

DECOMPOSITION THERMIQUE DES ACIDES PEROXYBENZOIQUE ET PEROXYDODECANOIQUE EN MILIEU NON POLAIRE: ROLE DE L'OXYGENE

J. SORBA, J. FOSSEY, J. Y. NEDELEC et D. LEFORT*
C.N.R.S.—GR 12, 2 rue H. Dunant, 94320—Thiais, France

(Received in France 25 May 1978)

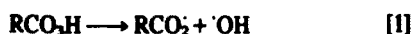
Résumé—Le mécanisme de décomposition des acides peroxydodécanoïque (RCO_2H) et peroxybenzoïque ($\phi\text{CO}_2\text{H}$) en solution dans le cyclohexane, à ébullition et à non ébullition (c'est à dire respectivement en l'absence et en présence d'oxygène dissous) et l'examen de tous les produits formés et la comparaison avec ceux obtenus lors de la décomposition des peroxydes de dodécanoyle et de benzoyle dans les mêmes conditions, permettent d'aboutir aux conclusions suivantes: (a) dans les deux cas, le mécanisme est radicalaire, la réaction d'amorçage se faisant par rupture de la liaison O—O pour conduire aux radicaux $\text{RCO}_2\cdot$ et $\phi\text{CO}_2\cdot$; (b) à ébullition, c'est à dire en l'absence d'oxygène, le radical $\text{RCO}_2\cdot$ se décarboxyle rapidement et $\text{R}\cdot$ induit une réaction en chaîne qui conduit à l'alcool ROH. Le radical $\phi\text{CH}_2\cdot$ se décarboxyle plus lentement et par transfert de chaîne sur le solvant, on obtient $\phi\text{CO}_2\text{H}$, ϕH et le cyclohexanol. Dans les deux cas, la réaction est rapide; (c) à non ébullition, c'est à dire en présence d'oxygène dissous, les radicaux $\text{R}\cdot$ et $\text{S}\cdot$ (issus du solvant) réagissent rapidement avec l'oxygène; les radicaux peroxy et oxy qui en résultent du fait de leur caractère électrophile, ne réagissent pas sur la liaison O—O du peracide pour produire les radicaux $\text{RCO}_2\cdot$ ou $\phi\text{CO}_2\cdot$ mais arrachent l'hydrogène du peracide pour donner les radicaux $\text{RCO}_2\cdot$ ou $\phi\text{CO}_2\cdot$. Ceux-ci, par une suite de réactions impliquant l'aldéhyde comme intermédiaire, conduisent aux acides correspondants. La réaction est beaucoup plus lente qu'à ébullition.

Abstract—A study of the decomposition mechanisms of peroxydodecanoic (RCO_2H) and perbenzoic ($\phi\text{CO}_2\text{H}$) acids in cyclohexane at both reflux temperature and less than reflux temperature (i.e. with and without dissolved oxygen) and comparisons of all the products from these reactions with those obtained from the decomposition of dodecanoyl- and benzoyl-peroxydes under the same conditions, leads to the following conclusions: (a) in both cases there is a radical mechanism, the initiating step being the rupture of the O—O bonds giving $\text{RCO}_2\cdot$ and $\phi\text{CO}_2\cdot$; (b) under reflux (i.e. without oxygen) the radical $\text{RCO}_2\cdot$ undergoes rapid decomposition and the resulting $\text{R}\cdot$ gives rise to a chain reaction leading to the alcohol ROH. The $\phi\text{CO}_2\cdot$ radical undergoes much slower decomposition and through chain transfer with the solvent produces $\phi\text{CO}_2\text{H}$ and cyclohexanol. These reactions are fast; (c) at less than reflux temperature (i.e. in presence of dissolved oxygen) $\text{R}\cdot$ radicals or $\text{S}\cdot$ (solvent) radicals combine with the oxygen giving peroxy and oxy radicals. These species are electrophilic and therefore do not lead to the breaking of the O—O bond of the peracid. Rather, the acid hydrogen is attacked, giving $\text{RCO}_2\cdot$ or $\phi\text{CO}_2\cdot$ radicals. Through a series of reactions involving aldehyde intermediates, the corresponding carboxylic acids are obtained. These reactions are much slower than those at reflux temperature.

Les peracides sont des réactifs très couramment utilisés pour époxyder les doubles liaisons,¹ transformer des cétones en esters,² ou hydroxyler des systèmes aromatiques;³ dans chaque cas, par une réaction bimoléculaire, un atome d'oxygène du peracide est transféré au substrat et on récupère l'acide correspondant. En solution aqueuse acide ou alcaline, le peracide est transformé en acide correspondant et eau oxygénée; si, par contre, le pH est proche du pK du peracide on observe alors un dégagement d'oxygène au lieu de production de H_2O_2 . Dans chaque cas, le mécanisme, hétérolytique et bimoléculaire, a été bien établi et ressemble à celui de l'hydrolyse des esters et amides.^{2,4}

Au cours d'une étude sur la décomposition des peracides aliphatiques saturés, nous avons montré⁵ qu'en opérant à ébullition d'une solution dans un hydrocar-

bure, un peracide aliphatique est décarboxylé en alcool selon un processus radicalaire en chaîne:



Le taux de décarboxylation est de l'ordre de 95% quand $\text{R} = \text{alkyle}$.

