

**DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR ANALYSE  
MICROCALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE. XIV. THERMOLYSE  
DU PEROXYDE DE BENZOÏLE ET DE SES DÉRIVÉS  
*p,p'*-DISUBSTITUÉS EN SOLUTION DANS LA PROPIOPHÉNONE**

J.P. BOP, B. MAILLARD

*Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Bordeaux I, 33405 Talence-Cédex (France)*

C. FILLIATRE et J.J. VILLENAVE \*

*Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Bordeaux I, 33405 Talence-Cédex (France)*

(Reçu le 10 mars 1982)

**ABSTRACT**

Chemical and kinetic studies of the thermolysis, in propiophenone as solvent, of benzoyl peroxide and of some of its *p,p'*-disubstituted derivatives have been performed. They have shown that the decomposition of *p,p'*-dimethoxy, *p,p'*-dimethyl and *p,p'*-dichloro benzoyl peroxides proceeds only via the "spontaneous" homolysis of the peroxidic bond when benzoyl peroxide decomposes via both the spontaneous and free radical induced routes, and the dinitro derivative via both the spontaneous and autocatalytic processes. Again, electron-releasing substituents weaken the peroxidic bond when electron-acceptors enhance it, but no correlation is observed between the thermal stability parameters of the various peroxides and the Hammett constants of the substituents.

**RESUME**

Des études chimiques et cinétiques de la thermolyse, en solution dans la propiophénone, du peroxyde de benzoyle et de certains de ses dérivés *p,p'*-disubstitués ont montré que les peroxydes de *p,p'*-diméthoxy, *p,p'*-diméthyl et *p,p'*-dichloro benzoyle ne subissent que l'homolyse de la liaison O–O alors que le peroxyde non substitué présente, à la fois, la thermolyse spontanée et une décomposition induite par des radicaux libres et que le dérivé dinitré est caractérisé par l'intervention d'un phénomène de décomposition autocatalysée. Si l'on observe que les substituants donneurs d'électrons affaiblissent la liaison peroxydique et que les substituants attracteurs augmentent la stabilité, il ne semble pas exister de corrélation entre les paramètres qui mesurent cette stabilité et les coefficients de Hammett des substituants.

\* Auteur à qui toute correspondance peut être adressée.

## INTRODUCTION

Dans un mémoire antérieur [1], nous avons décrit l'étude, par analyse microcalorimétrique différentielle (AMD), de la cinétique de décomposition thermique du peroxyde de benzoyle **1** en solution dans le phtalate de di-*n*-butyle (PDB). Poursuivant notre recherche sur la thermolyse des peroxydes de diaroyle, nous nous sommes ensuite intéressés aux dérivés *p*, *p'*-diméthoxylé **1a**, *p*, *p'*-diméthylé **1b**, *p*, *p'*-dichloré **1c** et *p*, *p'*-dinitré **1d** du peroxyde **1**. Comme ces dérivés ne sont pas solubles dans le PDB, nous avons été amenés à choisir, comme solvant, la propiophénone SH, composé susceptible par ailleurs de jouer le rôle de donneur d'hydrogène vis à vis de radicaux libres.

Dans le présent mémoire, nous nous proposons de décrire les résultats des études chimiques et cinétiques que nous avons réalisées et de préciser les analogies ainsi que les particularités dans le comportement des peroxydes **1** et **1a**, **1b**, **1c** et **1d** dans le solvant envisagé.

## DONNEES EXPERIMENTALES

*Etudes chimiques*

Lors d'un examen critique des problèmes posés par l'utilisation de techniques calorimétriques dynamiques en analyse cinétique [2], nous avons précisé comment l'étude des produits formés lors de décompositions effectuées, en isotherme, à plusieurs températures permet de vérifier l'existence d'un coefficient de proportionnalité constant entre les vitesses de réaction et de thermogenèse; dans ce cas, en effet, les proportions relatives des produits sont indépendantes de la température.

