

DETERMINATIONS CINÉTIQUES PAR MICROCALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE EN PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE. VI. THERMOLYSE D'AZO-1,1'-(CYANO-1 CYCLANES) DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS

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

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

(Reçu le 5 décembre 1978)

ABSTRACT

Bis-azo-cyanocyclo-pentane, -hexane and -heptane are prepared and the kinetics of their thermolysis in several solvents are studied by differential scanning microcalorimetry. Unlike activation enthalpy and entropy, activation free enthalpy does not depend on solvent. Moreover its variation with temperature is quite small in each kinetic study temperature range. Thus ΔG^\ddagger is given as an intrinsic stability characteristic of azo-nitriles. "Kinetic compensation effect" between ΔS^\ddagger and ΔH^\ddagger is discussed.

RESUME

L'étude par AED de la thermolyse, dans plusieurs solvants, des azo-bis-cyanocyclo-pentane, -hexane et -heptane, permet de déterminer les paramètres cinétiques correspondants. Les enthalpies et entropies d'activation varient suivant le milieu dans lequel la thermolyse est réalisée. Par contre, on constate la quasi-indépendance de l'enthalpie libre d'activation vis-à-vis du solvant. ΔG^\ddagger peut alors être retenue comme caractéristique intrinsèque de la stabilité thermique des azo-cyanocyclanes. L'analyse des relations entre ΔS^\ddagger ou ΔH^\ddagger et le solvant conduit à examiner le problème de la "compensation cinétique".

INTRODUCTION

Dans un mémoire précédent [1], nous avons analysé les résultats obtenus lors d'études cinétiques par microcalorimétrie différentielle en programmation de température (AED) de la décomposition thermique de l'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) en solution. Nous avons constaté que le solvant n'exerce qu'une faible influence sur les constantes de vitesse mais, par contre, qu'il peut affecter largement les valeurs déterminées pour l'énergie d'activation (E_a de la relation d'Arrhenius).

Dans le cas de l'AIBN, il semble plutôt que l'enthalpie libre d'activation (ΔG^\ddagger de la théorie de l'état de transition), calculée pour une température intermédiaire dans la plage couverte en AED, soit le paramètre caractéristique de la stabilité. Sa valeur paraît être peu affectée par le solvant et nous avons pensé que ΔG^\ddagger pouvait constituer une approche acceptable de la stabilité thermique intrinsèque de l'amorceur radicalaire.

Pour l'AIBN, nous avons également constaté que l'influence du solvant se traduit à la fois dans les valeurs de l'enthalpie d'activation (ΔH^\ddagger) et dans celles de l'entropie d'activation (ΔS^\ddagger).

Nous avons voulu examiner si les observations faites dans le cas de l'AIBN pouvaient être étendues à d'autres amorceurs radicalaires. Dans ce but, nous avons, dans un premier temps, entrepris l'étude par AED de la cinétique de la thermolyse de trois azo-1,1'-(cyano-1 cyclanes) en solution dans le phtalate de di-n-butyle, l'adipate de di-n-octyle, l'éther de dibenzyle et le triisopropylbenzène. Signalons que, vers 1950, des cinétiques de décomposition d'azo-bis-cyanocyclanes en solution dans le toluène, le xylène et le mésitylène ont été envisagées, suivant des méthodes classiques (en isotherme), par Overberger et al. [2].

ETUDE EXPERIMENTALE

Obtention des azo-1,1'-(cyanocyclanes)

Pour synthétiser les azo-nitriles, nous avons adopté une technique voisine de celle, très ancienne, de Thiele et Heuser [3]. Les hydrazines substituées sont obtenues par réaction, à température ambiante, de l'hydrazine (0,2 mole de sulfate d'hydrazine en suspension dans l'eau) et du cyanure de sodium (0,4 mole) avec la cétone correspondant au groupe alkyle souhaité (0,4 mole de cyclopentanone, cyclohexanone ou cycloheptanone en solution dans l'eau ou dans des mélanges eau-dioxanne). L'oxydation des hydrazines substituées par le brome, à 0°, en milieu légèrement acide (H_2SO_4) conduit au dérivé azoïque qui est purifié par recristallisation dans l'éther éthylique.

