

ETUDE DU CARACTERE NUCLEOPHILE DES RADICAUX LORS DE LA REACTION DE TRANSFERT SUR LA LIAISON O-O DES PERACIDES¹

JACQUES FOSSEY et DANIEL LEFORT*

Groupe de Recherche No. 12 du C.N.R.S., 2-8 Rue H. Dunant, 94320—Thiais, France

(Received in France 30 October 1978)

Résumé—Les peracides RCO_2H , conduisent à la formation de radicaux libres R' qui réagissent soit sur le peracide soit sur le solvant pour donner l'alcool ROH et l'hydrocarbure RH . Les caractéristiques nucléophiles des radicaux ont été modifiées soit en substituant le carbone radicalaire par des groupements inducteurs, soit en changeant l'état d'hybridation des radicaux à l'aide de structures bloquées tel que les radicaux cycliques et bicycliques en tête de pont. Dans chaque cas, la détermination du rapport ROH/RH des produits formés permet d'établir une échelle des réactivités de R' vis-à-vis de la liaison O-O des peracides. Les résultats montrent que cette réactivité est fonction non de la stabilité des radicaux mais de leur nucléophilie. Un radical primaire se montre ainsi moins réactif qu'un radical secondaire et encore moins réactif qu'un radical tertiaire. Un radical en tête de pont comme le bicyclo[2.2.1]heptyle-1 ne réagit pratiquement pas sur le peracide. Ces résultats sont interprétés par un état de transition avec transfert de charge (effet polaire), le peracide se comportant comme électrophile et le radical R' comme un nucléophile; la théorie des perturbations est discutée.

Abstract—Peracids RCO_2H yield free radicals R' which react either with the peracid or with solvent giving the alcohol ROH and the hydrocarbon RH . The nucleophilic character of the free radicals was modified either by substitution of the carbon bearing the odd electron by inductive groups or by changing the free radical hybridation by the means of blocked structures such as cyclic or bicyclic free radicals. For each R' , the measurement of the ratio ROH/RH establishes a reactivity scale for R' with the peracid O-O bond. This reactivity does not depend on free radical stability but depends strongly on nucleophilic character. A primary free radical is less reactive than a secondary one, and is much less reactive than a tertiary one. A bridgehead free radical as the bicyclo[2.2.1]heptyle-1 does not react with the peracid. These results are interpreted to indicate a transition state with charge transfer (polar effect), the peracid being electrophilic and the free radical nucleophilic; PMO theory is discussed.

L'étude de la réactivité chimique implique la détermination expérimentale de constantes de vitesse k . La variation de ces dernières en fonction de la température permet d'atteindre les valeurs empiriques d'Arrhenius A et E_a qui, par application du modèle du complexe activé, sont reliées aux grandeurs thermodynamiques d'activation G^\ddagger , H^\ddagger et S^\ddagger . L'interprétation de la réactivité consiste à trouver une explication cohérente entre ces valeurs expérimentales et la structure du système chimique.

Jusqu'à ce jour peu d'auteurs ont mesuré et interprété les variations d'entropie d'activation des réactions radicalaires.²⁻⁴ Par contre, beaucoup plus d'attention a été apportée à la mesure et l'interprétation de ΔH ou E_a .

En chimie radicalaire, l'énergie d'activation d'une réaction est interprétée à l'aide de différents facteurs. Le facteur prépondérant est incontestablement l'enthalpie de la réaction⁵⁻⁷ et à enthalpie de réaction égales, les énergies de liaisons formées et rompues.⁸⁻¹² Les effets stériques^{13,14} et polaires¹⁵⁻²⁰ sont seulement introduits pour expliquer les réactivités incompréhensibles en termes de ΔH et d'énergie de liaison.

L'effet polaire, que nous reformulerons grâce à la théorie des perturbations,²¹⁻²⁵ entre principalement en ligne de compte lorsque l'état de transition de la réaction ressemble à l'état initial. Il a pour origine la différence

d'habilité du radical et du substrat à donner ou accepter les électrons. On distingue donc deux types d'effet polaire; suivant que le radical se comporte comme un nucléophile et le substrat comme un électrophile, ou vice versa.

Dans les deux cas, l'effet polaire implique une stabilisation de l'état de transition donc une accélération de la réaction et une plus grande réactivité.

Cette stabilisation de l'état de transition est expliquée en termes de mésomérie en représentant l'état de transition par deux formes limites (l'une proche de l'état initial et l'autre chargée).

(i) Représentation d'un état de transition où le radical a un comportement nucléophile



(ii) Représentation d'un état de transition où le radical a un comportement électrophile



Les peracides se décomposent dans un hydrocarbure porté à ébullition selon le mécanisme suivant.^{3,26-34}



Schema 1.

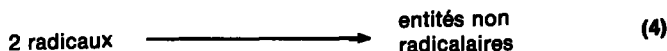
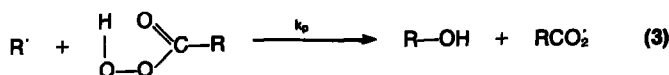


Schéma 1 (Cont.).

Nos travaux sur le mécanisme de décomposition du peracide bromo-2 dodécanoïque³⁰ ainsi que ceux de Simamura¹⁹ sur la décomposition du peracide benzoïque dans différents solvants ont amené à la conclusion que la réactivité des radicaux vis-à-vis de la liaison O-O des peracides (réaction (3)) dépend fortement des caractéristiques nucléophiles des radicaux. Cette interprétation des résultats expérimentaux semble cohérente mais méritait d'être confirmée.

En effet on peut, *a priori*, considérer qu'il existe par analogie avec les réactions de transfert d'hydrogène⁵⁻⁷ une relation linéaire entre l'énergie d'activation E_p et l'enthalpie de réaction ΔH_p de la réaction de transfert sur les peracides réaction (3): $E_p = C + \alpha \Delta H_p$, où $\alpha \Delta H_p$ représente la contribution enthalpique à l'énergie d'activation. α est un coefficient de proportionnalité qui varie entre 0 et 1 suivant que l'état de transition ressemble soit à l'état initial soit à l'état final.^{35,36} C'est une constante dépendant des facteurs polaire et stérique. Pour deux radicaux R_1' et R_2' , la différence d'énergie d'activation serait:

$$E_{p1} - E_{p2} = C_1 - C_2 + \alpha(\Delta H_{p1} - \Delta H_{p2})$$

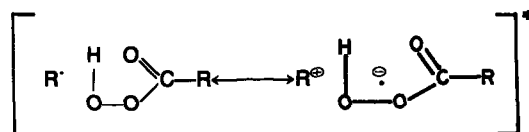
avec

$$\Delta H_{p1} - \Delta H_{p2} = D(\text{R}_1\text{CO}_2\text{-OH}) - D(\text{R}_2\text{CO}_2\text{-OH}) - D(\text{R}_1\text{-OH}) + D(\text{R}_2\text{-OH})$$

Par comparaison des valeurs expérimentales des énergies de liaison R-OH de divers alcools, on constate que celles-ci sont peu modifiées par la nature de R: $D(\text{R-OH}) = 91 \pm 2$ kcal/mole,³⁷ et, si on admet que la nature de R influe peu sur l'énergie de dissociation de la liaison O-O des peracides: $D(\text{R}_1\text{CO}_2\text{-OH}) \approx D(\text{R}_2\text{CO}_2\text{-OH})$, il

en résulte que les enthalpies de la réaction de transfert sur un peracide sont peu affectées par R: d'où $\Delta H_{p1} - \Delta H_{p2} \approx 0$. De plus, comme cette réaction (3) est fortement exothermique (supérieure à 40 kcal/mole),³⁸ son état de transition doit être proche de l'état initial^{31,32,39} et donc la valeur de α sera très peu différente de 0; il s'ensuit donc que: $E_{p1} - E_{p2} = C_1 - C_2$. Nous voyons immédiatement que la différence des énergies d'activation ne dépend pas de la différence des enthalpies de réaction, mais est fonction de la différence des coefficients C. Celle-ci représente la différence de contribution polaire⁷ entre les radicaux R_1' et R_2' .

Donc, compte tenu de ce que l'on a écrit précédemment, l'état de transition de cette réaction (3) doit être bien représenté par les deux formes limites suivantes⁴:



la deuxième forme représentant la contribution polaire.

Si la différence de comportement des radicaux vis-à-vis des peracides dépend effectivement de cet effet polaire, les différences de réactivité suivant R' doivent être essentiellement reliées aux différences de stabilité des carbocations correspondant R^+ (nous supposons que la nature de R, vu son éloignement, influe beaucoup moins sur la stabilité de l'anion).

C'est ce point que nous nous sommes attachés à démontrer en étudiant la réactivité vis-à-vis de la liaison O-O des peracides de différents radicaux dont les cations correspondants ont des stabilités différentes.

Choix des radicaux

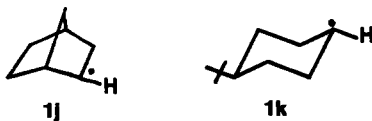
Les radicaux ont donc été choisis en fonction de la stabilité des carbocations résultant soit d'un effet électronique d'un groupement en α du centre radicalaire, et, alors la stabilité du carbocation est donnée par le potentiel d'ionisation (PI),^{b,40} soit d'une tension de cycle et la stabilité des carbocations est reliée à la vitesse de solvolysse (k_{SN1}) des halogénures correspondants.^{41,42}

^aDe plus, une précédente étude^{31,32} a montré que la réaction (3) est peu sensible à l'encombrement stérique du radical, ce qui peut s'expliquer par la forte exothermicité de cette réaction: dans l'état de transition, la liaison qui se forme doit être beaucoup plus longue que la liaison qui se rompt.

^bPour des raisons de commodités dues à la stabilité des peracides de départ, $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$.

