

ADDITION ACIDO-CATALYSÉE DU RÉACTIF T DE GIRARD SUR LA CYCLOHEXANONE

L. LOUBAKI, Th. SILOU

Laboratoire d'études physico-chimiques, Faculté des sciences, B.P. 69 Brazzaville, Congo

RÉSUMÉ : L'addition du réactif T de Girard sur la cyclohexanone en milieu acide est une réaction équilibrée caractérisée par une constante d'équilibre K qui est le rapport des constantes de formation (k^f) et de décomposition (k^d) du produit. La mesure et l'analyse des constantes cinétiques k^f et k^d ont permis d'une part la mise en évidence d'une catalyse acide générale de cette réaction dans l'eau à 25,0 °C par les tampons chlorhydrate, acétate, formiate et chloroacétate, d'autre part de calculer les constantes de Brønsted pour la formation ($\alpha = 0,25$) et la décomposition ($\alpha = 0,20$) du produit et enfin, d'atteindre la valeur de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{k^f}{k^d} = 114 \pm 3$$

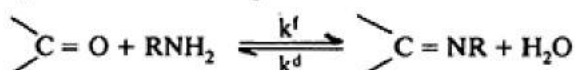
1. Introduction.

Les cétones et les aldéhydes peuvent être extraites des mélanges complexes, des huiles essentielles par exemple, en utilisant les réactifs T ou P de Girard [1, 2, 3].

$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \text{CH}_2\text{CONHNH}_2$: réactif T



Ces réactifs notés généralement RNH_2 , se comportent comme des bases azotées. Ils se condensent sur la fonction carbonyle de la cétone ou de l'aldéhyde selon le schéma général :



Les radicaux R des réactifs T et P de Girard contenant un ammonium quaternaire, les produits de condensation >C=NR sont solubles dans l'eau, alors que les autres constituants des huiles essentielles ne le sont pas.

On peut ainsi extraire l'hydrazone >C=NR du milieu par de l'eau.

L'intérêt d'une telle méthode d'extraction est évidente tant du point de vue fondamental qu'appliqué.

En effet, au niveau fondamental, il n'existe dans la littérature aucune étude mécanistique détaillée de

cette réaction, ce travail comblera à coup sûr une lacune.

D'autre part, une telle étude pourrait laisser espérer la mise au point d'une méthode d'extraction sélective des composés carbonylés à partir des huiles essentielles. On pourrait ainsi valoriser les huiles essentielles soit en les débarrassant des cétones qui seraient des impuretés, soit en passant par l'hydrolyse de >C=NR , produire des cétones et aldéhydes complexes, difficiles à synthétiser.

Dans cet article nous contribuons à l'élucidation du problème de catalyse acide au cours de l'équilibre d'addition du réactif T de Girard sur la cyclohexanone.

2. Expression de la loi de vitesse.

Si l'on appelle respectivement A, B, C : la cétone, le réactif T, l'hydrazone.

[A], [B], [C] : les concentrations correspondantes au temps t.

$[A]_0$, $[B]_0$ les concentrations initiales de A et de B.

La vitesse d'addition du réactif T de Girard sur la cyclohexanone s'écrit :

$$\frac{d[C]}{dt} = k^f \cdot [A] - k^d \cdot [C] \quad (\text{Eq.1})$$

avec $[B] = [B]_0 - [C]$ l'expression de la vitesse devient

$$\frac{d[C]}{dt} = k^f \cdot [A] ([B]_0 - [C]) - k^d \cdot [C]$$

Si l'on travaille avec un excès de cétone : $[A] = [A]_0$, l'expression de la vitesse s'écrit :

$$\frac{d[C]}{dt} = - [C] (k^f \cdot [A] + k^d) + k^f \cdot [A] \cdot [B]_0$$

En posant

$$k^f \cdot [A] + k^d = \beta$$

$$k^f \cdot [A] \cdot [B]_0 = \alpha$$

on aboutit à l'expression condensée

$$\frac{d[C]}{dt} = \alpha - \beta [C]$$

qui conduit après dérivation à

$$[C] = [C]_\infty (A - \exp(-\beta t)) \quad (\text{Eq.2})$$

La réaction étant suivie en spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet à tout instant, la densité optique sera :

