

MECANISME DE LA DECETOLISATION

J. E. Dubois et H. Viellard

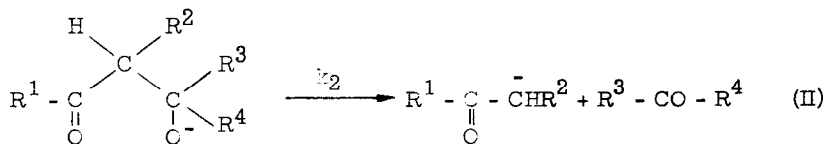
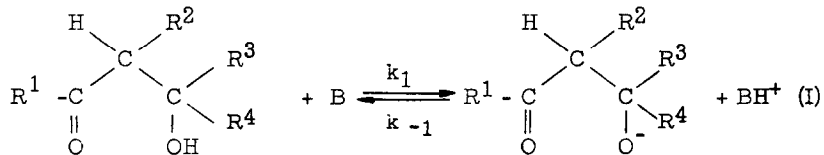
Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Organique Physique
 1 rue Guy de la Brosse, Paris 5e

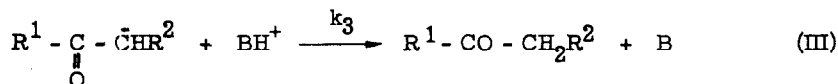
(Received 19 May 1964)

Le problème de la décétolisation a fait l'objet de nombreux travaux tous basés sur le modèle le plus simple du diacétone-alcool. La cinétique formelle de la catalyse acide-base a été élucidée sans que la nature des complexes de transition soit particulièrement discutée. Le mécanisme de cette réaction pouvant comporter une ou deux étapes, une étude plus large sur des cétols de formules très différentes (1) a mis en évidence l'importance de la structure sur la cinétique globale.

Dans cette note, des arguments sont apportés en faveur d'un mécanisme en deux étapes et un traitement mathématique des influences structurales sur les étapes d'ionisation et de coupure permet de tenir compte de leur importance relative.

Classiquement, les étapes de la réaction sont les suivantes (2) (3) :





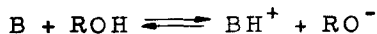
$$\text{on définit } K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \text{constante d'ionisation}$$

$$k_2 = \text{constante de coupure}$$

Bien que la seconde étape soit la plus lente, la constante d'ionisation intervient dans l'expression de la vitesse. En effet le principe de l'état quasi-stationnaire entraîne :

$$\begin{aligned} V &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{(\text{cétol}) (\text{B})}{(\text{BH}^+)} \\ &= K_1 k_2 (\text{cétol}) (\text{RO}^-) \frac{1}{K_B} \end{aligned} \quad (\text{IV})$$

K_B étant la constante d'ionisation de la base :



or, d'après les résultats expérimentaux :

$$V = k_{\text{exp}} (\text{cétol}) (\text{RO}^-) \quad (\text{V})$$

L'identification des relations (IV) et (V) conduit à :

$$k_{\text{exp}} = \frac{K_1 k_2}{K_B} \quad (\text{VI})$$

Une connaissance totale du système nécessiterait la détermination séparée de la constante d'ionisation K_1 et de la constante de coupure k_2 . Sans calculer les valeurs réelles de ces constantes, des hypothèses sur l'influence des substituants sur les deux premières étapes nous permettront d'atteindre la grandeur des variations de la constante globale en fonction de la structure.

L'utilisation de la relation d'INGOLD-TAFT (4) apporte des arguments quantitatifs à la discussion du mécanisme, elle s'exprime sous

la forme :

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho^* \Sigma \sigma^* + h (n - n_0) + S \quad (\text{VII})$$

Le paramètre σ^* est la constante polaire du substituant.

Le facteur $(n - n_0)$ est la différence entre le nombre effectif et le nombre maximum des atomes d'hydrogène situés en α du centre de la réaction.

Le terme S rend compte des effets stériques.

En général, cette équation est appliquée directement aux constantes de vitesse expérimentales. Pour tenir compte du mécanisme, nous l'avons écrite successivement pour la constante d'ionisation K_1 et pour la constante de coupure k_2 , reliées à la constante globale par l'égalité (VI) mise sous la forme logarithmique :

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right)_{\text{exp}} = \log \left(\frac{K}{k_0} \right)_1 + \log \left(\frac{k}{k_0} \right)_2 \quad (\text{VIa})$$

L'indice 0 se rapportant aux constantes relatives au diacétone-alcool choisi comme référence structurale.

Dans un schéma simplifié, nous admettons les hypothèses suivantes au sujet des effets inducteurs qui se manifestent dans des cétois du type $R^1 - CO - CHR^2 - C(OH)(R^3)(R^4)$:

1) Influence de la structure sur la constante d'ionisation

On peut valablement supposer que la constante d'ionisation K_1 augmente si les groupes $CHR^2 - CO - R^1$, R^3 et R^4 ont un effet inducteur positif croissant.

Pour les cétois étudiés ici, les substituants R^2 et R^3 n'étant pas modifiés, les effets inducteurs sur l'équilibre (I) peuvent donc être exprimés de la manière suivante :

$$\log \left(\frac{K}{K_0} \right)_{i,1} = \rho_1^* [\sigma_{CHR^2COR^1}^* + \sigma_{R^4}^*] \quad (\text{VIII})$$

2) Influence de la structure sur la constante de coupure

Les groupes CO-R¹ et R⁴ diminuent la constante de coupure k₂ s'ils ont un effet inducteur plus négatif car ils stabilisent la liaison C - C.

