

DETERMINATIONS CINETIQUES PAR ANALYSE MICROCALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE. XVIII. DECOMPOSITION DU PERBENZOATE DE *t*-BUTYLE EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE SELS DE METAUX DE TRANSITION

C. FILLIATRE, C. MANIGAND, A. RAHARISOA et J.-J. VILLENAVE

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

(Reçu le 3 août 1983)

ABSTRACT

The kinetic study of the decomposition of O,O-*t*-butyl peroxybenzoate alone and in the presence of some transition metal salts has been performed using differential scanning microcalorimetry. The results show that once the concentration of the solutions reaches 0.1 M, the free-radical induced decomposition adds itself to the thermolysis of the peroxyester. However, the induced decomposition process does not accelerate the rate of the decomposition to any large extent. In the presence of 2-ethyl hexanoates of Mn(II), Fe(III) or Ni(II), no acceleration of the decomposition is observed. However, in the presence of catalytic amounts of 2-ethyl hexanoates of Co(II) or Cu(II), the rate of the peroxydic bond dissociation is increased markedly. A tentative investigation of the correlation between the efficiency or inertia of the metal salts and the electronic structures of the corresponding transition ions has been made.

RESUME

La cinétique de la décomposition du perbenzoate de *t*-butyle en solution a été étudiée par analyse microcalorimétrique différentielle. Les résultats montrent que, dès que la concentration des solutions dépasse 0,1 M, un processus induit par l'action de radicaux libres vient se superposer au phénomène d'homolyse thermique. Cependant, la décomposition induite n'est jamais capable d'accélérer la dissociation du perester de manière considérable. Il en est de même en présence d'éthyl-2 hexanoates de Mn(II), Fe(III) ou Ni(II) avec lesquels la cinétique est analogue à celle observée en l'absence de sel métallique. Par contre, en présence de petites quantités d'éthyl-2 hexanoates de Co(II) ou Cu(II), une accélération très nette de la décomposition se manifeste, caractéristique d'un processus catalytique. Un essai de corrélation a été fait entre l'activité ou l'inertie des sels métalliques et les structures électroniques des ions de transition correspondants.

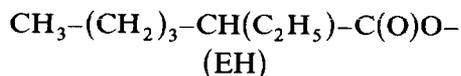
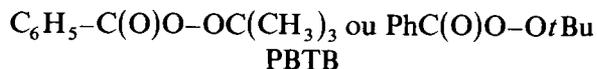
INTRODUCTION

Dans un mémoire antérieur [1], nous avons montré que les données cinétiques expérimentales sur la décomposition en solution du perbenzoate

de *t*-butyle PBTB catalysée par l'éthyl-2 hexanoate de cuivre $(EH)_2Cu$ sont en accord avec une loi de vitesse du type Michaelis–Menten. Nous avons pu étayer ainsi l'hypothèse de la formation d'un complexe intermédiaire entre le perester et la forme réduite du sel métallique avancée quelquefois [2,3] pour expliquer l'influence bien connue [4] des sels cuivreux sur la thermolyse de ce type de peroxydes.

Au vu des résultats obtenus avec le sel de cuivre, on peut se demander pourquoi les sels d'autres métaux de transition n'auraient pas une activité comparable. En fait, pour répondre à cette question, très peu d'informations cinétiques sont disponibles; seule l'activité des sels de cobalt sur la dissociation des hydroperoxydes a été examinée de manière approfondie [5]. Disposant, avec l'analyse microcalorimétrique différentielle (AMD), d'une méthode particulièrement commode pour l'étude cinétique des réactions en solution [6], nous avons alors pensé qu'il convenait de nous intéresser à la décomposition du PBTB en présence d'éthyl-2 hexanoates de manganèse $(EH)_2Mn$, fer $(EH)_3Fe$, cobalt $(EH)_2Co$ et nickel $(EH)_2Ni$.

Après avoir rappelé, dans une première partie du présent mémoire, les aspects généraux des études cinétiques que nous avons réalisées, nous rapporterons les résultats relatifs à la thermolyse du PBTB en l'absence de catalyseur. Les paramètres cinétiques à différentes températures correspondants nous serviront de bases de comparaison pour évaluer, dans une dernière partie, les efficacités des divers sels métalliques mis en oeuvre.



CONSIDERATIONS GENERALES

Rappelons que nous avons opéré en solution, le solvant choisi étant le phtalate de di-*n*-butyle PDB qui présente l'intérêt de conserver une tension de vapeur faible aux températures de l'ordre de 200°C atteintes en fin d'analyse. En outre, l'utilisation du PDB est souvent associée, c'est un plastifiant très courant, à celle des amorces radicalaires dans le domaine des matériaux polymères.