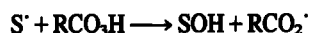
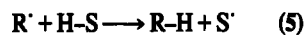
R'XY	R'CH ₂ 1a	R'CHCl 1b	R'CHCH ₃ 1c	R'CHOH 1d	R'(CH ₃) ₂ 1e
PI (Ev) (R = H)	9.84	9.32	8.78	8.10	7.90
k_{SN1}	10^{-13}	10^{-6}	10^{-3}		1

Le potentiel d'ionisation d'un radical, et donc son caractère nucléophile, peut être apprécié d'après le caractère *s* de l'orbitale possédant l'électron célibataire.⁴³⁻⁴⁵ On a donc étudié les radicaux norbornyle-2 et tertio-butyl-4 cyclohexyle-1



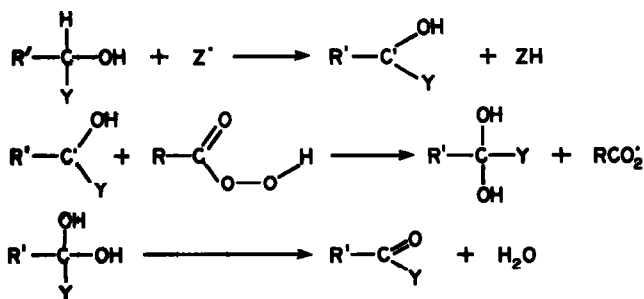
car d'après l'hybridation du carbone portant l'électron célibataire⁴⁶⁻⁴⁹ on doit s'attendre à ce que le premier soit moins nucléophile que le second.

(cf. Tableau 1):—l'hydrocarbure R-H provient d'un transfert de chaîne sur le solvant H-S³³



Si tel est le cas, le rapport molaire RH/SOH doit être égal à 1 ce qui est observé aux erreurs expérimentales près.

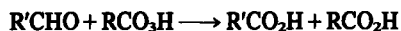
—si des alcools primaires (ou secondaires) sont formés lors de la décomposition, ceux-ci sont partiellement oxydés en aldéhydes (ou cétones) très vraisemblablement via le mécanisme suivant:



RESULTATS

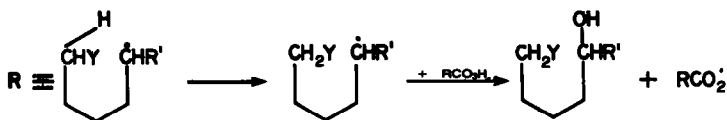
Les peracides sont décomposés à des concentrations initiales variant entre 0.01 mole/l et 0.1 mole/l, dans un hydrocarbure, à ébullition (principalement le cyclohexane). La mise en oeuvre de cette réaction est simple car le peracide joue à la fois le rôle d'amorceur chimique de la réaction, de source de radicaux et de substrat. L'analyse des produits est facile puisque le mélange réactionnel est directement examiné par CPG sans traitement ni évaporation préalable du solvant. Les produits du mélange réactionnel sont identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques sur 2 phases stationnaires dont une est polaire et l'autre non polaire.

Y = H ou alkyle, Z' est un radical quelconque du milieu —si Y = H, l'aldéhyde (identifié en infime quantité dans le mélange final) est oxydé très rapidement par le peracide présent.³⁰



Nous n'observons pas la réaction de Baeyer-Villiger dans ces conditions.

Lorsque le radical R' est une chaîne linéaire il y a, en partie, transfert intramolécule d'un atome d'hydrogène en position 5 ou 6 par rapport au centre radicalaire; on obtient les alcools secondaires correspondants.^{3,4}



Pour les résultats quantitatifs, le mélange réactionnel est analysé au moins six fois en CPG et est comparé à un mélange témoin dont les proportions de chaque constituant sont parfaitement connues.

La réaction est fortement altérée par la présence de trace d'oxygène⁵⁰ ce qui nous oblige à travailler au reflux du solvant. Ceci empêche l'étude de la réactivité en fonction de la température et donc la mesure expérimentale de ΔS^\ddagger et ΔH^\ddagger .

Contrairement aux autres peroxydes, le mécanisme de décomposition (cf. Schéma 1) est simple et se fait suivant un processus radicalaire en chaîne.²⁷

L'alcool ROH ne se forme pas par recombinaison cage^{31,51} mais provient bien de la réaction (3).

A côté de l'alcool, les autres produits formés pour les différents peracides s'expliquent de la manière suivante

Hormis les peracides halogéno-2 dodécanoïque 2b, pour lequel le mécanisme de décomposition est beaucoup plus complexe,³⁰ le taux de décarboxylation est toujours très élevé.

Le peracide "norbornyle-1" 2f conduit essentiellement au norbornane 5f et au cyclohexanol, mais ne donne pratiquement pas l'alcool correspondant 4f (Tableaux I et II).

Les autres peracides secondaires et tertiaires donnent tous une grande proportion d'alcool correspondant (supérieure à 80%).

Le peracide dodécanoïque 2a peut donner des quantités importantes d'hydrocarbure 5a pouvant aller jusqu'à 0.5 mole par mole de peracide décomposé (cf. Partie Expérimentale).

Si l'on considère la série des peracides tertiaires:

Désignation des produits

R-X	R' 1	RCO ₂ H 2	RCO ₂ H 3	ROH 4	RH 5	
CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₂ -X	a	1a	2a	3a	4a	5a
CH ₃ (CH ₂) ₉ CHCl-X	b	1b	2b	3b		5b
CH ₃ (CH ₂) ₉ CHCH ₃ -X	c	1c	2c	3c	4c	5c
CH ₃ (CH ₂) ₉ CHOH-X	d	1d				
CH ₃ (CH ₂) ₉ C(CH ₃) ₂ -X	e	1e	2e	3e	4e	5e
bicyclo[2.2.1] heptyl-X-1	f	1f	2f	3f	4f	5f
bicyclo[2.2.2] octyl-X-1	g	1g	2g	3g	4g	5g
adamantyl-X-1	h	1h	2h	3h	4h	5h
bicyclo[3.3.0] octyl-X-1	i	1i	2i	3i	4i	5i
bicyclo[2.2.1] heptyl-X-2 a)	j	1j	2j	3j	4j	5j
4-t.butylcyclohexyl-X b)	k	1k	2k	3k	4k	5k

^aSuivi d'un x pour exo et d'un n pour endo. ^bSuivi d'un t pour trans et c pour cis.

A ces produits, il faut ajouter le cyclohexanol 1 et la cyclohexanone 2 (issus du solvant).

Tableau I. Produits formés lors de la décomposition des peracides à la concentration de 0,1 M dans le cyclohexane à ébullition 81°C^a

	2f	2g	2h	2i	2e	2jx	2kt	2c ^b	2a ^c
ROH	0.17	0.87	0.94	0.95	0.89	0.91 ^d	0.97 ^d	0.97 ^e	0.42 ^f
RH	0.79	0.12	0.03	0.01	0.00	0.03	0.02	0.01	0.23
RCO ₂ H	0.05	0.01	0.03	0.04	0.11	0.03			0.24
1	0.77 ^a	0.15	0.04	0.02	0.01	0.03	0.02	0.03	0.36

^aRésultats en mole par mole de peracide. ^bPlus 0.02 mole de dodécanol-5 et dodécanol-6 (cf texte). ^cPlus 0.12 mole d'undécanol-5 et -6 et d'undécanone-5 et -6. ^dPour les proportions de stéréoisomères et plus de détails sur ces décompositions cf. Ref. [31, 32, 49]. ^eDont 0.01 mole d'acide undécanoïque. ^fDont 0.02 mole de cyclohexanone 2. ^gDont 0.04 mole de dodécanone-2.

Tableau II. Produits de décomposition du peracide 2f (concentration 0.1 m) dans différents solvants à ébullition^a

	Octane 125°C	Heptane 98.5°C	Cyclohexane 89°C	Hexane 69°C	Benzène 81°C
ROH 4f	0.10	0.14	0.17	0.28	0.00
RH 5f	0.83	0.75	0.79	0.66	0.04
RCO ₂ H 3f	0.07	0.11	0.05	0.06	0.96
SOH ^b	0.91	0.62	0.75	0.74	0.00
S=O ^b	0.06	0.04	0.02	0.06	

^aRésultats en mole par mole de peracide. ^bSOH et S=O sont les sommes d'alcools et cétones résultant d'un transfert de chaîne sur le solvant.

bicyclo[2.2.1] 2f, bicyclo[2.2.2] 2g adamantane 2h bicyclo[3.3.0] 2i et α -diméthyle 2e, nous constatons que le rapport molaire r de l'alcool issu du peracide sur l'hydrocarbure correspondant ($r = \text{ROH}/\text{RH}$) (cf. Schéma II) croît suivant la série ainsi notée. On peut donc tout de suite indiquer que la sélectivité du radical intermédiaire R' croît suivant cette même série.

Pour le peracide bicyclo[2.2.1] 2f ce même rapport r croît lorsque la température de décomposition diminue. Cela implique que l'énergie d'activation de la réaction de transfert du radical intermédiaire sur le peracide Ep (réaction 3) est plus faible que celle de la réaction de transfert sur le solvant (réaction 5) d'environ 6 kcal/mole (cf. Tableau II).

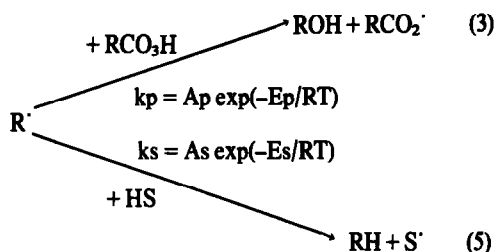
Quel que soit le peracide considéré, la vitesse de décomposition est très grande et du même ordre de grandeur ($t_{1/2}$ environ 2 min dans le cyclohexane), excep-

tion faite des peracides dodécanoïque 2a ($t_{1/2} \approx 16$ min) et méthyl-2 dodécanoïque 2c ($t_{1/2} \approx 9$ min).

Enfin, le peracide bicyclo[2.2.1] 2f en solution dans le benzène à ébullition se décompose lentement ($t_{1/2} = 40$ min) et se décarboxyle très peu (environ 5%) (Tableau II) alors que dans ces mêmes conditions le peracide adamantane 2h se décompose rapidement et se décarboxyle normalement (environ 90%).

