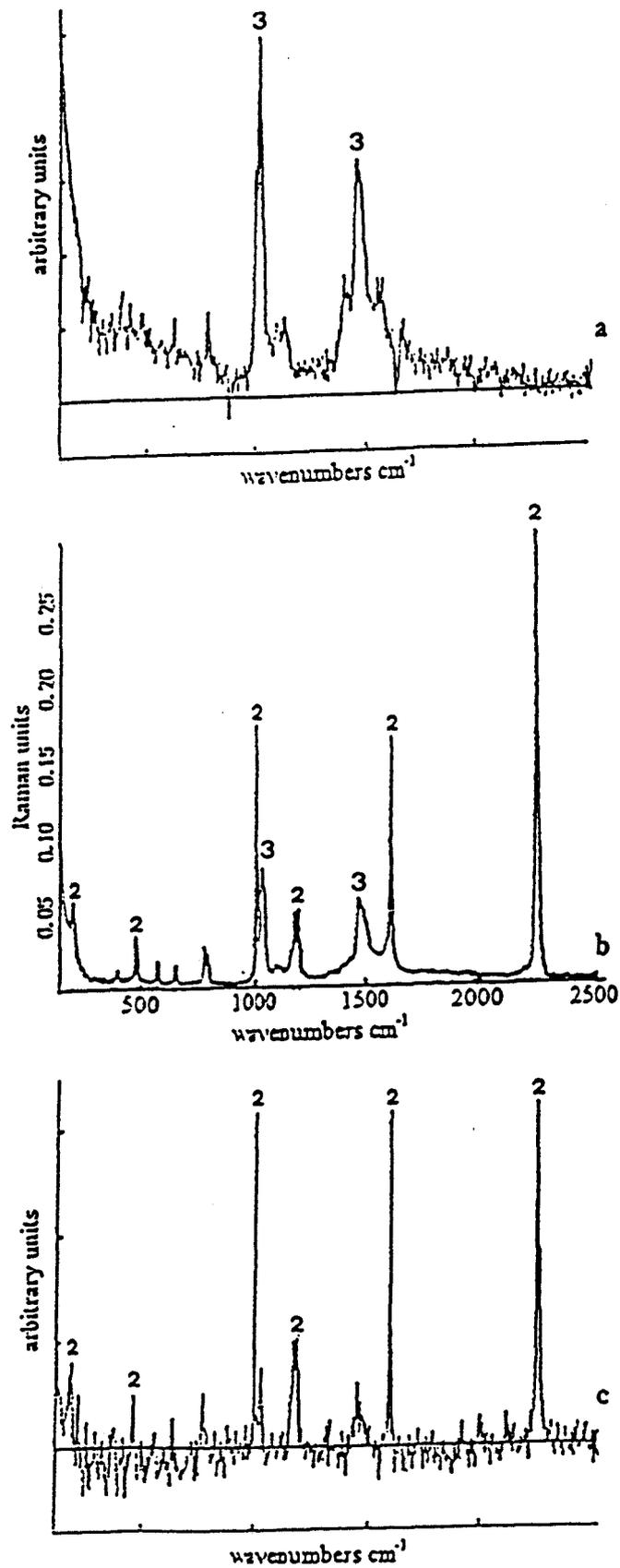


Figure 30 : Corrélation entre a) spectre extrait pour la variable pure n°3,
 b) spectre Raman-TF d'un mélange méthanol/benzonitrile,
 c) spectre extrait pour la variable pure n°2

Les variables pures sont numérotées dans l'ordre de leur sélection. Nous pouvons comparer les spectres extraits pour les variables pures 2 et 3 avec le spectre de référence d'une solution de benzonitrile dans le méthanol. Ainsi, la Figure 30 montre l'excellente corrélation qu'il existe entre le spectre de la solution et les spectres extraits n°2 et n°3. Cette constatation est d'autant plus probante que les spectres du benzonitrile et du méthanol purs ne font pas partie des données d'entrée du logiciel. Nous confirmons ainsi que le spectre calculé issu de la variable pure n°2 est celui du benzonitrile, et que le spectre n°3 est celui du méthanol. Cette corrélation constitue une validation du spectre extrait pour la variable pure n°1 : nous sommes en présence d'une seule et même espèce chimique. Sur ce spectre on retrouve les vibrations déjà observées auparavant (1639, 1182, 1160, 870 et 823 cm^{-1}) et on en découvre de nouvelles (1450, 1359 et 616 cm^{-1}).

Grâce à SIMPLISMA, nous avons donc pu isoler virtuellement l'acide peroxybenzimidique et obtenir son spectre Raman (Figure 31). Son interprétation complète sera effectuée à la fin de ce chapitre.

IV-4-3 Extraction du spectre de l'acide peroxyacétimidique

L'étude spectroscopique effectuée précédemment sur la réaction entre l'eau oxygénée et l'acétonitrile a donné des résultats très satisfaisants dans la mesure où les conditions expérimentales ont permis d'obtenir des spectres dans lesquels la contribution du nitrile est éliminée. Nous avons pourtant essayé d'appliquer SIMPLISMA à un panel de 10 spectres enregistrés en cours de réaction afin d'extraire un spectre du PIMIC pur. Ces spectres ne sont pas tous issus de la même expérience, mais représentent trois séries de mesures. En effet, dans le cas d'une stoechiométrie 1:1:1 (nitrile/ H_2O_2 / NaOH), nous avons observé que la réaction était terminée après seulement 3 minutes. Ces données n'étaient pas suffisantes pour permettre le traitement mathématique par SIMPLISMA puisque les composants du mélange cessent d'évoluer très rapidement. Nous avons donc enregistré une série de spectres à la stoechiométrie 3:1:1 et une autre à la stoechiométrie 1:3:3. Nous avons réuni alors un panel de données spectrales dans lesquelles les concentrations des espèces du mélange ont une évolution nette. Le déroulement de l'extraction suit le même cheminement qu'au paragraphe IV-4-2, nous ne rentrerons donc pas dans les détails une nouvelle fois. Sur la Figure 32 sont représentés les spectres de pureté et de déviation standard calculés par le logiciel après détermination des variables pures pointées par des astérisques.

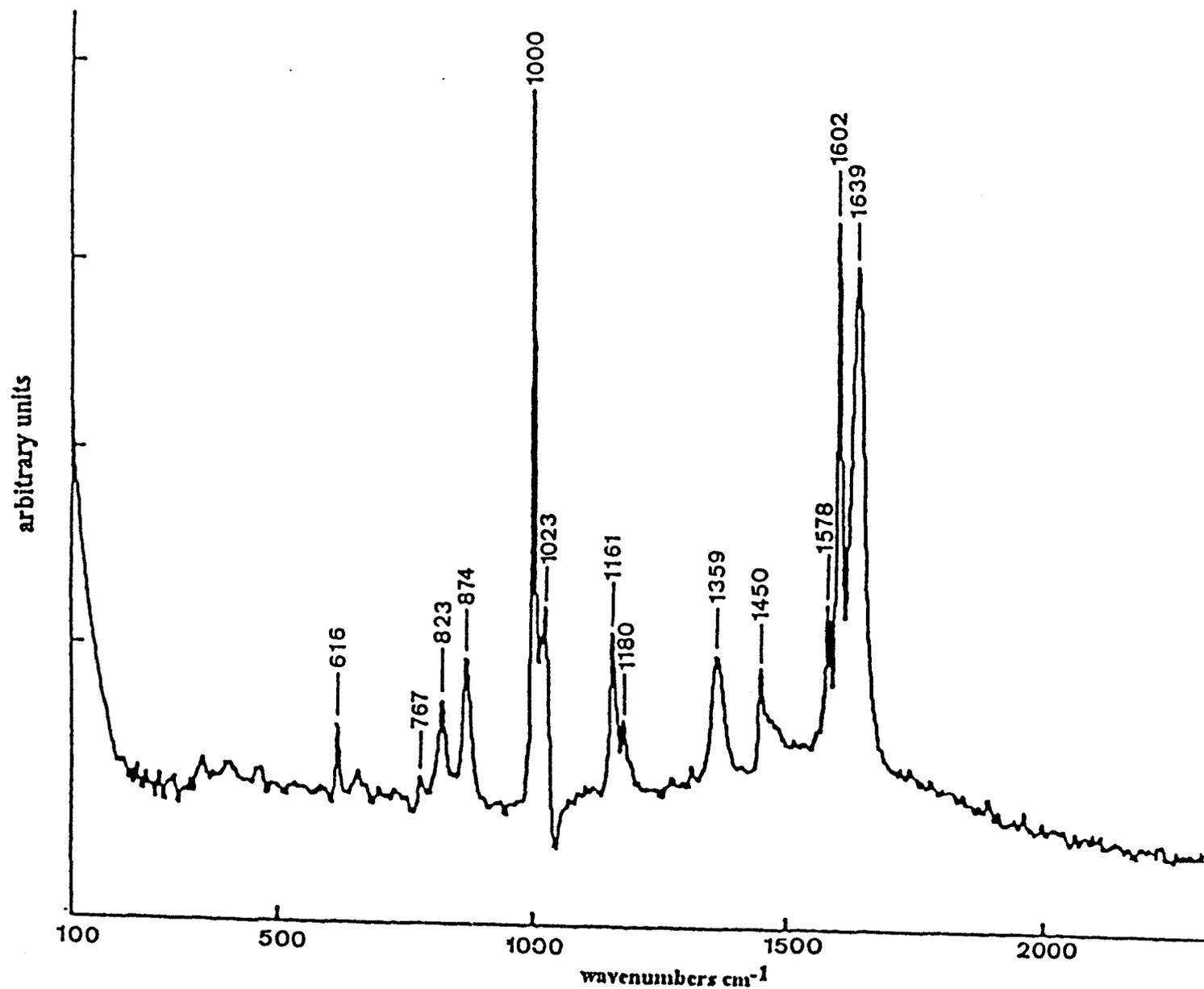


Figure 31 : Spectre Raman-TF extrait par SIMPLISMA de l'acide peroxybenzimidique

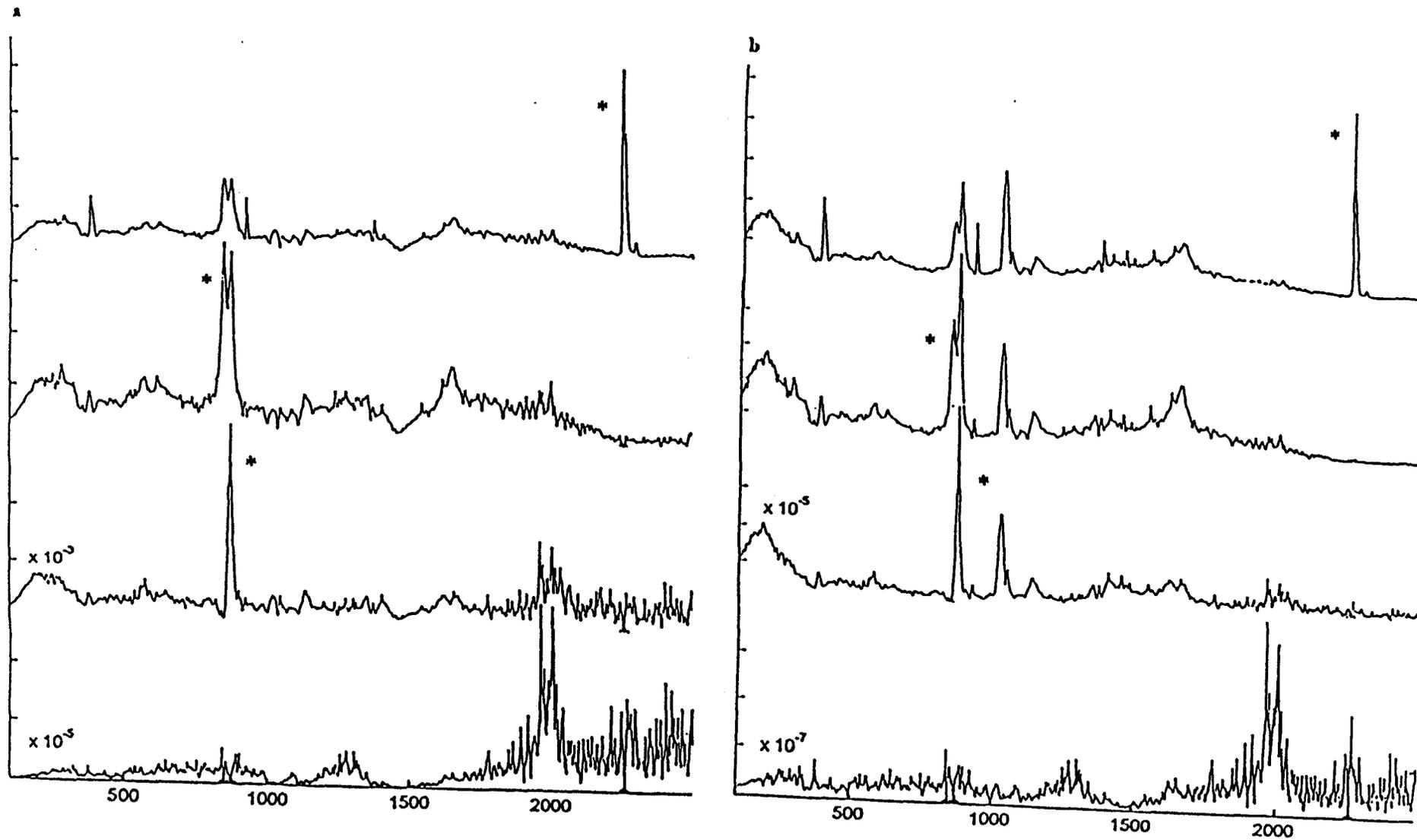


Figure 32 : a) Spectres de pureté; b) Spectres de déviation standard

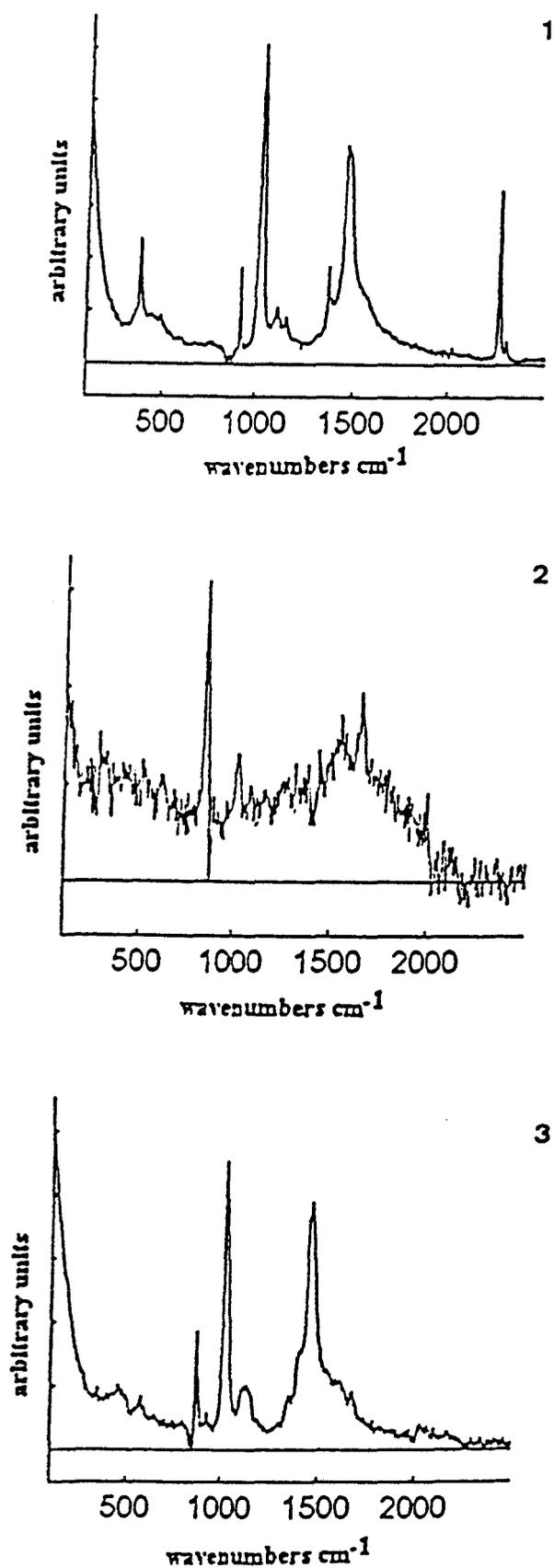


Figure 33 : Spectres extraits par SIMPLISMA de
1) acétonitrile dans le méthanol, 2) ion perhydroxyle, 3) PIMIC dans le méthanol.

Le logiciel a pu extraire 3 spectres correspondant respectivement au mélange acétonitrile/méthanol, à l'ion perhydroxyle et au mélange intermédiaire/méthanol (Figure 33). Ces spectres sont attribuables sans ambiguïté. En effet, sur le spectre n°1 on reconnaît la vibration ν_{CN} caractéristique du nitrile à 2256 cm^{-1} . Sur le spectre n°2, la bande intense à 850 cm^{-1} correspond à la vibration ν_{OO} de HOO^- . Enfin, sur le spectre n°3, on retrouve les bandes à 1670 , 926 et 870 cm^{-1} de l'acide peroxyacétimidique. Ce résultat était prévisible dès la constitution du panel de données d'entrée. Les espèces dont la concentration varie artificiellement du fait des stoechiométries différentes sont l'acétonitrile et l'ion perhydroxyle. En revanche, la réaction étant très rapide, la concentration en méthanol n'a pas le temps de varier suffisamment pour que le logiciel en tienne compte.

Cette analyse par SIMPLISMA ne nous a pas permis d'extraire les spectres des composants purs de ces mélanges. Mais elle a néanmoins permis de montrer que les vibrations détaillées au paragraphe IV-3 appartiennent à une espèce unique qui se forme en cours de réaction. Nous avons ainsi confirmé l'existence de l'acide peroxyacétimidique.

SIMPLISMA nous a permis de pousser plus avant la compréhension du mécanisme d'activation de l'eau oxygénée par les nitriles en nous donnant accès aux spectres Raman-TF des deux acides peroxyacétimidiques. Nous avons maintenant la certitude qu'ils existent, même de manière fugace, dans le mélange réactionnel constitué par le nitrile, l'eau oxygénée et la soude. La caractérisation de ces espèces sera complète lorsque l'attribution des spectres extraits sera accomplie.

IV-5 Modélisation de la structure et des spectres de vibration des acides peroxy-carboximidiques.

Etant donné que leur existence n'avait pas été démontrée, les acides peroxy-carboximidiques n'ont pas fait l'objet d'études structurales ou vibrationnelles par modélisation moléculaire. Un seul article a été publié en 1981 traitant de la structure de l'acide peroxyformimidique, espèce supposée issue de la réaction entre l'acide cyanhydrique et l'eau oxygénée [7]. Nous avons donc entrepris de déterminer par le calcul les structures les plus stables des acides peroxybenzimidique et peroxyacétimidique. Ces structures optimisées nous permettront ensuite de calculer les spectres vibrationnels théoriques de ces espèces.

IV-5-1 Choix de l'hamiltonien

Comme nous l'avons décrit dans le Chapitre II, il existe de nombreuses méthodes de modélisation moléculaire. Nous avons choisi les méthodes semi-empiriques car elles sont un bon compromis entre la qualité des résultats fournis et le temps de calcul nécessaire pour les obtenir. Il fallait également choisir l'hamiltonien le plus approprié aux molécules que nous étudions. L'expérience du laboratoire dans ce domaine a montré que pour des molécules de type flavonoïdes c'est l'hamiltonien AM1 qui convenait le mieux. Nous avons donc appliqué cet hamiltonien, mais également MINDO/3 et PM3 au calcul de la structure et des vibrations de la benzamide et de l'acétamide. Nous avons ensuite comparé les valeurs théoriques aux spectres expérimentaux de ces composés. Nous avons estimé l'erreur moyenne commise par le modèle sur chaque vibration. De cette étude il ressort que la méthode la plus fiable est celle utilisant l'hamiltonien PM3, l'erreur moyenne n'étant que de +/- 3%. Sur le Tableau 12 sont reportées les vibrations théoriques, expérimentales et les attributions correspondantes de la benzamide ainsi obtenues.

