

DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR MICROCALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE. VII. THERMOLYSES DE PERBENZOATES DE *t*-BUTYLE *p*-SUBSTITUÉS. INFLUENCE DES SUBSTITUANTS

C. FILLIATRE, B. MAILLARD et J.J. VILLENAVE

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence-Cédex (France)

(Reçu le 2 janvier 1980)

ABSTRACT

Kinetic studies performed by differential scanning microcalorimetry show that the stability of *t*-butyl *p*-substituted peroxybenzoates is slightly influenced by the electronic effects of substituents. No simple correlation is found between $\ln k_f$ and σ .

RESUME

Des études cinétiques, par analyse microcalorimétrique différentielle, réalisées dans des conditions non isothermes, confirment que la stabilité thermique des perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués est légèrement influencée par les substituants (renforcement par les attracteurs d'électrons, affaiblissement par les donneurs d'électrons). Dans les conditions adoptées, il ne paraît cependant pas exister de relation simple entre stabilité et effets électroniques.

INTRODUCTION

L'influence de substituants portés par le cycle aromatique sur la stabilité thermique des peroxydes de benzoyle a fait l'objet d'études assez nombreuses [1]. Il n'existe, par contre, que très peu de travaux dans le cas des perbenzoates de *t*-butyle (1d); seuls, ceux de Blomquist et Berstein [2] correspondent à une comparaison, très complète, de l'intervention des groupements méthoxyle, méthyle, chloro et nitro situés en position *para*. Les difficultés rencontrées lors du dosage des peresters, par iodométrie [3], sont parmi les raisons qui peuvent être invoquées pour expliquer le manque apparent d'intérêt envers ces composés.

Nous avons pensé que l'analyse microcalorimétrique différentielle en programmation linéaire de température (AMD) pouvait permettre d'étudier les cinétiques de décomposition en s'affranchissant des difficultés expérimentales. Nous avons cherché à évaluer, par cette technique, la stabilité thermique de perbenzoates de *t*-butyle (1) substitués en *para* par les groupements

méthoxyle (a), *t*-butyle (b), méthyle (c), fluoro (e), chloro (f), bromo (g), carboxyle (h), méthoxycarbonyle (i), acétyle (j), cyano (k) et nitro (l). Nous décrirons, dans ce mémoire, les résultats que nous avons obtenus.

ETUDE EXPERIMENTALE

Obtention des perbenzoates de t-butyle substitués

Le perbenzoate de *t*-butyle (1d) est un produit commercial tandis que la plupart de ses dérivés substitués ont déjà été décrits (1a, c, f, l [2]; 1h, i [4a,b]; 1g [5], 1b, e, k [6]). Nous avons préparé des composés présentant des constantes physiques analogues à celles données dans les mémoires cités en référence. A notre connaissance, le perester portant le substituant acétyle (1j) n'a fait l'objet, jusqu'ici, d'aucune description. Nous l'avons préparé, à partir de l'acide *p*-acétyl-benzoïque, suivant une méthode faisant appel au *N,N'*-carbonyldiimidazole [7]. Il présente les caractéristiques suivantes:

solide blanc cristallisé $F = 48^\circ$;

RMN (solvant CCl_4 , δ ppm par rapport au TMS): 1,38 (s), 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 2,59 (s), 3 H, $\text{CH}_3\text{—C}(\text{O})\text{—}$; 7,91 (s), 4 H, noyau aromatique;

analyse élémentaire pour $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$, $M = 236$: calculé (%)C 66,10, H 6,78; trouvé (%)C 65,97, H 6,81.

Produits de thermolyse des perbenzoates de t-butyle

Nous avons effectué l'analyse qualitative et quantitative des produits obtenus au cours de thermolyses en solution des différents peresters dans le but de nous assurer que les déterminations cinétiques par AMD ne conduiraient pas à des résultats erronés [8—10]. L'étude "chimique" a été réalisée en deux phases.

Dans un premier temps, nous avons essayé de prévoir toutes les évolutions que peuvent subir les radicaux libres issus de la thermolyse. La Fig. 1 indique les produits que l'on peut attendre de ces évolutions.