Si la solution n'est pas à l'ébullition, quelle que soit la température, la décomposition du peracide est beaucoup plus lente et conduit uniquement à la formation d'acide.^{5,6} La différence de comportement d'un peracide selon que la solution dans un hydrocarbure est à ébullition (décarboxylation en alcool) ou non (transformation en acide) restait inexplicée. Nous avons donc cherché à élucider le mécanisme de décomposition d'un peracide lorsqu'il est en solution dans un milieu non ionisant.

Lorsque la solution n'est pas à ébullition, la quantité d'oxygène dissous n'est pas négligeable⁷ et on sait⁸ que celui-ci joue un rôle important sur l'évolution des processus radicalaires en chaîne au niveau de la propagation. Nous avons donc pensé qu'il est responsable du changement de mécanisme de la décomposition du peracide selon que la solution est à ébullition ou non.⁹

*La solubilité de O_2 dans le méthyl-2 heptane est de 7% (en volume) à 50°, soit 3×10^{-3} M/l.⁷ On peut estimer que la solubilité de O_2 dans le cyclohexane est du même ordre de grandeur.

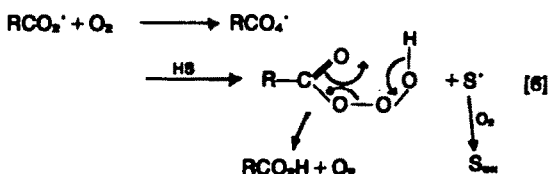
⁹Les expériences de contrôle suivantes ont été effectuées: par barbotage d' O_2 dans une solution à ébullition le peracide se décompose essentiellement en acide. Au contraire, le barbotage de N_2 ou Ar dans une solution à non ébullition favorise la formation d'alcool; mais les résultats sont difficilement reproductibles. Par ailleurs, la technique des ampoules vidées et scellées n'a pas pu être utilisée.

Nous avons envisagé deux possibilités:

(a) Le radical $\text{RCO}_2\cdot$ produit dans l'étape d'amorçage, serait l'intermédiaire réactionnel principal; comme il est difficile de supposer que la réaction:



ait lieu, compte tenu de la très grande vitesse de la décarboxylation, il faut envisager que le radical $\text{RCO}_2\cdot$ réagit rapidement avec O_2 pour conduire à l'acide et aux produits d'oxydation du solvant:



(b) Le radical $\text{RCO}_2\cdot$ n'est pas un intermédiaire réactionnel et c'est à partir du radical $\text{ROO}\cdot$



qu'il faut établir un autre mécanisme pouvant rendre compte des résultats.

Pour déterminer sans ambiguïté si le radical $\text{RCO}_2\cdot$ est un intermédiaire ou non dans la décomposition du peracide en acide, nous avons utilisé un autre précurseur de ce radical: le peroxyde de diacyle correspondant. Si

$k > 10^{10} \text{ s}^{-1}$ à 100° pour RCO_2^{CD} et $k = 10^8 \text{ s}^{-1}$ à 100° pour $\phi\text{CO}_2^{\text{CD}}$.

O_2 intervient au niveau de ce radical par la réaction [6], nous devrions observer des quantités importantes d'acide en même temps que l'oxydation du solvant. Par contre, à ébullition, par suite de la décarboxylation rapide de $\text{RCO}_2\cdot$, il ne devrait pas y avoir de formation d'acide.

Si O_2 intervient par la réaction [7], la décarboxylation doit avoir lieu à ébullition comme à non ébullition.

Par ailleurs, dans les hypothèses envisagées, nous pouvons avoir compétition entre les réactions [5] et [6] du radical $\text{RCO}_2\cdot$ sur un substrat et la décarboxylation [2]; nous avons été amenés à comparer les réactions des radicaux $\text{RCO}_2\cdot$ (ou R = aliphatique) et $\phi\text{CO}_2\cdot$; dans ce dernier cas, la vitesse de décarboxylation étant beaucoup plus lente,⁹ on devrait favoriser la réaction [5].

Pour répondre aux questions ainsi posées, nous avons étudié comparativement la vitesse et tous les produits de réaction (y compris ceux issus du solvant), en solution dans le cyclohexane à ébullition (sans O_2) et à non ébullition (présence d' O_2), d'une part des peracides dodécanoïque et benzoïque et d'autre part des peroxydes de dodécanoyle et de benzoyle. Bien que ces derniers aient fait l'objet de nombreuses publications,^{10,11} il nous a paru nécessaire d'en reprendre l'étude en opérant exactement dans les mêmes conditions que pour les peracides et en ayant les mêmes objectifs analytiques afin de pouvoir donner une signification aux comparaisons.

RESULTATS

De façon générale, on suit la vitesse de disparition du peracide en fonction du temps par iodométrie et les produits de réaction sont analysés qualitativement et quantitativement par chromatographie en phase gazeuse.

Tableau 1. Décomposition thermique des acides peroxydodécanoïque et peroxybenzoïque en solution dans le cyclohexane (0.1 M/L)

PERACIDE	PRODUITS FORMES	A EBULLITION	A NON EBULLITION
		81°C	70°C
	via moyenne	15'	50 h
	RDH	0,6	-
	R-CO ₂ H	0,08	1
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{CD}}{\text{C}}(\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	$\text{R}'-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}''(*)$	0,008	-
	R-H	0,2	-
	SOH (**)	0,15	0,2
	SO	-	0,04
	via moyenne	7'	30 h.
	$\phi-\text{CO}_2\text{H}$	0,6	1
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CD}}{\text{C}}(\text{O})-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	$\phi-\text{H}$	0,4	-
	SOH	0,95	0,2
	SO	-	

Les quantités de produits formés sont exprimées en mole/mole de peracide. S = cyclohexyle (SOH = cyclohexanol, SO = cyclohexanone).

