

**DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR MICROCALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE. IX. THERMOLYSES DE PERBENZOATES DE *t*-BUTYLE *p*-SUBSTITUÉS. PARAMÈTRES CINÉTIQUES ET D'ACTIVATION**

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

*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 and activation parameters of thermolysis in several solvents are compared. The free activation enthalpy is taken as a specific characteristic of the thermal stability; it is then applied to "evaluate" the influence of aromatic ring substituents. A symbatic variation in the case of the activation energy and the pre-exponential factor of the Arrhenius relation as well as in that of the activation enthalpy and entropy are found. The significance of the corresponding kinetic compensation effect is discussed as well as that of the isokinetic temperature of the thermolysis of *p*-substituted peroxybenzoates.

**RESUME**

Les paramètres cinétiques et d'activation de la thermolyse dans plusieurs solvants sont comparés. L'enthalpie libre d'activation, déterminée expérimentalement avec une grande précision, peut être prise comme caractéristique de la stabilité thermique; elle sert alors à "évaluer" l'influence des substituants du noyau aromatique. L'énergie d'activation et le facteur préexponentiel de la relation d'Arrhenius de même que l'enthalpie et l'entropie d'activation ont des variations parallèles qui font penser qu'il se produit une "compensation cinétique". La signification de cet effet est discutée de même que celle d'une température isocinétique de thermolyse des perbenzoates *p*-substitués.

**INTRODUCTION**

Lors d'une étude de la thermolyse de l'azo-bis-isobutyronitrile en solution [1], nous avons remarqué l'intérêt que présente l'enthalpie libre d'activation ( $\Delta G^\ddagger$  à température donnée) pour caractériser la stabilité. Avec d'autres azonitriles, nous avons confirmé que  $\Delta G^\ddagger$ , obtenue avec une grande précision, ne dépendait pas du solvant et donc, pouvait constituer une caractéristique intrinsèque des composés de cette série [2].

Les perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués (1) peuvent être pris comme modèles pour examiner si la particularité précédente de  $\Delta G^\ddagger$  peut être étendue aux peresters. En effet, dans deux mémoires précédents, nous avons rapporté les résultats de la décomposition dans le phtalate de di-*n*-butyle [3] et dans l'éther de diphényle [4] de cinq d'entre eux le perbenzoate de

*t*-butyle (1c) et ses dérivés *p*-substitués nitro-(1a), chloro-(1b), méthyl-(1d) et méthoxy-(1e). Pour les divers composés nous avons constaté, quelle que soit la température, que les  $\Delta G^\ddagger$  sont pratiquement les mêmes dans les deux solvants (les écarts sont au plus égaux à 0,2 kcal mole<sup>-1</sup>).

Pour disposer d'une quantité plus importante de données expérimentales, nous avons entrepris l'étude par analyse microcalorimétrique en programmation de température (AMD) de la cinétique de décomposition thermique des peresters 1a—e dans deux autres solvants, le tri-isopropylbenzène et l'adipate de di-*n*-octyle. Rappelons qu'en AMD, le choix des milieux réactionnels se trouve limité par la nécessité de disposer de solvants dont la tension de vapeur reste faible même aux températures élevées (200°C) qui peuvent être atteintes en fin d'analyse. Les quatre solvants choisis représentent néanmoins une gamme assez vaste (présence ou absence d'un noyau aromatique, présence ou non d'hydrogènes labiles, . . .).

Après avoir décrit les résultats des nouvelles études cinétiques, nous essaierons, dans ce mémoire, de tirer quelques conclusions générales de la comparaison de l'ensemble des paramètres cinétiques et d'activation obtenus.

#### ETUDE "CHIMIQUE" DE LA THERMOLYSE DES PERESTERS 1 EN SOLUTION DANS LE TRI-ISOPROPYLBENZENE ET L'ADIPATE DE DI-*n*-OCTYLE

Dans les mémoires précédents [3,4], nous avons précisé comment l'étude des produits formés lors de décompositions effectuées en isotherme à plusieurs températures permet de vérifier que la chaleur de réaction dans l'unité de temps est bien proportionnelle au nombre de molécules de perester décomposées dans cette unité de temps. Les analyses effectuées montrent, comme pour le phtalate de di-*n*-butyle et l'éther de diphényle, que les études cinétiques par AMD peuvent être effectuées quand le tri-isopropylbenzène ou l'adipate de di-*n*-octyle sont utilisés comme solvants \*.

#### *Chaleur totale de réaction*

Dans un mémoire préliminaire [5], nous avons déjà discuté de la signification de l'aire totale sous-tendue par la courbe d'analyse thermique. Comme cette chaleur totale, somme des enthalpies des diverses réactions qui constituent le processus global, dépend des évolutions des radicaux libres, la comparaison des valeurs obtenues, pour un même perester, dans les divers solvants pourrait apporter des renseignements sur ces évolutions.