Le schéma réactionnel décrivant la synthèse est donné Fig. 1. Nous avons préparé de cette manière l'azo-1,1'-(cyano-1 cyclopentane) ou A.C.C₅ l'azo-1,1'-(cyano-1 cyclohexane) ou A.C.C₆ et l'azo-1,1'-(cyano-1 cycloheptane) ou A.C.C₇. Après recristallisation, ces azo-cyanocyclanes (1) ont les tempéra-

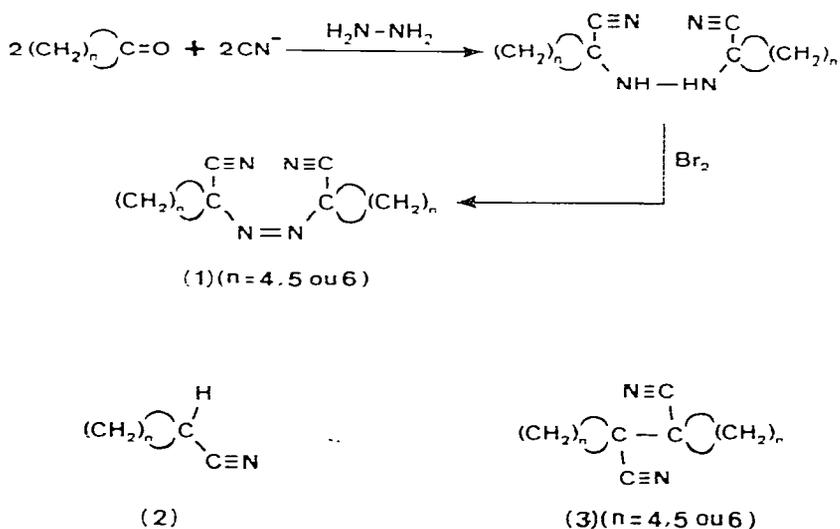


Fig. 1. Préparation des azo-1,1'-(cyano-1 cyclanes).

tures de fusion suivantes:

A.C.C ₅ , $F = 84-85^\circ$	(Litt. [4]: $F = 83-84^\circ$)
A.C.C ₆ , $F = 114-115^\circ$	(Litt. [5]: $F = 114-115^\circ$)
A.C.C ₇ , $F = 95-96^\circ$	(Litt. [2]: $F = 95-95.5^\circ$)

Les analyses centésimales ont donné des résultats correspondant aux formules stoechiométriques à $\pm 0,2\%$ au plus.

Produits de décomposition thermique des azo-1,1'-(cyano-1 cyclanes)

Pour effectuer l'analyse des produits de décomposition des azo-nitriles, il faut disposer, comme références, des nitriles (2) et des dinitriles (3) correspondants (Fig. 1).

Les cyclopentane-, cyclohexane- et cycloheptanecarbonitriles (2) sont des produits commerciaux.

Les succinonitriles tétrasubstitués (3) ont été obtenus, à partir des nitriles, par voie radicalaire (arrachement d'hydrogène par les radicaux *t*-butoxyle issus de la thermolyse du peroxyde de di-*t*-butyle puis couplage des radicaux ainsi formés [6]). Ils présentent, après recristallisation dans l'éther éthylique, les caractéristiques suivantes:

(3) ($n = 4$) $F = 97-98^\circ$	(Litt. [2]: $F = 95-96^\circ$)
(3) ($n = 5$) $F = 224-225^\circ$	(Litt. [2]: $F = 224-225^\circ$)
(3) ($n = 6$) $F = 146-147^\circ$	(Litt. [2]: $F = 145,5-147^\circ$)

D'après les analyses des produits, on peut conclure, comme dans le cas de l'AIBN [1], qu'il y a proportionnalité entre chaleur totale dégagée et nombre de molécules décomposées. Les cinétiques de décomposition peuvent donc être étudiées par AED.

Cinétiques par AED

La technique adoptée a été décrite précédemment [7-9]. Pour chaque composé, dans chacun des solvants, quatre déterminations ont été effectuées. La fluctuation des k_T mesurées, autour des valeurs moyennes, est de l'ordre de $\pm 5\%$ ce qui permet de penser que la précision sur ces constantes de vitesse est du même ordre de grandeur. Dans ces conditions, l'incertitude sur les enthalpies libres d'activation (ΔG_T^\ddagger), calculées à partir des k_T , est inférieure à $\pm 0,1$ kcal mole⁻¹ [1].

A partir des couples $\ln k_T; 1/T$, nous avons déterminé les valeurs de E_a , $\ln Z$, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger et des incertitudes correspondantes par une méthode statistique nous avons déjà exposée dans une note [10].

Dans les Tableaux 1, 3 et 5, relatifs respectivement aux A.C.C₅, A.C.C₆ et A.C.C₇, nous indiquons, pour chaque solvant, les séries de valeurs de k_T et les températures correspondantes ainsi que les ΔG^\ddagger (calculées à partir de k_T).

