

Dedicated to Professor Ferenc Paulik on the occasion of his 75th birthday

LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE QUELQUES THIOBENZPIPERIDIDES

C. Cercasov et D. Fatu

Faculté de Chimie, Département de Chimie Physique, Université de Bucarest
Blv. Carol I, 13, Bucarest, Roumanie

Abstract

The thermal decomposition of thiobenzpiperidides and some derivatives containing substituents on the benzene nucleus was studied. By thermal analysis was put in evidence the influence of the nature and position of the substituents on the decomposition process.

Kinetic parameters in non-isothermal and quasi-isothermal conditions (CRTA) were calculated.

The chromatographic analysis, associated with mass spectrometry, proved that the initiation of the complex decomposition process is the result of the polar bond break.

Keywords: non isothermal kinetic, thermal decomposition, thiobenzpiperidides

Introduction

L'étude des transformations qui se produisent dans les solides organiques pendant l'échauffement, présente intérêt pour la caractérisation et l'identification de ces composés et aussi pour établir les conditions de stockage et de transformation par la chaleur. Dans certains cas, par des traitements thermiques appliqués aux composés organiques, on peut obtenir des produits de haute pureté ce qui n'est pas possible par d'autres méthodes [1].

L'évaluation des paramètres cinétiques dans des conditions non-isothermes fournit des informations concernant le mécanisme de la dégradation thermique et la nature du processus lent, limitant la vitesse de réaction.

Dans cet article on présente les résultats concernant la stabilité et la cinétique de la dégradation oxydative de sept dérivés de la thiobenzpiperidides (TPB).

Partie expérimentale

On a utilisé des thiobenzpiperidides pulvérulentes obtenus purifiés et caractérisés par des méthodes décrites dans les ouvrages antérieurs [2, 3]. Les courbes

d'analyse thermogravimétriques (TG), thermogravimétriques dérivées (DTG), thermiques différentielles (DTA) et quasiisothermes (CRTA) ont été obtenues par un dérivatographe Paulik-Paulik C, Budapest. Les échantillons ont été chauffés à une vitesse de 5 K min^{-1} dans une atmosphère statique d'air, le poids étant de l'ordre de 50 mg. Les produits de décomposition ont été analysés en utilisant un chromatographe de gaz GC-MS 580 Hewlett Packard muni d'un détecteur par spectrométrie de masse.

Résultats et discussions

L'analyse thermique a montré que la décomposition thermique dans l'air, de ces composés est un processus complexe qui comporte une, deux ou trois étapes principales.

Le pic DTA placé à la température de $65,1^\circ\text{C}$ correspond à la fusion. Vers $297,5^\circ\text{C}$ on enregistre la perte de masse sans déceler un effet thermique important. L'explication consiste dans la volatilisation du produit avec l'oxydation partielle en phase gazeuse de sorte que les effets thermiques sont compensés.

Après 299°C se produit la rézinitication et l'oxydation, ce qui conduit à un effet exothermique et à une faible augmentation de la masse. Le résidu formé par la décomposition des peroxydés présente un effet endothermique à 410°C dû à une transformation de phase.

Pour apprécier le comportement thermique de ces composés on présente dans le Tableau 1 les températures de fusion T_B (mesurées à l'aide d'un microscope

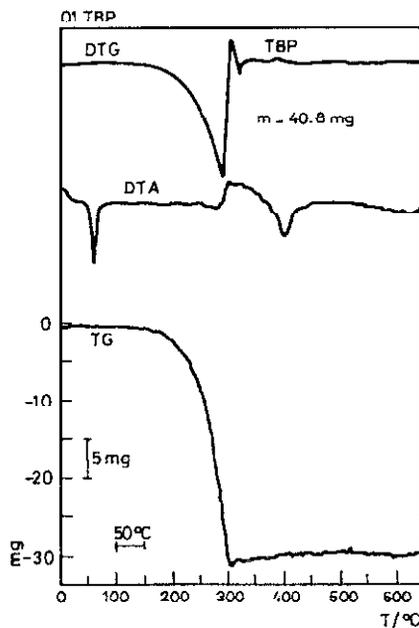


Fig. 1 Courbes thermiques de la TBP

Tableau 1 Points de fusion et les températures des pics DTA

N ^o	Composé	$T_B/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_v/^\circ\text{C}$	$(T_i+T_v)/2$
1	TBP	63	62,5	65,1	63,8
2	<i>m</i> -nitro-TBP	92,5	90,7	95,4	93,1
3	<i>p</i> nitro-TBP	173	171,8	173,0	172,4
4	<i>o</i> -méthoxy-TBP	91	98,7	93,3	96,0
5	<i>p</i> -chlore-TBP	109,5	107,9	111,2	109,6
6	<i>p</i> -méthoxy-TBP	107,5	103,5	110,2	106,6
7	3,4-dioxyméthylène-TBP	115	113,7	117,9	115,8
8	<i>p</i> -hydroxy-TBP	171,5	170,6	173,5	172,1

Boetius) la température initiale T_i , celle du pic DTA, T_v et aussi la demi-somme $(T_i+T_v)/2$.