Légitimité des études cinétiques en programmation de température

Plusieurs fois, au cours d'études antérieures [7–9], nous avons eu l'occasion de préciser que les données cinétiques expérimentales relatives à la décomposition d'un amorceur radicalaire seraient dépourvues de significa-

tion si l'enthalpie de réaction correspondant à l'évolution des radicaux libres intermédiaires dépendait de la température. Nous avons également montré comment le dosage des produits de réactions effectuées, en isotherme, à différentes températures, pouvait "légitimer" les analyses cinétiques; des proportions respectives des produits indépendantes de la température témoignent en effet de ce que les évolutions des radicaux libres sont également indépendantes de la température.

TABLEAU 1

Principaux produits de la décomposition, non catalysée ou catalysée, du PBTB en solution

Catalyseur	C_0 (mol l ⁻¹)	θ (°C)	<i>t</i> -Butanol 1 ^a	Acétone 2 ^a	Benzène 3 ^a	Acide benzoïque 4 ^a
(EH) ₂ Mn	0.100	120	0.69 (34)	0.29 (15)	0.37 (18)	0.67 (33)
		150	0.59 (29)	0.38 (19)	0.44 (22)	0.60 (30)
	0.25	120	0.70 (35)	0.24 (12)	0.31 (16)	0.63 (33)
		150	0.72 (39)	0.23 (12)	0.29 (16)	0.61 (31)
	0.101	125	0.73 (37)	0.26 (13)	0.35 (17)	0.65 (33)
		145	0.74 (38)	0.24 (12)	0.34 (17)	0.63 (33)
	0.30	125	0.68 (35)	0.30 (16)	0.40 (21)	0.55 (29)
		145	0.62 (32)	0.37 (19)	0.41 (22)	0.50 (26)
	0.102	125	0.75 (38)	0.25 (12)	0.29 (15)	0.70 (35)
		145	0.70 (35)	0.29 (15)	0.25 (13)	0.72 (37)
(EH) ₃ Fe	0.31	125	0.68 (36)	0.30 (16)	0.35 (19)	0.56 (30)
		145	0.63 (34)	0.34 (18)	0.35 (19)	0.56 (30)
(EH) ₂ Co	0.108	115	0.38 (20)	0.54 (29)	0.12 (6)	0.84 (45)
		130	0.37 (19)	0.57 (30)	0.16 (8)	0.81 (42)
0.30	115	0.36 (20)	0.64 (35)	0.10 (5)	0.74 (40)	
	130	0.33 (18)	0.65 (36)	0.12 (7)	0.71 (39)	
(EH) ₂ Ni	0.095	125	0.73 (37)	0.26 (13)	0.46 (23)	0.53 (27)
		145	0.74 (38)	0.25 (12)	0.40 (20)	0.60 (30)
0.31	125	0.68 (34)	0.31 (16)	0.40 (22)	0.53 (28)	
	145	0.68 (36)	0.30 (16)	0.43 (23)	0.46 (25)	
(EH) ₂ Cu	0.103	115	0.58 (30)	0.41 (22)	0.08 (4)	0.86 (44)
		135	0.57 (30)	0.43 (23)	0.08 (4)	0.83 (43)
0.25	115	0.71 (38)	0.27 (15)	0.07 (4)	0.81 (43)	
	135	0.66 (35)	0.33 (19)	0.07 (4)	0.77 (42)	

^a Nombre de moles par mole de PBTB mise en jeu et, entre parenthèses, pourcentage par rapport à l'ensemble des produits 1, 2, 3 et 4.

Pour la décomposition du PBTB, que ce soit en l'absence de catalyseur ou en présence des divers sels métalliques utilisés, les principaux produits (90% au moins de l'ensemble en dehors des dérivés du solvant, déhydrodimère notamment) sont, d'une part le *t*-butanol **1** et l'acétone **2** provenant de l'évolution du radical *t*-butoxyle, d'autre part le benzène **3** et l'acide benzoïque **4** issus du groupe benzyloxy.

Dans le Tableau 1, nous avons consigné les résultats des dosages effectués après des réactions menées, en isotherme, à deux températures θ et concentrations initiales C_0 en perester.

Dans ce Tableau 1, on constate en premier lieu que, dans tous les cas envisagés, les proportions relatives des produits de décomposition restent assez sensiblement constantes. Ceci permet de penser que les évolutions des fragments issus de la dissociation de la liaison O-O dépendent peu des concentrations initiales et, surtout, sont indépendantes de la température dans la plage couverte lors des essais en AMD. Ainsi, les conditions légitimant la réalisation d'études cinétiques par AMD sont-elles bien remplies.

