

**DETERMINATIONS CINETIQUES PAR ANALYSE
MICROCALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE. XVI.
DECOMPOSITION DU PERCARBONATE DE *O,O-t*-BUTYLE ET
O-ISOPROPENYLE EN SOLUTION**

R. JAOUHARI, C. FILLIATRE et J.J. VILLENAVE *

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

(Reçu le 30 juin 1982)

ABSTRACT

Kinetic studies by differential scanning microcalorimetry have shown that the free radical decomposition of *O,O-t*-butyl and *O*-isopropenyl peroxy carbonate is induced, to a great extent, by the addition of free radicals to the vinylic double bond. If the solvent can give stabilized free radicals, then acetyl radicals add themselves to the double bond leading to acetonylacetone; in this case, the kinetic study allows the characteristic parameters of the thermal stability of the peroxy carbonate to be determined. When the radicals issued from the solvent can add themselves to the double bond, the induced decomposition finds expression in the acetylation of the solvent; as for kinetics, such an enhancement of the reaction rate takes place that the "spontaneous" homolytic decomposition takes only a minor part even for very low concentrations of the peroxy carbonate solutions.

RESUME

Des études cinétiques, par analyse microcalorimétrique différentielle, ont permis de confirmer que la décomposition du percarbonate de *O,O-t*-butyle et *O*-isopropényle fait intervenir pour une large part un processus induit par l'addition de radicaux sur la double liaison de ce perester. Quand les radicaux issus du solvant sont stabilisés, ce sont des radicaux acétonyle qui s'additionnent conduisant à la formation d'acétonylacétone; du point de vue cinétique, la mise en évidence de la thermolyse spontanée permet de déterminer les paramètres caractéristiques de la stabilité thermique du percarbonate. Quand les radicaux issus du solvant s'additionnent sur la double liaison, la décomposition induite se traduit par l'acétylation de ce solvant; du point de vue cinétique, l'accroissement de la vitesse est tel que la thermolyse spontanée reste un phénomène secondaire même pour des concentrations initiales très faibles en percarbonate.

* Auteur à qui toute correspondance peut être adressée.

INTRODUCTION

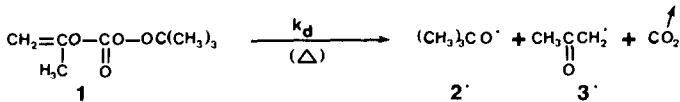
Au cours d'études sur le comportement du percarbonate de *O,O*-*t*-butyle et *O*-isopropényle **1** en solution, nous avons constaté que les principaux produits de réaction résultent de l'addition de radicaux sur la double liaison de ce perester [1]. En fait, deux types d'évolution se manifestent suivant que le solvant (SH) utilisé est capable de conduire, à la suite de l'arrachement d'hydrogène par, surtout, des radicaux *t*-butoxyle **2'**, à des radicaux (S') stabilisés ou non.

Dans le premier cas, l'addition paraît être essentiellement le fait de radicaux acétonyle **3'**; elle conduit à l'acétonylacétone **4** qui se trouve mélangée aux produits des réactions de transfert à partir des radicaux **2'** et **3'**, respectivement *t*-butanol **2** et acétone **3** (une partie de cette dernière est issue d'une réaction de scission en β des radicaux **2'**).

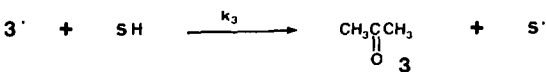
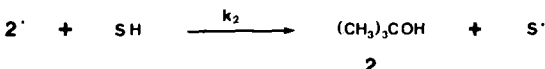
Dans le second cas, l'addition des radicaux **3'** continue à se manifester mais elle apparaît nettement moins importante que l'addition des radicaux S' qui conduit à la formation du dérivé acétonylé du solvant **5** [2].

Pour rendre compte de la formation des différents produits, nous avons

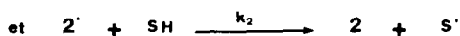
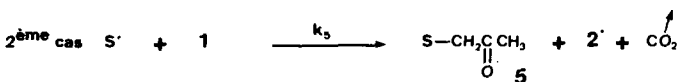
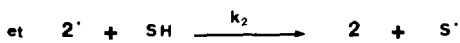
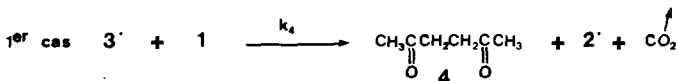
Amorçage



Transfert



Propagation



Terminaison



Fig. 1. Mécanisme de la décomposition du percarbonate **1** en solution.

proposé un mécanisme réactionnel, de type radicalaire en chaîne, qui est décrit dans la Fig. 1.

