

Alain de Savignac\*, Tariq Kabbage, Patrice Dupin et Michelle Calmon\*\*

\*Laboratoire des Composés Azotés Polyfonctionnels, E.R.A. au CNRS No. 264, UER Physique Chimie Automatique, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, France

\*\*Laboratoire de Chimie Organique Biologique et de Physicochimie du Sol Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Toulouse, 145, avenue de Muret, 31076, Toulouse Cédex, France

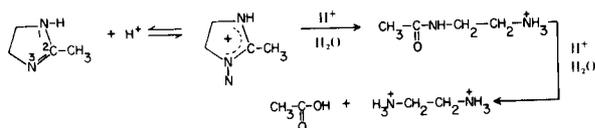
Reçu le 20 Juin 1977

Les cinétiques d'hydrolyse basique de deux  $\Delta_2$  imidazolines ont été suivies par spectrométrie uv dans la soude et dans le tampon carbonate. Dans les milieux les plus basiques le fait que la vitesse d'hydrolyse soit indépendante du pH est expliqué si l'étape déterminante est l'attaque de l'ion hydroxyle sur la forme protonée du substrat. Dans les milieux moins basiques, un changement d'étape lente intervient, la rupture de l'intermédiaire d'addition de l'ion hydroxyle sur le substrat protoné devenant déterminante.

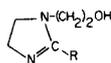
*J. Heterocyclic Chem.*, 15, 897 (1978)

Les données bibliographiques concernant l'hydrolyse des imidazolines sont peu nombreuses.

En ce qui concerne l'hydrolyse acide (1), les études n'ont à notre connaissance été réalisées que sur les imidazolines non substituées sur l'azote 1. Le mécanisme proposé envisage, à partir de la forme protonée la coupure de la liaison C-N:

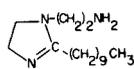


Il convient de noter que l'hydrolyse acide ne se produit que dans des conditions opératoires extrêmement énergiques: milieu acide concentré, haute température. L'hydrolyse basique a été étudiée par Harnsberger (2) (3) sur les composés: L'ouverture du cycle se fait, ici aussi, au

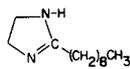


niveau de la liaison C-N. L'étude cinétique indique une catalyse par l'ion hydroxyle et signale que la vitesse tend vers un palier quand la concentration en soude augmente. Une loi de vitesse est proposée. Signalons également un travail de Martin et Parcell (4) relatif à l'hydrolyse de thiazines et de la méthyl 2  $\Delta_2$  imidazoline.

Les imidazolines à longue chaîne type 1 et 2 étant, malgré la fragilité du cycle, utilisées comme inhibiteurs de corrosion, il nous a semblé utile de préciser le phénomène d'hydrolyse. C'est dans cet esprit que nous avons entrepris l'étude du comportement des composés 1 et 2 en milieu basique.



Imidazoline 1



Imidazoline 2

## Résultats.

### 1) Identification des produits d'hydrolyse.

Comme on peut le constater lors de l'ouverture des

thiazolines (5) il est théoriquement possible d'envisager pour les imidazolines une ouverture du cycle se faisant par rupture des liaisons 1-2 ou 2-3. Pour le composé 2 le produit d'hydrolyse en milieu basique est le même dans les deux cas. Par contre, avec l'imidazoline 1 les deux types de rupture conduisent à des composés différents:

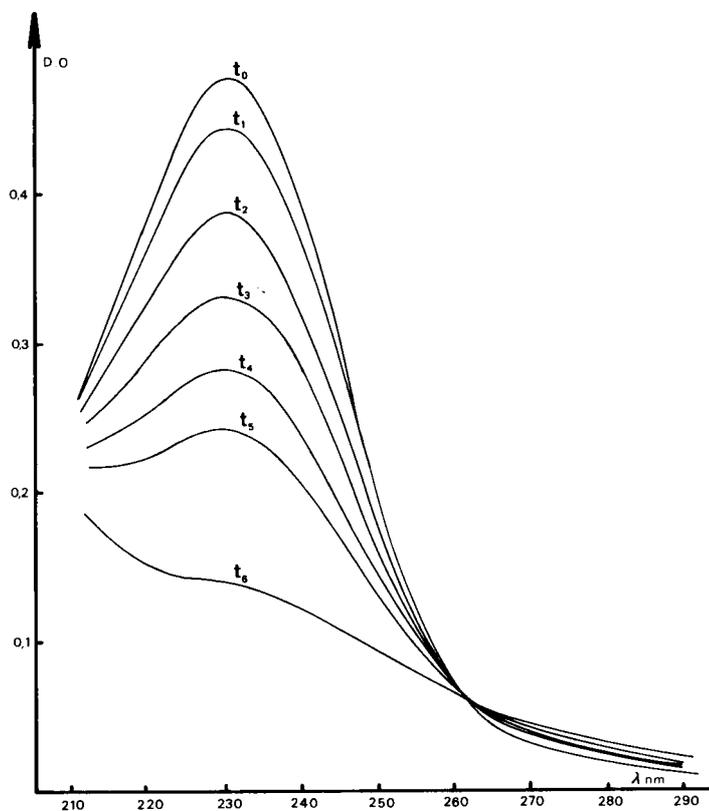
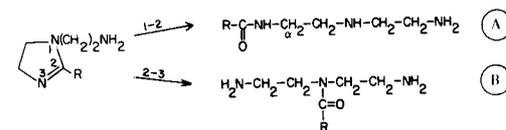


Figure 1 - Evolution du spectre UV de 1 au cours du temps. Mise en évidence d'un point isobestique