*Undécanoïls-5 et -6 résultant de transferts intramoléculaires d'H.²¹

**Nous n'avons pas recherché le cyclohexène.

Décomposition des peracides en l'absence d'oxygène

Comme nos travaux antérieurs⁷ l'ont montré, l'acide peroxydodécanoïque RCO₂H, en solution dans le cyclohexane, à ébullition, donne essentiellement l'alcool ROH et en quantités moindres l'acide RCO₂H, l'hydrocarbure RH issu de R' par réaction sur le solvant ainsi que du cyclohexanol. La somme ROH + RH représente alors environ 95% des produits de décomposition; nous remarquerons également que RH et SOH (cyclohexanol) se forment en quantités molaires à peu près équivalentes.

Avec l'acide perbenzoïque on obtient seulement trois produits: l'acide benzoïque et le benzène d'une part dont la somme représente 1 mole par mole de peracide et le cyclohexanol dont la quantité représente 1 mole également.

La décomposition du peracide benzoïque est légèrement plus rapide que celle du peracide dodécanoïque.

Décomposition des peracides en présence d'oxygène

En solution à non ébullition, la décomposition de l'un et l'autre des peracides conduit essentiellement à l'acide correspondant (1 mole par mole de peracide).

Il est important de noter la formation de produits d'oxydation du solvant (en quantité plus importante pour le peracide dodécanoïque que pour le peracide benzoïque).

Nous remarquerons (Tableau 2) que dans le cas du peracide dodécanoïque, cette quantité croît (relativement à celle du peracide) quand la concentration initiale de celui-ci diminue, jusqu'à dépasser la valeur théorique en

⁴Les résultats donnés dans les Tableaux 1-3 correspondent aux dosages par CPG sur le mélange réactionnel; les pourcentages indiqués représentent donc la somme des quantités de SOH et SO présents effectivement dans le mélange mais également produits par décomposition de composés peroxydiques (comme SOOH et SOOS) au cours de la CPG.

tenant compte seulement de l'oxygène du peracide; ceci montre bien l'intervention de l'oxygène dissous, dans le schéma réactionnel.

La vitesse de décomposition est beaucoup plus lente qu'à ébullition (vie moyenne: 30-50 h au lieu de 7-15 min) et l'écart de température (10°-12°) ne suffit pas à expliquer une telle différence. De plus, en suivant la vitesse de disparition du peracide par indice de peroxyde, on détecte la présence d'autres espèces peroxydiques (sans doute hydroperoxydes et dialkylperoxydes).

Décomposition des peroxydes de dodécanoyle et de benzoyle

(a) *Peroxyde de dodécanoyle.* Que l'on soit à ébullition ou à non ébullition, les quantités formées en ester RCO₂R, acide RCO₂H et hydrocarbures R-R sont à peu près identiques. Par contre la quantité d'hydrocarbure RH est beaucoup plus importante pour la décomposition à ébullition qu'à non ébullition et dans ce dernier cas on observe la formation d'un peu d'alcool ROH et d'une certaine quantité d'acide R'CO₂H à un carbone de moins que la peracide de départ.

En ce qui concerne les composés issus du solvant, c'est à dire du radical cyclohexyle S', on obtient, à ébullition surtout le produit de recombinaison alors que celui-ci est absent lorsque la solution n'est pas à ébullition; dans ce cas les radicaux S' conduisent essentiellement au cyclohexanol SOH et à la cyclohexanone SO.⁴ A non ébullition on observe la formation d'un acide R'CO₂H, à un carbone de moins que le peroxyde de départ, en quantité beaucoup plus importante qu'à ébullition.

Peroxyde de benzoyle. A ébullition on obtient surtout, en quantités équivalentes, l'acide benzoïque substitué S-φ-CO₂H (1 mole) d'une part et l'acide benzoïque et le benzène d'autre part, la somme de ces deux derniers représentant environ 1 mole. Il n'y a pratiquement pas de

Tableau 2. Décomposition thermique des acides peroxydodécanoïque et peroxybenzoïque dans le cyclohexane: influence de la concentration initiale sur la quantité de produits d'oxydation du solvant

Concentr. initiale en peracide(M/l)	Produits oxydation du solvant	
	SOH (cyclohexanol)	SO (cyclohexanone)
Acide peroxydodécanoïque		
0,1	0,2	0,04
0,05	0,5	0,17
0,025	0,6	0,3
0,002 (*)	> 1	> 1
Acide peroxybenzoïque		
0,1	0,02	0
0,05	0,07	0
0,02	0,06	0,1
0,01	0,06	0,2

T^m = 70°—Les quantités de produits formés sont exprimées en mole/mole de peracide.
 *Dans ce cas SOH + SO = 3 ou 4 mole/mole de peracide.

Tableau 3. Décomposition thermique des peroxydes de dodécanoyle et de benzoyle en solution dans le cyclohexane (0.1 M/L)

PEROXYDES	PRODUITS FORMES	A EBULLITION	A NON EBULLITION
		81°C	70°C
	vis moyenne	1 h	7 h
	RCO ₂ H	0,02	0,04
	RCO ₂ R	0,4	0,5
	R-R	0,2	0,2
	R-H	0,55	0,02
	R(-H)	0,05	0,03
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -C(=O) ₂	S-S	0,05	-
	ROOH	-	traces
	ROH	-	0,1
	R'CO ₂ H(*)	0,04	0,16
	SOH	0,01	0,07
	SO	-	0,07
	vis moyenne	40 mn	35 h
	φ-CO ₂ H	0,18	1,2
	φ-H	0,8	0,7
	S.φ.CO ₂ H(**)	1,0	traces
	φ.S	traces	
	S-S		
	S-OH	-	1
	SO	-	1

Les quantités de produits formés sont exprimées en mole par mole de peroxyde (S = cyclohexyle, SOH = cyclohexanol, SO = cyclohexanone).

