

EFFETS DE SELS DANS LES MILIEUX EAU-DIOXANNE—II

INFLUENCE DE SELS SUR L'HYDROLYSE ACIDOCATALYSÉE DES ÉTHERS D'ÉNOL

J. P. H. BOYER, R. J. P. CORRIU and R. J. M. PERZ

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n°82
"Intermédiaires réactionnels et mécanismes de réaction"
Faculté des Sciences, Place Eugène Bataillon
34-Montpellier

(Received in France 22 March 1971; Received in the UK for publication 7 May 1971)

Abstract—The hydrolysis of 1'-ethyl-9-oxybenzylidene fluorene in an acid water dioxane (60:40) mixture has been studied with and without added salts. The logarithm of rate constant is proportional to the acidity function H_0 : $\log k = \alpha H_0 + \beta$, this equation remaining the same when salts are added: the salts increase f_{H^+} . The physical meaning of α is given.

Résumé—L'hydrolyse acidocatalysée de l'éthyl-1' oxy-9 benzylidène fluorène a été étudiée dans un milieu eau—dioxanne 60:40 en présence et en l'absence de sels. Le logarithme de la constante de vitesse est proportionnel à la fonction d'acidité H_0 : $\log k = \alpha H_0 + \beta$, cette équation reste la même en présence de sels: leur rôle consiste à augmenter f_{H^+} . La signification physique de α est donnée.

DANS LE mémoire précédent,¹ nous avons montré que l'addition de sels convenablement choisis diminuait fortement la fonction d'acidité H_0 des solutions acides dans un solvant eau—dioxanne. Nous avons voulu vérifier si cette aptitude des sels à favoriser la protonation des bases de Hammett se traduisait également par l'accélération des réactions acidocatalysées. Pour cela, nous avons choisi d'étudier l'hydrolyse acidocatalysée des alcoyl oxy-1' benzylidène-9 fluorène qui conduit à la formation de benzoyl-9 fluorène et d'alcool, réaction dont nous avons précédemment déterminé le mécanisme.²

RESULTATS

Les mesures ont été faites avec l'éthyl oxy-1' benzylidène-9 fluorène et nous avons utilisé comme acides catalyseurs des acides perchlorique, chlorhydrique, sulfurique à des concentrations identiques à celles du travail précédent. Pour les raisons déjà exposées,¹ nous avons utilisé un milieu eau—dioxanne (60:40 en volume).

Nous avons étudié les mêmes sels que dans le mémoire précédent. Ils sont suffisamment solubles (solubilité supérieure à 0.1 mole par litre) et suffisamment stables dans le milieu eau—dioxanne 60:40.

LiClO_4 , NaClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, NH_4ClO_4 , NEt_4ClO_4 , LiCl , NaCl .

Nous indiquons sur la Figure 1 les variations de $\log k$ en fonction de $H_0 = (-\log h_0)$ pour les différents acides utilisés.

DISCUSSION

Pour les acides étudiés, on peut effectuer les observations suivantes :

(1) L'adjonction de sels susceptibles d'augmenter (h_0) se traduit effectivement par une accélération de la réaction.