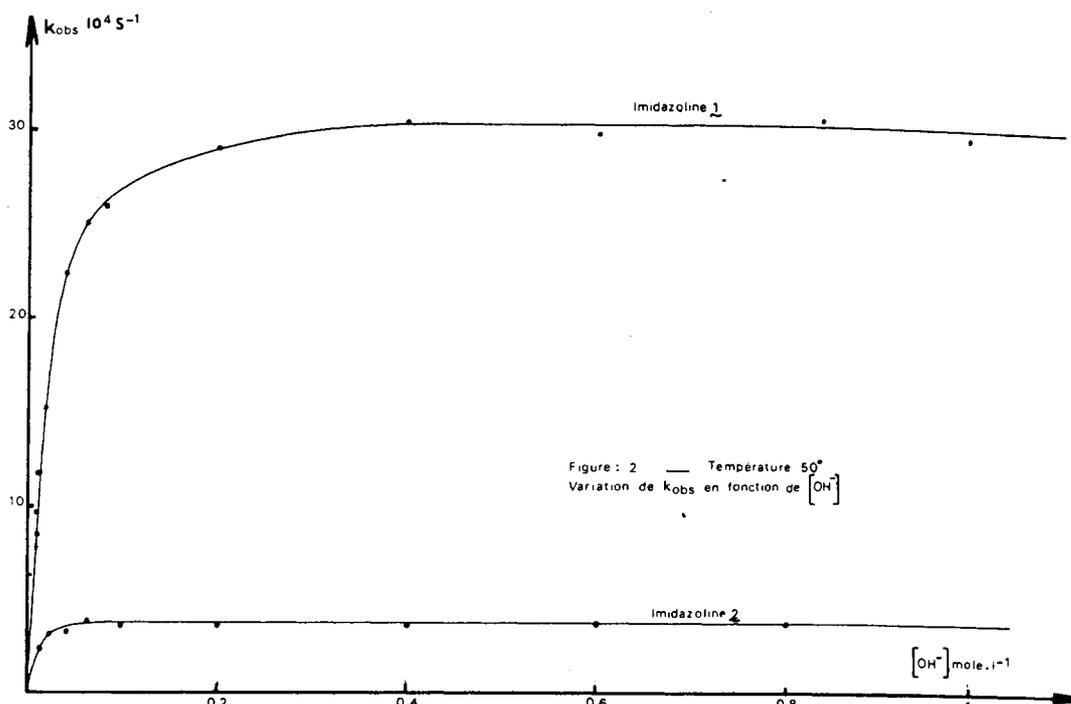


Figure 2 — Température 50°  
Variation de  $k_{\text{obs}}$  en fonction de  $[\text{OH}^-]$

Le spectre de rnm obtenu avec le produit provenant du cas simple ou  $R = \text{CH}_3$  permet de vérifier que la coupure se fait en 1-2. On peut constater en effet qu'un groupe méthylène fortement déblindé ( $\delta = 3,3$  ppm, solvant perdeuteriobenzène, 100 MHz) par rapport aux autres  $\text{CH}_2$  ( $\delta = 2,5$  ppm) apparaît. Il ne peut s'agir que du  $\text{CH}_2$   $\alpha$  dans la forme A. Le spectre montre de plus que les protons de ce groupement méthylène sont, comme on pouvait s'y attendre, soumis, en plus du couplage avec les protons  $\text{CH}_2$  voisins, au couplage du proton  $\text{NH}$  de la fonction amide ( $J = 6$  Hz).

Tableau I

Variations de  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration en ions hydroxyle

$[\text{OH}^-]$ (mole.l <sup>-1</sup> )	Imidazoline 1 10 <sup>4</sup> . $k_{\text{obs}}$ (S <sup>-1</sup> )		Imidazoline 2 10 <sup>4</sup> . $k_{\text{obs}}$ (S <sup>-1</sup> )	
	30°	50°	50°	25°
1	5,57	29,53	-	-
0,8	5,33	30,40	3,68	3,62
0,6	5,48	29,76	3,71	-
0,4	5,40	30,22	3,71	3,61
0,2	5,61	28,88	3,77	3,52
0,1	5,405	25,34	3,71	3,52
0,08	4,98	25,80	3,80	-
0,06	4,88	24,93	3,79	-
0,04	4,60	22,19	3,46	-
0,02	3,40	15,36	3,19	-
0,01	2,34	11,90	2,48	-
0,008	-	9,61	2,50	-
0,006	-	7,85	2,13	-
0,004	1,21	5,29	1,81	-
0,002	-	-	1,18	-

## 2) Constantes de vitesse dans la soude.

Les cinétiques de réaction sont suivies en spectrométrie uv par observation à 240 nm de la diminution de l'intensité d'absorption du chromophore  $>\text{C}=\text{N}'$ . Parallèlement l'apparition de la bande  $>\text{C}=\text{O}$  amide est observée. Les mesures ont été réalisées pour différentes concentrations en soude obtenues par dilution d'une solution normale et en maintenant la force ionique constante et égale à 1 par addition de chlorure de potassium 1M. La soude étant en fort excès, la réaction est du premier ordre par rapport au substrat. D'autre part, l'enregistrement de l'évolution des spectres uv au cours du temps met en évidence l'existence d'un point isobestique (figure 1) ce qui permet de dire qu'il n'y a pas accumulation d'intermédiaire au cours de la réaction.

Pour diverses concentrations en soude, les valeurs des constantes de vitesse à deux températures différentes ont été déterminées et sont rassemblées dans le tableau I.

