

# Corrélation entre la fragmentation électronique et la décomposition thermique du toluène et de quelques phénols

C. BRAEKMAN-DANHEUX\* et NGUYEN CU QUYEN\*\*

## RESUME

*Afin de déterminer si la nature des principaux fragments obtenus en spectrométrie de masse permettrait de prévoir les produits primaires de pyrolyse thermique de certains composés, on a comparé, pour le toluène et quelques phénols, la fragmentation électronique et la décomposition thermique. On a pu montrer que, pour les phénols étudiés, les deux processus conduisent à des composés identiques; par contre, pour le toluène, la corrélation n'est pas directe et il faut faire appel à des intermédiaires dont la structure n'apparaît pas toujours à première vue dans les produits de pyrolyse.*

## SAMENVATTING

*Om te bepalen of uit de aard van de voornaamste door massaspectrometrie verkregen fragmenten de primaire produkten van de thermische pyrolyse van sommige verbindingen konden worden opgemaakt, werd voor toluen en enkele fenolen de elektronische fragmentatie en de thermische ontleding vergeleken. Er kon worden aangetoond dat voor de bestudeerde fenolen de twee processen leiden tot identieke verbindingen; voor toluen daarentegen bestaat er geen rechtstreekse correlatie en moet er een beroep worden gedaan op hulpmiddelen waarvan de structuur niet altijd op het eerste gezicht tot uiting komt in de pyrolyseprodukten.*

## ZUSAMMENFASSUNG

*Die elektronische Fragmentation sowie die thermische Zersetzung wurden beim Toluol bzw. bei einigen Phenolverbindungen verglichen, um zu ermitteln, ob die Beschaffenheit der durch Massenspektrometrie erhaltenen Hauptfragmente Rückschlüsse auf die Primärerzeugnisse der Pyrolyse gewisser Verbindungen zulassen würde. Was nun die untersuchten Phenolverbindungen anbetrifft, so konnte der Beweis dafür erbracht werden, daß beide Prozesse zu gleichen Verbindungen führen. Im Falle des Toluols hingegen gibt es keine unmittelbare Wechselbeziehung, und dabei ist man auf Vermittlungsprodukte angewiesen, deren Struktur nicht immer in den Produkten der Pyrolyse einwandfrei zum Vorschein kommt.*

## SUMMARY

*In order to establish whether the nature of the principal fragments obtained by mass spectrometry allows of forecasting the primary products of thermal pyrolysis of some compounds, electronic fragmentation and thermal decomposition were carried out, for toluene and some phenols. It was demonstrated that the two processes yield identical compounds for the studied phenols. On the other hand, for toluene there is no direct correlation; it is therefore necessary to resort to intermediate substances whose structure is not always immediately evident in the pyrolysis products.*

\* Docteur en Sciences Chimiques - Chef de Travaux ass. à l'U.L.B.

\*\* Licencié en Sciences Chimiques.

Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences Appliquées, avenue F.D. Roosevelt 50, B-1050 Bruxelles.

## 1. INTRODUCTION

Le craquage thermique à pression atmosphérique, sous haute pression ou en pyrolyse instantanée, des phénols et des hydrocarbures aromatiques, a été largement étudié dans le cadre des recherches que nous effectuons sur la valorisation des goudrons provenant de la cokéfaction du charbon.

Un travail important sur la pyrolyse à pression atmosphérique des phénols marqués en position spécifique au carbone 14 et au tritium a permis de clarifier les mécanismes principaux de dégradation thermique de ces produits (1).

La littérature renseigne différentes tentatives, notamment celles de Lossing et coll. (2) et De Jongh (3), de comparaison entre les dégradations thermiques et la fragmentation en spectrométrie de masse. Les résultats de ces études, assez divergents, nous ont conduits à étudier si, pour les produits dont nous connaissons bien le craquage thermique, il y avait possibilité de comparer les deux modes de fragmentation. Notre propos n'est pas ici d'étudier les fondements théoriques de ces deux types de fragmentation mais de voir si, pour le type de composés étudiés, la nature des principaux fragments obtenus en spectrométrie de masse permettrait de prédire la nature des principaux produits obtenus en pyrolyse.

