

## APPLICATIONS DE LA MICROCALORIMÉTRIE À CONDUCTION À L'ÉTUDE THERMOCINÉTIQUE DE RÉACTIONS LENTES

### I. QUATERNATION DES AMINES TERTIAIRES

C. ZAHRA

*Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence,  
Place Victor Hugo, 13331 — Marseille Cedex 3 (France)*

R. ROMANETTI

*Centre de Calcul Saint-Jérôme, Université de Provence,  
13397 — Marseille Cedex 4 (France)*

(Reçu le 28 novembre 1973)

#### ABSTRACT

Kinetic study of the quaternarisation of tertiary amines in non-aqueous solvent (on account of the insolubility of reagents in water) is difficult when usual physico-chemical methods are used. We describe the thermokinetic study of the quaternarisation of the triethylamine and tripropylamine by methyl iodide in alcohol using a Calvet conduction calorimeter.

#### RÉSUMÉ

Réalisée en milieu non aqueux (à cause de l'insolubilité des réactifs dans l'eau) l'étude cinétique de la quaternation des amines tertiaires est peu aisée par les techniques physico-chimiques usuelles. Nous avons entrepris l'étude de la quaternation de la triéthylamine et de la tripropylamine par l'iodure de méthyle en solution alcoolique à l'aide d'un microcalorimètre à conduction du type Calvet.

#### INTRODUCTION

Les halogénures d'alkyle réagissent quantitativement, et plus ou moins rapidement, aux températures ordinaires, avec les amines tertiaires. Le produit de la réaction est un sel d'ammonium quaternaire soluble, à de faibles concentrations, dans le solvant choisi pour la réaction.

Mentschukin<sup>1</sup> étudia le premier, aux environs de 1880, la vitesse de la réaction entre l'iodure d'éthyle et la triéthylamine dans différents solvants à 100°C.

De nombreux chercheurs<sup>2-8</sup> ont, par la suite, étudié des réactions de ce type qui procèdent généralement de cinétiques du second ordre. Toutefois, les méthodes de

dosages titrimétriques, colorimétriques ou potentiométriques, le plus souvent employées en discontinu, se sont révélées mal commodes et ont rendu cette étude délicate. En effet, si les méthodes d'étude cinétique sont nombreuses lorsque les mesures sont réalisées en solutions aqueuses, des difficultés apparaissent en milieu organique. Les solvants utilisés, peu ou pas dissociants, se prêtent mal à des dosages simples et précis des réactifs en présence et des produits formés ou à l'application de certaines techniques physico-chimiques usuelles.

Au cours de ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier, par calorimétrie, la quaternation des amines tertiaires. On a tenté d'utiliser, conjointement, la conductimétrie, afin de contrôler éventuellement les résultats de nos mesures.

#### PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La quantité de chaleur associée à une transformation chimique intervenant en solution diluée est directement proportionnelle à la quantité de réactif transformée. Cela rend possible la détermination calorimétrique des vitesses de réactions.

Cette technique, très générale étant donné qu'il n'existe pas de réaction athermique connue, permet d'obtenir, simultanément, les paramètres cinétiques et la variation d'enthalpie liée au processus étudié.

Parmi les différents types d'appareils susceptibles de permettre l'étude cinétique de réactions en solution, le microcalorimètre Calvet<sup>9,10</sup> est particulièrement bien adapté au cas des réactions lentes. Sa grande sensibilité, alliée à une stabilité de zéro remarquable, permet de suivre l'évolution d'un phénomène pendant plusieurs heures et même plusieurs jours. Son thermostat assure une variation de la température dans la cellule inférieure à  $10^{-3}$  degré, ce qui est important pour la précision des résultats; on sait combien est grande l'influence de la température sur la cinétique des réactions.

Le bilan thermique d'une réaction chimique réalisée au sein du microcalorimètre s'écrit :

$$Q(t) = Q_d + x\Delta H$$

$Q(t)$  représente l'effet thermique global lié à la réaction à l'instant  $t$ ;  $Q_d$ , l'ensemble des phénomènes thermiques initiaux provenant de la mise en présence des réactifs (mélanges, dilutions...);  $x$ , la quantité de réactif transformée à l'instant  $t$  et  $\Delta H$ , la chaleur molaire de la réaction.