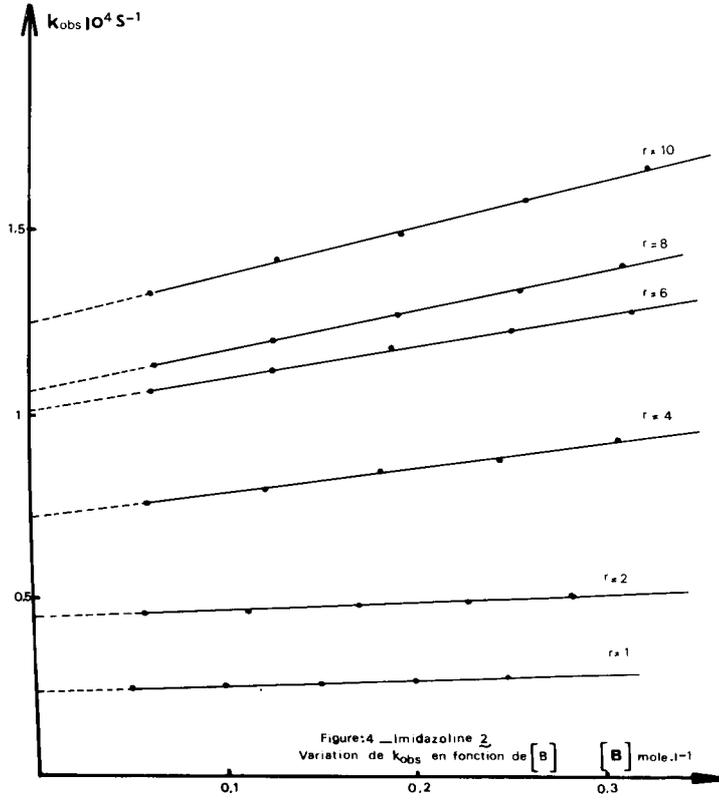
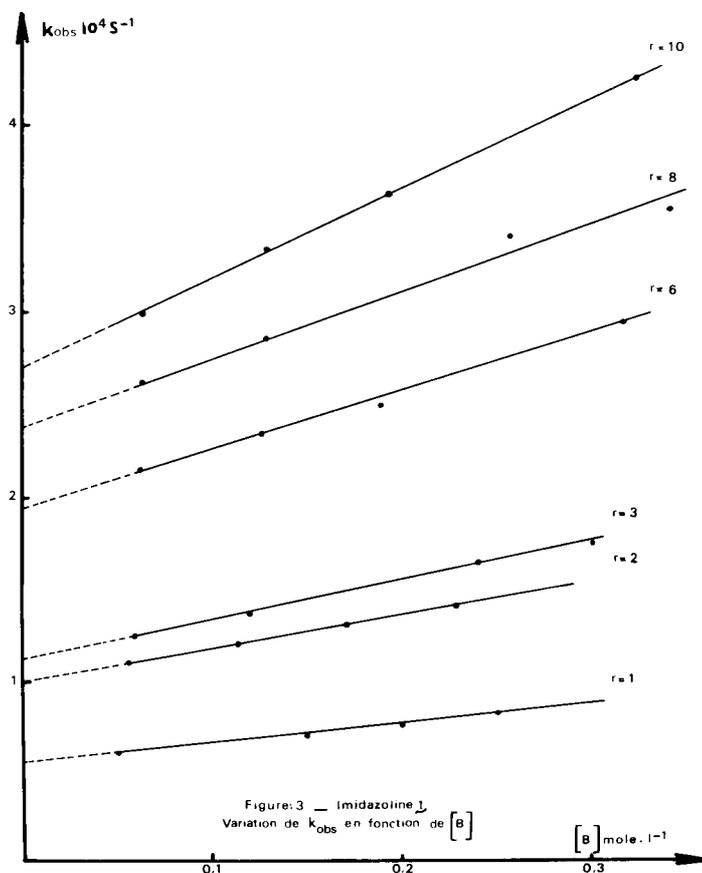
Les constantes de vitesse observées à 50° ( $k_{\text{obs}}$ ) sont portées sur un graphe en fonction de la concentration en soude (figure 2). L'allure des courbes  $k_{\text{obs}} = f([\text{OH}^-])$  permet de mettre en évidence un ordre complexe par rapport à l'ion hydroxyle puisque, pour les fortes concentrations en soude on constate que la vitesse devient indépendante de la concentration en ions hydroxyle.

Influence de la température. Détermination des fonctions thermodynamiques d'activation.

Les paramètres thermodynamiques d'activation ont été déterminés à partir des valeurs des constantes de vitesse mesurées sur la partie horizontale des courbes  $k_{\text{obs}} = f([\text{OH}^-])$  à deux températures différentes (tableaux I).

Tableau II  
Effet isotopique à 50°

Imidazoline	NaOD (mole.l <sup>-1</sup> )	10 <sup>4</sup> .k <sub>obs</sub> (D <sub>2</sub> O) (S <sup>-1</sup> )	10 <sup>4</sup> k <sub>obs</sub> (H <sub>2</sub> O) (S <sup>-1</sup> )	$\frac{k_{obs} (H_2O)}{k_{obs} (D_2O)}$
1	1	21,45	29,53	1,37
	0,1	20,21	25,34	1,25
	0,01	11,75	11,9	1,01
2	0,1	2,90	3,71	1,27
	0,08	2,83	3,80	1,35



Les valeurs moyennes obtenues sont les suivantes:

Imidazoline 1

Energie d'activation:  $E_a = 16,55 \text{ K.cal.mole}^{-1}$

Entropie d'activation:  $\Delta S^\ddagger = -20,85 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Imidazoline 2

$E_a = 17,90 \text{ K.cal.mole}^{-1}$   
 $\Delta S^\ddagger = -20,84 \text{ cal.mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Effet isotopique du deutérium.

L'effet isotopique a été déterminé à 50° pour plusieurs concentrations en soude deutériée de force ionique constante et égale à 1.

Les rapports  $\frac{k_{obs}(H_2O)}{k_{obs}(D_2O)}$  pour ces concentrations sont rassemblés dans le table II.

3) Constantes de vitesse dans le tampon carbonate.

