

CATALYSE DE LA MUTAROTATION DU TETRAMETHYL-GLUCOSE PAR DES PAIRES D'IONS

A. KERGOMARD et M. RENARD

Faculté des Sciences, 17 ter rue Paul-Collomp - 63 - Clermont-Ferrand

(Received in France 9 November 1967)

La mutarotation du tétraméthyl-2, 3, 4, 6 d-glucose en solution benzénique a été étudiée par C.G. SWAIN et J.F. BROWN Jr (1). Ces auteurs ont montré que la mutarotation était fortement catalysée par une molécule à fonction double : l'hydroxy-2 pyridine (ou α -pyridone) alors que les mélanges de phénol et de pyridine ne provoquent qu'une mutarotation extrêmement lente ($k' = 0,14 \text{ l.mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ pour l' α -pyridone et $k' = 0,002 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ pour le mélange).

La cinétique de la mutarotation obéit à la loi

$$v = k' [\text{TMG}] \cdot [\text{Catalyseur}] = k [\text{TMG}]$$

Expérimentalement, on détermine $k = \frac{v}{[\text{TMG}]} = k' [\text{catalyseur}]$.

avec

$$kt = \text{Log} \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

α_0 rotation au temps 0

α_t rotation au temps t

α_∞ rotation au temps ∞

t temps

Nous avons étudié cette mutarotation dans le benzène comme solvant à 25°C en utilisant comme catalyseur des mélanges de dinitro-2,4 phénol et de triéthylamine.

Il faut signaler que le dinitro-2,4 phénol, seul, ne provoque qu'une mutarotation très lente pour laquelle nous avons déterminé

$$k_{\text{TEA}}^{\text{I}} = 0,006 \text{ l. mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Nous avons effectué une première série d'essais en utilisant comme catalyseur des mélanges équimoléculaires de dinitro-2,4 phénol et de triéthylamine. Nous mesurons k pour chaque concentration en catalyseur. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

| concentration en mélange mole/l | 0,005 | 0,0075 | 0,01 | 0,015 | 0,02 |
|---------------------------------|-------|--------|------|-------|------|
| $10^4 \cdot k \text{ sec}^{-1}$ | 1,10 | 1,55 | 2,10 | 3,15 | 4,00 |

Dans une deuxième série d'essais, nous avons employé comme catalyseur des mélanges dans lesquels la concentration en triéthylamine était gardée constante et égale à $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l, alors que la concentration en phénol varie de $1 \cdot 10^{-3}$ à $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l. Les valeurs de k sont rassemblées dans le tableau II

TABLEAU II

| concentration en dinitrophénol mole/l | 0,001 | 0,002 | 0,003 | 0,005 | 0,01 | 0,02 | 0,05 |
|---|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $10^4 k_{\text{sec}^{-1}} \text{ exp}$ | 0,45 | 0,60 | 0,70 | 1,10 | 1,05 | 1,07 | 1,05 |
| $10^4 k_{\text{sec}^{-1}} \text{ calc}$ | 0,43 | 0,56 | 0,67 | 0,90 | 1,00 | 1,03 | 1,04 |

Si nous examinons le tableau I, nous constatons que la vitesse spécifique k varie linéairement en fonction de la concentration en mélange catalyseur, ce qui pourrait correspondre à une catalyse par un seul des constituants du mélange.

Cette hypothèse est contredite par deux constatations :

1) - Dans le cas de la catalyse par des mélanges en proportions variables, la vitesse serait constante pour une catalyse basique ou varierait linéairement avec la concentration en phénol dans le cas d'une catalyse acide. On n'observe aucune de ces lois dans le tableau II.

2) - Comme nous l'avons vu, les corps purs ne provoquent qu'une mutarotation très lente ou nulle.

Nous avons alors émis l'hypothèse d'une catalyse par les paires d'ions formées dans le benzène par le mélange dinitro-2,4 phénol-triéthylamine. On sait en effet que, dans des solvants très peu polaires comme le benzène, les sels n'existent pas sous forme d'ions dispersés, mais sous forme de paires d'ions dans lesquelles la distance entre les ions est fixe.

