

CINETIQUE COMPLEXE DE L'HALOGENATION DE CETONES EN MILIEU ACIDE—I IODATION DES ENOLS^a

J. TOULLEC et J. E. DUBOIS*

Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de Paris VII, associé au CNRS, 1, rue
Guy de la Brosse, 75005 – Paris, France

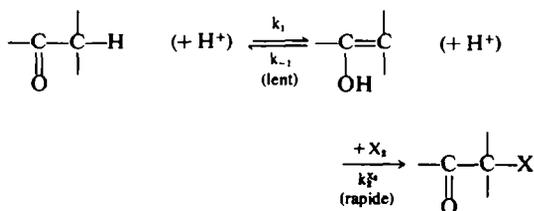
(Received in France 28 February 1973; Received in the UK for publication 6 April 1973)

Résumé – L'étude cinétique de l'iodation de l'acétone, de la diéthylcétone et de la diisopropylcétone, est effectuée par couloampérométrie en milieu aqueux ($[H_2SO_4] = 0.1 - 1.0 N$; $[I_2]_0^0 = 10^{-7} - 10^{-5} M$) et dans des conditions d'irréversibilité. A ces concentrations, les vitesses de la formation de l'énol et de son iodation sont voisines. L'équation générale, établie en supposant un état quasi-stationnaire de l'énol, est vérifiée et permet la séparation des constantes de vitesse d'énolisation (k_1) et des constantes apparentes d'iodation ($k_1^a = K_E k_2^a$). Pour l'acétone, la valeur établie par Schwarzenbach ($K_E = 2.5 \times 10^{-6}$) pour la constante d'équilibre cétone-énol, conduirait à une constante élémentaire d'addition de l'iode sur l'énol, $k_2^a = 6.5 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$. Cette valeur est peu probable car elle n'est pas cohérente avec la constante d'iodation de l'éther correspondant, l'éthoxy-2 propène ($k_{1a} = 1.5 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$).

Abstract – The kinetics of the iodination of acetone, diethylketone and di-isopropylketone in aqueous media ($[H_2SO_4] = 0.1$ to $1.0 N$; $[I_2]_0^0 = 10^{-7}$ to $10^{-5} M$) have been studied by couloamperometry under irreversible conditions. At these concentrations the rates of formation of the enol and of its iodination are similar. The general equation, which assumes the steady state approximation for the enol, is applicable, and is used to separate the rate constants of enolisation (k_1) and the apparent enol iodination rate constant ($k_1^a = K_E k_2^a$). For acetone, the value given by Schwarzenbach for the enol equilibrium constant ($K_E = 2.5 \times 10^{-6}$) leads to an elementary rate constant for the addition of iodine to the enol ($k_2^a = 6.5 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$). This value is not, however, consistent with $k_{1a} = 1.5 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$, the rate constant for the iodination of the corresponding ether 2-ethoxypropene.

INTRODUCTION

Il est classiquement admis que l'énolisation est l'étape lente des halogénations acido-catalysées des cétones:²



Les preuves essentielles d'une telle proposition proviennent de l'étude cinétique des différentes halogénations. En effet, à moins de conditions extrêmes, l'équation cinétique (1) est vérifiée quelle que soit la nature de l'halogène.³

$$-\frac{d[X_2]}{dt} = k_1[C][H^+] \quad (1)$$

Cependant, à très faibles concentrations d'halogène et forte acidité, Bell *et al.*^{3,4} ont montré que l'étape d'addition de l'halogène sur l'énol devient lente devant celle d'énolisation. L'équation de vitesse, qui alors est de la forme

$$-\frac{d[X_2]}{dt} = k_2^a[E][X_2] = K_E k_2^a[C][X_2] \quad (2)$$

fait apparaître la constante apparente de vitesse de second ordre

$$k_1^a = K_E k_2^a \quad (3)$$

incluant la constante d'équilibre $K_E = k_1/k_{-1}$. La mesure d'une telle constante de vitesse permet donc la détermination de la constante d'addition k_2^a , si la valeur de K_E est connue.

Des mesures dans de telles conditions ne concernaient que la bromation^{3,4,5} et la chloration³ de l'acétone. La validité des constantes élémentaires de bromation et de chloration ainsi obtenues, en tenant compte de la valeur du taux d'énol $K_E = 2.5 \times 10^{-6}$ proposée par Schwarzenbach,⁶ ne pouvait pas malheureusement, par suite de l'absence de données cinétiques, être testée par comparaison aux constantes d'addition sur des substrats de structures voisines tels que les éthers correspon-

^aPublications préliminaires: Réf 1; ce travail fait partie de la Thèse de Doctorat-ès-Sciences de J. Toullec (Paris 1973), n°C.N.R.S. AO 8694.

* A qui doit être adressée toute correspondance.

ants. Les essais que nous avons effectués pour la bromation et la chloration des éthers d'énols dans l'eau ont montré des vitesses trop grandes pour être suivies par les techniques actuelles.

Par contre, nous avons montré récemment⁷ que l'importance de la complexation de l'iode sous forme d'ion triiodure, peu réactif, permet de suivre en milieu aqueux la réaction d'iodation des éthers d'énols. L'étude cinétique de l'iodation des cétones, à des concentrations telles que l'addition de l'iode sur l'énol contrôle partiellement ou totalement la vitesse, était alors particulièrement importante pour cette comparaison.

