

## Etude par analyse enthalpique différentielle de la stabilité de peroxyacétals

Catherine Helgorsky, Marcel Bevilacqua, Marie Degueil-Castaing,  
Bernard Maillard \*

*Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, associé au CNRS URA 35,  
Université Bordeaux 1, 351 Cours de la Libération F-33405  
Talence-Cedex, France*

Reçu 23 Février 1996; accepté 26 Mars 1996

---

### Résumé

La stabilité thermique des peroxyacétals de formule  $R^1CH(OR^2)OOR^3$  a été étudiée à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle. Les constantes de vitesse de décomposition de ces dérivés peroxydiques, dans une solution 1.5 M de triphénylméthane dans le diphenylméthane, ont ainsi été déterminées à diverses températures et les paramètres d'activation de ces réactions calculés à partir de ces couples de valeurs. La comparaison des enthalpies libres d'activation des décompositions de ces produits a permis de montrer que seule la nature des groupes  $R^1$  et  $R^3$  affecte notablement la vitesse de décomposition de ces peroxyacétals.

---

### Abstract

The thermal stability of peroxyacetals  $R^1CH(OR^2)OOR^3$  has been analysed by DSC. Rate constants and activation parameters of decomposition, in a 1.5 M solution of triphenylmethane in diphenylmethane, were determined. Comparison of the free activation enthalpies provided identification of a significant influence of  $R^1$  and  $R^3$ .

*Keywords:*

---

---

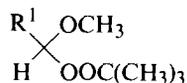
\* Auteur à qui adresser toute correspondance. Tel: 56 84 64 45; fax: 56 84 69 94.

## 1. Introduction

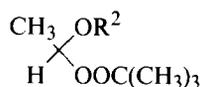
Les dérivés peroxydiques ont pour caractéristique principale une faible stabilité de la liaison oxygène-oxygène [1]. La rupture homolytique de cette liaison engendre des radicaux oxyles capables de s'additionner à la double liaison d'un alcène et ainsi d'amorcer sa polymérisation radicalaire [2]. Toutefois, cette réaction n'est pas toujours efficace puisque ces radicaux électrophiles ne s'additionnent que très lentement [3] sur les doubles liaisons pauvres en électrons, provoquant souvent des réactions secondaires, comme par exemple l'arrachement d'hydrogènes allyliques [4]. Ils peuvent aussi évoluer par  $\beta$ -scission pour produire des radicaux alkyles nucléophiles s'additionnant efficacement aux doubles liaisons pauvres en électrons [5]. Les peroxyacétals du type  $R^1CH(OR^2)OOR^3$ , synthétisés facilement à partir d'un hydroperoxyde et d'un acétal ou d'un éther d'énol [6] conduisent par homolyse à des radicaux alcoxyalcoxyles évoluant rapidement par  $\beta$ -scission en libérant des radicaux alkyles. Nous avons donc décidé d'aborder l'étude de leur thermolyse. En effet, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de la thermolyse des peroxyacétals [7–15]. En 1979, Huysier et Ordway [10] ont entrepris l'étude des produits de décomposition de la thermolyse du 1-butoxy-1-(1,1-diméthyléthylperoxy)éthane dans le cumène et le t-butylbenzène. Afin d'expliquer la présence d'acétate de butyle dans les produits de décomposition, ils ont invoqué un mécanisme correspondant à une décomposition induite du peroxyacétal par les radicaux t-butoxyles créés dans le milieu lors de la thermolyse. En 1981, Maillard et coll. [11] ont montré par une étude cinétique de la thermolyse de ce même composé par Analyse Enthalpique Différentielle (AED) que ce mécanisme ne pouvait à lui seul expliquer la formation de l'acétate de butyle. Ils ont donc proposé un autre processus de formation de cet ester: la dismutation entre les deux radicaux oxyles issus de la décomposition spontanée du peroxyacétal étudié. Par une étude similaire à partir de peroxyacétals cycliques [12], ils ont confirmé l'intervention d'une réaction de dismutation dans la cage de solvant. En 1983, Manigand [13] a abordé l'étude de l'influence de la nature des substituants sur la stabilité de peroxyacétals dans des conditions où la décomposition induite pouvait être considérée comme négligeable. En 1994, Colombani et coll. ont déterminé, à l'aide de l'AED, les paramètres d'activation de la thermolyse de peroxyacétals insaturés tels que le 2-[1-(1-n-butoxyéthylperoxy)éthyl]propénoate d'éthyle [14] et le 2-[1-(2-tétrahydrofuranylperoxy)éthyl]propénoate d'éthyle [15] dans les conditions mises au point par Navarro et Maillard [16].

Dans ce mémoire, nous décrivons l'étude de la stabilité thermique des peroxyacétals  $R^1CH(OR^2)OOR^3$  par la réalisation de leur thermolyse en solution dans un mélange triphénylméthane/diphénylméthane dans un appareil d'analyse enthalpique différentielle. Afin d'analyser l'influence de la nature des substituants  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  sur leur décomposition thermique, trois familles de peroxyacétals ont été définies:

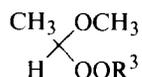
- les 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxyalcane



- les 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-alcoxyéthanés



- les 1-(alkylperoxy)-1-méthoxyéthanés



## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Techniques générales

#### 2.1.1. Chromatographies

Les analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe Intersmat IGC 120 FL, équipé d'une colonne mégabore DB5 (JW) - 30 m × 0.5 mm × 1.5 μm et d'un intégrateur Varian 4400 pour le suivi des réactions.

Des plaques de gel de silice sur feuillet plastique Schleicher et Schuell 254 (épaisseur du gel 0.25 mm) et des plaques de gel d'alumine sur feuillet plastique Merck 60F 254 (épaisseur du gel 0.2 mm) ont été utilisées pour les analyses chromatographiques sur couches minces.

Les produits ont été purifiés sur colonne de gel de silice ou d'alumine:

- gel de silice: SDS 200–400 mesh
- gel d'alumine: Merck 90 AKTIV 70–230 mesh désactivé par 6% d'eau.

#### 2.1.2. RMN

Les spectres de RMN <sup>1</sup>H ont été enregistrés sur un Hitachi–Perkin-Elmer R 24B fonctionnant à 60 MHz et un Bruker AC 250 fonctionnant à 250 MHz. Le solvant utilisé est précisé dans la description des spectres. Le tétraméthylsilane (TMS) (δ = 0 ppm) ou le chloroforme (δ = 7.27 ppm) ont été choisis comme référence interne. Les déplacements chimiques ont été recalculés par rapport au TMS (δ = 0 ppm).

Les spectres de RMN <sup>13</sup>C ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-250 fonctionnant à 62.9 MHz. Les solvants servant de référence interne sont le chloroforme deutérié (δ = 77.1 ppm) ou le benzène deutérié (δ = 128.0 ppm). Les déplacements chimiques ont été recalculés à partir du TMS (δ = 0 ppm).

#### 2.1.3. Dosage des dérivés peroxydiques

Le dosage de l'oxygène actif des dérivés peroxydiques a été réalisé par la méthode de Wheeler [17] de manière à estimer le taux de pureté des produits synthétisés. Tous les composés étudiés ont été obtenus avec des degrés de pureté supérieurs à 95%.

### 2.2. Matières premières et solvants

Tous les solvants cités sont d'origine commerciale et ont été distillés avant utilisation. Tous les produits dont la synthèse n'est pas mentionnée dans ce chapitre ont été fournis par Aldrich.