Dans la mesure où nous avons établi le schéma réactionnel en nous basant sur les seules données de l'analyse chimique, il nous a paru intéressant de chercher à savoir s'il pouvait être en accord avec les données d'une analyse cinétique; en particulier, il pouvait être important de vérifier si l'addition de radicaux sur la double liaison est de nature à provoquer une décomposition induite du percarbonate **1** qui vient s'associer au processus "spontané" d'origine purement thermique. Nous avons alors décidé d'effectuer une étude analogue à celle que nous avons réalisée dans le cas du peroxyde de benzoyle [3] ou dans celui de peroxycétales cycliques [4] (notre démarche a consisté, dans un premier temps, à tirer de déterminations cinétiques par analyse microcalorimétrie différentielle (AMD) une loi de vitesse "expérimentale" et, dans un second temps, à comparer cette loi de vitesse à celle, "théorique", établie à partir du schéma réactionnel retenu, en faisant l'hypothèse que les concentrations en espèces radicalaires sont quasi-stationnaires au cours de la réaction [5]).

Dans le cas d'un solvant tel que le triisopropylbenzène (TIB) qui donne des radicaux de type benzylique peu aptes à l'addition sur des sites insaturés (1er cas), nous avons effectué une étude complète étayant le mécanisme que nous avons proposé; des données cinétiques, nous avons également tiré les paramètres caractéristiques de la stabilité thermique du percarbonate **1**. Cette étude sera rapportée dans la première partie du présent mémoire.

Une seconde partie sera consacrée aux cas d'autres solvants, octadécane (OCD), phtalate de di-n-butyle (PDB) ou même éther de diphenyle (EDP) avec lesquels nous avons confirmé la part très importante du processus induit par l'addition des radicaux **S'** ou **3'** dans la décomposition du percarbonate **1**.

DECOMPOSITION DU PERCARBONATE **1** DANS LE TIB

Produits de réaction

A différentes reprises [3 et références citées], nous avons fait remarquer que l'étude cinétique par AMD de la décomposition d'un amorceur radicalaire ne peut avoir un sens que s'il existe une proportionnalité constante entre la vitesse d'émission de la chaleur et la vitesse de réaction; on peut penser que cette condition est remplie quand les proportions relatives des différents produits de la réaction sont indépendantes de la température. Dans le cas du percarbonate **1**, nous avons réalisé l'analyse quantitative des produits obtenus à trois températures, 115, 125 et 135°C pour deux concentrations initiales C_0 0,100 et 0,75 mole l^{-1} (l'étude cinétique détaillée par AMD exige que soient réalisées des analyses à plusieurs C_0). Le solvant utilisé n'a pas été

TABLEAU 1

Produits de la décomposition du percarbonate **1** dans le TIB

θ (°C)	Durée ^a (h)	C_0 (mole l ⁻¹)	C (mole l ⁻¹) et rendements (%) ^b en			
			2	3	4	6 ^{c,d}
115	9	0,100	0,076(76)	0,070(70)	0,018(36)	0,056
125	3,5	0,100	0,070(70)	0,078(78)	0,015(30)	0,052
135	1,5	0,100	0,081(81)	0,082(82)	0,015(30)	0,055
115	9	0,75	0,66 (88)	0,35 (47)	0,24 (64)	0,38
125	3,5	0,75	0,72 (96)	0,37 (49)	0,20 (53)	0,47
135	1,5	0,75	0,68 (91)	0,33 (44)	0,23 (61)	0,40

^a A chaque température, la durée est telle que tout le percarbonate mis en jeu ait réagi.

^b Rendements par rapport à **1**.

^c **6**: déhydrodimère du cumène.