Avec les peroxydes **1** et dérivés, nous avons réalisé les études chimiques à 90 et 120°C, températures correspondant au début et à la fin de la plage couverte en AMD, pour deux concentrations initiales différentes en chacun des composés. Dans tous les cas, l'analyse qualitative des mélanges réactionnels nous a permis d'identifier trois types de produits correspondant à l'évolution des radicaux benzoyloxy, substitués ou non, issus de la thermolyse des peroxydes: il s'agissait du benzène **2** et de ses dérivés substitués **2a**, **2b**, **2c** et **2d**, de l'acide benzoïque **3** et de ses dérivés *p*-substitués **3a**, **3b**, **3c** et **3d** et de biphényles mono **6** ou disubstitués **6a**, **6b**, **6c** et **6d**. Avec le peroxyde de benzoyle **1**, la présence de benzoate de phényle **4** et de biphényle **5** a également été mise en évidence (Fig. 1). Les résultats des analyses quantitatives des produits de réaction, dans les différents cas, ont été rassemblés dans le Tableau 1.

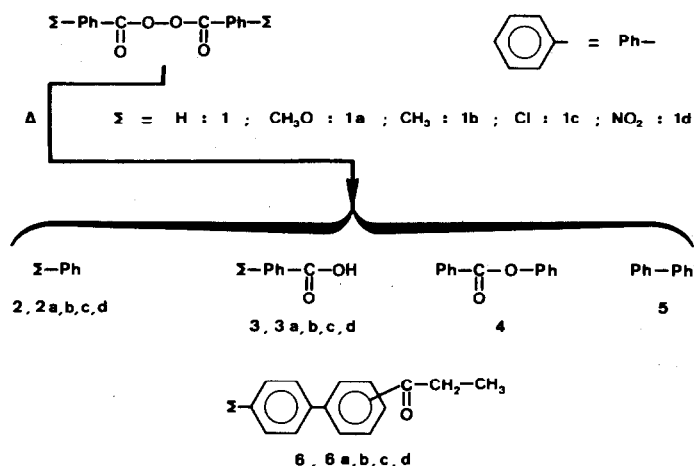


Fig. 1. Peroxydes de benzoyle *p,p'*-disubstitués et leurs produits de décomposition dans la propiophénone.

TABLEAU 1

Produits de décomposition des peroxydes 1 et 1a, 1b, 1c, 1d dans la propiophénone

$\theta$ (°C)	$C_0$ (mole l <sup>-1</sup> )	$n$ de mole pour 1 mole initiale et (% relatifs)						
Cas de 1	2	3	4	5	6			
90	0,1	0,86 (46)	0,55 (30)	0,02 (1)	0,01 (1)	0,4 (22)		
	0,5	0,72 (42)	0,37 (31)	0,02 (1)	0,02 (1)	0,6 (35)		
120	0,1	0,90 (48)	0,54 (29)	0,02 (1)	0,02 (1)	0,4 (21)		
	0,5	0,71 (41)	0,34 (20)	0,03 (2)	0,04 (2)	0,6 (35)		
<b>1a et 1b</b>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>6a</b>	<b>2b</b>	<b>3b</b>	<b>6b</b>	<b>6b</b>	
90	0,05	0,80 (41)	1,15 (59)	(0)	1,20 (63)	0,65 (34)	0,05 (3)	
	0,2	0,65 (35)	1,05 (57)	0,15 (8)	1,05 (55)	0,55 (29)	0,2 (11)	
120	0,05	0,90 (47)	0,95 (50)	0,05 (3)	1,20 (62)	0,70 (35)	0,05 (3)	
	0,2	0,75 (42)	0,85 (47)	0,2 (11)	1,00 (56)	0,50 (28)	0,3 (17)	
<b>1c et 1d</b>	<b>2c</b>	<b>3c</b>	<b>6c</b>	<b>2d</b>	<b>3d</b>	<b>6d</b>	<b>6d</b>	
90	0,05	0,75 (39)	1,00 (53)	0,15 (8)	0,29 (15)	1,40 (74)	0,2 (11)	
	0,2	0,66 (36)	0,79 (43)	0,40 (21)	0,35 (19)	1,19 (65)	0,4 (21)	
120	0,05	0,95 (50)	0,75 (39)	0,20 (11)	0,33 (19)	1,12 (64)	0,3 (17)	
	0,2	0,75 (42)	0,65 (36)	0,40 (22)	0,45 (24)	1,05 (55)	0,4 (21)	

