

DETERMINATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'ACTIVATION DE LA REACTION D'ADDITION DU MER- CAPTO-2 ETHANOL DANS L'EAU-ETHANOL 50-50.

par L. FOURNIER (Centre Universitaire Régional de Tuléar – B.P. 185 , Tuléar)

et

J.P. ROQUE (Etablissement d'Enseignement Supérieur Polytechnique de
Tananarive – B.P. 1500, Tananarive).

INTRODUCTION

La détermination des grandeurs thermodynamiques d'activation de la réaction d'addition du mercapto-2-éthanol sur la cyclohexanone dans l'eau-éthanol 50-50 nous conduit à tracer le diagramme des variations de l'énergie libre ΔG en fonction de son évolution.

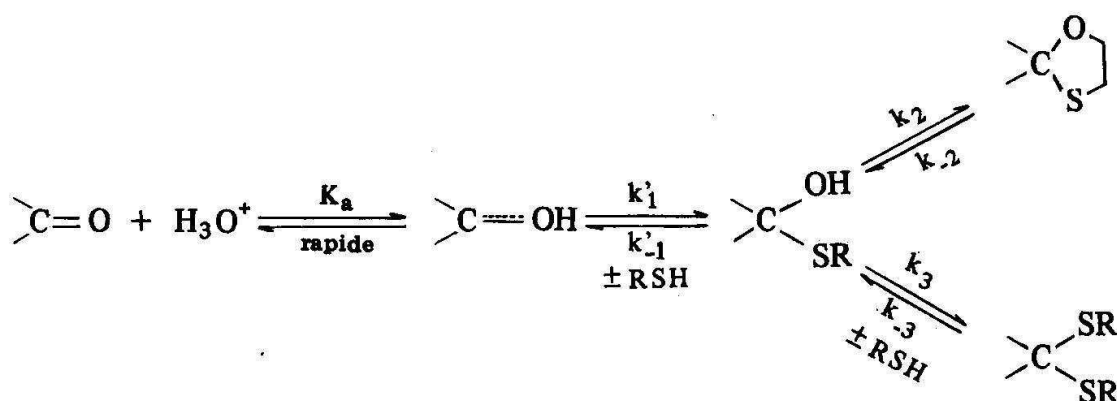
Elle permet de confirmer la « contrainte » de l'état de transition conduisant au monothiohémiacétal, la stabilité de l'oxathiolanne et du dithioacétal et l'absence de rééquilibrage de ces produits.

ABSTRACT

The thermodynamic activation parameters for the addition reaction of 2-mercaptoethanol to cyclohexanone have been determined in 50 % aqueous ethanol.

The energetic diagram confirms the congestion of the transition state of the monothiohemiacetal formation, the stabilities of the oxathiolanne and the dithioacetal, and the lack of reequilibration of these products.

Nous avons montré dans de précédents mémoires [1 à 5] que la réaction d'addition du mercapto-2 éthanol ne se limitait pas à la formation du monothiohémiacétal mais se poursuivait par deux étapes parallèles comportant l'une, une cyclisation et la formation de l'oxathiolanne, l'autre, l'addition d'une deuxième molécule de thiol et la formation de dithioacétal, comme l'indique le schéma réactionnel suivant :



Dans l'eau-éthanol 50-50, les étapes conduisant à la formation du monothiohémiacétal, de l'oxathiolanne, du dithioacétal, interviennent toutes pour fixer la vitesse globale de la réaction mais il est cependant possible de déterminer la constante de vitesse d'addition du thiol sur la cétone, k_1 .

La formation du monothiohémiacétal se produit au cours de deux étapes comprenant la protonation de la cétone, puis l'addition d'une molécule de thiol sur l'acide conjugué de la cétone

$$(k_1 = \frac{k'_1}{K_a} \text{ avec } K_a : \text{ constante d'acidité de l'acide conjugué de la cétone}).$$

Il nous a donc paru intéressant de déterminer les valeurs de l'énergie libre, de l'entropie d'activation de l'étape de formation du monothiohémiacétal afin de tracer un diagramme représentant la variation de ΔG en fonction de son évolution. A cet effet, nous avons effectué des mesures à trois températures dont les données figurent dans le tableau I.