En second lieu, on peut se rendre compte que, du point de vue chimique, il existe de grandes analogies entre les réactions réalisées en l'absence de catalyseur et en présence de sels de Mn(II), Fe(III) et Ni(II). Des différences assez nettes apparaissent pour les décompositions en présence de $(EH)_2Co$ puisque la quantité d'acétone est supérieure à celle de *t*-butanol (ceci pourrait indiquer que le processus de scission en β du radical *t*-butoxyle se manifeste plus que l'arrachement d'hydrogène au solvant par ce même radical). De plus, parmi les dérivés de la fraction benzyloxy, le benzène est largement minoritaire comparé à l'acide benzoïque; on retrouve cette prédominance de l'acide benzoïque dans le cas de la catalyse par $(EH)_2Cu$ où le benzène est pratiquement absent des mélanges réactionnels.

Il n'est pas possible de tirer des conclusions à partir des seules données chimiques précédentes. On doit cependant considérer que les sels de cobalt et de cuivre exercent une action sur la décomposition du PBTB qui se différencie de celle des sels de Mn, Fe ou Ni. Cette différence est d'ailleurs confirmée, surtout en ce qui concerne Cu, quand on examine les valeurs de la chaleur molaire globale de réaction que nous avons rassemblées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2

Enthalpies molaires globales (kcal mol^{-1}) des décompositions du PBTB

C_0	Thermique	$(EH)_2Mn$	$(EH)_3Fe$	$(EH)_2Co$	$(EH)_2Ni$	$(EH)_2Cu$
$\sim 0.1 M$	64 ± 6	67 ± 7	64 ± 6	57 ± 6	72 ± 7	50 ± 5
$\sim 0.3 M$	70 ± 7	61 ± 6	58 ± 6	55 ± 6	62 ± 6	55 ± 5

Méthodologie des études cinétiques par AMD

C'est à l'occasion d'une étude sur la thermolyse du peroxyde de benzoyle en solution [9] que nous avons développé notre méthode d'analyse mathématique des données expérimentales.

La caractéristique principale des analyses cinétiques en programmation de température est qu'à chaque instant t_j , correspondant à une température θ_j , bien déterminée, la vitesse de réaction est le produit de la concentration instantanée C_j par un facteur z_j .

$$(-dC/dt)_j = r_j = C_j \cdot z_j \quad (1)$$

Aussi bien C_j que z_j peuvent être calculés, à chaque instant t_j , à partir de paramètres mesurés sur la courbe d'AMD (h_j , amplitude du signal à θ_j ; A , aire totale sous-tendue par la courbe; a_j , aire partielle jusqu'à t_j).

$$C_j = \frac{C_0}{1 + \gamma(\theta_j - \theta_0)} \cdot \frac{A - a_j}{A} \quad (2)$$

$$z_j = \frac{h_j}{A - a_j} \quad (3)$$

(C_0 , concentration initiale et C_j en mol l⁻¹; γ , coefficient de dilatation du solvant en °C⁻¹; θ_0 et θ_j en °C; h_j en mm; A et a_j en mm s; z_j en s⁻¹.)

A noter que, pour les processus catalysés, la dilatation du solvant est responsable de la variation de la concentration en sel métallique avec la température

$$M_j = \frac{M_0}{1 + \gamma(\theta_j - \theta_0)} \quad (4)$$

Suivant les eqns. (1), (2) et (3), l'analyse mathématique d'une courbe d'AMD consiste à évaluer les grandeurs C_j , z_j et r_j pour diverses températures (une douzaine, en général, espacées une à une de 2,5 degrés). Pour poursuivre l'étude cinétique, il faut ensuite rechercher une loi de vitesse en accord avec les données expérimentales. Très souvent, ceci oblige à réaliser plusieurs essais avec différentes concentrations initiales en réactifs. Examinons, en effet, quelques cas possibles.

Le plus simple est celui d'une loi de vitesse d'ordre 1 pour un processus monomoléculaire. La vitesse est donnée par la relation (5) qui, rapprochée de l'équation de base (1) montre que z_j n'est autre que la constante de vitesse $(k_1)_j$.

$$r_j = (k_1)_j \cdot C_j \quad (5)$$

En corollaire, chaque fois que l'on constate qu'à chaque température θ_j , z_j est indépendante de la concentration initiale C_0 , on sait que l'on se trouve en présence d'un processus du premier ordre.

Une loi de vitesse souvent rencontrée avec les amorceurs radicalaires est décrite par la relation (6) qui traduit l'existence de deux voies complémentaires de décomposition, l'homolyse "spontanée" (k_d) purement thermique et la dissociation induite (k_i) par l'action de radicaux libres sur l'amorceur.

$$r_j = (k_d)_j C_j + (k_i)_j C_j^x \quad (6)$$

Nous ne reviendrons pas sur la manière de déterminer x ; nous l'avons déjà décrite [9]. Précisons simplement qu'en rapprochant les éqns. (1) et (6) on obtient la relation (7) à partir de laquelle, disposant de séries de valeurs de z_j et C_j à chaque température, on peut obtenir x par un simple calcul itératif

$$z_j = (k_d)_j + (k_i)_j C_j^{x-1} \quad (7)$$

Une fois x déterminé, les coefficients de la régression linéaire de z_j et C_j^{x-1} donnent, à chaque température θ_j , k_d et k_i .

