

**DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR ANALYSE
MICROCALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE. XV. THERMOLYSE
DE PEROXYDES DE BENZOYLE *p,p'*-DISUBSTITUÉS EN
SOLUTION DANS L'ÉTHÉR DE DIPHÉNYLE**

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

Differential scanning microcalorimetric and chemical studies of the thermolysis of some *p,p'*-disubstituted benzoyl peroxides have been performed in diphenyl oxide as solvent. They have shown that the decomposition proceeds only via the homolysis of the peroxide bond; neither free radical induced nor autocatalytic processes occur. The activation parameters of the thermolysis of the peroxides have the same values as those found when propiophenone is used as solvent. Under these conditions, the free enthalpy of activation, ΔG^* , is the intrinsic measure of the thermal stability of benzoyl peroxide and its *p,p'*-disubstituted derivatives.

RESUME

Des études cinétiques, par analyse microcalorimétrique différentielle, et chimiques du processus de thermolyse de peroxydes de benzoyle *p,p'*-disubstitués en solution dans l'éther de diphenyle ont montré que la décomposition s'effectue uniquement par homolyse de la liaison peroxydique; il n'y a pas de décomposition induite par des radicaux libres. La comparaison des paramètres d'activation des thermolyses dans l'éther de diphenyle et la propiophénone permet de mettre en évidence, pour tous les composés envisagés, un effet de compensation entre enthalpie et entropie d'activation; dans ces conditions, l'enthalpie libre d'activation de la thermolyse constitue une caractéristique intrinsèque de la stabilité thermique des peroxydes de benzoyle *p,p'*-disubstitués.

* Auteur à qui toute correspondance peut être adressée.

INTRODUCTION

Dans le mémoire précédent [1], nous avons décrit l'étude chimique et cinétique de la décomposition des peroxydes de benzoyle *p, p'*-méthoxylé **1a**, *p, p'*-méthylé **1b**, *p, p'*-chloré **1c**, et *p, p'*-nitré **1d** dans la propiophénone, solvant assez polaire (constante diélectrique $\epsilon = 17$ [2]), donneur d'hydrogène en chimie radicalaire. N'ayant pas observé, dans ce cas, de décomposition des peroxydes induite par des radicaux libres et sachant, par des études antérieures [3,4] que ces décompositions induites dépendent souvent de la nature du solvant, nous avons décidé d'examiner le comportement des peroxydes **1a**, **1b**, **1c** et **1d** dans l'éther de diphenyle, solvant non polaire ($\epsilon = 3,5$ [2]) et ne possédant pas d'hydrogène directement labile dans sa molécule.

Outre la mise en évidence de l'influence du milieu sur une éventuelle décomposition induite, le choix d'un solvant très différent de la propiophénone visait à obtenir un moyen de savoir si, à l'image de ce qui se passe dans le cas d'azo-bis-cyanocyclanes [5] ou de perbenzoates de *t*-butyle *p*-substitués [6], l'enthalpie libre d'activation peut être utilisée comme une caractéristique intrinsèque de la stabilité des peroxydes **1**.

DONNEES EXPERIMENTALES

Etude chimique de la thermolyse

La décomposition des peroxydes **1a**, **1b**, **1c** et **1d**, en solution dans l'éther de diphenyle, réalisée en isotherme à 90 et 120°C a conduit, dans tous les cas, à quatre types de produits (Fig. 1) correspondant à l'évolution des radicaux libres issus de la scission de la liaison peroxydique:

acides benzoïques *p*-substitués **2a**, **2b**, **2c** et **2d**;

benzoates *p*-substitués de phényle **3a**, **3b**, **3c** et **3d**;

éthers de diphenyle substitués **4a**, **4b**, **4c** et **4d**;

benzoates substitués de phénoxy-phényle **5a**, **5b**, **5c** et **5d**.

A ces produits s'ajoutait une quinone **6** commune au cas de tous les peroxydes.

