

74. Mécanisme de solvolysse des *cis*- et *trans*-(*p*-toluènesulfonates) d'aryl-2-cyclopentyle

I. Etude de la première étape de la solvolysse: effets isotopiques de l'atome de deutérium en position 2, effets de sel basique et effet spécial de sel

par G. Ronco, J.-P. Petit, R. Guyon et P. Villa*

Laboratoire de Chimie Organique, UER de Pharmacie, Amiens

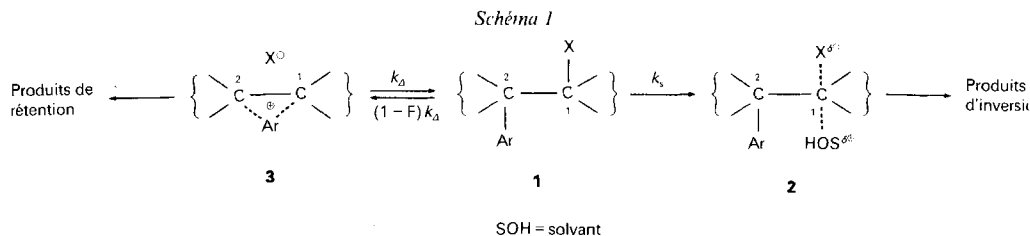
Laboratoire de Chimie Organique et Cinétique, UFR des Sciences Fondamentales et Appliquées, 33, rue Saint-Leu, F-80039 Amiens

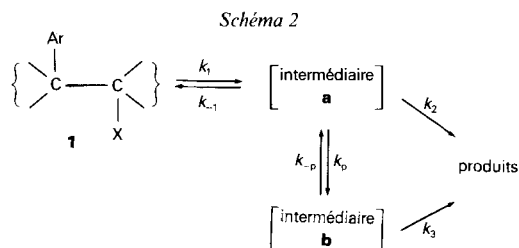
(23.XII.87)

Solvolysis Mechanism of *cis*- and *trans*-2-Arylcyclopentyl *p*-Toluenesulfonates. The First Step: 1-Deuterium Isotope Effects, Basic Salt Effects, and Special Salt Effect

We have studied the first step of the solvolysis of *cis*- and *trans*-2-arylcyclopentyl *p*-toluenesulfonates in HCOOH, AcOH, and EtOH. All substrates show a high kinetic 1-deuterium isotope effect ($k_H/k_{D(1)} > 1.15$). This fact indicates that the first step leads to a classical intimate ion-pair which dissociates to a solvent-separated ion-pair, without participation either of the solvent, the 2-aryl group, or a H-atom at C(2). The slight influence of added basic ions on reaction rate allows us to exclude any direct solvent attack on the covalent substrate even in the most favorable case, *i.e.* ethanolysis of 2-(*p*-nitrophenyl)cyclopentyl *p*-toluenesulfonates. Furthermore, solvent-separated ion pair formation is indicated by the special salt effect induced by LiClO₄.

1. Introduction générale. – La solvolysse des dérivés du système aryl-2-alkyle secondaire, longuement étudiée ces 40 dernières années, a fait l'objet de vives controverses tout d'abord quant à l'existence d'intermédiaires ioniques pontés du type ion arylum [1–6], puis sur le déroulement de la première étape de la réaction. Selon Schleyer [7–12], les processus de solvolysse des substrats primaires et secondaires **1** seraient de même nature et impliqueraient, lors de la première étape, une assistance à la fois du solvant (\rightarrow **2**) et du groupement aryle (\rightarrow **3**); les produits d'inversion résulteraient de la première voie, les produits de rétention de la seconde (*schéma 1*). Selon les travaux de Sneen [13–15] repris et développés par Brown [16–18], l'espèce covalente **1** donnerait d'abord une paire d'ions de contact classique (carbocation ouvert **a**) qui mènerait aux produits du processus





non-assisté et à un intermédiaire non-classique (carbocation ponté **b**) d'où résulteraient les produits du processus assisté par le groupement aryle (*schéma 2*).

Dans le but d'apporter de nouveaux éléments permettant de lever ces contradictions, nous avons choisi d'étudier la solvolysé de *cis*- et *trans*-(*p*-toluènesulfonates) d'aryl-2-cyclopentyle (= *cis* et *trans*-tosylates) [19] dans l'AcOH, l'HCOOH et l'EtOH. Ces solvants présentent des différences très marquées quant à leurs caractères dissociant [20], ionisant et nucléophile [21–23] ou encore quant aux paramètres 'acidité' et 'basité', récemment définis par *Swain* [24], et encore controversés [25] [26]. Il faut souligner que le choix des groupements aryle et des solvants permet de couvrir une large gamme de situations. Il conviendra d'examiner tout particulièrement les cas limites que constitue la formolysé des substrats portant le groupement *p*-anisyle et l'éthanolysé des substrats portant le groupement *p*-nitrophényle. Dans la *1er cas* la conjonction d'un milieu très dissociant [20] et du groupement *p*-CH₃OC₆H₄ fortement donneur peut permettre la migration du groupement aryle même pour le diastéréoisomère *cis*. Dans la *2e cas*, la présence d'un groupement fortement attracteur qui diminue considérablement la vitesse d'ionisation peut permettre une attaque du solvant sur l'espèce covalente [27].

