

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 I,
351 Cours de la Libération, F-33405 Talence-Cedex, France*

Received 3 September 1996; accepted 12 March 1997

Abstract

The thermal stability of peroxyacetal $R^1(\text{Me})\text{C}(\text{OMe})\text{OOtBu}$ was analyzed by DSC. Rate constants and activation parameters of their decompositions in a 1.5 M solution of triphenylmethane in diphenylmethane were determined. A significant influence of R^1 was identified by the comparison of the free activation enthalpies of their homolytic decomposition.

La stabilité thermique des peroxyacétals de formule $R^1\text{CMe}(\text{OMe})\text{OOtBu}$ 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 diphénylméthane ont ainsi été déterminées à diverses températures et les paramètres d'activation de ces réactions calculés. Il a été montré l'influence de la nature du groupe R^1 sur la stabilité de ces dérivés par la comparaison des enthalpies libres d'activation de leurs décompositions. © 1997 Elsevier Science B.V.

1. Introduction

Dans le mémoire précédent [1], nous avons décrit l'étude de la stabilité thermique de peroxyacétals $R^1\text{CH}(\text{OR}^2)\text{OOR}^3$ à l'aide de l'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) en raison de l'intérêt potentiel de ces dérivés comme amorceurs de polymérisations radicalaires. Cette recherche avait pour but de compléter les quelques essais effectués précédemment sur la décomposition thermique des peroxyacétals [2–10] par la réalisation d'une étude systématique de leur thermolyse dans des conditions où seule la décomposition spontanée homolytique intervient. La mise en évidence de l'influence de la nature du groupe R^1 sur la stabilité thermique des peroxyacétals nous a incités à étendre ce travail au cas des peroxyacétals

$R^1(\text{Me})\text{C}(\text{OMe})\text{OOtBu}$ afin de voir s'il était de même. En effet, l'analyse qualitative des résultats enregistrés nous avait amenés à suspecter, dans le cas des dérivés possédant un groupe R^1 alkyle, l'influence prépondérante de l'effet stérique de ce groupe sur la stabilité de ces dérivés. Dès lors, il paraissait intéressant de voir si le remplacement de l'hydrogène acétalique par un méthyle plus volumineux se traduisait par une diminution de la stabilité lorsqu'on passe du peroxyacétal $R^1\text{CH}(\text{OMe})\text{OOtBu}$ au peroxyacétal $R^1(\text{Me})\text{C}(\text{OMe})\text{OOtBu}$. Il importe cependant de signaler la mise en évidence de l'influence de groupes électroattracteurs qui a été attribuée à des effets polaires à travers l'espace [1]. De tels effets supposent l'intervention d'un état de transition ayant une conformation particulière de type 'cinq chaînons' et donc le remplacement d'un hydrogène par un méthyle peut favoriser ou défavoriser un tel état de transition, ce que nous avons souhaité analyser.

*Corresponding author. Tel.: 00 33 56 84 64 40; fax: 00 33 56 84 69 94.

2. Partie expérimentale

2.1. Techniques générales

2.1.1. Chromatographies

Pour le suivi des réactions, 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.

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 en couche mince.

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 désactivée par 6% d'eau.

2.1.2. RMN

Les spectres de RMN ¹H 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 à partir du TMS (δ = 0 ppm).

Les spectres de RMN ¹³C 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 [11] 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. Le diphenylméthane est purifié avant emploi par distillation sous pression réduite ($E_{b0.5} = 80^\circ$). Le triphénylméthane est purifié sur colonne de gel de silice avec l'éther de pétrole (fraction 40–60°) comme solvant d'éluion. Ces composés sont conservés sous azote et à l'abri de la lumière.

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°, 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).

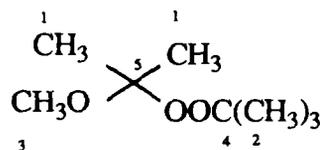
2.3. Synthèse des peroxycétales

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

2.3.1.1. En présence d'acide para-toluène sulfonique.

On ajoute goutte à goutte à 0°C 0.03 mole de 2-méthoxypropène 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.

