

OXIMATION ACIDO - CATALYSEE DES CETONES

I) Détermination des constantes de vitesse k_o et k_H
par A. NATAT et A. PETITJEAN *

Laboratoire de chimie organique physique,
Etablissement d'Enseignement Supérieur
des Sciences de Tananarive

Résumé :

Une méthode originale a du être recherchée pour déterminer les constantes de vitesse d'addition de l'hydroxylamine sur les cétones en milieu acide. Selon la structure du composé carbonylé, l'équilibre total de la réaction est déplacé. Nous en avons déduit un procédé de calcul.

Abstract :

An Original méthode has been employed to reach the constant of speed of addition in oximation reaction in acidic solution. We have also determined the value of the equilibrium constant of the overall reaction.

* Partie de thèse de doctorat

Adresse actuelle : Institut d'Enseignement Supérieur Polytechnique de Tananarive.

L'élucidation définitive du mécanisme de la réaction d'Oximation est due à JENCKS (1) qui en 1959 a enfin clarifié ce problème vieux d'un demi-siècle.

Le mécanisme réactionnel en milieu neutre ou légèrement basique faisant intervenir la carbinolamine intermédiaire, nous ne sommes pas revenu sur ce point (2 , 3).

En milieu acide l'addition de l'hydroxylamine libre se fait à la fois sur la cétone :

— par un processus d'addition neutre

$$V_1 = k_o [> C = O] [NH_2 OH]$$

— et par un processus acido-catalysé

$$V_2 = k_H [> C = O] [NH_2 OH] [H^+]$$

La loi de vitesse pour lequel l'attaque de l'hydroxylamine limite la réaction est donc:

$$V = (k_o + k [H]) [> C = O] [NH_2 OH] \quad (1)$$

Voulant étudier la réactivité des cétones vis à vis de l'hydroxylamine seule l'addition en milieu acide présente un intérêt. Toutefois dans toutes les études cinétiques (4) les auteurs n'ont pas tenu compte du terme k_H correspondant à l'addition selon le processus d'acide catalysé. Selon le P_H du mélange réactionnel il est possible en effet que le produit $k_H [H]$ soit négligeable devant k_o . C'est ce qui a été implicitement admis dans la plupart des travaux antérieurs : il importait de le vérifier.

Nous nous sommes donc proposés de déterminer les valeurs respectives de ces deux constantes de vitesse pour différents types de cétones.

A cette fin il a fallu mettre au point une méthode permettant de déterminer la constante de vitesse à différentes concentrations en acide ce qui devait nous conduire à l'obtention des deux constantes de vitesses pures k_o et k_H .

On pourra se référer dans ces ouvrages aux différents travaux antérieurs.

I - RELATION EXISTANT ENTRE k_{exp} et LES CONSTANTES DE VITESSE k_o et k_H .

Dans ce travail nous appelons :

$$k_{cin} \text{ la somme : } k_o + k_H [H^+]$$

$[\text{NH}_2 \text{OH}]_L$: la concentration en hydroxylamine libre

$[\text{NH}_2 \text{OH}]_T$: la concentration en hydroxylamine totale introduite dans le mélange réactionnel.

On a la relation :

$$[\text{NH}_2 \text{OH}]_T = [\text{NH}_2 \text{OH}]_L + [\text{NH}_3^+ \text{OH}]$$

cependant en milieu acide

$$[\text{NH}_3^+ \text{OH}] \neq [\text{NH}_2 \text{OH}]_T$$

il est ainsi possible de calculer la concentration en hydroxylamine libre à partir de la concentration en chlorhydrate d'hydroxylamine initialement introduite dans le milieu réactionnel.

On a en effet,

$$K_a = \frac{(\text{NH}_2 \text{OH}) (\text{H}^+)}{(\text{NH}_3^+ \text{OH})} = \frac{\gamma_{\text{NH}_2 \text{OH}} \gamma_{\text{H}^+} [\text{NH}_2 \text{OH}] [\text{H}^+]}{\gamma_{\text{NH}_3^+ \text{OH}} [\text{NH}_3^+ \text{OH}]} \quad (2)$$

Expression dans laquelle :

$$K_a = \text{Constante de dissociation de l'hydroxylamine} = 10^{-6} \text{ mole.l.}^{-1} \quad (5)$$

γ_i = Coefficient d'activité des différentes espèces.

Si l'on suppose que l'hydroxylamine se comporte comme une base de HAMMETT, ce qui est très probable, puisque celles-ci sont des bases azotées, on peut définir une fonction d'acidité h_o par la relation.

$$h_o = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{NH}_2 \text{OH}}}{\gamma_{\text{NH}_3^+ \text{OH}}} \quad (3)$$

Il en résulte que la relation (2) donnant l'expression de la concentration en hydroxylamine peut alors s'écrire :

$$[\text{NH}_2 \text{OH}]_L = \frac{[\text{NH}_2 \text{OH}]_T}{h_o} K_a$$

La loi de vitesse (1) compte tenu de ce que nous venons de dire devient :

$$v = k_{\text{cin}} \cdot \frac{K_a}{k_o} [>C = O] [\text{NH}_2 \text{OH}]_T \quad (4)$$

C'est une réaction d'ordre 2 par rapport aux réactants.

Cette réaction peut être ramenée à une réaction du pseudo premier ordre, si la variation de concentration du réactif ou du substrat est négligeable devant sa concentration totale.

En effet en présence d'un excès d'hydroxylamine la loi de vitesse expérimentale sera la forme :

$$v = k_{\text{exp}} [>C = O]$$

dans de telles conditions il est alors possible d'écrire :

$$v = k_{\text{cin}} \cdot \frac{K_a}{h_o} [>C = O] [\text{NH}_2 \text{OH}]_T = k_{\text{exp}} [>C = O]$$

soit :

$$k_{\text{cin}} \cdot \frac{K_a}{h_o} [\text{NH}_2 \text{OH}]_T = k_{\text{exp}}$$

ou encore :

$$k_{\text{cin}} = k_{\text{exp}} \frac{h_o}{K_a [\text{NH}_2 \text{OH}]_T} \quad (5)$$

$$k_o + k_H [\text{H}^+] = k_{\text{exp}} \frac{h_o}{K_a [\text{NH}_2 \text{OH}]_T} \quad (6)$$

Cette dernière écriture met en évidence la relation qui existe entre les deux constantes de vitesse d'addition et les différents paramètres de la réaction.

La valeur de h_o est déterminée à partir des données de la littérature 6, 7 à l'aide d'une méthode graphique. D'une façon générale la valeur de H_o dans l'eau se confond avec le pH dès que celui-ci est supérieur à 1, mais en diffère sensiblement pour les $\text{pH} < 1$ (voir partie expérimentale).

* Nous montrerons ultérieurement que k_{cin} est bien relié à la concentration en proton, $[\text{H}]$, et non à la fonction d'acidité h_o . Ceci dépendant du mécanisme même de l'addition acido-catalysée.

Ainsi en portant k_{cin} , dont la valeur sera calculée à l'aide de la relation (5), en fonction de $[H^+]$ on obtient, comme le laisse prévoir la relation (6) une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à la constante d'addition k_o et la pente à la constante d'addition k_H .

Ce raisonnement ne sera justifié que dans la zone de pH où le mécanisme de l'addition constituera à lui seul l'étape déterminante. L'apparition d'un mécanisme se superposant à celui de l'addition se traduira par une modification de la corrélation linéaire reliant k_{cin} à la concentration en acide présent dans le mélange réactionnel.

Ce changement de mécanisme se traduira par une cassure dans la courbe $k_{cin} = f([H^+])$ ce qui n'est jamais observé lorsque la concentration en acide est comprise entre 0,1 et 1 mole/litre du moins avec les cétones que nous avons étudiées.

II-RESULTATS DES MESURES PRELIMINAIRES

Afin de bien définir les conditions expérimentales à utiliser, nous avons effectué une étude préalable sur une série de cétones très différentes.

Notre choix s'est porté sur l'acétone, la pinacolone, la cyclohexanone et la para-méthoxy-acétophénone.

Dans le tableau I sont rapportées les valeurs de la constante de vitesse k_{exp} mesurées pour ces quatre cétones à des concentrations variables en proton, de 0,12 à 0,9 mole de HCl dans l'eau à 25° C. Les valeurs de k_{cin} calculées sont représentées dans le tableau II.