Tableau 12 : Vibrations théoriques, expérimentales et attributions de la benzamide
calculées par PM3

Calcul	IR	Raman	Attribution
146		178	Δ CC
399		398	γ NH
586		615	α CCO
630	634		Δ CC
673	684		Δ CC
783	770	776	γ CH
807	810	805	Δ CC
852	849	845	γ CH
935	917		γ CH
983	996		γ CH
1023		1002	Resp. cycle
1026	1025	1025	Δ CC
1073	1072		ρ NH ₂
1115	1122	1126	β CH
1154	1142	1145	β CH
1182	1179	1173	β CH
1272	1297		ν CC
1417	1401	1413	ν CC
1540	1494	1497	ν CC
1589	1577	1571	ν CC
1635	1623	1605	δ NH ₂
1896	1658	1686	νCO
3066	3064		ν CH
3077	3170		ν CH
3457	3366		ν CH

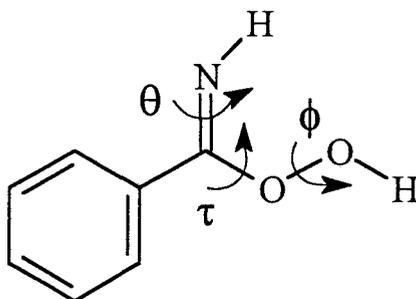
Δ = déformation du cycle hors du plan

On remarque pourtant la surestimation très importante de la vibration d'élongation carbonyle ν C=O. Cette erreur vient probablement du fait que la modélisation moléculaire est effectuée sur une molécule isolée dans le vide, les interactions éventuelles avec le milieu extérieur ne sont donc pas prises en compte. De plus, tout calcul théorique utilise l'approximation harmonique, ce qui est généralement loin de la réalité. La valeur théorique de cette vibration particulière devra donc être rejetée et ne pas être utilisée pour l'interprétation des spectres expérimentaux des PIMIC. Ces conclusions sont également valables en ce qui concerne l'acétamide.

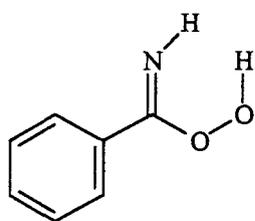
Notre choix s'est donc porté sur les méthodes de calcul semi-empiriques utilisant l'hamiltonien PM3, dont les résultats seront utilisés directement (nous n'appliquerons pas de facteur de correction sur les fréquences calculées) exception faite de la vibration $\nu_{C=N}$ de la fonction imine des acides peroxybenzimidiques.

IV-5-2 Structure et spectre vibrationnel théorique de l'acide peroxybenzimidique

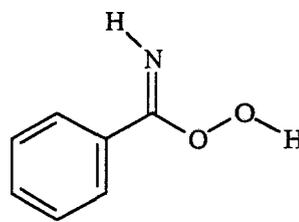
Le PIMIC dérivé du benzonitrile a pour structure développée :



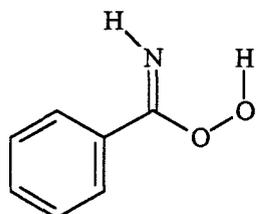
Les rotations autour des angles θ , φ et τ sont envisageables, ce qui nous conduit à 8 stéréoisomères possibles (Figure 34). La rotation d'angle θ conduit aux isomères Z et E. La rotation d'angle φ conduit aux isomères *syn* et *anti*. La rotation d'angle τ conduit aux isomères *s-cis* et *s-trans*. Le préfixe s est employé ici car la liaison imino-carbone-oxygène n'a qu'un caractère de double liaison partiel.



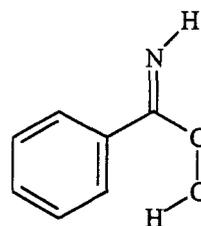
(1) *s-cis Z syn*



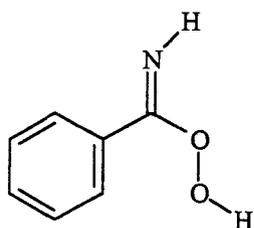
(2) *s-cis E anti*



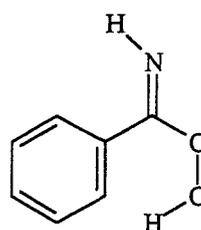
(3) *s-cis E syn*



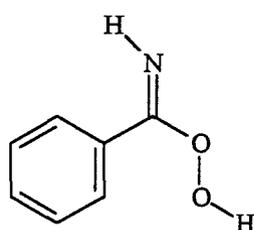
(4) *s-trans Z syn*



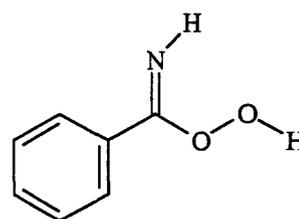
(5) *s-trans Z anti*



(6) *s-trans E syn*



(7) *s-trans E anti*



(8) *s-cis Z anti*

Figure 34 : Structures des 8 isomères possibles du PIMIC

Les calculs effectués avec le logiciel donnent l'énergie de formation la plus faible pour le composé (8): 72.36 kJ/mol. C'est donc l'isomère du PIMIC thermodynamiquement le plus stable. Ce résultat n'est pas étonnant quand on considère que la forme la plus stable de l'eau

oxygénée est la forme *anti* [8]. De plus les interactions de type liaison hydrogène et les répulsions H-H imposent la configuration *s-cis Z*. Les paramètres de cette structure sont reportés dans le Tableau 13.

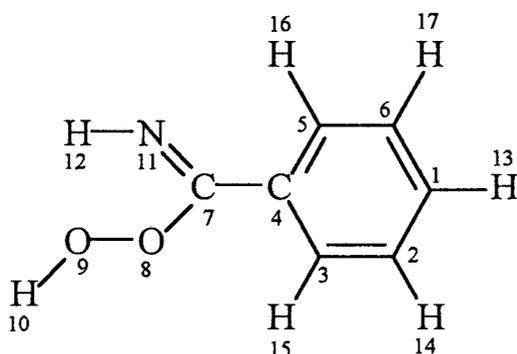


Tableau 13 : Paramètres structuraux de l'acide peroxybenzimidique

Numéro Atome I	Symbole Chimique	Longueur de liaison A:I (Å)	Angle de liaison B:A:I (°)	Angle dièdre C:B:A:I (°)	A	B	C
1	C						
2	C	1.39243			1		
3	C	1.38758	120.23118		2	1	
4	C	1.39637	120.03187	-0.23518	3	2	1
5	C	1.39607	119.76270	0.36111	4	3	2
6	C	1.39095	119.90735	-0.18129	1	2	3
7	C	1.48246	120.19402	-178.63772	4	3	2
8	O	1.38085	111.37375	-60.73181	7	4	3
9	O	1.52456	108.97494	150.49040	8	7	4
10	H	0.94355	94.15149	178.98835	9	8	7
11	N	1.28780	122.23509	122.35597	7	4	3
12	H	0.98798	119.33799	-179.08187	11	7	4
13	H	1.09485	120.07304	179.89372	1	2	3
14	H	1.09495	119.93424	-179.83868	2	1	3
15	H	1.06583	119.95558	-179.83936	3	2	1
16	H	1.09491	119.74823	-179.53744	5	4	3
17	H	1.09477	120.08787	-179.81290	6	1	2

Cette structure est utilisée pour calculer les $3N-6$ (N nombre d'atomes) modes normaux de vibration, soit 45 vibrations. Les intensités théoriques de ces bandes sont également déterminées, elles s'échelonnent de 0 à 100. Les vibrations dont l'intensité calculée est supérieure à 1 (on suppose qu'en dessous de cette valeur la vibration n'a pas d'existence réelle) ainsi que les attributions théoriques correspondantes sont indiquées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Vibrations théoriques de l'acide peroxybenzimidique

Vibration	Attribution	Vibration	Attribution
343.14	δ_{OO}	1129.07	δ_{NH}
354.27	$\delta_{CN}+\Delta_{CC}$	1150.93	β_{CH}
355.85	$\delta_{CN}+\Delta_{CC}$	1152.36	β_{CH}
507.10	δ_{CC}	1216.03	β_{CH}
596.54	$\delta_{CC}+\alpha_{CCO}$	1249.83	$\delta_{NH}+\delta_{CC}$
625.87	α_{CCC}	1306.92	ν_{CC}
644.99	α_{CCC}	1406.48	$\nu_{CC}+\nu_{CO}$
667.42	δ_{CC}	1481.38	δ_{OOH}
772.82	$\gamma_{CH}+\nu_{OO}$	1536.68	ν_{CC}
804.06	$\nu_{OO}+\alpha_{CCC}$	1599.66	ν_{CC}
835.23	δ_{NH}	1795.03	ν_{CC}
847.83	γ_{CH}	1855.09	ν_{CN}
874.00	ν_{OO}	3054.19	ν_{CH}
945.13	γ_{CH}	3058.18	ν_{CH}
978.75	γ_{CH}	3064.72	ν_{CH}
1018.15	Δ_{CC}	3071.46	ν_{CH}
1025.91	β_{CH}	3081.33	ν_{CH}
1088.56	δ_{CH}	3465.23	ν_{NH}
1099.35	δ_{CH}	3980.51	ν_{OH}

En gras, nous avons indiqué les vibrations remarquables que nous avons observées lors de l'étude expérimentale. Les contributions à l'énergie vibrationnelle totale de ces vibrations sont représentées sur la Figure 35.

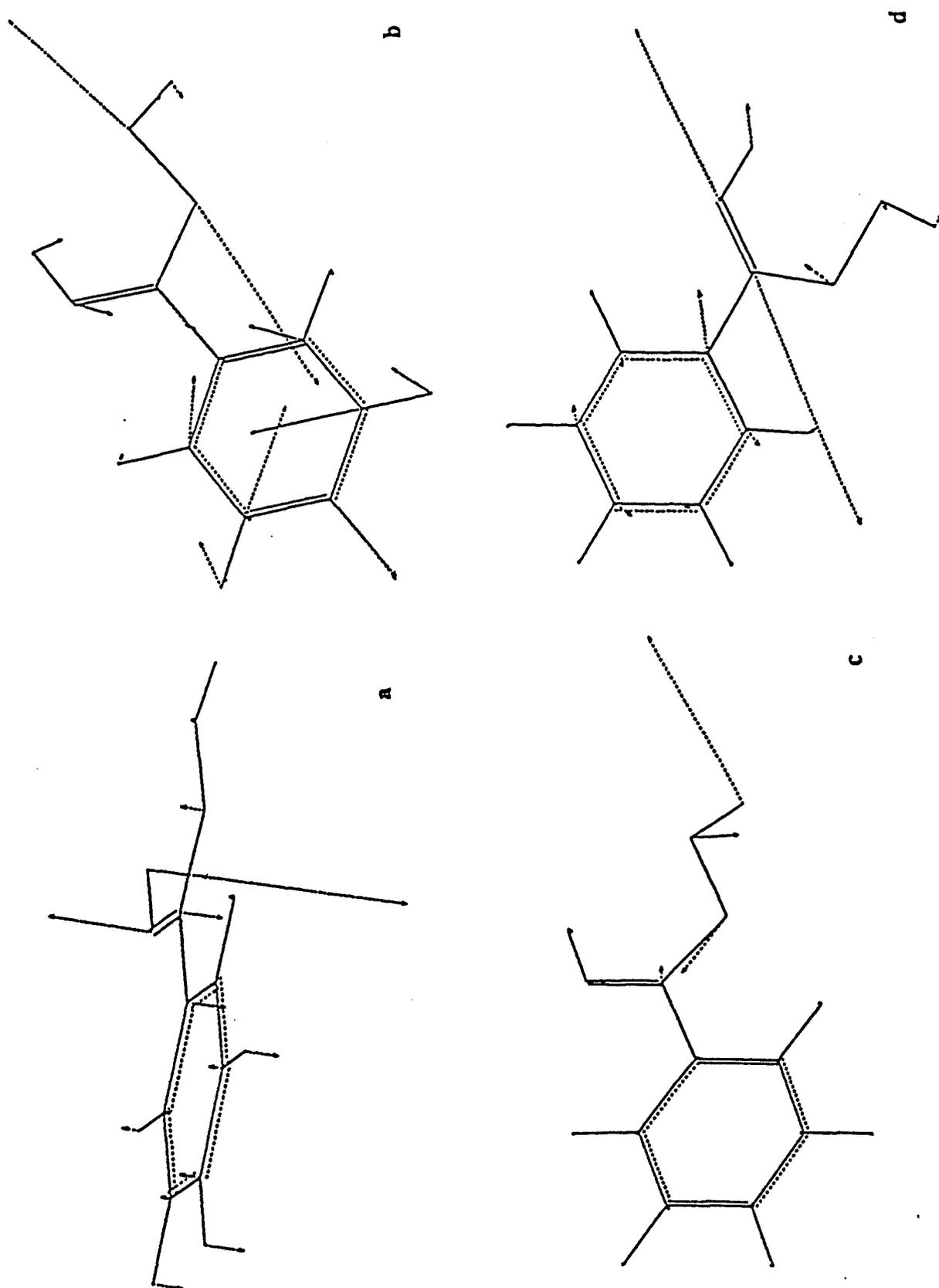


Figure 35 : Contribution (flèches pointillées) à l'énergie vibrationnelle totale des vibrations caractéristiques du PIMIC. a) δNH , b) νOO , c) δOOH et d) νCN

IV-5-3 Structure et spectre vibrationnel théorique de l'acide peroxyacétimidique

Comme pour le PIMIC dérivé du benzonitrile, l'acide peroxyacétimidique peut prendre la configuration de 8 isomères différents. Les structures de ces deux composés étant très semblables, il semble évident que ce sera l'isomère s-cis Z anti qui sera le plus stable dans le cas présent également. Le calcul confirme cette hypothèse. Ainsi, nous avons obtenu les paramètres structuraux du Tableau 15 pour le PIMIC de l'acétonitrile.

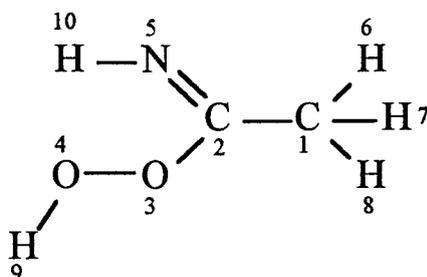


Tableau 15 : Paramètres structuraux de l'acide peroxyacétimidique

Numéro Atome I	Symbole Chimique	Longueur de liaison A:I (Å)	Angle de liaison B:A:I (°)	Angle dièdre C:B:A:I (°)	A	B	C
1	C						
2	C	1.50158			1		
3	O	1.38049	109.97800		2	1	
4	O	1.51789	110.35278	-169.17534	3	2	1
5	N	1.28658	122.42406	178.76299	2	1	3
6	H	1.09872	110.25674	80.76185	1	2	3
7	H	1.09883	112.00382	-39.18002	1	2	3
8	H	1.09813	111.36073	-159.71861	1	2	3
9	H	0.94364	94.07682	-177.67662	4	3	2
10	H	0.98803	119.60898	179.37582	5	2	1

Parmi les 24 vibrations théoriques calculées seules celles dont l'intensité théorique est supérieure à 1 et les attributions correspondantes sont décrites dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Vibrations théoriques de l'acide peroxyacétimidique

Vibration	Attribution	Vibration	Attribution
405.77	$\delta\text{CC}+\delta\text{CN}$	1385.17	δCH
507.18	$\delta\text{CC}+\delta\text{CN}$	1388.64	δCH
548.07	δCN	1414.95	δCH
819.91	δNH	1504.18	δOOH
837.81	$\delta\text{NH}+\nu\text{OO}$	1861.17	νCN
951.03	$\nu\text{CO}+\nu\text{CC}$	3076.03	νCH
1000.18	δCH	3082.61	νCH
1027.81	δCH	3172.38	νCH
1134.83	δNH	3465.07	νNH
1330.43	$\nu\text{CO}+\delta\text{CN}$	3983.07	νOH

IV-6 Interprétation complète des spectres de vibration des PIMIC étudiés

Ce paragraphe représente l'étape finale de la caractérisation des acides peroxyacétimidiques. Les interprétations complètes des spectres expérimentaux des PIMIC observés sont effectuées dans les Tableaux 17 et 18. Ces interprétations sont élaborées à partir des résultats du Chapitre III, des calculs de modélisation moléculaire et de diverses références bibliographiques [3], [4] et [5]. Dans une étude ultérieure, elles pourront être complétées par les résultats spectroscopiques obtenus après substitution isotopique.

Tableau 17 : Attributions des vibrations expérimentales de l'acide peroxybenzimidique

Vibration (cm ⁻¹)	Attribution
1639	$\nu\text{C}=\text{N}$
1598	$\nu(\text{CC})$: mode 8a
1579	$\nu(\text{CC})$: mode 8b
1450	$\delta(\text{OOH})$
1359	$\nu(\text{CC})$: mode 14
1182	$\beta(\text{CH})$: mode 9a
1160	$\beta(\text{CH})$: mode 7a
1023	$\beta(\text{CH})$: mode 18a
1000	respiration cycle : mode 1
870	$\nu(\text{OO})$
823	$\delta(\text{NH})$
783	$\gamma(\text{CH})$: mode 6a
616	$\alpha(\text{CCC})$: mode 6b

Tableau 18 : Attributions des vibrations expérimentales de l'acide peroxyacétimidique

Vibration (cm ⁻¹)	Attribution
871	$\nu(\text{OO})$
926	$\nu(\text{OO})+\nu(\text{CC})$
1124	$\delta(\text{NH})$
1145	$\delta(\text{CN})$
1546	$\delta(\text{OOH})$
1671	$\nu\text{C}=\text{N}$

On remarque la bonne corrélation entre les attributions proposées et la structure des composés. Ainsi, les effets du cycle benzénique sur des vibrations telles que $\delta(\text{NH})$ sont visibles dans le

déplacement de ces bandes vers les hautes fréquences au passage du benzonitrile à l'acétonitrile. Ces constatations constituent une validation supplémentaire de l'interprétation des spectres Raman des PIMIC.

IV-7 Conclusion

Dans le cas de l'activation d' H_2O_2 par le benzonitrile et l'acétonitrile, nous avons montré la formation d'intermédiaires réactionnels dans lesquels coexistent la fonction imine et la fonction hydroperoxyde. Malgré la grande instabilité de ces composés et l'impossibilité de les isoler, la spectrométrie vibrationnelle associée à des techniques de traitement mathématique des données apporte la connaissance structurale complète des acides peroxy-carboximidiques. L'existence de ces espèces n'est donc plus seulement une hypothèse d'école mais est devenue une réalité tangible.

Ces résultats nous engagent à continuer l'investigation de mécanismes réactionnels méconnus par les mêmes techniques analytiques. Notre expérience acquise dans le domaine des peroxydes a motivé notre choix de tenter d'élucider le procédé à l'anthraquinone.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WILSON E.B., *Phys. Rev.* **45**, 706 (1934)
- [2] KOHLRAUSCH K. W. F. et SEKA R., *Z. Phys. Chem.* **38B**, 72 (1937)
- [3] VARSANYI G., « Assignments for vibrational spectra of 700 benzene derivatives », Vol. 1, Ed. Adam HILGER (1974)
- [4] GREEN J.H.S., *Spectrochim. Acta*, **17**, 607 (1961)
- [5] a) DOLLISH F.R., FATELEY W.G., BENTLEY F.F.,
« Characteristic Raman frequencies of organic compounds », Wiley Interscience (1974)
b) STEWART J.E., *J. Chem. Phys.* **30**, 1259 (1959)
- [6] WALDER F.T. et SMITH M.J., *Spectrochim. Acta* **47A**, 1201 (1991)
- [7] LANG T.J., WOLBER G.J., BACH R.D., *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3275 (1981)
- [8] GIGUERE P.A., *J. Chem. Educ.* **60(5)**, 399 (1983)

**APPENDICE : APPROCHE QUANTITATIVE DE LA
CONSOMMATION DES NITRILES AU COURS DE LA REACTION
D'ACTIVATION DE L'EAU OXYGENEE**

Cette étude n'est pas nécessaire à la compréhension du mécanisme de la réaction d'activation de l'eau oxygénée par les nitriles. Pourtant nous l'avons entreprise dans le but de montrer que l'on peut élaborer une méthodologie d'étude cinétique *in situ* par spectrométrie Raman à transformée de Fourier. Cette méthode devra donner des résultats conformes à ceux déjà obtenus par WIBERG [1] mais en étant plus facile et surtout plus rapide d'utilisation. Nous allons essayer de mettre au point un protocole d'analyse qui ne demandera aucun échantillonnage particulier et qui sera également non destructif (par comparaison avec les techniques de titration ou d'iodométrie utilisées jusqu'à ce jour).

L'étude de répétabilité de la technique spectroscopique utilisée est indispensable avant tout essai d'étude quantitative. Nous nous sommes assurés de ce point avant l'utilisation de SIMPLISMA et les résultats obtenus alors restent suffisants pour cette étude quantitative.

Etablissement des droites de calibrage

Comme pour toute analyse quantitative, une droite de calibrage est nécessaire pour relier une grandeur physique (l'intensité d'une bande de vibration par exemple) à la concentration du réactif correspondant. Le principe d'une analyse quantitative est basé sur le schéma de la Figure 36.

