

MESURE DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE DE LA RÉACTION D'ADDITION DE L'HYDROXYLAMINE SUR QUELQUES CÉTONES

PAR

A. NATAT et A. PETITJEAN

(Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences Tananarive)

RÉSUMÉ

Les constantes d'équilibre de la réaction d'addition de l'hydroxylamine sur quelques cétones cycliques ont été déterminées par spectrophotométrie à 2 800 Å dans un mélange eau-alcool (50/50). La force ionique est égale à 1 et le pH à 8,5. Ces constantes d'équilibre ont été utilisées avec succès dans la détermination des constantes cinétiques de la réaction d'oximation.

ABSTRACT

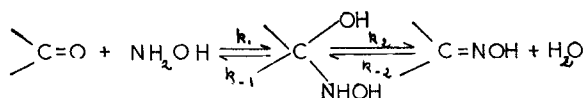
Equilibrium constants of the reaction involving Hydroxylamine and some cyclic ketones were determined by spectroscopy in a near ultra violet. Solvant is water-alcohol (50/50) ionic strength is maintained at one by Sodium hydrochloride at pH 8,5. These constants have been used with success in the determination of kinetics constants of the reaction.

★

Si la réaction d'oximation est étudiée et connue depuis très longtemps (3, 4, 5, 6) son aspect cinétique n'a été abordé seulement il y a une dizaine d'années. Tous les résultats obtenus ont pour point de départ, le mécanisme proposé par JENCKS.

Nous ne discuterons pas la validité du mécanisme de JENCKS (1) ; celui-ci ayant été vérifié par d'autres auteurs (2). Signalons que les résultats expérimentaux qui découlent de l'adoption de ce mécanisme apportent un argument supplémentaire en faveur de celui-ci.

FIGURE 1



Selon ce mécanisme, l'addition de l'hydroxylamine sur une cétone s'effectue en deux étapes successives et distinctes dont suivant le pH : l'une ou l'autre forme respectivement l'étape limitante de la réaction.

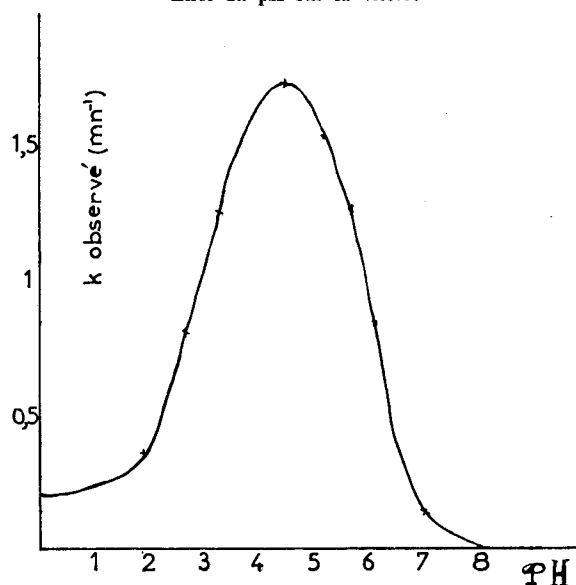
En milieu acide, l'addition de l'hydroxylamine sur le carbonyle est une réaction lente et mesurable. Par contre, la disparition du composé intermédiaire ainsi formé (Carbinolamine) est instantanée, autrement dit, la vitesse totale de la réaction est égale à la vitesse de disparition du carbonyle.

Si l'on examine la première étape de cette réaction on peut en déduire que la constante de vitesse expérimentale sera proportionnelle à la constante de vitesse réelle et sera significative de la facilité de la réaction. Par contre, la constante d'équilibre K_1 liant les produits de départ au produit intermédiaire sera ici inaccessible par suite de l'évolution constante de la réaction d'oximation.

En milieu basique, le mécanisme est inversé. L'addition de l'hydroxylamine est une réaction très rapide qui se produit brutalement et l'on constate une disparition importante de la cétone. Disparition d'autant plus grande que la carbinolamine formée est stable.

