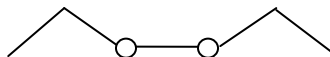


## ANNEXE PEROXYDATION

Un peroxyde se définit par la formule suivante : **R-O-O-R'**



Exemple : Peroxyde du diéthyl éther

### Sommaire

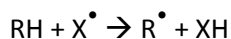
|  |   |
|--|---|
| Principe.....  | 1 |
| Exemple de la peroxydation des lipides insaturés.....                          | 2 |
| Formules des composés peroxydables des listes a, B et c .....                  | 3 |
| Exemples de peroxydations de composés de la liste b .....                      | 5 |
| Hydroperoxydation des solvants éthers : exemple du tétrahydrofurane (THF)..... | 5 |
| Hydroperoxydation du cumène : synthèse du phénol.....                          | 6 |
| Polymérisation par les peroxydes : Liste c.....                                | 7 |

## PRINCIPE

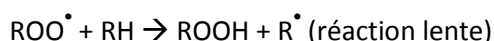
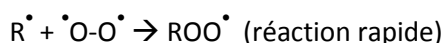
La **peroxydation** est une réaction autocatalytique qui se définit par un enchaînement de réactions radicalaires se déroulant en trois étapes :

La 1<sup>ère</sup> réaction produit un radical libre par rupture homolitique d'une liaison Carbone-Hydrogène (= l'initiation). Puis les réactions s'enchaînent pour produire plusieurs radicaux libres (= la propagation), qui se combine pour former des composés non radicalaires (= la terminaison).

### 1- Initiation par déshydrogénation

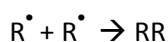


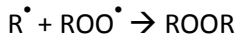
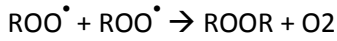
### 2- Propagation en présence d'O<sub>2</sub>



### 3- Terminaison par dimérisation de R°

Les radicaux formés précédemment réagissent entre eux pour conduire à plusieurs produits qui ne sont plus des radicaux libres :