L'hydroperoxyde de 1,1-diméthyléthyle est un produit Fluka livré en solution à 80% dans le peroxyde de bis(1,1-diméthyléthyle). Par distillation, on élimine le peroxyde (distillation jusqu'à avoir en tête de colonne une température de 40°C, le vide étant de 30 mm Hg); l'hydroperoxyde est ainsi obtenu avec un degré de pureté supérieur à 95% (pourcentage déterminé par dosage iodométrique).

Le diphénylméthane est purifié avant emploi par distillation sous pression réduite ( $Eb_{0,5} = 80^\circ\text{C}$ ). Le triphénylméthane est purifié sur colonne de gel de silice avec l'éther de pétrole (fraction 40–60°C) comme solvant d'éluion. Ces composés sont conservés sous azote et à l'abri de la lumière.

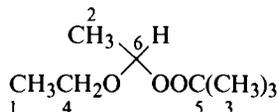
Les hydroperoxydes de butyle, de 2-méthylpropyle, de 1,1-diéthylpropyle ont été respectivement préparés selon [18–20].

### 2.3. Synthèse des peroxyacétals

#### 2.3.1. Addition d'un hydroperoxyde à un éther d'énol

On ajoute goutte à goutte à 0° 0.03 mole d'éther d'énol dans 20 ml d'éther anhydre à une solution contenant 0.03 mole d'hydroperoxyde, 20 ml d'éther anhydre et 0.1 g d'acide para-toluène sulfonique. On laisse remonter le mélange à température ambiante sous agitation. La solution étherée est ensuite lavée avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite après filtration du desséchant. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

#### ● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-éthoxyéthane (PA1)

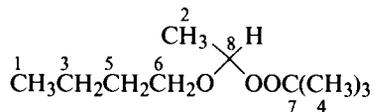


Rdt = 65% Eluant: éther de pétrole/éther: 90/10.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.94 q ( $J = 5,6$  Hz) 1H [ $\text{CHCH}_3$ ]; 3.90–3.51 m, 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1.23 d ( $J = 5,6$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 1.17 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 1.14 t ( $J = 7,1$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 103.28 [ $\text{C}^6$ ]; 80.04 [ $\text{C}^5$ ]; 64.18 [ $\text{C}^4$ ]; 26.37 [ $\text{C}^3$ ]; 18.29 [ $\text{C}^2$ ]; 15.32 [ $\text{C}^1$ ].

#### ● 1-butoxy-1-(1,1-diméthyléthylperoxy)éthane (PA2) [10]



Rdt = 60% Eluant: éther de pétrole/éther: 90/10.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.91 q ( $J = 5,5$  Hz), 1H [ $\text{CHCH}_3$ ]; 3.81–3.45 m, 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ]; 1.56–1.43 m, 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ]; 1.39–1.24 m, 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1.21 d ( $J = 5,5$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 1.16 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0.84 t ( $J = 7,3$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ].

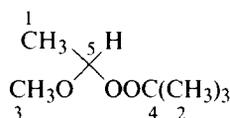
RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 103.41 [ $\text{C}^8$ ]; 79.84 [ $\text{C}^7$ ]; 66.57 [ $\text{C}^6$ ]; 31.96 [ $\text{C}^5$ ]; 26.31 [ $\text{C}^4$ ]; 19.33 [ $\text{C}^3$ ]; 16.14 et 13.73 [ $\text{C}^2$ ;  $\text{C}^1$ ].

### 2.3.2. Réaction de transacétalisation entre un acétal et un hydroperoxyde

Deux variantes existent selon le produit de départ: acétal ou dérivé carbonyle.

*A partir d'un acétal isolé.* On additionne goutte à goutte à  $0^\circ$  0.03 mole d'hydroperoxyde à un mélange contenant 0.033 mole d'acétal et une quantité catalytique d'acide para-toluène sulfonique. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie en phase gazeuse. Après addition d'éther, la solution est lavée avec une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite après filtration du desséchant. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

#### ● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxyéthane (PA3)

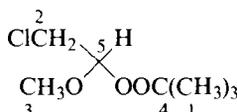


Rdt = 40% Eluant: éther de pétrole/éther: 90/10.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.63 q ( $J = 5,6$  Hz), 1H [ $\text{CHCH}_3$ ]; 3.18 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 0.98 d ( $J = 5,6$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 0.95 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 104.08 [ $\text{C}^5$ ]; 79.74 [ $\text{C}^4$ ]; 55.41 [ $\text{C}^3$ ]; 26.15 [ $\text{C}^2$ ]; 17.57 [ $\text{C}^1$ ].

#### ● 2-chloro-1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxyéthane (PA4)

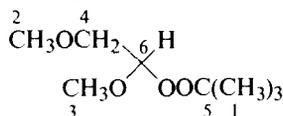


Rdt = 40% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.81 t ( $J = 5,4$  Hz), 1H [ $\text{CHOCH}_3$ ]; 3.60–3.42 m, 2H [ $\text{CH}_2\text{Cl}$ ]; 3.48 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.21 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 105.82 [ $\text{C}^5$ ]; 80.89 [ $\text{C}^4$ ]; 56.84 [ $\text{C}^3$ ]; 42.09 [ $\text{C}^2$ ]; 26.35 [ $\text{C}^1$ ].

#### ● 1,2-diméthoxy-1-(1,1-diméthyléthylperoxy)éthane (PA5)

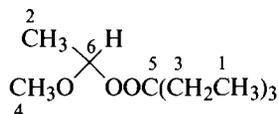


Rdt = 50% Eluant: éther de pétrole/éther: 90/10.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.83 t, ( $J = 5,1$  Hz) 1H [ $\text{CHCH}_2$ ]; 3.48 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{OCH}$ ]; 3.44–3.40 m, 2H [ $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ]; 3.31 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ]; 1,19 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 105.56 [ $\text{C}^6$ ]; 80.59 [ $\text{C}^5$ ]; 71.56 et 59.31 [ $\text{C}^4$ ;  $\text{C}^3$ ]; 56.75 [ $\text{C}^2$ ]; 26.33 [ $\text{C}^1$ ].

● 1-(1,1-diéthylperoxy)-1-méthoxyéthane (PA6)

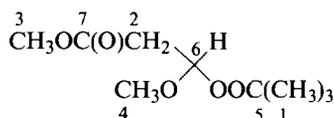


Rdt = 75% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.87 q ( $J = 5.6$  Hz), 1H [ $\text{CHCH}_3$ ]; 3.42 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.43 q ( $J = 7.4$  Hz), 6H [ $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1.21 d ( $J = 5.6$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 0.77 t ( $J = 7.45$  Hz), 9H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 103.73 [ $\text{C}^6$ ]; 86.33 [ $\text{C}^5$ ]; 55.36 [ $\text{C}^4$ ]; 25.53 [ $\text{C}^3$ ]; 17.83 [ $\text{C}^2$ ]; 7.47 [ $\text{C}^1$ ].

● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxypropanoate de méthyle (PA7)

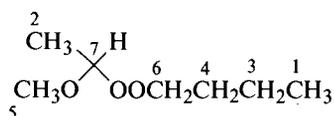


Rdt = 66% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 5.10 t ( $J = 6$  Hz), 1H [ $\text{CHOCH}_3$ ]; 3.62 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{OCO}$ ]; 3.46 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{OCH}$ ]; 2.65 d ( $J = 6$  Hz), 2H [ $\text{CH}_2\text{CO}$ ]; 1.17 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 169.88 [ $\text{C}^7$ ]; 103.80 [ $\text{C}^6$ ]; 80.50 [ $\text{C}^5$ ]; 56.80 [ $\text{C}^4$ ]; 51.66 [ $\text{C}^3$ ]; 37.75 [ $\text{C}^2$ ]; 26.28 [ $\text{C}^1$ ].

