

ENOLISATION DE CETONES ET HYDROLYSE D'AMIDES EN SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE

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, 4av. de
l'Observatoire, 75006 PARIS - FRANCE

A partir des réactions d'énolisation ou d'hydrolyse des amides, nous démontrons que la formation de l'entité protonée (XH^+) et du complexe de transition (CT^*) peuvent être régies par des fonctions d'acidité distinctes impliquant une différence de structure entre XH^+ et CT^* .

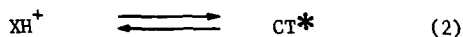
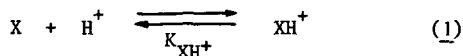
Après avoir déterminé les fonctions d'acidité régissant l'équilibre de protonation des cétones (5H) et des amides (4H) (1), nous examinons les rôles différents de l'entité protonée et du complexe de transition dans les réactions d'énolisation des cétones et d'hydrolyse des amides. Ces résultats sont importants pour l'interprétation mécanistique de ces réactions régies par catalyse acide en milieu acide fort. En effet, cette interprétation était jusqu'ici délicate en raison des problèmes liés à l'examen du pré-équilibre acide-base. Ce dernier a montré l'existence de deux zones d'acidité dans lesquelles le comportement de l'acide conjugué des cétones ou des amides était différent. Pour ces composés, nous constatons que l'intervalle d'acidité caractérisé par la présence d'un point isobestique lors de l'évolution spectrophotométrique de l'équilibre acide-base (absence d'effet de milieu) correspond au domaine d'acidité où la vitesse de réaction augmente avec l'acidité du milieu (fig. 1 et 2).

I - ENOLISATION DES CETONES

Elle a été suivie par halogénéation, où, dans les conditions expérimentales retenues, l'étape lente est la formation de l'énol (2), (ordre 1 / cétone et 0 / halogène). Dans la zone d'acidité où la vitesse augmente avec l'acidité (0-55 % H_2SO_4 pour l'acétone et 0-60 % pour l'acétophénone), seule la fonction d'acidité 5H , ($^5H = -\log h_5$), relative à la protonation des cétones (1), permet d'obtenir une droite de pente unitaire, en prolongement de celle tracée en milieu pH, pour le graphe : $\log k_{exp} = f(HX)$. Dans le cas général où la

structure du complexe de transition CT^* n'est pas celle de l'entité protonée XH^+ , les fonctions d'acidité régissant la formation de CT^* et de XH^+ à partir de X sont donc différentes.

Soit le mécanisme :



$$v = k_o |CT^*| = k_o \cdot \frac{h^*}{K^*} \cdot |X|$$

où CT^* désigne le complexe de transition, H_5^* ($= -\log h_5^*$) la fonction d'acidité régissant la formation de CT^* à partir de X selon un équilibre caractérisé par la constante K^* . Dans le domaine d'acidité étudié, nous avons :

$$K_{XH^+} = \frac{|X| \cdot h_5}{|XH^+|} \quad \text{et} \quad |X| + |XH^+| = |X_o|$$

La concentration analytique $|X_o|$ est donc égale à :

$$|X_o| = |X| \left(1 + \frac{h_5}{K_{XH^+}} \right)$$

$$\text{Soit : } v = k_o \cdot \frac{h^*}{K^*} \cdot \frac{|X_o|}{1 + \frac{h_5}{K_{XH^+}}} \quad (4)$$

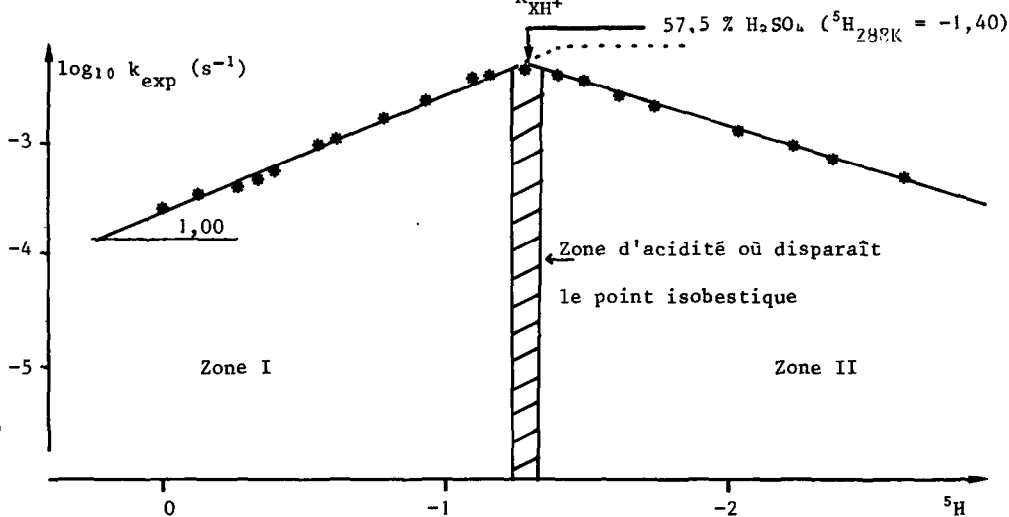


Fig. I - Vitesse d'énolisation de l'acétone (T = 288 K)

