

DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR ANALYSE MICROCALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE. XVII. DÉCOMPOSITION SPONTANÉE ET INDUITES DU PERCARBONATE DE *O,O-t*-BUTYLE ET *O*-VINYLE EN SOLUTION

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

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

The mechanism of the free-radical decomposition of *O,O-t*-butyl and *O*-vinyl peroxycarbonate looks like that of the decomposition of the *O,O-t*-butyl and *O*-isopropenyl homolog. In such solvents as triisopropylbenzene, di-*n*-butyl phthalate or diphenyl oxide oxo-2-ethyl $[\text{HC}(\text{O})\text{CH}_2]$ and acetyl $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]$ radicals add themselves to the peroxycarbonate double bond. This addition gives rise to an induced decomposition which is associated with the "spontaneous" thermolysis. In octadecane, the induced process originates in the addition of radicals produced from the solvent. As for its intrinsic thermal behaviour, *O,O-t*-butyl and *O*-vinyl peroxycarbonate ranks, before *O,O-t*-butyl and *O*-isopropenyl peroxycarbonate or *t*-butyl peroxybenzoate, among the most stable peroxyesters.

RESUME

La décomposition en solution du percarbonate de *O,O-t*-butyle et *O*-vinyle est décrite par un mécanisme de même type que celui invoqué dans le cas du percarbonate de *O,O-t*-butyle et *O*-isopropényle. Dans le triisopropylbenzène, le phtalate de di-*n*-butyle ou l'éther de diphenyle, le processus "spontané", d'origine thermique, est associé à une décomposition induite par l'addition sur la double liaison du percarbonate de radicaux oxo-2 éthyle $[\text{HC}(\text{O})\text{CH}_2]$ et acétyle $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]$; dans le cas de l'octadécane, ce sont des radicaux issus du solvant qui s'additionnent et provoquent la décomposition induite. En ce qui concerne les paramètres d'activation, caractéristiques de la stabilité thermique, ils sont déterminés à partir des paramètres cinétiques de la décomposition spontanée; le percarbonate de *O,O-t*-butyle et *O*-vinyle, plus stable que son homologue correspondant au groupe isopropényle se classe parmi les peresters les moins sensibles à l'action de la chaleur.

* Auteur à qui toute correspondance peut être adressée.

INTRODUCTION

Dans le mémoire précédent [1], nous avons décrit le comportement du percarbonate de *O,O-t*-butyle et *O*-isopropényle **1** en solution. L'étude "chimique" nous a montré que certains des produits de la réaction sont issus de l'addition sur la double liaison du percarbonate de radicaux dérivant soit de ce dernier, soit du solvant; dans ce dernier cas, le produit principal de la réaction est un dérivé acétonylé du solvant. L'étude cinétique, par analyse microcalorimétrique différentielle (AMD), nous a permis d'étayer nos hypothèses sur le mécanisme réactionnel mais elle a surtout mis en évidence que l'addition de radicaux sur la double liaison induit la décomposition du percarbonate.

Souhaitant disposer, après une méthode d'acétylation [2], d'une technique de fonctionnalisation par le groupe méthylformyle [CH_2CHO] nous avons envisagé la décomposition en solution du percarbonate de *O,O-t*-butyle et *O*-vinyle **7**. L'étude chimique nous a conduits à admettre des mécanismes réactionnels du même type que ceux invoqués avec le percarbonate **1**. Par la suite, l'étude cinétique par AMD a été effectuée pour des solutions dans les mêmes solvants, triisopropylbenzène (TIB), phtalate de di-*n*-butyle (PDB), éther de diphényle (EDP) et octadécane (OCD) que ceux utilisés dans le cas de ce percarbonate **1**. Elle nous a confirmé que l'addition de radicaux induit également la décomposition du percarbonate **7** et elle nous a montré que la stabilité de ce dernier, déterminée à partir des paramètres cinétiques du processus "spontané" d'homolyse thermique, est supérieure à celle de l'homologue **1**.

La part principale du présent mémoire sera consacrée à l'exposé des résultats de notre travail dans le domaine cinétique; nous précisons cependant, dans une première partie, le comportement "chimique" du percarbonate **7** en solution.