Le dernier cas dont nous ayons à nous préoccuper est celui des décompositions catalysées pour lesquelles la loi de vitesse la plus immédiate a la forme décrite dans l'éqn. (8).

$$r_j = (k_m)_j \cdot C_j^c M_j^m \quad (8)$$

L'éqn. (1) donnant, à chaque température θ_j , la valeur de r_j , il est facile de déterminer c à partir des données d'essais réalisés à teneur en sel métallique constante et à diverses concentrations en amorceur; on fait appel, par exemple, à la relation (9) établie en rapprochant les éqns. (1) et (8).

$$\ln z_j = (c-1) \ln C_j + m \ln M_j + \ln(k_m)_j = (c-1) \ln C_j + \text{cte} \quad (9)$$

En ce qui concerne le calcul de m , le problème est un peu plus complexe en ce sens que C_j est une fonction de M_j ; on arrive cependant souvent à estimer m de manière convenable.

THERMOLYSE DU PBTB EN L'ABSENCE DE CATALYSEUR

Nous avons rassemblé les données expérimentales dans le Tableau 3 qui donne, pour quelques températures et concentrations initiales en perester, les valeurs de C , z , r et Δr (pourcentage d'accélération).

Compte tenu du fait que les paramètres z sont obtenus avec une incertitude de l'ordre de $\pm 5\%$, on constate qu'à des concentrations inférieures à 0,1 M, on a pratiquement affaire à un processus du premier ordre; seule intervient alors l'homolyse "spontanée", d'origine purement thermique, de la liaison O-O. Au delà de 0,1 M, l'action des radicaux libres induit la décomposition provoquant une certaine accélération. Celle-ci peut être évaluée en comparant la vitesse effective et la vitesse "théorique", calculée

en tenant compte simplement de l'augmentation de la concentration (la base choisie étant l'essai correspondant à $C_0 = 0,050$ M); ainsi, $\Delta r\%$ est égal à $100(r - r_{th})/r_{th}$.

Loi de vitesse de la décomposition et mécanisme réactionnel

Partant de l'éqn. (7), nous avons déterminé l'exposant x donnant la meilleure corrélation entre les données expérimentales et une loi de vitesse du type décrit par l'éqn. (6). A toutes les températures envisagées, x est égal à 2 et, donc, la loi de vitesse est de la forme

$$r = k_d C + k_i C^2 \quad (10)$$

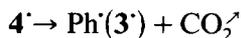
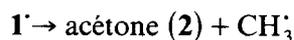
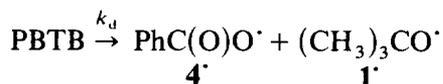
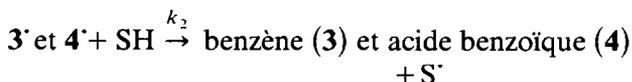
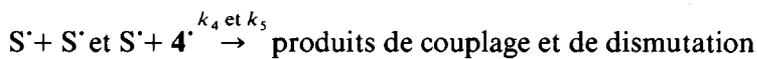
En accord avec cette loi de vitesse et avec les données chimiques, nous pouvons proposer un mécanisme de réaction en chaîne faisant intervenir des radicaux libres *t*-butoxyle 1', phényle 3' et benzoïloxyle 4' et donnant, comme produits de la décomposition induite (moins de 10% de l'ensemble des produits de réaction), du benzoate de phényle 5 et du biphenyle 6.

TABLEAU 3

Données cinétiques^a sur la décomposition thermique du PBTB

θ (°C)		C_0					
		0.050	0.100	0.27	0.34	0.50	1.00
125	<i>C</i>	0.042	0.083	0.22	0.27	0.39	0.77
	<i>z</i>	1.43	1.60	1.88	1.96	2.3	2.8
	<i>r</i>	0.060	0.133	0.41	0.53	0.90	2.2
	$\Delta r\%$		+11	+27	+30	+50	+83
130	<i>C</i>	0.039	0.077	0.20	0.24	0.35	0.66
	<i>z</i>	2.5	2.7	3.2	3.4	3.8	4.8
	<i>r</i>	0.098	0.21	0.64	0.82	1.33	3.2
	$\Delta r\%$		+7	+21	+23	+35	+63
135	<i>C</i>	0.035	0.067	0.17	0.21	0.29	0.52
	<i>z</i>	4.4	4.6	5.4	5.7	6.2	7.9
	<i>r</i>	0.154	0.31	0.92	1.20	1.80	4.1
	$\Delta r\%$		+1	+11	+15	+17	+33
140	<i>C</i>	0.028	0.054	0.13	0.16	0.21	0.36
	<i>z</i>	7.4	7.6	9.0	9.6	10.2	12.2
	<i>r</i>	0.21	0.41	1.17	1.54	2.2	4.4
	$\Delta r\%$		-2	+3	+8	+5	+5