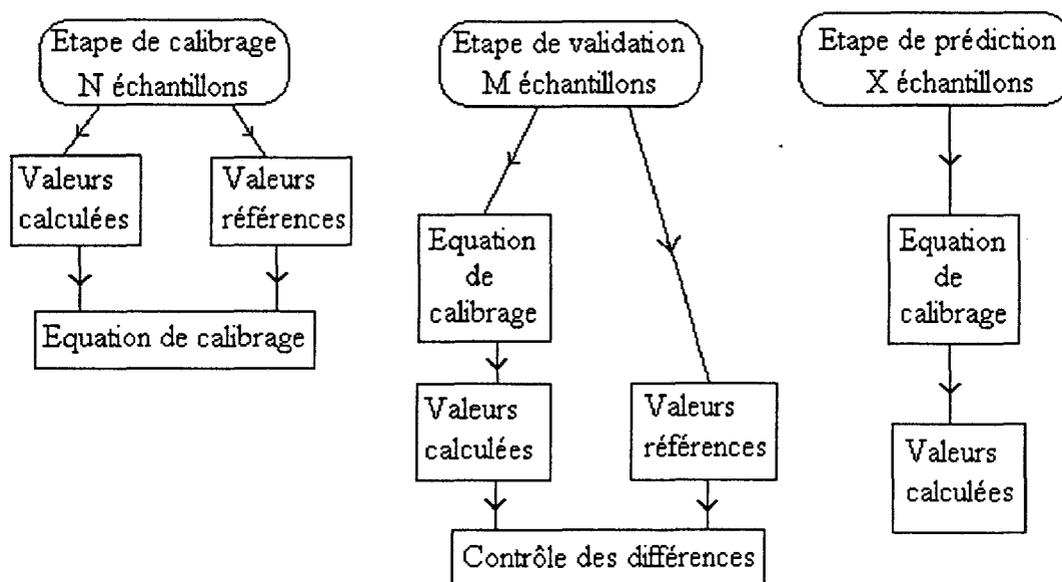


Figure 36 : Schéma de principe d'une analyse quantitative

Nous allons donc établir une droite de calibration pour le benzonitrile et une pour l'acétonitrile de façon à encadrer la valeur attendue pour la concentration en nitrile au cours de la réaction. La gamme de concentration est composée de 13 solutions de nitrile dans le méthanol dont la concentration évolue de 7 mol/l à $2.7 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Le logiciel d'analyse quantitative utilisant la méthode PLS (décrite au Chapitre II) effectue le calibration à partir d'une zone spectrale centrée sur la bande ν_{CN} du nitrile. Nous avons choisi cette zone car elle ne sera pas perturbée par d'autres vibrations pendant la réaction. Le calibration est effectué sur 10 des solutions citées ci-dessus ($N = 10$). L'évaluation de la performance du calibration repose sur un paramètre statistique : l'Erreur Standard de Calibration (SEC).

$$SEC = \left(\sum (C_i - C_j)^2 / (N - 1 - p) \right)^{1/2} \quad \text{Eq.2}$$

où C_i est la valeur réelle de la concentration, C_j est la valeur calculée correspondante, N est le nombre d'échantillons et p est le nombre de variables indépendantes dans la régression.

La validation de la droite de calibrage est confirmée par le contrôle de prédiction ou Erreur Standard de prédiction (SEP) :

$$SEP = (\sum (C_i - C_j)^2 / (M - 1))^{1/2} \quad \text{Eq.3}$$

où C_i est la valeur réelle de la concentration, C_j est la valeur calculée correspondante, M est le nombre d'échantillons. Nous prendrons les 3 solutions restantes de notre gamme pour effectuer cette validation. Les résultats des SEC et SEP (en mol/l) obtenus pour chacun des nitriles sont consignés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Erreurs Standard de Calibrage et de Prédiction dans le cas du benzonitrile et de l'acétonitrile

	ϕ CN	AcCN
SEC	0.05	0.03
SEP	0.23	0.17

Ces valeurs sont acceptables et elles nous permettent de passer à l'étape suivante qui consiste en la prédiction des concentrations inconnues en nitrile dans le mélange réactionnel réel.

Evolution de la concentration des nitriles

Nous allons effectuer plusieurs séries de réactions pour chacun des nitriles afin de vérifier que les valeurs obtenues sont fiables. Avant l'introduction du mélange $H_2O_2/NaOH$, nous enregistrons un spectre de la solution nitrile/méthanol initiale. Le spectre de cette solution de concentration connue, $C_0 = 0.84$ mol/l pour le benzonitrile et $C_0 = 0.79$ mol/l pour l'acétonitrile, est entré dans le logiciel PLS afin de vérifier sa valeur et de servir de nouveau test pour notre calibrage. L'ensemble des spectres enregistrés pendant la durée de la réaction est ensuite injecté dans le programme. L'origine des temps est prise au moment de l'introduction du peroxyde.

Pour exploiter les résultats donnés par PLS, nous allons tracer le graphe représentant la concentration du nitrile en fonction du temps (Figure 37) :

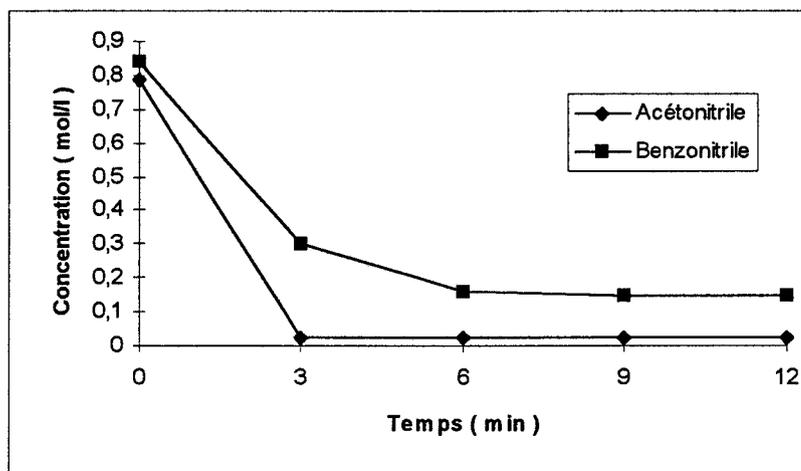


Figure 37 : Evolution de la concentration du nitrile au cours du temps

Ce graphe montre de manière quantitative que l'acétonitrile est plus réactif que le benzonitrile et on peut même chiffrer cette différence de réactivité. Nous calculons la pente de la tangente à l'origine de chacune de ces courbes et en effectuons le rapport :

$$\alpha = k_{\text{acet}} / k_{\text{benz}} \geq 1.4 \quad \text{Eq. 2}$$

L'acétonitrile est donc au moins 1.4 fois plus réactif vis-à-vis de l'eau oxygénée que le benzonitrile. Ces résultats sont conformes aux études réalisées par WIBERG sur les mêmes nitriles et sur des dérivés mono-halogénés du benzonitrile.

SAWAKI et OGATA [2] ont montré que la première étape de la réaction d'activation de l'eau oxygénée par les nitriles est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, c'est-à-dire d'ordre 2 global. Pour déterminer la vitesse de la réaction en ne mesurant que la concentration du nitrile, il faut se placer dans un large excès d'ion perhydroxyle de façon à obtenir une dégénérescence de l'ordre. Nous aurions alors une réaction de pseudo premier ordre, et sa constante de vitesse serait directement accessible sur le graphe ci-dessus.

⇒ Cette étude, bien que sommaire, a permis de montrer qu'il est possible de quantifier la réactivité des espèces étudiées et d'estimer la vitesse d'une réaction par spectrométrie

Raman-TF associée à la méthode des moindres carrés partiels. Cette approche permet d'envisager l'étude cinétique de réactions complexes et rapides sans échantillonnage (coûteux en temps aussi bien qu'en matériel) au sein même du spectromètre avec une fiabilité de l'ordre de 98%. Les progrès de l'informatique et des techniques spectroscopiques (Raman à détection ultra-rapide) assurent un avenir prometteur à ce type d'applications.

[1] K.B. WIBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3961 (1953)

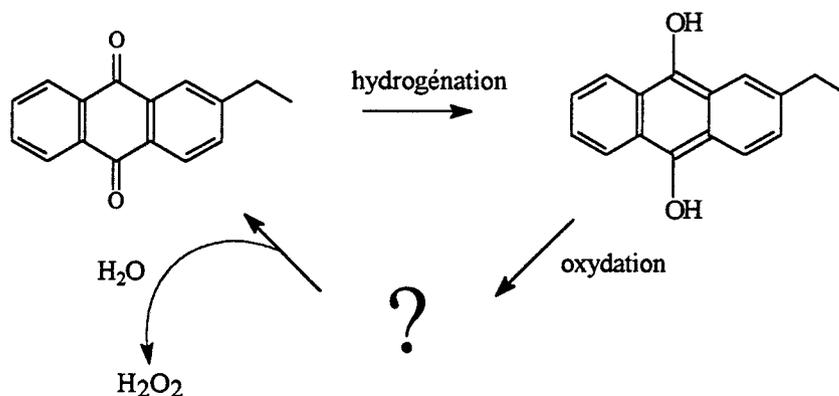
[2] Y. SAWAKI and Y. OGATA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 793 (1981)

CHAPITRE V :

**CYCLE DE REDUCTION-OXYDATION
DE LA 4H-ETHYLANTHRAQUINONE**

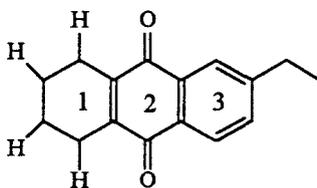
CHAPITRE V : CYCLE DE REDUCTION-OXYDATION DE LA 4H-ETHYLANTHRAQUINONE

Le procédé industriel de fabrication de l'eau oxygénée est basé sur le cycle catalytique d'hydrogénation puis d'oxydation de la 2-éthylanthraquinone (EAQ). Dans une première étape, EAQ est partiellement hydrogénée en 2-éthyl-9,10-anthracènediol (EAHQ). Le diol est ensuite oxydé à l'air pour redonner l'anthraquinone de départ. L'étape de réoxydation est suivie d'un lavage à l'eau de la solution de travail, qui permet d'en extraire l'eau oxygénée formée. Si ce procédé est utilisé, modifié, amélioré (en termes de rendement) pour la production en masse d' H_2O_2 depuis les années 1950, son mécanisme exact n'en demeure pas moins un mystère. En effet, d'où provient H_2O_2 ? De nombreuses hypothèses ont été formulées faisant intervenir un complexe {EAQ/ H_2O_2 } ou encore toutes sortes de dérivés peroxydés de l'EAQ ou de l'EAHQ (cf. Chapitre I).



L'élucidation d'un tel mécanisme présente de nombreuses difficultés dues à l'extrême sensibilité à l'air de l'espèce EAHQ, composé dont l'étude structurale complète n'a d'ailleurs pas été réalisée.

D'autres phénomènes ajoutent à la complexité de ce mécanisme : l'apparition dans la solution de travail, après plusieurs cycles, de sous-produits de réaction. Parmi eux, le dérivé de l'EAQ dont le cycle non porteur de l'éthyle est hydrogéné. Nous appellerons ce composé la 4H-éthylanthraquinone (4H-EAQ).



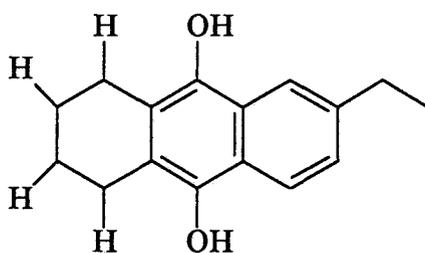
La 4H-EAQ est particulièrement intéressante car, soumise au cycle ci-dessus, elle suit la même évolution que EAQ et conduit également à la formation de H_2O_2 . La présence de 4H-EAQ dans la solution de travail, à une concentration bien déterminée, est même un facteur d'augmentation du rendement de la synthèse.

Dans ce chapitre, nous allons étudier le cycle d'hydrogénation de la 4H-éthylanthraquinone. La perte d'aromaticité du cycle 1, laisse supposer que le diol obtenu après hydrogénation sera moins réactif que l'EAHQ et que nous pourrions ainsi plus facilement observer son évolution. Dans un premier temps, nous mettrons au point la synthèse de ce diol puis nous le caractériserons totalement par RMN. Ensuite, nous essaierons de visualiser la ou les espèces formées au cours de la réoxygénation par spectrométrie U.V., Raman de résonance et microscopie Infrarouge à transformée de Fourier, et microspectrométrie Raman multicanale.

V-1 Synthèse et caractérisation du 4H-éthylanthracènediol

V-1-1 Elaboration de la synthèse

Nous allons essayer d'hydrogéner sélectivement la 4H-éthylanthraquinone pour obtenir le diol correspondant : le 4H-éthylanthracènediol, que nous nommerons 4H-EAQ par analogie avec le diol issu de l'éthylanthraquinone.



4H-éthylanthracènediol

Le réactif de départ, la 4H-EAQ n'est pas un produit commercial mais on l'obtient facilement en hydrogénant EAQ en présence de Nickel de Raney.

Choix du solvant de synthèse

La synthèse industrielle de la 4H-EAHQ et de l'EAHQ s'effectue dans un mélange complexe de solvants polaires (différents alcools) et aromatiques (triméthylbenzène, méthyléthylbenzène ...). Ces mélanges ont été élaborés pour permettre une solubilité complète de tous les réactifs et produits à chaque stade de la synthèse. On évite ainsi la présence dans le circuit de phases solides qui augmenterait les risques d'instabilité du système. Ces risques ne sont pas une préoccupation majeure dans le cadre de notre étude. En revanche, nous devons choisir un solvant qui solubilisera la 4H-EAQ et la 4H-EAHQ mais qui nous permettra également d'effectuer les analyses spectroscopiques sans changer le conditionnement des échantillons. Notre choix s'est porté sur le méthanol et le méthanol deutérié. Ces deux solvants ont un spectre vibrationnel simple et parfaitement connu dont les bandes sont situées dans des zones où les produits que nous étudions ne vibrent pas. Le méthanol deutérié va nous permettre de faciliter l'analyse RMN qui se fera directement par introduction du mélange réactionnel dans un tube à vis sous atmosphère inerte. L'éthylantracènediol est parfaitement soluble dans les solvants alcooliques, nous supposons donc que la 4H-EAHQ le sera également. Enfin, la 4H-EAQ n'est pas soluble à température ambiante dans le méthanol mais le devient à 35°C à hauteur de 2.5 g/l.

Elaboration du montage d'hydrogénation

L'atmosphère inerte est fournie par une bouteille d'azote U (Air-Liquide) par l'intermédiaire d'une double rampe vide-gaz. Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes protégée par deux pièges à azote liquide. L'hydrogène N55 est fourni par une bouteille B5 équipée d'un détendeur HBS 0,3-1 bar.

Un ballon tricol de 100 ml est équipé d'un robinet à deux voies et de deux bouchons à jupes rabattables. Le robinet est relié à la rampe et permet la purge et la mise sous azote du montage. Un bain thermostaté maintient le mélange réactionnel à 35° C afin d'assurer la solubilité des différents produits et réactifs. Les réactifs sont introduits sous courant d'azote au travers des bouchons à l'aide de seringues préalablement purgées. Afin de contrôler la quantité d'H₂ consommée au cours de la réaction on remplit d'hydrogène une éprouvette de 50 ml retournée

au-dessus d'un cristalliseur contenant du PEG. On introduit l'hydrogène dans le mélange réactionnel, à partir de cette éprouvette par l'intermédiaire d'une canule métallique.

A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est filtré sous atmosphère inerte. Pour cela, un montage particulier est nécessaire. Un ballon bicol équipé d'un robinet et d'un bouchon septum est purgé et rempli d'azote. Une canule métallique est introduite dans le septum. L'autre extrémité de la canule est équipée d'une pipette pasteur remplie de laine de verre et d'un papier filtre. Ce filtre est introduit dans le mélange réactionnel. Une forte pression d'azote dans le ballon de départ et une légère dépression dans le ballon d'arrivée permet le transfert de la solution ainsi filtrée.

Mode opératoire

Les conditions opératoires sont les mêmes que l'on utilise le méthanol ou le méthanol deutérié. On dégaze 25 ml de solvant en établissant un barbotage d'azote dans le ballon pendant 10 minutes. On introduit, toujours sous N₂, sous forme solide 62.5 mg de 4H-EAQ (0.26 mmol) et on porte la solution à 35°C. Après complète solubilisation, la solution est orange vif. On sature alors l'atmosphère au-dessus de la solution avec un courant d'hydrogène pendant 3 minutes. La quantité d'H₂ nécessaire à l'hydrogénation des deux fonctions cétone est théoriquement de 11.6 ml. On remplit donc l'éprouvette avec 25 ml d'hydrogène et on introduit la canule dans le mélange réactionnel. On note le niveau exact de PEG dans l'éprouvette et on introduit le plus rapidement possible 200 mg de catalyseur (Pd/C 10%). L'agitation est augmentée pour assurer la mise en suspension du catalyseur, la solution devient noire. L'absorption d'H₂ commence et on note en fonction du temps le volume de gaz dans l'éprouvette. L'évolution de la réaction est donnée par le tableau et le graphe de la Figure 38.

Temps (min)	Volume d'H ₂ (ml), solvant méthanol	Volume d'H ₂ (ml), solvant méthanol deutérié
1	4	4
2	6	6
3	11	8
4	13	9
5	14	10
6	14	10
7	14	10
8	14	10
9	14	10
10	14	10

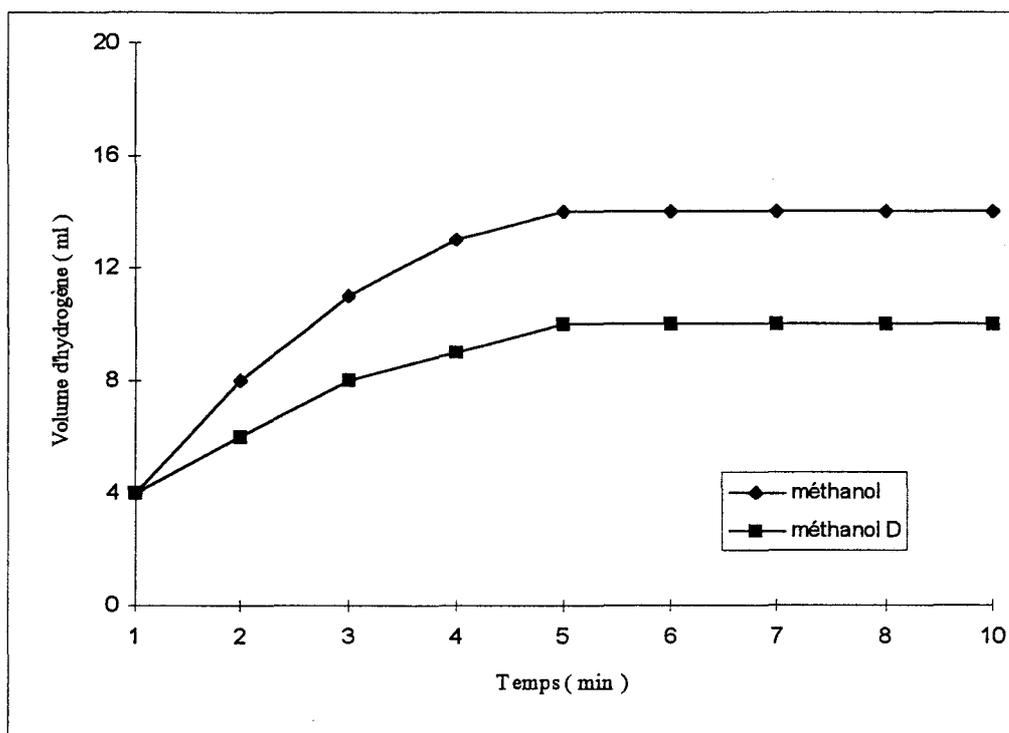


Figure 38 : Suivi de la consommation d'hydrogène au cours du temps

Les volumes mesurés sont à considérer aux incertitudes en lecture près (graduation de l'éprouvette tous les 2 ml). Le graphe de la Figure 38 permet pourtant de contrôler que la quantité d' H_2 consommée ne dépasse pas le volume théorique nécessaire à la réduction des cétones, et que les cycles aromatiques ne sont pas hydrogénés.

Rendement de l'hydrogénation

Afin de déterminer le taux de conversion de la quinone en diol, nous suivons la réaction par polarographie. Sur les Figures 39 et 40 sont reportées les courbes polarographiques enregistrées avant et après la réduction pour les deux expériences (méthanol et méthanol deutérié). On remarque le renversement des courbes redox qui montre qu'avant la réaction l'espèce quinone est réduite et qu'après la réaction c'est l'espèce diol qui est oxydée.

On détermine le taux de conversion, à partir des courbes 39b et 40b, en faisant le rapport des hauteurs de la vague de réduction par rapport au 0 des intensités. Ainsi, le taux de conversion de la 4H-EAQ en 4H-EAHQ est de 83,5% dans le méthanol et de 92,7% dans le méthanol deutérié.

