

N° d'ordre: 299

50376
1982
107

50376
1982
107

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGÉNIEUR

Chimie Organique

par

Dominique FAVIER

LES ESTERS ET LES N-DIACYLAMINES

EN TANT QUE

PRÉCURSEURS DE PERACIDES



Soutenue le 28 Juin 1982 devant la Commission d'Examen

Président

D. COUTURIER

Examineurs

J.M. LEROY

F. BOUQUET

M. VANLAER

Membre invité

D. BARBRY

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie Inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma femme

A mes filles

A toute ma famille

A mon Maître

Le professeur D. COUTURIER

Hommage de ma profonde gratitude

Le travail a été effectué au Laboratoire de Synthèse Organique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je suis heureux d'exprimer ici toute ma gratitude à Monsieur le Professeur D. COUTURIER dont les conseils éclairés et les encouragements ont facilité mon travail.

Ma reconnaissance va également à Monsieur F. BOUQUET, Directeur Technique de la Société LEVER pour la confiance qu'il m'a témoignée en me confiant ce travail.

Je remercie vivement Monsieur M. VANLAER, Responsable du Développement de la Société LEVER pour la bienveillance qu'il m'a témoignée et les grandes facilités qu'il m'a accordées pour accomplir cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur L. HO TAN TAI, Responsable du Laboratoire de Recherche de la Société LEVER de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour effectuer une partie de mes travaux.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J.M. LEROY qui a accepté de participer à mon jury.

Je remercie également Monsieur D. BARBRY, Maître Assistant à l'Université de LILLE, dont la précieuse collaboration a favorisé l'avancement de ce travail.

Que mes camarades du Département de Chimie Organique et les personnes qui, d'une façon ou d'une autre m'ont aidé à réaliser cette thèse, soient sincèrement remerciés et assurés de mon amitié.

TABLE DES MATIERES

Pages

Introduction

lère partie : les esters en tant que précurseurs de peracides

Chapitre I - Rappels bibliographiques

6.

1. Réactivité nucléophile des ions hydroxyles et perhydroxyles sur les esters.
2. Mécanisme de la réaction des nucléophiles sur les esters.
3. Les relations linéaires d'énergie libre.
4. But de l'étude.

Chapitre II - Synthèse d'esters acétiques de composés

12.

Hydroxylés ayant des pka compris entre 6.7 et 16

1. Choix des composés.
2. Synthèse des composés.
3. Méthodes analytiques.

1. Introduction
2. Technique expérimentale - Méthode analytique
3. Relations linéaires d'énergie libre des réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse des esters de phénols.
4. Relations linéaires d'énergie libre des réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse des esters d'alcools aliphatiques
5. Discussion - Interprétation

2ème partie : Etude de quelques N-diacétylamines
précurseurs de peracides

Chapitre I : Synthèse et propriétés spectrales des N-diacétylamines 72.

1. Synthèse de la triacétyléthylènediamine et de la tétraacétyléthylènediamine.
2. Synthèse de la triacétylméthylènediamine et de la tétraacétylméthylène diamine.
3. Propriétés spectrales des composés synthétisés.

Chapitre II - Etude de l'hydrolyse des N-diacétylamines 82.

1. mécanisme d'hydrolyse des N-diacétylamines.
2. Cinétique de l'hydrolyse des dérivés tri et tétraacétylés.
3. Mode opératoire - Résultats expérimentaux.
4. Discussion.

1. Détermination des constantes de perhydrolyse
2. Mode opératoire
3. Résultats expérimentaux
4. Discussion

1. Spectres de RMN de la TriAMD et de la TAMD à basse température
2. Détermination des barrières d'énergie libre d'activation autour de la
liaison CO - N
3. Discussion

Conclusion

Bibliographie

Tableau : signification des références portées sur les graphes.

La présente étude constitue une contribution à l'amélioration du pouvoir blanchissant des produits lessiviels.

Pour être efficaces, les compositions détergentes doivent posséder les propriétés suivantes :

- une bonne détergence assurée par les tensio-actifs, les phosphates et le silicate de sodium
- un bon pouvoir d'antiredéposition conféré par la carboxyméthylcellulose et les polyphosphates.
- un azurage correct obtenu par des composés ayant les propriétés d'être substantifs sur le linge, d'absorber la lumière ultraviolette et de réémettre dans le spectre visible. De tels composés compensent la perte de blancheur du linge et en particulier masquent le jaunissement des textiles.
- un bon pouvoir blanchissant apporté par des agents oxydants pouvant éliminer ou décolorer les salissures par leur action oxydante.

...

...

Actuellement, environ 25 % de la composition des poudres détergentes destinées au lavage du linge de coton est constituée par un agent oxydant qui est habituellement le perborate de sodium.

En solution dans l'eau, le perborate s'hydrolyse, libérant l'eau oxygénée qui est l'agent oxydant proprement dit.

On admet généralement que seulement 30 % de l'eau oxygénée potentielle introduite dans la machine à laver agit effectivement.

Ce rendement médiocre est attribué à différents facteurs :

- l'eau oxygénée ne commence à agir effectivement qu'à partir de 60° C et parfois n'a pas le temps de réagir totalement au cours du lavage
- cet oxydant est très sensible à la décomposition catalysée par les métaux de transition d'une part, par une enzyme présente dans les saissures, la catalase d'autre part.

Par ailleurs, devant la montée croissante du prix de l'énergie, il est souhaitable de mettre au point des compositions agissant avec de bonnes performances à température moins élevée.

Afin de résoudre ces multiples problèmes, deux voies de recherche ont été suivies (1) :

- La première consiste à améliorer le pouvoir oxydant du perborate de sodium au moyen de petites quantités de sels de métaux de transition. En petites quantités, en effet (quelques ppm), certains sels de métaux de transition, en particulier, les sels de cobalt, de cuivre et de fer divalents catalysent l'action oxydante du peroxyde d'hydrogène plutôt que sa décomposition.
- La seconde consiste à utiliser des composés organiques appelés activateurs de blanchiment. De tels activateurs mis en présence d'eau oxygénée sont susceptibles de libérer un composé peroxygéné qui est un agent oxydant particulièrement efficace agissant notamment à basse température.

...

Plusieurs classes de composés possèdent cette propriété dont les N-diacylamines et les esters auxquels est consacrée cette étude. L'agent oxydant est alors un peracide organique.

Le but de ce travail est de préparer de tels précurseurs et d'accéder à une meilleure connaissance du mécanisme de leur perhydrolyse par lequel s'effectue la préparation in situ du peracide. L'hydrolyse des esters et des N-diacylamines entrant en compétition avec la perhydrolyse, nous avons été amené à étudier dans une première partie la réactivité des ions hydroxyles et perhydroxyles sur des esters de l'acide acétique et de composés hydroxylés de pka compris entre 6.7 et 16, puis dans une seconde partie, la réactivité de ces mêmes ions sur des N-diacylamines dérivant de la tétraacétyléthylènediamine utilisée dans l'industrie des détergents.

P R E M I E R E P A R T I E

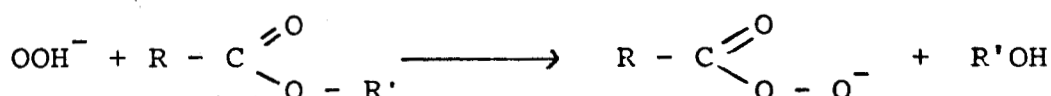
LES ESTERS EN TANT QUE PRECURSEURS DE PERACIDES

CHAPITRE I

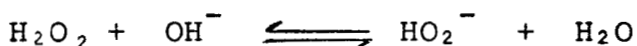
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1. Réactivité nucléophile des ions hydroxyle et perhydroxyle sur les esters.

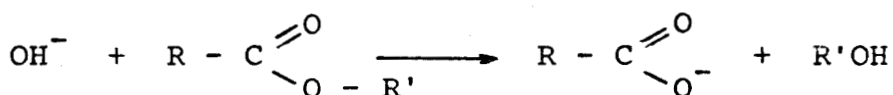
La réaction chimique déterminant la formation du peracide ou de son sel en solution basique est l'attaque nucléophile de l'ion perhydroxyle sur le groupement carbonyle de l'ester. Cette réaction est également appelée perhydrolyse



La concentration en ions OOH^- est étroitement liée à la concentration en ions OH^- par l'équilibre



L'attaque nucléophile de l'ion OOH^- est donc en compétition avec celle de l'ion OH^- par la réaction de saponification des esters



Il est bien connu (2) (3) que l'ion OOH^- est beaucoup plus nucléophile que l'ion OH^- vis-à-vis de nombreux substrats : (bromure de benzyle (4), acétate de paranitrophényle (3), benzonitrile (5))

Suivant les auteurs, dans le cas de l'acétate de paranitrophényle, des rapports de constantes de vitesse $\frac{k_{\text{OOH}^-}}{k_{\text{OH}^-}} = 306$ (2) et 77 (6) ont été trouvés.

Cette propriété est d'autant plus remarquable que la basicité de l'ion OOH^- est inférieure à celle de l'ion OH^- ; les pka des acides conjugués de ces bases sont respectivement égaux à 11.60 (7) et 15.75 (8).

...

Cette réactivité accrue attribuée à l'effet alpha est commune à une classe de composés : ceux qui possèdent un atome porteur d'une ou plusieurs paires d'électrons non partagés adjacent à l'atome attaquant.

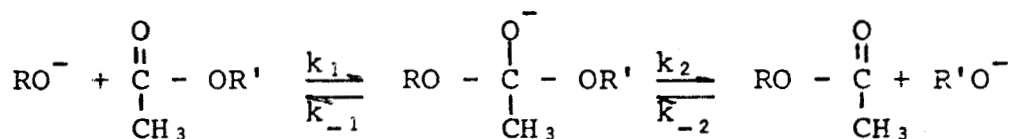
Edwards et Fina (9) attribuent quatre causes principales à l'effet alpha :

- la destabilisation de l'état fondamental du nucléophile
- la stabilisation de l'état de transition
- les différences d'effet de solvant
- la stabilité thermodynamique des produits.

Il est possible que plusieurs de ces facteurs interviennent dans l'effet alpha de l'ion OOH^- .

2. Mécanisme de la réaction des nucléophiles sur les esters

Il est admis qu'il se forme un intermédiaire tétraédrique lors de l'attaque d'un nucléophile RO^- sur le groupement carbonyle d'un ester $\text{CH}_3\text{COOR}'$ (10).



Etudiant l'action de différents nucléophiles sur les acétates de phénols substitués, Jencks et Gilchrist (3) analysent cette réaction de la façon suivante :

Lorsque l'intermédiaire tétraédrique est formé, il peut se décomposer en réactifs ou en produits suivant les forces relatives des acides ROH et $\text{R}'\text{OH}$.

...

Tout comme la mesure de l'acidité détermine la tendance d'une base à se dissocier d'un proton, elle détermine la tendance de cette même base à se dissocier du complexe tétraédrique

- Lorsque le groupe attaquant (RO^-) est identique au groupe partant ($R'O^-$), l'intermédiaire tétraédrique se décompose à vitesse égale en réactifs et produits

$$k_{-1} = k_2$$

- Lorsque le pka de $R'OH$ est inférieur au pka de ROH , le complexe se dissocie plus rapidement en donnant les produits. $R'O^-$ est donc un meilleur groupe partant que RO^- et $k_{-1} < k_2$

Dans ce cas, c'est la vitesse de formation de l'intermédiaire tétraédrique (k_1) qui détermine la vitesse globale de la réaction.

- Lorsque le pka de $R'OH$ est supérieur au pka de ROH , RO^- est meilleur groupe partant que $R'O^-$, $k_{-1} > k_2$, l'intermédiaire régénère plus facilement le réactif. La première étape est un prééquilibre rapide et c'est la seconde qui détermine la vitesse globale de la réaction.

Suivant les pka relatifs des acides conjugués des groupes partant et attaquant, la vitesse de la réaction n'est donc pas régie par la même constante cinétique. Dans un cas, cette vitesse est déterminée par l'attaque du nucléophile, dans l'autre par le départ du groupe partant

3. Les relations linéaires d'énergie libre (11)

Il existe entre les constantes de vitesse ou d'équilibre de 2 réactions A et B lorsque les réactifs subissent des modifications de structure, la relation :

$$\text{Log } k_B = m \text{ Log } k_A + C \quad (1)$$

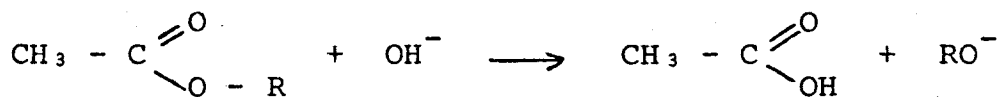
k_A et k_B étant les constantes de vitesse ou d'équilibre des réactions A et B, m la pente de la droite et C une constante.

...
Ainsi la réaction A peut être l'équilibre

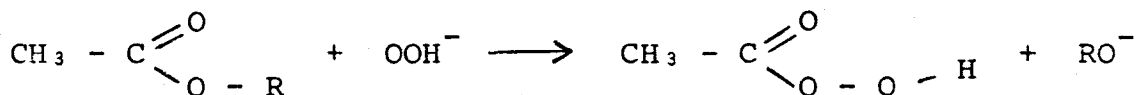


dont la constante d'équilibre est $k_A = \frac{|RO^-| |H^+|}{|ROH|}$

et la réaction B l'hydrolyse ou la perhydrolyse de l'ester acétique du dérivé hydroxylé correspondant



ou



avec $v = k_B |CH_3COOR| |OH^-|$

ou $v' = k'_B |CH_3COOR| |OOH^-|$

La modification de R fournit des couples de valeurs k_A, k_B qui répondent à la relation (1)

Le logarithme d'une constante d'équilibre K étant proportionnel au changement d'énergie libre standard ΔG° accompagnant la réaction :

$$\log K = - \frac{\Delta G^\circ}{2.3 RT} \quad (2)$$

et le logarithme d'une constante de vitesse k proportionnel à l'énergie libre d'activation ΔG^*

$$\log k = \log \frac{RT}{Nh} - \frac{\Delta G^*}{2.3 RT} \quad (3)$$

avec R = constante des gaz parfaits

T = température absolue

N = nombre d'Avogadro

h = constante de Planck
...

...

L'équation (1) peut ainsi être assimilée à une relation linéaire entre les changements d'énergie libre standard

$$\Delta G_B = m' \Delta G_A + C'$$

La similarité de forme des équations (2) et (3) est une explication de l'existence de telles relations qui permettent d'une part, de prévoir la réactivité d'un réactif vis-à-vis d'un substrat et d'autre part, d'observer les changements de mécanisme réactionnel. La relation est en effet vérifiée lorsque le mécanisme réactionnel est le même pour la série de réactions étudiées; un changement de mécanisme se traduit par un changement du coefficient m' donc de la pente de la droite.

4. But de l'étude

Nous avons vu au paragraphe 2 que suivant les pK_a relatifs des acides conjugués des groupes partant et attaquant la vitesse de réaction n'est pas régie par les mêmes constantes cinétiques. Les relations linéaires d'énergie libre constituent un moyen d'étudier ce changement de mécanisme réactionnel. Il nous a paru intéressant par ce moyen de mettre en évidence l'existence d'un tel mécanisme dans le cas de l'attaque nucléophile de l'ion OOH^- sur les esters afin d'une part de comprendre pourquoi l'ion perhydroxyle possède une réactivité accrue vis-à-vis de certains types d'esters et pas vis-à-vis d'autres (OOH^- ne réagit pas sur l'acétate d'éthyle (12)) et d'autre part, d'apporter des éléments susceptibles de faciliter la recherche de nouveaux précurseurs de peracides.

...

C H A P I T R E I I

Synthèse d'esters acétiques de composés hydroxylés
ayant des pka compris entre 6.7 et 16

1. Choix des composés

1.1 Choix de l'acide

Dans tous les cas des esters de l'acide acétique ont été utilisés car ces composés très étudiés, fournissent l'acide peracétique qui s'est révélé un excellent agent de blanchiment.

1.2 Choix du composé hydroxylé

Le choix du groupe partant a été effectué différemment suivant la zone de pka explorée

- zone de pka allant de 6.7 à 9.48

Les esters de phénols ont été choisis en raison d'une part de la possibilité de faire varier le pka des phénols par introduction de substituants sur le noyau benzénique, et d'autre part de la facilité d'étude des réactions de ces composés par spectrophotométrie.

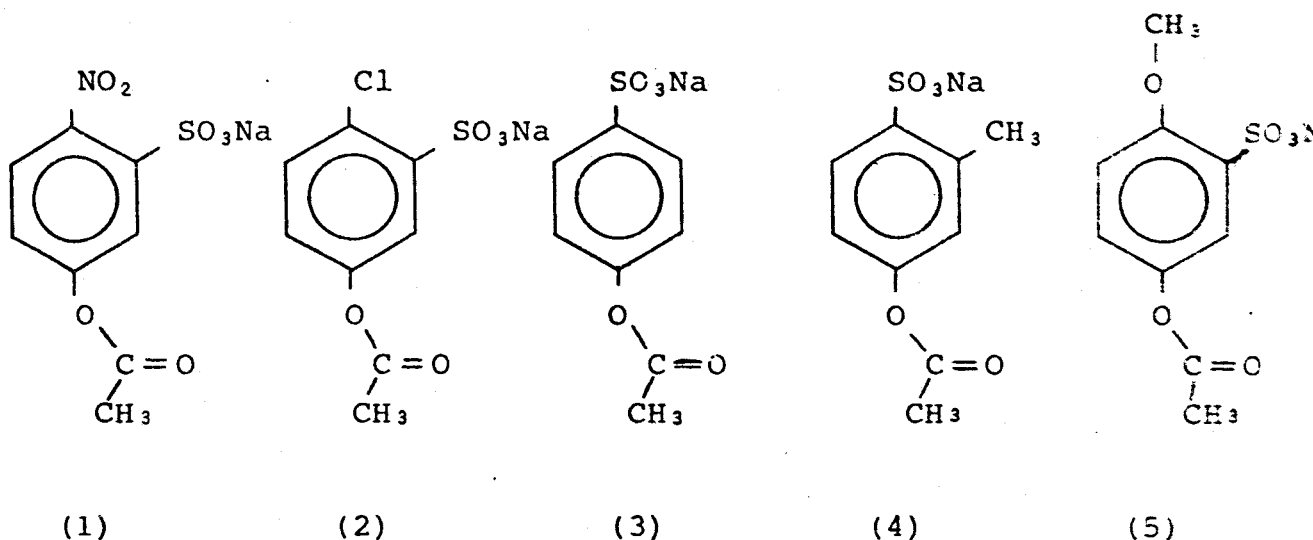
Outre un substituant destiné à modifier le pka du phénol, un groupement sulfonate a également été fixé sur le noyau aromatique afin d'obtenir des composés solides dans les conditions ambiantes et solubles dans l'eau.

Ces groupements ont été fixés en position méta et para du groupement hydroxyle afin d'éviter les problèmes d'encombrement stérique inhérents aux dérivés substitués en position ortho.

...

1.3 Molécules synthétisées

Les motifs précédemment évoqués nous ont conduit au choix des molécules suivantes :



- (1) sel de sodium de l'acide nitro-2 acétoxy-5 benzène sulfonique
- (2) sel de sodium de l'acide chloro-2 acétoxy-5 benzène sulfonique
- (3) sel de sodium de l'acide para acétoxy benzène sulfonique
- (4) sel de sodium de l'acide méthyl-2 acétoxy-4 benzène sulfonique
- (5) sel de sodium de l'acide méthoxy-2 acétoxy-5 benzène sulfonique

- Zone de pka allant de 12.37 à 15.9

Nous avons choisi des esters d'alcools dont les pka sont connus. Les alcools aliphatiques primaires ont été retenus car la perhydrolyse de leurs esters conduit uniquement à la formation de peracide alors que la perhydrolyse des esters d'alcools secondaires et surtout tertiaires peut donner des peroxydes organiques.

Les composés suivants ont été choisis :

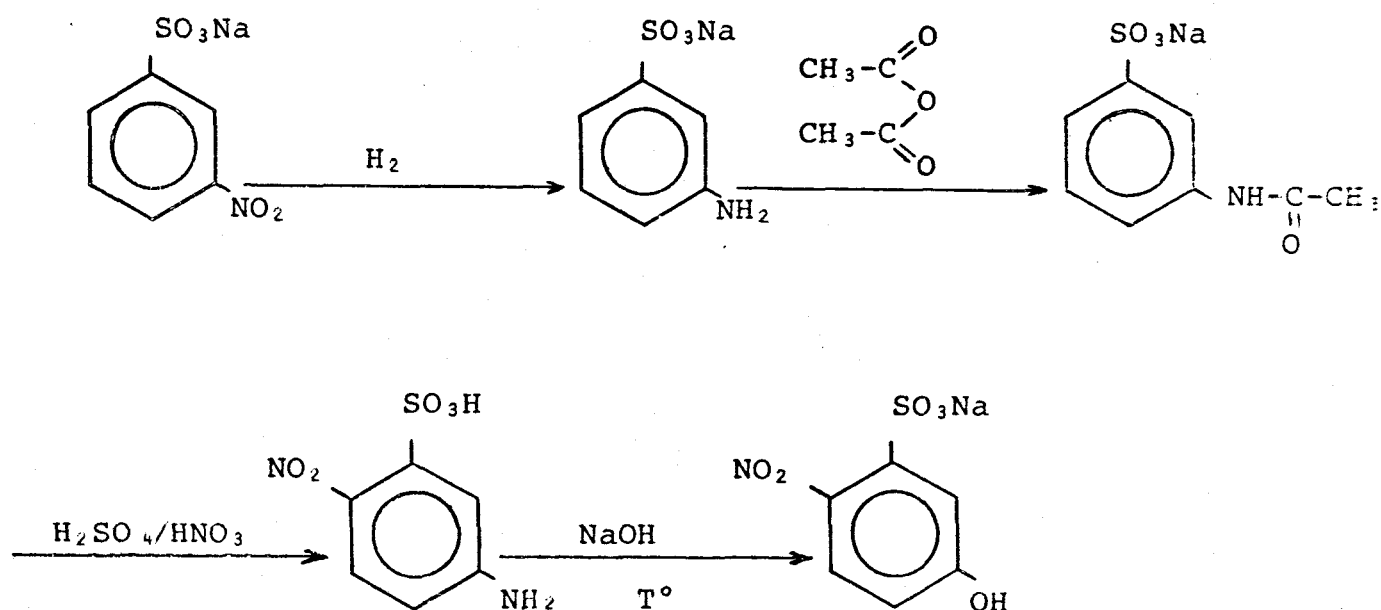
- (6) $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-OOC-CH}_3$ Acétate de trifluoro-2,2,2 éthanol
 (7) $\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{-OOC-CH}_3$ Acétate de dichloro-2,2 éthanol
 (8) $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-OOC-CH}_3$ Acétate de monochloro-2 éthanol
 (9) $\text{CH}_3\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OOC-CH}_3$ Acétate de méthoxy-2 éthanol
 (10) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OOC-CH}_3$ Acétate d'éthyle

2. Synthèse des composés

2.1 Synthèse des phénols ayant des pKa variant de 6.7 à 9.48

2.1.1 Synthèse du sel de sodium de l'acide nitro-2 hydroxy-5 benzène sulfonique

La voie de synthèse suivie a été celle décrite par Beyer (13) pour l'obtention de l'acide nitro-2 hydroxy-5 benzoïque.



- hydrogénation du sel de sodium de l'acide méta nitro benzène sulfonique

Cette hydrogénation est effectuée sous 100 atmosphères à 80° C avec un catalyseur composé de 8 % de palladium et 2 % de platine sur charbon.

L'amine est obtenue avec un rendement de 95 %, le spectre RMN montre que le noyau aromatique n'est pas hydrogéné lors de cette réaction

- passage au dérivé nitré

L'amine obtenue est acétylée de manière à ce que la nitration ne s'effectue qu'en position para du groupe acétamide.

La nitration est effectuée dans l'acide sulfurique concentré par le mélange acide sulfurique/acide nitrique à la température de -5°C.

Lorsque tout le réactif a été additionné, on laisse la température s'élever jusqu'à 0°C puis on jette le milieu réactionnel sur la glace pilée. Le tout est placé 3 à 4 jours à -10° C et on récupère ensuite l'acide nitro-2 amino-5 benzène sulfonique qui précipite en fines aiguilles jaunes avec un rendement de 65 %.

- passage au dérivé hydroxylé

L'amide nitrée est chauffée en milieu basique suivant le procédé Kalle (14).

Des essais préliminaires ont montré que la soude 3N donne des résultats satisfaisants. L'acide nitro-2 amino-5 benzène sulfonique est chauffé à 100°C jusqu'à disparition des vapeurs d'ammoniac. On obtient alors le sel de sodium de l'acide nitro-2 hydroxy-5 benzène sulfonique avec un rendement de 50 %.

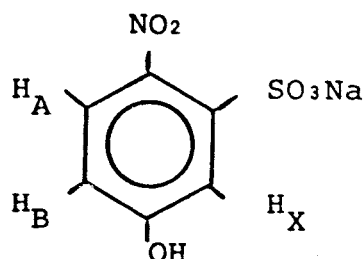
Caractérisation :

Indice d'acide déterminé par dosage : 232

Indice d'acide théorique : 230

Spectre RMN dans D₂O

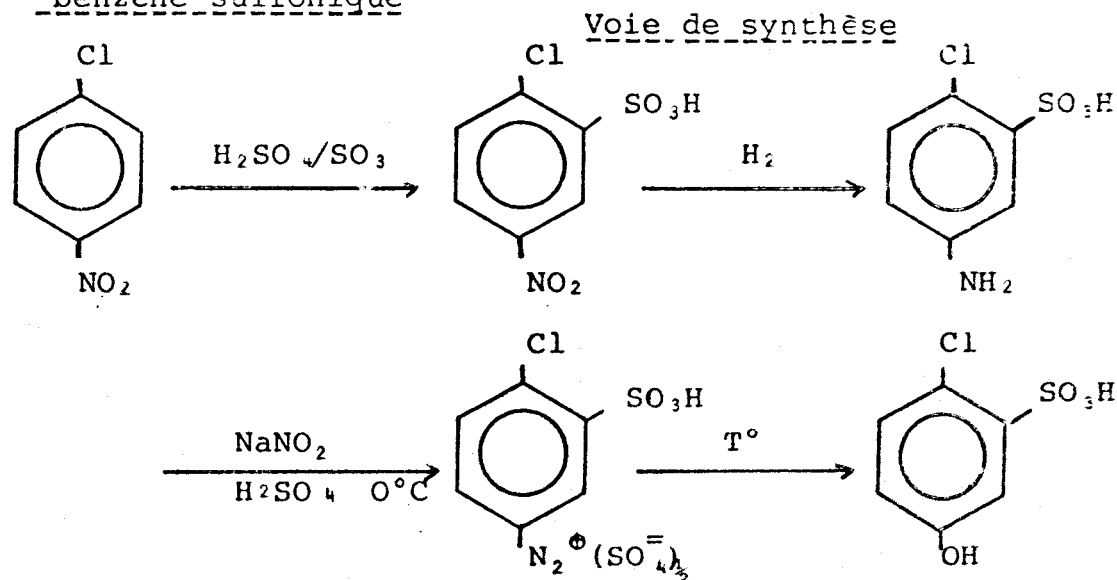
La référence est le sel de sodium de l'acide (triméthylsilyl)- propionique-D₄.



Déplacement chimique δ ppm	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.7	1	doublet	H _A	J _{AB} = 9 Hz
7.45	1	doublet	H _X	J _{BX} = 3 Hz
6.95	1	doublet de doublet	H _B	J _{AB} = 9 Hz J _{BX} = 3 Hz

La structure est déterminée sans ambiguïté à partir des déplacements chimiques et des constantes de couplage importantes pour H_A H_B en position ortho, plus faible pour les protons H_B et H_X en position méta tandis que le couplage H_A H_X trop faible n'apparaît pas. (15)

2.1.2 Synthèse du sel de sodium de l'acide chloro-2 hydroxy-5 benzène sulfonique



- sulfonation du parachloronitrobenzène

La sulfonation a été effectuée suivant la méthode décrite par Clauss et Mann (16).

Le parachloronitrobenzène est chauffé vers 120°-130°C en présence d'un excès d'oléum à 20 % jusqu'à ce qu'il ne reste plus de résidu lorsqu'on dilue une petite fraction du milieu réactionnel en milieu basique aqueux.

Après 10 heures de chauffe, le milieu réactionnel est dilué et l'acide sulfonique précipite. Après lavage à l'eau froide, on recueille l'acide chloro-2 nitro-5 benzène sulfonique avec un rendement de 87 %

- hydrogénation de l'acide chloro-2 nitro-5 benzène sulfonique

L'hydrogénation est effectuée sous 90 Atmosphères à 80° C avec un catalyseur d'hydrogénation constitué de 8 % de palladium, 2 % de platine sur charbon. On obtient l'acide chloro-2 amino-5 benzène sulfonique.

- passage au composé hydroxylé

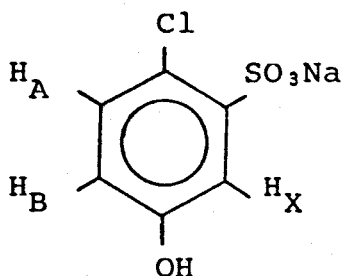
Il se fait par diazotation de l'amine suivie de l'hydrolyse du diazoïque. La diazotation est effectuée en solution aqueuse à laquelle est ajouté de l'acide sulfurique à raison de 2.5 moles d'acide par mole d'amine. La température est maintenue au-dessous de 0°C lors de l'addition de nitrite de sodium à raison d'une mole par mole d'amine.

Le diazoïque cristallise rapidement en aiguilles oranges. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé 24 heures à ébullition en présence d'un excès d'acide sulfurique. On obtient le produit pur après recristallisation dans l'eau avec un rendement de 5 %.

Le reste du milieu réactionnel est constitué essentiellement du diazoïque qui n'a pas réagi.

Caractérisation

- indice d'acide déterminé par dosage : 241
- indice d'acide théorique : 243

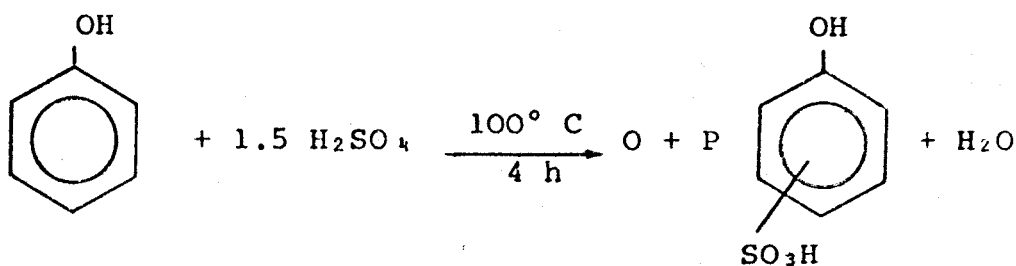
Spectre RMN dans D₂O/TMS

Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.5	1	doublet	H _X	$J_{BX} = 3 \text{ Hz}$
7.4	1	doublet	H _A	$J_{AB} = 8.5 \text{ Hz}$
6.95	1	doublet de doublet	H _B	$J_{BX} = 3 \text{ Hz}$ $J_{AB} = 8.5 \text{ Hz}$

Malgré le recouvrement partiel des pics correspondants aux protons H_A et H_X, le spectre est très caractéristique.

2.1.3 Synthèse du sel de magnésium de l'acide para hydroxy benzène sulfonique

La sulfonation du phénol a été effectuée selon la méthode de Olsen et Goldstein (17)



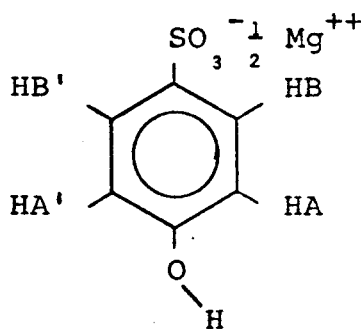
Le milieu réactionnel est ensuite dilué dans l'eau et neutralisé par de la baryte. Le sel de baryum de l'isomère ortho moins soluble que celui de l'isomère para précipite et est éliminé par filtration. Le baryum est ensuite précipité par addition de sulfate de magnésium. La solution est ensuite concentrée jusqu'à cristallisation du sel de magnésium de l'acide para-hydroxy benzène sulfonique $(\text{HO}C_6H_4\text{SO}_3)_2\text{Mg} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 40 %.

Caractérisation

Dosage du magnésium

- pourcentage de magnésium déterminé par dosage : 6.504
- pourcentage de magnésium théorique correspondant à la formule $(\text{HO}C_6H_4\text{SO}_3)_2\text{Mg}$: 6.486

Spectre RMN dans $\text{D}_2\text{O}/\text{TMS}$

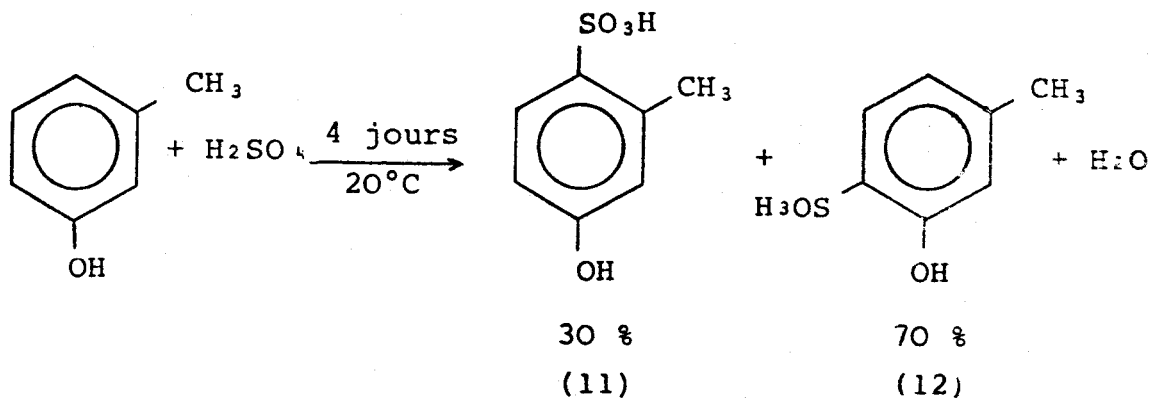


Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.65	2	douplet	H_B et $H_{B'}$	$J_{AB} = J_{A'B'}$
6.90	2	douplet	H_A et $H_{A'}$	$= 8.5 \text{ Hz}$

Le spectre symétrique est très caractéristique des isomères para.

