

ETUDE MICROCALORIMÉTRIQUE DE LA CHALEUR D'ENOLISATION DE β -DICÉTONES

B. JAKUSZEWSKI et M. ŁAŻNIEWSKI

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Łódź, Pologne

Les recherches concernant la transformation cétone-énol ont été entreprises en 1910-1912 par K. Meyer¹, qui a déterminé les constantes d'équilibre cétone-énol d'un grand nombre de cétones à l'état pur et dans divers solvants. Meyer, et plus récemment Briegleb et Strohmeier² et Powling et, Bernstein³ ont obtenu les chaleurs d'énolisation d'après le coefficient de température de la constante d'énolisation. S. Sunner⁴ a mesuré au calorimètre les chaleurs d'hydrolyse de l'acétate de *m*-crésyle et de l'acétate d'isopropényle et en a déduit la chaleur d'énolisation de l'acétone. Il a ainsi obtenu 7,0 kcal/mole.

On peut calculer la chaleur d'énolisation d'après la théorie des caractéristiques thermochimiques de W. Świątosławski. En supposant une additivité parfaite de l'énergie des liaisons chimiques, on obtient 0,6 kcal/mole.

La chaleur d'énolisation n'a pas jusqu'ici été mesurée calorimétriquement. Nos mesures ont été basées sur le phénomène bien connu, que la dissolution d'une dicétone dans un solvant organique est en général accompagnée d'un déplacement d'équilibre céto-énolique, ayant pour résultat une isomérisation cétone-énol aboutissant à un nouvel état d'équilibre, caractéristique pour ce solvant. On pouvait donc prévoir que la dissolution d'une dicétone dans un solvant approprié serait suivie d'un processus thermique, qu'on pourrait étudier calorimétriquement.

PRINCIPES DE LA MÉTHODE DE MESURES

C'est la microcalorimétrie dynamique sous sa forme récemment proposée par l'un de nous (M. Łażniewski) qui nous a semblé la mieux adaptée pour ces recherches*. Voici en abrégé les principes de cette méthode.

Le calorimètre, enclos dans une enceinte isothermique, est supposé échanger la chaleur avec l'ambiance suivant la loi de Newton

$$\frac{df(t)}{dt} = -\beta f(t)$$

où $f(t)$ signifie l'écart de température entre le calorimètre et les parois isothermiques et β est une constante caractérisant les conditions de l'échange thermique. Lorsque le calorimètre est le siège d'un processus thermique,

* La microcalorimétrie dynamique a été proposée en 1934 par W. Świątosławski comme méthode de mesure de faibles effets thermiques à débit constant. Voir *Microcalorimetry*, Chap. IX, Reinhold, New York, 1946, de cet auteur.

dont la loi cinétique est donnée par une fonction $g(t)$, la vitesse de l'échange thermique peut être exprimée par l'équation différentielle

$$\frac{df(t)}{dt} = -\beta f(t) + \frac{dg(t)}{dt} \quad (1)$$

En l'intégrant on trouve la loi $g(t)$ de la réaction étudiée:

$$g(t) = f(t) + \beta \int_0^t f(t) dt + f_0 + g_0 \quad (2)$$

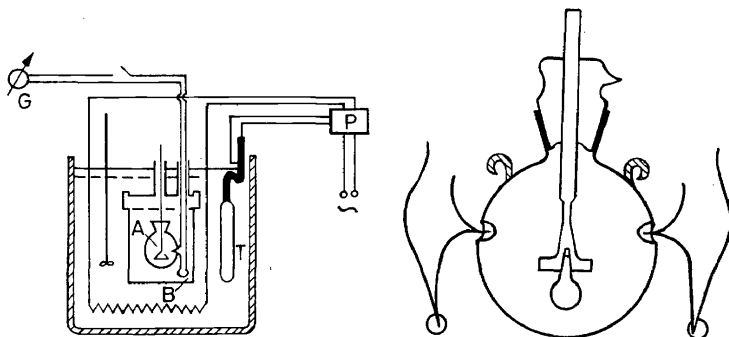
La formule obtenue admet deux constantes d'intégration: f_0 qui signifie l'écart de température entre le calorimètre et l'enceinte au moment initial $t = 0$, et g_0 qui concerne la réaction étudiée et se réduit à zéro par la nature même du problème.