FIGURE 2

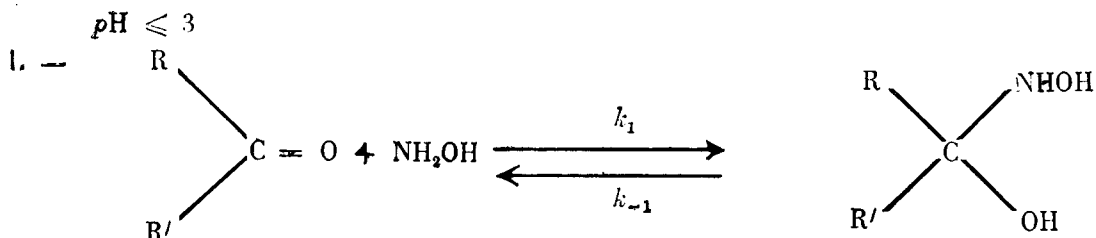
Effet du pH sur la vitesse



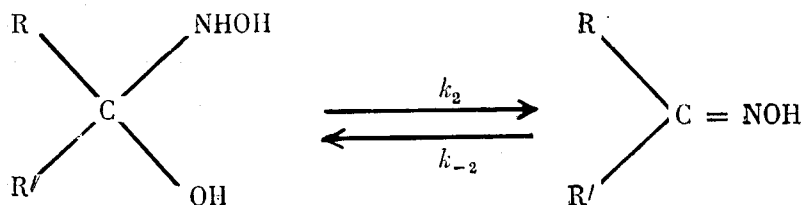
Toutefois, la deuxième étape de la réaction ne s'en poursuit pas moins pour autant, et l'on constate une disparition totale de la cétone dû à un déplacement de l'équilibre au fur et à mesure de l'évolution de la réaction vers la formation d'oxime; la deuxième étape sera l'étape limitante.

RELATION ENTRE k_1 , k_2 et K_1

Suivant la concentration en ion H^+ on pourra étudier deux types distincts de réaction.



Transformation de la cétone en produit intermédiaire. Cette réaction est suivie immédiatement de la seconde étape.



L'étude peut être menée par spectroscopie ultraviolette à deux longueurs d'ondes :

Soit 2 800 Å qui permet de suivre la disparition du carbonyle :

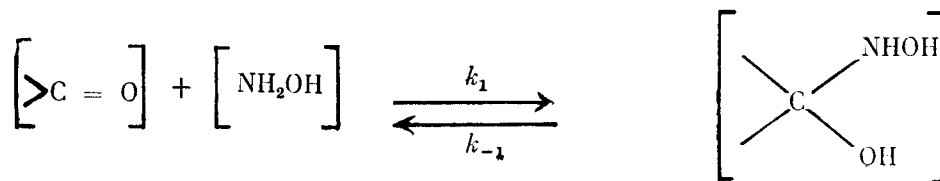
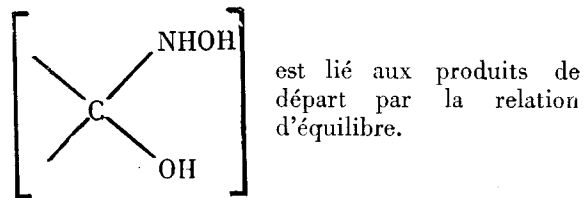
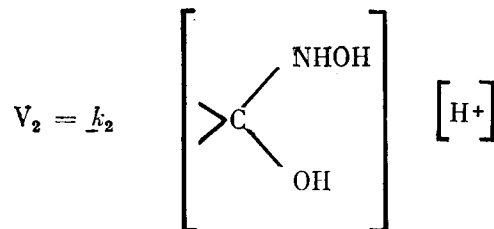
Soit 2 450 Å ou les valeurs encore plus basses qui reflètent l'apparition de l'oxime.