Dans un second temps, nous avons dosé les produits obtenus lors de thermolyses des différents peresters en solution, à des concentrations de l'ordre de 0,1 M, dans le phtalate de di-*n*-butyle (solvant et concentrations adoptés en AMD). Les décompositions ont été menées, en isotherme, à trois températures choisies au début, au milieu et à la fin des plages couvertes en AMD. Expérimentalement, l'étude a été menée en immergeant des ampoules de verre scellées contenant 1 cm³ de solution dans des bains maintenus aux températures choisies pendant des temps suffisants pour que les décompositions soient totales; après refroidissement, les dosages ont été effectués suivant des méthodes chimiques (acidimétrie) ou physico-chimiques (chromatographie en phase vapeur quantitative; méthode des ajouts).

Dans les Tableaux 1 et 2, nous avons résumé les résultats que nous avons obtenus. En tenant compte des incertitudes, assez faibles sur les analyses chromatographiques mais plus importantes sur les dosages acidimétriques, les Tableaux 1 et 2 font apparaître des bilans voisins de 100% en *t*-butanol (5)

TABLEAU 2

Produits de thermolyse ^a des peresters 1 f - l

Σ	T (°C)	[5]	[6]	[5]/[6]	[7]	[8]	[7]/[8]
Cl	125	0,062	0,035	63/37	0,060	0,045	57/43
	140	0,053	0,043	55/45	0,045	0,060	43/57
	155	0,046	0,050	48/52	0,033	0,070	32/68
Br	125	0,063	0,035	64/36	0,070	0,037	65/35
	140	0,055	0,041	57/43	0,060	0,045	57/43
	155	0,046	0,048	49/51	0,052	0,052	50/50
C(O)OH	125	0,063	0,034	65/35			63/37 ^b
	140	0,052	0,043	55/45			60/40 ^b
	155	0,038	0,057	40/60			58/42 ^b
C(O)OCH ₃	120	0,069	0,030	70/30	0,074	0,040	65/35
	140	0,056	0,040	58/42	0,068	0,047	59/41
	160	0,038	0,057	40/60	0,070	0,050	58/42
C(O)CH ₃	125	0,062	0,036	63/37	0,064	0,041	61/39
	140	0,053	0,043	55/45	0,045	0,054	46/54
	155	0,040	0,055	42/58	0,040	0,063	39/61
CN	125	0,065	0,041	61/39	0,064	0,040	62/38
	140	0,056	0,046	55/45	0,053	0,042	56/44
	155	0,044	0,057	44/56	0,038	0,055	41/59
NO ₂	125	0,064	0,033	66/34		0,022	
	140	0,058	0,039	60/40		0,020	
	155	0,051	0,043	54/46		0,018	

^a Les concentrations sont données pour une concentration initiale en perester égale à 0,1 M.

^b Proportions déterminées à partir du dosage simultané du diacide et de l'acide.

et acétone (6) ainsi qu'en acide benzoïque *p*-substitué (7) et benzène substitué (8). On peut en conclure que le processus de scission homolytique de la liaison peroxydique puis les évolutions des radicaux uniquement suivant les voies a ou b sont pratiquement seuls à intervenir. D'autres réactions, telles que la décomposition induite, ne se manifestent pas de façon appréciable.

Les Tableaux 1 et 2 montrent que les pourcentages relatifs des produits obtenus ne dépendent pas beaucoup de la température. Les proportions respectives des deux types d'évolution des radicaux (voies a et b) varient donc peu dans le domaine de température exploré en AMD. On peut alors admettre que le coefficient de proportionnalité entre la chaleur dégagée dans l'unité de temps et le nombre de molécules décomposées dans cette unité de temps reste le même pendant toute la durée de l'analyse calorimétrique. A l'appui de cette hypothèse, il convient également de noter que, pour les radicaux 2 et 3, les bilans énergétiques jusqu'à la formation des radicaux secondaires issus du solvant (S·) sont très voisins quelle que soit la voie d'évolution suivie.

Voie a: établissement d'une liaison OH (≈ 105 kcal mole⁻¹), rupture d'une liaison CH du solvant.