Si les produits type 2 et 3 sont issus de l'évolution classique des radicaux libres benzoyloxy dans un solvant donneur d'hydrogène, les produits 4, 5 et type 6 ont deux origines possibles: couplage de radicaux libres ou décomposition induite du peroxyde pour 4 et 5, décomposition induite ou substitution homolytique aromatique du solvant pour 6. Quoi qu'il en soit, on peut constater que les proportions des différents produits varient peu avec la température mais qu'elles sont modifiées, surtout celles des biphenyles substitués 6, quand la concentration initiale en peroxyde varie.

Pour les concentrations initiales les plus basses, on peut considérer que la proportionnalité entre vitesses de réaction et de thermogenèse est conservée au cours du balayage en températures effectué lors des analyses microcalorimétriques différentielles; il est donc possible d'envisager la réalisation de telles analyses. Précisons que, pour les plus fortes concentrations initiales, les seules données de l'analyse chimique ne permettent pas de tirer une conclusion nette.

#### *Etudes cinétiques par AMD*

Nous les avons réalisées dans les conditions adoptées pour envisager la thermolyse du peroxyde 1 dans le PDB [1] et nous avons obtenu trois types

TABLEAU 2

Paramètres cinétiques  $z_j(10^{-4} \text{ s}^{-1})$  de la thermolyse des peroxydes 1a, 1b, 1c dans la propiophénone

$\theta$ (°C)	$C_0$ (mole l <sup>-1</sup> )		
	1a	1b	1c
	0,050-0,20 M	0,050-0,20 M	0,050-0,20 M
80	1,25		
85	2,3		
90	4,0	1,81	
95	7,1	3,1	1,79
100	12,3	5,6	3,2
105	21	9,7	5,6
110		16,5	9,6
115			16,7

TABLEAU 3

Paramètres cinétiques de la thermolyse du peroxyde **1** dans la propiophénone

$\theta$ (°C)		$C_0$ (mole l <sup>-1</sup> )				
		0,052	0,152	0,31	0,40	0,54
95	$C^a$	0,042	0,124	0,25	0,32	0,43
	$z^b$	2,2	2,2	2,3	2,4	2,5
100	$C^a$	0,038	0,109	0,22	0,29	0,38
	$z^b$	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6
105	$C^a$	0,031	0,090	0,172	0,23	0,30
	$z^b$	6,5	6,9	7,4	7,9	8,2
110	$C^a$	0,022	0,062	0,123	0,154	0,196
	$z^b$	11,1	12,1	13,1	14,0	14,6
115	$C^a$	0,013	0,035	0,064	0,079	0,098
	$z^b$	19,3	21	22	23	24

<sup>a</sup>  $C$  en mole l<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>  $z$  en 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>.

TABLEAU 4

Paramètres cinétiques de la thermolyse du peroxyde **1d** dans la propiophénone

$\theta$ (°C)		$C_0$ (mole l <sup>-1</sup> )		
		0,050	0,088	0,122
95	$C^a$	0,043	0,073	0,103
	$z^b$	1,49	1,59	1,63
100	$C^a$	0,039	0,068	0,095
	$z^b$	2,6	2,7	2,8
105	$C^a$	0,035	0,060	0,081
	$z^b$	4,4	4,6	4,9
110	$C^a$	0,027	0,047	0,063
	$z^b$	7,5	7,9	8,5
115	$C^a$	0,019	0,031	0,042
	$z^b$	12,6	13,4	14,3
120	$C^a$	0,010	0,017	0,020
	$z^b$	21	23	25

<sup>a</sup>  $C$  en mole l<sup>-1</sup>; <sup>b</sup>  $z$  en 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>.

de résultats:

pour les peroxydes **1a**, **1b** et **1c**, le paramètre expérimental  $z_j$  (aux différentes températures  $\theta_j$ ) est indépendant de la concentration  $C_j$ ;

pour le peroxyde **1**,  $z_j$  varie avec  $C_j$  dès que la concentration initiale  $C_0$  de la solution est supérieure à 0,1 M;

pour le peroxyde **1d**,  $z_j$ , initialement indépendant de  $C_j$ , varie avec elle à partir d'un seuil de température ( $\sim 105^\circ\text{C}$ ); ici aussi, le phénomène ne se manifeste nettement que lorsque  $C_0$  est supérieure à 0,1 M.