Dans le Tableau 1, nous avons rassemblé les valeurs des enthalpies molaires ( $\Delta H$ ) déterminées en même temps que les paramètres cinétiques [6]. Le signe — devant les  $\Delta H$  rappelle que tous les processus sont globalement exothermiques; l'incertitude indiquée est basée sur la reproductibilité des différentes déterminations.

---

\* Nous n'avons pas donné les Tableaux des résultats des analyses, ceux-ci n'offrant aucun intérêt particulier.

TABLEAU 1

Enthalpies globales ( $\Delta H$ )<sup>a</sup> de la thermolyse des peresters 1 dans divers solvants

Perester	Solvant			
	PDB <sup>b</sup>	EDP <sup>b</sup>	TIB <sup>b</sup>	ADO <sup>b</sup>
a (NO <sub>2</sub> )	-82 ± 5	-72 ± 5	-75 ± 5	-72 ± 5
b (Cl)	-74 ± 3	-68 ± 3	-68 ± 3	-68 ± 2
c (H)	-76 ± 3	-62 ± 5	-67 ± 3	-68 ± 3
d (CH <sub>3</sub> )	-75 ± 4	-62 ± 4	-68 ± 4	-68 ± 3
e (CH <sub>3</sub> O)	-75 ± 5	-65 ± 5	-65 ± 3	-69 ± 3

<sup>a</sup>  $\Delta H$  en kcal mole<sup>-1</sup>.<sup>b</sup> PDB: phtalate de di-*n*-butyle; EDP, éther de diphényle; TIB, tri-isopropylbenzène; ADO, adipate de di-*n*-octyle.

Le Tableau 1 montre qu'aux incertitudes près, quel que soit le perester envisagé,  $\Delta H$  reste pratiquement la même dans les quatre solvants alors que l'on sait que les mécanismes de réaction ne sont pas identiques. Il est évident que le fait que le coefficient de proportionnalité global ( $\Delta H$ ) entre  $dH/dt$  et  $dn/dt$  ne dépende pas du solvant ne suffit pas à prouver que le coefficient de proportionnalité instantané soit le même dans tout le domaine de température exploré en AMD. C'est, cependant, un argument en faveur de cette hypothèse qui peut être ajouté à ceux qu'apporte l'étude chimique.

#### ETUDES CINÉTIQUES PAR AMD

Nous avons effectué ces études dans le cas du tri-isopropylbenzène et de l'adipate de di-*n*-octyle de la même manière que dans celui des autres solvants [3]. Pour ne pas accumuler les Tableaux de valeurs numériques, nous n'avons pas donné les paramètres cinétiques expérimentaux. Il faut, cependant, noter à leur propos que l'incertitude expérimentale peut être évaluée à ±5% d'après la reproductibilité des résultats enregistrés lors de plusieurs études.

Pour comparer les résultats obtenus dans les différents solvants, nous avons rassemblé, dans le Tableau 2, les énergies d'activation ( $E_a$ ) et les facteurs préexponentiels (en fait  $\ln Z$ ) des thermolyses des peresters 1 dans ces solvants.

Les Tableaux 3, 4, 5, 6 et 7 relatifs, respectivement, aux perbenzoates 1a, b, c, d et e, regroupent, à plusieurs températures et pour les divers solvants, les valeurs des paramètres d'activation, enthalpie ( $\Delta H^\ddagger$ ), entropie ( $\Delta S^\ddagger$ ) et enthalpie libre ( $\Delta G^\ddagger$ ) ainsi que celles des constantes de vitesse recalculées à partir des paramètres d'activation.

L'ensemble des évaluations de  $E_a$ ,  $\ln Z$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$  avec leurs incertitudes,  $\Delta G^\ddagger$  et  $k_r$  ont été effectuées suivant la méthode que nous avons déjà décrite [6].