Etude de la sélectivité relative

Bien qu'au prix de nombreuses difficultés on puisse mesurer la constante de vitesse globale, il n'est pas possible dans un mécanisme en chaîne, sans réaction de référence, d'atteindre la constante de vitesse absolue de l'étape (3). Nous avons donc déterminé les sélectivités des radicaux R' dues à la compétition entre les réactions de transfert sur le peracide (3) et sur le solvant (5):



Schema II

Quand on mesure la vitesse de décomposition d'un peracide on obtient une relation du type $v = k_{\text{exp}}[\text{P}]^n$ pour laquelle le meilleur coefficient de corrélation est pour $n = 3/2$, ce qui correspond à une réaction de terminaison entre deux radicaux R' (réaction (4)). Si l'on considère la concentration du solvant constante au cours du temps, pour un taux d'avancement ρ quelconque de la réaction, la sélectivité (rapport des constantes de vitesse k_p/k_s) pour un radical donné est alors:

$$S_{\text{R}'} = k_p/k_s = ([\text{ROH}]/[\text{RH}])_\rho \cdot ([\text{HS}]/[\text{P}]_0) \frac{\text{Log } \rho}{\rho - 1}$$

où $[\text{P}]_0$ est la concentration initiale en peracide. On définit la sélectivité relative S_{rel} comme le rapport des sélectivités $S_{\text{R}'}$

$$S_{\text{rel}} = S_{\text{R}'_2}/S_{\text{R}'_1}$$

A un même taux ρ et pour des concentrations initiales en peracide égales ($[\text{P}]_0 = [\text{P}_2]_0$) on a l'expression suivante pour S_{rel} .

$$S_{\text{rel}} = (k_{p_2}/k_{s_2})/(k_{p_1}/k_{s_1}) =$$

$$([\text{R}_2\text{OH}]/[\text{R}_2\text{H}])_\rho / ([\text{R}_1\text{OH}]/[\text{R}_1\text{H}])_\rho$$

que l'on peut calculer en mesurant les rapports $[\text{R}_n\text{OH}]/[\text{R}_n\text{H}]$ en fin de réaction.

Nous avons pris pour référence le radical 1g pour lequel on obtient les meilleures précisions expérimentales sur les valeurs du rapport $[\text{ROH}]/[\text{RH}]$ (cf partie expérimentale), et nous voyons bien d'après le Tableau III que la sélectivité relative est indépendante de la concentration initiale en peracide.

DISCUSSION

Expression de la sélectivité relative S_{rel} en fonction des grandeurs d'activation

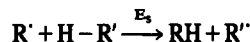
La réactivité d'un radical vis-à-vis de la liaison O-O des peracides (réaction (3)) peut être estimée d'après l'énergie d'activation E_p de la réaction.

La S_{rel} observée est une combinaison des facteurs préexponentiels des réactions comparées, et de la différence des différences des énergies d'activation de ces réactions.

$$S_{\text{rel}} = (A_{p_2}/A_{p_1}) \cdot (A_{s_1}/A_{s_2}) \exp [(E_{s_2} - E_{s_1}) - (E_{p_2} - E_{p_1})]/RT$$

Pour pouvoir atteindre $E_{p_2} - E_{p_1}$ il faut connaître les autres termes.

$E_{s_2} - E_{s_1}$. L'équation empirique de Baldwin et Walker⁷, formulation plus précise de la relation d'Evans-Polanyi⁵ et Semenov⁶ permet de calculer l'énergie d'activation des réactions d'arrachement d'hydrogène d'hydrocarbure en fonction de l'enthalpie de la réaction ΔH et de la polarité du radical entrant R' exprimé par la constante de Taft $\sigma_{\text{RCH}_2}^*$.



$$E_s = 12.2 - 7.2\sigma_{\text{RCH}_2}^* + 0.55 \Delta H + \frac{\Delta H^2}{40 + 2.2|\Delta H|}$$

La différence des énergies d'activation pour deux radicaux R'_1 et R'_2 est:

$$E_{s_2} - E_{s_1} = 7.2(\sigma_{\text{R}_2\text{CH}_2}^* - \sigma_{\text{R}_1\text{CH}_2}^*) + f(\Delta H_{s_2}) - f(\Delta H_{s_1})$$

où le second terme représente la différence des contributions enthalpiques et le premier la différence des contributions polaires. Lorsque les radicaux comparés ne comportent pas de substituants d'électronégativité trop différents, on peut négliger la contribution polaire devant la contribution enthalpique. Ainsi, lors du transfert de l'hydrogène du cyclohexane, la différence de 3.75 kcal/mol⁻¹ d'énergie d'activation entre un radical primaire et un radical tertiaire provient pour -0.25 kcal/mole de la contribution polaire et pour 4 kcal/mole de la contribution enthalpique. Par contre, l'énergie

Tableau III. Variation de la sélectivité relative en fonction de la concentration initiale en peracide

	Concentration molaire			
	0.1	0.05	0.02	0.01
1f	0.03	0.03	0.01	0.00
1g	1	1	1	1
1h	4.5	4.3	3.4	4.1
1i	11.4	10.4	10.2	7.3
1e		40	42	20
1a	0.26	0.24	0.23	0.14
1b	0.43	0.71	0.63	0.56
1c	13.7	16.2	17.8	14.8
1jx ^a	3.9	3.4	3.0	2.9
1jn ^a	3.0	3.4	2.6	1.8
1k	8.3	8.3	7.9	4.3

^a1jx et 1jn radicaux provenant respectivement des peracides 2jx et 2jn.

Tableau IV. Sélectivité relative des radicaux par rapport au bicyclo(2.2.2)octyle-1 Ig

R	S _{rel.} ^a	D(R-H) ^b	PI ^c	k _{S_N1}	
	1f	0.03	98	—	10 ⁻¹³
	1g	1.0	92	—	10 ⁻⁶
	1h	4.3	91	—	10 ⁻³
	1i	11	91 ^d	—	—
R ₁ -C(CH ₃) ₂	1e	40	91	7.90	1.0 ^b
R ₁ -CHOH	1d	∞	90	8.10	—
R ₁ -CH ₂	1a	0.24	98	9.84	10 ⁻¹
R ₁ -CH-Cl	1b	0.6	94.7	9.32	—
R ₁ -CHCH ₃	1c	16	94.5	8.78	—
	1j	3.0	94 ^d	—	—
	1k	8	94	—	—

^aR₁ = CH₃(CH₂)₅-
^cR₁ = H

^bR₁ = CH₃-
^dvaleurs estimées

d'activation pour un radical α Cl est de 5 kcal/mole inférieure à celle du radical primaire et cela est dû pour autant aux contributions polaire et enthalpique (2.8 et 2.2 kcal/mol⁻¹). Donc nous pouvons considérer que tous les radicaux que nous avons étudiés (excepté les radicaux αCl et αOH) ont un comportement polaire semblable pour la réaction de transfert sur le solvant réaction (5), la différence d'énergie d'activation n'étant due qu'à l'échange enthalpique. Sachant que tous les radicaux étudiés réagissent sur le cyclohexane (H-S), la différence des énergies d'activation n'est donc fonction que de la différence des énergies des liaisons C-H formées

$$E_{\alpha_2} - E_{\alpha_1} = f[D(R_1 - H) - D(R_2 - H)]$$

et notamment quand D(R₂-H) ≈ D(R₁-H) cela implique que E_{α₂} ≈ E_{α₁}.

Nous avons donc regroupé les radicaux en trois classes d'après la valeur de l'énergie de liaison R-H correspondante^{52,53 c}

Classe I: les radicaux 1a et 1f (D(RH) = 98 ± 1 kcal/mol⁻¹)

Classe II: les radicaux secondaires 1b, 1c, 1j et 1k (D(R-H) = 94 ± 1 kcal/mol⁻¹)

Classe III: les radicaux tertiaires 1g, 1h, 1i, 1e et le radical α-DH 1d (D(R-H) = 91 ± 1 kcal/mol⁻¹)

A l'intérieur de chacune de ces classes, la sélectivité relative s'écrit donc:

$$S_{rel} = S_{R_2} / S_{R_1} \approx (A_{\alpha_2} / A_{\alpha_1}) \cdot (A_{S_1} / A_{S_2}) \exp -(E_{\alpha_2} - E_{\alpha_1}) / RT$$

A_{α₁}/A_{α₂}: rapport des facteurs préexponentiels de la réaction de transfert sur le solvant, réaction (5)

La géométrie de l'état de transition de l'arrachement d'un hydrogène du méthane par le radical CH₃ a été calculée:^{54,55} l'attaque se fait de manière colinéaire et la liaison C-H qui se forme est légèrement plus longue que la liaison C-H "normale" (1.3 Å pour 1.09 Å).

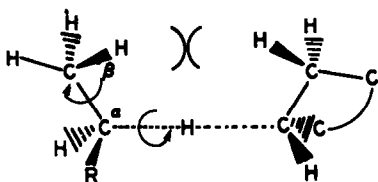
Dans l'état de transition de la réaction (5), il doit notamment exister une interaction entre les hydrogènes en β du radical entrant et les hydrogènes du cyclohexane en position β par rapport à l'hydrogène transféré (ces hydrogènes sont en position 1-7 l'un par rapport à l'autre). Cette interaction doit entraver la libre rotation autour de la liaison C_α-C_β dans l'état de transition:

^cLes énergies de liaisons D(R-H) des radicaux aliphatiques sont indiquées pour R₁ = CH₃ (cf. Tableau IV), mais pour des raisons de stabilité des peracides, les radicaux étudiés comportent un groupement R₁ = CH₃(CH₂)₅; nous considérons que cette substitution a peu d'influence sur les énergies de liaison D(R-H). De même, nous supposons négligeable l'influence du groupement tertiobutyle sur la valeur de l'énergie de dissociation de la liaison C-H en 4. Les énergies de dissociation des liaisons C-H suivantes



ne sont pas connues. Mais on peut penser que la première est d'environ 91 kcal/mole (le radical correspondant est tertiaire et n'est pas trop tendu) et la seconde doit être de l'ordre de 94 kcal/mole (radical secondaire).

cette perte de libre rotation interne entraîne une diminution du facteur préexponentiel.⁵⁶⁻⁵⁹



C'est bien ce qui est observé lorsqu'on compare les valeurs des facteurs préexponentiels obtenues pour les radicaux CH_3 et CH_2CH_2 lors de l'arrachement de l'hydrogène du cyclohexane:⁶⁰ $A_{\text{CH}_3}/A_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 5.6$.

A_{p1}/A_{p2} : rapport des facteurs préexponentiels de la réaction de transfert sur le peracide, réaction (3)

Nous n'avons aucune mesure des facteurs préexponentiels de la réaction (3), mais on sait que celle-ci est fortement exothermique, donc, dans l'état de transition la liaison qui se forme doit être lâche et celle qui se rompt relativement courte.^{31,32,59} Il s'ensuit que l'encombrement du radical dans cette réaction doit jouer un rôle peu important. Cela dit, le groupement OH transféré est beaucoup plus encombrant qu'un hydrogène (réaction 5), et on peut donc prévoir qu'un encombrement plus grand du radical va faire décroître la valeur du facteur préexponentiel A aussi bien pour la réaction (3) que pour la réaction (5).