● 1-butylperoxy-1-méthoxyéthane (PA8)

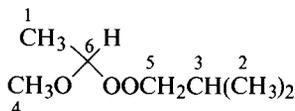


Rdt = 70% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.89 q ( $J = 5.6$  Hz), 1H [ $\text{CHCH}_3$ ]; 3.97 t ( $J = 6.5$  Hz), 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ]; 3.41 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.52–1.32 m, 4H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1.25 d ( $J = 5.6$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 0.86 t ( $J = 7.2$  Hz) 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 104.09 [ $\text{C}^7$ ]; 65.80 [ $\text{C}^6$ ]; 55.42 [ $\text{C}^5$ ]; 29.87 [ $\text{C}^4$ ]; 19.24 [ $\text{C}^3$ ]; 17.98 et 13.81 [ $\text{C}^2$ ;  $\text{C}^1$ ].

● 1-(2-méthylpropylperoxy)-1-méthoxyéthane (PA9)



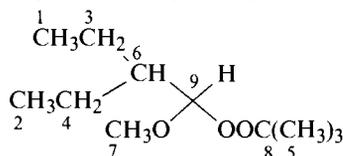
Rdt = 75% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.89 q ( $J = 5.5$  Hz), 1H [ $\text{CHCH}_3$ ]; 3.72 d ( $J = 6.7$  Hz) 2H [ $\text{OCH}_2\text{CH}$ ]; 3.42 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.90 m, 1H [ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1.24 d ( $J = 5.5$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 0.86 d ( $J = 6,7$  Hz), 6H [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 104.06 [ $\text{C}^6$ ]; 81.56 [ $\text{C}^5$ ]; 55.48 [ $\text{C}^4$ ]; 26.97 [ $\text{C}^3$ ]; 19.25 [ $\text{C}^2$ ]; 17.98 [ $\text{C}^1$ ].

A partir d'un composé carbonylé. On ajoute à  $0^\circ$  0.03 mole de composé carbonylé goutte à goutte à 0.06 mole d'orthoformiate de triméthyle contenant 0.087 g d'acide para-toluène sulfonique. On vérifie par RMN la formation de l'acétal intermédiaire et du formiate de méthyle. Puis à  $-5^\circ\text{C}$ , on additionne 0.025 mole d'hydroperoxyde de t-butyle au mélange. Les produits légers formés sont évaporés sous pression réduite. Après addition d'éther, la solution est lavée avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite après filtration du desséchant. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxy-2-éthylbutane (PA10)

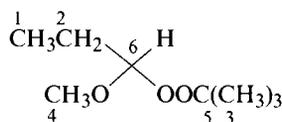


Rdt = 90% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.63–4.61 m, 1H [ $\text{CHOCH}_3$ ]; 3.48 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.43–1.23 m, 5H [ $2(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ;  $\text{CHCH}_2$ ]; 1.18 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0.80 t ( $J = 7.2$  Hz), 6H  $2[\text{CH}_3\text{CH}_2]$ .

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 109.26 [ $\text{C}^9$ ]; 79.98 [ $\text{C}^8$ ]; 57.75 [ $\text{C}^7$ ]; 44.16 [ $\text{C}^6$ ]; 26.40 [ $\text{C}^5$ ]; 21.57 et 21.16 [ $\text{C}^4$ ;  $\text{C}^3$ ]; 11.39 et 11.27 [ $\text{C}^2$ ;  $\text{C}^1$ ].

● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxypropane (PA11) [21]

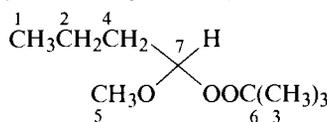


Rdt = 52% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.62 t ( $J = 5,8$  Hz), 1H [ $\text{CHCH}_2$ ]; 3.43 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.62–1.52 m, 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1.18 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0.87 t ( $J = 7.5$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 100.41 [ $\text{C}^6$ ]; 79.93 [ $\text{C}^5$ ]; 56.04 [ $\text{C}^4$ ]; 26.26 [ $\text{C}^3$ ]; 25.12 [ $\text{C}^2$ ]; 9.02 [ $\text{C}^1$ ].

● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxybutane (PA12)

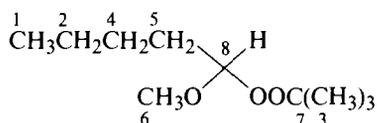


Rdt = 70% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.71 t ( $J = 5,6$  Hz), 1H [ $\text{CHCH}_2$ ]; 3.44 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.57–1.3 m, 4H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ]; 1.18 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0.80 t ( $J = 7.3$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 107.35 [ $\text{C}^7$ ]; 80.16 [ $\text{C}^6$ ]; 56.16 [ $\text{C}^5$ ]; 34.05 [ $\text{C}^4$ ]; 26.41 [ $\text{C}^3$ ]; 18.17 [ $\text{C}^2$ ]; 13.90 [ $\text{C}^1$ ].

● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxypentane (PA13) [22]

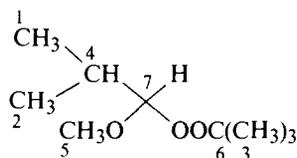


Rdt = 84% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.72 t ( $J = 5.7$  Hz), 1H ( $\text{CHCH}_2$ ); 3.47 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.56–1.47 m, 2H [ $\text{CH}_2\text{CH}$ ]; 1.30–1.21 m, 4H [ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ]; 1.21 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0.88–0.81 m, 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 107.59 [ $\text{C}^8$ ]; 80.20 [ $\text{C}^7$ ]; 56.18 [ $\text{C}^6$ ]; 31.71 [ $\text{C}^5$ ]; 26.44 [ $\text{C}^3$ ]; 27.13 et 22.54 [ $\text{C}^4, \text{C}^2$ ]; 13.90 [ $\text{C}^1$ ].

● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxy-2-méthylpropane (PA14)

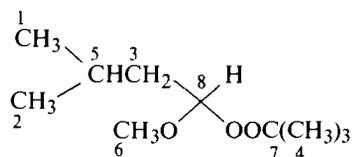


Rdt = 65% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.39 d ( $J = 6.1$  Hz), 1H [ $\text{CHOO}$ ]; 3.46 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.87–1.79 m, 1H [ $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1.19 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0.87 d ( $J = 6.8$  Hz) et 0.85 d ( $J = 6.8$  Hz), 6H [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 111.33 [ $\text{C}^7$ ]; 80.17 [ $\text{C}^6$ ]; 57.34 [ $\text{C}^5$ ]; 31.19 [ $\text{C}^4$ ]; 26.41 [ $\text{C}^3$ ]; 17.92 et 17.66 [ $\text{C}^2, \text{C}^1$ ].

● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxy-3-méthylbutane (PA15)

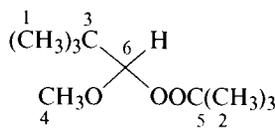


Rdt = 30% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.76 t ( $J = 6$  Hz), 1H [ $\text{CHOCH}_3$ ]; 3.42 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.68–1.42 m, 3H [ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ]; 1.18 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]; 0.85 m, 6H [ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 106.27 [ $\text{C}^8$ ]; 79.86 [ $\text{C}^7$ ]; 56.07 [ $\text{C}^6$ ]; 40.62 [ $\text{C}^5$ ]; 26.35 [ $\text{C}^4$ ]; 24.38 [ $\text{C}^3$ ]; 22.80 et 22.47 [ $\text{C}^2, \text{C}^1$ ].

● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxy-2,2-diméthylpropane (PA16)



Rdt = 84% Eluant: éther de pétrole/éther: 97/3.

