

DETERMINATIONS CINETIQUES PAR MICROCALORIMETRIE DIFFERENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPERATURE. IV. PARAMETRES CINETIQUES DE L'HOMOLYSE DE L'AZO-BIS-ISOBUTYRONITRILE EN SOLUTION

C. FILLIATRE, B. MAILLARD et J.J. VILLENAVE

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (France)

(Reçu le 8 novembre 1978)

ABSTRACT

Free-radical decomposition rate constants of A.I.B.N. in different solvents, obtained from differential scanning micro-calorimetry are analyzed; calculated kinetic parameters are discussed. Free energy of activation (ΔG^\ddagger) is proposed as a characteristic of the thermal stability of free-radical initiators.

RESUME

Les constantes de vitesse de la décomposition de l'A.I.B.N. dans divers solvants, obtenues par A.E.D., sont analysées. Les paramètres cinétiques calculés sont discutés. L'enthalpie libre d'activation est proposée comme caractéristique de la stabilité thermique d'un amorceur radicalaire.

INTRODUCTION

La réalisation d'études cinétiques par microcalorimétrie différentielle en programmation de température (analyse enthalpique différentielle ou A.E.D.) a été envisagée par plusieurs auteurs [1]. Lors de travaux antérieurs [2–4], nous avons précisé dans quelles conditions l'utilisation d'un microcalorimètre à flux associé à un correcteur d'inertie (ensemble "THERMANALYSE") permet d'obtenir les paramètres cinétiques de la décomposition thermique en solution d'amorceurs de réactions radicalaires.

Le modèle choisi pour nos études était l'azo-bis-isobutyronitrile (A.I.B.N.), composé dont divers auteurs [5–8] ont indiqué qu'il présente une réaction de décomposition du premier ordre dont la cinétique est pratiquement indépendante de la nature du solvant.

La première partie de ce mémoire a pour objet l'analyse des résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de l'homolyse thermique de l'A.I.B.N. dans divers solvants. Cette analyse nous amènera à discuter, dans une seconde partie, de la signification des différents paramètres que l'on peut envisager d'utiliser pour caractériser la stabilité des amorceurs radicalaires.

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La technique expérimentale a été décrite précédemment [3]. Rappelons que nous avons opéré à 1° min^{-1} , vitesse de programmation pour laquelle il y a coïncidence entre la température réelle et celle lue [4]. Avec des solutions diluées ($<0,1 \text{ M}$) d'A.I.B.N. dans cinq solvants, nous avons déterminé, à partir des courbes corrigées [3], les constantes de vitesse (k_r) rassemblées dans le Tableau 1. La reproductibilité des résultats nous a fait estimer à $\pm 5\%$ l'incertitude sur les valeurs de k_r , la température étant considérée comme exactement connue.

Dans le Tableau 1, nous donnons, pour chaque solvant, les valeurs trouvées pour l'énergie d'activation (E_a) et le logarithme du facteur préexponentiel d'Arrhenius ($\ln Z$). En faisant appel à la théorie des collisions, ce qui paraît acceptable dans le cas de solutions diluées [9(a)], on relie, en effet, k_r , E_a et $\ln Z$ par l'équation

$$k_r = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad \text{ou } \ln k_r = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln Z$$

(R : constante des gaz parfaits; T : température absolue). Le tracé de la droite représentant les variations de $\ln k_r$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer E_a et $\ln Z$. Signalons que, dans la méthode de Borchardt et Daniels [10] que nous avons adoptée pour exploiter les courbes d'analyse enthalpique différentielle non isotherme, le tracé de la courbe $\ln k_r = f(1/T)$ doit être nécessairement effectué. C'est, en effet, l'obtention d'une droite qui permet de vérifier l'hypothèse formulée a priori sur l'ordre de réaction.