$$Dt = D_A + D_B + D_C$$

En se plaçant à une longueur d'onde telle que A et B aient une absorption négligeable devant celle de C :

$$Dt = D_C = \epsilon l [C]$$

on aboutit finalement pour (Eq.2) à la relation

$$Dt = D_\infty (1 - \exp(-\beta t))$$

qui est l'expression de la loi cinétique d'une réaction de premier ordre qui admet comme constante de vitesse expérimentale :

$$k_{\text{exp}} = \beta = k^f \cdot [A] + k^d$$

Il suffira :

- d'une part de porter $\ln(Dt - D_\infty)$ en fonction de t pour tirer k_{exp}

- d'autre part de porter k_{exp} en fonction de $[A]$ pour déduire k^f et k^d .

Le rapport $\frac{k^f}{k^d}$ donnera K, la constante d'équilibre.

3. Résultats expérimentaux et interprétation

3.1. Catalyse par les acides forts (HCl)

(tableau I)

Lors d'une catalyse acide les constantes k^f et k^d déduites de l'expérience peuvent se mettre sous la forme :

$$k^i = k_o + k^i_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] + k^i_{H^+} \cdot [AH]$$

avec $i = f, d$

$k^i_{H_3O^+}$: constante catalytique du proton

k^i_{AH} : constante catalytique de l'acide du tampon

Si la réaction est uniquement catalysée par des acides forts, le terme relatif à AH disparaît :

$$k^f = k_o + k^f_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]$$

$$k^d = k_o + k^d_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+]$$

En portant $k^i = f([H_3O^+])$, on obtient une droite de pente $k^i_{H_3O^+}$.

C'est ce que nous observons expérimentalement pour l'addition du réactif T de Girard sur la cyclohexanone (figure 1) avec comme constantes catalytiques :

$$k^f_{H_3O^+} = 488,89 \text{ s}^{-1}$$

$$k^d_{H_3O^+} = 3,429 \text{ s}^{-1}$$

$(C=0)$ mole/l	$10^2 k_{\text{exp}} (\text{s}^{-1})^*$					k^f $\text{l.mole}^{-1} \text{s}^{-1}$	$10^2 k^d$ $\text{l.mole}^{-1} \text{s}^{-1}$	K
	0,0200	0,0150	0,0100	0,0075	0,0050			
$5 \cdot 10^{-3}$	0,695	0,570	0,452	0,410	0,324	2,55	2	127,5
$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,407	0,335	0,263	0,222	0,190	1,43	1,2	119,17
10^{-3}	0,205	0,169	0,132	0,111	0,097	0,7	0,62	112,9
$5 \cdot 10^{-4}$	0,135	0,109	0,088	0,077	0,064	0,458	0,43	106,51

* Chaque valeur de k_{exp} est la moyenne de 3 valeurs expérimentales.

$$k^f_{H_3O^+} = 488,89 \text{ s}^{-1} \quad K = 116,52$$

$$k^d_{H_3O^+} = 3,429 \text{ s}^{-1}$$

TABLEAU I : Constantes de vitesse et d'équilibre de l'addition du réactif T de Girard sur la cyclohexanone à 25 °C dans l'eau-méthanol à 50 % en présence de HCl. Force ionique 0,3 (NaCl).