## 2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

## 2.1. Toluène

Les produits principaux de la pyrolyse du toluène à pression atmosphérique (4, 5) sont le benzène, l'hydrogène et le méthane. Comme produits mineurs, on trouve du cyclopentadiène, du méthycyclopentadiène, du dibenzyle, du diphenyle et du naphthalène.

Le spectre de masse du toluène et la structure probable des principaux ions fragments sont schématisés à la figure 1.

Si nous comparons les principaux ions fragments du spectre de masse aux produits de craquage du toluène, il n'y a pas à première vue d'analogie directe. En effet, à cause de la formation de l'ion tropyllium, il n'y a pas perte d'ion méthyle en spectrométrie de masse alors que les produits principaux de craquage thermique sont le benzène et le méthane. Cependant, des travaux (6) sur la pyrolyse du toluène marqué au <sup>14</sup>C sur le groupement méthyle ont montré qu'il y avait, dans certaines conditions, équivalence de tous les atomes de carbone. Les auteurs proposent un radical cyclique en C<sub>7</sub> intermédiaire. Par contre, la pyrolyse du toluène en présence de vapeurs de mercure (7, 8) fournit du dibenzylmercure apportant ainsi la preuve de l'existence du radical benzyle. On peut

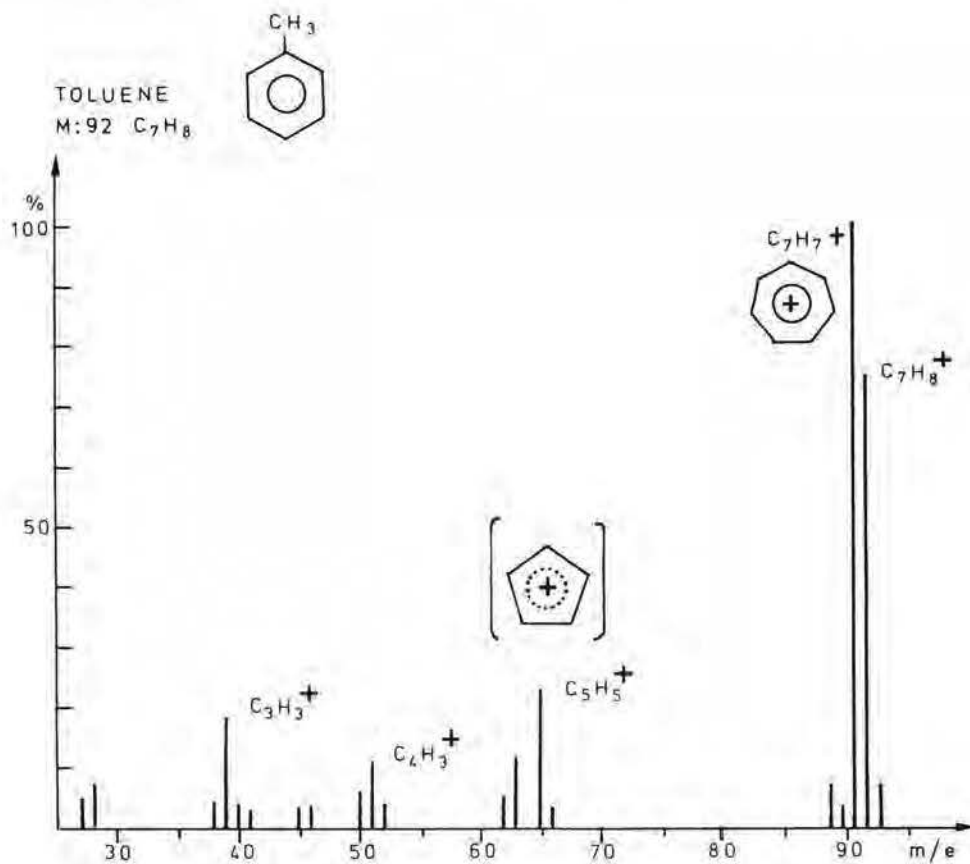


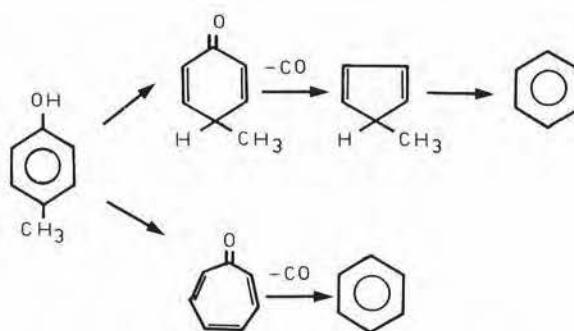
Fig. 1. — Spectre de masse du toluène

donc dire que, dans ce cas, tant en spectrométrie de masse qu'en pyrolyse, on forme un fragment en  $C_7H_7$  dont la structure cyclique a été prouvée en spectrométrie de masse, mais dont la nature dépend des conditions expérimentales dans le cas de la pyrolyse.

## 2.2. Phénols

Les principaux produits primaires de la pyrolyse du phénol (1, 4) sont le benzène, le cyclopentadiène et le monoxyde de carbone. Le craquage du phénol marqué au  $^{14}C$  (1) en différentes positions a montré que le monoxyde de carbone provient du carbone porteur de la fonction hydroxyle. Le benzène provient en partie de la déshydroxylation directe du phénol avec élimination d'eau et en partie du craquage ultérieur du cyclopentadiène (9).

Pour les crésols on a montré (1) que le phénol formé provient de la déméthylation directe et le toluène d'une déshydroxylation. La formation du benzène est liée principalement à l'élimination du monoxyde de carbone qui s'effectue, soit par passage en une structure cyclique en  $C_7$ , soit par l'intermédiaire du méthylcyclopentadiène.



Il est difficile de trancher en faveur de l'un ou l'autre de ces mécanismes qui semblent simultanés.

Les produits de craquage des xylénols sont essentiellement les crésols, le phénol, le toluène, les xylènes et le benzène. Spielmann (9) a montré que les composés aromatiques non phénoliques proviennent en partie des dérivés cyclopentadiéniques.

On peut donc schématiser globalement le processus de craquage à pression atmosphérique des crésols et des xylénols par deux types de transformation de la molécule de départ :

a) perte de substituants (déshydroxylation, déméthylation);