De la même manière que pour les constantes de vitesse, l'incertitude sur

TABLEAU 1

Decomposition de l'A.I.B.N. dans divers solvants

Temp. θ ($^\circ\text{C}$)	Solvant				
	Ether de dibenzyle $k_r 10^4$ (sec^{-1})	Phtalate de di-n-butyle $k_r 10^4$ (sec^{-1})	Ether de diphenyle $k_r 10^4$ (sec^{-1})	Adipate de di-n-octyle $k_r 10^4$ (sec^{-1})	Triisopropyl- benzène $k_r 10^4$ (sec^{-1})
85	$2,5 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	—	$1,6 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
87,5	$3,4 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$	—	$2,2 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
90	$4,3 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$
92,5	$5,8 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$
95	$8,0 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,3$	$5,3 \pm 0,3$
97,5	$10,0 \pm 0,5$	$9,6 \pm 0,5$	$8,9 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,4$	$7,2 \pm 0,4$
100	$13,1 \pm 0,7$	$13,0 \pm 0,6$	$12,0 \pm 0,6$	$11,1 \pm 0,5$	$10,1 \pm 0,5$
102,5	$18,0 \pm 0,9$	$17,1 \pm 0,8$	$16,2 \pm 0,8$	$14,2 \pm 0,7$	$14,0 \pm 0,7$
105	—	23 ± 1	23 ± 1	$19,2 \pm 0,9$	$18,1 \pm 0,9$
E_a (kcal mole $^{-1}$)	30	33	34,5	33,5	33,5
$\ln Z$	33,5	38	40	38,5	38

les valeurs de E_a est estimée à ± 1 kcal mole⁻¹ et celle sur $\ln Z$ à $\pm 1,5$ en se référant à la reproductibilité des résultats.

Variations de k_r avec les solvants

Dans le Tableau 1, on constate que les constantes de vitesse de la décomposition thermique de l'A.I.B.N. diffèrent légèrement suivant les solvants.

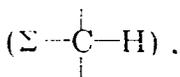
Lors d'une étude préliminaire [2], nous avons noté que deux conditions devaient être remplies pour que l'étude par calorimétrie de la cinétique de décomposition d'un amorceur radicalaire possède une signification. L'effet thermique observé ne peut être directement relié à la décomposition du produit que si:

les réactions, entre eux ou avec le solvant, des radicaux libres issus de l'homolyse ont, à toutes températures, des constantes de vitesse très supérieures à celles de la décomposition;

les différentes évolutions des radicaux libres se produisent dans les proportions relatives constantes quelle que soit la température ou bien se produisent avec des effets thermiques voisins.

Une explication des différences entre les k_r pourrait être, au moins pour certains solvants, que les conditions précédentes ne soient pas remplies lors de la décomposition de l'A.I.B.N. Ceci justifie l'étude menée sur le comportement des radicaux issus de la thermolyse de l'A.I.B.N.

En présence d'un solvant, non polymérisable mais éventuellement donneur d'hydrogène



le mécanisme de réaction radicalaire généralement admis pour l'A.I.B.N. est décrit dans la Fig. 1. Ce mécanisme rend compte des décompositions que nous avons étudiées puisque, quel que soit le solvant, nous avons observé essentiellement la formation du tétraméthylsuccinonitrile (3) ainsi que celle d'isobutyronitrile (4) et de produits plus lourds. Ces derniers correspondent aux réactions des radicaux issus du solvant, certains d'entre eux pouvant résulter de la substitution homolytique dans le cas des solvants aromatiques [11]. Dans aucun cas, nous n'avons mis en évidence le cétènimine (5), ce qui est en accord avec les résultats publiés par Hammond et al. [12] qui ont constaté que ce dérivé ne se forme pas quand on opère en présence d'oxygène.

La connaissance du mécanisme réactionnel permet de dresser le bilan des liaisons créées ou rompues. On constate que, globalement, l'évolution des radicaux libres initiaux revient à l'établissement d'une liaison C—C qu'il y ait couplage en tétraméthylsuccinonitrile ou réaction avec le solvant (transfert ou substitution) suivie de l'évolution des nouveaux radicaux formés. Dans ces conditions, on peut admettre que les enthalpies des différentes voies d'évolution sont comparables. L'étude chimique montre ainsi que les radicaux libres issus de la décomposition de l'A.I.B.N. obéissent, quel que soit le solvant, à la seconde des conditions que nous avons rappelées.