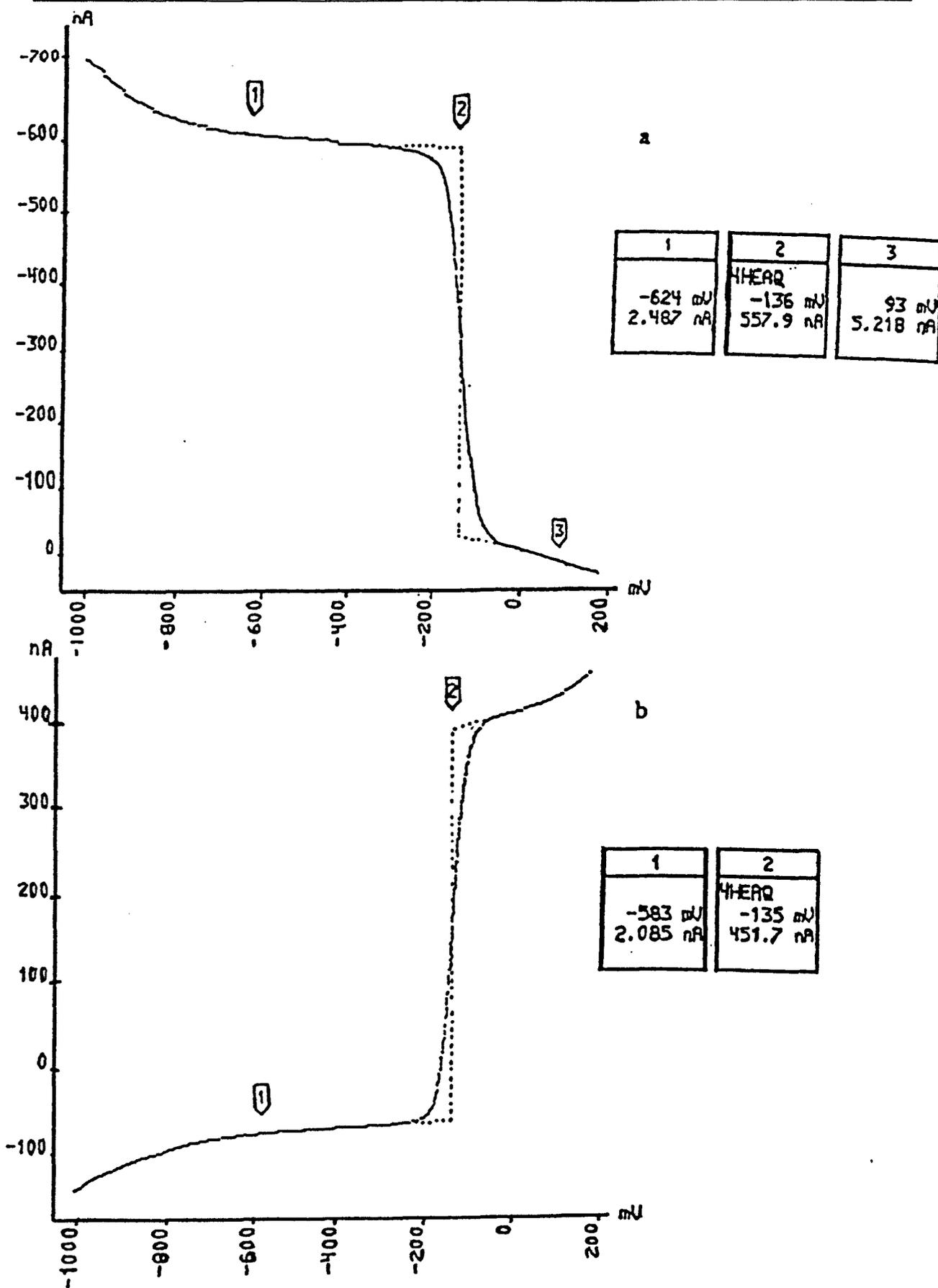


Figure 39 : Suivi polarographique dans le méthanol
 a) de la solution de départ, b) du mélange réactionnel après hydrogénation

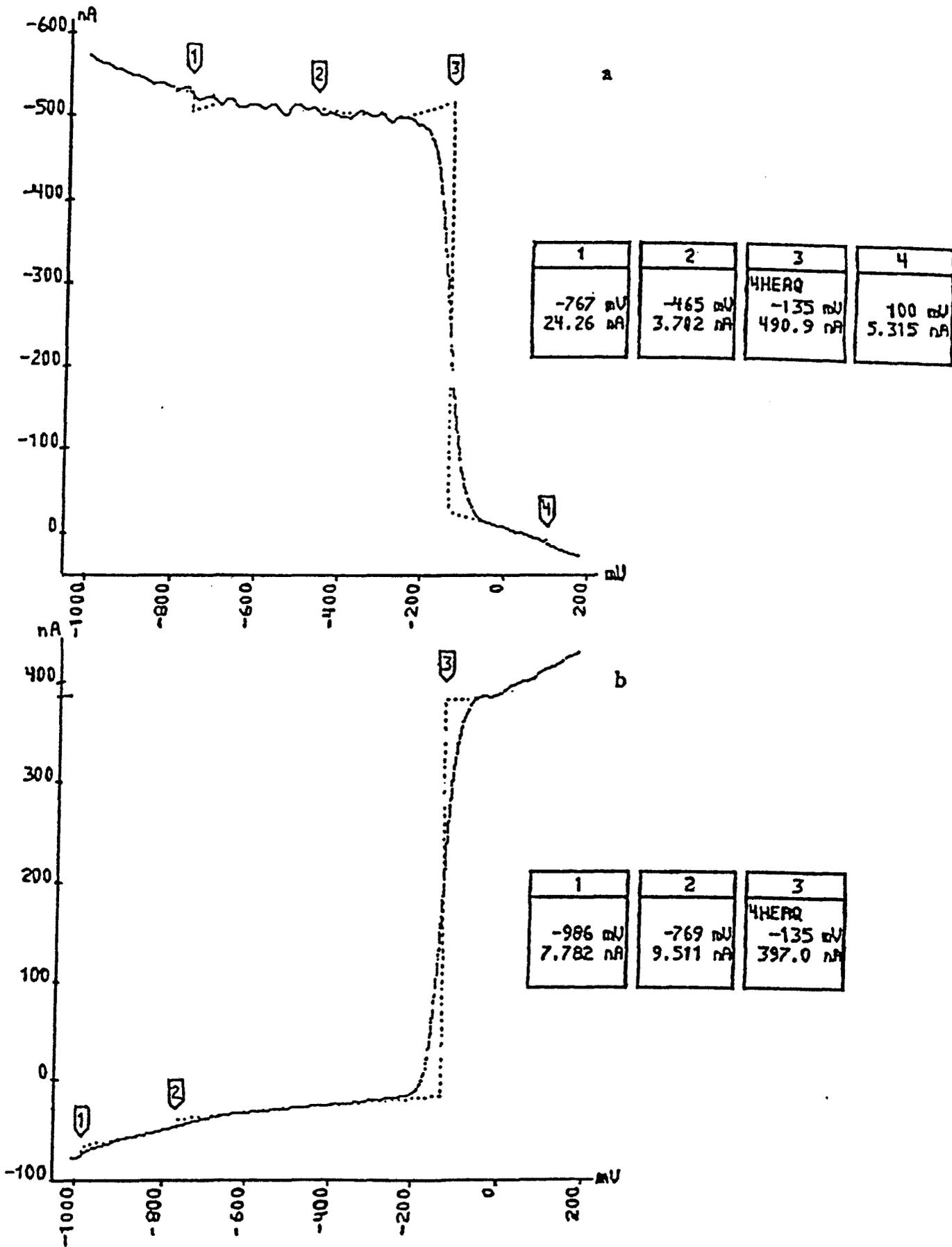


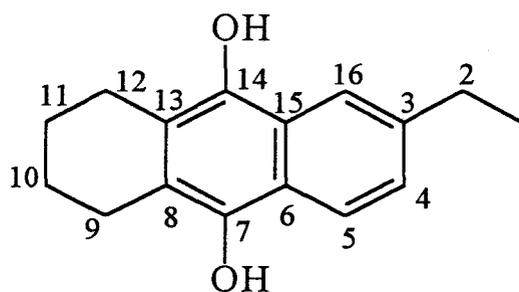
Figure 40 : Suivi polarographique dans le méthanol deutérié

a) de la solution de départ, b) du mélange réactionnel après hydrogénation

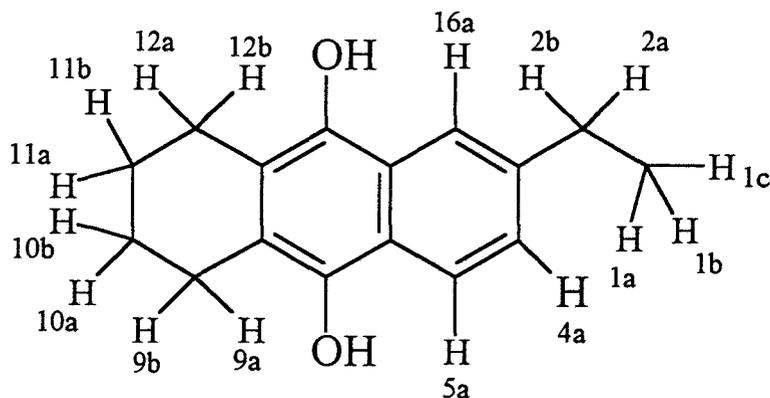
Les solutions de 4H-EAQH sont conservées dans le ballon de filtration sous atmosphère inerte dans un sac à gants en attendant d'être échantillonnées et analysées.

V-1-2 Caractérisation du 4H-éthylanthracènediol par RMN

Immédiatement après la synthèse, la solution de produit hydrogéné dans CD₃OD est échantillonnée dans un tube RMN à vis. La manipulation s'effectue à l'intérieur du sac à gants afin de minimiser les entrées d'air dans le tube. Nous avons enregistré les spectres ¹H (Figure 41) et ¹³C (Figure 42). Puis nous avons également enregistré les corrélations proton/carbone suivantes : via les couplages de premier ordre ¹J_{H-C} pour attribuer les CH et CH₂ (Figure 43), et via les couplages de deuxième et troisième ordre, ²J_{H-C} et ³J_{H-C} (Figure 44), afin d'attribuer les carbones quaternaires. Les attributions ainsi proposées, et confirmées par les interprétations données dans la littérature pour la 2-éthylanthraquinone [1-3], sont consignées sur le Tableau 20.



Numérotation des carbones



Numérotation des hydrogènes

Tableau 20 : Caractérisation RMN de la 4H-EAQ

Atome	Déplacement chimique ^1H (ppm), forme du pic, intégration	Déplacement chimique ^{13}C (ppm)	Corrélations proton-carbone
1		16.2	1a,b,c
1a, 1b, 1c	1.33, triplet, 3H		1 et 3
2		30.2	2a,b
2a, 2b	2.79, quadruplet, 2H		2, 3, 4 et 15
3		141.0	2a,b et 1a,b,c
4		126.1	4a, et 2a,b
4a	7.23, doublet, 1H		4, 6 et 16
5		122.5	5a
5a	8.00, doublet, 1H		5, 3 et 7
6		124.3	4a et 16a
7		143.6	5a et 9a,b
8		121.7	10a,b et 12a,b
9		25.3	9a,b
9a, 9b	2.86, large, 4H		9, 7 et 13
10		24.0	10a,b
10a, 10b	1.84, quintuplet, 4H		10 et 8
11		24.0	11a,b
11a, 11b	1.84, quintuplet, 4H		11 et 13
12		25,3	12a,b
12a, 12b	2.86, large, 4H		12, 14 et 8
13		120.6	9a,b et 11a,b
14		143.2	16a et 12a,b
15		126.0	5a
16		120.1	16a et 5a
16a	7.88, singulet, 1H		16, 4, 6, 14