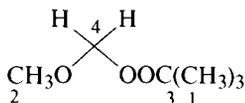
RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 4.32 s, 1H [ $\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ ]; 3.54 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.19 s 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ ]; 0.87 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 113.36 [ $\text{C}^6$ ]; 80.48 [ $\text{C}^5$ ]; 59.91 [ $\text{C}^4$ ]; 36.34 [ $\text{C}^3$ ]; 26.46 [ $\text{C}^2$ ]; 25.32 [ $\text{C}^1$ ].

2.3.3. Réaction de l'éther de chlorométhyle et de méthyle avec l'hydroperoxyde de 1,1-diméthyléthyle en milieu basique

A  $-10^\circ\text{C}$ , on additionne lentement par petites fractions 0.033 mole de potasse broyée à 50 ml de chlorure de méthylène contenant 0.03 mole d'éther de méthyle et de chlorométhyle, 0.03 mole d'hydroperoxyde de 1,1-diméthyléthyle et 0.003 mole de chlorure de benzyltriéthylammonium. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à  $-10^\circ\text{C}$  pendant 30 min puis à température ambiante pendant 1 heure. Le précipité d'halogénure de potassium formé est éliminé par filtration. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. On ajoute alors 200 ml de pentane et on filtre le précipité d'halogénure de benzyltriéthylammonium. La solution pentanique est lavée avec  $2 \times 50$  ml d'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Après filtration du desséchant, le pentane est évaporé sous pression réduite, le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

● 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxyméthane (PA17)



Rdt = 45% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

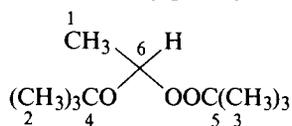
RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm): 4.77 s, 2H [ $\text{OCH}_2\text{O}$ ]; 3.24 s, 3H [ $\text{CH}_3\text{O}$ ]; 1.17 s, 9H [ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm): 99.29 [ $\text{C}^4$ ]; 79.63 [ $\text{C}^3$ ]; 56.06 [ $\text{C}^2$ ]; 26.44 [ $\text{C}^1$ ].

2.3.4. 1,1-Diméthyléthylperoxydation de l'éther de *t*-butyle et d'éthyle [23]

Un mélange contenant 0.24 mole d'éther de *t*-butyle et d'éthyle, 0.06 mole d'hydroperoxyde de *t*-butyle et 0.12 g de chlorure cuivreux est chauffé à  $60^\circ\text{C}$  à l'aide d'un bain d'huile. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie en phase gazeuse en contrôlant la disparition de l'hydroperoxyde. Puis on laisse revenir la réaction à température ambiante. L'éther de *t*-butyle et d'éthyle est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu est alors repris à l'éther de pétrole et séché sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est évaporé sous pression réduite après filtration du desséchant. Le produit obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice.

● 1-(1,1-diméthyléthoxy)-1-(1,1-diméthyléthylperoxy)éthane (PA18)



Rdt = 40% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 5.09 q ( $J = 5.4$  Hz), 1H [ $\text{CHCH}_3$ ]; 1.21 d ( $J = 5.4$  Hz), 3H [ $\text{CH}_3\text{CH}$ ]; 1.18 s, et 1.15 s, 18H [ $(\text{CH}_3)_3\text{COO}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ ].

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 97.28 [ $\text{C}^6$ ]; 79.48 [ $\text{C}^5$ ]; 73.90 [ $\text{C}^4$ ]; 28.70 et 26.49 [ $\text{C}^3$ ;  $\text{C}^2$ ]; 20.49 [ $\text{C}^1$ ].

2.4. Etude cinétique de la thermolyse des peroxyacétals par analyse enthalpique différentielle

L'appareil d'Analyse Enthalpique Différentielle utilisé est un DSC 7 Perkin-Elmer piloté par un logiciel Multitâches Perkin-Elmer. Les études ont été réalisées en programmation de température ( $2.5^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

La solution 0.1 M de peroxyacétal dans le solvant ( $10\text{ cm}^3$  sont préparés par addition de diphenylméthane à 3.66 g de triphénylméthane dans une fiole jaugée), mise dans un shlenck, subit un dégazage par la méthode gel-dégel, puis une mise sous azote. On introduit  $50\ \mu\text{l}$  de cette solution dans une capsule en acier sous atmosphère inerte (azote) dans une boîte à gant; la capsule est alors sertie.

Les thermogrammes enregistrés dans la mémoire de l'appareil sont reproduits après agrandissement sur une table traçante et exploités manuellement. A partir de la courbe, on détermine pour chaque température, la valeur de  $k$  selon [24]. Les paramètres d'activation et l'erreur absolue sur ces valeurs ont été déterminés à partir des couples de valeurs ( $k$ ,  $T$ )-obtenus par l'exploitation graphique du thermogramme- à l'aide d'un calculateur Hewlett-Packard 97 selon [25]. Les Tableaux 1 à 4 rassemblent les valeurs expérimentales de la constante de vitesse de l'homolyse de la liaison oxygène-oxygène des différents peroxyacétals.

### 3. Résultats et discussion

Navarro et Maillard [16] ont montré que lorsque la thermolyse de composés peroxydiques insaturés est effectuée à une concentration de l'ordre de 0.05 M dans une solution 1.5 M de triphénylméthane dans le diphenylméthane, la décomposition induite pouvait être considérée comme négligeable. Les molécules étudiées étant différentes, il fallait déterminer les conditions pour lesquelles la décomposition spontanée du peroxyacétal était le seul mode de disparition du dérivé ou était au moins très largement majoritaire. Pour cela, la thermolyse du peroxyacétal PA3, pris comme modèle, a été réalisée dans la cellule de l'appareil d'AED en opérant à diverses concentrations ( $C = 0.05$  M, 0.1 M, 0.2 M et 0.5 M) dans ce mélange de solvants aromatiques. Une comparaison des degrés d'avancement de la réaction en fonction de la température a été effectuée de manière similaire à Navarro et Maillard [16] pour des

Tableau 1  
Constantes de vitesse de la thermolyse des peroxyacétals  $R^1CH(OMe)OOtBU$

$T/^{\circ}C$	$k_d/10^{-4}s^{-1}$											
	PA3		PA11		PA12		PA13		PA5		PA7	
	n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
127.5					4.24	4.23						
130			4.07	4.00	5.24	5.15	4.03	4.08	3.52	4.15		
132.5	3.6	3.54	5.16	4.95	6.4	6.4	5.38	5.31	4.76	5.39		
135	4.39	4.42	6.59	6.29	7.97	7.98	6.88	6.20	6.09	7.19		
137.5	5.62	5.62	7.75	8.12	9.91	9.89	9.00	9.00	8.13	9.44		
140	6.97	6.95	9.82	10.28	12.21	12.3	11.23	11.54	10.46	12.58		
142.5	8.48	8.53	13.28	12.94	15.15	15.2	13.31	14.41	13.78	16.25		
145	10.55	10.63	16.65	16.21	18.53	18.71	17.84	18.43	17.77	21.08	5.47	6.18
147.5	13.28	13.45	20.6	19.99	22.81	22.97	22.52	22.90	22.68	26.91	7.52	7.44
150	16.57	16.88	25.67	24.86	27.39	27.92	28.28	28.40	28.37	33.49	10.43	10.93
152.5	20.4	20.81	31.48	30.76	33.16	33.03	34.27	34.58	35.03	41.61	13.35	14.13
155	25.67	25.64	38.03	36.5			40.46	41.20	42.49	49.37	17.36	18.07
157.5	31.67	32.02					47.71	48.44	52.26	62.95	22.49	22.95
160	38.8	39.26									28.65	29.15
162.5											35.92	36.24
165											44.94	44.76
167.5											54.51	52.37

conditions de programmation de température standard ( $2.5^{\circ}C \text{ min}^{-1}$ ). Les variations du degré d'avancement de la réaction, déterminées à partir du thermogramme obtenu par AED, en fonction de la température sont représentées Fig. 1. Les courbes obtenues pour les diverses concentrations étant très proches les unes des autres, on peut considérer que le composé **PA3** diparaît uniquement par l'homolyse de la fonction peroxydique (absence de décomposition homolytique induite). Le choix de la concentration en peroxyacétal a été alors déterminé en prenant en compte les deux faits suivants:

- la différence entre les capacités calorifiques des cellules du calorimètre étant fonction de la concentration, il est souhaitable d'utiliser la valeur de la concentration la plus faible

- la sensibilité de réponse de l'appareil d'AED nécessite l'utilisation de la concentration la plus élevée possible.