TABLEAU 2

Paramètres de la relation d'Arrhenius <sup>a</sup> pour la thermolyse des peresters 1 dans les divers solvants

Perester		Solvant			
		PDB <sup>b</sup>	EDP <sup>b</sup>	TIB <sup>b</sup>	ADO <sup>b</sup>
1a (NO <sub>2</sub> )	$E_a$	36,0 ± 0,7	36,6 ± 0,6	36,5 ± 0,5	36,4 ± 0,5
	ln Z	36,3 ± 0,8	36,8 ± 0,8	36,9 ± 0,6	36,6 ± 0,6
1b (Cl)	$E_a$	33,9 ± 0,4	35,7 ± 0,7	34,7 ± 0,5	34,1 ± 0,4
	ln Z	33,8 ± 0,5	36,1 ± 0,9	34,8 ± 0,7	34,1 ± 0,5
1c (H)	$E_a$	33,2 ± 0,4	35,1 ± 0,5	34,0 ± 0,5	32,7 ± 0,4
	ln Z	33,3 ± 0,4	35,6 ± 0,6	34,3 ± 0,7	32,6 ± 0,5
1d (CH <sub>3</sub> )	$E_a$	33,1 ± 0,4	34,4 ± 0,6	33,2 ± 0,4	32,8 ± 0,4
	ln Z	33,3 ± 0,5	35,0 ± 0,7	33,6 ± 0,4	33,0 ± 0,5
1e (CH <sub>3</sub> O)	$E_a$	31,4 ± 0,5	33,4 ± 0,4	33,0 ± 0,6	32,6 ± 0,5
	ln Z	31,4 ± 0,7	34,1 ± 0,6	33,6 ± 0,8	33,0 ± 0,6

<sup>a</sup>  $E_a$  (kcal mole<sup>-1</sup>) et ln Z.

<sup>b</sup> Les initiales ont la même signification que dans le Tableau 1.

TABLEAU 3

Paramètres cinétiques <sup>a</sup> et d'activation <sup>b</sup> de la thermolyse du *p*-nitroperbenzoate de *t*-butyle (1a) dans divers solvants

$\theta$ (°C)		Solvant			
		PDB <sup>c</sup>	EDP <sup>c</sup>	TIB <sup>c</sup>	ADO <sup>c</sup>
100	$\Delta H^\ddagger$	35,3 ± 0,7	35,9 ± 0,6	35,8 ± 0,5	35,7 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+11,1 ± 1,7	+12,1 ± 1,5	+12,3 ± 1,2	+11,7 ± 1,2
	$k_r$	0,050	0,035	0,044	0,038
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	31,1	31,3	31,2	31,3
110	$\Delta H^\ddagger$	35,2 ± 0,7	35,8 ± 0,6	35,7 ± 0,5	35,6 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+11,1 ± 1,7	+12,1 ± 1,5	+12,3 ± 1,2	+11,7 ± 1,2
	$k_r$	0,170	0,128	0,161	0,136
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	31,0	31,2	31,0	31,2
120	$\Delta H^\ddagger$	35,2 ± 0,7	35,8 ± 0,6	35,7 ± 0,5	35,6 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+10,9 ± 1,7	+12,1 ± 1,5	+12,2 ± 1,2	+11,6 ± 1,2
	$k_r$	0,52	0,43	0,55	0,46
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,9	31,1	30,9	31,0
130	$\Delta H^\ddagger$	35,2 ± 0,7	35,8 ± 0,6	35,7 ± 0,5	35,6 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+10,9 ± 1,7	+12,1 ± 1,5	+12,1 ± 1,2	+11,6 ± 1,2
	$k_r$	1,64	1,36	1,75	1,45
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,8	31,0	30,8	30,9
140	$\Delta H^\ddagger$	35,2 ± 0,7	35,8 ± 0,6	35,7 ± 0,5	35,6 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+10,9 ± 1,7	+12,0 ± 1,5	+12,1 ± 1,2	+11,5 ± 1,2
	$k_r$	4,9	4,1	5,3	4,4
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,7	30,9	30,7	30,8

<sup>a</sup>  $k_r$  en 10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta G^\ddagger$  en kcal mole<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger$  en cal mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Les initiales ont la même signification que dans le Tableau 1.

<sup>d</sup>  $\delta\Delta G^\ddagger = \pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup>.

TABLEAU 4

Paramètres cinétiques <sup>a</sup> et d'activation <sup>b</sup> de la thermolyse du *p*-chloroperbenzoate de *t*-butyle (1b) dans divers solvants