Ces valeurs sont bien des fonctions linéaires de $[H^+]$ ainsi que le montre la figure 1 pour l'acétone ; on en déduit graphiquement les constantes de vitesse k_o et k_H pour chaque cétone. Elles sont rassemblées dans le tableau III.

Cependant pour des valeurs plus faibles de $[H^+]$ on observe ainsi que l'on pouvait s'y attendre, une déviation avec la linéarité.

A titre d'exemple, nous donnons les valeurs de k_{cin} obtenues pour l'acétone à des valeurs plus élevées de pH (Tableau IV) et représentons, figure 2, un agrandissement de la partie gauche de la figure 1.

TABLEAU I

Constante de vitesse expérimentale d'addition de l'hydroxylamine sur quelques cétones en fonction de la concentration en acide.

PRODUIT \ [H ⁺]	0,120	0,240	0,360	0,480	0,600	0,900
ACETONE	0,500	0,275	0,197	0,158	0,134	0,085
PINACOLONE	0,143	0,0792	0,0618	0,0490	0,0431	0,0333
CYCLOHEXANO- NE	0,593	0,314	0,243	0,202	0,170	0,134
PARA-METHOXY ACETOPHENONE	0,0500	0,0427	0,0370	0,0341	0,0325	0,0271

— Les constantes de vitesse k_{exp} sont exprimées en minute⁻¹. Chaque constante est la moyenne d'au moins 3 déterminations indépendantes. La précision sur ces valeurs est meilleure que 1%.

— Les cinétiques ont été effectuées dans l'eau à 25° C et à une force ionique maintenu à 1,7 M par addition de chlorure de sodium.

— La concentration en hydroxylamine totale pour l'oximation de l'acétone, la pinacolone, et la para-méthoxy-acétophone est égale à 0,5 mole/litre. Elle est à 0,1 mole/litre pour l'oximation de la cyclohexanone.

TABLEAU II

Constante de vitesse k_{cin} en fonction de $[H^+]$

$[H^+]$	0,120	0,240	0,360	0,480	0,600	0,900
h_o	0,120	0,260	0,410	0,580	0,750	1,340
ACETONE	12,0	14,3	16,1	18,3	20,1	25,5
PINACOLONE	3,42	4,10	5,10	5,68	6,45	8,81
CYCLOHEXANONE	71,1	81,6	100	117	127	179
PARA-METHOXY ACETOPHENONE	1,20	2,20	3,03	4,15	4,86	7,20

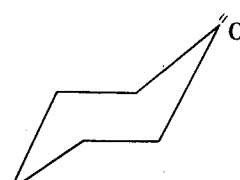
Les valeurs du tableau représentent $k_{cin} \cdot 10^{-4}$, exprimée en $l. mole^{-1} min^{-1}$.

La précision sur ces valeurs est la même que celle sur k_{exp} elle est donc meilleure que 1%.

h_o = Fonction d'acidité obtenue à partir des tables (Voir partie Expérimentale).

TABLEAU III

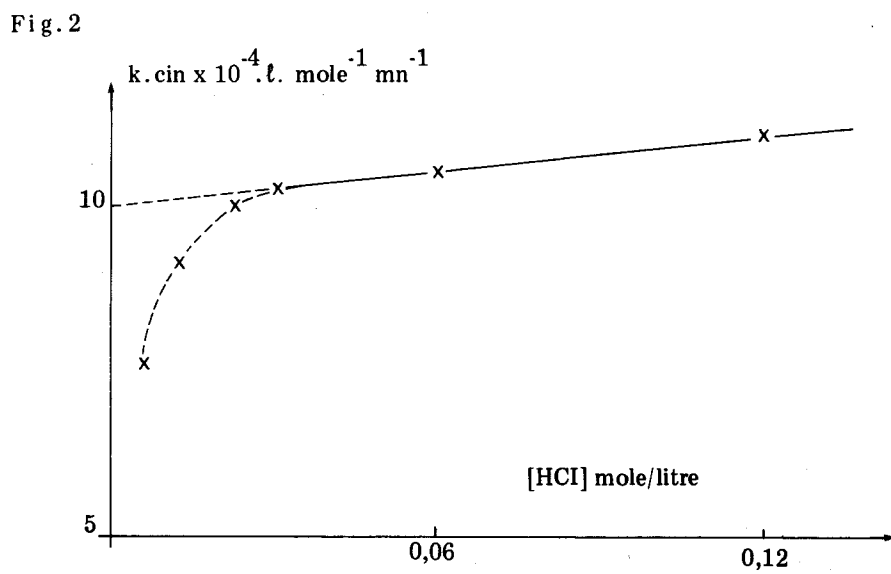
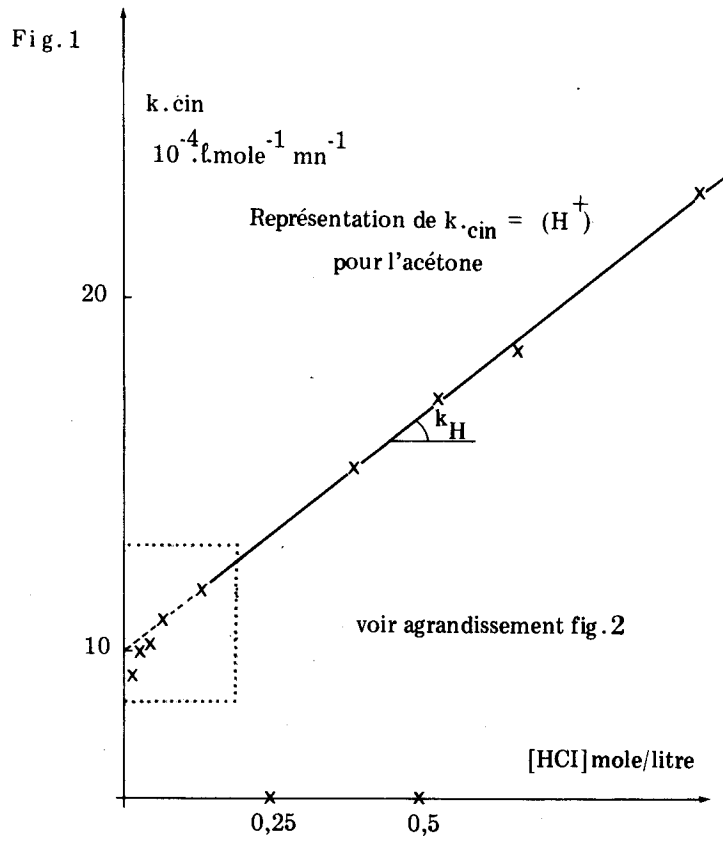
Valeur des constantes de vitesses k_0 et k_H déterminées graphiquement à partir des données expérimentales.

CONSTANTE DE VITESSE	$10^{-4} \cdot k_0$ 1 . mole ⁻¹ . min. ⁻¹	$10^{-4} \cdot k_H$ 1 ² . mole ⁻² . min. ⁻¹
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	10,1	17,1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	2,50	7,20
	54,2	123
$\text{H}_3\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$	0,400	7,50

— k_0 = Constante de vitesse d'addition selon le processus neutre elle est donnée par la valeur de l'ordonnée à l'originale de la droite $k_{\text{cin}} = f(\text{H}^+)$.

— k_H Constante de vitesse d'addition selon le processus acido-catalysé, elle représente la pente de la droite $k_{\text{cin}} = f(\text{H}^+)$.

La précision sur ces déterminations est meilleure que 2%.



Lorsque la concentration en acide chlorhydrique est supérieure à 0,12 mole/litre la fonction $k_{\text{cin}} = f(\text{H}^+)$ est bien linéaire, tandis que pour des valeurs plus faibles apparaît la déviation qui correspond au changement de l'étape limitante.

TABLEAU IV

Valeurs de k_{cin} pour l'acétone en fonction de la concentration en protons du mélange réactionnel.

$[\text{H}^+]$	0,006	0,012	0,024	0,030	0,060	0,120
$k_{\text{exp}} \text{ min.}^{-1}$	0,666	0,384	0,210	0,173	0,0916	0,050
$k_{\text{cin}} 10^{-4}$ $1. \text{mole}^{-1} \text{ min.}^{-1}$	8,00	9,16	10,1	10,4	11,0	12,0

— La force ionique est maintenue constante à 1,7 M par addition de chlorure de sodium.