Nous montrons que pour déterminer k_{II}^{\ddagger} il n'est pas nécessaire que l'étape d'addition contrôle totalement la vitesse, et qu'au contraire, les mesures effectuées dans des conditions pour lesquelles les étapes de formation de l'énol et de son iodation sont de vitesses voisines, permettent d'isoler simultanément la constante d'énolisation (k_1) et la constante apparente d'addition (k_{II}^{\ddagger}). Une attention particulière sera apportée à la vérification de l'équation cinétique générale dont (1) et (2) sont les formes limites.

Outre l'avantage de ne pas nécessiter des concentrations d'halogène trop infimes, les mesures simultanées de k_1 et de k_{II}^{\ddagger} permettent une première comparaison avec les éthers d'énols, indépendante de la valeur attribuée à K_E . En effet, d'après (3)

$$k_1/k_{II}^{\ddagger} \equiv k_{-1}/k_2^{\ddagger} \quad (4)$$

correspond au rapport des constantes de cétonisation (addition du proton) et d'iodation de l'énol; il peut être comparé au rapport analogue des constantes d'addition du proton et de l'iode sur les éthers d'énols dérivés.

RESULTATS

Equation de vitesse

Dans le cas général, et en admettant un état quasi-stationnaire de l'énol, ce qui n'est justifié que si la concentration de l'énol au sein de la solution reste faible par rapport à la concentration d'iode, l'équation:^{8,9}

$$-\frac{d[I_2]_a}{dt} = \frac{k_1(k_2^{\ddagger})_g[C][I_2]_a[H^+]}{k_{-1}[H^+] + (k_2^{\ddagger})_g[I_2]_a} \quad (5)$$

doit être vérifiée lorsque la réaction est irréversible. $[I_2]_a = [I_2] + [I_3^-]$: concentration analytique d'iode, compte tenu de l'équilibre: $I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$ (constante de formation $K_{I_3^-}$); $[C]$: concentration analytique de cétone, et $(k_2^{\ddagger})_g$: constante globale d'addition de l'iode sur l'énol, définie à partir des variations de la concentration analytique $[I_2]_a$, et tenant compte de l'intervention électrophile éventuelle de l'anion complexe I_3^- . Aux conditions limites ($k_{-1}[H^+] \ll$ ou $\gg (k_2^{\ddagger})_g[I_2]_a$) correspondent les équations limites (1) et (2) de l'équation (5).

La forme intégrée de l'équation (5):

$$\frac{t' - t}{[I_2]_a - [I_2]_a'} = \frac{1}{(k_{II}^{\ddagger})_g[C]} \frac{\text{Log } [I_2]_a' - \text{Log } [I_2]_a'}{[I_2]_a - [I_2]_a'} + \frac{1}{k_1[H^+][C]} \quad (5')$$

(t et t' étant deux instants de la réaction), permet, si la concentration de cétone est en large excès, une séparation des deux constantes de vitesse: $k_1 = k_1[H^+] \dots$ (6) = constante apparente de vitesse d'énolisation (ordre 1), et $(k_{II}^{\ddagger})_g = k_1(k_2^{\ddagger})_g/k_{-1} = K_E(k_2^{\ddagger})_g \dots$ (7) = constante apparente globale d'iodation de l'énol.

L'équation (5') est en effet de forme linéaire:

$$Y(t, t') = \frac{1}{(k_{II}^{\ddagger})_g[C]} X(t, t') + \frac{1}{k_1[C]} \quad (5'')$$

Mesures cinétiques

Une technique couloampérométrique¹⁰ permet de suivre avec précision les variations de très faibles concentrations d'iode ($\geq 10^{-7}$ M pour les concentrations analytiques initiales). Les concentrations de cétone, toujours en excès, sont de l'ordre de 10^{-2} M. Dans tous les cas, la fraction de cétone ayant réagi au cours d'une mesure est faible, ce qui permet plusieurs mesures successives à partir d'un même échantillon de solution de cétone (la constante de vitesse d'énolisation de la cétone α -halogénée est beaucoup plus faible que celle de la cétone de départ).

Les concentrations d'iodure alcalin sont choisies telles que la réaction soit pratiquement irréversible. Cependant, pour les mesures à des concentrations assez grandes d'iodure alcalin, il est nécessaire d'éviter une trop grande accumulation du produit iodé.

Calcul des constantes de vitesse

Les constantes de vitesse sont calculées à partir des courbes cinétiques jusqu'à un avancement de 80 à 90% environ, par une méthode de Guggenheim généralisée [la différence ($t' - t$) est maintenue constante]. Pratiquement, N points sont relevés automatiquement à des intervalles de temps égaux; au point d'indice I (temps t) est associé le point $I + N/2$ (temps t'), de telle manière que ($t' - t$) soit toujours égale à $\Delta t (N/2)$ (Δt , intervalle de temps entre deux points successifs). Cette méthode de calcul a été développée pour permettre le calcul statistique de la relation linéaire entre les deux variables $Y(t)$ et $X(t)$, par une méthode de moindres carrés qui nécessite une normalisation des erreurs.

Dans les conditions expérimentales, les solutions d'iode à très faibles concentrations n'étant pas toujours rigoureusement stables, nous avons tenu compte de ces variations; ces réactions secondaires sont considérées comme parallèles à la réaction

étudiée. Les corrections ainsi introduites sont cependant faibles et n'excèdent pas quelques pourcents.

Le calcul a été totalement automatisé par programmation sur PDP7 "Digital Equipment". Fig 1 nous indiquons un exemple de détermination des deux constantes.