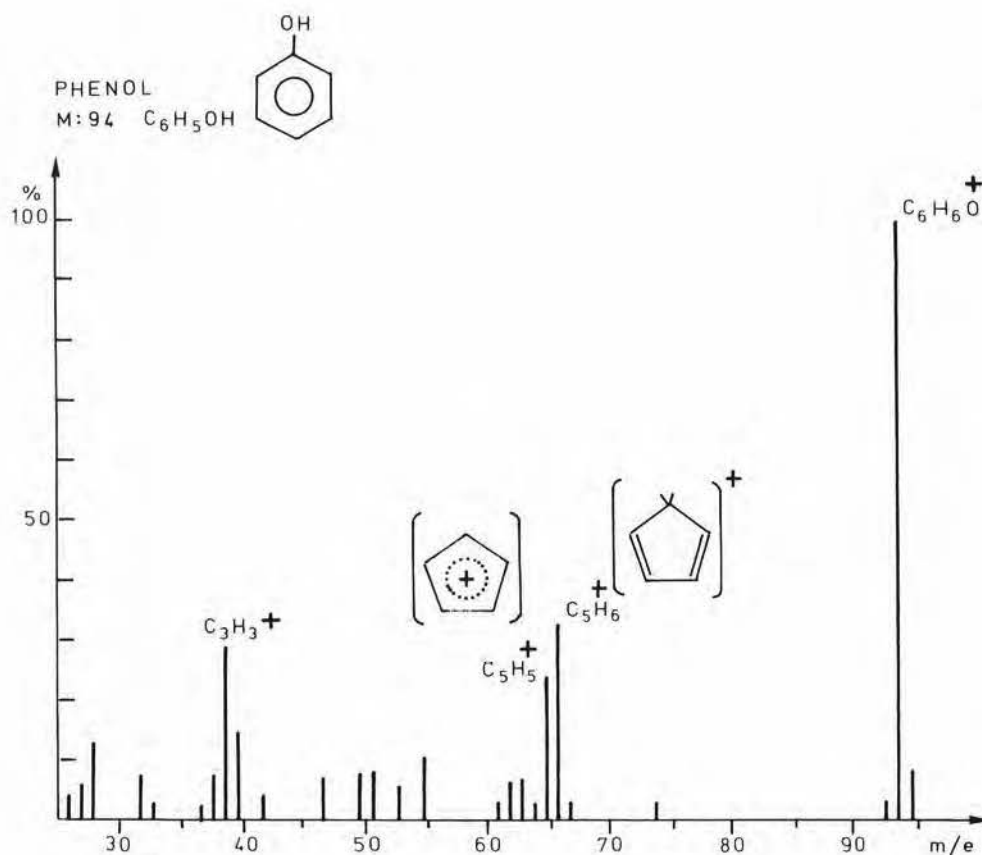


Fig. 2. — Spectre de masse du phénol.