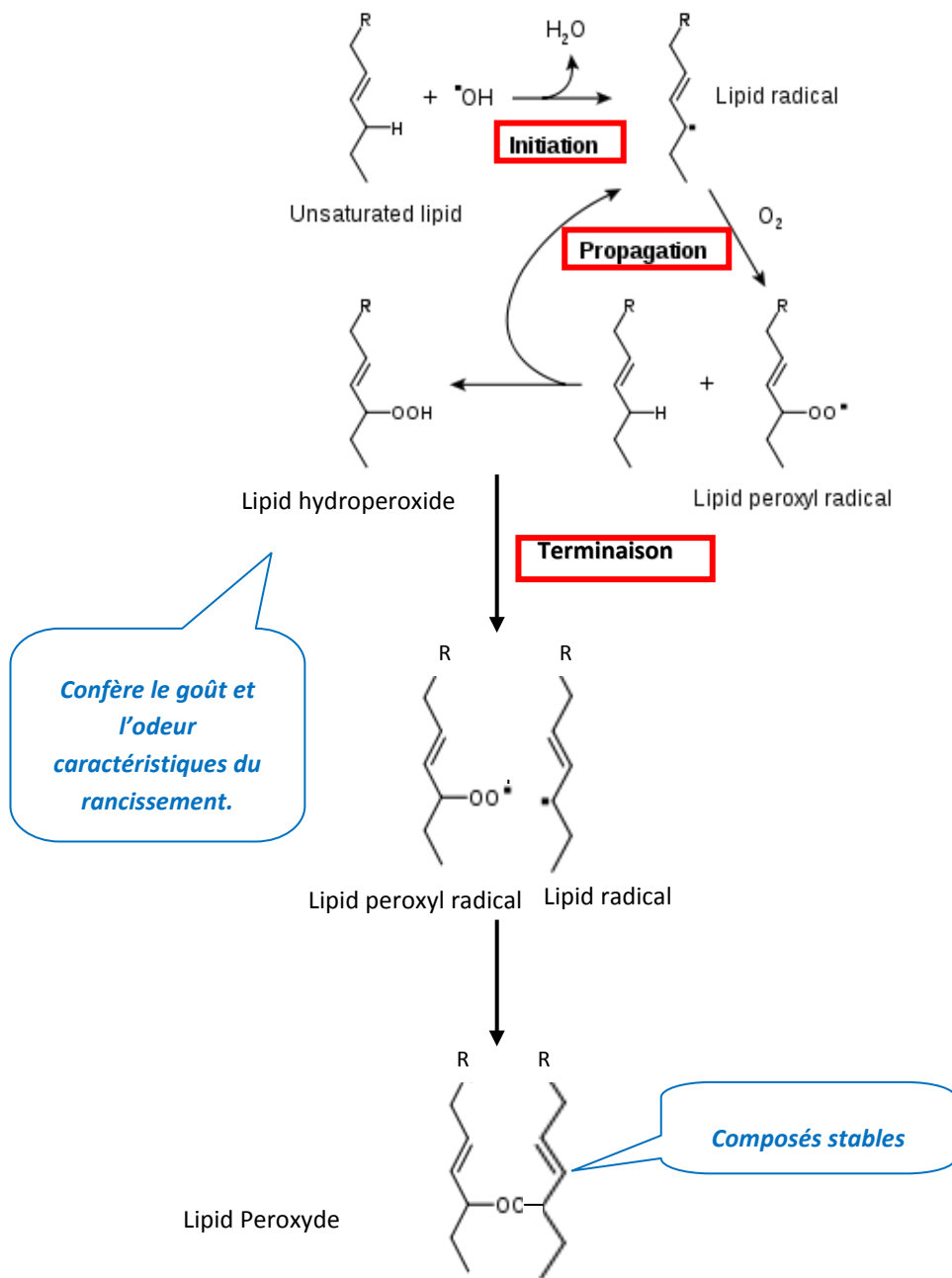




Nous obtenons donc des peroxydes ROOR à l'étape finale

### EXEMPLE DE LA PEROXYDATION DES LIPIDES INSATURES

L'exemple le plus connu est celui de la peroxydation des lipides responsable du rancissement des denrées alimentaires.



Les facteurs qui influencent, ou qui initient l'oxydation des lipides sont nombreux. Il s'agit de facteurs intrinsèques tels que la composition en acides gras des lipides (nombre et position des insaturations), la présence de pro-oxydants (ions métalliques, enzymes, ...) ou d'antioxydants naturels (tocophérols, caroténoïdes,...) et des facteurs externes tels que la température, la lumière, la pression partielle en oxygène, l'activité de l'eau, les conditions de stockage et de transformation.

En fonction des agents initiateurs, on classe l'oxydation des lipides en 3 types :

- ✓ L'auto-oxydation catalysée par la température, les ions métalliques et les radicaux libres ;
- ✓ La photo-oxydation, initiée par la lumière en présence de photosensibilisateurs ;
- ✓ L'oxydation enzymatique initiée par la présence des enzymes d'oxydation.

Les principaux problèmes posés par l'oxydation des lipides résident dans la dégradation des propriétés biochimiques, organoleptiques (formation des composés volatils d'odeur désagréable : rancissement) et nutritionnelles (par interaction des produits d'oxydation avec les acides aminés) de l'aliment. L'oxydation des lipides conduit également à la formation des peroxydes qui sont des molécules cancérigènes.

#### FORMULES DES COMPOSES PEROXYDABLES DES LISTES A, B ET C

| LISTE A                                      | LISTE B                | LISTE C        |
|--|------------------------|----------------|
| Amidure de sodium ( $\text{NH}_2\text{Na}$ ) | Ether éthylique        | Styrène        |
| Ether isopropylique                          | Tétrahydrofurane (THF) | Butadiène      |
| Chlorure de vinylidène                       | Dioxane                | Vinylacétylène |

|                      |  |   |
|----------------------|--|---|
| Potassium :<br><br>K | Acétal<br>$RCH(OR'')_2$  | Acétate de vinyle   |
| Divynil éthylène :   | MIBC<br>Méthylisobutylcétone<br><br>$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$ | Chlorure de vinyle<br><br>$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ |
|                      | Ether méthylique (DME)   | 2-Vinylpyridine<br><br>4-Vinylpyridine  |
|                      | Butadiyne  | Chloroprène   |
|                      | Isopropylbenzene : Cumène  | Tétrafluoroéthylène   |
|                      | Propyne  | Monochlorotrifluoroéthylène   |

|  |                      |  |
|--|----------------------|--|
|  | Ethers vinyliques    |  |
|  | Tétrahydronaphtalène |  |
|  | Cyclohexène          |  |

#### EXEMPLES DE PEROXYDATIONS DE COMPOSES DE LA LISTE B

La **liste B** contient des composés dont les dérivés peroxydés peuvent provoquer une explosion que s'ils sont concentrés.

#### HYDROPEROXYDATION DES SOLVANTS ETHERES : EXEMPLE DU TETRAHYDROFURANE (THF)

Les solvants éthers mal conservés (présence de traces d'eau et de dioxygène, lumière) peuvent s'hydroperoxyder à température ambiante. La première réaction consiste en la création d'un radical  $\alpha$ -oxygéné (arrachement d'un hydrogène). Cette réaction est possible grâce à l'apport d'énergie par la lumière. Les radicaux  $\alpha$ -oxygénés sont stabilisés par les paires d'électrons libres de l'oxygène. Le radical formé peut réagir avec les traces d'oxygène présentes dans le milieu pour former un radical peroxyde, qui va propager la réaction en arrachant un hydrogène en  $\alpha$  d'un oxygène d'une autre molécule de THF. La réaction s'auto-entretient.