Dans les Tableaux 2, 4 et 6, nous donnons, pour chaque solvant, les valeurs de E_a , $\ln Z$ et des incertitudes correspondantes ainsi que ΔG^\ddagger caractéristique de la stabilité de l'azo-nitrile dans le domaine de température envisagé. De même, pour quatre températures que nous avons choisies, nous rapportons les valeurs calculées pour ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , les incertitudes correspon-

TABLEAU 1
Décomposition de l'azo-1,1'-(cyano-1 cyclopentane)

Solvant	Temp. (°)	85	87,5	90	92,5	95	97,5	100	102,5	105	107,5	110	
		$k \times 10^4$ (sec ⁻¹)											
Phthalate de di-n-butyle		1,57	2,2	2,9	3,9	5,2	7,0	9,3	12,3	16,8	22	27	
		1,59	2,2	2,9	4,0	5,3	7,3	9,4	12,3	16,1	20	27	
		1,43	1,96	2,5	3,7	5,0	6,8	9,2	12,5	16,7	22	28	
		1,45	2,0	2,7	3,8	5,2	7,0	9,3	12,4	16,7	21	27	
ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)		27,4		27,3				27,2				27,1	
Adipate de di-n-octyle		1,24	1,73	2,4	3,3	4,5	6,1	8,3	11,1	14,9	19,7	26	
		1,25	1,73	2,3	3,3	4,5	6,0	8,3	11,1	14,8	19,5	26	
		1,18	1,65	2,3	3,2	4,4	6,0	8,1	11,0	14,5	18,7	25	
		1,17	1,72	2,3	3,3	4,4	6,1	8,2	11,0	14,8	19,2	24	
ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)		27,5		27,4				27,3				27,2	
Trisopropyl-1,3,5 benzène		1,39	1,88	2,4	3,3	4,4	5,7	7,5	9,7	13,6	17,2	22	
		—	1,65	2,2	3,0	4,0	5,3	7,3	10,5	13,7	17,6	25	
		1,37	1,84	2,3	3,2	4,3	5,5	7,5	10,2	13,6	17,9	23	
		1,37	1,83	2,5	3,3	4,2	5,5	7,5	9,9	13,3	17,6	23	
ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)		27,4		27,4				27,3				27,3	
Ether de dibenzyle		1,26	1,82	2,5	3,5	4,6	6,1	8,0	10,6	14,5	18,4	23	
		1,37	1,98	2,7	3,7	4,8	6,1	8,6	11,4	15,3	20	26	
		1,20	1,76	2,4	3,4	4,8	6,5	8,5	11,5	14,9	19,0	24	
ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)		27,5		27,4				27,3				27,2	

TABLEAU 2

Paramètres d'activation pour la décomposition de l'azo-1,1'-(cyano-1 cyclopentane)

	$E_a, \Delta H^\ddagger, \Delta G^\ddagger$ en kcal mol ⁻¹ ; ΔS^\ddagger en cal mol ⁻¹ K ⁻¹				
	Phtalate de di-n-butyle	Adipate de di-n-octyle	Triisopropyl-1,3,5 benzène	Ether de dibenzyle	
E_a	31,8 ± 0,5	33,2 ± 0,3	31,2 ± 0,6	32,0 ± 0,9	
ln Z	35,9 ± 0,7	37,6 ± 0,5	34,8 ± 0,8	36,0 ± 1,2	
$\Delta G_{90-110}^\ddagger$	27,2 ± 0,1	27,3 ± 0,1	27,3 ± 0,1	27,3 ± 0,1	
80°	ΔH^\ddagger	31,1 ± 0,5	32,5 ± 0,3	30,5 ± 0,6	31,3 ± 0,9
	ΔS^\ddagger	10,5 ± 1,4	13,8 ± 0,9	8,3 ± 1,6	10,8 ± 2,3
	ΔG^\ddagger *	27,4	27,6	27,5	27,5
90°	ΔH^\ddagger	31,1 ± 0,5	32,5 ± 0,3	30,4 ± 0,6	31,3 ± 0,9
	ΔS^\ddagger	10,4 ± 1,4	13,8 ± 0,9	8,3 ± 1,6	10,7 ± 2,3
	ΔG^\ddagger *	27,3	27,5	27,4	27,4
100°	ΔH^\ddagger	31,1 ± 0,5	32,5 ± 0,3	30,4 ± 0,6	31,3 ± 0,9
	ΔS^\ddagger	10,4 ± 1,4	13,7 ± 0,9	8,2 ± 1,6	10,6 ± 2,3
	ΔG^\ddagger *	27,2	27,4	27,3	27,3
110°	ΔH^\ddagger	31,0 ± 0,5	32,4 ± 0,3	30,4 ± 0,6	31,2 ± 0,9
	ΔS^\ddagger	10,3 ± 1,4	13,7 ± 0,9	8,2 ± 1,6	10,6 ± 2,3
	ΔG^\ddagger *	27,1	27,2	27,3	27,1

