

COMPARAISON DE SOLVANTS PROTIQUES ET DIPOLAIRES APROTIQUES

J.-J. Delpuech

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure,

24, rue Lhomond, Paris 5^e.

(Received 3 May 1965)

Des travaux aujourd'hui classiques (1) ont établi que la vitesse des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire est considérablement augmentée par l'emploi de solvants dipolaires aprotiques. Le but de ces expériences est de montrer la diminution de l'énergie d'activation par leur usage et le rôle exceptionnel d'un nouveau solvant de ce type, l'hexaméthylphosphoramide ("Hexamétapol").

Les comparaisons sont effectuées au moyen de la réaction suivante:



Le tableau 1 résume les résultats obtenus: constantes de vitesse k à 25° (extrapolées dans certains cas), énergies E^\ddagger et entropies ΔS^\ddagger d'activation (calculées au moyen de quatre températures). L'énergie d'activation E^\ddagger , aussi bien que k , classe nettement ces solvants en deux groupes:

- 1°) groupe (I) des solvants protiques: méthanol, eau, formamide, N-méthyl-acétamide: $E^\ddagger \geq 20$ kcal/mole;
- 2°) groupe (II) des solvants dipolaires aprotiques: acétonitrile, carbonate d'éthylène-glycol, sulfolane, DMF, DMSO, hexamétapol: $E^\ddagger \leq 17$ kcal/mole.

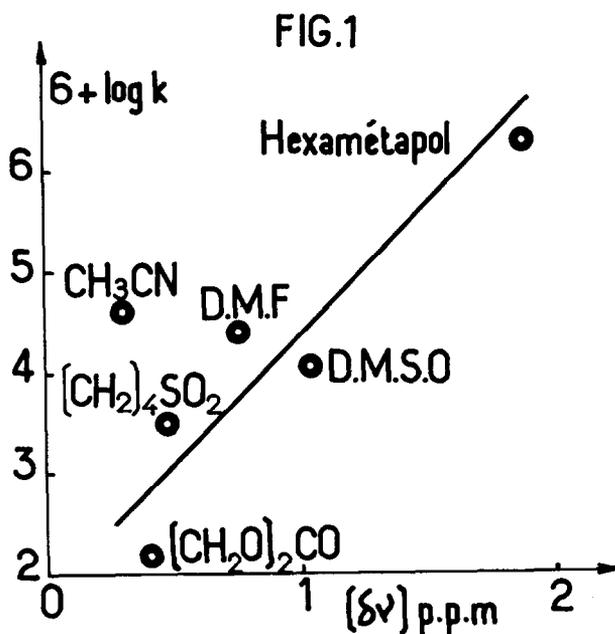
L'hexamétapol tient une place exceptionnelle: k est multiplié par 150 par rapport au DMSO; la valeur 13,5 de E^\ddagger se situe bien au-dessous de l'intervalle 15-17 caractéristique des autres solvants du groupe (II). L'emploi de ce solvant semble donc devoir apporter dans les études cinétiques le même renouveau que naguère le DMSO ou le DMF. Du point de vue analytique, une réaction rapide et totale à froid peut permettre un microdosage aisé des halogènes dans les composés organiques.