Dans le Tableau 1, nous avons rassemblé les résultats des dosages acidimétriques et chromatographiques des produits de réaction. Précisons que la quantité de quinone **6** n'a pas été mentionnée parce que ce produit correspond à l'évolution de radicaux libres, formés à partir du solvant, mais qu'elle varie très peu avec la température et reste très proche de la moitié de la quantité d'ester **3**. En examinant le Tableau 1, on constate que, pour chaque peroxyde, les proportions relatives des différents produits de réaction

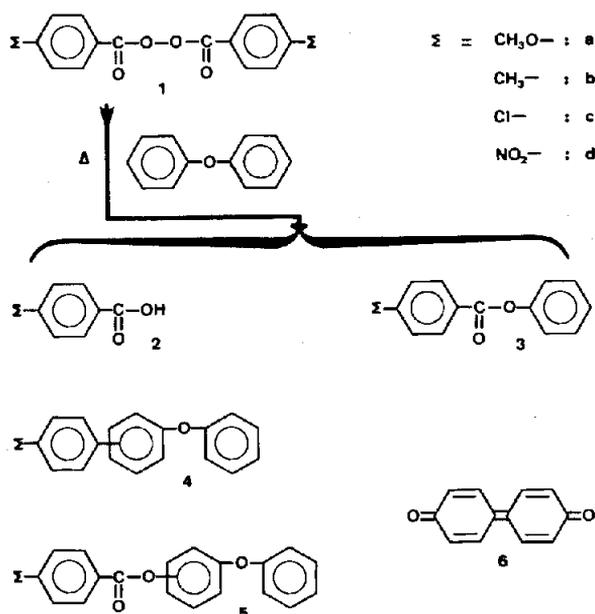


Fig. 1. Peroxydes de benzoyle *p,p'*-substitués et leurs produits de décomposition dans l'éther de diphenyle.

TABLEAU I

Produits de décomposition des peroxydes **1a**, **1b**, **1c** et **1d** dans l'éther de diphenyle

Peroxyde	θ (°C)	C_0 (mole l ⁻¹)	No. de moles pour 1 mole de 1 et (quantités relatives %)			
			2	3	4	5
1a	90	0,050	0,98 (51)	0,35 (18)	0,5 (26)	0,1 (5)
		0,150	0,95 (50)	0,35 (19)	0,5 (26)	0,1 (5)
	120	0,050	0,98 (51)	0,35 (18)	0,5 (26)	0,1 (5)
		0,150	0,99 (51)	0,35 (18)	0,5 (26)	0,1 (5)
1b	90	0,050	0,92 (49)	0,25 (14)	0,6 (32)	0,1 (5)
		0,150	0,94 (50)	0,25 (13)	0,6 (32)	0,1 (5)
	120	0,050	0,90 (49)	0,25 (14)	0,6 (32)	0,1 (5)
		0,150	0,88 (48)	0,25 (14)	0,6 (33)	0,1 (5)
1c	90	0,050	0,90 (49)	0,30 (16)	0,55 (30)	0,1 (5)
		0,150	0,96 (50)	0,30 (16)	0,55 (29)	0,1 (5)
	120	0,050	0,97 (50)	0,30 (16)	0,55 (29)	0,1 (5)
		0,150	0,92 (49)	0,30 (16)	0,55 (30)	0,1 (5)
1d	90	0,050	0,98 (52)	0,35 (19)	0,45 (24)	0,1 (5)
		0,150	0,95 (51)	0,35 (19)	0,45 (25)	0,1 (5)
	120	0,050	0,95 (51)	0,35 (19)	0,45 (25)	0,1 (5)
		0,150	0,99 (52)	0,35 (19)	0,45 (24)	0,1 (5)

sont pratiquement indépendantes de la température ainsi que de la concentration initiale. La condition nécessaire pour que l'on puisse admettre qu'il existe un rapport de proportionnalité constant entre les vitesses de réaction et de thermogénèse [7] se trouve donc remplie et on peut envisager la réalisation d'études cinétiques par analyse microcalorimétrique différentielle (AMD).

Etude cinétique, par AMD

L'analyse mathématique des courbes, réalisée dans les conditions précédemment décrites [3], a permis de constater que, pour les divers peroxydes envisagés, le paramètre expérimental z_j (à plusieurs températures θ_j) est indépendant de la concentration C_j des solutions. Ainsi, le processus global de décomposition est du premier ordre et z_j peut être assimilé à une constante de vitesse $(k_1)_j$.

