

SUR LE MECANISME DE DECOMPOSITION DES ORGANOTHALLIQUES, (CH₃)₂C(OX)—CH₂Tl(OAc)₂, EN MILIEU AQUEUX

CHARLES BEAUDRY et MIKLOS ZADOR*

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

(Reçu le 13 juin 1975)

Summary

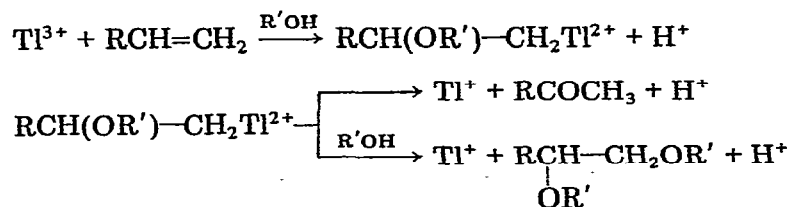
The decomposition of the organothallium compounds (CH₃)₂C(OX)—CH₂Tl(OAc)₂ (X = H, CH₃ and C₂H₅) in aqueous solution has been studied. The nature of the major product of decomposition indicates that migration of the OX group takes place during cleavage of the C—Tl bond. The influence of acidity on the rate of decomposition shows that in acidic media R(OX)—Tl²⁺ is the principal reactive species.

Résumé

La décomposition des composés organothalliques, (CH₃)₂C(OX)—CH₂Tl(OAc)₂ avec X = H, CH₃ et C₂H₅, a été étudiée en milieu aqueux. La nature des produits majeurs indique qu'il y a migration du groupe OX lors de la rupture du lien C—Tl. L'influence de l'acidité sur la vitesse de décomposition montre que l'espèce réactive principale en milieu acide est R(OX)—Tl²⁺.

Introduction

L'oxydation thallique d'oléfines est une méthode de synthèse intéressante, conduisant à des glycols et leurs dérivés ainsi qu'à des produits carbonylés [1]. Il est bien établi qu'un intermédiaire organothallique se forme dans ces réactions, dont la décomposition ultérieure conduit aux produits finals [2-5]:

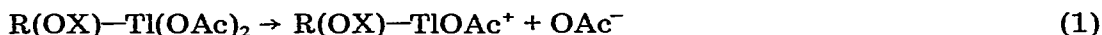


Le présent travail est consacré à l'étude cinétique et mécanistique de la décomposition d'organothalliques du type $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OX})-\text{CH}_2\text{Tl}(\text{OAc})_2$ dans l'eau, avec $\text{X} = \text{H}$, CH_3 et C_2H_5 , dont les derniers ($\text{X} = \text{CH}_3$ et C_2H_5) ont été synthétisés par une méthode mise au point dans notre laboratoire.

Résultats et discussion

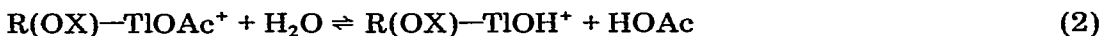
La décomposition des organothalliques a été étudiée en milieu aqueux. Un des problèmes que l'on rencontre concerne la nature des espèces en solution. Bien que l'on rencontre dans diverses publications le thallium portant deux ligands (tel, $\text{R}-\text{TlY}_2$), en solution les espèces peuvent être différentes. Dans le cas de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2\text{Tl}(\text{OAc})_2$ dans le méthanol-eau (25/75 v/v), il a été démontré par Nadon et Zador qu'en solution il y avait départ des deux groupes acétates [6].

Nous avons effectué une étude conductimétrique qui a révélé que les trois organothalliques se comportaient en solution aqueuse comme des électrolytes forts de type 1/1 dans le domaine de concentration étudié (1×10^{-3} à 4×10^{-3} M). Il y a donc dissociation d'après l'équation 1.



On observe une augmentation très lente de conductivité en fonction du temps, ce qui est due à la décomposition en produits d'oxydation conduisant au Tl^+ .

Le pH des solutions est de 4.7 à 4.8, ce qui correspond à la présence d'acide acétique dans le milieu, formant un tampon avec les ions acétate. L'acide acétique est produit dans l'équation 2.