Vérification de l'équation cinétique

L'obtention d'une bonne linéarité entre les fonctions $Y(t, t')$ et $X(t, t')$ est une première vérification de l'équation cinétique (5) (Fig 1). Une seconde vérification provient de la reproductibilité des résultats obtenus à partir de mesures à différentes concentrations initiales d'iode.* La séparation des deux constantes devient cependant plus délicate lorsque l'équation (4) tend à être dégénérée dans les formes (1) ou (2). Pour les trois cétones étudiées, l'équation (4) est donc toujours bien vérifiée ce qui justifie l'hypothèse d'un état quasi-stationnaire de l'énol et indique que dans chaque cas, $d[E]/dt \ll d[I_2]_2/dt$, inégalité qui n'est vérifiée que pour de très faibles valeurs de la constante d'équilibre cétone-énol ($K_E < 10^{-6}$).

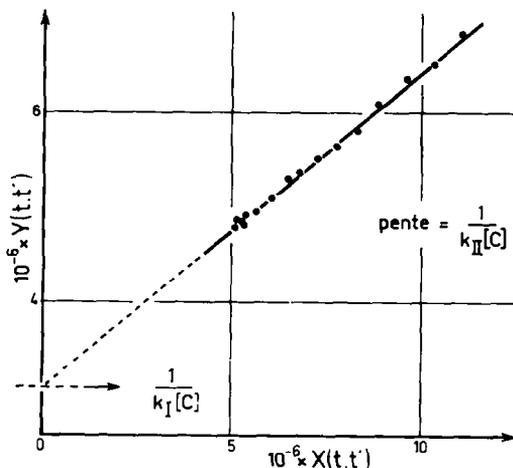


Fig 1. Exemple de séparation de la constante de vitesse d'énolisation (k_I) de l'acétone et de la constante apparente d'iodation de son énol (k_{II}^a) ($N = 120$, seulement 1 point sur 5 est figuré; $(t' - t) = 6.0$ s; [acétone] = 0.069 M; $[I^-] = 4 \times 10^{-3}$ M; $[H_2SO_4] = 0.2$ N; $[I_2]_0 = 2.64 \times 10^{-6}$ M; 25°).

*La dispersion moyenne des valeurs obtenues pour k_I et k_{II} , lorsqu'on fait varier la concentration initiale d'iode d'un facteur de 5 à 10, n'excède pas 2%.

†Différentes valeurs de K_{I_2} ont été tour à tour indiquées dans la littérature. Selon la méthode utilisée pour sa détermination, les résultats sont quelque peu divergents, surtout en ce qui concerne ses variations en fonction de la température. Les calculs sont effectués compte tenu des valeurs indiquées.¹¹ Des valeurs de k_{II}^a très proches de celles indiquées ici sont obtenues lorsque d'autres valeurs de K_{I_2} sont choisies.

Influence de la concentration d'iodure alcalin

Dans le Tableau 1 sont rapportées les variations des constantes k_I et $(k_{II}^a)_a$, en fonction des concentrations d'iodure alcalin, à différentes acidités. Les constantes $(k_{II}^a)_a$ étant définies à partir des variations de la concentration analytique d'iode (constante de formation de I_3^- : $K_{I_3}^-$)[†] on peut envisager, par analogie avec la réaction de bromation, l'intervention électrophile de I_3^- pour l'iodation de l'énol. Dans de telles conditions, l'équation (8)

$$(k_{II}^a)_a(1 + K_{I_3}^- [I^-]) = k_{II}^a + k_{II}^a K_{I_3}^- [I^-] \quad (8)$$

doit être vérifiée. Nous observons que $(k_{II}^a)_a(1 + K_{I_3}^- [I^-]) = k_{II}^a$ est constant pour chacune des trois cétones étudiées, ce qui indique une inactivité ou une très faible activité de I_3^- ; ceci distingue l'iodation de la bromation pour laquelle il a été admis que l'ion Br_3^- est actif.^{3,4,5}

Influence de la concentration d'acide

Pour les trois cétones étudiées, la constante apparente de vitesse d'énolisation k_I est linéaire en fonction de la concentration d'acide sulfurique: $k_I = k_I [H^+]_a$, ou $[H^+]_a =$ acidité globale de la solution, exprimée en équivalents-gramme d'acide par litre de solution, $k_I =$ constante catalytique de l'acide sulfurique, exprimée en l'équivalent- $g^{-1}s^{-1}$.

Un examen plus complet de l'influence de l'acidité devrait tenir compte de la dissociation partielle de la deuxième acidité de l'acide sulfurique, mise en évidence, en particulier, par les variations des fonctions d'acidité avec les concentrations d'acide. Le tracé de $\log k_I$ en fonction de h_0 ¹² qui tient compte de cette dissociation partielle, conduit à: $k_I = 3.35 \cdot 10^{-5} \times h_0$ pour l'acétone, de 0.1 à 1 N.

Influence de la structure de la cétone

Le Tableau récapitulatif 2 permet de mettre en évidence les effets de la structure de la cétone sur les deux constantes de vitesse mesurées.

Enthalpies et entropies d'activation

Les mesures effectuées aux trois températures 15, 25 et 35° pour l'iodation de l'acétone ont conduit aux résultats rassemblés dans le Tableau 3. Les différences $\Delta H^*_{I_1} - \Delta H^*_{II} = 4.5$ kcal mole⁻¹ et $\Delta S^*_{I_1} - \Delta S^*_{II} = -11.5$ u.e. mesurent, d'après l'équation (3), les différences des enthalpies et entropies d'activation pour les réactions de cétonisation et d'iodation de l'énol.