* Valeur calculée suivant $\Delta G_T^\ddagger = \Delta H_T^\ddagger - T\Delta S_T^\ddagger$.

dantes et ΔG^\ddagger (pour cette dernière, suivant la relation $\Delta G_T^\ddagger = \Delta H_T^\ddagger - T\Delta S_T^\ddagger$).

On peut remarquer que la température n'a pas, dans le domaine envisagé, d'influence notable sur ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger . En ce qui concerne, ΔG^\ddagger , on voit que, quel que soit le mode de calcul (à partir de k_r et T ou de ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger et T), les résultats, pour chaque température et chaque solvant, sont pratiquement les mêmes.

La grande incertitude sur ΔS^\ddagger est liée au fait que l'ordonnée à l'origine (ln Z) de la droite d'Arrhénius est obtenue, lors des études cinétiques, avec une précision très faible (on extrapole à 0 des abscisses $1/T$ qui varient, en général de 2,5 à $2,8 \times 10^{-3}$). L'incertitude relative apparaît, d'autre part, d'autant plus grande que les entropies d'activation des décompositions homolytiques ont des valeurs absolues assez peu élevées [11]. Il faut noter que l'existence d'une relation linéaire entre les incertitudes sur ΔS^\ddagger et ΔH^\ddagger fait que ces deux grandeurs varient dans le même sens.

DISCUSSION

Enthalpie libre d'activation (ΔG^\ddagger)

Les valeurs trouvées pour les enthalpies libres d'activation confirment les observations effectuées dans le cas de l'AIBN. ΔG^\ddagger est pratiquement indépendante de la température dans le domaine envisagé en AED. Pour un même composé, elle est, d'autre part, peu influencée par le solvant. Nous essaierons

TABLEAU 3

Décomposition de l'azo-1,1' (cyano-1 cyclohexane)

Solvant	$k \times 10^4$ (sec ⁻¹)												
	Temp. (°)	105	107,5	110	112,5	115	117,5	120	122,5	125	127,5	130	
Phthalate de di-n-butyle		1,31	1,80	2,4	3,2	4,2	5,4	6,9	9,0	11,4	---	---	
		1,25	1,70	2,2	2,9	3,8	4,9	6,3	8,0	10,3	12,0	14,6	
		1,21	1,67	2,3	3,1	4,0	5,1	6,5	8,5	10,2	12,6	14,8	
	ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)	29,0	1,80	2,3	3,1	3,9	5,2	6,4	8,2	10,2	12,5	15,6	29,1
Adipate de di-n-octyle		1,05	1,39	1,85	2,5	3,2	4,1	5,3	6,4	8,0	9,6	11,5	
		1,05	1,36	1,82	2,4	3,2	4,0	5,3	6,7	8,3	9,9	12,1	
		1,10	1,45	1,87	2,5	3,2	4,2	5,3	6,8	8,2	9,8	11,6	
	ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)	29,2	1,48	2,0	2,6	3,4	4,3	5,6	7,0	8,7	10,3	12,5	29,2
Trisopropyl-1,3,5 benzène		1,32	1,77	2,4	3,2	4,1	5,2	6,7	8,4	10,4	13,0	15,5	
		1,37	1,81	2,4	3,2	4,0	5,2	6,5	8,5	10,4	12,6	14,9	
		1,40	1,92	2,5	3,2	4,1	5,2	6,4	7,9	9,8	12,5	15,4	
	ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)	29,0	1,88	2,5	3,2	4,0	4,9	6,4	7,7	9,7	11,9	14,0	29,1
Ether de dibenzyle		1,01	1,30	1,70	2,3	2,9	3,6	4,6	5,7	7,3	9,3	12,2	
		0,89	1,18	1,61	2,1	2,7	3,4	4,3	5,5	7,2	9,0	11,5	
		0,91	1,16	1,52	2,0	2,6	3,2	4,3	5,5	7,0	8,7	11,1	
	ΔG^\ddagger (kcal mole ⁻¹)	28,9	1,27	1,60	2,1	2,6	3,3	4,3	5,3	6,8	8,6	11,0	28,9