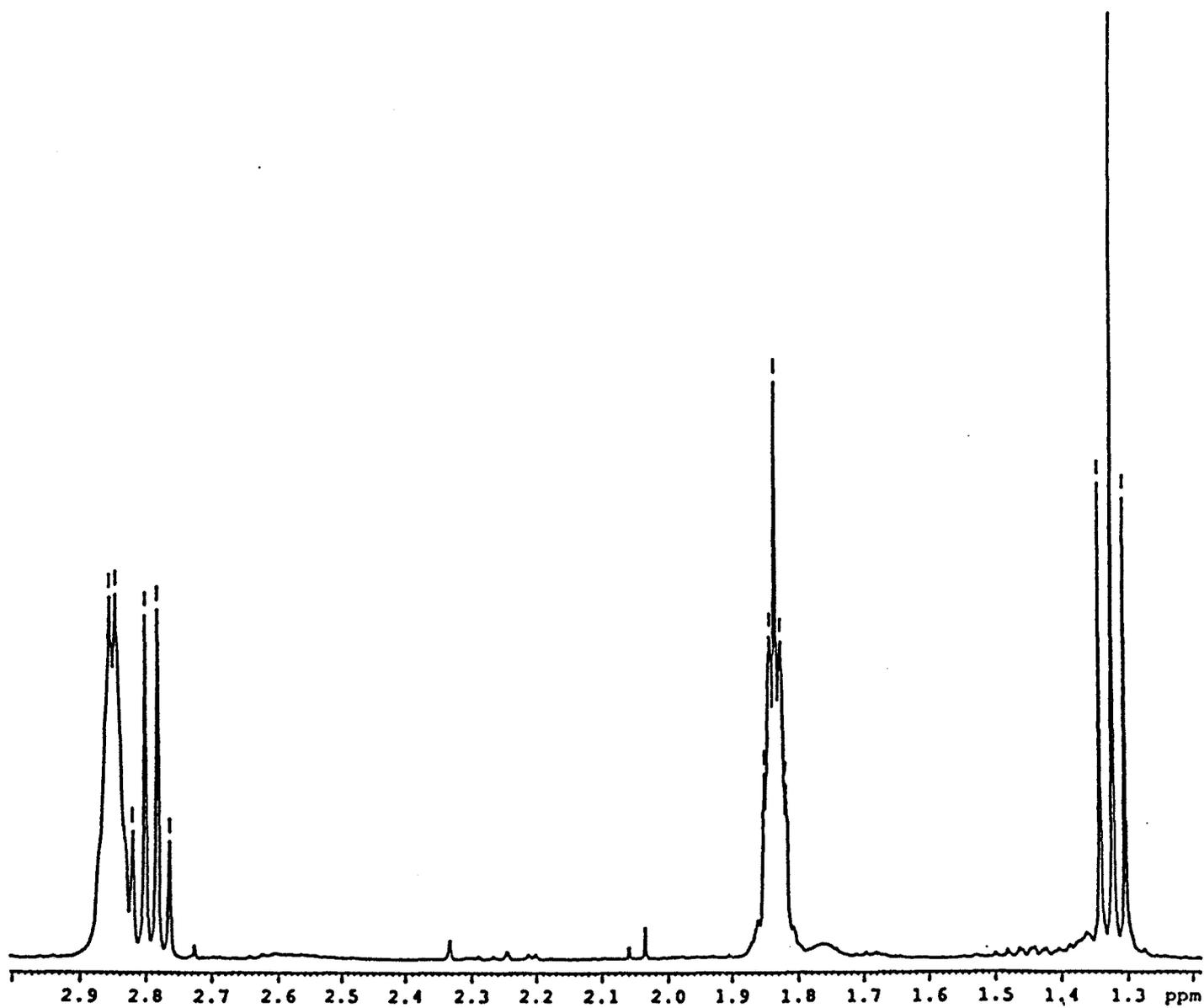


Figure 41a : Spectre ^1H de 4H-EAQ, zone des protons alkyles

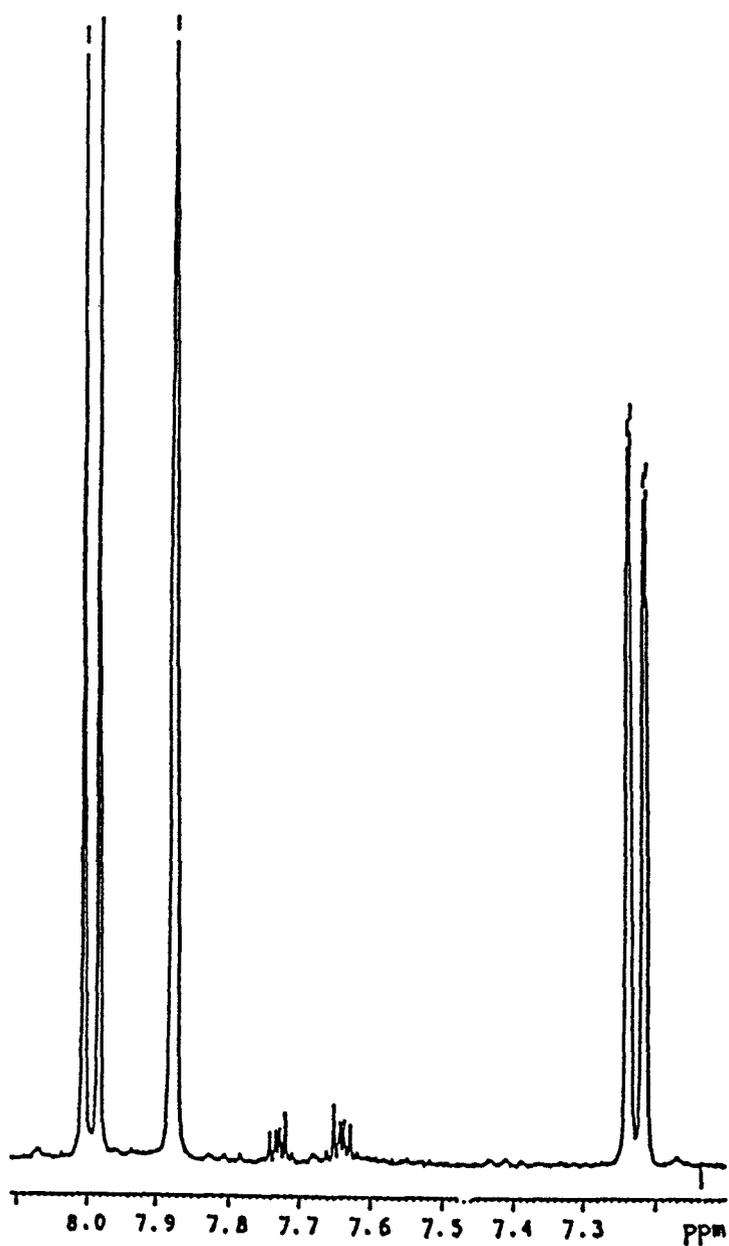


Figure 41b : Spectre ^1H de 4H-EAQ, zone des protons aromatiques

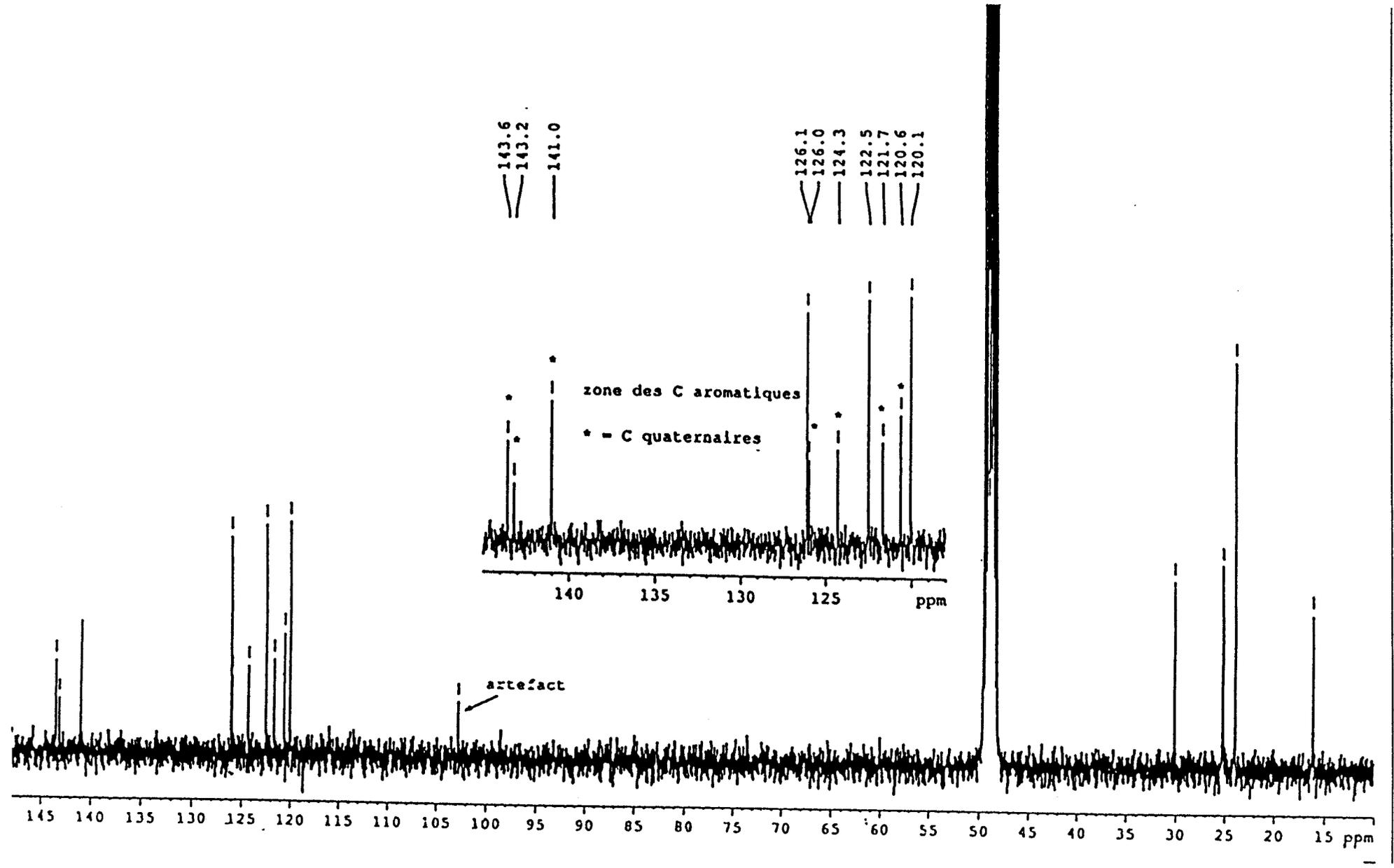


Figure 42 : Spectre ¹³C de 4H-EAQH

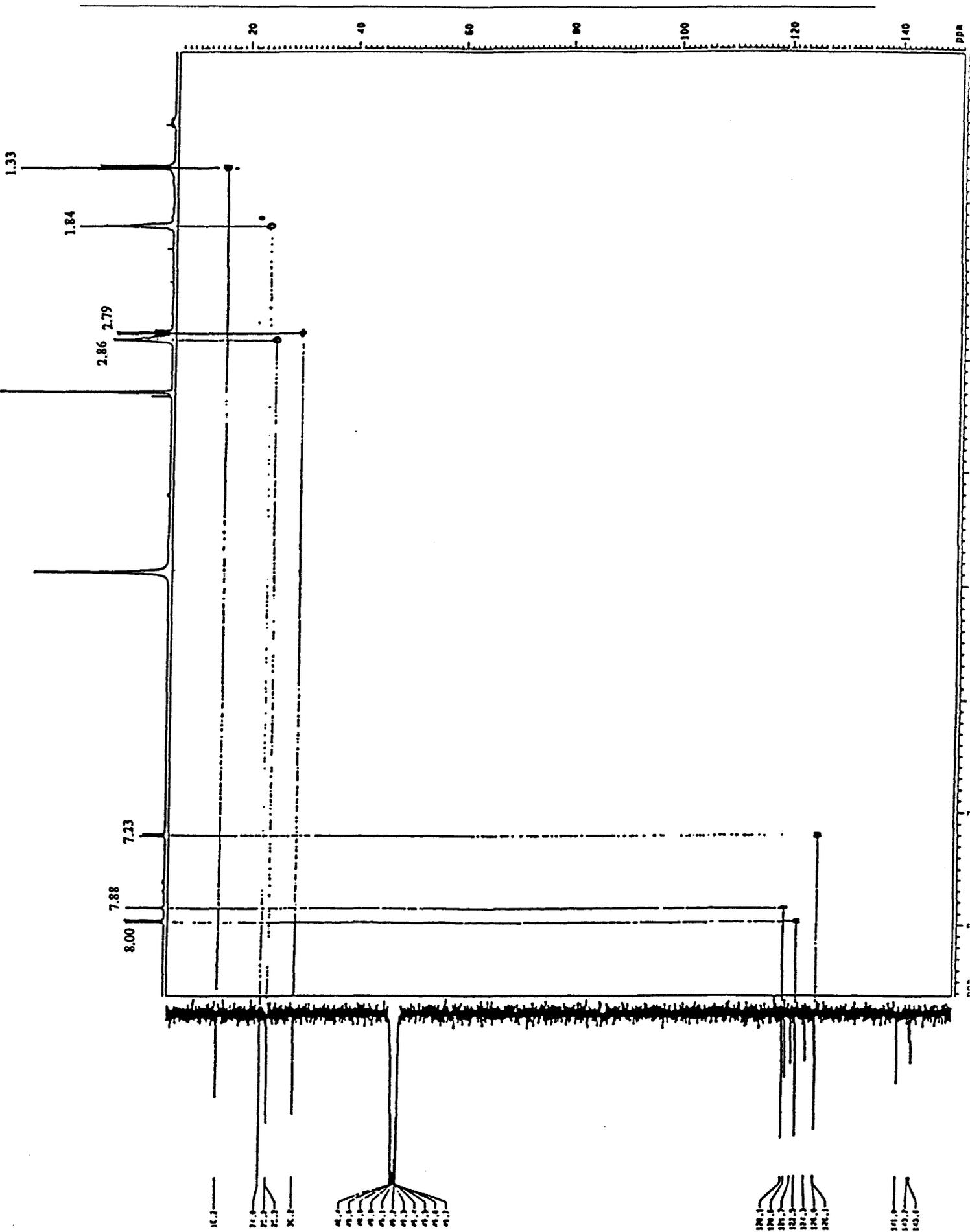
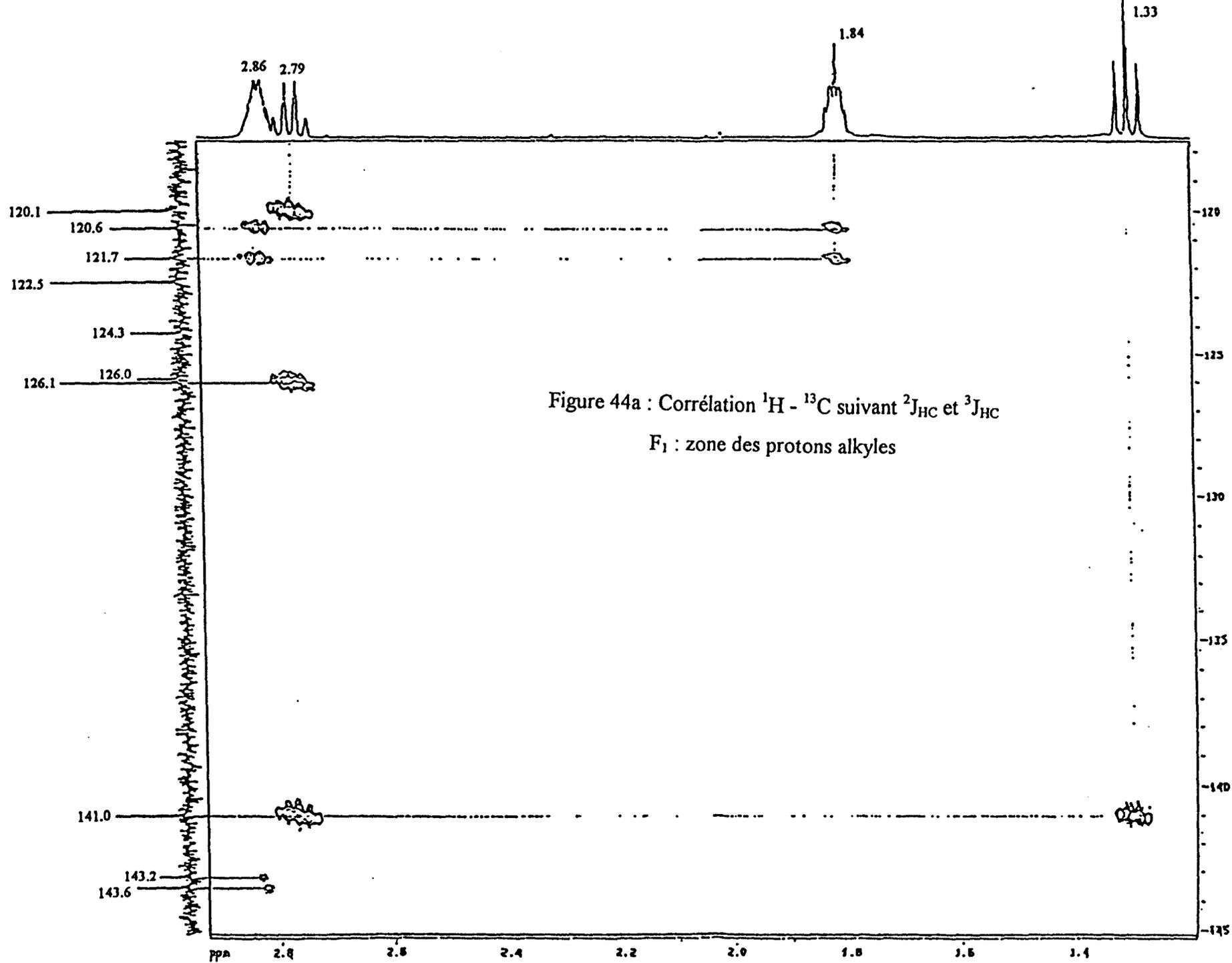


Figure 43 : Corrélation $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ suivant $^1J_{\text{HC}}$



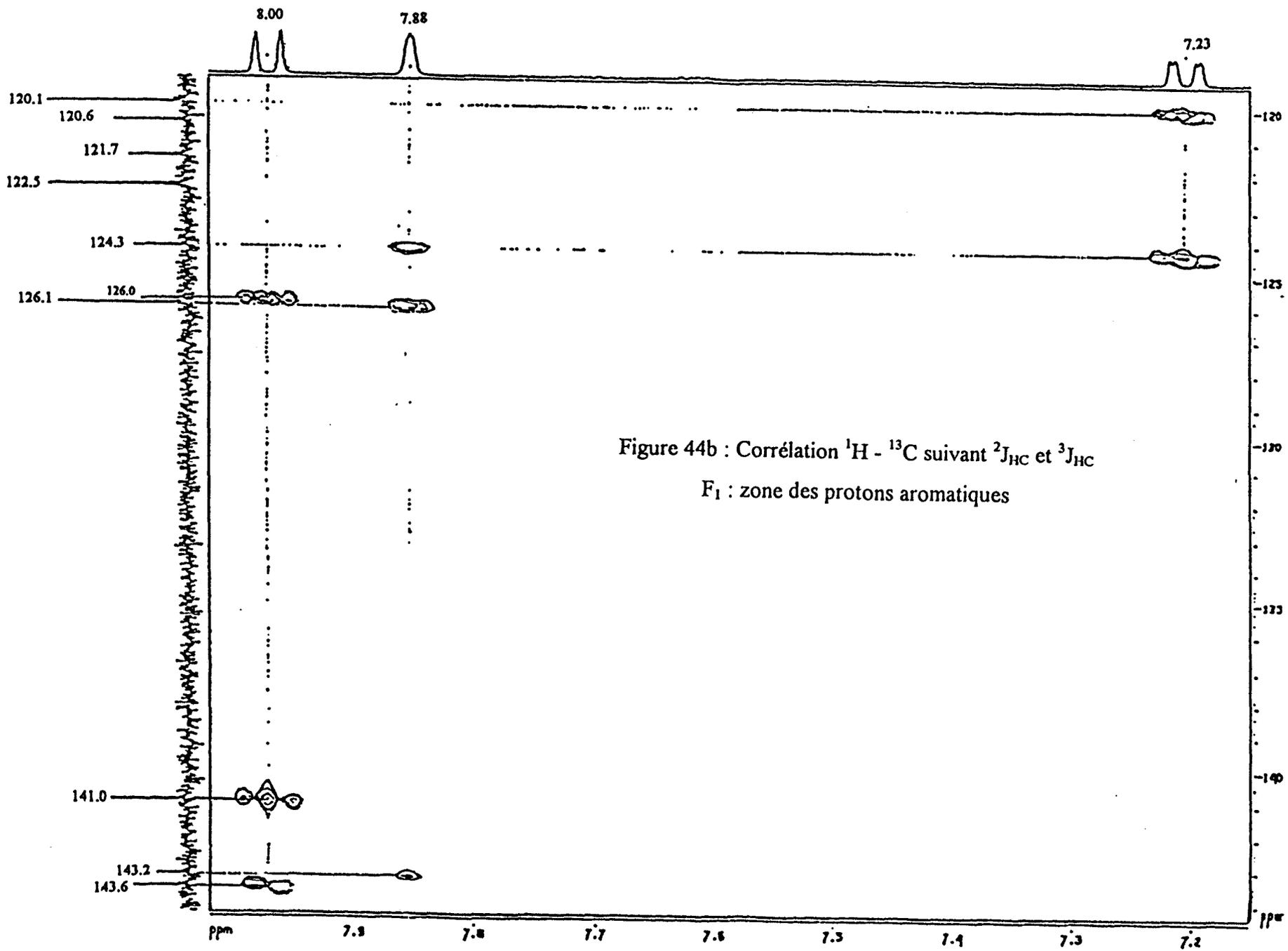


Figure 44b : Corrélation ^1H - ^{13}C suivant $^2J_{\text{HC}}$ et $^3J_{\text{HC}}$
 F_1 : zone des protons aromatiques

Les spectres RMN obtenus montrent la présence d'un produit unique. Nous ne décelons pas de traces de 4H-EAQ qui n'aurait pas été hydrogénée ou qui proviendrait d'une oxydation du diol pendant l'acquisition des spectres, ni de sous-produits de la réaction d'hydrogénation (4H-EAQ partiellement réduite sur une seule des deux fonctions cétone).

⇒ Nous avons donc formé le composé réduit, 4H-EAHQ, qui reste la seule espèce présente dans les échantillons au moment de l'analyse. Ceux-ci vont être utilisés pour tenter de comprendre l'étape de réoxygénation et le retour à la quinone de départ.

V-2 Suivi spectroscopique de l'oxygénation du 4H-éthylanthracènediol

La caractérisation du 4H-EAHQ ayant été obtenue par RMN, nous avons pensé à utiliser cette technique pour poursuivre l'étude. Le tube échantillon a été ouvert puis introduit de nouveau dans le spectromètre. Le spectre ^1H enregistré alors est caractéristique de l'espèce quinone. Malgré la réduction du temps d'acquisition du spectre, il nous a été impossible de visualiser aucune autre espèce, hormis 4H-EAHQ et 4H-EAQ. Nous avons donc renoncé à la RMN comme moyen de suivi de l'étape d'oxygénation.

V-2-1 Utilisation de la spectrométrie Raman à transformée de Fourier

Les résultats obtenus dans le cas de la réaction d'activation de l'eau oxygénée par les nitriles et l'expérience acquise sur cette technique, nous ont naturellement engagés à choisir le Raman-TF comme support de notre analyse. L'échantillonnage des solutions s'effectue de la façon suivante : sous atmosphère inerte, on introduit 1 ml de la solution de 4H-EAHQ, préalablement concentrée à hauteur de 10 ml par évaporation du méthanol, dans une cuve parallélépipédique en quartz QX, de trajet optique 5 mm, équipée d'un bouchon en Téflon et d'un septum. La cuve est introduite dans le compartiment échantillon du spectromètre et on enregistre le premier spectre. Les conditions d'acquisition sont 50 scans par spectre avec une puissance laser de 1W focalisée et une résolution de 4 cm^{-1} . Le spectre obtenu est celui du méthanol,

l'échantillon n'est pas assez concentré pour permettre de visualiser les vibrations de la 4H-EAQ. La cuve est alors ouverte et un nouveau spectre est enregistré. On observe alors l'apparition d'une bande nouvelle à 1660 cm^{-1} caractéristique de l'élongation $\nu\text{C=O}$ des fonctions cétone de la 4H-EAQ (Figure 45).

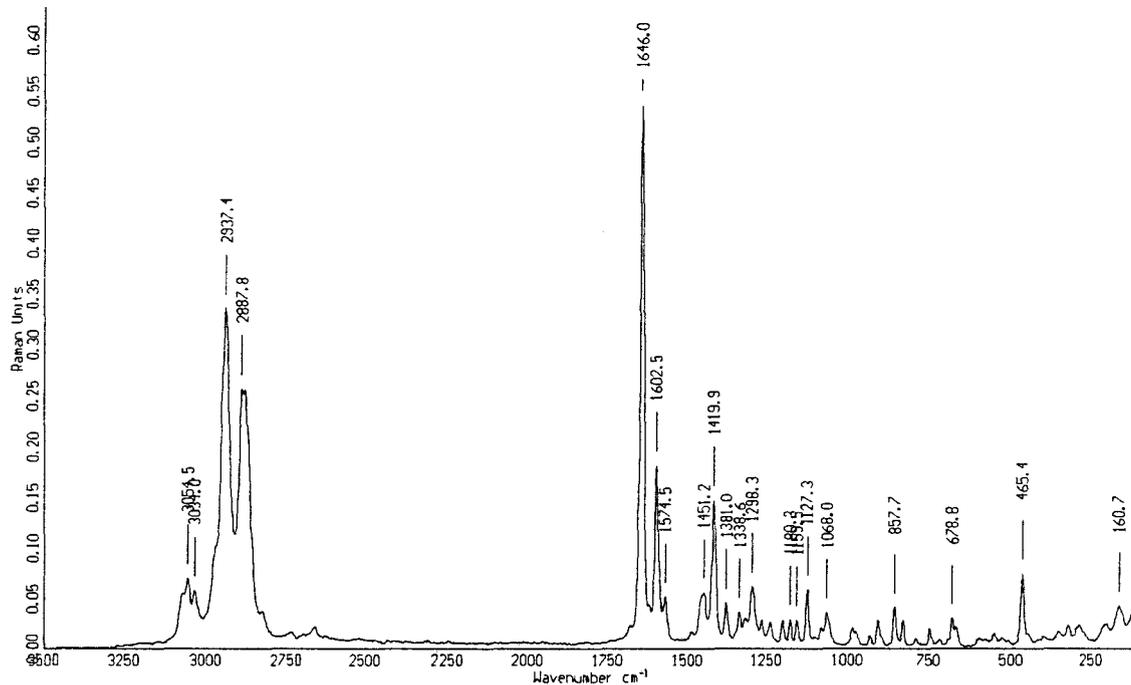


Figure 45 : Spectre Raman-TF de la 4H-EAQ solide

Nous avons préparé un nouvel échantillon sous atmosphère inerte et recommencé l'analyse en introduisant un léger barbotage d'air dans la cellule à travers le septum. Les spectres Raman sont enregistrés en continu pendant 2 minutes. Le barbotage est arrêté, on attend 30 secondes et on enregistre un autre spectre. Sur la Figure 46 sont rapportés les spectres enregistrés au cours de cette expérience. On remarque la présence d'un fond de fluorescence dans les zones spectrales où on s'attendait à voir apparaître de nouvelles vibrations : $2000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et $900\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. L'intensité de la fluorescence augmente avec la quantité d'air introduite dans la cellule. En revanche, sur le spectre enregistré après relaxation du système, ce phénomène a pratiquement disparu.

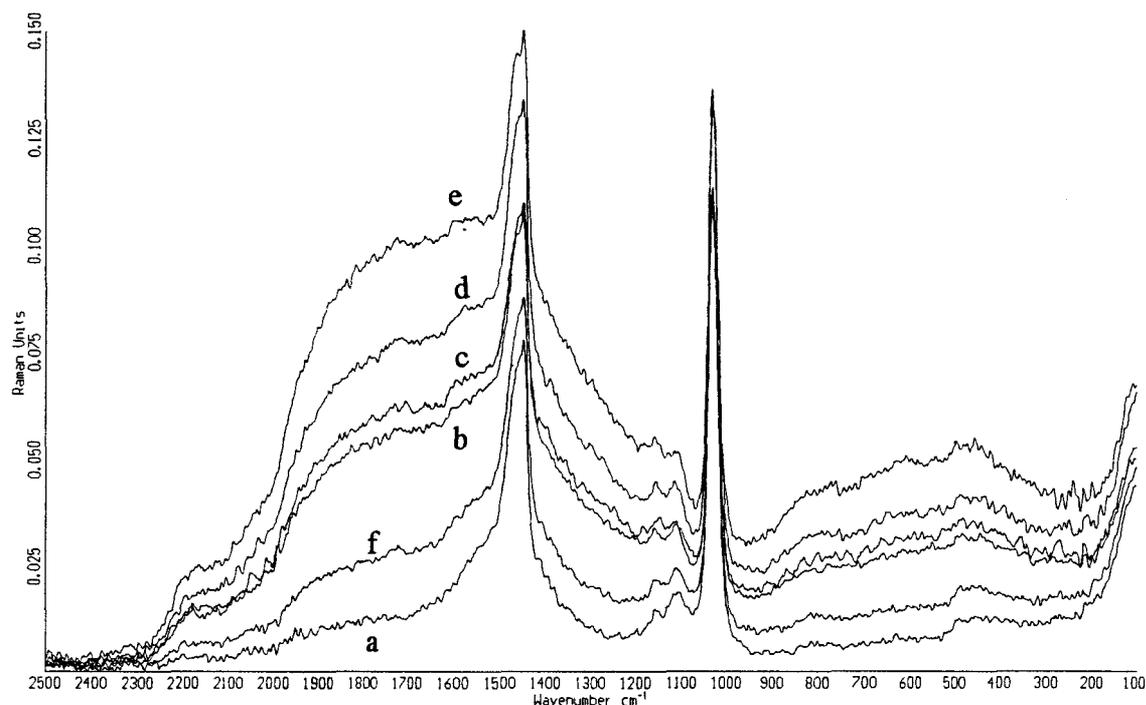


Figure 46 : Spectres obtenus avant (a), pendant (b, c, d, e) et après (f) barbotage d'air dans la cellule

Ces spectres ne nous permettent pas de déterminer la nature des espèces formées pendant la phase d'oxygénation du 4H-éthylantracènediol. Nous pouvons pourtant constater que le, ou les intermédiaires réactionnels formés induisent une fluorescence importante sous l'action du faisceau laser. Ce phénomène est caractéristique de la présence de ces composés puisqu'il disparaît quand on retrouve la forme quinone.