— La concentration en hydroxylamine est de 0,50 mole/litre.

— Pour une concentration en acide inférieure à 0,12 mole/litre la fonction d'acidité h_0 est confondue avec $[\text{H}^+]$

Au cours de ce travail nous avons voulu vérifier que la vitesse de formation de l'oxime observée à 220 nm. était bien identique à la vitesse de disparition de la cétone que l'on peut observer à 280 nm.

Ceci a été vérifié dans tous les cas ; cependant avec la para-méthoxy-acétophone et la pinacolone la densité optique en fin de réaction à 280 nm. était différente de zéro. Ceci pouvait signifier :

— Soit que la cétone de départ contenait une impureté absorbant à cette longueur d'onde.

— Soit qu'il existait un équilibre et que la densité optique résiduelle était due à la présence de la cétone n'ayant pas réagi.

III-MISE EN EVIDENCE DE L'EQUILIBRE

Il nous a été facile d'établir de la façon suivante que la réaction totale était équilibrée.

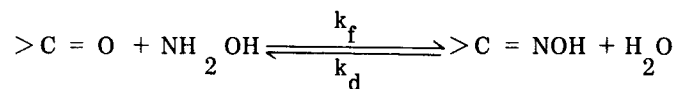
En fin de réaction il suffit d'ajouter dans le mélange réactionnel quelques gouttes d'une solution très concentrée de chlorhydrate d'hydroxylamine on observe alors une nouvelle évolution de la réaction,

- Diminution de la densité optique à 280 nm ;
- Augmentation de la densité optique à 220 nm ;

jusqu'à atteindre une nouvelle valeur correspondant à un nouvel équilibre.

Ces résultats qualitatifs nous ont conduit à examiner ce problème d'une façon plus rigoureuse.

Si la réaction est équilibrée, étant donné que nous travaillons avec un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, la constante expérimentale d'ordre 1 est égale à la somme des constantes de vitesse du premier ordre et du pseudo premier ordre des deux réactions opposées que nous avons représenté schématiquement ci-dessous :



k_f = vitesse de formation de l'oxime ou encore
= vitesse de décomposition du carbonyle

et k_d = vitesse de décomposition de l'oxime

La variation de la concentration en cétone est régie par l'équation différentielle

$$\frac{d[>C=O]}{dt} = -k_f[>C=O] + k_d[\text{oxime}]$$

L'intégration de ce système donne, pour la variation de $[>C=O]$ en fonction du temps, une loi exponentielle (8).

$$[>C=O] = [>C=O]_0 \cdot e^{-k_{\text{exp}} t}$$

dans laquelle k_{exp} est maintenant égale à :

$$k_{\text{exp}} = k_f + k_d \quad (7)$$

Par ailleurs on a toujours :

$$k_f = (k_o + k_H [H^+]) [NH_2OH]_L$$

d'où

$$k_{\text{exp}} = (k_o + k_H [H^+]) [NH_2OH]_L + k_d$$

D'après la définition que nous avons donné de k_{cin} , on en déduit :

$$k_{\text{exp}} = k_{\text{cin}} \frac{K_a}{h_o} [NH_2OH]_T + k_d \quad (8)$$

La constante d'équilibre de la réaction globale de formation de l'oxime est :

$$K = \frac{k_f}{k_d} \quad (9)$$

La relation 8 montre que k_{exp} n'est pas proportionnelle à $[NH_2OH]_T$. Toutefois pour des valeurs élevées de la constante d'équilibre, le terme k_d sera négligeable devant k_f ; k_{exp} sera alors directement proportionnelle à la concentration en hydroxylamine totale.

$$\text{Si} \quad K > 100$$

$$k_d < \frac{k_{\text{exp}}}{100}$$

$$\text{et} \quad k_{\text{exp}} = k_{\text{cin}} \frac{K_a}{h_o} [NH_2OH]_T$$

ce qui est le cas pour l'acétone et la cyclohexanone, mais ne l'est pas pour les deux autres cétones.

Expérimentalement nous avons pu vérifier la validité de cette relation. Des mesures ont été effectuées à pH constant et à des concentrations en $[\text{NH}_2\text{OH}]_T$ variables.

Les valeurs trouvées pour l'acétone et la para-méthoxy-acétophénone sont rassemblées dans le tableau V. Les valeurs de k_{exp} sont portées graphiquement en fonction de $[\text{NH}_2\text{OH}]_T$ pour les deux cétones sur la figure (3) (A et B).

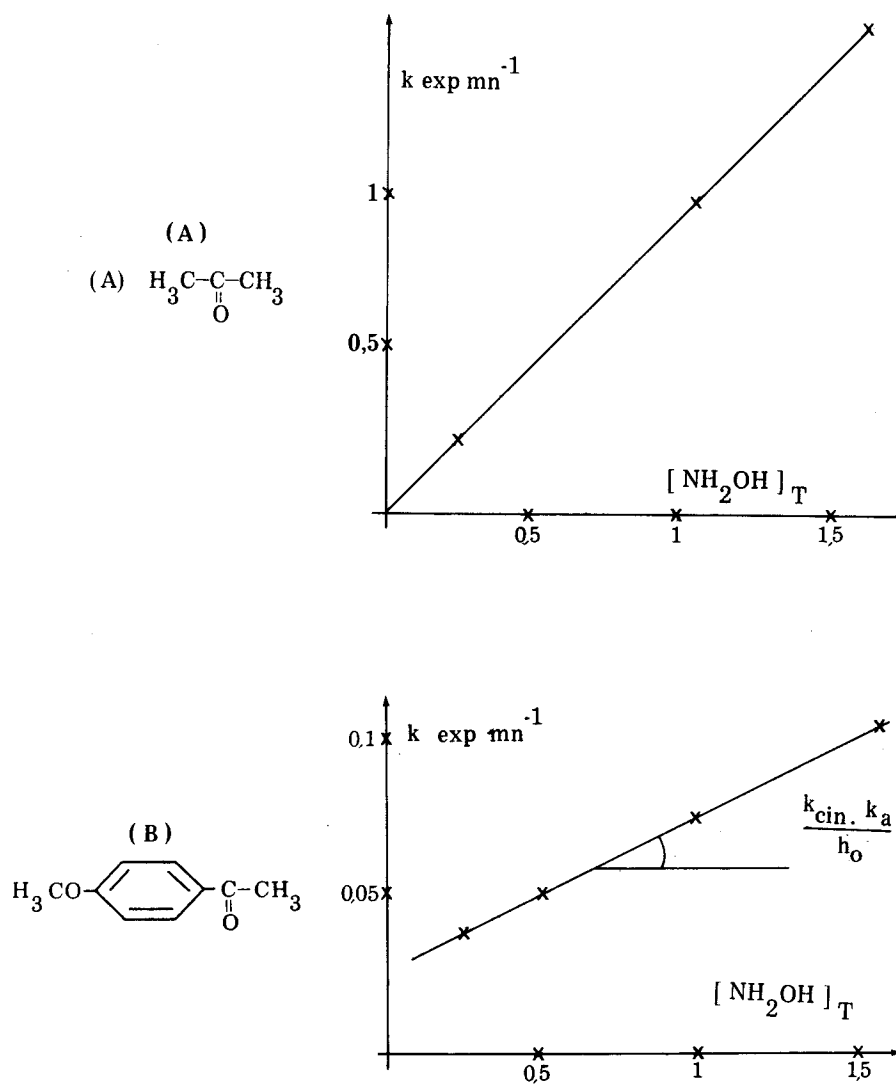
TABLEAU V

Variation de la constante expérimentale de vitesse en fonction de la concentration en hydroxylamine

$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$	ACETONE	PARA-METHOXY-ACETOPHENONE
0,25	0,249	0,0380
0,50	0,500	0,0500
1,00	0,998	0,0750
1,58	1,575	0,1020

- Les cinétiques ont été effectuées dans l'eau à 25°C
- La concentration en acide chlorhydrique est de 0,12 mole/litre
- La force ionique est égale à 1,7 M
- La précision sur la constante expérimentale (en min.^{-1}) est meilleure que 1%.

Figure 3 : Représentation graphique de la variation de la constante expérimentale en fonction de la concentration en hydroxylamine totale.



Pour l'acétone, la droite obtenue passe par l'origine, indiquant une constante de vitesse de décomposition k_d nulle, sinon très faible alors qu'elle n'y passe pas pour la para-méthoxy-acétophénone.