Influence du terme préexponentiel (A_{p2}/A_{p1}) · (A_{s1}/A_{s2}) sur la sélectivité relative

Donc si R'_2 est plus encombrant que R'_1 , cela implique $A_{p1}/A_{p2} > 1$ pour la réaction (3) et $A_{s1}/A_{s2} > 1$ pour la réaction (5).

En l'absence de données expérimentales pour la réaction de transfert sur le peracide (3), nous supposons que cette influence est à peu près identique pour les deux réactions, soit:

$$A_{p1}/A_{p2} \approx A_{s1}/A_{s2} \implies (A_{p2}/A_{p1}) \cdot (A_{s1}/A_{s2}) \approx 1$$

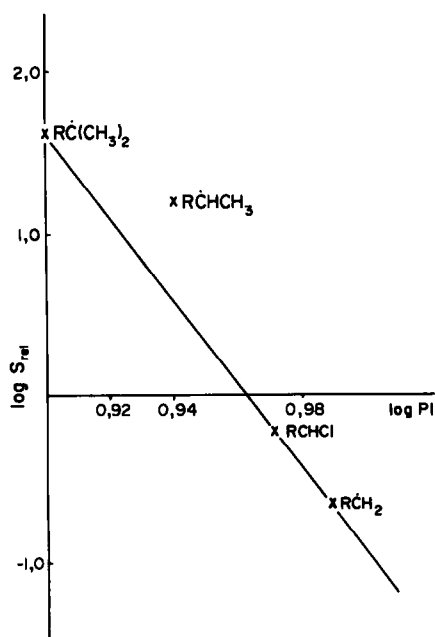
Cette approximation est certainement valable lorsqu'on compare des radicaux de structure semblable puisque $A_{p1} \approx A_{p2}$ et $A_{s1} \approx A_{s2}$, mais elle est plus délicate à admettre quand on compare un radical de structure rigide (radicaux bicycliques) à un radical de structure flexible (radicaux aliphatiques). Dans ce cas on ne peut pas totalement exclure que l'un des rapports des facteurs préexponentiels, A_{p1}/A_{p2} ou A_{s1}/A_{s2} , soit plus sensible que l'autre à la différence d'encombrement des radicaux.

Admettons que l'état de transition de la réaction sur le solvant soit plus "encombré" (dans le sens où il peut bloquer des libres rotations internes du radical) que celui de la réaction sur le peracide;

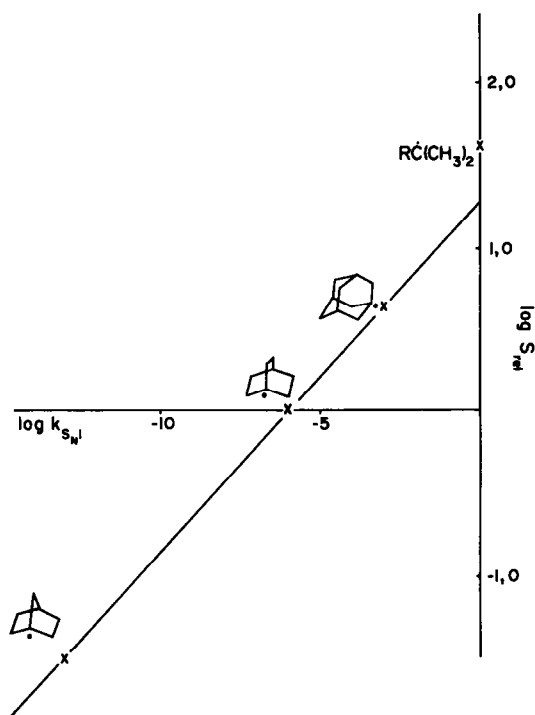
$$A_{s1}/A_{s2} > A_{p1}/A_{p2} \implies (A_{p2}/A_{p1}) \cdot (A_{s1}/A_{s2}) > 1$$

Cela aurait pour conséquence de diminuer la sélectivité relative des radicaux bicycliques (moins encombrants) par rapport aux radicaux aliphatiques (plus encombrants, possibilité de rotations internes empêchées).

Du fait que le groupement transféré lors de la réaction sur les peracides soit un groupe d'atomes (OH) au lieu d'un atome (H) lors de la réaction sur le solvant, on ne peut pas exclure l'hypothèse inverse; à savoir que la



Graphe 1.



Graphe 2.

réaction de transfert sur le peracide serait plus "encombrée" que la réaction de transfert sur le solvant:

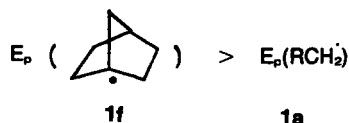
$$A_{p1}/A_{p2} > A_{s1}/A_{s2} \implies (A_{p2}/A_{p1}) \cdot (A_{s1}/A_{s2}) < 1$$

Dans ce cas, le terme préexponentiel accentuerait la sélectivité des radicaux bicycliques.

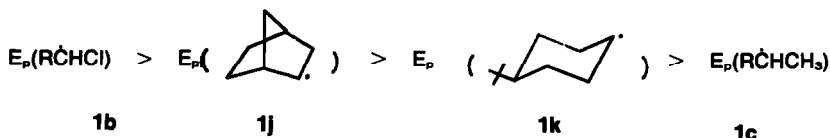
Dans l'impossibilité de nous prononcer pour l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous négligerons l'influence du

Tableau V.

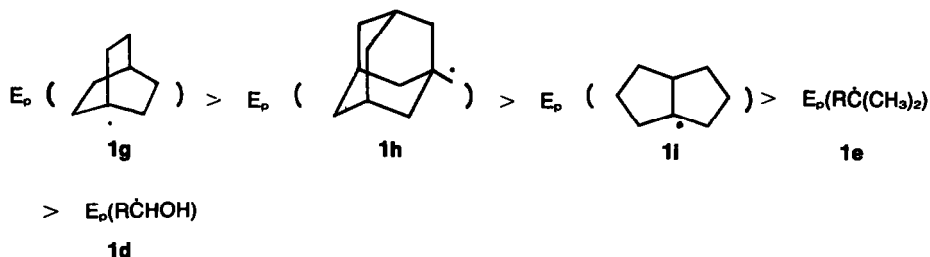
Classe I: les radicaux 1f et 1a



Classe II: les radicaux secondaires 1b, 1j, 1k et 1c



Classe III: les radicaux tertiaires 1g, 1h, 1i et 1e et le radical α -OH 1d



terme préexponentiel, ce qui revient à la considérer proche de 1.

Réactivité des radicaux vis-à-vis de la liaison O-O des peracides reaction (3)

Compte tenu des différentes hypothèses, nous pouvons, dans chaque classe de radicaux, relier directement la sélectivité relative à la différence des énergies d'activation des réactions de transfert sur la liaison O-O des peracides: $S_{\text{rel}} = S_{R_2}/S_{R_1} \approx \exp [E_{p1} - E_{p2}]/RT$, implique que si $S_{R_2} > S_{R_1}$, on a $E_p(R_1) > E_p(R_2)$. Donc la sélectivité des radicaux décroît avec la réactivité vis-à-vis de la liaison O-O des peracides.

Nos résultats sont donc regroupés en trois classes à l'intérieur desquelles les énergies d'activation E_p de la réaction de transfert sur le peracide peuvent être comparées.

La variation du rapport molaire ROH/RH en fonction de la température, quand R est le radical bicyclo[2.2.1]heptyle-1 1f (cf. Tableau V) nous a permis de mesurer la différence des énergies d'activation entre les réactions (3) et (5): elle est d'environ 6 kcal/mole. En admettant que l'énergie d'activation de la réaction (5) soit proche de celle observée pour un radical primaire^d, soit 10.3 kcal/mole, on peut évaluer l'énergie d'activation pour la réaction (3) à environ 4 kcal/mole.

Influence de la stabilité des radicaux

Sur leur sélectivité relative S_{rel} . Il est souvent admis qu'il existe une corrélation entre la sélectivité et la stabilité des radicaux^{61,62} estimée d'après les valeurs des énergies de dissociation $D(\text{R}-\text{H})$.^{52,53,63-71}

Les résultats (cf. Tableau IV) montrent que les deux radicaux les moins stables (le radical aliphatique primaire 1a et le radical bicyclo [2.2.1] heptyle-1 1f) sont effectivement les moins sélectifs et que deux des radicaux les plus stables ($\text{R}\dot{\text{C}}\text{HOH}$ 1d et $\text{R}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ 1e) sont bien les plus sélectifs. Mais nous avons des exceptions importantes qui nous permettent d'affirmer que la relation stabilité et sélectivité n'est pas respectée.

Notamment, les deux radicaux en tête de pont, le bicyclo [2.2.2]octyle-1 1g et l'adamantyle-1 1h sont beaucoup moins sélectifs que le radical aliphatique tertiaire $\text{R}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ 1e alors que leurs stabilités sont comparables. De même, la sélectivité du bicyclo [2.2.1] heptyle-1 1f est plus faible que celle du radical aliphatique primaire 1a, alors que ces deux radicaux ont sensiblement la même stabilité. Cette faible sélectivité des radicaux en tête de pont, déjà observée par Ruchardt^{63,72} et Tabushi⁷⁰ dans un système compétitif différent du nôtre, est expliquée par le faible encombrement de la position en tête de pont.

Dans le même ordre d'idée, les radicaux $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ 1c et t-Bu-4 cyclohexyle-1 1k sont moins stables que les radicaux bicyclo[2.2.2]octyle-1 1g et adamantyle-1 1h et pourtant ils sont plus sélectifs. Enfin, les radicaux $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ 1c et $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCl}$ 1b dont les stabilités sont comparables³⁵ mais dont les propriétés nucléophiles sont différentes, ont des sélectivités différentes; le radical $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ 1k étant plus sélectif que le radical $\text{R}\dot{\text{C}}\text{HCl}$ 1b.

Sur leur réactivité vis-à-vis des peracides. Les résultats font apparaître (cf. Tableau V) que des radicaux de même stabilité n'ont pas des réactivités identiques vis-à-vis des peracides (reaction 3) (E_p différents).