On peut penser que la première condition est également remplie. On sait, en effet, que les radicaux libres du type de ceux formés lors de la décomposition de l'A.I.B.N. dans un solvant sont des espèces très réactives [13,14].

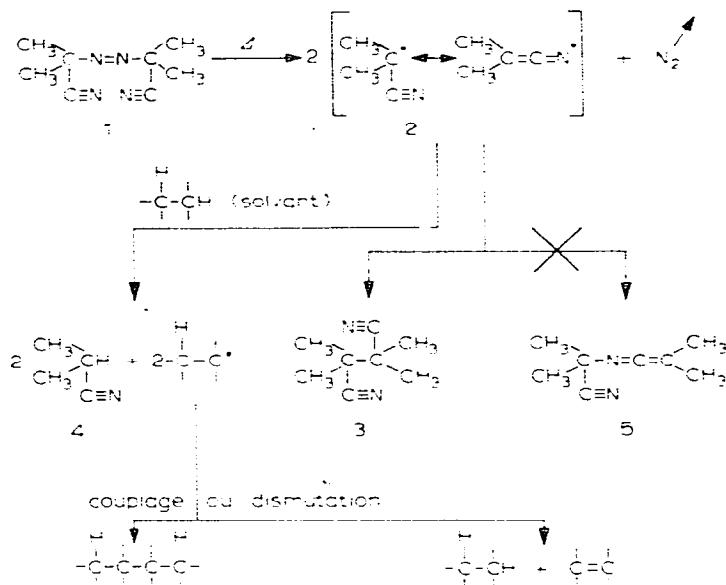


Fig. 1. Mécanisme radicalaire de la décomposition de l'A.I.B.N.

Leur évolution étant instantanée, la libération de chaleur dans la solution s'effectue à la même vitesse que la décomposition des molécules d'amorceur.

La thermolyse de l'A.I.B.N. satisfaisant aux conditions requises par l'analyse microcalorimétrique, nous devons admettre, pour expliquer les différences observées entre les k_r , que le solvant exerce une certaine influence. Nous nous trouvons ainsi en accord avec les observations de quelques auteurs [15,16] qui ont rapporté des exemples d'intervention du solvant et ont tenté de les expliquer en tenant compte des phénomènes de solvation.

Variations de E_a avec les solvants

En ce qui concerne l'énergie d'activation, on constate, dans le Tableau 1, que les valeurs obtenues pour les divers solvants diffèrent de façon très sensible. Entre le triisopropylbenzène et l'éther de dibenzyle, les valeurs de k_r diffèrent de 40% ce qui correspond à une différence de 0,4 entre les $\ln k_r$ ($\delta \ln x = \delta x/x$). Suivant les solvants, on peut alors s'attendre à des différences maximales entre valeurs de E_a de l'ordre de 0,3 kcal mole⁻¹ ($0,4 \times R \times \bar{T} = 0,4 \times 2 \times 380$ cal mole⁻¹). En fait, les énergies d'activation diffèrent de plus de 4 kcal mole⁻¹ (30 à 34,5) ce qui est considérable. En outre, il n'est pas certain que l'ordre dans lequel se classent les valeurs de E_a soit le même que celui observé pour les k_r .

Il nous faut donc considérer que, si nous avons effectué l'analyse des seules valeurs de E_a , nous aurions pu arriver à des conclusions erronées sur l'influence du solvant dans la décomposition de l'A.I.B.N. L'énergie d'activation ne semble donc pas être un bon critère pour décrire le comportement de ce composé en solution. Comme E_a est quelquefois donnée comme une caractéristique de la stabilité thermique des amorceurs radicalaires, il nous apparaît que certaines interprétations, dans ce domaine, peuvent être remises en question.