TABLEAU 4

Paramètres d'activation de la décomposition de l'azo-1,1'-(cyano-1 cyclohexane)

	$E_a, \Delta H^\ddagger, \Delta G^\ddagger$ en kcal mole ⁻¹ ; ΔS^\ddagger en cal mole ⁻¹ K ⁻¹				
	Phtalate de di-n-butyle	Adipate de di-n-octyle	Triisopropyl-1,3,5 benzène	Ether de dibenzyle	
E_a	30,2 ± 1,0	29,4 ± 0,9	28,9 ± 0,7	29,3 ± 0,6	
$\ln Z$	31,3 ± 1,3	30,1 ± 1,2	29,6 ± 0,9	30,2 ± 0,9	
$\Delta G_{105-130}^\ddagger$	29,0 ± 0,1	29,1 ± 0,1	29,0 ± 0,1	28,9 ± 0,1 *	
80°	ΔH^\ddagger	29,5 ± 1,0	28,7 ± 0,9	28,2 ± 0,7	28,6 ± 0,6
	ΔS^\ddagger	1,3 ± 2,5	-1,1 ± 2,3	-2,0 ± 1,8	-0,8 ± 1,7
	ΔG^\ddagger **	29,0	29,1	28,9	28,9
100°	ΔH^\ddagger	29,5 ± 1,0	28,7 ± 0,9	28,1 ± 0,7	28,5 ± 0,6
	ΔS^\ddagger	1,2 ± 2,5	-1,2 ± 2,3	-2,2 ± 1,8	-1,1 ± 1,7
	ΔG^\ddagger **	29,1	29,1	29,0	28,9
120°	ΔH^\ddagger	29,4 ± 1,0	28,6 ± 0,9	28,1 ± 0,7	28,5 ± 0,6
	ΔS^\ddagger	1,1 ± 2,5	-1,3 ± 2,3	-2,2 ± 1,8	-1,1 ± 1,7
	ΔG^\ddagger **	29,0	29,1	29,0	28,9
130°	ΔH^\ddagger	29,4 ± 1,0	28,6 ± 0,9	28,1 ± 0,7	28,5 ± 0,6
	ΔS^\ddagger	1,1 ± 2,5	-1,4 ± 2,3	-2,3 ± 1,8	-1,1 ± 1,7
	ΔG^\ddagger **	29,0	29,2	29,0	28,9

* $\Delta G_{100-125}^\ddagger$.** Valeur calculée suivant $\Delta G_T^\ddagger = \Delta H_T^\ddagger - T\Delta S_T^\ddagger$.

de trouver une explication à ce phénomène mais il semble que l'on puisse conclure que, de manière générale, ΔG^\ddagger apparaît comme une caractéristique intrinsèque de la stabilité thermique des azo-nitriles.

A 80°, les ΔG^\ddagger pour A.C.C₅, A.C.C₆ et A.C.C₇ sont respectivement 27,5 ± 0,1, 29,0 ± 0,1 et 25,7 ± 0,1 kcal mole⁻¹. Nos conclusions se trouvent d'ailleurs confortées par les résultats d'autres auteurs. Dans le toluène, le xylène et le méesitylène, Overberger et al. [2] arrivent à 27,2, 29,0 et 25,4 kcal mole⁻¹ pour les mêmes composés à 80°. De même, Hammond et coll. [12] donnent $\Delta G_{80}^\ddagger = 29,0$ kcal mole⁻¹ pour le A.C.C₆ en solution dans le chlorobenzène.

Ainsi, le dérivé cyclohexanique est plus stable que le dérivé cyclopentanique lui-même plus stable que le dérivé cycloheptanique. Il faut souligner que les écarts de l'ordre de 2 kcal mole⁻¹ entre ΔG^\ddagger traduisent des différences de stabilité considérables. En effet, le calcul des constantes de vitesse à 80° ($k_r = kT/h \exp -\Delta G^\ddagger/RT$) ainsi que des durées de demi-décomposition ($t_{1/2} = \ln 2/k_r$) à cette même température donne les résultats suivants:

A.C.C ₅ $k_r = 0,71 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 160 \text{ min}$
A.C.C ₆ $k_r = 0,083 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 1400 \text{ min}$
A.C.C ₇ $k_r = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$	$t_{1/2} = 14 \text{ min}$

Overberger et al. [2] ont tenté de relier la stabilité thermique [13] aux contraintes stériques liées à l'appartenance à un cycle du carbone de la liaison C-N qui se rompt. On peut trouver une justification théorique à son hypothèse. En effet, la thermolyse des azo-nitriles étant une réaction endothermi-