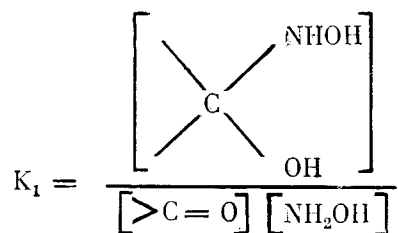
2. $pH \geq 7$

La première réaction est immédiate et il y a formation d'une quantité plus ou moins importante du produit intermédiaire. Pour des concentrations en ion H^+ inférieure à 10^{-7} , deux grandeurs peuvent être atteintes :

a. — Nous plaçant à 2 400 Å, nous pouvons suivre l'apparition de l'oxime. Cette vitesse d'apparition n'est pas significative par elle-même. En supposant que $k_{-2} \ll k_2$, il convient de l'exprimer

en fonction des concentrations des produits initiaux. En effet, dans la relation :





on en déduit :

$$V_2 = k_2 K [>\text{C}=\text{O}] [\text{NH}_2\text{OH}] [\text{H}^+]$$

$$k_2 = \frac{V_2}{[>\text{C}=\text{O}] [\text{NH}_2\text{OH}] [\text{H}^+]}$$

Pour un pH donné, la réaction est du premier ordre par rapport à la cétone. Une variation de la concentration en NH_2OH provoque une variation de la vitesse.

b. — La deuxième grandeur est la constante d'équilibre K_1 . A 2 800 Å la densité optique subit une chute instantanée suivie d'une décroissance lente. Ceci s'explique par le fait qu'un produit intermédiaire se forme puis disparaît progressivement au profit de l'oxime. Ce déplacement de la réaction vers la droite modifie à tout moment la concentration de cétone restante. Si cette deuxième étape n'existait pas, la constante K_1 serait aisément atteinte.

Nous avons pu vérifier que le profil général de vitesse proposé par LAPWORTH (7) était vérifié dans la réaction d'oximation. La deuxième étape, catalysée par les ions H^+ sera d'autant plus lente que le pH du mélange réactionnel sera élevé. Ainsi en ralentissant la vitesse de cette étape, nous pouvons mesurer avec plus de précision la quantité de cétone restante.

MISE EN ÉQUATION DE LA CONSTANTE K_1

Cette grandeur est définie par la relation suivante :

$$K_1 = \frac{[\text{Carbinolamine}]}{[>\text{C}=\text{O}] [\text{NH}_2\text{OH}]}$$

La quantité de produit formé est égale à la quantité de cétone disparue ainsi qu'à la variation de concentration en hydroxylamine.

Nous avons supposé que le produit intermédiaire ne mettant en jeu que des liaisons σ n'absorbe pas dans le domaine de l'ultra-violet où nous travaillons, c'est-à-dire, que son coefficient d'extinction ϵ est

voisin de zéro. Nous avons pu vérifier qu'il en était de même pour l'hydroxylamine.

Au temps zéro

$$\text{concentration en cétone} = \frac{d_o}{\epsilon l}$$

$$\text{concentration en hydroxylamine} = C_o$$

A l'équilibre :

concentration en cétone = $\frac{d_e}{\epsilon l}$, d_e = densité optique à l'équilibre.

$$\text{Concentration en produit formé} = \frac{d_o}{\epsilon l} - \frac{d_e}{\epsilon l}$$

concentration en hydroxylamine

$$C_o - \left(\frac{d_o}{\epsilon l} - \frac{d_e}{\epsilon l} \right)$$

la relation devient

$$K_1 = \frac{\frac{d_o}{\epsilon l} - \frac{d_e}{\epsilon l}}{\frac{d_e}{\epsilon l} \left[C_o - \left(\frac{d_o}{\epsilon l} - \frac{d_e}{\epsilon l} \right) \right]}$$

posons $d_o - d_e = \Delta$

$$K_1 = \frac{\Delta}{d_e \left(C_o - \frac{\Delta}{\epsilon l} \right)}$$

Afin d'obtenir une meilleure valeur de la constante d'équilibre, nous avons été amené à modifier les concentrations des produits de départ. En réalité, nous avons fait seulement varier la concentration en hydroxylamine et maintenu constante la concentration de la cétone ne modifiant pas ainsi le d_o .