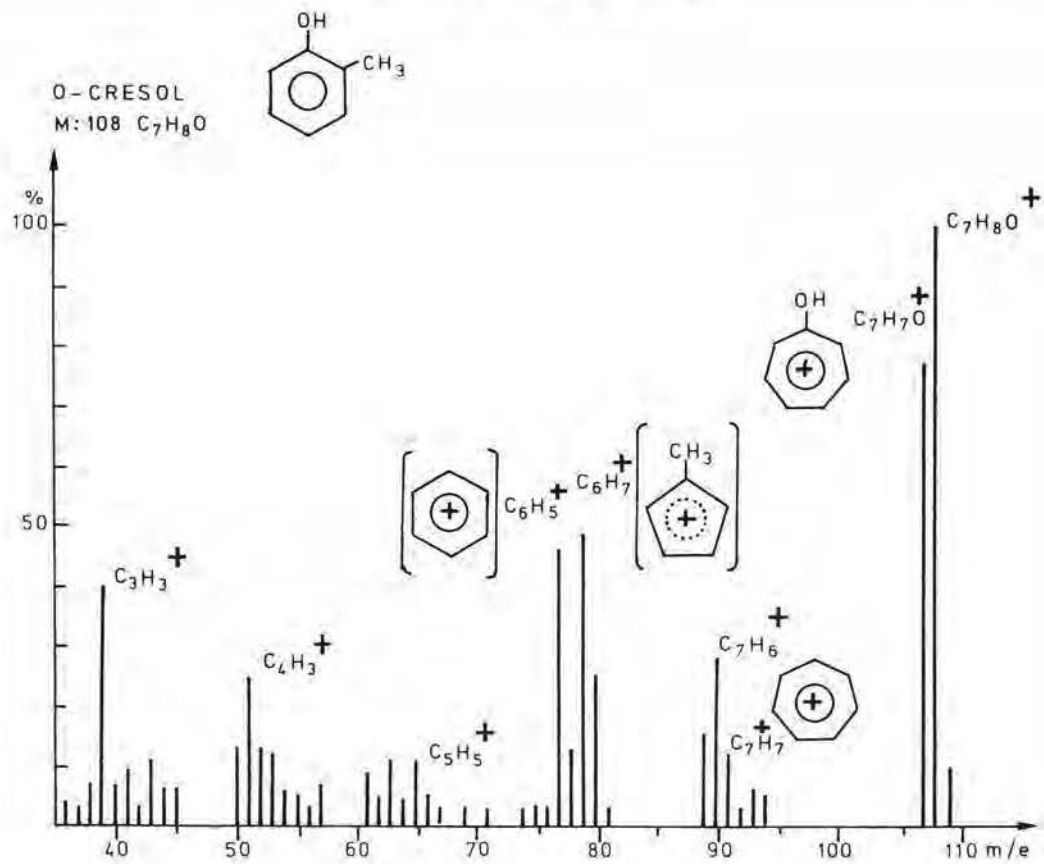


Fig. 3. — Spectre de masse de l'O. Crésol

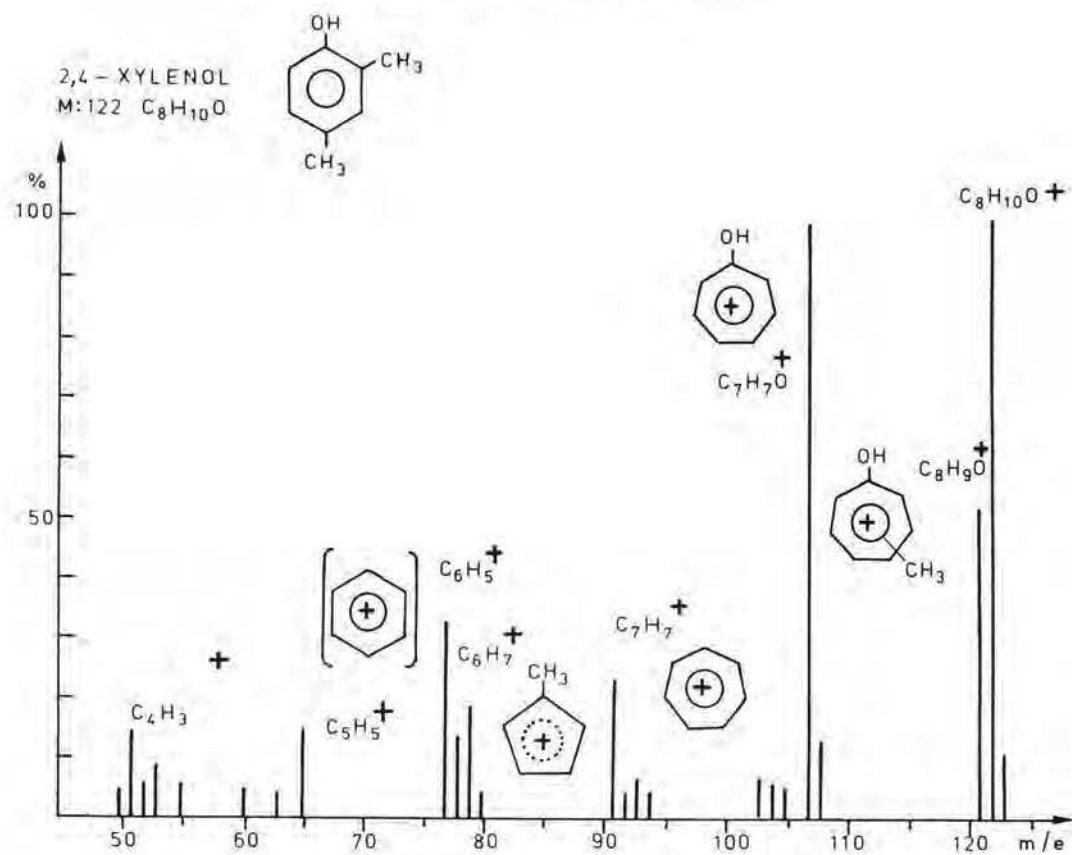


Fig. 4. — Spectre de masse du 2,4-Xylénol.

b) expulsion de monoxyde de carbone et formation des hydrocarbures aromatiques par l'intermédiaire d'un cycle en  $C_5$  ou en  $C_7$  suivant les schémas décrits ci-dessus.

Les spectres de masse du phénol, de l'*o*-crésol et du 2,4-xylénol ainsi que la structure probable des principaux ions fragments sont représentés aux figures 2, 3 et 4.

Les ions importants à signaler sont :

1°) M-1 (H), quasi inexistant dans le spectre du phénol, important pour les phénols supérieurs.

2°) M-15 ( $CH_3$ ), absent dans le spectre du phénol, très faible dans le cas des crésols, mais notable dans ceux des xylénols. Le peu d'importance de ce pic dans le cas des crésols s'explique par la formation d'un cycle en  $C_7$ .

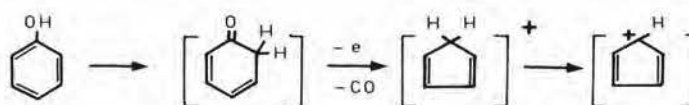
3°) M-18 ( $H_2O$ ), négligeable pour le phénol, mais assez important pour les crésols.

4°) M-29 (COH) est moins important que M-28 (CO) dans le cas du phénol, mais c'est le contraire dans le cas des crésols et des xylénols.

Il semble donc que, dans le cas des phénols, il existe une certaine analogie entre les produits de pyrolyse et les principaux ions fragments en spectrométrie de masse.

Le tableau I montre la correspondance que l'on peut établir entre ces deux modes de craquage.