"CHIMIE" DE LA DECOMPOSITION DU PERCARBONATE **7** EN SOLUTION*Comportement dans le cumène (isopropylbenzène)*

Comme dans le cas du percarbonate **1**, nous avons adopté ce solvant comme modèle représentatif du TIB. En opérant à différentes températures (120, 130, 140°C) correspondant à la plage couverte lors des études par AMD, nous avons obtenu des mélanges réactionnels dans lesquels nous avons identifié (a) le *t*-butanol **2** et l'acétone **3** correspondant à l'évolution de radicaux *t*-butoxyle **2'**; (b) l'acétaldéhyde **9**, le succinaldéhyde **10** et la formylacétone **11** correspondant à l'évolution de radicaux oxo-2 éthyle **8'** ou acétyle **9'** (les radicaux vinyloxy issus de la décomposition réagissent plutôt sous la forme oxo-2 éthyle ou acétyle [3,4], le radical **9'** étant plus stable, de

TABLEAU 1

Chaleur globale de réaction ΔH en fonction de la concentration initiale C_0 des solutions de percarbonate **7** dans le TIB

C_0 (mole l^{-1})	0,021	0,044	0,096	0,196	0,32	0,58	1,04
ΔH (kcal mole $^{-1}$)	67	66	68	70	71	64	62

11 kcal mole $^{-1}$, que le radical **8'** [4]); et (c) le déhydrodimère **6** du solvant.

Si, sur le plan de l'analyse quantitative, les rendements en *t*-butanol et acétone ont permis de dresser des bilans pratiquement quantitatifs en fragments *t*-butoxyle de la molécule de percarbonate **7**, il n'en a pas été de même pour les fragments vinyloxyle (représentés par les radicaux **8'** et **9'**). A toutes les températures, les rendements en acétaldéhyde **9**, produit du transfert au solvant, et en succinaldéhyde **10** et formylacétone **11**, issus de l'addition des radicaux **8'** et **9'** sur la double liaison du percarbonate **7**, sont restés faibles (de l'ordre de 10% pour le succinaldéhyde). Nous pensons que ceci peut s'expliquer aussi bien par la grande volatilité de la plupart des produits que par la réactivité élevée et diversifiée des aldéhydes.

En ce qui concerne la vérification, quand les proportions relatives des produits ne dépendent pas de la température, de la légitimité des études cinétiques par AMD, il est évident qu'elle ne peut être réalisée en l'absence de bilans complets. Dans ces conditions, nous nous sommes basés sur l'absence de variations notables, avec la température, des quantités relatives de *t*-butanol et acétone et sur la similitude des comportements des percarbonates **1** et **7** pour admettre que les conditions nécessaires pour que la cinétique par AMD ait un sens se trouvent remplies dans le cas du percarbonate **7** en solution dans le TIB. Un argument supplémentaire nous a du reste été fourni par le fait que l'enthalpie globale de réaction reste indépendante de la concentration initiale en perester, au moins jusqu'à ce que celle-ci atteigne 0,5 M; les valeurs consignées dans le Tableau 1 sont en outre proches de celles correspondant à la thermolyse du percarbonate **1**.

Notons que n'ayant envisagé la cinétique de décomposition dans le PDB et l'EDP qu'à titre de comparaison, nous avons fait la même hypothèse dans le cas de ces solvants que dans celui du TIB sans effectuer d'étude chimique détaillée.

Comportement dans le cyclohexane

Choisi comme modèle représentatif de l'octadécane (OCD), ce solvant nous a permis de mettre en évidence que les radicaux **S'** issus de certains solvants sont capables de s'additionner sur la double liaison du percarbonate **7**. Ils conduisent à des dérivés substitués par le groupe oxo-2 éthyle **12** (cyclohexylacétaldéhyde ici ou octadécylacétaldéhyde avec l'OCD).

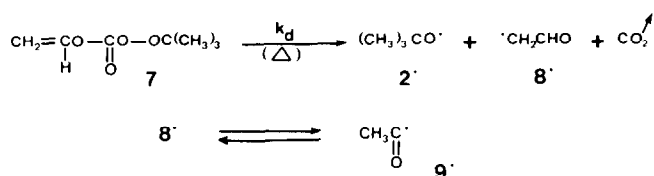
Comme dans le cas du cumène, avons pu établir des bilans à peu près exacts en fraction *t*-butoxyle de la molécule de percarbonate **7** mais les rendements en dérivé substitué **12** n'ont jamais été aussi élevés que ceux en dérivés acétonylés obtenus avec le percarbonate **1**; on peut d'ailleurs invoquer, pour expliquer ce phénomène, les mêmes raisons (volatilité des composés, réactivité des aldéhydes) que celles proposées en étudiant le comportement dans le cumène.

Comme dans ce cas également, nous avons admis que, par analogie avec le percarbonate **1**, les conditions nécessaires pour réaliser une étude cinétique par AMD de la décomposition du percarbonate **7** dans l'OCD se trouvent remplies.

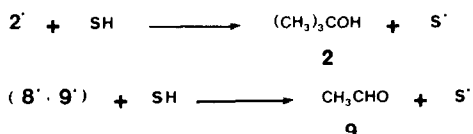
Schéma réactionnel général

Établi de manière à rendre compte des données expérimentales précédentes, il est représenté dans la Fig. 1.

