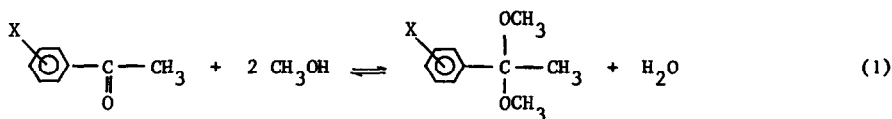


NOUVELLE METHODE EXPERIMENTALE POUR L'OBTENTION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE
CETONE-ACETAL. APPLICATION AUX ACETOPHENONES SUBSTITUEES.¹

Jean TOULLEC et Mohiedine ALAYA

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris VII,
associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS - France.

Par opposition aux équilibres aldéhyde - acétal qui ont été assez bien étudiés ces dernières années,^{2,3} les données quantitatives sur l'interconversion cétone-acétal en milieu alcoolique sont peu nombreuses dans la littérature.^{3,4} En particulier, pour les acétophénones (eq 1), seule est connue (avec imprécision) la constante d'équilibre de l'acétophénone non substituée, dans le méthanol.³ Cette situation résulte de difficultés expérimentales. En effet,



contrairement aux systèmes aldéhyde-acétal, l'équilibre cétone-acétal est généralement fortement déplacé vers la forme cétone de telle sorte que l'observation d'une proportion d'acétal importante à l'équilibre nécessite que la concentration d'eau soit maintenue très faible, c'est-à-dire dans une zone de concentrations dans laquelle des dosages précis sont difficiles.⁴

Nous avons obtenu des résultats précis en appliquant une nouvelle procédure expérimentale qui permet d'éviter le dosage de l'eau à l'équilibre. Le principe de cette méthode repose sur l'étude par spectroscopie UV (à une longueur d'onde correspondant à une forte absorption par la forme cétonique) de la relaxation d'un système cétone-acétal à l'équilibre, lorsque l'on ajoute une quantité faible mais connue d'eau. Figure 1, nous avons représenté une expérience type. A une solution acide dans le méthanol ($[\text{HBr}] = 10^{-3} - 10^{-1} \text{M}$, selon la cétone étudiée) est ajoutée une solution de cétone; après quelques minutes, un premier équilibre est atteint, correspondant à une première valeur A_1 de l'absorbance. L'addition d'une petite quantité connue d'eau (de quelques milligrammes à quelques dixièmes de milligramme sous la forme d'une solution méthanolique) déplace l'équilibre vers une nouvelle position à laquelle correspond une absorbance A_2 .

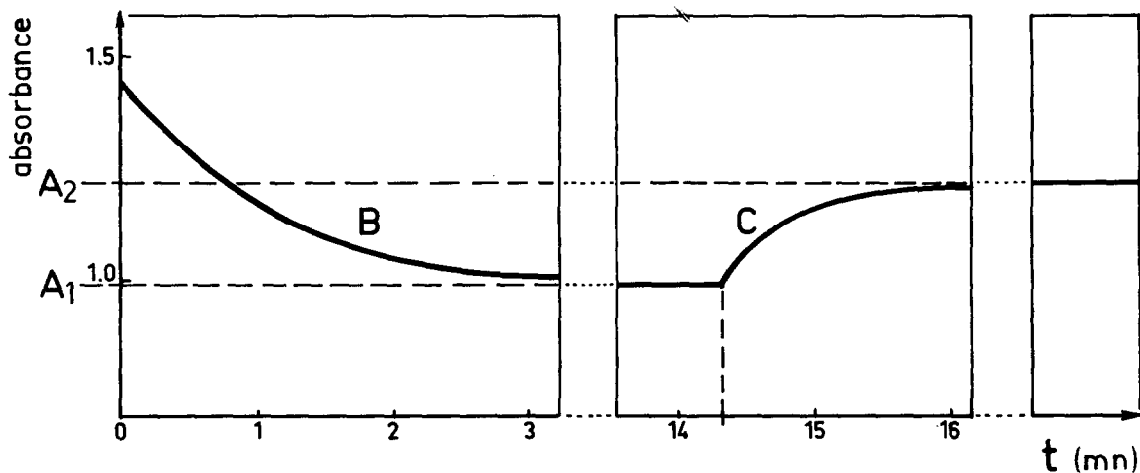


Figure 1.- Détermination de la constante d'équilibre entre la méthoxy-4 acétophénone et son acétal diméthyllique: Courbes expérimentales ($[HBr] = 2,16 \times 10^{-3}M$; $a : 8,95 \times 10^{-5}M$, $[H_2O]_1 = 0,413 \times 10^{-2}M$; $[H_2O]_2 = 1,11 \times 10^{-2}M$; $25^\circ C$). B: Courbe de décroissance de l'absorbance après addition de la cétone. C: Courbe de croissance de l'absorbance après addition d'eau (0.24 mg).

En première approximation,⁵ la constante d'équilibre (K) est alors déduite des grandeurs A_1 et A_2 , grâce à l'équation (2)

$$K = \frac{\Delta [H_2O]}{[CH_3OH]^2} \frac{(a\epsilon_C - A_2)(a\epsilon_C - A_1)}{a(\epsilon_C - \epsilon_K)(A_2 - A_1)} \quad (2)$$

où : a est la concentration initiale de cétone ;

ϵ_C et ϵ_K sont les coefficients d'extinction molaires des formes cétone et acétal à la longueur d'onde de travail ;

$\Delta [H_2O]$ est le saut de concentration d'eau.⁶

Les résultats pour la méthoxy-4 acétophénone (pour une acidité $[HBr] \approx 2 \times 10^{-3}M$) sont regroupés Tableau I.

Tableau II, sont indiqués les résultats obtenus pour différentes acétophénones portant des substituants X.

