

CORRELATION ENTRE L'IONISATION D'INDICATEURS DE HAMMETT ET VITESSE DE PROTONATION
DES OLEFINES DANS LES MILIEUX EAU-ACIDE ACETIQUE-ACIDE PERCHLORIQUE

par Michel GODEL, Alain JUSSIAUME et Fernand COUSSEMANT
Laboratoire de Chimie Organique Industrielle ENSCP
11, rue Pierre et Marie Curie PARIS 5e France

(Received in France 26 April 1972; received in UK for publication 1 May 1972)

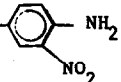
Le thème de cette présente communication est l'étude des relations entre les équilibres de protonation des indicateurs de HAMMETT, et les vitesses de réaction dépendant d'une protonation (hydratation des styrènes) dans les milieux autres que l'eau, en l'occurrence les mélanges eau-acide acétique contenant un acide minéral fort qui est ici l'acide perchlorique. Les résultats partiels de la littérature concernant la fonction d'acidité H'_0 de HAMMETT relative à l'acide perchlorique dans ces milieux (1) (2) (3) (4) (5) (6) nous ont amené à entreprendre une étude systématique élargie à tout le domaine de compositions du milieu expérimentalement accessibles. Ce dernier doit être considéré en réalité comme un mélange ternaire d'eau, d'acide acétique et d'acide perchlorique ce qui impose une représentation en diagrammes triangulaires.

Dans un premier temps, afin de s'affranchir de toute hypothèse, l'ionisation d'anilines primaires substituées sur le cycle a été étudiée dans les mélanges ternaires qui viennent d'être définis, en déterminant expérimentalement la valeur de $\log \frac{[BH^+]}{[B]}$ pour l'équilibre :



La fonction H'_0 de HAMMETT étant définie par l'expression :

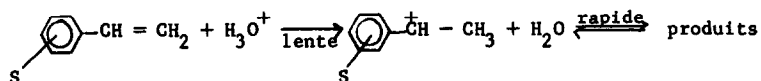
$$H'_0 = -\log a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Les anilines employées sont du type S--NH₂

(S = OMe, Me, H, F, Ph, Cl)

A chaque indicateur de HAMMETT correspond un réseau de courbes de niveaux pour $\log \frac{[BH^+]}{[B]}$ dans le diagramme ternaire des compositions du milieu. En regroupant dans un même diagramme les réseaux relatifs aux différents indicateurs, on observe que, pour l'ensemble des compositions ternaires eau-acide acétique-acide perchlorique, certains réseaux s'intercalent régulièrement les uns dans les autres en totalité comme le montre la figure 1, alors que d'autres ne présentent cette variation que dans une certaine partie du domaine ($S = OCH_3, Cl$). Se fondant sur des considérations purement expérimentales, les premiers peuvent être qualifiés de "réguliers" ($S = Me, H, F, Ph$), c'est-à-dire que la composition du solvant n'exerce sur leur protonation aucune influence autre que le déplacement par simple translation de niveau d'un indicateur à l'autre. La nitro-2 aniline a été choisie comme indicateur de référence pour la famille précédemment définie. Au moyen de ces indicateurs "réguliers", il est possible d'établir pour chaque binaire eau-acide acétique une fonction d'acidité $H_0^!$, en donnant au pK_{BH^+} de l'indicateur de référence la valeur obtenue dans l'eau.

Pour l'étude cinétique, les substrats utilisés jusqu'à présent sont des styrènes (p.Me, p.Me, p.H) et des α -méthylstyrènes (p.H, p.Me). La réaction de protonation peut se représenter schématiquement de la façon suivante :