Le Raman à transformée de Fourier n'est pas une technique adaptée à l'étude de ce problème. Il faut envisager l'utilisation de méthodes spectroscopiques plus sensibles ou encore tenter d'éliminer le solvant et employer alors les techniques de microscopie Raman et IRTF.

V-2-2 Utilisation de la microspectrométrie Raman multicanale

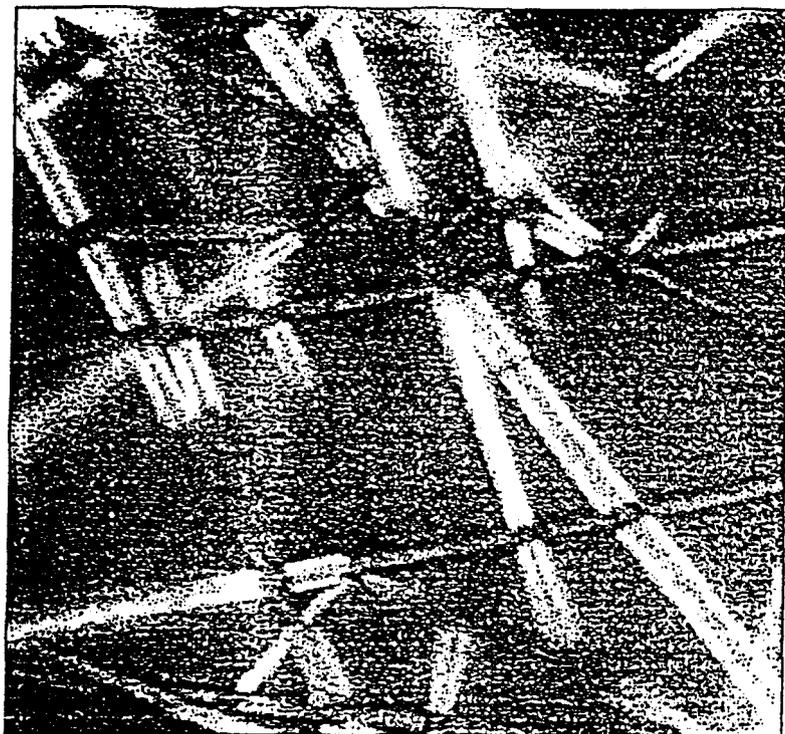
La solution de 4H-EAHQ dans le méthanol est échantillonnée dans la même cellule qu'au paragraphe précédent. Celle-ci est laissée ouverte dans le sac à gants sous atmosphère inerte jusqu'à l'apparition de cristaux jaunes. La cellule est fermée puis placée horizontalement sur la

platine du microscope. Le spectromètre utilisé est un microspectromètre Raman XY DILOR dont le laser Argon émet une radiation à 514 nm, le grossissement utilisé est x100. Nous enregistrons une image vidéo de l'échantillon à analyser. On observe des aiguilles de différentes tailles : entre 1 μm *100 μm et 30 μm *500 μm et bicolores jaune clair et gris foncé (Figure 47a). On ouvre la cellule à l'air pendant 20 s. Le faisceau est focalisé sur une aiguille de couleur jaune et de gros diamètre et l'accumulation est lancée. Aucun spectre n'a pu être obtenu car même avec une puissance laser minimum (proche de l'extinction) l'échantillon est détruit. La Figure 47b montre l'image vidéo de l'aiguille analysée après une exposition au faisceau de 5 secondes. L'opération est répétée sur un amas d'aiguilles. Les aiguilles en surface sont brûlées mais celles du niveau inférieur sont intactes. Le spectre obtenu est cependant inexploitable car dominé par la fluorescence de l'échantillon.

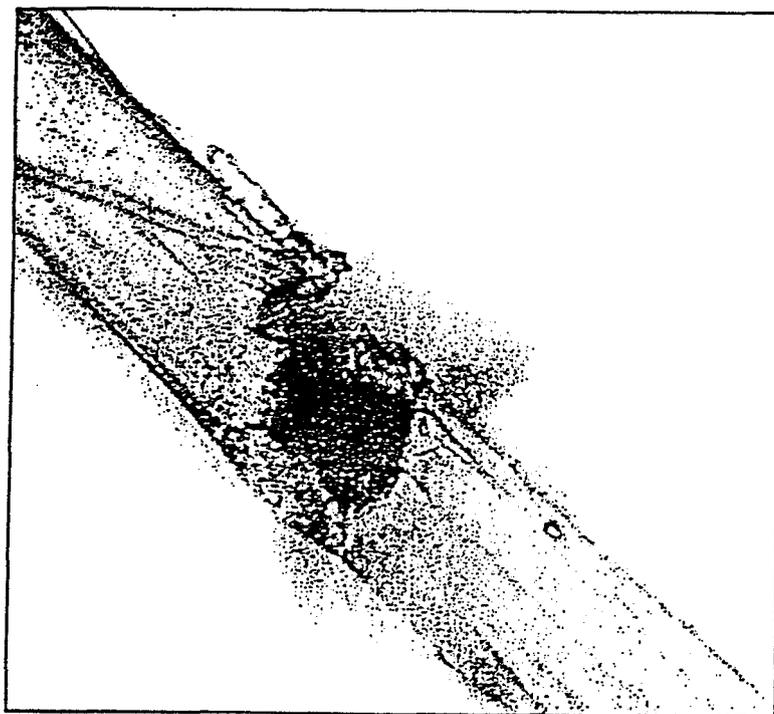
Il semble donc que l'espèce intermédiaire visualisée par spectrométrie Raman absorbe fortement dans le domaine des courtes longueurs d'onde. La structure bicyclique aromatique permet de supposer que le maximum d'absorption de cette molécule s'effectuera dans la région des radiations U.V. Ce comportement particulier nous invite à envisager la spectrométrie Raman de résonance comme autre technique analytique pour caractériser cette molécule.

V-2-3 Analyse par microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Puisqu'il s'avère impossible de travailler en transmission car le signal arrivant au détecteur est trop faible, nous avons choisi le mode double transmission du microscope (deux passages du faisceau à travers l'échantillon) en utilisant une cellule de même forme que la précédente mais dont la face postérieure est métallisée et dont le trajet optique est de 1 mm. Dans le sac à gants, nous déposons une goutte de la solution à analyser sur la surface métallique et nous laissons le méthanol s'évaporer sous courant d'azote. La cellule est bouchée et déposée horizontalement sur la platine du microscope. On ouvre la cellule au moment de lancer l'acquisition. Les spectres sont enregistrés avec une accumulation de 50 scans et une résolution de 4 cm^{-1} . Dans un premier temps, on acquiert uniquement les interférogrammes, puis on enregistre l'image vidéo de la zone analysée et enfin on calcule le spectre infrarouge. Cette méthodologie permet de minimiser les temps d'acquisition et ainsi d'observer des espèces évoluant rapidement.



a



b

Figure 47 : Image vidéo de a) l'échantillon de 4H-EAQH (x100), avant ouverture de la cuve;
b) aiguille jaune après 5 s d'exposition au laser



a



b

Figure 48 : Image vidéo de a) la face métallique de la cellule, b) deux aiguilles à analyser

Pourtant elle présente l'inconvénient de travailler en aveugle, c'est-à-dire que, si la focalisation n'est pas correcte (plusieurs espèces sondées simultanément) ou si le spectre est de mauvaise qualité, l'opérateur ne s'en rend pas compte. L'échantillonnage et l'analyse sont donc souvent à reprendre.

L'image vidéo de la Figure 48a montre une vue d'ensemble de la plaque immédiatement après ouverture de la cellule. La Figure 48b présente les deux aiguilles, une jaune et une grise, qui font l'objet de notre analyse. Elle montre également la portion de la plaque qui va être sondée par le faisceau infrarouge. Après 1 minute d'exposition à l'air, l'aiguille grise est devenue jaune ainsi que l'ensemble des cristaux présents sur la face métallique.

Les spectres infrarouge de la zone ci-dessus au début et à la fin de l'exposition à l'air sont enregistrés. Sur la Figure 49 sont reportés les spectres des aiguilles entièrement jaunes et de la 4H-EAQ (spectre enregistré en spectrométrie infrarouge sous forme de pastille de KBr).

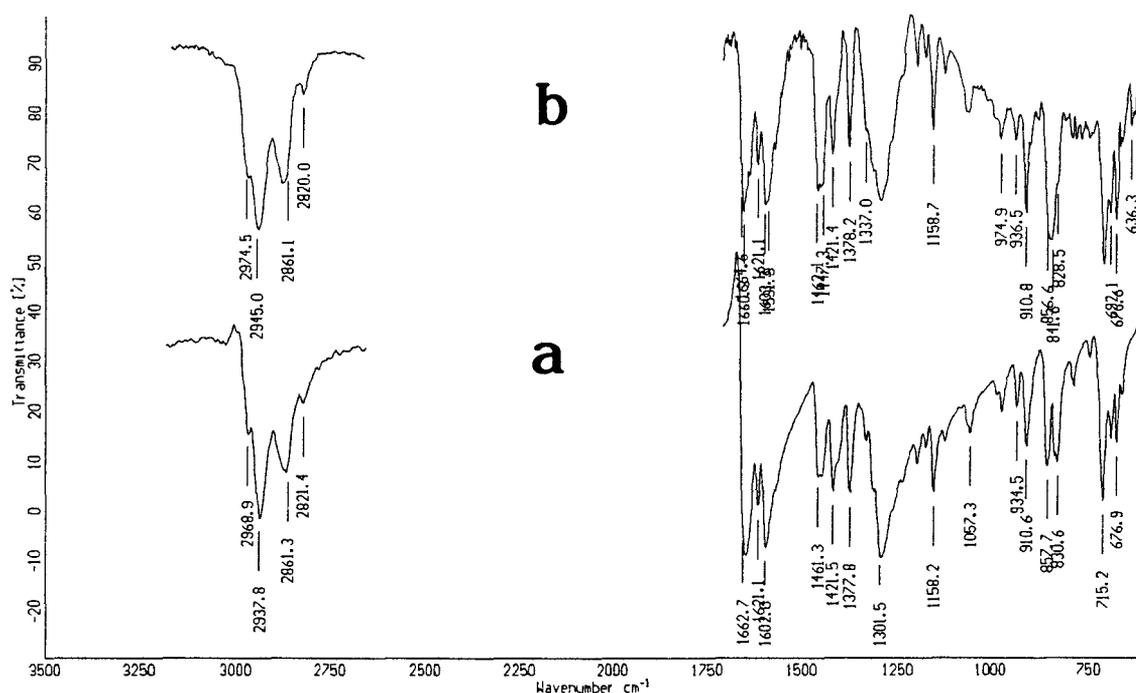


Figure 49 : Spectre IR de a) 4H-EAQ et b) aiguilles jaunes

La grande analogie entre ces deux spectres est remarquable et nous permet de conclure que les aiguilles jaunes sont en fait des cristaux de 4H-EAQ. Ils proviennent de la transformation des aiguilles grises au contact de l'air, cristaux eux-mêmes issus de l'oxydation de l'espèce 4H-EAQ.

L'analyse du spectre de la zone contenant l'aiguille grise et l'aiguille jaune est effectuée par comparaison avec le spectre de la 4H-éthylanthraquinone. La Figure 50 montre un agrandissement du domaine spectral allant de 3500 à 2600 cm^{-1} . On observe la présence d'une bande supplémentaire sur le spectre 13a à 3294 cm^{-1} . Cette vibration peut être attribuée à l'élongation d'une fonction OH. L'échantillonnage que nous avons choisi implique l'évaporation totale du solvant, il ne peut donc s'agir de la vibration νOH du méthanol. Cette fonction appartient donc à l'espèce qui cristallise sous forme d'aiguilles grises. Sur le massif des élongations CH, on remarque de légers changements du profil des bandes. Il s'agit essentiellement d'un élargissement de la bande à 2935 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde, près de 3000 cm^{-1} , attribuable aux vibrations CH de composés cycliques [4].



Figure 50 : Spectres dans le domaine 3500-2600 cm^{-1} de
a) aiguilles grises et jaunes et b) 4H-EAQ

Un agrandissement des spectres dans le domaine spectral 1800-600 cm^{-1} est proposé sur la Figure 51. On remarque la présence de vibrations nouvelles à 1727, 1286, 1267, 1071 cm^{-1} . La vibration à 1727 cm^{-1} est particulièrement intéressante car elle implique la présence dans la structure du composé intermédiaire d'une fonction cétone. De plus, la longueur d'onde d'apparition de cette $\nu\text{C}=\text{O}$ est caractéristique d'un carbonyle dont le carbone en α est saturé [5]. Cette hypothèse est confirmée par les vibrations à 1288 et 1260 cm^{-1} attribuables aux

déformations C-H cycliques. Ces vibrations étant absentes du spectre de la 4H-EAQ, on peut conclure qu'elles appartiennent à l'espèce intermédiaire et qu'elles caractérisent la présence d'un nouveau carbone sp^3 dans sa structure. Enfin, la bande à 1071 cm^{-1} est attribuée à la déformation de la liaison simple C-C entre deux carbonnes sp^3 [6].

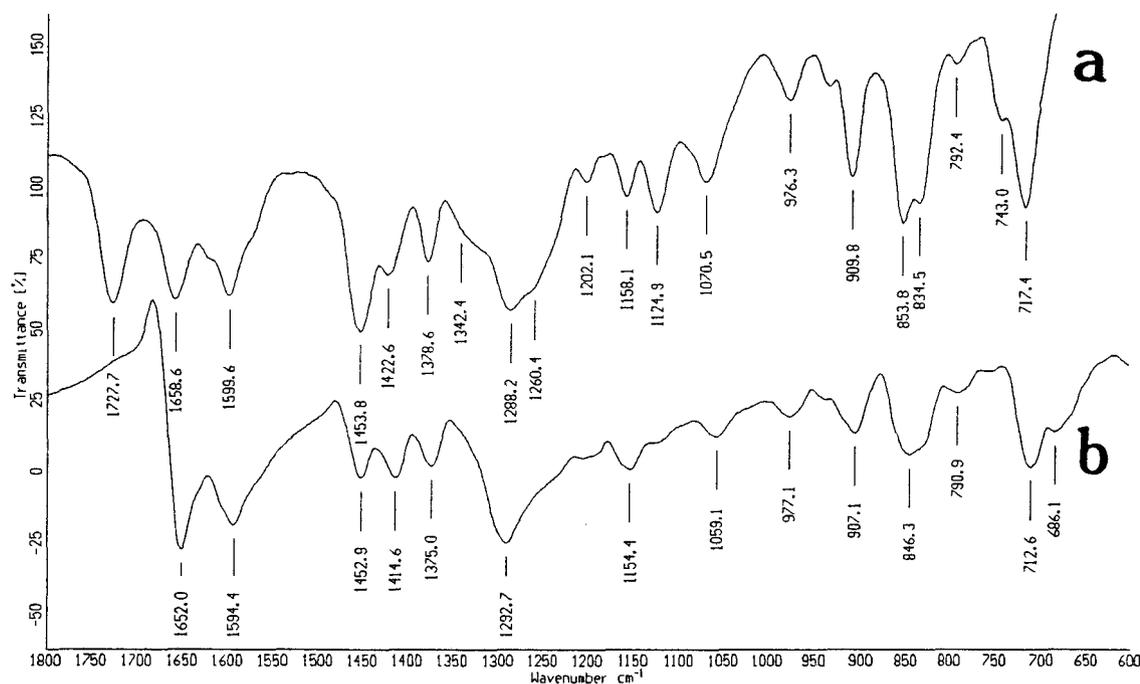


Figure 51 : Spectres dans le domaine $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ de
a) aiguilles grises et jaunes et b) 4H-EAQ

En revanche, nous n'observons pas de bandes attribuables à une liaison O-O dans la zone $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Ce résultat n'est pas étonnant car, d'après les conclusions du Chapitre III, la ν_{OO} est souvent d'intensité faible en infrarouge. Il serait donc illusoire d'espérer la visualiser sur les spectres d'un mélange de composés donnant lieu à autant de vibrations que ceux que nous étudions ici.

La microspectrométrie IRTF a été d'une aide considérable dans le cadre de l'étude de l'étape d'oxydation de la 4H-EAQ. En effet, elle nous a permis de visualiser la transformation des espèces présentes : microscopiquement grâce aux changements de coloration des cristaux, mais aussi spectroscopiquement. Ainsi, nous pouvons maintenant avancer l'hypothèse que l'intermédiaire formé possède une fonction OH ou OOH, et également le motif $\text{-C}_1\text{-C}_2\text{=O}$, où C_1 est un carbone hybridé sp^3 et porteur d'un hydrogène.

V-2-4 Utilisation de la spectrométrie Raman de résonance

La spectrométrie Raman de résonance est étroitement liée aux transitions électroniques de la molécule. Il convient donc de déterminer les fréquences pour lesquelles le composé à analyser présente le maximum d'absorption, une étude par spectrométrie U.V.-visible est donc indispensable.

Analyse par spectrométrie U.V.-visible

Une solution très diluée, environ 10^{-4} mol/l du produit hydrogéné, dans la cuve anaérobie utilisée en Raman-TF, est placée à l'intérieur du compartiment échantillon du spectromètre VARIAN CARY 1. La référence interne utilisée est le méthanol pur. La ligne de base est calibrée à l'air. Nous avons enregistré un premier spectre dans la zone d'absorption visible car la couleur jaune des solutions laissait supposer la présence dans la molécule d'un chromophore absorbant dans le visible. Aucune absorption n'a pu être observée. Nous avons donc basculé la lampe du spectromètre vers la zone des absorptions U.V. Les spectres sont enregistrés dans le domaine 220-400 nm.

Sur la Figure 52 sont représentés les spectres de la 4H-EAQ et du 4H-éthylanthracènediol. On remarque une absorption commune très large centrée sur 335 nm. Cette absorption est caractéristique des noyaux aromatiques porteurs du groupement éthyle, c'est elle qui est responsable de la coloration des solutions. Pour la 4H-EAQ, les autres absorptions apparaissent entre 230 et 290 nm. Pour le diol, on observe une absorption très particulière à 227 nm. Cette absorption est en accord avec celle observée dans la littérature pour le 9,10-anthracènediol [7].

L'échantillon est alors soumis à un barbotage d'air pendant 1 minute. Les acquisitions des spectres U.V. sont lancées en continu pendant le barbotage. Les spectres enregistrés alors présentent deux absorptions nouvelles : 255 et 294 nm. Ces absorptions sont dues au changement de structure du cycle central, et à la conversion des fonctions alcools. En effet, l'absorption à 335 nm est inchangée, le cycle porteur de l'éthyle n'est donc pas modifié; l'absorption caractéristique du diol disparaît également. L'évolution conjointe au cours du temps de ces bandes (255 et 294 nm) implique qu'elles appartiennent à une seule et même espèce qui disparaît après quelques minutes pour retourner à la forme quinone (Figure 53).