^d La détermination du rendement n'aurait pas de sens puisque la réaction entre deux radicaux cumyle peut aussi être une dismutation.

le TIB dont la faible volatilité, qualité déterminante en AMD, aurait rendu les séparations difficiles mais un composé du même type, le cumène (isopropylbenzène); nous avons vérifié que le passage du TIB au cumène n'entraînait aucune variation notable en ce qui concerne la nature ou la quantité des produits de réaction.

Les résultats que nous avons obtenus, consignés dans le Tableau 1, permettent de penser que, quelle que soit la concentration initiale, la proportionnalité entre chaleur dégagée et vitesse de réaction reste constante dans la plage de température explorée en AMD.

On peut noter que l'hypothèse précédente se trouve corroborée, comme le montrent les données du Tableau 2, par le fait que le chaleur globale de réaction ΔH , déterminée en AMD, ne semble pas dépendre de façon notable de la concentration initiale en percarbonate **1**.

Loi de vitesse "expérimentale" de la décomposition du percarbonate 1

Dans le Tableau 3, nous avons rapporté les valeurs de z et C à différentes températures pour plusieurs concentrations initiales en percarbonate **1**. Rap-

TABLEAU 2

Chaleur globale de réaction ΔH (kcal mole⁻¹) en fonction de la concentration initiale C_0 (mole l⁻¹) en percarbonate **1**

C_0	0,023	0,056	0,070	0,100	0,20	0,40	0,75	1,00
ΔH	71	72	70	68	71	64	66	64

TABLEAU 3

Paramètres cinétiques expérimentaux ^a de la thermolyse du percarbonate 1 dans le TIB

θ (°C)		C_0^b							
		0,023	0,056	0,070	0,100	0,20	0,40	0,75	1,00
115	C^b	0,020	0,053	0,061	0,089	0,179	0,34	0,63	0,80
	z^c	1,26	1,27	1,30	1,51	1,67	2,1	2,2	2,4
120	C^b	0,018	0,049	0,057	0,083	0,164	0,30	0,57	0,73
	z^c	2,2	2,3	2,3	2,6	2,8	3,5	4,0	4,2
125	C^b	0,016	0,043	0,051	0,074	0,142	0,26	0,47	0,61
	z^c	3,8	3,9	4,1	4,3	4,9	5,8	7,0	7,5
130	C^b	0,014	0,036	0,041	0,059	0,113	0,196	0,33	0,39
	z^c	6,4	6,6	7,0	7,4	7,7	9,5	11,6	12,7

^a Lors des études par AMD, les C_j et z_j ont été déterminées tous les 2,5°C mais nous n'avons rapporté que les valeurs de 5 en 5°C.

^b C_0 et C en mole l^{-1} .

^c z en $10^{-4} s^{-1}$.

pelons [3,4] que les z_j et C_j sont déterminés, à chaque température θ_j choisie dans le domaine où la décomposition se produit, à partir des courbes d'AMD et que, pour toute θ_j , la vitesse de réaction est donnée par la relation

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right)_j = z_j C_j$$

A partir des données du Tableau 3, le protocole que nous avons précédemment décrit [3,4], (a) tracé des courbes de variation, à chaque θ_j , de $\ln z_j$ en fonction de $\ln C_j$, (b) détermination des z_j limites, aux faibles C_0 pour lesquelles la décomposition induite peut être négligée, et (c) tracé des droites de variation de $\ln(z - z_1)_j$ en fonction de $\ln C_j$, nous a conduits à trouver pour les droites précédentes une pente égale à $0,95 \pm 0,15$. Ceci permet d'adopter, comme ordre x de la décomposition induite, la valeur $x = 2$.

Dans ces conditions, la loi de vitesse expérimentale de la décomposition peut être écrite, à toute température θ_j

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right)_j = (k_d)_j C_j + (k_i)_j C_j^2$$

TABLEAU 4

Paramètres cinétiques de la décomposition du percarbonate 1 dans le TIB

θ (°C)	115	117,5	120	122,5	125	127,5	130	132,5
k_d ($10^{-4} s^{-1}$)	1,32	1,67	2,2	2,8	3,6	4,6	6,0	7,9
k_i ($10^{-4} s^{-1} l$ mole $^{-1}$)	1,41	2,2	3,1	4,9	7,7	10,9	17,6	27

TABLEAU 5

Paramètres d'activation de la thermolyse spontanée du percarbonate **1** en solution dans le TIB