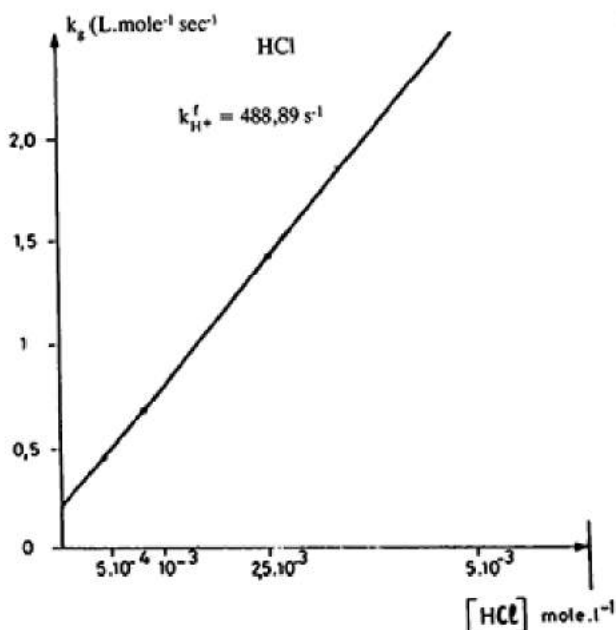


Fig. 1 - Constante de vitesse de la réaction de formation de l'hydrazone catalysée par HCl

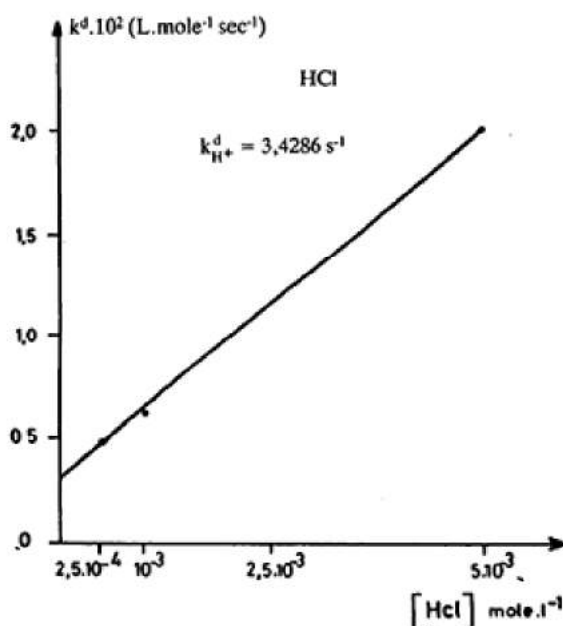


Fig. 2 - Constante de vitesse de la réaction de décomposition de l'hydrazone catalysée par HCl.

(H ₃ O ⁺) mole/l	C = 0 mole/l	10 ² k _{exp} (s ⁻¹) ^a					k ^f	10 ² k ^d	K
		0,0200	0,0150	0,0100	0,0075	0,0050			
0,200		1,203	0,989	0,776	0,708	0,588	0,412	0,380	108,42
0,150		1,093	0,919	0,706	0,618	0,535	0,375	0,350	107,14
0,100		0,926	0,780	0,610	0,537	0,456	0,308	0,300	102,67
0,050		0,767	0,635	0,507	0,431	0,366	0,269	0,235	114,47
0,025		0,669	0,559	0,434	0,377	0,283	0,261	0,185	141,08

^a Chaque valeur de k_{exp} est la moyenne de 3 valeurs expérimentales

$$k_{AH}^f = 8,33 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1} \quad R = 114,76$$

$$k_{AH}^d = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

TABLEAU II : Constantes de vitesse et d'équilibre d'addition du réactif T sur la cyclohexanone à 25,0 °C dans l'eau-méthanol à 50 % en présence du tampon acétate.

Il y a catalyse acide spécifique.

3.2. Catalyse par les acides faibles (Tampon) (tableau II)

On montre que dans ces conditions :

$$k^i = \text{Cte} + k_{AH}^i \cdot [AH]$$

Le graphe $k^i = f. ([AH])$ est une droite de pente k_{AH}^i

L'expérience dans le tampon acétate (tableau II) conduit aux constantes catalytiques suivantes :

$$k_{AH}^f = 8,33 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{AH}^d = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Il y a catalyse acide générale (participation de tous les acides présents dans le milieu à la catalyse).

