

Étude cinétique de la mobilité des hydrogènes α - cétoniques

par

M.M. AHMAD NATTAGHE, CHARGÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.
NGUYEN-THOI-LAI, ASSISTANT À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE SAIGON

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur JEAN JULLIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, pour son aide bienveillante dans la réalisation de ce travail.

Monsieur GÉRARD LAMATY, Chef des Travaux à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, nous a offert gracieusement une série de cétones extrêmement intéressantes, qu'il veuille bien trouver ici le témoignage de nos remerciements les plus chaleureux.

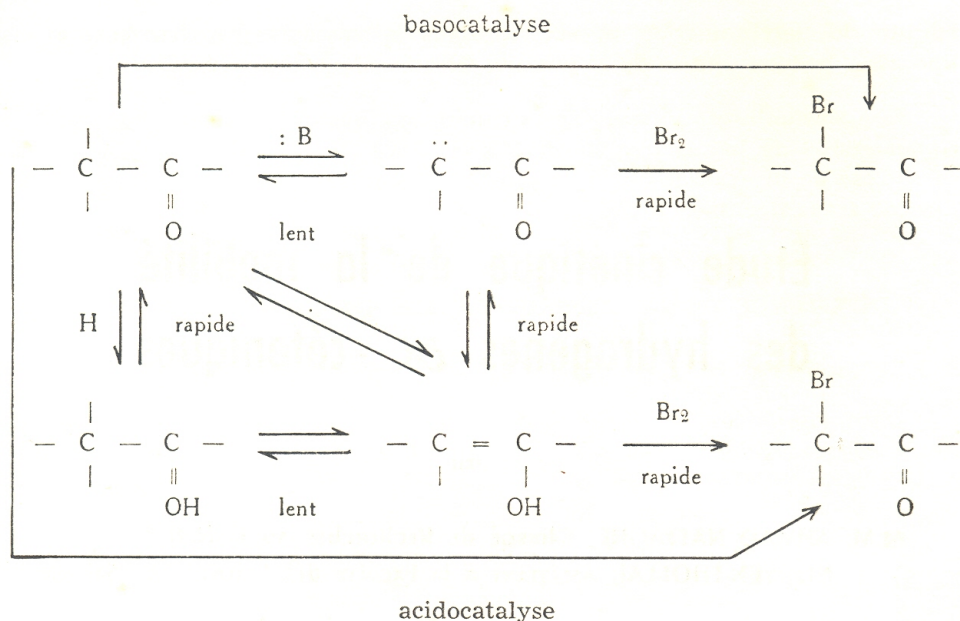
INTRODUCTION

Les cétones présentent 2 centres importants de réactivité : le groupement carbonyle et les carbones α -cétoniques.

Nous nous proposons d'examiner de près l'attaque en α du carbonyle (alcoylation, halogénéation etc...), ce qui implique la réactivité des Hydrogènes α -cétoniques. L'hydrogène est d'autant plus mobile qu'il est plus facilement remplaçable par un élément ou un groupement monovalent. L'emploi d'un halogène est donc tout indiqué, et la mesure de la vitesse d'halogénéation va nous permettre d'effectuer une étude quantitative de cette mobilité.

TRAVAUX ANTERIEURS ET MECANISMES DE REACTION

Avant toute étude expérimentale, il est indispensable de connaître le mécanisme de la réaction. D'après les travaux de Lapworth (1904), puis un peu plus tard d'Ingold, Wilson, Hammett, Bell... (1, 2, 3, 4), on arrive à admettre le schéma suivant :



En basocatalyse, l'étape intermédiaire correspondant à la formation de l'ion mésomère énolate [ion carbanion] détermine donc la vitesse de bromation ; cette hypothèse est très probante, en ce que cette vitesse ne dépend pas de la concentration en brome.

Nous nous basons donc sur ce mécanisme pour l'étude cinétique de la bromation basocatalysée des cétones qui est une réaction d'ordre 0, 1, 1 par rapport à l'halogène, à la cétone et à l'agent basique. Si la concentration (:B) est maintenue constante la vitesse sera de la forme.

$$v = k [\text{cétone}]$$

La vérification expérimentale de ce mécanisme a été faite par Jullien, Nattaghe (2). Ces derniers ont expérimenté d'abord sur l'acétone puis sur la méthyléthylacétone avec l'acétate de sodium comme catalyseur et la solution acide acétique + eau comme solvant. Ils ont montré, avec l'acétone de concentrations variables, mais maintenue dans un solvant de concentration constante en ions acétate [AcO-], que la vitesse de bromation est de la forme précédente.