^a C_0 et C en mol l⁻¹; z en 10⁻⁴ s⁻¹; r en 10⁻⁴ mol l⁻¹ s⁻¹. Chaque donnée est la moyenne des résultats d'au moins deux analyses, les différences entre valeurs extrêmes restant inférieures à 10%. Les résultats sont reportés pour des températures de 5 en 5 degrés mais les analyses ont été effectuées tous les 2,5 degrés.

Amorçage*Transferts au solvant (SH)**Décomposition induite**Terminaisons*

Si l'on retient l'hypothèse que les concentrations en espèces intermédiaires ne varient pas au cours d'une réaction en isotherme (concentrations quasi-stationnaires, en fait), le schéma réactionnel que nous proposons correspond bien à une loi de vitesse de la forme

$$r = k_d C + k_1 C^2 \quad (10a)$$

avec

$$k_1 = \frac{k_3 k_d}{k_2 [\text{SH}]}$$

Stabilité thermique du perbenzoate de t-butyle

Dans l'équation de vitesse (10a), k_1 n'est pas une constante de vitesse et donc la recherche des paramètres d'activation correspondants n'aurait pas de sens. Par contre, les valeurs de k_d à différentes températures sont caractéristiques de la stabilité thermique du PBTB. Dans le Tableau 4, nous avons rassemblé ces valeurs de k_d qui, rappelons le, sont prises égales aux paramètres z pour les faibles concentrations initiales ou sont calculées par régression linéaire des valeurs de z , et C_j [éqn. (7) avec $x = 2$].

Dans ce même Tableau 4, nous avons également reporté les paramètres d'activation: énergie d'activation E_a et facteur préexponentiel (en fait $\ln Z$)

de l'équation d'Arrhénius, enthalpie ΔH^* , entropie ΔS^* et enthalpie libre ΔG^* d'activation correspondant à la théorie de l'état de transition. Ces données ont été calculées suivant la méthode que nous avons antérieurement décrite [10,11].

A propos de ce Tableau 4, il est à noter que les constantes de vitesse sont en accord avec celles de la littérature [12,13] ainsi qu'avec celles obtenues en étudiant des solutions diluées [14]. Les paramètres d'activation quant à eux sont analogues à ceux trouvés pour des décompositions dans d'autres solvants [15].

DECOMPOSITION DU PBTB EN PRESENCE DE SELS METALLIQUES

Les données expérimentales z et C à différentes températures sont rassemblées dans le Tableau 5 alors que le Tableau 6 fait apparaître, dans la zone de températures où la comparaison est possible, les vitesses effectives r pour deux concentrations initiales en PBTB (0,1 et 0,3 M), le rapport ρ , dans chaque cas, entre ces vitesses et le taux d'accélération ac% [en passant de 0,1 à 0,3 M, la vitesse devrait être multipliée par 3 et $ac\% = 100(\rho - 3)/3$].

En examinant les Tableaux 5 et 6, on se rend compte que, dans trois des cas, ceux de Fe(III), Ni(II) et Mn(II), les paramètres cinétiques sont tout à fait comparables à ceux observés en l'absence de sel métallique. On peut en conclure que les trois éthyl-2 hexanoates correspondants sont sans action sur le PBTB. Par contre, dans le cas de $(EH)_2Co$ ou $(EH)_3Cu$, on constate une nette accélération de la décomposition par rapport à la thermolyse; l'activation est telle que la plage de températures des études par AMD se trouve décalée de 15 degrés environ vers les basses températures.

Nous avons déjà souligné dans un précédent mémoire [9] le caractère un peu insolite de la diminution apparente d'efficacité du sel de cuivre lorsque la concentration initiale en PBTB de la solution augmente; l'explication que nous en avons proposée était liée à la loi de vitesse particulière de la décomposition catalysée par le sel de cuivre. Il est clair que cette diminution

TABLEAU 4

Caractéristiques de la stabilité thermique du PBTB en solution diluée

θ (°C)	122.5	125	127.5	130	132.5	135	137.5	140	142.5	145
k_d ($10^{-4} s^{-1}$)	1.05	1.40	1.83	2.4	3.1	4.0	5.2	6.8	8.7	11.2

Entre 100 et 150°C

E_a	$\ln Z$	ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*
34.5 ± 0.4	34.7 ± 0.5	33.7 ± 0.4	$+7.8 \pm 0.9$	30.6 ± 0.2

E_a , ΔH^* et ΔG^* en kcal mol⁻¹; ΔS^* en cal mol⁻¹ K⁻¹; Z en s⁻¹.