Pour les concentrations en soude inférieures à 10<sup>-3</sup> N il n'est plus possible de considérer que la concentration en ions hydroxyle est très grande devant la concentration en substrat et il est nécessaire de travailler en milieu tamponné. Notre choix s'est porté sur le tampon

Tableau III

Variations de  $k_{\text{obs}}$  en fonction de la concentration en base libre

pH	r	$10^4 a_{\text{OH}^-}$	$[\text{B}]_{\text{mole.l}^{-1}}$	Imidazoline 1		Imidazoline 2		$10^4 k'$	
				$10^4 k_{\text{obs}}$ (S <sup>-1</sup> )	$10^4 k_o$	$10^4 k_{\text{obs}}$ (S <sup>-1</sup> )	$10^4 k_o$		
9,66	1	2,50	0,25	0,83	0,55	1,11	0,283	0,247	0,134
			0,20	0,77			0,272		
			0,15	0,71			0,269		
			0,10	---			0,261		
			0,05	0,61			0,255		
9,90	2	4,34	0,285	---	1,03	1,82	0,51	0,450	0,203
			0,228	1,42			0,492		
			0,171	1,32			0,485		
			0,114	1,21			0,471		
			0,057	1,11			0,464		
10,0	3	5,47	0,300	1,76	1,13	2,13	---	---	---
			0,240	1,66			---		
			0,120	1,38			---		
			0,060	1,26			---		
			0,307	---			0,931		
10,10	4	6,88	0,246	---	---	---	0,887	0,741	0,614
			0,184	---			0,853		
			0,123	---			0,831		
			0,061	---			0,770		
			0,315	2,95			1,28		
10,17	6	8,10	0,252	---	1,94	3,15	1,23	1,017	0,841
			0,189	2,50			1,18		
			0,126	2,35			1,12		
			0,063	2,15			1,07		
			0,32	3,56			---		
10,25	8	10,0	0,31	---	2,36	3,84	1,41	1,073	1,06
			0,256	3,41			1,34		
			0,192	---			1,27		
			0,128	2,85			1,20		
			0,064	2,61			1,14		
10,35	10	12,2	0,322	4,25	2,74	4,84	1,67	1,247	1,30
			0,258	---			1,58		
			0,193	3,63			1,49		
			0,129	3,34			1,42		
			0,064	2,99			1,33		

carbonate qui nous permet de travailler dans une zone de pH comprises entre 10,40 et 8,30 tout en recoupant les résultats obtenus dans la soude.

Les différentes solutions tampons ont été préparées de manière à ce que la force ionique reste constante et égale à 1 après addition de chlorure de potassium. Différentes valeurs de r ( $r = \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$  avec  $[\text{B}] =$  concentration en base libre) comprises entre 1 et 10 ont été utilisées.

Les graphes  $k_{\text{obs}} = f([\text{B}])$  ont été tracés (figures 3 et 4) et conduisent à des droites. Le tableau III rassemble les valeurs des ordonnées à l'origine ( $k_o$ ) et des pentes ( $k'$ ).

On peut constater que ces pentes augmentent avec le pH ce qui exclut une catalyse acide générale due à  $\text{BH}^+$ .

Les graphes  $k' = f(a_{\text{OH}^-})$  ( $a_{\text{OH}^-}$  étant l'activité de l'ion hydroxyle) ont été tracés (figure 5). On obtient des droites passant par l'origine ce qui indique que la loi de vitesse doit contenir un terme de la forme  $v = k[\text{B}][\text{OH}^-]$ .

#### 4) Constantes de vitesse en fonction du pH.

Compte tenu de l'ensemble des résultats, il est possible de tracer la courbe  $\log k_{\text{obs}} = f(\text{pH})$  en utilisant pour la zone correspondant au tampon carbonate la valeur de  $k_{\text{obs}}$  extrapolée à concentration en tampon nulle (tableau IV, figure 6).

#### 5) Essais de détermination des $\text{pK}_a$ .

Des difficultés expérimentales nous ont empêchées de

déterminer la valeur des  $pK_a$  des imidazolines avec précision.

La méthode la plus précise pour la mesure de ces  $pK_a$  relativement élevés aurait sans doute été la spectrophotométrie. Malheureusement, aucune variation notable du spectre ultraviolet initial des solutions aqueuses n'a pu être mise en évidence dans toute la zone de  $pH$  où nous avons opéré et même jusqu'au  $pH$  de l'acide chlorhydrique normal. Ceci est sans doute dû au fait que la protonation n'entraîne pas de variation importante de la résonance de la molécule puisque le doublet de l'atome d'azote qui subit la protonation n'intervient pas dans la conjugaison de la molécule neutre. Nous avons donc dû utiliser la méthode potentiométrique de détermination des  $pK_a$  bien qu'elle soit rendue très imprécise du fait de la faible solubilité du réactif, de l'instabilité de ce dernier vis à vis de l'hydrolyse et de la mauvaise réponse de l'électrode aux  $pH$  élevés.

Pour limiter la réaction d'hydrolyse, les dosages ont été réalisés en retour en dissolvant préalablement les imidazolines dans l'acide chlorhydrique 0,1 N et en neutralisant par la soude 0,1 N. On peut alors constater, par dosage de l'excès d'acide, que la protonation par l'acide chlor-

Tableau IV

Variations de  $k_{obs}$  en fonction du  $pH$

Milieu	$pH$	Imidazoline 1 $10^5 k_{obs} (S^{-1})$	Imidazoline 2 $10^5 k_{obs} (S^{-1})$
Soude	13,02	295,3	--
	12,92	304,0	36,8
	12,80	297,6	37,1
	12,62	302,0	37,1
	12,32	288,8	37,7
	12,02	253,4	37,1
	11,92	258,0	38,0
	11,80	249,3	37,9
	11,64	221,9	34,6
	11,32	153,6	31,9
	11,02	119,0	24,6
	10,92	96,1	25,0
	10,80	78,5	21,5
	10,62	52,9	18,1
	10,32	22,1	11,8
Tampon Carbonate	10,35	27,4	12,47
	10,25	23,6	10,73
	10,17	19,4	10,17
	10,10	--	7,41
	10,0	11,3	--
	9,90	10,3	4,50
	9,66	5,5	2,47

hydrique dilué du composé 1 porte sur deux atomes d'azote et celle du composé 2 sur un seul atome.