Un compromis paraît atteint pour une concentration de 0.1 M.

L'exploitation des thermogrammes des décompositions effectuées en solution conduit pour chaque peroxyacétal à la constante de vitesse de décomposition ( $k$ ) à chaque température ( $T$ ). A partir des couples de valeurs obtenus ( $k, T$ ), les paramètres d'activation ont été déterminés car ils présentent l'avantage de "résumer" la stabilité du composé étudié. L'énergie d'activation ( $E_a$ ) et le facteur préexponentiel ( $\ln Z$ ) ont été calculés par régression linéaire de la courbe  $\ln k = f(1/T)$ . L'utilisation de ces deux

Tableau 2  
Constantes de vitesse de de la thermolyse des peroxyacétals R<sup>1</sup>CH(OMe)OOtBu

T/°C	$k_d/10^{-4}s^{-1}$									
	PA17		PA14		PA15		PA16		PA10	
	n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
115		2.23					2.86	3.03		
117.5	3.03	2.69					3.74	4.05	3.53	3.42
120	3.82	3.42	1.99	1.86			5.20	5.26	4.76	4.42
122.5	4.62	4.35	2.66	2.71			6.96	7.24	6.06	6.00
125	5.80	5.42	3.46	3.56	3.88	3.63	9.03	8.76	7.94	7.87
127.5	7.10	6.75	4.86	4.71	4.79	4.53	11.59	11.59	10.18	10.02
130	8.58	8.55	5.87	5.93	5.85	5.50	15.03	14.74	12.67	12.86
132.5	10.91	10.80	7.69	8.08	7.14	6.82	19.30	18.73	15.98	16.38
135	13.47	13.33	9.98	10.28	8.73	8.58	23.58	23.11	20.17	20.66
137.5	16.97	17.11	13.07	13.33	11.10	10.79	30.28	29.09	24.99	25.75
140	20.70	21.33	15.18	17.12	13.74	13.54	38.1	36.25	31.04	32.34
142.5	25.29	25.29	20.91	22.43	17.02	16.66	57.99	53.53	38.37	39.74
145	30.88	35.53	26.32	27.39	21.08	20.56			47.24	49.66
147.5	38.10	43.39	32.8	34.82	25.67	25.31				
150	47.00	57.42	40.46	41.69	31.35	30.58				
152.5	56.84		49.41	50.92						

Tableau 3  
Constantes de vitesse de la thermolyse des peroxyacétals MeCH(OR<sup>2</sup>)OOtBu

T/°C	$k_d/10^{-4}s^{-1}$							
	PA3		PA1		PA2		PA18	
	n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai	
	1	2	1	2	1	2	1	2
132								
132.5	3.54	3.6						
135	4.41	4.39			3.37	3.53	3.45	3.48
137.5	5.62	5.62	4.5		4.4	4.51	4.37	4.42
140	6.95	6.97	5.81	5.81	5.58	5.82	5.79	5.8
142.5	8.48	8.43	7.38	7.44	7.17	7.35	7.34	7.44
145	10.55	10.64	9.47	9.61	9.17	9.24	9.39	10
147.5	13.28	13.45	12.28	12.7	11.76	11.93	12.04	12.25
150	16.57	16.88	15.96	16.7	14.9	14.99	15.24	15.51
152.5	20.4	20.81	20.23	21.57	18.70	18.81	18.96	19.05
155	25.67	25.64	25.67	27.86	23.09	23.23	23.44	23.82
157.5	31.67	32.02	33.03	35.49	28.77	28.77	29.29	29.41
160	38.8	39.26	38.8	39.26	35.1	35.67	35.85	35.28
162.5			48.39	52.47	43	42.75	42.74	42.49

Tableau 4  
Constantes de vitesse de la thermolyse des peroxyacétals MeCH(OMe)OOR<sup>3</sup>

T/°C	$k_d/10^{-4}s^{-1}$							
	PA3		PA8		PA9		PA6	
	n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai		n° de l'essai	
	1	2	1	2	1	2	1	2
120					4.04	4.26	3.42	3.36
122.5					5.28	5.47	4.58	4.54
125					6.74	6.97	6.08	6.14
127.5			5.51	5.78	8.74	8.93	7.91	7.88
130			6.99	7.38	10.95	11.38	10.09	10.17
132.5	3.54	3.60	9.03	9.44	13.71	14.12	13.07	12.67
135	4.42	4.39	11.71	12.04	17.0	17.52	16.73	16.54
137.5	5.62	5.62	14.63	15.03	21.06	21.66	21.26	20.77
140	6.95	6.97	18.49	18.94	25.64	26.40	26.45	27.21
142.5	8.53	8.48	22.97	23.44	31.35	32.21	31.88	31.25
145	10.63	10.55	29.35	29.59				
147.5	13.45	13.28	36.25	36.61				
150	16.88	16.57	47.67	46.82				
152.5	20.81	20.46	58.99	60.24				

termes permet de procéder à un “lissage” de la courbe en recalculant les valeurs des constantes de vitesse de la décomposition spontanée des peroxyacétals sachant que

$$\ln k = \ln Z - (E_a/RT)$$

Nous avons alors calculé l'enthalpie libre d'activation à 120°C qui nous servira d'outil de comparaison pour classer les composés étudiés en fonction de leur stabilité

$$\Delta G^\ddagger = RT[\ln(KT/h) - \ln k]$$

L'incertitude absolue sur l'enthalpie libre d'activation ( $\Delta\Delta G^\ddagger$ ) a été estimée à partir de l'incertitude relative sur la valeur de la constante de vitesse (généralement 10%) et donc  $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour tous les composés étudiés [26].

### 3.1. 1-(1,1-Diméthyléthylperoxy)-1-méthoxyalcane

Les paramètres d'activation des peroxyacétals de cette famille sont consignés dans le Tableau 5 à l'exception du composé PA4 car il semble que sa décomposition thermique ne corresponde pas uniquement à la scission homolytique de la fonction peroxydique. La représentation  $\ln k = f(1/T)$  n'étant pas une droite montre que l'ordre de la réaction est vraisemblablement différent de 1 et/ou que les conditions nécessaires à une bonne proportionnalité entre le flux thermique et la vitesse de décomposition du peroxyacétal ne sont certainement pas respectées.

L'analyse des produits de décomposition [27] montre qu'il existe deux mécanismes de passage du peroxyacétal aux produits de réaction (Fig. 2).