CARACTERISATION DE LA STABILITE DES AMORCEURS RADICALAIRES EN SOLUTION

Pour caractériser la stabilité thermique des amorceurs radicalaires, les valeurs des constantes de vitesse à différentes températures constituent un excellent critère. Il en est de même pour les durées de demi-décomposition ($t_{1/2}$) liées aux k_r , pour les réactions d'ordre 1, par la relation: $t_{1/2} = \ln 2/k_r$.

Un inconvénient de ce type de données est que chaque amorceur doit être défini par une liste de valeurs de k_r ou $t_{1/2}$ associées chacune à une température. Il est donc tentant de rechercher un paramètre unique, qui, comme nous venons de le voir, ne peut être l'énergie d'activation.

Enthalpie libre d'activation (ΔG^\ddagger)

Dans la théorie de l'état de transition, pour une réaction effectuée sous pression constante, k_r est donnée par

$$k_r = K \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

ΔG^\ddagger , appelée enthalpie libre d'activation, est la variation de l'enthalpie libre standard lors du passage de l'état initial à l'état de transition; k est la constante de Boltzmann et h la constante de Planck ($k/h = 2,1 \cdot 10^{10}$). K est le coefficient de pénétration ou de transmission que l'on peut considérer comme égal à 1 pour des réactions du premier ordre, réalisées en solution diluée [17]. Ainsi

$$k_r = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \ln k_r = \ln \frac{kT}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

ΔG^\ddagger , directement reliée à k_r peut être calculée pour chaque couple k_r , T . C'est donc, comme k_r ou $t_{1/2}$, une caractéristique de la stabilité de l'amorceur.

Dans le Tableau 2, nous donnons, à différentes températures, les valeurs calculées pour ΔG^\ddagger de décomposition de l'A.I.B.N. dans les cinq solvants que nous avons utilisés. On constate que ΔG^\ddagger ne varie que très peu avec la température. En choisissant la valeur ΔG^\ddagger correspondant à une température intermédiaire, dans le domaine où la courbe d'analyse thermique a été exploitée, ceci permet de disposer d'un paramètre unique caractéristique de la décomposition de l'A.I.B.N.

Il n'est pas surprenant, qu'à l'image de ce qui se passe pour les autres fonctions d'état, ΔG^\ddagger reste pratiquement constante quand la température varie dans un domaine de 30 à 40°. Dans ces conditions, l'indépendance de ΔG^\ddagger vis à vis de T apparaît comme une propriété générale et, en conséquence, pour classer les amorceurs radicalaires, selon leurs stabilités, un bon moyen consiste à comparer les enthalpies libres d'activation de leur décomposition déterminées pour une même plage de température et dans un même solvant.

ΔG^\ddagger , présente d'autres caractéristiques intéressantes.

En particulier, sa valeur, calculée d'après les k_r obtenus par analyse microcalorimétrique différentielle non isotherme, est connue avec une très grande

TABLEAU 2

Paramètres d'activation pour la decomposition de l'A.I.B.N. dans divers solvants

θ ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH^{\ddagger} (kcal mole $^{-1}$)		ΔS^{\ddagger} (cal mole $^{-1}$ K $^{-1}$)		ΔG^{\ddagger} (kcal mole $^{-1}$)	
	Solvant					
		Ether de dibenzyle	Phtalate de di-n-butyle	Ether de diphényle	Adipate de di-n-octyle	Triisopropylbenzène
80	ΔH^{\ddagger}	29,1	32,1	33,8	32,9	32,7
	ΔS^{\ddagger}	5,7	13,9	18,2	15,6	15,0
	ΔG^{\ddagger}	27,0	27,2	27,4	27,4	27,4
90	ΔH^{\ddagger}	29,0	32,1	33,8	32,9	32,7
	ΔS^{\ddagger}	5,6	13,9	18,2	15,5	15,0
	ΔG^{\ddagger}	27,0	27,1	27,2	27,3	27,3
100	ΔH^{\ddagger}	29,0	32,1	33,8	32,9	32,7
	ΔS^{\ddagger}	5,6	13,8	18,1	15,4	14,9
	ΔG^{\ddagger}	26,9	27,0	27,0	27,1	27,1
110	ΔH^{\ddagger}	29,0	32,1	33,7	32,8	32,7
	ΔS^{\ddagger}	5,5	13,8	18,1	15,4	14,9
	ΔG^{\ddagger}	26,9	26,9	26,8	27,0	27,0