On voit que la demi-somme présente des valeurs proches de la température TB. Donc on peut évaluer les points de fusion de façon convenable par le pic ATD.

On observe aussi que la TBP a le point de fusion inférieur, et la présence des substituants sur le noyau benzénique conduit à la croissance du point de fusion. Les isomères *para* ont des points de fusion supérieurs à ceux *métha* et *ortho*. Le point de fusion le plus haut est présente par la *p*-nitro-TBP, donc importance présente non seulement la polarité mais aussi le degré de symétrie de la molécule. Les molécules qui ont un degré de symétrie supérieur peuvent former des réseaux compacts caractérisés par des points de fusion supérieurs même si elles ont un moment de dipôle inférieur.

Pour caractériser la stabilité thermique des composés nous indiquons la température initiale T_i à laquelle commence le premier processus de décomposition, la température maximale T_{\max} à laquelle nous enregistrons le pic de la courbe DTG et la température finale T_f (Tableau 2).

En partant de données fournies par les courbes d'analyse thermique nous ne pouvons pas établir la stoechiométrie des processus complexe de décompositions; l'évaluation des paramètres cinétiques apparents est utile, parce que ceux-ci donnent des indications sur le processus lent, déterminant de vitesse. Pour le calcul on a utilisé les méthodes intégrales Coats-Redfern [4], Flynn-Wall [5] et Coats-Redfern modifié [6], utilisant un programme en langage BASIC [7]. Pour la comparaison on a appliqué aussi la méthode Adonyi implementée sur le dérivatographe C. Les écarts des paramètres cinétiques par rapport à la valeur moyenne sont: $\delta n=0,07$; $\delta E=0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\delta A=1,2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ pour la TBP.

Dans le Tableau 2 nous indiquons les températures caractéristiques pour la première étape de décomposition, l'ordre formel de réaction (n), l'énergie d'activation (E), le facteur préexponentiel (A), la constante de vitesse k (246°C) et le coefficient de corrélation CR .

Tableau 2 Le domaine de température, les paramètres cinétiques (évalués par la moyenne arithmétique), la constante de vitesse (k) et le coefficient de corrélation (CR)

N°	Composé	T_i		T_{\max}	T_f	k	E_i	A_i	k_i	CR
		$^{\circ}C$	$^{\circ}C$							
1	TBP	167,86	297,47	299,94	0	59,4	$6,5 \cdot 10^2$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	-0,9995	
2	<i>m</i> -nitro-TBP	174,28	279,8	416,5	1,1	89,42	$2,2 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-0,9993	
3	<i>p</i> -nitro-TBP	210,49	259,08	272,49	2,5	92,8	$1,4 \cdot 10^{32}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$	-0,9450	
4	<i>o</i> -méthoxy-TBP	202,27	304,81	315,46	0,93	101,6	$1,8 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	-0,9952	
5	<i>p</i> -chlore-TBP	198,56	297,72	371,75	1,2	122,5	$8,5 \cdot 10^8$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	-0,9964	
6	<i>p</i> -méthoxy-TBP	214,45	319,54	395,56	0,76	181,8	$7,0 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	-0,9972	
7	3,4-dioxyméthylène-TBP	225,54	280,77	375,64	2	225,3	$1,5 \cdot 10^{15}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	-0,9913	
8	<i>p</i> -hydroxy-TBP	246,01	285,6	394,22	3	323,5	$1,1 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-0,9943	

La valeur nulle de l'ordre de réaction et de l'énergie d'activation réduite montre que la première étape de décomposition de la TBP est contrôlée par la diffusion. L'énergie d'activation est plus petite dans le cas des composés qui ont une température de fusion inférieure à cause du fait que le processus de dégradation oxydative est favorisé par l'apparition de la phase liquide qui est plus réactive que celle solide.

La constante de vitesse a des valeurs grandes dans le cas de la *p*-chlore-TBP et *p*-nitro-TBP. Dans le cas de la *p*-nitro-TBP nous enregistrons la valeur la plus petite du coefficient de corrélation (0,9450) ce qui montre que la fonction de conversion utilisée ne décrit pas dans une manière satisfaisante le déroulement du processus.