Tableau I

Influence de la température sur la constante de vitesse d'addition du mercapto-2-éthanol sur la cyclohexanone (0,04 M) H₂O – EtOH 50-50, [HCl] = 1M

t° C	T° K	$\frac{1}{T}$	$10^3 k_1$ mole ⁻² l ² s ⁻¹	log k ₁
20°,0	293	0,00341	4,62	-2,335
27°,0	300	0,00333	6,55	-2,187
37°,0	310	0,00323	9,90	-2,004

Ces résultats nous ont servi à déterminer l'énergie d'activation E_A de l'étape conduisant au monothiohémiacétal, selon l'équation d'Arrhénius

$$\log k_1 = \text{Cte} - \frac{E_A}{RT}$$

Nous l'avons trouvée égale à 8,3 kcal/mole. De cette valeur nous déduisons ΔH^\ddagger , à la température choisie, par la relation $\Delta H^\ddagger = E_A - RT$

Le calcul de l'énergie libre d'activation ΔG^\ddagger se fait en utilisant k₁ dans la relation ΔG^\ddagger :

$$RT \log \left(\frac{k}{h} \cdot \frac{T}{k_1} \right)$$

où k et h sont respectivement la constante de Boltzmann et la constante de Planck.

L'entropie d'activation s'obtient aisément par la relation

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger}{T}$$

Nous avons récapitulé les grandeurs thermodynamiques d'activation de la réaction dans le tableau II.

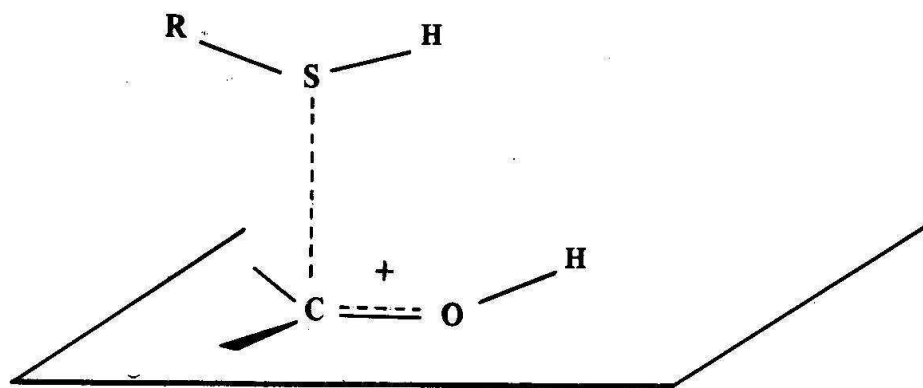
Tableau II

Influence de la température sur les grandeurs thermodynamiques d'activation de la réaction d'addition du mercapto-2-éthanol sur la cyclohexanone,

$\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH} \text{ 50-50, } [\text{HCl}] = 1\text{M}$

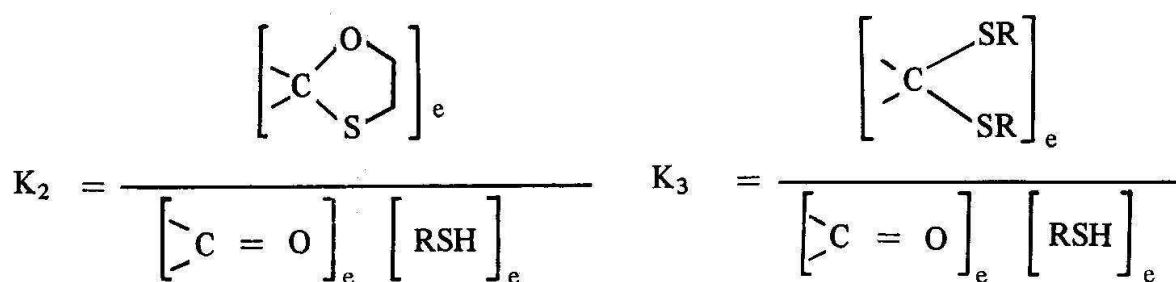
$t^\circ \text{C}$	$T^\circ \text{K}$	$10^3 k_1$ $\text{mole}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	ΔH^\ddagger kcal/mole	ΔG^\ddagger kcal/mole	ΔS^\ddagger u.e.
20,0°	293	4,62	7,71	20,30	-43
27,0°	300	6,55	7,70	20,60	-43
37,0°	310	9,90	7,68	21,05	-43