Nous avons pu constater que la valeur de la constante d'équilibre décroît quand le rapport de concentration augmente ; ces variations vont dans le même sens que celles observées par HANLEY (2).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous ne reviendrons pas ni sur l'appareillage, ni sur les conditions de préparation des réactifs et produits utilisés au cours de ces expériences, ceci a été longuement décrit dans nos précédentes publications (8) (9).

Nous nous sommes essentiellement attachés à obtenir des résultats reproductifs et cohérents. La valeur de la constante K_1 qui est d'une grande importance, nous l'avons vu auparavant, est difficile à atteindre et l'on trouve dans la littérature des variations allant jusqu'à *trois cents pour cent* suivant les conditions expérimentales pour une même réaction (2).

MESURE DE K_1

Comme nous l'avons déjà dit, K_1 est fonction de la quantité de cétone à l'équilibre. Cette valeur serait aisée à atteindre si n'intervenait pas la deuxième étape. Il convient donc de mesurer la cétone restante au temps zéro. La solution, par rapport au début de la deuxième étape, serait l'annulation de celle-ci, ne pouvant la réaliser, il convient de réduire sa vitesse plus possible.

Trois possibilités sont offertes :

1. — Diminuer la concentration en hydroxylamine¹; ceci en accord avec la réaction 1.
2. — Diminuer la température ;
3. — Augmenter le pH.

La première hypothèse va au détriment de K_1 : au plus, la concentration en hydroxylamine est faible, et moins la chute initiale en carbonyle sera importante.

L'effet de la température n'est guère remarquable, par contre, la variation de 1 unité pH diminue de 10 fois la vitesse de la deuxième étape.

Il convient donc de se placer à un pH assez élevé et aisément reproductible. Un pH compris entre 8,5 et 9 convient parfaitement. Toutefois, ces valeurs correspondent à la zone de virage de l'hydroxylamine et un tampon organique est alors utilisé. Il s'agit de la morpholine dont le $pK_a = 8,33$.

MISE EN ŒUVRE D'UNE MESURE DE CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

Nous préparons avant chaque mesure les solutions intervenant dans la réaction. La concentration en cétone est de 10^{-2} mole/litre. Nous solubilisons 3,4745 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 50 cm^3 de solvant. A 25 cm^3 de cette solution, nous ajoutons 20 cm^3 de soude normale ainsi qu'un centimètre cube de morpholine, puis enfin, 5 cm^3 de solvant. La concentration en hydroxylamine est alors de 25/51 mole/litre, le pH de la solution est égal à 8,85. Lors de l'utilisation d'une concentration moitié de la précédente, nous ajoutons 730 milligrammes de chlorure de sodium de façon à maintenir constante la force ionique, le pH reste constant.

Nous utilisons des cuves de quartz de 5 centimètres de longueur dont le volume intérieur est de 15 cm^3 environ. Ceci nous permet d'introduire 5 cm^3 de la cétone étudiée et 5 cm^3 de la solution à pH 8,85.

Il en résulte que la concentration en cétone dans la cuve est alors de $5 \cdot 10^{-3}$ mole/litre et suivant le cas, celle de l'hydroxylamine est :

— Soit de 25/102, soit de 25/204 mole/litre —

La valeur de la densité optique d_o de la cétone est donnée par la relation $d_o = \epsilon l C$, toutefois, nous préférons systématiquement redéterminer expérimentalement cette valeur. Il suffit d'introduire dans une cuve 5 cm^3 de cétone et 5 cm^3 de solvant. La mesure de d_o est effectuée par rapport à une cuve de 5 cm ne contenant que du solvant.