AB/A ⁻	pK _a	k ^f _{cat}	k ^d _{cat}	logk ^f _{cat}	logk ^d _{cat}	K
HCl	-6	488,89	3,4290	2,690	0,535	116,52
Acétate	4,78	0,833	0,0113	-0,079	-1,950	114,76
Formique	3,75	0,462	0,0364	-0,335	-1,440	114,58
Chloroacétate	2,90	4,23	0,0591	0,626	-1,230	113,09

TABLEAU III : Constantes catalytiques et d'équilibre de l'addition du réactif T de Girard sur la cyclohexanone, à 25,0 °C dans l'eau-méthanol 50 % et en présence de différents tampons.

$$K_m = 114 \pm 3$$

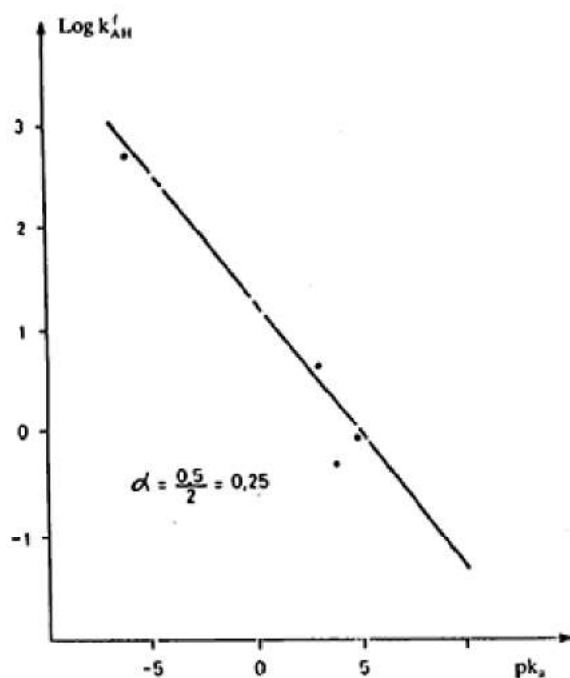


Fig. 3 - Constante de Brønsted $\log k'_{AH} = f(pK_a)$.

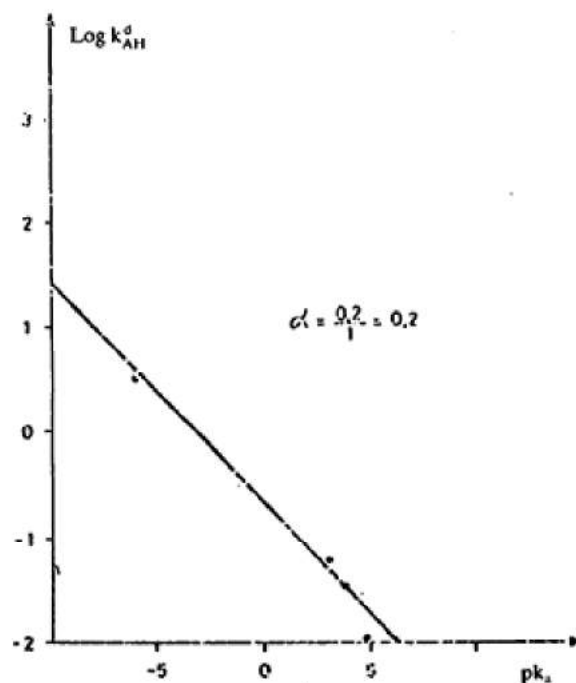


Fig. 4 - Constante de Brønsted $\log k^d_{AH} = f(pK_a)$.

3.3. Relation de Brønsted (tableau III)

La relation de Brønsted relie, en cas de catalyse générale, la force de l'acide (pK_a) et l'efficacité catalytique (kⁱ) ; elle se traduit mathématiquement par :

$$k'_{AH} = G \cdot K_a^\alpha$$

avec G et α des constantes caractéristiques du solvant, de la réaction et de la température.

En portant $\log k'_{AH}$ en fonction de pK_a on obtient une droite de pente α .

On constate expérimentalement (tableau III) que l'addition du réactif T de Girard sur la cyclohexanone suit la corrélation de Brønsted avec :

$\alpha = 0,25$ pour la formation du produit
 $\alpha = 0,20$ pour sa décomposition

Le coefficient α apporte des informations sur la structure de l'état de transition : sa valeur numérique généralement comprise dans l'intervalle 0 - 1 est habituellement interprétée comme étant le degré de transfert du proton dans l'état de transition [4].