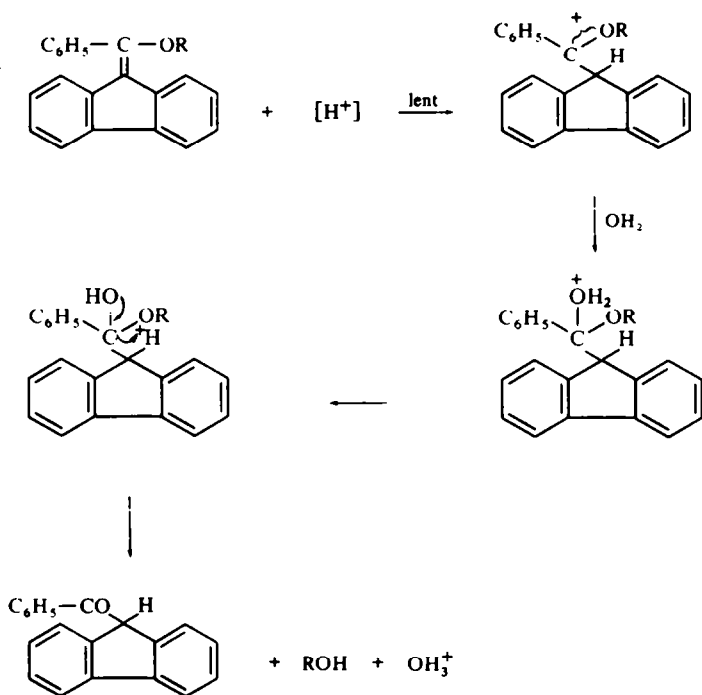
(2) La relation entre le logarithme de la constante de vitesse et la fonction Ho est linéaire en présence ou en l'absence de sels.

(3) La pente des différentes droites ne dépend pas de la nature de l'acide, aux erreurs expérimentales près.

(4) La droite représentative obtenue en présence de sels est la même que celle observée pour l'acide pur quelle que soit la nature du sel.

Avant de commenter ces résultats il faut rappeler le mécanisme de la réaction d'hydrolyse des éthers d'énol.¹

SCHEMA I



L'étape lente du processus est le transfert du proton sur la double liaison de l'éther d'énol conduisant au carbocation qui réagit rapidement avec l'eau. Comme pour toutes les réactions ASE₂ la corrélation entre la constante de vitesse expérimentale de la réaction et Ho est logarithmique.

$$\log k_{\text{exp.}} = -\alpha \text{Ho} + \beta$$

Nous avons indiqué² que la pente α était indépendante de la nature de l'acide. Cependant, les droites représentatives des variations de $\log k$ en fonction de Ho, tout en étant parallèles, sont distinctes les unes des autres.

Ce fait n'est pas exceptionnel puisqu'il a déjà été constaté pour d'autres réactions acido catalysées.⁶ Toutefois, on observe qu'à une valeur donnée de la fonction Ho correspond une vitesse de réaction bien déterminée indépendamment de la nature et de la concentration du sel ajouté. Ce fait montre bien que le facteur important dans les effets de sels est la modification du coefficient d'activité du proton.

Il est intéressant de comparer nos résultats dans l'eau—dioxanne à ceux qui ont été obtenus dans d'autres milieux. Dans l'acide acétique par exemple, il a été montré que l'addition d'acides carboxyliques s'effectuait par transfert lent de proton. Pour cette réaction on observe également la même pente α quel que soit l'acide catalyseur utilisé. En outre α est aussi indépendant du substrat qui peut être du cyclohexène⁷ ou des styrènes diversement substitués.⁸

Par contre dans le phtalate d'éthyle³ l'addition de différents acides carboxyliques sur les oléfines présente un autre caractère. Nous avons montré que cette réaction procédait aussi par transfert lent de protons. Cependant, dans ce cas le transporteur du proton est l'acide conjugué de l'acide carboxylique. En effet l'équation de vitesse est d'ordre 1 en RCOOH au lieu de l'ordre zéro attendu pour le réactif nucléophile.

$$v = k_{\text{exp.}} [\text{cyclohexène}] [\text{RCO}_2\text{H}]$$

Les pentes α des droites représentant les variations de $\log k$ en fonction de Ho varient alors largement avec la nature de l'acide carboxylique envisagé (de $-(-1,6)$ pour $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à $-(0,29)$ pour $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$).

On peut considérer que la pente α possède une véritable signification physique. Elle est liée à la nature du transporteur de H^+ : α reste constant lorsque le transporteur est l'acide conjugué du solvant ; c'est par exemple le cas de l'hydrolyse des éthers d'énol dans l'eau—dioxanne ou l'addition d'acide acétique aux oléfines dans l'acide acétique. Par contre dans le phtalate d'éthyle chaque transporteur donne une pente différente.