Il ressort de ce tableau que l'entropie d'activation de la réaction est fortement négative, ce qui signifie que l'état de transition où se trouvent les molécules de cétone, de thiol ainsi que le proton, est plus « contraint » que l'état initial, ce qu'illustre le schéma ci-après :



Les conséquences découlant de cette étude nous permettent de tracer un diagramme énergétique en fonction de l'évolution de la réaction d'une façon assez précise (figure 1)

L'établissement de ce diagramme nécessite le calcul des constantes d'équilibre de l'oxathiolanne K_2 et du dithioacétal K_3 . Nous avons :



Connaissant les concentrations initiales de cétone et de thiol ainsi que le coefficient d'extinction moléculaire de la cyclohexanone et la valeur de la densité optique à l'équilibre, il est possible de calculer K_2 et K_3 , le pourcentage des produits formés étant donné. Ainsi :

$$\text{pour } [\text{RSH}]_0 = 1,5 \text{ M, } [>\text{C} = \text{O}]_0 = 0,04 \text{ M}$$

$$D_e = 0,025, 57 \% \text{ d'oxathiolanne}$$

$$\epsilon = 20 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}, \text{ on trouve que } K_2 = 12,09 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$$

$$K_3 = 6,24 \text{ mole}^{-2} \cdot \text{l}^2$$

Ceci nous permet de déduire immédiatement $(\Delta G_0)_2 = -1,49 \text{ kcal/mole}$
 $(\Delta G_0)_3 = -1,09 \text{ kcal/mole}$.

De plus, nous savons que $\frac{k_2}{k_3} = 2$

d'où $\Delta(\Delta G^\ddagger) = 0,42 \text{ kcal}$

Enfin, la valeur de $\frac{k_{-1}}{k_3}$ trouvée égale à $0,59 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ [6] pour ce solvant

reflète la plus grande aptitude de l'intermédiaire réactionnel à évoluer vers les produits qu'à revenir vers l'état initial et nous permet d'évaluer la hauteur relative des états de transition conduisant au monothiohémiacétal et au dithioacétal*.

* La constante d'acidité de l'acide conjugué de la cyclohexanone $\text{p}K_a = 7,1$ [7], nous a permis d'évaluer ΔG entre la cétone et son acide conjugué.