Dans les Tableaux 2, 3 et 4, nous avons rassemblé les données expérimentales ( $z_j$  et, éventuellement,  $C_j$ ) des études cinétiques par AMD. Précisons qu'au cours de ces dernières, les  $z_j$  et  $C_j$  sont déterminés tous les 2,  $5^\circ\text{C}$  mais que, pour alléger les tableaux, nous n'avons rapporté que les valeurs de 5 en  $5^\circ\text{C}$ .

## MECANISMES DES DECOMPOSITIONS DES PEROXYDES DANS LA PROPIOPHENONE

### Cas des dérivés substitués **1a**, **1b** et **1c**

Leur cinétique de décomposition est du premier ordre et  $z_j$ , indépendant de la concentration, peut être assimilé à la constante de vitesse; la loi de vitesse s'écrit alors

$$-(dC/dt)_j = (k_1)_j C_j$$

Comme nous n'avons isolé ni les produits correspondant à l'attaque des

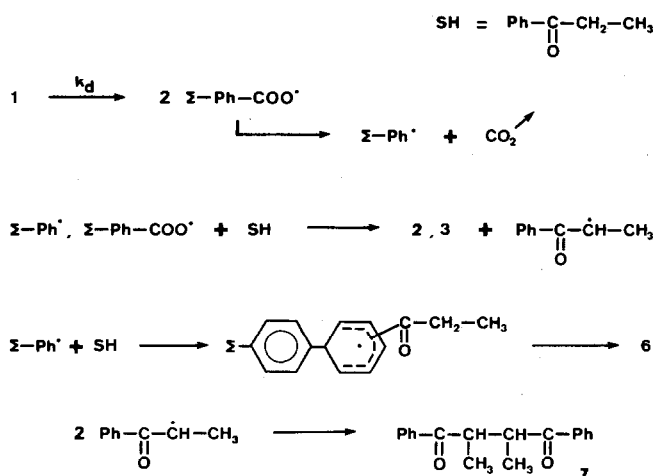


Fig. 2. Mécanisme de formation des produits de thermolyse "spontanée" des peroxydes **1** et **1a**, **1b**, **1c**, **1d** dans la propiophénone SH.

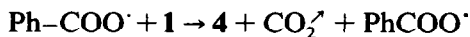
peroxydes par des radicaux libres issus du solvant ni ceux pouvant résulter du couplage entre ces derniers et des radicaux phényle ou benzoyle substitués, nous avons exclu l'éventualité d'une décomposition induite d'ordre 1 [3]. Seule, donc, intervient l'homolyse thermique "spontanée" de la liaison peroxydique [constante de vitesse  $(k_d)_j = (k_1)_j$ ] et on peut établir le schéma réactionnel représenté Fig. 2 qui rend compte de la formation de tous les produits y compris le déhydrodimère 7 de la propiophénone.

### Cas du peroxyde de benzoyle 1

A partir des données résumées dans le Tableau 2, notre méthode d'analyse [1] nous a permis de déterminer l'expression de la loi de vitesse de la décomposition à toutes les températures considérées

$$-(dC/dt)_j = (k_1)_j C_j + (k_2)_j C_j^2$$

Cette loi est de la même forme que celle qui traduit la décomposition dans le PDB [1]. Comme, par ailleurs, nous avons isolé les mêmes produits 4 et 5 que dans ce dernier cas, nous pensons qu'il faut assimiler le processus d'ordre 1 à la thermolyse "spontanée" du peroxyde [constante de vitesse  $(k_d)_j = (k_1)_j$ ] et celui d'ordre 2 à la décomposition du peroxyde induite par des radicaux libres benzoyloxyle ou phényle [constante  $(k_i)_j = (k_2)_j$ ]. Dans ces conditions, aux réactions qui expliquent la formation des produits 2, 3, 6 et 8 (Fig. 2), il faut ajouter, dans le cas du peroxyde 1, celles qui rendent compte du processus de décomposition induite.