Le flux thermique  $W(t)$  enregistré est donc représenté par :

$$W(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{dQ_d}{dt} + \frac{dx}{dt} \Delta H$$

L'effet thermique dû à la dilution des réactifs est de courte durée. Le terme  $dQ_d/dt$  tend donc rapidement vers zéro et l'expression du flux s'écrit alors :

$$W(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = \frac{dx}{dt} \Delta H = v\Delta H$$

La puissance thermique libérée dans la cellule du microcalorimètre est proportionnelle à la vitesse de la réaction, la constante de proportionnalité étant l'accroissement d'enthalpie de cette réaction.

Dans un mémoire précédent<sup>11,12</sup>, nous avons montré que la méthode proposée est applicable au cas de réactions de différents ordres. Il suffit d'exprimer, en fonction du temps, la vitesse de disparition d'un réactif pris comme référence. Dans le cas de phénomènes lents (c'est-à-dire de phénomènes dont l'évolution thermique est assez lente), la résolution de l'équation de Tian<sup>13</sup> fournit l'expression analytique du thermogramme.

Nous avons pu également montrer que, lorsque la variation de l'ordonnée du thermogramme est faible dans un intervalle de temps égal à la constante de temps  $\tau$  de l'appareil, on aboutit à une expression simplifiée qui permet d'effectuer les calculs sur le thermogramme enregistré en considérant que l'ordonnée au point d'abscisse  $t$  correspond à la représentation du phénomène au temps  $(t - \tau)$ .

La résolution des équations établies, par un programme de régression non linéaire fondé sur la méthode des moindres carrés<sup>14-16</sup>, permet d'atteindre directement les grandeurs cherchées, constante de vitesse et enthalpie de la réaction, et cela sans faire subir de transformations aux enregistrements graphiques obtenus.

La validité de la méthode proposée et des différentes équations établies a été vérifiée au cours d'une étude réalisée sur une réaction parfaitement connue, la saponification de l'acétate d'éthyle en milieu hydroalcoolique<sup>17</sup>.

## PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Au cours du présent travail, nous avons réalisé l'étude conductimétrique et calorimétrique de la quaternation de la triéthylamine et de la tripropylamine par l'iodure de méthyle dans l'éthanol à 25°C.

### *Conditions opératoires*

L'iodure de méthyle est très volatil : il est difficile d'obtenir et surtout de maintenir à un titre donné la solution préparée. Nous avons donc été amenés à employer des réactifs dont les concentrations initiales sont différentes: de l'ordre de 0,100 M pour les solutions de triéthylamine ou de tripropylamine et de l'ordre de 0,02 M pour les solutions d'iodure de méthyle.

Par ailleurs, pour les mêmes raisons, nous avons toujours dosé nos solutions au moment du mélange des réactifs.

### *Purification des produits et préparation des solutions*

L'iodure de méthyle utilisé est le produit Prolabo. Il est chauffé à reflux, pendant 1 h environ, sur poudre d'argent puis distillé sous pression atmosphérique (éb. = 42,5°C). Le distillat est prélevé sous un intervalle de température de 0,1 degré et conservé sur poudre d'argent pour éviter la présence d'ions iodure.

L'alcool utilisé pour la préparation des solutions est l'alcool absolu du com-

merce purifié suivant la méthode de Lund et Bjerrum<sup>13</sup>. Il est conservé sur tamis moléculaire 3 Å dans un flacon rodé.

Les solutions d'iodure de méthyle dans l'éthanol jaunissent à la lumière à température ambiante. Nous les avons conservées dans des flacons rodés placés dans un réfrigérateur. Le dosage de ces solutions<sup>19</sup> est effectué au moment de leur utilisation.

La tripropylamine et la triéthylamine sont des produits R.P. Prolabo. Ils sont purifiés par distillation (éb. = 156°C et 90°C).

Les amines tertiaires sont des bases relativement fortes ( $pK_a \approx 5$ ). Elles sont dosées quantitativement par une solution titrée d'acide chlorhydrique. La mesure est réalisée à l'aide d'un titrigraphe automatique Tacussel TL 4 couplé à un enregistreur Type EPL 1. Cet appareil permet de suivre en continu la variation de potentiel due à la neutralisation de la base. Le saut de potentiel correspondant au point d'équivalence est suffisamment marqué pour permettre de doser la solution avec une précision de l'ordre de 0,5%.

#### *Étude conductimétrique*

Nous avons tenté de réaliser l'étude conductimétrique de ce type de réaction et nous avons rencontré de nombreuses difficultés. Bien que la conductibilité de la solution varie au cours du temps, sa loi de variation ne correspond pas à celle d'une cinétique du second ordre.