2.1.4 Synthèse du sel de sodium de l'acide méthyl-2 hydroxy-4 benzène sulfonique

Dans un premier temps, nous avons sulfoné le métacrésol par la méthode de Clauss et Krauss (18) qui consiste à mettre en présence des quantités équimoléculaires d'acide sulfurique et de métacrésol 4 jours à température ambiante.



Le dosage des isomères est effectué aisément par RMN en raison de l'effet déblindant du groupement acide sulfonique qui est plus important sur le groupement méthyle situé en ortho que sur le méthyle situé en position para.

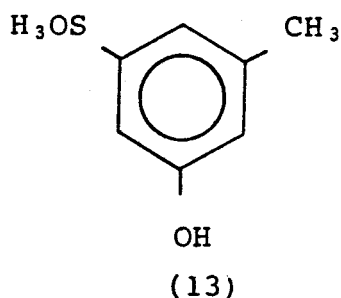
Les deux isomères ont été séparés par précipitation sélective des sels de baryum, celui de l'acide hydroxy-2 méthyl-4 benzène sulfonique étant le moins soluble, il est éliminé par filtration. L'addition de sulfate de sodium entraîne la précipitation du sulfate de baryum, la concentration du filtrat conduit à la cristallisation du sel de sodium de l'acide méthyl-2 hydroxy-4 benzène sulfonique avec un rendement de 10 %.

Afin d'améliorer le rendement nous avons suivi la méthode de Haworth et Lapworth (19) qui préconisent 1 heure de chauffe à 120° C. D'après les auteurs, ces conditions conduisent à la formation presque unique

du dérivé (11) ; en fait nous n'avons obtenu que 32 % de ce composé et contrairement à l'essai précédent, il n'a pas été possible de séparer les isomères par précipitation sélective des sels de baryum. Il est donc apparu lors de cette synthèse un nouveau composé qui a les caractéristiques suivantes :

- son sel de baryum a une solubilité proche de celle du dérivé (11)
- le déplacement chimique de son groupement méthyle est le même que celui du dérivé (12)

Ce composé n'a pas été isolé mais ces observations nous conduisent à penser qu'il s'agit de l'acide méthyl-3 hydroxy-5 benzène sulfonique



Des 3 isomères, le dérivé (13) est le plus stable thermodynamiquement et il n'est pas surprenant qu'une élévation de température favorise son apparition.

De nouvelles synthèses effectuées à différentes températures ont donné les résultats suivants :

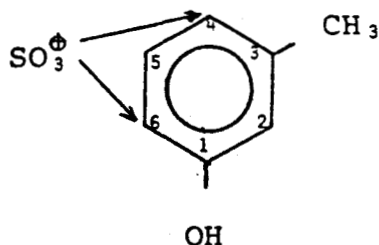
Température	20°	50°	100°	120°
dérivé 11	30 %	45 %	42 %	32 %
dérivé 12 + 13	* 70 %	55 %	58 %	68 %

* dérivé (12) uniquement

Au-dessus de 20° C il devient impossible d'isoler le dérivé (11) par précipitation sélective des sels de baryum bien que la proportion de ce dérivé soit plus importante.

Interprétation

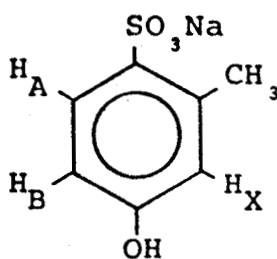
A basse température, la réaction est sous contrôle cinétique et donc l'attaque électrophile s'effectue sur les carbones les plus activés.



Les carbones 4 et 6 bénéficient des effets inductifs donneurs des groupements méthyle et hydroxyle. Le dérivé substitué en position 2 ne se forme pas à cause de l'encombrement. Le dérivé 5 est en faible quantité. Lorsque la température s'élève, la réaction devient partiellement sous contrôle thermodynamique et le dérivé substitué en position 5 moins hydrolysable devient prépondérant.

Caractérisation

- indice d'acide déterminé par dosage : 266
- indice d'acide théorique : 267

Spectre RMN dans D₂O/TMS

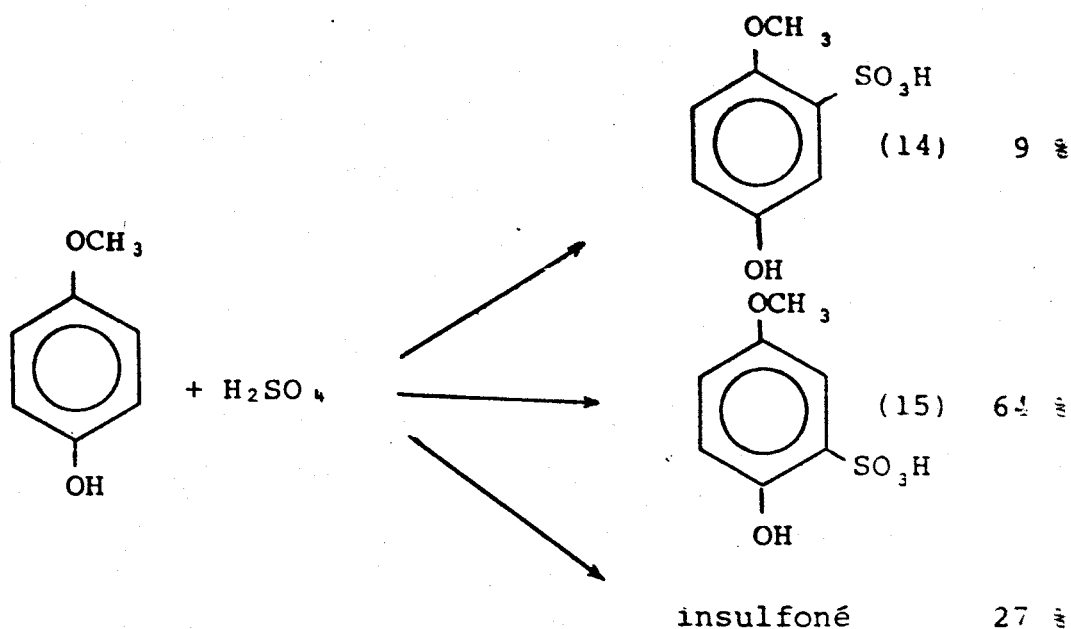
Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.75	1	doublet	H _A	$J_{AB} = 9.5$ Hz
6.80	1	allure singulet	H _X	
6.70	1	allure doublet	H _B	$J_{BA} = 9.5$ Hz
2.65	3	singulet	CH ₃	

Le spectre est beaucoup moins clair que les précédents en raison du recouvrement des pics H_X et H_B. Le couplage H_B H_X n'est plus observable.

La proximité des groupes -CH₃ et -SO₃Na est caractérisée par l'effet déblindant du groupement sulfonate. Le déplacement chimique du groupe méthyle est de 2.65 ppm pour le dérivé (11) salifié alors qu'il est de 2.40 ppm pour le dérivé (12) salifié.

2.1.5 Synthèse du sel de sodium de l'acide méthoxy-2-hydroxy-5-benzène sulfonique

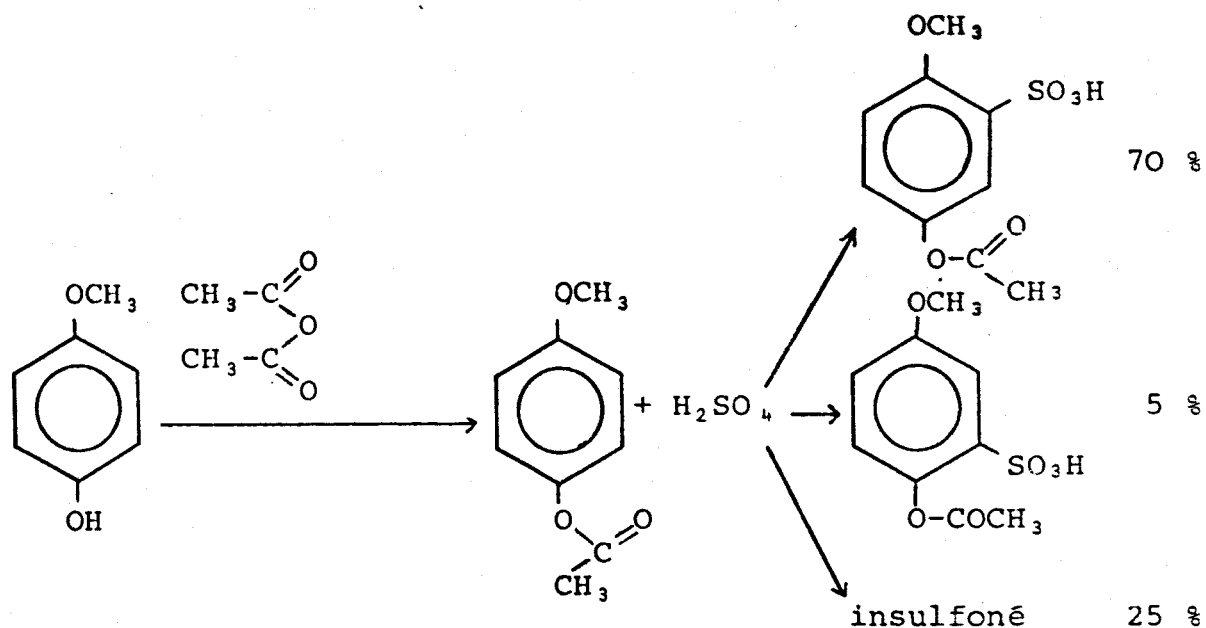
Le para méthoxy phénol a été sulfoné à température ambiante en présence d'acide sulfurique concentré. Après 2 jours, le milieu réactionnel ne contenait que 9 % du dérivé souhaité.



La plus grande proportion du dérivé (15) par rapport au dérivé (14) s'explique par le fait que l'attaque électrophile est favorisée par le meilleur effet donneur et le plus faible encombrement stérique du groupement hydroxyle comparativement au groupement méthoxy.

Afin d'améliorer le rendement en dérivé (14), nous avons d'une part bloqué le groupement hydroxyle pour diminuer l'effet +M et d'autre part augmenté l'encombrement stérique des carbones voisins en acétylant le para-méthoxyphénol avant de le sulfoner.

...



Les proportions des différents dérivés sont facilement déterminées par RMN en raison de la différence des déplacements chimiques de leur groupement méthoxy.

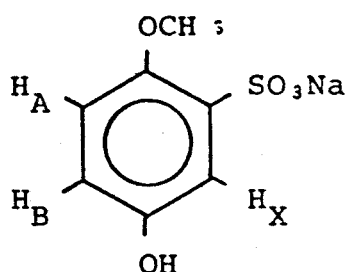
L'acétylation a été effectuée en présence d'un gros excès d'anhydride acétique afin que l'eau libérée lors de la sulfonation hydrolyse cet anhydride plutôt que l'ester de paraméthoxyphénol.

L'acide sulfurique a été ajouté au milieu réactionnel dans les proportions acide 1/ester 1 après l'acétylation.

Le sel de sodium de l'acide méthoxy-2 hydroxy-5 benzène sulfonique a été ensuite isolé et purifié par recristallisation dans l'eau.

Caractérisation

- Indice d'acide déterminé par dosage : 248
- Indice d'acide théorique : 248

Spectre RMN dans D₂O/TMS

Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.3	1	allure triplet	H_X	$J_{XB} = 1.5 \text{ Hz}$
7.0	2	allure doublet	H_A & H_B	$J_{BX} = 1.5 \text{ Hz}$
3.85	3	singulet	CH_3	

Les protons H_A et H_B ont un environnement électronique très voisin. La différence éventuelle des déplacements chimiques n'est pas observée sur un spectromètre à 60 MHz. Le couplage J_{AB} est également incobservable.

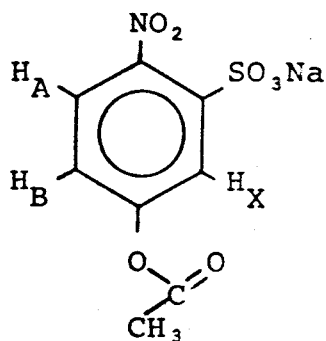
Comme dans le spectre du sel de sodium de l'acide méthyl-2 hydroxy-4 benzène sulfonique, la proximité des groupes $-\text{OCH}_3$ et $-\text{SO}_3\text{Na}$ est caractérisée par un déplacement chimique de 3.85 ppm pour le dérivé (14) et 3.75 ppm pour le dérivé (15).

2.2 Acétylation des composés hydroxylés

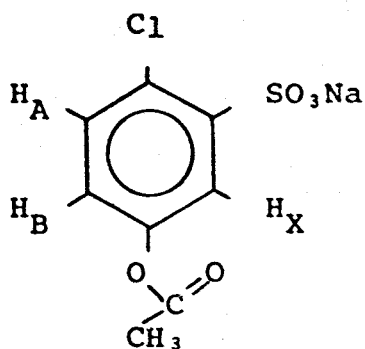
2.2.1 Acétylation des dérivés du phénol

Après avoir été finement divisés, les dérivés phénolés ont été chauffés à reflux 6 heures en présence d'un excès d'anhydride acétique. L'anhydride et l'acide formés ont ensuite été éliminés sous pression réduite et l'ester a été recristallisé dans le méthanol. Les différents esters ont été obtenus avec des rendements de l'ordre de 80 %, puis caractérisés par RMN dans le méthanol deutéré avec pour référence l'acide (triméthylsilyl)-3 propionique -D₄.

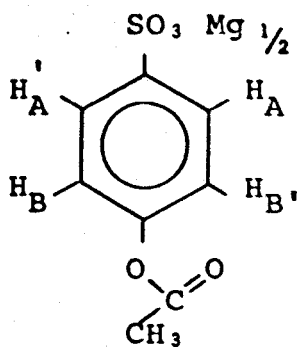
Caractérisation



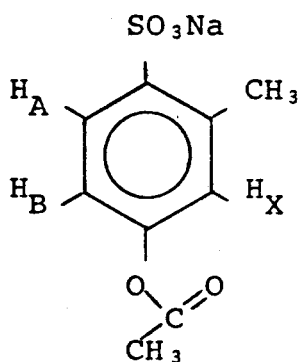
Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.75	1	doublet	H _X	J _{BX} 2.5 Hz
7.70	1	doublet	H _A	J _{AB} 8.5 Hz
7.35	1	doublet de doublet	H _B	J _{BA} 8.5 Hz J _{BX} 2.5 Hz
2.30	3	singulet	CH ₃	



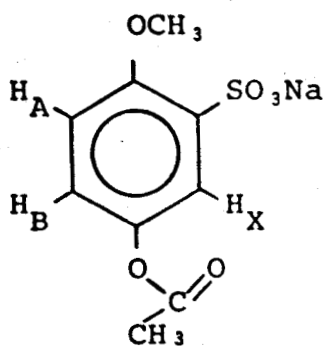
Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.75	1	doublet	H _X	$J_{XB} = 3 \text{ Hz}$
7.45	1	doublet	H _A	$J_{AB} = 8.5 \text{ Hz}$
7.15	1	doublet de doublet	H _B	$J_{BA} = 8.5 \text{ Hz}$ $J_{BX} = 3 \text{ Hz}$
2.30	3	singulet	CH ₃	



Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.9	2	doublet	H _A & H _{A'}	J _{AB} = J _{A'B'} = 9 Hz
7.2	2	doublet	H _B & H _{B'}	J _{BA} = J _{B'A'} = 9 Hz
2.3	3	singulet	CH ₃	



Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.85	1	doublet	H _A	J _{AB} = 9.5 Hz
7	1	allure singulet	H _X	
6.95	1	allure doublet	H _B	J _{BA} = 9.5 Hz
2.60	3	singulet	CH ₃ benzénique	
2.30	3	singulet	CH ₃ de l'acétyle	



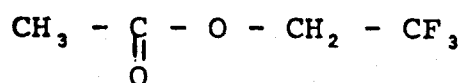
Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
7.50	1	multiplet	H_X	
7.10	2	multiplet	$H_A + H_B$	
3.90	3	singulet	CH_3 du méthoxyle	
2.30	3	singulet	CH_3 de l'acétyle	

Si on compare le spectre de ces esters à ceux des phénols correspondant, on observe que l'effet déblindant du groupement acétyle provoque des glissements des déplacements chimiques des protons H_B et H_X vers les champs faibles.

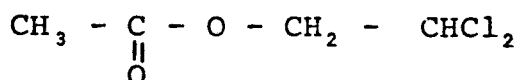
2.2.2 Acétylation des alcools aliphatiques

L'acétylation des alcools aliphatiques a été effectuée par le chlorure d'acétyle. Après addition goutte à goutte du chlorure d'acétyle dans l'alcool, le milieu réactionnel a été maintenu 1 heure au bain marie. L'ester a ensuite été distillé au moyen d'une colonne à bande tournante.

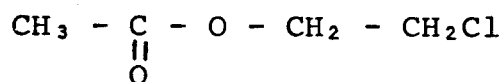
Caractérisation des produits par RMN



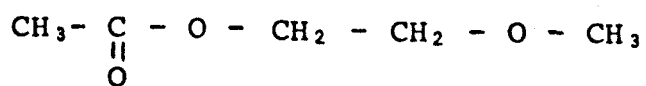
Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
4.45	2	quadruplet	CH ₂	$J_{\text{CH}_2\text{CF}_3} = 6.5 \text{ Hz}$
2.05	3	singulet	CH ₃	



Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
6.25	1	triplet	CH	6 Hz $J_{\text{CH}-\text{CH}_2}$
4.75	2	doublet	CH ₂	6 Hz $J_{\text{CH}_2-\text{CH}}$
2.45	3	singulet	CH ₃	



Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
4.30	2	triplet	O-CH ₂	$J_{\text{OCH}_2\text{ClCH}_2} = 6 \text{ Hz}$
3.70	2	triplet	Cl-CH ₂	$J_{\text{ClCH}_2\text{OCH}_2} = 6 \text{ Hz}$
2.05	3	singulet	CH ₃	



Déplacement chimique δ ppm	Nombre de Protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
4.10	2	multiplet	$-\text{CH}_2\text{OCO}$	
3.50	2	multiplet	$\text{O}-\text{CH}_2$	
3.30	3	singulet	CH_3-O	
2.00	3	singulet	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$	

Le spectre de l'acétate de méthoxy-2 éthanol est du type AA'BB' en raison de la non équivalence magnétique des protons des groupes méthylène .

La pureté de ces composés déterminée par chromatographie en phase gazeuse est supérieure à 99 %.

...

3. Méthodes analytiques

3.1 Indice d'acide

L'indice d'acide a été déterminé par dosage du composé par la soude 0.1 N.

3.2 Dosage du magnésium

Le magnésium a été dosé suivant la méthode complexométrique. L'agent complexant est l'EDTA en milieu basique, l'indicateur de fin de dosage le noir Eriochrome T.

3.3 Spectre de Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ont été effectués à l'aide d'un appareil Perkin Elmer modèle R-24 B. La référence était le sel de sodium de l'acide (triméthylsilyl)₃ propionique D₄ qui a le même déplacement chimique que le TMS mais qui est soluble dans l'eau et le méthanol.

3.4 Chromatogrammes

Les chromatogrammes ont été effectués au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse Girdel série 30 équipé d'une colonne de verre de 1.4 m garnie d'OV 1 à 5 % sur Chromosorb W

CHAPITRE III

Etude de l'hydrolyse et de la perhydrolyse des esters en
milieu basique

Signification des symboles utilisés

$\{H^+\}$: activité des ions H^+

k_{obs} : constante de vitesse observée expérimentalement en mn^{-1}

k_{2OH^-} : constante de vitesse d'hydrolyse d'ordre 2 en $mole^{-1}mn^{-1}$

k_{2OOH^-} : constante de vitesse de perhydrolyse d'ordre 2 en $mole^{-1}mn^{-1}$

k_{2S} : constante de vitesse de solvolyse d'ordre 2 en $mole^{-1}mn^{-1}$

pka du groupe partant : constante d'acidité de l'acide conjugué au
groupe libéré ($R'O^-$) lors des réactions

pka du groupe attaquant : constante d'acidité de l'acide conjugué
du réactif nucléophile (RO^-)

DO_{∞} : densité optique au temps infini

DO_t : densité optique au temps t

1. Introduction

Pour effectuer l'étude du mécanisme de perhydrolyse, nous avons déterminé les relations linéaires d'énergie libre reliant les logarithmes des constantes cinétiques d'ordre 2 des réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse des esters aux logarithmes des constantes d'acidité des groupes libérés lors de ces réactions.

Nous avons donc été amené dans ce troisième chapitre à déterminer les constantes de vitesse d'ordre 2 des réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse des esters synthétisés lors de la première partie de notre étude ainsi que les constantes d'acidité des phénols disubstitués.

Préalablement, à l'étude des esters de phénols par spectrophotométrie, nous avons vérifié que les différents noyaux phénates suivaient bien la loi de Beer Lambert dans le domaine de concentrations utilisées.

2. Technique expérimentale - Méthode analytique

2.1 Technique expérimentale

- Toutes les solutions utilisées ont été préparées avec de l'eau désionisée par passage sur colonnes de résines mixtes.
- Les réactions ont été effectuées dans un vase de titrage double enveloppe de 100 cc muni d'un couvercle permettant l'introduction de l'électrode, de la burette et d'une tubulure destinée à l'introduction d'azote.
- La température a été maintenue à $25^{\circ} \text{C} \pm 0.2^{\circ} \text{C}$ par un bain régulé électroniquement.

-
- Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pHmètre Radiometer "PHM 64 Research pH Meter" (précision ± 0.001 unité de pH) équipé de l'électrode combinée Ingold type U 402 Pa.
 - Le pHmètre a été étalonné au moyen des tampons hydrogénéphthalate de potassium et tétraborate de sodium décahydraté de qualité RP et de solutions de potasse 10^{-2} mole/l pour les travaux à pH élevé.

Les valeurs de pH à 25° C de ces différents étalons sont reportées dans le tableau ci-après.

Etalon	Concentration	pH	Référence
Hydrogénéphthalate de potassium	10.12 g/l	4.008	20
Tétraborate de sodium	3.81 g/l	9.180	20
Solution de potasse 10^{-2} mole/l	10^{-2} mole/l	11.94	21

- Les études cinétiques d'hydrolyse et de perhydrolyse des esters de phénols ont été effectuées par spectrophotométrie UV-visible. L'appareil utilisé était un spectrophotomètre Beckman modèle 25 double faisceau (précision 0.001 unité de densité optique). Cet appareil est couplé à un enregistreur potentiométrique et peut travailler à longueur d'onde fixée. La température des cuves a été réglée à l'aide d'un support double enveloppe relié à un bain thermostaté.
- Les cinétiques d'hydrolyse et de perhydrolyse des esters d'alcools aliphatiques ont été étudiées au moyen d'un titreur automatique composé des éléments suivants :
 - . le pHmètre Radiometer et l'électrode Ingold précédemment décrits
 - . une autoburette Radiometer ABU 13 pouvant ajouter jusqu'à 2.5 cc de réactif.

...

- . un système de régulation TTT 60 Titrator Radiometer en relation avec le pHmètre et la burette. Ce dispositif permet le travail à pH constant
- . une table traçante Radiometer "REC 61 Servograph" couplée à l'autoburette enregistrant la quantité de réactif versé en fonction du temps.

2.2 Méthode analytique

Dosage du peroxyde d'hydrogène et du peroxyborate de sodium.

Les solutions de peroxyde d'hydrogène (Carlo Erba qualité RSE 30 % p/v garanti non stabilisé) et les solutions de peroxyborate de sodium sont dosées par oxydoréduction à l'aide du permanganate de potassium.

3. Relations linéaires d'énergie libre des réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse des esters de phénols

3.1 Vérification de la loi de Beer Lambert

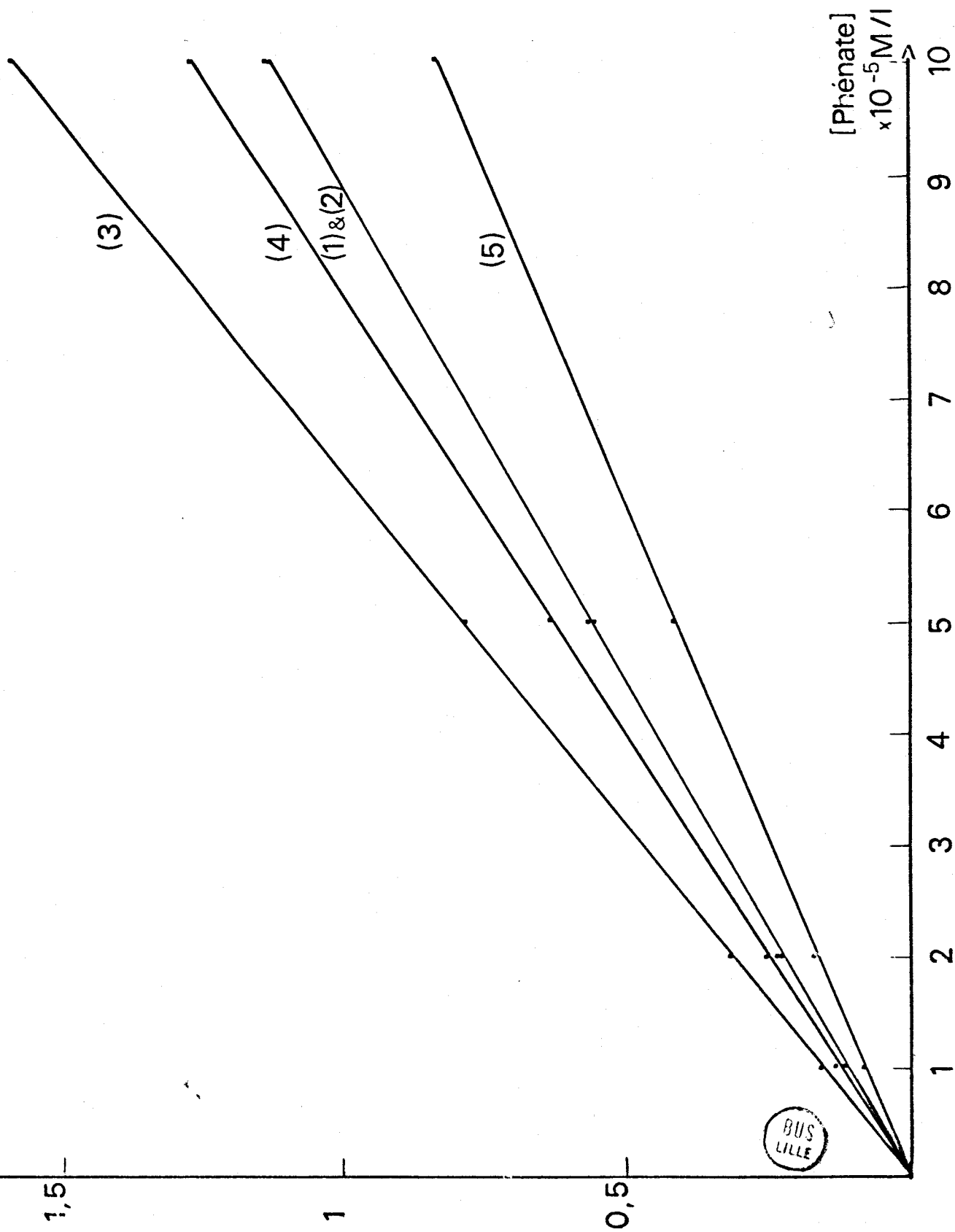
L'étude de ces réactions a consisté à suivre par spectrophotométrie l'apparition des noyaux phénates en fonction du temps. Nous nous sommes assurés que les noyaux phénates respectaient bien la loi de Beer Lambert dans la gamme de concentrations utilisées.

Les résultats représentés sur la figure 1 montrent que les différents noyaux phénates suivent sensiblement la loi de Beer Lambert dans le domaine étudié ($D.O = \epsilon lc$, l étant le trajet optique, c la concentration et ϵ le coefficient d'absorption molaire).

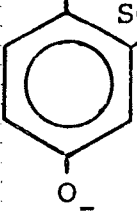
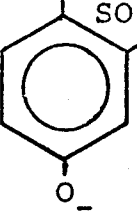
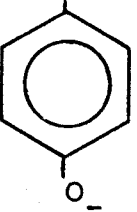
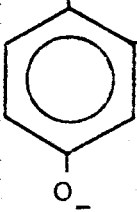
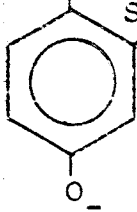
...

D.O.

figure 1



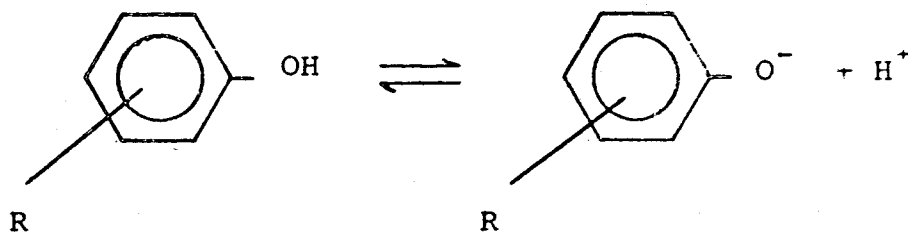
Les coefficients d'absorption molaire au maximum d'absorption sont donnés dans le tableau ci-après.

	NO_2  SO_3Na (1)	Cl  SO_3Na (2)	$\text{SO}_3 (\text{Mg})_2$  (3)	SO_3Na  CH_3 (4)	OCH_3  SO_3Na (5)
réf. reportés sur la fig. 1					
λ max. (nm)	397.5	254	255.1	256.8	244.4
ϵ	11 536	11 535	15 842	12 720	8 375

3.2 Détermination des constantes d'acidité des phénols disubstitués

3.2.1 Mode opératoire

Par la méthode de Hupe et Jencks (22) on mesure la densité optique au maximum d'absorption du noyau phénate de solutions des différents phénols substitués pour différentes valeurs de pH



La densité optique au maximum d'absorption déterminé à pH élevé (tel que l'équilibre est totalement déplacé vers la droite) est une mesure de la concentration totale de phénol introduit dans la solution.

La densité optique déterminée pour des valeurs de pH plus faibles est une mesure de la concentration en noyaux phénates.

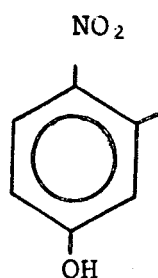
La différence de ces 2 mesures donne la concentration en noyaux phénols.

L'équilibre phénol-phénate est défini par la constante d'équilibre :

$$K = \frac{|\text{ArO}^-| \cdot |\text{H}^+|}{|\text{ArOH}|}$$

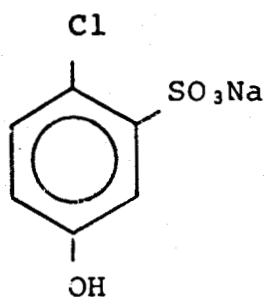
3.2.2 Résultats expérimentaux

Les valeurs des pka des différents phénols obtenus pour différentes valeurs de pH sont reportées dans les tableaux ci-dessous. Les résultats ont été obtenus à 25° C pour une force ionique de 0.5 N KCl, conditions opératoires de tous nos essais.



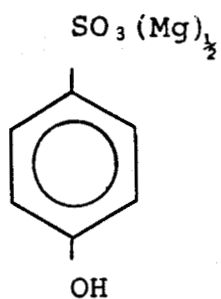
pH	$\frac{ \text{RO}^- }{ \text{ROH} }$	pka
6	0.20959	6.68
6.60	0.79012	6.70
6.78	1.15613	6.70
7.39	4.77114	6.71
8.04	21.3077	6.71

Le pka moyen est de 6.70.



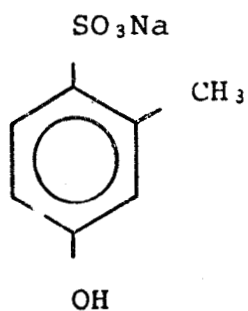
pH	$\frac{ RO^- }{ ROH }$	pka
8.03	0.34080	8.50
8.47	0.88870	8.52
8.76	1.78676	8.51
8.99	2.98947	8.52
9.23	5.08021	8.52

Le pka moyen est de 8.51



pH	$\frac{ RO^- }{ ROH }$	pka
8.12	6.688	8.61
8.51	3.613	8.63
8.78	2.357	8.64
9.01	1.424	8.64
9.18	0.757	8.62
9.46	0.324	

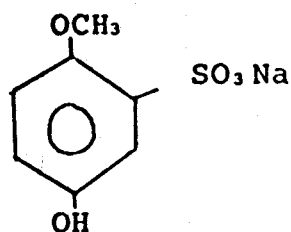
Le pka moyen est de 8.63



pH	$\frac{ RO^- }{ ROH }$	pka
8.44	0.47806	8.77
8.72	0.88235	8.78
8.97	1.4758	8.80
9.19	2.49726	8.79
9.45	4.6637	8.78

Le pka moyen est de 8.78





pH	$\frac{ RO^- }{ ROH }$	pka
9.00	0.33228	9.48
9.24	0.56797	9.48
9.48	0.97190	9.49
9.79	2.07299	9.48
10.38	7.95945	9.48

Le pka moyen est de 9.48

Les constantes reportées ci-dessus sont des constantes mixtes faisant intervenir des concentrations et des activités.