Notre travail fait l'objet de trois mémoires: 1) Etude de la première étape de la solvolysé des *cis*- et *trans*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle. 2) Etude des étapes ultérieures à l'ionisation lors de la solvolysé de *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle [28]. 3) Etude des étapes ultérieures à l'ionisation lors de la solvolysé du *trans*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle [29]. Cette dernière étude a été étendue à une série de *trans*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle [30].

Le présent article expose les résultats permettant de caractériser la première étape de solvolysé des *cis*- et *trans*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle par l'examen des effets isotopiques cinétiques de l'atome de D en position 1 ainsi que des effets des ions basiques et des ions perchlorate sur la vitesse de réaction.

2. Résultats de discussion. – 2.1. *Etude des effets isotopiques cinétiques du D–C(1), influence du mécanisme réactionnel sur l'effet isotopique du D–C(1)*. Le remplacement d'un atome d'H par un atome de D sur le même atome de C que le groupement partant entraîne, le plus souvent, une diminution de la vitesse de solvolysé qui ne peut être directement liée aux seuls effets structuraux classiques (stériques, inductifs, de résonance) propres à chacun des isotopes. On doit avoir recours à une interprétation plus générale fondée sur la thermodynamique statistique et la théorie de la vitesse absolue [31].

Ainsi en désignant respectivement par $k_{D(1)}$ et k_H les constantes de vitesse de solvolysé des substrats 1-deutéérié et non-deutéérié, on aura $k_H/k_{D(1)} > 1$ si et seulement si les fréquences de vibration et donc la différence des énergies au point 0 (niveau de vibration $v = 0$) sont diminuées dans l'état de transition. Il s'ensuit que lors des réactions solvolytiques

tout ce qui encombre l'état de transition fait diminuer le rapport $k_H/k_{D(1)}$ (que ce soit les molécules de solvant, le groupe qui s'élimine, le nucléophile arrivant et/ou l'assistance d'un groupe voisin) [32]. En revanche, si le passage à l'état de transition coïncide avec un plus grand degré de liberté (passage d'une hybridation sp^3 à une hybridation sp^2 comme dans les solvolyses de type S_N1) l'effet cinétique du D–C(1) sera important [33]. La valeur du rapport $k_H/k_{D(1)}$ dépend donc étroitement du mécanisme réactionnel, ainsi:

$k_H/k_{D(1)} \approx 1$ correspond aux réactions de type S_N2 [34–38],

$1,10 < k_H/k_{D(1)} < 1,26$ correspond aux processus d'ionisation monomoléculaire [37] [39–41] et

$k_H/k_{D(1)} \approx 1,12$ lorsqu'il y a assistance d'un groupement vicinal du centre réactionnel [32] [34] [35] [42–44]

La mesure des constantes de vitesse de solvolyse des différents tosylates d'aryl-2-cyclopentyle 1-deutérié et non-deutérié a été effectuée par titrimétrie (*partie expér.*). La valeur des effets isotopiques cinétiques du D–C(1) est la moyenne d'au moins 3 rapports $k_H/k_{D(1)}$, les constantes de vitesse $k_H/k_{D(1)}$ ayant été déterminées simultanément en présence d'un excès de 25% en sel basique par rapport à la concentration initiale en substrat.

Les résultats obtenus lors de la solvolyse des *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle ($Ar = C_6H_5$, $p-CH_3OC_6H_4$ et $p-ClC_6H_4$) dans l'AcOH, l'HCOOH et l'EtOH (*tab. 1*) font apparaître que la valeur du rapport $k_H/k_{D(1)}$ est souvent proche de 1,20. L'amplitude des effets du D–C(1) observée est, d'après l'hypothèse de *Shiner* [37] [41] [45], en faveur d'une ionisation monomoléculaire conduisant à une paire d'ions de contact i_c qui se dissocie en paire d'ions séparés par le solvant i_s . On remarquera que cet effet n'est pas toujours le plus élevé dans l'HCOOH, solvant le plus dissociant de notre gamme, mais ce fait expérimental s'explique si l'on admet que la vitesse des étapes ultérieures à la formation de la paire d'ions classique apporte une contribution à la vitesse totale plus faible dans l'HCOOH que dans les deux autres solvants. Les valeurs du rapport $k_H/k_{D(1)}$ les plus faibles (1,15) ont été obtenues dans l'EtOH pour les substrats portant les groupements $Ar = p-CH_3OC_6H_4$ et $p-ClC_6H_4$, contrastant avec la valeur particulièrement élevée lorsque $Ar = C_6H_5$ (1,23); ces différences ne semblent donc pas être directement liées aux effets électroniques des noyaux aromatiques.