DISCUSSION

Vitesses relatives de cétonisation et d'iodation des énols

D'après l'équation (4), le rapport des deux constantes expérimentales d'énolisation et d'iodation correspond, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, au rapport des constantes de vitesse de cétonisation et d'iodation de l'énol. Le Tableau 4

Tableau 1. Résultats cinétiques
Iodation de l'acétone ($15^\circ \pm 0.1$)

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (N)	$10^4 \times [\text{INa}]$ (M)	[Cétone] (M)	$10^7 \times [\text{I}_2]_0^{\text{an}}$ (M)	$10^8 \times k_1$ (s^{-1})	$10^8 \times k_1$ ($1 \text{ éq-g}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$(k_{11}^{\text{H}})_A$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	$(k_{11}^{\text{H}})_A(1 + K_{12}[\text{I}^-])^{\text{b}}$
0.2	39.8	0.0823	18.0-91	0.157	0.785	1.545	7.39
0.2	39.8	0.0422	5.9-45	0.159	0.795	1.537	7.35
0.2	19.85	0.0421	9.0-45	0.160	0.800	2.47	7.11
0.2	19.80	0.0282	9.2-31	0.161	0.803	2.37	6.83
0.2	9.80	0.0279	4.6-31	0.157	0.782	3.58	6.91
0.2	4.90	0.0279	6.2-28	0.158	0.790	4.70	6.88

Iodation de l'acétone ($25^\circ \pm 0.1$)

1.0	9.5	0.0281	25-125	2.54	2.54	8.87	15.2
0.5	19.75	0.0277	17.5-121	1.27	2.54	6.76	16.8
0.5	9.77	0.0279	15.5-82	1.22	2.44	9.69	16.8
0.2	39.75	0.0687	11.0-54	0.480	2.40	4.28	17.05
0.2	19.80	0.0544	11.0-72	0.485	2.42	6.63	16.5
0.2	9.80	0.0345	7.4-22	0.493	2.46	9.42	16.4
0.2	7.90	0.0342	5.6-37	0.493	2.46	10.0	15.9
0.2	3.90	0.0336	5.6-22	0.475	2.37	12.8	16.5
0.1	19.90	0.0279	5.0-25	0.248	2.48	6.72	16.8
0.1	9.95	0.0282	2.5-18.5	0.230	2.30	9.43	16.5
0.1	5.0	0.0282	3.6-13.0	0.238	2.38	12.4	17.05

Iodation de l'acétone ($35^\circ \pm 0.1$)

0.2	19.9	0.0107	7-53	1.415	7.12	17.5	38.2
0.2	19.9	0.0277	4.5-45	1.395	6.98	17.3	37.6
0.2	9.9	0.0076	5.4-53	1.42	7.10	23.4	37.1
0.2	9.9	0.0110	5.4-54	1.445	7.23	23.6	37.4
0.2	4.9	0.0060	11-56	1.425	7.12	29.9	38.6
0.2	4.9	0.0081	5.5-37	1.47	7.35	28.8	37.2

Iodation de la diéthylcétone ($25^\circ \pm 0.1$)

1.0	20.0	0.0092	11.6-58	2.53	2.53	43.3	108.0
1.0	10.0	0.0091	11.6-58	2.56	2.56	63.2	110.5
1.0	5.0	0.0092	11.7-59	2.22	2.22	76.7	105.5
0.5	40.0	0.0145	9.0-27	1.20	2.40	27.2	109.0
0.5	20.0	0.0095	6.7-22	1.29	2.58	44.8	112.0
0.5	10.0	0.0093	6.7-23	1.28	2.56	64.5	113.0
0.2	80.0	0.0140	7.0-21	0.436	2.18	16.3	113.0
0.2	40.0	0.0139	5.3-10.6	0.446	2.23	27.3	109.0
0.2	20.0	0.0136	5.4-22	0.456	2.28	44.7	111.0
0.2	10.0	0.0138	5.8-23	0.447	2.24	58.3	102.0

Iodation de la diisopropylcétone ($25^\circ \pm 0.1$)

1.0	40.0	0.0180	4.4-8.7	0.163	0.163	12.1	48.4
1.0	20.0	0.0108	1.9-6.7	0.152	0.152	21.3	53.3
1.0	10.0	0.0102	1.7-5.3	0.158	0.158	28.4	49.7
1.0	5.0	0.0115	1.3-4.4	0.161	0.161	36.5	50.2
1.0	2.5	0.0113	1.4-3.4	0.160	0.160	40.8	48.3

^aDomaine de variation de la concentration initiale analytique d'iode.^b $K_{12} = 593$ (35°); 751 (25°); 949 (15°)¹¹

Tableau 2. Influence de la nature de la cétone sur la constante d'énolisation et sur la constante apparente d'iодation de l'énol ($25 \pm 0.1^\circ$)

Composé	$10^5 \times k_1^a$ ($1 \text{ éq-g}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_{11}^{\ddagger} ($M^{-1}\text{s}^{-1}$)
Acétone	2.43 ± 0.11	16.5 ± 1.3
Diéthylcétone	2.38 ± 0.20	109 ± 4
Diisopropylcétone	0.159 ± 0.007	49.0 ± 3.5

^aCes résultats sont voisins de ceux rapportés précédemment¹².