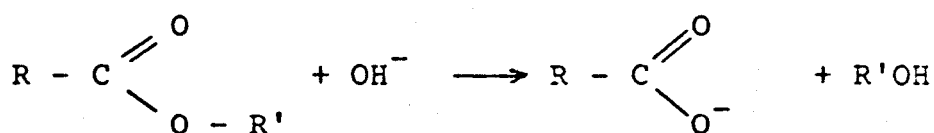
3.3 Détermination des constantes d'hydrolyse et de perhydrolyse en milieu basique

3.3.1 Théorie

3.3.1.1 Détermination des constantes d'hydrolyse

En solution aqueuse basique, les esters sont hydrolysés suivant deux réactions :

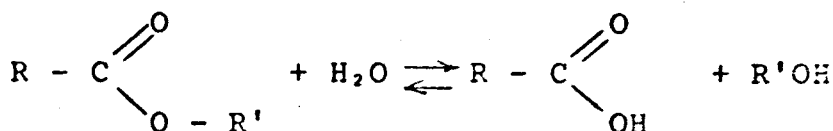
- la réaction de saponification



Cette réaction est bimoléculaire, d'ordre 1 par rapport à chacun des deux réactants (23). Sa vitesse est donnée par la relation :

$$-\frac{d|\text{RCOOR}'|}{dt} = k_{\text{OH}^-} |\text{RCOOR}'| |\text{OH}^-|$$

- la réaction de solvolyse



En solution basique, la réaction ne s'effectue que dans le sens de la décomposition de l'ester en raison de la neutralisation de l'acide formé.

La vitesse de cette réaction est donnée par la relation :

$$- \frac{d}{dt} |\text{RCOOR}'| = k_{2s} |\text{RCOOR}'| |\text{H}_2\text{O}|$$

Si les concentrations en OH^- et H_2O sont maintenues constantes, la réaction globale sera d'ordre 1 par rapport à la concentration en ester.

$$- \frac{d}{dt} |\text{RCOOR}'| = (k_{2\text{OH}^-} |\text{OH}^-| + k_{2s} |\text{H}_2\text{O}|) |\text{RCOOR}'|$$

La constante observée expérimentalement sera donc :

$$k_{\text{obs}} = k_{2\text{OH}^-} |\text{OH}^-| + k_{2s} |\text{H}_2\text{O}|$$

En remplaçant k_{obs} par sa valeur dans l'équation précédente et en intégrant, on obtient :

$$k_{\text{obs}} \cdot t = -\text{Log} |\text{RCOOR}'| + \text{Cte}$$

$$\begin{aligned} \text{A l'instant } t = 0, |\text{RCOOR}'| &= |\text{RCOOR}'|_0 \text{ et} \\ \text{Cte} &= \text{Log} |\text{RCOOR}'|_0 \end{aligned}$$

ce qui conduit à :

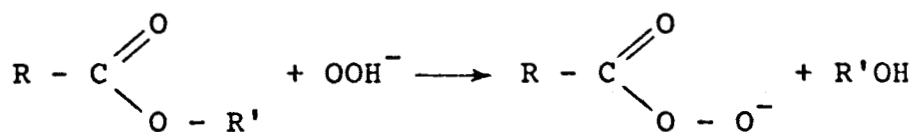
$$k_{\text{obs}} \cdot t = \text{Log} \frac{|\text{R-COOR}'|_0}{|\text{RCOOR}'|}$$

La courbe obtenue en portant $\text{Log} \frac{|\text{RCOOR}'|_0}{|\text{RCOOR}'|}$ en fonction de t est une droite de pente k_{obs} .

La courbe obtenue en portant en ordonnées k_{obs} et en abscisses $|\text{OH}^-|$ est une droite de pente $k_{2\text{OH}^-}$ qui coupe l'axe des ordonnées au point $k_{2s} |\text{H}_2\text{O}|$.

3.3.1.2 Détermination des constantes de perhydrolyse

Outre les deux réactions citées précédemment, une réaction supplémentaire intervient :



$$-\frac{d |\text{RCOOR}'|}{dt} = k_2 \text{OOH}^- |\text{RCOOR}'| |\text{OOH}^-|$$

Si l'on maintient constante la concentration en ions perhydroxyles, la constante observée sera comme dans le cas précédent du premier ordre par rapport à la concentration en ester et sera égale à :

$$k_{\text{obs}} - k_2 \text{OH}^- |\text{OH}^-| = k_2 \text{OOH}^- |\text{OOH}^-| + k_2 \text{S} |\text{H}_2\text{O}|$$

La courbe obtenue en reportant les différentes valeurs obtenues par le $k_{\text{obs}} - k_2 \text{OH}^- |\text{OH}^-|$ en fonction de la concentration en ions OOH^- est une droite de pente $k_2 \text{OOH}^-$ coupant l'axe des ordonnées pour :

$$k_{\text{obs}} - k_2 \text{OH}^- |\text{OH}^-| = k_2 \text{S} |\text{H}_2\text{O}|$$

3.3.2 Mode opératoire

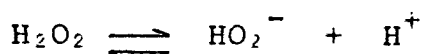
La concentration en ion OH^- a été maintenue constante en opérant en milieu tamponné et en présence d'une très faible quantité d'ester (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$ mole/l).

Les pH ont été ajustés dans le domaine pH 8 à pH 10.5 en ajoutant de la soude ou de l'acide chlorhydrique 0.1 N au milieu réactionnel contenant du borate de sodium à la concentration de 10^{-2} mole/l. Pour les pH plus faibles, le dihydrogène-phosphate de potassium a été utilisé à la même concentration. Il faut remarquer que les ions constituant ces tampons ont une certaine réactivité nucléophile envers les esters. Cette réactivité est cependant faible (2) par rapport à celle des ions OH^- et OOH^- et leur constante de vitesse est incluse dans la constante de solvolysse.

Dans tous les cas, le milieu réactionnel contenait de l'EDTA à la concentration de 10^{-3} mole/l afin d'éviter les réactions de décompositions catalysées par les métaux de transition des composés peroxydés lors des perhydrolyses. Jencks et Carriuolo (2) ont montré que ce réactif ne réagit pas à une vitesse appréciable sur l'acétate de paranitrophényle.

L'eau oxygénée a été introduite sous forme de perborate de sodium à la concentration de 10^{-2} mole/l de façon à avoir d'une part le tampon souhaité et d'autre part un fort excès de peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ester.

La dissociation du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse étant régie par l'équilibre :



L'excès de peroxyde d'hydrogène et la constance du pH font que la concentration en ions perhydroxyles est maintenue constante pendant le déroulement de la réaction.

L'apparition du noyau phénate à son maximum d'absorption a été suivie en fonction du temps.

100 cm³ de milieu réactionnel étaient introduits dans un vase double enveloppe thermostaté à 25° C ± 0.2°C. Après stabilisation du pH et de la température, une petite quantité d'ester (0.2 cm³) était introduite au moyen d'une pipette Ependorff. Simultanément, le défilement en fonction du temps de la table traçante asservie au spectrophotomètre était mis en marche. Après 30 secondes d'agitation le milieu réactionnel était transvasé dans la cuve de mesure.

N'ont été prises en compte que les mesures pour lesquelles le pH n'a pas varié de plus de 0.02 unité pendant l'expérimentation.

Dans le cas des réactions lentes, la densité optique au temps infini a été déterminée après 1, 2, 3 ... jours jusqu'à obtention d'une valeur constante. La constante observée a été obtenue à partir de la relation

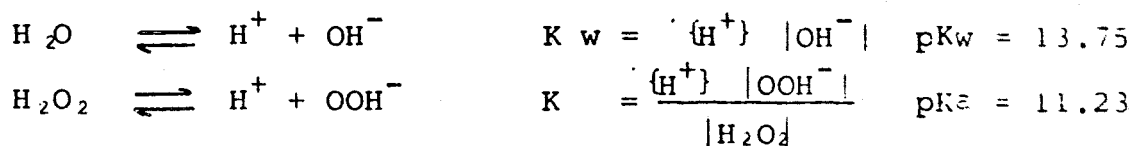
$$\text{Log} \frac{DO_{\infty}}{DO_{\infty} - DO_t} = k_{\text{obs}} t$$

La droite des moindres carrés a été calculée pour au moins trois demi-vies de la réaction. A chaque fois, la pente a été déterminée ainsi que le coefficient de corrélation afin de vérifier l'exactitude de la relation.

Dans chaque cas, quatre essais à quatre pH différents ont été effectués. Les paramètres de la droite obtenue en portant en ordonnées k_{obs} et en abscisses la concentration en ions hydroxyles ont été calculés par la méthode des moindres carrés.

3.3.3 Calcul des concentrations en ions OH⁻ et OOH⁻

Les constantes de dissociations de l'eau et du peroxyde d'hydrogène employées pour effectuer nos calculs ont été celles déterminées par Briand (24) à 25°C et pour une force ionique de 0.5 N NaNO₃, conditions proches de nos conditions expérimentales



Ces constantes sont des constantes mixtes faisant intervenir l'activité en ions H⁺ et les concentrations en ions OH⁻ et OOH⁻. Elles permettent d'accéder aux concentrations des ces anions directement par la mesure du pH.

Il a par ailleurs été tenu compte de la formation du complexe acide borique - H₂O₂ dans le calcul de la concentration en ions OOH⁻ par l'équation établie par Briand (24)

$$|\text{H}_2\text{O}_2|^2 K_1 \left[1 + \frac{K}{\{\text{H}^+\}} \right] + |\text{H}_2\text{O}_2| \left[1 + \frac{\{\text{H}^+\}}{K_2} + \frac{K}{\{\text{H}^+\}} + \frac{K}{K_2} + K_1 (C_B - C_O) \right]$$

avec K₁ = constante de formation du complexe
B(OH)₃HO₂⁻ = 20.22 mole.l⁻¹

K = constante mixte de dissociation de H₂O₂
= 10^{-11.23} mole.l⁻¹

K₂ = constante mixte de dissociation de H₃BO₃
= 10^{-8.91} mole.l⁻¹

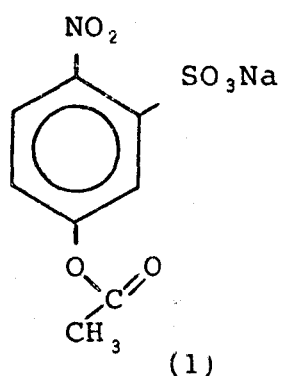
C_B = concentration en bore

C_O = concentration en peroxyde d'hydrogène totale

{H⁺} = activité des ions H⁺

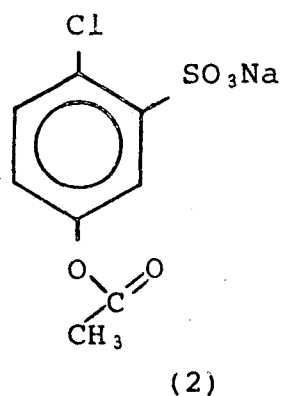
3.3.4 Résultats expérimentaux

3.3.4.1 Hydrolyse des esters de phénols



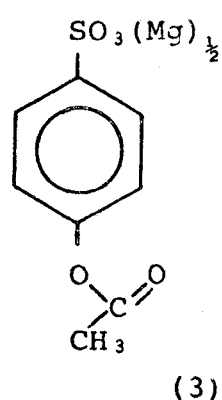
pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}} \text{ mn}^{-1}$	Coefficient de corrélacion
9	1.77	0.01464	0.9999
9.21	2.88	0.02395	0.998
9.45	5.01	0.036562	0.9999
9.72	9.33	0.066038	0.9999

$$k_{2\text{OH}^-} = 670 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}} \text{ mn}^{-1}$	Coefficient de corrélacion
8.99	1.74	0.005054	0.9994
9.11	2.29	0.00719	0.997
9.35	3.98	0.011819	0.9994
9.66	8.13	0.02037	0.9999

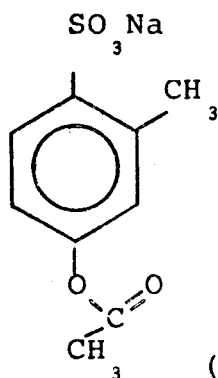
$$k_{2\text{OH}^-} = 234 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}} \text{ mn}^{-1}$	Coefficient de corrélacion
9.49	5.49	0.01008	0.9999
9.80	11.22	0.02146	0.9996
9.92	14.79	0.02634	0.9999
10.33	38.02	0.0655	0.997

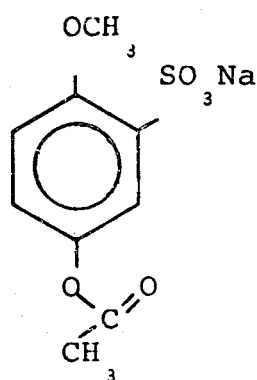
$$k_{2\text{OH}^-} = 167 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$





pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de corrélacion
9.47	5.25	0.00906	0.9997
9.77	10.47	0.01669	0.9998
9.97	16.59	0.02662	0.9997
10.27	33.11	0.05443	0.9999

$$k_{2\text{OH}^-} = 164 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de corrélacion
9.71	9.1	0.01085	0.9997
10.12	23.4	0.02813	0.9991
10.46	51.3	0.06217	0.9992
11.08	213.7	0.22422	0.994

$$k_{2\text{OH}^-} = 103 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

Sur la figure 2, nous avons tracé les droites représentant la constante observée expérimentalement en fonction de la concentration en ions hydroxydes. Les pentes de ces droites sont les constantes d'ordre 2 d'hydrolyse des acétates de phénols.

Comparaison avec les résultats de la littérature

L'hydrolyse des esters de phénols que nous avons synthétisés n'ayant jamais été étudiée, il n'est pas possible d'effectuer directement des comparaisons avec les résultats de la littérature. Cependant, les constantes d'hydrolyse d'acétates de phénols non sulfonés ont été déterminées par plusieurs auteurs et notamment par Kirsch et Jencks (21), Bruice et Mayahi (25).

0000

0.15

0.1

0.05

figure 2

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)



[OH⁻]

Mole/l 10⁻⁴

4

3

2

1

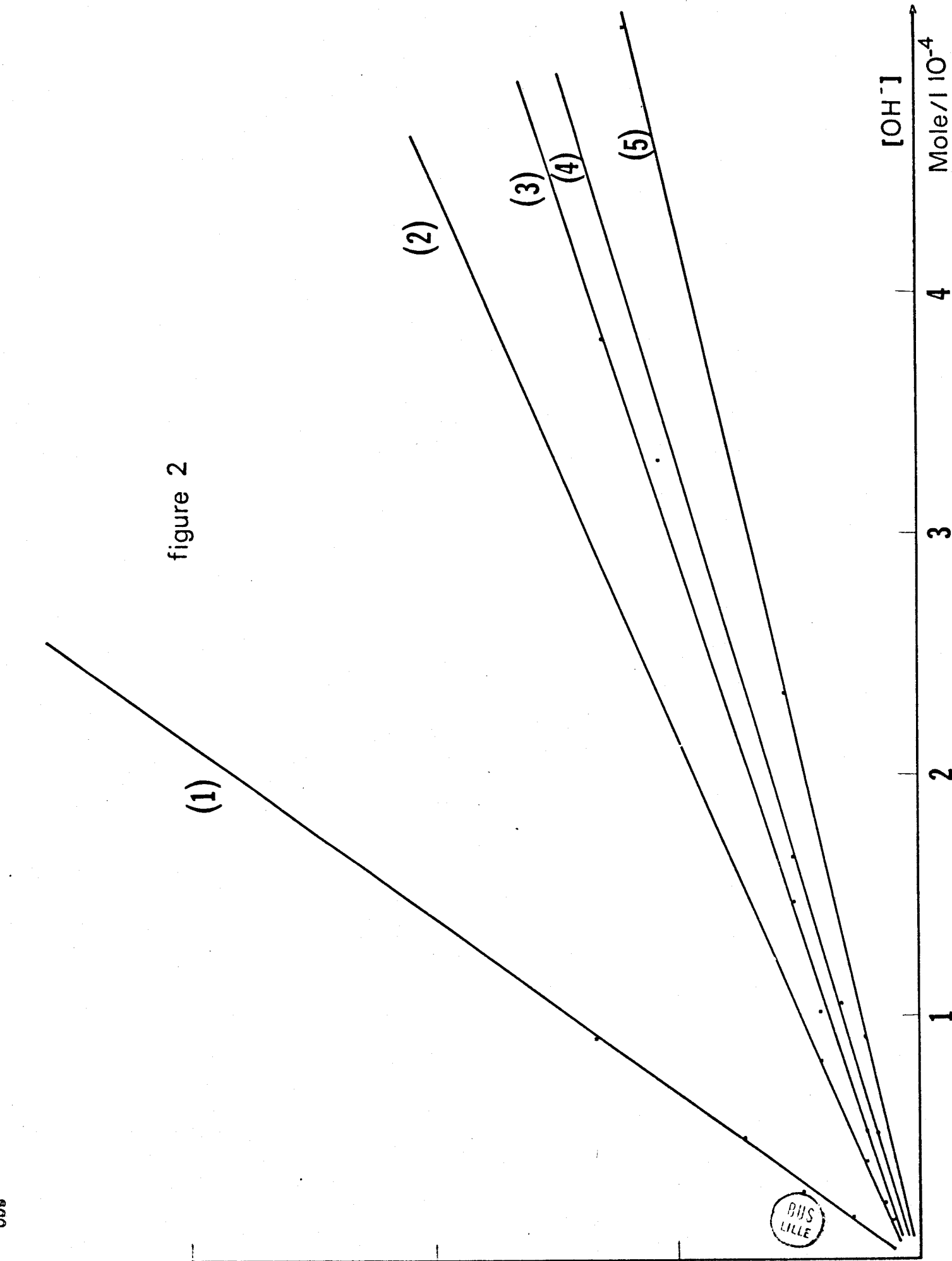
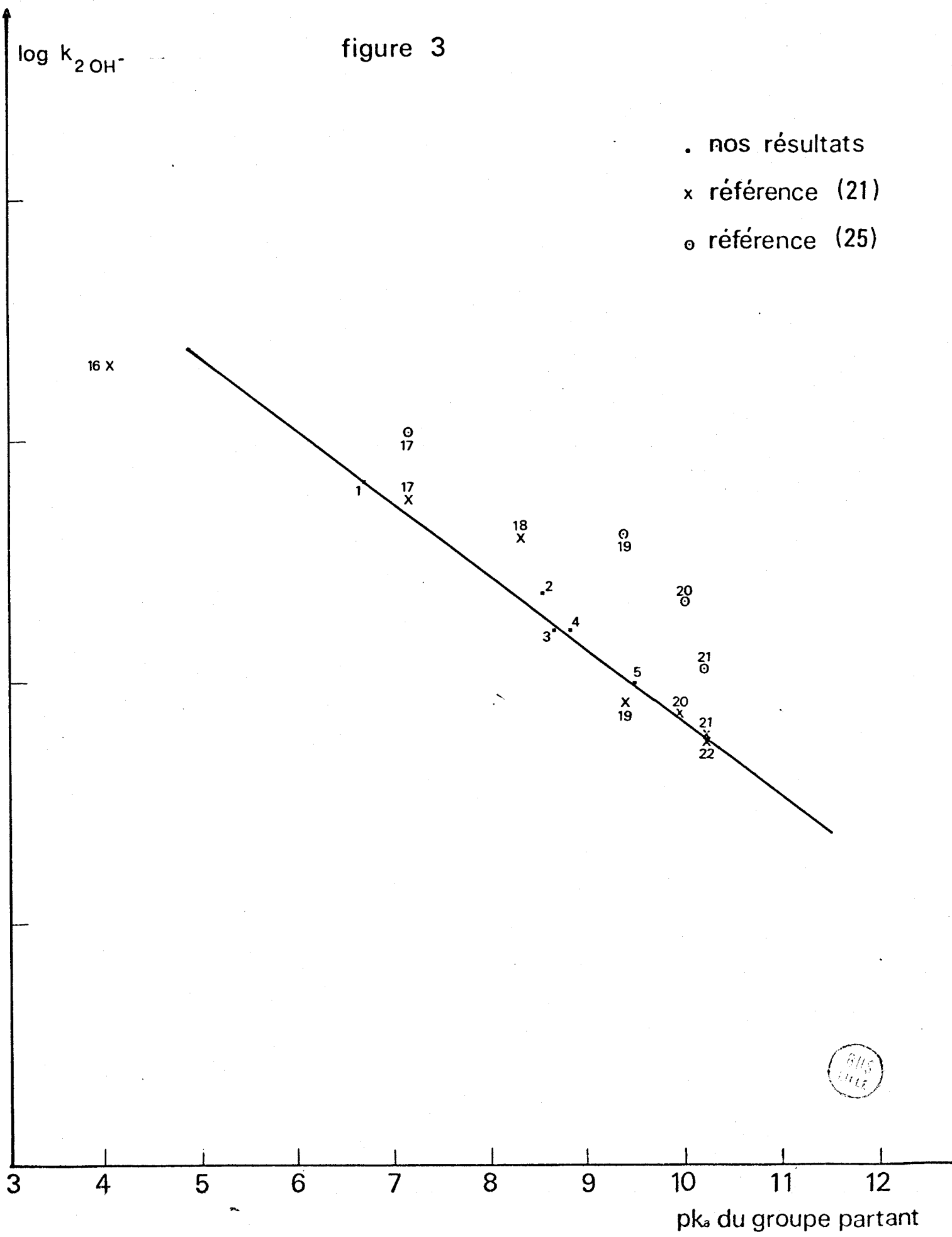


figure 3



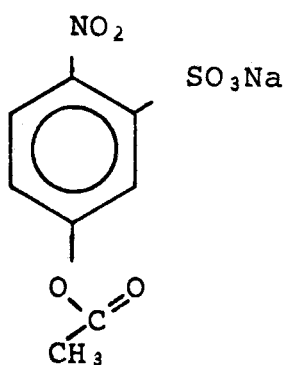
Sur la figure 3, ont été reportés les logarithmes des constantes d'hydrolyse en fonction des pka des groupes partants.

Les constantes de vitesse et d'équilibre sont liées par la relation linéaire d'énergie libre du type :

$$\log k_{2\text{OH}^-} = \log pka + \text{constante}$$

Les points déterminés lors de l'étude de Kirsch et Jencks à 25° C et pour une force ionique de 1 M KCl s'alignent sur la même droite que ceux de notre étude. Les valeurs déterminées par Bruice et Mayahi à 30° C pour une force ionique de 1 M à 30° C et en présence de 1 % de dioxanne sont environ 30 % plus élevées que les nôtres.

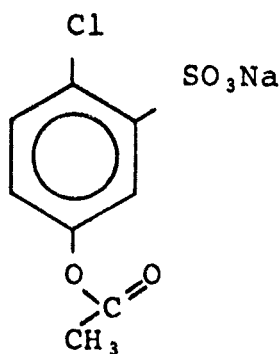
3.3.4.2 Perhydrolyse des esters de phénols



(1)

pH	Perborate mole/l	$ \text{OOH}^- $ mole/l 10^{-5}	k_{obs} mn^{-1}	Coefficient de cor- rélation
7.54	10^{-2}	0.2025	0.17853	0.9999
8.15	10^{-2}	0.8076	0.6724	0.9992
8.24	10^{-2}	0.9882	0.87001	0.9991
8.40	10^{-2}	1.4125	1.24926	0.9999

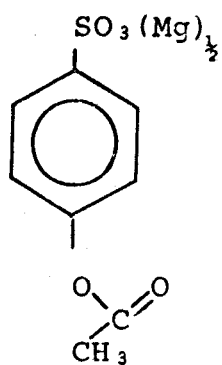
$$k_{2\text{OOH}^-} = 88\,670 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



(2)

pH	Perborate mole/l	$ \text{OOH}^- $ mole/l 10^{-5}	k_{obs} mn^{-1}	Coefficient de cor- rélation
8.24	10^{-2}	0.9882	0.35098	0.998
8.43	10^{-2}	1.510	0.55143	0.9999
8.56	10^{-2}	2.0148	0.75212	0.9996
8.79	10^{-2}	3.348	1.2258	0.9997

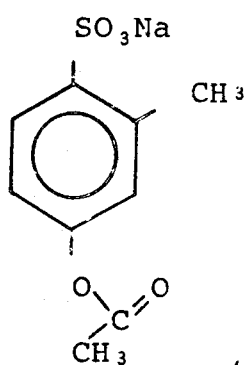
$$k_{2\text{OOH}^-} = 37\,000 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



(3)

pH	perborate mole/l	OOH ⁻ mole/l 10 ⁻⁵	k _{obs} mn ⁻¹	Coeffi- cient de cor- rélation
8.39	0.75 · 10 ⁻²	1.047	0.28569	0.9999
8.39	10 ⁻²	1.381	0.41409	0.9997
8.40	0.5 · 10 ⁻²	0.722	0.21297	0.9996
8.45	10 ⁻²	0.579	0.42926	0.9997

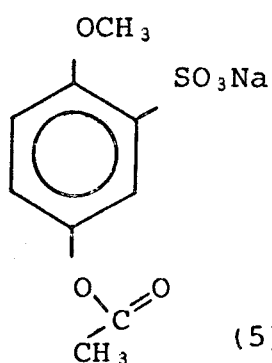
$$k_2 \text{OOH}^- = 27\,152 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



(4)

pH	perborate mole/l	OOH ⁻ mole/l 10 ⁻⁵	k _{obs} mn ⁻¹	Coeffi- cient de cor- rélation
8.04	10 ⁻²	0.631	0.16488	0.9995
8.35	10 ⁻²	1.264	0.31399	0.9997
8.53	10 ⁻²	1.885	0.45017	0.9995
8.75	10 ⁻²	3.066	0.74142	0.9992

$$k_2 \text{OOH}^- = 23\,620 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



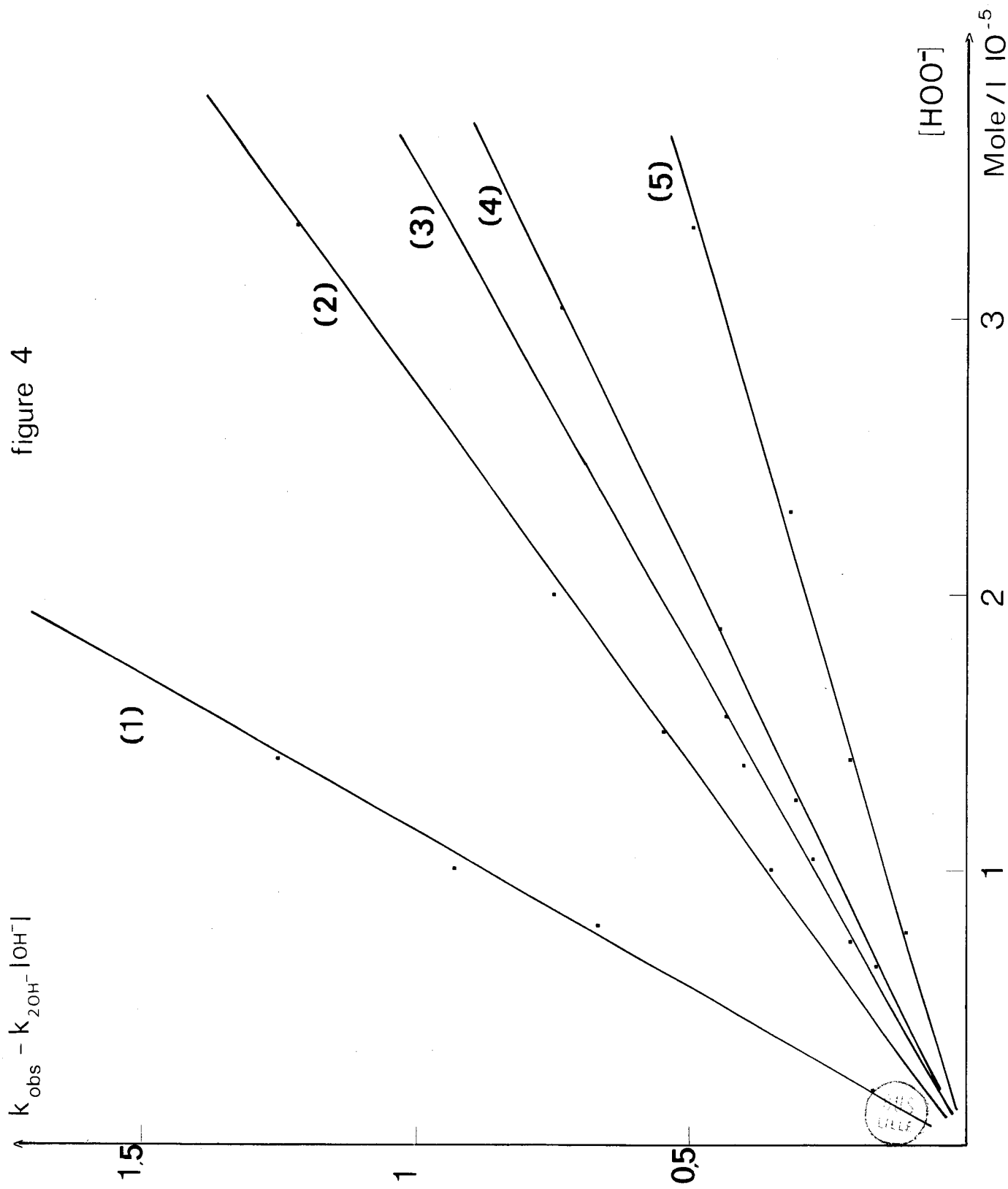
(5)

pH	perborate mole/l	OOH ⁻ mole/l 10 ⁻⁵	k _{obs} mn ⁻¹	Coeffi- cient de cor- rélation
8.13	10 ⁻²	0.7721	0.11473	0.9997
8.40	10 ⁻²	1.412	0.21034	0.9997
8.63	10 ⁻²	2.352	0.3195	0.9995
8.79	10 ⁻²	3.348	0.50439	0.9992

$$k_2 \text{OOH}^- = 14\,800 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

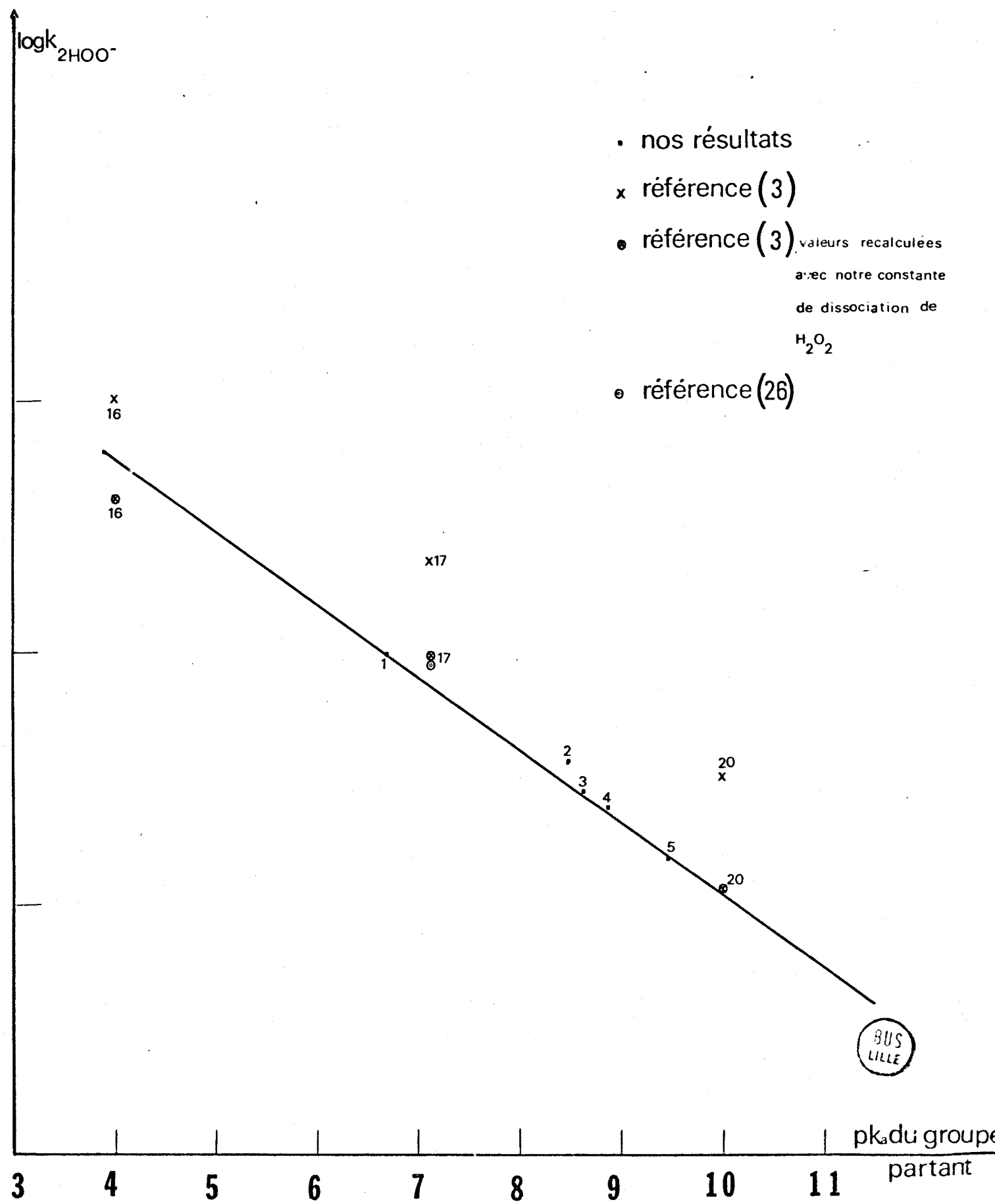
Les constantes de perhydrolyse d'ordre 2 sont égales aux pentes des droites représentées sur la figure 4.

figure 4



U.S. G.P.O.

figure 5



Comparaison avec les résultats de la littérature.