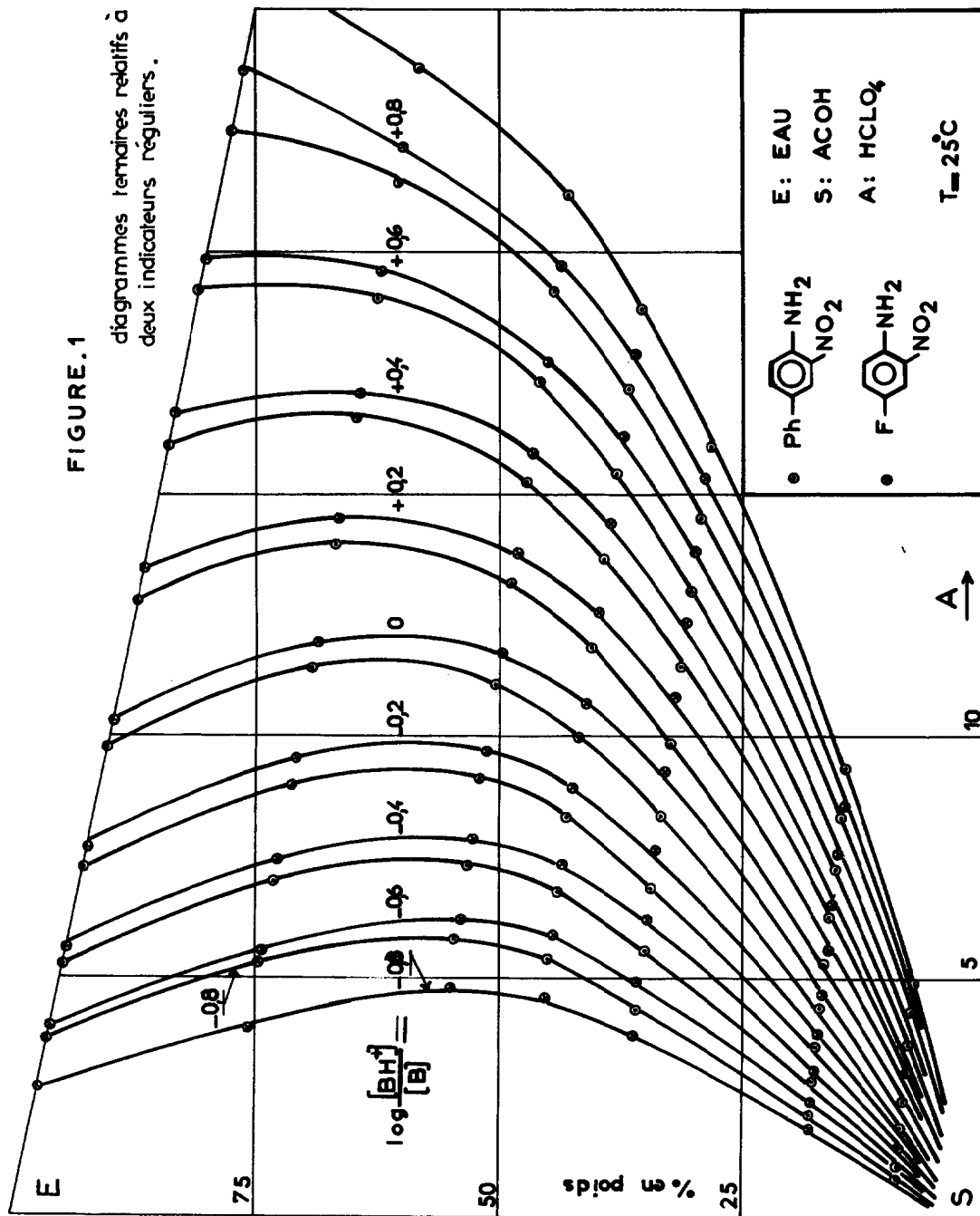
Les études les plus récentes en milieu aqueux dans ce domaine sont dues à SCHUBERT et Coll. (7) La réaction a été reprise dans les milieux précédemment définis et par analogie avec la première partie de ce travail, les résultats ont été regroupés dans des diagrammes ternaires, le logarithme de la constante de vitesse remplaçant celui du rapport $\frac{[BH^+]}{[B]}$ relatif aux indicateurs. On observe pour chacune des deux familles d'oléfines une régularité comparable à celle de la famille d'indicateurs "réguliers". Ces oléfines pourront permettre de construire une fonction d'acidité cinétique (8).

Dans l'immédiat, nous avons comparé l'influence du milieu sur la protonation de l' α -méthylstyrène et sur l'ionisation des indicateurs antérieurement retenus ; au moyen de la corrélation suivante :

$$\log k_{\text{exp}} = -\alpha H_0^! - \beta$$

FIGURE 1.1

diagrammes ternaires relatifs à deux indicateurs réguliers.



T A B L E A U I

Influence de la fonction d'acidité de HAMMETT H_o sur la vitesse de protonation de l' α -méthylstyrène, dans les mélanges eau-acide acétique - T = 25°C

<u>% ACOH</u>	<u>α</u>	<u>β</u>
0	1,24	2,2
10	1,2	2,16
20	1,16	2,12
30	1,14	2,04
40	1,14	2,03
50	1,14	2,08
60	1,16	2,09
70	1,16	2,36
80	1,34	2,72

On montre ainsi par le choix d'indicateurs "réguliers" que la notion de fonction d'acidité dans les milieux mixtes peut être encore valable et que les relations établies en solution aqueuse d'acide fort entre l'ionisation des indicateurs et la vitesse des réactions de catalyse acide (protonation des oléfines) s'étendent sous une forme qui reste à mieux préciser, à un très large domaine de compositions des mélanges eau-acide acétique-acide perchlorique.

R E F E R E N C E S

- 1 - D. S. NOYCE et P. CASTELFRANCO - J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 4 482
- 2 - K. B. WIBERG et R. J. EVANS - J. Amer. Soc. 1958, 80, 3 019
- 3 - H. LEMAIRE et H. J. LUCAS - J. Amer. Soc. 1953, 73, 3 566
- 4 - T. L. SMITH et H. J. ELLIOTT - J. Amer. Chem. Soc. 1953, 75, 23 566
- 5 - B. TORCK, M. HELLIN et F. COUSSEMANT - Bull. Soc. Chim. 1962, p. 1657
- 6 - J. ROCEK & Coll. - Czechoslov. Chem. Commun, 22, 1 (1957)
- 7 - W. M. SCHUBERT et J. R. KEEFFE - J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 559
- 8 - F. COUSSEMANT - J. Chim. Physicochim. Biol., 1972, 69 (1) 100