Pour les quatre peroxydes **1a**, **1b**, **1c** et **1d**, à toutes les températures envisagées, la loi de vitesse de la décomposition est de la forme

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

Nous avons rassemblé les paramètres cinétiques des thermolyses des peroxydes **1a**, **1b**, **1c** et **1d** dans le Tableau 2. Précisons que l'AMD permet de déterminer les $(k_1)_j$ tous les 2,5°C mais que, pour alléger le Tableau 2, nous n'avons rapporté que les valeurs de 5 en 5°C.

TABLEAU 2

Paramètres cinétiques expérimentaux $(k_1)_j$ (10^{-4} s^{-1}) de la thermolyse des peroxydes **1a**, **1b**, **1c** et **1d** en solution dans l'éther de diphenyle

θ (°C)	Peroxyde			
	1a	1b	1c	1d
C_0^a	0,040-0,150	0,040-0,150	0,060-0,160	0,025-0,100
90	2,7	1,62	0,97	
95	4,7	3,2	1,66	
100	8,3	5,8	2,9	1,56
105	14,6	10,5	5,0	2,6
110	25	17,3	8,5	4,4
115			14,3	7,5
120				12,3
125				21

^a C_0 en mole l^{-1} .

MECANISME DE LA DECOMPOSITION DES PEROXYDES 1a, 1b, 1c ET 1d DANS L'ETHER DE DIPHENYLE

Le fait de trouver une cinétique du premier ordre ne permet pas de conclure immédiatement qu'aucun processus de décomposition induite par des radicaux libres ne vient s'ajouter à l'homolyse spontanée. En effet, Tobolsky et Mesrobian [8] ont précisé que la décomposition du peroxyde de benzoyle par des radicaux libres $S\cdot$, issus du solvant, peut être du premier ordre par rapport au peroxyde à la condition que la réaction de terminaison prépondérante résulte de l'interaction croisée entre radicaux $S\cdot$ et $R\cdot$, ces derniers étant ceux directement issus du peroxyde.

Deux éléments permettent cependant d'arriver à la conclusion que la décomposition induite d'ordre 1 n'intervient pas dans le cas des peroxydes 1a, 1b, 1c ou 1d:

la présence de quantités relativement importantes de quinone 6 (0,15–0,20 mole par mole de 1 décomposée) montre que la terminaison croisée $R\cdot + S\cdot$ n'est pas seule à intervenir; la quinone est, en effet, un produit de couplage de radicaux libres phénolyle issus du solvant [9];

l'excellente corrélation, suivant la relation d'Arrhénius, entre les valeurs de $\ln k_1$ et celles de $1/T$ exclut que k_1 soit la somme de deux constantes différentes, k_d pour l'homolyse spontanée et k_i pour le processus induit d'ordre 1. Avec les quatre peroxydes envisagés le coefficient de corrélation des régressions linéaires des valeurs correspondantes de $\ln k_1$ et $1/T$ est, en effet, au moins égal à 0,999; ceci ne serait concevable que dans le cas

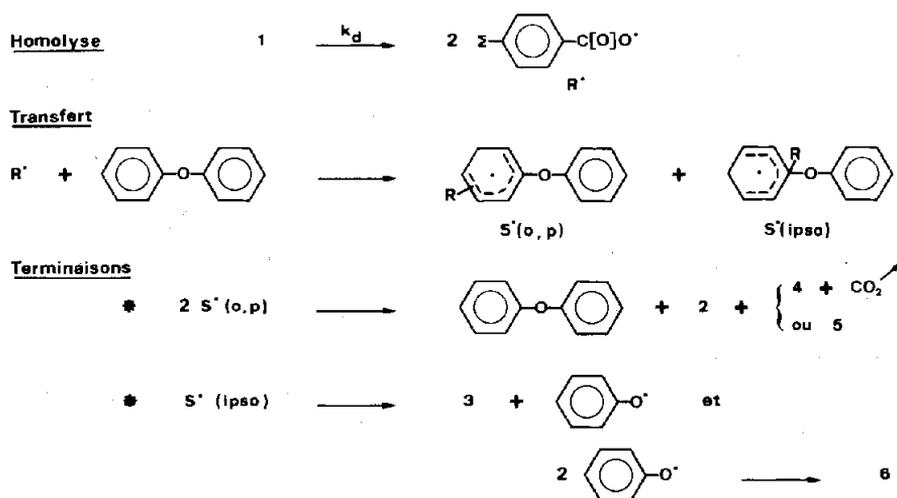


Fig. 2. Mécanisme de formation des produits de thermolyse des peroxydes 1a, 1b, 1c et 1d dans l'éther de diphenyle.

hautement improbable où k_d et k_i seraient proportionnels entre eux à toutes les températures. Précisons d'ailleurs que nous avons écrit un mécanisme réactionnel, faisant intervenir une hypothétique décomposition induite, capable de rendre compte de la formation de tous les produits et que la détermination de k_i , dans l'hypothèse de concentrations quasi-stationnaires en radicaux libres, nous a conduits à une expression extrêmement complexe.