Tableau 3. Iodation de l'acétone: influence de la température

t(°C)	$10^5 \times k_1$ ($1 \text{ éq-g}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_{11}^{\ddagger} ($M^{-1}\text{s}^{-1}$)
15 ± 0.1	0.79 ± 0.02	7.1 ± 0.3
25 ± 0.1	2.43 ± 0.11	16.5 ± 1.3
35 ± 0.1	7.15 ± 0.2	37.7 ± 0.9
ΔH^* (kcal mole ⁻¹)	18.8	14.3
ΔS^* (u.e.)	16.5	-5.0

Tableau 4. Influence de la structure de l'énol sur le rapport des constantes de vitesse de cétonisation et d'iодation des énols

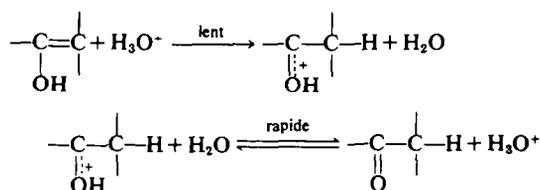
Enol	$10^6 \times k_{-1}/k_2^{\ddagger}$
Me-C=CH ₂ OH	1.5
Et-C=CH-Me OH	0.23
iPr-C=C(Me) ₂ OH	0.033

montre les variations de cette quantité d'un énol à l'autre.

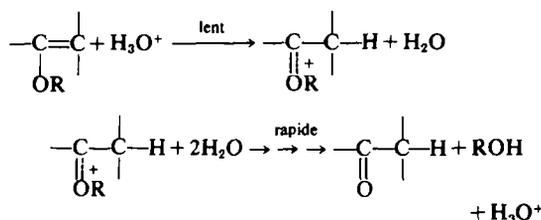
Si l'énolisation suit un mécanisme en deux étapes, à transferts successifs de protons* (la première

*Deux types de mécanismes ont tour à tour été proposés pour l'énolisation (voir par exemple réf. 14): mécanisme à transferts successifs de protons et mécanisme à transferts concertés. Le mécanisme à transferts successifs, bien que ne rendant pas compte de la totalité des données cinétiques, peut être considéré comme le plus probable en milieu acide fort. Nous apporterons des arguments supplémentaires en faveur de ce dernier mécanisme dans un prochain mémoire sur la base de nouvelles données concernant les effets isotopiques cinétiques.

étape correspondant à la formation rapide de l'ion mésomère oxonium-hydroxycarbonium, acide conjugué de la cétone), la réaction inverse, la cétonisation de l'énol, doit procéder par un mécanisme de type A_SE₂, c'est à dire que l'étape lente doit être l'addition d'un proton sur la double liaison, sans que la liaison O—H énolique soit affectée.

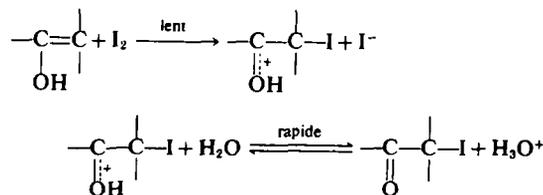


En ce qui concerne l'étape cinétique, la cétonisation de l'énol est alors analogue^{14,15} à la réaction d'hydrolyse des éthers dérivés dont le mécanisme a été bien démontré¹⁶ ces dernières années:

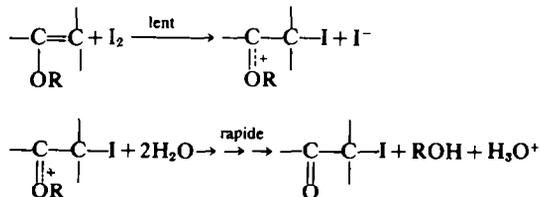


De même, pour la réaction d'iодation, on peut envisager une similitude des mécanismes d'addition sur les énols et les éthers dérivés:

Iodation des énols



Iodation des éthers d'énols:



Ainsi, si les réactions du proton et de l'iode vis à vis d'un énol ou d'un éther d'énol sont effectivement similaires, on doit s'attendre à ce que le rapport de réactivité des entités H⁺ et I₂ soit à peu près le même pour ces deux substrats de structures électroniques assez voisines (bien qu'un peu plus

grande, l'aptitude de OH à stabiliser une charge positive par effet de résonance est du même ordre de grandeur que celle de OR).

La constante catalytique de vitesse d'hydrolyse par l'ion H_3O^+ de l'éthoxy-2 propène [$CH_2=C(Me)-OEt$], éther dérivé de l'énol de l'acétone, a été déterminée par Kresge et al.¹⁷: $k_{H_3O^+} = 580 M^{-1}s^{-1}$. Nous avons tout récemment mesuré la constante de vitesse d'iodation de ce même éther: $k_{I_2} = 1.5 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$.⁷ Le rapport $k_{H_3O^+}/k_{I_2} = 4 \times 10^{-6}$ est du même ordre de grandeur que celui observé ici pour les constantes de vitesse de cétonisation et d'iodation de l'énol de l'acétone. Cette analogie confirme, dans une certaine mesure, la similitude des mécanismes d'addition sur les énoles et sur les éthers d'énoles.