Le *tab. 2* rassemble les effets isotopiques cinétiques du D–C(1) concernant les *trans*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle ($Ar = C_6H_5$, $p-CH_3OC_6H_4$, $p-ClC_6H_4$, $p-NO_2C_6H_4$) obtenus

Tableau 1. Effets isotopiques cinétiques du D–C(1) (k_H/k_D) lors de la solvolyse des *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle (*cis*-ROTs)

Solvant	Aryl		
	C_6H_5	$p-CH_3OC_6H_4$	$p-ClC_6H_4$
HCOOH (20°)	1,18 ± 0,01	1,24 ± 0,02	1,18 ± 0,01
AcOH (65°)	1,24 ± 0,01	1,22 ± 0,01	1,19 ± 0,01
	1,192 ± 0,003 ^{a)}		
EtOH (65°)	1,23 ± 0,01	1,15 ± 0,01	1,15 ± 0,01

^{a)} Résultats obtenus par *Kim* et *Brown* [17].

Tableau 2. Effets isotopiques cinétiques du D-C(1) ($k_H/k_{D(1)}$) lors de la solvolysse des *trans*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle (*trans*-ROT_s)

Solvant	Aryl			
	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄
HCOOH (20°)	1,19 ± 0,01	1,11 ± 0,01	1,23 ± 0,01	1,16 ± 0,01
AcOH (65°)	1,19 ± 0,01	1,15 ± 0,01	1,19 ± 0,01	1,20 ± 0,01
EtOH (65°)	1,21 ± 0,01	1,16 ± 0,01	1,15 ± 0,01	1,18 ± 0,01

en présence d'un excès de sel basique dans les mêmes solvants que précédemment. Les valeurs des rapports $k_H/k_{D(1)}$ sont généralement élevées et du même ordre de grandeur que celles rencontrées pour les substrats de configuration *cis*, ce qui permet de penser que la nature de la première étape de la réaction est identique dans les deux systèmes. La valeur de l'effet du D-C(1), particulièrement faible, obtenue lors de la formolyse du *trans*-tosylate de *p*-anisyle-2-cyclopentyle (1,11) ne traduit ni l'intervention du groupement aryle à l'ionisation ni la formation de la paire d'ions de contact dans l'étape la plus lente, mais un retour important à l'espèce covalente, à partir de l'ion ponté anisylum i_{Ar} , démontré par ailleurs [30]. Ce phénomène modifie la valeur des rapports $k_H/k_{D(1)}$ [29] [30]; ainsi l'effet observé prend en compte la fraction du tosylate 2-deutérié issu du retour. Dans le cas de la formolyse du substrat *trans* portant le groupement *p*-CH₃OC₆H₄, où 98% des produits se forment à partir de i_{Ar} [30], le phénomène de retour est très important. Cela permet d'expliquer que les valeurs des rapports $k_H/k_{D(2)}$ (1,07) [30] et $k_H/k_{D(1)}$ (1,11) soient proches l'une de l'autre; en l'absence de retour nous aurions eu un effet du D-C(2) plus faible (1,01 par le calcul [30]) et un effet du D-C(2) plus élevé.

2.2. *Etude de l'influence, sur la vitesse de solvolysse, de l'adjonction de sel basique.* Les mesures des effets isotopiques cinétiques du D-C(1) (*tab. 1* et *2*) ont été effectuées en présence d'un excès de 25% en sel basique BONA par rapport à la concentration initiale en tosylate ROT_s. L'addition de HCOONa lors des formolyses et de AcONa lors des acétolyses et éthanolyses avait essentiellement pour but d'éviter la présence de TsOH libre dans le milieu; cet acide fort aurait pu, en favorisant des réactions secondaires, fausser la détermination des constantes de vitesse ainsi que l'évaluation des pourcentages de produits formés. Nous avons également déterminé, dans les trois solvants, la vitesse de solvolysse en l'absence de sel, car l'addition d'ions conjugués a des conséquences cinétiques différentes selon la nature S_N1 ou S_N2 du mécanisme comme l'ont montré en particulier les travaux de Hughes et Ingold [46]. Ainsi, dans le cas de l'éthanolyse du système aryl-1-propanyle-2, Launay a pu mettre en évidence une contribution du processus S_N2, car l'addition de AcONa entraînait une augmentation importante à la fois de la vitesse et du pourcentage d'acétate d'aryl-1-propanyle-2 [27].

Les constantes de vitesse obtenues en l'absence de sel k_o (k_o = constante de vitesse avec (ROT_s)_o = 10⁻² M) dans les trois solvants et les rapports k_{BONa}/k_o (k_{BONa} = constante de vitesse obtenue dans les conditions standard en présence de BONA avec (ROT_s)_o = 10⁻² M et (BONa)_o = 1,25 · 10⁻² M) sont rassemblés pour les substrats *trans* dans le *tab. 3* et pour les diastéréoisomères *cis* dans le *tab. 4*. On constate que, dans la plupart des cas, l'addition de sel basique n'entraîne pas de modifications importantes de la constante de vitesse de solvolysse. Pour les *trans*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle (*tab. 3*) nous trouvons un rapport k_{BONa}/k_o compris entre 0,99 et 1,04, à l'exception de la formolyse du substrat portant

Tableau 3. Influence des sels basiques BONA et du LiClO₄ sur les vitesses de solvolysse des trans-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle. (ROT_s)₀ = 10⁻² M; (BONa)₀ = 1,25 · 10⁻² M; (LiClO₄)₀ = 5 · 10⁻² M.