Le comportement des systèmes est donc analogue à celui observé pour $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2\text{Tl}(\text{OAc})_2$ [6]. A titre d'exemple la conductivité équivalente obtenue dans ce dernier cas ($\Lambda_0 = 114 \text{ mho } \text{eq}^{-1}$ à 45°C) cadre bien avec notre valeur ($\Lambda_0 \approx 75 \text{ mho } \text{eq}^{-1}$ à 25°C) si l'on tient compte de la différence de température. Il est donc raisonnable d'admettre que $\text{R}(\text{OX})-\text{TlOH}^+$ soit l'espèce dominante dans les solutions.

Cinétique de décomposition

L'oxydation thallique des oléfines dans l'eau s'effectue en milieu acide, dû à la précipitation de $\text{Tl}(\text{OH})_3$ à des $\text{pH} \geq 2$. Pour nous rapprocher de ces conditions, nous avons étudié la cinétique de décomposition en présence d'acide fort. A cause des vitesses élevées on a utilisé un appareil à flux stoppé Durrum-Gibson. Une des seringues de l'appareil contenait l'organothallique et l'autre l'acide perchlorique de la concentration voulue. La force ionique des solutions a été maintenue constante (0.5 M) en utilisant le perchlorate de lithium.

La réaction de décomposition entraîne une diminution de densité optique aux longueurs d'onde de 244 à 253 nm. Les constantes de vitesse ont été déterminées à partir de ces données par des méthodes habituelles.

TABLEAU 1

CONSTANTES DE VITESSE DE DÉCOMPOSITION A DIFFÉRENTES ACIDITÉS ^a

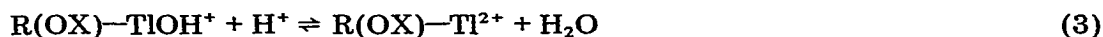
Solvant: eau, T 25°C, force ionique 0.5 M.

[H ⁺] (M)	R(OH)—Ti(OAc) ₂		R(OCH ₃)—Ti(OAc) ₂		R(OC ₂ H ₅)—Ti(OAc) ₂	
	k _{exp} (sec ⁻¹)	k _{calc} (sec ⁻¹)	10 ² k _{exp} (sec ⁻¹)	k _{calc} (sec ⁻¹)	10 ² k _{exp} (sec ⁻¹)	10 ² k _{calc} (sec ⁻¹)
0.0100	0.047	0.046	0.47	0.480	1.72	1.77
0.0111	0.051	0.051	0.55	0.518	1.97	1.92
0.0125	0.058	0.057	0.58	0.564	2.13	2.09
0.0143	0.063	0.065	0.61	0.618	2.19	2.30
0.0166	0.074	0.075	0.68	0.681	2.70	2.56
0.0200	0.093	0.089	0.70	0.762	2.86	2.88
0.0250	0.10	0.110	0.85	0.864	3.31	3.29
0.0333	—	—	0.98	0.992	3.65	3.84
0.0500	0.21	0.196	1.2	1.18	4.75	4.62
0.1000	0.42	0.35	1.5	1.44	5.86	5.78

^a Valeurs moyennes de quatre expériences.

Dans tous les cas on obtient une décomposition d'ordre un, et les constantes de vitesse obtenues (Tableau 1) sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures à celles obtenues sans acide ajouté ($k \approx 1 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ à pH 4.8).

Les constantes de vitesse sont présentées au Tableau 1; comme on peut le constater elles augmentent avec l'acidité et, à plus haute acidité, tendent vers un palier*. Cet effet est attribuable à l'équilibre de l'équation 3.



$$K = \frac{[\text{R(OX)—Ti}^{2+}]}{[\text{R(OX)—TiOH}^+][\text{H}^+]}$$

En admettant que seul R(OX)—Ti²⁺ est réactif, ce qui est raisonnable compte tenu de la valeur très faible de la constante sans acide ajouté, ($k \approx 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ à pH 4.8), on obtient l'expression suivante pour la vitesse de réaction.

$$\frac{d[\text{produits}]}{dt} = k[\text{R(OX)—Ti}^{2+}] = \frac{kK[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} [\text{R(OX)—Ti}]_{\text{total}} \quad (4)$$

L'équation 4 conduit à la relation suivante:

$$k_{\text{exp}} = \frac{kK[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} \quad (5)$$

* On n'a pu étudier l'influence de haute concentrations d'acide; en effet, une petite fraction d'acide parvient, malgré les précautions, dans la seringue de l'appareil à flux stoppé contenant l'organothalique, augmente la vitesse de sa décomposition de façon à rendre une étude quantitative impossible aux acidités >0.1 M.