Avec la méthyléthylacétone, l'indépendance de la vitesse de bromation avec la concentration en Brome a été mise en évidence par ces mêmes auteurs.

POSSIBILITE DE LA POLYBROMATION

D'après Bonner, Evans et Watson (3) dans les réactions de bromation baso-catalysée, les constantes de vitesse K croissent avec l'évolution de la réaction selon un facteur qui varie avec les différents milieux, qui est quelque peu plus fort pour l'acétone que pour l'acétophénone et qui est lié à la possibilité de dibromation. La constante de vitesse en temps zéro a été calculée par ces auteurs, par extrapolation de la ligne droite représentant K en fonction du temps. Il sera une grave erreur si nous négligeons cette pos-

sibilité de polybromation et surtout dans le cas des Bromocétone ayant une assez grande vitesse de bromation (Bromacétone par exemple).

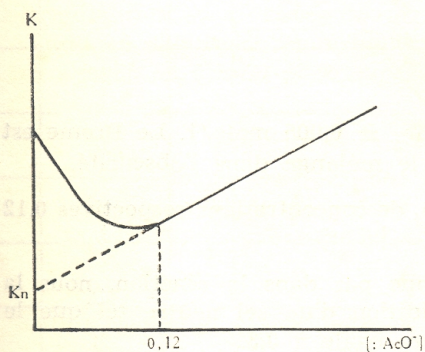
Les constantes de vitesses ne sont donc significatives que sur les premiers « pour cent » de la réaction (de 0 à 3 ou 5 %). D'où la nécessité de mesure de vitesse de bromation sur les premiers « pour cent » de la réaction, c'est-à-dire de travailler dans les conditions initiales.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'AGENT BASIQUE

Le catalyseur basique employé est l'ion Acétate (AcO^-).

Dans l'étude de la variation de la constante de vitesse K en fonction de la concentration en ion acétate, il a été démontré (2) qu'à partir de la concentration (AcO^-) égale ou supérieure à 0,12 molg/l., la constante de vitesse K est une fonction linéaire de la concentration (AcO^-).

$$K = K' (\text{AcO}^-) + K_n$$



Pour des valeurs de concentration inférieures à 0,12 molg/l, K est une expression assez complexe de la concentration (AcO^-). Ce facteur K' qui caractérise la vitesse de réaction s'appelle constante cinétique de la cétone considérée $v = K' (\text{Cétone}) (\text{B}) + V_o$

INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE

Elle est à peu près négligeable vis-à-vis des erreurs d'expérience (5). Il en résulte que les vitesses de bromation ne sont pas modifiées dans une large mesure, s'il nous arrive à effectuer des cinétiques dans des conditions de force ionique légèrement variable.

INFLUENCE DES VARIATIONS STRUCTURALES

Cette étude a été abordée pour la première fois par Evans et Gordon (6). Ils ont déterminé la vitesse de bromation baso-catalysée des phénylalcyl-cétone dans le solvant acide acétique + eau (75 %) et avec l'ion AcO^- à 2 % comme catalyseur.

L'influence des variations structurales est systématiquement étudiée par la suite sur une large gamme de cétones de structures différentes aussi bien dans les conditions de baso-catalyse que dans celles d'acido-catalyse (2).

L'étude quantitative de la bromation sur une nouvelle série de cétones que nous envisageons ici n'est qu'une continuation des travaux déjà effectués par Jullien et Nattaghe.

Les résultats et les discussions les concernant seront exposés à la fin.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Solvant : C'est un mélange de 75 % d'acide acétique purifié sur l'acide chromique et 25 % d'eau distillée. Cette solution dissout un grand nombre de cétones.

Dosage iodométrique : C'est à partir d'une solution étalon d'iodate de potassium très pur que nous déterminons le titre de la solution d'hyposulfite de sodium :

$$\text{normalité de la solution étalon : } \frac{N}{40}$$

$$\text{normalité de la solution d'hyposulfite : } \frac{N}{40}$$

Température : 41°, 85° C ou 314,85 K.