Le mélange réactionnel étant constitué, il ne reste plus à intervalles convenablement choisis qu'à mesurer la densité optique du mélange. Les points correspondant à ces densités sont alors portés en ordonnées sur un papier millimétré et sur un papier semi-logarithmique, le temps étant porté en abscisse.

La densité optique est mesurée en fonction du temps. Par extrapolation, on détermine D_e correspondant à la densité optique du carbonyle à l'équilibre.

Les résultats obtenus par les deux méthodes graphiques sont en parfait accord. Toutefois, il faut remarquer que les premiers points obtenus pendant la première minute sont aberrants, la linéarité ne devient effective qu'après quarante à soixante secondes.

APPROXIMATION DE K_1

La relation donnant la valeur de la constante d'équilibre K_1 :

$$K_1 = \frac{D_o - D_e}{D_e (C_o - \frac{\Delta}{\epsilon l})}$$

peut en première approximation se simplifier ; en effet

$$l = 5 \text{ cm}$$

$$\frac{D_o - D_e}{\epsilon l} \leq 510^{-3}$$

$$\text{et} \quad \frac{C_o l}{D_o - D_e} \leq \frac{1}{100}$$

la relation devient : $K_1 \approx \frac{D_o - D_e}{D_e C_o}$

$$C_o = 0,5 \text{ mole/litre}$$

$$D_o - D_e \leq 0,5$$

$$\epsilon \approx 20$$

PRÉCISION SUR LES MESURES

En tenant compte que les erreurs s'ajoutent, la dérivée logarithmique appliquée à cette équation conduit à :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta(D_o - D_e)}{D_o - D_e} + \frac{\Delta D_e}{D_e} + \frac{\Delta C_o}{C_o}$$

En négligeant l'erreur commise sur C_0 par rapport à celles sur les densités optiques, la relation se résume aux deux premiers termes. L'erreur sur D_0 est encore négligeable devant celle commise sur D_e .

$$\Delta(D_0 - D_e) = \Delta D_e$$

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta D_e}{D_0 - D_e} + \frac{\Delta D_e}{D_e}$$

à titre d'exemple, citons la cyclohexanone

$$\Delta D_e = 0,010 \quad D_e = 0,225 \quad D_0 = 525 \quad ; \quad K = 5,43$$

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{10}{295} + \frac{10}{255}$$

$$\frac{\Delta K}{K} \approx 10 \text{ p. } 100$$

TABLEAU DE MESURE DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE DE LA METHYLE-4 CYCLOHEXANONE ET L'HYDROXYLAMINE

Temps en seconde 0	Densité optique 10^3	Densité optique 10^3	Densité optique 10^3
	1 ^e Exp. 480	2 ^e Exp. 480	3 ^e Exp. 480
16	260		
20	210	300	275
25	197		
30	189	267	255
35	182		
40	174	254	242
45	167		
50	162	242	235
55	157		
60	152	232	225
65	147		
70	143	224	218
75	138		
80	135	217	211
85	132		
90	128	212	204
95	124		
100	122	205	197
110	116	200	192
120	114	195	186

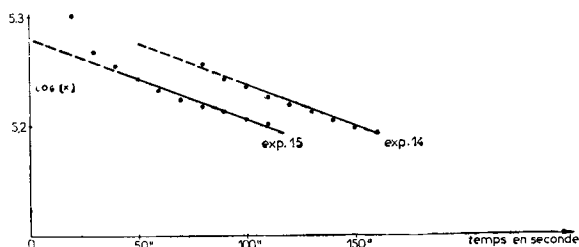


FIGURE 3

Nous avons porté en ordonnée les valeurs des densités optiques pour deux expériences le temps est mis en abscisse. Le décalage que l'on constate sur les graphiques est dû au fait que nous avons utilisé le même papier pour les deux expériences en décalant l'axe des ordonnées. Les valeurs expérimentales sont consignées sur le tableau