Tout processus de décomposition induite étant exclu, nous sommes arrivés à proposer, en accord avec les données expérimentales, le mécanisme réactionnel schématisé dans la Fig. 2. Selon ce mécanisme, tous les produits de réaction dérivent d'un processus initial d'addition d'un radical R' sur la molécule de solvant analogue à la première phase des réactions de substitution homolytique aromatique. On peut d'ailleurs noter que l'addition en position ipso semble être un comportement assez spécifique de l'éther de diphenyle [10].

INTERPRETATION DES DONNEES CINETIQUES: STABILITE DES PEROXYDES 1

Ayant montré que la constante de vitesse k_1 obtenue expérimentalement n'est autre que la constante k_d de l'homolyse 'spontanée' de la liaison peroxydique, nous avons pu évaluer, selon notre méthode habituelle [11], les paramètres d'activation (énergie d'activation E_a et facteur préexponentiel $\ln Z$ de la relation d'Arrhénius, enthalpie ΔH^\ddagger , entropie ΔS^\ddagger et enthalpie libre ΔG^\ddagger d'activation dans l'hypothèse de l'état de transition) de la thermolyse des peroxydes **1a**, **1b**, **1c** et **1d**.

Nous avons rassemblé ces paramètres dans le Tableau 3 en leur ajoutant les données correspondantes relatives à l'homolyse spontanée du peroxyde de benzoyle **1** ($\Sigma = H$) dans l'éther de diphenyle [4]. Dans ce Tableau 3, nous avons également rappelé, à titre de comparaison, les paramètres d'activation des thermolyses des peroxydes **1** et **1a**, **1b**, **1c** et **1d** dans la propiophénone [1]. La première remarque qu'appelle le Tableau 3 est, qu'à l'image de ce qui a été constaté à différentes reprises [5,6], l'énergie d'activation ne peut pas être prise comme caractéristique de la stabilité des peroxydes du type **1**. Ses variations, suivant le peroxyde envisagé ou avec le solvant, n'obéissent manifestement à aucune règle systématique.

On arrive à la même conclusion en ce qui concerne ΔH^\ddagger ou ΔS^\ddagger pris individuellement. Toutefois, on se rend compte que, pour chacun des peroxydes envisagés, les variations de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger avec le solvant sont parallèles. Il existe un phénomène de compensation tel que ΔG^\ddagger (et, par conséquent, k_d) soit pratiquement indépendante du milieu réactionnel.

Nous retrouvons ici une conclusion formulée déjà à différentes reprises. L'enthalpie libre d'activation, liée directement à k_d (mais valable, contraire-

TABLEAU 3

Paramètres d'activation des thermolyses des peroxydes **1** et **1a**, **1b**, **1c** et **1d** dans l'éther de diphényle (S) et la propiophénone (SH)

Peroxyde	Solvant	E_a^a	$\ln Z^b$	Entre 80 et 120°C		
				ΔH^\ddagger^a	ΔS^\ddagger^c	ΔG^\ddagger^a
1a	S	30,9±0,4	34,6±0,5	30,2±0,4	+7,8±1,1	27,3±0,1
	SH	30,3±0,2	34,2±0,2	29,6±0,2	+7,1±0,4	27,1±0,1
1b	S	32,2±0,5	35,9±0,7	31,5±0,5	+10,5±1,5	27,6±0,1
	SH	31,0±0,2	34,3±0,2	30,3±0,2	+7,3±0,4	27,6±0,1
1	S	32,0±0,7	35,3±0,9	31,5±0,5	+9,4±1,8	27,8±0,1
	SH	30,3±0,7	33,0±0,9	29,6±0,7	+4,7±1,8	27,9±0,1
1c	S	30,3±0,4	32,7±0,5	29,5±0,4	+3,9±1,0	28,1±0,1
	SH	31,7±0,2	34,7±0,2	31,0±0,2	+8,0±0,4	28,0±0,1
1d	S	30,4±0,5	32,2±0,7	29,7±0,5	+3,2±1,4	28,4±0,1
	SH	27,8±0,5	29,3±0,7	27,1±0,5	+2,7±1,4	28,2±0,1