IV- DETERMINATION DES CONSTANTES k_o , k_H et K DANS LE CAS DES REACTIONS EQUILIBREES

a) Cas de la para-méthoxy-acétophénone

D'après la relation (8) la pente de la droite $k_{\text{exp}} = f ([\text{NH}_2\text{OH}]_T)$ est égale à $k_{\text{cin}} \cdot k_a / h_o$; il est donc possible de calculer la valeur de $k_{\text{cin}} = k_o + k_H [\text{H}^+]$ pour la concentration utilisée. L'ordonnée à l'origine nous donne k_d .

Il suffit de répéter la mesure de k_{exp} en fonction de la concentration en hydroxylamine à d'autres concentrations en protons pour avoir k_{cin} en fonction de $[\text{H}^+]$.

C'est ce que nous avons fait pour chaque cétone où nous avons décelé un équilibre.

Nous avons reporté dans le tableau VI toutes les mesures cinétiques qui permettent d'atteindre les grandeurs k_{cin} et k_d et qui conduisent à l'obtention d'une part de la constante d'équilibre et d'autre part à celles des deux valeurs des constantes de vitesse d'addition.

C'est ainsi que pour la para-méthoxy-acétophénone nous avons déterminé à différentes concentrations en acide, la valeur de la constante expérimentale d'addition en fonction de la concentration en hydroxylamine. (Tableau VI) Ceci nous a permis d'atteindre pour chaque concentration (0,12 - 0,24 - 0,48 et 0,72 mole d'acide par litre) la valeur de la constante de vitesse de formation et la valeur de la constante de vitesse de décomposition.

La figure 4 met en évidence les relations linéaires existant entre la constante de vitesse expérimentale exprimée en min^{-1} , et la concentration en hydroxylamine totale aux diverses concentrations en protons (A - B - C - D).

Le rapport de ces deux constantes, qui n'est autre que la constante d'équilibre de la réaction totale, montre que sa valeur, dans le cas de cette cétone est faible $K = 2$ mais surtout que cette constante est indépendante de la concentration en proton dans le mélange réactionnel.

Elle peut être déterminée avec une assez bonne précision.

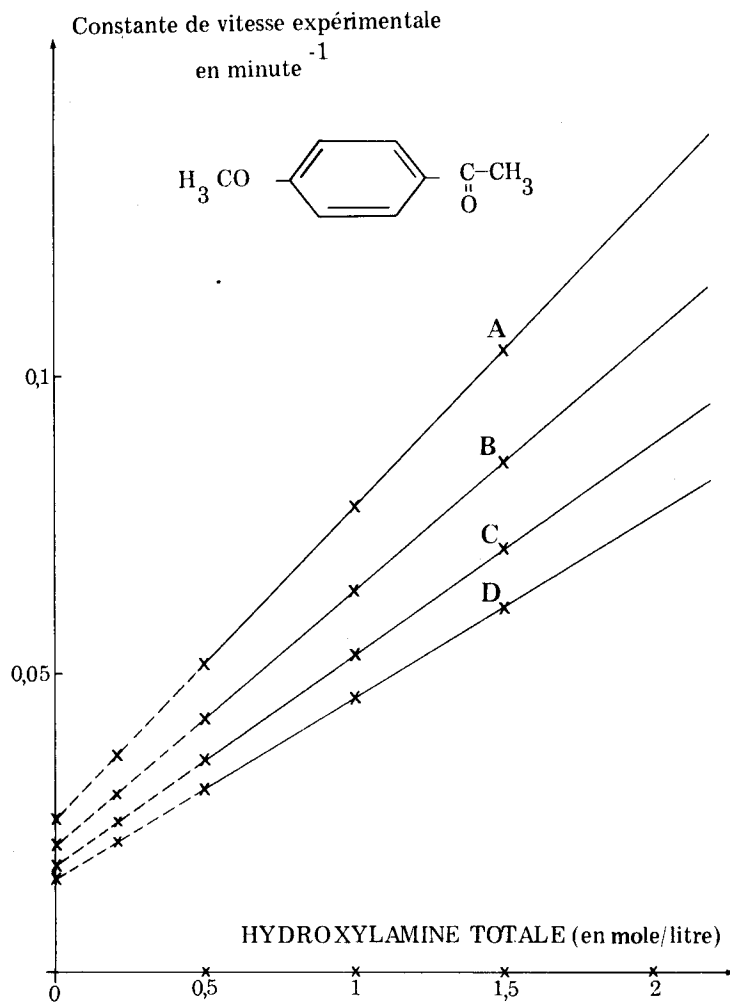
TABLEAU VI

Variation de la constante de vitesse expérimentale en fonction de la concentration en hydroxylamine et en proton pour l'oximation de la para-méthoxy-acétophénone.

	[HC1] mole . l ⁻¹	[NH ₂ OH] _T mole . l ⁻¹	k _{exp} mn ⁻¹	k _f mn ⁻¹ l. mole. ⁻¹	k _d mn ⁻¹	K l. mole ⁻¹
A	0,12	0,25	0,0381	0,0500	0,0251	2,0
	0,12	0,50	0,0500			
	0,12	1,00	0,0753			
	0,12	1,58	0,1020			
B	0,24	0,25	0,0312	0,0427	0,0212	2,02
	0,24	0,50	0,0427			
	0,24	1,00	0,0632			
	0,24	1,46	0,0836			
C	0,48	0,50	0,0341	0,0360	0,0168	2,05
	0,48	1,00	0,0532			
	0,48	1,50	0,0722			
	0,48	2,00	0,0887			
D	0,72	0,25	0,0221	0,0310	0,0147	2,05
	0,72	0,50	0,0320			
	0,72	1,00	0,0463			
	0,72	1,50	0,0618			

La précision sur les constantes de vitesse expérimentale est meilleure que 1%, celle de k_f et k_d est de 2 à 3%, la constante d'équilibre est ramenée à ± 5%.

Fig. 4



A partir des valeurs de k_f données par les pentes des droites A, B, C et D, il est alors possible de déterminer les valeurs des constantes k_o et k_H relatives à cette cétone.

TABLEAU VII

Valeur de la constante de vitesse pour la para-méthoxy-acétophénone en fonction de l'acidité du milieu.

[HC1] mole / litre	0,120	0,240	0,480	0,720
h_o	0,120	0,260	0,580	1,096
k_f min ⁻¹	0,0500	0,0427	0,0360	0,0310
$10^{-4} \cdot k_{cin}$ 1 . mole ⁻¹ min. ⁻¹	0,600	1,11	2,08	3,39

Il suffira de porter k_{cin} en fonction de $[H^+]$ pour obtenir une droite de pente k_H et l'ordonnée à l'origine k_o (figure 5).