TABLEAU I

Détermination de la constante d'équilibre entre la méthoxy-4 acétophénone
et son acétal diméthyllique.^a

$10^4 \times a$ (M) ^b	$10^2 \times [H_2O]_1$ (M) ^c	A_1 ^d	$10^2 \times [H_2O]_2$ (M) ^e	A_2 ^d	$10^6 \times K$ (M ⁻¹)
0,854	0,37	0,927	0,64	1,064	3,50
0,834	0,36	0,900	0,70	1,059	3,50
0,930	0,41	1,034	0,96	1,240	3,60
0,895	0,41	0,993	1,11	1,213	3,65
0,945	0,41	1,065	1,43	1,323	3,48
0,845	0,39	0,900	1,83	1,220	3,93
0,852	0,34	0,878	2,30	1,259	3,79
0,778	0,28	0,783	3,20	1,179	3,38
0,811	0,29	0,853	4,67	1,240	3,64
					moy: 3,61 (± 0.017)

^a $\epsilon_C = 16220$; $\epsilon_K = 1480$. ^b Concentration initiale de méthoxy-4 acétophénone. ^c Concentration globale d'eau au premier équilibre (incluant la concentration des ions H_3O^+). ^d Absorbances mesurées par un spectrophotomètre CARY 16. ^e Concentration globale d'eau au second équilibre.

TABLEAU II

Constantes d'équilibre entre les acétophénones substituées
et leurs acétals diméthylliques (25°C)

X dans $XC_6H_4COCH_3$	$10^5 \times K$ (M ⁻¹)
OCH ₃ -4	0,361 ± 0,017
CH ₃ -4	0,98 ± 0,06
H	2,60 ± 0,12
F-4	2,84 ± 0,17
Cl-4	5,45 ± 0,26
Cl-3	11,7 ± 0,2
CF ₃ -3	18,2 ± 0,6
NO ₂ -3	41,9 ± 3,2
NO ₂ -4	60,8 ± 4,0

Le tracé de log K en fonction des paramètres de substituants σ^o et σ^+ montre que log K vérifie parfaitement une corrélation de Yukawa-Tsuno, que nous avons présentée (eq 3) sous la forme récemment suggérée par Young et Jencks⁷.

$$\log (K_X/K_H) = \rho \sigma^o + \rho^+ (\sigma^+ - \sigma^o) \quad (3)$$

$$\rho = 1,67 \pm 0.03$$

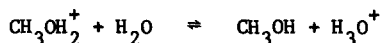
$$\rho^+ = 1,01 \pm 0.05$$

$$\text{coeff. corr.} = 0,9996$$

Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus pour les constantes d'équilibre de réactions d'addition d'entités nucléophiles sur les acétophénones et sur les benzaldéhydes. En particulier, le terme ρ^I , qui caractérise l'amplitude des effets de résonance du noyau aromatique substitué avec le centre réactionnel, est pratiquement identique à ceux observés pour les autres additions nucléophiles;^{7,8} il correspond aux effets de résonance sur la stabilité de l'acétophénone.⁸

REFERENCES ET NOTES

1. Travail présenté à la 4^{ème} conférence de Chimie Organique Physique de l'UICPA, York, Septembre 1978.
2. (a) M.R. Crampton, J.C.S. Perkin II, 1975, 185.
(b) T.S. Davis, P.D. Feil, D.G. Kubler and D.J. Wells, J.Org.Chem., 1975, 40, 1478.
3. J.M. Bell, D.G. Kubler, P. Sartwell and R.G. Zepp, J.Org.Chem., 1965, 30, 4284.
4. R. Garrett et D.G. Kubler, J.Org.Chem., 1966, 31, 2665.
5. Des calculs plus précis doivent tenir compte: (a) des variations de volume lors des additions de cétone et de solution aqueuse et (b) des variations de la concentration de méthanol. Par contre, la formation d'hémiacétal peut être négligée.^{2b,3}
6. Pour calculer $\Delta[H_2O]$ il convient, outre la quantité d'eau ajoutée, de tenir compte : (a) de la quantité d'eau impliquée dans l'équilibre et, surtout, (b) des variations de la concentration d'ion hydronium qui résultent du déplacement de l'équilibre de distribution



du proton entre l'eau et le méthanol, sous l'effet de l'accroissement de la concentration d'eau. En effet, l'eau se trouve partiellement engagée dans l'ion hydronium, ce qui correspond à une diminution de sa concentration effective. Une telle correction, qui n'avait pas été envisagée dans les travaux antérieurs, est très importante pour les concentrations les plus fortes d'acide. La négliger conduirait à des erreurs atteignant 20 à 30% dans certains cas. La concentration d'ion hydronium est obtenue par un calcul itératif. La variation de $[H_3O^+]$ est dans un premier temps négligée, ce qui permet une première évaluation de la constante d'équilibre K et de la concentration d'eau au premier équilibre. Les concentrations d'ions H_3O^+ au premier et second états d'équilibre sont alors calculées grâce à l'équation $[H_3O^+] = [H^+]_a \times [H_2O] / ([H_2O] + 0,23)$, où 0,23 est la constante de distribution du proton (voir : L.S. Guss et I.M. Kolthoff, J.Amer.Chem.Soc., 1940, 62, 1494; J. Toullec and J.E. Dubois, J.Amer.Chem.Soc., 1976, 98, 5518), ce qui permet un calcul plus précis de K. Cette correction permet d'obtenir des constantes d'équilibre indépendantes de l'acidité.

7. P.R. Young and W.P. Jencks, J.Amer.Chem.Soc., 1977, 99, 8238.
8. W.P. Jencks, Progr.Phys.Org.Chem., 1964, 2, 63.

(Received in France 10 October 1978)