Aussi bien pour la formation que pour la décomposition de produit de la réaction d'addition du réactif T de Girard sur la cyclohexanone, ce degré de transfert est faible.

3.4. Constante d'équilibre

La réaction d'addition du réactif T de Girard sur la cyclohexanone est une réaction équilibrée.

Sa constante d'équilibre est :

$$K = \frac{k^f}{k^d} = 114 \pm 3 \quad (\text{tableau III})$$

4. Partie expérimentale

La réaction de formation de l'hydrazone peut être suivie soit vers 280 nm (bande d'absorption de la fonction carbonyle) soit vers 250 nm (bande d'adsorption de l'hydrazone). Les mesures ont été effectuées sur un spectrophotomètre Gilford 250 ayant des cuves thermostatées à 25,0 °C à une force ionique 0,3 ajustée par addition de NaCl.

4.1. Purification des produits et préparation des solutions

4.1.1. Purification des produits

La cyclohexanone utilisée est commerciale, elle a été purifiée par la méthode décrite dans Practical organic chemistry [5].

Le réactif de Girard a été recristallisé dans l'éthanol puis distillé sous vide. On le conserve dans un desiccateur sous vide pour éviter une nouvelle décomposition.

4.1.2. Préparation des solutions

Tampon acétate 0,2 M : prendre 0,1 M (8,203 g/l) d'acétate de sodium et 0,1 M d'acide acétique soit 6,005 g/l. et dissoudre dans 1 l de solvant.

Tampon formiate 0,2 M : on mélange dans 1 litre 0,1 M d'acide formique soit 4,603 g/l et 0,1 M de NaCO₂H soit 6,801 g/l.

Tampon chloroacétate 0,2 M : Après avoir préparé séparément deux solutions de 250 ml d'acide monochloroacétique 0,4 M (9,45 g/250 ml) et d'hydroxyde de sodium 0,2 M (2 g/250 ml) dans l'eau, on les transvase dans une fiole de 1 l, ensuite on y ajoute 500 ml de méthanol anhydre. On laisse au repos pendant 1 heure et on complète à 1000 avec du solvant eau-méthanol à 50 %.

Solution de réactif T de Girard 5.10⁻⁴ M : prendre 0,0084 g dans 100 ml de solvant.

Solution de cyclohexanone 0,04 M : on prend 0,192 g dans 50 ml de solvant.

4.2. Mesures. On met dans une cuve témoin :

- 1 ml de tampon
 - 1 ml de réactif T de Girard
- et dans la cuve de mesure
- 1 ml de réactif T de Girard
 - 1 ml de cétone dans le tampon

On enregistre la densité optique Dt en fonction du temps t jusqu'à 80 % d'avancement de la réaction au moins.

4.3. Exploitation des résultats

La réaction se déroulant dans des conditions du pseudo premier ordre, la densité optique en fonction du temps s'écrit :

$$Dt = D_{\infty} \cdot (1 - \exp(-k_{\text{exp}}t))$$

k_{exp} étant la constante de vitesse du pseudo-premier ordre, on détermine en général une quinzaine de points (D_i, T_i), on effectue le lissage de la courbe par la méthode de moindres carrés qui donne les meilleures valeurs de Dt et k_{exp} .

soumis en septembre 1987

accepté en mai 1988

Remerciements : les auteurs remercient Mrs les Professeurs G. Lamaty et J.P. Roque, pour leur contribution tant intellectuelle que matérielle dans la réalisation de ce travail.

RÉFÉRENCES

1. Wheeler O.H. - *Chem. Rev.*, 1962, **62**, 205.
2. Wheeler O.H. - *J. Chem. Ed.*, 1962, **45**, p. 435.
3. Connors K.A. - *Reactions mechanism in organic analytical chemistry*, A. Wiley Interscience Publication, 1973, 413.
4. Kresge A.J. - *Proton transfer Reactions*, E. Caldin et V. Golds, Chapman et Hall London, 1975, p. 1979.
5. Vogel A.I. - *Practical organic chemistry*, 3^e Ed., Longman, London, 1956.