Ainsi, les radicaux tertiaires bicyclo [2.2.2] octyle-1 1g et α, α -diméthyle 1e qui ont des stabilités comparables, ont des énergies d'activation différentes de 2.5 kcal/mole environ. De même, les radicaux primaire 1a et tertiaire bicyclo[2.2.1] heptyle-1 1f ont une différence d'énergie d'activation de 1.5 kcal/mole.

^dPuisque les enthalpies de réaction entre un radical primaire et le radical 1f sont les mêmes.

La stabilité d'un radical n'est donc pas un facteur déterminant dans sa réactivité sur un peracide.

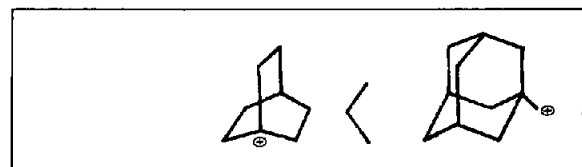
Influence de l'effet stérique. Réactivité vis-à-vis des peracides

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'encombrement d'un radical peut jouer sur le facteur préexponentiel du fait que le degré de liberté change entre l'état initial et l'état de transition. Il peut aussi modifier l'énergie d'activation du fait qu'il autorise un plus ou moins grand rapprochement des réactifs. Ici, nous analyserons ce type d'effet sur la réactivité vis-à-vis des peracides.

Si le facteur stérique jouait un rôle important sur l'enthalpie d'activation de la réaction (3), on devrait observer une certaine similitude de réactivité pour les radicaux tertiaires en tête de pont. De plus, puisque ces radicaux sont moins encombrés^{70,72} que le radical tertiaire α, α -diméthyle $1e^c$ on devrait s'attendre à une plus grande réactivité des premiers, ce qui n'est pas. On arrive à des conclusions analogues en comparant les radicaux secondaires cycloalkyles $1j$ et $1k$ au radical α -CH₃ $1c$ et le radical bicyclo[2.2.1]heptyle-1 $1g$ au radical primaire $1a$.

Effet polaire: influence du caractère nucléophile des radicaux

Sur la sélectivité relative. Nous observons une bonne



corrélation entre la sélectivité observée et les propriétés nucléophiles des radicaux.

Pour les radicaux dont les potentiels d'ionisation sont connus, on trouve que plus le radical a un potentiel d'ionisation faible, plus sa sélectivité est grande (cf. Tableau IV, Graphe 1). Seule une légère inversion est observée entre les radicaux $RC(CH_3)_2$ $1e$ et $RCHOH$ $1d^f$.

Pour les radicaux en tête de pont, nous observons une corrélation entre la sélectivité et la nucléophilie; au car-

^cEncombrement dû à la fois à la présence des CH₃ et au repliement de la chaîne CH₂-(CH₂).

^fEn effet, le potentiel d'ionisation du radical $1e$ est très légèrement inférieur à celui du radical $1d$ (7.9 et 8.1 eV) et cependant nous trouvons que le radical $RCHOH$ $1d$ est plus sélectif que le radical $RC(CH_3)_2$ $1e$. Mais nous devons faire des réserves sur les résultats comparatifs de ces deux radicaux pour plusieurs raisons: les potentiels d'ionisation n'ont pas été déterminés de la même façon; en particulier, le potentiel d'ionisation du radical $HCHOH$ a été calculé à partir du potentiel d'apparition de l'hydrocarbure correspondant;⁷³ la précision sur la mesure du rapport RH/ROH quand R' est le radical aliphatique tertiaire $1e$ est faible vu les très petites quantités d'hydrocarbure formé $5e$ (0.5% à 0.05 M/l; cf. partie expérimentale); la sélectivité du radical $HCHOH$ a été calculé à partir du potentiel d'apparition de peracides halogéno-2 dodécanoïque;³⁰ nous supposons que ce radical $1d$ existe comme intermédiaire de réaction, et, comme nous n'avons jamais observé l'alcool correspondant qui résulterait d'une réaction de transfert sur le solvant, nous avons considéré que la sélectivité k_d/k_e est infinie. Pour toutes ces raisons nous ne pouvons pas affirmer que le radical $RCHOH$ $1d$ soit plus sélectif que le radical $RC(CH_3)_2$, surtout dans le rapport $\alpha/40$.

bocation le moins stable correspond le radical le moins sélectif, à savoir, le bicyclo[2.2.1]heptyle-1 $1f$ (cf. Tableau IV, Graphe 2). Il est à remarquer que l'on peut inclure dans cette série, le bicyclo[3.3.0]octyle-1 $1i$ dont on sait que la stabilité du carbocation doit être plus grande que celle de l'adamantyle-1 et moindre que celle du t -butyle.⁴² La sélectivité de ce radical est de ce point de vue, bien à sa place dans la séquence.

D'après le caractère s de l'orbitale portant l'électron célibataire, nous avons postulé l'ordre de nucléophilie suivant pour les radicaux secondaires:

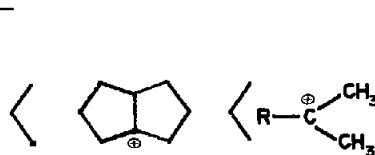


Nous observons bien le même ordre de sélectivité.

Nous pouvons donc conclure, à partir des résultats que nous avons obtenus, que pour le système considéré, la sélectivité des divers radicaux étudiés corrèle avec leur nucléophilie et non avec leur stabilité.

Sur les réactivités vis-à-vis des peracides

Radicaux tertiaires (Classe III). Les résultats du Tableau 4 montrent que l'ordre de stabilité des carbocations (donc de celui de la nucléophilie des radicaux) est le même que celui de la réactivité vis-à-vis des



peracides.

Il a été déjà proposé⁴¹ qu'une partie de l'énergie d'activation d'une réaction peut être due au changement d'hybridation du radical entre l'état initial et l'état de transition ($sp_2 \rightarrow sp_3$). Le fait que le radical aliphatique tertiaire $1e$, hybridé sp_2 , ait une réactivité plus grande que les radicaux en tête de pont $1g$ et $1h$, partiellement hybridés sp_3 ,⁷⁴ montre que la rehybridation ne joue pas un rôle déterminant. Cela s'explique par la faible différence d'énergie, pour un radical, entre les états d'hybridation sp_2 et sp_3 , et un état de transition proche des réactants, donc peu ou pas du tout de changement d'hybridation. Par contre, la réactivité semble être favorisée par le caractère π du radical.

Radicaux secondaires 1c, 1j et 1k (Classe II). L'ordre des réactivités ($1c > 1k > 1j$) correspond à celui des nucléophilies de ces radicaux en se référant:

—soit au potentiel d'ionisation qui est de 7.41 eV pour un radical aliphatique secondaire comme le pentyle-2⁷⁵ et de 7.66 eV pour le radical cyclohexyle; le potentiel d'ionisation du radical bicyclo [2.2.1] heptyle-2 n'a pas pu être déterminé.⁷⁴

—soit à l'état d'hybridation du carbone porteur de l'électron célibataire. Pour $R-CH-CH_3$ $1c$ on a une hybridation sp_2 ; le radical cyclohexyle $1k$ serait ou plan ou légèrement pyramidal;^{76,77} la structure franchement pyramidale du radical bicyclo[2.2.1] $1j$ a été établie à partir de résultats RPE⁴⁷ de calculs théoriques⁴⁸ et d'interprétations stéréochimiques.⁴⁹ Comme la nucléophilie d'un radical dépend de l'état d'hybridation et augmente quand le caractère s diminue, on a donc l'ordre de nucléophilie $1c > 1k > 1j$.

Radicaux bicyclo[2.2.1]heptyle-1 1f et aliphatique primaire 1a (Classe I). Le potentiel d'ionisation du radical bicyclo [2.2.1] 1f n'a pas pu être déterminé.⁷⁸ Par contre, les vitesses de solvolysse qui sont respectivement de 1 et de 10^{-12} pour les bromures correspondants^{41,42,79} aux structures de 1a et de 1f montrent bien que le carbocation issu de 1a est beaucoup plus stable que celui de 1f et donc que le radical 1a est beaucoup plus nucléophile. Ceci correspond à l'ordre des réactivités observé.

Radicaux RCHCH₃ 1c et RCHCl 1b (Classe II). L'influence stabilisante d'un Cl et d'un CH₃ étant à peu près la même³⁵ on peut conclure que les énergies D(RCH(CH₃)-H) et D(RCH(Cl)-H) sont identiques. Par ailleurs, d'après les rayons de van der Waals,⁸⁰ l'encombrement d'un Cl est sensiblement le même que celui d'un CH₃.

En assimilant les potentiels d'ionisation des radicaux RCHCH₃ 1c et RCHCl 1b à ceux, connus, de HCHCH₃ et HCHCl, qui sont respectivement de 8.78 eV et 9.32 eV, nous pouvons conclure que 1c est plus nucléophile que 1b. Les résultats montrent, corrélativement, que 1c est plus réactif que 1b vis-à-vis du peracide.

Nous devons cependant faire remarquer que le radical 1b peut être plus réactif, vis-à-vis du cyclohexane, que 1c à cause d'un effet polaire favorable.⁷ Ce qui contribue à diminuer la sélectivité de ce radical.

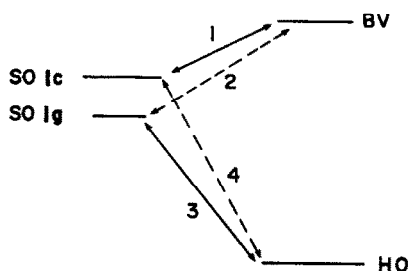
Interprétation des résultats en terme d'interaction entre orbitales frontières

Ces résultats peuvent être discutés en termes d'interaction d'orbitales frontières,^{21-25,81-85} c'est-à-dire dans le cas des réactions radicalaires la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) du substrat, et l'orbitale simplement occupée du radical (SO). Quand le radical approche le substrat, deux types d'interaction entrent en jeu (1) l'interaction SO-BV (2 orbitales - 1 électron). C'est une interaction de type nucléophile, toujours stabilisante. Son effet est inversement proportionnel à la différence d'énergie des orbitales de départ, et proportionnel au carré de l'intégrale de recouvrement S_{ij} : $\Delta E_p \propto S_{ij}^2 / (\epsilon_i - \epsilon_j)$; (2) L'interaction SO-HO (2 orbitales - 3 électrons). C'est une interaction de type électrophile qui est soit stabilisante, soit déstabilisante. Bernardi *et al.*⁸⁵ ont montré qu'à la plus faible différence d'énergie entre les orbitales de départ correspond l'interaction orbitale la plus favorable ou la moins défavorable.