Ar	Solvant	T	k ₀ · 10 ³ [min ⁻¹] (absence de sel)	k _{BONa} /k ₀	k _{LiClO₄} /k ₀
CH ₃ OC ₆ H ₄	HCOOH	20°	60,8 ± 0,2	1,01	1,08
	AcOH	65°	12,2 ± 0,1	1,07	3,28
	EtOH	65°	9,51 ± 0,04	1,02	1,40
C ₆ H ₅	HCOOH	20°	3,40 ± 0,02	1,03	1,08
	AcOH	65°	3,18 ± 0,02	1,02	1,55
	EtOH	65°	1,58 ± 0,02	1,04	1,21
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	HCOOH	40°	0,945 ± 0,013	1,00	1,01
	AcOH	65°	1,18 ± 0,01	1,03	1,65
	EtOH	65°	0,724 ± 0,007	1,04	1,18
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	HCOOH	40°	1,75 ± 0,01	0,99	1,07
	AcOH	65°	0,371 ± 0,001	1,01	1,60
	EtOH	65°	0,330 ± 0,001	1,04	1,08

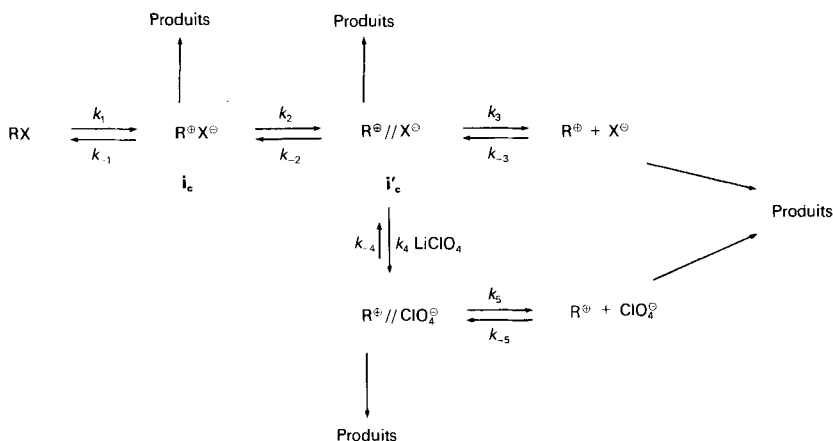
le groupement *p*-anisyle où $k_{\text{BONa}}/k_0 = 1,07$. Toutefois cette augmentation de 7% de la vitesse est tout à fait compatible avec un simple effet de force ionique. La même conclusion peut s'appliquer aux substrats de configuration *cis* (tab.4) où l'on trouve des résultats analogues, avec une réserve dans le cas de l'éthanolysse du substrat portant le groupement *p*-nitrophényle où l'accroissement de 20% de la vitesse pourrait traduire une contribution S_N2. Ce point est développé dans le prochain article [28]. Il est à noter que la valeur des rapports k_{BONa}/k_0 est du même ordre de grandeur aussi bien pour les substrats 1- ou 2-deutérié que non-deutérié [30] [47].

2.3. Etude de l'influence, sur la vitesse de solvolysse, de l'addition de LiClO₄. Winstein a observé pour certains substrats que l'adjonction d'une faible quantité de LiClO₄ provoque une forte augmentation de la vitesse de solvolysse, sans corrélation linéaire avec la concentration en LiClO₄ [48–53]. Il a donné à ce phénomène le nom d'effet spécial de sel et l'a interprété comme une preuve de l'existence d'ions séparés par le solvant i_c. En effet,

Tableau 4. Influence des sels basiques BONA et du LiClO₄ sur les vitesses de solvolysse des cis-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle. (ROT_s)₀ = 10⁻² M; (BONa)₀ = 1,25 · 10⁻² M; (LiClO₄)₀ = 5 · 10⁻² M.

Ar	Solvant	T	k ₀ · 10 ³ [min ⁻¹] (absence de sel)	k _{BONa} /k ₀	k _{LiClO₄} /k ₀
CH ₃ OC ₆ H ₄	HCOOH	20°	43,8 ± 0,4	0,99	1,23
	AcOH	50°	5,33 ± 0,05	0,99	2,18
	EtOH	65°	17,6 ± 0,2	1,01	1,24
C ₆ H ₅	HCOOH	20°	1,86 ± 0,02	1,01	1,01
	AcOH	65°	1,18 ± 0,01	1,01	2,28
	EtOH	65°	0,91 ± 0,01	1,01	1,28
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	HCOOH	40°	64,6 ± 0,06	1,04	1,05
	AcOH	65°	4,25 ± 0,04	1,01	2,47
	EtOH	65°	4,18 ± 0,04	0,99	1,19
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	HCOOH	40°	10,5 ± 0,10	1,00	1,05
	AcOH	65°	0,83 ± 0,01	1,01	3,50
	EtOH	65°	1,25 ± 0,01	1,20	1,24

Schéma 3



ces derniers sont 'piégés' par l'ion ClO_4^- , comme le montre le schéma 3, et la vitesse de solvolysation s'accroît puisque le retour à la paire d'ions de contact i_c est défavorisé.