En utilisant la valeur de la constante de formation des paires d'ions déterminée en spectroscopie dans l'ultraviolet par R.G. PEARSON et D.G. VOGELSONG (2) et égale à $3000 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1}$, on peut calculer la quantité de paires d'ions formées à partir de chaque concentration en mélange et déterminer ainsi la valeur de la constante catalytique k'_{ions} en utilisant la loi :

$$k_{\text{exp}} = k'_{\text{ions}} [\text{paires d'ions}] + k'_{\text{TEA}} [\text{TEA}]$$

k_{exp} valeur expérimentale de la vitesse spécifique
 k'_{ions} constante catalytique des paires d'ions
 k'_{TEA} constante catalytique de la triéthylamine
 $[\text{paires d'ions}]$ concentration en paires d'ions déterminée à l'aide de la valeur de Pearson et Vogelsong
 $[\text{TEA}]$ concentration en triéthylamine libre.

Pour les mélanges équimoléculaires, on arrive ainsi à

$$k'_{\text{ions}} = 0,023 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$$

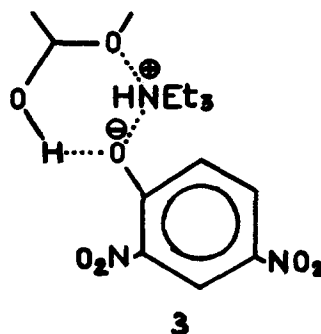
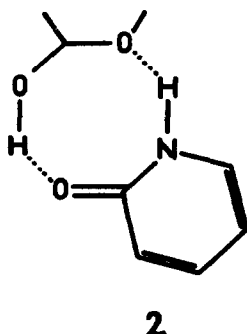
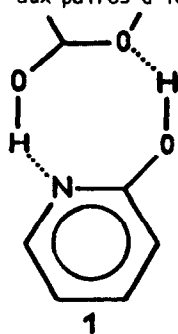
Pour les mélanges en proportions variables, les valeurs déterminées avec des catalyseurs contenant un gros excès de phénol et dans lesquels toute la triéthylamine est sous forme de paires d'ions permettent d'arriver à :

$$k'_{\text{ions}} = 0,021 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Les deux valeurs sont en bon accord et permettent de conclure que l'hypothèse d'une catalyse par paires d'ions est raisonnable.

Les valeurs de k'_{ions} et de k'_{TEA} étant connues, on peut calculer k pour chaque concentration en catalyseur. Les valeurs ainsi déterminées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (tableau I).

Le mécanisme bifonctionnel proposé par SWAIN et BROWN avec l'hydroxy-2 pyridine 1 ou celui tenant compte de la structure α -pyridone 2 pourrait s'appliquer aux paires d'ions 3



Deux hypothèses pourraient être proposées :

a) - L'attaque de l'oxygène pontal est le fait du proton fixé sur l'azote par une liaison hydrogène.

b) - Cette attaque est le fait de l'ion positif dans son ensemble.

Une réponse partielle peut être apportée. En effet, nous avons essayé de catalyser la mutarotation par le dinitro-2,4 phénate de tétrabutylammonium dans lequel l'ion négatif est inchangé et l'ion positif ne comporte pas de proton. La très faible solubilité de ce sel dans le benzène ($< 5 \cdot 10^{-4}$ mole/l) ne permet qu'une détermination très imprécise de la constante catalytique k' qui est de l'ordre de $0,01 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la constante déterminée précédemment ($0,02 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$). Il ne semble donc pas que, s'il y a catalyse bifonctionnelle, la présence d'un proton soit indispensable. Dans ce cas particulier, la deuxième hypothèse seule peut être retenue. On pourrait rapprocher cette catalyse de celle manifestée pour le perchlorate de lithium dans certaines solvolyses (3).

Quel que soit le mécanisme proposé, il est néanmoins intéressant de noter que les paires d'ions manifestent une activité catalytique d'un ordre de grandeur voisin de celle de l' α -pyridone ($0,02$ et $0,14 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ respectivement). Nous avons observé des activités encore plus fortes (de l'ordre de $0,1 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) avec des mélanges de triéthylamine et de phénols moins acides que le dinitro-2,4 phénol où les espèces chimiques sont moins simples que les paires d'ions citées dans cette note. Cette partie de travail sera publiée ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.G. SWAIN & J.F. BROWN Jr - *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2534 et 2538 (1952)
- (2) R.G. PEARSON & D.G. VOGELSONG - *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1038 (1958)
- (3) S. WINSTEIN, E.C. FRIEDRICH & S. SMITH - *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 305 (1964)