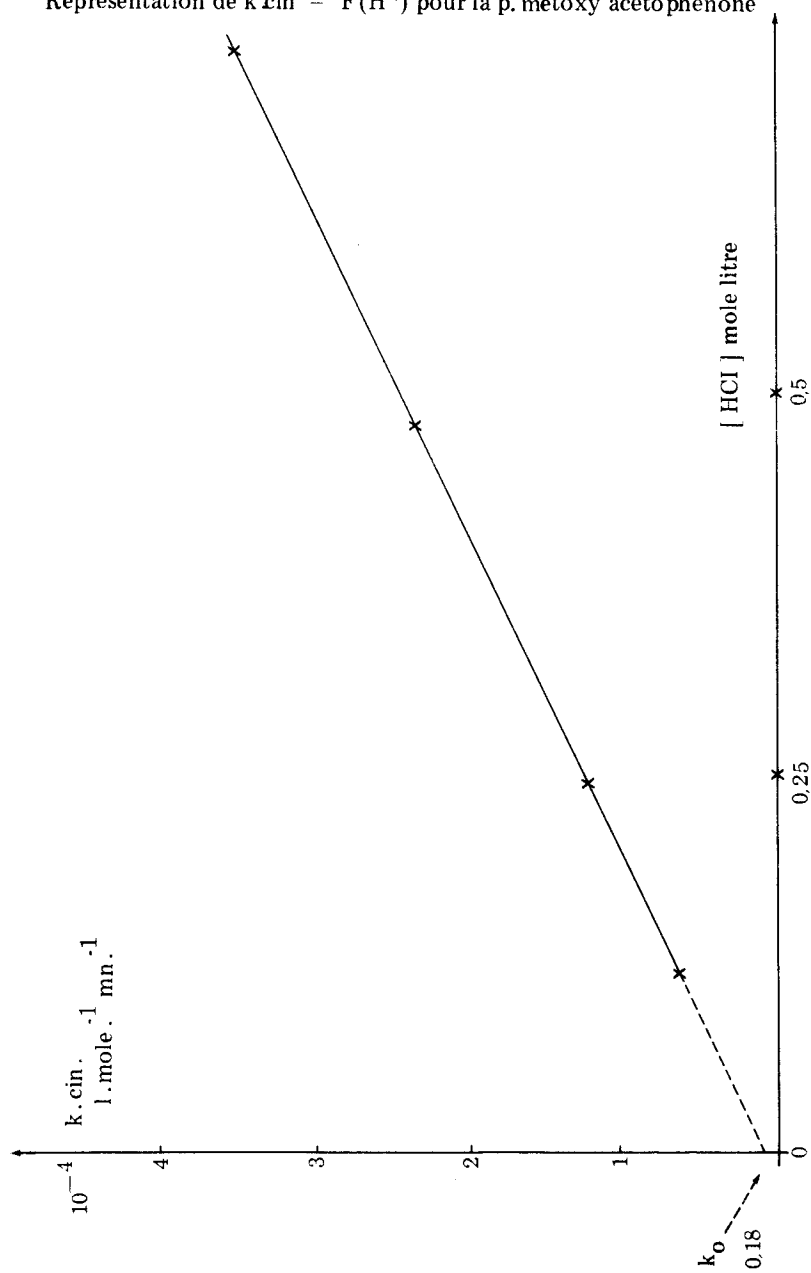
Ce qui permet d'en déduire les valeurs des deux constantes :

$$k_o = 0,18_2 \cdot 10^{+4} \text{ 1 . mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} .$$

$$k_H = 3,80 \cdot 10^{+4} \text{ 1}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} .$$

La comparaison avec nos résultats (Tableau III) obtenus pour la même cétone démontre l'importance de l'erreur commise lorsque l'on néglige la constante d'équilibre. Cette erreur est dans ce cas particulier de près de 100% sur k_H . Elle est loin d'être négligeable !

Fig. 5

Représentation de $k_{cin} = F(H^+)$ pour la p. métoxy acétophénone

b) Cas de la pinacolone

Nous avons voulu vérifier que la para-méthoxy-acétophénone ne constituait pas un cas particulier et avons appliqué le même processus expérimental à la pinacolone.

Pour cette cétone aliphatique, l'équilibre est davantage déplacé vers les produits de la réaction et la valeur de la constante K obtenue est nettement plus élevée que pour la para-méthoxy-acétophénone.

Les constantes de vitesse expérimentales, du pseudo premier ordre obtenues à des concentrations variables en hydroxylamine à différents pH, permettent la détermination des valeurs de la constante de formation k_f . Il est alors possible de calculer k_{cin} donc de déduire les deux constantes d'addition k_o et k_H .

Nous avons réuni dans le tableau 8 les différentes grandeurs expérimentales pour cette cétone qui permettent de tracer les deux droites $k_{exp} = f(NH_2OH)_T$ et $k_{cin} = f(H^+)$: figure 6.

Ce qui conduit aux valeurs suivantes :

— Constante d'addition	: $k_o = 2,12 \cdot 10^{+4} \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
— Constante d'addition acido catalysée :	: $k_H = 6,50 \cdot 10^{+4} \text{ l}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
— Constante d'équilibre	: $K = 10 \cdot \text{mole, l}^{-1}$

Etant donné que la valeur de K est égale à 10, l'erreur commise sur les deux constantes k_o et k_H est ici de l'ordre de 10%.

TABLEAU VIII

Variation de la constante de vitesse expérimentale d'addition en fonction de la concentration en hydroxylamine et en acide.

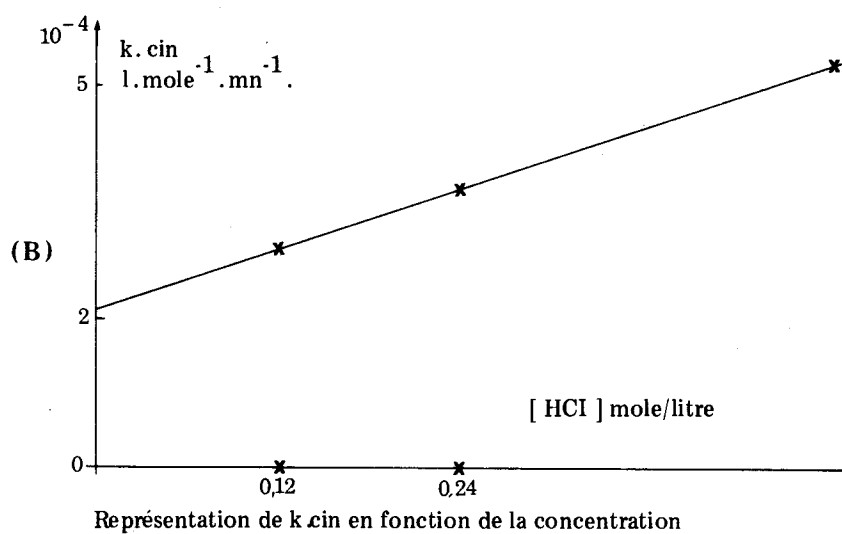
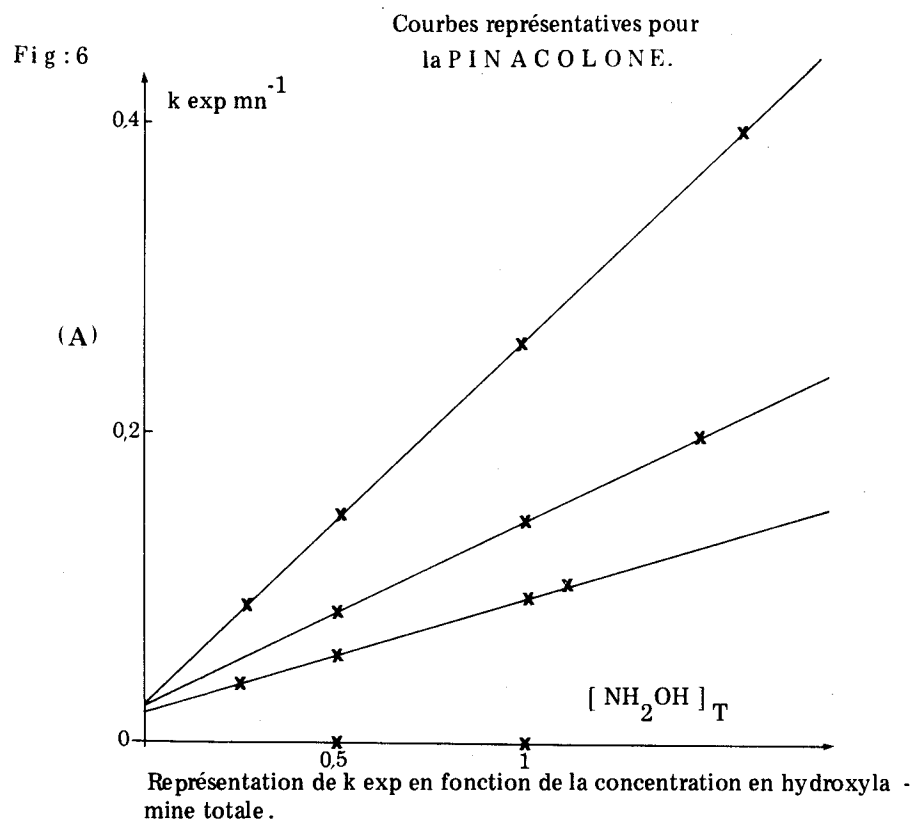
Cas de la Pinacolone

[HC1] mole/l	[NH ₂ OH] mole / litre	k _{exp} min. ⁻¹	k _f min. ⁻¹	10 ⁻⁴ k _{cin} 1.mole ⁻¹ min. ⁻¹
0,12 0,12 0,12 0,12	0,25 0,50 1,00 1,58	0,0837 0,143 0,258 0,394	0,242	2,88
0,24 0,24 0,24 0,24	0,25 0,50 1,00 1,46	0,0442 0,0794 0,143 0,200	0,132	3,44
0,48 0,48 0,48 0,48	0,25 0,50 1,00 1,12	0,0371 0,0490 0,0978 0,1069	0,0902	5,22

Toutes les déterminations ont été effectuées dans l'eau à 25°C.