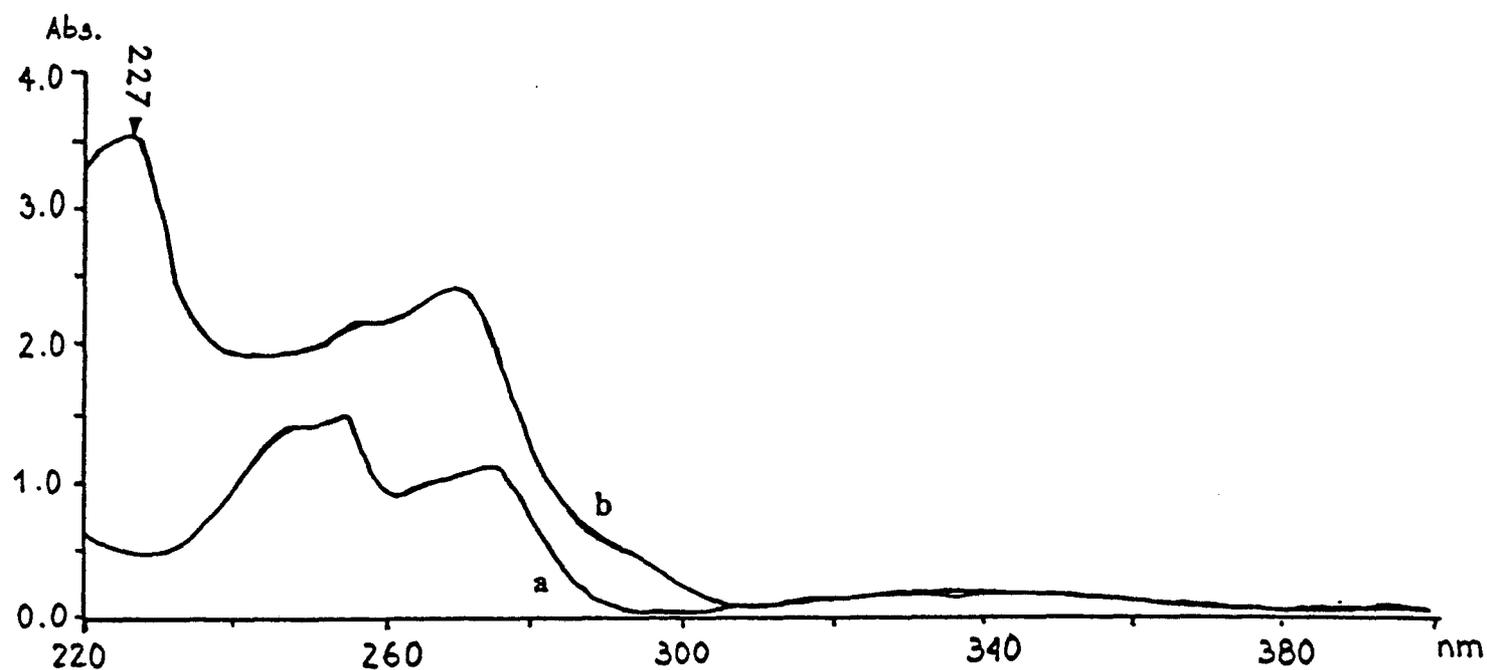


Figure 52 : Spectres U.V. de a) 4H-EAQ et b) 4H-EAHQ en solution dans le méthanol

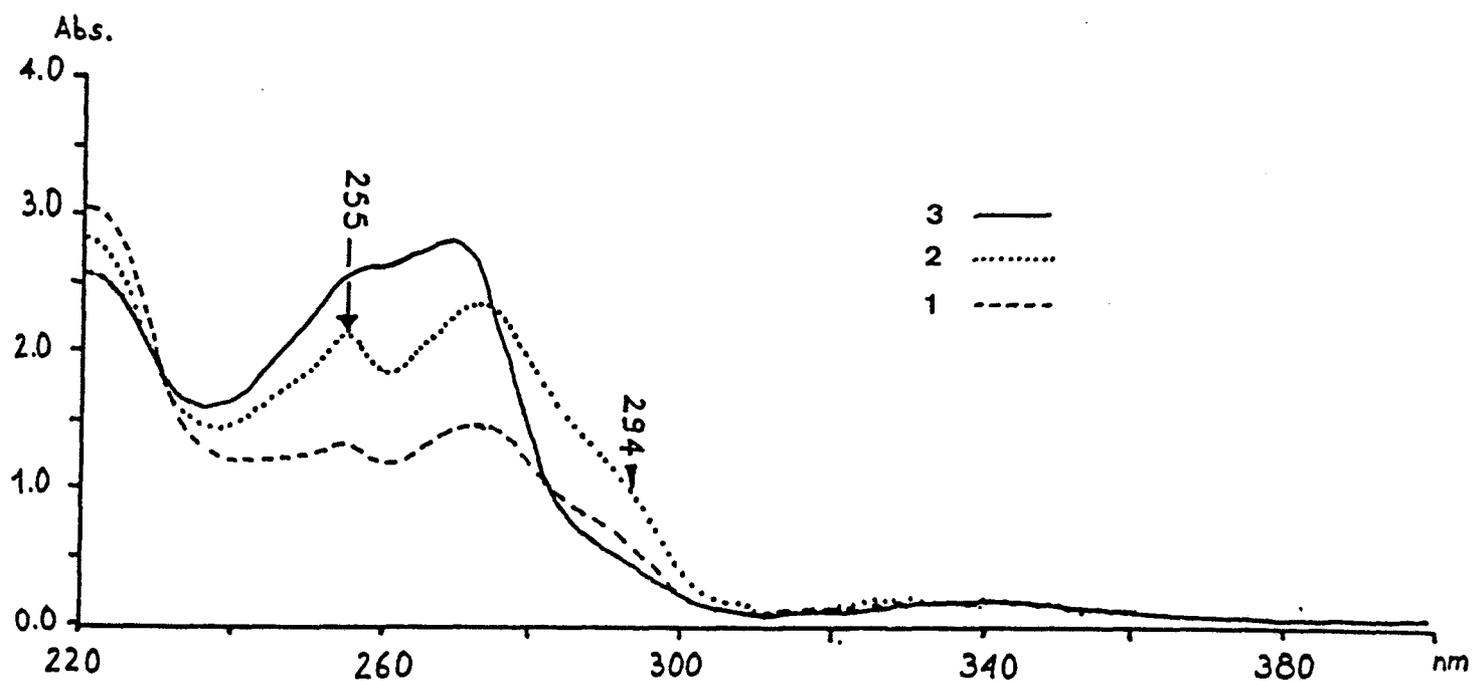


Figure 53 : Spectres U.V. de l'échantillon pendant le barbotage dans l'ordre chronologique de leur acquisition

Cette étude par spectrométrie U.V. confirme qu'une nouvelle espèce se forme par action de l'oxygène de l'air sur la 4H-EAHQ, composé qui évolue ensuite vers la quinone de départ. Bien que cette technique ne nous apporte pas de renseignements sur la structure de ce composé, elle nous donne ses deux longueurs d'onde d'absorption caractéristiques, 255 et 294 nm. L'excitation préliminaire au Raman de résonance se situera donc à l'une de ces deux longueurs d'onde.

Description du montage de spectrométrie Raman de résonance

Le schéma de l'installation est donné sur la Figure 54.

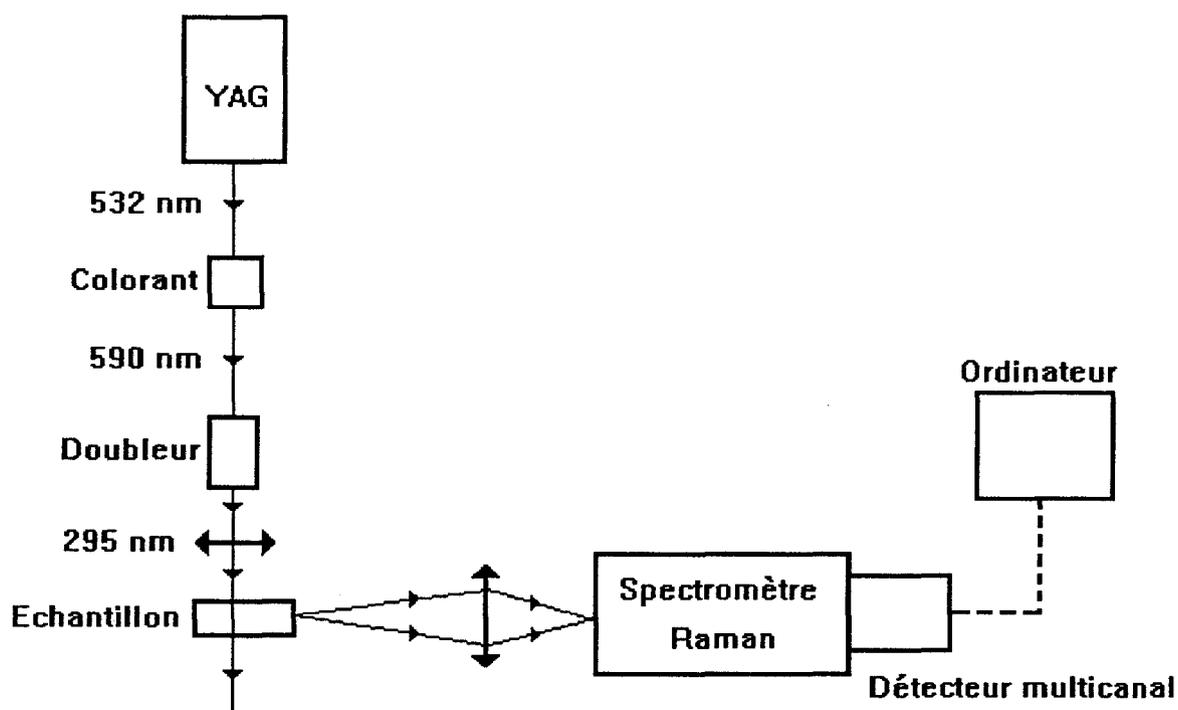


Figure 54 : Installation de spectrométrie Raman de résonance

Le laser utilisé est un laser YAG doublé qui émet une radiation à 532 nm dans le vert. Le colorant (Rhodamine 610) intercalé dans le faisceau transforme la lumière incidente en une

radiation à 590 nm dans le jaune (l'intensité de la radiation est alors divisée par deux). Un cristal doubleur de fréquence est ensuite positionné dans le faisceau pour obtenir le rayonnement U.V. désiré à 295 nm. L'intensité de la radiation est encore divisée par deux. Le faisceau traverse alors l'échantillon et la diffusion Raman est détectée à 90°.

Nous avons choisi la longueur d'onde 295 nm pour deux raisons. Elle est caractéristique de l'espèce intermédiaire formée (si on avait choisi 335 nm, on aurait obtenu la résonance de toutes les espèces présentes). De plus, l'appareil a une réponse linéaire dans cette zone. En effet, les réseaux holographiques utilisés par le spectromètre présentent des défauts de réponse à certaines longueurs d'ondes, ici à 250 nm. Ce problème, associé à la difficulté d'obtenir une longueur d'onde du laser à 250 nm, exclut le choix d'une excitation à 255 nm.

Analyse spectroscopique

Sur les Figures 55, 56 et 57 sont portés les spectres que nous avons enregistrés après barbotage d'air dans la cellule. Les conditions d'échantillonnage sont les mêmes que pour l'étude U.V. La puissance laser, en sortie du YAG, est de 15 mW, le nombre d'accumulations par spectre est de 50.

Le spectre de la Figure 55 est obtenu avec une polarisation perpendiculaire. On y remarque une très forte fluorescence et deux bandes caractéristiques du méthanol. La fluorescence de l'échantillon était prévisible car nous l'observions déjà avec une excitation dans le proche infrarouge (excitation du Raman-TF qui en principe permet de l'éviter). L'excitation dans l'U.V. exalte cette tendance à la fluorescence. Visuellement, ce phénomène se traduit par un halo lumineux intense quand le faisceau traverse l'échantillon. Celui-ci est entièrement absorbé avant d'atteindre le centre de la cuve. Ce spectre est inexploitable et le barbotage continu d'air dans la cellule ne fait qu'augmenter la fluorescence. Nous concluons alors que, si la résonance est atteinte, elle ne donne pas de diffusion Raman détectable dans cette polarisation; les vibrations de la molécule semblent donc polarisées dans une polarisation parallèle.

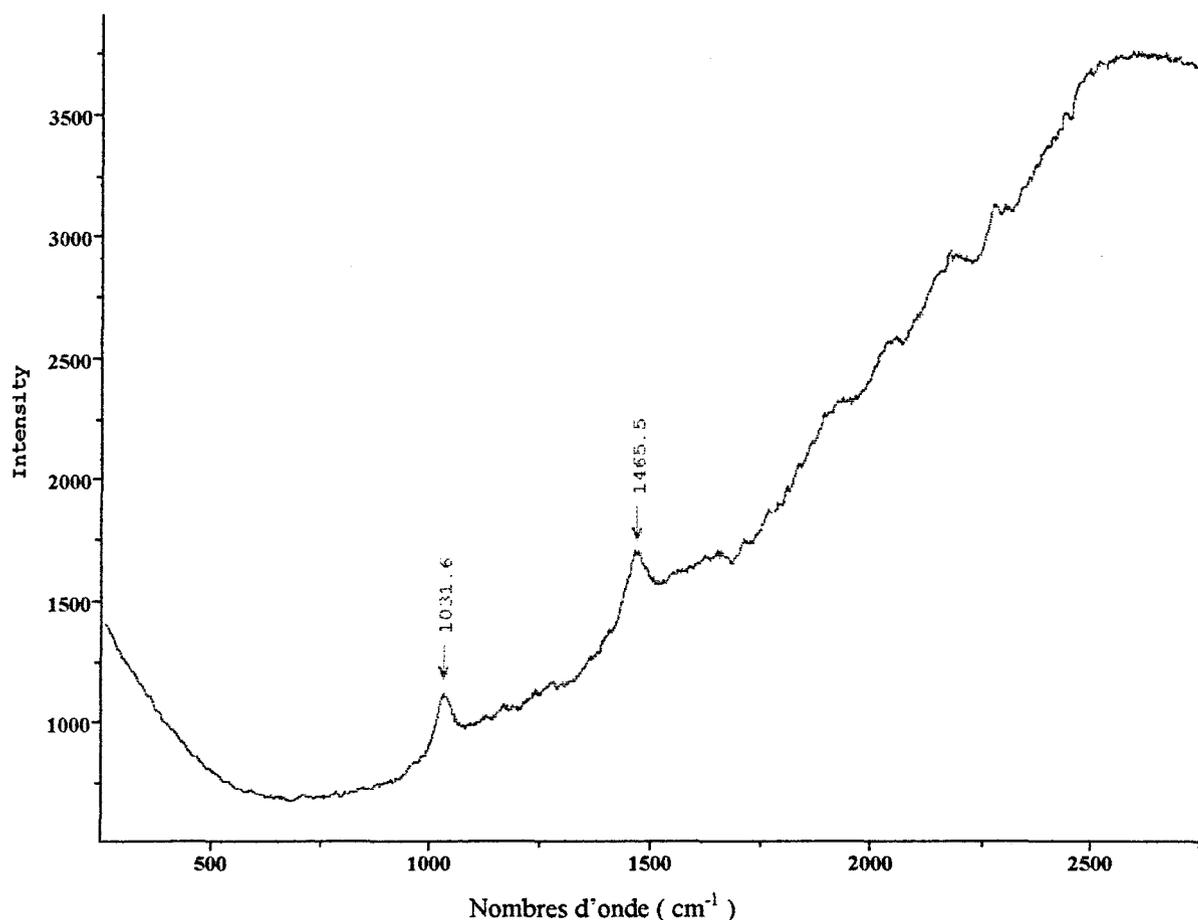


Figure 55 : Spectre Raman de l'échantillon après barbotage, en polarisation perpendiculaire

Nous avons donc changé la polarisation du faisceau incident pour passer en polarisation parallèle. Sur les Figures 56 et 57 sont reportés respectivement le spectre obtenu après quelques secondes de barbotage d'air, et le spectre obtenu après 1 minute de barbotage. On remarque que la fluorescence est très forte sur le spectre de la Figure 56 et que l'on observe la bande $\nu\text{C=O}$ à 1730 cm^{-1} . Le solvant n'est pas visible. Nous pouvons donc conclure que nous avons obtenu la résonance de l'espèce intermédiaire formée par action de O_2 . Cette résonance est suffisamment importante pour masquer la contribution du solvant (rappelons que nous sommes à une concentration de 10^{-4} mol/l). De plus, ce composé comporte une fonction carbonyle dont l'élongation est très fortement polarisée.

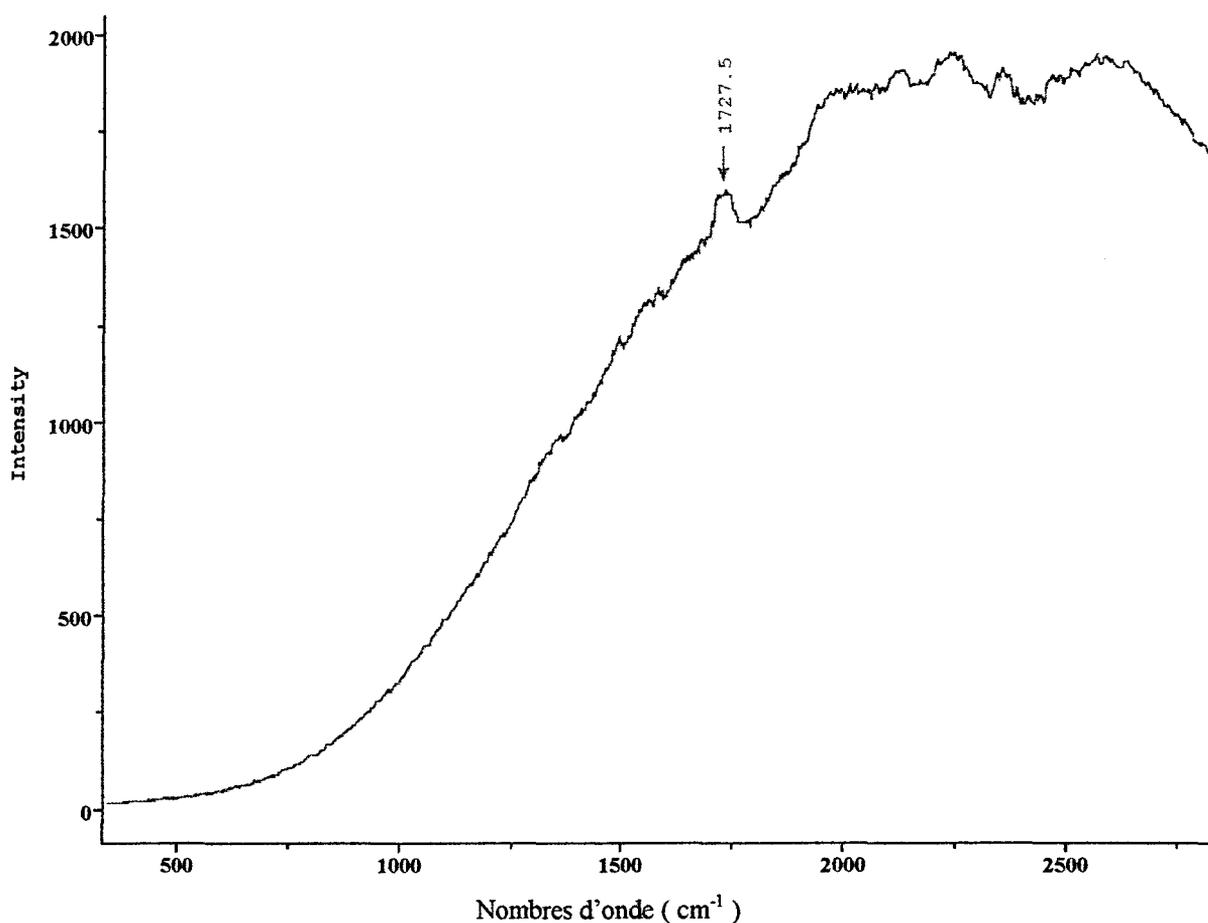


Figure 56 : Spectre Raman de résonance de l'espèce intermédiaire formée après quelques secondes de barbotage, polarisation parallèle

Sur le spectre de la Figure 57 on remarque que la fluorescence a presque totalement disparu et que la bande à 1660 cm^{-1} dénote de la présence de la quinone. De plus, la contribution du solvant est de nouveau visible. La solution étudiée ne contient donc plus que du méthanol et de la 4H-EAQ.

