

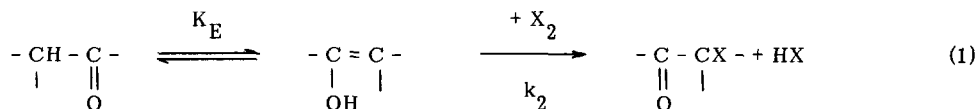
**CONSTANTES D'EQUILIBRE CETONE-ENOL DES CETONES ALIPHATIQUES,
 ALICYCLIQUES ET AROMATIQUES EN MILIEU AQUEUX.**

par Jean TOULLEC

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.

Abstract : Ketone-to-enol equilibrium constants in water (25°C) are calculated from published second-order halogenation rate constants and from a new determination of the diffusion-controlled enol halogenation rate constant.

Les énols simples constituant des intermédiaires réactionnels importants, la détermination des constantes d'équilibre de tautomérisation cétone-énol a fait depuis longtemps l'objet de nombreuses études.¹ Cependant, jusqu'à très récemment, la mesure précise des proportions d'énol des composés carbonylés simples à l'équilibre était empêchée par l'infime proportion de l'énol. Plusieurs travaux récents^{1b} ayant montré que les valeurs classiques étaient erronées, nous avons proposé, il y a quelques années, une méthode cinétique indirecte de détermination des constantes de tautomérisation ;^{2,3} celle-ci est basée sur la mesure des constantes apparentes de second ordre d'halogénéation, obtenues dans des conditions de concentrations telles que l'étape limitante (ou partiellement limitante) de la réaction en milieu acide (éq. 1) corresponde à l'halogénéation de l'énol. La constante de second ordre, k_{II} , est alors le produit de la constante d'équilibre



K_E et de la constante de vitesse k_2 . Comme, par ailleurs, nous avons montré que le processus d'halogénéation de l'énol est contrôlé par la diffusion microscopique^{2,3} et que, par suite, la constante d'halogénéation, k_2 , est quasiment indépendante de la structure de l'énol -comme elle l'est de la nature de l'halogène- la détermination des constantes apparentes k_{II} constitue une méthode d'approche de K_E , à condition que l'on puisse estimer k_2 . Les valeurs que nous avons publiées en 1981³ sont celles calculées en prenant une valeur de k_2 égale à $5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, estimée dans les limites d'un facteur de 2 environ.

Tout récemment, Chiang, Kresge, Tang et Wirz⁴ ont réussi à obtenir une valeur précise de la constante d'équilibre cétone-énol dans le cas de l'acétone. La méthode utilisée consiste à produire photochimiquement l'énol par une réaction Norrish II et à étudier la cinétique de cétonisation baso-catalysée de l'énol, en équilibre avec l'énolate correspondant. La combinaison de ces résultats avec ceux relatifs à la réaction directe conduit à la constante d'équilibre. La valeur obtenue est voisine de celle que nous avons publiée (6×10^{-9} au lieu de $3,5 \times 10^{-9}$) ; l'écart provient de l'incertitude sur notre valeur de k_2 . Cette concordance, qui montre la validité de notre approche, nous permet maintenant de calculer la constante k_2 dans nos

conditions de milieu ($2,9 \times 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et de corriger les valeurs que nous avons publiées en ce qui concerne les constantes d'équilibre et les grandeurs thermodynamiques, ΔH° et ΔS° (Tableau I).

Tableau I : Constantes d'équilibre cétone-énoles et différences d'enthalpie et d'entropie entre l'énoles et la cétone (eau ; 25°C).

	$10^8 \times K_E$	$\Delta S^\circ (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta H^\circ (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})$
Cétones aliphatiques			
acétone	0,60	-3,2	10,1
pentanone-3	3,6		
diméthyl-2,4 pentanone-3	1,6		
Cycloalkanones			
cyclopentanone	1,73	-0,3	10,44
cyclohexanone	39	-2,4	8,02
cycloheptanone	1,37	-4,5	9,39
cyclooctanone	4,8	-2,7	9,18
cyclononanone	3,6	-4,8	8,71
Acétophénonnes (X dans $\text{XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$)			
méthoxy-4	0,23		
méthyl-4	0,58		
H	1,20		
chloro-4	1,66		
chloro-3	2,70		
trifluorométhyl-3	2,83		
nitro-3	7,4		
nitro-4	11,3		

L'écart entre ces nouvelles valeurs et celles publiées antérieurement ne correspond qu'à un "décalage" en valeurs absolues des logarithmes correspondants. Puisque les valeurs relatives sont indépendantes de la valeur attribuée à k_2 , l'analyse des effets structuraux n'est pas modifiée. Toutes les valeurs du tableau sont, lorsqu'une comparaison est possible, de plusieurs puissances de dix inférieures à celles obtenues par les méthodes de détermination directe de la proportion d'énoles à l'équilibre. Il est tout à fait clair maintenant que l'on doit cesser d'utiliser ces valeurs anciennes totalement erronées.

REFERENCES

- (1) Pour ces revues récentes, voir : a) H. Hart, Chem.Rev. 1979, **79**, 515 ; b) J. Toullec, Adv.Phys.Org.Chem. 1982, **18**, 1.
- (2) J.E. Dubois et J. Toullec, Tetrahedron, 1973, **29**, 2859.
- (3) J.E. Dubois, M. El-Alaoui et J. Toullec, J.Am.Chem.Soc. 1981, **103**, 5393
- (4) Y. Chiang, A.J. Kresge, U.S. Tang et J. Wirz, J.Am.Chem.Soc. 1984, **106**, 460.