$\theta$ (°C)		Solvant			
		PDB <sup>c</sup>	EDP <sup>c</sup>	TIB <sup>c</sup>	ADO <sup>c</sup>
100	$\Delta H^\ddagger$	33,2 ± 0,4	35,0 ± 0,7	34,0 ± 0,5	33,4 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+6,2 ± 0,9	+10,8 ± 1,7	+8,2 ± 1,3	+6,8 ± 1,0
	$k_r$	0,066	0,059	0,062	0,069
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,9	30,9	30,9	30,8
110	$\Delta H^\ddagger$	33,1 ± 0,4	34,9 ± 0,7	33,9 ± 0,5	33,3 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+6,1 ± 0,9	+10,7 ± 1,7	8,1 ± 1,3	+6,7 ± 1,0
	$k_r$	0,22	0,21	0,21	0,23
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,8	30,8	30,8	30,8
120	$\Delta H^\ddagger$	33,1 ± 0,4	34,9 ± 0,7	33,9 ± 0,5	33,3 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+6,1 ± 0,9	+10,7 ± 1,7	+8,1 ± 1,3	+6,7 ± 1,0
	$k_r$	0,67	0,67	0,73	0,72
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,7	30,7	30,7	30,7
130	$\Delta H^\ddagger$	33,1 ± 0,4	34,9 ± 0,7	33,9 ± 0,5	33,3 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+6,0 ± 0,9	+10,6 ± 1,7	+8,1 ± 1,3	+6,7 ± 1,0
	$k_r$	1,98	2,1	2,2	2,1
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,7	30,6	30,6	30,6
140	$\Delta H^\ddagger$	33,1 ± 0,4	34,9 ± 0,7	33,8 ± 0,5	33,3 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+6,0 ± 0,9	+10,6 ± 0,7	+8,1 ± 1,3	+6,6 ± 1,0
	$k_r$	5,5	6,2	6,3	6,0
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,6	30,5	30,5	30,5

<sup>a</sup>  $k_r$  en  $10^{-4}$  sec<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta G^\ddagger$  en kcal mole<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger$  en cal mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Les initiales ont la même signification que dans le Tableau 1.

<sup>d</sup>  $\delta \Delta G^\ddagger = \pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup>.

#### ANALYSE DES RESULTATS

Trois constatations peuvent être faites à partir des Tableaux 2—7:  
pour un même composé, à température donnée, l'enthalpie libre d'activation ( $\Delta G^\ddagger$ ) apparaît quasi indépendante du solvant;

pour chacun des peresters, les énergies d'activation ( $E_a$ ) dans les divers solvants sont, tantôt presque identiques, tantôt nettement distinctes; aucune systématique ne peut être dégagée de leurs variations;

l'enthalpie ( $\Delta H^\ddagger$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\ddagger$ ) d'activation dépendent du solvant mais, pour un même composé, leurs variations sont parallèles.

#### Enthalpie libre d'activation

Dans le cas de l'éther de diphenyle [4], nous sommes arrivés à la conclusion que des paramètres non maîtrisables étaient responsables d'une "incer-

TABLEAU 5

Paramètres cinétiques <sup>a</sup> et d'activation <sup>b</sup> de la thermolyse du perbenzoate de *t*-butyle (1c) dans divers solvants

$\theta$ (°C)		Solvant			
		PDB <sup>c</sup>	EDP <sup>c</sup>	TIB <sup>c</sup>	ADO <sup>c</sup>
100	$\Delta H^\ddagger$	32,5 ± 0,4	34,4 ± 0,5	33,3 ± 0,5	32,0 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+5,2 ± 0,9	+9,8 ± 1,2	+7,2 ± 1,4	+3,8 ± 0,9
	$k_r$	0,104	0,080	0,096	0,101
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,5	30,7	30,6	30,5
110	$\Delta H^\ddagger$	32,4 ± 0,4	34,3 ± 0,5	33,2 ± 0,5	31,9 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+5,1 ± 0,9	+9,7 ± 1,2	+7,1 ± 1,4	+3,7 ± 0,9
	$k_r$	0,33	0,28	0,32	0,32
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,5	30,6	30,5	30,5
120	$\Delta H^\ddagger$	32,4 ± 0,4	34,3 ± 0,5	33,2 ± 0,5	31,9 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+5,1 ± 0,9	+9,6 ± 1,2	+7,1 ± 1,4	+3,8 ± 0,9
	$k_r$	1,00	0,87	0,97	1,04
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,4	30,5	30,5	30,4
130	$\Delta H^\ddagger$	32,4 ± 0,4	34,3 ± 0,5	33,2 ± 0,5	31,9 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+5,0 ± 0,9	+9,6 ± 1,2	+7,1 ± 1,4	+3,7 ± 0,9
	$k_r$	2,9	2,6	2,8	2,9
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,4	30,4	30,4	30,4
140	$\Delta H^\ddagger$	32,4 ± 0,4	34,3 ± 0,5	33,2 ± 0,5	31,8 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+5,0 ± 0,9	+9,5 ± 1,2	+7,0 ± 1,4	+3,7 ± 0,9
	$k_r$	7,8	7,6	7,9	7,9
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,3	30,3	30,3	30,3

<sup>a</sup>  $k_r$  en  $10^{-4}$  sec<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta G^\ddagger$  en kcal mole<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger$  en cal mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Les initiales ont la même signification que dans le Tableau 1.