Cette hypothèse se trouve confirmée par la variation des pentes quand on modifie la composition du milieu : α est égal à 1 dans les milieux eau—dioxanne 60:40 et à (1,2) dans les milieux 40:60. L'entité susceptible de protoner le substrat consiste sans doute en des agrégats de molécules de dioxanne et d'eau, variables suivant leurs proportions respectives.

En tenant compte de l'interprétation précédente, il est intéressant de comparer les effets de sels dans l'eau—dioxanne à ceux obtenus en solvant CH_3COOH . Dans l'eau—dioxanne les points correspondant à la relation $\log k_{\text{exp.}}$ en fonction de Ho se retrouvent sur la droite représentative de l'acide utilisé. Ce fait est en accord avec l'explication que nous avons donnée pour rendre compte de l'action des sels sur l'acidité du milieu.¹ Nous avons considéré que l'augmentation d'acidité était due à une augmentation du coefficient f_{H^+} . Le rôle des sels ne se limite donc pas, contrairement à ce qui a été proposé quelquefois⁵, à des modifications de comportement des bases indicateurs de Hammett. Les sels en modifiant la solvation des protons provoquent une véritable augmentation de l'acidité qui se traduit par l'accélération de réactions chimiques. Toutefois les sels ne modifient pas la nature de l'entité susceptible de protoner le substrat : α reste constant. C'est dans tous les cas un ion OH_3^+ , plus ou moins associé suivant la composition du milieu, qui transfère le proton dans l'étape lente de la réaction.