Comme dans le cas de l'hydrolyse, nous avons reporté sur la figure 5, les logarithmes des constantes de vitesse en fonction du pka des groupes partants pour nos esters et les acétates de phénols non sulfonés trouvés dans la littérature (3) (26).

La figure 5 montre que nos valeurs et celles de Jencks et Gilchrist se situent sur 2 droites parallèles. Cela est dû au fait que ces auteurs ont utilisé la constante thermodynamique de dissociation de l'eau oxygénée (11.6) associée à l'activité des ions H^+ pour déterminer leurs constantes de vitesse. Leurs calculs ont conduit à des constantes de vitesse environ 2.5 fois plus importantes que les nôtres. En calculant leurs constantes de vitesse à partir de la constante mixte de dissociation de l'eau oxygénée (11.23), nous obtenons des valeurs situées sur la même droite que nos points.

Mc Isaac et Coll (26) ont déterminé la constante de perhydrolyse de l'acétate de paranitrophényle à 25° C 1 M KCl à partir de la constante de dissociation déterminée pour leurs conditions expérimentales (pka = 11.37). La valeur qu'ils ont obtenue ($68\ 000\ \text{mole}^{-1}\ \text{mn}^{-1}$), se situe non loin de la droite supportant nos points.

4. Relations linéaires d'énergie des réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse des esters d'alcools aliphatiques.

4.1 pka des alcools

Les pka des alcools utilisés ont été déterminés par Ballinger (27). La détermination a été effectuée à 25° C pour une force ionique nulle.

composés	pka
CF_3-CH_2OH	12.37
$CHCl_2-CH_2OH$	12.89
CH_2Cl-CH_2OH	14.31
$CH_3O-CH_2-CH_2OH$	14.82
CH_3-CH_2OH	15.9

4.2 Mode opératoire

Les concentrations en ions hydroxyles et perhydroxyles ont été maintenues constantes en opérant en excès de peroxyde d'hydrogène par rapport à la concentration en ester d'une part, et en maintenant le pH constant par addition de soude d'autre part.

L'acide obtenu a été neutralisé en fonction du temps. De la courbe représentant la quantité de soude versée en fonction du temps, nous avons déduit une constante observée ; en reportant ces constantes sur un graphe en fonction de la concentration en agent nucléophile, nous avons déduit les constantes d'ordre 2.

A 100 cm³, de milieu réactionnel (0.5 M KCl, 10⁻³ mole/l EDTA) de la soude était ajoutée pour ajuster le pH à la valeur désirée. Après stabilisation du pH, 0.1 à 0.5 cm³ d'ester était additionné de façon à avoir une concentration en ester de l'ordre de 3 à 5.10⁻³ mole/l ; simultanément, le titreur automatique était mis en marche sur la position pH stationnaire. Les esters utilisés étant volatiles, le vase double enveloppe était hermétiquement fermé et le courant d'azote stoppé dès l'introduction du réactif.

A la fin de la réaction, l'étalonnage du pHmètre était effectué et n'ont été retenues que les valeurs pour lesquelles l'étalonnage n'avait pas changé de plus de 0.02 unité de pH pour l'hydrolyse et 0.03 unité pour la perhydrolyse.

Les constantes cinétiques ont été déterminées en calculant la droite des moindres carrés de la relation $\text{Log} \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x_t}$ en fonction du temps,

x_{∞} étant la quantité de soude nécessaire pour neutraliser la totalité de l'ester introduit et

x_t la quantité de soude versée au temps t.

4.3 Calcul de la concentration en ions OOH^-

Lors de la perhydrolyse des esters d'alcools aliphatiques, l'eau oxygénée a été introduite à partir d'une solution de peroxyde contenant 9.592 moles/l. Le calcul des concentrations en ions perhydroxyles a été effectué à partir des relations :

$$\frac{|\text{OOH}^-| \{ \text{H}^+ \}}{|\text{H}_2\text{O}_2|} = 10^{-11.23} = K \quad (1)$$

$$|\text{H}_2\text{O}_2| + |\text{OOH}^-| = |\text{H}_2\text{O}_2|_{\text{Total}} \quad (2)$$

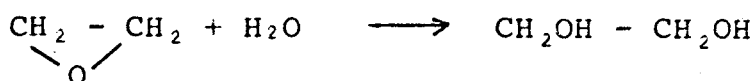
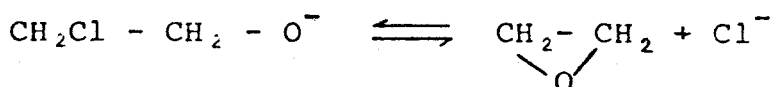
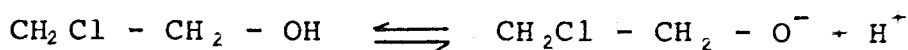
En remplaçant $|\text{H}_2\text{O}_2|$ par $|\text{H}_2\text{O}_2|_{\text{T}} - |\text{OOH}^-|$ dans la relation (1), on aboutit à la relation :

$$|\text{OOH}^-| = \frac{K |\text{H}_2\text{O}_2|_{\text{T}}}{\{ \text{H}^+ \} + K}$$

4.4 Réactions parasites

4.4.1 Cas des esters de chlorhydrines

Il est bien connu que les chlorhydrines s'hydrolysent en milieu basique pour donner des glycols suivant la réaction :



Il a été vérifié que dans nos conditions opératoires cette réaction secondaire n'avait pas d'incidence sur nos mesures. Pour cela, nous avons introduit la chlorhydrine à une concentration de 5.10^{-3} mole /l dans le vase réactionnel et nous avons suivi l'évolution du pH en fonction du temps.

Un quart d'heure après l'introduction de la chlorhydrine dans une solution à pH 11.2, le pH n'avait toujours pas changé. Le même essai a été effectué avec le dichloroéthanol. L'introduction de l'alcool a provoqué une diminution brusque du pH due à la légère acidité de ce composé. Le pH a ensuite été maintenu à 11.2 par addition de soude 0.5 N. Une légère dérive a alors été observée due vraisemblablement à l'hydrolyse du chloroéthanol. Cette dérive est d'autant plus négligeable que dans nos conditions expérimentales, le dichloroéthanol n'est pas présent à sa concentration maximale dès le début de la réaction, mais est libéré petit à petit par l'hydrolyse de son acétate.

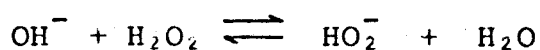
4.4.2 Décomposition des composés peroxydés

Nous avons vu que la détermination des constantes de perhydrolyse consiste à doser l'acidité libérée lors de la réaction.

Afin d'estimer la validité des constantes déterminées, il nous a fallu estimer dans quelles mesures un certain nombre de réactions secondaires, essentiellement des réactions de décomposition des composés peroxydés, ont pu perturber nos déterminations.

- Autodécomposition du peroxyde d'hydrogène

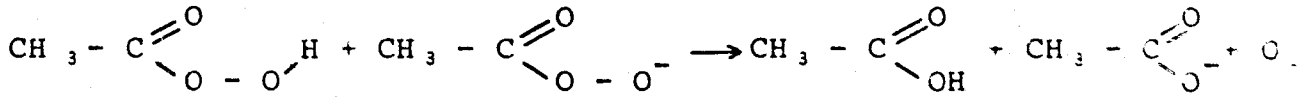
Duke et Hass(28) ont montré que le peroxyde d'hydrogène en solution basique se décompose suivant la réaction :



La constante de vitesse d'ordre 2 à 35° C est de $4.42 \cdot 10^{-2} \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$.

- Autodécomposition des peracides

Koubek , Hagett et Battaglia (29) ont montré qu'en solution modérément basique, l'acide peracétique se décompose suivant la réaction :



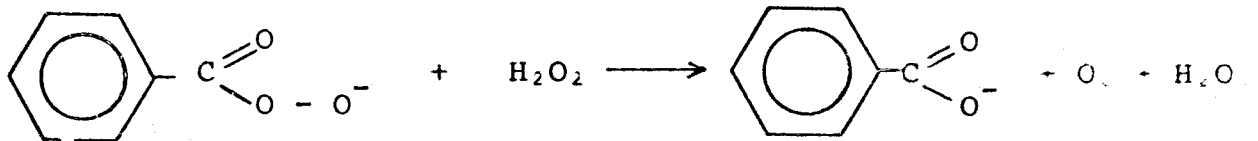
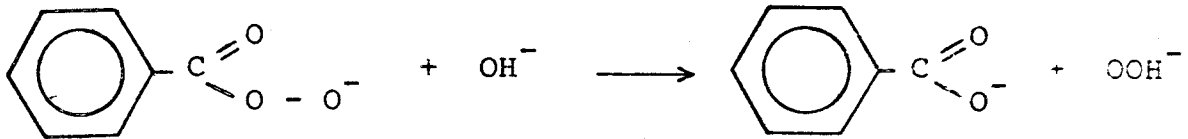
La cinétique de décomposition est d'ordre 2

$$v = k_2 \left| \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \\ \text{O} - \text{O}^- \end{array} \right| \left| \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{---} \\ \text{O} - \text{O} - \text{H} \end{array} \right|$$

Les auteurs ont trouvé une valeur de k_2 égale à $0.3 \text{ l mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ à 25° C .

- réaction de décomposition entre le peroxyde d'hydrogène et le peracide

Akiba et Simamura (30) ont montré qu'en milieu basique, l'acide perbenzoïque se décomposait suivant les réactions :



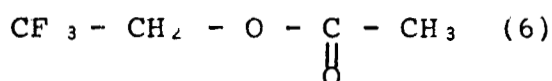
Ayant constaté un léger dégagement gazeux lors des réactions de perhydrolyse, il nous fallait vérifier que ces réactions de décomposition ne provoquaient pas une dérive trop importante du pH qui aurait pu nuire à nos mesures.

Pour cela, de l'acide peracétique a été introduit dans le milieu réactionnel à la concentration de $5 \cdot 10^{-3}$ mole/l et le pH a été ajusté à différentes valeurs. La quantité d'hydroxyde de sodium 0.5 N nécessaire pour maintenir le pH constant a ensuite été enregistrée en fonction du temps.

Au-dessous de pH 10.5 la décomposition des composés peroxydés n'a provoqué qu'une faible dérive et donc les mesures effectuées sont correctes. Pour les pH supérieurs à 10.5, la dérive est plus importante et la précision des mesures est moindre. Nous avons quand même déterminé ces constantes qui indiquent davantage une tendance qu'une valeur précise de la constante de vitesse.

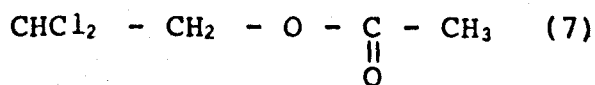
4.5 Résultats expérimentaux

4.5.1 Hydrolyse des esters d'alcools aliphatiques



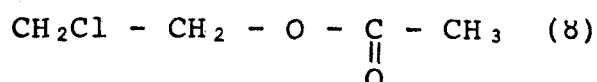
pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-3}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de corrélation
10.8	1.12	0.0894	0.9998
11	1.78	0.1348	0.9994
11.2	2.82	0.20938	0.9995

$$k_{2\text{OH}^-} = 71 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



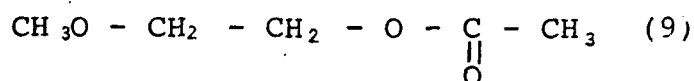
pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-3}	$k_{\text{obs}} \text{ mn}^{-1}$	Coefficient de corrélacion
10.8	1.12	0.03747	0.9993
11	1.78	0.0648	0.9999
11.2	2.82	0.0995	0.9994

$$k_2 \text{ OH}^- = 36 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-3}	$k_{\text{obs}} \text{ mn}^{-1}$	Coefficient de corrélacion
10.8	1.12	0.01728	0.9999
11.2	2.82	0.03504	0.9997
11.5	5.62	0.1014	0.9990

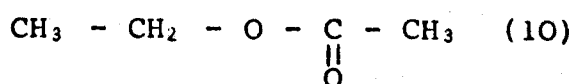
$$k_2 \text{ OH}^- = 19 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-3}	$k_{\text{obs}} \text{ mn}^{-1}$	Coefficient de corrélacion
11	1.78	0.01382	0.995
11	1.78	0.01542	0.999
11.1	2.24	0.01726	0.998
11.2	2.82	0.02408	0.992
11.5	5.62	0.04775	0.994

$$k_2 \text{ OH}^- = 8.7 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$





pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-3}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de corrélation
11.3	3.55	0.01073	0.9991
11.5	5.62	0.01526	0.9994
11.5	5.62	0.01687	0.9999

$$k_2 \text{OH}^- = 2.6 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

Les constantes d'hydrolyse d'ordre 2 ont été déterminées à partir des pentes des droites de la figure 6.

Comparaison avec les résultats de la littérature

L'hydrolyse de ces esters ayant déjà été étudiée, il a été possible d'effectuer des comparaisons directes. Dans le tableau ci-dessous sont reportées les valeurs des constantes de vitesse d'hydrolyse d'ordre 2 déterminées par différents auteurs ($k_2 \text{OH}^-$ en $\text{mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$)

	Nos mesures	Réf. 21	Réf. 31	Réf. 32
$\text{CF}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	71	109-115	102	41
$\text{CCl}_2\text{H} - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	36			
$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	19		17	17
$\text{CH}_3\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	8.7		8.9	
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	2.6	6.8	4.5	5.22

k_{obs}

figure 6

(6)

(7)

(8)

(9)

(10)

5

1

2

3

4

5

6



[OH⁻]

Mole/l 10

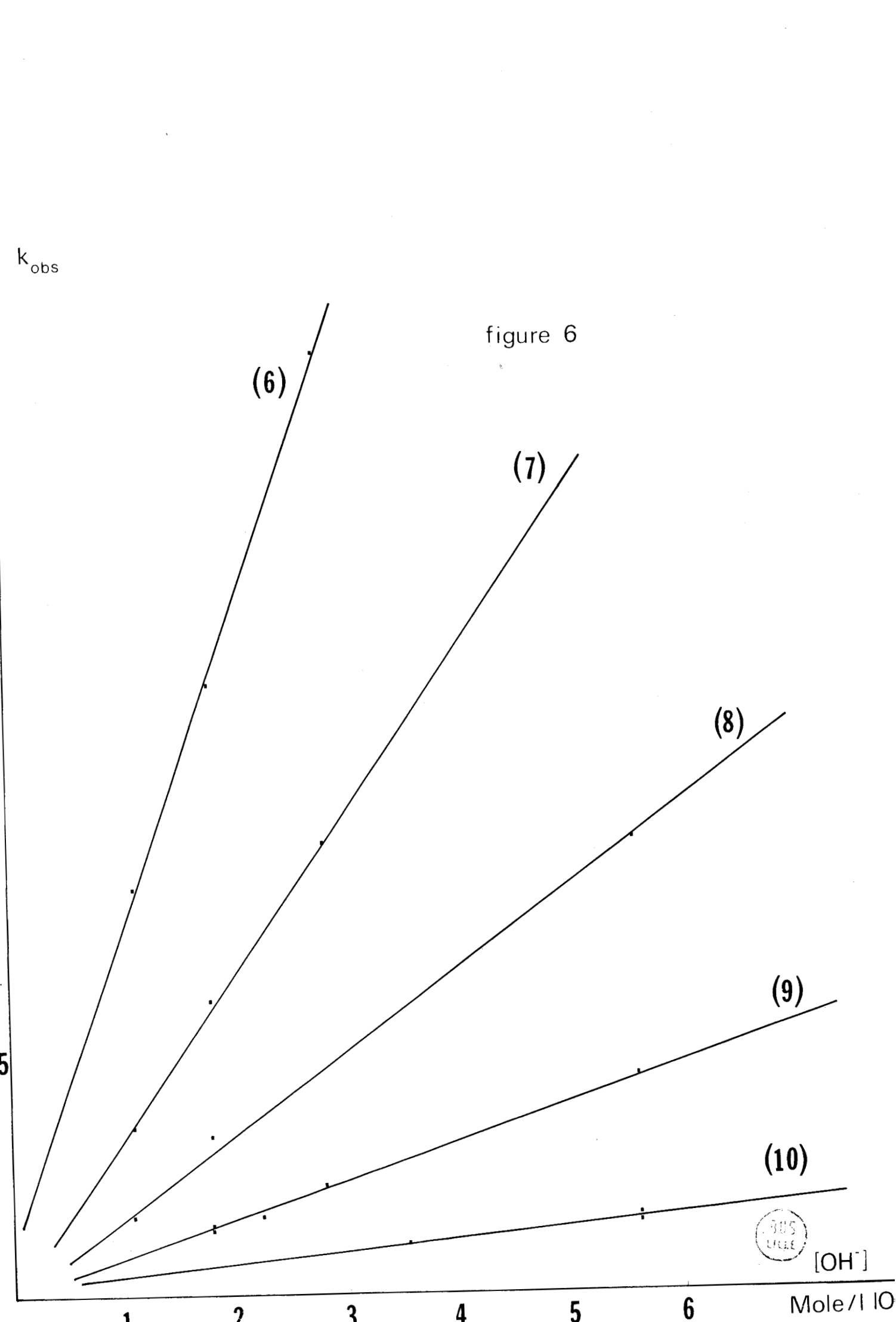
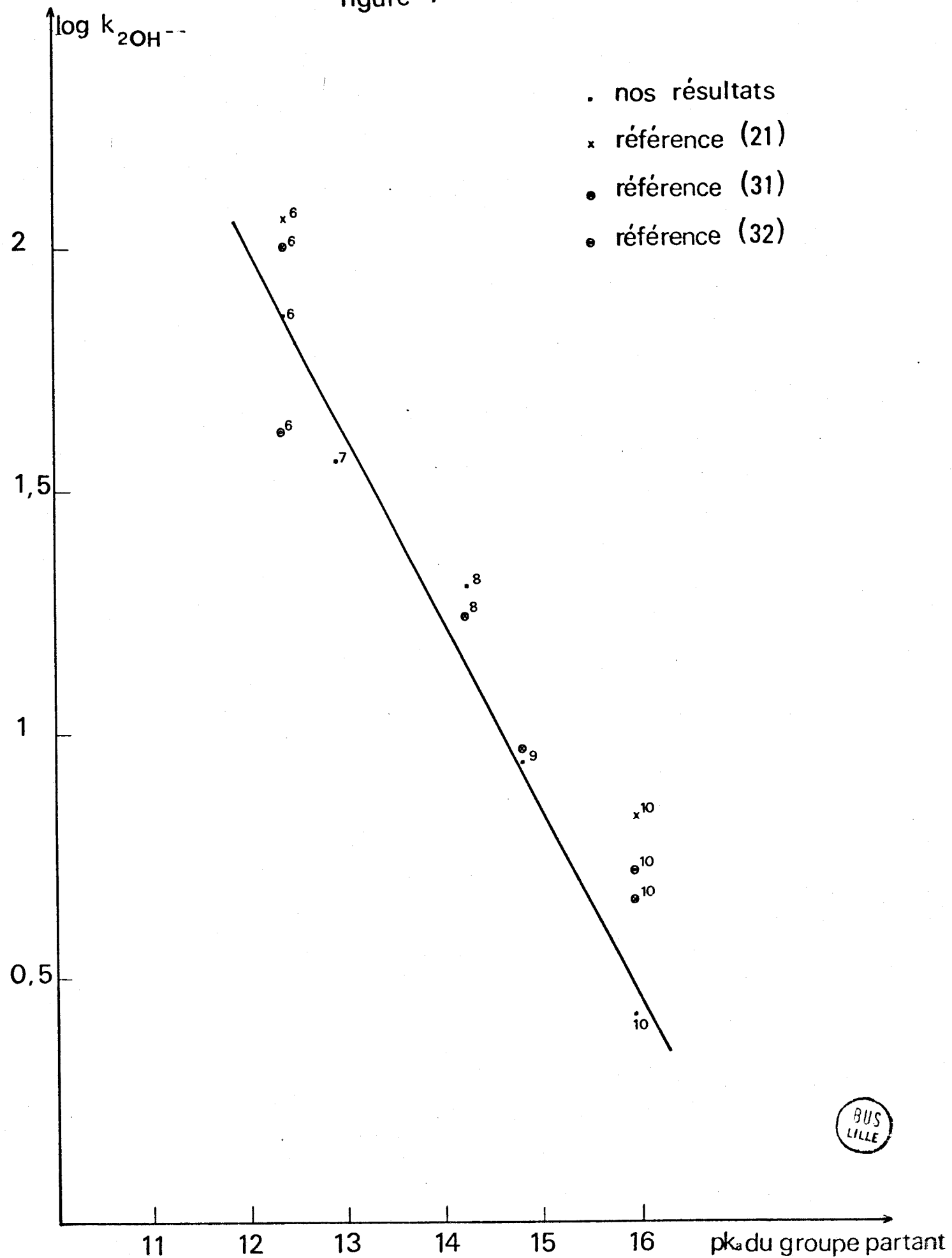
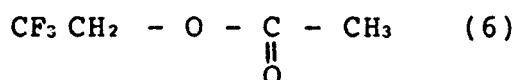


figure 7



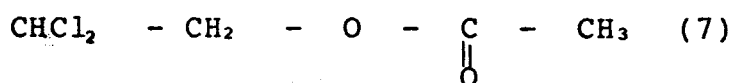
Sur la figure 7, nous avons reporté le logarithme de la constante de vitesse d'hydrolyse en fonction du pK_a du groupe partant pour nos valeurs et celles d'autres auteurs. D'une manière générale, on observe une plus grande dispersion des points que dans l'hydrolyse des acétates de phénols substitués.

4.3.2 Perhydrolyse des alcools aliphatiques



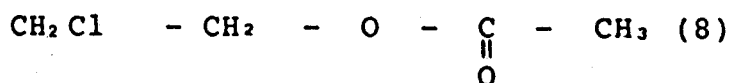
pH	$ \text{H}_2\text{O}_2 _{\text{T}} \cdot 10^{-2}$ mole/l	$ \text{OOH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de Corrélation
8	2.88	1.69	0.06529	0.9992
8.5	3.84	7.13	0.33436	0.9994
8.5	2.88	5.35	0.23834	0.9994
9	2.88	16.84	0.67373	0.9990

$$k_2 \text{OOH}^- = 3\,941 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



pH	$ \text{H}_2\text{O}_2 _{\text{T}} \cdot 10^{-2}$ mole/l	$ \text{OOH}^- $ mole/l 10^{-4}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de Corrélation
9.5	5.26	5.25	0.17271	0.9997
9.5	4.80	8.77	0.29725	0.9997
10		4.82	0.1586	0.9996

$$k_2 \text{OOH}^- = 359 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



pH	$ \text{H}_2\text{O}_2 _T$ mole/l 10^{-2}	$ \text{OOH}^- $ mole/l 10^{-2}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de Corrélation
10.8	2.877	0.779	0.04399	0.9990
11.2	2.877	1.39	0.1535	0.992
11.22	4.795	2.37	0.2123	0.994

$$k_{2\text{OOH}^-} = 8 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

Les constantes de perhydrolyse d'ordre 2 ont été déterminées à partir des droites représentées sur les figures 8 et 9.

Les dérivés (9) et (10) réagissent trop lentement dans nos conditions expérimentales pour qu'une constante de perhydrolyse puisse être déterminée.

figure 8

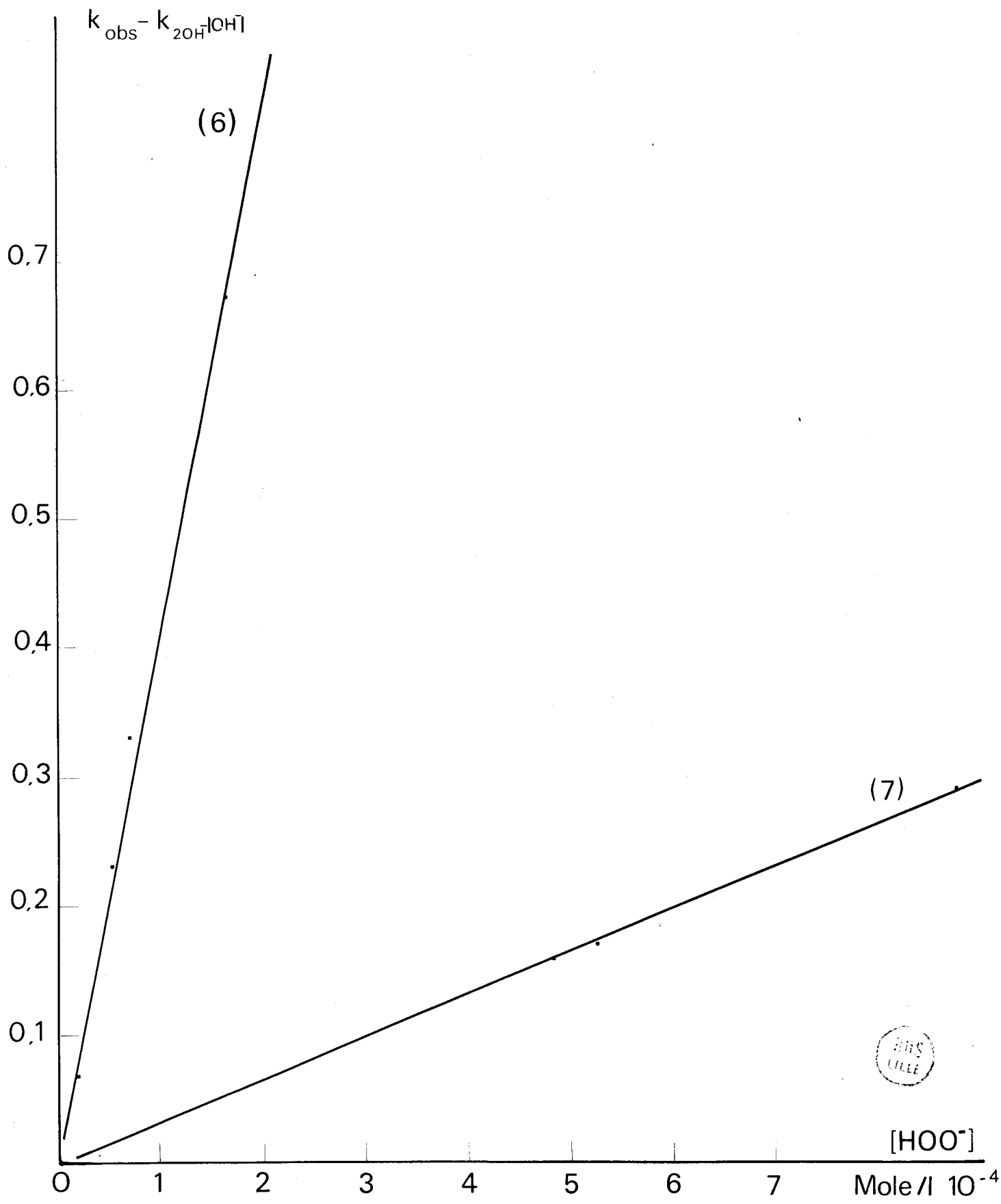
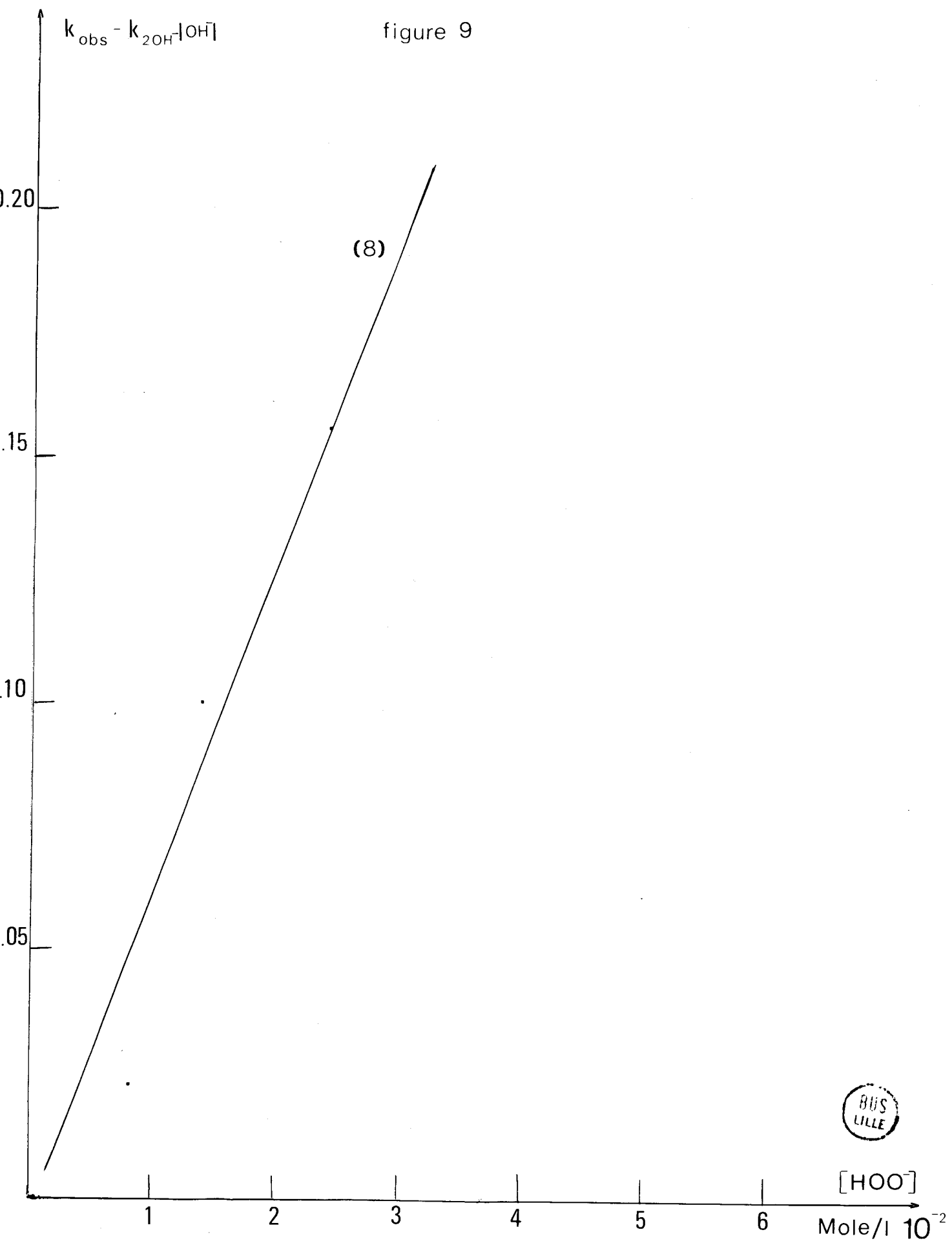


figure 9



$[HOO]$
Mole/l 10^{-2}

5. Discussion - Interprétation

Nous avons rassemblé sur la figure 10 les droites relatives aux différentes relations linéaires d'énergie libre des réactions étudiées :

- (1) hydrolyse des esters de phénols
- (2) perhydrolyse des esters de phénols
- (3) hydrolyse des esters d'alcools aliphatiques
- (4) perhydrolyse des esters d'alcools aliphatiques.

Le coefficient de corrélation est pour chacune de ces droites supérieur à 0.95 et les relations d'énergie libre peuvent être considérées comme satisfaisantes si l'on se réfère à l'analyse de Jaffé (33) qui classe ces corrélations suivant leur coefficient de corrélation ($r = 0.99$: excellente, $r > 0.95$: satisfaisante et $r > 0.90$: bon ajustement).

- les mesures relatives à l'hydrolyse des esters d'alcools aliphatiques et de phénols se trouvent sur 2 droites sensiblement parallèles contrairement aux résultats de Bruice (32), mais conformément à ceux de Kirsh et Jencks (21). Ces derniers ont attribué la plus faible réactivité des esters de phénols à l'encombrement stérique du noyau phényle.

Un comportement identique a été observé avec la réaction d'hydrazinolyse des esters (31).