TABLEAU 6

Paramètres d'activation pour la décomposition de l'azo-1,1'-(cyano-1 cycloheptane)

$E_a, \Delta H^\ddagger, \Delta G^\ddagger$ en kcal mole ⁻¹ ; ΔS^\ddagger en cal mole ⁻¹ K ⁻¹					
	Phtalate de di-n-butyle	Adipate de di-n-octyle	Triisopropyl-1,3,5 benzène	Ether de dibenzyle	
E_a	28,6 ± 0,9	28,1 ± 1,0	27,3 ± 1,3	27,3 ± 1,0	
$\ln Z$	33,8 ± 1,3	32,8 ± 1,5	31,7 ± 1,9	32,0 ± 1,4	
$\Delta G_{65-85}^\ddagger$	25,7 ± 0,1	25,8 ± 0,1	25,8 ± 0,1	25,7 ± 0,1	
60°	ΔH^\ddagger	28,0 ± 0,9	27,4 ± 1,0	26,6 ± 1,3	26,7 ± 1,0
	ΔS^\ddagger	6,5 ± 2,5	4,4 ± 3,0	2,3 ± 3,7	2,8 ± 2,7
	ΔG^\ddagger *	25,8	25,9	25,8	25,8
70°	ΔH^\ddagger	27,9 ± 0,9	27,4 ± 1,0	26,6 ± 1,3	26,6 ± 1,0
	ΔS^\ddagger	6,4 ± 2,5	4,4 ± 3,0	2,3 ± 3,7	2,7 ± 2,7
	ΔG^\ddagger *	25,7	25,9	25,8	25,7
80°	ΔH^\ddagger	27,9 ± 0,9	27,4 ± 1,0	26,6 ± 1,3	26,6 ± 1,0
	ΔS^\ddagger	6,4 ± 2,5	4,3 ± 3,0	2,3 ± 3,7	2,6 ± 2,7
	ΔG^\ddagger *	25,6	25,8	25,8	25,7
100°	ΔH^\ddagger	27,9 ± 0,9	27,3 ± 1,0	26,5 ± 1,3	26,6 ± 1,0
	ΔS^\ddagger	6,3 ± 2,5	4,2 ± 3,0	2,1 ± 3,7	2,5 ± 2,7
	ΔG^\ddagger *	25,6	25,7	25,7	25,7

* Valeur calculée suivant $\Delta G_T^\ddagger = \Delta H_T^\ddagger - T\Delta S_T^\ddagger$.

que, on peut, suivant le principe de Evans et Polanyi, assimiler les niveaux d'énergie des états de transition à ceux des radicaux libres issus des décompositions. En adoptant l'interprétation d'Overberger, on arrive à conclure que, dans le cas de l'A.C.C₆, les radicaux sont déstabilisés par la tension imposée au cycle quand l'un de ses sommets a une hybridation sp^2 (radical plan); les contraintes sont inférieures dans le cas de l'A.C.C₅ et encore plus faibles dans celui de l'A.C.C₇.

Nous ne pouvons adopter ce type d'interprétation sans formuler deux remarques. D'une part, elle ne tient pas compte de la présence du groupe $-C \equiv N$ sur le C qui portera le site radicalaire alors que la stabilisation que ce groupe apporte au radical est importante et peut, suivant les structures, varier d'un composé à un autre. D'autre part, elle suppose que les niveaux énergétiques de départ sont les mêmes bien que les contraintes dues au cycle en C₆ soient plus faibles que celles apportées par les autres cycles. Ainsi, à l'image de Rüchardt [14], nous pensons que les raisonnements basés sur les énergies des états finals doivent être tenus avec précaution et, dans le cas des azonitriles, nous ne sommes pas sûrs que les différences en stabilité puissent être reliées simplement aux tensions de cycle.

Influence du solvant sur les décompositions

Lors de l'analyse des résultats relatifs à l'AIBN, nous avons constaté que les valeurs de l'énergie d'activation d'Arrhénius (E_a), de l'enthalpie et de l'entropie d'activation (ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger) dépendaient du milieu dans lequel la décomposition est effectuée.