Pour le composé 1, une première déprotonation correspondant à un  $pK_a$  d'environ 7,6 est observée. La deuxième déprotonation n'a pu être mise en évidence dans le domaine de  $pH$  où l'électrode peut être utilisée. Pour le composé 2 un  $pK_a$  de 10,8 peut être évalué par cette méthode dans une solution aqueuse contenant 50% d'éthanol.

Discussion.

L'examen des résultats expérimentaux montre que les deux imidazolines étudiées présentent sans doute le même mécanisme d'hydrolyse qui doit tenir compte des faits suivants:

Dans les milieux les plus basiques:

- 1) l'ordre de la réaction par rapport à l'ion hydroxyle est complexe, la vitesse devenant indépendante du  $pH$ .
- 2) il n'y a pas accumulation d'intermédiaire comme le montre la présence de points isobestiques sur les spectres ultraviolets.
- 3) l'entropie d'activation est fortement négative.
- 4) l'effet isotopique représenté par le rapport  $k_H/k_D$  est voisin de 1.

Pour les  $pH$  inférieurs à 10,5 on peut mettre en évidence une catalyse basique complexe dans les tampons carbonates qui fait apparaître un terme de la forme  $k[CO_3^{2-}][OH^-]$  dans l'équation de vitesse.

Dans les milieux les plus basiques pour lesquels on peut

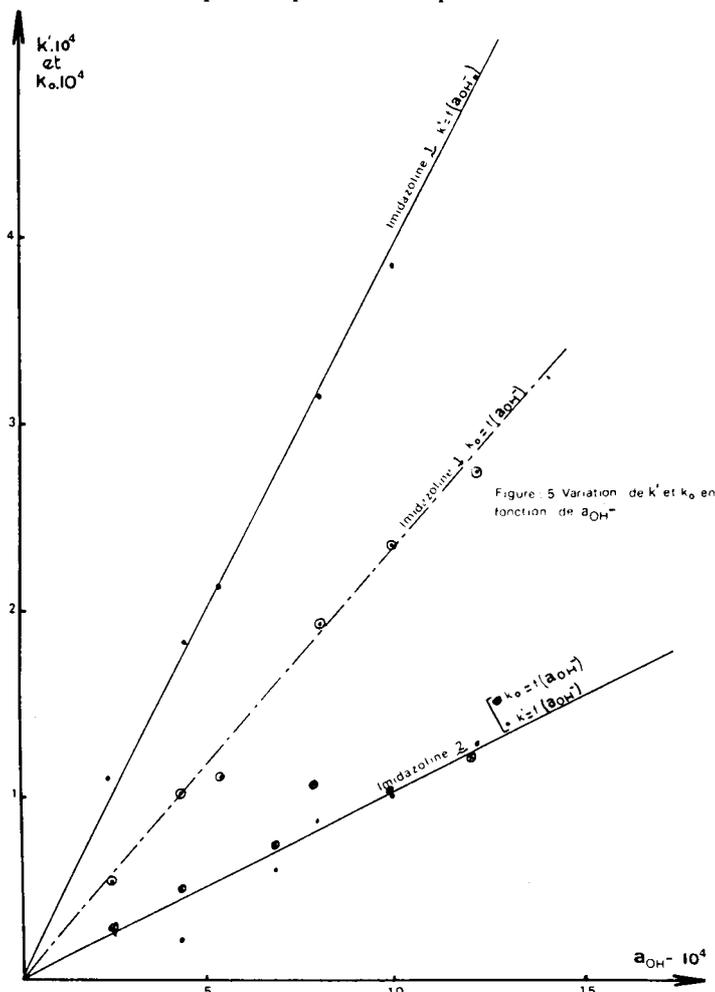
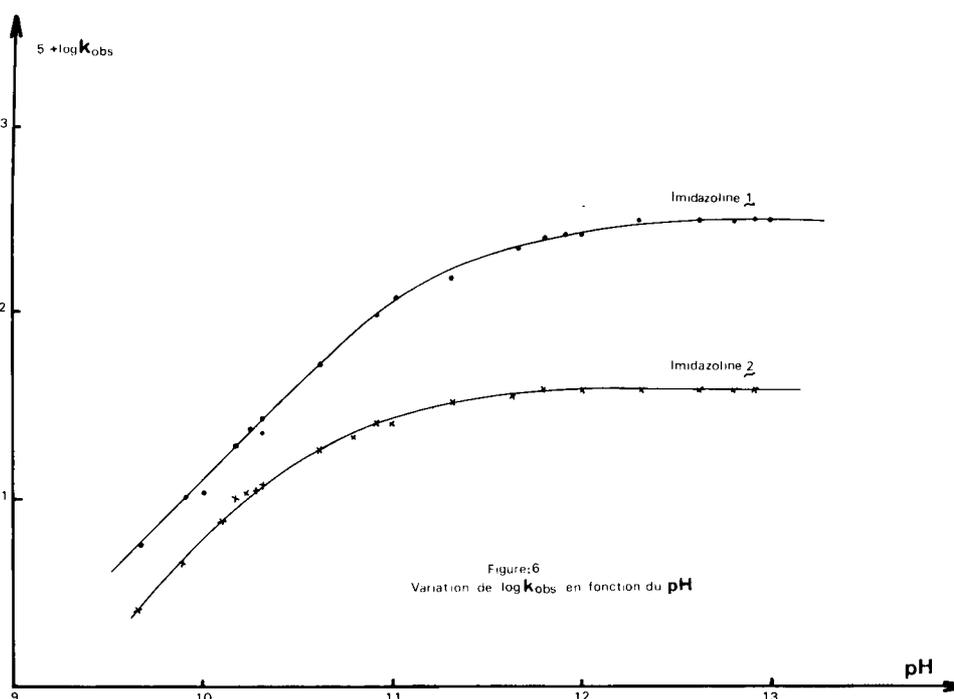