• 2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxypropane (PC1)



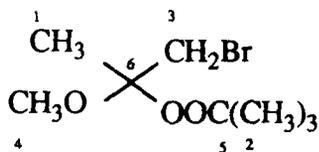
Rdt = 80% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 3.15 s, 3H [CH_3O]; 1.23 s, 6H [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$]; 1.11 s, 9H [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$].

RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm): 103.07 [C^5]; 78.75 [C^4]; 48.72 [C^3]; 26.36 [C^2]; 22.7 [C^1].

2.3.1.2. *En présence de N-halogénosuccinimide*. A un mélange comprenant 0.033 mole de 2-méthoxypropène, 0.025 mole d'hydroperoxyde et 20 ml d'éther anhydre, on ajoute à -15°C 0.84 g d'hydrogénocarbonate de sodium puis 0.025 mole de N-halogénosuccinimide. Après une nuit à température ambiante, le mélange réactionnel est lavé avec une solution saturée en hydrogénocarbonate de sodium, puis à l'eau salée jusqu'à neutralité et enfin 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-bromo-2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxypropane (PC2)



Rdt = 45% Eluant: éther de pétrole/éther: 97/3.

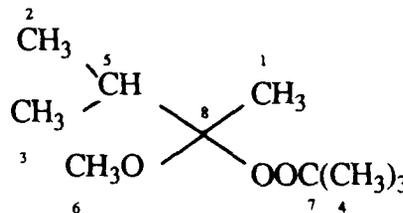
RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 3.52 et 3.47, système AB, ($J_{\text{AB}} = 10.6$ Hz), 2H [CH_2Br]; 3.27 s, 3H [CH_3O]; 1.39 s, 3H [CH_3C]; 1.20 s, 9H [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$].

RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm): 103.09 [C^6]; 79.68 [C^5]; 49.55 [C^4]; 34.46 [C^3]; 26.48 [C^2]; 19.08 [C^1].

2.3.2. A partir d'un cétal isolé

On additionne à 0°C 0.03 mole d'hydroperoxyde goutte à goutte à un mélange contenant 0.033 mole de 2,2-diméthoxy-3-méthylbutane [12] 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'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 peroxy-cétal est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine désactivée par 6% d'eau car il semble être sensible à l'acidité de la silice.

• 2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxy-3-méthylbutane (PC3)



Rdt = 20% Eluant: éther de pétrole

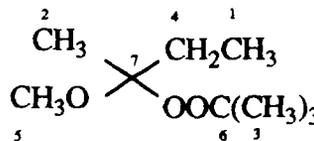
RMN ^1H (250 MHz, C_6D_6 , δ ppm): 3.25 s, 3H [CH_3O]; 2.28 st ($J = 6.8$ Hz), 1H [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 1.22 s 3H [CH_3C]; 1.21 s 9H [$(\text{CH}_3)_3\text{C}$]; 0.97 d ($J = 6.8$ Hz) et 0.94 d ($J = 6.8$ Hz), 6H [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$].

RMN ^{13}C (C_6D_6 , δ ppm): 107.66 [C^8]; 78.70 [C^7]; 48.48 [C^6]; 32.23 [C^5]; 26.74 [C^4]; 17.96 et 17.68 [C^3 ; C^2]; 15.47 [C^1].

2.3.3. Synthèse directe à partir d'un composé carbonyle

A 0°C , on ajoute 0.081 g d'acide para-toluène sulfonique à un mélange contenant 0.076 mole de cétone et 0.083 mole d'orthoformiate de triméthyle. On vérifie par RMN la formation du cétal intermédiaire, puis on additionne 0.07 mole d'hydroperoxyde de 1,1-diméthyléthyle en maintenant la température du milieu réactionnel à 0° . Au bout d'une heure, on neutralise le milieu à l'aide quelques gouttes de pyridine. L'orthoformiate de triméthyle en léger excès et 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.

• 2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxybutane (PC4) [13]



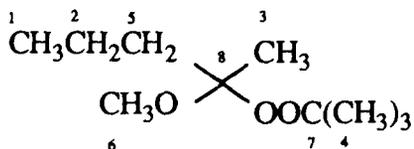
Rdt = 60% Eluant: éther de pétrole/éther: 96/4.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 3.21 s, 3H [CH_3O]; 1.62 q ($J = 7.6$ Hz), 2H [CH_2CH_3]; 1.24 s

3H [CH₃C]; 1.19 s, 9H [(CH₃)₃C]; 0.86 t, (*J* = 7.6 Hz), 3H [CH₃CH₂].

