

## OXYDATION THALLIQUE DU PHENYLACETYLENE. CINETIQUE DE FORMATION ET DE DECOMPOSITION OXYDATIVE DU COMPOSE D'OXYTHALLATION, $C_6H_5C(OH)=CHTI^{2+}$

CLAIRE DESCHAMPS et MIKLOS ZADOR \*

*Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6210, Succ. A, Montréal, Québec (Canada)*

(Reçu le 20 mars 1981)

### Summary

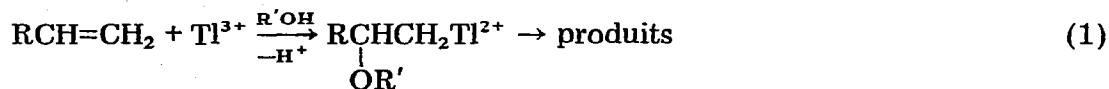
The kinetics of oxidation of phenylacetylene by thallium(III) has been studied in aqueous solution. The reaction proceeds by two consecutive steps: rapid formation of an intermediate oxythallation compound,  $C_6H_5C(OH)=CHTI^{2+}$ , followed by its much slower oxidative decomposition. The kinetics and mechanism of these reactions are discussed and compared to those observed in thallic ion oxidation of styrene.

### Résumé

La cinétique d'oxydation du phénylacétylène par thallium(III) a été étudiée en milieu aqueux. Deux étapes ont pu être mises en évidence, soient la formation rapide d'un intermédiaire d'oxythallation,  $C_6H_5C(OH)=CHTI^{2+}$ , et sa décomposition oxydative lente. La cinétique et le mécanisme de ces réactions sont discutés et comparés à ceux observés lors de l'oxydation thallique du styrène.

### Introduction

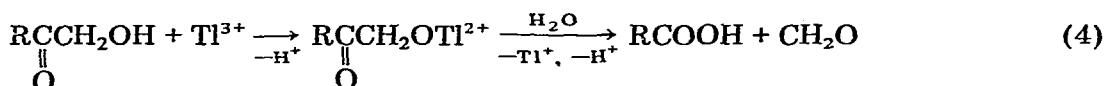
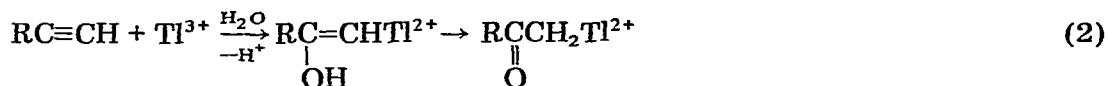
La cinétique et le mécanisme d'oxydation thallique d'oléfines ont été l'objet d'un grand nombre d'études [1–6]. La réaction procède via la formation d'un intermédiaire d'oxythallation (éq. 1).



L'intermédiaire formé peut être isolé dans certains cas [7] et sa cinétique de décomposition en produits finaux a pu être étudiée. Les études cinétiques ont montré que l'étape lente peut être la formation ou la décomposition de l'inter-

médiaire, dépendant des concentrations utilisées [4]. En présence de ligands tels  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OAc}^-$  la décomposition devient l'étape lente [5] et le composé d'oxythallation peut alors être isolé.

L'ion thallique oxyde également les alcynes. L'intérêt de ces réactions en synthèse a été clairement montré par les travaux de McKillop, Taylor et coll. [8]. Ils ont montré, qu'il n'y a pas de contribution significative de réarrangements oxydatifs en milieu organo-aqueux, contrairement à ce qui est observé dans le cas des oléfines. Ils ont proposé le mécanisme suivant dans le cas d'alcynes terminaux:



Ces réactions n'ont reçu que peu d'attention au point de vue cinétique. Le but du présent travail est l'élucidation de la cinétique des premières étapes de l'oxydation du phénylacétylène par le perchlorate thallique en solution aqueuse.

## Résultats et discussion

Dans les solvants organiques ou organo-aqueux utilisés en synthèse [8], tel le  $\text{CH}_3\text{OH}$  et le mélange  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ , des réactions parasites, dues à la réduction du thallium(III) par les solvants, ont été observées et qui rendent une étude quantitative impossible. Ceci est dû aux temps de réactions plus longs ou aux températures plus élevées que nécessite l'oxydation du phénylacétylène, comparée par exemple au cas du styrène.