Il faut préciser qu'en appliquant l'hypothèse des concentrations

TABLEAU 5

Paramètres cinétiques des décompositions spontanée ( $k_d$ ) et induite ( $k_i$ ) du peroxyde de benzoyle 1 dans la propiophénone

$\theta$ (°C)	$k_d$ ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )	$\sigma k_d$ ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )	$k_i$ ( $10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$\sigma k_i$ ( $10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
95	2,1	0,05	0,89	0,1
100	3,7	0,05	2,4	0,2
105	6,3	0,1	6,4	0,3
110	10,8	0,2	19,4	2
115	18,5	0,3	54	4

quasi-stationnaires en radicaux libres [4a] au mécanisme proposé, on arrive à une loi de vitesse "théorique" de la même forme que la loi déterminée expérimentalement. Ceci constituant une confirmation à la validité de notre hypothèse sur le schéma réactionnel, nous avons poursuivi l'analyse des données expérimentales et déterminé, comme dans [1], les valeurs de  $k_d$  et  $k_i$  dans la plage de température considérée. Celles-ci sont rapportées dans le Tableau 5 où nous avons également consigné les écarts-types  $\sigma$  évalués au cours des régressions linéaires.

#### *Cas du peroxyde de p,p'-dinitrobenzoyl 1d*

Plusieurs éléments amènent à conclure que ce peroxyde présente un mode de décomposition particulier. C'est ainsi qu'il n'est pas possible de déterminer, à partir des données expérimentales (Tableau 4), une loi de vitesse du même type que celle trouvée dans le cas du peroxyde de benzoyl. De plus, l'existence d'un seuil de température et de concentration peut faire penser, dans la mesure où l'on se trouve dans un système dynamique, que le phénomène qui accélère le processus de thermolyse n'intervient qu'à partir d'un degré d'avancement minimum de la décomposition.

Comme l'un des produits de la réaction est l'acide p-nitrobenzoïque **3d**, donc un acide fort, nous avons pensé que c'est celui-ci qui pourrait jouer le rôle d'un catalyseur de décomposition en provoquant, par exemple, une hétérolyse de la liaison peroxydique analogue à celle constatée au cours de la thermolyse du peroxyde de diphenylacétyle [5]. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé la décomposition du peroxyde **1d** en présence de quantités déterminées d'acide p-nitrobenzoïque et nous avons effectivement constaté que le phénomène d'accélération dépend essentiellement de la teneur en acide.

Dans le Tableau 6, nous avons rassemblé les données expérimentales sur la cinétique de décomposition du peroxyde **1d** en faisant apparaître les valeurs  $A_j$  de la concentration instantanée en acide **3d**. Celles-ci ont été évaluées en considérant, comme le montre le Tableau 1, qu'il se forme, en moyenne, 1, 2 mole de **3d** par mole de **1d** décomposée, soit  $A_j = 1, 2(C_0 - C)_j$ . Les données du Tableau 6 montrent, qu'à toutes les températures envisagées, il existe une relation linéaire entre les valeurs de  $z_j$  et celles de  $A_j$ , l'ordonnée à l'origine des droites représentatives étant assimilable à la constante de vitesse de l'homolyse "spontanée" de la liaison peroxydique. On en déduit la loi de vitesse de la décomposition du peroxyde **1d**

$$(-dC/dt)_j = z_j C_j = [(k_{cat})_j A_j + (k_d)_j] C_j$$

A partir de cette loi, qui est tout à fait en accord avec l'intervention d'un processus autocatalytique [4b], nous avons déterminé les valeurs de  $(k_d)_j$  et



TABLEAU 6

Paramètres cinétiques de la décomposition du peroxyde **1d** en présence d'acide *p*-nitrobenzoïque