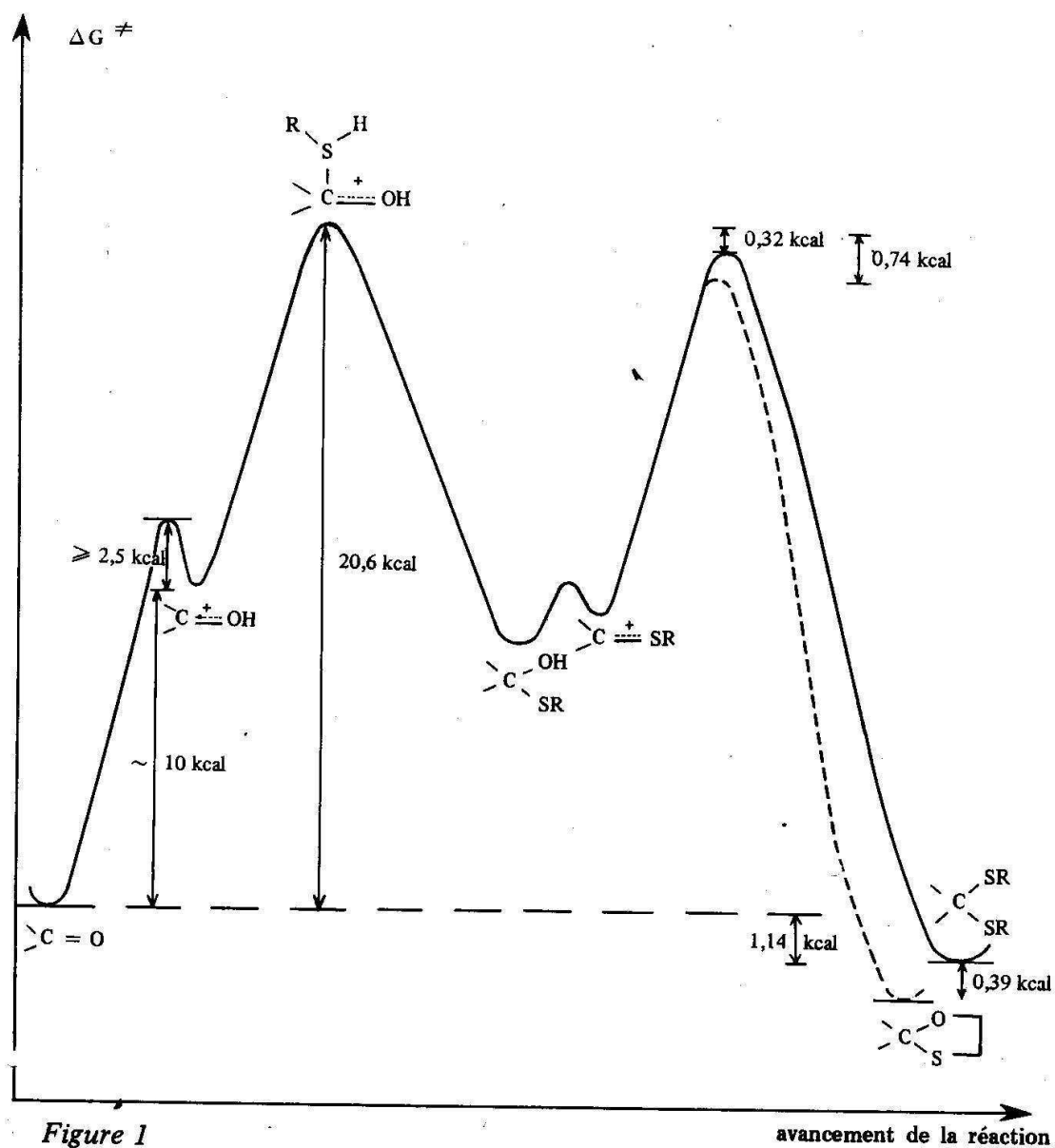


Diagramme énergétique de la réaction d'addition du mercapto-2-éthanol sur la cyclohexanone, eau-éthanol 50-50*.

* Nous n'avons pas représenté sur le diagramme les formes protonées du monothiohémiacétal et des produits de la réaction, par souci de clarté et par manque d'informations sur leurs stabilités respectives.

Nous remarquons sur ce diagramme que l'oxathiolanne et le dithioacétal produits de la réaction, sont plus stables que la cyclohexanone**. En outre, la différence entre les énergies d'activation est à peu près égale à la différence d'énergie libre des produits. Tout se passe donc comme si la réaction était cinétiquement contrôlée, [6] ce qui est en accord avec le fait que le pourcentage des produits formés n'évolue pas avec le temps, marquant ainsi l'absence de rééquilibrage entre l'oxathiolanne et le dithioacétal.

Nous voyons donc que la détermination des grandeurs thermodynamiques d'activation nous a permis de tracer le diagramme représentant les variations d'énergie libre au cours de la réaction et de confirmer un certain nombre de résultats comme la stabilité des produits de la réaction, l'absence de rééquilibrage de ces produits, la « contrainte » de l'état de transition conduisant à la formation du monothiohémiacétal.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les mesures cinétiques ont été effectuées par spectrophotométrie U.V. dans l'eau-éthanol 50-50, la force ionique étant maintenue égale à 1. La loi cinétique et la méthode de détermination de la constante de vitesse d'addition du thiol sur la cétone ont été établies dans de précédents articles. [1 à 5]

L'obtention et la séparation des produits ont déjà été longuement décrits par ailleurs. [6]

Nous reportons ci-après l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs à cette étude.