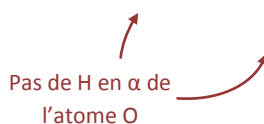
lumière

Le THF fait partie de la liste B des composés peroxydables. Le risque d'explosion survient donc lors du chauffage ou de la concentration du milieu. Par exemple, lors de la concentration à sec à l'évaporateur rotatif. Il est donc important en laboratoire de conserver ce solvant à l'abri de la lumière (bouteilles opaques), de le sécher (éliminer l'eau) :

- Soit par séchage sur un montage de distillation (sodium/benzophénone)
- Soit par filtration sur une colonne d'agent desséchant (alumine, silice)

mais également de le conserver dans une atmosphère la plus pauvre possible en dioxygène (utilisation d'argon en laboratoire).

Le seul solvant étheré qui ne présente pas ce risque est le diterbutyléther :



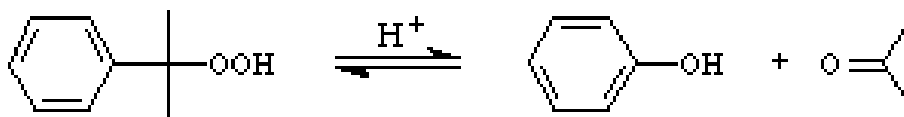
---

## HYDROPEROXYDATION DU CUMÈNE : SYNTHÈSE DU PHÉNOL

Un autre exemple de peroxydation est l'**hydroperoxydation du Cumène** qui permet la synthèse industrielle du phénol, molécule permettant à son tour la formation de molécules telles que l'acétone, le bisphénol A, les résines phénoliques, des intermédiaires pour fibres (caprolactame, cyclohexanol et cyclohexanone), l'aniline,...

Ce procédé permet la transformation d'une tonne de Cumène en 0,78 tonne de phénol. Cette synthèse, dont le rendement est de 90 %, a lieu en deux étapes indépendantes :

La première consiste à oxyder le cumène par de l'air, à une température comprise entre 90°C et 130°C, sous une pression de 5 à 10 bar en phase liquide et à un pH d'environ 9,5 pour éviter que la réaction de cission ait lieu dans le même réacteur. Elle aboutit à la formation d'hydroperoxyde de cumyle :



Cette réaction a lieu à 50°C en présence d'acide sulfurique (0,1 à 2 %), puis le mélange est ensuite neutralisé par du phénolate de sodium et distillé. On obtient des sous-produits valorisables, en particulier de l'acétophénone et de l'α-méthylstyrène, dus à des réactions secondaires, mais surtout 0,6 tonne d'acétone par tonne de phénol.

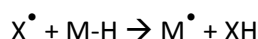
## POLYMERISATION PAR LES PEROXYDES : LISTE C

La **liste C** contient des monomères susceptibles de former des peroxydes pouvant amorcer une polymérisation explosive des monomères en masse. Ces monomères sont souvent stabilisés par un anti-oxydant : phénol, amine,... Les peroxydes organiques sont également employés pour modifier la longueur des chaînes de polypropylène par viscoréduction.

La polymérisation se déroule en 3 étapes : (Voir Annexe sur la polymérisation, paragraphe 3.4.10 de la séquence 2)

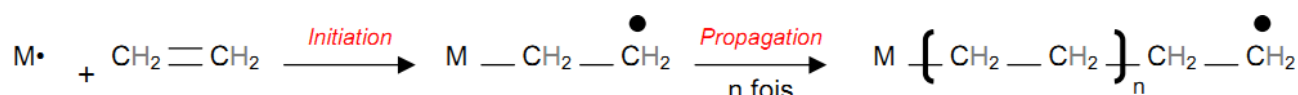
### 1- Initiation

La réaction est amorcée pendant l'initiation, à l'aide d'un initiateur radical formé lors de la peroxydation du produit ( $X^\bullet$ ).



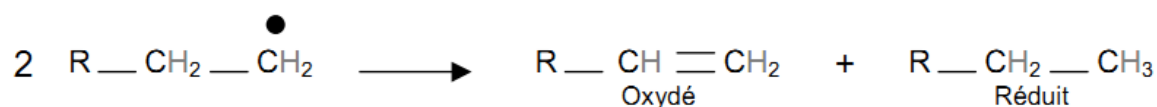
### 2- Propagation

La propagation est l'élongation de la chaîne de monomères en polymères par autocondensation. Cette réaction est généralement très rapide.

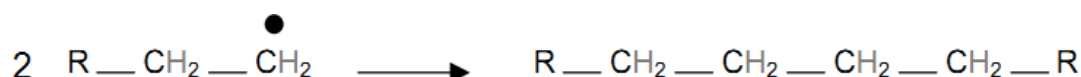


### 3- Terminaison

La terminaison la plus fréquente se fait par dismutation, c'est-à-dire que l'espèce chimique est à la fois oxydante et réductrice, deux molécules réagissent alors entre elles en libérant une entité réduite et une entité oxydée.



Elle peut aussi parfois se faire par combinaison.



On obtient alors un certain degré de polymérisation, qui est le nombre de monomères par polymère. Afin d'augmenter ce degré, on travaille en milieu très dilué afin de diminuer la probabilité de faire une terminaison.

Sources :

<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/orga/cumene/textcum.htm>

*Cahier de notes documentaires- Hygiènes et sécurité du travail- N°186, 1<sup>er</sup> trimestre 2002*