TABLEAU 3
 k_r recalculées et $\Delta G^{\ddagger a, b, c}$ de la thermolyse des peresters 1

Σ	100°C		110°C		120°C		130°C		140°C	
	$k_r \cdot 10^5$	ΔG^\ddagger	$k_r \cdot 10^5$	ΔG^\ddagger	$k_r \cdot 10^4$	ΔG^\ddagger	$k_r \cdot 10^4$	ΔG^\ddagger	$k_r \cdot 10^4$	ΔG^\ddagger
CH ₃ O	1,76	30,1	5,3	30,1	1,58	30,1	4,3	30,1	11,1	30,1
(CH ₃) ₃ C	1,21	30,4	3,8	30,4	1,07	30,4	3,0	30,4	7,9	30,3
CH ₃	1,19	30,4	3,8	30,4	1,11	30,4	3,2	30,3	8,6	30,2
H	1,04	30,5	3,3	30,5	1,00	30,4	2,9	30,4	7,8	30,3
F	0,92	30,6	2,9	30,6	0,88	30,5	2,5	30,5	6,7	30,5
Cl	0,66	30,9	2,2	30,8	0,69	30,7	2,0	30,7	5,5	30,6
Br	0,56	31,0	1,89	30,9	0,61	30,8	1,84	30,7	5,2	30,7
C(O)OH	0,46	31,1	1,55	31,1	0,52	31,0	1,55	30,9	4,4	30,8
C(O)OCH ₃	0,78	30,8	2,4	30,8	0,67	30,8	1,86	30,7	5,0	30,7
C(O)CH ₃	0,55	31,0	1,80	30,9	0,57	30,9	1,66	30,8	4,6	30,8
CN	0,36	31,3	1,32	31,2	0,47	31,0	1,52	30,8	4,6	30,7
NO ₂	0,50	31,1	1,70	31,0	0,52	30,9	1,64	30,8	4,9	30,7

^a Constantes de vitesse k_r en sec^{-1} (réactions du premier ordre).

^b Enthalpies libres d'activation ΔG^\ddagger (kcal mole^{-1}) liées à k_r et T' par $k_r = kT/h \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$; k , h et R : constantes de Boltzmann, Planck et du gaz parfait.

^c L'incertitude sur les k_r est évaluée, expérimentalement, à $\pm 5\%$. La précision sur ΔG^\ddagger est alors meilleure que $\pm 0,1$ kcal mole^{-1} [12].

TABLEAU 4

Paramètres d'activation ^a de la thermolyse des peresters 1

Σ	E_a^b (kcal mole ⁻¹)	$\ln Z^b$	ΔH^\ddagger^b (kcal mole ⁻¹)	ΔS^\ddagger^b (cal mole ⁻¹ K ⁻¹)
a CH ₃ O	31,4 ± 0,5	31,4 ± 0,7	30,6 ± 0,4	+1,4 ± 1,3
b (CH ₃) ₃ C	32,2 ± 0,7	32,1 ± 0,8	31,4 ± 0,7	+2,7 ± 1,6
c CH ₃	33,1 ± 0,4	33,3 ± 0,5	32,3 ± 0,4	+5,0 ± 1,0
d H	33,2 ± 0,4	33,3 ± 0,4	32,4 ± 0,4	+5,1 ± 0,9
e F	32,7 ± 0,6	32,5 ± 0,7	31,9 ± 0,6	+3,4 ± 1,4
f Cl	33,7 ± 0,4	33,9 ± 0,5	33,1 ± 0,4	+6,1 ± 1,0
g Br	34,7 ± 0,4	34,7 ± 0,5	33,9 ± 0,4	+7,8 ± 1,1
h C(O) OH	34,7 ± 0,5	34,5 ± 0,6	33,9 ± 0,5	+7,4 ± 1,2
i C(O) OCH ₃	32,3 ± 0,6	31,8 ± 0,7	31,6 ± 0,6	+2,1 ± 1,5
j C(O) CH ₃	33,9 ± 0,4	33,6 ± 0,5	33,1 ± 0,4	+5,6 ± 1,0
k CN	36,7 ± 0,6	37,0 ± 0,8	36,0 ± 0,7	+12,6 ± 1,6
l NO ₂	36,0 ± 0,7	36,3 ± 0,8	35,2 ± 0,7	+11,0 ± 1,7