Le meilleur accord entre les données expérimentales et la courbe TG théorique a été enregistré dans le cas de la décomposition de TBP ce qui est illustré par la Fig. 2.

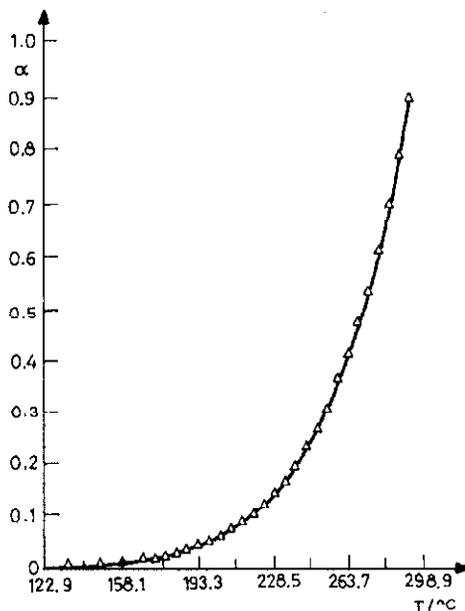


Fig. 2 La courbe TG théorique et les points expérimentaux pour la décomposition de la TBP; α – le degré de décomposition

Afin de diminuer les gradients de température et de concentration pendant la décomposition de la TBP on a utilisé aussi l'analyse quasiisotherme (AQ) à vitesse de réaction constante (CRTA) (Fig. 3).

L'aspect linéaire de la courbe TG montre que la vitesse de la réaction est contrôlée et maintenue constante (C') dans un large domaine du degré de la réaction (α). La vitesse de réaction ($d\alpha/dt$) est exprimée par la relation générale:

$$C = \frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} \alpha^m (1 - \alpha)^n$$

où on a désigné par: t – le temps, A – le facteur préexponentiel, E – l'énergie d'activation, R – la constante des gaz parfaits, T – la température, m et n sont des constantes.

L'énergie d'activation est évaluée indépendamment de la forme de la fonction de conversion en utilisant deux diagrammes tracés à des vitesses de réaction différentes, à savoir $C_1=0,1 \text{ mg min}^{-1}$, $C_2=0,2 \text{ mg min}^{-1}$. Le programme de calcul [8] a conduit pour le TBP aux résultats suivants:

$$m = 0; n = 0,43 \pm 0,05; E = (68,3 \pm 0,6) \text{ kJ mol}^{-1}; A = (1,56 \pm 0,09) \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}.$$

L'augmentation considérable des paramètres n , E et A par rapport aux valeurs contenues dans le Tableau 2 témoigne du passage de la réaction du régime diffusionnel au régime cinétique-diffusionnel. La valeur nulle de l'exposant m qui décrit la période d'accélération du processus prouve l'absence du caractère autocatalytique. Pour obtenir des informations concernant la rupture des liaisons dans la molécule on a utilisé la chromatographie couplée avec la spectroscopie de masse.

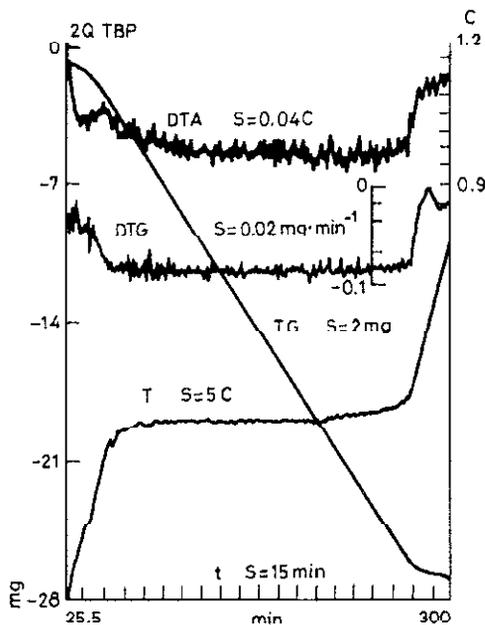
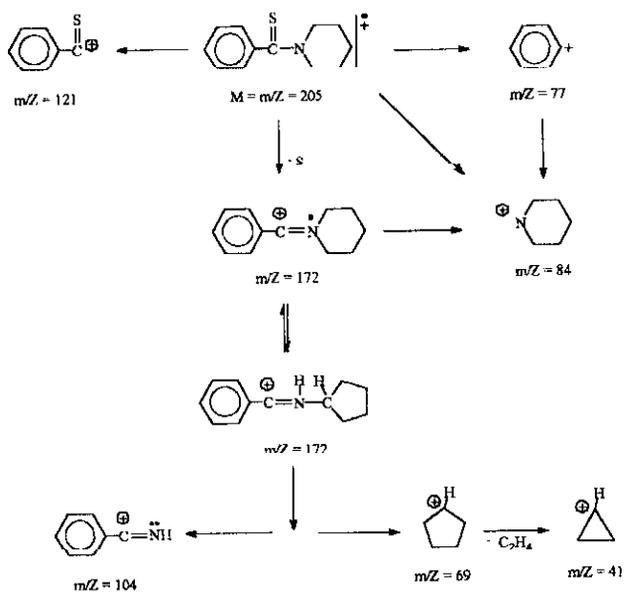