Constantes élémentaires de vitesse d'iodation de l'énol

A partir des constantes apparentes $k_{I_2}^a$, la détermination des constantes élémentaires d'addition suppose la connaissance des constantes de l'équilibre cétone-énol (K_E) dans les conditions de milieu des mesures cinétiques. Malheureusement, pour les cétones saturées aliphatiques, les valeurs de ces constantes d'équilibre sont très incertaines et souvent contradictoires d'un auteur à l'autre. De plus, elles sont généralement mesurées, soit pour la cétone pure, soit en solution très peu diluée, c'est à dire dans des conditions très différentes des conditions cinétiques. Bell et Smith¹⁸ ont tout particulièrement mis l'accent sur l'influence des impuretés, et leurs résultats pour les cétones en milieu dilué sont très différents de ceux précédemment obtenus pour la cyclohexanone et la cyclopentanone (Tableau 5).

Pour l'acétone, Schwarzenbach et Wittwer⁶ ont

*Contrairement à ce qui a été admis par les auteurs de ce travail, ces mesures ont été effectuées dans des conditions de concentrations telles que l'étape d'addition ne contrôle pas totalement la vitesse de la réaction ($[Br_2] \geq 10^{-6} M$). Les conditions opératoires nécessitaient des concentrations initiales de brome de l'ordre de $10^{-7} M$ pour que l'inégalité $k_{-1}[H^+] \gg k_2^{Br_2}[Br_2]$ soit vérifiée.

mesuré une constante d'équilibre $K_E = 2.5 \times 10^{-6}$ en solution aqueuse peu diluée (10% d'acétone): compte tenu de cette valeur, Bell et Davis⁴, Yates et Wright⁵ ont déduit la constante élémentaire d'addition du brome à partir des valeurs expérimentales de $k_{I_2}^{Br_2}$: $k_2^{Br_2} = 8 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ ($[HBr] = 0.5 N$), et $k_2^{Br_2^*} = 4 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ ($[H_2SO_4] = 2 N$).

Ces résultats sont approximativement en accord avec celui obtenu il y a quelques années dans notre laboratoire par une mesure directe mais imprécise, et à la limite des possibilités expérimentales.²⁰

De même, pour la chloration, Bell et Yates³ ont proposé ($k_2^{Cl_2}$)_R = $7.5 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$ à partir de ($k_2^{Cl_2}$)_R = $1.9 M^{-1}s^{-1}$ ($[HCl] = 1 M$).

Par analogie, nous pouvons avancer que $k_2^{I_2} = 6.5 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ pour l'addition de l'iode sur l'énol de l'acétone.

Cependant, une telle valeur est sujet à caution puisque $K_E = 2.5 \times 10^{-6}$ est une grandeur très incertaine. En effet, Bell et Smith¹⁸ ont indiqué plus récemment que K_E est inférieur à 10^{-6} , et il n'est pas invraisemblable que le taux d'énol pour cette cétone, dans les conditions de milieu des mesures cinétiques, soit très nettement inférieur, peut-être même de quelques puissances de 10, à celui indiqué par Schwarzenbach; les exemples de la cyclohexanone et de la cyclopentanone sont, de ce point de vue, particulièrement significatifs. En outre, la propriété que l'équation cinétique complexe (4), supposant un état quasi-stationnaire de l'énol, reste toujours vérifiée à toutes les concentrations de nos mesures cinétiques, est effectivement, comme nous l'avons indiqué plus haut, en faveur de valeurs de K_E inférieures à 10^{-6} pour ces trois cétones. La valeur $6.5 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$ doit donc être considérée comme une limite inférieure de la constante k_2^I ; il n'est pas exclu que cette constante élémentaire d'iodation soit en réalité beaucoup plus grande.

Par ailleurs, la comparaison avec les résultats cinétiques de la bromation des énoles de dicétones, soit chélatés (méthylacétylacétone, par exemple), soit non chélatés (dimédone en solution aqueuse diluée) est effectivement en faveur de valeurs plus élevées pour la bromation des énoles de cétones

Tableau 5. Exemples de divergences des taux d'énol mesurés pour des cétones saturées

Auteurs	Cyclohexanone	Cyclopentanone	Conditions
Schwarzenbach et Wittwer ⁶	0.020%	0.005%	solution aqueuse
Géro ¹⁹	1.2%	0.088%	cétone pure
Dubois et Barbier ²⁰	0.005 à 0.008%	—	cétone pure
Bell et Smith ¹⁸	0.00041%	0.00013%	solution aqueuse diluée

saturées aliphatiques. En effet, les énols de mono-cétones devraient être nettement plus réactifs que ceux de dicétones, pour lesquels la réactivité de la double liaison est fortement diminuée par le groupe carbonyle, en opposition à la stabilisation (par effet + M donneur de OH) de la charge positive créée dans l'état de transition polaire. Cependant, le Tableau 6 montre qu'apparemment ceci n'est pas du tout vérifié; la constante de bromation $k_2^{Br_2}$, serait du même ordre de grandeur que celle des énols stabilisés (ou même inférieure), ce qui apparaît tout à fait anormal.

Enfin, la meilleure façon de tester les valeurs de $k_2^{X_2}$ est de les comparer aux constantes d'halogénéation des éthers d'énols correspondants. Actuellement, seule la comparaison des deux réactions d'iodation est possible. Si l'on admet que les mécan-

ismes d'iodation de l'énol et de leurs éthers sont similaires, on devait attendre, a priori, une plus grande réactivité de l'énol que de son éther.* De fait, les résultats récents de Marshall et Roberts²³ pour la bromation de l'éther méthylique de l'énol de la dimédone, comparés à ceux de Bell et Davis²¹ pour l'énol correspondant, montrent que l'énol ($(k_{Br_2})_R = 2 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$, $[NaBr] = 0.1 M$) réagit nettement plus rapidement que l'éther dérivé ($(k_{Br_2})_R \approx 8 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$, $[NaBr] = 0.1 M$, à 25°C).† Ainsi, si on la compare à $k_{12} = 1.5 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$ mesurée pour l'éthoxy-2 propène, éther dérivé de l'énol de l'acétone, la valeur $k_2^{I_2} = 6.5 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$, pour l'iodation de l'énol correspondant, n'est guère satisfaisante.