Solution de brome : Concentration de Br_2 \neq 0,005 molg/l. Le Brome est inerte vis-à-vis du solvant si on conserve le mélange dans l'obscurité.

Agent basique : C'est l'acétate de sodium, de concentrations respectives 0,12 et 0,30 molg/l.

Force ionique : Bien qu'elle n'intervienne pas dans la réaction, nous la maintenons à peu près constante, par l'addition d'un sel neutre tel que le perchlorate de sodium : la force ionique sera égale à 0,3.

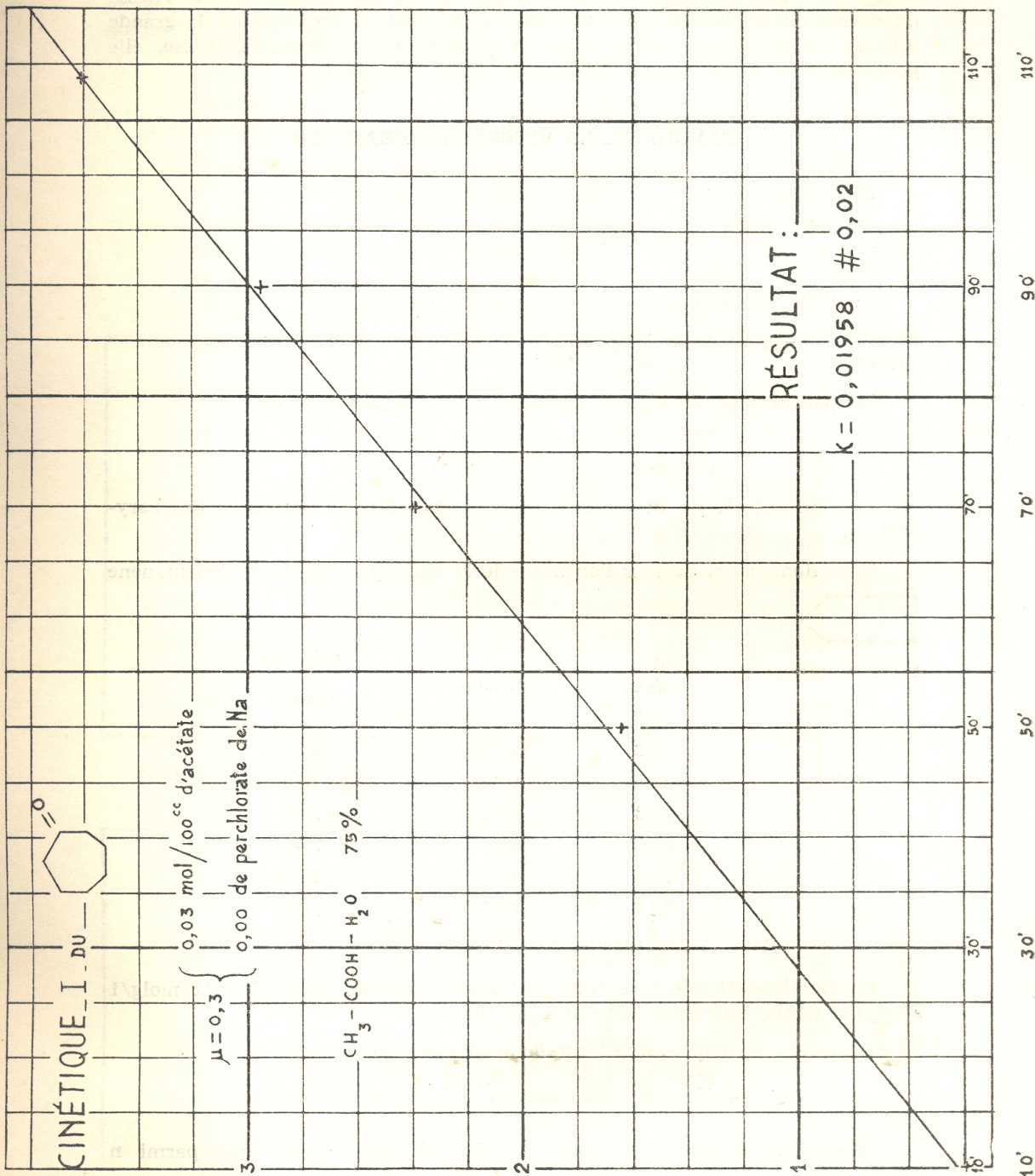
MISE EN ŒUVRE D'UNE CINÉTIQUE

Toutes les manipulations sont réalisées à peu près dans les mêmes conditions expérimentales.