<sup>d</sup>  $\delta \Delta G^\ddagger = \pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup>.

titude vraie" supérieure à l'incertitude expérimentale déduite de la reproductibilité des résultats.  $\delta \Delta G^\ddagger = \pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup> ( $\delta k_r/k_r$  correspondante est de l'ordre de  $\pm 18\%$ ) permettait de rendre compte de toutes les données expérimentales.

Si l'on adopte la même valeur de  $\delta \Delta G^\ddagger$  ( $\pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup>), les Tableaux 3—7, montrent que les enthalpies libres d'activation des décompositions thermiques des perbenzoates 1 ne dépendent pas du solvant, au moins dans les conditions expérimentales choisies. Cette propriété de  $\Delta G^\ddagger$  se retrouve d'ailleurs pour d'autres conditions d'étude [7] ainsi que pour d'autres solvants (chlorobenzène [8], benzène [9], . . .); si l'on prend l'exemple du perbenzoate de *t*-butyle, les résultats publiés correspondent, comme les nôtres, à  $\Delta G^\ddagger = 30,5 \pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup> à 100°C. On peut également noter, qu'à  $\delta \Delta G^\ddagger$  près, une valeur unique de  $\Delta G^\ddagger$  permet de mesurer la stabilité de chacun des peresters dans une plage de température de 20 à 40°. L'étude de la thermolyse des perbenzoates 1 confirme ainsi que, dans ce cas comme

TABLEAU 6

Paramètres cinétiques <sup>a</sup> et d'activation <sup>b</sup> de la thermolyse du *p*-méthylperbenzoate de *t*-butyle (1d) dans divers solvants

$\theta$ (°C)		Solvant			
		PDB <sup>c</sup>	EDP <sup>c</sup>	TIB <sup>c</sup>	ADO <sup>c</sup>
100	$\Delta H^\ddagger$	32,4 ± 0,4	33,7 ± 0,6	32,5 ± 0,4	32,1 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+5,2 ± 1,0	+8,6 ± 1,4	+5,8 ± 0,9	+4,6 ± 1,0
	$k_r$	0,119	0,113	0,111	0,132
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,4	30,5	30,3	30,3
110	$\Delta H^\ddagger$	32,3 ± 0,4	33,6 ± 0,6	32,4 ± 0,4	32,0 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+5,1 ± 1,0	+8,5 ± 1,4	+5,7 ± 0,9	+4,5 ± 1,0
	$k_r$	0,38	0,38	0,45	0,42
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,4	30,4	30,2	30,3
120	$\Delta H^\ddagger$	32,3 ± 0,4	33,6 ± 0,6	32,4 ± 0,4	32,0 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+5,0 ± 1,0	+8,5 ± 1,4	+5,6 ± 0,9	+4,5 ± 1,0
	$k_r$	1,11	1,23	1,27	1,25
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,4	30,3	30,2	30,3
130	$\Delta H^\ddagger$	32,3 ± 0,4	33,6 ± 0,6	32,4 ± 0,4	32,0 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+5,0 ± 1,0	+8,4 ± 1,4	+5,5 ± 0,9	+4,5 ± 1,0
	$k_r$	3,2	3,7	3,6	3,6
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,3	30,2	30,2	30,2
140	$\Delta H^\ddagger$	32,3 ± 0,4	33,6 ± 0,6	32,4 ± 0,4	32,0 ± 0,4
	$\Delta S^\ddagger$	+4,9 ± 1,0	+8,4 ± 1,4	+5,5 ± 0,9	+4,4 ± 1,0
	$k_r$	8,6	10,4	9,9	9,6
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,3	30,1	30,1	30,2

<sup>a</sup>  $k_r$  en  $10^{-4}$  sec<sup>-1</sup>.<sup>b</sup>  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta G^\ddagger$  en kcal mole<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger$  en cal mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.<sup>c</sup> Les initiales ont la même signification que dans le Tableau 1.<sup>d</sup>  $\delta \Delta G^\ddagger = \pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup>.

dans celui des azo-nitriles, on peut utiliser  $\Delta G^\ddagger$  comme une caractéristique intrinsèque de la stabilité. Ses valeurs permettent de tirer des renseignements théoriques aussi bien que pratiques.

*Renseignements théoriques.* L'absence d'influence du solvant sur la stabilité des divers peresters étudiés permet de penser que les mécanismes de leurs décompositions dans ces solvants sont les mêmes. Des analyses de produits de réaction [7] ont montré que l'homolyse de la liaison peroxydique n'est pas accompagnée par une part appréciable de décomposition induite. Il semble alors possible de conclure que, dans les conditions de dilution que nous avons adoptées (concentrations initiales en perester de l'ordre de 0,1 M), la décomposition induite ne se produit, dans aucun solvant, de manière suffisante pour influencer de façon sensible sur les paramètres cinétiques des thermolyses.