Nous avons recherché systématiquement s'il existait un effet spécial de sel en comparant la constante de vitesse de solvolysation des différents *cis*- et *trans*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle en l'absence de sel (k_0), à la constante de vitesse k_{LiClO_4} obtenue en présence d'un grand excès de LiClO_4 (pour $(\text{ROT})_0 = 10^{-2} \text{ M}$, $(\text{LiClO}_4)_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$). Les valeurs des rapports k_{LiClO_4}/k_0 sont rassemblées dans le tab. 3 pour les substrats de configuration *trans* et dans le tab. 4 pour ceux de configuration *cis*.

L'addition de LiClO_4 entraîne d'une manière générale une augmentation de la vitesse de solvolysation, mais qui est fort différente selon la nature du solvant. Le rapport k_{LiClO_4}/k_0 , dans l' HCOOH , est compris entre 1,01 et 1,23 pour les substrats de configuration *cis* (tab. 4) et entre 1,01 et 1,08 pour les diastéréoisomères *trans* (tab. 3). Cette faible influence des ions ClO_4^- sur la constante de vitesse de formolysation ne remet pas en cause l'existence d'ions séparés par le solvant i'_c que nous avons préconisée lors de l'étude des effets isotopiques cinétiques du D-C(1) (v. chap. 2.1) car l' HCOOH étant un solvant très dissociant [19] [20], l'addition de LiClO_4 ne provoque par d'accroissement significatif de la concentration des entités ioniques i'_c .

La valeur du rapport k_{LiClO_4}/k_0 est beaucoup plus importante dans l' EtOH : 1,19–1,28 pour les substrats de configuration *cis* (tab. 4) et 1,08–1,40 pour les substrats de configuration *trans* (tab. 3). Il serait cependant illusoire de tenter de déceler un effet spécial de sel pour de faibles concentrations en LiClO_4 . Nous pouvons toutefois remarquer que l' EtOH possède un pouvoir dissociant non négligeable [19] [20] qui favorise, même en l'absence de LiClO_4 , la formation d'ions séparés par le solvant i'_c .

Nous trouvons dans l' AcOH , solvant le moins dissociant de notre gamme, des rapports k_{LiClO_4}/k_0 très élevés: 2,18–3,50 pour les *cis*-tosylates d'aryl-2-cyclopentyle (tab. 4) et 1,55–3,28 pour les diastéréoisomères *trans* (tab. 3). Lorsque les rapports sont supérieurs à 2, nous avons déterminé les constantes de vitesse d'acétolysation ($(\text{ROT})_0 = 10^{-2} \text{ M}$) en faisant varier la concentration en LiClO_4 entre 0 et $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (partie expér.). Les résultats ont permis de tracer les courbes $k_T = f(\text{LiClO}_4)$. Pour les cinq

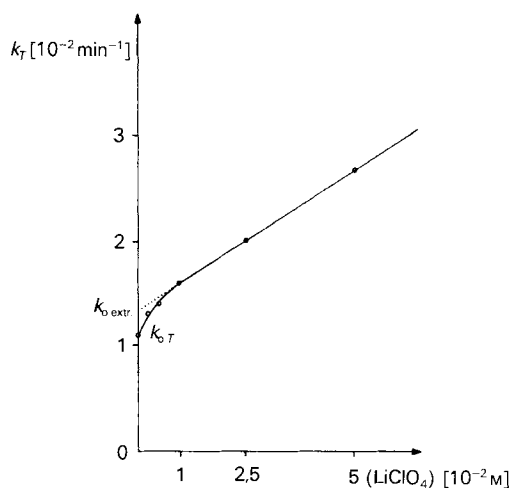


Figure. Influence de la concentration en LiClO_4 sur la vitesse d'acétolyse du *cis*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle: $(\text{ROT}_s)_0 = 10^{-2} \text{ M}$; $T = 65^\circ$.

substrats étudiés ($\text{Ar} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ en position *cis* et *trans*; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, *p*- ClC_6H_4 et *p*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ en position *cis*), la forme des courbes est similaire à celle obtenue pour le *cis*-tosylate de phényl-2-cyclopentyle (figure). On observe le décrochement caractéristique d'un effet spécial de sel [48–52]: pour des concentrations en LiClO_4 de 10^{-2} M à $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, la vitesse est proportionnelle à la concentration en LiClO_4 alors que pour des quantités beaucoup plus faibles en LiClO_4 cette proportionnalité n'est plus vérifiée. Les différentes courbes expérimentales répondent à l'équation:

$$k_T = k_{o,extr.} (1 + b(\text{LiClO}_4))$$

où $k_{o,extr.}$ représente la constante de vitesse, qui, pour une concentration nulle en sel, inclut l'effet spécial de sel mais exclut l'effet normal et où b représente la pente de la droite caractéristique de l'effet normal de sel. Les autres paramètres de l'effet spécial de sel sont: a) le rapport $k_{o,extr.}/k_{o,T}$ de la constante de vitesse extrapolée à $(\text{LiClO}_4) = 0$, à la constante de vitesse expérimentale sans sel; b) la concentration $(\text{LiClO}_4)_{1/2}$ qui produit la moitié de l'effet spécial de sel total ou, en d'autres termes, la concentration pour laquelle la constante de vitesse globale est égale à $(k_{o,extr.}/k_{o,T})/2$. La concentration $(\text{LiClO}_4)_{1/2}$ constitue pour l'effet spécial de sel une mesure plus fine que le rapport $k_{o,extr.}/k_{o,T}$, et plus $(\text{LiClO}_4)_{1/2}$ est petit, plus l'effet spécial est important.