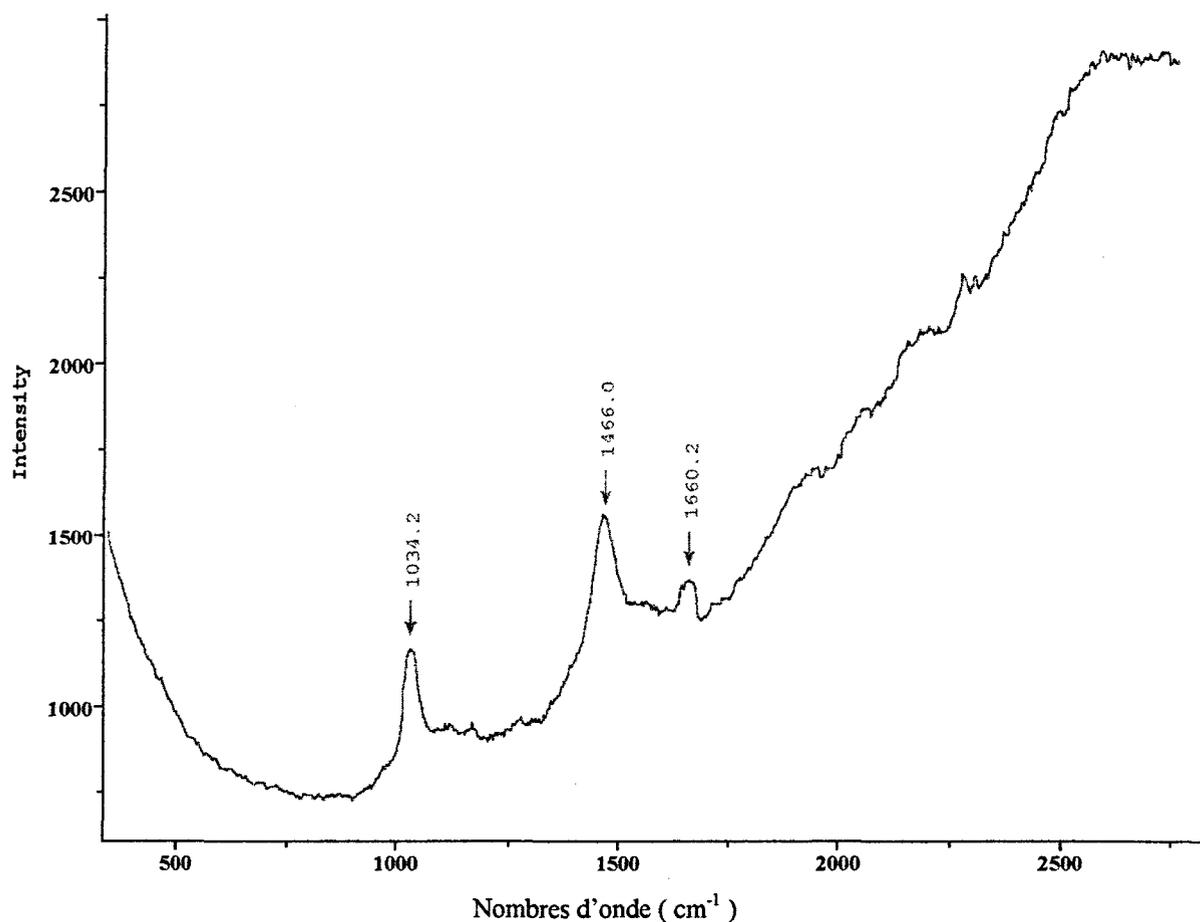


Figure 57 : Spectre Raman de résonance de l'échantillon après 1 minute de barbotage, polarisation parallèle

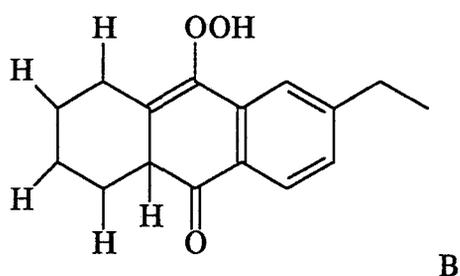
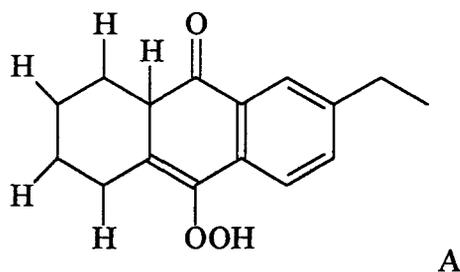
La qualité des spectres obtenus en Raman de résonance peut être grandement améliorée en essayant de minimiser la contribution de la fluorescence. Pour cela, il conviendrait d'utiliser une cuve avec un trajet optique plus grand et d'augmenter la puissance du laser. Il faut cependant trouver un compromis entre la sensibilité de la détection (l'énergie captée par le détecteur est d'autant plus faible que la cuve est grande) et la fluorescence de l'échantillon (qui sera amplifiée par l'augmentation de la puissance laser).

Ces résultats sont cependant intéressants car ils confirment ceux obtenus par les autres techniques. De plus, nous avons accès à des informations spécifiques de la partie chromophore de la molécule en éliminant complètement les contributions des autres espèces et du solvant. La fonction carbonyle observée en microscopie IRTF est visible sur les spectres Raman de résonance de l'échantillon, nous pouvons donc conclure qu'elle est fixée sur le cycle central.

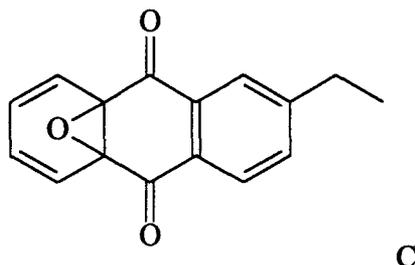
V-3 Conclusions de l'étude

V-3-1 Propositions de structures pour l'intermédiaire formé

Les différentes études spectroscopiques précédentes ont montré que lors de l'étape d'oxydation du 4H-éthylanthracènediol, on pouvait observer la formation d'un composé intermédiaire dont la durée de vie en présence d'air est inférieure à la minute. Cette espèce donne lieu à une très forte fluorescence lorsqu'il est soumis à une radiation proche infrarouge, visible et U.V. Elle conserve une structure tricyclique dont un des cycles est aromatique (étude U.V. et infrarouge). La partie chromophore centrale entre en résonance lorsque la molécule est soumise à une radiation de 295 nm. Enfin, la microscopie infrarouge a mis en évidence la présence, sur le cycle central, d'un groupement OH ou OOH et d'une fonction cétone en α d'un carbone sp^3 porteur d'un hydrogène. Grâce à ces informations nous pouvons proposer les structures suivantes pour l'intermédiaire formé :



Nous avons confronté nos propositions avec les connaissances des spécialistes du procédé industriel. La structure des composés A et B permet d'expliquer la formation dans la solution de travail d'un des sous-produits connus : l'époxyde C.



Cette constatation constitue une validation supplémentaire de notre étude spectroscopique et montre que l'espèce A, ou B, est un maillon du mécanisme de l'oxydation du 4H-EAQ.

V-3-2 Développements ultérieurs

Les résultats précédents sont prometteurs et laissent envisager la possibilité de l'élucidation complète de ce mécanisme si important d'un point de vue industriel. Nous pourrions envisager une étude de l'intermédiaire A en Raman de résonance résolu dans le temps. Nous aurions ainsi accès à la cinétique de ce composé et à sa durée de vie dans le milieu réactionnel. Une analyse en spectroscopie de fluorescence est également envisageable au vu du comportement de la molécule en ce domaine. Elle permettrait de déterminer si l'intermédiaire que nous avons caractérisé est la seule espèce formée au cours de l'oxydation du 4H-EAQ. Enfin, l'acquisition d'un plus grand nombre de spectres infrarouge du mélange {4H-EAQ/intermédiaire} offrirait la possibilité d'utiliser SIMPLISMA et d'extraire le spectre du composé A pur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DANIELSEN K., *Magn. Res. Chem.* **33**, 823 (1995)
- [2] RUBIN I.B., BUCHANAN M.V., *Magn. Res. Chem.* **23**, 161 (1985)
- [3] BERGER Y., CASTONGAY A., *Org. Magn. Res.* **11**, 375 (1978)
- [4] B. WOJTKOWIAK, M. CHABANEL, *Spectrochimie moléculaire*, Technique et documentation (1977)
- [5] L.J. BELLAMY, *The Infrared spectra of complex molecules*, 3rd ed., Wiley, New York, pp135 and 146 (1975)
- [6] G. VARSANYI, *Assignments for vibrational spectra of 700 benzene derivatives*, Vol.1, Ed. Adam HILGER (1974)
- [7] N.S. ALLEN *et al*, *J. Photochem. & Photobiol. A* **91**, pp73-79, 1995

CONCLUSION

CONCLUSION

Si l'eau oxygénée est un réactif très utilisé en chimie organique, la plupart des mécanismes où elle intervient sont encore méconnus. Pour palier les lacunes concernant la synthèse ou la réactivité de H_2O_2 , on a souvent invoqué la formation d'espèces intermédiaires de nature instable qui permettait d'expliquer les phénomènes observés. Le but de notre étude a été de montrer, dans deux cas particuliers, l'apport des spectroscopies vibrationnelles à l'élucidation de mécanismes réactionnels complexes.

Ainsi, nous avons prouvé que les spectrométries IRTF et Raman-TF permettaient de caractériser la présence d'une espèce peroxydée dans un milieu organique quelconque. En effet, le domaine d'apparition de l'élongation O-O caractéristique de ces composés est étroit et précis, $845\text{-}885\text{ cm}^{-1}$. De plus, l'influence de la fonction peroxyde sur les vibrations des autres fonctions de la molécule, et notamment des carbonyles, est quantifiable en termes de déplacement des bandes de vibration.

Pour l'étude de l'activation de l'eau oxygénée par les nitriles, la spectrométrie Raman à transformée de Fourier s'est avérée la technique la mieux adaptée. Elle nous a permis de montrer l'existence des acides peroxy-carboximidiques. Ces molécules ont été caractérisées par les vibrations d'élongation de leurs fonctions imine et hydroperoxyde. Ces acides peroxy-carboximidiques ne sont isolables ni physiquement, ni chimiquement, et on peut tout au plus augmenter leur temps de présence dans le milieu réactionnel en choisissant des conditions opératoires adaptées. Les techniques de traitement statistique ont pourtant permis d'isoler virtuellement l'acide peroxybenzimidique en extrayant des données spectrales du mélange le spectre Raman du composé pur. L'existence de ces composés « imino-peroxydes » ayant été prouvée, on pourrait maintenant envisager l'étude de l'étape suivante : leur action sur les oléfines.

Les techniques de microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et de Raman de résonance ont été nécessaires à l'élucidation du mécanisme du procédé dit « à l'antraquinone ». La 4H-éthylantraquinone est hydrogénée en 4H-éthyanthracènediol. Ce dernier forme la quinone de départ et l'eau oxygénée en présence de l'oxygène de l'air, par

l'intermédiaire d'un composé aromatique tricyclique possédant une fonction hydroperoxyde et une fonction cétone α -saturée. Une structure possible de cet intermédiaire a pu être proposée d'après les données spectroscopiques qui caractérisent complètement le motif $\{-(R)_2CH-C=O\}$ (microscopie IR) et le situe sur la partie chromophore centrale de la molécule (Raman de résonance). Cette structure est confirmée par l'analyse des solutions de travail du cycle industriel car elle explique la formation d'un des sous-produits obtenus dans ce procédé.

La spectroscopie vibrationnelle, et le Raman en particulier, montre ici ces nombreuses applications dans le domaine de la compréhension de mécanismes et de l'élucidation de structure en mélanges complexes. Le perfectionnement des techniques de Raman à transformée de Fourier (addition de fibres optiques) et de Raman résolu dans le temps assurera, sans doute, un regain d'intérêt pour les spectroscopies vibrationnelles tant au niveau du laboratoire de recherche que dans le cadre d'un suivi de production industrielle en ligne.

INDEX

INDEX DES ILLUSTRATIONS

Index des Figures

Figure 1 : Diagramme d'explosion du mélange <i>iso</i> -propanol/eau oxygénée	p10
Figure 2 : Le procédé d'autooxydation des éthylanthraquinones	p23
Figure 3 : l'interféromètre de Michelson	p31
Figure 4 : Spectre du méthanol en ATR	p33
Figure 5 : Principe de l'ATR horizontal	p34
Figure 6 : Principe du microscope IRTF	P35
Figure 7 : Spectres IR et Raman du méthyldithioacétate $\text{CH}_3\text{C}(=\text{S})\text{SCH}_3$ en phase liquide	p38
Figure 8 : Principe de fonctionnement de PLS en calibrage	p46
Figure 9 : Fonctionnement de PLS pour l'analyse de films de silicate et de phosphore	p46
Figure 10 : Spectres des composés purs : a) composé A ; b) composé B	p48
Figure 11 : Spectres des mélanges : a) 75% de A, 25% de B ; b) 25% de A, 75% de B	p48
Figure 12 : a) Spectre de moyenne ; b) Spectre de déviation standard	p48
Figure 13 : a) Spectre de pureté après division par la moyenne ; b) Spectre de pureté après application de l'offset	p49
Figure 14 : Spectre Raman-TF du peroxyde de sodium	p61
Figure 15 : a) Spectre IR du Peroxyde de benzoyle b) Spectre IR de l'anhydride benzoïque	p64
Figure 16 : a) Spectre Raman du Peroxyde de benzoyle b) Spectre Raman de l'anhydride benzoïque	p65
Figure 17 : a) Spectre IR de l'hydroperoxyde de <i>tert</i> -butyle b) Spectre Raman-TF de l'hydroperoxyde de <i>tert</i> -butyle	p66 p67
Figure 18 : Spectre IRTF du 2,5-diméthyl-2,5,5-di-(^t butylperoxy hexane), dispersion sur charge inerte	p71
Figure 19 : Description de la cuve pour analyse en Raman-TF	p78
Figure 20 : Spectres de a) benzonitrile, b) mélange réactionnel, c) benzamide sur la totalité du domaine spectral	p84

Figure 21 : Spectres de a) benzonitrile, b) mélange réactionnel, c) benzamide dans la région 1800-1500 cm^{-1}	p85
Figure 22 : Spectres de a) benzonitrile, b) mélange réactionnel, c) benzamide dans la région 1200-900 cm^{-1}	p86
Figure 23 : Spectres de a) benzonitrile, b) mélange réactionnel, c) benzamide dans la région 900-700 cm^{-1}	p87
Figure 24 : Spectres du mélange réactionnel dans l'ordre chronologique de leur acquisition. 1) t=3 min, 2) t=6 min, 3) t=9 min, 4) t=12 min	p89
Figure 25 : Spectres IRTF du mélange réactionnel à a) t=6 et b) t=9 minutes	p90
Figure 26 : Spectre Raman-TF de a) solution acétonitrile/méthanol, b) mélange réactionnel à t=3 min	p91
Figure 27 : a) Spectres Raman-TF de la benzamide dans le Cas n°2 b) Spectres Raman-TF de la benzamide dans le Cas n°3	p95 p96
Figure 28 : a), c), e), g) Spectres de pureté ; b), d), f), h) Spectres de déviation standard	p100
Figure 29 : a) Spectre extrait pour les variables pures 1, 2, 3 ; b) contributions de chacune des variables pures	p101
Figure 30 : Corrélation entre a) spectre extrait pour la variable pure n°3, b) spectre Raman-TF d'un mélange méthanol/benzonitrile, c) spectre extrait pour la variable pure n°2	p102
Figure 31 : Spectre Raman-TF extrait par SIMPLISMA de l'acide peroxybenzimidique	p104
Figure 32 : a) Spectres de pureté; b) Spectres de déviation standard	p105
Figure 33 : Spectres extraits par SIMPLISMA de 1) acétonitrile dans le méthanol, 2) ion perhydroxyle, 3) PIMIC dans le méthanol.	p106
Figure 34 : Structures des 8 isomères possibles du PIMIC	p111
Figure 35 : Contribution (flèches pointillées) à l'énergie vibrationnelle totale des vibrations caractéristiques du PIMIC. a) δNH , b) νOO , c) δOOH et d) νCN	p114
Figure 36 : Schéma de principe d'une analyse quantitative	p121
Figure 37 : Evolution de la concentration du nitrile au cours du temps	p123
Figure 38 : Suivi de la consommation d'hydrogène au cours du temps	p129
Figure 39 : Suivi polarographique dans le méthanol a) de la solution de départ, b) du mélange réactionnel après hydrogénation	p130

Figure 40 : Suivi polarographique dans le méthanol deutérié a) de la solution de départ, b) du mélange réactionnel après hydrogénation	p131
Figure 41a : Spectre ^1H de 4H-EAHQ, zone des protons alkyles	p134
Figure 41b : Spectre ^1H de 4H-EAHQ, zone des protons aromatiques	p135
Figure 42 : Spectre ^{13}C de 4H-EAHQ	p136
Figure 43 : Corrélation ^1H - ^{13}C suivant $^1\text{J}_{\text{HC}}$	p137
Figure 44a : Corrélation ^1H - ^{13}C suivant $^2\text{J}_{\text{HC}}$ et $^3\text{J}_{\text{HC}}$ F ₁ : zone des protons alkyles	p138
Figure 44b : Corrélation ^1H - ^{13}C suivant $^2\text{J}_{\text{HC}}$ et $^3\text{J}_{\text{HC}}$ F ₁ : zone des protons aromatiques	p139
Figure 45 : Spectre Raman-TF de la 4H-EAQ solide	p141
Figure 46 : Spectres obtenus avant (a), pendant (b, c, d, e) et après (f) barbotage d'air dans la cellule	p142
Figure 47 : Image vidéo de a) l'échantillon de 4H-EAHQ (x100), avant ouverture de la cuve; b) aiguille jaune après 5 s d'exposition au laser	p144
Figure 48 : Image vidéo de a) la face métallique de la cellule, b) deux aiguilles à analyser	p145
Figure 49 : Spectre IR de a) 4H-EAQ et b) aiguilles jaunes	p146
Figure 50 : Spectres dans le domaine $3500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ de a) aiguilles grises et jaunes et b) 4H-EAQ	p147
Figure 51 : Spectres dans le domaine $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ de a) aiguilles grises et jaunes et b) 4H-EAQ	p148
Figure 52 : Spectres U.V. de a) 4H-EAQ et b) 4H-EAHQ en solution dans le méthanol	p150
Figure 53 : Spectres U.V. de l'échantillon pendant le barbotage dans l'ordre chronologique de leur acquisition	p150
Figure 54 : Installation de spectrométrie Raman de résonance	p151
Figure 55 : Spectre Raman de l'échantillon après barbotage, en polarisation perpendiculaire	p153
Figure 56 : Spectre Raman de résonance de l'espèce intermédiaire formée après quelques secondes de barbotage, polarisation parallèle	p154

Figure 57 : Spectre Raman de résonance de l'échantillon après 1 minute de barbotage, polarisation parallèle	p155
<i>Index des Tableaux</i>	
Tableau 1 : SADT et risques particuliers des peroxydes étudiés	p57
Tableau 2 : Principales bandes Raman des peroxydes inorganiques	p60
Tableau 3 : Nom, structure et commentaires sur les spectres infrarouges et Raman des peroxydes étudiés	p67
Tableau 4 : Position de la vibration d'élongation de la liaison O-O par spectrométrie infrarouge et Raman	p73
Tableau 5 : Vibrations de la fonction carbonyle en IRTF	p74
Tableau 6 : Profondeur de pénétration des différents cristaux d'ATR en fonction de l'angle d'entrée du cristal	p80
Tableau 7 : Influence de la concentration en soude sur la réaction entre H ₂ O ₂ et les nitriles	p81
Tableau 8 : Conditions opératoires de l'étude	p82
Tableau 9 : Notations de WILSON pour les benzènes mono-substitués	p83
Tableau 10 : Répétabilité dans le Cas n°2	p96
Tableau 11 : Répétabilité dans le Cas n°3	p97
Tableau 12 : Vibrations théoriques, expérimentales et attributions de la benzamide calculées par PM3	p109
Tableau 13 : Paramètres structuraux de l'acide peroxybenzimidique	p112
Tableau 14 : Vibrations théoriques de l'acide peroxybenzimidique	p113
Tableau 15 : Paramètres structuraux de l'acide peroxyacétimidique	p115
Tableau 16 : Vibrations théoriques de l'acide peroxyacétimidique	p116
Tableau 17 : Attributions des vibrations expérimentales de l'acide peroxybenzimidique	p117
Tableau 18 : Attributions des vibrations expérimentales de l'acide peroxyacétimidique	p117
Tableau 19 : Erreurs Standard de Calibrage et de Prédiction dans le cas du benzonitrile et de l'acétonitrile	p122
Tableau 20 : Caractérisation RMN de la 4H-EAHQ	p133

INDEX DES ABREVIATIONS

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

ATR : Reflexion Totale Atténuée

MCT : Mercure Cadmium Tellure

Raman-TF : Raman à Transformée de Fourier

Nd-YAG : Néodyme-Grenat d'Yttrium Aluminium

RR : Raman de Résonance

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

MINDO : Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap

AM1 : Austin Model 1

PM3 : Parametric Method 3

PLS : Partial Least Squares

SEC : Erreur Standard en Calibrage

SEP : Erreur Standard en Prédiction

SIMPLISMA : SIMPLE-to-use Interactive Self-modeling Mixture Analysis

PIMIC : acide peroxy-carboximidique

EAQ : éthyl-2-anthraquinone

EAHQ : 9,10-éthylanthracènediol

4H-EAQ : 4H-(éthyl-2-anthraquinone)

4H-EAQ : 4H-(9,10-éthylanthracènediol)

PEG : poly-éthylèneglycol

SADT : Self Accelerated Decomposition Temperature

ν_{XX} : élongation de la liaison X-X

δ_{XX} : déformation de la liaison X-X