$\theta$ (°C)		$C_0$ ( $10^{-3}$ mole $l^{-1}$ )					
		24	50	88	122	64	94
		$A_0$ ( $10^{-3}$ mole $l^{-1}$ )					
		0	0	0	0	16,0	100
95	$A^a$	3,3	5,0	10,8	13,1	21	105
	$z^b$	1,47	1,49	1,59	1,63	1,55	2,0
100	$A^a$	4,8	8,4	15,8	22	25	111
	$z^b$	2,5	2,6	2,7	2,8	2,7	3,4
105	$A^a$	7,3	13,7	24	35	31	125
	$z^b$	4,2	4,6	4,6	4,9	4,6	6,3
110	$A^a$	10,5	22	38	55	41	141
	$z^b$	7,0	7,5	7,9	8,5	8,0	11,2
115	$A^a$	14,2	30	55	78	54	159
	$z^b$	11,5	12,6	13,4	14,3	14,0	19,9

<sup>a</sup>  $A$  en  $10^{-3}$  mole  $l^{-1}$ ; <sup>b</sup>  $z$  en  $10^{-4}$   $s^{-1}$ .

( $k_{cat}$ )<sub>*j*</sub>; celles-ci sont rassemblées dans le Tableau 7 avec celles des écarts types de régression linéaire correspondants.

En ce qui concerne la décomposition du peroxyde **1d**, il faut préciser que, sur le plan de l'analyse chimique, nous n'avons pu identifier formellement, en chromatographie en phase vapeur, le *p*-nitrobenzoate de *p*-nitrophénylie,

TABLEAU 7

Paramètres cinétiques des décompositions spontanée ( $k_d$ ) et autocatalysée ( $k_{cat}$ ) du peroxyde **1d** dans la propiophénone

$\theta$ (°C)	$k_d$ ( $10^{-4}$ $s^{-1}$ )	$\sigma k_d$ ( $10^{-4}$ $s^{-1}$ )	$k_{cat}$ ( $10^{-4}$ l mole $^{-1}$ $s^{-1}$ )	$\sigma k_{cat}$ ( $10^{-4}$ l mole $^{-1}$ $s^{-1}$ )
95	1,49	0,02	5,4	0,6
100	2,6	0,03	8,2	0,9
105	4,2	0,04	17,2	0,9
110	6,7	0,05	32	1,1
115	10,7	0,2	54	3,5

produit attendu d'un processus ionique; le mécanisme du phénomène autocatalytique n'a donc pu être complètement établi.

#### STABILITES RELATIVES DES PEROXYDES DE BENZOYLE DISUBSTITUES DANS LA PROPIOPHENONE

Dans le Tableau 8, nous avons rassemblé les paramètres d'activation (énergie d'activation  $E_a$  et facteur préexponentiel, en fait  $\ln Z$ , de la relation d'Arrhénius; enthalpie libre  $\Delta G^\ddagger$ , enthalpie  $\Delta H^\ddagger$  et entropie  $\Delta S^\ddagger$  d'activation correspondant à la théorie de l'état de transition) de la thermolyse "spontanée" ( $k_d$ ) des peroxydes **1** et **1a**, **1b**, **1c**, **1d**.

En ce qui concerne le peroxyde de benzoyle **1**, rappelons que  $k_i$  ne correspond pas à une réaction élémentaire; la détermination, à partir des  $k_i$ , de paramètres d'activation du processus induit n'aurait donc pas de sens. Pour le peroxyde **1d**, nous avons déterminé les paramètres d'activation du processus autocatalytique par régression linéaire de  $\ln k_{cat}$  et  $1/T$ . Ces paramètres, indiqués ci-dessous, ne feront l'objet d'aucun commentaire dans la mesure où nous avons déjà précisé que le mécanisme du phénomène autocatalytique n'a pu être complètement établi.  $E_a = 35,2 \pm 1,2$  kcal mole<sup>-1</sup>;  $\ln Z = 40,4 \pm 1,5$  pour  $Z$  en s<sup>-1</sup>. A 110°C,  $\Delta G^\ddagger = 27,0 \pm 0,1$  kcal mole<sup>-1</sup>;  $\Delta H^\ddagger = 34,4 \pm 1,2$  kcal mole<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger = +19,2 \pm 2,9$  cal mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