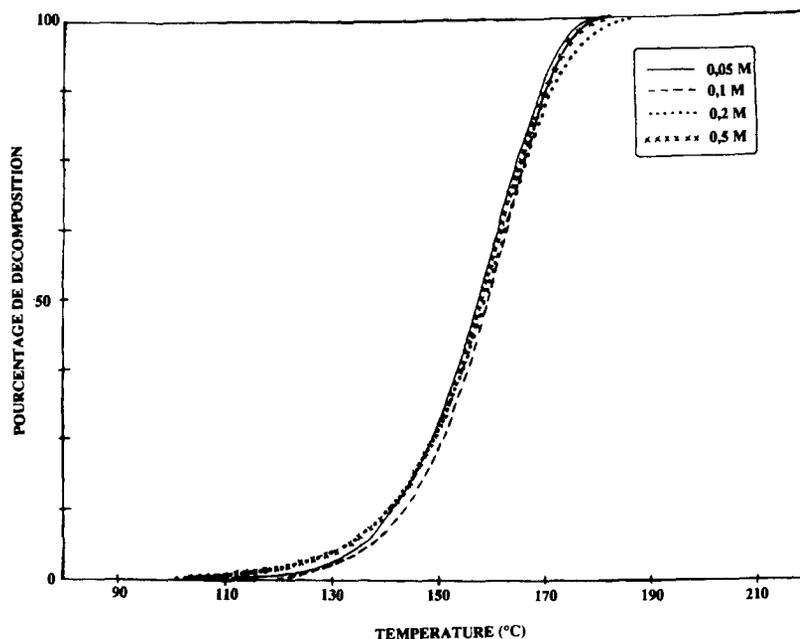


Fig. 1. Représentations des variations du degré d'avancement de la décomposition thermique en fonction de la température à diverses concentrations pour le peroxyacétal PA3

Les radicaux triphénylméthyles sont stables et peuvent coexister dans le milieu avec le dimère. Toutefois, dans le domaine de température utilisé (90–160°C), l'équilibre est fortement déplacé vers la formation du radical [28].

Il n'y aura proportionnalité [29], tout au long de l'étude AED, entre le flux thermique et la réaction de disparition du peroxyacétal que si au moins une des deux conditions suivantes est respectée:

Tableau 5

Paramètres d'activation de la décomposition spontanée des peroxyacétals  $R^1CH(OMe)OOtBu$  et constantes de vitesse à 120°C

$R_1$		$E_a/kJ\ mol^{-1}$	$\ln Z$	$\ln k$	$\Delta G^*/kJ\ mol^{-1}$
H	PA17	121.2(± 3.3)	29.2(± 0.8)	- 7.87	122.3
Me	PA3	127.9(± 1.7)	29.9(± 0.5)	- 9.21	127.4
Et	PA11	129.6(± 4.2)	30.9(± 0.8)	- 8.73	125.8
Pr	PA12	117.9(± 1.3)	27.6(± 0.4)	- 8.46	124.9
Bu	PA13	132.1(± 4.6)	31.6(± 1.3)	- 8.8	126.0
iBu	PA15	119.1(± 2.5)	28.1(± 0.8)	- 8.32	124.4
iPr	PA14	136.0(± 2.9)	33.1(± 1.0)	- 8.49	125.0
Et <sub>2</sub> CH	PA10	128.7(± 2.5)	31.8(± 0.8)	- 7.60	122.0
tBu	PA16	131.5(± 3.8)	32.7(± 1.2)	- 7.54	121.8
MeOCH <sub>2</sub>	PA5	142.9(± 9.1)	34.9(± 2.5)	- 8.80	126.1
CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Me	PA7	152.6(± 9.2)	36.5(± 2.5)	- 10.2	130.5

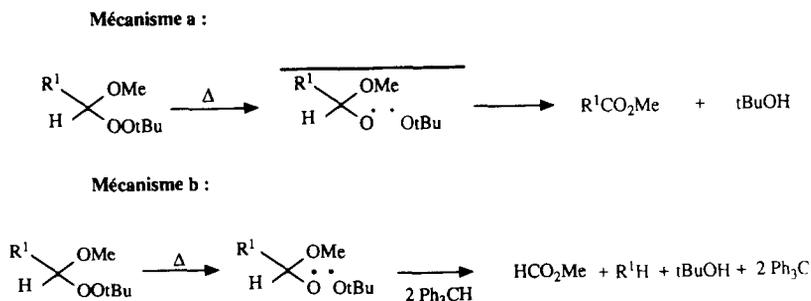


Fig 2. Mécanismes de décomposition des peroxyacétals  $\text{R}^1\text{CH}(\text{OMe})\text{OOtBu}$ .

- les proportions des produits formés par les deux mécanismes sont les mêmes ou au moins voisines tout au long de l'étude

- les enthalpies des deux processus réactionnels sont du même ordre de grandeur.

En ce qui concerne la première condition, elle est généralement respectée lors de la décomposition homolytique de la majorité des amorceurs compte tenu du faible domaine de température sur lequel l'étude est effectuée (de l'ordre de 40°C). Dans le cas présent, si l'on considère la compétition entre les deux mécanismes a et b (figure 2), elle est contrôlée par la viscosité du milieu et un intervalle de température de 40°C ne va pas la faire varier de façon significative. On peut donc pratiquement affirmer que la proportion en produits formés en début et en fin d'étude est la même. La condition de proportionnalité entre le flux thermique et la vitesse de disparition du peroxyacétal est donc respectée dans le domaine d'étude de la thermolyse des composés étudiés. Dans ces conditions, les valeurs des constantes de vitesse obtenues par l'exploitation du thermogramme sont bien celles de la décomposition homolytique du peroxyacétal.

### 3.1.1. Influence de l'effet stérique du substituant $\text{R}^1$

Nous allons étudier successivement l'influence des substituants portés par les carbones du groupement  $\text{R}^1$  situés en  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  du carbone "acétalique".

3.1.1.1. "Effet  $\alpha$ ". Le peroxyacétal est d'autant plus stable que le carbone situé en  $\alpha$  de la fonction peroxydique est peu substitué. En effet, l'enthalpie libre d'activation diminue de  $\text{R}^1 = \text{méthyle}$  à  $\text{R}^1 = t\text{-butyle}$  (Tableau 5)

$$\Delta G^\ddagger (\text{C}^x\text{H}_2\text{-H}) > \Delta G^\ddagger (\text{C}^x\text{H}_2\text{-CH}_3) > \Delta G^\ddagger [\text{C}^x\text{H}(\text{CH}_3)_2] \gg \Delta G^\ddagger [\text{C}^x(\text{CH}_3)_3]$$

PA3

PA11

PA14

PA16

Ces résultats sont en accord avec ceux des études antérieures menées sur les peroxyacétals. Manigand [13] a observé lors de l'étude de la stabilité par AED des peroxyacétals  $\text{R}^1\text{CH}(\text{OEt})\text{OOtBu}$  ( $\text{R}^1 = \text{Me, Et, iPr}$ ) dans le triisopropylbenzène que plus le groupement  $\text{R}^1$  était encombré plus le composé semblait instable, l'enthalpie libre d'activation variant de 125 à 128.3 kJ mol<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont voisines de celles obtenues dans cette étude à partir des composés  $\text{R}^1\text{CH}(\text{OMe})\text{OOtBu}$  dans un solvant différent.

