

CINETIQUE D'AMINATION DE LA CYCLOHEXENE-2 ONE-1

Roland FELLOUS, Robert LUFT* et Marie José VELLUTINI

Laboratoire de chimie organique, Institut Polytechnique Méditerranéen
Université de Nice, Parc Valrose - F 06034 NICE cedex (France)

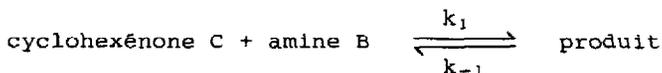
(Received in France 9 June 1976; received in UK for publication 14 September 1976)

Les études des vitesses d'addition nucléophile des amines sur une double liaison activée par un groupement accepteur d'électrons font ressortir que dans le cas général cette réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à chacun des constituants. C'est le cas de la cyanoéthylation de l'ammoniac (1) et de la diéthylamine (2), ainsi que de l'addition de la thiourée sur les acrylates (3). Les travaux relatifs à l'addition d'anilines sur la méthylvinylcétone (4) ou d'amines sur des paratoluylvinylsulfones (5) conduisent à des conclusions analogues. Différents aspects de ces additions nucléophiles ont été développés par PATAI et RAPPOPORT (6) qui ont proposé une classification des groupements accepteurs, basée sur les enthalpies d'activation. Tous ces travaux se caractérisent par un choix de substrats tels que la réaction inverse intervient peu. Mais dans le cas général autant la structure du substrat que celle du réactif exercent une influence sensible sur la position de l'équilibre réactionnel, comme nous l'avons montré dans le cas des additions nucléophiles-1,4 d'alcools sur les α -étones (7).

Dans la présente étude nous essayons de préciser le comportement de cinq amines vis à vis de la cyclohexénone. Avec les conditions expérimentales retenues, on note l'absence totale de produits secondaires qui seraient dûs à l'addition nucléophile sur le carbonyle ou à la dimérisation de la cyclohexénone (8).

Nous avons confronté les données expérimentales à deux modèles qui diffèrent entre-eux par la prise en compte de l'équilibre entre réactifs et produit. Dans tous les cas que nous avons étudiés le modèle simplifié qui néglige l'existence de l'équilibre est trop éloigné de la réalité, contrairement aux cas examinés dans les travaux antérieurs.

Avec le modèle adopté



* personne à laquelle toute correspondance doit être adressée

et dans l'hypothèse d'une concentration quasi stationnaire du zwitterion intermédiaire la vitesse de disparition de la cyclohexénone peut s'écrire

$$v = -dC/dt = k_1 [C] ([B_0] - [C_0] + [C]) - k_{-1} ([C_0] - [C])$$

k_1 et k_{-1} étant les constantes de vitesse apparentes des réactions directe et inverse.

Pour suivre l'évolution de la réaction nous avons retenu la technique d'analyse chromatographique en phase vapeur par la méthode de l'étalon interne. Cette technique permet de déterminer simultanément les concentrations, au cours du temps, de la cyclohexénone et du produit, ce qui permet de vérifier que les résultats conduisent bien aux mêmes constantes de vitesse, quelle que soit la substance retenue pour l'analyse.

L'équation différentielle conduit à l'expression intégrée

$$[C] = \frac{W - \left[v \cdot \frac{[C_0] - W}{[C_0] - v} \exp(k_1 \cdot (V-W) \cdot t) \right]}{1 - \frac{[C_0] - W}{[C_0] - v} \exp(k_1 \cdot (V-W) \cdot t)}$$

$$\text{avec } W = \frac{[C_0] - [B_0] - k_{-1}/k_1 + \sqrt{DE}}{2}$$

$$V = \frac{[C_0] - [B_0] - k_{-1}/k_1 - \sqrt{DE}}{2}$$

$$\text{et } DE = ([B_0] - [C_0] + k_{-1}/k_1)^2 + 4 \cdot k_{-1}/k_1 [C_0]$$

Pour déterminer les valeurs de constantes de vitesse, nous avons recherché le minimum de la fonction

$$Q = \sum_i \left[([B]_{\text{calc.}_i} - [B]_{\text{exp.}_i})^2 + ([C]_{\text{calc.}_i} - [C]_{\text{exp.}_i})^2 \right]$$

où la sommation porte sur tous les points expérimentaux, $[B]_{\text{exp.}_i}$, $[C]_{\text{exp.}_i}$, t_i .

