

## ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA PROTONATION DE LA MORPHOLINE ET CERTAINS DE SES DÉRIVÉS

M. J. BLAIS, O. ENEA ET G. BERTHON

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie de l'Université,  
40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 13 décembre 1974)

### ABSTRACT

Proton ionization constants of morpholine and N-methyl, N-ethyl, N-amino, 2,6-dimethyl-substituted derivatives are potentiometrically determined at 25°C in aqueous medium with an ionic strength of 0.5 M KNO<sub>3</sub>.

Corresponding enthalpies are obtained by means of direct calorimetry under the same experimental conditions.

The thermodynamic functions  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  are discussed in relation to the nature and the position of the substituent.

### RÉSUMÉ

Les constantes de protonation de la morpholine et de ses dérivés N-méthyl, N-éthyl, N-amino et 2,6-diméthyl substitués ont été déterminées par voie potentiométrique à 25°C en milieu aqueux de force ionique 0,5 M KNO<sub>3</sub>.

Les enthalpies correspondantes ont été obtenues par calorimétrie directe dans les mêmes conditions expérimentales.

L'ensemble des grandeurs thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  est discuté en fonction de la nature et de la position du substituant.

### INTRODUCTION

A la suite de nos récentes études sur la protonation<sup>1</sup> et la complexation à l'argent<sup>2</sup> de la pipéridine et de ses dérivés alkylés, nous avons jugé intéressant d'analyser l'influence de la présence d'un atome d'oxygène dans le cycle pipéridinique sur le comportement coordinateur du groupement réactionnel =NH.

Ainsi, le présent mémoire a pour but la détermination des grandeurs thermodynamiques de protonation de la morpholine et de ses dérivés N-méthylé, N-éthylé, N-aminé et 2,6-diméthylé.

Ces grandeurs seront ensuite discutées en fonction de la nature et de la position du groupement substituant. En outre, une comparaison sera entreprise avec les valeurs propres aux dérivés substitués correspondants de la pipéridine.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

*Appareillages et produits*

Les mesures potentiométriques ont été effectuées au moyen d'un Research pH-meter Beckman No. 101901 (précision : 0,001 unité pH), équipé d'électrodes Beckman à calomel type No. 4970 et de verre type No. 39004.

La température des solutions a été maintenue constante à  $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$  par l'intermédiaire d'un thermostat à circulation W.T.W. « Thermoboy ».

Les mesures calorimétriques, également faites à  $25^\circ\text{C}$ , ont utilisé un calorimètre CRMT (Setaram) dont les caractéristiques techniques et modalités d'étalonnage ont été fournies dans nos mémoires précédents<sup>3</sup>.

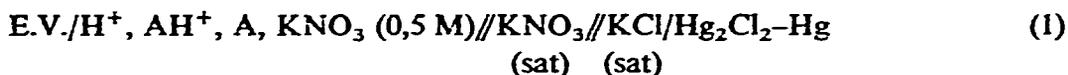
Toutes les amines utilisées étaient de marque EGA, le nitrate de potassium de marque Merck, l'ensemble des réactifs ayant la qualité « pour analyses ».

Les solutions basiques ont été préparées avec de l'eau désionisée et désaérée après barbotage d'azote sec, puis maintenues sous cette atmosphère inerte afin de prévenir leur carbonatation.

Les protonations ont été effectuées avec de l'acide nitrique Prolabo fourni en solutions 1N prêtes à l'emploi. Le titre en a néanmoins été vérifié avant utilisation par l'intermédiaire de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

*Techniques*

Les mesures électrochimiques ont consisté en la détermination des tensions réversibles de cellules du type



où A représente les amines successivement envisagées.

Les concentrations des solutions d'acide nitrique et d'amines utilisées pour les titrages étaient de l'ordre de 0,1 M, incorporant du  $\text{KNO}_3$  0,5 M. Les volumes d'équivalence ont été calculés par la méthode de Gran<sup>4</sup>; les constantes de protonation ont ensuite été déduites du pH de demi-neutralisation. La reproductibilité des mesures pH métriques implique ainsi une précision absolue de  $\pm 0,01$  sur  $\log K$ .

Du point de vue calorimétrique, les mesures des chaleurs de réaction ont été réalisées en procédant à des mélanges successifs d'acide et d'amine contenant du  $\text{KNO}_3$  0,5 M, cette technique ayant pour avantage de maintenir les réactifs à une température rigoureusement identique avant leur mise en contact.

Les pH initial et final ont été choisis de manière à ce que la réaction provoquée dans la cellule soit proche de la réaction totale.

Dans ces conditions, les enthalpies de protonation ont été obtenues d'après la relation

$$\Delta H^\circ = Q_c / C_A \cdot V \cdot (\alpha_f - \alpha_i) \quad (2),$$

où  $C_A$  est la concentration de l'amine introduite,  $V$  le volume de la solution,  $\alpha_f$  et  $\alpha_i$  les

degrés de protonation respectivement final et initial.  $Q_c$  représente les chaleurs de réaction mesurées, corrigées de celles revenant à la dilution et à la formation de l'eau.