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 105.34 [C⁷]; 78.85 [C⁶]; 48.53 [C⁵]; 28.05 [C⁴]; 26.50 [C³]; 19.43 [C²]; 8.37 [C¹].

●2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxyptane (PC5)

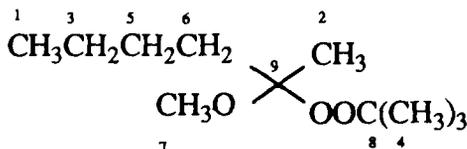


Rdt = 40% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN ¹H (250 MHz, C₆D₆, δ ppm): 3.25 s, 3H [CH₃O]; 1.68–1.41 m, 4H [CH₂CH₂CH₃]; 1.34 s, 3H [CH₃C]; 1.22 s, 9H [C(CH₃)₃]; 0.87 t (*J* = 7.3 Hz), 3H [CH₃CH₂].

RMN ¹³C (C₆D₆, δ ppm): 105.21 [C⁸]; 78.59 [C⁷]; 48.61 [C⁶]; 38.13 [C⁵]; 26.68 [C⁴]; 20.50 [C³]; 17.83 [C²]; 14.60 [C¹].

●2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxyhexane (PC6)

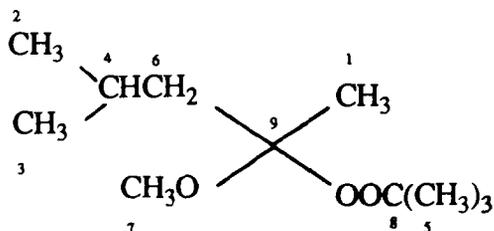


Rdt = 50% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN ¹H (250 MHz, C₆D₆, δ ppm): 3.23 s, 3H [CH₃O]; 1.67–1.63 m, 2H [CH₂C]; 1.37–1.21 m, 2H [CH₂CH₂CH₂]; 1.31 s, 3H [CH₃C]; 1.19 s, 9H [C(CH₃)₃]; 0.88–0.82 m, 5H [CH₃CH₂].

RMN ¹³C (C₆D₆, δ ppm): 104.99 [C⁹]; 78.27; [C⁸]; 48.28 [C⁷]; 35.27 [C⁶]; 26.41 et 26.41 [C⁵, C⁴]; 23.10 [C³]; 20.23 [C²]; 13.94 [C¹].

●2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxy-4-méthylpentane (PC7)

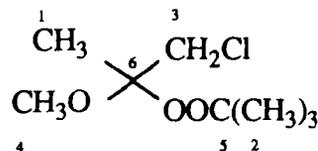


Rdt = 60% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN ¹H (250 MHz, C₆D₆, δ ppm): 3.26 s, 3H [CH₃O]; 1.82–1.56 m, 3H [CH₂CH(CH₃)₂]; 1.39 s, 3H [CH₃C]; 1.21 s, 9H [CH₃)₃C]; 0.95 d (*J* = 6.45 Hz), 6H [CH₃)₂CH].

RMN ¹³C (C₆D₆, δ ppm): 105.55 [C⁹]; 78.60 [C⁸]; 48.76 [C⁷]; 44.51 [C⁶]; 26.77 [C⁵]; 24.60 [C⁴]; 24.46 et 24.10 [C³, C²]; 21.01 [C¹].

●1-chloro-2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxypropane (PC8)

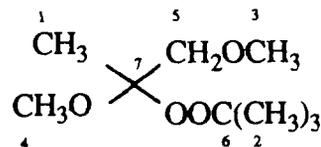


Rdt = 80% Eluant: éther de pétrole/éther: 98/2.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm): 3.68 et 3.52, système AB, (*J* = 11.4 Hz), 2H [CH₂Cl]; 3.29 s, 3H [CH₃O]; 1.36 s, 3H [CH₃C]; 1.21 s, 9H [(CH₃)₃C].

