

SOLVATATION SPECIFIQUE - CATALYSE PAR LES SELS DISSOUS

R. CORRIU et J. GUENZET

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Faculté des Sciences, Poitiers, FRANCE

(Received in France 30 October 1968; received in UK for publication 4 November 1968)

Dans un précédent travail (1), nous avons étudié l'addition acido-catalysée { par HClO_4 , H_2SO_4 , $\text{HSO}_3\text{-CH}_3$ et $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$ } de l'acide acétique au cyclohexène. L'étude des effets de sels, en solvant acide acétique, a montré que la vitesse de réaction croît avec la concentration en sel. L'importance de ces effets de sel dépend de la nature et de la taille des cations, l'anion étant toujours ClO_4^- volumineux. L'interprétation de ces effets de sels (2, 3) est basée sur des effets spécifiques de solvatation (4 à 8). La solvatation des petits cations (Li^+ et Na^+) ou des cations susceptibles de former des liaisons hydrogènes (ions ammonium) s'effectue par l'extrémité nucléophile du groupement $>\text{C}=\text{O}$ de l'acide acétique. Ceci a pour effet de diminuer la basicité de l'acide acétique et de favoriser l'équilibre de protonation du cyclohexène. Par contre, les anions volumineux comme ClO_4^- seront peu solvatés et n'auront, par conséquent, aucune influence dans le milieu.

Dans ce travail, nous avons voulu trouver un moyen de mettre en évidence l'augmentation de l'acidité du milieu due aux sels dissous, d'une part en étudiant la vitesse d'addition, d'autre part en mesurant la fonction d'acidité de HAMMETT H_0 en fonction de la concentration en sel.

Nous avons pensé, en effet, que l'addition de quantités importantes de sels à l'acide acétique devait faire croître l'acidité du milieu. La réaction directe de l'acide acétique sur le cyclohexène pourrait alors être catalysée uniquement par des sels convenablement choisis, en l'absence de tout acide protonique. Il est à noter que l'addition directe d'acide acétique au cyclohexène ne se produit pas à 45°C . En conséquence, nous avons étudié l'influence de la concentration en sels (LiClO_4 et NaClO_4) sur la réaction d'addition, à



45°C, en l'absence de catalyseur et avec l'acide acétique comme solvant.

Dans ces conditions, la réaction se produit et le rendement en acétate de cyclohexyle (80%) est identique à celui obtenu en utilisant H_2SO_4 ou $HClO_4$ comme catalyseurs. En maintenant constante la concentration en sel, nous avons observé l'équation : $v = k_{exp} (\text{cyclohexène}) (I)$, k_{exp} varie avec la concentration en sels, (tableau 1).

