

LA STRUCTURE ET LA RÉACTIVITÉ DES NITRILES

I. Ciocăzanu*, D. Zăvoianu**

résumé : 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 des 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, piperonilidène-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 [1-7]. 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 [8-16], 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 [17].

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 ($\Delta_c H^\circ$).

* Université de Bucarest, Faculté de Chimie, Chaire de Chimie Physique, Bd. Regina Elisabeta, N° 4-12, Bucarest 3, 030018, Roumanie

** Université de Bucarest, Faculté de Chimie, Chaire de Chimie Organique, Bd. Regina Elisabeta, N° 4-12, Bucarest 3, 030018, Roumanie

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:

- piperonylidène-phénylacétonitrile ;
- N-méthylpiperonylidène-phénylacétonitrile ;
- N-éthylpiperonylidène-phénylacétonitrile ;
- N-n-propylpiperonylidène-phénylacétonitrile ;
- N-n-buthylpiperonylidène-phénylacétonitrile ;
- N-phényl-piperonylidène-phénylacétonitrile ;
- N-benzylpiperonylidène-phénylacétonitrile.

Partie expérimentale

Pour la détermination des chaleurs de combustion on a utilisé une bombe calorimétrique adiabatique du type Gallenkamp [8].

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 déterminée a pour valeur $\Delta_c H^\circ$ (s, 298,15K) = - 4180 cal/g.

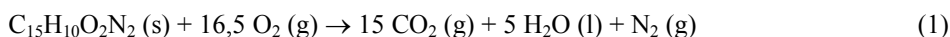
L'équivalent énergétique du calorimètre a été obtenu à partir d'une série de combustions à l'acide benzoïque (Riedel Haen AG Seelze Hannover, étalon thermochimique 9 E 70681) auquel on connaît la chaleur de combustion de 6311,5 cal/g. L'équivalent énergétique du calorimètre obtenu à la suite d'un grand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

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 [18]. L'acide azotique est titré pour pouvoir faire les corrections respectives.

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

Résultats et discussion

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



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

$$\Delta_f H^\circ_{\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2(\text{s})} = -\Delta_c H^\circ_{\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2(\text{s})} + 15\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})} + 5\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} \quad (2)$$

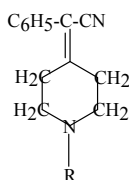
où: $\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2(\text{g})}$ et $\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}$ sont les enthalpies de formation connues [11] du dioxyde de carbone et eau.

Les résultats expérimentaux des déterminations pour les chaleurs de combustion des substances étudiées sont consignés dans le tableau 1.

Des données consignées dans le tableau 1, 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 dattes du tableau 1, on observe la croissance de la stabilité moléculaire à partir du piperonylidène-phénylacétonitrile au N-n-buthyl-piperonylidène-phénylacétonitrile, conséquence due à l'effet du substituant répulsif (+I).

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



Substance	Nature du radical (R)	Formule moléculaire	$-\Delta_c H^\circ_{(s, 298,15 \text{ K})}$ [kcal/mol]	$\Delta_f H^\circ_{(s, 298,15 \text{ K})}$ [kcal/mol]
I	-H	$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$	1712,69	11,80
II	-CH ₃	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2$	1870,13	6,87
III	-C ₂ H ₅	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$	2027,23	1,60
IV	-C ₃ H ₇ (n)	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$	2184,15	-3,85
V	-C ₄ H ₉ (n)	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$	2341,35	-9,02
VI	-C ₆ H ₅	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2$	2425,34	23,81
VII	-CH ₂ -C ₆ H ₅	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$	2580,66	16,46

De même on peut interpréter l'influence de l'effet stérique du au poids moléculaire du radical alcoyle sur la croissance de la stabilité moléculaire du nitrile.

Cette influence stérique se manifeste aussi dans le cas des dérivés contenant les groupements phényl et benzyl.

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**, 459-464
2. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D., Greff, C., (1961), *Studii și cercetări de chimie, Acad. R..P.R.* **9**, 477-483
3. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D., Ivan, L., (1962), *Studii și cercetări de chimie, Acad. R..P.R.* **10**, 311-317
4. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D., (1962), *Revue de Chimie, Acad. R.P.R.*, **2**, 655-660
5. Zăvoianu, D., (1960), *Chem. Oil and Gas in Romania*, **4**, 16-20
6. Zăvoianu, D., (1971), *Anal. Ser. St. Naturii, Univ. Buc.*, **2**, 183-190
7. Ciocăzanu, I., Dogaru, V., Bornaz, C., Moga-Gheorghe, S., Zăvoianu, D., (1978), *Rev. Chimie (București)*, **29**, 114-120
8. Zăvoianu, D., Perişanu, 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**, 210-215
10. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., Moga-Gheorghe, S., Bornaz, C., (1986), *Rev. Chimie (București)*, **37/11**, 960-967
11. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., Moga-Gheorghe, S., Bornaz, C., (1988), *Rev. Chimie (București)*, **39/6**, 487-492
12. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., Moga-Gheorghe, S., Bornaz, C., (1990), *Rev. Chimie (București)*, **41/3**, 234-240
13. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., Moga-Gheorghe, S., (1993), *Rev. Chimie (București)*, **44/5**, 421-429
14. Ciocăzanu, I., Zăvoianu, D., (1994), *Rev. Chimie (București)*, **45/10**, 876-880
15. Ciocăzanu, I., Zăvoianu, D., (1997), *Rev. Chimie (București)*, **48/2**, 121-125
16. Zăvoianu, D., Ciocăzanu, I., (2003) *Anal. Univ. Buc.-Ser. Chimie, Anul XII/(I-II)*, 137-142
17. Bejaud, N., Mion-Taillades, J., (1975), *Tetrahedron*, **31/5**, 401-409
18. Rossini, F., D., (1956), **Experimental Thermochemistry**, Interscience Publishers Inc., New York, 124-150