

Influence du solvant sur la position de l'équilibre céto-énolique

FICHE TECHNIQUE DE LA MANIPULATION

Technique mise en œuvre. Résonance magnétique nucléaire ^1H

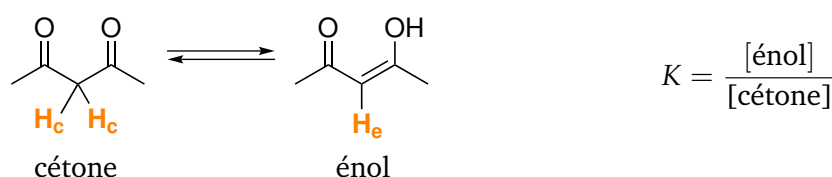
Durée. 1 heure

Références bibliographiques.

- C. Reichardt, **Effet de solvant en chimie organique**, Flammarion Sciences, 1971, pages 54-55
- B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitète, **Tout-en-un PC-PC* Chimie**, Dunod, 2014, page 822

Thèmes de montage associés (à titre indicatif).

- MC 4. Analyses quantitatives (calibrations, dosages, titrages, spectres, potentiels d'oxydo-réduction,...)
- MC 5. Caractérisations structurales en chimie (conditionnement des échantillons pour l'analyse, point de fusion, RMN, UV, IR, Spectrométrie de masse, ...)
- MC 6. Déterminations de grandeurs thermodynamiques et cinétiques



Données sur les composés chimiques.

Composés	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	d	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{éb}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Phrases H
pentane-2,4-dione	100,12	0,975	-23	140	H226, H302, H311, H320, H331, H335, H341, H370, H402, H412
chloroforme- d	120,38	1,500	-64	60,9	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372
toluène- d_8	100,19	0,943	-93	110	H225, H304, H315, H336, H361d, H373
DMSO- d_6	84,17	1,190	16 – 19	189	
acétonitrile- d_3	44,07	0,844	-48	80,7	H225, H302 + H312, H319, H331
acétone- d_6	64,12	0,872	-93,8	55,5	H225, H319, H336

Mode opératoire.

Approche qualitative. Dans un tube de résonance magnétique nucléaire, introduire quelques gouttes de pentane-2,4-dione et compléter avec environ 500 μL de solvant deutéré. Acquérir le spectre de résonance magnétique nucléaire ^1H de la pentane-2,4-dione. Intégrer les signaux spécifiques aux noyaux H_c et H_e propres respectivement à la forme cétone et à la forme énol de la pentane-2,4-dione. Déterminer la constante K associée à l'équilibre céto-énolique via

$$K = \frac{S_{\text{H}_e}}{S_{\text{H}_c}/2} \quad (1)$$

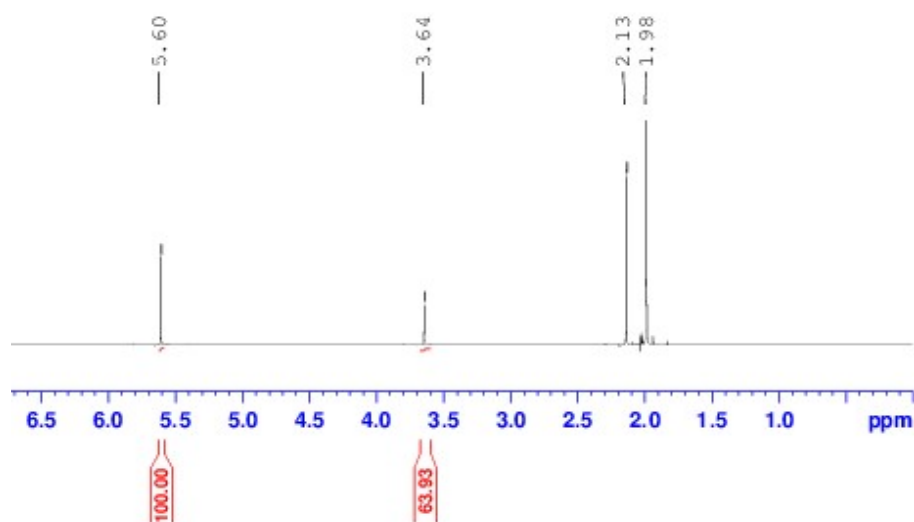
où S_i désigne l'aire du signal associée au(x) noyau(x) i . Réitérer l'expérience avec d'autres solvants deutérés.

Approche quantitative. Dans un tube de résonance magnétique nucléaire, préparer des solutions de pentane-2,4-dione à la concentration $c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans différents solvants deutérés, en introduisant $V_{\text{pentane-2,4-dione}} = 25,7 \text{ } \mu\text{L}$ de pentane-2,4-dione et $V_{\text{solvant}} = 474,3 \text{ } \mu\text{L}$ de solvant deutéré. Acquérir le spectre de résonance magnétique nucléaire ^1H de la pentane-2,4-dione et procéder aux traitements des données, conformément à l'approche proposée précédemment.

Remarque. La position de l'équilibre est fortement influencé par la concentration en pentane-2,4-dione, dans la mesure où, quelles que soient les conditions d'étude, l'hypothèse de solution infiniment diluée – et donc des composés sans interaction soluté-soluté – n'est pas vérifiée. De fait, seule étude à concentration fixée permet de comparer fidèlement les résultats de position de l'équilibre entre plusieurs solvants.

Exemple de traitement de données.

Le spectre ^1H de la pentane-2,4-dione dans l'acétone- d_8 à une concentration $c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acquis à 298 K est donné ci-après.



Les signaux à $\delta = 5,60 \text{ ppm}$ et $\delta = 3,64 \text{ ppm}$ correspondent respectivement aux noyaux spécifiques de la forme énol H_e et de la forme cétone H_c , si bien que

$$K_{\text{acétone-}d_8} = \frac{S_{\text{H}_e}}{S_{\text{H}_c}/2} = \frac{100}{63,93/2} \approx 3,1 \quad (2)$$

Résultats.

Les résultats de la position de l'équilibre céto-énolique de la pentane-2,4-dione dans les différents solvants deutérés sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Solvant	δ_{H_e} (ppm)	δ_{H_c} (ppm)	S_{H_e}	S_{H_c}	K
chloroforme- d	5,46	3,55	100	40	5,0
toluène- d_8	4,97	2,82	100	17	11,8
DMSO- d_6	5,65	3,65	100	145	1,4
acétonitrile- d_3	5,59	3,58	100	137	1,5
acétone- d_6	5,60	3,64	100	64	3,1

Interprétation des résultats.

De tels résultats sont corrélables avec une stabilisation de la forme énol par formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire, plus à même de se former dans les solvants peu polaires. Au contraire, dans la mesure où la forme cétone est davantage polaire, elle sera davantage stabilisée dans les solvants polaires, d'où une proportion d'autant plus grande de forme cétone que le moment dipolaire du solvant est grand et donc une constante d'équilibre plus faible.