-La force ionique est maintenue constante à 1,7 mole par du chlorure de sodium.

-La précision sur la constante expérimentale et la constante cinétique est meilleure que 1%, celle de k_f est de 2 à 3%.



CONCLUSION :

Dans cette première partie de notre travail nous avons mis au point, en utilisant quatre cétones type comme substrat -, une méthode expérimentale qui nous permet d'obtenir les deux constantes de vitesse d'addition k_o et k_H .

Lorsque la réaction est équilibrée, ce qui se produit chaque fois que la cétone est très encombrée, il est quand-même possible de calculer graphiquement k_o et k_H et, en outre, la constante d'équilibre de la réaction.

La complexité de la réaction explique pourquoi les données de la littérature sont peu faibles : dans la grande majorité des cas les travaux antérieurs ne tiennent pas compte des deux aspects importants du mécanisme :

- les deux voies possibles d'addition,
- l'existence d'un équilibre dans certains cas.

PARTIE EXPERIMENTALE*I. - OBTENTION DES PRODUITS**A - SYNTHÈSE*

Dans la grande majorité, les cétones que nous avons étudiées sont des produits commerciaux aisés à obtenir. Certaines d'entre elles, plus particulières, ont été préparées par synthèse. Nous ne mentionnerons que celles-ci.

— Bicyclo (2-2-2) Octanone

Cette cétone nous a été fournie par Claude MOREAU, qui l'a préparée selon la technique de H. KRIEGER 9. Elle a été purifiée par cristallisation dans le pentane anhydre.

— Cis décalone - 2

Par hydrogénation sous pression, le α -naphtol conduit au mélange de quatre décalols. La cristallisation dans l'éther de pétrole de la partie solide permet d'isoler l'isomère Cis-Cis (Fusion 105°).

L'oxydation chromique 10 de cet alcool conduit à la cis-décalone-2.

De la même façon, l'oxydation chromique réalisée dans les mêmes conditions permet de passer du tertio-butyl-4 cyclohexanol à la cétone correspondante (Fusion 47° 48°).

*B - PURIFICATION**a) Des cétones*

La plupart des produits ont été distillés sur colonne à bande tournante avec un taux de reflux important. Pour certains d'entre eux cependant, d'autres méthodes ont paru efficaces sinon plus appropriées.

Ainsi la méthyl-benzyl cétone est d'abord transformée en sa combinaison bisulfite. Après hydrolyse en milieu neutre, la cétone récupérée est distillée.

— Certaines acétophénonnes substituées ont été recristallisées.

— La tétraméthyl -3,3,5,5 cyclohexanone, la tertio-butyl-4 cyclohexanone et le norcamphre ont été purifiés par sublimation.

b) De l'Hydroxylamine

Selon les conditions de stockage, le chlorhydrate d'hydroxylamine se décompose en prenant une teinte jaune à odeur forte. Les mêmes constatations ont été faites avec la N-Méthyl hydroxylamine.

L'hydroxylamine est lavé à froid avec l'alcool absolu qui élimine ainsi une grande partie de l'impureté jaune. Il est ensuite recristallisé à chaud toujours dans l'éthanol. Il se présente alors sous la forme de longues aiguilles blanches. Pour éviter une nouvelle décomposition et le préserver de l'humidité, nous le conservons dans un dessiccateur sous vide.

Un critère de pureté, outre son point de fusion ($F = 151^{\circ}\text{C}$) peut s'obtenir par dosage ; soit de son caractère acide global par alcalimétrie en utilisant un indicateur à pK élevé, soit en dosant l'amien elle-même par oxydation à l'aide du brome (11).

*-ETUDE CINETIQUE DE LA FORMATION D'OXIME**A - CONDITIONS EXPERIMENTALES*

Toutes nos mesures ont été effectuées dans l'eau à $25,00 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$. La méthode utilisée est basée sur l'absorption des oximes aux environs de 220 nm.

En U. V. les cétones présentent une bande d'absorption entre 190 et 230 nm avec un coefficient $C = 1500$, nettement plus élevé que celui de la transition $n - \pi^*$ qui se situe vers 280 nm. ($\epsilon = 15$).

Les oximes correspondantes absorbent très fortement ($\epsilon > 20.000$) pour des longueurs d'ondes inférieures à 220 nm (12). Ainsi lors de la réaction d'oximation on observe dans ce domaine de longueur d'onde une augmentation de la densité optique.

Si on opère avec un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine la réaction est du pseudo-premier ordre.

En effet, en milieu acide, la concentration en hydroxylamine est donnée par la relation :

$$[\text{NH}_2\text{OH}]_L = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} [\text{NH}_3^+\text{OH}]$$

En milieu fortement acide $\text{pH} < 1$ on peut considérer que presque toute la base est protonée c'est-à-dire que :

$$[\text{NH}_3^+\text{OH}] \neq [\text{NH}_2\text{OH}]_T$$

Ainsi $\text{pH} = 1$ $[\text{NH}_2\text{OH}]_L = 10^{-5} [\text{NH}_2\text{OH}]_T$

Le fait d'utiliser un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine par rapport à la cétone a deux conséquences :

— La concentration en base libre, bien que faible en milieu acide devant la concentration en cétone, demeure constante : la réaction est ainsi du pseudo-premier ordre.

— il n'est pas nécessaire d'utiliser un tampon. Il suffit de travailler dans une solution d'acide chlorhydrique : le couple $\text{HCl}/\text{NH}_2\text{OH}$ sert ainsi de tampon.

Les mesures ont été effectuées avec un spectrophotomètres U. V. ZEISS PMQ II.

B - PREPARATION D'UNE CINÉTIQUE

La concentration en cétone est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} M. Celle en chlorhydrate d'hydroxylamine est 0,5 molaire pour la majorité des cinétiques, sauf pour les cyclohexanones où elle est de 0,1 M.

On prépare les deux solutions suivantes :



- Solution A :

On pèse la quantité nécessaire de cétone pour préparer 100 ml de solution 10^{-3} à 10^{-4} M environ. Cela dépend en effet de la nature des cétones, leurs oximes n'ont pas toutes le même coefficient d'extinction ϵ d'une part et d'autre part notamment en ce qui concerne la série des acétophénone les cinétiques ne sont pas suivies à 220 nm. La quantité obtenue est dissoute dans de l'eau déminéralisée et distillée.

- Solution B :

Dans un ballon de 100 ml, on introduit 6,949 g de chlorhydrate d'hydroxylamine,

10 cm³ HCl 2,4 N et 12,636 g de chlorure de sodium. Le volume est ajusté par de l'eau ce qui correspond aux concentrations suivantes :

$$[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{T}} = 1 \text{ mole/litre}$$

$$[\text{HCl}] = 0,24 \text{ mole/litre}$$

$$[\text{ClNa}] = 2,16 \text{ moles/litre}$$

la force ionique μ dans ces conditions est égale à 3,4 moles.

Le tableau IX résume toutes les autres conditions de ces expériences.

TABLEAU IX

Conditions opératoires pour l'obtention de la solution B en fonction du pH.

Quantité introduite pour 50 cm ³ de solution solution B	Concentrations effectives après dilution
NH ₂ OH,HC1 = 3,4745 g C1Na = 6,308 g HC1 = 5 cm ³	[NH ₂ OH] _T = 0,5 M [HC1] = 0,12 M μ = 1,7
NH ₂ OH,HC1 = 3,4745 g C1N a = 5,610 g HC1 = 10 cm ³	[NH ₂ OH] _T = 0,5 M [HC1] = 0,24 M μ = 1,7
NH ₂ OH,HC1 = 3,4745 g C1Na = 4,905 g HC1 = 15 cm ³	[NH ₂ OH] _T = 0,5 M [HC1] = 0,36 M μ = 1,7
NH ₂ OH,HC1 = 3,4745 g C1Na = 14,207 g HC1 = 20 cm ³	[NH ₂ OH] _T = 0,5 M [HC1] = 0,48 M μ = 1,7
NH ₂ OH,HC1 = 3,4745 g C1Na = 13,506 g HC1 = 25 cm ³	[NH ₂ OH] _T = 0,5 M [HC1] = 0,60 M μ = 1,7
NH ₂ OH,HC1 = 3,4745 g C1Na = 1,400 g HC1 = 40 cm ³	[NH ₂ OH] _T = 0,5 M [HCl] = 0,96 M μ = 1,7
NH ₂ OH,HC1 = 3,4745 g C1Na = 0 HC1 = 50 cm ³	[NH ₂ OH] _T = 0,5 M [HC1] = 1,2 M μ = 1,7

Mise en œuvre :

Les ballons contenant les solutions A et B sont plongés dans un bain thermostaté à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$.