Nous avons rassemblé dans le *tab. 5* les valeurs caractéristiques de l'effet spécial de sel pour les cinq substrats étudiés ainsi que ceux obtenus par *Winstein* lors de l'acétolyse du *trans*-brosylate d'anisyl-2-cyclopentyle [50]. Les valeurs du paramètre b sont comprises entre 20 et 26, elles sont du même ordre de grandeur que celles observées par *Winstein* sur des substrats secondaires [50]; il est à noter que dans le cas de substrats primaires la valeur de b est deux à trois fois plus faible [48].

En se fondant sur les valeurs $(\text{LiClO}_4)_{1/2}$ observées, on remarquera que l'effet spécial est le plus faible pour le substrat portant le groupement le plus électro-attracteur: $(\text{LiClO}_4)_{1/2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour $\text{Ar} = p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$. Il est du même ordre de grandeur pour les substrats portant les groupements $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ et *p*- ClC_6H_4 (respectivement 1,4 et

Tableau 5. Paramètres de l'effet spécial de sel lors de l'acétolyse de *cis*- et *trans*-sulfonylates d'aryl-2-cyclopentyle

	C ₆ H ₅ (<i>cis</i>) 65°	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ (<i>cis</i>) 65°	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ (<i>cis</i>) 50°	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ (<i>cis</i>) 65°	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ (<i>trans</i>) 50°	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ (brosylate; <i>trans</i>) 25°	50° ^{a)}
$k_{o \text{ extr.}}$ [min ⁻¹]	1,341 · 10 ⁻³	4,70 · 10 ⁻³	5,68 · 10 ⁻³	1,037 · 10 ⁻³	3,82 · 10 ⁻²	11,16 · 10 ⁻²	2,472
$k_{o \text{ extr.}}/k_{oT}$	1,139	1,105	1,066	1,250	1,40	2,1	1,9
$(k_{o \text{ extr.}} + k_{oT})/2$ [min ⁻¹]	1,259 · 10 ⁻³	4,477 · 10 ⁻³	5,503 · 10 ⁻³	0,9337 · 10 ⁻³	3,28 · 10 ⁻³		
(LiO ₄ Cl) _{1/2} [M ⁻¹]	1,4 · 10 ⁻³	1,3 · 10 ⁻³	1,8 · 10 ⁻³	3,0 · 10 ⁻³	1,7 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻³
$b^b)$	20,0	25,9	20,9	26,2	36,9	26,5	23,3

^{a)} Résultats obtenus par Winstein [50].

^{b)} $k_T = k_{o \text{ extr.}} (1 + b(\text{LiClO}_4))$.

1,3 · 10⁻³ M); ces valeurs ne peuvent être directement comparées à celles obtenues avec Ar = *p*-CH₃OC₆H₄ les mesures ayant été effectuées à des températures différentes et l'effet spécial diminuant quand la température augmente [48] [50].

L'existence d'un effet spécial de sel sur la vitesse, induit par le LiClO₄, est donc clairement démontrée lors de l'acétolyse des quatre substrats de configuration *cis* étudiés et du *trans*-tosylate de *p*-anisyl-2-cyclopentyle, par la forme des courbes $k_T = f(\text{LiClO}_4)$. Il semble que cet effet spécial de sel existe également (quoique beaucoup moins important) pour les autres substrats de configuration *trans* car les valeurs des rapports k_{LiClO_4}/k_o du tab. 3 sont beaucoup trop importantes (1,55 à 1,65) pour traduire un simple effet de force ionique. Nous aurions donc, dans tous les cas examinés, formation de paire d'ions séparés par le solvant i_c.

Une étude parallèle a été conduite, concernant l'influence du LiClO₄ sur les pourcentages de produits formés dans les trois solvants, car un effet spécial de sel peut se manifester sur les produits sans qu'il apparaisse sur les constantes de vitesse [27] [54]. Nous n'avons trouvé pour aucun des huit substrats étudiés d'effet spécial de sel sur les produits de solvolysse [30] [47].

3. Conclusion. – Les études cinétiques menées sur les tosylates d'aryl-2-cyclopentyle mettent en évidence que la première étape du processus de solvolysse est identique pour ces substrats, que leur configuration soit *cis* ou *trans*.

La valeur élevée des effets isotopiques cinétiques du D–C(1) ($k_H/k_{D(1)} \geq 1,15$) est en faveur d'un processus non-assisté d'ionisation monomoléculaire conduisant à des entités ioniques i_c qui sont dissociées par le solvant. L'influence faible ou nulle de l'addition de sel basique sur la vitesse de solvolysse permet également d'écarter toute attaque directe sur l'espèce covalente. Cette conclusion demeure valable même dans le cas de l'éthanolyse du *cis*-tosylate de *p*-nitrophényl-2-cyclopentyle où l'addition de sel basique (en excès de 25% par rapport au substrat de départ) entraîne une augmentation non-négligeable de la vitesse (20%), car il est montré que la concentration en AcONa n'a pas d'influence significative sur le pourcentage global des produits d'inversion [28].