## RÉSULTATS

Le Tableau 1 consigne pour chaque amine les données expérimentales intermédiaires et les enthalpies de protonation obtenues.

TABLEAU 1

DONNÉES EXPÉRIMENTALES DE LA PROTONATION DE LA MORPHOLINE ET DE CERTAINS DE SES DÉRIVÉS (25°C,  $\mu = 0,5$  M  $\text{KNO}_3$ )

Amine	$C_A \times 10^4$ ( $\text{mol l}^{-1}$ )	$Q_c$ (cal)	$pH_i$	$pH_f$	$-\Delta H^\circ$ ( $\text{cal mol}^{-1}$ )
Morpholine (M)	7,94	7,507	10,20	2,11	9783
	7,94	7,578	10,20	2,11	9875
N-méthyl M	13,42	8,614	9,71	2,07	6485
	13,42	8,643	9,71	2,07	6507
N-éthyl M	8,90	5,797	9,71	2,08	6586
	8,90	5,756	9,71	2,08	6539
N-amino M	9,00	5,104	8,80	2,04	5676
	9,00	5,093	8,80	2,04	5664
2,6-diméthyl M	7,84	7,461	10,19	2,12	9847
	7,84	7,402	10,19	2,12	9769

TABLEAU 2

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE LA PROTONATION DE LA MORPHOLINE ET DE CERTAINS DE SES DÉRIVÉS (25°C,  $\mu = 0,5$  M  $\text{KNO}_3$ )

Amine	$-\Delta G^\circ$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	$-\Delta H^\circ$ ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{cal deg}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
Morpholine (M)	11,94	$9,83 \pm 0,04$	7,08
	11,60 (réf. 5)	$9,33$ (réf. 5)	7,58 (réf. 5)
N-méthyl M	10,55	$6,50 \pm 0,01$	13,60
N-éthyl M	10,60	$6,56 \pm 0,02$	13,50
N-amino M	5,72	$5,67 \pm 0,01$	7,20
2,6-diméthyl M	11,94	$9,81 \pm 0,04$	7,16

Le Tableau 2 groupe l'ensemble des grandeurs thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ , les enthalpies libres étant déduites des constantes de protonation par la relation

$$\Delta G^\circ = -RT \log_e K \quad (3)$$

Les grandeurs correspondantes déterminées par Bates et al.<sup>5</sup> sur la morpholine à  $\mu \rightarrow 0$  y figurent également, à titre de comparaison.

## DISCUSSION

On constate tout d'abord que les valeurs que nous avons obtenues pour la morpholine ne coïncident pas avec celles des précédents auteurs<sup>5</sup>, ce qui est logique puisque les conditions de milieu sont différentes. Les écarts sont cependant du même ordre que ceux précédemment enregistrés pour la pipéridine<sup>1</sup>.

L'examen des enthalpies de protonation des N-méthyl- et N-éthylmorpholine montre que l'effet inductif exercé par les groupements substituants, qui devrait provoquer un abaissement enthalpique (en valeur algébrique), est largement compensé par l'empêchement stérique développé à l'encontre de l'approche de l'ion  $H_3O^+$ .

Cet empêchement n'est cependant pas directement déterminant dans la variation des entropies. On enregistre en effet un accroissement entropique vraisemblablement dû à une moindre solvataion des acides conjugués des deux amines substituées, en raison de l'« écran » que déploient les groupements substituants autour du centre réactionnel, vis-à-vis des molécules d'eau d'hydratation de  $H_3O^+$ .

En ce qui concerne la 2,6-diméthylmorpholine, on ne retrouve pas ici le phénomène d'abaissement de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  noté sur la 3-méthylpipéridine<sup>1</sup> puisque ces deux grandeurs sont ici pratiquement invariantes par rapport à la morpholine.

L'effet inductif des groupements méthyles semble donc totalement « dépensé » sur l'oxygène (situé en position 1) et la présence des substituants semble sans autre effet sur la réactivité de l'amine considérée.

D'un point de vue d'ensemble, si l'on compare les valeurs ici obtenues à celles des amines pipéridiniques correspondantes, on note un accroissement algébrique général des enthalpies libres et enthalpies de réaction, les entropies étant très voisines.

L'effet principal de la présence de l'atome d'oxygène en position « para » sur le groupement réactionnel =NH consiste donc en une nette diminution de son aptitude à la coordination. Cet affaiblissement de la liaison engagée dans la réaction de protonation est d'origine purement électrique, les électrons qu'attire l'oxygène rendant le groupement =NH moins électronégatif et l'amine moins polaire.

Quant à la N-aminomorpholine, son comportement très différent des autres dérivés nécessite des études complémentaires, en particulier dans le but de discriminer l'azote donneur dans ce type de réaction.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. J. Blais, O. Enea et G. Berthon, *Thermochim. Acta*, 8 (1974) 433.
- 2 M. J. Blais et G. Berthon, *Bull. Soc. Chim.*, (1973) 2969.
- 3 G. Berthon et O. Enea, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 57.
- 4 D. Dyrssen, D. Jagner et F. Wengelin, *Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures*, Wiley and Sons, London, 1968.
- 5 H. B. Hetzer, R. G. Bates et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2869.