Lorsque l'équilibre thermique est atteint, on pipette 5 cm^3 de la solution A dans un récipient thermostaté à la même température puis 5 cm^3 de la solution B sont ajoutés et rapidement mélangés.

Une portion de ce mélange est transféré dans la cuve U. V. et après une minute d'attente, on effectue des relevés de la densité optique toutes les 15 secondes ou toutes les 30 secondes. On suit ainsi la réaction jusqu'à 85 à 90% d'avancement.

La température est maintenue constante au cours de la cinétique en utilisant des cuves U. V. à double paroi avec circulation de liquide thermostaté.

La cuve de référence contient la solution B diluée une fois avec de l'eau.

C — DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE

La constante expérimentale de vitesse de la réaction d'oximation a été déterminée pour une concentration fixe en acide chlorhydrique : $[\text{HCl}] = 0,12$ mole/litre et à diverses concentrations en hydroxylamine.

Dans le cas de la p. méthoxy acétophénone nous avons fait varier en outre la concentration en acide.

Le graphe k_{exp} en fonction de $[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{T}}$ permet l'obtention des constantes k_{f} et k_{d} dont le rapport fournit la constante d'équilibre de la réaction.

Le détail des résultats expérimentaux se trouve dans l'Appendice dans la partie réservée aux acétophénones.

D — TABLES DE CONVERSION DES GRANDEURS D'ACIDITE

Les valeurs de H_o pour quelques valeurs de la concentration en acide chlorhydrique dans l'eau à 25° C sont données dans la littérature Tableau X .

TABLEAU X

Valeurs de H_o à 25° C pour des pourcentages en acide chlorhydrique en solution aqueuse.

% de HCl	HCl g/litre	HCl mole/litre	H_o	h_o
0,1	1	0,0274	1,55	0,0282
0,2	2	0,0548	1,23	0,0585
0,3	3	0,0822	1,05	0,0891
0,4	4	0,109	0,94	0,115
0,5	5	0,137		
0,6	6	0,165	0,78	0,166
0,7	7	0,192		
0,8	8	0,219		
0,9	9	0,246		
1	10	0,275	0,52	0,302
1,5	15,1	0,414		
2	20,2	0,553	0,16	0,692
2,5	25,3	0,693		
3	30,4	0,833		
3,5	35,5	0,975		
4	40,7	0,116	0,25	0,780
5	51,0	1,37	0,39	2,398

avec $H_o = - \text{Log} (h_o)$

Le graphe obtenu des données précédentes permet d'atteindre les valeurs de h_o correspondantes à nos concentrations en acide chlorhydrique. Elles sont groupées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

*Valeurs de H_o à 25°C pour les diverses concentrations
en acide de nos expériences.*

HC1	% de HC1	H_o	h_o
0,120	0,44	0,950	0,120
0,240	0,88	0,585	0,260
0,300	1,08	0,482	0,330
0,360	1,30	0,388	0,410
0,480	1,74	0,232	0,580
0,600	2,16	0,125	0,750
0,900	3,26	0,127	1,340
0,960	3,48	0,170	1,480
1,200	4,40	0,303	2,000

TRAITEMENT DES DONNEES CINETIQUES

La réaction étant du pseudo premier ordre, la variation de la densité optique en fonction du temps est de la forme :

$$D = A + B \cdot e^{-kt}$$

k étant la constante de vitesse du pseudo premier ordre, on détermine en général une trentaine de points (d_i, t_i) . On effectue le lissage de la courbe par la méthode des moindres carrés qui donne les meilleures valeurs pour A, B et k. La dernière valeur est la seule utilisée, par contre les deux autres renseignent sur l'évolution de la réaction et pourraient permettre d'en déduire la présence d'un équilibre.

Tous nos calculs ont été contrôlés pour la détermination d'un coefficient de corrélation r (I), ainsi que par l'évaluation du «Student's test» (II). L'application de ces relations au calcul de la constante ρ de HAMMETT sur k_H conduit à $r = 0,99$ et $t > 200$ pour 9 degré de liberté. Ce qui signifie qu'il existe moins d'une chance sur cent pour que cet alignement soit purement aléatoire.

$$(I) \text{ On précise que } r = \frac{\frac{1}{N} \sum XY - \bar{X}\bar{Y}}{\sigma_x \sigma_y}$$

N étant le nombre de couple de valeur X, Y à corréler σ_x et σ_y étant les écarts types.

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{N} \sum X^2 - \bar{X}^2 \text{ et } \sigma_y^2 = \frac{1}{N} \sum Y^2 - \bar{Y}^2$$

plus r est proche de l'unité, meilleure est sa corrélation.

(II) t est la valeur du «Student's t, test» indiqué par J.LAIDLER (13) et permet en fonction du nombre de degré de liberté (N - 2) de savoir si la corrélation trouvée est significative, hautement significative.

Sur l'expression du test t est :

$$t = \frac{r \cdot \sqrt{N-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

Il est évident que plus cette valeur sera grande pour un N - 2 donné, plus la relation sera significative.

La pente et l'ordonnée à l'origine des droites découlent de la méthode des moindres carrés.

Les constantes de vitesse objet de mesures directes données dans ce travail sont des valeurs moyennes obtenues à partir de trois mesures dans le cas le plus favorable.

Tous nos calculs ont été effectués grâce à l'ordinateur IBM 1130 du Laboratoire de Calcul de la Faculté des Sciences de Tananarive.

APPENDICE

Nous reportons ici l'ensemble de nos résultats expérimentaux concernant la réaction d'oximation en milieu acide.

Toutes les déterminations ont été effectuées dans l'eau à $25^{\circ},00 \pm 0,02^{\circ} \text{C}$.

La force ionique a été maintenue constante à 1,7 mole par addition de chlorure de sodium.

Pour chaque cétone, nous avons précisé :

- a) Sa concentration en mole/litre dans les conditions de l'expérience,
- b) La longueur d'onde où la cinétique a été exécutée.

Puis dans un tableau à trois colonnes

1° — La concentration en acide chlorhydrique en mole par litre,

2° — La valeur moyenne de la constante expérimentale ; moyenne de au moins trois déterminations indépendantes, pour chaque concentration en acide.

Cette constante de vitesse est exprimée en minute^{-1} . La précision sur cette valeur est meilleure que 1%.

3° — La concentration en hydroxylamine pour chaque détermination. Elle est en général de 0,5 mole par litre pour les aliphatiques de 0,1 mole/litre pour les cyclaniques et variables pour les cétones lentes.

- SERIE DES ALIPHATIQUES -

CETONE $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 220$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[NH_2OH]_T$
0,120	0,500	0,5
0,240	0,275	0,5
0,360	0,197	0,5
0,480	0,158	0,5
0,600	0,134	0,5
0,960	0,098	0,5

METHYLETHYL CETONE $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 215$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[NH_2OH]_T$
0,120	0,440	0,5
0,240	0,248	0,5
0,300	0,205	0,5
0,480	0,148	0,5
0,600	0,269	1,1
0,960	0,155	0,74

DIETHYL CETONE $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 220$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[NH_2OH]_T$
0,120	0,360	0,5
0,240	0,198	0,5
0,300	0,160	0,5
0,480	0,110	0,5
0,600	0,198	1,1
0,900	0,113	0,80

METHYLETHYL CETONE $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 215$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[NH_2OH]_T$
0,120	0,312	0,5
0,240	0,175	0,5
0,300	0,149	0,5
0,480	0,104	0,5
0,600	0,197	1,1
0,900	0,113	0,8

MEPHYLISOPROPYLKETONE		
C = 5.10 ⁻⁴ M λ = 210 nm.		
HC1	\bar{k}_{exp}	[NH ₂ OH] _T
0,120	0,402	0,5
0,240	0,217	0,5
0,300	0,190	0,5
0,480	0,130	0,5
0,600	0,247	1,1
0,900	0,142	0,8