Due à la solubilité faible du phénylacétylène dans l'eau les réactions ont été effectuées en dégénérescence par rapport au thallium(III) i.e.  $[\text{Ti}^{\text{III}}] \gg [\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}]$ . Dans ces conditions des variations d'absorbance importantes ont lieu dans le domaine de 260 à 320 nm.

L'évolution de l'absorbance, à longueur d'onde fixe, en fonction du temps lors d'une réaction type est présentée à la Fig. 1. On observe d'abord une augmentation rapide d'absorbance, suivie d'une diminution nettement plus lente, ce qui indique clairement qu'on est en présence d'une réaction comportant au moins deux étapes et faisant intervenir un intermédiaire.

La Fig. 2. illustre le spectre des réactifs, de l'intermédiaire, correspondant à  $t_{\text{max}}$  de la Fig. 1, et de l'état final. Le spectre UV de l'intermédiaire n'étant pas caractéristique, sa nature a été élucidée par des méthodes indirectes. La cinétique de la première étape a été étudiée en enregistrant la variation d'absorbance  $A_t$ , à longueur d'onde fixe en fonction du temps. Les graphiques de  $\ln(A_t - A_\infty)$  en fonction du temps ont donné des droites, ce qui implique une cinétique d'ordre un par rapport au phénylacétylène ( $A_t$  représente l'absorbance à

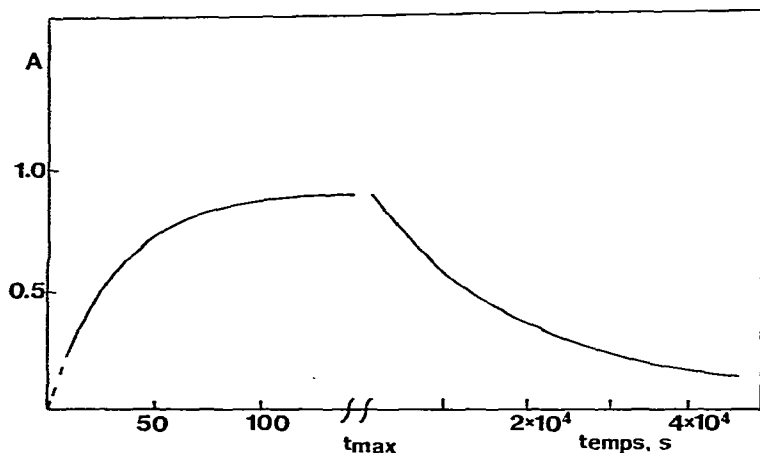


Fig. 1. Variation d'absorbance lors de l'oxydation du phénylacétylène. Solvant: eau;  $T$  25°C;  $\lambda = 300$  nm;  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}] = 5.0 \times 10^{-4}$  mol dm $^{-3}$ ;  $[\text{Tl}^{\text{III}}] = 1.55 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ ;  $[\text{HClO}_4] = 1.92$  mol dm $^{-3}$ .

la fin de la première étape, correspondant à  $t_{\text{max}}$  de la Fig. 1). Les constantes de vitesse expérimentales sont obtenues par régression linéaire et sont présentées au Tableau 1 à diverses concentrations en thallium(III). Comme l'indique la Fig. 3, la constante de vitesse expérimentale,  $k_{\text{exp}}$ , varie linéairement avec la