Dans l'acide acétique les phénomènes se présentent de manière différente. On

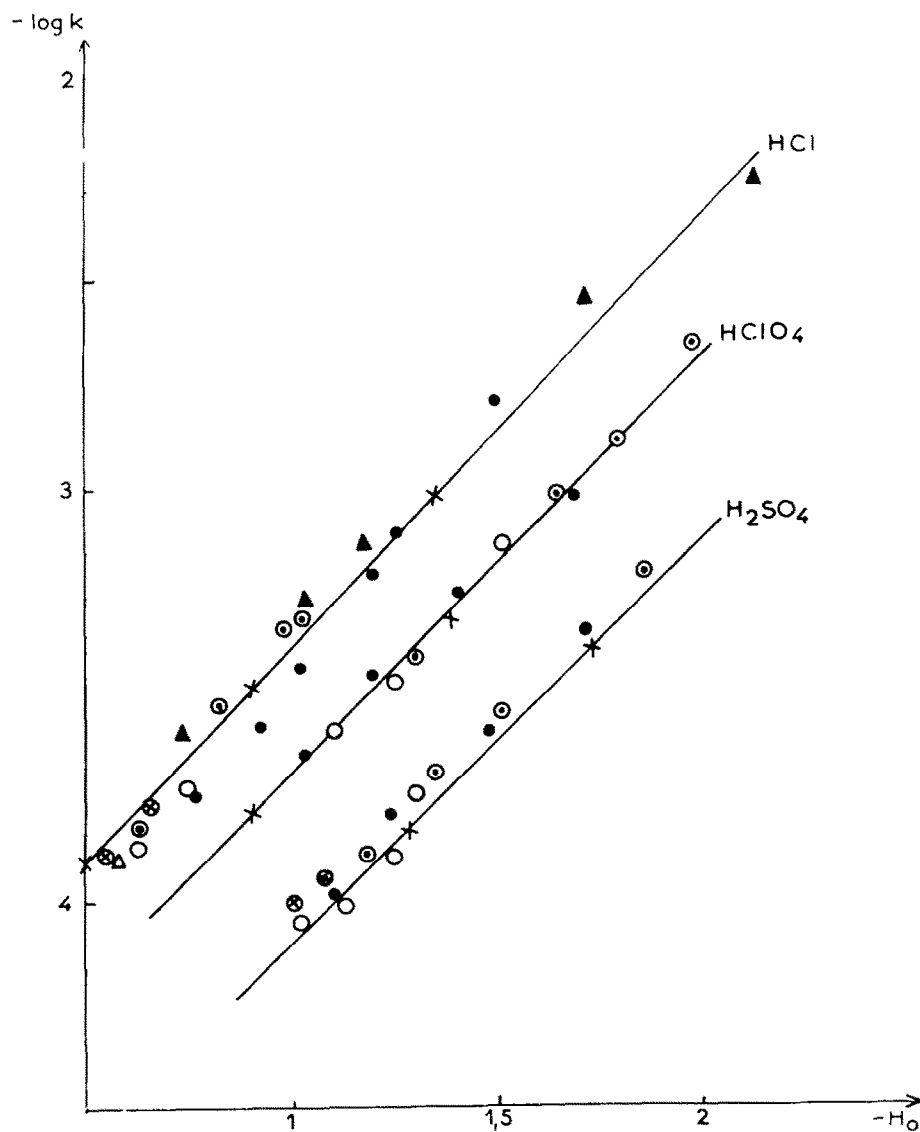


FIG 1. Variation de $\log k$ en fonction de $-H_o$ en présence et en l'absence de sel

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------|
| (x) acide seul | (O) NH_4ClO_4 |
| (⊙) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ | (⊗) NEt_4ClO_4 |
| (·) LiClO_4 | (▲) LiCl |
| (○) NaClO_4 | (Δ) NaCl |

TABLEAU I. VARIATIONS DE H_0 ET DE $\log k$ DANS LE MILIEU EAU—DIOXANNE 60 :40

Nature de l'acide	ml ⁻¹	-Ho	-log k_{exp} (s ⁻¹)
HCl	3,3	0,5	3,89
	4	0,90	3,48
	4,8	1,35	3,02
HClO ₄	2,9	0,9	3,78
	3,54	1,39	3,31
	3,95	1,65	3,01
H ₂ SO ₄	3,78	1,28	3,82
	4,4	1,73	3,38

observe une accélération de la réaction d'acétoxylation du cyclohexène du fait de l'addition de sels.⁴ Cependant, dans ce milieu les droites représentatives des variations de $\log k_{exp}$, en fonction de Ho ont des pentes α qui varient fortement en fonction du sel : ainsi en présence de HSO₃CH₃ α est égal à 0,4 pour nBu NH₃SO₃CH₃ et à 0,79 pour (nBu)₂ NH₂SO₃CH₃. Cette variation de pente a été attribuée à l'intervention d'entités particulières susceptibles de protoner le cyclohexène. Chaque sel serait susceptible de former une nouvelle espèce acide $CH_3-C \begin{matrix} \xrightarrow{+} OM \\ \searrow OH \end{matrix}$. L'augmentation d'acidité et de réactivité est due alors (au moins en partie) à l'existence de ce type d'espèces et non, comme dans l'eau ou les mélanges eau—dioxanne, uniquement à une augmentation du coefficient d'activité protonique f_{H^+} , qui ne modifie pas la nature du transporteur de H⁺.

Cette différence de comportement des sels dans l'eau—dioxanne et dans l'acide acétique s'accorde avec la signification physique que nous avons attribuée à la pente α .