$E_a = 32,1 \pm 0,8 \text{ kcal mole}^{-1}$ $\ln Z = 32,6 \pm 1,0$ avec Z en s^{-1}
soit $k_d = 1,4 \times 10^{14} \exp(-16\,100/T)$

θ (°C)	ΔH^\ddagger (kcal mole ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)
110	31,3 ± 0,8	+ 3,8 ± 2,0	29,9 ± 0,1
120	31,3 ± 0,8	+ 3,8 ± 2,0	29,8 ± 0,1
130	31,3 ± 0,8	+ 3,7 ± 2,0	29,8 ± 0,1
140	31,3 ± 0,8	+ 3,7 ± 2,0	29,7 ± 0,1

soit $\Delta G_{110-140}^\ddagger = 29,8 \pm 0,1 \text{ kcal mole}^{-1}$
et entre 110 et 140°C $k_d = 2,1 \times 10^{10} T \exp(-15\,000/T)$

Loi de vitesse "théorique" de la décomposition

A partir du schéma réactionnel (Fig. 1) l'application de l'hypothèse de concentrations quasi-stationnaires en espèces radicalaires [5] permet d'établir le bilan en radicaux acétonyle **3**·.

$$k_d C = k_3 [\mathbf{3}^\cdot] [\text{SH}] + k_4 [\mathbf{3}^\cdot] C$$

soit

$$[\mathbf{3}^\cdot] = \frac{k_d C}{k_3 [\text{SH}] + k_4 C}$$

avec $[\text{SH}] = \text{cte}$.

Comme la vitesse de transfert ($k_3 [\text{SH}]$) est supérieure à celle de la décomposition induite ($k_4 C$) (la quantité d'acétone est, en effet, supérieure à celle d'acétonylacétone), on peut écrire

$$[\mathbf{3}^\cdot] \sim \frac{k_d C}{k_3 [\text{SH}]}$$

Alors, la loi de vitesse de la décomposition du percarbonate **1** aura pour expression

$$-\frac{dC}{dt} = k_d C + k_i C^2$$

avec

$$k_i \sim \frac{k_d k_4}{k_3 [\text{SH}]}$$

Ainsi, à la condition de négliger la vitesse de l'addition des radicaux acétonyle sur la double liaison du percarbonate **1** devant celle du transfert au

solvant de ces mêmes radicaux, on déduit du mécanisme réactionnel proposé une loi de vitesse "théorique" analogue à la loi de vitesse "expérimentale" établie à partir des données de l'AMD. Nous pensons que cette constatation est de nature à conforter notre hypothèse sur le schéma réactionnel et, en particulier, à montrer que l'addition des radicaux acétonyle sur la double liaison induit la décomposition du percarbonate **1**.

Paramètres caractéristiques de la stabilité thermique du percarbonate 1

A partir des données du Tableau 3 et en utilisant la relation

$$\left(-\frac{dC}{dt}\right)_j = z_j C_j = (k_d)_j C_j + (k_i)_j C_j^2$$

une analyse de régression linéaire nous a donné les valeurs de $(k_d)_j$ et $(k_i)_j$ que nous avons rassemblées dans le Tableau 4.

En ce qui concerne les $(k_i)_j$, il convient de préciser qu'il ne s'agit pas de constantes de vitesse de réactions élémentaires et, donc, que l'évaluation des paramètres d'activation correspondants n'aurait aucun sens. Par contre, connaissant les $(k_i)_j$, il est possible d'évaluer la part de la décomposition induite dans le processus global. En effet, le taux de décomposition spontanée f est donné par l'équation

$$f = \frac{1}{C_0} \int_0^\infty k_d C dt$$

avec

$$dt = -\frac{dC}{k_d C + k_i C^2}$$

En intégrant

$$f = B^{-1} \ln(1 + B)$$

avec $B = C_0(k_i/k_d)$.

A partir de cette dernière relation, le taux de décomposition induite ($g = 1 - f$) que nous avons trouvé était de l'ordre de 10% pour $C_0 = 0,100$ M et 40% pour $C_0 = 0,75$ M à 125°C.