La question est de savoir laquelle de ces deux interactions guide la réactivité des radicaux vis-à-vis des peracides. Les énergies des orbitales SO des radicaux étudiés peuvent être classées d'après la valeur des potentiels d'ionisation, ou d'après la stabilité des carbocations correspondants: plus un radical est nucléophile, plus son orbitale SO est haute en énergie.

Si nous comparons, à titre d'exemple, les radicaux α,α -diméthyl 1e et bicyclo[2.2.2]octyle-1 1g. Le premier est le plus réactif et possède la SO la plus haute énergétiquement.

Le diagramme d'interaction des orbitales frontières est donc le suivant⁸

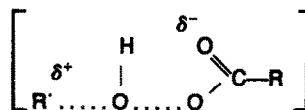


Si l'interaction SO-HO était déterminante, cela impliquerait une prévision inverse à l'observation expérimentale: interaction 3 plus favorable (ou moins défavorable) que 4 donc 1g plus réactif que 1e. Puisque le radical 1e est plus réactif que le radical 1g, c'est donc l'interaction SO-BV qui est déterminante (interaction 1 plus favorable que 2); ce qui est cohérent avec le fait bien connu que les peracides possèdent une orbitale vacante, principalement centrée sur la liaison O-O et d'énergie très basse.

Donc, en termes d'orbitales frontières, la réactivité des radicaux vis-à-vis des peracides est guidée par l'interaction SO-BV et plus le radical est riche en électrons (SO haute en énergie) plus cette interaction est favorable.

CONCLUSION

La décarboxylation thermique des peracides RCO₃H, en solution à ébullition dans le cyclohexane, conduit à la formation de radicaux R'. Ces radicaux réagissent alors soit sur le peracide soit sur le solvant pour donner respectivement l'alcool ROH et l'hydrocarbure RH. En modifiant la structure de R' et en étudiant le rapport ROH/RH des produits formés nous avons montré que la réactivité d'un radical R' sur le peracide ne dépend pas de sa stabilité mais de sa nucléophilie. Les deux extrêmes parmi les radicaux étudiés, sont le radical tertiaire RC(CH₃)₂ qui conduit à la formation quasi exclusive d'alcool et le radical bicyclo [2.2.1]heptyle-1 qui ne réagit pratiquement pas sur le peracide et donne seulement l'hydrocarbure. Ces résultats sont interprétés de façon cohérente par un effet polaire dans l'état de transition, le peracide se comportant comme un électrophile et le radical attaquant comme un nucléophile



Nous avons aussi abordé une interprétation plus générale en termes d'interaction orbitales frontières.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR et RMN ont été exécutés respectivement avec des appareils Hitachi EPI G2 et Varian A 60D ou T 60. Les chromatogrammes en phase gazeuse ont été réalisés avec des appareils Girdel 75. L'intégrateur numérique est un Kent Chromatolog 2. Les points de fusion ont été pris à l'aide d'un microscope Leitz et n'ont pas été corrigés. Les spectres de masse ont été réalisés au Centre de Spectrochimie Organique de Paris VI. La pureté des produits commerciaux utilisés a été vérifiée par

⁸ A la suite d'une remarque d'un des rapporteurs nous signalons que les calculs ab-initio les plus récents⁸⁶ sur la structure des peracides sont en accord avec ce diagramme énergétique: l'ordre calculé pour les orbitales BV est le suivant $\sigma^*(\text{O}-\text{O}) > \pi^*(\text{C}=\text{O})$ et pour les orbitales HO $\pi(\text{C}=\text{O}) > \sigma(\text{O}-\text{O})$.

les méthodes habituelles. Les solvants utilisés pour la recristallisation et la décomposition des peracides (pentane, cyclohexane) sont des produits commerciaux purifiés par lavage avec H_2SO_4 , puis distillés sur une colonne de 2 mètres (760 mm Hg). Les produits nécessaires à l'identification des mélanges réactionnels de décomposition sont soit des produits commerciaux, soit des produits disponibles au laboratoire, soit des produits synthétisés selon des méthodes décrites dans la littérature.

Toute la partie expérimentale concernant les acides peroxyhalogéno-2 dodécanoïque est publiée par ailleurs.³⁰

L'acide bicyclo [2.2.1] heptane carboxylique-1 **3f** est obtenu par réduction selon Ref. 86 de l'acide bromo-2 bicyclo [2.2.1] heptane carboxylique-1, préparé selon Ref. 87.

L'acide bicyclo [2.2.2] octane carboxylique-1 **3g** est préparé selon Ref. 88.

L'acide adamantane carboxylique-1 **3h** est le produit commercial (Aldrich) purifié de la façon suivante (en effet, les premiers essais pour préparer le peracide **2h** à partir du produit commercial ont été infructueux; ces échecs sont vraisemblablement dus à des traces de sels métalliques en présence desquelles les peracides sont instables): le produit commercial, dissous dans $CHCl_3$, est lavé 3 fois avec une solution HCl 5N, puis avec H_2O jusqu'à neutralité, et, est enfin séché sur du Na_2SO_4 de qualité spéciale (minimum de sels métalliques). On recristallise l'acide **3h** dans un minimum de $CHCl_3$.

L'acide bicyclo [3.3.0] octane carboxylique-1 **3i** est préparé selon Refs. 89 et 90.

L'acide diméthyl-2,2 dodécanoïque **3e** est obtenu par addition radicalaire de l'acide méthyl-2 propanoïque **5** sur le décène-1 en présence de peroxyde de tertiobutyle (PTB). A 75 cm³ (0.81 mole) de l'acide **5** porté à reflux (154°), on additionne goutte à goutte (2 jours) une solution de 14 cm³ (7.4×10^{-2} mole) de décène-1 et 0.5 cm³ (2.7×10^{-2} mole) de PTB en solution dans 25 cm³ (0.27 mole) de l'acide **5**. On laisse 2 jours supplémentaires à reflux. L'excès d'acide **5** et de décène-1 est éliminé par distillation sous vide (15 mm Hg). Une distillation supplémentaire (0.1 mm Hg, colonne 5 cm) nous permet d'obtenir l'acide **3e** pur. Poids: 6.8 g (3×10^{-2} mole); rendement par rapport au décène-1 41%. Eb/0.1 mm 120 à 130°. RMN et IR conformes.

L'acide dodécanoïque **3a** est un produit commercial (Dubois).

Les acides méthyl-2 dodécanoïque **3c**, 4-t-butyl cyclohexane carboxylique trans **3kt** et bicyclo [2.2.1] heptane carboxylique-2 *exo* et *endo* **3jn** et **3jx** sont des échantillons du laboratoire.^{31,32,49,91,92}

Les peracides sont préparés par perhydrolyse* de l'acide carboxylique en milieu acide fort.^{26,31,32,49,93,94} Leur structure est déterminée d'après leur indice de peroxyde et leurs spectres RMN et IR. Pour s'assurer que la structure des peracides obtenus correspond bien à celle des acides de départ, on décompose spécifiquement les peracides en leur acide correspondant, par l'action de IK dans un mélange $CH_3CO_2H/CHCl_3$. Les acides ainsi obtenus sont transformés en leur ester méthylique correspondant, puis analysés par CPG.

Mise en oeuvre des réactions de décomposition

Les peracides ont été décomposés dans cinq solvants (hexane, heptane, cyclohexane, octane et benzène) à l'ébullition de la solution.^{26,27} Le plus utilisé est le cyclohexane. Nous préparons tout d'abord une solution de concentration 0.1 mole/litre en peracide. Les concentrations inférieures sont obtenues par dilution. Dans un réacteur en pyrex de 10 cm³ préalablement recuit (nous avons, en effet, observé que les récipients dans lesquels plusieurs décompositions de peracide avaient été effectuées, acquièrent peu à peu des propriétés inhibitrices pour la réaction radicalaire étudiée) et surmonté d'un réfrigérant, nous introduisons 5 cm³ d'une solution en peracide de concentration donnée et un grain de pierre ponce qui assure la régularité de l'ébullition. Le récipient est plongé dans un bain d'huile dont la température est fixée à 10°C au dessus de la température d'ébullition du solvant. La fin de réaction est contrôlée par détermination de Ip.

Le mélange réactionnel est alors séparé en deux fractions. L'une est traitée par le diazométhane (CH_2N_2) afin de transformer les acides en esters méthyliques correspondants, l'autre est conservée telle quelle. Les deux fractions ainsi obtenues sont analysées par CPG sans avoir éliminé le solvant de réaction.

Analyse qualitative

Chaque produit du mélange est identifié par CPG, par comparaison avec un échantillon authentique, sur plusieurs phases stationnaires dont au moins une polaire et une non-polaire.

Analyse quantitative

Pour établir le bilan global de la réaction et s'assurer que tous les constituants du mélange réactionnel sont bien analysés, nous avons utilisé soit la méthode dite de l'étalon interne⁹⁵ soit la méthode suivante: l'analyse chromatographique CPG d'une décomposition de peracide dans le solvant réactionnel révèle 3 pics correspondants aux composés A, B et C, dont les surfaces sont mesurées par un intégrateur numérique; soit les nombres n_A , n_B , n_C . A partir d'une solution étalon de ces composés A, B, C de concentration connue C_A , C_B , C_C nous obtenons un chromatogramme dont les surfaces calculées sont n'_A , n'_B , n'_C . Si nous injectons exactement les mêmes quantités de la solution à analyser et de la solution étalon nous pouvons calculer la concentration de chacun des constituants dans le mélange réactionnel: ($C_A = C'_A \cdot n_A/n'_A$; $C_B = C'_B \cdot n_B/n'_B$; etc.).