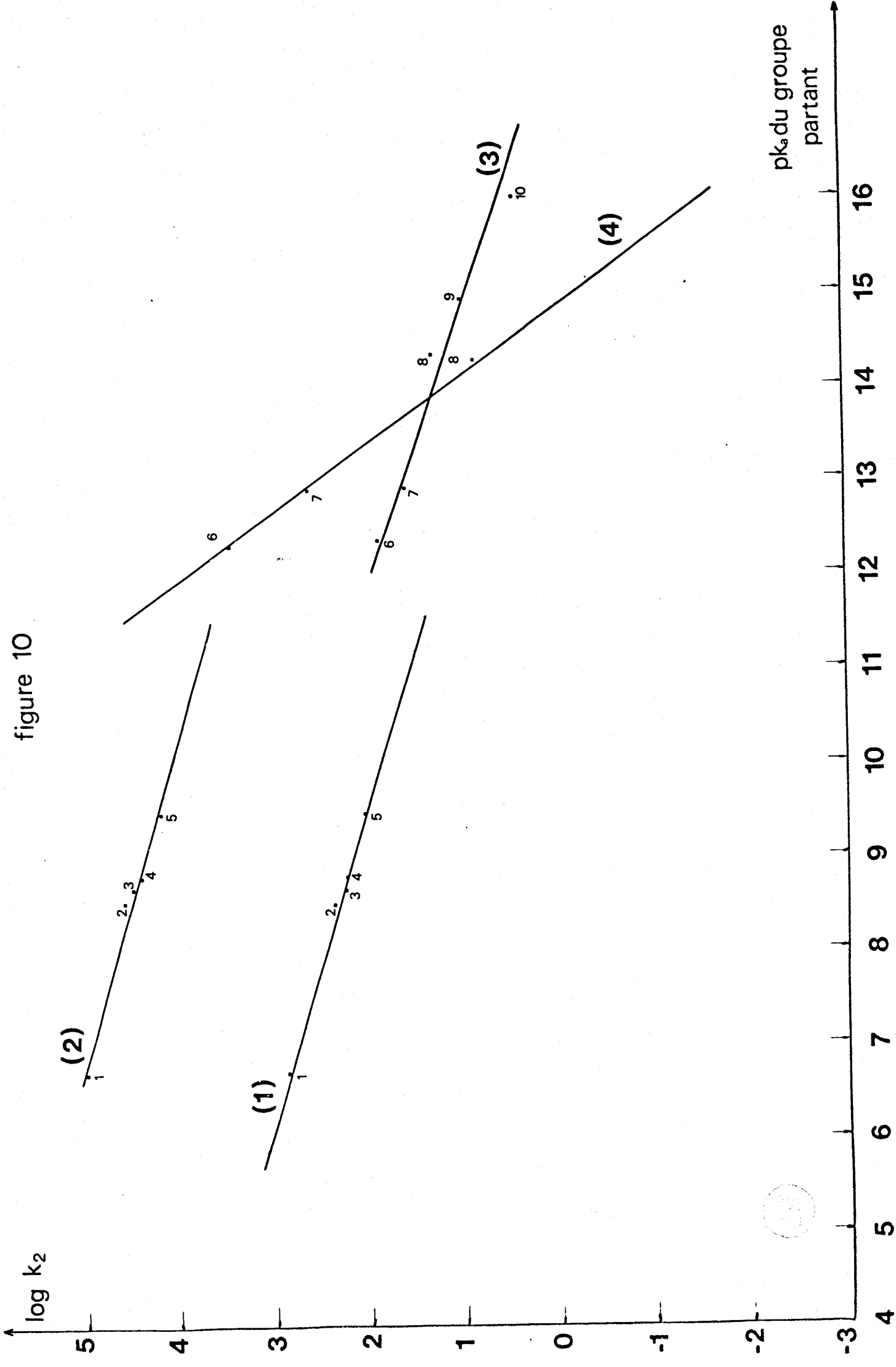
- Les mesures relatives à l'hydrolyse et à la perhydrolyse des esters de phénols se trouvent également sur 2 droites parallèles. Ce résultat signifie que l'effet des substituants sur la vitesse de réaction est le même quel que soit le nucléophile qui attaque. La perhydrolyse s'effectue toujours plus rapidement que l'hydrolyse. L'effet alpha de l'ion perhydroxyle en est la cause.

La quantité $\frac{k_1 \text{OOH}^-}{k_2 \text{OH}^-}$ est la mesure de cet effet alpha et

de la sélectivité de l'attaque de l'ion OOH^- par rapport à celle de OH^- .

- Comme le montre le parallélisme des droites relatives aux relations (1), (2) et (3), l'hydrolyse et la perhydrolyse de phénols ainsi que l'hydrolyse des esters d'alcools aliphatiques s'effectuent suivant le même mécanisme.

figure 10



- ...
- La droite portant les mesures de perhydrolyse des esters aliphatiques possède une pente beaucoup plus prononcée que les précédentes ce qui est le signe d'un changement de mécanisme réactionnel.
 - Sur la figure 11, les différences de réactivité dues aux facteurs stériques ont été éliminées en portant en ordonnées les logarithmes des constantes de vitesse d'ordre 2 des réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse et en abscisses, les logarithmes des constantes de vitesse d'ordre 2 d'hydrolyse.

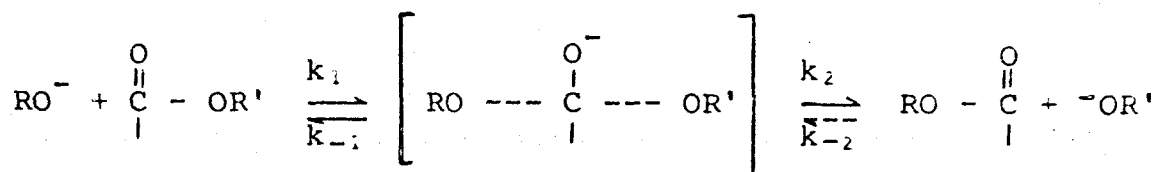
Il apparaît clairement sur cette figure que pour les composés possédant les meilleurs groupes partants, en l'occurrence les esters de phénols, comme nous l'avons vu précédemment, la perhydrolyse s'effectue avec une bonne sélectivité et cette sélectivité est constante. Lorsque le groupe partant devient moins bon (esters d'alcools aliphatiques), la sélectivité diminue puis s'inverse.

- Afin de déterminer la valeur du pka du groupe partant pour laquelle la diminution de la sélectivité se produit, nous avons porté sur la figure 12 la mesure de cette sélectivité ($\log \frac{k_2 \text{OOH}^-}{k_2 \text{OH}^-}$) en fonction du pka du groupe partant.

La figure 12 montre que le changement de mécanisme réactionnel se produit lorsque le pka du groupe partant est d'environ 12.

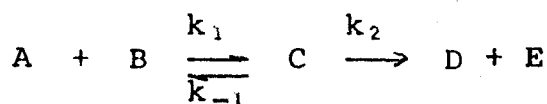
Interprétation des résultats

L'attaque d'un nucléophile sur un ester peut être schématisée comme suit :



en excès de réactif RO^- , la constante k_{-2} peut être négligée

Cette réaction peut s'écrire :



log k_2

figure 11

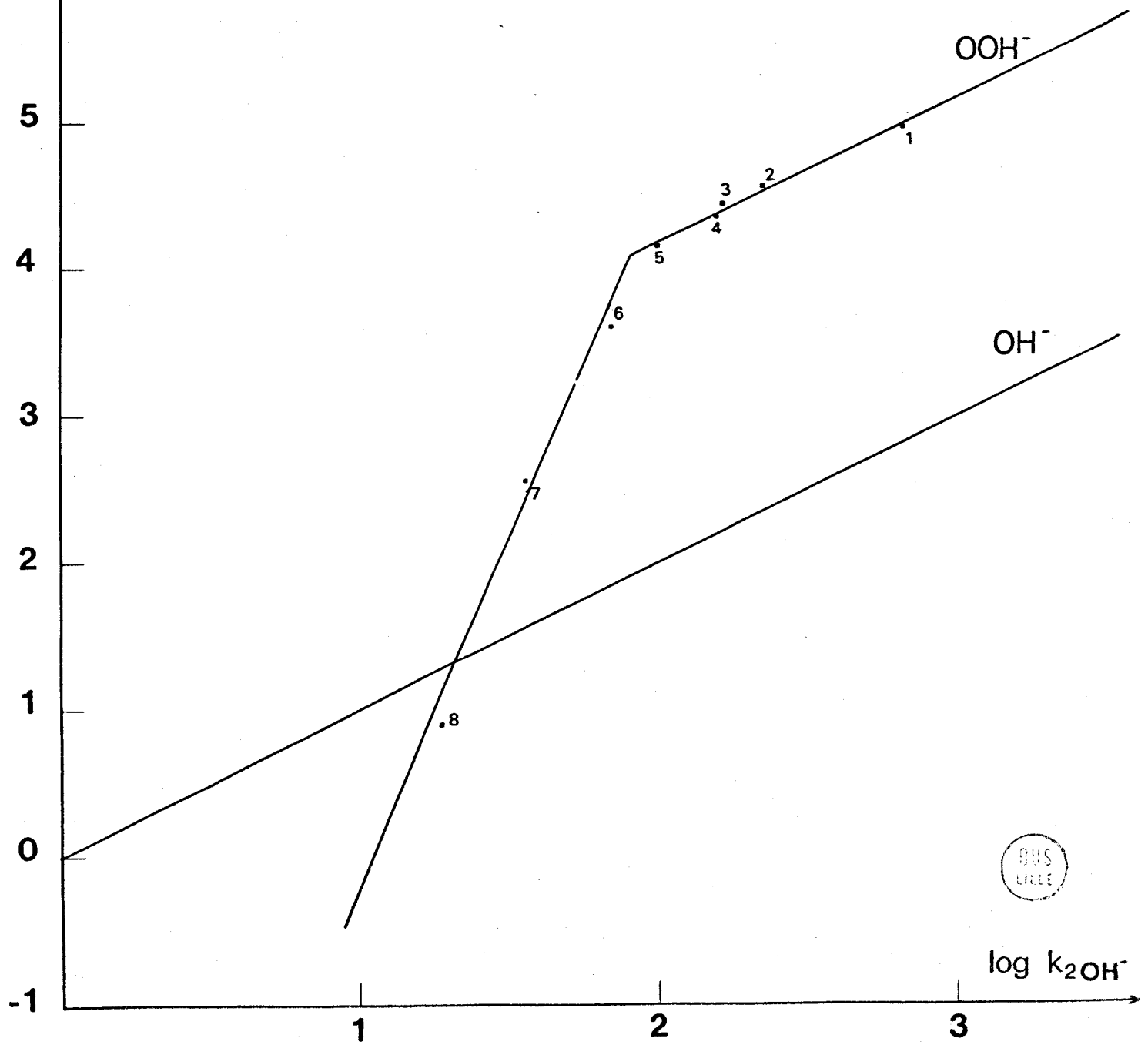
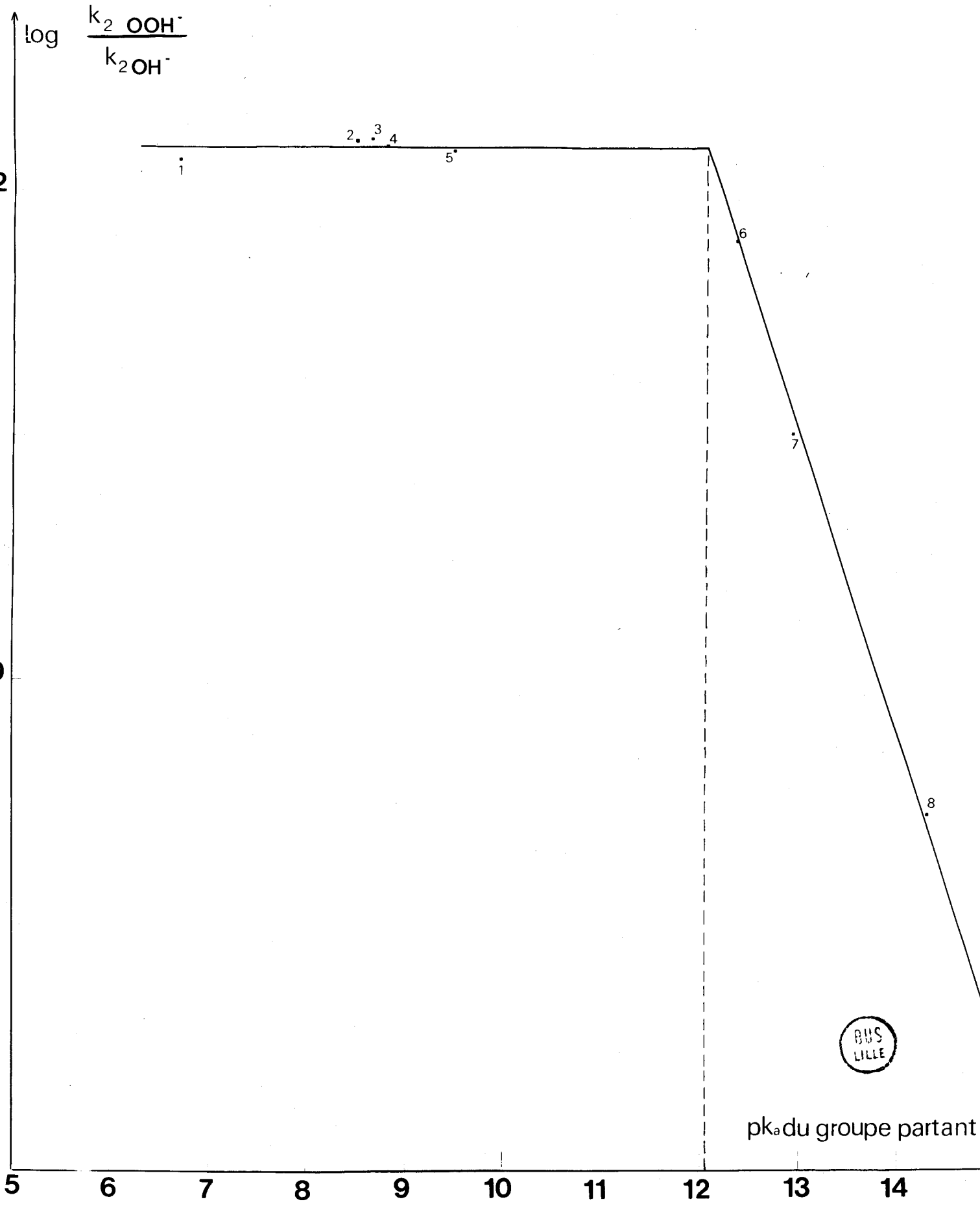


figure 12



BUS
LILLE

pK_a du groupe partant

La vitesse globale est donnée par la relation :

$$d \frac{|D|}{dt} = k_2 |C| \quad (1)$$

La vitesse de formation de C est donnée par la relation :

$$d \frac{|C|}{dt} = k_1 |A| |B| - k_2 |C| - k_{-1} |C| \quad (2)$$

C étant un état de transition, il est en faible concentration et le principe de l'état stationnaire est applicable

$$k_1 |A| |B| - (k_2 + k_{-1}) |C| = 0 \quad (3)$$

En calculant |C| dans la relation (3) et en reportant la valeur obtenue dans la relation (1), on obtient :

$$d \frac{|D|}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_2 + k_{-1}} |A| |B|$$

• Lorsque le pka du groupe partant est inférieur au pka du groupe attaquant.

Le complexe a plus tendance à se transformer en produits qu'en réactifs et donc k_{-1} peut être négligé devant k_2 dans l'expression de la vitesse de réaction

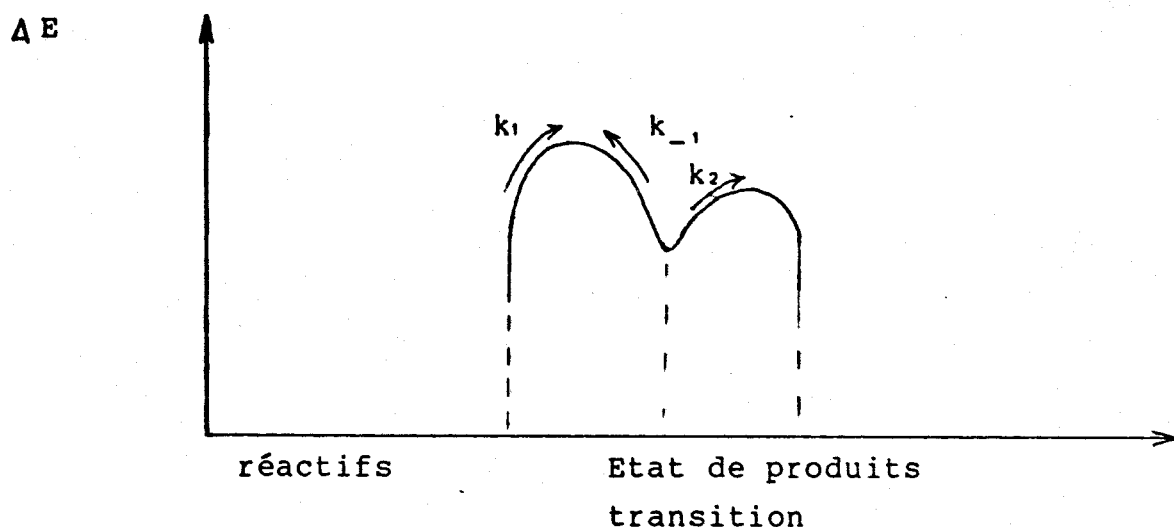
$$d \frac{|D|}{dt} = k_1 |A| |B|$$

C'est la constante de vitesse d'attaque du nucléophile k_2 qui détermine la vitesse globale de la réaction.

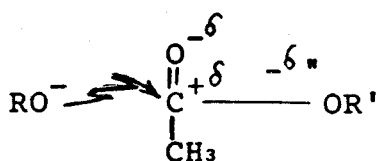
Le pka de l'acide conjugué à l'ion OH^- étant de 15.75, toutes les réactions d'hydrolyse sont dans ce cas. Si l'on excepte l'éthanol en effet tous les alcools entrant dans la composition des esters étudiés ont un pka très inférieur à celui de l'eau.

La perhydrolyse des esters de phénols répond également à ce cas de figure. Les phénols ont en effet des pka inférieurs à 12.

Le diagramme suivant schématise les échanges énergétiques qui se produisent lors de la réaction.



Les substituants des groupes partants accentuent la vitesse d'attaque des nucléophiles en polarisant la liaison $\text{CH}_3\text{CO} - \text{OR}'$ de façon à augmenter le déficit électronique de l'atome de carbone du groupement carbonyle.



Le parallélisme des droites 1, 2 et 3 de la figure 10 montre que l'effet du substituant sur la vitesse d'attaque du nucléophile se manifeste dans les mêmes proportions quelle que soit la nature de $\text{R}'\text{O}$ (aliphatique ou aromatique) et quel que soit le nucléophile (OH^- ou OOH^-).

- Lorsque le pK_a du groupe partant est très supérieur au pK_a du groupe attaquant.

Le complexe de transition a davantage tendance à se transformer en réactifs qu'en produits et donc k_2 peut être négligé devant

k_{-1} dans l'expression de la vitesse :

$$d \frac{|D|}{dt} = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} |A| |B|$$

La première étape est un équilibre régi par la constante

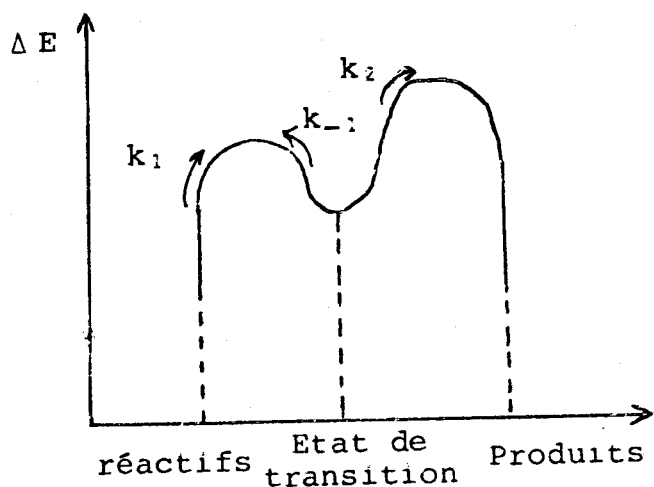
$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{|C|}{|A||B|}$$

La valeur de cette constante d'équilibre détermine la concentration en composé intermédiaire.

La transformation lente de ce composé intermédiaire en produits détermine la vitesse globale de la réaction :

$$d \frac{|D|}{dt} = k_2 |C|$$

La perhydrolyse d'esters dont le pka du groupe partant est très supérieur à 12 répond à ce cas de figure qui peut être schématisé par le diagramme énergétique suivant :

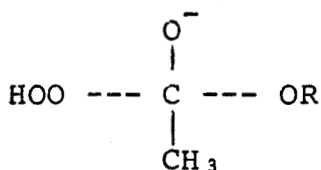


C'est l'aptitude des substituants à polariser la liaison C --- OR' dans l'état de transition qui va influencer la vitesse de réaction. La rupture de cette liaison déterminant la vitesse globale de la

réaction, il n'est pas surprenant de constater que l'effet des substituants de R'O ont une forte influence sur la vitesse de réaction et en particulier plus importante que lorsque la formation de la liaison RO --- C détermine cette vitesse.

- Lorsque le pka du groupe partant est proche de celui du nucléophile : Les 2 constantes k_{-1} et k_2 interviennent dans la détermination de la vitesse globale. Un point particulier est celui pour lequel l'intermédiaire tétraédrique se décompose à égale vitesse en réactifs et en produits ($k_{-1} = k_2$). Dans le cas de la perhydrolyse, la figure 12 montre que cela se produit lorsque le pka du groupe partant est égal à 12, pka légèrement supérieur au pka du nucléophile (11.23).

Cela signifie que lorsque le complexe de transition

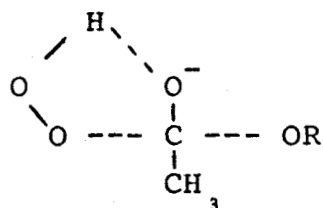


est formé, OOH^- est un moins bon groupe partant qu'un alcoolate aliphatique $\text{R}'\text{O}^-$ de basicité équivalente.

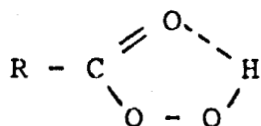
On peut expliquer ce phénomène en faisant l'hypothèse que l'ion OOH^- stabilise l'état de transition.

2 possibilités sont envisageables :

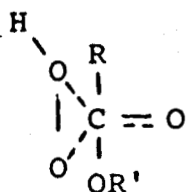
- formation d'un pont hydrogène dans l'état de transition



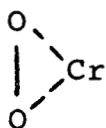
Cette hypothèse est appuyée par le fait qu'un tel pont hydrogène a été mis en évidence dans la structure des peracides (34)



- attaque frontale de l'ion OOH^-



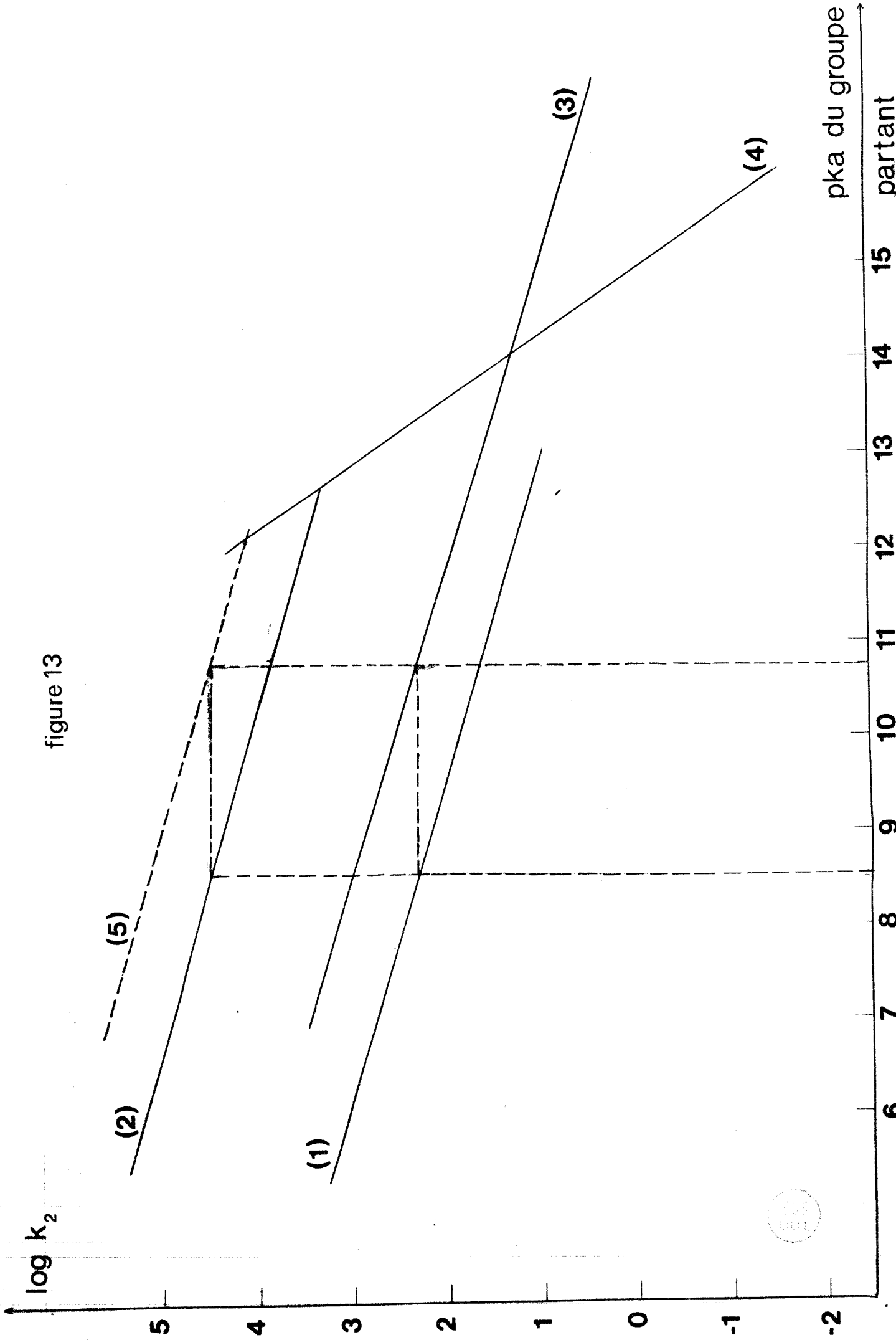
Un tel mécanisme a été proposé par analogie avec les liaisons connues qui existent entre les peroxydes et les métaux de transition (35)



Il est possible d'extrapoler à partir de la figure 11, la relation linéaire d'énergie libre de la perhydrolyse des esters d'alcools aliphatiques de pka inférieur à 12. Cette extrapolation a été reportée sur la figure 13 (droite (5) en pointillés).

Il est ainsi possible de connaître le pka de l'alcool entrant dans la composition d'un ester qui aurait les mêmes vitesses d'hydrolyse et de perhydrolyse qu'un ester de phénol donné.

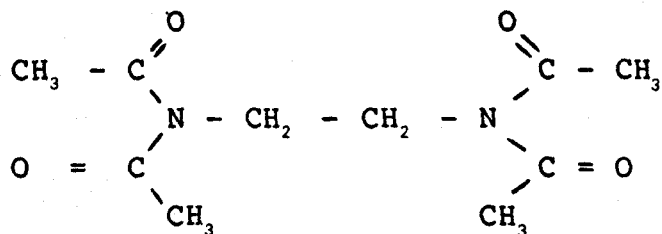
figure 13



DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE N-DIACETYLAMINES PRECURSEURS DE PERACIDES

Certaines N-diacétylamines sont connues pour être de bons précurseurs de blanchiment. Parmi celles-ci, la tétraacétyléthylenediamine (23) (TAED) a été choisie pour être introduite dans les compositions détergentes.



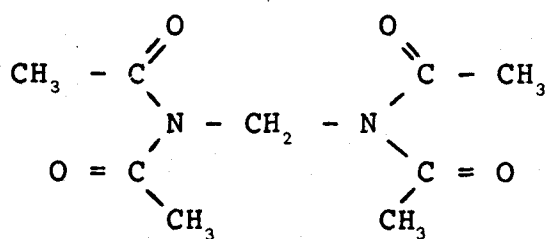
(23)

Il nous a paru intéressant d'étudier les propriétés de ce composé comparativement à celles des esters.

Nous avons cherché à savoir s'il n'était pas possible d'augmenter le

rapport $\frac{k_2\text{OOH}^-}{k_2\text{OH}^-}$ de la TAED et donc le rendement en

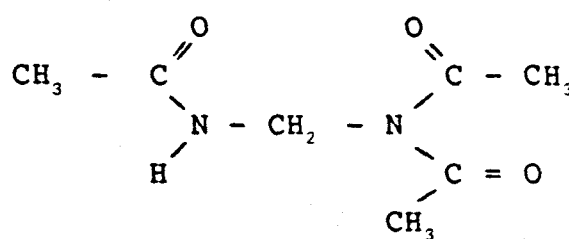
peracide en augmentant le déficit électronique des atomes de carbone des groupements carbonyles. Nous avons pour cette raison étudié les molécules suivantes :



(25)

Tétraacétylméthylènediamine

TAMD

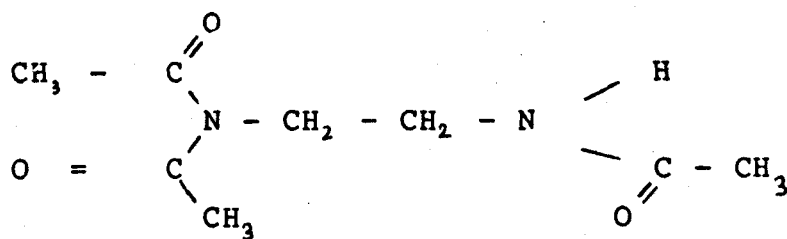


(26)

Triacétylméthylènediamine

TriAMD

Pour étudier les cinétiques d'hydrolyse et de perhydrolyse de la TAED, nous avons été amené à étudier le dérivé triacétylé (24).



(24)

Triaéthyléthylènediamine

TriAED

Par ailleurs nous avons été amené à étudier les configurations de la TriAMD et de la TAMD par RMN¹H à basse température pour expliciter la réactivité de ces deux composés vis-à-vis des nucléophiles.

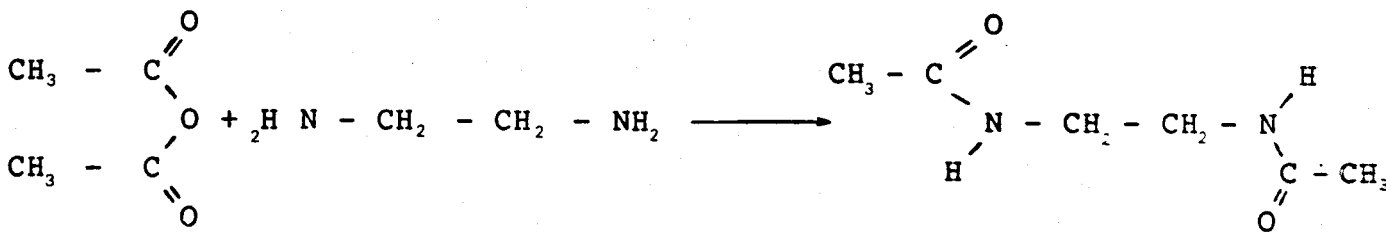
CHAPITRE I

SYNTHESE ET PROPRIETES SPECTRALES DES N-DIACETYLAMINES

1.1 Synthèse de la TAED et de la TriAED

1.1.1 Synthèse de la diacétyléthylènediamine (DAED)

La DAED s'obtient par action de l'anhydride acétique sur l'éthylène diamine suivant la réaction :



L'anhydride acétique est ajouté lentement à l'éthylène diamine car la réaction est très violente.

La DAED est purifiée par recristallisation dans l'acétone.

1.1.2 Préparation de la TAED et de la TriAED

Ces composés sont préparés par action de l'anhydride acétique sur la diamide suivant la méthode de Dunn (37).

Une mole de DAED est chauffée à reflux en présence d'un excès d'anhydride acétique. Après une heure on prélève une fraction du milieu réactionnel qui a la composition suivante :

TAED	18.35 %
TriAED	35.71 %
DAED	45.93 %

L'excès d'anhydride est évaporé, il se forme un précipité qui est recristallisé dans l'isopropanol. On obtient alors un mélange ayant la composition :

TAED	3.5 %
TriAED	80.6 %
DAED	15.9 %

5 g de ce mélange ont été traités par flash chromatographie sur Kieselgel 60 F l'éluant étant l'acétone. 3 g de TriAED à 98 % ont été obtenus par cette méthode. Le produit a un aspect huileux après préparation. Il est totalement cristallisé après 24 heures.

Le milieu réactionnel est chauffé 4 h à reflux, après élimination de l'excès d'anhydride, le précipité obtenu est recristallisé deux fois dans le mélange chloroforme éthanol 3/1. On obtient ainsi de la TAED ayant une pureté supérieure à 99 %.

1.2.3 Caractéristiques physiques des produits obtenus

	TriAED	TAED
Point de fusion	66°C	146° C
IR C = 0 cm ⁻¹	1690	1700
(dilué dans CCl ₄)	1715	1719
UV (dans H ₂ O)		
λ nm	220	217
ε	9352	18472

Spectres RMN

Le solvant est D₂O pour la DAED et la TriAED, CDCl₃ pour la TAED, la référence est le TMS.

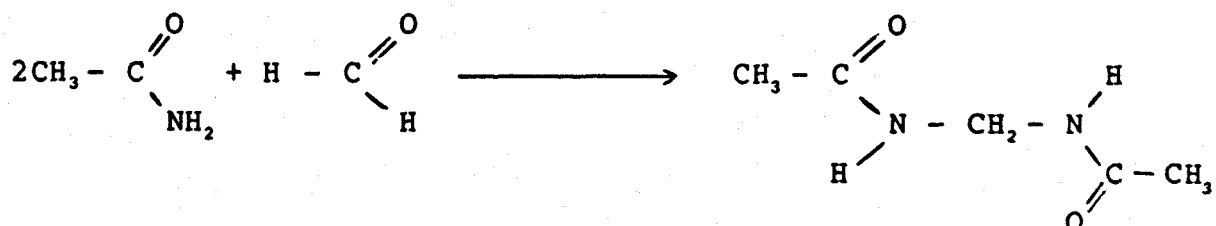
Déplacement chimique ppm	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
3.3	4	singulet	CH ₂	
2	6	singulet	CH ₃	
3.85	2	triplet	CH ₂ ^a	5 Hz
3.35	2	triplet	CH ₂ ^c	5 Hz
2.40	6	singulet	CH ₃ ^c	
1.95	3	singulet	CH ₃ ^d	
3.75	4	singulet	CH ₂	
2.45	12	singulet	CH ₃	



1.2 Synthèse de la TAMD et de la TriAMD

1.2.1 Synthèse de la diacétylméthylènediamine (DAMD)

La DAMD a été obtenue par action de la formaldéhyde sur l'acétamide suivant la méthode de Brian et Lamberton (38).