^a Dans la relation d'Arrhénius $k_r = Z \exp(-E_a/RT)$, on fait l'hypothèse que l'énergie d'activation E_a et le facteur préexponentiel Z ne varient pas avec la température. Dans la relation d'Eyring $k_r = kT/h \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R)$, l'enthalpie et l'entropie d'activation dépendent de T . Toutefois, sur 40°, les variations ne dépassent pas, respectivement, 0,2 kcal mole⁻¹ et 0,3 cal mole⁻¹ K⁻¹ pour les peresters étudiés. Nous indiquons donc une valeur moyenne.

^b La détermination des incertitudes a été détaillée dans un mémoire antérieur [12].

Voie b: établissement d'une liaison CH de CH₃ (≈100 kcal mole⁻¹), scission en β du radical (≈-2 kcal mole⁻¹ [11], rupture d'une liaison CH du solvant.

L'étude chimique montre ainsi que la cinétique de décomposition thermique des perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués en solution dans le phtalate de di-*n*-butyle peut être étudiée par AMD.

Stabilité des perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués

Nous avons déterminé les paramètres cinétiques des diverses décompositions suivant le protocole déjà décrit [8-10]. A partir des valeurs des constantes de vitesse (k_r) à différentes températures, nous avons également calculé [12] les paramètres d'activation des thermolyses.

Pour ne pas multiplier les Tableaux de données numériques, nous avons décidé de ne pas rapporter les paramètres cinétiques expérimentaux. Dans les Tableaux 3 et 4, nous avons simplement précisé, les paramètres d'activation de chaque composé ainsi que les constantes de vitesse calculées, pour quelques températures, à partir de E_a et $\ln Z$ (dans le Tableau 3 les ΔG^\ddagger correspondent aux k_r recalculées).

ANALYSE DES RESULTATS DES ETUDES CINETIQUES

Stabilité thermique

Pour caractériser la stabilité des composés à température donnée, on peut utiliser aussi bien la constante de vitesse que l'enthalpie libre d'activation. Le second paramètre est cependant plus commode et, dans le cas de dérivés azoïques [13,14], nous avons pu proposer de donner une seule valeur de ΔG^\ddagger comme mesure de la stabilité dans un domaine de température plus ou moins important. Le Tableau 3 montre que, pour les perbenzoates que nous avons étudiés, ΔG^\ddagger à $\pm 0,1$ kcal mole⁻¹ peut évaluer la stabilité dans un domaine de température s'étendant, suivant les composés, jusqu'à 40°C.

Si l'on compare les valeurs de ΔG^\ddagger (ou k_r) à température donnée, on constate, dans le Tableau 3, que les perbenzoates *p*-substitués par des groupements donneurs d'électrons (1a-c) sont moins stables que leur homologue non substitué (1d). C'est le contraire qui se produit dans le cas des substituants donneurs d'électrons (1e-1). Ce résultat est analogue à celui obtenu par d'autres auteurs [2] mais, contrairement à ce qui a été décrit, il ne semble pas possible d'établir un classement indiscutable des composés suivant k_r ou ΔG^\ddagger . Ceci est surtout sensible dans le cas des perbenzoates substitués par des groupes attracteurs d'électrons; les valeurs obtenues à une même température sont très voisines et, de plus, l'ordre dans lequel elles se classent varie avec la température.

Le Tableau 4 permet de confirmer des constatations que nous avons effectuées dans le cas d'azo-nitriles [13,14] en ce qui concerne l'énergie ou l'enthalpie d'activation ($E_a = \Delta H^\ddagger + RT$). Ni l'une ni l'autre ne peut être prise comme caractéristique de la stabilité puisqu'on se rend compte que leurs valeurs respectives, pour les divers peresters, ne correspondent pas à celles de k_r ou ΔG^\ddagger . Il en est de même en ce qui concerne l'entropie d'activation ΔS^\ddagger dont les variations ne semblent obéir à aucune systématique. On peut toutefois remarquer que toutes les valeurs trouvées sont positives et que leur classement est pratiquement le même que celui des valeurs de ΔH^\ddagger .