Pour connaître la proportion molaire d'alcool (ROH) par rapport à l'hydrocarbure (RH) dans le mélange réactionnel, nous avons tout d'abord déterminé le coefficient de réponse de ROH par rapport à l'aide d'une solution étalon dont les concentrations sont connues, et, choisies le plus proche possible des concentrations de la solution à analyser ($f_{ROH/RH} = (C_{ROH}/C_{RH})/(n_{ROH}/n_{RH})$). Nous pouvons en déduire le rapport molaire: $C_{ROH}/C_{RH} = f_{ROH/RH} \cdot n_{ROH}/n_{RH}$. Chaque solution est analysée 6 fois et l'erreur sur les proportions relatives des constituants est calculée par une méthode statistique.⁹⁶

Toutes les colonnes utilisées en CPG ont un diamètre de 1/8 de pouce, et le support est du chromosorb W 60 à 80 mesh. Les phases stationnaires, taux d'imprégnation, longueur de la colonne, température de la colonne, pression d'entrée sont indiqués pour chaque analyse. Le gaz vecteur utilisé est l'azote (Exemple: Apiezon L-15%-3m-150°-2kg). Les pics sont indiqués dans l'ordre de sortie, le temps de rétention, donné en secondes, est noté entre parenthèses. Le facteur de résolution⁹⁷ de deux pics successifs est indiqué entre / / [Exemple: 3+4(128°)/7.3/5h(376°)/6.5/4h(855°)]. Les acides sont analysés en CPG sous forme d'ester méthylique (noté X').

Les composés **3** et **4** sortent ensemble à 128°, sont séparés de **5h** qui "sort" à 376° avec un facteur de résolution de 7.3; **5h** précède **4h** avec un facteur de résolution de 6.5.

Décomposition de l'acide bicyclo [2.2.1] heptane peroxy-carboxylique-1 2f³³

Produits formés: **5f**, **3**, **4**, **4f**, **3f**. Conditions analytiques: Apiezon L - 15%-3m - 110°C - 2.5 kg; **5f** (90°) / 4.2 / 3+4 (188°) / 2.4 / **4f** (267°) / 6.3 / **3f** (615°). Carbowax 20 M - 15% - 2m - 110°C -

peracide	Ip tr.	Ip th.	aspect	PD	Rdt(%)
2m	53000	54237	solide	20	50
2h	62500	63872	solide	20	79
2a	74000	74074	solide	50	55
2f	102000	102564	solide	50	73
2g	96500	94118	solide	50	45
2h	80900	81633	solide	50	28
2i	93000	94118	liquide	—	70
2e	51800	65574	liquide	—	66
2c	62500	69565	liquide	—	39
2jn	103500	102564	solide	60	30
2jx	86000	102564	liquide	—	44
2kt	80000	80000	solide	50	56

Nom des peracides: voir Tableau 1. PD: point de décomposition

*Nous remercions vivement la société l'Air Liquide pour la fourniture d' H_2O_2 à 85%.

1.2 kg; 4 (864°) / 6.8 / 3 (1437°) / 4.6 / 4f + 3f (2340°). TEGS - 30% - 5m - 160°C - 4 kg; 5f (326°).

Pour 4f/5f à 0.1 M, 0.216 ± 0.014; à 0.05 M, 0.145 ± 0.008; à 0.02 M, 0.016 ± 0.003; à 0.01 M, 0.

Décomposition de l'acide bicyclo [2.2.2] octane peroxy-carboxylique-1 2g

Produits formés: 5g, 3, 4, 4g, 3g. Conditions analytiques: SE 30 - 20% - 3m - 110°C - 1.6 kg; 3+4 (217°) / 1.3 / 5g (237°) / 8.9 / 4g (511°) / 12.6 / 3g (1443°). EGS SX - 15% - 3m - 150°C - 1.8 kg; 5g (84°) / 7.0 / 3+4 (475°) / 5.9 / 4g (1128°) / 1.2 / 3g (1332°). Carbowax 20M - 15% - 2m - 150°C - 1.4 kg; 5g (94°) / 10.5 / 3 (218°) / 2.6 / 4 (270°) / 10.2 / 4g (589°) / 2.8 / 3g (722°).

Résultats quantitatifs (en mole par mole de 2g):

conc. M	0.1	0.05	0.02	0.01
5g	0.12	0.18	0.28	0.34
3	0.00	0.01	0.05	0.09
4	0.15	0.21	0.27	0.37
4g	0.87	0.80	0.68	0.60
3g	0.01	0.02	0.04	0.08
4g/5g	7.0 ± 0.1	4.5 ± 0.2	2.4 ± 0.1	1.80 ± 0.05

Décomposition de l'acide adamantane peroxy-carboxylique-1 2h

Produits formés: 5h, 3, 4, 4h, 3h. Conditions analytiques: Apiezon L - 15% - 3m - 160°C - 1.95 kg; 3+4 (128°) / 7.3 / 5h (376°) / 6.5 / 4h (855°) / 5.8 / 3h (1788°). Carbowax 600 - 15% - 2m - 150°C - 1.2 kg; 5h (70°) / 2.9 / 3 (101°) / 1.5 / 4 (125°) / 14.0 / 4h + 3h (818°).

Résultats quantitatifs (en mole par mole de 2h):

conc. M	0.1	0.05	0.02	0.01
5h	0.03	0.05	0.10	0.12
4+3	0.04	0.06	0.04	0.07
4h	0.94	0.92	0.87	0.87
3h	0.03	0.03	0.03	0.02
4h/5h	31.3 ± 2.1	19.4 ± 0.6	8.2 ± 0.7	7.3 ± 1.2

Décomposition de l'acide bicyclo [3.3.0] octane peroxy-carboxylique-1 2i

Produits formés: 5i, 3, 4, 4i, 3i. Conditions analytiques: Apiezon L - 15% - 3m - 130°C - 2.2 kg; 4+3(376°) // 5i(420°) // 4i(900°) // 3i(2175°). Carbowax 20M - 15% - 2m - 150°C - 1.4 kg; 3(192°) / 2.6 / 4(234°) // 4i(394°) // 3i(433°).

Résultats quantitatifs (en mole par mole de 2i):

conc. M	0.1	0.05	0.02	0.01
5i	0.01	0.02	0.04	0.07
3	0.00	0.00	0.01	0.03
4	0.02	0.02	0.02	0.04
4i	0.95	0.94	0.92	0.87
3i	0.04	0.04	0.04	0.05
4i/5i	80 ± 30	46.6 ± 9.3	24.4 ± 5.9	13.2 ± 2.6

Décomposition de l'acide peroxydiméthyl-2.2 dodécanoïque 2e

Produits formés: 5e, 3, 4, 4e, 3e. Conditions analytiques: Apiezon L - 15% - 2m - 180°C - 1.5 kg; 3+4(49°) / 10.0 / 5e (179°) / 5.3 / 4e (322°) / 4.6 / 3e (515°). Carbowax 20M - 15% - 2m - 140°C -

1.7 kg; 3+5e (94°) / 1.8 / 4 (115°) / 15.9 / 4e (536°) / 0.9 / 3e (528°). Résultats quantitatifs (en mole par mole de 2e):

conc. M	0.1	0.05	0.02	0.01
5e	0.000	0.005	0.009	0.025
4+3	0.01	0.01	0.02	0.04
4e	0.89	0.91	0.91	0.89
3e	0.11	0.09	0.08	0.09
4e/5e	180 ± 47	100 ± 3	35.9 ± 0.6	

Décomposition de l'acide méthyl-2 peroxydodécanoïque 2c

Produits formés: 5c, 3, 4, 6c, 7c, 8c, 4c, 3c. Conditions analytiques: Carbowax 20M - 15% - 3m - 150°C - 1.7 kg; 5c(125°) / 6 / 3(218°) / 2.8 / 4(268°) / 15.4 / 6c(877°) / 2.8 / 7c + 8c(1095°) / 1.7 / 3c(1272°) / 0.8 / 4c(1333°).

Résultats quantitatifs (en mole par mole de 2c):

conc. M	0.1	0.05	0.02	0.01
5c	0.01	0.01	0.02	0.03
3	traces	traces	0.01	0.02
4	0.03	0.04	0.07	0.09
6c	0.04	0.04	0.06	0.07
7c + 8c	0.02	0.02	0.03	0.03
4c	0.93	0.93	0.90	0.88
4c/5c	96 ± 2	73 ± 3	42.6 ± 1.3	26.7 ± 2.9

Décomposition de l'acide peroxydodécanoïque 2a^{26,27}

Produits formés: 5a, 4a, acide undécanoïque 7a, undécanol 6a, undécanol-5 et undécanol-6 als, undécanonone-5 et undécanonone-6 ces, 3a, 3, 4. Conditions analytiques: Apiezon L - 15% - 2m - 170°C - 1.75 kg; 3+4(58°) / 7.2 / 5a(119°) / 5.4 / als(277°) / 4.5 / 4a(412°) / 6.2 / 3a(743°).

Résultats quantitatifs (en % surface des pics du chromatogramme):

conc. M	0.1	0.05	0.02	0.01
5a	19	24	30	34
4+3	12	16	22	30
als	9	11	12	13
4a	43	33	21	10
3a	18	16	15	14
4a/5a (en mole)	1.8 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.55 ± 0.04	0.26 ± 0.03

Décomposition des acides bicyclo [2.2.1] heptane peroxy-carboxylique-2 exo et endo 2x et 2m^{34,49}

Produits formés: 5f, 4jx, 4jn, bicyclo [2.2.1] heptanone-2, 6j, 3jn, 4, 3. Conditions analytiques: Apiezon L - 15% - 3m - 110°C - 2 kg; 5j(114°) // 4+3(280°) // 4jx+4jn(437°) // 3jx'+3jn'(877°).

Résultats quantitatifs (en % surface des pics du chromatogramme) (4d/5f résultats en mole)

conc. M	0.1	0.05	0.02	0.01
5f	3	5	10	13
4+3	3	3	9	11
4j	91	90	77	71
3jx	3	2	4	5
4j/5f (2jx)	27.0 ± 0.7	15.6 ± 0.6	7.3 ± 1.1	5.3 ± 0.4
4j/5f (2jn)	21.2 ± 2.4	15.5 ± 2.0	6.3 ± 0.7	3.3 ± 0.6

Décomposition de l'acide t.butyl-4 cyclohexane peroxy-carboxylique trans 2k^{31,32}

Produit formés: 5k, 4kt, 4kc, t.butyl-4 cyclohexanone 6k, 4, 3. Conditions analytiques: Carbowax 20M - 15% - 3m - 150°C - 2 kg; 5(92°) / 10.8 / 4(348°) / 14.9 / 4c(1341°) / 2.8 / 4t (1635°).