Un mélange de 118 g d'acétamide et de 33 g de paraformaldéhyde est chauffé 17 heures à reflux (155°C). L'excès de formol est éliminé et on recueille 61 g de DAMD après recristallisation dans l'alcool.

1.2.2 Synthèse de la TriAMD et de la TAMD

La DAMD est chauffée à reflux en présence d'un excès d'anhydride acétique. Après 30 mn, le milieu réactionnel a la composition suivante :

DAMD	2.5 %
TriAMD	65 %
TAMD	32.5 %

Par recristallisation dans l'isopropanol puis dans l'acétone, on obtient de la TriAMD ayant une pureté de 98 %.

La TAMD a été obtenue par chauffage à reflux pendant 2 heures de DAMD en présence d'un excès d'anhydride acétique.

1.2.3 Caractéristiques physiques des produits obtenus

	TriAMD	TAMD
Point de fusion	84	95
IR C = O cm ⁻¹	1695	1700
(dilué dans CCl ₄)	1722	1730
UV (dans H ₂ O)		
λ nm	213	211
ε	9571	18014

Spectres RMN

Le solvant est D₂O pour la DAMD, DCCl₃ pour la TriAMD et la TAMD. La référence est le TMS.

Déplacement chimique δ ppm	Nombre de protons	Multiplicité spectrale	Attribution	Couplage
4.5	2	singulet	CH ₂	
2	6	singulet	CH ₃	
7.25	1	singulet	NH	
5.05	2	doublet	CH ₂	6 Hz
2.5	6	singulet	CH ₃ ^a	
2	3	singulet	CH ₃ ^b	
5.3	2	singulet	CH ₂	
2.45	12	singulet	CH ₃	

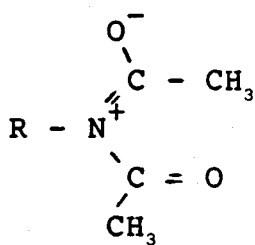
1.3 Propriétés spectrales

1.3.1 Spectres IR

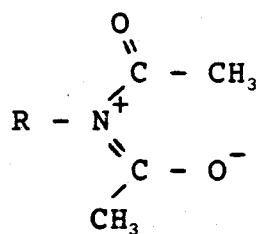
	<u>TriAED</u>	<u>TAED</u>	<u>TriAMD</u>	<u>TAMD</u>
$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	1690	1700	1695	1700
dans CCl_4	1715	1719	1722	1730

Tous les spectres présentent deux fortes bandes d'absorption dans la zone des carbonyles. Ces deux bandes viennent d'une part, de la structure plane du groupement diacétamide, d'autre part, du couplage entre les vibrations d'élongation des deux carbonyles, ces bandes correspondant à des vibrations du type symétrique et antisymétrique (39).

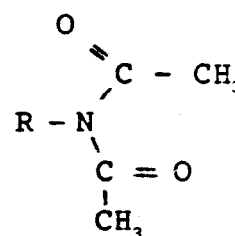
Si on considère les formules limites



I

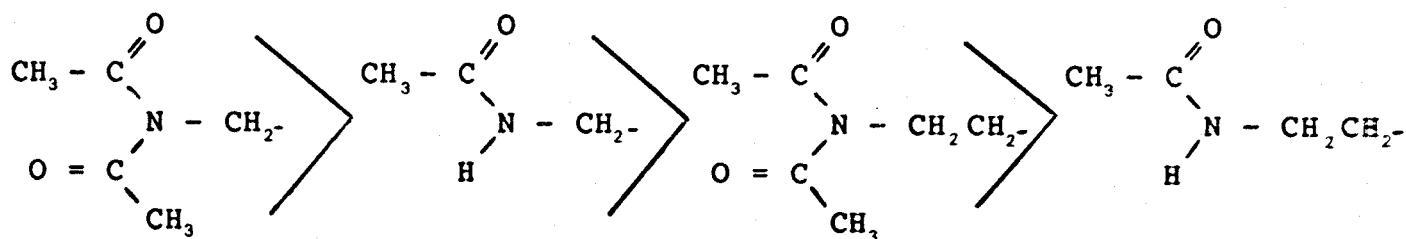


II



III

Le déplacement vers les fréquences élevées de la vibration du groupement carbonyle correspond à une augmentation du caractère de double liaison de $\text{C} = \text{O}$. L'effet attracteur de R favorise la forme mésomère III. Comme on pouvait s'y attendre, le pouvoir attracteur des différents groupements se classe dans l'ordre suivant :



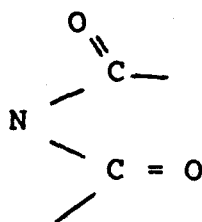
On peut remarquer que l'effet attracteur d'un groupement acétyle se transmet à travers deux groupements méthylène ($\Delta \nu = 4 \text{ cm}^{-1}$) ; cet effet se manifeste plus aisément à travers un seul méthylène ($\Delta \nu = 8 \text{ cm}^{-1}$).

1.3.2 Spectres ultra violet

	TriAED	TAED	TriAMD	TAMD
λ nm	220	216.6	213	211
	194		194	
ϵ	9352	18472	9571	18014
ϵ par fonction				
N-diacétylamine	9352	9236	9571	9007

Tous les composés présentent un maximum d'absorption dans la zone qui s'étend de 211 à 220 nm ce qui correspond à une transition $p - \pi^*$. Dans le cas des dérivés triacylés on observe une seconde bande d'absorption à une longueur d'onde plus faible qui correspond à la transition électronique du groupement amide, donc lorsqu'on remplace l'atome d'hydrogène de ce groupement par un groupement acyle, l'absorption s'effectue à une longueur d'onde plus élevée. On peut expliquer ce résultat en invoquant une augmentation de la délocalisation électronique comme le laisse prévoir les formules mésomères I et II.

On observe par ailleurs que le maximum d'absorption s'effectue à des longueur d'ondes d'autant plus basses que l'effet attracteur qui se manifeste sur le groupement N diacétylamine est important. On peut donc en déduire que les groupements R attracteurs défavorisent la délocalisation des électrons du système :

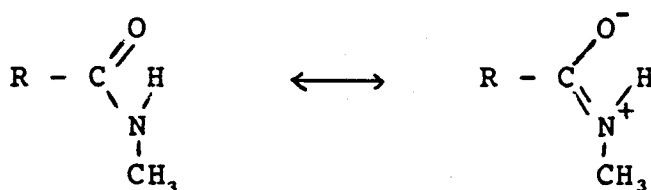


1.3.3 Spectres de RMN

1.3.3.1 Configuration des fonctions amides

Les groupements méthylènes liés aux atomes d'azote des fonctions amides de la DAMD, la DAED et la TriAMD (dans D_2O) ne présentent qu'un pic unique.

Si l'on considère les formules limites des amides mono-substitués



L'existence d'un caractère de double liaison prononcé pour la liaison C - N rend possible une isomérisation de configuration :



Les caractéristiques de ces molécules sont : (40)

- la non équivalence géométrique et magnétique des substituants de l'azote
- Une structure rigide à peu près plane du groupement amide
- Une forte barrière de rotation autour de la liaison C - N.

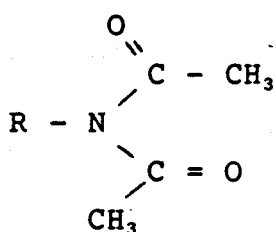
Pour tous les composés étudiés comportant cette structure, le spectre RMN ne présente qu'un pic unique. Cela peut signifier :

- que la rotation autour de la double liaison C - N est trop rapide pour que la RMN puisse faire apparaître les 2 isomères
- qu'il n'existe qu'un seul isomère cis ou trans
- qu'un autre facteur cause la dégénérescence du déplacement chimique des signaux cis et trans.

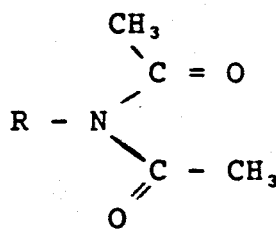
En fait, comme Laplanche et Rogers l'ont montré pour l'acétyléthylamine, il est fort probable qu'il n'existe qu'un seul isomère : l'isomère trans qui est stériquement plus favorisé (41).

1.3.3.2 CH₃ des groupements diacylamines

Dans tous les cas, on observe à température proche de l'ambiante, un pic unique à environ 2.5 ppm. Pellissier (42) a mis en évidence l'existence de deux rotamères



Cis Trans 1 (E,Z)



Cis Trans 2 (Z,E)

A température ambiante, la rotation autour de la liaison C - N est rapide et les 2 groupements méthyles sont indiscernables par RMN. Lorsqu'on abaisse la température, cette rotation se ralentit et vers -110°C, le pic se dédouble et il devient possible d'observer ces deux isomères qui sont dans la proportion 50/50.

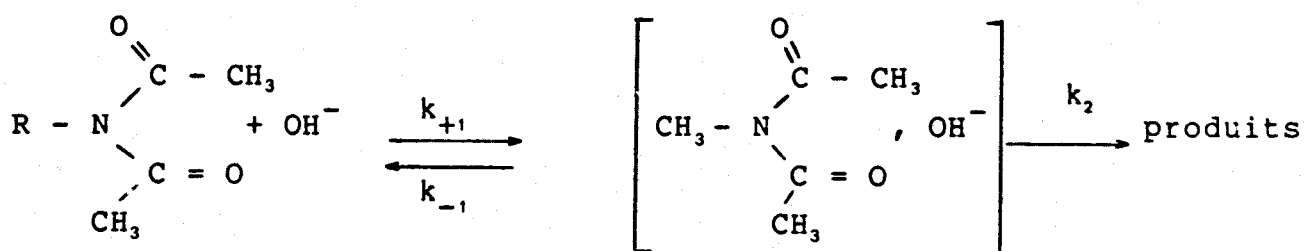
CHAPITRE II

ETUDE DE L'HYDROLYSE DES N-DIACYLAMINES

2.1 Mécanisme d'hydrolyse des diacylamines

Pélissier et Laurent (43) (42) ont déterminé que la vitesse de réaction de la N méthyl diacétamide est d'ordre 1 par rapport à la concentration en ions OH^- .

En l'absence de tampon, la réaction procède suivant le schéma :

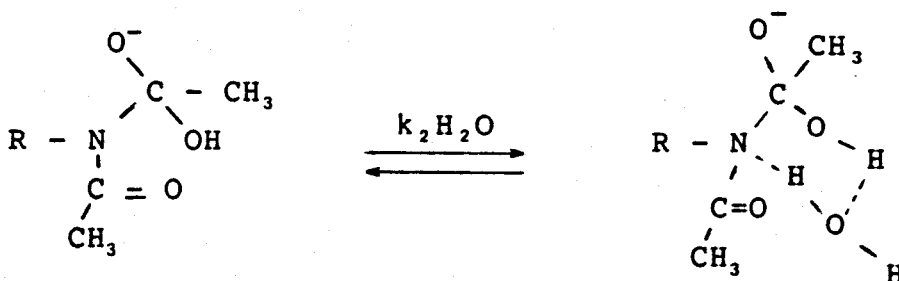


La constante de vitesse est donnée par la relation :

$$k = k_0 + \frac{k_1 k_2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} + k_2}$$

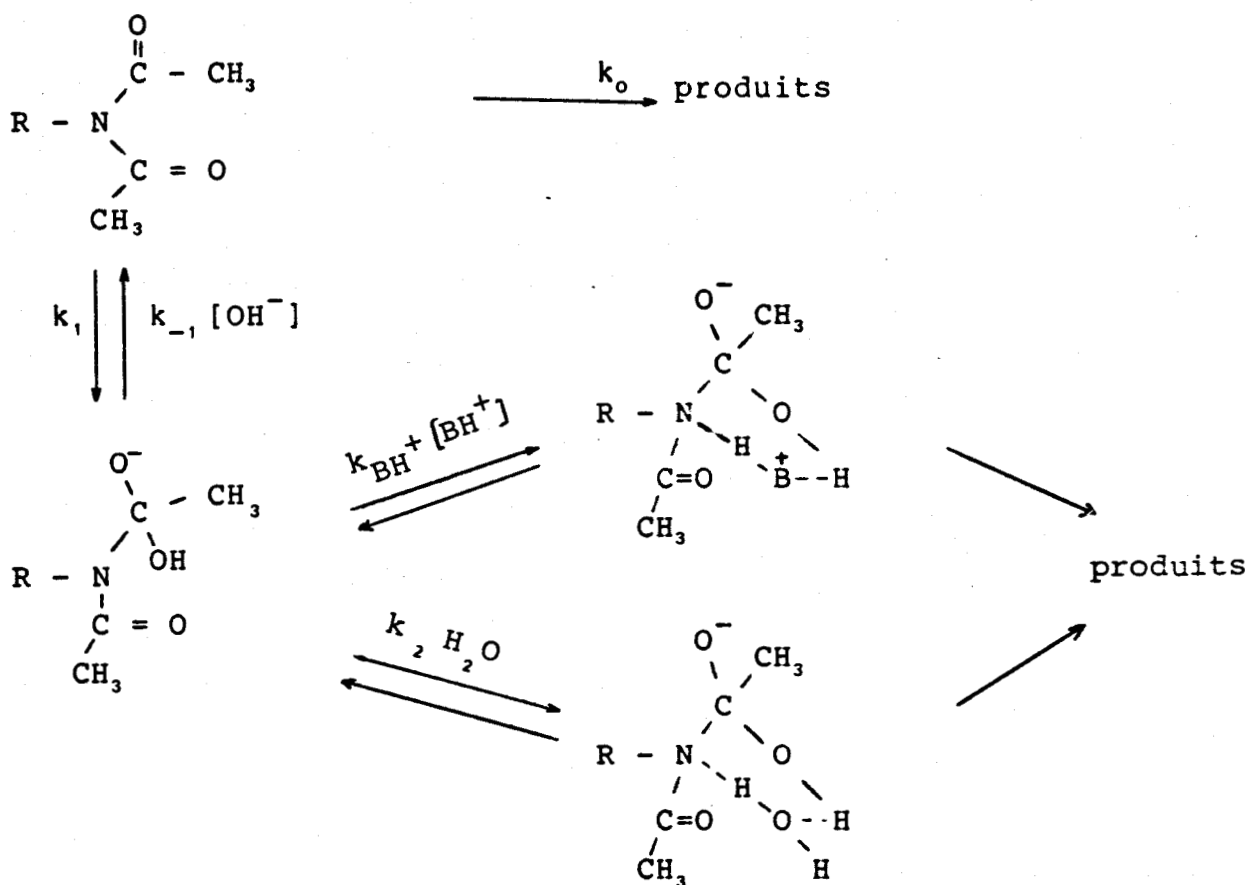
k_0 étant la constante de solvolyse.

La décomposition du complexe tétraédrique résultant de l'attaque de l'ion OH^- nécessite l'intervention d'une molécule d'eau qui permet de transfert d'un proton sur l'azote suivant le schéma :



Cette étape est lente par rapport à l'attaque du nucléophile OH^- et c'est donc elle qui détermine la vitesse globale de la réaction.

En présence d'un tampon (phosphate, carbonate et toute espèce possédant des hydrogènes acides), la vitesse d'hydrolyse est augmentée, c'est donc que la décomposition du complexe intermédiaire subit la catalyse acide générale. Ainsi Laurent et Pélissier ont proposé le schéma réactionnel suivant pour l'hydrolyse des diacylamines :



2.2 Cinétique d'hydrolyse des dérivés tri et tétraacétylés

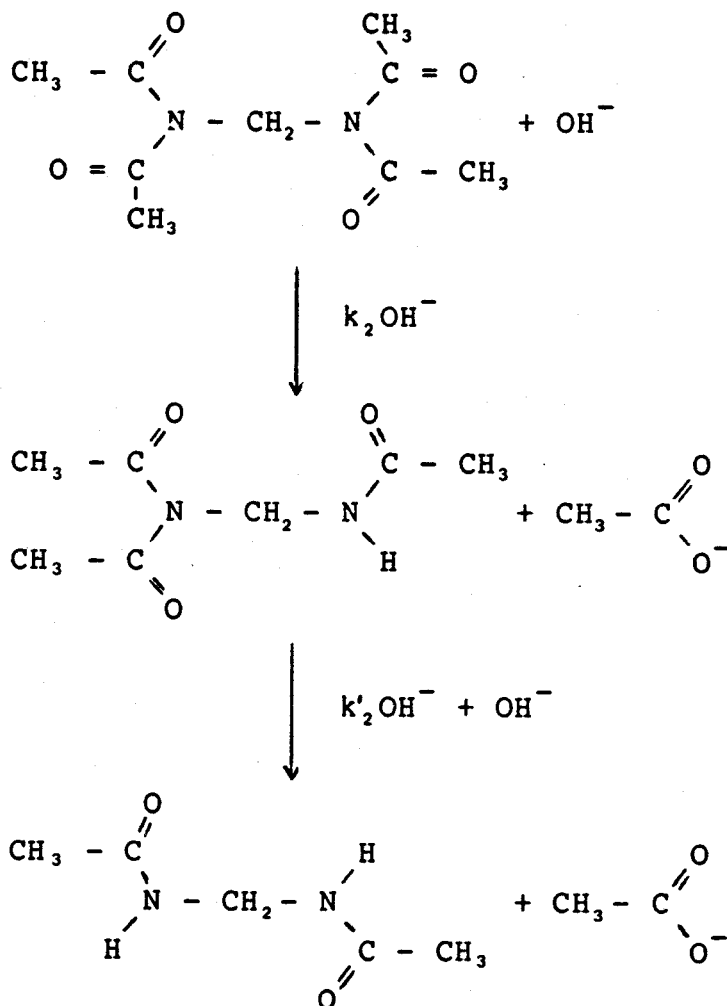
2.2.1 Dérivés triacétylés

La détermination des constantes d'hydrolyse s'effectue de la même façon que pour les esters (voir page 42)

2.2.2 Dérivés tétraacétylés

L'hydrolyse de la TAED ainsi que celle de la TAMD procède suivant deux réactions consécutives :

Dans le cas de la TAMD, la réaction s'écrit :



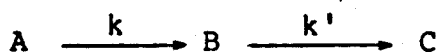
$k_2 \text{OH}$ et $k'_2 \text{OH}$ étant les constantes d'hydrolyse d'ordre 2 respectivement de la TAMD et de la TriAMD.

A pH constant, ces constantes deviennent des constantes de pseudo premier ordre :

$$k_1 = k_2 \text{OH}^- |\text{OH}^-|$$

$$k'_1 = k'_2 \text{OH}^- |\text{OH}^-|$$

Soit le schéma général pour la réaction de deux étapes du premier ordre irréversible :



	[A]	[B]	[C]
au temps 0	a_0	0	0
au temps t	$a_0 - x$	$x - y$	y

La vitesse de décomposition de A est donnée par la relation :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1 (a_0 - x) \quad (1)$$

La vitesse de décomposition de B est donné par la relation :

$$-\frac{d[B]}{dt} = \frac{dy}{dt} = k'_1 (x - y) \quad (2)$$

d'où par intégration de (1)

$$[A] = a_0 - x = a_0 e^{-k_1 t}$$

$$x = a_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

en remplaçant x par sa valeur dans (2)

$$\frac{dy}{dt} + k'_1 y = k'_1 a_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

par intégration :

$$[C] = y = \frac{a_0}{k'_1 - k_1} \left[(k'_1 - k_1) e^{-k_1 t} - (k_1 - k'_1) e^{-k'_1 t} \right]$$

$$[B] = x - y = \frac{k_1 a_0}{k'_1 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k'_1 t}]$$

Dans notre étude, nous avons mesuré la quantité de soude ajoutée pour maintenir le pH constant en fonction du temps, ce qui revient à mesurer la quantité $x + y$ en fonction du temps.

$$x + y = a_0 (1 - e^{-k_1 t}) + \frac{a_0}{k'_1 - k_1} \left[(k'_1 - k_1 e^{-k_1 t}) - (k_1 - k_1 e^{-k'_1 t}) \right] \quad (3)$$

connaissant $x + y$ en fonction du temps, a_0 et k'_1 , il est possible d'obtenir k_1 ,

- Cas de la TAED

Les essais d'hydrolyse ont montré qu'à concentration égale en groupements $-N(\text{COCH}_3)_2$, la TAED s'hydrolyse pratiquement à la même vitesse que la TriAED ce qui signifie donc que si l'on fait abstraction du facteur statistique favorisant la TAED en doublant la constante k_1 , on a $k_1 = k'_1$, et la relation (3) devient :

$$x + y = a_0 (1 - e^{-k_1 t})$$

$$\frac{[a_0 - (x + y)]}{a_0} = e^{-k_1 t}$$

$a_0 - (x + y)$ est égal à la concentration en produits qui n'ont pas réagi et on retrouve la relation correspondant à une réaction du premier ordre simple.

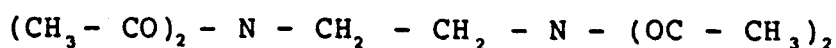
$$\text{Log} \frac{a_0}{a_t} = k_1 t$$

- Cas de la TAMD

Les essais ayant montré une grande différence entre les vitesses de réaction de la TAMD et de la TriAMD, nous avons utilisé la relation générale pour calculer k_1 par itération.

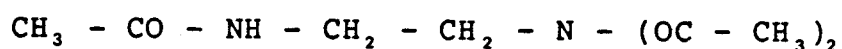
2.3 Mode opératoire - Résultats expérimentaux

Les constantes de pseudo premier ordre ont été déterminées par la méthode du pH stationnaire déjà décrite (voir page 53).



pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}1}$ mn^{-1}	Coefficient de corrélacion
9.5	5.62	0.00187	0.9990
10	17.8	0.00435	0.9992
10.25	31.6	0.0082	0.9999
10.5	56.2	0.01473	0.9999

$$k_{2\text{OH}^-} = 25.7 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



pH	$ \text{OH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}1}$ mn^{-1}	Coefficient de corrélacion
9.5	5.62	0.00168	0.997
10	17.8	0.0047	0.999
10.25	31.6	0.0084	0.998
10.5	56.2	0.0150	0.998

$$k_{2\text{OH}^-} = 26.4 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

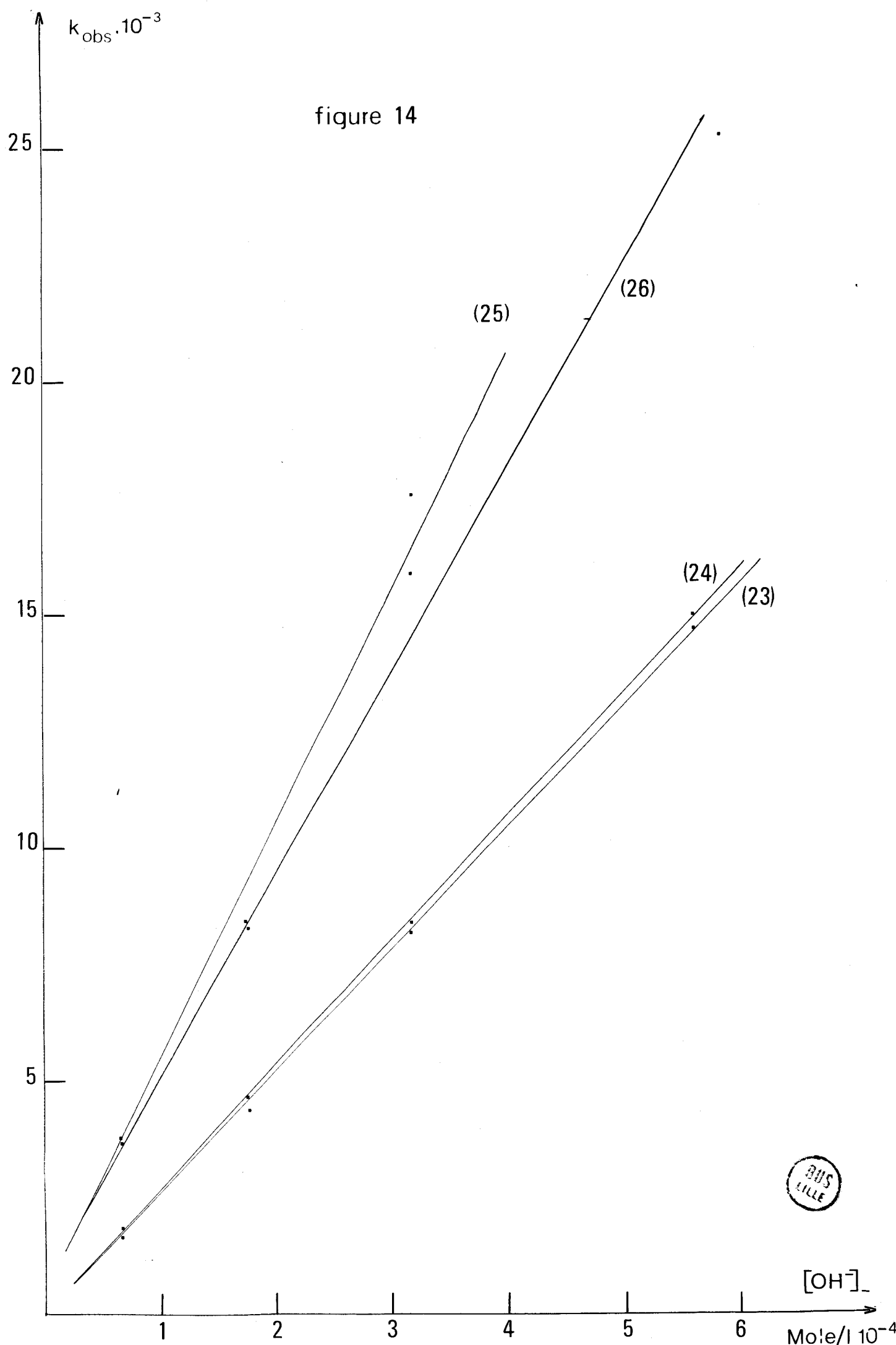
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{N} - (\text{OC} - \text{CH}_3)_2$			
pH	$ \text{OH}^- $ mole/110 ⁻⁵	k_{obs} mn ⁻¹	Coefficient de corrélacion
9.5	5.62	0.00371	0.998
10	17.8	0.00864	0.999
10.25	31.6	0.0159	0.999
10.5	56.2	0.0253	0.999

$k_{2\text{OH}^-} = 43.2 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$			
$(\text{CH}_3 - \text{CO})_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{N} - (\text{OC} - \text{CH}_3)_2$			
pH	$ \text{OH}^- $ mole/110 ⁻⁵	k_1	$k_1/\text{fonction}$ N (COCH ₃) ₂
9.5	5.62	0.00372	0.00186
10	17.8	0.00847	0.004235
10.25	31.6	0.0176	0.0088

$k_{2\text{OH}^-} = 26.8 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$			
---	--	--	--

Les valeurs obtenues sont les pentes des droites reportées sur la figure 14. Afin d'obtenir un graphe moins confus, nous avons reporté les valeurs de la constante k_1 obtenues par calcul itératif à partir de la relation (3). Pour pouvoir comparer les diverses constantes entre elles, nous avons éliminé le facteur statistique favorisant les dérivés tétraacylés en divisant la constante par 2.

figure 14



1.4 Discussion

L'influence de la substitution sur la vitesse d'hydrolyse des diacylamines peut se manifester à plusieurs niveaux :

- Au niveau de la formation du complexe tétraédrique.

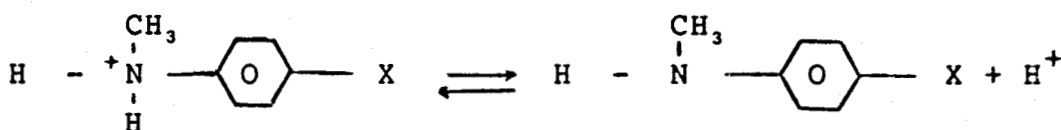
On peut raisonnablement s'attendre à ce qu'un substituant attracteur sur l'azote en diminuant la densité électronique sur l'atome de carbone du groupement carbonyle favorise la réactivité nucléophile de l'ion OH^- .

Par ailleurs, par analogie avec les amides (44), la formation du complexe tétraédrique doit être défavorisée par effet stérique.

- Au niveau de la décomposition du complexe

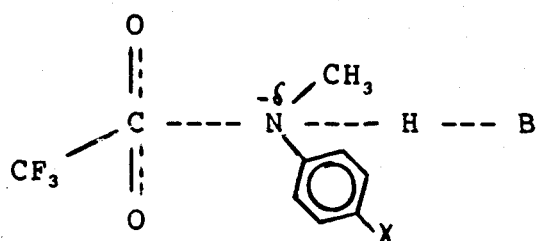
En diminuant la basicité de l'atome d'azote, un groupement attracteur doit retarder le transfert d'hydrogène, étape lente de la réaction d'hydrolyse.

Kershner et Schowen (45) ont montré que les N-méthylacétanilides substituées s'hydrolysent suivant deux mécanismes différents suivant l'acidité du groupe partant déterminée par la constante d'équilibre :



- Lorsque le pKa est supérieur à 5 (mauvais groupes partants), le transfert de proton qui se produit lors de l'hydrolyse est l'étape lente de la réaction. Dans ce domaine de pKa, les substituants X n'ont pas d'influence sur la vitesse d'hydrolyse.

- Lorsque le pKa est inférieur à 5 (bons groupes partants), la charge du dianion constituant l'intermédiaire tétraédrique se trouve délocalisée sur l'azote. La décomposition de ce complexe se fait suivant un mécanisme concerté.



La rupture de la liaison C - N devient l'étape lente de l'hydrolyse, dans ce domaine de pKa les substituants attracteurs accélèrent la réaction.

Les composés que nous avons étudiés se trouvent dans ce deuxième cas de figure puisque l'acidité du moins bon groupe partant de notre étude est égale à 4.1 (obtenu par dosage acidimétrique de la DAED).

La vitesse d'hydrolyse des N-diacylamines étudiées est donc déterminée par deux effets :

un effet électronique (les groupements attracteurs favorisent l'hydrolyse).

un effet stérique qui défavorise l'hydrolyse.

- Cas de la TAED et de la TriAED

L'absence de différence entre les vitesses d'hydrolyse de ces deux composés peut s'expliquer comme suit :

Les spectres infrarouge montrent clairement un effet attracteur plus prononcé pour le groupement $(\text{CH}_3\text{CO})_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ que pour le groupement $\text{CH}_3\text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$, cependant cet effet est faible car il doit se propager à travers deux groupements méthylènes.

Par ailleurs, ces deux méthylènes éloignent du centre réactionnel les groupements susceptibles de provoquer une gêne stérique.

- Cas de la TriAMD et de la TAMD

Pour ces composés, il faut s'attendre à ce que les deux types d'interactions, stériques et électroniques soient plus prononcées car un seul méthylène sépare les groupements acylamides.

L'effet global observé est une réactivité presque deux fois plus importante pour le dérivé triacylé alors que le dérivé tétraacylé réagit à une vitesse comparable à celles de la TAED et de la TriAED.

La plus forte réactivité de la TriAMD par rapport à la TriAED s'explique aisément en invoquant les effets électroniques.

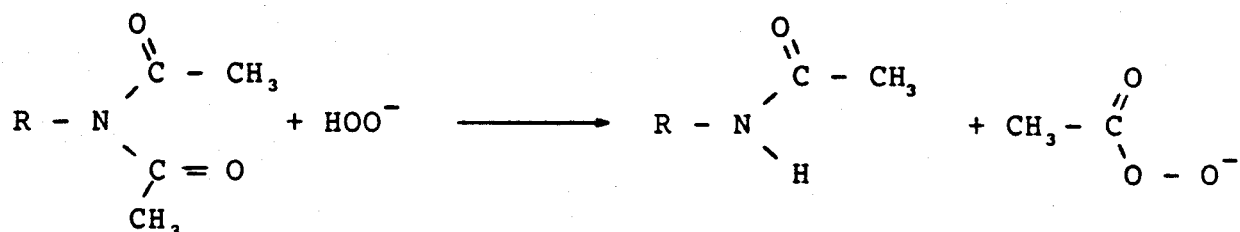
La vitesse d'hydrolyse plus faible de la TAMD comparée à celle de la TriAMD est due à l'encombrement stérique plus important du dérivé tétraacylé.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA PERHYDROLYSE DES N-DIACYLAMINES

3.1 Détermination des constantes de perhydrolyse

La perhydrolyse des N-diacylamines résulte de l'attaque nucléophile de l'ion perhydroxyle sur l'atome de carbone du groupement carbonyle des groupements diacétamides



dans nos conditions expérimentales, un seul groupement acétyl est perhydrolysé. Il faut cependant mentionner que Vaughn et Robbins (46) ont obtenu dans des conditions douces (chauffage à 50° C pendant 1 heure), l'hydrolyse presque totale d'amides primaires, secondaires et tertiaires par action en quantité équimoléculaire de Na₂O₂.

Cas des dérivés triacétylés

Le traitement mathématique est le même que pour les esters (voir page 44).

Cas des dérivés tétraacétylés

Pour les mêmes raisons que celles invoquées dans le cas de l'hydrolyse, la perhydrolyse de la TAED a été traitée de la même façon que pour les dérivés triacétylés..

Pour étudier la perhydrolyse de la TAMD, nous avons fait l'hypothèse que les constantes d'hydrolyse étaient négligeables par rapport aux constantes de perhydrolyse et nous avons déterminé k₂OOH⁻ de la même façon que k₂OH⁻.