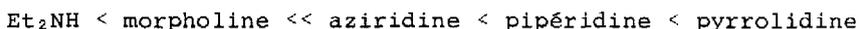
Par ailleurs, $[B]_{\text{calc.}_i}$ et $[C]_{\text{calc.}_i}$ représentent les concentrations en B et C, redéterminées en fonction des concentrations initiales B_0 et C_0 , des constantes de vitesse et du temps t_i . Pour préciser le jeu de constantes cinétiques optimales, nous avons utilisé la méthode itérative de WENTWORTH (9), applicable aux fonctions non linéaires. Nous atteignons ainsi les valeurs du

tableau I où la somme des carrés des écarts S , ainsi que le rapport des écarts types σ aux constantes de vitesse k_1 et k_{-1} sont acceptables.

T A B L E A U I
addition d'amines sur la cyclohexénone
 $C_0 = 1,589 \text{ M}$ $T = 25^\circ\text{C}$

amines	aziridine	pyrrolidine	pipéridine	morpholine	Et ₂ NH
pK_a	8,04	11,27	11,22	8,36	10,98
B_0 en M	1,594	1,521	1,605	1,822	1,683
$k_1 \cdot 10^4$	2,190	8,908	2,419	0,618	0,268
σ/k_1	1,3/100	2,7/100	4,7/100	3,4/100	3,4/100
$k_{-1} \cdot 10^4$	4,434	5,578	5,567	4,246	3,860
σ/k_{-1}	1,7/100	4,1/100	6,4/100	4,5/100	5/100
$K=k_1/k_{-1}$	0,49	1,59	0,44	0,14	0,07
$S \cdot 10^3$	0,005	0,01	0,93	0,11	0,04

L'examen des constantes de vitesse apparentes k_1 et k_{-1} montre que seul k_1 présente des variations sensibles, contrairement à ce qui se passe pour k_{-1} . Ces valeurs de k_1 traduisent la réactivité des amines vis à vis de la cyclohexénone et conduisent à la séquence



Parmi les causes de ces différences de réactivité nous pouvons considérer que la basicité et l'encombrement stérique de l'amine jouent un rôle important.

Ainsi, dans la comparaison de l'aziridine avec la morpholine de pK_a voisin, ou de la pyrrolidine avec la pipéridine, les variations des réactivités sont dues à des différences d'effets stériques. D'un autre côté, pour la pipéridine et la morpholine les différences entre les constantes de vitesse confirment le fait généralement admis qu'à encombrement stérique voisin l'augmentation de pK_a du nucléophile entraîne une augmentation de sa

vitesse d'addition. Ainsi, le site réactionnel de la diéthylamine étant plus encombré que celui de la pipéridine ou de la pyrrolidine, il s'ensuit un ralentissement dans la fixation de cette amine sur la cyclohexénone.

La représentation de $\log k_1 = f(\log K)$ conduit à la relation linéaire

$$\log k_1 = 1,11 \log K - 3,27 \quad (r = 0,998 \quad \text{test d'Exner } \psi = 0,08)$$

Cette relation représente l'énergie libre d'activation

$$\Delta G = \alpha \Delta G_0 + \text{cte}$$

Conformément au postulat de Hammond la valeur $\alpha = 1,11$ indique que la structure de l'état de transition est voisine de celle des produits (10). Un résultat analogue a déjà été mis en évidence (avec $\alpha = 1,15$) lors de l'addition d'ions méthoxyles sur diverses α -énones à chaîne ouverte (11).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) V.V. LOBKINA, S.L. PLAKSUNOVA et A.E. PORTNYANSKII
Zh. Organ. Khim. 1966, 2, 1013 - C.A. 1966, 65, 16811g
- (2) G. DIENYS, L. KUNSKAITE et A. VAITKEVICIUS
Akad. Nauk. SSSR. 1974, 216, 1300- C.A. 1974, 81, 104478a
voir aussi C.A. 1972, 77, 74473t
- (3) A.I. KONOVALOV, L.K. KONOVALOVA et E.G. KATAEV
Zh. Organ. Khim. 1974, 10, 1580 - C.A. 1974, 81, 168834w
- (4) Y. OGATA, A. KAWASAKI et I. KISHI
J. Chem. Soc. B 1968, p 703
- (5) S.T. Mc DOWELL et C.J.M. STIRLING
J. Chem. Soc. B 1967, p 343
- (6) H. SHENLAV, Z. RAPPOPORT et P. PATAI
J. Chem. Soc. B 1970, p 469
- (7) R. LUFT, S. DELATTRE et J.F. ARNAUDO
Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, p 1317
- (8) D. CABROL, R. FELLOUS, R. LUFT et M.J. VELLUTINI
Bull. Soc. Chim. Fr. 1976, p 466
- (9) W.E. WENTWORTH
J. Chem. Educ. 1965, 42, 96
- (10) Rates and equilibria of organic reactions
J.E. LEFFLER et E. GRUNWALD ed., J. Wiley & Sons, New-York et London
1963, p 156
- (11) J.E. ARNAUDO, thèse de Spécialité, NICE, 1969