TABLEAU 2

PARAMETRES CINETIQUES POUR LA DECOMPOSITION DES ORGANOTHALLIQUES

Solvant: eau; T 25°C; force ionique 0.5 M .

$R(OX)Tl(OAc)_2$	k (sec^{-1})	K (M^{-1})
X = OH	1.2 ± 0.1	3.9 ± 0.4
X = OMe	$(1.85 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	35 ± 3
X = OEt	$(7.7 \pm 0.8) \times 10^{-2}$	30 ± 3

Les paramètres k et K ont été déterminés par voie graphique en portant $1/k_{exp}$ en fonction de $1/[H^+]$ et sont résumés au Tableau 2. L'illustration de la relation linéaire obtenue est donnée par la Fig. 1. L'accord entre résultats expérimentaux et calculés à l'aide de l'équation 5 est satisfaisant comme l'indique le Tableau 1.

Il est à souligner que la concentration en H^+ dans les équations 4 et 5 est celle à l'équilibre, obtenue en soustrayant de la concentration de $HClO_4$ ajouté celle de l'ion acétate, formée dans l'étape 1, et qui correspond donc à la concentration initiale des organothalliques.

La plus grande réactivité de $R(OX)-CH_2Tl^{2+}$, par rapport à $R(OX)-CH_2-TlOH^+$, est attribuable à sa plus grande charge, qui le rend plus électrophile, ce qui facilite la rupture hétérolytique de la liaison C-Tl. Ces résultats cadrent bien avec ceux obtenus pour le $C_6H_5-CH(OCH_3)-CH_2Tl(OAc)_2$ [6].

La valeur de la constante de vitesse expérimentale, obtenue pour $(CH_3)_2C(OX)-CH_2Tl(OAc)_2$ en milieu 0.1 M en $HClO_4$ est supérieure à celle obtenue par Byrd et Halpern [5]; cet effet est attribuable à la différence de force ionique entre les deux systèmes.

La comparaison des constantes obtenues pour les trois organothalliques (Tableau 2) indique que le groupe OX, qui en effet provient du solvant dans lequel l'organothallique s'est formé, influence, et l'affinité du thallium pour l'ion hydroxyle, et la vitesse de décomposition.

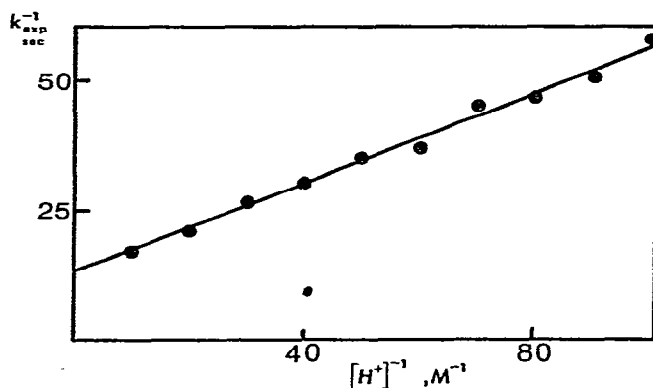


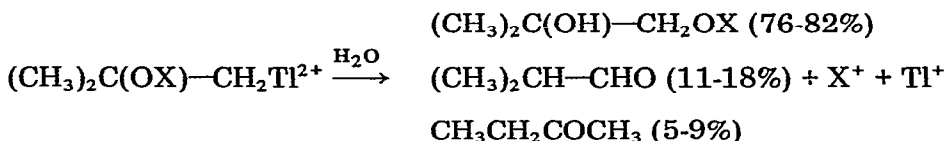
Fig. 1. Détermination des paramètres k et K pour $(CH_3)_2C(OCH_3)-CH_2Tl(OAc)_2$. Solvant: eau; T 25°C; force ionique 0.5 M .

La constante K , qui est l'inverse de la constante d'hydrolyse, ne semble pas varier entre OMe et OEt ($35 M^{-1}$ et $30 M^{-1}$); elle diminue de manière significative pour OH ($3.9 M^{-1}$).