3.2 Mode opératoire

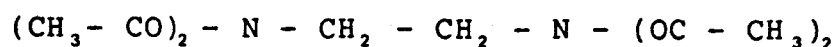
Afin de pouvoir travailler en fort excès de peroxyde d'hydrogène dans une zone de pH basique (7.5 à 9.5), nous avons utilisé le pic UV caractéristique des N-diacétylamines situé entre 211 et 220 nm. Les produits d'hydrolyse et de perhydrolyse absorbant peu dans ce domaine, il a été possible après vérification de la loi de Beer Lambert (voir figure 15) de suivre la réaction en enregistrant la disparition du pic caractéristique en fonction du temps.

Les N-diacétylamines subissant l'hydrolyse par catalyse acide générale, nous avons évité d'introduire des substances possédant des hydrogènes mobiles et nous avons eu recours au système de pH stationnaire pour maintenir la concentration en ions hydroxyles constante.

La réaction est effectuée comme dans les autres cas dans un vase thermostaté double enveloppe de 100 cm³, la concentration en substrat est de l'ordre de 5.10⁻⁵ mole/l. A cette concentration la solubilisation des dérivés tétraacylés ne nécessite pas l'addition de composés solubilisants. La force ionique est tamponnée par KCl 0.5 M.

Régulièrement, un échantillon de 5cm³ est prélevé et la densité optique au maximum d'absorption lue au spectrophotomètre.

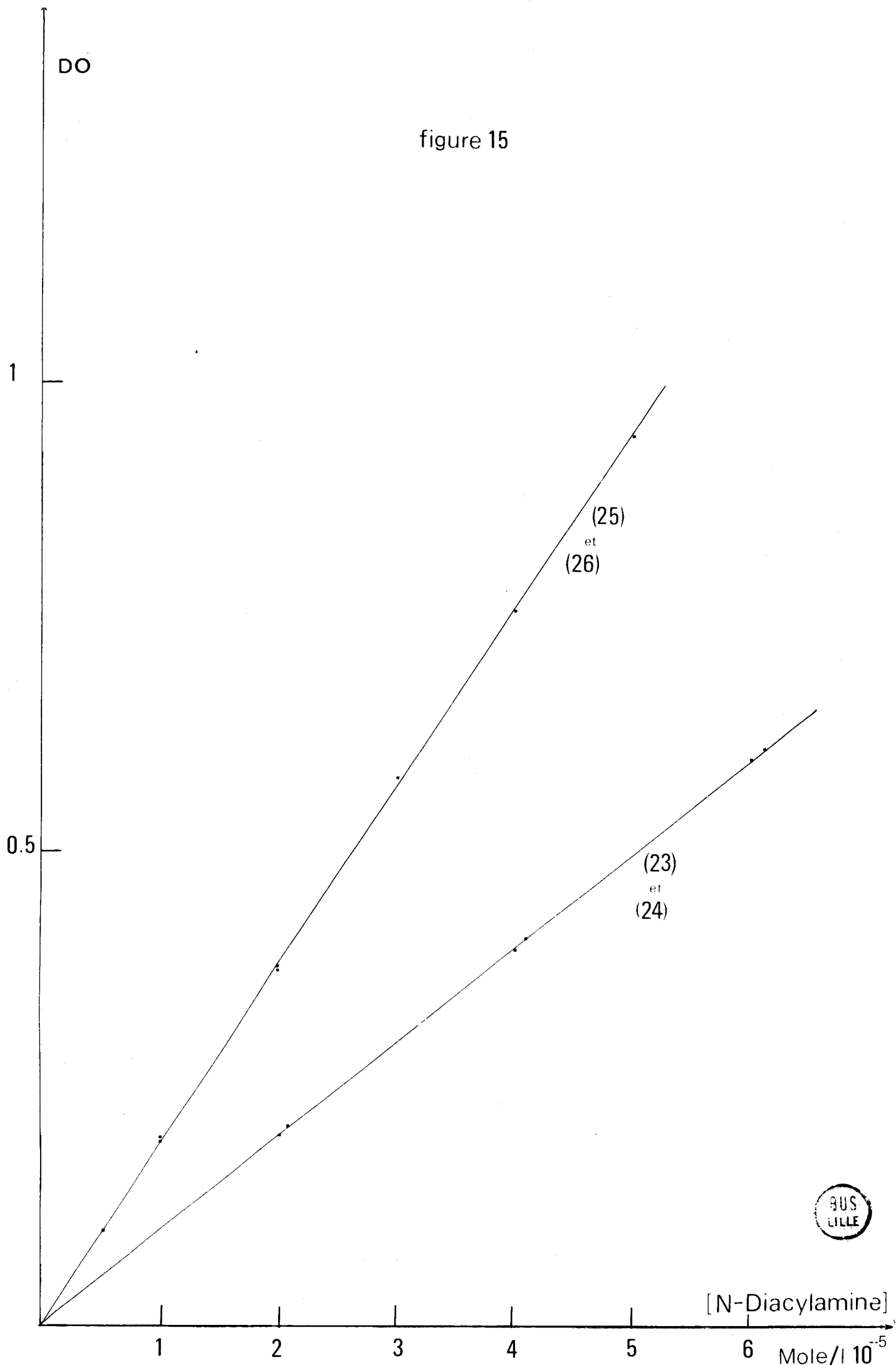
3.3 Résultats expérimentaux

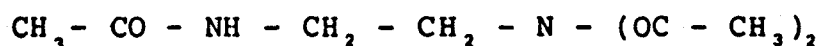


pH	[H ₂ O ₂] _T mole/l 10 ⁻³	[OOH ⁻] mole/l 10 ⁻⁵	k _{obs} mn ⁻¹	Coefficient de Corrélation
8.5	2.578	0.477	0.00927	0.999
9	0.858	0.502	0.0073	0.999
9	1.712	1.004	0.01539	0.998
9.5	1.712	3.132	0.04647	0.996

$$k_{2\text{OOH}^-} = 1\ 369 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$

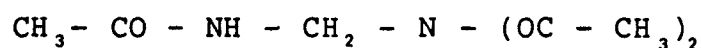
figure 15





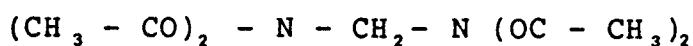
pH	$ \text{H}_2\text{O}_2 _T$ mole/l 10^{-3}	$ \text{OOH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de Corrélation
8.5	2.578	0.477	0.00807	0.999
8.5	1.712	0.318	0.00478	0.998
9	1.712	1.004	0.0167	0.997
9	2.578	1.506	0.0228	0.999

$$k_{2\text{OOH}^-} = 1\,430 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



pH	$ \text{H}_2\text{O}_2 _T$ mole/l 10^{-3}	$ \text{OOH}^- $ mole/l 10^{-5}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de Corrélation
7.5	4.290	0.797	0.0055	0.999
8.5	0.858	1.590	0.0111	0.994
8.5	1.712	3.181	0.0228	0.993
8.5	2.578	4.767	0.0333	0.999

$$k_{2\text{OOH}^-} = 6\,658 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



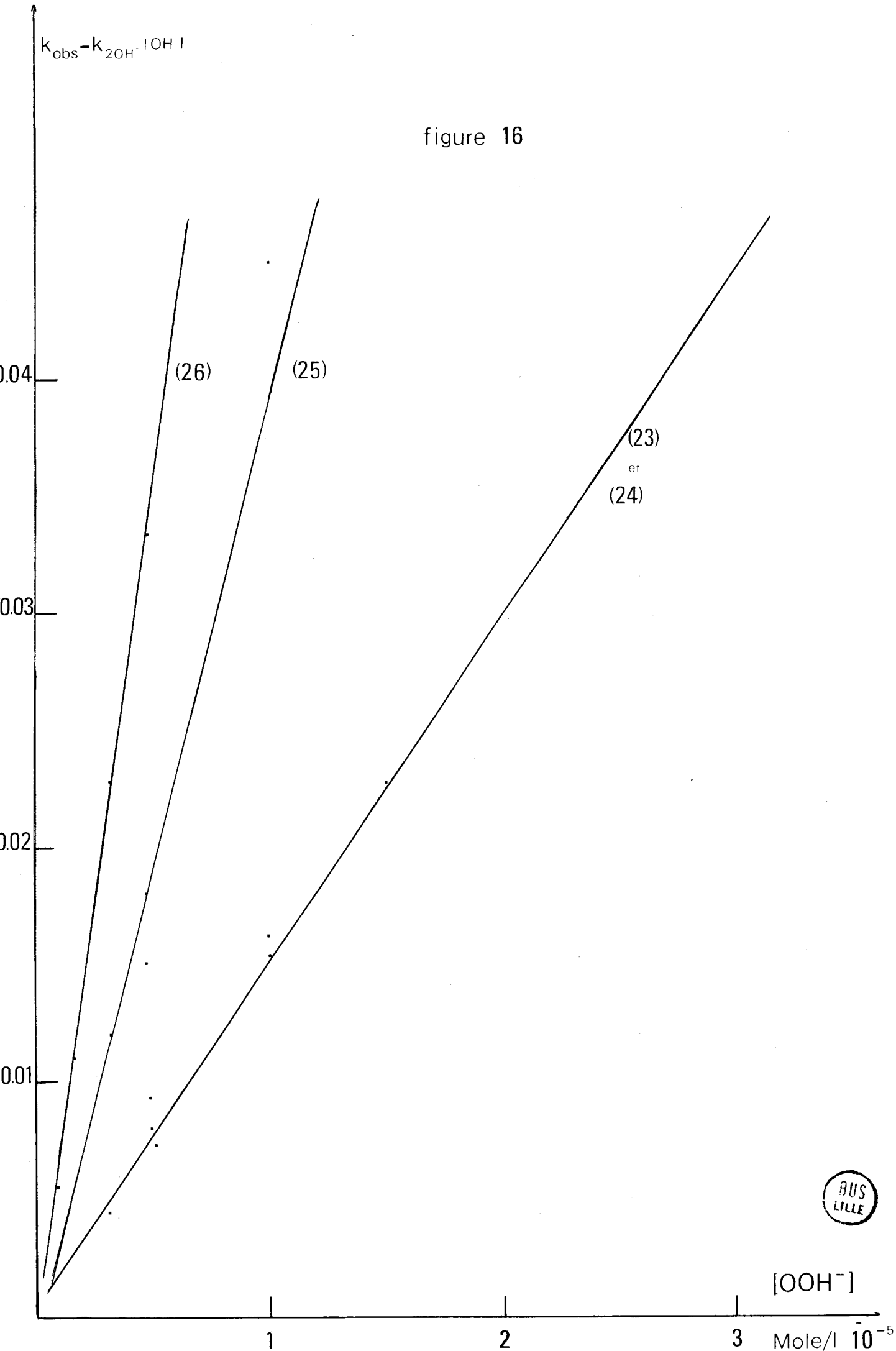
pH	$ \text{H}_2\text{O}_2 _T$ mole/l 10^{-3}	$ \text{OOH}^- $ mole/l 10^{-6}	$k_{\text{obs}} \text{mn}^{-1}$	Coefficient de Corrélation
8.5	1.712	3.81	0.0240	0.012
8.5	2.578	4.767	0.0299	0.015
8.5	2.578	4.767	0.036	0.018
9	1.712	10.04	0.08935	0.045

$$k_{2\text{OOH}^-} = 5\,293 \text{ mole}^{-1} \text{ mn}^{-1}$$



Les valeurs des constantes sont les pentes des droites de la figure 16.

figure 16



3.4 Discussion

- L'ion perhydroxyle présente une réactivité beaucoup plus importante que l'ion hydroxyle vis-à-vis des N-diacylamines étudiées. Comme dans le cas des esters, on peut invoquer l'effet alpha pour expliquer ce comportement.
- Comme pour l'hydrolyse, les substituants attracteurs accélèrent la vitesse de perhydrolyse mais dans des proportions beaucoup plus importantes. La TriAMD s'hydrolyse 1.6 fois plus vite que la TriAED alors qu'elle se perhydrolyse 4.6 fois plus rapidement que cette dernière.

Cela signifie que les pentes des droites correspondant aux relations linéaires d'énergie libre pour l'hydrolyse et la perhydrolyse des N-diacylamines sont différentes.

On peut expliquer ce résultat de deux façons :

- l'hydrolyse et la perhydrolyse procèdent par des mécanismes différents
- l'hydrolyse est plus sensible aux effets stériques que la perhydrolyse.

Cette deuxième hypothèse est appuyée par le fait qu'il est bien connu que l'ion OH^- est beaucoup plus solvaté que l'ion OOH^- ce qui défavorise l'approche du substrat. Cette différence d'effet du solvant expliquerait en partie l'effet alpha (9) (47).

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA TriAMD ET DE LA TAMD PAR RMN A BASSE TEMPERATURE

Les effets stériques ayant une forte influence sur les réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse des N-diacylamines, il nous a paru intéressant d'étudier la conformation des dérivés tri et tétraacétylés de la méthylène diamine par RMN¹H à basse température.

4.1 Spectres de RMN de la TriAMD et de la TAMD

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker WP 80 équipé d'un système à transformée de Fourier, opérant en mode pulsé à 80 MHz. Les échantillons étaient en solution dans un mélange 50/50 v/v de dichlorofluorométhane et de dichlorométhane - d₂ dont le deuterium permet d'assurer l'asservissement champ - fréquence. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. Les spectres résultent de 4 à 16 accumulations en utilisant une mémoire de 8 K points, une fenêtre spectrale de 1000KH₂, un angle d'impulsion de 30° et un intervalle d'impulsion de 4.096 s.

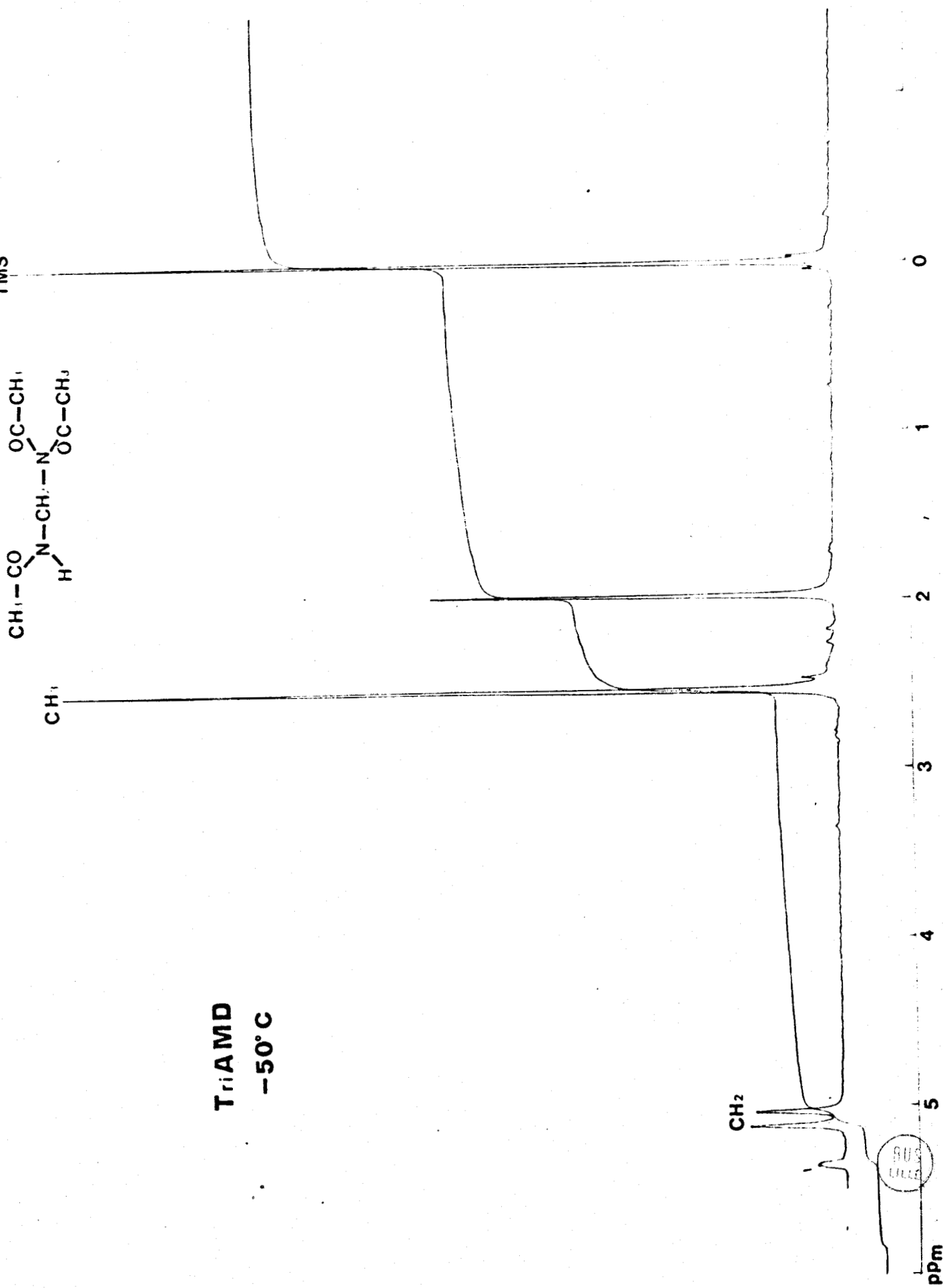
4.1.1 Spectres de la TriAMD



- à -109° C la coalescence du pic -CH₂- ; (voir spectres)
- à -120° C la coalescence du pic -(CH₃- CO)₂ -N ;
- A plus basse température, le groupement CH₂ résonne sous forme de multiplet (quatre raies larges d'inégale intensité à -132° C) tandis que les groupements méthyles résonnent sous forme de deux singulets).

La coalescence des signaux attribués au méthylène et aux méthyles résulte du ralentissement de l'échange entre les deux topomères Cis Trans 1 et Cis Trans 2 (voir 1.3.3.2). Comme nous l'avons vu, le pic méthyle correspondant à la fonction amide ne se dédouble pas car seul l'isomère trans existe.

La configuration la plus probable rendant compte de ces observations est représentée figure 17.



TMS

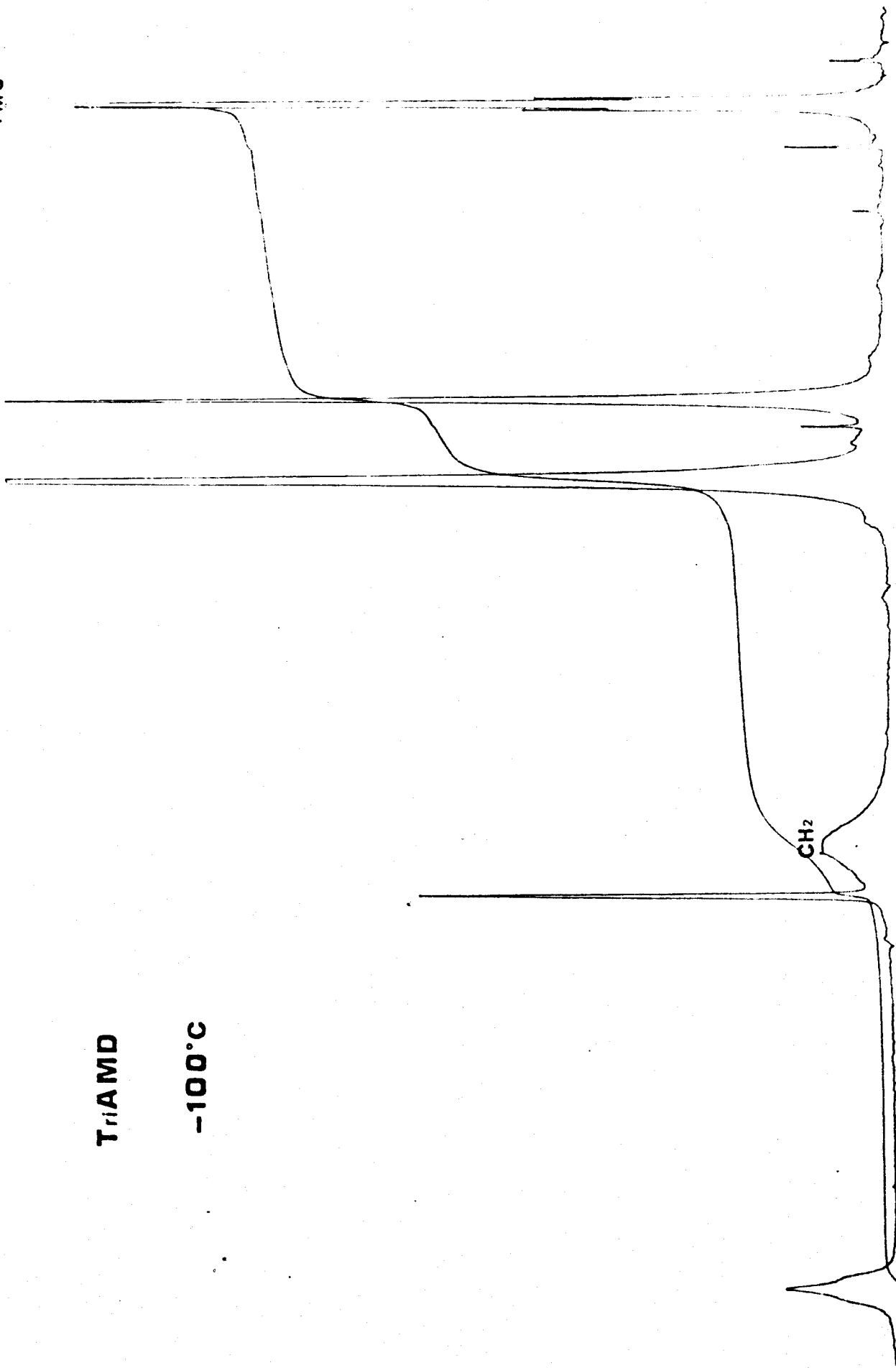
CH₁

CH₂

TriAMD

-100°C

BUS
LILLE



TMS

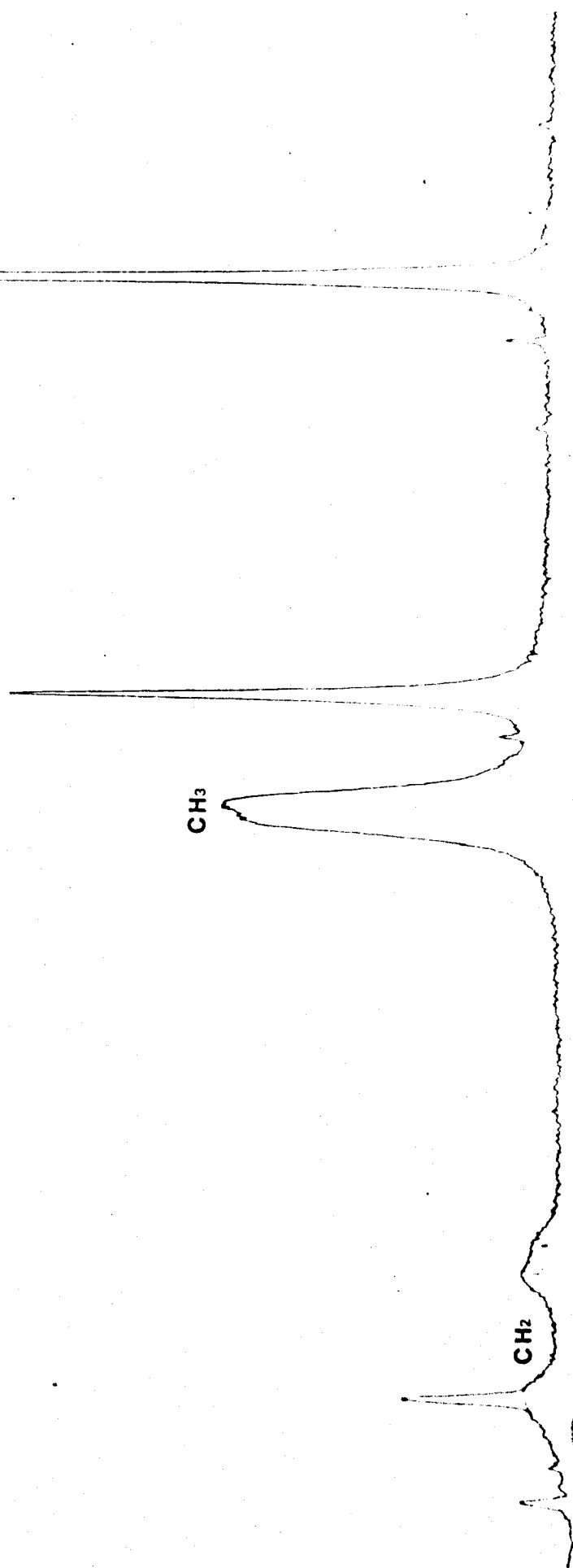
TriAMD

-120°C

CH₃

CH₂

RHS
LIFE



TMS

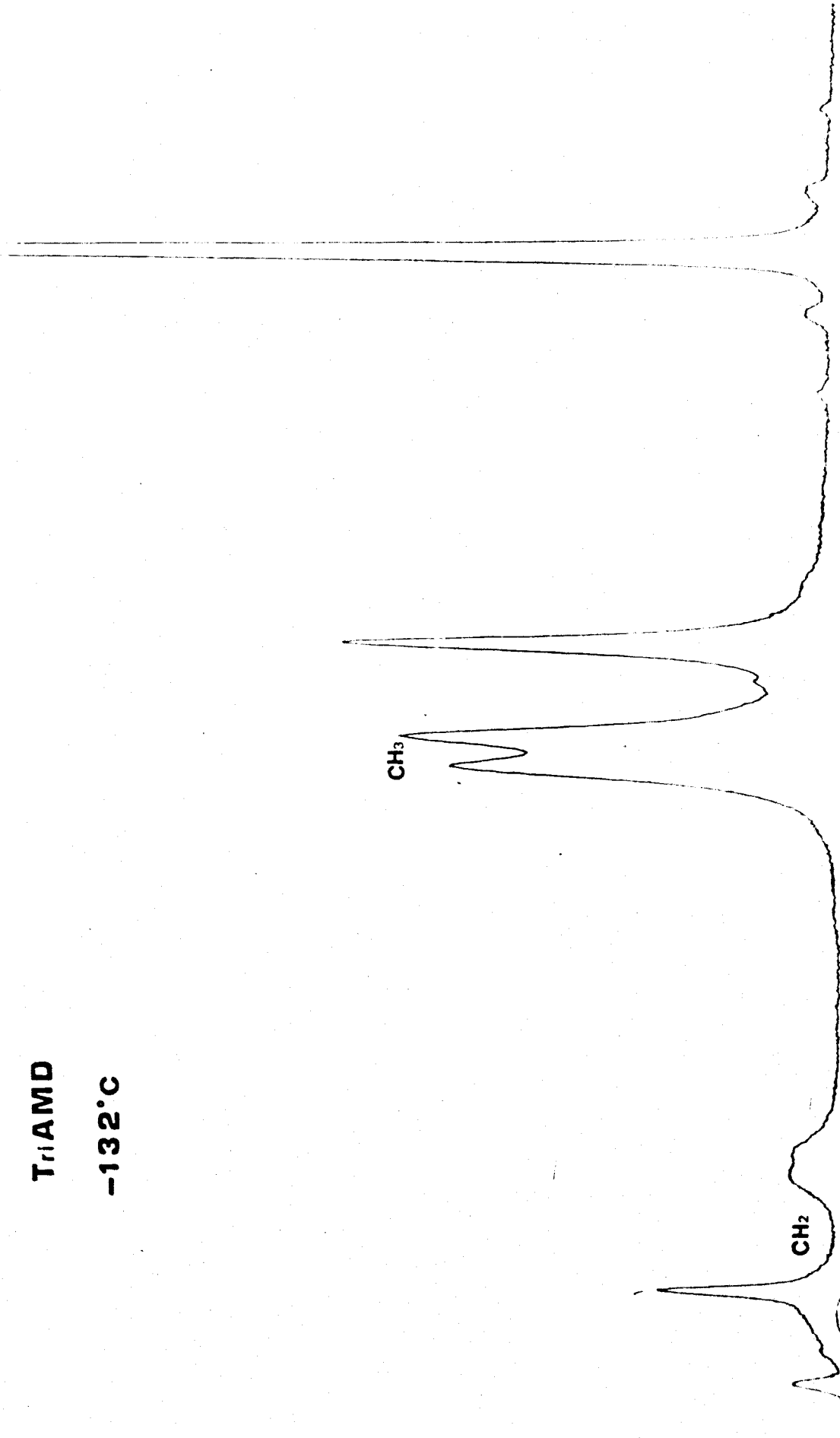
TriAMD

-132°C

CH₃

CH₂

RU'S
LILLE



4.1.2 Spectres de la TAMD

Lorsque l'on baisse la température, on observe successivement :

- à -113°C la coalescence du pic méthyle (voir spectres)
- à plus basse température on observe l'élargissement du pic CH_2 sans dédoublement jusque -135°C .

La coalescence du signal attribué aux groupes méthyles correspond à un ralentissement de rotation autour de la liaison C - N.

A plus basse température, on observe un dédoublement correspondant à l'existence de 2 rotamères dans les proportions 50/50.

La configuration rendant compte de ces observations est représentée figure 17. Cette configuration est le meilleur compromis limitant d'une part les répulsions électroniques des atomes d'oxygène d'autre part les répulsions stériques entre les groupements méthyles.

Il faut remarquer que cette configuration implique que toutes les rotations autour des liaisons N - CO sont synchronisées.