Dans la zone d'acidité I, la fonction 5H est supérieure à pK_{XH^+} ; dans la relation (4), le rapport (h_5 / K_{XH^+}) est donc négligeable devant 1, d'où :

$$\log k_{exp} = \log \frac{k_o}{K_*} \cdot \log h_* = \log \frac{k_o}{K_*} - H_* = \log \frac{k_o}{K_*} - {}^5H \quad (5)$$

Le fait que, dans cette réaction, H_* soit identique à 5H montre que le complexe de transition doit être très proche de la structure de l'entité protonée XH^+ (ion oxonium fortement solvaté) et caractérisé par une égale solvation. Si une molécule d'eau attaque CT^* , c'est l'une des molécules du cortège de solvation et l'on ne peut la privilégier en faisant intervenir a_{H_2O} dans l'expression (4).

HYDROLYSE DES AMIDES

Dans la première zone d'acidité (0-33 % H_2SO_4 pour le benzamide et 0-27 % pour le N,N-diméthylbenzamide, à 353 K), où la vitesse augmente avec l'acidité, seule la fonction d'acidité 5H permet d'obtenir une droite de pente unitaire, en prolongement de celle trouvée en milieu pH pour le graphe : $\log k_{exp} = f(H_X)$ alors que la fonction d'acidité ${}^4H (=H_{OX})$ régit l'équilibre de protonation. En considérant le mécanisme général avec les étapes (1), (2) et (3) ci-dessus, nous obtenons la loi de vitesse :

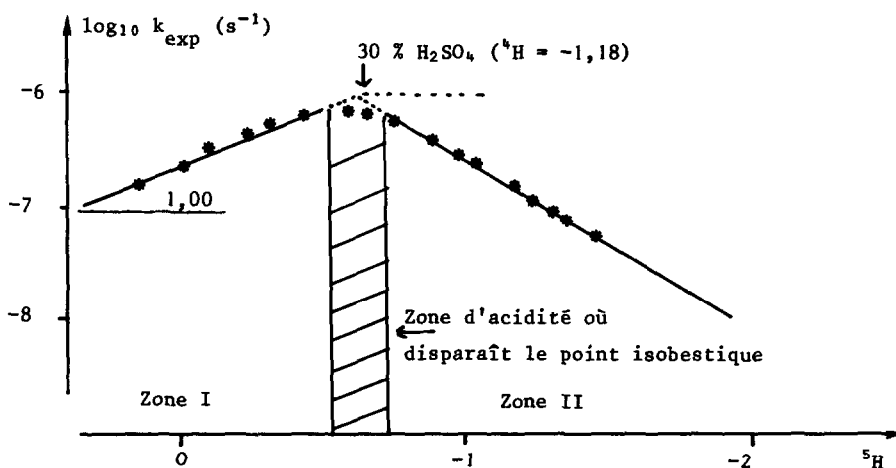


Fig. II - Vitesse d'hydrolyse du benzamide (T = 298 K).

$$v = k_o \cdot \frac{h_*}{K_*} \cdot \frac{|X_o|}{1 + \frac{h_4}{K_{XH^+}}} \quad (6)$$

avec $H_* = -\log h_*$ et ${}^4H = -\log h_4$

Dans la première zone d'acidité, la fonction 4H est supérieure à pK_{XH^+} ; dans la relation (6), le rapport (h_4 / K_{XH^+}) est donc négligeable devant 1, d'où :

$$\log k_{\text{exp}} = \log \frac{k_o}{K_*} + \log h_* = \log \frac{k_o}{K_*} - {}^5H$$

Si l'étape (2) s'écrivait : $XH^+ + H_2O \rightleftharpoons CT^*$, nous aurions :

$$\log k_{\text{exp}} = \log \frac{k_o}{K_*} + \log h_* + \log a_{H_2O} = \text{cte} - {}^5H \quad (5')$$

Le problème de l'identité entre H_* et 4H se poserait si : ${}^4H - \log a_{H_2O} = {}^5H$

Cette relation n'est pas vérifiée, quelle que soit l'acidité (3). 5H correspond donc bien à la formation de CT^* et 4H à celle de XH^+ ; cette différence signifie que CT^* est plus solvaté que XH^+ , ce qui traduirait l'attaque du solvant (donc ici de l'eau) sur XH^+ pour former CT^* . Il apparaît donc que l'attaque de l'eau est de nature différente dans l'énolisation des cétones et dans l'hydrolyse des amides ; l'eau joue le rôle de transporteur de proton dans l'énolisation, tandis qu'elle agit comme nucléophile dans l'hydrolyse des amides. L'ensemble des relations (pK - acidité et vitesse - acidité), l'analyse de l'effet de milieu et l'étude bibliographique seront détaillés dans un prochain mémoire.

Les auteurs remercient la DGRST, action concertée Chimie Analytique, 75.05.05, pour son support financier.

- (1) P. LEMETAIS et J.M. CARPENTIER, Tetrahedron Let, Mémoire précédent.
- (2) R.P. BELL et K. YATES, J. Chem. Soc. 1962, 1927.
- (3) J.M. CARPENTIER et M.B. FLEURY, Bull. Sc. Chim. (Fr.), 1974, 1806.

(Received in France 29 September 1976)