TABLEAU 5

Paramètres cinétiques (C en mol l^{-1} ; z en 10^{-4} s^{-1}) de la décomposition catalysée du PBTB

θ ($^{\circ}\text{C}$)	Thermique		$(\text{EH})_2\text{Mn}$		$(\text{EH})_3\text{Fe}$		$(\text{EH})_2\text{Co}$		$(\text{EH})_2\text{Ni}$		$(\text{EH})_2\text{Cu}$	
	0.100 M	0.30 M	0.100 M	0.30 M	0.100 M	0.31 M	0.100 M	0.31 M	0.100 M	0.30 M	0.100 M	0.30 M
115	C						0.079	0.23			0.078	0.24
	z						2.2	3.2			2.8	2.4
120	C						0.071	0.194			0.067	0.21
	z						3.8	5.9			5.4	4.8
125	C	0.083	0.25	0.079	0.23	0.081	0.26	0.058	0.140	0.081	0.24	0.170
	z	1.60	1.92	1.81	2.2	1.61	1.93	6.9	12.4	1.69	2.1	7.4
130	C	0.077	0.23	0.072	0.21	0.076	0.23	0.040	0.062	0.074	0.21	0.116
	z	2.7	3.3	3.2	3.8	2.7	3.4	12.9	37	2.9	3.7	14.1
135	C	0.067	0.190	0.061	0.173	0.065	0.194			0.064	0.176	
	z	4.6	5.6	5.5	6.8	4.6	5.7			4.9	6.3	
140	C	0.054	0.150	0.047	0.121	0.053	0.144			0.050	0.130	
	z	7.6	9.3	9.4	13.1	7.7	9.6			8.3	10.6	
145	C	0.037	0.110	0.029	0.061	0.037	0.091			0.033	0.074	
	z	12.4	15.0	16.5	27	12.4	15.6			13.9	19.5	

Toutes les valeurs sont des moyennes sur deux ou trois analyses. Les données, rapportées pour des températures de 5 en 5 degrés, ont été en fait déterminées tous les 2,5 degrés. Teneur des solutions en sels métalliques: $0,5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

TABLEAU 6

Vitesses (10^{-4} mol l $^{-1}$ s $^{-1}$) des décompositions du PBTB en l'absence et en présence de sels de métaux de transition

θ (°C)		Thermique	(EH) $_3$ Fe	(EH) $_2$ Ni	(EH) $_2$ Mn	(EH) $_2$ Co	(EH) $_2$ Cu
122.5	0.1 M	0.104	0.104	0.107	0.111	0.33	0.43
	0.3 M	0.38	0.38	0.39	0.39	1.43	1.09
	ρ	3.65	3.65	3.64	3.51	4.33	2.53
	ac%	+22	+22	+21	+17	+40	-16
125	0.1 M	0.133	0.130	0.137	0.143	0.40	0.49
	0.3 M	0.48	0.48	0.50	0.51	1.74	1.26
	ρ	3.61	3.69	3.65	3.57	4.35	2.57
	ac%	+20	+23	+22	+19	+45	-14
127.5	0.1 M	0.168	0.166	0.172	0.182	0.46	0.56
	0.3 M	0.60	0.60	0.62	0.64	2.0	1.45
	ρ	3.57	3.61	3.60	3.52	4.35	2.57
	ac%	+19	+20	+20	+17	+45	-14
130	0.1 M	0.21	0.21	0.21	0.23	0.52	0.64
	0.3 M	0.76	0.78	0.78	0.80	2.3	1.64
	ρ	3.62	3.71	3.71	3.48	4.42	2.56
	ac%	+21	+24	+24	+16	+47	-15

^a Teneur en sel métallique des solutions égale à $0,5 \times 10^{-3}$ M.

d'efficacité rend difficile l'établissement d'un classement univoque entre Cu(II) et Co(II), l'accélération avec ce dernier étant plus limitée aux basses concentrations mais supérieure aux teneurs en PBTB élevées. Précisons que, de la même manière que nous avons abordé le problème de l'influence de l'éthyl-2 hexanoate de cuivre dans un mémoire particulier, de même le comportement de catalyseur, plus classique apparemment, de l'éthyl-2 hexanoate de cobalt fera l'objet d'une étude spécifique qui sera présentée ultérieurement.

Pour en revenir aux influences respectives des différents sels utilisés, il ne nous semble pas que les petites différences qui apparaissent entre les résultats relatifs à Fe(III), Ni(II) et Mn(II) soient vraiment significatives. Nous nous bornerons donc à séparer les cinq sels de métaux de transition mis en oeuvre en deux groupes:

(EH) $_2$ Cu et (EH) $_2$ Co, actifs sur la décomposition du PBTB;

(EH) $_3$ Fe, (EH) $_2$ Ni et (EH) $_2$ Mn pratiquement inactifs.