*R'CO₂H: acide undécanoïque.

**Acide cyclohexyl-benzoïque (ortho: 75 para: 25).

produits dérivés du solvant de type recombinaison (φ-S ou S-S) ou oxydation (SOH ou SO).

A non ébullition l'acide substitué S-φ-CO₂H existe seulement à l'état de trace; mais par contre on obtient surtout, d'une part l'acide benzoïque et le benzène (dont la somme représente 2 moles) et d'autre part le cyclohexanol et la cyclohexanone, pour les produits issus du solvant, dont la somme représente également 2 moles.

DISCUSSION

En l'absence d'oxygène, les peroxydes de dodécanoyle et de benzoyle ne donnent aucun produit d'oxydation du solvant. Les radicaux S' du solvant n'interviennent pas dans le cas du peroxyde de dodécanoyle alors qu'ils induisent une réaction en chaîne, pour le peroxyde de benzoyle, selon un mécanisme déjà établi¹² et qui explique la formation d'acide cyclohexylbenzoïque (ortho et para).

En présence d'oxygène (non ébullition), pour le peroxyde de dodécanoyle, les quantités d'ester RCO₂R

(carboxyinversion) et d'hydrocarbure R-R (recombinaison cage) ne changent pratiquement pas par rapport à celles observées à ébullition; par contre, la quantité de RH diminue considérablement et on voit apparaître l'alcool ROH et l'acide R'CO₂H, avec un atome de carbone de moins que celui de départ dont la formation s'explique de la façon suivante: le radical R' (décarboxylation rapide de RCO₂) réagit beaucoup moins vite avec le solvant (puisque l'on trouve très peu de SOH et SO) qu'avec l'oxygène; les radicaux ROO' ainsi formés sont très réactifs vis à vis du cyclohexane⁶ et donnent lieu par des réactions de dismutation¹⁴ à ROH et R'CHO; celui-ci est alors oxydé en acide R'CO₂H. Remarquons également qu'il ne se forme pratiquement pas d'acide RCO₂H.

Pour le peroxyde de benzoyle, la situation se présente différemment: les radicaux formés φ' et φCO₂ ne réagissent pas avec l'oxygène⁷ mais arrachent un hydrogène au solvant et les radicaux S' ainsi formés sont immédiatement piégés par O₂ pour conduire finalement à SOH et SO. Cette évolution des S' est confirmée par le fait qu'on ne trouve pas d'acide S.φCO₂H alors que la proportion de celui-ci est importante en l'absence d'O₂.

D'autre part, l'examen des résultats du Tableau 3 montre que même en présence d'O₂ il y a formation de produits résultant de la décarboxylation et que le taux de

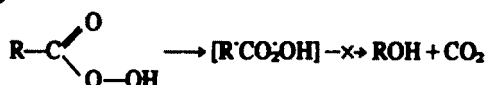
⁶D(ROO-H) et D(C-H) cyclohexane sont respectivement de 88¹³ et 95 kcal mole.

⁷On sait^{13,14} que φ' réagit lentement avec O₂.

décarboxylation est le même pour chacun des peroxydes considérés individuellement que l'on soit en présence d'O₂ ou non; ce taux de 100% pour le peroxyde de dodécanoyle et de 40% pour le peroxyde de benzoyle¹⁷ confirme de nombreux résultats publiés antérieurement.¹⁷

Ces résultats obtenus avec les peroxydes nous montrent que l'oxygène n'intervient pas au niveau des radicaux RCO₂ ou φCO₂ et que la réaction [6] que nous avons envisagée est certainement très peu probable. Cette première conclusion est importante pour la compréhension du mécanisme de décomposition des peracides en acides.

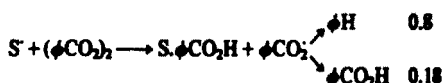
En l'absence d'O₂, le mécanisme de décarboxylation thermique des peracides aliphatiques en alcool (réaction [1]) à [4] a été bien établi.² Nous avons montré par l'influence des inhibiteurs,²⁰ par une étude stéréochimique¹⁸ et PANIC¹⁹ que l'alcool se forme bien selon la réaction de substitution[3] et non par recombinaison cage.



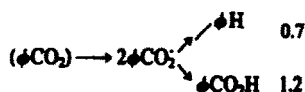
Pour l'acide perbenzoïque, nous avons complété les résultats déjà publiés²⁰ par un bilan complet de tous les produits formés. Il est établi que, en l'absence d'O₂, ce peracide se décompose également par un processus

¹⁸Remarquons (Tableau 3) que nous avons 2 types de réaction de décomposition du peroxyde de benzoyle:

à ébullition:



à non ébullition:



Le rapport φH/φCO₂H passe de 4.4 à 0.6; cette différence traduit le fait que la décarboxylation est sans doute concertée et plus importante quand il s'agit de la réaction induite par S' (ébullition).

¹⁹PANIC: Polarisation Nucléaire Induite chimiquement.

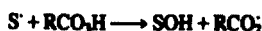
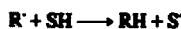
²⁰Par exemple, dans le cyclohexane à 81° (ébullition) ou dans l'heptane à la même température (non ébullition).