TABLEAU II. VARIATION DE H_0 DE $\log k$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SEL DANS UN MILIEU EAU—DIOXANNE 60 :40. CATALYSEUR : HClO₄ 2,9 ml⁻¹

Nature du sel	sel ml ⁻¹	-Ho	-log k_{exp} (s ⁻¹)
		0,9	3,78
NaClO ₄	0,5	1,1	3,58
	0,9	1,25	3,46
	1,53	1,52	3,13
LiClO ₄	0,2	1,03	3,64
	0,4	1,20	3,44
	0,72	1,42	3,25
	1,15	1,69	3,01
Mg(ClO ₄) ₂	0,42	1,30	3,40
	0,8	1,65	3,01
	0,92	1,8	2,88
	1,05	1,98	2,64

TABLEAU III. VARIATION DE H_0 ET DE $\log k$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SEL DANS UN MILIEU EAU—DIOXANNE 60:40. CATALYSEUR HCl 3.2 ml^{-1}
 $t^\circ: 25^\circ$

Nature du sel	sel ml^{-1}	- H_0	- $\log k_{\text{exp}} (\text{s}^{-1})$
		0,5	3,89
LiClO_4	0,4	0,75	3,74
	0,6	0,92	3,58
	0,8	1,02	3,43
	1,10	1,20	3,20
	1,21	1,26	3,10
	1,6	1,50	2,78
NaClO_4	0,2	0,62	3,88
	0,4	0,73	3,74
NH_4ClO_4	0,55	0,62	3,82
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	0,3	0,82	3,52
	0,45	0,97	3,33
	0,54	1,02	3,31
$\text{NEt}_4(\text{ClO}_4)$	0,27	0,54	3,88
	0,54	0,65	3,76
LiCl	0,5	0,73	3,58
	1,12	1,03	3,26
	1,45	1,18	3,12
	2,55	1,72	2,52
	3,38	2,13	2,24
NaCl	0,18	0,56	3,89

TABLEAU IV. VARIATION DE H_0 ET DE $\log k$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SEL—DANS UN MILIEU EAU—DIOXANNE 60:40. CATALYSEUR H_2SO_4 $3,4 \text{ ml}^{-1}$
 $t^\circ: 25^\circ$ $H_0 = -0,9$

Nature du sel	sel ml^{-1}	- H_0	- $\log k_{\text{exp}} (\text{s}^{-1})$
LiClO_4	0,35	1,1	3,98
	0,63	1,32	3,75
	0,9	1,48	3,58
	1,26	1,72	3,33
NaClO_4	0,3	1,02	4,05
	0,5	1,12	4,00
	0,72	1,24	3,78
	0,9	1,30	3,73
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	0,2	1,18	3,88
	0,35	1,35	3,68
	0,45	1,51	3,53
	0,76	1,86	3,18
$\text{N}^+\text{Et}_4\text{ClO}_4^-$	0,18	1	4,00
	0,45	1,08	3,93

PARTIE EXPERIMENTALE

La préparation et la purification des réactifs, la méthode cinétique et la mesure de la fonction d'acidité du Hammett ont été décrits précédemment.^{1,2} Les indicateurs utilisés sont la chloro-4 nitro-2 aniline et l'o-nitroaniline.

Nous indiquons dans le tableau I les variations de H_0 et de $\log k$ dans le milieu eau—dioxanne 60:40 (en volume) en présence des différents acides étudiés.

Dans les Tableaux II, III et IV, nous indiquons les variations de la fonction d'acidité et du logarithme de la constante de vitesse en fonction de la concentration en sel.

Remerciements—Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à Mademoiselle Tchoubar, Directeur de Recherches au C.N.R.S. pour une lecture critique de notre manuscrit.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ Mémoire précédent
- ² R. Perz et J. Boyer, *Bull. Soc. Chim.* 262 (1970)
- ³ R. Corriu, J. Guenzet, M. Camps et C. Reye, *Ibid.* 10, 3679 (1970)
- ⁴ R. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *Ibid.* 1099, 1107 (1970)
- ⁵ J. Bessière, *C. R. Acad. Sci.* 269 C, 1636 (1969)
- ⁶ B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.* 1664 (1962)
- ⁷ J. J. Guenzet, *Thèse Doctorat es Sciences Physiques*, Poitiers Juin (1969)
- ⁸ M. Mollard, B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.* 83 (1966)
- ⁹ R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron* 26, 671 (1970)