En ce qui concerne les $(k_d)_j$, leur connaissance nous a permis de déterminer les paramètres d'activation de la thermolyse "spontanée" du percarbonate **1**. Nous avons précisé à plusieurs reprises [3, 4 et références citées] que, plus que l'énergie d'activation (E_a) et le facteur préexponentiel (Z) de la relation d'Arrhénius ou l'enthalpie (ΔH^\ddagger) et l'entropie (ΔS^\ddagger) d'activation dans la théorie de l'état de transition, l'enthalpie libre d'activation (ΔG^\ddagger), correspondant directement aux $(k_d)_j$, est susceptible de caractériser la stabilité thermique des amorces radicalaires de manière intrinsèque, c'est-à-dire en dehors de l'influence du milieu réactionnel (en particulier du solvant). Les

résultats que nous avons obtenus en appliquant aux données du Tableau 4 notre méthode d'analyse mathématique [6] sont rassemblés dans le Tableau 5.

Si l'on rapproche les valeurs de ΔG^\ddagger ($\Delta G_{110-140}^\ddagger = 29,8$ kcal mole⁻¹) de celles trouvées pour des amorceurs radicalaires fréquemment utilisés, on constate que le percarbonate **1** présente une stabilité moyenne, intermédiaire entre celles du peroxyde de di-*t*-butyle, très stable ($\Delta G_{130-140}^\ddagger = 32,0$ kcal mole⁻¹ [7]) et du peroxyde de benzoyle ($\Delta G_{80-120}^\ddagger = 28,0$ kcal mole⁻¹ [3]) et du même ordre que celle du perbenzoate de *t*-butyle ($\Delta G_{110-140}^\ddagger = 30,4$ kcal mole⁻¹ [8]); avec ces valeurs, les températures où les durées de demi-décomposition sont égales à 1 h sont de 150°C pour le peroxyde de di-*t*-butyle, 95°C pour le peroxyde de benzoyle, 125°C pour le perbenzoate de *t*-butyle et 120°C pour le percarbonate **1**.

Une autre constatation intéressante est que le nature du groupe alcoyle du percarbonate ne semble pas exercer d'influence sur la stabilité thermique. En effet, pour différents percarbonates de *O,O*-*t*-butyle et *O*-alkyle, nous avons trouvé des valeurs de ΔG^\ddagger identiques ($\Delta G_{110-140}^\ddagger = 29,9 \pm 0,2$ kcal mole⁻¹ [9]) à celle que nous rapportons pour le percarbonate **1** (groupe alkényle à la place du groupe alkyle).

DECOMPOSITION DU PERCARBONATE **1** DANS LES PDB, OCD ET EDP

Aspects "chimiques"

Dans les mêmes conditions que celles adoptées avec le cumène (modèle représentatif du TIB), nous avons envisagé la décomposition du percarbonate **1** dans le phtalate de di-*n*-butyle (PDB) et un ester plus simple, le

TABLEAU 6

Produits de la décomposition du percarbonate **1** dans le cyclohexane

θ (°C)	Durée ^a (h)	C_0 (mole l ⁻¹)	C (mole l ⁻¹) et rendements (%) ^b en				
			2	3	4	5	6
110	12	0,100	0,090(90)	0,015(15)	0,002 (4)	0,073(73)	0,007
125	2,5	0,100	0,087(87)	0,022(22)	0,003 (6)	0,082(82)	0,006
140	1	0,100	0,090(90)	0,017(17)	0,003 (6)	0,070(70)	0,007
110	12	0,75	0,68 (91)	Traces	0,05 (14)	0,63 (84)	Traces
125	2,5	0,75	0,66 (88)	Traces	0,05 (14)	0,61 (81)	Traces
140	1	0,75	0,67 (89)	Traces	0,05 (14)	0,60 (80)	Traces

^a A chaque température, la durée est telle que tout le percarbonate ait réagi.

^b Rendements par rapport à **1**.

