

BASICITE DES CETONES ET DES AMIDES EN MILIEU ACIDE CONCENTRE

P. LEMETAIS et J.M. CARPENTIER

Laboratoire de Chimie Physique Organique, Faculté des Sciences,
76130 MONT SAINT AIGNAN - FRANCE

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, 4 av. de
l'Observatoire, 75006 PARIS - FRANCE

L'application d'une méthode graphique d'analyse des équilibres acide-base à la protonation des cétones et des amides permet de proposer des valeurs de pK indépendantes de la longueur d'onde, de la technique d'investigation et donc de l'effet de milieu.

Cette étude permet la détermination du pK des cétones et des amides en se dégageant de l'effet de milieu affectant l'entité protonée aux fortes acidités. Ce résultat est fondamental pour les études de mécanismes réactionnels car, les valeurs de pK publiées dépendent des auteurs, de la fonction d'acidité choisie, de la nature de l'acide et de la méthode expérimentale (UV, RMN, Raman, calorimétrie...) (1 - 2). La constante d'équilibre de l'acétone, par exemple, varie de 4 à 10^7 $|-7,50 (3) < pK < -0,24 (1)|$ Cette anomalie résulte des interprétations différentes données à l'effet de milieu ; aussi, proposons-nous une méthode de détermination de pK qui semblerait plus objective (4 - 5).

Nos études spectrophotométriques UV mettent en évidence deux domaines d'acidité où les évolutions sont respectivement caractérisées par :

- la présence d'un point isobestique dans l'intervalle d'acidité 0-60 % H₂SO₄ en poids pour les cétones et 0-30 % pour les benzamides étudiés,
- des déplacements du maximum d'absorption de l'entité protonée aux fortes acidités.

L'existence d'un point isobestique semble indiquer l'absence d'effet de milieu aux acidités moyennes et permet l'application de la méthode des droites sécantes (6) : transformation mathématique de la relation (1) :

$$H_X = -\log I + pK_{XH^+} \quad (1)$$

cette méthode permet la détermination graphique de pK_{XH⁺} lorsque les caractéristiques spectrales Θ_X ou Θ_{XH^+} sont inconnues. Dans l'expression (1), I représente le rapport

d'ionisation défini par l'égalité :

$$I = \frac{|\text{XH}^+|}{|\text{X}|} = \frac{\theta - \theta_{\text{X}}}{\theta_{\text{XH}^+} - \theta}$$

où θ_{X} , θ_{XH^+} et θ sont les caractéristiques spectrales (absorbance molaire, déplacement chimique...) des entités neutre, protonée et du mélange à une acidité donnée. Dans un travail antérieur, nous avons montré que, quel que soit X, l'équilibre de protonation de X devait être régi par l'une des six fonctions d'acidité représentées figure I ; à chaque acidité, ces fonctions se décalent les unes des autres de la grandeur $\Delta(S)$, indépendante de la nature de X ; la solvation de l'ion XH^+ augmente de $^{\circ}\text{H}$ à $^{\circ}\text{H}$.