²¹Nous n'avons pas d'explication parfaitement cohérente pour cette différence entre les quantités de produits d'oxydation du solvant pour les deux peracides.

²²L'hydroperoxyde ainsi formé serait à l'origine d'une part des anomalies dans la détermination des indices de peroxyde et d'autre part, des produits SOH et SO dosés par CPG. En effet, l'hydroperoxyde de cyclohexyle donne, en CPG, des quantités équivalentes de cyclohexanol et de cyclohexanone.²² Mais nous avons remarqué (voir partie expérimentale) que l'on avait vraisemblablement SOOH et SOOS.

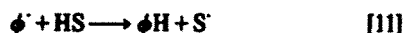
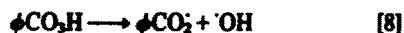
²³Le mécanisme de formation de SOOH est différent dans l'un et l'autre cas:

—en l'absence d'O₂, il est le résultat d'un transfert de chaîne:



—en présence d'O₂, il se forme par l'intermédiaire de SOO.

radicalaire en chaîne mais la vitesse de décarboxylation de φCO₂ beaucoup plus lente que celle de RCO₂ introduit des modifications par rapport au mécanisme précédent; on a formation d'acide (et non de phénol) par transfert sur le solvant:



Ce mécanisme rend compte des résultats obtenus (Tableau 1) et explique pourquoi la somme des quantités de benzène et d'acide benzoïque est égale à la quantité de cyclohexanol SOH formé.

Nous remarquerons que le radical φ' réagit beaucoup moins vite sur le peracide que sur le solvant HS puisqu'on ne trouve pas trace de phénol. Il est connu^{21,24} qu'un radical de type σ, non nucléophile (et c'est le cas de φ') est beaucoup moins réactif vis à vis du peracide que du solvant. Au contraire un radical de type π, nucléophile, comme RCH₂ ou cyclohexyle S' réagit très rapidement avec le peracide.

Le mécanisme de décomposition des peracides dodécanoïque et benzoïque, en solution à ébullition (c'est à dire sans O₂) est donc bien établi.

Mais quand on opère en présence d'O₂ le mécanisme est différent, puisque: (a) la vitesse de disparition du peracide est beaucoup plus lente; (b) on obtient dans les deux cas 1 mole d'acide par mole de peracide; et (c) il ne se forme pratiquement pas de produits résultant de la décarboxylation des radicaux RCO₂ et φCO₂.

Pour une température donnée, que la solution soit à ébullition ou non,¹ la rupture homolytique de la liaison O-O doit avoir lieu. L'ébullition n'a certainement pas pour conséquence, en éliminant CO₂, d'accélérer la réaction de décarboxylation puisque l'on sait que celle-ci n'est pas réversible.²⁵ La différence fondamentale entre les deux conditions opératoires est la présence ou non d'O₂; les résultats obtenus avec les peroxydes nous montrent que l'oxygène n'intervient pas sur les radicaux RCO₂ ou φCO₂ mais sur les radicaux R' ou S'.

Par ailleurs, l'observation des produits d'oxydation du solvant nous montre que: (a) le mécanisme de transformation du peracide en acide est bien radicalaire puisque l'on a formation de radicaux S' à partir du solvant; et (b) l'oxygène de l'air intervient. En effet, nous constatons (Tableau 2) qu'à non ébullition la quantité des produits d'oxydation du solvant (SOH et SO) augmente relativement quand la concentration initiale en peracide diminue; ce phénomène est beaucoup plus marqué pour le peracide dodécanoïque.¹ Les radicaux S', issus du solvant, sont immédiatement piégés par O₂²⁶ pour donner des radicaux SOO', lesquels conduisent à SO', SOOH,²⁷ SOH' SOOS et S-O selon des mécanismes bien connus.²⁸ Pour une certaine part, tout se passe comme si on avait une oxydation du solvant amorcée par la décomposition du peracide.

Mécanisme de décomposition des peracides en acides

Les résultats obtenus avec les peroxydes et que nous venons de discuter, nous permettent de dire que les

évidemment la différence de vitesses observée. Les réactions [3] et [11] qui conduisent aux produits majoritaires en l'absence d' O_2 sont très exothermiques (50 kcal/mole) alors qu'en présence d' O_2 toutes les réactions autres que celles de "piégeage" et qui finalement contrôlent la vitesse globale, sont soit athermiques, soit endothermiques.

CONCLUSION

Le but de ce travail était de montrer avec précision quel peut être le rôle de l'oxygène sur la décomposition des peroxydes et, plus particulièrement d'expliquer pourquoi le mécanisme de décomposition des peracides est différent selon que la solution dans un hydrocarbure (cyclohexane) est à ébullition ou non.

En réagissant rapidement avec les radicaux hydrocarbonés, l'oxygène, s'il n'est pas éliminé par ébullition de la solution, intervient dans le mécanisme de décomposition des peroxydes et modifie à la fois la vitesse et la nature des produits formés.