^a E_a , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger en kcal mole⁻¹; ^b $\ln Z$ pour Z en s⁻¹; ^c ΔS^\ddagger en cal mole⁻¹ K⁻¹.

ment à k_d , dans une plage de température plus ou moins étendue), constitue une caractéristique intrinsèque, indépendante des conditions opératoires, de la stabilité thermique du peroxyde de benzoyle **1** et de ses dérivés substitués **1a**, **1b**, **1c** et **1d**.

CONCLUSIONS

Les études cinétique et chimique de la thermolyse des peroxydes de *p, p'*-diméthoxy, *p, p'*-diméthyl, *p, p'*-dichloro et *p, p'*-dinitrobenzoyle dans l'éther de diphényle ont permis de montrer que la décomposition s'effectue exclusivement par homolyse 'spontanée' de la liaison peroxydique. Comme dans la propiophénone, aucune décomposition induite par des radicaux libres n'intervient mais, contrairement à ce qui se passe avec ce solvant, la polarité du milieu est insuffisante pour que l'acide *p*-nitrobenzoïque, formé lors de la décomposition du peroxyde de *p, p'*-nitrobenzoyle, puisse accélérer celle-ci au cours d'un processus autocatalytique.

La comparaison des paramètres d'activation des thermolyses dans l'éther de diphényle et la propiophénone a, par ailleurs, mis en évidence l'absence d'influence du solvant sur la stabilité thermique de la liaison O-O des peroxydes de benzoyle. Ceci a confirmé que l'enthalpie libre d'activation constitue bien une caractéristique intrinsèque de cette stabilité.

TABLEAU 4

Caractéristiques principales en spectrométrie de masse des produits 3, 4, 5 et 6 de la thermolyse des peroxydes 1 dans l'éther de diphenyle

Produit	<i>m/e</i> pic de masse	<i>m/e</i> pic de base
3a	228	135
3b	212	119
3c	232	139
3d	243	150
4a	276	276
4b	260	260
4c	280	280
4d	291	291
5a	320	135
5b	304	119
5c	324	139
5d	335	150
6	184	184

PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation des peroxydes de benzoyle substitués a été décrite dans le mémoire précédent de même que la technique d'identification et dosage des acides benzoïques substitués 2.

Les benzoates *p*-substitués de phényle 3, les éthers de phényle et de biphenyle *p*-substitué 4, les benzoates *p*-substitués de phénoxyphényle 5 et la quinone 6 ont été identifiés par spectrométrie de masse en ionisation chimique (avec NH₃) couplée avec la chromatographie en phase vapeur; celle-ci a été utilisée pour estimer les quantités des différents produits. Les pics de masse et les pics de base en spectrométrie de masse, pour les différents produits analysés sont consignés dans le Tableau 4.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.P. Bop, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, 58 (1982) 155.
- 2 J.A. Dean (Ed.), Lange's Handbook of Chemistry, MacGraw Hill, New York, 11ème edn., 1976, pp. 10-149.
- 3 J.P. Bop, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, Thermochim. Acta, 43 (1981) 339 et références citées.
- 4 J.J. Villenave, J.P. Bop, C. Filliatre et B. Maillard, Rev. J. Cal. Anal. Therm., Assoc. Fr. Cal. Anal. Therm., XI (1980) 281.

- 5 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 107.
- 6 J.J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 215.
- 7 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 83.
- 8 A.V. Tobolsky et R.B. Mesrobian, *Organic Peroxides*, Interscience, New York, 1954, p. 83.
- 9 J.A. Howard, dans J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1973, p. 50.
- 10 K. Nowada, H. Sakuragi, K. Tokumaru et M. Yoshida, *Chem. Lett.*, (1976) 1243.
- 11 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Comp. Chem.*, 3 (1979) 101.