

LA STRUCTURE ET LA RÉACTIVITÉ DES NITRILES

D. Zăvoianu* and I. Ciocăzanu

abstract: Pour pouvoir établir des relations entre la structure et la réactivité des nitriles on détermine les chaleurs de combustion et de formation de quelques nitriles non saturés aromatiques. On constate que les valeurs de chaleurs de combustion et de formation sont influencées par les effets électroniques qui se manifestent dans les molécules des nitriles étudiés.

Mots clés: chaleur de formation, chaleur de combustion, alcoylidène-phénylacétonitriles, benzylidène-phénylacétonitriles, nitriles alpha-, bêta- non saturés.

Introduction

Le comportement dans la réaction d'hydrolyse alcaline de quelques nitriles α , β non saturés aromatiques a été étudié dans une série de notes [1÷6]. On a constaté que la présence des électrons π détermine la croissance de la vitesse de réaction et l'abaissement des valeurs des énergies d'activation.

De même on a observé que la présence des substituants qui repoussent ou qui attirent les électrons dans la molécule des nitriles α , β non saturés déterminent la modification des valeurs des paramètres d'activation (ΔH^\ddagger) l'enthalpie d'activation et (ΔS^\ddagger) l'entropie d'activation.

Dans une autre série de notes [7÷15], on a constaté l'influence exercée par les effets électroniques sur les valeurs des chaleurs de combustion et de formation de certains amides, acides organiques, azodérivés α , β -non saturés. Les résultats obtenus ont servi à l'étude de l'hydrolyse des aminonitriles secondaires dans la formation prébiotique des aminoacides [16].

Afin d'apporter une contribution à la connaissance des relations entre la structure et la réactivité des nitriles nous présentons les résultats obtenus en ce qui concerne les chaleurs de combustion ($\Delta_c H^\circ$).

La chaleur de combustion ($\Delta_c H^\circ$) constitue un paramètre thermodynamique important qui peut caractériser une certaine substance. La chaleur de combustion ($\Delta_c H^\circ$) se trouve en étroite liaison avec la force de liaison chimique, l'enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$), l'énergie de conjugaison et avec l'énergie de résonance.

Les nitriles étudiés sont les suivants:

* Université de Bucarest, Faculté de Chimie, Chaire de Chimie Organique, Bd. Regina Elisabeta, N° 4-12, Bucarest 3, 70346, Roumanie

- propylidène-phénylacétonitrile;
- iso-propylidène-phénylacétonitrile;
- butylidène-phénylacétonitrile;
- iso-butylidène-phénylacétonitrile;
- amyliidène-phénylacétonitrile;
- iso-amyliidène-phénylacétonitrile;
- cyclopenthyliidène-phénylacétonitrile;
- cyclohexyliidène-phénylacétonitrile;
- o-nitrobenzylidène-phénylacétonitrile;
- m-nitrobenzylidène-phénylacétonitrile;
- p-nitrobenzylidène-phénylacétonitrile;
- o'-nitrobenzylidène-p-chlorephénylacétonitrile;
- m'-nitrobenzylidène-p-chlorephénylacétonitrile;
- p'-nitrobenzylidène-p-chlorephénylacétonitrile.

Partie expérimentale

Pour la détermination des chaleurs de combustion on a utilisé une bombe calorimétrique adiabatique du type Gallenkamp [7].

Cette bombe est munie d'un système électronique qui permet à maintenir toujours une différence nulle de température entre l'enceinte intérieure et l'enceinte extérieure du calorimètre. La bombe calorimétrique est prévue d'un thermomètre spécial dont la précision est de 0,01°. Avec un système optique attaché on peut déterminer la température à 0,001°.

Pour les déterminations effectuées on a utilisé des fils de Cr-Ni avec la chaleur de combustion de 335 cal/g et de coton dont l'énergie de combustion préalablement déterminés a pour valeur $\Delta_c H^\circ (s, 298,15K) = -4180$ cal/g.

L'équivalent énergétique du calorimètre a été obtenu à partir d'une série de combustions à l'acide benzoïque (Riedel Haen AG Seelze Hannover, étalon thermochimique 9 E 70681) auquel on connaît la chaleur de combustion de 6311,5 cal/g. L'équivalent énergétique du calorimètre obtenu à la suite d'un grand nombre de déterminations a une valeur moyenne de 441,7 cal/deg.

Pour obtenir des valeurs plus précises des chaleurs de combustion pour les composés contenant dans la molécule de l'azote on fait les corrections pour la formation de l'acide azotique [17].