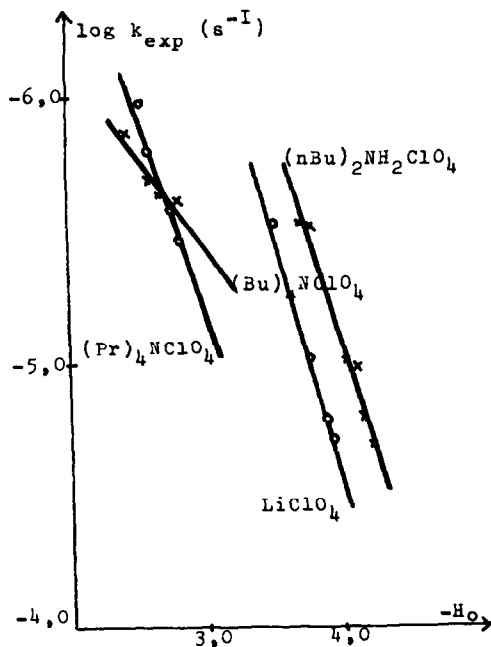
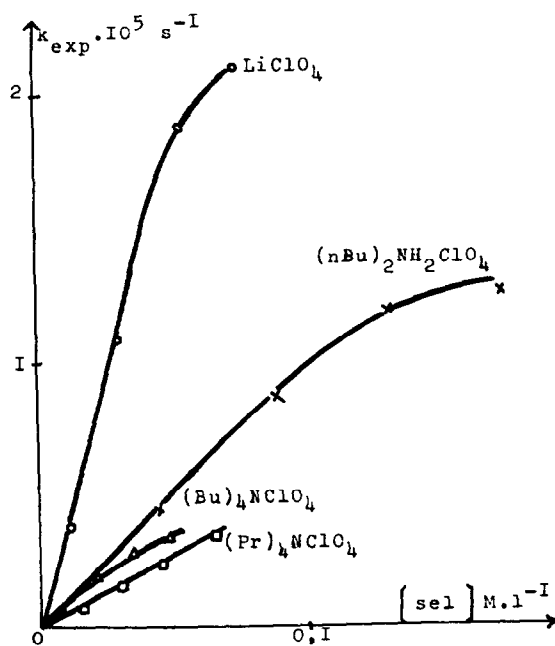
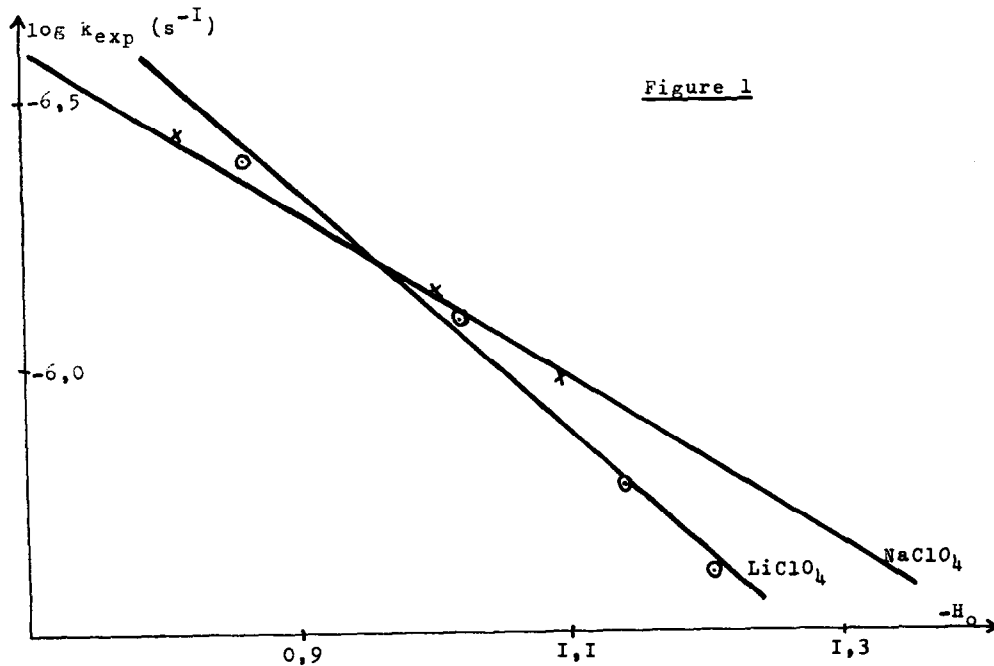
TABLEAU 1

$[LiClO_4] \text{ M.l}^{-1}$	-	0,28	-	0,55	-	I,II	I,66	2,22
$k_{exp} \cdot 10^6 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	0,36	0,417	0,70	0,787	I,04	I,67	2,55	3,20
$[NaClO_4] \text{ M.l}^{-1}$	0,24	-	0,48	-	0,72	-	-	-

Nous avons mesuré la fonction d'acidité de HAMMET H_o . Avec les sels employés, il a été possible de déterminer H_o et de montrer que sa valeur augmente avec la concentration en sel. Nous avons obtenu des corrélations linéaires entre $\log k_{exp}$ et H_o (fig. I).