précision. En effet, $\delta \ln k_r = \delta k_r / k_r = \pm 0,05$, ce qui donne $\delta \Delta G^{\ddagger} < \pm 0,1$ kcal mole $^{-1}$.

De plus, pour l'A.I.B.N., on constate que les valeurs de ΔG^{\ddagger} sont peu différentes quel que soit le solvant. Pour tous ceux que nous avons utilisés, on peut adopter 27,0 kcal mole $^{-1}$, valeur que l'on retrouve par le calcul à partir des ΔH^{\ddagger} et ΔS^{\ddagger} données par Petersen et al. [18] pour les solvants: *N*-méthylpropionamide, carbonate de propylène, diphénylméthane et *N,N*-diméthylaniline. Nous aurons l'occasion de préciser, dans des mémoires ultérieurs, que la faible influence du solvant sur les valeurs de ΔG^{\ddagger} , pour un composé donné, semble être un phénomène général. Nous avons ici une première illustration de la possibilité de rapprocher les valeurs de ΔG^{\ddagger} déterminées par A.E.D. dans des solvants à très haut point d'ébullition et de viscosité non négligeable, de celles tirées de mesures effectuées suivant des techniques plus traditionnelles.

Enfin, ΔG^{\ddagger} apparaît comme l'énergie consommée réellement par le composé lors de sa scission en deux radicaux libres. Dans le cas de l'A.I.B.N., pour lequel deux liaisons C—N sont rompues sans que l'on sache exactement si les ruptures sont successives ou simultanées, il est difficile de rapprocher ΔG^{\ddagger} de la force des liaisons. Par contre, pour des amorceurs radicalaires tels que les peroxydes, dans lesquels l'homolyse affecte une seule liaison, on peut espérer avoir, avec ΔG^{\ddagger} , une bonne approche de l'énergie de liaison.

Enthalpie (ΔH^{\ddagger}) et entropie (ΔS^{\ddagger}) d'activation

La théorie de l'état de transition est une théorie thermodynamique et ΔG^{\ddagger} est la différence entre ΔH^{\ddagger} et un terme entropique faisant intervenir ΔS^{\ddagger} : $\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T \Delta S^{\ddagger}$.

De l'égalité

$$k_r(T) = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$$

on déduit les relations

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

$$\Delta S^\ddagger = R \left(\ln Z - \ln \frac{kT}{h} - 1 \right)$$

L'enthalpie et l'entropie d'activation peuvent ainsi être déterminées à toute température, à partir de E_a et $\ln Z$. Pour l'A.I.B.N., nous avons reporté (Tableau 2) les valeurs de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger pour diverses températures et les différents solvants utilisés.

ΔS^\ddagger est la différence d'entropie entre l'état de transition et l'état initial. C'est donc une mesure de la différence des degrés de liberté de la molécule d'amorceur radicalaire dans ces deux états. Comme, pour une part, les degrés de liberté sont liés à la solvation, différente dans les deux états, on peut estimer que la valeur de ΔS^\ddagger est un moyen d'évaluation de l'influence du solvant sur la décomposition.

Comme ΔS^\ddagger peut traduire un ensemble de phénomènes tels, par exemple, que des facteurs de structure capables de rendre les molécules plus ou moins fragiles, ce n'est pas une caractéristique unique des interactions avec le solvant. Cependant, pour un amorceur donné, ses valeurs permettent de classer les solvants suivant leur aptitude à assister ou à gêner la décomposition. Pour l'A.I.B.N., on constate (Tableau 2) que l'éther de diphenyle a l'influence la plus favorable et l'éther de dibenzyle l'influence la moins favorable sur la stabilité.