La formule (2) permet de calculer la loi $g(t)$ à partir de la courbe température-temps du calorimètre et de son intégrale qu'on évalue graphiquement. La fonction $g(t)$ définit la cinétique et l'effet thermique du processus étudié.

TECHNIQUES DE MESURES

L'installation calorimétrique est montrée en schéma sur la *Figure 1*.

Le calorimètre est suspendu sur des fils en nylon à l'intérieur d'un récipient B, que ferme hermétiquement un couvercle étanche vissé par des boulons. Le tout est maintenu dans un thermostat dont la température est réglée à $0,002^\circ\text{C}$. Le calorimètre en verre (*Figure 2*) est fermé par un bouchon rodé que traverse un agitateur sur baguette à rodage cylindrique.



Figures 1 et 2

Un couple thermoélectrique à quatre éléments constantan-cuivre avec un galvanomètre sensible branché dans le circuit, sert à mesurer les changements de la température du calorimètre. Le montage des thermocouples est indiqué sur la *Figure 2*. Leurs soudures paires sont fixées dans des enfonçures aux parois du calorimètre, tandis que les soudures impaires sont montées dans de petits blocs en aluminium de 2 cm de diamètre, qui pendent librement à côté du calorimètre. Ces petits blocs atteignent rapidement l'équilibre avec l'ambiance. Grâce à leur inertie thermique,

les oscillations inévitables de la température du thermostat ne s'y reflètent guère, de sorte qu'ils assurent une température de référence parfaitement fixe.

Mesures calorimétriques

Une ampoule en verre à parois fragiles contenant une dose de la dicétoène étudiée est fixée à l'extrémité de l'agitateur et immergée dans le calorimètre, rempli d'une quantité connue du solvant. Le calorimètre est ensuite suspendu à l'intérieur du récipient B, lequel, le couvercle vissé, est placé dans le thermostat. Lorsque le calorimètre a atteint l'équilibre thermique avec le thermostat, on brise l'ampoule d'un coup contre le fond du calorimètre en mettant en même temps en marche l'agitateur et le chronomètre. On agite pendant une demi-minute environ pour homogénéiser le contenu du calorimètre. À partir de ce moment on enregistre systématiquement les déviations du galvanomètre.

Sur le diagramme de la *Figure 3* nous avons reproduit, à titre d'exemple, la courbe calorimétrique $f(t)$ obtenue en mesurant la chaleur d'énolisation de l'acétylacétate éthylique.

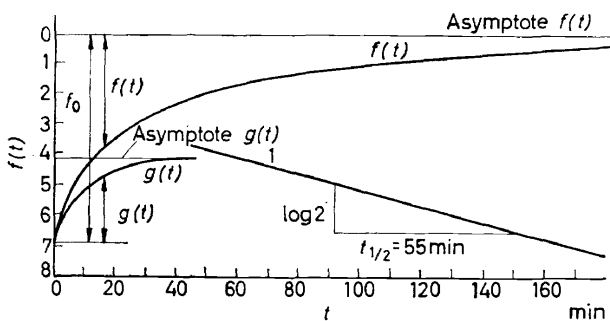


Figure 3

La dissolution de l'acétylacétate éthylique dans le benzène étant endothermique, on observe un abaissement rapide de la température du calorimètre au moment de la dissolution. Cet abaissement peut être identifié avec f_0 , car la période de dissolution est négligeable auprès de la durée du processus étudié. La température du calorimètre monte progressivement par suite de la chaleur dégagée par l'énolisation et, d'autre part, à cause de l'échange thermique entre le calorimètre et les parois de B.

La chaleur dégagée par l'énolisation diminue à mesure que la solution s'approche de l'équilibre céto-énolique, et s'annule lorsque celui-ci est atteint. C'est à partir de ce moment que la courbe $f(t)$, n'étant plus perturbée par un effet thermique intrinsèque, prend le caractère exponentiel en vertu de la loi de Newton. Mise en coordonnées $\log f(t)$, temps, cette partie de la courbe se transforme en une droite dont la pente permet de déterminer, par une construction graphique bien connue, la période $t_{\frac{1}{2}}$ de la courbe. Dans l'exemple cité on a trouvé $t_{\frac{1}{2}} = 55 \text{ min}$ et $\beta = 0,693/t_{\frac{1}{2}} = 0,0125 \text{ min}^{-1}$. On voit également sur le diagramme la courbe $g(t)$,

qu'on a obtenu d'après la formule (3). Elle représente la marche du processus étudié.