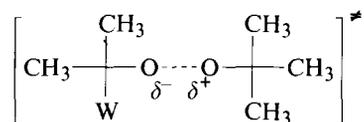
3.1.1.2. “Effet  $\beta$ ”. La valeur de l’enthalpie libre d’activation diminuant légèrement au long de la séquence **PA11**, **PA12**, et **PA15** (Tableau 5), il semble que l’augmentation de la substitution du carbone situé en  $\beta$  du carbone acétalique ait un effet sur la stabilité du peroxyacétal. Celui-ci est cependant beaucoup plus faible que pour la substitution du carbone en  $\alpha$ . Il faut malgré tout prendre cette analyse avec une certaine prudence si l’on considère que l’erreur absolue sur  $\Delta G^\ddagger$  est estimée à  $0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

3.1.1.3. “Effet  $\gamma$ ”. Il est difficile de discuter l’influence de la substitution du carbone du groupement  $R^1$  situé en  $\gamma$  du carbone acétalique sur la stabilité des peroxyacétals en raison des valeurs voisines pour les différences entre les enthalpies libres d’activation des composés **PA11**, **PA12** et **PA13** (Tableau 5) et deux fois l’incertitude absolue sur  $\Delta G^\ddagger$ .

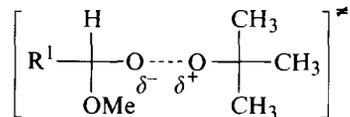
Lors de l’étude de la stabilité des peroxyacétals  $R^1\text{CH}(\text{OEt})\text{OO}t\text{Bu}$ , Manigand [13] a indiqué que l’allongement des chaînes carbonées constituant le groupement  $R^1$  contribuait à diminuer la stabilité de ces composés. En fait, les valeurs des  $\Delta G^\ddagger$  obtenues pour les peroxyacétals  $R^1\text{CH}(\text{OEt})\text{OO}t\text{Bu}$  ( $R^1 = \text{Me, Et, Oct}$ ) varient de  $128.3 \text{ kJ}$  à  $126.2 \text{ kJ}$  avec une incertitude estimée à  $0.8 \text{ kJ}$ , montrant qu’il est, comme dans notre étude, hasardeux de conclure à l’existence d’un effet  $\gamma$ .

### 3.1.2. Influence de l’effet polaire du substituant $R^1$

Matsuyama et Higuchi [30] ont suggéré que l’accélération de la décomposition des peroxydes de dialkyles substitués par le remplacement d’un groupe alkyle d’un des carbones porteurs de la fonction peroxydique par un groupe électroattracteur était due au caractère plus polaire du complexe d’activation par la stabilisation de l’état de transition. La liaison oxygène-oxygène pouvant se polariser en cours de rupture, ils ont proposé l’intervention du complexe d’activation décrit ci-dessous pour la décomposition spontanée de ces peroxydes:

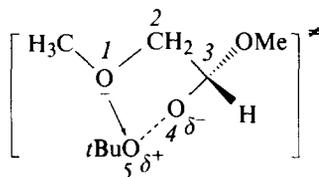


Les peroxyacétals sont des peroxydes dont  $W$  est un groupement alcoyle électroattracteur. La différence de stabilité observée entre les peroxydes d’alkyle et les peroxyacétals homologues peut donc s’expliquer par une stabilisation plus importante de l’état de transition lors de la thermolyse de ces derniers par l’effet électroattracteur du groupement alcoyle. Le complexe d’activation des peroxyacétals  $R^1\text{CH}(\text{OMe})\text{OO}t\text{Bu}$  pourrait être représenté par la formule:

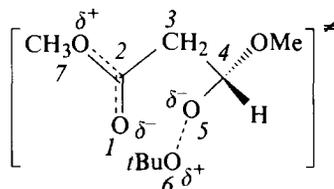


Les groupements  $R^1$  ayant un effet inductif attacteur stabiliseraient donc l’état de transition et par conséquent, les peroxyacétals correspondants seraient moins stables

que leurs homologues possédant un groupement  $R^1$  alkyle. Si l'on considère le remplacement d'un hydrogène du groupement  $R^1 = CH_2-H$  de **PA3** par un substituant OMe, qui a un effet inductif attracteur, la comparaison des stabilités des peroxycétales **PA3** et **PA5** s'accorde bien avec cette hypothèse. Par contre, il est surprenant de noter la valeur élevée de l'enthalpie libre d'activation du composé **PA7** ( $R^1 = CH_2CO_2Me$ ). Il semble donc que l'on ne puisse expliquer ces résultats par le seul effet polaire direct. Nous avons donc envisagé de chercher si un effet polaire à travers l'espace pouvait intervenir. L'existence du complexe d'activation décrit ci-dessous pour le peroxycétales **PA5** pourrait être responsable de l'abaissement de la valeur de l'enthalpie libre d'activation de sa décomposition homolytique puisqu'il y aurait stabilisation de l'état de transition par l'interaction entre le doublet de l'atome oxygène 1 et la charge partielle positive portée par l'oxygène 5.



Par contre, dans le cas du composé **PA7** l'augmentation du niveau d'énergie de l'état de transition de la décomposition pourrait être expliquée en faisant appel au complexe d'activation suivant:



La charge partielle portée par l'oxygène 1 du carbonyle pourrait être responsable de l'existence d'une charge partielle négative moins forte sur l'atome d'oxygène 5 par suite de leur interaction à travers l'espace. Cette dernière, déstabilisante, serait beaucoup plus forte que celle stabilisante entre les atomes d'oxygène de charges opposées, 5 et 7 d'une part et 6 et 1 d'autre part.

### 3.2. 1-(1,1-Diméthyléthylperoxy)-1-alcoxyéthanes

L'étude cinétique par AED des peroxyacétales  $CH_3CH(OR^2)OOtBu$  a été réalisée pour déterminer l'influence de la nature du groupe  $R^2$  sur la vitesse de scission homolytique des peroxyacétales. Les paramètres d'activation et le logarithme de la constante de vitesse à 120°C sont rassemblés dans le Tableau 6. Quel que soit le groupement  $R^2$ , les valeurs de l'enthalpie libre d'activation peuvent être considérées comme semblables, compte tenu de l'erreur absolue sur l'enthalpie libre d'activation ( $\pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). La stabilité des peroxyacétales étudiés paraît donc peu affectée par la nature du groupement alcoyle  $R^2O$ .

Tableau 6

Paramètres d'activation de la décomposition spontanée des peroxyacétals  $\text{MeCH}(\text{OR}^2)\text{OO}t\text{Bu}$  et constantes de vitesse à 120°C

$R_2$		$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	$\ln Z$	$\ln k$	$\Delta G^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$
Me	<b>PA3</b>	127.9(± 1.7)	29.9(± 0.5)	– 9.21	127.4
Et	<b>PA1</b>	147.1(± 5.4)	35.5(± 1.6)	– 9.65	128.3
Bu	<b>PA2</b>	136.3(± 2.1)	32.2(± 0.6)	– 9.48	128.2
<i>t</i> Bu	<b>PA18</b>	136.3(± 3.3)	32.3(± 0.9)	– 9.38	127.9

### 3.3. 1-(Alkylperoxy)-1-méthoxyéthanes

L'importance de la nature du groupement  $R^3$  sur la stabilité de la liaison peroxydique est traduite par les résultats rassemblés dans le Tableau 7. Pour les composés **PA8** et **PA9**, il a été mis en évidence [27] l'existence d'une réaction secondaire en compétition avec l'homolyse de la fonction peroxydique. Les valeurs de l'enthalpie libre d'activation pour ces deux peroxyacétals déterminées à partir de l'étude AED, n'auront donc une réalité que si la condition de proportionalité entre la vitesse de disparition du peroxyacétal et le flux thermique de la réaction est respectée tout au long du domaine d'étude [29]. Les dosages des quantités de formiate de méthyle et de butanal, formés par les deux mécanismes, pour des thermolyses effectuées à des températures différentes (120 et 160°C) montre qu'il n'y a pas de proportionalité au niveau de la disparition du peroxyacétal par les deux voies [27]. Comme, par ailleurs, les enthalpies de ces réactions ne sont pas voisines, les constantes de vitesse obtenues par l'exploitation du thermogramme n'ont aucune réalité. L'obtention d'une droite pour la représentation  $\ln k_{\text{exp}} = f(1/T)$  ne peut donc être qu'un artefact.