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 103.70 [C⁶]; 79.70 [C⁵]; 49.35 [C⁴]; 45.88 [C³]; 26.45 [C²]; 17.99 [C¹].

●1,2-diméthoxy-2-(1,1-diméthyléthylperoxy)propane (PC9)

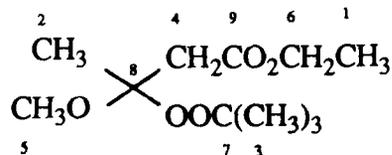


Rdt = 75% Eluant: éther de pétrole/éther: 95/5.

RMN ¹H (250 MHz, C₆D₆, δ ppm): 3.66 et 3.39, système AB, (*J* = 10 Hz), 2H [CH₂OCH₃]; 3.24 s, et 3.14 s, 6H [CH₃OCH₂; CH₃OC]; 1.20 s, 3H [CH₃C]; 1.19 s, 9H [(CH₃)₃C].

RMN ¹³C (C₆D₆, δ ppm): 100.33 [C⁷]; 74.83 [C⁶]; 70.16 [C⁵]; 54.72 et 44.51 [C⁴, C³]; 22.42 [C²]; 13.84 [C¹].

●2-(1,1-diméthyléthylperoxy)-2-méthoxybutanoate d'éthyle (PC10)



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

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃, δ ppm): 4.00 q (*J* = 7.1 Hz), 2H [CH₂CH₃]; 3.18 s, 3H [CH₃O];

2.72 et 2.55, système AB, ($J = 14.1$ Hz), 2H [CH₂C]; 1.38 s, 3H[CH₃C]; 1.14 t ($J = 7.1$ Hz), 3H [CH₃CH₂]; 1.12 s, 9H [(CH₃)₃C].

RMN ¹³C (CDCl₃, δ ppm): 169.33 [C⁹]; 102.82 [C⁸]; 79.30 [C⁷]; 60.12 [C⁶]; 48.80 [C⁵]; 41.43 [C⁴]; 26.32 [C³]; 19.90 [C²]; 14.01 [C¹].

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

L'appareil utilisé pour l'Analyse Enthalpique Différentielle est un DSC 7 Perkin–Elmer piloté par un logiciel Multitâches Perkin–Elmer. Les études ont été réalisées en programmation de température (2.5°C. min⁻¹).

La solution 0.1 M de peroxyacétal dans le solvant (10 cm³ sont préparés par addition de diphenylméthane à 3.66 g de triphenylméthane dans une fiole jaugée), mise dans un shlenck, subit dégazage, puis une mise sous azote. On introduit dans une capsule en acier 50 microlitres de cette solution 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 [14]. Les paramètres d'activation et l'incertitude absolue sur ces valeurs ont été calculés à partir des couples de valeurs (k,T)-obtenus par l'exploitation graphique du thermogramme- à l'aide d'un ordinateur Hewlett–Packard 97 [15]. Les Tableau 1 et Tableau 2 rassemblent les valeurs expérimentales de la constante de vitesse de l'homolyse de la liaison oxygène-oxygène des différents peroxyacétals.

3. Résultats et discussions

Les valeurs des paramètres d'activation et du logarithme de la constante de vitesse à 120° sont rapportées dans le Tableau 3 pour chaque composé étudié, excepté pour les peroxyacétals PC8 et PC2 car leur décomposition se traduit par l'existence de plusieurs signaux sur le thermogramme.

3.1. Effet stérique du substituant R¹ au niveau des peroxyacétals

3.1.1. Effet α

Au vu des valeurs décroissantes de l'enthalpie libre d'activation des composés PC1, PC4 et PC3, plus le groupement R¹ est ramifié, plus le peroxyacétal est

Tableau 1
Constantes de vitesse de la thermolyse des peroxyacétals R¹MeC(OMe)OOtBu