Cette modification est particulièrement flagrante pour les peracides PCO_2H : (a) en l'absence d' O_2 , le radical PCO_2 formé par rupture homolytique de la liaison O-O induit une réaction en chaîne, soit après décarboxylation et on obtient l'alcool POH (réaction [3] peracide dodécanoïque) soit directement (peracide benzoïque) pour conduire à l'acide correspondant et au cyclohexanol par transfert de chaîne sur le solvant. La réaction est rapide; (b) en présence d' O_2 , les radicaux R' produits par décarboxylation lors de la réaction d'amorçage dans le cas de RCO_2H et les radicaux S' issus du solvant pour la décomposition de ϕCO_2H sont piégés pour donner les radicaux oxy et peroxy; du fait de la nature de ces radicaux, le site de substitution homolytique du peracide n'est plus la liaison O-O mais l'hydrogène du peracide pour donner le radical PCO_2 , selon un processus établi par Traylor,²³ et conduire à l'acide PCO_2H quel que soit la nature de P (aliphatique ou phényle). Les radicaux en question, de nature électrophile, peuvent être O_2 ou les radicaux oxy et peroxy formés soit par décarboxylation quand il s'agit de R = aliphatique, soit à partir du solvant. La réaction est alors beaucoup plus lente qu'en l'absence d' O_2 .

Bien entendu, la nature du solvant joue un rôle important et, avec un solvant mauvais donneur d'H (tel que C_6H_6) ou halogéné (tel que CCl_4) nous aurons d'autres effets et des produits différents.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'acide perbenzoïque, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dodécanoyle et l'acide dodécanoïque sont des produits commerciaux purifiés par cristallisation. Le peracide dodécanoïque est préparé par action de H_2O_2 83%,⁷ en milieu acide, sur l'acide correspondant selon la méthode décrite par Swern²² et obtenu pur par recristallisation dans l'hexane. Les indices de peroxyde (IP) de ces produits correspondent à la valeur théorique et sont déterminés par iodométrie;²³ les peracides réagissent rapidement (5 min) alors que les peroxydes (dodécanoyle et benzoyle) ou hydroperoxydes demandent un temps de réaction de 30 à 45 min à température ambiante. Le cyclohexane utilisé est de qualité "spectroscopique". Les analyses CPG ont été effectuées sur des appareils Girdel ou Varian 1400 selon les techniques habituelles

et utilisation d'étalon interne, avec facteurs de réponse, pour les déterminations quantitatives. A titre d'exemple, dans les conditions expérimentales données, le cyclohexanol et le benzoate de méthyle ont un facteur de réponse respectivement de 1.05 et 1.02 par rapport au caproate de méthyle pris comme étalon interne.

Décomposition thermique des peracides en solution dans le cyclohexane, à ébullition

Acide peroxydodécanoïque. Un récipient surmonté d'un réfrigérant, contenant 216 mg de peracide dans 10 cm³ de cyclohexane (0.1 M/l.) est plongé dans un bain thermostaté dont la température est fixée à 105°. La température de la solution, à ébullition, est alors de 81°. On suit la vitesse de disparition du peracide par prélèvement au cours du temps et détermination de IP. Après 15' la moitié du peracide a disparu; après 1 h, il reste 5%. On laisse encore 1 h et après estérification par CH_3N_2 on effectue l'analyse des produits par CPG (Carbowax 20 M, 3 m, 160°) en utilisant des échantillons authentiques.

Acide perbenzoïque. On opère comme précédemment. Les dosages sont effectués par CPG (Carbowax 20 M, 3 m, 160°) en utilisant comme témoins internes le caproate de méthyle pour le cyclohexanol et le benzoate de méthyle et le chlorobenzène pour le benzène.

Décomposition thermique des peracides en solution dans le cyclohexane à non ébullition

On opère comme pour les expériences à ébullition, mais la température du bain thermostaté est fixée à 70°.

Acide peroxydodécanoïque. On a vérifié sur deux expériences parallèles (une avec balayage d' O_2 , l'autre sans balayage) qu'un courant d' O_2 ne changeait rien aux résultats. Pour une solution de concentration 0.1 M/l (1.08 g peracide/50 cm³ cyclohexane) après 166 h, il reste environ 10% de peracide. Les produits formés sont analysés de la même façon que pour l'essai précédent.

Pour les expériences à concentrations plus faibles (Tableau 2) on est obligé de prolonger le temps de réaction. Ainsi à 0.002 M/l il faut 456 h.

Acide perbenzoïque. Dans les mêmes conditions que précédemment et pour une solution de concentration 0.1 M/l (0.280 g/20 cm³ cyclohexane), il faut 100 h pour que la totalité du peracide soit décomposée. Le dosage des produits est fait par CPG en utilisant le décanoate de méthyle comme témoin interne.

Décomposition des peroxydes de diacyle en solution dans le cyclohexane à ébullition

Peroxyde de dodécanoyle. On laisse bouillir à reflux (bain thermostaté à 105°) pendant 20 h, une solution de peroxyde de dodécanoyle dans le cyclohexane (2.0 g/50 cm³ cyclohexane) (0.1 M/l.). Ensuite on ajoute une quantité exactement pesée d'acide tétradécanoïque qui, après estérification du mélange par CH_3N_2 , est utilisé comme étalon interne.

Peroxyde de benzoyle. Une solution de 2.5 g de peroxyde de benzoyle dans 104 cm³ de cyclohexane (0.1 M/l.) est maintenue à ébullition (bain à 105°, solution à 81°) pendant 20 h. On distille ensuite une partie du cyclohexane jusqu'à obtenir 30 cm³ de solution. Sur 10 cm³ de cette solution, par une séparation acide-neutre, on obtient 528 mg de fraction acide et 158 mg de fraction neutre.

Fraction acide. Après estérification par $SO_2(OCH_3)_2$ pendant 60 h, le mélange est chromatographié sur colonne de silice; par élution avec hexane + 2% diéthyléther on peut isoler l'o-cyclohexyl-benzoate de méthyle (RMN ¹H et ¹³C, spectre de masse). Le mélange original analysé par CPG contient 10% de benzoate de méthyle, 67% d'o-cyclohexyl et 22% de p-cyclohexyl-benzoate de méthyle.