Figure 5 Variation de  $k'$  et  $k_0$  en fonction de  $a_{OH^-}$



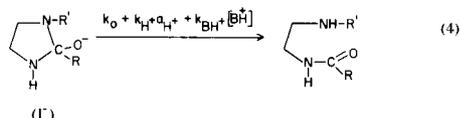
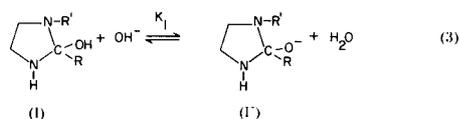
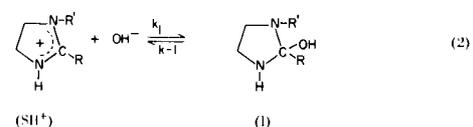
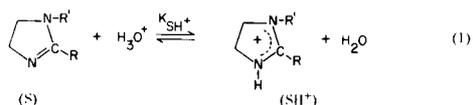
penser que le substrat n'existe qu'en très faible proportion sous forme protonée, le palier de la courbe de  $\text{pH}$  peut être interprété de deux façons:

- soit par attaque de l'eau sur la forme neutre du substrat,
- soit par réaction de l'ion hydroxyle sur la forme protonée.

Les résultats antérieurs concernant le mécanisme d'hydrolyse des imines (6) ainsi que la forte basicité du milieu laissent penser que l'ion hydroxyle est l'agent nucléophile dans ce domaine de  $\text{pH}$ ; la seconde hypothèse serait donc la plus probable.

Dans les milieux moins basiques, le terme complexe de l'équation de vitesse de la forme  $k[\text{CO}_3^{2-}][\text{OH}^-]$  ne peut être expliqué sans faire intervenir un changement d'étape lente, la rupture de l'intermédiaire d'addition de l'ion hydroxyle sur le substrat protoné devenant déterminante.

Dans ces conditions, le schéma réactionnel suivant peut être envisagé:



Les conditions de l'état stationnaire conduisent à l'équation de vitesse:

$$k_{\text{obs}} = \frac{K_1 a_{\text{OH}^-} (k_0 + k_{\text{H}^+ a_{\text{H}^+}} + k_{\text{BH}^+ [\text{BH}^+]}) k_1 K_w}{(K_{\text{SH}^+} a_{\text{H}^+}) [k_{-1} + K_1 a_{\text{OH}^-} (k_0 + k_{\text{H}^+ a_{\text{H}^+}} + k_{\text{BH}^+ [\text{BH}^+]})]}$$

On peut montrer que ce schéma et cette équation rendent compte des résultats expérimentaux.

1) Dans les milieux les plus basiques:

$$K_{\text{SH}^+} \gg a_{\text{H}^+}$$

$$[\text{BH}^+] = 0$$

la deuxième étape est déterminante ce qui implique que:

$$K_1 a_{\text{OH}^-} (k_0 + k_{\text{H}^+ a_{\text{H}^+}}) \gg k_{-1}$$

L'équation devient donc:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 K_w}{K_{\text{SH}^+}}$$

et rend compte du palier observé sur la courbe de  $\text{pH}$ . De plus, si la deuxième étape est déterminante,

l'entropie d'activation observée est la somme de deux incréments:

-celui correspondant à l'équilibre (1), sans doute voisin de zéro puisque la réaction ne met en jeu de variations ni du nombre de charges, ni du nombre de particules.

-celui de la réaction (2), certainement négatif étant donné la perte du degré de liberté de l'ion hydroxyle dans l'état de transition et qui rend bien compte de la valeur expérimentale observée de  $-20 \text{ cal.K}^{-1}$ .

Enfin, l'effet isotopique observé peut s'écrire:

$$\frac{k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O})}{k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O})} = \frac{(k_{\text{I}}(\text{OH}^-)/k_{\text{I}}(\text{OD}^-)) (K_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})/K_{\text{w}}(\text{D}_2\text{O}))}{K_{\text{SH}^+}/K_{\text{SD}^+}}$$

A partir des valeurs de l'enthalpie libre  $\Delta G$  à  $50^\circ$  pour la dissociation de l'eau et de l'eau lourde et de la relation de Bell (7):

$$\text{p}K_{\text{D}_2\text{O}} - \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,41 + 0,02 \text{ p}K_{\text{H}_2\text{O}}$$

on peut calculer une valeur approchée de l'effet isotopique.

$$\frac{k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O})}{k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O})} = \frac{1,9 k_{\text{I}}(\text{OH}^-)}{k_{\text{I}}(\text{OD}^-)}$$

De plus,  $\text{OD}^-$  étant en général légèrement plus nucléophile que  $\text{OH}^-$ , on peut penser que  $k_{\text{I}}(\text{OH}^-)/k_{\text{I}}(\text{OD}^-)$  est inférieur à un ce qui conduit à une valeur calculée  $k_{\text{obs}}(\text{H}_2\text{O})/k_{\text{obs}}(\text{D}_2\text{O})$  voisine de celle observée expérimentalement.

Les constantes de vitesse obtenues dans les milieux les plus basiques peuvent permettre de calculer l'ordre de grandeur de la constante  $k_{\text{I}}$  pour l'attaque nucléophile de l'ion hydroxyle sur le substrat protoné. Par exemple pour l'imidazoline 1, si l'on suppose que  $\text{p}K_{\text{SH}^+}$  est de l'ordre de 11,2:

$$30 \cdot 10^{-4} = k_{\text{I}} \frac{10^{-13,25}}{10^{-11,2}}$$

$$k_{\text{I}} \approx 0,3 \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Cette valeur peut paraître trop faible pour une réaction entre deux ions de signes opposés. Cependant Martin et Parcell (4) indiquent des valeurs du même ordre de grandeur pour deux réactions analogues, l'attaque de  $\text{OH}^-$  sur les formes protonées de la méthyl 2  $\Delta_2$  thiazine d'une part ( $k_{25^\circ \text{ C}} = 11,7 \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) de la méthyl 2  $\Delta_2$  imidazoline d'autre part ( $k_{25^\circ \text{ C}} = 0,042 \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ).