Les valeurs obtenues pour E_a dans le cas des azo-cyanocyclanes (Tableaux 2, 4 et 6) ainsi que celles rapportées dans différents travaux ($33,8 \pm 0,9$ kcal mole⁻¹ pour l'A.C.C₅, $35,4 \pm 0,6$ kcal mole⁻¹ pour l'A.C.C₆, $27,5 \pm 0,9$ kcal mole⁻¹ pour l'A.C.C₇ dans le toluène, le xylène et le mésitylène [2], $33,5$ kcal mole⁻¹ pour l'A.C.C₆ dans le chlorobenzène [12] ou $39,9$ kcal mole⁻¹ pour l'A.C.C₆ dans le xylène [15]) confirment que E_a ne doit pas être donnée comme une caractéristique de la stabilité intrinsèque des amorceurs radicalaires.

On peut essayer de relier les valeurs de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger à l'influence du solvant sur la décomposition. Pour cela, nous avons rassemblé, dans le Tableau 7 les ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger à 100° des différents azo-nitriles dans les divers solvants.

Si l'on essaie de caractériser les azo-nitriles par ΔH^\ddagger ou ΔS^\ddagger , on constate que les valeurs diffèrent quand on passe d'un solvant à un autre. Ceci confirme l'intervention du solvant. Mais, si l'on essaie de classer les solvants suivant ΔH^\ddagger ou ΔS^\ddagger , on constate que le classement n'est pas le même pour les différents azo-nitriles. Ceci confirme que ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger ne dépendent pas seulement du milieu mais plutôt des systèmes solvant — azo-nitrile et solvant — état de transition.

On retrouve la constatation faite dans le cas de l'AIBN [1]. Les valeurs de ΔH^\ddagger ou ΔS^\ddagger permettent de classer les solvants suivant leur aptitude à faciliter plus ou moins la décomposition d'un azo-nitrile. Toutefois, le classement n'a aucune valeur générale. Il est spécifique du composé étudié.

Alors que ΔH^\ddagger apparaît simplement comme la mesure de la stabilité réelle en solution, la signification de ΔS^\ddagger est plus complexe. L'entropie d'activation semble être la résultante de deux termes principaux; l'un, lié à la solvation différente des états initial et de transition, dépend plutôt du solvant; l'autre constitue plutôt une nouvelle manifestation de la différence des contraintes stériques dans l'état initial et dans l'état de transition. Dans le cas des azo-cyanocyclanes, nous n'avons pu trouver la part de ces deux composantes de ΔS^\ddagger .

TABLEAU 7

ΔH^\ddagger * et ΔS^\ddagger ** à 100° pour les azo-nitriles cyclaniques dans divers solvants

		Phtalate de di-n-butyle	Adipate de di-n-octyle	Triisopropyl- 1,3,5 benzène	Ether de dibenzyle
A.C.C ₅	ΔH^\ddagger	31,1 ± 0,5	32,5 ± 0,3	30,4 ± 0,6	31,3 ± 0,9
	ΔS^\ddagger	10,4 ± 1,4	13,7 ± 0,9	8,2 ± 1,6	10,6 ± 2,3
A.C.C ₆	ΔH^\ddagger	29,4 ± 1,0	28,6 ± 0,9	28,1 ± 0,7	28,5 ± 0,6
	ΔS^\ddagger	1,1 ± 2,5	-1,3 ± 2,3	-2,2 ± 1,8	-1,1 ± 1,7
A.C.C ₇	ΔH^\ddagger	27,9 ± 0,9	27,3 ± 1,0	26,5 ± 1,3	26,6 ± 1,0
	ΔS^\ddagger	6,3 ± 2,5	4,2 ± 3,0	2,1 ± 3,7	2,5 ± 2,7

* ΔH^\ddagger en kcal mole⁻¹.

** ΔS^\ddagger en cal mole⁻¹ K⁻¹.

Effet de compensation cinétique

Plusieurs auteurs [16—18] ont remarqué, pour un même composé ou des composés analogues, qu'il se produit une compensation entre les paramètres de la relation d'Arrhénius E_a et $\ln Z$. Pour des valeurs expérimentales obtenues dans des conditions diverses, la relation $\ln Z = f(E_a)$ est souvent linéaire.

Il a été observé une relation linéaire analogue entre les paramètres d'activation ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger . Des études ont été entreprises pour interpréter cet "effet de compensation cinétique", mais quelques traitements du problème paraissent avoir introduit une certaine confusion. En effet, par un raisonnement mathématique, plusieurs auteurs [18,19] sont arrivés à la conclusion que la linéarité de ΔH^\ddagger en fonction de ΔS^\ddagger n'est autre qu'une compensation statistique provenant de la méthode de détermination des paramètres de la droite d'Arrhénius et des incertitudes de mesure. Leurs travaux ont remis fort justement en cause l'existence d'une "température de compensation" (pente de $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$) mais ils ont eu l'inconvénient de faire planer un doute sur l'existence d'une compensation entre enthalpie et entropie d'activation.