La constante de vitesse de décomposition de $R(OX)-Ti^{2+}$ varie de façon marquée dans le sens: $OH > OC_2H_5 > OCH_3$. Comme l'effet polaire de Taft du groupe OH ($\sigma^* 0.555$) est légèrement supérieur à celui de OCH_3 ($\sigma^* 0.520$), la réaction semble être favorisée par un substituant électroattracteur. De plus, tout comme la formation de l'organothallique [7,8] la sensibilité de la réaction aux effets électroniques semble être très grande.

Nature des produits

Les organothalliques se décomposent pour donner trois produits de réaction:

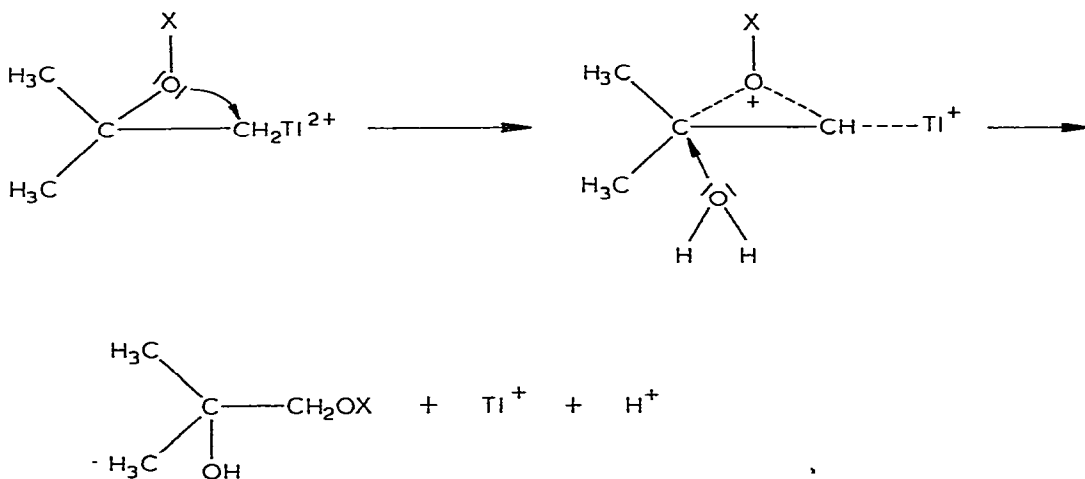


Dans le cas de l'organothallique hydroxylé ($X = H$) le produit majeur est le glycol en accord avec les études précédentes [2-4].

A cause de la nature symétrique de ce produit, on ne peut pas tirer d'informations précises quant au mécanisme intime de sa formation.

Toutefois, quand $X = CH_3$ ou C_2H_5 , deux alkoxyalcools différents peuvent se former. Contrairement à ce que l'on attendait, il n'y a pas d'alcool primaire formé; la formation de l'alcool tertiaire s'explique par le Schéma 1. Ce schéma

SCHEMA 1.



fait intervenir, non seulement la participation de OX, tel que suggéré auparavant [9], mais également sa migration, lors du départ du Ti^+ avec l'attaque de l'eau sur le carbone tertiaire. Ce mécanisme concerté permet d'expliquer la spécificité de l'addition, conduisant uniquement aux alkoxy-1 méthyl-2 propanol-2.

par le carbone lié au Tl^{2+} , ce qui favorise la migration du groupe OX. La formation du butanone-2 s'explique bien également, elle correspond à la migration d'un groupe méthyle au lieu du groupe OX. Finalement, l'isobutyraldéhyde se forme par la voie habituelle, soit la migration d'un hydrogène du groupe CH_2 lors de l'attaque de OX sur le lien C—Tl.

Il est à noter que la distribution des produits ne varie pas de manière significative avec la nature du groupe OX, ce qui est en accord avec l'hypothèse de Henry [10], qui a suggéré que le Tl^+ , en tant que "leaving group" exerce une influence marquée sur le déroulement de cette réaction. Les différences observées, en comparant les produits d'oxydation obtenus dans divers solvants, seraient donc principalement dues à la nature du nucléophile attaquant l'organothallique.

