TP de Chimie : Influence du solvant sur l'équilibre céto-énolique

1. Contexte théorique

L'objectif de cette manipulation est d'étudier l'influence du solvant sur l'équilibre tautomérique céto-énolique de la pentane-2,4-dione (acétylacétone).

$$\text{Forme céto} \rightleftharpoons \text{Forme énol}$$

- **Forme céto :** Caractérisée par les deux protons équivalents $\mathrm{H_c}$ portés par le carbone central ($\delta \simeq 3,64\ \mathrm{ppm}$).
- **Forme énol :** Caractérisée par le proton alcénique $\mathrm{H_e}$ ($\delta \simeq 5,6\ \mathrm{ppm}$) et stabilisée par une liaison hydrogène intramoléculaire.

---

2. Protocole expérimental

Produits et matériel

- **Soluté :** Pentane-2,4-dione
- **Solvants deutérés :**
- Chloroforme deutéré ($\mathrm{CDCl_3}$)
- Acétone deutérée
- DMSO deutéré
- *Note : Le dichlorométhane deutéré ($\mathrm{CD_2Cl_2}$) est à éviter.*
- **Matériel :** Tubes RMN, deux micropipettes de précision.

Mode opératoire

1. Préparer dans des tubes RMN distincts des solutions de pentane-2,4-dione à une concentration finale de $\mathrm{C} = 0,5\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ dans les différents solvants deutérés

disponibles.
2. Pour chaque tube, introduire précisément à l'aide des micropipettes :

- **25,7 µL** de pentane-2,4-dione.
- **474,3 µL** du solvant deutéré choisi.

3. Acquérir ensuite le spectre de Résonance Magnétique Nucléaire du proton ($^1\mathrm{H}$) pour chacun des tubes.

---

3. Remarques et exploitation des résultats

Précautions méthodologiques

- Il est impératif de se placer à la **même concentration** en pentane-2,4-dione dans chacune des solutions. Cela permet de garder identiques les interactions soluté-soluté d'un tube à l'autre, et ainsi de pouvoir comparer rigoureusement les différentes intégrations obtenues.

Analyse des spectres RMN

L'identification des signaux permet d'attribuer les protons spécifiques à chaque forme :

- $\delta \simeq 5,6\ \mathrm{ppm} \rightarrow$ Signal correspondant au proton $\mathrm{H_e}$ de la forme **énol**.
- $\delta \simeq 3,64\ \mathrm{ppm} \rightarrow$ Signal correspondant aux protons $\mathrm{H_c}$ de la forme **céto**.

Calcul de la constante d'équilibre

On peut exprimer la constante d'équilibre céto-énolique K comme le rapport des intégrations (surfaces S des pics) obtenues sur le spectre :

$$\mathrm{K} = \frac{\mathrm{S_{H_e}}}{\mathrm{S_{H_c}}/2}$$

Conclusion attendue

On doit observer que les solvants capables de réaliser des liaisons hydrogène influencent l'équilibre. Plus précisément, les solvants protiques ou acceptants de liaison hydrogène entrent en compétition avec la liaison intramoléculaire de l'énol, tandis que les solvants apolaires ou faiblement polaires stabilisent la forme énol.