L'acide azotique est titré pour pouvoir faire les corrections respectives. De même, on tient compte [18] que 15-20% du chlore contenu dans la molécule se retrouve à l'état de chlore libre et le reste sous la forme d'acide chlorhydrique. Pour transformer toute la quantité de

chlore contenu dans la molécule comme ions de chlore nous avons traité le contenu du calorimètre avec une solution d'oxyde arsénieux quand a lieu la réaction suivante:



La solution d'oxyde arsénieux qui n'a pas réagi est titrée par une solution 0,1 KMnO₄. Ainsi on peut déterminer la quantité d'acide chlorhydrique et connaissant sa chaleur de formation dans les conditions de la réaction [19] on fait la correction correspondante à la chaleur de formation pour la substance étudiée. Pour les composés qui contiennent en même temps atomes d'azote et de chlore, on emploie le procédé décrit et on effectue la détermination colorimétrique d'acide azotique en présence de diphenylamine.

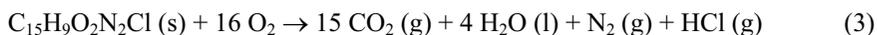
La combustion a été effectuée dans une atmosphère d'oxygène dont la pression retenue dans la bombe après un pré-lavage, est de 25 atm.

Résultats et discussion

À partir des équations de combustion pour les composés qui contiennent que de l'azote:



et pour les autres composés,



les enthalpies standard de formation des composés, d'après la loi de Hess, sont:

$$\Delta_f H_{\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2(\text{s})}^\circ = -\Delta_c H_{\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2(\text{s})}^\circ + 15\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 5\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ \quad (4)$$

respectivement

$$\Delta_f H_{\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}(\text{s})}^\circ = -\Delta_c H_{\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}(\text{s})}^\circ + 15\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ + 4\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ + \Delta_f H_{\text{HCl}(\text{g})}^\circ \quad (5)$$

où: $\Delta_f H_{\text{CO}_2(\text{g})}^\circ$, $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ$ et $\Delta_f H_{\text{HCl}(\text{g})}^\circ$ sont les enthalpies de formation connues [10] du dioxyde de carbone, eau et acide chlorhydrique.

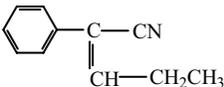
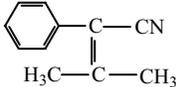
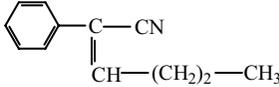
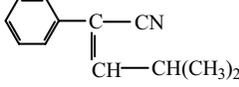
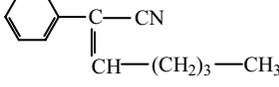
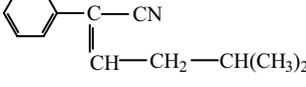
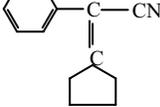
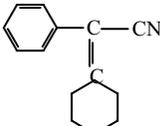
Les résultats expérimentaux des déterminations pour les chaleurs de combustion des substances étudiées sont consignés dans les Tableaux 1 et 2.

Des données consignées dans les Tableaux 1 et 2, on constate que la structure moléculaire des nitriles étudiés exerce une influence sur les valeurs d'enthalpie de combustion et de formation; ainsi une enthalpie de formation petite correspond au fait que la substance donnée présente des liaisons plus fortes, c'est à dire une plus grande stabilité.

Ainsi, des dates du Tableau 1, on observe la croissance de la stabilité moléculaire à partir du propylidène au isopropylidène et au butylidène-phénylacétonitrile, conséquence due à l'effet du substituant. Dans le cas de la ramification du substituant (iso-butylidène-phénylacétonitrile), la stabilité devient plus grande, la valeur de la chaleur de formation étant fort diminuée par comparaison à celle du terme non ramifié (le butylidène-phénylacétonitrile).

Les mêmes constatations sont valables dans les cas des nitriles amyliidène et isoamyliidène-phénylacétonitrile, dont les valeurs des chaleurs de formation diminuent par comparaison aux valeurs des termes inférieurs (conséquence due à l'effet de masse du substituant) et de même l'influence de la ramification du substituant sur la stabilité moléculaire plus grande pour le terme amyliidène-phénylacétonitrile.