a) Préparation du mélange réactionnel : Par des pesées précises, on verse dans un ballon contenant déjà 0,03 molg. d'acétate de sodium (ou 0,012 molg. d'acétate + 0,018 molg. de perchlorate), 100 cc de la solution de Brome. La dissolution est complète.

b) Dans un autre ballon de 100 cc, contenant déjà 0,005 molg. de cétone, on verse 100 cc du mélange réactionnel et on agite légèrement jusqu'à homogénéisation. On répartit la nouvelle solution dans 9 ampoules maintenues dans un bain eau-glace. Ces ampoules sont ensuite scellées et introduites dans un thermostat.

c) Après 2 ou 3 minutes, l'équilibre thermique est atteint, on sort une ampoule correspondant ainsi au temps 0, puis les suivantes toutes les 15



ou 20 mn suivant les cétones. Avant le dosage l'ampoule est refroidie pour bloquer la bromation en marche ; le Brome en excès disparaît dès le début du dosage par l'addition d'une solution d'iodure de potassium. Bien que la vitesse d'iodation soit du même ordre que celle de bromation, par suite de la grande dilution de la solution d'IK et de la température relativement basse, elle peut être considérée comme négligeable sinon inexistante.

CALCUL DE LA VITESSE DE REACTION

De l'expression :

$$V = - \frac{d(\text{cétone})}{dt} = K(\text{cétone})$$

On peut déduire :

$$\frac{\Delta(\text{cétone})}{(\text{cétone})} = K \Delta t = \frac{1}{40} \Delta V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

Le pourcentage de cétone disparue (ou de la réaction) est

$$\frac{\Delta(\text{cétone}) \%}{(\text{cétone})} = 2,5 \Delta V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

La constante K est déterminée graphiquement par la méthode des barycentres.

Nous donnons ci-dessous l'exemple de la cinétique I de la cyclopentanone



t (en minutes)	$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{cm}^3}$	$\Delta V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	$\frac{\Delta(\text{cétone}) \%}{(\text{cétone})}$
0	3,59		
10'	3,43	0,16	0,40
30'	3,15	0,44	1,10
50'	2,93	0,66	1,65
70'	2,63	0,96	2,40
90'	2,40	1,19	2,975
110'	2,13	1,46	3,65

$$K^{(I)} = 0,01958 \text{ molg/l}^{-1} \text{ heure}^{-1}$$

La cinétique II effectuée cette fois avec la concentration de 0,12 molg/l d'acétate donne une autre constante K^(II).

La constante cinétique K' est donc déterminée

$$K' = \frac{K^{(I)} - K^{(II)}}{0,18} \text{ molg/l}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

La constante cinétique relative à 1 hydrogène α -cétonique parmi n autres est :

$$K'_1 = \frac{K'}{n} \text{ molg/l}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ H}^{-1}$$

La constante cinétique K'_1 de la cétone aliphatique $\text{Et} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{Et}$ (0,00162

molg/l $\cdot \text{h}^{-1}$ H⁻¹) étant prise comme unité, la vitesse relative de l'hydrogène α -cétonique d'une cétone quelconque est :

$$v = \frac{K'_1}{0,00162}$$

C'est à cette vitesse relative que nous nous référons.

RESULTATS OBTENUS

a) Cyclohexanone 4 hydroxy. $\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} - \text{OH}$

Cinétique I: Concentration en Acétate = 0,30 molg/l

t	V	ΔV	$\frac{\Delta C}{C} \%$
0	2,59 cc	0	0
7'	2,13	0,46	1,15
13'	1,81	0,78	1,95
19'	1,49	1,10	2,75
25'	1,15	1,44	3,6
30'	0,88	1,71	4,275
36'	0,58	2,01	5,025
42'	0,25	2,34	5,85
48'	0,04	2,55	6,375

Cinétique II: Concentration en acétate : 0,12 molg/l
et concentration en perchlorate : 0,18 molg/l

t	V	ΔV	$\frac{\Delta C}{C} \%$
0	3,03		
15'	2,37	0,66	1,65
25'	1,92	1,11	2,775
35'	1,5	1,53	3,825
45'	1,13	1,90	4,75
55'	0,74	2,29	5,725
65'	0,33	2,70	6,75
70'	0,17	2,86	7,125
75'	0,03	3,00	7,5

$$K' : 0,121 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$K'_1 : 0,0303 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ H}^{-1}$$

Vitesse relative : 18,7.