Entre 100 et 140°C, les  $\Delta G^\ddagger$  respectives des peresters 1a, b, c, d, e (31,0,

TABLEAU 7

Paramètres cinétiques <sup>a</sup> et d'activation <sup>b</sup> de la thermolyse du *p*-méthoxyperbenzoate de *t*-butyle (1e) dans divers solvants

$\theta$ (°C)		Solvant			
		PDB <sup>c</sup>	EDP <sup>c</sup>	TIB <sup>c</sup>	ADO <sup>c</sup>
100	$\Delta H^\ddagger$	30,7 ± 0,5	32,7 ± 0,4	32,2 ± 0,6	31,9 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+1,4 ± 1,3	+6,8 ± 1,1	+5,8 ± 1,5	+4,6 ± 1,1
	$k_r$	0,176	0,177	0,184	0,173
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,1	30,1	30,1	30,1
110	$\Delta H^\ddagger$	30,6 ± 0,5	32,6 ± 0,4	32,2 ± 0,6	31,8 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+1,4 ± 1,3	+6,7 ± 1,1	+5,7 ± 1,5	+4,5 ± 1,1
	$k_r$	0,53	0,57	0,59	0,55
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,1	30,1	30,0	30,1
120	$\Delta H^\ddagger$	30,6 ± 0,5	32,6 ± 0,4	32,2 ± 0,6	31,8 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+1,4 ± 1,3	+6,6 ± 1,1	+5,6 ± 1,5	+4,4 ± 1,1
	$k_r$	1,58	1,64	1,82	1,53
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,1	30,0	30,0	30,1
130	$\Delta H^\ddagger$	30,6 ± 0,5	32,6 ± 0,4	32,2 ± 0,6	31,8 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+1,3 ± 1,3	+6,5 ± 1,1	+5,6 ± 1,5	+4,4 ± 1,1
	$k_r$	4,3	4,8	5,2	4,3
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,1	30,0	29,9	30,1
140	$\Delta H^\ddagger$	30,6 ± 0,5	32,6 ± 0,4	32,1 ± 0,6	31,8 ± 0,5
	$\Delta S^\ddagger$	+1,3 ± 1,3	+6,5 ± 1,1	+5,5 ± 1,5	+4,3 ± 1,1
	$k_r$	11,1	13,0	14,1	11,6
	$\Delta G^\ddagger$ <sup>d</sup>	30,0	29,9	29,8	30,0

<sup>a</sup>  $k_r$  en  $10^{-4}$  sec<sup>-1</sup>.<sup>b</sup>  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta G^\ddagger$  en kcal mole<sup>-1</sup>;  $\Delta S^\ddagger$  en cal mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.<sup>c</sup> Les initiales ont la même signification que dans le Tableau 1.<sup>d</sup>  $\delta \Delta G^\ddagger = \pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup>.

30,7, 30,5, 30,3, 30,1 kcal mole<sup>-1</sup> à  $\pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup> près) confirment le classement par stabilités qui a été établi. Ces résultats confirment également l'impossibilité d'observer, de manière indiscutable, une corrélation de Hammett entre paramètres caractéristiques, de la stabilité d'une part, de l'influence électronique du substituant d'autre part. On peut, en effet, reprendre, pour tous les solvants, le raisonnement effectué dans le cas de l'éther de diphényle.

Une dernière remarque qui peut être faite au sujet de l'enthalpie libre d'activation dépasse le cadre de l'étude des peresters.  $\Delta G^\ddagger$  étant, dans certaines conditions de dilution, une caractéristique intrinsèque, ses valeurs dans une même zone de température permettent de comparer les stabilités thermiques d'amorceurs de réactions radicalaires quelconques pouvant posséder des structures ou appartenir à des types différents. On peut, par exemple, prévoir que, dans une réaction de thermolyse, le perbenzoate de *t*-butyle donnera des radicaux libres (quels qu'ils soient) nettement moins vite que l'azo-

bis-isobutyronitrile ( $\Delta G^\ddagger$  de l'ordre de 30 contre 27 [1] kcal mole<sup>-1</sup> dans la même gamme de température). Bien que les deux molécules ne soient pas comparables, l'enthalpie libre d'activation permet de dire que le perester est plus stable thermiquement que l'azo-nitrile.