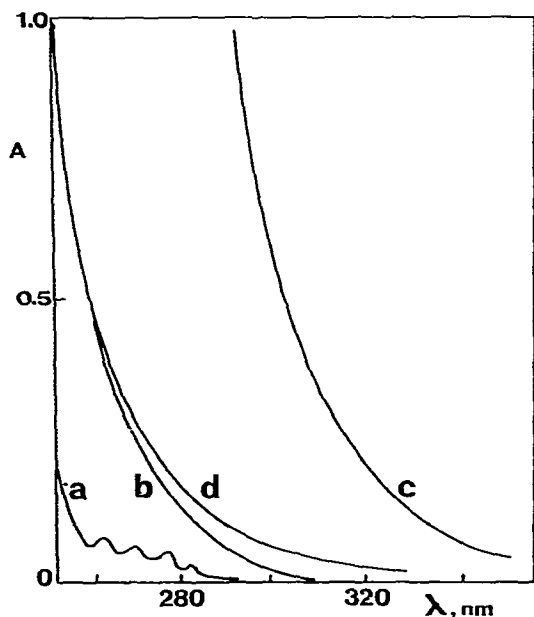


Fig. 2. Spectres d'absorption. Solvant: eau;  $T$  25°C;  $[\text{HClO}_4] = 1.92$  mol dm $^{-3}$  (a).  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}] = 5.0 \times 10^{-4}$  mol dm $^{-3}$  (b).  $[\text{Tl}(\text{ClO}_4)_3] = 4.36 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$  (c). intermédiaire ( $t = t_{\text{max}}$ ) (d). produits ( $t = 24$  h).

TABLEAU 1

CONSTANTES DE VITESSE EXPERIMENTALES A DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN THALLIUM(III)

Solvant: eau;  $T$  25°C;  $[\text{HClO}_4] = 1.92 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

$[\text{Tl}^{\text{III}}]$ ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$k_{\text{exp}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$8.7 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$
$1.75 \times 10^{-2}$	$7.3 \times 10^{-3}$
$2.62 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-2}$
$3.39 \times 10^{-2}$	$1.42 \times 10^{-2}$
$4.36 \times 10^{-2}$	$1.78 \times 10^{-2}$

concentration en  $\text{Tl}^{\text{III}}$ , ce qui conduit à l'équation de vitesse 5.

$$-d[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}]/dt = k_{\text{exp}}[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}] = k[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}][\text{Tl}^{\text{III}}] \quad (5)$$

où  $k_{\text{exp}} = k[\text{Tl}^{\text{III}}]$

Cette première étape est attribuée à la formation d'un intermédiaire d'oxythallation ce qui est en accord avec la cinétique observée et aussi avec les analyses effectuées à  $t = t_{\text{max}}$  (voir Partie expérimentale). Le mécanisme correspondant est donné dans les éq. 6 et 7.

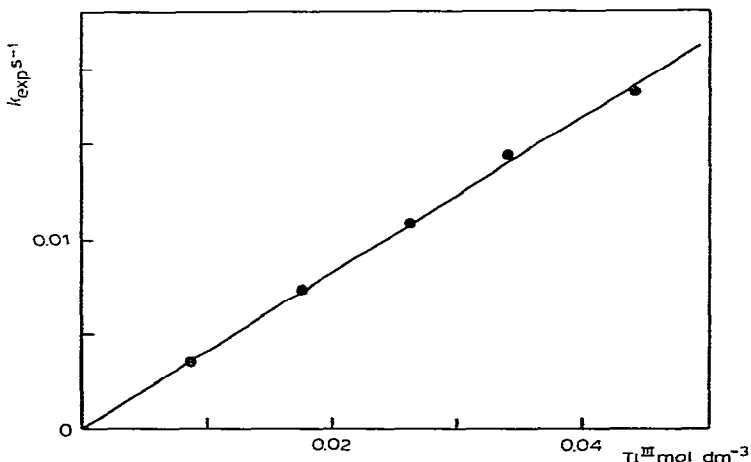
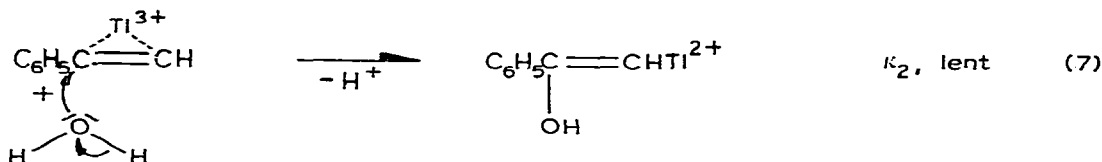
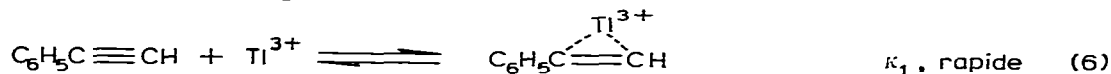
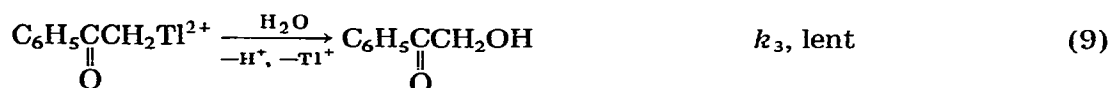