Essais de corrélation entre stabilité et effets électroniques des substituants

Au cours de leur étude, Blomquist et Berstein [2] ont trouvé une relation linéaire entre les $\ln k_r$ et les coefficients σ de Hammett des substituants. Nous avons cherché une relation du même type en traçant les courbes décrivant les variations de $\ln k_r$ (constantes recalculées, Tableau 3) en fonction des valeurs de σ [15a,16] des différents substituants à plusieurs températures (100, 110, 120, 130 et 140°C). Disposant, pour 130 et 140°C, d'un nombre élevé de données numériques (trois séries de déterminations pour chacun des 12 composés), nous avons également effectué, à ces températures, des régressions linéaires de $\ln k_r$ (valeurs expérimentales) par rapport à σ . Nous avons obtenu les résultats rapportés dans la Fig. 2 et le Tableau 5. Dans la Fig. 2, l'incertitude sur $\ln k_r$ est prise égale à $\pm 0,05$ (reproductibilité sur les valeurs expérimentales de k_r de l'ordre de $\pm 5\%$ et l'incertitude sur σ égale à $\pm 0,025$ [2]).

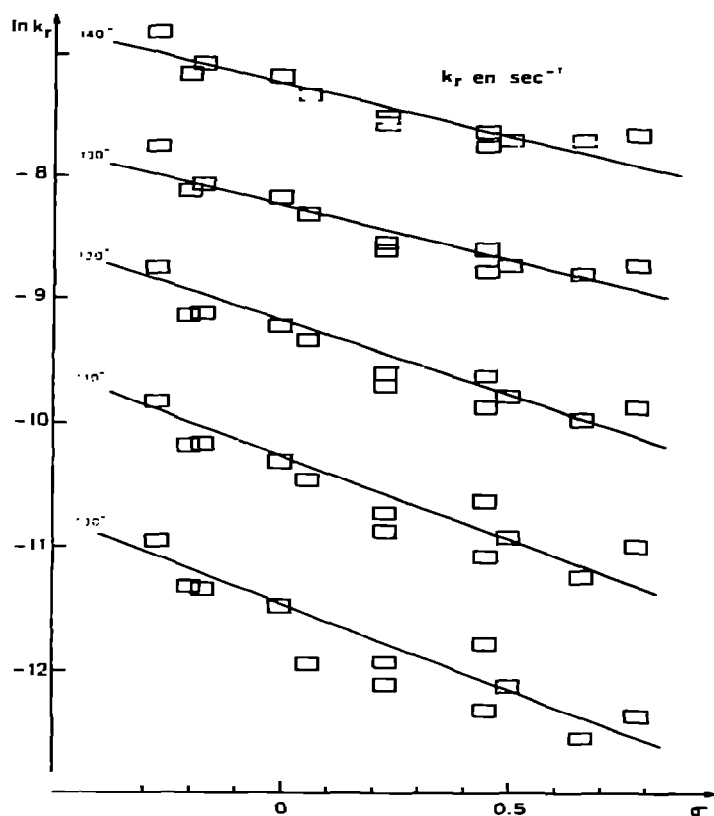


Fig. 2. $\ln k_r = f(\sigma)$ pour les peresters 1 en solution dans le phtalate de di-*n*-butyle.

Dans le Tableau 5, nous avons indiqué les valeurs trouvées pour la pente de la droite de régression (ρ de la relation $\ln k_r = \rho\sigma + \ln k_{r_0}$), l'écart type sur cette pente et l'incertitude correspondante (calculée suivant une méthode analogue à [12]). Nous avons également précisé l'ordonnée à l'origine de la droite de régression soit $\ln k_{r_0}$ (correspondant au perbenzoate de *t*-butyle 1d). Enfin, nous avons donné le coefficient r de corrélation de $\ln k_r$ et σ (considérées alors comme des variables éventuellement indépendantes).