Nous procédons de la même façon pour les autres cétones. Nous nous contentons de donner ci-dessous les résultats.

b) Trans. décalone --- 2



$$\text{CH}_3\text{COONa} : 0,12 \quad K = 0,0072$$

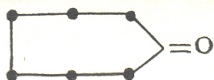
$$\text{CH}_3\text{COONa} : 0,30 \quad K = 0,00794$$

$$K' = 0,00411 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$K'_1 = 0,00104 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ H}^{-1}$$

Vitesse relative = 0,653.

c) Cycloheptanone :



$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0,12 \quad K = 0,018$$

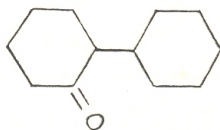
$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0,30 \quad K = 0,0196$$

$$K' = 0,0088 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$K'_1 = 0,0022 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ H}^{-1}$$

Vitesse relative : 1,36

d) Cyclohexyl -- 2 -- Cyclohexanone



$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0,12 \quad K = 0,0187$$

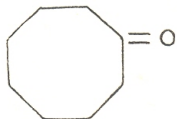
$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0,30 \quad K = 0,0249$$

$$K' = 0,0344 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$K'_1 = 0,0115 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ H}^{-1}$$

Vitesse relative : 7,10.

e) Cyclooctanone :



$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0,12 \quad K = 0,08664$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} = 0,3 \quad K = 0,09881$$

$$K' = 0,06761 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$K'_1 = 0,0169 \text{ molg/1}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ H}^{-1}$$

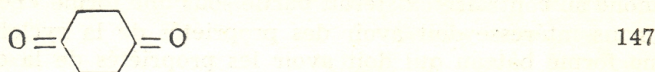
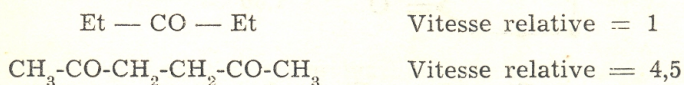
Vitesse relative = 10,42.

DISCUSSION DES RESULTATS

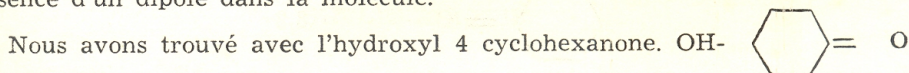
L'ensemble des résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus antérieurement par Jullien et Nattaghe sur une série de cétones aliphatiques et cyclaniques très variés.

Ils apportent des renseignements complémentaires et des précisions sur le rôle des facteurs de réactivité polaires et non polaires dans la mobilité des hydrogènes α -cétoniques.

Les auteurs précédents ont trouvé dans la même échelle de vitesses relatives des valeurs suivantes pour les cétones ci-dessous :



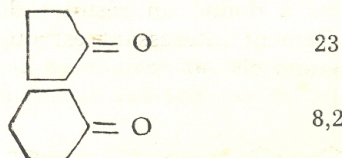
L'accélération de vitesse de la cyclohexane dione 1-4 est due d'une part à la structure cyclohexanique et d'autre part d'une façon plus modérée, à la présence d'un dipole dans la molécule.



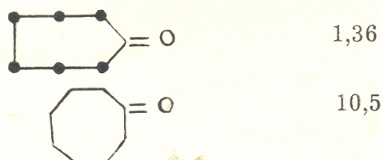
une vitesse relative 18,7, intermédiaire entre la cyclohexanone (8,4) et la cyclohexane dione 1,4 (147).