L'existence d'un effet spécial de sel sur la vitesse d'acétolyse, induit par le LiClO₄, confirme que la paire d'ions de contact i_c issue de l'ionisation se dissocie en paire d'ions séparés par le solvant i_c. Cette conjonction des effets isotopiques cinétiques du D–C(1) et

de l'effet spécial de sel constitue à notre connaissance la première vérification expérimentale de l'hypothèse de *Shiner* [37] [41] [45] selon laquelle dans les réactions d'ionisation monomoléculaire, le rapport $k_H/k_{D(1)}$ augmente de 1,12 à 1,26 lorsque l'état de dissociation des intermédiaires ioniques croît.

Partie expérimentale

Généralités. La purification des intermédiaires de synthèse a été effectuée par LC ou HPLC, celle des différents tosylates d'aryl-2-cyclopentyle par double recristallisation dans l'éther de pétrole (40–65°). LC: silicagel *Merck* (art. 9385); phase mobile, éther de pétrole ou pentane, Et₂O. HPLC: *Waters 721*; colonne de silice *Prep-Pack 55-105 μ*; phase mobile, éther de pétrole, Et₂O; double détection réfractométrique et photométrique UV ($\lambda = 254$ nm). Potentiomètre automatique *Mettler DK 10* couplé à une burette *DV 10* et à un enregistreur *GA 13*.

cis- et trans-(p-Toluènesulfonates) d'aryl-2-cyclopentyle non-deutériés. Ils sont préparés d'après les méthodes générales décrites dans [1] [17–19] [55].

Détermination des constantes de vitesse de solvolysse k_T par titrimétrie. Utilisation de la méthode classique 'en ampoules scellées' [56], avec titrage potentiométrique [12] [19] [30] [47] [57] de la base neutralisée, au moyen d'un potentiomètre automatique. Pour les réactions de formolyse et d'acétolyse, la solution titrante est de l'HClO₄ ($5 \cdot 10^{-3}$ M) dans l'AcOH; l'électrode de référence, constituée par le système Hg/Hg₂Cl₂ dans une soln. acétique saturée en KCl, est couplée à une électrode de verre. Pour les réactions d'éthanolysse, une solution d'HClO₄ ($5 \cdot 10^{-3}$ M) dans l'EtOH est utilisée pour la titration; l'électrode de référence, Ag/AgCl est couplée à une électrode de verre.

Les déterminations de k_T sont effectuées en présence d'un excès de sel basique ((ROT_s)₀ = 10^{-2} M et (BONa)₀ = $1,25 \cdot 10^{-2}$ M conditions standard), en l'absence de sel ((ROT_s)₀ = 10^{-2} M) et en présence de LiClO₄ ((ROT_s)₀ = 10^{-2} M et (LiClO₄)₀ = $5 \cdot 10^{-2}$ M). Chaque dosage est effectué sur une prise d'essai de 2 ml. Dans le cas des formolyses et des acétolyses en présence d'un sel basique, le prélèvement est simplement dilué avec 10 ml d'AcOH. Lorsque ces réactions sont effectuées sans sel ou en présence de LiClO₄, on dose le TsOH après addition de 10 ml d'une soln. $2,5 \cdot 10^{-3}$ M, dans l'AcOH, d'HCOONa pour les formolyses et d'AcONa pour les acétolyses. Dans le cas des éthanolyses, dans les conditions standard, la prise d'essai est diluée à l'aide d'EtOH (10 ml), et on utilise une soln. $2,5 \cdot 10^{-3}$ M d'AcONa dans l'EtOH lorsque la réaction a lieu en l'absence de sel ou en présence de LiClO₄. L'addition de la soln. titrante est poursuivie jusqu'à l'obtention du point d'équivalence déterminé par le tracé automatique de la courbe dE/dV en fonction du volume V ajouté. La constante k_T est obtenue par la méthode des moindres carrés sur au moins 10 dosages effectués entre 20 et 80% de réaction; la précision est de l'ordre de 1%. Elle représente la constante de vitesse globale de la réaction.

Détermination de l'influence des sels basiques sur la vitesse de solvolysse. Les valeurs de rapports k_{BONa}/k_0 sont obtenues à partir des constantes de vitesse globale k_T déterminées simultanément en présence d'un excès de 25% en sel basique (k_{BONa}) et en l'absence de sel (k_0). Les résultats rassemblés dans les *tableaux 3 et 4* sont les moyennes d'au moins 3 rapports expérimentaux.