La Fig. 2 aussi bien que le Tableau 5 montrent qu'il ne semble pas exister de relation linéaire entre les paramètres cinétiques que nous avons trouvés et

TABLEAU 5

Relation entre $\ln k_r$ ^a et σ à 130 et 140°C (régression linéaire)

Température	Pente ρ	Écart type sur ρ	$\delta\rho$	$\ln k_{r_0}$	r
130°C	-0,88	0,06	±0,16	-8,23	0,93
140°C	-0,78	0,06	±0,18	-7,22	0,90

^a Pour k_r en sec^{-1} .

les σ de Hammett des substituants (les valeurs inférieures à 0,95 pour r sont considérées comme l'indice d'une mauvaise corrélation [15b]). L'effet de stabilisation des groupes fortement attracteurs d'électrons (CN, NO₂) est, en particulier, inférieur à ce que l'on aurait pu attendre.

Les essais n'ayant pas été réalisés dans les conditions comparables, il ne nous semble pas possible de tirer ici des conclusions sur la divergence entre nos constatations et celles de Blomquist et Berstein [2]. Il nous paraît, par contre, clair qu'une grande prudence soit nécessaire avant d'affirmer ou de nier l'existence d'une relation simple entre stabilité et paramètres caractéristiques des influences électroniques des substituants. On constate, en effet, que les différences entre les k_T ou les ΔG^\ddagger de deux peresters voisins sont du même ordre de grandeur que l'incertitude évaluée d'après la reproductibilité des valeurs de k_T observée en effectuant plusieurs analyses dans les mêmes conditions.

CONCLUSIONS

L'étude chimique de la décomposition de perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués en solution dans le phtalate de di-*n*-butyle nous a montré que le déroulement du processus, en particulier les évolutions des radicaux libres, est peu affecté par la température. On peut alors accorder une certaine confiance aux résultats d'études cinétiques réalisées par analyse microcalorimétrique différentielle.

Avec douze peresters, l'AMD nous a permis de confirmer que le substituant exerce une influence, assez faible, sur la stabilité thermique; s'il est attracteur d'électrons, il y a stabilisation et s'il est donneur d'électrons, il y a déstabilisation. Dans les conditions où nous avons opéré, nous n'avons toutefois pas observé l'existence d'une relation linéaire entre la stabilité et les paramètres de Hammett habituellement retenus pour évaluer les influences électroniques des substituants.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Hiatt, dans D. Swern (Ed.), *Organic Peroxides*, Vol. II, Wiley Interscience, New York, 1971, p. 826 et références citées.
- 2 A.T. Blomquist et I.A. Berstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5546.
- 3 S. Silbert et D. Swern, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 385.
- 4 (a) A. Ladousse, F. Blavin, Y. Ducasse, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Makromol. Chem.*, 181 (1980) 891.
(b) A. Ladousse, B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Makromol. Chem.*, 181 (1980) 903.
- 5 R. Hecht et Ch. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 1281.
- 6 K. Hervig, P. Lorenz et Ch. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1421.
- 7 L.A. Singer, dans D. Swern (Ed.), *Organic Peroxides*, Vol I, Wiley Interscience, New York, 1970, p. 267 et références citées.
- 8 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 83.
- 9 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 93.
- 10 J.J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard et M.J. Bourgeois, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 103.

- 11 J.K. Kochi, dans J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Vol. II, Wiley Interscience, New York, 1973, p. 683.
- 12 J.J. Villenave, C. Gardrat, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 363.
- 13 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 99.
- 14 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 107.
- 15 (a) J. Shorter, dans P.W. Atkins, J.S.E. Holker et A.K. Holliday (Eds.), *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Oxford Chemistry Series, Clarendon Press, Oxford, 1973, p. 9 et références citées.
(b) J. Shorter, dans P.W. Atkins, J.S.E. Holker et A.K. Holliday (Eds.), *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Oxford Chemistry Series, Clarendon Press, Oxford, 1973, p. 105 et références citées.
- 16 D.H. McDaniel et H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 420.