TABLEAU 7

Paramètres cinétiques expérimentaux ^a de la thermolyse du percarbonate **1** dans le PDB

θ (°C)		C_0 (mole l ⁻¹)					
		0,0182	0,038	0,060	0,099	0,184	0,30
110	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	1,68	1,93	2,0	2,3	2,9	3,4
115	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	2,8	3,2	3,5	3,8	4,7	5,5
120	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	4,3	5,1	5,6	6,1	7,6	8,9
125	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	6,9	7,9	8,7	9,5	11,6	13,1
130	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	10,7	12,2	13,0	14,0	17,1	18,1

^a Lors des études par AMD, les C_j et z_j ont été déterminées tous les 2,5°C mais nous n'avons rapporté que les valeurs de 5 en 5°C.

benzoate d'éthyle (choisi comme substrat pour des analyses quantitatives précises). Les résultats obtenus, comparables à ceux décrits dans le Tableau 1 en ce qui concerne l'analyse qualitative (formation d'alcool *t*-butylique **2**, acétone **3** et acétonylacétone **4**), ont permis de mettre en évidence que la proportion d'acétonylacétone est toujours plus grande (même aux faibles concentrations initiales en percarbonate) dans le cas de l'ester que dans celui de l'hydrocarbure benzylique; en corollaire, la proportion d'acétone est plus faible.

Il apparaît ainsi que l'addition des radicaux acétonyle sur la double liaison du percarbonate **1** est plus favorisée dans le cas des esters, peut être en raison de la moins grande labilité de leurs hydrogènes. Cependant, il faut noter que les différents essais réalisés nous ont permis de constater, comme avec le cumène, que l'évolution des radicaux après la décomposition ne

TABLEAU 8

Paramètres cinétiques expérimentaux ^a de la thermolyse du percarbonate **1** dans l'EDP

θ (°C)		C_0 (mole l ⁻¹)		
		0,022	0,058	0,107
115	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	1,87	2,1	2,6
120	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	3,4	3,9	4,6
125	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	6,0	6,8	7,8
130	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	10,1	11,0	12,2
135	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	16,6	17,5	18,9

^a Lors des études par AMD, les C_j et z_j ont été déterminées tous les 2,5°C mais nous n'avons rapporté que les valeurs de 5 en 5°C.

dépend que très peu de la température; les proportions relatives des produits ne sont pratiquement pas affectées par cette dernière.

En opérant dans l'éther de diphenyle (EDP), nous souhaitons examiner le déroulement de la réaction dans un solvant incapable de fournir directement des atomes d'hydrogène. En fait, nous n'avons pu tirer des conclusions nettes, les quantités d'acétonylacétone étant, aux différentes concentrations, intermédiaires entre celles obtenus dans le cas du cumène et celui du benzoate d'éthyle. Dans ces conditions, nous n'avons pas cherché à réaliser des dosages précis.

Pour ce qui est du déroulement de la réaction dans l'octadécane (OCD), nous avons vérifié que nous pouvions extrapoler les renseignements obtenus dans le cas du cyclohexane [2]; il n'apparaît pas de variation notable des quantités de *t*-butanol et d'acétone en passant de l'un à l'autre de ces solvants. Ainsi, on peut considérer que dans l'OCD, les proportions relatives de *t*-butanol **2**, acétone **3**, acétonylacétone **4**, dérivé acétonylé du solvant **5** et déhydrodimère de celui-ci **6** sont décrites dans le Tableau 6.

Nous avons montré [2] que le dérivé acétonylé résulte de l'addition de radicaux issus du solvant sur la double liaison du percarbonate **1** si bien que l'on peut considérer que, dans l'OCD, les produits de réaction correspondent essentiellement à cette addition et à l'arrachement d'hydrogène par les radicaux *t*-butoxyle. L'addition de radicaux acétonyle ne peut cependant pas être totalement négligée, en particulier pour des concentrations élevées en percarbonate.

Une autre constatation qui peut être faite à propos du Tableau 6 est que la température exerce très peu d'influence sur l'évolution des radicaux. Ainsi, comme pour le TIB, l'analyse "chimique" permet de penser qu'il est possible d'étudier par AMD la cinétique de la décomposition du percarbonate **1** dans le PDB, l'EDP ou l'OCD.

Cinétiques par AMD

Les résultats expérimentaux respectifs ont été consignés dans les Tableaux 7-9.

La principale remarque qui peut être faite est que, même aux concentrations les plus faibles compatibles avec des mesures correctes en AMD ($\sim 0,02$ M), on ne peut atteindre les valeurs limites z'_j que nous faisons correspondre dans notre méthode d'analyse des données [3] à la seule décomposition thermique "spontanée". Même dans le cas de l'EDP, le plus proche du TIB quant au comportement chimique, on n'atteint pas, aux différentes températures, des valeurs de z_j voisines de celles des $(k_d)_j$ déterminées dans ce dernier solvant.