*Renseignements pratiques.* Quel que soit le solvant, les  $\Delta G^\ddagger$  des peresters 1 permettent de calculer les constantes de vitesse de décomposition à toute température entre 100 et 140°C suivant la relation

$$\ln k_r = \ln kT/h - \Delta G^\ddagger / RT$$

avec  $k/h = 2,1 \times 10^{10}$  et  $R = 1,9872$  cal mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

A partir des  $k_r$  et sachant que la thermolyse peut être considérée comme un processus du premier ordre, on peut calculer les temps correspondant à des degrés donnés de décomposition ( $t_{a/b}$ )

$$t_{a/b} = \frac{1}{k_r} \ln \frac{b}{b-a} \quad (\text{à } T \text{ déterminée})$$

Dans le Tableau 8, nous avons rassemblé, pour chaque perester,  $\Delta G^\ddagger_{100-140^\circ\text{C}}$  ainsi que  $k_r$ ,  $t_{1/2}$  et  $t_{99/100}$  à 120°C (le temps de demi-décomposition à température fixée est souvent utilisé pour caractériser les amorceurs de polymérisations radicalaires et le temps de décomposition quasi totale permet de déterminer les conditions d'utilisation des amorceurs). L'incertitude relative sur  $k_r$  ou  $t_{a/b}$ , correspondant à  $\delta\Delta G^\ddagger = \pm 0,15$  kcal mole<sup>-1</sup> est de l'ordre de  $\pm 15\%$ ; ceci représente une précision tout à fait acceptable.

Le Tableau 8 montre que les peresters 1 étudiés peuvent être utilisés comme amorceurs radicalaires à des températures relativement élevées et que la présence de substituants du noyau aromatique ne modifie pas les "performances" de manière très sensible.

### Energie d'activation ( $E_a$ )

Lors de l'étude de la thermolyse des azo-nitriles [1,2], nous avons constaté que le fait de considérer  $E_a$  comme un paramètre caractéristique de la

TABLEAU 8

Paramètres "pratiques" de la thermolyse des peresters 1

$\Sigma$	$\Delta G^\ddagger_{100-140^\circ\text{C}}$ (kcal mole <sup>-1</sup> )	Pour 120°C			
		$10^4 k_r$ (sec <sup>-1</sup> )		$t_{1/2}$ (h)	$t_{99/100}$ (h)
		Calculée	Expériment		
NO <sub>2</sub>	31,0	0,48	0,43—0,55	4	27
Cl	30,7	0,71	0,67—0,73	2,75	18
H	30,5	0,92	0,87—1,04	2	14
CH <sub>3</sub>	30,3	1,18	1,11—1,27	1,5	11
CH <sub>3</sub> O	30,0	1,74	1,53—1,83	1	7

stabilité pouvait conduire à des interprétations erronées. On arrive à une conclusion analogue dans le cas des perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués. En effet, en étudiant le Tableau 2, ligne par ligne, on pourrait penser que, seul, le dérivé nitré possède la même stabilité dans tous les solvants envisagés; nous savons, avec les  $k_r$  ou les  $\Delta G^\ddagger$ , que les solvants n'ont d'influence sur aucune des thermolyses dans les conditions où nous avons opéré. En étudiant, d'autre part, le Tableau 2, colonne par colonne, on pourrait penser que le classement des peresters par stabilités change avec le solvant et n'est pas relié à l'influence électronique des substituants; les  $k_r$  ou  $\Delta G^\ddagger$  montrent que ceci est inexact.

Il est difficile de proposer une interprétation à l'absence de systématique dans les variations de  $E_a$  mais il semble que cette particularité soit assez générale. On peut remarquer que la stabilité est mesurée par les deux paramètres  $E_a$  et  $\ln Z$  et que, donnée seule, la valeur de  $E_a$  n'a pas une signification claire.

Nous avons vu que les constantes, à toutes les températures, pour la décomposition des peresters dans les différents solvants sont les mêmes, aux incertitudes près. Il est alors évident que, si  $E_a$  trouvée varie d'un solvant à l'autre,  $\ln Z$  doit varier également de manière à ce que soit respectée la relation d'Arrhenius

$$\ln k_r = cte = -E_a/RT + \ln Z$$

On retrouve ici "l'effet de compensation cinétique" qui a fait l'objet de plusieurs études [10,11]. On peut être tenté de relier l'existence de l'effet de compensation au fait que le mécanisme de décomposition reste le même dans les différents solvants. Il faut cependant admettre que les incertitudes sur  $E_a$  et  $\ln Z$  sont assez grandes pour dissimuler la présence de réactions secondaires.

Si l'on s'intéresse maintenant au comportement des différents peresters, il est possible de rechercher, à partir de la relation d'Arrhenius (écrite sous la forme  $E_a = RT \ln Z - RT \ln k_r$ ), la température isocinétique, pour laquelle les constantes de vitesse de thermolyse des cinq perbenzoates **1** ont la même valeur. L'existence d'une telle température a été considérée comme une caractéristique de composés du même type [10].

