

CATALYSE PAR LES SELS EN SOLVANT ACIDE ACETIQUE

IMPORTANCE DE LA NATURE DES AGREGATS MOLECULAIRES SUR LA RELATION LINEAIRE ACIDITE-VITESSE

R. CORRIU* et C. REYE

Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 82, Laboratoire des Organométalliques,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 Montpellier-Cédex, France

(Received in France 21 March 1974; Received in the UK for publication 24 June 1974)

Résumé—La catalyse par différents sels (perchlorates, méthanesulfonates, chlorures, bromures) de l'addition de l'acide acétique au *p*-méthoxystyrène en solvant acide acétique a été étudiée. L'acidité du milieu et la vitesse d'addition augmentent avec la concentration en sel. Il existe une relation linéaire $\log k_{exp} = -\alpha H_0 + \beta$ dont la pente α dépend de la nature du sel. Cette pente est caractéristique du transporteur de proton pour une oléfine donnée. Ceci est confirmé par l'étude des effets isotopiques de solvant.

Abstract—Salt catalysis of the rate of addition of acetic acid to *p*-methoxystyrene in acetic acid solvent has been studied. Acidity and addition rate are increased by salt addition. A linear correlation exists between $\log k_{exp}$ and H_0 ($\log k_{exp} = -\alpha H_0 + \beta$), α depending on the salt species. α is characteristic of the proton transfer agent for a particular olefine, confirmed by the study of solvent isotope effect.

Nous nous sommes intéressés aux effets de sels sur la vitesse d'addition de l'acide acétique au cyclohexène, catalysée par des acides forts^{1,2} en solvant acide acétique. Pour mettre en évidence l'action directe des sels sur le milieu, nous avons étudié leurs effets en l'absence d'acide fort.³ En solvant CH_3CO_2H et $CHCl_2CO_2H$, $LiClO_4$ et $NaClO_4$ provoquent une augmentation d'acidité suffisante pour permettre l'addition de l'acide acétique au cyclohexène. L'étude de la catalyse par les sels en solvant acide dichloroacétique⁴ a permis de montrer la formation d'agrégats moléculaires responsables de l'augmentation d'acidité.

Nous allons maintenant étudier la catalyse par divers sels dans l'acide acétique. L'ensemble des corrélations linéaires: $\log k_{exp} = -\alpha H_0 + \beta$, dans différents solvants nous a déjà permis d'attribuer à la pente α une signification physique. Nous nous proposons par ce travail de préciser davantage cette hypothèse par d'autres exemples d'associations acide/sel.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Etude de la fonction H_0 . Nous avons déterminé par la fonction de Hammett H_0 les modifications d'acidité provoquées par les sels. Comme le montre la Fig 1, H_0 varie avec la nature du sel.

Etude des vitesses. Nous avons étudié la vitesse d'addition de l'acide acétique au *p*-méthoxystyrène et au *p*-méthylstyrène à 41°C en présence des sels suivants: $LiClO_4$, $NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$, C_6H_{11} -

$NH_2SO_3CH_3$, $(Me)_4NSO_3CH_3$, $LiCl$, $(Me)_4NCl$, $LiBr$, $(Et)_4NBr$.

Tous les résultats sont reportés dans les Tableaux 3, 4 et 5 (cf Partie Expérimentale).

Relation entre $\log k_{exp}$ et $-H_0$. Comme le montre la Fig 2, il existe une relation $\log k_{exp} = -\alpha H_0 + \beta$. La pente α est fonction de la nature du sel; elle est la même pour les deux oléfines étudiées (Tableau 1).

L'étude des effets isotopiques de solvant montre que les rapports $k_H/k_D > 1$ varient avec la nature du sel (Tableau 2).

DISCUSSION

Avant d'entreprendre une discussion sur les effets de sels observés, signalons que Gaboriaud⁵ a montré que la constante diélectrique de l'acide acétique varie de façon linéaire en fonction de la concentration en $LiCl$; $\epsilon = 6,27 + 24,7 [LiCl]$. Bien que cette relation ait été établie sur un domaine de concentration restreint, on peut considérer en première approximation que la constante diélectrique de CH_3CO_2H reste toujours suffisamment faible pour envisager l'existence d'agrégats moléculaires et de paires d'ions.

Nous pouvons remarquer d'abord que la fonction H_0 diminue, c'est-à-dire que l'acidité du milieu est augmentée dans tous les cas (Fig 1).

Nous avons ensuite étudié l'influence de ces sels sur la vitesse d'addition de l'acide acétique au *p*-méthoxystyrène. Cette addition n'a pas lieu en

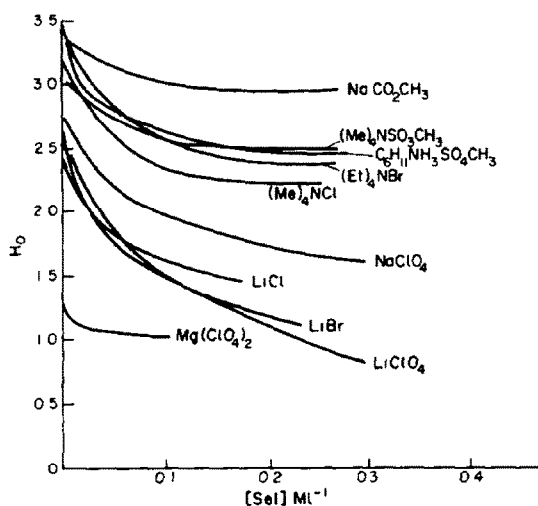


Fig 1. Influence de la concentration en sels sur la fonction d'acidité H_o .