Cette compensation peut être mise en lumière en reprenant l'équation qui relie ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger . En écrivant $\Delta H^\ddagger = T \Delta S^\ddagger + \Delta G^\ddagger$ on voit que l'existence d'une relation linéaire entre ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger signifie simplement que ΔG^\ddagger est une constante. On retrouve le point important que nous avons déjà souligné: la compensation cinétique correspond au fait que ΔG^\ddagger , à une même température, ne dépend pratiquement pas du milieu dans lequel la thermolyse a été réalisée.

Une autre manière de traduire l'effet de compensation consiste à dire que ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger varient dans le même sens. Dans le Tableau 7, on remarque, pour chacun des azo-nitriles, que les valeurs les plus grandes de ΔS^\ddagger correspondent bien aux plus fortes enthalpies d'activation.

Remarquons que l'on peut formuler l'hypothèse que l'existence d'une compensation cinétique pour un même composé subissant une thermolyse dans plusieurs solvants, traduit le fait qu'aucun des processus de décomposition n'a été accompagné de réactions secondaires. En corollaire, des écarts observés pour une valeur de ΔG^\ddagger dans un milieu donné pourrait témoigner de l'existence de processus différents de la décomposition thermique étudiée. C'est à une conclusion analogue qu'est de reste arrivé Garn [17] dans le cas de réactions en phase hétérogène.

CONCLUSIONS

L'étude de la thermolyse d'azo-1,1'-(cyano-1 cyclanes) en solution dans divers solvants permet de préciser et de généraliser certaines constatations effectuées dans le cas de l'azo-bis-isobutyronitrile. L'enthalpie libre d'activation, pratiquement indépendante de la température dans un domaine de 20 à 50° est, d'autre part, très peu affectuée par le solvant. Elle apparaît donc bien comme une caractéristique intrinsèque de la stabilité des azo-nitriles. Ce

dernier rôle ne peut être joué par l'énergie d'activation d'Arrhénius qui varie suivant le milieu dans lequel la thermolyse est effectuée. Il en est de même pour l'enthalpie et l'entropie d'activation. On peut, en comparant les valeurs que prennent ces deux paramètres, classer les solvants suivant leur aptitude à faciliter plus ou moins, ou à rendre plus ou moins difficile la décomposition d'un azo-nitrile. Il faut remarquer toutefois que les valeurs de ΔH^\ddagger et surtout ΔS^\ddagger dépendent aussi du composé étudié. Pour cette raison, le classement établi est spécifique de chaque azo-nitrile et on ne peut lui accorder une valeur générale.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 345.
- 2 C.G. Overberger, H. Bilech, A.B. Finestone, J. Lilker et J. Herbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1952) 2078.
- 3 J. Thielle et K. Heuser, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 290 (1896) 1.
- 4 C.G. Overberger et M.B. Berenbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4883.
- 5 C.G. Overberger, M.T. O'Shaughnessy et H. Shalit, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2661.
- 6 M. Cazaux, Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Bordeaux, 1970.
- 7 C. Filliatre, B. Maillard et J.J. Villenave, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 83.
- 8 B. Maillard, J.J. Villenave et C. Filliatre, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 93.
- 9 J.J. Villenave, C. Filliatre, B. Maillard et M.J. Bourgeois, *Thermochim. Acta*, 30 (1979) 103.
- 10 J.J. Villenave, C. Gardrat, C. Filliatre et B. Maillard, *Thermochim. Acta*, 33 (1979) 363.
- 11 N. Emanuel et D. Knorre, *Cinétique Chimique*, traduction français, Mir, Moscou, 1974.
- 12 S. Wu Chin-Hua, G.S. Hammond et J.M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5386.
- 13 Overberger a basé son raisonnement sur les différentes valeurs des E_a de décomposition des azo-nitriles cycliques. Il serait arrivé aux mêmes conclusions en considérant les ΔG^\ddagger qui se classent, pour lui, de la même manière que les E_a .
- 14 C. Rüchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 830.
- 15 F.M. Lewis et M.S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 747.
- 16 E.T. Denisov, traduction de *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 7 (1960) 1298.
- 17 P.D. Garn, *J. Therm. Anal.*, 7 (1975) 475; 10 (1976) 99.
- 18 R.C. Petersen, J.H. Markgraf et S.D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3819.
- 19 R.R. Krug, W.G. Hunter et R.A. Grieger, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 2335.