PINACOLONE		
C = 5.10 ⁻⁴ M. λ = 283 nm.		
HC1	\bar{k}_{exp}	[NH ₂ OH] _T
0,120	0,143	0,5
0,240	0,079	0,5
0,360	0,062 ₁	0,5
0,480	0,049 ₀	0,5
0,600	0,043 ₂	0,5
0,900	0,033 ₁	0,5

MEPHYLISOPROPYLKETONE		
C = 5.10 ⁻⁴ λ = 220 nm.		
HC1	\bar{k}_{exp}	[NH ₂ OH] _T
0,120	0,058	0,5
0,240	0,062	0,5
0,300	0,125	1,4
0,480	0,090	0,5
0,600	0,070	0,5
0,900	0,040	0,5

METHYL BENZYL CETONE		
C = 5.10 ⁻⁴ λ = 240 nm.		
HC1	\bar{k}_{exp}	[NH ₂ OH]
0,120	0,388	0,5
0,240	0,215	0,5
0,300	0,175	0,5
0,480	0,119	0,5
0,600	0,100	0,5
0,900	0,075	0,5

SERIE DES ACETOPHENONES

METHOXY ACETOPHENONE (para)		
C = $5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 235$ nm.		
HC1	\bar{k}_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$
0,120	0,0500	0,5
0,240	0,0427	0,5
0,360	0,0370	0,5
0,480	0,0340	0,5
0,600	0,0325	0,5
0,900	0,0271	0,5

HYDROXY ACETOPHENONE (para)		
C = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 234$ nm.		
HC1	\bar{k}_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$
0,120	0,0468	0,5
0,240	0,0300	0,5
0,300	0,0745	1,4
0,480	0,0574	1,22
0,600	0,0566	1,1
0,900	0,0398	0,8

METHYL ACETOPHENONE (para)		
C = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 224$ nm.		
HC1	\bar{k}_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$
0,120	0,075	0,5
0,240	0,044	0,5
0,300	0,110	1,4
0,480	0,080	1,22
0,600	0,068 ₂	1,1
0,900	0,049 ₁	0,8

ACETOPHENONE		
C = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 215$ nm.		
HC1	\bar{k}_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$
0,120		
0,240	0,059	0,5
0,300	0,149	1,4
0,480	0,113	1,22
0,600	0,096	1,1
0,900		

A FLUOR ACETOPHENONE (para)		
C = $5 \cdot 10^{-5}$ M. $\lambda = 220$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$
0,120	0,088 ₀	0,5
0,240	0,075 ₂	0,5
0,300	0,069 ₁	0,5
0,480	0,062 ₀	0,5
0,600	0,057 ₃	0,5
0,900	0,050 ₂	0,5

CHLORO ACETOPHENONE (para)		
C = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M $\lambda = 223$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$
0,180		
0,240	0,069 ₉	0,5
0,300	0,164	1,4
0,480	0,120	1,22
0,600	0,100	1,1
0,900		

RHOMO ACETOPHENONE (méta)		
C = $5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 275$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$
0,120	0,137	0,5
0,240	0,090	0,5
0,300	0,226	1,4
0,480	0,158	1,22
0,600	0,135	1,1
0,900	0,096	0,74

NITRO ACETOPHENONE (para)		
C = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 300$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$
0,120		
0,240	0,120	0,5
0,300	0,305	1,4
0,480	0,235	1,22
0,600	0,192	1,1
0,900		

NITRO ACETOPHENONE (métel)		
C = $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 320$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_T$
0,120	0,123	0,5
0,240	0,087	0,5
0,300	0,224	1,4
0,480	0,175	1,22
0,600	0,140	1,1
0,960	0,096	0,74

**DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE
POUR LES ACETOPHENONES**

- Constantes de vitesse déterminées dans l'eau à 25°C.
- [HCl] = 0,12 mole/litre en fonction de la concentration.
- ' = en hydroxylamine:
- u = 1% mole/litre
- La précision sur les valeurs mesurés est meilleure que 1%.

PRODUITS	NH ₂ OH mole/litre	k _{exp} min. ⁻¹	K
p. hydroxy acétophénone	0,500	0,046 ₂	1,6
	1,100	0,069 ₃	
	1,50	0,088 ₃	
	2,00	0,109	
p. méthoxy acétophénone	0,50	0,050	2
	1,00	0,75 ₁	
	1,50	0,100	
	2,00	0,125	
p. méthyl acétophénone	0,50	0,0750	4,2
	1,00	0,125	
	1,50	0,176	
	2,00	0,224	
p. fluoro acétophénone	0,50	0,082	6,7
	1,00	0,144	
	1,50	0,207	
	2,00	0,269	

PRODUITS	$[\text{NH}_2\text{OH}]$ mole/litre	k_{exp} min.^{-1}	K
Acétophénone	0,102	0,097	7
	1,00	0,173	
	1,50	0,248	
	2,00	0,319	
p. Chloro acétophénone	0,50	0,110	8
	1,00	0,201	
	1,50	0,289	
	2,00	0,382	
m. Bromo acétophénone	0,50	0,137	12,5
	1,00	0,254	
	1,50	0,373	
	2,00	0,491	
m. Nitro acétophénone	0,50	0,123	24
	1,00	0,237	
	1,50	0,353	
	2,00	0,467	
p. Nitro acétophénone	0,50	0,203	35
	1,00	0,396	
	1,50	0,593	
	2,00	0,790	

- SERIE DES CETONES CYCLANIQUES -

CYCLOHEXANONE $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 215$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{T}}$
0,120	0,593	0,1
0,240	0,314	0,1
0,300	0,288	0,1
0,480	0,202	0,1
0,600	0,170	0,1
0,900	0,134	0,1

METHYL - 2 CYCLOHEXANONE $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 215$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{T}}$
0,120	0,430	0,1
0,240	0,249	0,1
0,300	0,210	0,1
0,480	0,151	0,1
0,600	0,134	0,1
0,900	0,111	0,1

METHYL - 3 CYCLOHEXANONE $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 215$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{T}}$
0,120	0,480	0,1
0,240	0,281	0,1
0,300	0,228	0,1
0,480	0,177	0,1
0,600	0,151	0,1
0,900	0,125	0,1

METHYL - 4 CYCLOHEXANONE $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M. $\lambda = 215$ nm.		
HC1	k_{exp}	$[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{T}}$
0,120	0,663	0,1
0,240	0,361	0,1
0,300	0,303	0,1
0,480	0,202	0,1
0,600	0,190	0,1
0,900	0,136	0,1

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. P. JENCKS. J. amer. chem. Soc., 1959, 81 475.
- (2) A. NATTAGHE et A. PETITJEAN. Ann. Université de Madagascar, 1969, 6, 71.
- (3) A. NATAT et A. PETITJEAN. Ann. Université de Madagascar, 1970, 7.
- (4) Référence générales concernant le mécanisme de la réaction d'oximation:
a) - W. P. JENCKS : «Mechanism and Catalysis of simple carbonyl¹ group réaction» dans «Progress in Physical Organic Chemistry» Vol. 2 Edité par S. G COHEN,
A. STREITWIESER et R. W. TAFT - Intersciences Publishers, New-York, 1964, 63.
- (5) T. C. BISSOT, R. W. PARRY et D. H., J. amer chem. Soc., 1957, 79, 796.
- (6) E. M. ARNETT, G. W. MACH, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 1177.
- (7) F. COUSSEMANT, M. HELLIN, B. TORK «Les fonctions d'acidité et leur utilisation en catalyse acido-basique» Gordon et Breack Sciences Publishers NEW-YORK 1969.
- (8) G. PANNETIER, P. SOUCHAY «Chimie Générale - Cinétique chimique » MASSON et Cie Editeur, 1964, 144.
- (9) H. KRIEGER, Sirom. Kemistihcti, 1962, 35 B, 180.
- (10) H. C. BRONWN, C. P. GARG, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2952.
- (11) G. CHARLOT, Les méthodes de la chimie Analytique Masson éditeurs 1961, 616.
- (12) C. N. R. RAO. Ultra violet and Visible Spectroscopie Chemical Applications BUTTERWORTH, LONDON, 1961, 30.
- (13) K. J. LAIDLER «Practical organic Chemistry» Longmas 3^o édition 1961.