Fig. 3. Variation de la constante de vitesse avec la concentration en thallium(III). Solvant: eau;  $T$  25°C;  $[\text{HClO}_4] = 1.92 \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

La formation du complexe  $\pi$  (éq. 6) est suggérée par analogie avec l'oxythallation et l'oxymercuration des oléfines [1], et la linéarité de la Fig. 3 indique que cet équilibre est déplacé vers la gauche. L'étape lente correspond à l'attaque nucléophile du complexe par une molécule d'eau et à la formation du lien  $\sigma(\text{C}-\text{Tl})$  (éq. 7), ce qui implique la relation  $k = K_1 k_2 = 0.41 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

L'interpération des variations d'absorbance, à des temps suffisamment longs pour qu'il n'y ait plus d'interférence de la première étape, conduit également à une cinétique d'ordre un. La constante de vitesse de cette deuxième étape est indépendante de la concentration du thallium(III) en excès; elle a, dans les conditions expérimentales du Tableau 1, une valeur de  $(5 \pm 0.6) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Cette étape est attribuée à la décomposition oxydative de l'intermédiaire d'oxythallation. Il est à noter que cette réaction est, aux concentrations en thallium(III) utilisées, de plusieurs ordres de grandeur plus lente que la première, ce qui permet la tautomérisation de la forme énolique de l'intermédiaire en forme cétonique (éq. 8), qui est suivie par la décomposition oxydative proprement dite conduisant à l'hydroxyacétophénone (éq. 9).



Le mécanisme de ces deux premières étapes de l'oxydation thallique du phénylacétylène est similaire à l'oxydation du styrène, faisant intervenir un intermédiaire d'oxythallation. Il y a toutefois des différences notables entre les deux systèmes, tel qu'indiquent les constantes de vitesse de formation,  $k_f$ , et de décomposition oxydative,  $k_d$ , des intermédiaires, présentées au Tableau 2 dans des conditions expérimentales similaires.

Par rapport au cas du styrène, la formation du composé d'oxythallation est d'un facteur d'environ 25 plus lente dans le cas du phénylacétylène. Ceci est en accord avec la réactivité plus faible de celui-ci envers d'autres réactifs électrophiles, tel le  $\text{Br}_2$  [9].

Le changement de réactivité est de loin plus important, quand on considère la décomposition oxydative, qui est d'un facteur de près de  $10^4$  plus lente dans le cas du phénylacétylène. Il s'ensuit une variation importante de la vitesse relative des deux étapes ( $k_f/k_d$  du Tableau 2.).

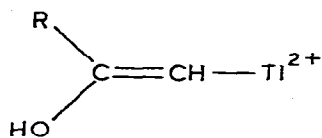
TABLEAU 2

CONSTANTES DE VITESSE DE FORMATION ET DE DECOMPOSITION DES INTERMÉDIAIRES D'OXYTHALLATION

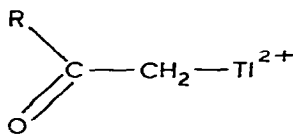
Réactif	$k_f$ ( $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ )	$k_d$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_f/k_d$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	10 <sup>a</sup>	0.31 <sup>b</sup>	28
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	0.41	$5.0 \times 10^{-5}$	8200

<sup>a</sup> Référence 3. <sup>b</sup> Référence 4.

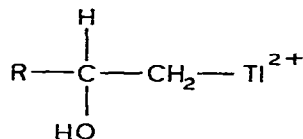
Cette désactivation peut s'expliquer par la structure même des intermédiaires d'oxythallation formés lors de l'oxydation des acétylènes et des oléfines. Ces composés d'oxythallation ont les structures suivantes:



(Ia)



(Ib)



(II)

Dans le cas des oléfines (intermédiaire II), il a été montré [10] qu'il y a participation du doublet électronique de l'oxygène assistant la rupture hétérolytique du lien C—Ti. Tant dans l'organothallique Ia que Ib, la géométrie imposée par les doubles liaisons défavorise l'interaction entre les doublets libres de l'oxygène de l'hydroxy ou du carbonyle et le carbone du lien C—Ti.