Résultats quantitatifs (en % surface des pics du chromatogramme) (4kc + 4kt = 4h)

conc. M	0.1	0.05	0.02	0.01
5k	2	3	5	8
4	2	2	3	6
4kc	80	80	78	73
4kt	17	15	14	14
4k/5k (en mole)	58 ± 14	37.3 ± 1.5	18.9 ± 1.8	7.8 ± 1.7

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. Fossey, Thèse d'Etat, Orsay (1974).
²B. Giese, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **16**, 125 (1977); et réfs citées.
³J. Y. Nedelec et D. Lefort, *Tetrahedron* **31**, 411 (1975).
⁴J. Y. Nedelec, M. Gruselle, M. Triki et D. Lefort, *Ibid.* **33**, 39 (1976).
⁵M. G. Evans et M. Polanyi, *Trans. Faraday. Soc.* **34**, 11 (1938).
⁶N. A. Semenov, *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, Pergamon Press, London (1958).
⁷R. R. Baldwin et R. W. Walker, *J. Chem. Soc., Perkin II* **361** (1973).
⁸T. Kagiya, Y. Sumida, T. Inoue et F. S. Dyachkovskii, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **42**, 1812 (1969).
⁹T. Kagiya, Y. Sumida et T. Inoue, *Ibid.* **42**, 2422 (1969).
¹⁰A. A. Zavitsas, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2779 (1972).
¹¹A. A. Zavitsas et J. A. Pinto, *Ibid.* **94**, 7390 (1972).
¹²A. A. Zavitsas et A. A. Melikian, *Ibid.* **97**, 2557 (1975).
¹³W. D. Theroth et G. J. Gleicher, *Ibid.* **91**, 7150 (1969).
¹⁴D. Oriller et K. V. Ingold, *Accounts Chem. Res.* **9**, 13 (1976).
¹⁵C. Walling, *Free Radicals in Solution*, Wiley-Interscience, New York (1957).
¹⁶G. A. Russell, *J. Org. Chem.* **23**, 1407 (1958).
¹⁷W. A. Pryor, *Free Radicals*, McGraw-Hill, New York (1966).
¹⁸E. S. Huyser, *Free Radicals Chain Reactions*, Wiley-Interscience, New York (1970).
¹⁹K. Tokumaru et O. Simamura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 333 (1963).
²⁰W. C. Danen et R. L. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 716 (1971).
²¹K. Fukui, *Topics. Current Chem.* **15**, 1 (1970).
²²R. F. Hudson, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **12**, 36 (1973).
²³G. Kolpman, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, Wiley-Interscience, New York (1974).
²⁴M. J. S. Delwar et R. C. Dougherty, *The P.M.O. Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York (1975).
²⁵I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley-Interscience, Chichester (1976).
²⁶D. Lefort, C. Paquot et J. Sorba, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1385** (1959).
²⁷D. Lefort, J. Sorba et D. Rouillard, *Ibid.* **2219** (1961).
²⁸T. M. Luong et D. Lefort, *Ibid.* **827** (1962).
²⁹T. M. Luong, *Ibid.* **652** (1966).
³⁰J. Fossey, M. Gruselle et D. Lefort, *Ibid.* **2635** (1971).
³¹M. Gruselle, J. Fossey et D. Lefort, *Tetrahedron Letters* **2069** (1970).
³²M. Gruselle, M. Tichy et D. Lefort, *Tetrahedron* **28**, 3885 (1972).
³³J. Fossey, *Tetrahedron Letters* **1127** (1973).
³⁴M. Gruselle et D. Lefort, *Tetrahedron* **32**, 2719 (1976).
³⁵G. A. Russell et J. K. Kochi, *Free Radicals* (Edité par J. K. Kochi), Vol I, Chap. 7, p. 275. Wiley-Interscience, New York (1973).
³⁶I. B. Afanas'ev, *Russ. Chem. Rev.* **40**, 216 (1971).
³⁷J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **66**, 465 (1966).
³⁸H. A. Swain Jr., L. S. Silbert et J. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2562 (1964).
³⁹G. S. Hammond, *Ibid.* **77**, 334 (1955).
⁴⁰J. L. Franklin et H. E. Luhlkin, *J. Chem. Phys.* **20**, 745 (1952).
⁴¹R. C. Fort Jr. et P. von Schleyer, *Advan. Alicyclic Chem.* **1**, 284 (1965).
⁴²R. C. Fort Jr., *Carbonium Ions*, (Edité par G. A. Olah et P. von Schleyer), Vol. IV, Chap. 32. New York (1973).
⁴³P. Spagnolo et M. Tiecco, *Tetrahedron Letters* **2313** (1968).
⁴⁴G. Martelli, P. Spagnolo et M. Tiecco, *J. Chem. Soc.* **1413** (1970).
⁴⁵A. Mangini, P. Spagnolo, D. Tassi, M. Tiecco et P. Zanirato, *Tetrahedron* **28**, 3485 (1972).
⁴⁶R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.* **71**, 74 (1967).
⁴⁷J. Glou, M. Guglielmi et H. Lemaire, *Mol. Phys.* **19**, 833 (1970).
⁴⁸M. Fujimoto et K. Fukui, *Tetrahedron Letters* **45**, 5551 (1966).
⁴⁹M. Gruselle et D. Lefort, *Tetrahedron* **29**, 3035 (1973).
⁵⁰J. Sorba, J. Fossey, J. Y. Nedelec et D. Lefort, *Tetrahedron* **35**, 1509 (1979).
⁵¹M. Gruselle et J. Y. Nedelec, *Tetrahedron* **34**, 1813 (1978).
⁵²D. E. Applequist et L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2194 (1965).
⁵³W. C. Danen et T. J. Tipton et D. O. Saunders, *Ibid.* **93**, 5186 (1971).
⁵⁴M. J. S. Dewar et E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 590 (1970).
⁵⁵H. T. Rayez-Meume, J. J. Dannenberg et J. J. Whitten, *Ibid.* **100**, 747 (1978).
⁵⁶H. E. O'Neal et S. W. Benson, *Ibid.* **80**, 590 (1967).
⁵⁷D. J. Wilson et H. J. Johnston, *Ibid.* **79**, 29 (1957).
⁵⁸S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley-Interscience, New York (1968).
⁵⁹M. I. Page, *Chem. Soc. Rev.* **3**, 295 (1973).
⁶⁰A. F. Trotman-Dickenson, *Advances in Free Radical Chemistry*, (Edité par G. H. Williams), Vol. I, Chap. 1. Academic Press, London (1965).
⁶¹J. A. Kerr, *Free Radicals*, (Edité par J. K. Kochi), Vol. I, Chap. 1, p. 14. Wiley-Interscience, New York (1973).
⁶²R. Huisgen, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **87**, 2194 (1970).
⁶³C. Ruchardt, *Ibid.* **9**, 751 (1970).
⁶⁴F. W. Baker, H. Holtz et L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **28**, 514 (1963).
⁶⁵J. P. Lorand, S. D. Chodroff et R. W. Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5266 (1968).
⁶⁶R. C. Fort Jr. et R. E. Franklin, *Ibid.* **90**, 5267 (1968).
⁶⁷L. B. Humphrey, B. Hodgson et P. E. Pincock, *Can. J. Chem.* **46**, 3099 (1968).
⁶⁸S. F. Nelson et E. F. Travecedo, *J. Org. Chem.* **34**, 3651 (1969).
⁶⁹W. H. Chick et S. H. Ong, *Chem. Commun.* **216** (1969).
⁷⁰I. Tabuschi, Y. Aoyama, S. Kojo, J. Hamuro et Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1177 (1972).
⁷¹H. E. O'Neal, J. W. Bagg et W. H. Richardson, *Int. J. Chem. Kinet.* **2**, 493 (1970).
⁷²C. Ruchardt, K. Erwig et S. Eichler, *Tetrahedron Letters* **421** (1969).
⁷³J. F. Franklin, *Carbonium Ions* (Edité par G. A. Olah et P. Von Schleyer), Wiley-Intersciences, New York (1973).
⁷⁴P. J. Krusic, T. A. Rettig et P. von Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 995 (1972).
⁷⁵F. Lossing et A. Mac Coll, *Can. J. Chem.* **54**, 990 (1976).
⁷⁶L. Kaplan, *Free Radicals*, (Edité par J. K. Kochi), Vol. II, Chap. 18. Wiley-Interscience, New York (1973).
⁷⁷K. Fukui, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 15. Springer Verlag, Berlin (1970).
⁷⁸T. McAllister, Z. Dolesek, F. P. Lossing, R. Gleicher, et P. von Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5982 (1967).
⁷⁹C. C. Bateman, K. A. Cooper, E. D. Hughes et C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **925** (1940).
⁸⁰L. Pauling, *The Chemical Bond*, Chap. 7. Cornell, New York (1967).
⁸¹H. Fujimoto et K. Fukui, *Chemical Reactivity and Reaction Paths*, Chap. 3. Wiley-Interscience, New York (1974).
⁸²V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky et L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 842 (1977).

- ⁸⁴L. Salem, Chemical and biochemical reactivity. *Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry VI*. Jerusalem (1974).
- ⁸⁵F. Bernardi, N. Epiotis, W. Cherry, H. B. Schlegel, M. H. Whangbo et S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 469 (1976).
- ⁸⁶E. Ucciani, A. M. Siouffi et N. Naudet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2018 (1967).
- ⁸⁷W. R. Boehme, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2764 (1959).
- ⁸⁸L. B. Humphrey, B. Hodgson et R. E. Pincock, *Can. J. Chem.* **46**, 3099 (1968).
- ⁸⁹D. R. Kell et F. J. McQuillin, *J. C. S. Perkin I*, 2096 (1972).
- ⁹⁰M. A. McKervey, H. A. Quinn et J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. (C)*, 2430 (1971).
- ⁹¹J. Sorba, Thèse Université, Orsay (1972).
- ⁹²T. R. Luong, Thèse, Paris (1965).
- ⁹³L. S. Silbert, E. S. Siegel et D. Swern, *J. Org. Chem.* **27**, 1336 (1962).
- ⁹⁴J. Y. Nedelec et D. Lefort, *Tetrahedron Letters* 5073 (1972).
- ⁹⁵J. Tranchant, *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse*, p. 246-248, 23. Masson, Paris (1968).
- ⁹⁶Y. Lacroix, *Analyse Chimique, Interprétation des Résultats par le Calcul Statistique*. Masson, Paris (1962).
- ⁹⁷G. G. Fettis et J. H. Knox, *Progr. Reactions Kinetics* **2**, 1 (1964).
- ⁹⁸L. M. Hjelmeland et G. Loew, *Tetrahedron* **33**, 1029 (1977).