RÉSULTATS DE MESURES

Acétylacétate éthylique et benzoylacétate éthylique en solution dans le benzène

Les mesures microcalorimétriques nous ont permis d'établir que la dissolution de ces deux dicétones dans le benzène était suivie d'un effet exothermique, décroissant suivant une équation cinétique de premier ordre. Le diagramme de la *Figure 4* représente la courbe d'énolisation de l'acétylacé-

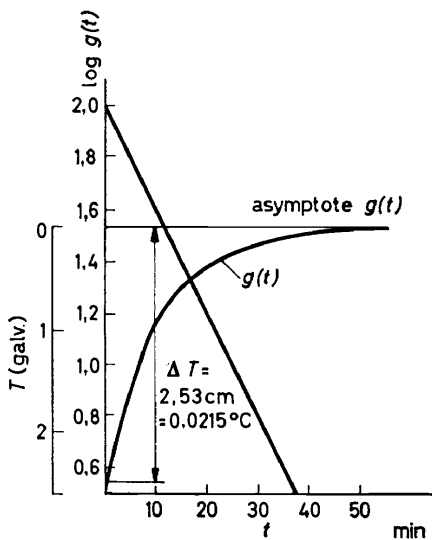


Figure 4

tate de l'éthyle. En rapportant la courbe $g(t)$ à l'asymptote et en la mettant en coordonnées semilogarithmiques on la transforme en une droite qui, extrapolée à $t = 0$, fournit la valeur totale de l'accroissement ΔT dû à l'effet thermique du processus étudié. On l'exprime en calories à l'aide de la formule usuelle $q = K\Delta T$. Nous attribuons cet effet à la chaleur d'énolisation dégagée dans la transformation cétone-énol qui a lieu en solution. Il peut être recalculé pour 1 mole de la cétone isomérisée

Tableau 1. Chaleur d'énolisation en solution benzénique

	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	
Chaleur d'énolisation Q (kcal/mole)	1,61	1,60	1,94	1,95
Temps de demi-réaction t_4 (min ⁻¹)	15	15,5	11,6	11,0

d'après les données analytiques concernant sa teneur en énol à l'état pur et en solution. Le *Tableau 1* contient quelques données, citées à titre

d'exemple, d'après lesquelles la chaleur d'énolisation de l'acétylacétate éthylique est de 1,6 kcal/mole et celle de benzoylacétate 1,95 kcal/mole.

Acétylacétone en solution dans le benzène et l'ether acétylacétique en solution dans le hexane

L'étude microcalorimétrique nous a fourni, dans ces deux cas, les courbes du débit thermique qui diffèrent de celles mentionnées plus haut. Contrairement à celles-ci, elles ne se laissent pas représenter par une fonction exponentielle $g(t) = G(1 - e^{-kt})$. On peut cependant les décomposer d'une façon univoque en deux fonctions exponentielles simples, $g_1(t) = g_1^0(1 - e^{-k_1t})$ et $g_2(t) = g_2^0(1 - e^{-k_2t})$, pour lesquelles g_1^0 et g_2^0 sont les valeurs asymptotiques dont la somme est la valeur asymptotique de la fonction $g(t)$

$$g^0 = g_1^0 + g_2^0$$

La fonction $g(t)$ peut donc être mise sous la forme

$$g(t) = g_1^0(1 - e^{-k_1t}) + g_2^0(1 - e^{-k_2t}) \quad (3)$$

Un exemple de la courbe globale avec ses deux composantes est représenté par le diagramme de la *Figure 5*. On voit clairement que les valeurs