La décomposition d'intermédiaire ne peut pas se faire par le mécanisme que l'on retrouve dans le cas du styrène, elle se fait probablement par un mécanisme  $S_N2$  tel que proposé par McKillop, Taylor et coll. [8], ce qui explique la réduction de vitesse importante, responsable de la vitesse globale d'oxydation thallique relativement faible du phénylacétylène.

## Partie expérimentale

### Réactifs

Les solutions de perchlorate thallique ont été obtenues par dissolution du  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (B.D.H.) dans l'acide perchlorique. Le titre des solutions a été déterminé par iodométrie. Les solutions de phénylacétylène (Matheson, Coleman et Bell) sont fraîchement préparées dans l'eau distillée afin d'éviter l'hydratation, qui est d'ailleurs négligeable dans les conditions expérimentales utilisées.

### Analyses

L'extraction rapide du mélange réactionnel par du  $\text{CCl}_4$  à  $t_{\text{max}}$  conduit, après évaporation partielle, à un résidu dont le spectre IR ne comporte plus les bandes caractéristiques de la liaison triple terminale à 2100 et à 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci indique que le phénylacétylène est consommé à ce moment. La même expérience, effectuée en l'absence du thallium(III), n'entraîne aucune variation du spectre UV pendant plusieurs heures et les extraits obtenus comportent les bandes caractéristiques à 2100 et 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

Le contenu en thallium(III) du mélange réactionnel n'est pas changé entre  $t = 0$  et  $t = t_{\text{max}}$ , tel que l'indique l'analyse iodométrique. Toutefois la méthode iodométrique conduit à la détermination de la somme du thallium(III) libre et du thallium(III) contenu dans l'intermédiaire d'oxythallation; ces derniers se décomposent sous l'action d'ions iodures en conduisant à  $\text{I}_2$  et à TII.

Après 24 h (environ 6 temps de demi-réaction de la deuxième étape) on obtient un mélange, contenant deux produits principaux, séparés par extraction d'abord en milieu basique puis en milieu acide par du  $\text{CCl}_4$ . L'extrait du milieu basique, concentré par évaporation partielle du solvant, contient comme produit prépondérant l'hydroxy-2 acétophénone (IR: bande large de l'hydroxy entre 3400—

2600  $\text{cm}^{-1}$ , carbonyle à 1680  $\text{cm}^{-1}$ ). L'extrait du milieu acide contient l'acide benzoïque (IR et RMN identiques à celui d'un échantillon authentique). Ceci implique, qu'à cause des grands excès du thallium(III) utilisés, la réaction consécutive (éq. 4) a débutée, en accord avec les données de la littérature [8].

#### *Méthode cinétique*

Les réactions sont suivies par spectrophotométrie (Perkin—Elmer 552) soit en enregistrant l'absorbance à intervalles de temps réguliers entre 280 à 320 nm, soit à longueur d'onde constante. La température de la cellule réactionnelle est maintenue constante à  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

#### Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada pour l'octroi grâce auquel ce travail a pu être réalisé.

#### Bibliographie

- 1 P.M. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 990.
- 2 P.M. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4423.
- 3 L. Nadon, M. Tardat, M. Zador et S. Fliszar, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 2366.
- 4 L. Nadon et M. Zador, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2667.
- 5 L. Nadon et M. Zador, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 3590.
- 6 C. Beaudry et M. Zador, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 265.
- 7 H.J. Kabbe, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 656 (1962) 204.
- 8 A. McKillop, O.H. Oldenzel, B.P. Swann, E.C. Taylor et R.L. Robey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1296.
- 9 R. Bolton in C.H. Bamford et C.F.H. Tipper (Réd.) Elsevier, Amsterdam, 1973. *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 9, p. 66.
- 10 C. Freppel, R. Favier, J.C. Richer et M. Zador, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2586.