Il est bien évident que, ne disposant pas de données précises en ce qui concerne les z'_j , nous ne pouvons pas effectuer de détermination "indiscutable" des lois de vitesse (dans les trois cas, PDB, EDP et ACD, elles

TABLEAU 9

Paramètres cinétiques expérimentaux^a de la thermolyse du percarbonate **1** dans l'OCD

θ (°C)		C_0 (mole l ⁻¹)					
		0,045	0,098	0,25	0,50	0,74	0,98
105	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)		1,03	1,78	3,0	3,7	4,4
110	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	1,03	2,1	3,2	5,1	6,0	7,4
115	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	1,84	3,8	5,6	7,6	9,2	10,9
120	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	3,3	6,3	8,3	10,6	11,9	14,4
125	z (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	5,7	9,3	11,6	13,3	14,4	–

^a Lors des études par AMD, les C_j et z_j ont été déterminées tous les 2,5°C mais nous n'avons rapporté que les valeurs de 5 en 5°C.

pourraient être, suivant nos analyses, du même type que dans le TIB). Cependant, il nous semble que la conclusion la plus intéressante puisse être située sur un autre plan. En effet, l'accélération de la décomposition observée quand la concentration initiale du percarbonate **1** dans le PDB ou l'EDP augmente confirme que, comme dans le TIB, l'addition de radicaux acétonyle sur la double liaison induit la décomposition du perester. La même accélération constatée dans l'OCD prouve que l'addition des radicaux issus du solvant provoque, elle aussi, la décomposition induite du perester. Dans ce cas, mais aussi dans ceux du PDB et de l'EDP, l'accélération est telle que, même aux faibles concentrations, la thermolyse "spontanée" est presque négligeable devant le processus induit.

CONCLUSIONS

L'étude cinétique par AMD de la décomposition du percarbonate de *O,O*-*t*-butyle et *O*-isopropényle en solution dans le triisopropylbenzène nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques de la stabilité thermique. D'une stabilité "intrinsèque" un peu inférieure à celle du perbenzoate de *t*-butyle, le percarbonate est très sensible à la décomposition induite par l'addition de radicaux libres sur sa double liaison. Quand on augmente le nombre des radicaux acétonyle susceptibles de s'additionner, en remplaçant le TIB par des solvants, tels que le PDB ou l'EDP, moins aptes à subir des réactions de transfert à partir des radicaux acétonyle, la vitesse apparente de décomposition du percarbonate s'élève nettement. De même, quand les réactions de transfert au solvant, OCD par exemple, entraînent la formation de radicaux très aptes à s'additionner sur la double liaison, l'accélération des processus globaux est considérable.

A partir des résultats obtenus dans ce dernier cas, précisons que nous

avons pu développer une méthode d'introduction du groupe acétonyle dans des substrats par décomposition induite du percarbonate de *O,O-t*-butyle et *O*-isopropényle en solution.

DONNEES EXPERIMENTALES

Les études chimiques ont été réalisées suivant le protocole que nous avons décrit dans le cas du cyclohexane [2]; après identification des produits en mettant en jeu la chromatographie en phase vapeur (CPV) aussi bien que la spectrométrie de masse ou de RMN ^1H et ^{13}C , les analyses quantitatives ont été réalisées en CPV suivant la méthode de l'étalon interne.

Les déterminations cinétiques par AMD ont été effectuées suivant le protocole défini dans le cas du peroxyde de benzoyle [3].

REFERENCES

- 1 R. Jaouhari, B. Maillard, C. Filliatre et J.J. Villenave, *Synthesis*, (1982) 760.
- 2 R. Jaouhari, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Tetrahedron*, 38 (1982).
- 3 J.P. Bop, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 43 (1981) 339.
- 4 J.J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard et N.P. Tarassova, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1981) 268.
- 5 N. Émanuel et D. Knorre, *Cinétique Chimique, Trad. Française*, Mir, Moscou, 1975, p. 247.
- 6 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Comput. Chem.*, 3 (1979) 101.
- 7 I. Brandrup et E.H. Immergut (Eds.), *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1975, p. II-12.
- 8 J.J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 215.
- 9 M.J. Bourgeois, M. Campagnole, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1982) 111.