Partie expérimentale

Réactifs et produits

Les composés organothalliques ont été préparés en faisant barbotter l'isobutène à travers une solution contenant 1 g de $Tl(OAc)_3$ dans 10 ml de solvant approprié, pendant une dizaine de minutes. L'organothallique $(CH_3)_2C(OH)-CH_2Tl(OAc)_2$ (I) a été préparé en utilisant un mélange de tétrahydrofurane (80% v/v), d'eau (10% v/v) et d'acide acétique (10% v/v), tel que décrit par Kruse et Bednarski [4]. Le produit est isolé en évaporant la solution sous vide. Le solide blanc obtenu est très sensible à l'humidité et doit être conservé sous dessiccateur. Lors des tentatives de récrystallisation dans divers solvants, on a observé une décomposition; le produit a donc été utilisé comme tel.

Les dérivés alkoxy, $(CH_3)_2C(OCH_3)-CH_2Tl(OAc)_2$ (II) et $(CH_3)_2C(OC_2H_5)-CH_2Tl(OAc)_2$ (III) ont été préparés par la méthode précédente en utilisant comme solvants le méthanol et l'éthanol respectivement. Des produits purs avec de bons rendements ont pu être obtenus uniquement si on utilisait des alcools rigoureusement déshydratés, par une méthode chimique décrite dans la littérature [11]. Ces produits ont pu être récrystallisés dans un mélange d'éther de pétrole (30-60°) et de méthanol. Les organothalliques ont été caractérisés par leur spectre RMN et en déterminant leur contenu en thallium. Les spectres RMN obtenus dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutéré, ont donné les résultats suivants: (I) CH_2 : δ 2.7 ppm; CH_3 δ 1.2 ppm; $J(Tl-CH_3)$ 100 Hz; $J(Tl^{203}-CH_2)$ 864 Hz; $J(^{205}Tl-CH_2)$ 871 Hz. (II) même que (I), sauf $J(Tl-CH_3)$ 98 Hz; OCH_3 δ 3.1 ppm. (III) même que (I), sauf $J(Tl-CH_3)$ 101 Hz; CH_3 (éthoxy) δ 1 ppm, CH_2 (éthoxy) δ 3.3 ppm.

Les valeurs obtenues pour I sont en accord avec celles obtenues par Kruse et Bednarski [4], comme c'est le cas également pour le spectre IR.

Le contenu en thallium a été déterminé par iodométrie comme thallium(III). On a obtenu au moins 98% de la valeur calculée.

Les produits ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse en utilisant des colonnes Porapak, 100-120 mesh de 1.20 m de longueur à 155° C sur un appareil Pye Unicam 104, à détecteur à ionisation de flamme.

La décomposition de I conduit à 76% d'isobutèneglycol, 15% d'isobutyraldéhyde et de 9% de butanone-2. Ce dernier produit n'était observé qu'en très faible quantité par les auteurs précédents [10], mais leurs résultats ont été obtenus dans les conditions expérimentales légèrement différentes.

7% de butanone-2 et 11% d'isobutyraldéhyde, méthoxy-1-méthyl-2-propanol-2, méthyl-2-propanol-2, 5% de butanone-2 et 18% d'isobutyraldéhyde. Les alkoxy-1-propanol-2 de référence ont été préparés par la méthode de Sekiguchi et al. [12].

Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil National de Recherches du Canada pour l'octroi grâce auquel ce travail a pu être réalisé.

Bibliographie

- 1 A. McKillop et E.C. Taylor, *Chem. Brit.*, 9 (1973) 4.
- 2 P.M. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 990.
- 3 H.J. Kabbe, *Ann. Chem.*, 656 (1962) 204.
- 4 W. Kruse et T.M. Bednarski, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1154.
- 5 J.E. Byrd et J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2586.
- 6 L. Nadon et M. Zador, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2677.
- 7 R.J. Ouellette, G. Kordosky, C. Levin et S. Williams, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 4104.
- 8 L. Nadon, M. Tardat, M. Zador et S. Fliszar, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 2366.
- 9 C. Freppel, R. Favier, J.-C. Richer et M. Zador, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2586.
- 10 P.M. Henry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4423.
- 11 A. Vogel, *A Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longmans, Green and Co., London, 3me éd., 1956, p. 129.
- 12 S. Sekiguchi, H. Inoue, M. Hayashi et K. Matsui, *Yogyo Kagaku Zasshi*, 71 (1968) 1943.