Cette analyse montre une nouvelle fois le fait que l'AED est une méthode cinétique puissante mais "aveugle". Il importe de ne prendre en considération ses résultats qu'après avoir vérifié, par l'analyse des produits issus de la thermolyse, le déroulement chimique de la réaction. Pour sa part, Manigand [13], lors de l'étude sur la stabilité de peroxyacétals, n'a pas réalisé de manière systématique l'analyse des produits de décomposition afin de valider les résultats obtenus à l'aide de l'AED. De la même manière, Colombani et coll. ont effectué l'étude cinétique de la thermolyse de peroxyacétals insaturés [14, 15] sans déterminer les produits de décomposition de ces

Tableau 7

Paramètres d'activation de la décomposition spontanée des peroxyacétals  $\text{MeCH}(\text{OMe})\text{OOR}^3$  et constantes de vitesse à 120°C

$R_3$		$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	$\ln Z$	$\ln k$	$\Delta G^\ddagger/\text{kJ mol}^{-1}$
Bu	<b>PA8</b>	132.1(± 2.5)	32,3(± 0.7)	– 8.11	123.7
<i>i</i> Bu	<b>PA9</b>	122.5(± 2.7)	29,7(± 1.0)	– 7.76	122.6
<i>t</i> Bu	<b>PA3</b>	127.9(± 1.7)	29,9(± 0.5)	– 9.21	127.4
$\text{C}(\text{Et})_3$	<b>PA6</b>	135.0(± 3.8)	33.4(± 1.1)	– 7.89	123.0

dérivés peroxydiques. Ces derniers possédant au moins un atome d'hydrogène sur chacun des carbones liés à la fonction peroxydique, il est fort probable qu'une décomposition concertée, concurrente de l'homolyse de la liaison oxygène–oxygène, avec dégagement de dihydrogène, ait lieu lors de la thermolyse. En effet, ce même auteur [31] a identifié un tel mécanisme de décomposition lors du chauffage à 80° de peroxyacétals homologues.

La comparaison des valeurs de  $\Delta G^\ddagger$  pour les composés **PA3** et **PA6** montre que plus le degré de ramification du carbone situé en  $\beta$  de la fonction peroxydique est élevé, plus le peroxyacétal est instable. Ces résultats sont en accord avec les conclusions obtenues lors de l'étude des 1-(1,1-diméthyléthylperoxy)-1-méthoxyalcane puisqu'il a été observé que la stabilité de ces composés était liée à la substitution du carbone situé en  $\alpha$  du carbone porteur de la fonction peroxydique. Manigand [13] a lui aussi identifié un effet du groupement  $R^3$  ( $R^3$  = cumyle, pinanyle, *t*Bu) des peroxyacétals  $\text{MeCH}(\text{OEt})\text{OOR}^3$  de même nature sur la vitesse d'homolyse de la liaison oxygène–oxygène.

#### 4. Conclusion

L'étude cinétique de décomposition des peroxyacétals de structure  $R^1\text{CH}(\text{OR}^2)\text{OOR}^3$  par AED, a permis d'appréhender l'influence des effets polaires et stériques des substituants sur la stabilité de ces composés.

Le groupe  $R^2$  n'affecte pas de manière significative la vitesse d'homolyse de la liaison oxygène–oxygène contrairement aux groupements  $R^1$  et  $R^3$ . Pour la famille de peroxyacétals  $\text{MeCH}(\text{OMe})\text{OOR}^3$ , l'étude cinétique montre pour les dérivés ayant un groupement  $R^3$  tertiaire que la taille du substituant semble influencer la stabilité de la liaison peroxydique. En effet, plus le groupe  $R^3$  est volumineux, plus le composé paraît instable. Pour les composés dont le groupement  $R^1$  est attracteur d'électrons, il a été mis en évidence une stabilisation de l'état de transition de la décomposition homolytique du peroxyacétal pour  $R^1 = \text{CH}_2\text{OMe}$  alors qu'une déstabilisation est observée pour  $R^1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ , phénomènes expliqués par des interactions à travers l'espace entre les charges portées par les atomes d'oxygène.

#### Remerciements

Les auteurs remercient AKZO NOBEL pour le financement de ce travail et les Drs P. Hope, J. Meijer, L. Vertommen et A. Talma pour les discussions fructueuses tout au long de cette étude. B. Maillard est reconnaissant au Conseil de la Région Aquitaine pour l'attribution d'une bourse spécifique d'équipement sur le projet "Peroxydes et Radicaux Libres".

#### Bibliographie

- [1] J. Fossey, D. Lefort et J. Sorba, Les Radicaux Libres en Chimie Organique, Masson, Paris, 1993, p. 124.
- [2] J.P. Mercier et E. Maréchal, 13. Chimie des Polymères, Traité des Matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1993, p. 26.

- [3] P.G. Griffiths, E. Rizzardo et D.H. Solomon, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A17 (1982) 45.
- [4] J.K. Kochi, in J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Wiley, New York, 1973, Vol. 2, p. 692.
- [5] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis, Creation of Carbon–Carbon Bonds*, Pergamon Press, Oxford, 1986, p. 8.
- [6] H. Kropf et W. Nürnberg, *Organische Peroxo-verbindingen, Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, Georg Thieme, Stuttgart, 1988, p. 586.
- [7] M.S. Kharash et A. Fono, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 72.
- [8] C. Bischoff et K.H. Platz, *J. Prakt. Chem.*, 315 (1973) 175.
- [9] A.A. Turovskii, A.I. Serdyvk, R.V. Kucher et A.E. Batog, *Zh. Org. Khim.*, 14 (1978) 1877.
- [10] E. Huysen et D. Ordway, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 777.
- [11] B. Maillard, C. Filliatre, C. Manigand et J.J. Villenave, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90 (1981) 915.
- [12] B. Maillard, C. Manigand, N.P. Tarassova, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1981) 261.
- [13] C. Manigand, Thèse de l'Université de Bordeaux I, n° 142, 1983.
- [14] D. Colombani et P. Chaumont, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32 (1994) 2687.
- [15] D. Colombani et P. Chaumont, *Macromolecules*, 27 (1994) 5972.
- [16] C. Navarro et B. Maillard, *New. J. Chem.*, 16 (1992) 987.
- [17] D.H. Wheeler, *Oil and Soap*, 9 (1938) 89.
- [18] H.R. Williams et H.S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2984.
- [19] A.G. Davies, D.G. Hare et R.F. White, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1040.
- [20] N.A. Milas, *Chem. Ind (London)*, 2 (1966) 66.
- [21] A. Rieche et C. Bischoff, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2932.
- [22] A. Rieche et C. Bischoff, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2457.
- [23] C. Filliatre, P. Courret et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 1477.
- [24] H.J. Borchardt et F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.  
K.E.J. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11 (1967) 1617.
- [25] B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Computer and Chemistry*, 3 (1979) 101.
- [26] C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochem. Acta* 33 (1979) 99.
- [27] C. Helgorsky, A. Saux, M. Degueil-Castaing et B. Maillard, à paraître.
- [28] K. Ziegler et L. Ewald, *Ann.*, 473 (1929) 163.
- [29] C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochem. Acta*, 33 (1979) 83.
- [30] K. Matsuyama et Y. Higuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (1991) 259.
- [31] D. Colombani et B. Maillard, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 4765.