Nous signalons que chaque groupe de valeurs

$$k, D_0, (D_0 - D_e)$$

résulte d'une cinétique.

* * *

** L'instabilité du monothiohémiacétal, vérifiée par le fait qu'il n'a pas été détecté au cours d'une cinétique suivie par chromatographie en phase gazeuse, la proximité de l'état de transition de la première étape de l'acide conjugué, nous ont conduits à évaluer approximativement la variation d'énergie libre à environ 5 kcal/mole.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FOURNIER L., NATAT A., LAMATY G., ROQUE J.P.— Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, *91*, (1972), 1015
- [2] FOURNIER L., NATAT A., LAMATY G., ROQUE J.P.— Tetrahedron, *31*, (1975), 809
- [3] FOURNIER L., NATAT A., LAMATY G., ROQUE J.P.— Tetrahedron, *31*, (1975), 1025
- [4] FOURNIER L., NATAT A., LAMATY G., ROQUE J.P.— Tetrahedron, *31*, (1975), 1031
- [5] FOURNIER L., NATAT A., LAMATY G., ROQUE J.P.— Tetrahedron sous presse
- [6] FOURNIER L., Thèse de Doctorat ès-sciences, Montpellier (1974)
- [7] GULBERTSON G., PETIT R., J. Am. Chem. Soc. *85*, (1963), 741.

H₂O – Et OH 50-50 [HCl] = 1M 27,0°C

[RSH] ₀	k	D ₀	D ₀ -D _e	k	D ₀	D ₀ -D _e	k	D ₀	D ₀ -D _e
0,25	9,23	0,770	0,637	8,91	0,772	0,643	8,94	0,770	0,639
0,50	18,82	0,763	0,704	18,81	0,770	0,709	19,46	0,772	0,704
0,75	30,86	0,776	0,739	31,03	0,794	0,751	31,14	0,774	0,732
1,00	42,18	0,782	0,763	42,20	0,793	0,771	43,18	0,797	0,768
1,25	56,23	0,805	0,784	55,36	0,808	0,785	55,36	0,801	0,784
	54,38	0,795	0,779						
1,50	73,44	0,807	0,785	74,14	0,809	0,779	72,97	0,799	0,774
1,75	86,97	0,797	0,776	88,45	0,809	0,792	86,24	0,795	0,782
2,00	103,95	0,772	0,759	103,42	0,790	0,776	103,19	0,778	0,764
2,25	120,77	0,818	0,794	113,47	0,812	0,803	126,04	0,811	0,778
	120,00	0,852	0,833	122,83	0,885	0,863			

H₂O – Et OH 50-50 [HCl] = 1M 20,0°C

[RSH] ₀	k	D ₀	D ₀ -D _e	k	D ₀	D ₀ -D _e	k	D ₀	D ₀ -D _e
1,00	32,94	0,720	0,692	32,61	0,721	0,693	32,79	0,726	0,694
	33,19	0,727	0,691						
1,50	53,22	0,727	0,701	52,73	0,710	0,703	52,78	0,719	0,705
2,00	72,84	0,711	0,711	73,89	0,726	0,725	73,76	0,721	0,717
2,50	98,18	0,723	0,723	97,13	0,718	0,718	98,93	0,733	0,733

H₂O – Et OH 50-50 [HCl] = 0,50 M [NaCl] = 0,50 M 37,0°C

[RSH] ₀	k	D ₀	D ₀ -D _e	k	D ₀	D ₀ -D _e	k	D ₀	D ₀ -D _e
1,00	32,33	0,758	0,728	32,44	0,774	0,741	33,04	0,776	0,728
1,50	52,45	0,776	0,756	54,34	0,776	0,732	55,18	0,790	0,737
2,00	76,05	0,776	0,761	74,18	0,786	0,769	78,22	0,789	0,763
2,50	104,7	0,788	0,768	104,0	0,784	0,766	100,2	0,772	0,761