Nous pouvons penser, qu'en milieu anhydre, le sel quaternaire formé se comporte comme un électrolyte faible. Dans ce cas, la proportionnalité conductivité-concentration n'est plus respectée.

Nous avons cherché, par ailleurs, à déterminer l'influence éventuelle de chacun des réactifs sur la conductibilité du milieu. Une étude systématique nous a permis de constater que :

La valeur de la conductivité de la solution de triéthylamine (ou de tripropylamine) dans l'alcool est parfaitement négligeable devant celle du mélange réactionnel.

La solution d'iodure de méthyle n'est pas stable. Nous avons noté, en fonction du temps, une augmentation de la conductibilité qui perturbe les résultats de nos mesures. Ce phénomène a été rencontré par d'autres auteurs<sup>5-8</sup> pour des réactions du même type dont la cinétique est très lente. (Par contre, les cinétiques de réactions rapides ne sont pas influencées par l'instabilité de la solution d'iodure de méthyle.)

Nous avons également remarqué que la solution jaunit, ce qui indique une libération d'iode. Cette coloration par l'iode des solvants oxygénés (éthers, alcools, dioxanne) a été étudiée par Mulliken<sup>20</sup> qui affirme l'existence d'un complexe entre l'iode et les molécules du type ROR'. Un complexe de même type (complexe par transfert de charges) a été signalé par Popov et Deskin<sup>21</sup> entre les molécules halogénées et l'acétonitrile. Les auteurs ont constaté que ce complexe se comporte comme un électrolyte faible et que les solutions obtenues par mélange de ces deux réactifs font apparaître une conductibilité non négligeable qui tend à croître avec le temps. Ce comportement est en tout point semblable à celui de l'iodure de méthyle dans

l'éthanol. Nous pouvons, dans ce cas proposer une explication analogue. Toutefois, pour des raisons matérielles, il nous a été impossible de réaliser une étude spectrale poussée de ces solutions et prouver l'existence d'un tel complexe.

Les résultats obtenus pour la constante de vitesse de la réaction n'ont été ni constants pour une même expérience, ni reproductibles au cours des nombreux essais réalisés.

### Étude microcalorimétrique

Parallèlement à l'étude conductimétrique, nous avons réalisé une étude thermocinétique. Nous n'avons rencontré, au cours de ce travail, aucune des difficultés précédemment signalées. Il est possible que la réaction de complexation soit photocatalysée et ne se produise pas au sein du microcalorimètre.

La réaction de l'iodure de méthyle avec la triéthylamine ou avec la tripropylamine est lente et le retour au zéro du détecteur calorimétrique a souvent nécessité l'enregistrement du thermogramme pendant plus de 48 h. Les résultats obtenus répondent exactement à l'équation proposée pour une réaction du second ordre. L'étude de cette réaction est intéressante parce qu'elle permet de vérifier que la thermogénèse d'un phénomène très lent est convenablement représentée par le thermogramme directement enregistré, sans qu'intervienne une quelconque correction. L'influence de l'inertie du microcalorimètre est négligeable dans ce cas.

Le Tableau 1 contient les résultats concernant la réaction de l'iodure de méthyle avec la tripropylamine. Certains de ces résultats (\*) ont été obtenus en ne faisant pas intervenir l'inertie de l'appareil. L'écart observé alors, de l'ordre de 1 à 2 %, est peu important et laisse apparaître que, pour des réactions très lentes, le microcalorimètre Calvet joue parfaitement le rôle d'appareil « oscillographe ».

TABLEAU 1

QUATERNATION DE LA TRIPROPYLAMINE PAR L'IODURE DE MÉTHYLE  
DANS L'ÉTHANOL À 25°C

Essai No.	$k/(l \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1})$	$\Delta H/(kcal \text{ mol}^{-1})$
1	$0,864 \pm 0,020$	$-21,993 \pm 0,273$
2	$0,892 \pm 0,007$	$-22,029 \pm 0,097$
3	$0,823 \pm 0,005$	$-22,011 \pm 0,083$
	* $0,827 \pm 0,005$	$-22,328 \pm 0,081$
4	$0,850 \pm 0,005$	$-22,057 \pm 0,062$
	* $0,854 \pm 0,004$	$-22,463 \pm 0,060$

Les valeurs numériques contenues dans les tableaux sont les résultats fournis par le calculateur. Tous les chiffres ne sont donc pas significatifs.