RÉSULTATS OBTENUS

Produit	NH ₂ OH	D ₀	D _e	$\frac{D_0 - D_e}{D_e}$	K ₁
		10^3	10^3	10^3	
Cyclohexanone	0,250	525	225	1,333	5,43
	-	-	230	1,282	5,23
	-	-	220	1,386	5,65
	-	-	225	1,333	5,43
	-	-	222	1,364	5,56
	0,125	525	306	715	5,83
	-	-	308	714	5,82
	0,100	-	336	562	5,73
	-	-	338	553	5,64

La concentration en cyclohexanone est de $5 \cdot 10^{-3}$ mole/litre celle de l'hydroxylamine est variable. Nous remarquons la variation de la constante d'équilibre.

Produit	NH ₂ OH	D ₀	D _e	$\frac{D_0 - D_e}{D_e}$	K ₁
		10^3	10^3	10^4	
Méthyl-2 Cyclohexanone	0,125	600	567	582	0,47
	-	-	560	714	0,58
	0,250	-	540	1.111	0,45
	-	-	552	869	0,35
	-	-	550	909	0,37
	-	-	-	-	-

Suivant la relation donnant la valeur de la constante K_1 nous pouvons constater que pour un D_e grand et la zone d'erreur constante, il apparaît une très grande erreur sur le calcul de K_1 .

Produit	NH ₂ OH	D ₀	D _e	$\frac{D_0 - D_e}{D_e}$	K ₁
		10^3	10^3	10^4	
Méthyl-3 Cyclohexanone	0,125	550	355	549	4,48
	0,250	-	255	1.156	4,71
	-	-	260	1.115	4,54
	-	-	257	1.140	4,65
Cycloheptanone	0,125	635	608	44	0,36
	-	-	-	-	-
Cyclopentanone	0,125	550	519	5.973	0,48
	0,250	-	495	11.111	0,45
	-	-	499	10.220	0,42

On constate la très grande différence des valeurs de la constante d'équilibre lorsque l'on passe d'un cycle à un autre. K_1 est du même ordre de grandeur pour les cycles en C_5 et en C_7 et dix fois plus grand pour le cycle en C_6 sauf pour la Méthyl-2 cyclohexanone.