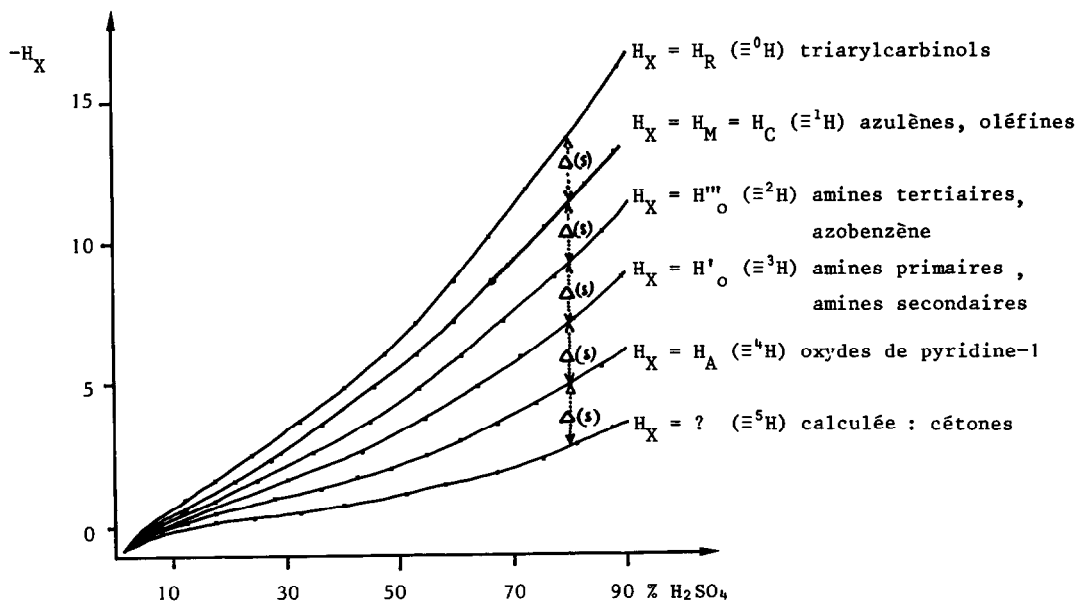


Fig. I - Fonctions d'acidité dans H_2SO_4 à 298 K.

En posant $\text{p}K_{\text{XH}^+} = -\log K_{\text{XH}^+}$ et $H_X = -\log h_X$, la relation (1) conduit à l'expression de travail (2) valable lorsque θ_{XH^+} est inconnue expérimentalement (6) :

$$\frac{1}{|\theta - \theta_{\text{X}}|} = \frac{1}{|\theta_{\text{XH}^+} - \theta_{\text{X}}|} + \frac{K_{\text{XH}^+}}{|\theta_{\text{XH}^+} - \theta_{\text{X}}| h_X} \quad (2)$$

Cette relation (2) est appliquée aux composés étudiés dans la zone d'acidité correspondant à la première évolution où aucun effet de milieu ne semble enregistré.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'étude graphique des variations $\frac{1}{|\theta - \theta_X|} = f(1/h_X)$ réalisée à partir d'études spectrométriques (UV, RMN du proton, RMN du ^{13}C) donne un faisceau de droites au point de coordonnées $(-1/K_{\text{XH}^+}; 0)$ uniquement pour la fonction H_X caractérisant l'équilibre acide-base, (6). Pour toutes les cétones étudiées, H_X est égale à ${}^5\text{H}$ et pour les amides H_X est égale à ${}^4\text{H}$. Ces résultats sont indépendants de la longueur d'onde, de la nature de l'acide et de la méthode expérimentale ; ils ne sont pas affectés par l'effet de milieu et donc par toute méthode de correction de celui-ci.