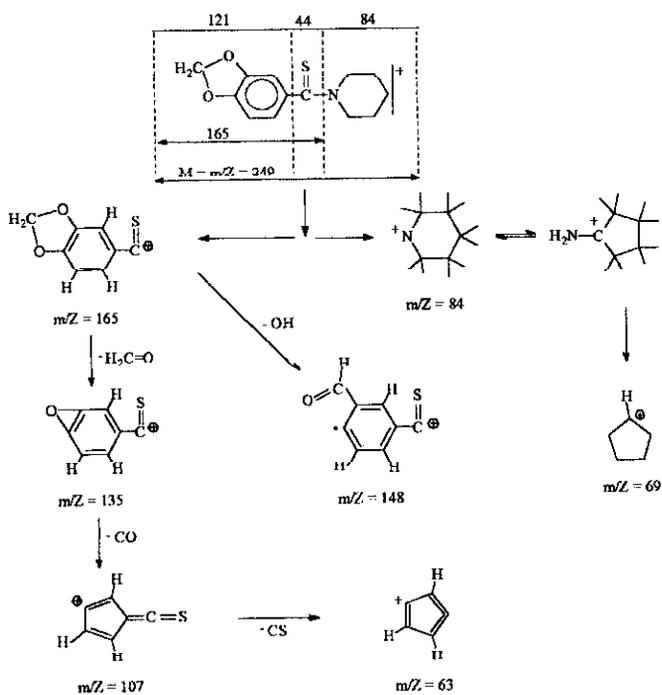
Fig. 3 Les courbes quasiisothermiques de la TBP; S – la valeur de la division de l'échelle

Selon les informations obtenues, la décomposition de la TBP et de la diméthylène-TBP peut être schématisée de la façon suivante:

Thiobenzpiperidide (TBP)



3,4-dioxyméthilen TBP



Par $M=m/Z$ on a désigné le rapport masse/charge électrique.

Les valeurs de l'abondance des espèces intermédiaires détectées montrent que les liaisons polaires sont plus labiles.

Conclusions

Les températures de fusion des composés investigués dépendent de la nature, de la polarité et de la position des substituants sur le noyau benzénique, ainsi que de la symétrie de la molécule.

Les processus de décomposition sont complexes présentant une, deux ou trois étapes. Le processus de décomposition a lieu en phase liquide. A des températures plus basses que le point de fusion nous n'enregistrons pas de processus de décomposition.

L'énergie d'activation et la température à laquelle commence le processus de décomposition sont généralement plus grandes dans le cas des composés avec un point de fusion élevé, à l'exception de la *p*-nitro-TBP.

L'étude de la décomposition de la TBP dans des conditions quasiisothermes (CRTA) montre que la première étape de décomposition est contrôlée partiellement par la diffusion.

Selon les résultats de l'analyse chromatographique couplée à la spectrographie de masse le processus de décomposition est complexe même dans le cas de la TBP qui présente sur la courbe TG une seule étape.

Le processus de décomposition est initié par la rupture des liaisons polaires.

Références

- 1 H. Briehl et J. Butenuth, *Thermochim. Acta*, 167 (1990) 249.
- 2 J. A. Jensen et C. Peiersen, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 1087.
- 3 C. Cercasov, F. Cornea, M. Ciureanu, M. Hilebrand, V. Sahini et E. Volanschi, *Revue Roum. Chim.*, 29 (1984) 25.
- 4 A. W. Coats et J. P. Redfern, *Nature*, 201 (1964) 68.
- 5 J. H. Flynn et L. A. Wall, *Polym. Lett.*, 4 (1966) 68.
- 6 P. E. Fisher, C. S. Jou et S. S. Gokalgandhi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 1038.
- 7 E. Segal et N. Dragoc, *Thermochim. Acta*, 185 (1991) 129.
- 8 N. Dragoc, D. Fatu et E. Segal, *Thermochim. Acta*, sous presse.