Nous avons ensuite choisi l'acide dichloroacétique comme solvant, car, HCO_2CHCl_2 étant plus acide que HCO_2CH_3 , la concentration en sels nécessaire devrait être faible pour que la réaction s'effectue. Il est à remarquer que la réaction directe entre HCO_2CHCl_2 et le cyclohexène n'a pas lieu à 20°C. Nous avons utilisé divers sels $LiClO_4$,  ClO_4 , $(nBu)_2NH_2ClO_4$, $(nBu)_4NClO_4$, $(Pr)_4NClO_4$ et  comme catalyseurs, à 20°C. La réaction a lieu. Nous avons mis en évidence l'ordre I par rapport au cyclohexène, en maintenant constante la concentration en sels (équation I). k_{exp} dépend de la nature et de la concentration en sels ; elle décroît avec la taille des ions (fig. 2).

Comme pour HCO_2CH_3 , on peut mesurer H_o qui augmente avec la concentration en sels. La figure 3 représente les corrélations entre $\log k_{exp}$ et H_o . La courbe représentative de $\log k_{exp} = f(-H_o)$ est une droite. Pour une valeur donnée de k_{exp} , il est nécessaire d'avoir une concentration en sel beaucoup moins importante avec HCO_2CHCl_2 qu'avec $HCOOCH_3$. Par exemple, avec $LiClO_4$, pour $k_{exp} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, en prenant HCO_2CHCl_2 comme solvant, il ne faut que $0,003 \text{ M.l}^{-1}$ de $LiClO_4$, alors qu'il en faut $0,65 \text{ M.l}^{-1}$ pour HCO_2CH_3 .



Nous avons donc ici une illustration expérimentale directe des phénomènes de solvatation spécifique. La solvatation des sels permet aux acides carboxyliques de se comporter comme des acides forts. Ce phénomène permet de proposer une explication pour rendre compte de l'effet de sel "normal" observé par WINSTEIN (9 à 11) dans l'acétolyse de tosylates, et que certains auteurs (12) considèrent comme un effet dû à la force ionique. On peut rejeter cette hypothèse du fait de la faible constante diélectrique du milieu (1) et surtout parce que l'accélération de la solvololyse dépend beaucoup de la nature du sel : LiClO_4 possède un effet maximum alors que LiCOOCH_3 ou CH_3COOK accélèrent très faiblement la réaction. On peut considérer que l'augmentation de l'acidité du solvant ACOH due à la solvatation spécifique du cation Li^+ , facilite la formation du carbocation, ce qui correspond à une accélération de la vitesse de solvololyse et de racémisation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. CORRJU et J. GUENZET, C.R. Acad. Sci., 1967, 265, série C, p. 45
- 2 - B. TCHOUBAR, "Les Effets de Sel en Chimie Organique", Conférence Société Chimique de France.
- 3 - A. SKROBEK et B. TCHOUBAR, C.R. Acad. Sci., 1966, 263, série C, p. 80
- 4 - G.R. LUCAS et L.P. HAMMETT, J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1928
- 5 - C.A. BUNTON et A. KONASIEWICZ, J. Chem. Soc., 1955, 1354
- 6 - E. GRUNWALD et A.F. BULTLER, J. Amer. Chem. Soc. 1960, 82, 5647
- 7 - A.J. PARKER, Quart. Rev., 1962, 16, 172
- 8 - C.A. KRAUSS, J. Chem. Educ., 1958, 35, 324
- 9 - S. WINSTEIN, S. SMITH et D. DARWISH, J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 5511
- 10- S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, A.H. FAINBERG et G.C. ROBINSON, J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2597
- 11- S. WINSTEIN, JOHN S. GALL, MASARU HOJO et S. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, 1010
- 12- P. BAEKELMANS, M. GIELEN et J. NASIELSKI, Industrie Chimique Belge, 1964, p.1268