L'analyse du Tableau 8, en particulier la comparaison des valeurs de  $\Delta G^\ddagger$ , montre qu'à l'image de ce qui est généralement observé avec les composés peroxydiques de la forme  $p$ - $\Sigma$ -Ph-C(O)OO-X [6,7], l'ordre de stabilité dans la propiophénone, exprimé par référence aux substituants  $\Sigma$  des noyaux aromatiques, est  $\text{CH}_3\text{O} < \text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl} < \text{NO}_2$ .

La présence, en position *para*, de groupes électroattracteurs tend à ren-

TABLEAU 8

Paramètres d'activation des thermolyses "spontanées" des peroxydes **1** et **1a**, **1b**, **1c**, **1d** dans la propiophénone

Peroxyde	$E_a^a$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	$\ln Z$	$\Delta G^\ddagger^a$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger^a$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger^a$ (cal mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	30,3±0,7	33,0±0,9	27,9±0,1	29,6±0,7	+4,6±1,8
<b>1a</b>	30,3±0,2	34,2±0,2	27,0±0,1	29,6±0,2	+7,1±0,4
<b>1b</b>	31,0±0,2	34,3±0,2	27,6±0,1	30,3±0,2	+7,3±0,4
<b>1c</b>	31,7±0,2	34,7±0,2	28,0±0,1	31,0±0,2	+8,0±0,4
<b>1d</b>	27,8±0,5	29,3±0,7	28,2±0,1	27,1±0,5	-2,7±1,4

<sup>a</sup> Entre 80 et 120°C.

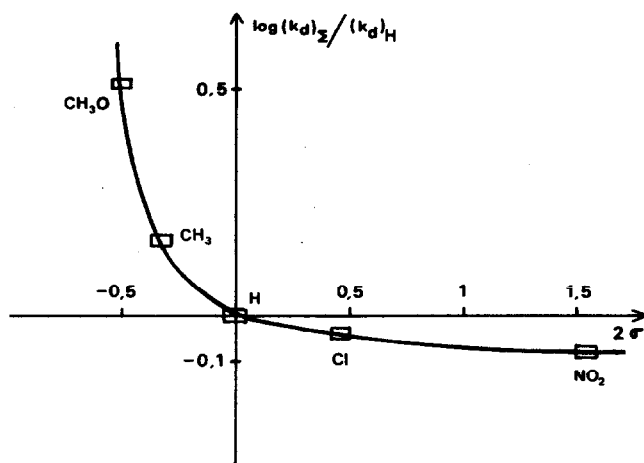


Fig. 3. Variations de  $\log(k_d)_\Sigma / (k_d)_H$  en fonction des  $\sigma$  de Hammett des substituants pour les peroxydes 1 et 1a, 1b, 1c, 1d.

forcer la stabilité, par rapport au peroxyde de benzoyle; celle de groupes électrodonneurs entraîne une déstabilisation.

Pour la thermolyse de perbenzoates de *t*-butyle [7], nous étions arrivés à la conclusion que l'existence d'une corrélation entre paramètres caractéristiques de la stabilité ( $k_d$ ) et coefficients  $\sigma$  de Hammett des substituants [8] était plausible. Avec les peroxydes de benzoyle substitués, une telle corrélation ne peut être envisagée comme le montre le graphique (Fig. 3) représentant les variations de  $\log(k_d)_\Sigma / (k_d)_H$  en fonction de  $2\sigma$  (deux groupes  $\Sigma$  par molécule). Nous ne voyons pas quelle interprétation donner au fait que la stabilisation par les groupes électroattracteurs est nettement inférieure à ce qui pourrait être attendu mais il convient de signaler que d'autres auteurs [9] ont constaté des phénomènes analogues lors d'études de décomposition dans l'acétophénone.