En milieu tamponné, pour rendre compte à la fois de la courbe de  $\text{pH}$  qui tend vers une droite de pente un et de la catalyse complexe dans les tampons carbonates, il est nécessaire de faire plusieurs hypothèses:

-la quatrième étape est déterminante:

$$k_{-1} \gg K_{\text{I}} a_{\text{OH}^-} (k_{\text{O}} + k_{\text{H}^+ a_{\text{H}^+}} + k_{\text{BH}^+ [\text{BH}^+]})$$

$$- K_{\text{SH}^+} \ll a_{\text{H}^+}$$

$$- k_{\text{O}} \ll k_{\text{H}^+ a_{\text{H}^+}}$$

L'équation de vitesse devient alors:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{I}}}{k_{-1}} \cdot K_{\text{I}} K_{\text{w}} \cdot \frac{a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}^+}} (k_{\text{H}^+ a_{\text{H}^+}} + k_{\text{BH}^+ [\text{BH}^+]})$$

ou, si l'on tient compte de la constante d'acidité  $K_{\text{BH}^+}$  de  $\text{BH}^+$ :

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{I}}}{k_{-1}} K_{\text{I}} K_{\text{w}} a_{\text{OH}^-} \left( k_{\text{H}^+} + \frac{k_{\text{BH}^+}}{K_{\text{BH}^+}} [\text{B}] \right) \quad (5)$$

Cette équation rend bien compte de la catalyse basique complexe puisqu'elle fait intervenir un terme proportionnel au produit  $a_{\text{OH}^-} [\text{B}]$ . On peut constater d'autre part que les constantes  $k_{\text{O}}$  extrapolées pour une concentration nulle en tampon varient proportionnellement à l'activité de l'ion  $\text{OH}^-$  (figure 5) en accord avec l'équation:

$$k_{\text{O}} = \frac{k_{\text{I}}}{k_{-1}} K_{\text{I}} K_{\text{w}} k_{\text{H}^+ a_{\text{OH}^-}}$$

Un certain nombre de difficultés déjà exposées nous ont empêchés de déterminer avec précision les  $\text{p}K_{\text{a}}$  des imidazolines. Cependant, le dosage par la soude des imidazolines protonées permet de conclure que ces composés existent sous cette forme jusqu'à des  $\text{pH}$  élevés même si la valeur précise du  $\text{p}K_{\text{a}}$  n'a pu être déterminée.

On peut essayer de justifier par le calcul le fait que l'équation de vitesse de la réaction (4) ne comporte pas de terme d'hydrolyse spontanée correspondant à l'action de la molécule d'eau jouant le rôle de catalyseur acide. L'équation (5) permet de montrer que le rapport des pentes des droites de la figure 5,  $k_{\text{O}} = p_{\text{O}} a_{\text{OH}^-}$  et  $k' = p' a_{\text{OH}^-}$  est égale à:

$$\frac{p_{\text{O}}}{p'} = \frac{k_{\text{H}^+}}{k_{\text{BH}^+}} K_{\text{BH}^+}$$

Pour l'imidazoline 1 par exemple,

$$\frac{p_{\text{O}}}{p'} = 0,58 = \frac{k_{\text{H}^+}}{k_{\text{BH}^+}} \cdot 5 \cdot 10^{-11}$$

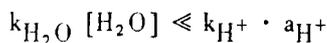
d'où:

$$\frac{k_{\text{H}^+}}{k_{\text{BH}^+}} \approx 10^{10}$$

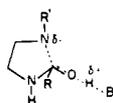
De ce résultat on peut déduire une valeur approximative du coefficient  $\alpha$  de Bronsted:

$$\alpha = \frac{\log k_{H^+} / k_{BH^+}}{\Delta pK} \approx 0,8$$

Cette valeur élevée rend impossible l'intervention de l'eau malgré sa forte concentration:



Un mécanisme cinétiquement équivalent aurait pu être envisagé: l'étape (3) pourrait être déterminante si l'arrachement du proton par une base et la rupture de la liaison C-N étaient simultanées. L'état de transition serait alors:



Bien que les données expérimentales ne permettent pas de rejeter ce mécanisme puisqu'il conduit à une équation de vitesse de la forme de l'équation expérimentale, nous pensons que celui que nous proposons est plus favorable parce qu'il permet d'éviter le passage par l'ion amidure, intermédiaire très instable.

Ce mécanisme de rupture des cycles imidazoline en solution aqueuse vient confirmer celui que différents auteurs ont déjà mis en évidence lors de l'hydrolyse de composés possédant une liaison C=N. Cordes et Jencks (6) ont montré que le mécanisme d'hydrolyse de certaines bases de Schiff fait intervenir l'attaque de l'ion hydroxyle sur la forme protonée du substrat aux pH élevés tandis que la décomposition de l'intermédiaire carbinolamine devient déterminante à plus bas pH. Des résultats analogues ont été obtenus par De Wolfe (8) pour l'hydrolyse des formamidines et par Robinson et Jencks (9) pour la décomposition de diphenyl 1,3 imidazolines.

Par contre, nos conclusions sont en contradiction avec le mécanisme proposé par Harnsberger et Riebsomer (2), (3) pour l'hydrolyse de certains  $\Delta_2$  imidazolines.