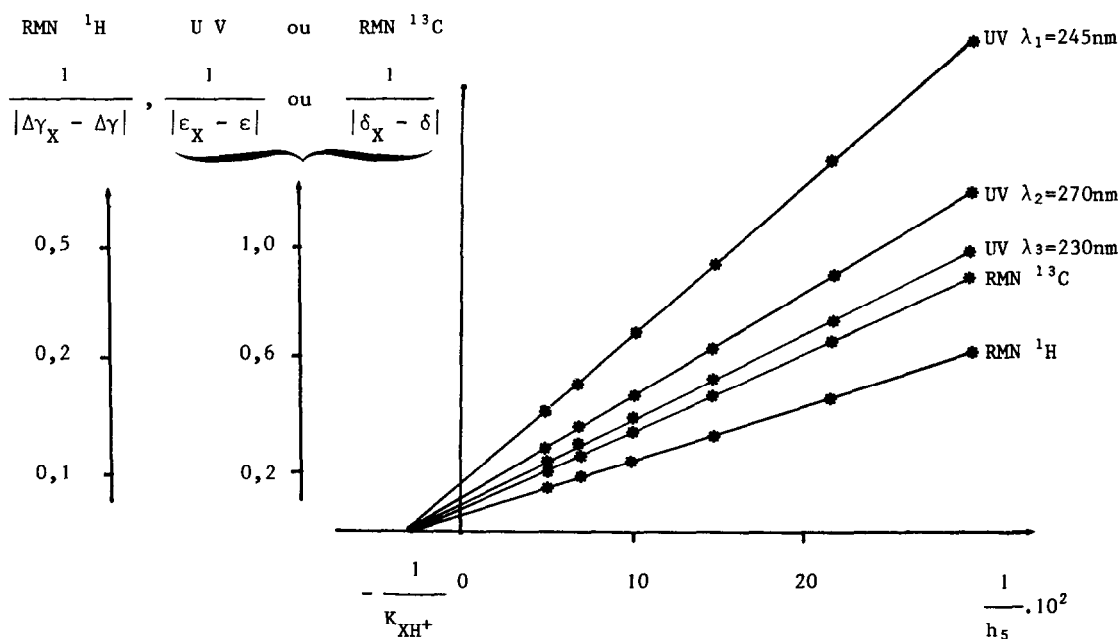


Fig. 2 - Détermination du pK de l'acétone par la méthode des droites sécantes: (δ est mesuré en ppm relativement au TMS et $\Delta\gamma$ en Hz par rapport à l'ion $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ \text{Cl}^-$, (8))

Dans le cas des cétones, la fonction ${}^5\text{H}$, construite au laboratoire, est *différente* de la fonction H_B proposée à partir de benzophénones (9). La fonction ${}^5\text{H}$ traduit une forte solvation de l'ion XH^+ et indique que la structure de l'entité protonée serait un ion à caractère oxonium.

Dans le cas des amides, contrairement aux amines primaires (H'_0), secondaires $|H''_0$ ($\equiv H'_0$ (10))| et tertiaires $|H'''_0$ (11)|, la différence de substitution du groupement amino de l'ion amidium ne modifie aucunement la fonction d'acidité régissant l'équilibre acide-base. Ce résultat est en faveur d'une 0-protonation.

| | Zone d'étude (% H ₂ SO ₄ en poids) | % H ₂ SO ₄ en poids 1/2 neutralisation | pK _{XH⁺} (298 K) |
|-----------------------|---|---|--------------------------------------|
| acétone | 0 - 53 | 60,5 | - 1,50 ± 0,05 |
| acétophénone | 0 - 48 | 58,8 | - 1,43 ± 0,05 |
| benzophénone | 0 - 42 | 57,0 | - 1,36 ± 0,06 |
| cyclopentanone | 0 - 53 | 56,6 | - 1,35 ± 0,05 |
| acétanilide | 0 - 41 | 28,2 | - 1,03 ± 0,07 |
| benzamide | 0 - 30 | 31,8 | - 1,18 ± 0,06 |
| N,N-diméthylbenzamide | 0 - 30 | 31,7 | - 1,17 ± 0,06 |
| chloro-4-benzamide | 0 - 30 | 38,8 | - 1,53 ± 0,07 |

Les auteurs remercient la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, action concertée chimie analytique, 75.05.05, pour son support financier.

- (1) - V.A. PALM, U.L. HALDNA et A.J. TALVIK, "The chemistry of the carbonyl group". Chap. 9 Ed. Patai - Interscience Publishers - 1966.
- (2) - E.M. ARNETT, R.P. QUIRK et J.J. BURKE, J. Amer. Chem. Soc. 1970, 92, 1260.
- (3) - P. MOREAU, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, Bull. Soc. Chim. France, 1973, 1014.
- (4) - P. LEMETAIS et J.M. CARPENTIER, Third IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry La Grande Motte, France, 1976.
- (5) - P. LEMETAIS et J.M. CARPENTIER, Fourth IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry York, Grande-Bretagne, 1978.
- (6) - J.M. CARPENTIER et P. LEMETAIS, Bull. Soc. Chim. France, 1976, 1399.
- (7) - J.M. CARPENTIER et P. LEMETAIS, Bull. Soc. Chim. France, 1977, 11.
- (8) - P. LEMETAIS, S. COMBRISSE et B. ROCQUES, Travaux non publiés.
- (9) - T.G. BONNER et J. PHILLIPS, J. Chem. Soc. 1966, 650.
- (10) - J.M. CARPENTIER et P. LEMETAIS, Can. J. Chem. 1978, 7, 954.
- (11) - E.M. ARNETT et G.W. MACH, J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 2671.

(Received in France 29 September 1978)