TABLEAU 1

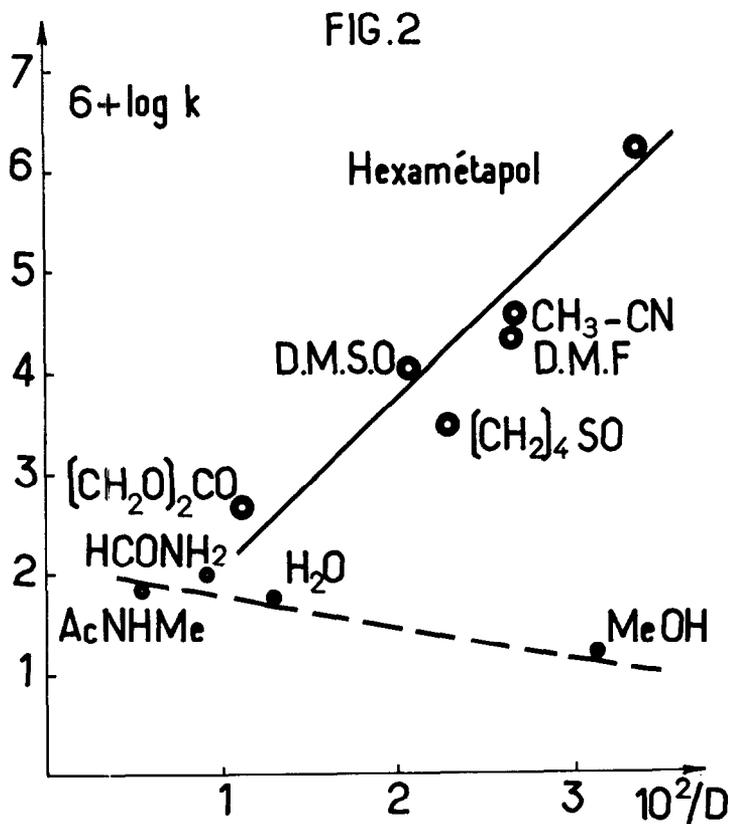
| | δ_V (p.p.m.) | $D(25^\circ)$ | k_{25° (litre.mole ⁻¹ s ⁻¹) | E^\ddagger (kcal/mole) | ΔS^\ddagger (U.E.) |
|-----------------------------|---------------------|---------------|--|--------------------------|----------------------------|
| Acétonitrile | 0,31 | 36,7 | $4,21 \cdot 10^{-2}$ | 17,12 | + 4,19 |
| Carbonate diéthylène-glycol | 0,41 | 89,6 (40°) | $1,48 \cdot 10^{-4}$ | 16,40 | - 9,20 |
| Sulfolane | 0,78 | 44 (50°) | $3,24 \cdot 10^{-3}$ | 15,36 | - 2,49 |
| DMF | 0,78 | 36,7 | $2,27 \cdot 10^{-2}$ | 16,45 | + 0,29 |
| DMSO | 1,05 | 48,9 (20°) | $1,14 \cdot 10^{-2}$ | 16,91 | + 1,62 |
| Hexaméthapol | 1,89 | 30 (20°) | 1,75 | 13,40 | - 0,73 |
| Méthanol | | 32,6 | $8,61 \cdot 10^{-6}$ | 21,18 | + 1,44 |
| Eau | | 78,7 | $5,80 \cdot 10^{-5}$ | 21,41 | + 5,93 |
| Formamide | | 109 | $9,62 \cdot 10^{-5}$ | 20,08 | + 2,11 |
| N-Méthyl-acétamide | | 183 | $7,35 \cdot 10^{-5}$ | 20,10 | + 2,19 |

Cette augmentation de réactivité est-elle due à une plus faible solvata-tion de l'ion N_3^- ou bien à une action catalytique due à la basicité de ces solvants?

Si nous prenons pour indice de basicité le déplacement $\delta\nu$ en RMN du proton du chloroforme (2) en solution infiniment diluée (1^{ère} colonne du tableau 1), la figure 1 montre le diagramme $\log k$ en fonction de $\delta\nu$: il y a corrélation grossière entre les deux propriétés, sauf pour l'acétonitrile pour lequel on peut considérer l'indice $\delta\nu$ comme appartenant à une série différente, car la basicité n'est pas due dans son cas, au contraire de tous les autres, à un atome d'oxygène d'une liaison X = O.



La conclusion n'en est pas nette pour autant, car le graphique: $\log k$ en fonction de $\frac{1}{D}$ (D : constante diélectrique), représenté par la figure 2, indique une corrélation satisfaisante, d'une part pour les solvants protiques où k croît avec D , d'autre part pour les solvants dipolaires aprotiques, où l'effet est inverse.



La formule classique (3) pour une réaction entre ion et molécule neutre fait intervenir le signe de $(\frac{1}{r^\ddagger} - \frac{1}{r})$, r^\ddagger et r étant les rayons de l'état de transition et de l'ion. Le fait qu'on observe deux alignements dans la figure 2 signifie que r^\ddagger et r sont du même ordre de grandeur pour des solvants d'un même groupe; la pente légèrement négative pour le groupe (I) montre que le rayon de l'ion est légèrement supérieur à celui de l'état de transition; inversement, celui-ci est nettement plus volumineux que l'ion pour les solvants du groupe (II), ce qui s'accorde bien avec l'explication par la solvataion de N_3^- par les solvants protiques.

Les corrélations avec d'autres constantes ou indices physico-chimiques (moment dipolaire, indice de Kosower (4), fonction Y de Winstein (5)) ne sont pas concluantes, même appliquées à chaque groupe séparément.

En conclusion, le saut de 3 kcal mole de E^\ddagger entre les deux groupes de solvants, ainsi que la variation de $\log k$ en fonction de $\frac{1}{D}$ sont en faveur d'une explication fondée uniquement sur la solvataion de N_3^- par les solvants susceptibles de liaisons hydrogène. L'hexaméthapol se distingue par la rapidité accrue de la réaction, qui doit en faire dans l'avenir un solvant de choix.

REFERENCES

1. J. Miller et A.J. Parker, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 117 (1961).
2. J.A. Pople, W.G. Schneider et H.J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, p. 405, Mc Graw-Hill, New-York (1959).
3. S. Glasstone K.J. Laidler et H. Eyring. The Theory of Rate Processes, p.439, Mc Graw-Hill, New-York (1941).
4. E.M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958).
5. E. Grunwald et S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 846 (1948).