$\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T \Delta S^\ddagger$, est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour assurer la décomposition. Dans le cas des amorceurs radicalaires, pour lesquels l'état final de l'homolyse peut être confondu avec l'état de transition [9(b)], ΔH^\ddagger est très proche de la chaleur qui serait libérée lors du couplage des radicaux. Ceci justifie que ΔH^\ddagger soit assimilée à l'énergie de liaison dans un solvant donné. Comme E_a , ΔH^\ddagger de l'A.I.B.N. varie beaucoup d'un solvant à un autre. ΔH^\ddagger ne peut donc être utilisée pour caractériser la stabilité des amorceurs radicalaires. Par contre, la comparaison des valeurs de ΔH^\ddagger pour un même amorceur, apparaît comme un moyen, différent de ΔS^\ddagger , de classement des solvants suivant leur influence sur la stabilité.

CONCLUSIONS

L'analyse des résultats de études cinétiques par A.E.D. de la décomposition de l'A.I.B.N. montre que le solvant exerce une faible influence sur les constantes de vitesse de décomposition. Par contre, les énergies d'activation paraissent dépendre largement du milieu dans lequel l'homolyse est effectuée. Dans ces conditions l'énergie d'activation ne semble pas pouvoir être retenue comme caractéristique intrinsèque de la stabilité d'un amorceur radicalaire.

L'enthalpie et l'entropie d'activation de la décomposition peuvent être calculées à partir des paramètres de la relation d'Arrhenius (E_a et $\ln Z$). ΔH^\ddagger représente l'énergie de la liaison rompue dans le composé en solution. ΔS^\ddagger n'est pas caractéristique de la seule intervention des solvants; elle permet cependant de situer leurs influences relatives.

L'enthalpie libre d'activation obtenue avec une grande précision et variant très peu dans le domaine de température exploré lors des études par A.E.D., est directement reliée aux constantes de vitesse. En conséquence, nous proposons de l'adopter comme caractéristique de la stabilité des amorceurs radicalaires. Nous avons noté dans le cas de l'A.I.B.N. que ΔG^\ddagger semble peu dépendant du solvant. Des études ultérieures seront réalisées pour examiner si cette propriété a un caractère général.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W.W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, Wiley—Interscience, New York, 1974, p. 187 et références citées.
- 2 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 83.
- 3 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 93.
- 4 J.J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard et M.J. Bourgeois, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 103.
- 5 F.M. Lewis et M.S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 747.
- 6 C.G. Overberger, M.T. O'Shaughnessy et H. Shalit, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2661.
- 7 L.M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2027.
- 8 M. Talât-Erben et S. Bywater, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3712.
- 9 (a) N. Emanuel et D. Knorre, *Cinétique chimique*, traduction française, Mir., Moscou, 1974, p. 78. -
(b) N. Emanuel et D. Knorre, *Cinétique chimique*, traduction français, Mir., Moscou, 1974, p. 112.
- 10 H.J. Borchardt et F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- 11 M.J. Perkin, dans J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Vol. 2, Wiley, New York, 1973, p. 231 et références citées.
- 12 G.S. Hammond, Chin-Hua S. Wu, O.D. Trapp, J. Warkentin et R.T. Keys, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5394.
- 13 R.A. Kaba et K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 523.
- 14 K.U. Ingold, dans J.K. Kochi (Ed.), *Free Radicals*, Vol. 1, Wiley, New York, 1973, p. 37 et références citées.
- 15 M.G. Alder et J.E. Leffler, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1425.
- 16 P.S. Engel, R.A. Hayes, L. Kerfer, S. Szilagyi et J.W. Timberlake, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1876, et références citées.
- 17 R.K. Boyd, *J. Chem. Educ.*, 55 (1978) 84.
- 18 R.C. Petersen, J.H. Markgraf et S.D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3819.