En conclusion, il apparaît que les valeurs des constantes élémentaires d'addition $k_2^{X_2}$, déduites des constantes expérimentales de second ordre $k_{12}^{X_2}$, sont nettement inférieures à celles qui devaient être attendues; ce désaccord provient, à notre avis, de l'estimation encore ambiguë de la constante d'équilibre cétone-énol K_E . Tout particulièrement, les valeurs très élevées observées pour l'iodation des éthers d'énols laissait prévoir une constante nettement supérieure à $10^8 M^{-1}s^{-1}$, pouvant même atteindre $10^9 M^{-1}s^{-1}$ s'il existe, entre l'énol et l'éther dérivé, un facteur de 10 environ, comme cela a été observé pour la bromation des dérivés de la dimédone.²³

Or, une telle valeur de 10^9 correspond approximativement à celle qui peut être calculée²⁴ si l'on fait l'hypothèse d'un contrôle par la diffusion. Un tel contrôle entraînerait une quasi-identité des constantes d'addition $k_2^{X_2}$.²⁴ La faible différence constatée entre les constantes de bromation et d'iodation de l'acétone est effectivement en faveur d'un tel comportement (comparaison entre nos résultats et ceux de Bell et Davis⁴).

Malheureusement, la plus faible valeur observée par Bell et Yates³ pour la chloration du même énol apparaît en contradiction avec une telle conclusion. Nous examinerons dans notre prochain mémoire²⁴ si de tels écarts entre les constantes de chloration d'une part, et d'iodation ou de bromation d'autre part, existent réellement dans nos conditions expérimentales, et surtout si cette propriété est générale pour d'autres cétones du même type.

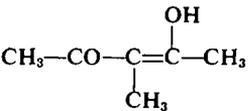
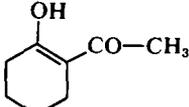
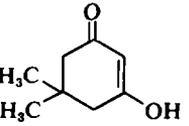
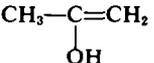
PARTIE EXPERIMENTALE

Réactifs

L'acétone (Prolabo RP) n'a subi aucune purification particulière; sa teneur en eau est inférieure à 0.2% (mesure par la méthode de Karl-Fischer). La diéthylcétone (Verley) a été purifiée par CPV (colonne DEGS 10') sur appareil Autoprep (Aerograph) et la diisopropylcétone par deux purifications successives sur les colonnes DEGS 10' et SE 30 10'. Les puretés ont été vérifiées par CPV analytique sur les deux colonnes précédentes, par appareil Hy-Fi (Aerograph).

L'eau a été distillée sur potasse et en présence de $KMnO_4$. L'acide sulfurique est de qualité R.P. (Prolabo) et l'iode de sodium "Suprapur" (Merck).

Tableau 6. Réactivité des Enols vis à vis du Brome (25°)

Enol	$10^{-6} \times (k_{Br_2})_R (M^{-1}s^{-1})$	Réf
	5	21
	8.3	21
	20	21
	5.6 ^b	4

^a $[NaBr] = 0.1 M$.

^bvaleur $(k_{Br_2})_R$ déduite de $(k_{I_2}^{Br_2})_R$ en tenant compte de $K_E = 2.5 \times 10^{-6}$.

*Le groupe OH se singularise des groupes OR essentiellement par sa plus grande aptitude à stabiliser une charge positive par effet de résonance. Ainsi, tandis que les effets de type inductif sont à peu près identiques pour OH et OR ($\sigma_I^{OH} = \sigma_I^{OR} = 0.25$ ou $\sigma_m^{OH} = \sigma_m^{OR} = 0.12$) l'effet de résonance, dont on peut considérer que le paramètre de substituant $\Delta\sigma_R^+$ est une mesure satisfaisante ($\Delta\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma_0$; échelle proposée par Yukawa et al.)²² est plus grand pour OH ($\Delta\sigma_R^+ = -0.82$) que pour OR ($\Delta\sigma_R^+ = -0.68$). Cet effet de résonance étant un des facteurs essentiels qui favorisent l'addition des halogènes ou du proton, la réactivité d'un énol devrait être légèrement supérieure à celle de l'éther dérivé.

†Constante calculée à partir de sa valeur à 0°C.²³ $(k_{Br_2})_R = 1.5 \times 10^5 M^{-1}s^{-1}$, en supposant une variation normale de cette constante en fonction de la température.

Mesures cinétiques

La technique couloampérométrique,¹⁰ mise au point pour l'étude des réactions du brome à très faibles concentrations, a été adaptée à l'étude des réactions d'iodation et perfectionnée dans le sens d'une automatisation. Cette technique repose sur la mesure, en fonction du temps, du courant limite de diffusion correspondant à la réduction de l'halogène entre deux électrodes de platine entre lesquelles est établie une différence de potentiel constante (150 à 200 mV); l'une des électrodes (anode) est fixe et l'autre tournante (2500 tours/mn environ) (cette dernière assurant en outre une agitation suffisante de la solution). L'introduction d'iode est réalisée par des électrolyses à intensité constante; la mesure des durées d'électrolyse permet de connaître les quantités d'iode introduites.