Essais de corrélation entre l'activité catalytique et les configurations électroniques des ions de transition

Pour expliquer l'intervention des ions de transition dans la décomposition des peroxydes, le mécanisme généralement invoqué [16] fait intervenir des

processus d'oxydation et de réduction mettant en jeu un seul électron. On considère ainsi qu'une séquence élémentaire de réaction comporte trois phases:

réduction du peroxyde par l'ion au degré d'oxydation n ; il y a alors formation d'un radical "oxy" et passage de l'ion au degré d'oxydation $n + 1$;

transfert homolytique d'hydrogène du solvant au radical "oxy" formant un radical libre carboné correspondant au solvant;

oxydation du radical issu du solvant par l'ion métallique au degré d'oxydation $n + 1$; il y a alors formation des produits et régénération de la forme réduite de l'ion (celui-ci peut alors amorcer une nouvelle séquence).

En fonction de ce schéma réactionnel général, on peut penser que c'est l'aptitude des ions de transition à subir l'oxydation par le peroxyde puis la réduction par les radicaux libres qui conditionne l'activité catalytique. Il n'est donc pas illogique de chercher dans la structure électronique des ions l'explication de leur efficacité ou de leur inertie.

Dans le cas du cuivre, c'est le couple Cu(I)/Cu(II) qui intervient (l'éthyl-2 hexanoate cuivrique mis en jeu est réduit, dans une première phase, par des radicaux issus d'un processus de décomposition thermique). La répartition des électrons dans les orbitales d passe donc de $T_{2g}^6 E_g^4$ à $T_{2g}^6 E_g^3$ [17] ce qui implique que l'électron "mobile" appartienne à une orbitale de haute énergie et donc que sa libération ou sa capture soit facile. L'activité catalytique peut ainsi être rapprochée de la facilité de l'oxydation de Cu(I) et de la réduction de Cu(II).

En ce qui concerne le cobalt, le couple Co(II)/Co(III) correspond à des structures électroniques $T_{2g}^6 E_g^1 / T_{2g}^6 E_g^0$ [17]. Le départ d'un électron d'une orbitale haute doit être facilité ce qui est en accord avec le fort pouvoir réducteur vis à vis des peroxydes mais le retour à Co(II), après réduction de Co(III) par les radicaux libres, reste possible.

L'inefficacité de $(EH)_2Ni$ peut être mise en parallèle avec la "stabilité" de la structure $T_{2g}^6 E_g^2$ de Ni(II) par rapport à celle $T_{2g}^5 E_g^2$ de Ni(III) [17]. En accord avec cette interprétation, on peut noter que les composés de Ni(III) sont très rares.

Pour ce qui est de $(EH)_2Mn$, le pouvoir réducteur de Mn(II), $T_{2g}^3 E_g^2$, puis de Mn(III), $T_{2g}^3 E_g^1$, ne paraît pas devoir être mis en doute. Cependant, pour la même raison, il ne semble pas possible d'envisager la réduction de la forme Mn(IV), $T_{2g}^3 E_g^0$, très stable [17], à laquelle on arrive. L'inertie du sel métallique se trouve ici en accord avec l'impossibilité d'assurer la troisième étape de la séquence réactionnelle élémentaire.

Le cas de $(EH)_3Fe$ est un peu plus ambigu. Nous attendions qu'à l'image de ce qui se produit dans le cas de l'éthyl-2 hexanoate de cuivre, une phase d'initiation donne des ions Fe(II), isoélectroniques de Co(III) [17], à partir desquels le mécanisme séquentiel aurait pu s'établir. En fait, il n'en a rien été et nous pensons que l'inertie de l'éthyl-2 hexanoate de fer est liée à son incapacité à réduire le PBTB.

DONNEES EXPERIMENTALES

Préparation des éthyl-2 hexanoates

Ils ont été obtenus par action de l'éthyl-2 hexanoate de sodium, lui-même formé par neutralisation de l'acide éthyl-2 hexanoïque par la soude, sur des solutions aqueuses des nitrates des différents métaux. Pour une opération type, on a dissous 0,1 mol de NaOH dans 20 ml d'eau et ajouté, en agitant, 0,1 mol d'acide éthyl-2 hexanoïque; dans le cas du cobalt ou du fer, une extraction à l'éther de l'acide non réagi s'est révélée nécessaire pour faciliter la séparation ultérieure de l'éthyl-2 hexanoate attendu. Dans tous les cas le nitrate du métal a été introduit solide dans le mélange réactionnel précédent et, après formation d'une masse solide, une filtration suivie de lavages avec de l'eau puis de l'acétone a permis d'isoler l'éthyl-2 hexanoate attendu. Les rendements, quantitatifs pour les sels de Cu(II), Ni(II) et Mn(II) se sont élevés à 70% seulement dans le cas de Co(II) et Fe(III).