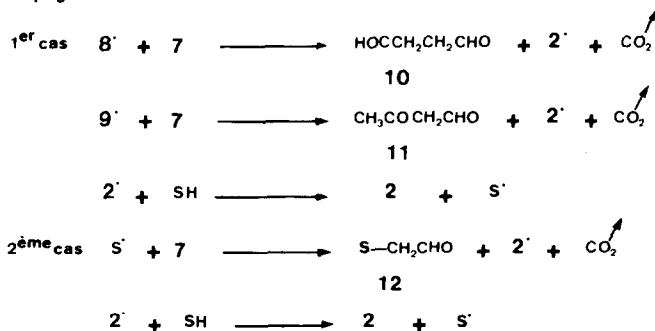
Amorçage



Transfert



Propagation



Terminaison



Fig. 1. Mécanisme de la décomposition du percarbonate **7** en solution.

“CINETIQUE” DE LA DECOMPOSITION DU PERCARBONATE 7 EN SOLUTION

Paramètres cinétiques

Dans le Tableau 2, nous avons rassemblé les valeurs de z et C (précédemment définies [5]) obtenues à différentes températures et pour diverses concentrations initiales C_0 en percarbonate 7 dans le TIB.

Les données du tableau 2 montrent que, pour les faibles C_0 , les paramètres cinétiques atteignent une limite correspondant à la constante de vitesse $(k_d)_j$ du processus “spontané” d’origine purement thermique. Elles montrent aussi que, comme dans le cas du percarbonate 1, l’addition de radicaux sur la double liaison induit la décomposition. Précisons d’ailleurs que l’analyse des données du Tableau 2 suivant la méthode générale que nous avons précédemment décrite [5], nous a conduits à une expression de la loi de vitesse pour le processus global tout à fait analogue à celle rapportée dans le mémoire précédent

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

Dans le Tableau 3, nous avons rapporté les valeurs du paramètre z obtenues à différentes températures pour quelques concentrations initiales C_0 en percarbonate 7 dans le PDB, l’EDP et l’OCD. Comme élément de

TABLEAU 2

Paramètres cinétiques expérimentaux ^a de la thermolyse du percarbonate 7 dans le TIB

θ (°C)		C_0^b						
		0,021	0,044	0,096	0,196	0,32	0,58	1,04
125	C^b	0,018	0,038	0,085	0,175	0,25	0,45	0,78
	z^c	1,24	1,28	1,49	1,84	2,1	2,5	3,0
130	C^b	0,016	0,035	0,080	0,161	0,23	0,39	0,68
	z^c	2,2	2,3	2,5	3,0	3,5	4,3	5,4
135	C^b	0,015	0,032	0,071	0,139	0,194	0,32	0,52
	z^c	3,8	3,9	4,3	5,3	6,0	7,1	9,7
140	C^b	0,012	0,025	0,056	0,111	0,142	0,22	0,32
	z^c	6,7	7,0	7,7	8,8	9,7	11,7	15,2
145	C^b	0,009	0,019	0,039	0,069	0,091	0,14	0,16
	z^c	10,9	11,4	12,4	13,7	15,0	17,2	20

^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 $10^{-4} s^{-1}$.

comparaison, nous avons aussi repris les données correspondantes relatives aux solutions dans le TIB.

L'examen du Tableau 3 met en évidence le fait qu'avec le percarbonate 7, on n'atteint pas les z_j limites même pour les faibles concentrations initiales dans le PDB, l'EDP et l'OCD. Pour les deux premiers solvants ceci peut être attribué à la disponibilité plus grande que dans le TIB des radicaux oxo-2 éthyle 8' ou acétyle 9' susceptibles de s'ajouter sur la double liaison. Pour l'OCD, l'explication doit se trouver dans la grande aptitude à l'addition des radicaux S' issus du transfert au solvant. Quoi qu'il en soit, nous pensons que la principale confirmation que l'on doit tirer du Tableau 3 est que l'addition de radicaux quels qu'ils soient sur la double liaison du percarbonate 7 induit la décomposition de celui-ci et peut accélérer de manière sensible son processus global de thermolyse.

Paramètres d'activation de la décomposition "spontanée"

Dans le Tableau 4, nous rassemblé les valeurs, à plusieurs températures, des constantes de vitesse du processus spontané (k_d) tirées de l'analyse des données expérimentales de la décomposition dans le TIB. Nous avons également rassemblé les paramètres d'activation (énergie d'activation E_a et facteur préexponentiel Z d'Arrhénius ainsi qu'enthalpie ΔH^\ddagger , entropie ΔS^\ddagger et enthalpie libre ΔG^\ddagger d'activation) déterminés après un calcul de régression linéaire des valeurs de $\ln k_d$ et $1/T$ [6].