Ces auteurs ont observé comme nous une variation non linéaire de la constante de vitesse avec le pH qu'ils ont interprétée par un équilibre rapide d'addition de l'ion hydroxyle sur la forme neutre du substrat suivi de la décomposition lente de l'intermédiaire formé. Quand le palier de la courbe est atteint, aux pH élevés, l'équilibre initial est complètement déplacé vers la formation de l'intermédiaire et la réaction observée se limite à sa décomposition spontanée. Or, une telle réaction devrait s'accompagner d'une variation d'entropie positive ou voisine de zéro ce qui est en contradiction avec la valeur expérimentale de  $-20 \text{ cal.K}^{-1}$  que nous avons calculée à partir des données expérimentales qu'indiquent ces auteurs. De plus, un tel mécanisme suppose l'accumulation de

l'intermédiaire carbinolamine ce qui ne peut rendre compte de la présence du point isobestique observé.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des imidazolines.

Les imidazolines ont été préparées à partir des méthodes classiques.

Composé 1.

Par action de la diéthylène triamine sur l'acide undécanoïque en solution dans le benzène et distillation azeotrope du mélange réactionnel (10), Rendement 70%, Eb:  $164^\circ/2$ .

*Anal.* Calculé pour  $C_{15}H_{31}N_2$ : C, 75,1; H, 12,9; N, 11,7. Trouvé: C, 74,9; H, 12,5; N, 11,4.

Composé 2.

Par action du caprilonitrile sur le mono sel de l'acide *p*-toluène sulfonique et de l'éthylène diamine (11), (12), Rendement 70%,  $F = 71^\circ 4$ .

*Anal.* Calculé pour  $C_{12}H_{24}N_2$ : C, 73,5; H, 12,3; N, 14,3. Trouvé: C, 72,3; H, 12,3; N, 14,2.

Etude spectrométrique.

L'étude spectrométrique a été réalisée au moyen des appareils Beckman D.K. 2A et Unicam SP 1800. Le compartiment des cuves est thermostaté au 1/10 de degré. Les concentrations en substrat utilisées ont été obtenues (*M*/7500) en introduisant dans la cuve contenant 3 ml. de solvant 60  $\mu$ l. de solution *M*/150 de substrat dans l'éthanol. Les solutions aqueuses ont été préparées en utilisant de l'eau désionisée puis distillée sur soude et permanganate de potassium. Les solutions de soude ont été obtenues à partir d'une solution normale. Les dilutions sont effectuées par addition d'une solution *M* de chlorure de potassium afin de maintenir la force ionique  $\mu$  constante et égale à un. Les mesures de pH de ces solutions ont été effectuées sous atmosphère d'argon pour éviter la carbonatation.

Les solutions tampons ont été préparées en veillant à ce que la force ionique reste constante et égale à un. Pour cela nous avons utilisé la méthode qui consiste à déterminer les concentrations en sel et en soude normales pour obtenir une force ionique de 1 et cela pour chaque valeur du pH. Pour étudier les effets de catalyse générale par le tampon carbonate, toutes les dilutions sont faites à force ionique maintenue constante par apport de chlorure de potassium 1 *M*.

Les solutions de soude deutériée ont été réalisées à partir d'une solution normale de soude deutériée. Les dilutions ont été réalisées par addition de chlorure de potassium 1 *M* dans l'eau lourde. La solution normale a été préparée par action du sodium sur l'eau lourde à 99,78%.

Activités.

Les activités des ions hydronium  $a_{H^+}$  et hydroxyle  $a_{OH^-}$  ont été calculées à partir des mesures de pH et du produit ionique de l'eau  $K_w$  à la température considérée. Pour les concentrations de soude supérieures à 0,1 *N* le pH n'a pu être mesuré et  $a_{OH^-}$  a été calculé à partir de la concentration en ions  $OH^-$  et du coefficient d'activité  $\gamma_{OH^-}$  à force ionique égale à un et à la température des mesures. Le coefficient d'activité ( $\gamma_{OH^-} = 0,575$  à  $50^\circ$  et  $\mu = 1$ ) a été lui même calculé à partir de la relation  $a_{OH^-} = \gamma_{OH^-} [OH^-]$  pour les solutions de soude les plus diluées pour lesquelles  $a_{OH^-}$  peut être déduite des mesures de pH, la concentration en ions  $OH^-$  étant déterminée par dosage.

## BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) P. Haake et J. Watson, *J. Org. Chem.*, **35**, 4063 (1970).
- (2) J. B. Harnsberger et J. Riebsomer, *J. Heterocyclic Chem.*, **1**, 188 (1964).
- (3) J. B. Harnsberger et J. Riebsomer, *ibid.*, **1**, 229 (1964).
- (4) R. B. Martin et A. Parcell, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4830 (1961).
- (5) R. B. Martin, S. Lowey, E. L. Elson, J. T. Edsall, *ibid.*, **81**, 5089 (1959).
- (6) E. Cordes et W. Jencks, *ibid.*, **85**, 2843 (1963).
- (7) P. M. Langton et R. E. Robinson dans "Solute-Solvent Interactions", de J. F. Coetzee et D. Calvin, Ed., Marcel Dekker, New York, N.Y., and London, 1969, p. 399.
- (8) R. H. Dewolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 864 (1964).
- (9) D. R. Robinson et W. Jencks, *ibid.*, **89**, 7088 (1967).
- (10) J. L. Riebsomer, *J. Org. Chem.*, **15**, 241 (1950).
- (11) P. Oxley et W. Short, *J. Chem. Soc.*, **1**, 497 (1945).
- (12) P. Reynaud, Pham Chi Dao et I. Arefeh, *C. R. Acad. Sci.*, **268**, 432 (1969).

## English Summary.

The kinetics of base hydrolysis of two  $\Delta_2$  imidazolines were followed by uv spectroscopy in sodium hydroxide and in carbonate buffers. In the most basic medium the rate of hydrolysis is independent of pH. This is explained if the rate determining step is attack of hydroxide ion on the protonated form of the substrate. In less basic medium there is a change in the slow step, the breaking of the intermediate becomes rate determining.