TAMD

-50°C

CH₃

TMS

CH₂



TMS

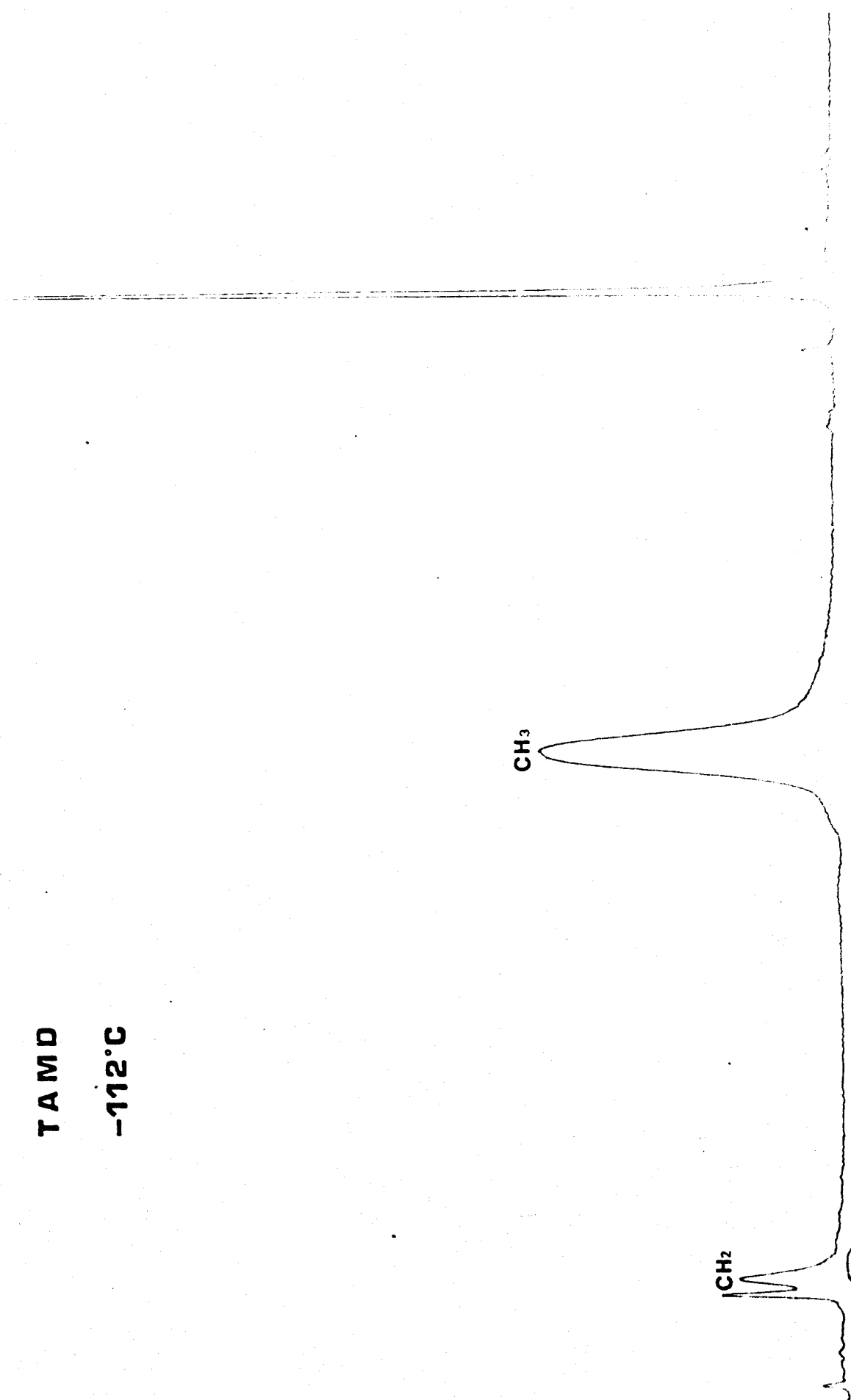
TAMD

-112°C

CH₃

CH₂

RUSS
LILLE



TAMD

-135°C

TMS

CH₃

CH₂

SUS
LILLE

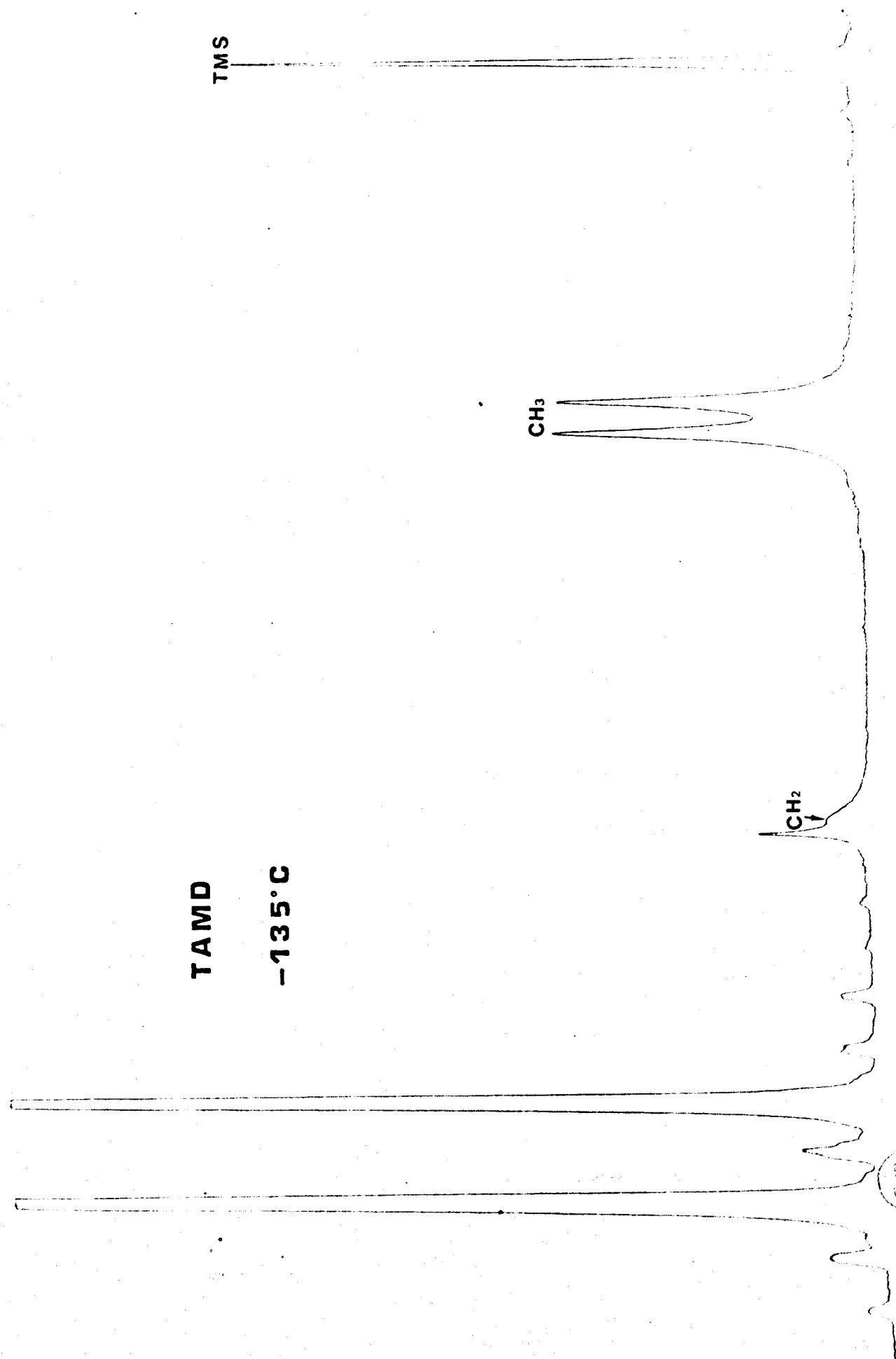
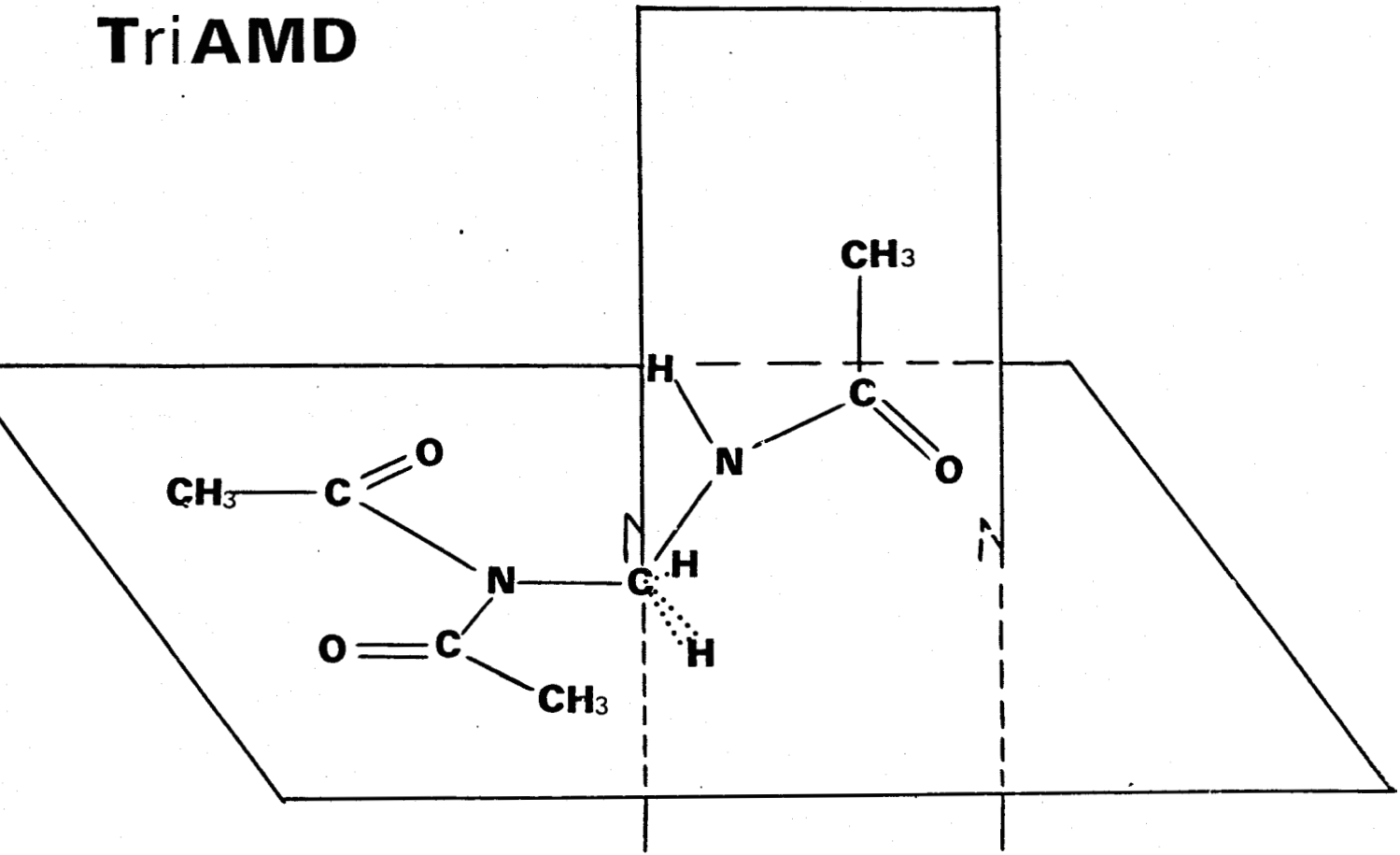
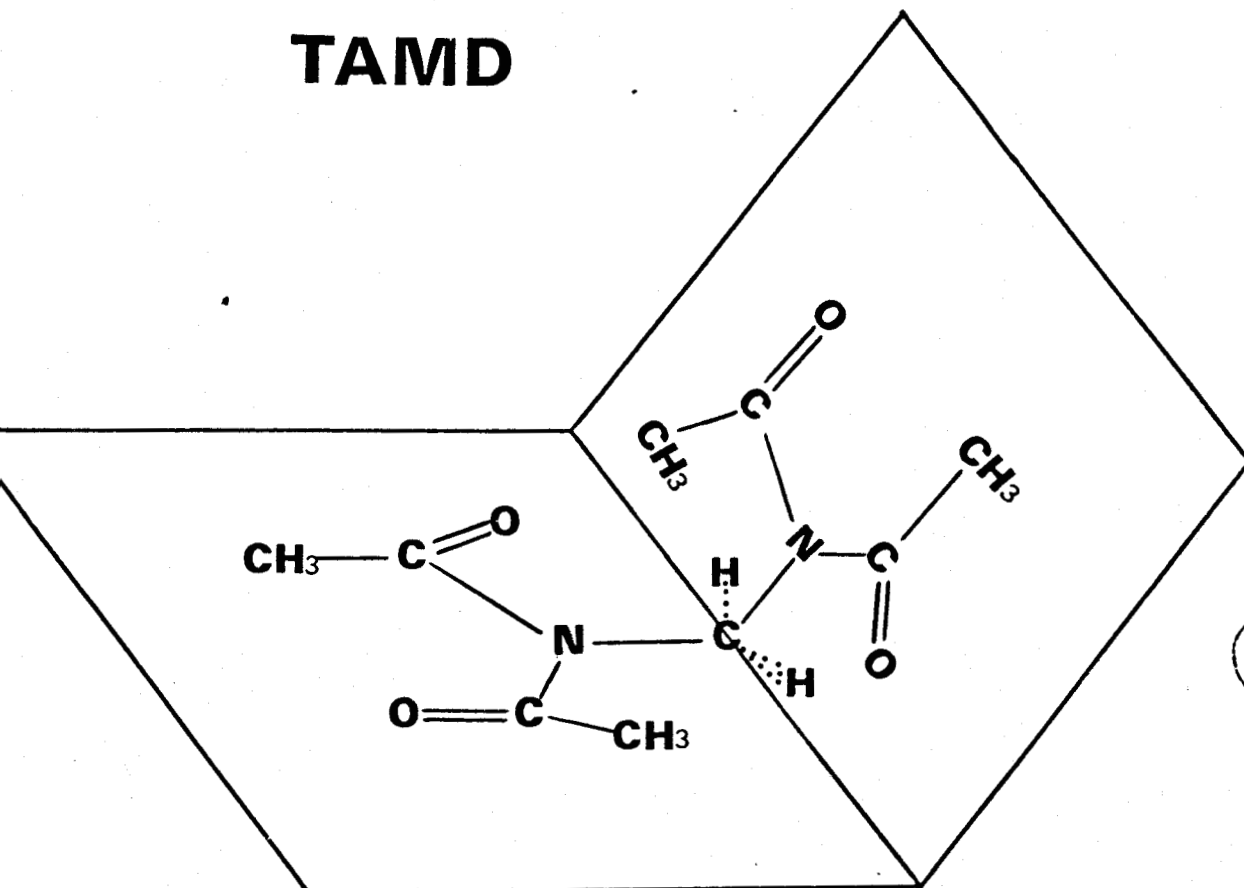


figure 17

TriAMD



TAMD



BUS
LILLE

4.2 Détermination des barrières d'énergie libre d'activation autour de la liaison CO - N

La durée de vie τ de chaque rotamère est relié à l'énergie libre d'activation par la relation d'Eyring (48)

$$k = \frac{1}{\tau} = f \frac{k_B t}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

k_B : constante de Boltzmann

h : constante de Planck

f : coefficient de transmission qui dépend de la forme de la barrière

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

ΔG^* : énergie libre d'activation.

La durée de vie à la coalescence pour un échange entre deux sites également peuplés sans couplage est extrait de l'équation :

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{\eta \Delta \nu}$$

Si l'on néglige la largeur de raie en l'absence d'échange ($\Delta \nu$ représente la largeur du signal à mi-hauteur).

L'énergie libre d'activation à la température T s'obtient directement à partir de k .

$$\Delta G^*_T = 4.57 T (10.32 + \log \frac{T}{k})$$

	$\Delta\nu$ Hz	Température de coalescence ° C	ΔG^*_{-1} Kcal mole	δ ppm - 110° C
TriAMD	17.6	- 120	7.63	2.593
TAMD	15.6	- 113	8.03	2.486

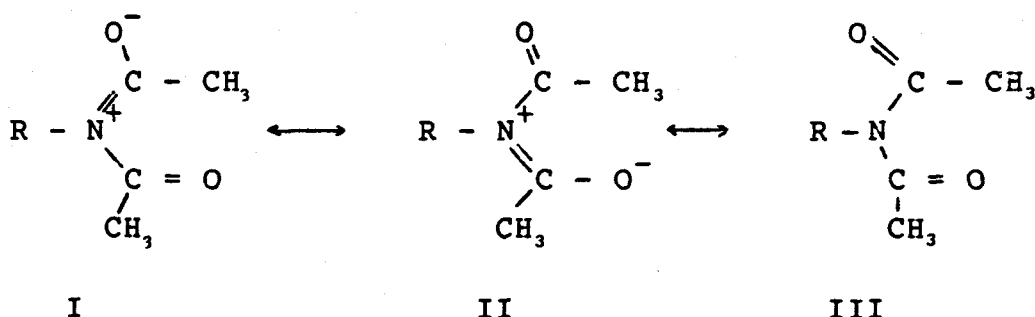
4.3 Discussion

L'abaissement de la barrière de rotation peut s'expliquer :

- par une destabilisation de l'état fondamental.
- par une diminution de l'énergie de transition.

Lorsque l'énergie de transition n'est pas modifiée, les barrières de rotation sont une indication de l'importance des effets stériques et électroniques (49).

Si on considère les formules mésomères



un groupement attracteur sur l'azote en favorisant la formule mésomère III provoque une diminution de la barrière de rotation.

Par ailleurs, Tétu, Duplan et Pellissier (50) (42) ont montré que les groupements volumineux diminuent la barrière de rotation en rendant la structure $(\text{N} - \text{CO} - \text{CH}_3)_2$ non plane.

L'étude des spectres IR a montré que l'effet électroattracteur est plus important dans le cas de la TAMD, par ailleurs on peut penser à priori que l'encombrement stérique est plus important pour ce même composé que pour la TriAMD.

Ces 2 effets vont dans le sens d'une barrière de rotation plus faible pour la TAMD or, c'est le contraire qui est observé.

C'est donc que l'effet de l'augmentation de l'énergie de transition est plus important que celui de la destabilisation de l'état fondamental.

Cela se conçoit aisément si l'on compare les configurations des dérivés tétra et triacétylés (voir figure 17).

Alors que pour ce dernier, la rotation autour des liaisons N - CO est relativement peu gênée par le substituant acétamido, dans la TAMD, nous avons vu que la rotation s'effectue de manière synchrone ce qui implique des contraintes et donc une élévation de l'énergie de transition.

L'observation des configurations permet également d'expliquer la plus forte réactivité des agents nucléophiles vis-à-vis des groupements carbonyles de la fonction diacétamide de la TriAMD.

Pour ce composé en effet, l'attaque peut s'effectuer avec des probabilités à peu près équivalentes par le dessus ou par le dessous du plan déterminé par la fonction diacétamide. Dans le cas du dérivé tétraacétylé, l'approche du nucléophile par le dessus est gênée par la présence du second groupe diacétamide. Cette gêne est d'autant plus importante que le nucléophile est gros.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de cette étude, les relations linéaires d'énergie libre reliant les logarithmes des constantes de vitesse d'hydrolyse et de perhydrolyse des esters de l'acide acétique et de composés hydroxylés de pKa 6.7 et 16 ont été déterminées.

L'étude de ces relations montre que :

- . lorsque le pka du groupe partant de l'ester est inférieur à 12, le rapport $\frac{k_2\text{OOH}^-}{k_2\text{OH}^-}$ est égal à 160 et n'est pas fonction du pka du groupe partant. Dans ce cas, l'attaque des ions OH^- et OOH^- détermine la vitesse globale des réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse.

$\frac{k_2\text{OOH}^-}{k_2\text{OH}^-}$ est une mesure de l'effet alpha

- . lorsque le pka du groupe partant de l'ester est supérieur à 12, le rapport $\frac{k_2\text{OOH}^-}{k_2\text{OH}^-}$ diminue. Dans ce cas, la vitesse de perhydrolyse est déterminée par le départ du groupe partant alors que la vitesse d'hydrolyse est déterminée par l'attaque de l'ion OH^- .

Ce mécanisme explique pourquoi l'ion OOH^- peut être plus réactif que l'ion OH^- vis-à-vis de certains esters et moins réactif que OH^- vis-à-vis d'autres esters (OOH^- ne réagit pas sur l'acétate d'éthyle).

Jusqu'à présent, la recherche de nouveaux précurseurs de peracides était effectuée par screening. L'élucidation du mécanisme de perhydrolyse fournit des bases pour effectuer des choix plus sélectifs.

Ainsi il est souhaitable que le groupe partant de l'ester ait un pka inférieur à 12 pour que la sélectivité de la perhydrolyse par rapport à l'hydrolyse soit maximale.

Il ne faut cependant pas que ce pka soit trop faible car un ester trop réactif serait instable dans une composition détergente ; par ailleurs, lorsqu'on introduit une poudre détergente dans l'eau, la concentration en ions OH^- s'établit beaucoup plus rapidement que la concentration en ions OOH^- en raison de la faible vitesse de dissolution du perborate de sodium ; un ester trop réactif serait fortement décomposé avant de pouvoir libérer le peracide.

Dans la seconde partie, nous avons étudié l'hydrolyse de la perhydrolyse d'un précurseur de blanchiment couramment utilisé dans l'industrie des détergents : la tétraacétyléthylènediamine ainsi que 3 N diacétylamines qui en dérivent.

Dans nos conditions expérimentales, les deux réactions sont d'ordre 1 par rapport aux concentrations en ions hydroxyles et perhydroxyles.

Les vitesses d'hydrolyse et de perhydrolyse sont fonction de deux facteurs :

- . un facteur électronique (les groupements attracteurs accélèrent ces deux réactions)
- . un facteur stérique

Les deux effets opposés ne sont pas perçus lorsque deux groupements méthylènes séparent les groupements perturbateurs du centre réactionnel.

Ils se manifestent tous les deux lorsqu'un seul méthylène s'interpose.

L'introduction d'un groupement attracteur sur l'azote a provoqué une augmentation de la sélectivité $\frac{k_2 \text{OOH}^-}{k_2 \text{OH}^-}$. Il est vraisemblable que

ce résultat soit dû à l'effet conjugué d'une différence de mécanisme entre la perhydrolyse et l'hydrolyse et d'une augmentation de l'encombrement stérique du substituant.

Les esters et les N-diacylamines sont deux classes de composés à même de fournir d'excellents précurseurs de blanchiment. Malheureusement dans le cas des esters, les composés qui conviendraient le mieux sont des dérivés du phénol que l'on évite d'utiliser en raison de la propriété qu'ils ont d'irriter la peau.

Les N-diacétylamines présentent l'intérêt d'être sensibles à l'encombrement stérique ce qui permet d'obtenir pour des vitesses d'hydrolyse plus faible que celles des acétates de phénols des sélectivités $\frac{k_2 \text{OOH}^-}{k_2 \text{OH}^-}$ plus importante (ce rapport est de l'ordre

de 190 pour la TAMD). Il est vraisemblablement possible d'accroître le rendement en peracide libéré en utilisant des N-diacylamines portant sur l'azote un substituant plus volumineux et plus attracteur. A cet égard, la triacétamide devrait donner de bons résultats.

Il ne faut cependant pas oublier que l'hydrolyse des N-diacétylamines est sensible à la catalyse acide générale. L'étude de cette catalyse ainsi que l'étude de la perhydrolyse de N-diacylamines ayant des pka de groupes partants différents pour un encombrement stérique identique (dérivés de la N-diacétylanilines) serait souhaitable pour avoir une meilleure vision du mécanisme de perhydrolyse.

BIBLIOGRAPHIE

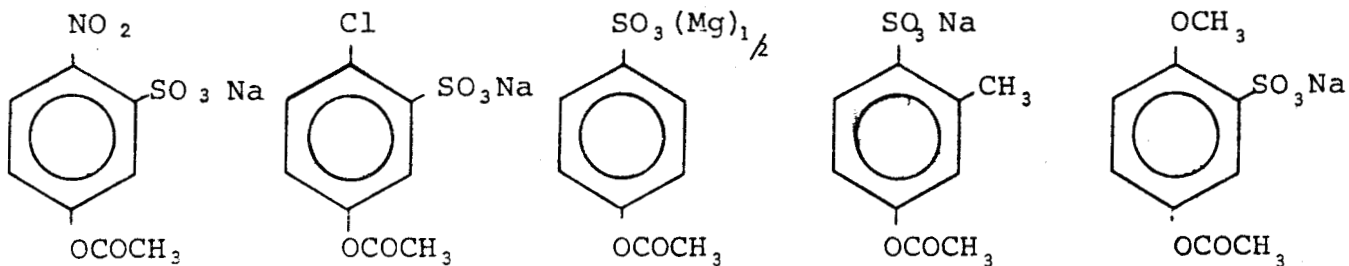
- (1) L.T. MURRAY - J. Am. Cosm. Spec. 45, 493 (1968)
- (2) W.P. JENCKS et J. CARRIUOLO - J. Am. Chem. Soc. 82, 1778 (1960)
- (3) W.P. JENCKS et M. GILCHRIST - J. Am. Chem. Soc. 90, 2622 (1968)
- (4) R.G. PEARSON et D.N. EDGINGTON - J. Am. Chem. Soc. 84, 4607 (1962)
- (5) K.B. WIBERG - J. Am. Chem. Soc. 77, 2519 (1955)
- (6) J.E. ISAAC et L.R. SUBBARAMAN - J. Org. Chem. 37, 1037 (1972)
- (7) A.J. EVERETT et G.J. MINKOFF - Trans. Faraday Soc. 49, 410 (1953)
- (8) A.R. FERSHT et W.P. JENCKS - J. Am. Chem. Soc. 92, 5442 (1970)
- (9) J.O. EDWARDS et N.J. FINA - Int J. Chem. Kinet. 1 (1973)
- (10) M.L. BENDER - Chem. Rev. 60, 53 (1960)
- (11) P.R. WELLS - Chem. Rev., 171 (1962)
- (12) R.A. JOYNER - Z. Anorg. Chem. 77, 103 (1912)
- (13) BEYER - Rec. Trav. Chim. PB 40, 621 (1921)
- (14) KALLE - DPR 153123 - Chem. Zentr. II, 574 (1904)
- (15) J.C. MULLER - Bull. Soc. Chim. Fr., 2027 (1964)
- (16) CLAUSS, MANN - Ann. 265, 87 (1891)
- (17) F. OLSEN et J.C. GOLDSTEIN - Ind. Eng. Chem. 16, 68 (1924)
- (18) CLAUSS et KRAUSS, Ber. 20, 3089 (1887)
- (19) HAWORTH et LAPWORTH - J. Chem. Soc. 125, 1299 (1924)
- (20) R.A. ROBINSON et R.H. STROKES - "Electrolyte Solutions" 2nd Edition - Butterworth London, Academic Press Inc. New York, (1959)
- (21) J.F. KIRSCH et W.P. JENCKS - J. Am. Chem. Soc. 86, 837 (1964)
- (22) D.J. HUPE et W.P. JENCKS - J. Am. Chem. Soc. 99, 451 (1977)
- (23) WARDER - Ber. 14, 1361 (1881)
- (24) J.P. BRIAND - Mémoire présenté au Conservatoire National des Arts et Métiers le 24 Octobre 1975 - Contribution à l'étude des solutions aqueuses de peroxyborate de sodium - Mécanisme de blanchiment.
- (25) T.C. BRUICE et M.F. MAYAHI - J. Am. Chem. Soc. 82, 3067 (1960)
- (26) J.E. Mc ISAAC, L.R. SUBBARAMAN - J. Org. Chem. 37, 1037 (1972)
- (27) P. BALLINGER et F.A. LONG - J. Am. Chem. Soc. 82, 795 (1960)
- (28) F.R. DUKE et T.W. HASS - J. Phys. Chem. 65, 304 (1961)
- (29) E. KOUBEK, M.L. HAGGETT - J. Am. Chem. Soc. 85, 2263 (1963)
- (30) K. AKIBA et O. SIMAMURA - Tetrahedron 26, 2519 (1970)
- (31) A.C. SATTERTHWAIT et W.P. JENCKS - J. Am. Chem. Soc. 96, 7018 (1974)
- (32) T.C. BRUICE et T.H. FIFE - Biochem. 1, 7 (1962)
- (33) H.H. JAFFE - Chem. Rev. 53, 191 (1953) page 236
- (34) D. SWERN et L.P. WITNAUER - J. Am. Chem. Soc. 77, 5537 (1955)
- (35) J.A. CONNOR et E.A.U. EBSWORTH - Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 280 (1964)

- (36) Brevets Français 1.258.675 publié le 6 mars 1961 par la société NOURY et Van Der LANDE N.V.
- (37) P. DUNN, E.A. PARKES, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 71, p. 676 (1952)
- (38) BRIAN et LAMBERTON, J. Chem. Soc. 1633 (1949)
- (39) Tabulation of Infrared Spectral Data - David DOLPHIN A.E. WICKS (1977) Ed. John WILEY and Sons
- (40) W.E. SEWART, T.H. SIDDALL, Chem. Rev. 70, 517 (1970)
- (41) L.A. LAPLANCHE, M.T. ROGERS, J. Am. Chem. Soc. 86, 337 (1964)
- (42) N. PELISSIER, Thèse Doctorat ès Sciences n° 213 (1974)
- (43) E. LAURENT, N. PELISSIER, Bull. Soc. Chim. Fr, 9-10, 1904 (1974)
- (44) T. YAMANA, Y. MIZUKAMI, Chem. Pharm. Bull. 20, 881 (1972)
- (45) KERSHNER, SCHOWEN, J. Am. Chem. Soc. 93, 2014 (1971)
- (46) VAUGHN, ROBBINS, J. Org. Chem. 40, 1187 (1975)
- (47) C.A. BUNTON, Peroxide Reaction Mechanisms, J.O. EDWARDS; Ed. Interscience, New-York, 1962, pp. 24-26
- (48) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING, Theory of rate Processus, Mc Graw Hill, N.Y. 1941
- (49) E.A. NOE, M. RABAN, J. Amer. Chem. Soc. 97, 5811 (1975)
- (50) G. TETU, J.C. DUPLAN, N. PELISSIER, E. LAURENT, J. Chem. Research (S) 98-99 (1978) (M) 1247-1262 (1978)



Composés dont les références ont été reportées sur les graphes

1) Dérivés du phénol



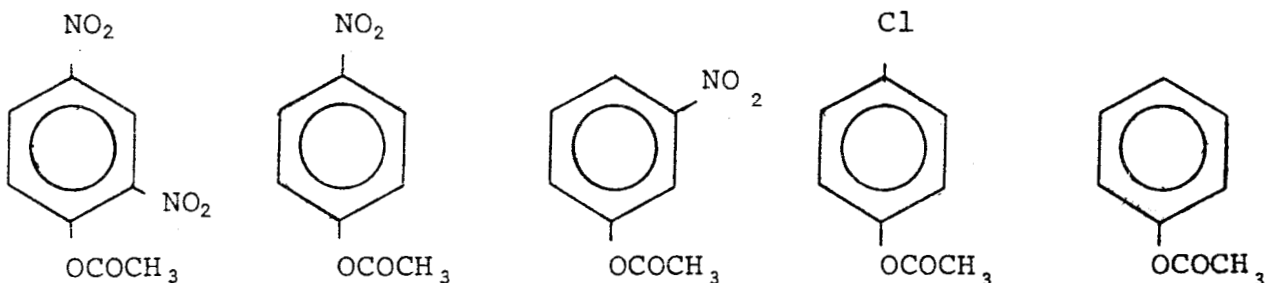
(1)

(2)

(3)

(4)

(5)



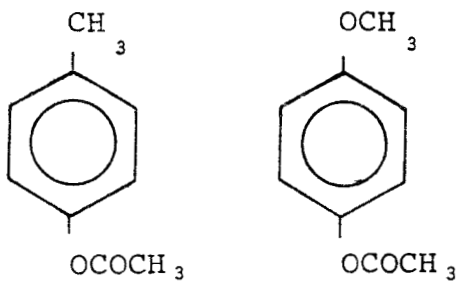
(16)

(17)

(18)

(19)

(20)

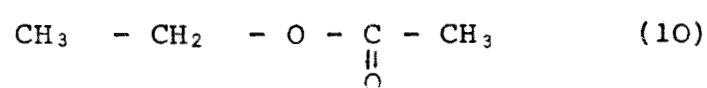
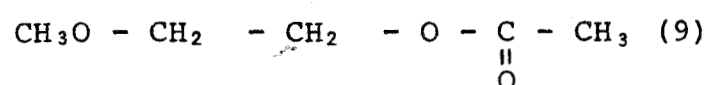
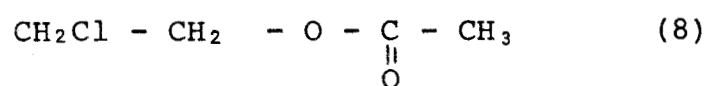
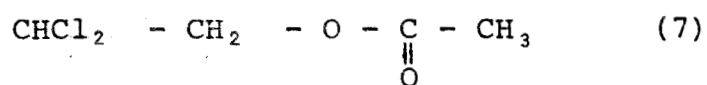
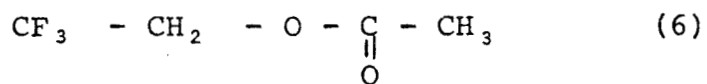


(21)

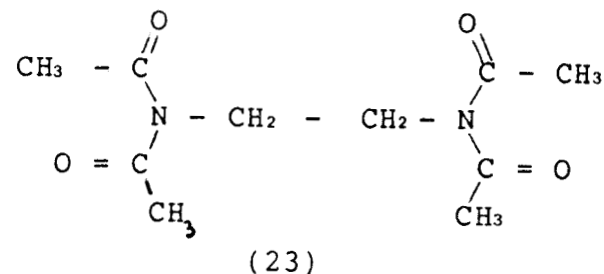
(22)

Remarque : les composés de la figure 1 sont des phénates substitués comme les acétates dont ils possèdent la référence.

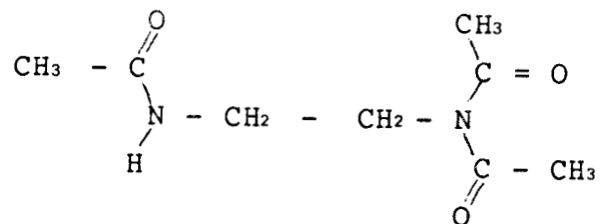
2) Dérivés d'alcools aliphatiques



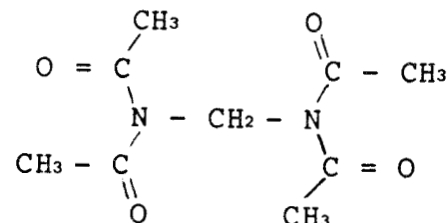
3) Dérivés des N-diacétylamines



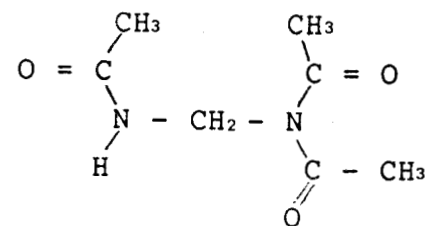
(23)



(24)



(25)



(26)

BUS
ILLE

Les esters et les N-diacylamines en tant que précurseurs de peracides

Résumé

La plupart des compositions détergentes destinées au lavage du linge contiennent un agent oxydant (le perborate de sodium) agissant à partir de 60°C. Les précurseurs de peracides qui par action de l'ion perhydroxyle libèrent un peracide améliorent le pouvoir oxydant des compositions détergentes à basse température. La réaction d'hydrolyse entre en compétition avec la réaction de perhydrolyse.

L'étude de la perhydrolyse des esters montre que :

- lorsque le pka du groupe partant est inférieur à 12, le rapport des constantes de vitesse

$\frac{k_{OOH^-}}{k_{OH^-}}$ est égal à 160 et n'est pas fonction du pka du groupe partant.

Dans ce cas, l'attaque des ions OH^- et OOH^- détermine la vitesse globale des réactions d'hydrolyse et de perhydrolyse.

- lorsque le pka du groupe partant de l'ester est supérieur à 12, le rapport $\frac{k_{OOH^-}}{k_{OH^-}}$ diminue. Dans ce cas, la vitesse de perhydrolyse

est déterminée par l'attaque de l'ion OH^- .

Ce mécanisme explique pourquoi l'ion OOH^- peut être plus réactif que l'ion OH^- vis-à-vis de certains esters et moins réactif que OH^- vis-à-vis d'autres esters (OOH^- ne réagit pas sur l'acétate d'éthyle).

L'étude des N-diacylamines montre que les vitesses d'hydrolyse et de perhydrolyse sont fonction de deux facteurs :

- un facteur électronique (les groupements attracteurs accélèrent ces deux réactions)
- un facteur stérique.

Les deux effets opposés ne sont pas perçus lorsque 2 groupements méthylènes séparent les groupements perturbateurs du centre réactionnel.

Ils se manifestent tous les deux lorsqu'un seul méthylène s'interpose.

La réaction d'hydrolyse est plus sensible à l'encombrement stérique que la réaction de perhydrolyse.

Cette propriété est particulièrement intéressante car elle permet d'augmenter la sélectivité $\frac{k_{OOH^-}}{k_{OH^-}}$ et, donc le rendement en peracide libéré.

Mots Clés :

ESTER - N-DIACYLAMINE - HYDROLYSE ALCALINE - PERHYDROLYSE - NUCLEOPHILIE - ION PERHYDROXYLE - MECANISME - RELATION STRUCTURE REACTIVITE - CINETIQUE - BLANCHIMENT - PRECURSEUR DE PERACIDE - CONFORMATION.