Par suite

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right)_{1,2} = \rho^*_2 [\sigma^*_{COR1} + \sigma^*_{R^4}] \quad (\text{VIIIa})$$

3) Rôle du carbonyle

Par ailleurs, il semble vraisemblable que le carbonyle puisse agir comme " un relais d'électrons " et que son influence se traduise par l'introduction d'un facteur b multiplicatif de l'effet du substituant R¹ :

$$\sigma^*_{COR1} = b \sigma^*_{R^1}$$

Calcul des paramètres

La relation (VII) appliquée à la décomposition en milieu basique de cétols du type : R¹ CO CH₂ C(OH) (Me) (R⁴) s'écrira :

$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right)_{\text{exp}} = \rho^*_1 [b(0,36 + a) \sigma^*_{R^1} + (1+a)\sigma^*_{R^4}] + (n-8)h + S \quad (\text{IX})$$

$$\text{avec} \quad \sigma^*_{CH_2COR1} = 0,36 \sigma^*_{COR1} \quad (4)$$

$$\text{et} \quad \rho^*_2 = a \rho^*_1,$$

les effets inducteurs (VIII) et (VIIIa) étant composés d'après (VIa).

Le tableau I rassemble les résultats obtenus pour 8 cétols.

Pour les cétols 2, 3, 4 et 5 dont les vitesses de décomposition sont très voisines, les groupes R¹ et R⁴ sont identiques et la relation (IX) peut s'écrire :

$$\log \frac{k}{k_0} - (n-8)h = \rho^*_1 [1 + 0,36 b + a(1+b)] \sigma^*_{R^1} + S = \text{constante} \quad (\text{X})$$

Cette égalité n'est compatible avec une variation indépendante de S et de σ^* que si les termes du second membre sont tous deux nuls.

Nous admettrons donc que les groupes alcoyles normaux R¹ et

TABLEAU I

Constantes de vitesse de décétolisation en milieu basique.

N°	R ¹	R ⁴	Δn	Σσ*	k	log k _{exp}	log k _{calc.}
1	Me	Me	0	0	0,834	-0,079	-0,079(Réf)
2	Et	Et	-1	0	0,428	-0,369	-0,369
3	nPr	nPr	-1	0	0,414	-0,383	0,369
4	nBu	nBu	-1	0	0,438	-0,359	0,369
5	nPen	nPen	-1	0	0,426	-0,371	-0,369
6	tBu	Me	0	+0,300	0,0165	-1,783	-1,789
7	tBu	Et	-1	0,200	0,0235	-1,628	-1,629
8	tBu	nPr	-1	0,185	0,0274	-1,563	-1,561

la constante k , mesurée à 25°C, est exprimée en l mole⁻¹ mn⁻¹ ;

le solvant est l'éthanol et la base l'éthylate de sodium ;

la réaction est suivie par dilatométrie.

R⁴ ont un effet stérique négligeable.

Après avoir déterminé la valeur du paramètre a en fonction de b , l'équation (IX) devient finalement :

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho^* [-\sigma_{R^1}^* + \sigma_{R^4}^*] + (n-8)h + S \quad (\text{IXa})$$

$$\text{avec } \rho^* = \frac{0,64 b}{1+b} \rho^*_1$$

Les valeurs expérimentales permettent de calculer $\rho^* = -4,5$

$$h = 0,290$$

et $S = -0,360$ pour le groupe tertio-butyle et zéro pour les autres substituants alcoyles considérés.

L'écart moyen entre $\log k_{\text{exp}}$ et $\log k_{\text{calc}}$ est égal à 0,005 unité logarithmique .

CONCLUSION

Malgré de nombreuses contributions effectuées au titre de la catalyse acide-base, le mécanisme de la décétolisation généralement admis n'avait reçu que peu de preuves expérimentales. A partir de l'examen de l'influence des substituants sur la réactivité des intermédiaires des deux premières étapes, le présent traitement permet d'avoir une vue d'ensemble sur les effets de structure. Le schéma adopté ici est compatible avec la théorie électrostatique des réactions basée sur un modèle physique simple, que J. E. DUBOIS et J. BARTHEL (5) avaient pu vérifier par une étude des effets de solvant et de sel en considérant l'ionisation du cétoI comme une réaction ion-dipôle.

L'accord entre les valeurs expérimentales obtenues avec des cétoIs du type $R^1 - CO - CH_2 C(OH)(CH_3)(R^4)$ et les valeurs calculées à partir de la relation :

$$\log \frac{k}{k_0} = -4,5 (-\sigma_{R^1}^* + \sigma_{R^4}^*) + 0,290 (n-8) + S$$

semble prouver le bien-fondé des hypothèses que nous avons avancées pour déterminer l'influence de la structure sur la vitesse de la décétolisation.

La validité de l'expression proposée sera étendue dans une autre publication à l'aide des vitesses de décomposition de cétoIs dont les caractères stériques sont différents.

R E F E R E N C E S

1. M.R.F. ASHWORTH et J.E. DUBOIS, Bull. Soc. Chim. Fr. 147 (1955)
2. L.P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, p. 344, Mc Graw Hill, New York (1940)
3. A.A. FROST et R.G. PEARSON, Kinetics and mechanisms, p. 283 ; John Wiley, New York (1958)
4. R.W. TAFT, Jr., dans Steric Effects in Organic Chemistry, edited by M.S. Newman, p. 556, John Wiley, New York (1956)
5. J. BARTHEL et J.E. DUBOIS, Z. Phys. Chem. 23, 37 (1960)
32, 296 (1962)
C.R. Acad.Sc. 245, 1531 (1957)
248, 1649 (1959)