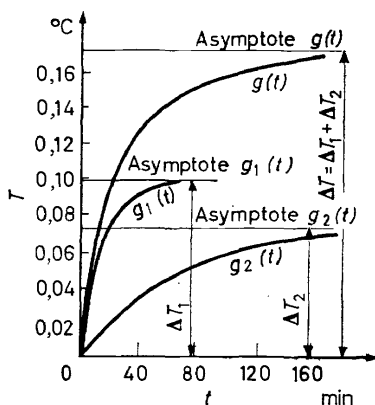
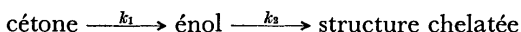


Figure 5

asymptotiques g^0 , g_1^0 et g_2^0 s'identifient avec les accroissements de température ΔT , ΔT_1 et ΔT_2 lesquels remplissent la condition $\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2$. Multipliés par la capacité thermique du calorimètre et recalculés pour une mole de la cétone dissoute ils donnent la totalité du débit thermique sous forme d'une somme de deux débits partiels $q = u_1 + u_2$.

Nous avons tenté l'explication de ces résultats en supposant que dans le cas considéré l'énolisation d'une β -dicétone était suivie d'un réarrangement intramoléculaire de l'énol avec formation de structures chelatées.

La courbe globale de l'effet thermique résulterait alors de deux processus monomoléculaires consécutifs suivant le schéma



où k_1 et k_2 signifient les deux constantes de vitesse.

Considérons, pour fixer les idées, une mole d'une β -dicétone dans un solvant énoisant. Appelons N_1^0 la quantité de la forme cétonique qui s'énolyse sous l'action du solvant et N_2^0 la quantité de la forme énolique présente dans le composé pur. D'après la théorie des réactions monomoléculaires consécutives on peut immédiatement écrire la formule d'énoilisation en fonction du temps

$$N_2(t) = N_1^0(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

et la formule d'accumulation de la forme chélatée

$$N(t) = N_2^0(1 - e^{-k_2 t}) + N_1^0 \left[\frac{k_2}{k_2 - k_1} (1 - e^{-k_1 t}) - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (1 - e^{-k_2 t}) \right] \quad (5)$$

En introduisant la notion de la chaleur moléculaire d'énoilisation, Q_1 , et de la chaleur moléculaire de chélation, Q_2 , on trouve le débit thermique d'énoilisation

$$q_1(t) = Q_1 N_1^0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

et celui de la chélation

$$q_2(t) = Q_2 N_2^0 (1 - e^{-k_2 t}) + Q_2 N_1^0 \left[\frac{k_2}{k_2 - k_1} (1 - e^{-k_1 t}) - \frac{k_1}{k_2 - k_1} (1 - e^{-k_2 t}) \right] \quad (7)$$

l'un et l'autre en fonction du temps.

La chaleur dégagée au cours du processus étudié est la somme de ces deux effets. Après réarrangement, la courbe du débit thermique est facilement mise sous la forme

$$q(t) = \left(Q_1 N_1^0 + \frac{k_2}{k_2 - k_1} Q_2 N_1^0 \right) (1 - e^{-k_1 t}) + \left(Q_2 N_2^0 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} Q_2 N_1^0 \right) (1 - e^{-k_2 t}) \quad (8)$$

qui est la somme de deux fonctions exponentielles du temps.

Ce résultat nous permet d'interpréter les quantités U_1 et U_2 qu'on peut visiblement identifier avec les valeurs asymptotiques de fonctions composantes (3). On a alors

$$U_1 = Q_1 N_1^0 + \frac{k_2}{k_2 - k_1} Q_2 N_1^0 \quad U_2 = Q_2 N_2^0 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} Q_2 N_1^0 \quad (9)$$

ce qui permet de calculer les chaleurs moléculaires d'énoilisation, Q_1 et de chélation, Q_2 d'après les formules

$$Q_1 = \frac{U_1}{N_1^0} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} Q_2 \quad Q_2 = \frac{U_2}{N_2^0 - \frac{k_1}{k_2 - k_1} N_1^0} \quad (10)$$

LA CHALEUR D'ÉNOLISATION DE β -DICÉTONES

Quelques résultats de tels calculs se trouvent dans le *Tableau 2*.