Nous attribuons cette accélération par rapport à la cyclohexanone à l'effet polaire du substituant — OH qui est convenablement disposé pour agir dans le sens d'une augmentation de vitesse, comme le 2° carbonyle dans le cas de la cyclohexane 1,4 dione, toutefois le groupement oxydril étant moins polaire que le groupement carbonyle, son action est plus faible que celle de ce dernier.

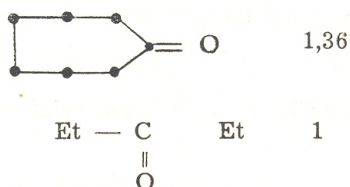
Pour les cétones cyclaniques, nous connaissons déjà les vitesses de bromation de la cyclopentanone et cyclohexanone (5)



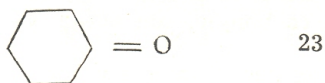
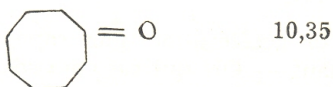
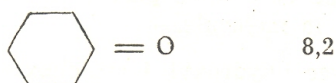
Nous avons déterminé les vitesses de bromation des homologues supérieurs



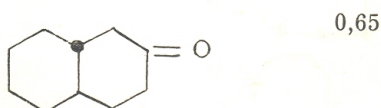
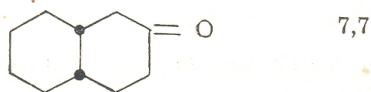
Si l'interprétation des variations de vitesses pour la cyclohexanone et la cyclopentanone est relativement aisée (5), elle est assez délicate pour les cétones en C_7 et C_8 à cause de la complexité de l'étude conformationnelle de ces cétones. Cependant, ces variations de vitesses sont en accord avec les récentes indications de Allinger (7) sur la géométrie probable des cyclanones correspondantes. La cycloheptanone existerait essentiellement sous une forme « chaise déformée » dont une caractéristique serait de disposer les hydrogènes α -cétoniques par rapport aux substituants des carbones voisins comme ils le sont dans la diéthylcétone ce qui justifie la similitude des vitesses :



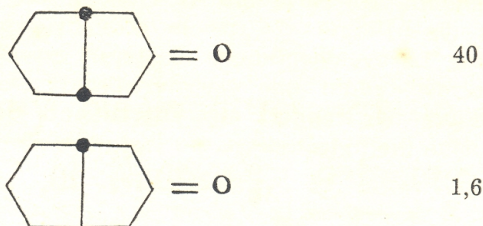
La cyclooctanone au contraire existerait partie sous une forme « couronne » qui pour ce qui nous intéresse doit avoir des propriétés de la cyclohexanone et partie sous une forme bateau qui doit avoir les propriétés de la cyclopentanone. Le résultat trouvé pour la cyclooctanone s'harmonise avec les remarques précédentes :



La tran-décalone-2 nous a donné un résultat dont l'interprétation n'est pas claire. $V = 0,65$. Un élément intéressant est que cette vitesse est nettement plus faible que la cétone cis.



Un autre point intéressant est que cette différence de vitesse de bromation entre produits cis et trans, dans la série cyclanique a été observée pour d'autres produits (2).



Il semble que dans la série bicyclanique les cétones cis possèdent des hydrogènes α -cétoniques nettement plus mobiles que ceux des cétones trans.

En ce qui concerne les décalones, la structure reconnue plus rigide de la décalone trans (8), entraîne un ralentissement, qui rejoint ce que nous avons observé pour le norcamphre avec une vitesse relative extrêmement faible ($V := 0,14$).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) LAPWORTH. — J. Chem. Soc., 30, 1904.
- 2) R.P. BELL. — Acid-base catalysis Clarendon Press Oxford, 1949, p. 135.
- 3) INGOLD. — Structure and mechanisms in organic chemistry. Cornell. Univ. Press. Chap. X, 1953.
- 4) HAMMETT. — Physic organic Chem. New-York, 1940, Chap. IV.
- 5) A. NATTAGHE. — Thèse docteur es-sciences physiques, Montpellier, 1959.
- 6) EVANS and GORDON. — J. Chem. Soc., 1434, 1938 ; 785, 1936.
- 7) ALLINGER. — J. Am. Chem. Soc., 1959, 81,5, 727.
- 8) LAMATY. — Thèse Montpellier 1959.

Travaux effectués au Laboratoire de Chimie organique physique
de la Faculté des Sciences de Saïgon