T(°C)k _d *	PC3		PC1		PC4		PC5		PC10	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
125			1.35				3.96	3.84		
127.5			1.96		4.56	4.85	5.31	5.14		
130			1.51	2.48	5.90	6.25	6.97	6.74		
132.5	3.54	3.6	3.63	3.28	7.68	7.99	8.97	8.85		
135	4.42	4.39	4.71	4.22	10.12	10.51	11.6	11.32	3.38	3.18
137.5	5.62	5.62	6.11		12.97	13.32	14.84	14.27	4.34	4.07
140	6.95	6.97	7.54	6.05	16.33	16.78	18.62	18.13	5.69	5.4
142.5	8.53	8.48	9.88	8.85	20.6	21.0	23.11	22.72	7.32	6.84
145	10.63	10.55	12.56	10.50	25.54	26.24	28.90	28.32	9.47	9.02
147.5	13.45	13.28	15.8	13.74	31.27	32.15	35.73	34.91	12.08	11.61
150	16.88	16.57	19.11	18.55	38.07	39.68	42.79	42.09	15.62	14.74
152.5	20.81	20.4	23.81	22.88	45.57	47	54.11	49.97	19.87	18.42
155	25.67	25.64	29.68	28.80	53.57	57.0			25.06	23.03
157.5	31.67	32.02	36.98	35.88					31.98	29.50
160	38.8	39.26	44.72	46.08					39.02	36.59
162.5									47.63	45.91

* 10⁻⁴ s⁻¹

Tableau 2
Constantes de vitesse de la thermolyse des peroxyacétals R¹MeC(OMe)OOtBu

T(°C)k ₁ ^a	PC6		PC3		PC7		PC9	
	1	2	1	2	1	2	1	2
90							4.17	4.28
95							7.67	7.72
100							13.21	13.48
105							21.85	21.81
110							33.52	33.23
115			4.71	4.76			50.69	50.05
120			8.08	8.16	3.49	3.54		
125	4.04	4.22	13.49	13.25	5.79	5.69		
127.5			17.28	17.1	7.30	7.26		
130	6.31	6.90	21.87	21.65	9.29	9.29		
132.5	8.13	8.68	25.97	27.08	11.97	11.85		
135	10.51	10.93	33.91	33.52	15.25	15.15		
137.5	13.53	13.99	42.10	41.15	19.54	19.15		
140	17.47	17.44	49.87	48.40	24.25	24.2		
142.5	22.76	22.46			29.37	29.89		
145	29.00	28.09			35.83	36.98		
147.5	37.65	35.25			42.39	44.07		

^a 10⁻⁴ s⁻¹

Tableau 3
Paramètres d'activation de la décomposition spontanée peroxyacétals R¹MeC(OMe)OOtBu et constantes de vitesse à 120°

R ¹		E _a kJ.mol ⁻¹	Ln Z	ln k	ΔG [‡] kJ.mol ⁻¹
Me	PC1	138.3 (±10)	33.1 (±2.2)	-9.21	127.4
Et	PC4	128.7 (±4.2)	31.1 (±1.2)	-8.27	124.3
Pr	PC5	131.7 (±3.8)	32.0 (±1.1)	-8.27	124.3
Bu	PC6	135.8 (±4.2)	33.3 (±1.2)	-8.23	124.2
iBu	PC7	127.5 (±2.5)	31.1 (±0.7)	-7.90	123.1
iPr	PC3	127.1 (±2.9)	31.8 (±0.9)	-7.07	120.4
MeOCH ₂	PC9	113.7 (±3.8)	30.0 (±5.0)	-4.77	112.8
CH ₂ CO ₂ Et	PC10	143.8 (±7.5)	34.4 (±0.9)	-9.58	128.6

instable:

$$\Delta G^{\ddagger}(\text{C}^{\alpha}\text{H}_2-\text{H}) > \Delta G^{\ddagger}(\text{C}^{\alpha}\text{H}_2-\text{CH}_3)$$

$$\text{PC1} \qquad \qquad \qquad \text{PC4}$$

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

PC3

$$\Delta G^{\ddagger}(\text{C}^{\alpha}\text{H}_2-\text{H})$$

$$-\Delta G^{\ddagger}(\text{C}^{\alpha}\text{H}_2-\text{CH}_3)$$

$$\Delta G^{\ddagger}(\text{C}^{\alpha}\text{H}_2-\text{CH}_3)$$

$$-\Delta G^{\ddagger}(\text{C}^{\alpha}\text{H}(\text{CH}_3)_2)$$

PC

3.1 kJ

3.9 kJ

PA

1.6 kJ

0.8 kJ

On identifie donc comme dans le cas des peroxyacétals PA une diminution de la stabilité du dérivé peroxydique avec l'augmentation de l'encombrement du groupe R¹. Toutefois si l'on considère les ΔΔG[‡] au niveau des deux séquences on voit qu'ils sont plus importants dans le cas des peroxyacétals PC:

Le remplacement de l'hydrogène acétalique du peroxyacétal par un méthyle lorsqu'on passe au peroxyacétal correspondant se traduit donc par un accroissement de l'influence de la substitution du carbone situé en β de la fonction peroxydique sur sa stabilité. Ce résultat peut permettre de comprendre pourquoi le peroxyacétal dont R¹ est un groupe t-butyle n'a pu être isolé et purifié.

3.1.2. Effet β

La comparaison des ΔG^\ddagger des peroxycétales PC4, PC5 et PC7 peut permettre de situer l'effet de la substitution du carbone en β du carbone cétales sur la stabilité du produit. Si l'on tient compte de l'erreur absolue sur l'enthalpie libre d'activation ($\Delta\Delta G^\ddagger = \pm 0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) nous voyons qu'il est difficile de conclure comme cela avait été le cas avec les peroxycétales [1]. Par contre, la comparaison peroxyacétal-peroxycétales semble indiquer là encore un certain rôle déstabilisant apporté par la présence du méthyle mais cependant plus faible que dans le cas de la substitution du carbone en α du carbone acétalique. Ce résultat s'accorde fort bien avec une interaction plus faible entre les divers substituants avec leur éloignement.

3.1.3. Effet γ

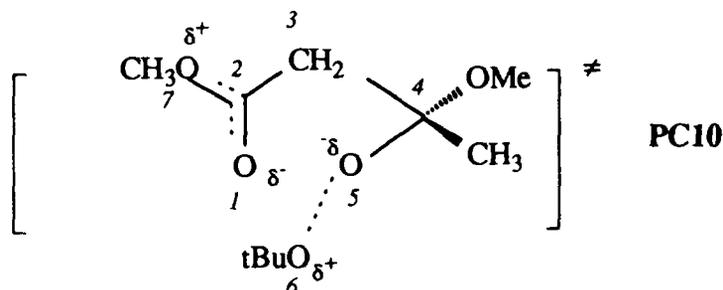
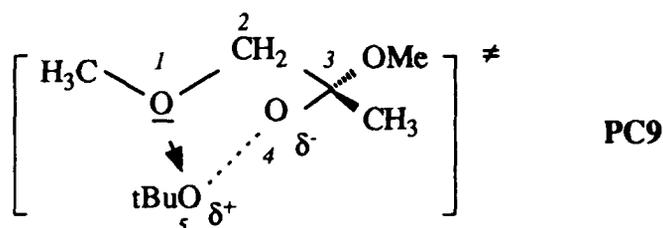
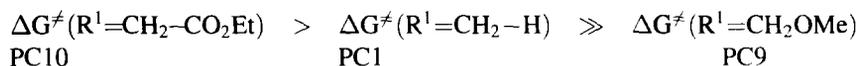
Les valeurs de l'enthalpie libre d'activation étant très voisines pour les composés PC5 et PC6, le degré de substitution du carbone situé en γ du carbone cétales ne semble pas avoir d'influence sur la stabilité des peroxycétales.

Cette rapide analyse comparative de l'effet stérique du groupe R^1 sur la stabilité des peroxy-

cétales conduit aux mêmes conclusions que celles tirées à partir de l'étude de la stabilité des peroxyacétals [1]. De manière générale, le remplacement de l'hydrogène des peroxyacétals de formule générique $R^1\text{CH}(\text{OMe})\text{O}t\text{Bu}$ [1] par un groupe méthyle (Tableau 1) n'affecte que très légèrement la stabilité des composés dans le cas où le groupement alkyle R^1 est peu encombré ($R^1 = \text{Me, Et, Pr, Bu}$). Par contre, la fragilité de la liaison peroxydique semble exacerbée pour les peroxycétales dont le groupement R^1 est ramifié.