Fraction neutre. constituée essentiellement de benzoate de cyclohexyle.

Décomposition des peroxydes de diacyle en solution dans le cyclohexane à non ébullition (70°)

Peroxyde de dodécanoyle. Une solution de 0.108 g de peroxyde de dodécanoyle dans 5 cm³ de cyclohexane (0.1 M/l.) est chauffé pendant 100 h, dans un bain thermostaté à 70°. La composition du

⁷Nous remercions "L'Air Liquide" pour la fourniture d' H_2O_2 à 83%.

²³Plusieurs expériences ont montré que le bain doit être à cette température pour que l'on ait une ébullition rigoureuse.

mélange obtenu est déterminée par CPG en utilisant le décanoate de méthyle comme témoin interne.

Peroxyde de benzoyle. Même mode que précédemment mais la solution est chauffée pendant 165 h.

Identification des hydroperoxydes ROOH et SOOH

A partir des produits de réaction des peroxydes de dodécanoyle et de benzoyle, les hydroperoxydes d'undécyle ROOH 1 et de cyclohexyle SOOH 2 ont été identifiés par IR, indice de peroxyde²⁴ (IP) avec un temps de réaction de 45' à température ambiante, CPG avec étalon interne. Ensuite le produit de réaction est traité par IK (en milieu AcOH) ou par PPh₃²⁵ pour transformer ROOH en undécano-1 3 et SOOH en cyclohexanol 4. Le mélange réduit est ensuite analysé par IR et CPG et les résultats sont comparés aux précédents.

Peroxyde de dodécanoyle. Une solution de 0.05 M/l. de peroxyde de dodécanoyle dans le cyclohexane (1 g dans 50 cm³) est chauffée à 70° pendant 160 h. Sur une partie aliquote (5 cm³) le solvant est évaporé et le résidu a encore un IP de 20,000. IR (CCl₄) montre absence de bandes à 1785 et 1820 cm⁻¹ (caractéristiques des peroxydes de diacyle²³ et apparition de ν (C=O) à 1710 et 1738 cm⁻¹ (acide ester) et une bande faible ν (OH) à 3550 caractéristique des hydroperoxydes.²³ L'analyse par CPG (Carbowax 20 M, 2 m, 150°) donne (en mole par mole de peroxyde initial): ROOH 1 (0.13), undécano-1 3 (0.34), cyclohexanol 4 (0.62) et cyclohexanone 5 (0.58). On sait qu'en CPG¹⁷ 2 se décompose en 4 et 5; par contre 1 (préparé par action de H₂O₂ sur le méthane sulfonate d'undécyle en milieu alcalin²³ ne se décompose pas. Après traitement par PPh₃²⁶ ou par IK en milieu AcOH, le dosage par CPG donne: 3 (0.30), 4 (0.54)²⁷ et 5 (0.07). En IR, la bande à 3550 a disparu. Ces résultats montrent bien qu'initialement nous avions à la fois 1 et 2. Si on extrait les hydroperoxydes par KOH aq (5 M) on obtient des résultats analogues.

Peroxyde de benzoyle. Une solution de 0.1 M/l. de peroxyde de benzoyle dans le cyclohexane (2.436 g dans 100 cm³) est chauffée 120 h à 70°C. Sur une partie aliquote (10 cm³) le solvant est évaporé. Sur le produit obtenu: IP 23,500; spectre IR (CCl₄) disparition des ν (C=O) peroxyde à 1770 et 1790 cm⁻¹, apparition de ν (C=O) acide à 1690 et de ν (OH) hydroperoxyde à 3550 (très faible).

L'analyse par CPG (comme précédemment) donne en mole par mole de peroxyde de départ pour 4 0.55 et 0.65 pour 5 0.37 et 0.345, avant et après traitement par PPh₃. Dans le mélange de décomposition nous avons donc un peu de 2, mais les produits d'oxydation du solvant se trouvent déjà à l'état de 4 et 5. Cette quantité très faible de 2 ne justifie pas l'indice de peroxyde et il est vraisemblable que dans ce cas nous avons une formation de SOOS qui a échappé à notre analyse.

Vitesses de décomposition

Les vitesses de décomposition des peracides à ébullition et à non ébullition ainsi que des peroxydes à ébullition sont déterminées par IP en fonction du temps.

Pour les peroxydes à non ébullition, on suit la réaction par IP et par IR (ν (C=O) à 1770 et 1780 cm⁻¹, respectivement pour le peroxyde de benzoyle et le peroxyde de dodécanoyle). Par IR, on observe une disparition du peroxyde et la courbe permet de déterminer la vie moyenne. Par contre, les IP (temps de réaction 1 h) augmentent par rapport à la valeur théorique du peroxyde de départ; (pour peroxyde benzoyl 66, 103, 92, 92, après 0, 3, 4, et 23 h respectivement; et pour peroxyde dodécanoyle, 40.2, 44, 43, 41, 36.6, 36.4 après 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 h respectivement); ceci est dû à la formation de peroxyde par réaction des radicaux R' et S' avec l'oxygène dissous.

BIBLIOGRAPHIE

¹D. Swern, *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley, New York (1971).

²⁴Théoriquement on aurait dû trouver environ 1 mole de 4 mais le lavage, après traitement par PPh₃ ou IK, a éliminé une certaine quantité de 4. L'important est de constater l'absence de 5.