En ce qui concerne la position des peroxydes de benzoyle dans l'échelle des stabilités des amorceurs radicalaires, nous pouvons nous référer aux résultats obtenus pour la thermolyse du peroxyde 1 dans le PDB [1]; la valeur de  $\Delta G_{80-120}^\ddagger$  était, en effet, la même ( $28,0 \pm 0,1$  kcal mole<sup>-1</sup>) que celle que nous trouvons dans la propiophénone.

## CONCLUSIONS

En solution dans la propiophénone, les peroxydes *p,p'*-diméthoxylé, *p,p'*-diméthylé et *p,p'*-dichloré se décomposent, sous l'action de la chaleur,

par homolyse de la liaison peroxydique. Il en va de même pour le peroxyde de benzoyle lui-même et le dérivé *p,p'*-dinitré aux basses concentrations. Pour des concentrations plus élevées, on constate que les processus sont accélérés par des phénomènes secondaires, décomposition induite par des radicaux libres pour le peroxyde non substitué, phénomène d'autocatalyse pour le peroxyde dinitré. Précisons que la force de l'acide *p*-nitrobenzoïque, très supérieure à celle des autres acides benzoïques substitués, explique que le processus autocatalytique n'intervienne que pour le dérivé nitré.

Pour ce qui est de l'ordre de stabilité des différents peroxydes, on constate qu'il est en accord avec l'influence, électroattractrice ou électrorépulsive des substituants, mais il n'apparaît pas possible, peut être en raison de l'influence de la polarité du solvant, d'établir une corrélation du type Hammett entre les paramètres caractéristiques de cette stabilité et ceux caractéristiques des effets électroniques.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les peroxydes de benzoyle *p,p'*-disubstitués **1a**, **1b**, **1c**, **1d** ont été préparés selon la méthode de Price et Krebs [10]; le peroxyde de benzoyle **1** est un produit commercial.

Le benzène **2**, l'anisole **2a**, le toluène **2b**, le chlorobenzène **2c** et le nitrobenzène **2d** ainsi que le benzoate de phényle **4**, le diphényle **5** et le déhydrodimère de la propiophénone **7** ont été identifiés et dosés par chromatographie en phase vapeur.

Les acides benzoïque **3** et benzoïques *p*-substitués **3a**, **3b**, **3c**, **3d**, identifiés par spectrométrie de RMN <sup>1</sup>H [11] ainsi que d'après leurs températures de fusion, ont été dosés par acidimétrie.

Les cétones **6** et **6a**, **6b**, **6c**, **6d** ont été dosées par chromatographie en phase vapeur après avoir été identifiées en spectrométrie de masse (ionisation chimique avec NH<sub>3</sub>) couplée à la chromatographie en phase vapeur.

En ce qui concerne les études AMD, elles ont été réalisées sur un microcalorimètre à flux différentiel associé à un correcteur d'inertie [12] suivant la technique que nous avons déjà décrite [1 et références citées].

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.P. Bop, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 43 (1981) 339.
- 2 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 83.
- 3 A.V. Tobolsky et R.B. Mesrobian, *Organic Peroxides*, Interscience, New York, 1954, p. 86 et références citées.

- 4 N. Émanuel et D. Knorre, *Cinétique Chimique*, Trad. Française, Editions Mir, Moscou, 1975, (a) p. 247, (b) p. 318.
- 5 P.D. Bartlett et J.E. Leffler, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3030.
- 6 R. Hiatt, dans D. Swern (Ed.), *Organic Peroxides*, Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 826 et références citées.
- 7 J.J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 215 et références citées.
- 8 J. Shorter, dans P.W. Atkins, J.S.E. Holker et A.K. Holliday (Eds.), *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1973, p. 105.
- 9 A.T. Blomquist et A.J. Buselli, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3383.
- 10 C.C. Price et E. Krebs, *Org. Synth.*, 23 (1943) 65.
- 11 C.J. Pouchet et J.R. Campbell, *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Vol. VI, 1974, pp. 148, 149, 152.
- 12 Appareillage "Thermanalyse", 49 rue de la République, 38430 Moirans, France.