Dans le mémoire précédent [1], la comparaison de l'enthalpie libre

TABLEAU 3

Paramètres cinétiques expérimentaux z (10^{-4} s^{-1})^a de la thermolyse du percarbonate 7 dans divers solvants

Solvant	C_0 (mole l ⁻¹)	θ (°C)					
		120	125	130	135	140	145
TIB	0,044		1,28	2,3	3,9	7,0	11,4
	0,096		1,49	2,5	4,3	7,7	12,4
	0,32		2,1	3,5	6,0	9,7	15,0
PDB	0,032	2,1	3,5	5,6	8,4	12,6	
	0,104	2,9	4,8	7,6	11,4	16,5	
	0,31	4,4	7,2	11,4	16,6	21	
EDP	0,067	1,27	2,4	4,1	7,0	11,3	17,5
	0,107	1,44	2,6	4,7	8,0	12,7	18,7
OCD	0,048	1,16	1,90	3,1	5,0	8,0	
	0,113	1,52	2,7	4,7	7,7	10,9	
	0,28	5,3	8,3	12,0	15,7		

^a Paramètres déterminés tous les 2,5°C mais rapportés de 5 en 5°C.

TABLEAU 4

Paramètres d'activation de la décomposition "spontanée" du percarbonate 7, déterminés pour des solutions dans le TIB

θ (°C)	120	125	130	135	140	145	150
$k_d (10^{-4} \text{ s}^{-1})$	0,69	1,22	2,2	3,8	6,5	10,9	18,2

$E_a = 36,0 + 0,7 \text{ kcal mole}^{-1} \ln Z = 36,5 \pm 0,9$ avec Z en s^{-1}
soit $k_d = 7 \times 10^{15} \exp(-18\,100/T)$

θ (°C)	ΔH^\ddagger (kcal mole ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)
120	35,2 ± 0,7	+ 11,5 ± 2,0	30,7 ± 0,1
130	35,2 ± 0,7	+ 11,4 ± 2,0	30,6 ± 0,1
140	35,2 ± 0,7	+ 11,4 ± 2,0	30,5 ± 0,1
150	35,2 ± 0,7	+ 11,3 ± 2,0	30,4 ± 0,1

soit $\Delta G_{120-150}^\ddagger = 30,6 \pm 0,2 \text{ kcal mole}^{-1}$
et, entre 120 et 150°C $k_d = 2,1 \times 10^{10} T \exp(-15\,400/T)$

d'activation de la thermolyse "spontanée" du percarbonate 1 avec celles d'autres amorceurs radicalaires nous a montré que ce perester pouvait être classé parmi les composés possédant une stabilité thermique moyenne. Si, maintenant, nous mettons en parallèle les ΔG^\ddagger des percarbonates 1 et 7 (dans la même gamme de température) nous nous rendons compte que le second possède une stabilité supérieure qui permet de le ranger en tête de la famille des peresters. A titre d'illustration, la température à laquelle la durée de demi-décomposition (spontanée) est égale à 1 h est de 130°C pour le percarbonate 7 alors qu'elle était respectivement de 120 et 125°C pour le percarbonate 1 et le perbenzoate de *t*-butyle.

CONCLUSIONS

L'étude de la thermolyse du percarbonate de *O,O-t*-butyle et *O*-vinyle en solution nous a permis d'établir que l'addition de radicaux sur la double liaison vinylique induit la décomposition de ce perester accélérant ainsi de manière sensible le processus global. Dans le cas du triisopropylbenzène, seul solvant qui nous ait permis d'accéder aux paramètres cinétiques de l'homolyse "spontanée" purement thermique, nous avons déterminé les paramètres caractéristiques de la stabilité de l'amorceur étudié. Celui-ci, moins sensible à la chaleur que les autres peresters, constitue même un cas particulier parmi les percarbonates puisque, contrairement à celui de *O,O-t*-butyle et *O*-isopropényle, il présente une enthalpie libre d'activation supérieure à celle trouvée en général [7] dans cette famille.

REMERCIEMENTS

Les matières premières pour la préparation des percarbonates vinyliques étudiés sont les chloroformiates d'isopropényle et de vinyle qui ont été généreusement fournis aux auteurs par Messieurs S. Lécolier et J.P. Senet de la part de la Société Nationale des Poudres et Explosifs.

REFERENCES

- 1 R. Jaouhari, C. Filliatre et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 60 (1983) 341.
- 2 R. Jaouhari, B. Maillard, C. Filliatre et J.J. Villenave, *Synthesis*, (1982) 760.
- 3 K.O. MacFadden et C.L. Currie, *J. Chem. Phys.*, 58 (1973) 1213.
- 4 G. Inoue et H. Akimoto, *J. Chem. Phys.*, 74 (1981) 425.
- 5 J.P. Bop, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta* 43 (1981) 339.
- 6 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Comput. Chem.*, 3(1979) 101.
- 7 M.J. Bourgeois, M. Campagnole, C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1982) 111.