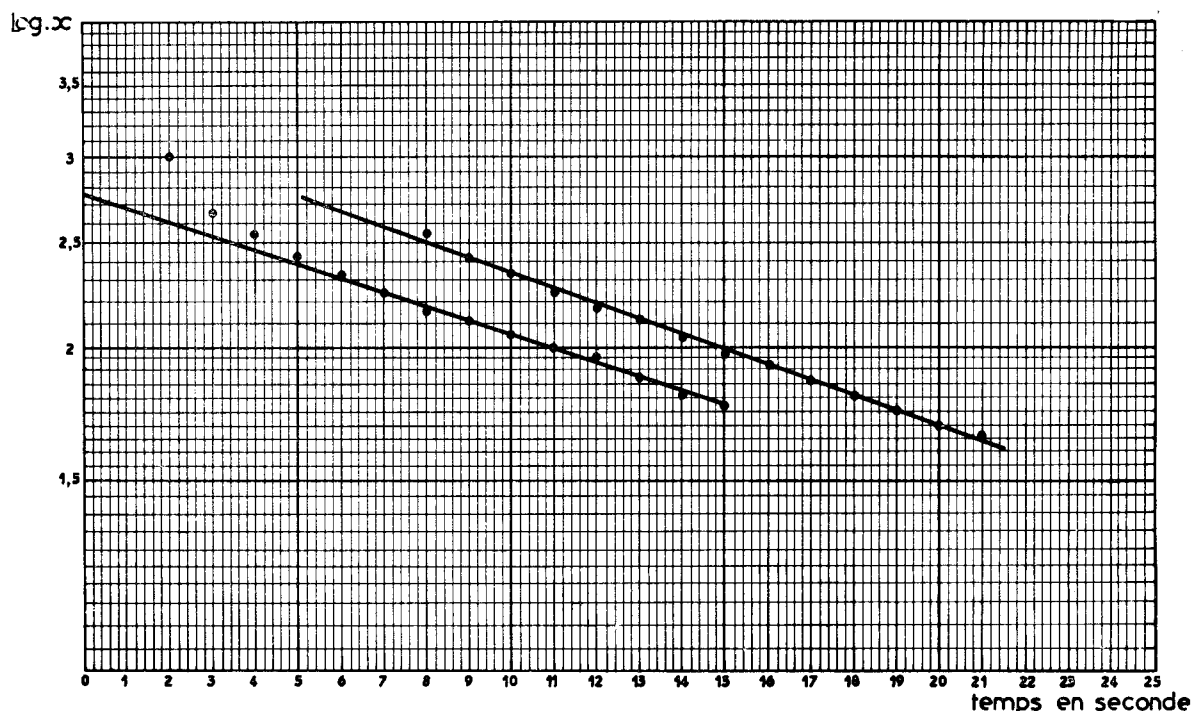


FIGURE 4

Il s'agit ici d'un papier semi-logarithmique. Les valeurs portées en coordonnées sont des multiples de 10 tant pour les densités optiques que pour les temps. Les valeurs expérimentales sont consignées sur le tableau n°

Produit	NH ₂ OH	D ₀ 10 ³	D _e 10 ³	$\frac{D_0 - D_e}{D_e}$ 10 ³	K ₁
Méthyl-4 Cyclohexanone	0,250	480	206	1.330	5,42
	—	—	—	—	—
	0,125	—	205	750	6,12
	—	—	274	745	6,07
Butyl-4 Cyclohexanone	—	—	275	758	6,18
	0,250	530	220	1.409	5,74
	—	—	228	1.324	5,40

Des écarts de dix pour cent sont très souvent assimilés à l'ordre des erreurs expérimentales. Certaines variations, rappelons-les, peuvent atteindre trois cents pour cent. Toutefois, nous constaterons que ces deux produits ont une constante supérieure à celle de la cyclohexanone.

VALEUR MOYENNE DE LA CONSTANCE D'ÉQUILIBRE

a. — Concentration en hydroxylamine : 0,250 mole/litre :

Cyclohexanone	5,38
Méthyl-2 Cyclohexanone	0,39
Méthyl-3 Cyclohexanone	4,60
Méthyl-4 Cyclohexanone	5,42

Tertiobutyl-4 Cyclohexanone	5,50
Cyclopentanone	0,43

b. — Concentration en hydroxylamine : 0,125 mole/litre :

Cyclohexanone	5,83
Méthyl-2 Cyclohexanone	0,55
Méthyl-3 Cyclohexanone	4,48
Méthyl-4 Cyclohexanone	6,10
Cyclopentanone	0,48

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux déjà obtenus au Laboratoire de la Faculté des Sciences, Tananarive (10).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) JENCKS. — J.A.C.S. 80 4581 (1958).
- (2) HANLEY. — Thèse de doctorat, 1966.
- (3) JANNY. — Ber 15 2778 (1882).
- (4) F. KERMANN. — Ber 21 3315 (1888).
- (5) PETRENKO KRETSCHENKO. — Ber 34 (1702) 1901.
- (6) ACREE. — Amer. Chem. J. 39 300 (1908).
- (7) BARRETT et LAPWORTH. — J. Chem. Soc. 93 85 (1908).
- (8) NATAT — PETITJEAN. — Ann. Université de Madagascar.
- (9) NATAT — PETITJEAN. — Ann. Univers. Madagascar (1969).
- (10) FOURNIER-NATAT. — Ann. Un. Madagascar (sous-presse).