Tableau 1. Les chaleurs de combustion et de formation pour les alcoyliidènes-phénylacétonitriles

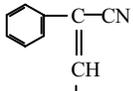
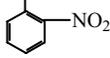
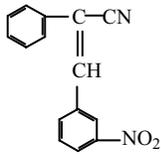
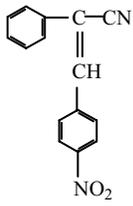
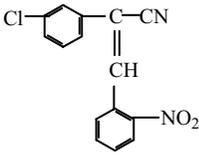
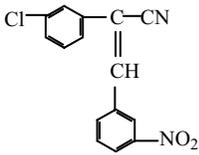
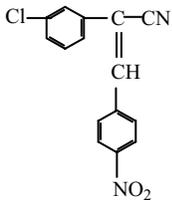
Substance	$\Delta_c H^\circ$ (s, 298,15 K) [cal/g]	$\Delta_f H^\circ$ (s, 298,15 K) [cal/g]
	-1458,83	48,52
	-1457,45	47,14
	-1615,64	42,96
	-1614,38	41,70
	-1773,08	38,03
	-1770,19	35,14
	-1720,6	53,87
	-1878,04	48,94

Dans le cas du cyclopentylidène-phénylacétonitrile et du cyclohexylidène-phénylacétonitrile, on observe des valeurs plus grandes pour la chaleur de formation par comparaison aux valeurs correspondantes aux termes contenant des radicaux acycliques, le cyclohexylidène- étant plus stable que le cyclopentylidène-phénylacétonitrile.

En examinant les données consignées dans le Tableau 2, on constate que les termes qui contiennent le groupement nitro dans les positions orto- et para- présentent une valeur plus grande pour la chaleur de formation que pour les positions méta, fait dû probablement aux

effets –E et –J qui se manifestent dans les positions orto- et para par comparaison à la position méta- où se manifeste seulement l'effet –J. Ceci explique la stabilité plus grande des molécules qui contiennent les groupements nitro en position méta-.

Tableau 2. Les chaleurs de combustion et de formation pour les benzylidène--phénylacétonitriles

Substance	$\Delta_c H^\circ_{(s, 298,15\text{ K})}$ [cal/g]	$\Delta_f H^\circ_{(s, 298,15\text{ K})}$ [cal/g]
	-1795,30	44,05
		
	-1793,68	41,43
	-1797,85	45,60
	-1716,40	21,32
	-1713,80	18,72
	-1717,90	22,82

Conclusion

En conclusion, la stabilité moléculaire est déterminée par les effets stériques et électroniques des divers substituants présents dans la molécule organique.

RÉFÉRENCES

1. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D., Nan, F. (1961) *Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R.* **9**, 459-64.
2. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D., Greff, C. (1961) *Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R.* **9**, 477-83.
3. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D., Ivan, L. (1962) *Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R.* **10**, 311-7.
4. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. (1962) *Revue de Chimie, Acad. R.P.R.* **2**, 655-60.
5. Zăvoianu, D. (1960) *Chem. Oil and Gas in Romania* **4**, 16-20.
6. Zăvoianu, D. (1971) *Anal. Ser. St. Naturii, Univ. Buc.* **2**, 183-90.
7. Ciocăzanu, I., Dogaru, V., Bornaz, C., Moga-Gheorghe, S., Zăvoianu, D. (1978) *Rev. Chimie (București)* **29**, 114-20.
8. Zăvoianu, D., Perișanu, S., Moga-Gheorghe, S., Bornaz, C. (1983) *Rev. Chimie (București)* **34/10**, 987-995
9. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., Moga-Gheorghe, S., Cuza, O., Bornaz, C. (1985) *Rev. Chimie (București)* **36/6**, 210-5.
10. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., Moga-Gheorghe, S., Bornaz, C. (1986) *Rev. Chimie (București)* **37/11**, 960-7.
11. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., Moga-Gheorghe, S., Bornaz, C. (1988) *Rev. Chimie (București)* **39/6**, 487-92.
12. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., Moga-Gheorghe, S., Bornaz, C. (1990) *Rev. Chimie (București)* **41/3**, 234-40.
13. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., Moga-Gheorghe, S. (1993) *Rev. Chimie (București)* **44/5**, 421-9.
14. Ciocăzanu, I., Zăvoianu, D. (1994) *Rev. Chimie (București)* **45/10**, 876-80.
15. Ciocăzanu, I., Zăvoianu, D. (1997) *Rev. Chimie (București)* **48/2**, 121-5.
16. Bejaud, N., Mion-Taillades, J. (1975) *Tetrahedron* **31/5**, 401-9.
17. Rossini, F., D. (1956) **Experimental Thermochemistry**, Interscience Publishers Inc., New York, 124-50.
18. Smith, L., Bjellerup, S., Krook-Westermark, H. (1953) *Acta Chem. Scand.* **7**, 65-70.
19. ***National Bureau of Standards (1961), Rossini, F., D., Waymar, D., D., Evans, W. E., Levine, S., Iaffé, I., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, part I*, circular 500.