3.2. Effet polaire du substituant R^1 au niveau des peroxycétales

Pour le composé PC10 ($R^1 = \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{Et}$), la valeur de l'enthalpie libre d'activation n'est que légèrement plus élevée que celle du composé homologue PC1 ($R^1 = \text{méthyle}$). Par contre, il faut noter une valeur beaucoup plus faible de l'enthalpie libre d'activation pour le peroxycétales PC9 ($R^1 = \text{CH}_2\text{OMe}$). La nature polaire du substituant R^1 semble avoir une influence sur la stabilité de cette famille de composés:



Un tel phénomène a déjà été observé dans l'étude des cinétiques des décompositions de peroxyacétals [1] et l'intervention des mêmes effets polaires à travers l'espace peut expliquer ces résultats par l'intervention des états de transition suivants pour la décomposition des peroxyacétals PC9 et PC10:

La diminution du ΔG^\ddagger résultant du remplacement de l'hydrogène acétalique par un méthyle pour le passage du peroxyacétal au peroxyacétal est beaucoup plus importante dans le cas où R^1 est un groupe CH_3OCH_2 (-13.3 kJ) que dans le cas d'un groupe $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ (-0.6 kJ). Si l'on considère que les effets stériques de ces groupes doivent être similaires, il semble que ce résultat ait pour origine un effet polaire. Le caractère plus donneur d'un méthyle que d'un hydrogène ne peut expliquer une stabilisation de la charge négative partielle sur l'oxygène 4. Il semble donc qu'il faille attribuer ceci à une stabilisation de l'état de transition 'cyclique' sans pouvoir l'expliquer.

Dans le cas des dérivés peroxydiques pour lesquels $R^1 = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, le remplacement de l'hydrogène acétalique par un méthyle n'entraîne pas un effet aussi marqué puisque la différence entre les ΔG^\ddagger n'est que de -1.9 kJ à savoir à peine plus que lorsque R^1 est un groupe *i*Bu que l'on pourrait considérer, en première approximation, comme ayant un encombrement voisin de $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$.

4. Conclusion

Nous retiendrons de cette étude la même influence du groupe R^1 sur la stabilité des peroxyacétals que sur celle des peroxyacétals, tant au niveau de l'effet stérique que polaire à travers l'espace. Le remplacement formel de l'hydrogène acétalique par un méthyle permet le passage du peroxyacétal au peroxyacétal et se traduit par une diminution de la stabilité de la liaison peroxydique d'autant plus marquée que le groupe R^1 est ramifié. Dans le cas des substituants fonctionnels conduisant à une interaction polaire à

travers l'espace avec les atomes d'oxygène peroxydiques, cet effet n'est très important que dans le cas du substituant CH_2OME , sans que son origine exacte ait pu être définie.

5. 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.'

References

- [1] C. Helgorsky, M. Bevilacqua, M. Degueil-Castaing et B. Maillard, *Thermochimica Acta*, 289 (1996) 55.
- [2] M.S. Kharash et A. Fono, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 72.
- [3] C. Bischoff et K.H. Platz, *J. Prakt. Chem.*, 315 (1973) 175.
- [4] A.A. Turovskii, A.I. Serdyvk, R.V. Kucher et A.E. Batog, *Zh. Org. Khim.* 14 (1978) 1877.
- [5] E.S. Huyser et D. Ordway, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 777.
- [6] B. Maillard, C. Filliatre, C. Manigand et J.J. Villenave, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90 (1981) 915.
- [7] B. Maillard, C. Manigand, N.P. Tarassova, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1981) 261.
- [8] C. Manigand, Thèse de l'université de Bordeaux I, n° 142, 1983.
- [9] D. Colombani et P. Chaumont, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 32 (1994) 2687.
- [10] D. Colombani et P. Chaumont, *Macromolecules*, 27 (1994) 5972.
- [11] D.H. Wheeler, *Oil and Soap*, 9 (1938) 89.
- [12] K.B. Wiberg et R.R. Squire, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5512.
- [13] C. Filliatre, P. Courret et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 1477.
- [14] H.J. Borchardt et F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41; K.E.J. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.* 11 (1967) 1617.
- [15] B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Computer and Chemistry*, 3 (1979) 101.