A partir des valeurs du Tableau 2, une régression linéaire de  $E_a$  par rapport à  $\ln Z$  donne, avec un coefficient de corrélation égal à 0,99

$$T_{iso} = 200 \pm 10^\circ \text{C}; \quad k_r^{iso} = 0,20 \pm 0,050 \text{ sec}^{-1}$$

Quelques constatations peuvent être faites à partir des données précédentes:

on peut remarquer que la durée de demi-décomposition des peresters à  $T_{iso}$  est de l'ordre de 3-4 sec;

l'existence d'une température isocinétique permet de comprendre pourquoi la pente des droites  $\ln k_r = f(\sigma)$  qui traduisent une corrélation de Hammett tend vers zéro quand la température augmente. Plus on se rapproche de  $T_{iso}$ , et moins l'influence des substituants se manifeste. Dans la publication précédente [4], nous sommes arrivés à la conclusion que l'influence des substituants était trop faible devant les incertitudes expérimentales pour que l'on puisse établir l'existence d'une corrélation de Hammett. Le fait que

notre étude ait été réalisée à des températures (100–140°C) voisines de la température isocinétique (200°C) permet de comprendre les résultats que nous avons obtenus.

### Enthalpie ( $\Delta H^\ddagger$ ) et entropie ( $\Delta S^\ddagger$ ) d'activation

La relation  $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$  permet d'expliquer pourquoi, dans les Tableaux 3–7, on observe une absence de systématique dans les variations de  $\Delta H^\ddagger$  identique à celle constatée pour  $E_a$ . Comme  $E_a$  et  $\ln Z$ ,  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  varient de manière parallèle, ce qui s'explique, pour un même perester dans les divers solvants, par la nécessité de vérifier, à toutes les températures, la relation  $\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = \Delta G^\ddagger = cte$ . En fait, entre  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$ , nous trouvons une autre manifestation de l'effet de compensation. Notons qu'il n'est pas possible, à partir de ces paramètres d'activation, de trouver la température isocinétique ( $\ln k_r = \Delta H^\ddagger / RT - \Delta S^\ddagger / R + \ln kT/h$ ).

Dans le cas des azo-nitriles [1,2], nous avons déjà discuté de la signification de  $\Delta S^\ddagger$ , variation d'entropie entre l'état initial et l'état de transition. Comme dans ce cas,  $\Delta S^\ddagger$  dépend ici de l'ensemble solvant—perester. Pour un solvant donné le gain de degrés de liberté lors du passage à l'état de transition diminue quand on passe du substituant  $\text{NO}_2$  aux substituants Cl puis H,  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{O}$ . Les  $\Delta S^\ddagger$  ont donc un classement identique à celui des stabilités. Notons que les incertitudes sur l'entropie d'activation sont trop élevées pour qu'on puisse envisager de comparer les effets des solvants (pour chacun des peresters).

### CONCLUSIONS

L'étude de la thermolyse de plusieurs perbenzoates de *t*-butyle dans divers solvants nous a amenés à préciser et à généraliser aux amorceurs de réactions radicalaires certaines constatations que nous avons déjà faites dans le cas d'azo-nitriles. Nous avons noté, en particulier que l'enthalpie libre d'activation, déterminée avec une excellente précision, ne dépend pas du milieu réactionnel, au moins dans les conditions expérimentales adoptées. Elle se présente donc comme une caractéristique intrinsèque de la stabilité thermique des amorceurs radicalaires.

L'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation sont liées ce qui amène à constater un "effet de compensation" des variations de l'une par des variations de l'autre. Le même effet de compensation se manifeste entre l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel de la relation d'Arrhenius trouvés pour chacun des perbenzoates étudiés. Dans ce cas d'ailleurs, la compensation s'étend à l'ensemble des composés **1** quand se trouve atteinte une température isocinétique que nous avons trouvée égale à  $200 \pm 10^\circ\text{C}$ .

### BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, **33** (1979) 99.
- 2 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, **33** (1979) 107.

- 3 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 195.
- 4 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 205.
- 5 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 83.
- 6 J.J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Comput. Chem.*, 3 (1979) 95.
- 7 A.T. Blomquist et I.A. Berstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5546.
- 8 P.D. Bartlett et R.R. Hiatt, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1398.
- 9 O.L. Mageli, S.D. Butaka et D.J. Bolton, Evaluation of Organic Peroxides from Half Life Data, *Lucidol Div. Bull.* 30.30.
- 10 E.T. Denisov, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 7 (1960) 1298 (traduction anglaise).
- 11 T. Koenig, dans J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Vol I, Wiley Interscience, New York, 1973, pp. 124 et 131 et références citées.