Tableau 2. Chaleurs d'énolisation et de chelation

	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (solvant C_6H_6)		$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5^*$ (solvant C_6H_{14})	
	$N_1^0 = 0,089$	$N_2^0 = 0,762$	$N_1^0 = 0,427$	$N_2^0 = 0,073$
Solvant (g)	461,0	437,5	323,0	325,0
Cétone (g)	3,6242	5,1482	1,7004	2,6791
ΔT_1 ($^{\circ}\text{C}$)	0,0387	0,0576	0,0590	0,0931
ΔT_2 ($^{\circ}\text{C}$)	0,0063	0,0135	0,0510	0,0676
u_1 (cal/mole)	232	232	913,0	916,8
u_2 (cal/mole)	38	55	785,0	665,8
k_1 (min^{-1})	0,231	0,198	0,0693	0,0630
k_2 (min^{-1})	0,051	0,080	0,0147	0,0126
Q_1 (kcal/mole)	2,63	2,65	2,48	2,42
Q_2 (kcal/mole)	0,04	0,06	1,28	1,10

* D'après les données de Powling et Bernstein la chaleur d'énolisation de l'acétylacétate dans le hexane est de 1,60 kcal/mole.

Les formules (10) tiennent compte de l'équilibre céto-énolique en solution par la définition même de N_1^0 , tandis que faute de données nécessaires elles supposent que l'énol est entièrement converti en chelat.

L'ether acétylacétique en solution alcoolique

En étudiant au microcalorimètre la dissolution de l'ether acétylacétique dans l'alcool absolu, nous avons constaté un dégagement de chaleur à débit de 575 cal/mole de la cétone, qui décroît suivant une loi exponentielle. Attribué à l'énolisation cet effet donnerait 16,9 kcal/mole comme chaleur d'énolisation—un résultat visiblement inadmissible. C'est pourquoi nous avons supposé que l'effet observé était de nature complexe, analogue à celui qu'on observe en solutions d'acétylacétone dans le benzène et de l'ether acétylacétique dans le hexane. La forme apparemment unimoléculaire de la courbe thermique pouvait s'expliquer en supposant, qu'en solution alcoolique les deux processus avaient à peu près la même vitesse. Pour vérifier cette hypothèse nous avons repris nos expériences dans un solvant non énolisant. (Suivant nos mesures, un tel solvant est fourni par un mélange alcool-eau à 87 sur cent d'alcool.) Malgré l'élimination de l'énolisation nous avons trouvé un débit thermique de 506 cal/mole de l'ether dissout. La différence, 69 cal/mole recalculée pour 1 mole de la cétone énolisée, donne 2,03 kcal/mole comme chaleur d'énolisation.

L'effet thermique observé dans le solvant non énolisant peut servir à calculer l'énergie de la chelation si l'on suppose qu'en solution alcoolique la forme énolique de l'ether acétylacétique se convertit entièrement en chelat. D'après la teneur de l'acétylacétate en énol, on trouve 6,9 kcal/mole. Tout récemment H. Feilchenfeld⁵ a cité 6,0 kcal comme valeur généralement admise pour l'énergie de la liaison d'hydrogène.

Considérons encore l'effet thermique que nous désignons comme chaleur de chelation. Pour l'ether acétylacétique en solution alcoolique il atteint 6,9 kcal/mole. Il se réduit à 1,2 kcal dans le hexane et est pratiquement nul dans le benzène. Le même effet en solution benzénique de l'acétylacétone est à peine de 0,05 kcal. Ces faits témoignent d'une complexité

marquée de ce phénomène, qui probablement est dû à l'influence du milieu et dont l'interprétation reste encore incertaine dans bien des points.

Toutefois les données obtenues dans des conditions d'expériences différentes témoignent en faveur de l'hypothèse de deux processus consécutifs.

Bibliographie

- ¹ K. Meyer. *Ber. deut. chem. Ges.*, **45**, 2846 (1942); **47**, 826 (1914)
- ² G. Briegleb et W. Strohmeier. *Angew. Chem.*, **64**, 409 (1952)
- ³ J. Powling et H. Bernstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4353 (1951)
- ⁴ S. Sunner. *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1757 (1957)
- ⁵ H. Feilchenfeld. *J. Phys. Chem.*, **62**, 107 (1958)