²⁵R. Curci et J. Edwards, *Organic Peroxides* (Édité par D. Swern), Vol. 1, p. 199, Wiley, New York (1971).

²⁶H. Hart, *Acc. Chem. Res.* 4, 337 (1971).

²⁷E. Secco, M. Venturini et S. Ceisi, *J.C.S. Perkin II* 1554 (1973).

²⁸D. Lefort, C. Paquet et J. Sorba, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1385 (1959);

²⁹D. Lefort, J. Sorba et D. Rouillard, *Ibid.* 2219 (1961);

³⁰J. Fossey, M. Gruselle et D. Lefort, *Ibid.* 2635 (1971);

³¹J. Fossey, *Tetrahedron Letters* 1127 (1973);

³²J. Y. Nedelec et D. Lefort, *Tetrahedron* 31, 411 (1975);

³³M. Gruselle et D. Lefort, *Ibid.* 32, 2719 (1976).

³⁴W. Parker, L. Witnauer et D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 323 (1958).

³⁵H. Stephen et T. Stephen, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Vol. 1, p. 569, Pergamon Press, Oxford (1963).

³⁶F. Mayo, *Acc. Chem. Res.* 1, 193 (1968);

³⁷J. Kochi, *Free Radicals*, Vol. II, Wiley, New York (1973);

³⁸D. Nonhebel et J. Walton, *Free Radical Chemistry*, Cambridge University Press (1974);

³⁹K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* 2, 1 (1969).

⁴⁰W. Braun, L. Rajbenach et F. Eirich, *J. Phys. Chem.* 66, 1591 (1967);

⁴¹M. Szwarc, *Peroxide Reaction Mechanisms* (Édité par J. O. Edwards), p. 153, Interscience, New York (1962);

⁴²R. Scherzler, R. Lawler et G. Evans, *Chem. Phys. Letters* 29, 106 (1974);

⁴³R. Kaptein, *Advances in Free Radical Chemistry* (Édité par G. Williams), Vol. 5, p. 346, Elek Sciences, Londres (1975);

⁴⁴T. Traylor, A. Sieber, H. Kiefer et N. Clinton, *Intrinsic Chem. Reports* 3, 289 (1963).

⁴⁵R. Hiatt, *Organic Peroxides* (Édité par D. Swern), Vol. 2, p. 279, Wiley, New York (1971).

⁴⁶D. Lefort, D. Tempier et J. Sorba, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 442 (1960).

⁴⁷C. Walling et F. Savas, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1738 (1960);

⁴⁸K. Ingold et B. Roberts, *Free Radical Substitution Reactions*, p. 151, Wiley, New York (1971).

⁴⁹L. Mahoney et M. Daroog, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4063 (1970).

⁵⁰G. Russell, *Ibid.* 79, 3871 (1957).

⁵¹G. Russell et R. Bridger, *Ibid.* 85, 3765 (1963).

⁵²R. Kryger, J. Lorand, N. Stevens et N. Herron, *Ibid.* 99, 7589 (1977).

⁵³W. Neuman, K. Räsänen et R. Sommer, *Chem. Ber.* 100, 1063 (1967).

⁵⁴M. Gruselle, M. Tichy et D. Lefort, *Tetrahedron* 28, 3885 (1972).

⁵⁵M. Gruselle, *Tetrahedron* 31, 2283 (1975);

⁵⁶M. Gruselle et J. Y. Nedelec, *Ibid.* 34, 1813 (1978).

⁵⁷T. M. Luong et D. Lefort, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 827 (1962).

⁵⁸J. Fossey, Thèse Doctorat d'Etat, Orsay (1974).

⁵⁹J. Currie, H. Sidebottom et J. Tedder, *J.C.S. Faraday Trans. I* 70, 1851 (1974).

⁶⁰R. Kenley et T. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4700 (1975).

⁶¹F. Dyachovskii et A. Shilov, *Russ. Chem. Rev.* 35, 300 (1966);

⁶²N. Emanuel, E. Denisov et Z. Mazurs, *Liquid-phase Oxidation of Hydrocarbons*, Plenum Press, New York (1967);

⁶³H. Swain, L. Silbert et J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2562 (1964).

⁶⁴N. Clinton, R. Kenley et T. Traylor, *Ibid.* 97, 3746 (1975);

⁶⁵J. Franck, I. Seree de Roch et L. Sajus, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1947, 1957 (1969).

⁶⁶L. Mahoney et M. Daroog, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4063 (1970).

⁶⁷S. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York (1968);

⁶⁸D. Swern, *Organic Peroxides*, Vol. 1, p. 202, Wiley, New York (1971);

⁶⁹H. Swain, L. Silbert et J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2562 (1964).

⁷⁰Y. Ohkatsu, T. Hara, T. Osa et A. Misono, *Bull. Chem. Soc. Japan* 40, 1893 (1967).

⁷¹R. Solly et S. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1592 (1971).

⁷²P. Atlani, J. Bietmann, R. Briere, H. Lemaire et A. Rassat, *Tetrahedron* 28, 2827 (1972).

⁷³J. Y. Nedelec et D. Lefort, *Ibid.* 31, 411 (1975).

⁷⁴W. Parker, C. Ricciatti, C. Ogg et D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4037 (1955).

⁷⁵R. Johnson et I. Siddiqui, *The Determination of Organic Peroxides*, Pergamon Press, Oxford (1970).

⁷⁶H. Williams et A. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2984 (1954).

⁷⁷L. Horner et W. Jurgolek, *Ann.* 591, 138 (1955).