En spectrométrie de masse, l'étape importante est la perte respectivement de CO et COH pour le phénol et les crésols conduisant à une structure « cyclopentadiénique » (11).



Pour les xylénols, cette étape est précédée d'une déméthylation conduisant au spectre des crésols.

De même, le craquage thermique a permis de montrer que la structure cyclopentadiénique était importante et responsable de la formation des composés non phénoliques.

Dans ce cas, le mécanisme mis en évidence par la spectrométrie de masse est le même que celui du craquage thermique, la perte de monoxyde de carbone conduisant au composé cyclique en  $C_5$ . Cependant, dans le cas du craquage thermique, des réactions parallèles ont également beaucoup d'importance, par exemple, le phénol est un des composés les plus importants formés par craquage thermique des crésols et des xylénols, alors que l'ion qui y correspond en spectrométrie de masse est peu intense.

TABLEAU I

	<i>Ions fragments</i>	<i>Produits de pyrolyse</i>
<i>Phénol</i>	65,66 —	Cyclopentadiène Benzène
<i>O-Crésol</i>	91,92 77,78 79 65 94 (peu intense)	Toluène Benzène Méthylcyclopentadiène Cyclopentadiène Phénol
<i>2, 4-xylénol</i>	107 91,92 77,78 79 93 65 94 (peu intense) 105 (peu intense)	Crésol Toluène Benzène Méthylcyclopentadiène Diméthylcyclopentadiène Cyclopentadiène Phénol Xylène

### 3. CONCLUSIONS

Cette tentative de comparaison des produits de pyrolyse avec les ions fragments en spectrométrie de masse nous montre qu'il n'y a pas de règles générales permettant de prédire les produits de pyrolyse d'un composé au départ de son spectre de masse.

En effet, si, dans le cas de composés tels que les phénols, certains produits formés au cours du craquage thermique peuvent être comparés directement avec les principaux ions provenant de la fragmentation électronique, par contre dans d'autres cas, tel le toluène, la corrélation n'est pas directe et il faut faire appel à des intermédiaires dont la structure n'apparaît pas toujours à première vue dans les produits de pyrolyse, mais qui, en spectrométrie de masse, apparaissent comme ions fragments stables.

### 4. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 4.1. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été relevés sur un appareil de marque Varian, type CH5, sous une tension d'ionisation de 70eV avec une résolution d'environ 2500. La source est maintenue à 150° C.

#### 4.2. Craquage thermique

Les craquages thermiques à pression atmosphérique ont été réalisés dans un réacteur tubulaire en verre de silice. Les produits recueillis à basse tempé-

rature sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Ces techniques ont été décrites précédemment (1, 4, 5, 10).

### REMERCIEMENTS

Ces travaux ont pu être réalisés grâce aux subsides qui nous ont été accordés par la CCE. Nous remercions cet organisme pour l'aide qu'il nous a apportée.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. Bettens. *Tetrahedron*, 30, 1253 (1974).
- (2) O.A. Mamer, R.J. Kominar, F.P. Lossing. *Org. Mass. Spectr.*, 3, 1411 (1970).
- (3) D.C. De Jongh, D.C. Klin, M.L. Thomson. Communication à « 6th Intern. Mass Spectrometry Conference », Edinburgh. Septembre 1973.
- (4) R. Cyprès, C. Lejeune. *Ann. Mines Belgique*, 7-8, 1103 (1965).
- (5) R. Cyprès, C. Braekman-Danheux et A. Junne. Compte rendu XXXVIIe Congrès Intern. Chim. Ind. Madrid (1967) 281.
- (6) T. Takeuchi, M. Sakaguchi et Y. Togashi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1437 (1966).
- (7) F. Hein, N.J. Mese. *Chem. Ber.* 76B, 430 (1943).
- (8) R. Spielmann - travaux non publiés (1972).
- (9) A. Cramers, R. Spielmann. *Chromatographia*, 5, 295 (1972).
- (10) R. Cyprès, C. Braekman-Danheux, P. Bredael, L. Einhorn. *Ann. Mines Belgique*, 9, 1105 (1970).
- (11) Interpretation of mass spectra of organic compounds, H. Budzieckiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams (1964) p. 167. Ed. Holden-Day.