La valeur moyenne retenue pour la constante de vitesse de cette réaction à 25°C ( $k = (0,86 \pm 0,02) l \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) est en bon accord avec celle obtenue par Lassau et Jungers<sup>7</sup> ( $0,60 l \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$  à 20°C).

L'accroissement d'enthalpie mesuré pour cette réaction est égal à  $(-22,0 \pm 0,3)$  kcal mol<sup>-1</sup>.

Le Tableau 2 donne quelques valeurs des constantes de la réaction de l'iode de méthyle avec la triéthylamine. Il conduit aux mêmes conclusions et donne:  $k = (1,87 \pm 0,01)$  l mol<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> et  $\Delta H = (-22,0 \pm 0,2)$  kcal mol<sup>-1</sup>.

TABLEAU 2

QUATERNATION DE LA TRIÉTHYLAMINE PAR L'IODURE DE MÉTHYLE  
DANS L'ÉTHANOL À 25°C

Essai No.	$k_j$ (l mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$\Delta H_j$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
1	1,831 ± 0,007	-22,033 ± 0,027
2	1,850 ± 0,008	-22,200 ± 0,035
3	1,904 ± 0,007	-21,665 ± 0,025

Nous constatons, sur ces deux exemples, que si l'enthalpie de la réaction n'est pas modifiée lorsqu'on passe de la triéthylamine à la tripropylamine, la constante de vitesse décroît sensiblement. L'encombrement plus grand autour de l'azote gêne l'attaque de la tripropylamine par la molécule d'iode de méthyle et la vitesse de la réaction se trouve ralentie. Par contre, la valeur de l'enthalpie est identique pour les deux réactions, les énergies entrant en jeu étant sensiblement les mêmes.

## CONCLUSION

L'étude de la quaternation des amines tertiaires, qui fait suite à celle de la saponification des esters précédemment décrite<sup>1,12</sup>, nous a fourni un exemple simple de réaction du second ordre assez lente pour être traitée par les équations que nous avons établies dans le cas de la microcalorimétrie à conduction.

Les résultats obtenus sont en accord avec les données de la littérature. L'écart de 2 à 3% observé entre les différentes valeurs est acceptable étant données les nombreuses sources d'erreurs rencontrées au cours d'une étude cinétique.

Ces résultats confirment l'efficacité de la méthode thermocinétique dans les cas où les techniques usuelles sont difficilement applicables.

Nous nous proposons, dans un prochain article, de présenter les résultats obtenus sur des réactions du premier ordre.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. Mentschukin, *Z. Phys. Chem.*, (1890) 6.
- 2 C. A. Winkler et C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, (1935) 1147.
- 3 R. P. Larsen et C. A. Kraus, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, (1954) 40.
- 4 H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1715.
- 5 T. Mukayama et H. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 29 (1956) 908.
- 6 M. Carrega, *Thèse Sciences*, Marseille, 1959.

- 7 C. Lassau et J. C. Jungers, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 7 (1968) 2678.
- 8 J. P. Aune, *Thèse Sciences*, Marseille, 1969.
- 9 E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956.
- 10 E. Calvet et H. Prat, *Récents Progrès en Microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958.
- 11 C. Zahra, *Thèse Sciences*, Marseille, 1972.
- 12 C. Zahra, L. Lagarde et R. Romanetti, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 145.
- 13 A. Tian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [4] 31 (1922) 535; *ibid.*, [4] 33 (1923) 427; *C. R. Acad. Sci.*, 178 (1924) 705; *J. Chim. Phys.*, 30 (1933) 665.
- 14 W. E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, 42-2 (1965) 96.
- 15 N. R. Draper et H. Smith, *Applied Regression Analysis*, Wiley, New York, 1966.
- 16 W. E. Deming, *Statistical Adjustment of Data*, Wiley, New York, 1943.
- 17 E. Tommila, A. Koivisto, J. P. Lyyra, K. Antell et S. Heimo, *Suom. Kemistil.*, A, 47 (1952) 3.
- 18 H. Lund et J. Bjerrum, *Ber.*, 64 (1931) 210.
- 19 A. J. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longmans, London, 3rd ed., 1962.
- 20 R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 600; *J. Chim. Phys.*, 61 (1964) 20.
- 21 I. Popov et W. A. Deskin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2976.