Pour permettre l'enregistrement du courant ampérométrique i_a , nous avons intercalé dans le circuit une résistance étalonnée variable (choisie selon le domaine de concentrations de l'halogène); la différence de potentiel aux bornes de cette résistance (chute ohmique: 1 mV maximum) est enregistrée, simultanément par un volt-mètre enregistreur (Esterline Angus, modèle 1101 s) et par une imprimante digitale (Franklin Electronics, modèle 1200) couplée à un voltmètre numérique (Solartron, LM 1420.2).

20 ml de solution d'iodure de sodium sont introduits dans une cellule Méthrom à double paroi, à circulation d'eau. Par électrolyse on établit une concentration choisie d'iode. Après quelques minutes, la concentration d'iode est approximativement stable, bien qu'il soit généralement difficile d'éviter une diminution ou une augmentation lente de la concentration (l'amplitude et le sens de ces variations lentes de la concentration d'iode, en l'absence de réactif, dépendent essentiellement des concentrations d'acide et d'iodure).

L'étalonnage de l'électrode est réalisé par "sauts" successifs de la concentration d'iode $\Delta [I_2]_a$ obtenus par électrolyse pendant des durées $\Delta \theta$. La relation $i_a = \alpha [I_2]_a + (i_a)$ résiduel est parfaitement vérifiée; l'écart à la linéarité n'exède généralement pas 1 à 2%.

Une quantité pesée de cétone est ensuite introduite. Après disparition totale de l'iode et mesure de l'intensité $(i_a)_{r_{\infty}, \text{ioduel}}$ à concentration nulle, de nouvelles électrolyses rapides permettent de réaliser plusieurs enregistrements successifs des courbes de décroissance de la concentration analytique d'iode, pour différentes valeurs de la concentration initiale. Les variations de la concentration de cétone sont négligeables et l'accumulation du produit iodé ne perturbe pas les mesures. La réaction est cependant légèrement réversible, surtout pour les plus fortes concentrations d'iodure alcalin, et il est nécessaire d'éviter une trop grande accumulation de la cétone α -iodée. Nous avons tenu compte, lorsque cela était nécessaire, des faibles variations ($\leq 2\%$) de la concentration d'iodure alcalin.

Le calcul des constantes de vitesse a été totalement automatisé par programmation sur calculatrice PDP 7 Digital Equipment. Il est tenu compte des faibles dérivées de la concentration $[I_2]_a$ en l'absence de cétone.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹J. E. Dubois et J. Toullec, *Tetrahedron Letters* 3373, 3377 (1971)
- ²R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1959); E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, New York, p. 372 (1959)
- ³R. P. Bell et K. Yates, *J. Chem. Soc.* 1927 (1962)
- ⁴R. P. Bell et G. G. Davis, *J. Chem. Soc.* 902 (1964)
- ⁵K. Yates et W. Wright, *Canad. J. Chem.* 41, 2882 (1963)
- ⁶G. Schwarzenbach et C. Wittwer, *Helv. Chim. Acta*, 30, 669 (1947)
- ⁷G. Barbier, J. Toullec et J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters* 3629 (1972)
- ⁸J. Toullec, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris (1968)
- ⁹J. E. Dubois et J. Toullec, *J. Chim. Phys.* 65, 2166 (1968)
- ¹⁰J. E. Dubois, P. Alcais et G. Barbier, *J. Electroanal. Chem.* 8, 359 (1964)
- ¹¹R. W. Ramette et R. W. Sandford, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5001 (1965)
- ¹²E. Högfeltdt et J. Bigeleisen, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 15 (1960)
- ¹³F. O. Rice et C. F. Fryling, *J. Am. Chem. Soc.* 47, 379 (1925); R. P. Bell, G. R. Hillier, J. W. Mansfield et D. S. Street, *J. Chem. Soc. B*, 827 (1967); voir aussi Réf 3
- ¹⁴G. E. Lienhard et T.-C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1146 (1969)
- ¹⁵J. E. Dubois et J. Toullec, *Chem. Comm.* 292 (1969)
- ¹⁶D. M. Jones et N. F. Wood, *J. Chem. Soc.* 5400 (1964); A. J. Kresge et Y. Chiang, *J. Chem. Soc. B*, 53 (1967)
- ¹⁷A. J. Kresge, D. S. Sagatys et H. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4174 (1968); A. J. Kresge, H. L. Chen, Y. Chiang, E. Murrill, M. A. Payne et D. S. Sagatys, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 413 (1971); D. S. Sagatys, Ph.D. Thesis, Chicago, Illinois, Univ. Microfilms n° 70-10,143 (1970)
- ¹⁸R. P. Bell et P. W. Smith, *J. Chem. Soc. B*, 241 (1966)
- ¹⁹A. Gero, *J. Org. Chem.* 19, 1960 (1954)
- ²⁰J. E. Dubois et G. Barbier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 682 (1965)
- ²¹R. P. Bell et G. G. Davis, *J. Chem. Soc.* 353 (1965)
- ²²Y. Yukawa, Y. Tsuno et M. Sawada, *Bull. Soc. Chim. Japan* 39, 2274 (1966)
- ²³D. R. Marshall et T. R. Roberts, *J. Chem. Soc. B*, 797 (1971)
- ²⁴J. E. Dubois et J. Toullec, mémoire suivant