Détermination de l'influence du LiClO₄ sur la vitesse de solvolysse. Les valeurs des rapports k_{LiClO_4}/k_0 sont calculées à partir des constantes de vitesse globale: k_{LiClO_4} (solvolysse en présence de LiClO₄ à la concentration initiale de $5 \cdot 10^{-2}$ M) et k_0 . Les résultats rassemblés dans les *tab. 3 et 4* sont les moyennes de trois rapports expérimentaux. Dans le cas où les rapports k_{LiClO_4}/k_0 sont supérieurs à 2, nous avons mesuré la constante de vitesse pour (LiClO₄)₀ = $0,25 \cdot 10^{-2}$, $0,5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} , $2,5 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ M ce qui a permis de tracer les courbes $k_T = f(\text{LiClO}_4)$ et de déterminer les paramètres de l'effet spécial de sel: $k_{0 \text{ extr.}}$, $k_{0 \text{ extr.}}/k_{0T}$, $(k_{0 \text{ extr.}} + k_{0T})/2$, (LiClO₄)_{1/2} et *b*.

Détermination de l'effet isotopique cinétique du D-C(1). Les valeurs des rapports $k_H/k_{D(1)}$ ont été obtenues à partir des constantes de vitesse mesurées simultanément pour les *p*-toluènesulfonates 1-deutériés ($k_{D(1)}$) et non-deutériés (k_H). Etant donné la teneur en deutérium (> 98%) des substrats 1-deutériés, nous n'avons pas corrigé les valeurs expérimentales $k_{D(1)}$. Les résultats rassemblés dans les *tab. 1 et 2* sont les moyennes d'au moins 3 rapports expérimentaux déterminés dans les conditions standard.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3863.
- [2] A. Streitwieser, Jr., 'Solvolytic Displacement Reactions', McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962.
- [3] H. C. Brown, K. J. Morgan, F. J. Chloupek, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2137.
- [4] L. Ebersson, J. P. Petrovich, R. Baird, D. Dyckes, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3504.

- [5] L. Ebersson, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3506.
[6] G. A. Olah, C. U. Pittmann, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3510.
[7] C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4291.
[8] F. L. Schadt, T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7667.
[9] P. von R. Schleyer, C. J. Lancelot, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4297.
[10] J. M. Harris, F. L. Schadt, P. von R. Schleyer, C. J. Lancelot, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7508.
[11] T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7658.
[12] F. L. Schadt, C. J. Lancelot, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 228.
[13] J. Weiner, R. A. Snee, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 292.
[14] R. A. Snee, J. W. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6031.
[15] R. A. Snee, J. W. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 362.
[16] H. C. Brown, C. J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5765.
[17] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5043.
[18] C. J. Kim, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5051.
[19] R. Guyon, G. Ronco, P. Villa, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, 388.
[20] C. Reichardt, 'Effets de solvants en chimie organique', Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 15.
[21] S. Winstein, E. Grumwald, H. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2700.
[22] A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2770.
[23] F. L. Schadt, T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2335.
[24] G. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell, S. Alunni, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 502.
[25] R. W. Taft, J. L. M. Abboud, M. J. Kamlet, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2001.
[26] C. G. Swain, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2005.
[27] G. Launay, thèse de doctorat ès sciences, Amiens, 1984.
[28] G. Ronco, R. Guyon, P. Villa, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 658.
[29] G. Ronco, R. Guyon, P. Villa, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 674.
[30] G. Ronco, thèse de doctorat ès sciences, Amiens, 1984.
[31] L. Melander, 'Isotope Effect on Reaction Rates', The Ronald Press Company, New York, 1960.
[32] P. Laszlo, Z. Welvart, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2412.
[33] V. Belanic-Lipovac, S. Borcic, D. E. Sunko, *Croat. Chim. Acta* **1965**, *37*, 61.
[34] V. H. Saunders, S. Asperger, D. H. Edison, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2421.
[35] W. H. Saunders, R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3586.
[36] V. J. Shiner, J. G. Jewet, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 945.
[37] V. J. Shiner, 'Isotope Effects in Chemical Reactions', Ed. C. J. Collins, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1971.
[38] V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5285.
[39] A. Streitwieser, R. H. Jagow, R. C. Fahey, S. Susuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2326.
[40] J. M. Harris, R. F. Hall, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2551.
[41] V. J. Shiner, R. M. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2553.
[42] V. J. Shiner, J. J. Tai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 436.
[43] V. J. Shiner, R. C. Seib, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 862.
[44] T. Ando, H. Yamataka, H. Morisaki, J. Yamawaki, J. Kuramochi, H. Yukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 430.
[45] K. Humski, V. Sendjarevic, V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7722.
[46] C. K. Ingold, 'Structure and Mechanism in Organic Chemistry', 2^o edn., Cornell University Press, Londres, 1969.
[47] J. P. Petit, thèse d'Université, Amiens, 1987.
[48] A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2767.
[49] S. Winstein, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 169.
[50] A. H. Fainberg, G. C. Robinson, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2777.
[51] S. Winstein, A. H. Clippinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2784.
[52] S. Winstein, A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 459.
[53] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Heck, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 328.
[54] L. S. Miller, D. Zazzaron, J. J. Dannenberg, R. Metras, M. Gillard, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 641.
[55] C. H. De Puy, G. F. Morris, J. S. Smith, R. J. Smat, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2421.
[56] S. Winstein, C. Hanson, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 812.
[57] S. Winstein, H. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1120.