Pour analyser les éthyl-2 hexanoates, la méthode adoptée a consisté à effectuer une attaque par HCl dilué, à extraire l'acide libéré à l'éther puis à doser cet acide par la soude alcoolique 0,1 N en milieu méthanol; l'ion métallique a été dosé dans la solution aqueuse par absorption atomique.

Préparation des solutions étudiées en AMD

Pour tous les sels métalliques, des solutions de concentration voisine de $0,5 \times 10^{-3}$ M dans le PDB ont été préparées. Au moment des analyses, le perbenzoate a été dissous dans ces solutions qui ont également été utilisées comme références.

Réalisation des études cinétiques par AMD

La technique d'analyse et la méthode d'exploitation des résultats ont été les mêmes que celles que nous avons plusieurs fois décrites, notamment à propos de la thermolyse du peroxyde de benzoyle [9].

CONCLUSIONS

L'étude par analyse microcalorimétrique différentielle de la cinétique de la thermolyse du perbenzoate de *t*-butyle en solution nous a permis d'apporter un certain nombre de données complémentaires relatives à la stabilité thermique de cet amorceur radicalaire. Nous avons vu que, dès que les solutions dépassent un seuil de concentration de l'ordre de 0,1 M, une décomposition induite par l'action de radicaux libres vient se superposer au processus thermique. Toutefois, ni en ce qui concerne la nature des produits de réaction, ni pour ce qui est de l'accélération de la décomposition, le

phénomène induit n'apporte des bouleversements considérables; même pour des concentrations de l'ordre de 1 M, sa part ne dépasse pas 10% parmi les causes de la dissociation de la liaison peroxydique.

Il en va autrement lorsque la décomposition du perbenzoate de *t*-butyle est réalisée en présence de quantités catalytiques de certains sels de métaux de transition. Si les éthyl-2 hexanoates de Mn(II), Fe(III) ou Ni(II) sont inertes et n'apportent aucun changement dans le déroulement de la réaction, ceux de Co(II) et Cu(II) exercent une influence notable. Le sel de cuivre accélère la dissociation de manière plus marquée lorsque la concentration en perester est faible; à l'évidence, le phénomène déterminant dans ce cas est l'association du sel métallique et du substrat et nous avons montré, au cours d'une étude précédente, que la formation d'un complexe intermédiaire se traduit par le fait que la loi de vitesse, du type Michaelis-Menten, est analogue à celle qui décrit les phénomènes de catalyse enzymatique. En ce qui concerne le sel de cobalt, le comportement apparaît comme plus classique; il semble que l'on ait affaire à un processus de catalyse homogène type, extrêmement intéressant si l'on désire utiliser le perbenzoate de *t*-butyle comme source de radicaux libres à basse température. L'étude détaillée de l'influence du sel de cobalt sera reprise dans un mémoire ultérieur mais on sait d'ores et déjà que l'on dispose avec lui d'un moyen pour abaisser la température de mise en oeuvre du perbenzoate de *t*-butyle d'au moins une vingtaine de degrés.

REFERENCES

- 1 A. Raharisoa, C. Filliatre et J.-J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 55 (1982) 135.
- 2 S. Hasegawa, N. Nishimura, S. Mitsumoto et K. Yokoyama, *Bull. Soc. Chim. Jpn.*, 36 (1963) 522.
- 3 J.K. Kochi et P.E. Mocadlo, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 1134.
- 4 G. Sosnovsky et D.J. Rawlinson, dans D. Swern (Ed.), *Organic Peroxides*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 561 et réfs. citées.
- 5 R. Hiatt, dans D. Swern (Ed.), *Organic Peroxides*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 102 et réfs. citées.
- 6 P.C. Gravelle, Conférence, XIèmes Journées de l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Barcelone, Espagne, 5 juin 1980.
- 7 C. Filliatre, B. Maillard et J.-J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 83.
- 8 N.P. Tarassova, J.-J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Part II, (1981) 261.
- 9 J.-P. Bop, C. Filliatre, B. Maillard et J.-J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 43 (1981) 339.
- 10 J.-J. Villenave, C. Gardrat, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 363.
- 11 B. Maillard, J.-J. Villenave et C. Filliatre, *Comput. Chem.*, 3 (1979) 101.
- 12 K. Nozaki et P.D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1686.
- 13 A.T. Blomquist et I.A. Berstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3408 et 5546.
- 14 C. Filliatre, B. Maillard et J.-J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 195.
- 15 J.-J. Villenave, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta*, 39 (1980) 215.
- 16 J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 774.
- 17 F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, Londres, 2ème edn., 1968.