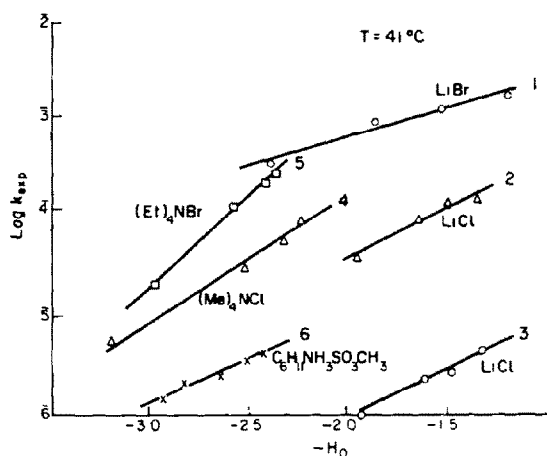


Fig 2. Addition de l'acide acétique au p-méthoxystyrène ① ② ④ ⑤ ⑥ et au p-méthylstyrène ③ catalysée par des sels. Influence de l'acidité.

leur absence; nous sommes donc bien en présence d'une catalyse par les sels.

Le mécanisme de l'addition acido-catalysée de l'acide acétique à différents styrènes^{6,7} implique le transfert du proton dans l'étape lente:

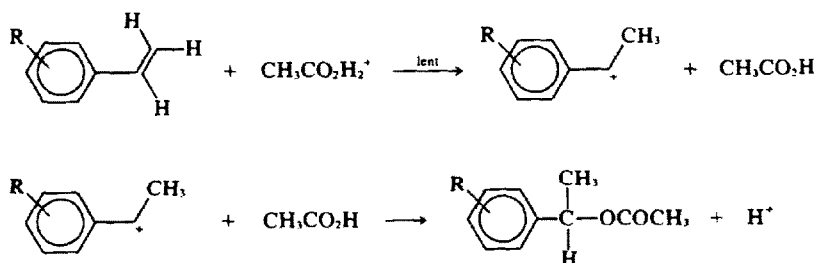
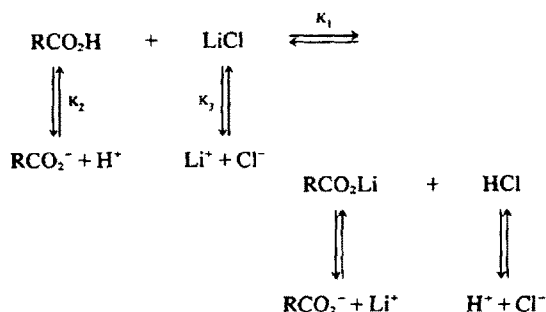


Tableau 1. Addition d'acide acétique sur des styrènes substitués, catalysée par des sels. Influence de la fonction d'acidité H_o sur les constantes de vitesse $T = 41^\circ\text{C}$

Substituant	Sel	α
p Meo	LiBr	0.57
p Meo	NaClO ₄	0.96
p Meo	C ₆ H ₁₁ NH ₃ SO ₃ CH ₃	0.93
p Meo	LiCl	1
p Me	LiCl	0.95
p Meo	LiClO ₄	1.25
p Meσ	(Me) ₄ NCl	1.25
p Meo	(Et) ₄ NBr	1.84
p Meo	Mg(ClO ₄) ₂	3.4
p Me	Mg(ClO ₄) ₂	3.3

Nous avons vérifié que dans le cas de la catalyse par les sels, le mécanisme était le même (cinétique d'ordre 1 par rapport à l'oléfine, $k_H/k_D > 1$). Pour chaque sel, nous avons obtenu une corrélation $\log k_{\text{exp}} = -\alpha H_o + \beta$, la pente α étant différente pour chacun d'eux. Remarquons enfin que les rapports k_H/k_D dépendent aussi de la nature du sel (cf Tableau 2).

Avant d'interpréter ces résultats, il est nécessaire de préciser l'origine de l'augmentation d'acidité de ce milieu. Certains auteurs^{8,9} attribuent l'augmentation d'acidité de différents acides carboxyliques en présence de LiCl, à la formation de HCl selon les réactions:



Nous pensons, avec Gaboriaud⁵ que cette interprétation est peu probable.

En effet, nous n'avons jamais noté la formation de HCl dans le milieu. La seule exception est celle de BeCl₂ qui réagit sur CH₃CO₂H pour libérer HCl.

Tableau 2. Variations du rapport k_H/k_D et de la pente α selon la nature du sel

	[Sel] MI^{-1}	$k_H \times 10^4 \text{s}^{-1}$	$k_D \times 10^4 \text{s}^{-1}$	k_H/k_D	α
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	0.05	1.95	0.59	3.3	3.40
$(\text{Et})_2\text{NBr}$	0.25	2.7	0.67	3.7	1.84
LiClO_4	0.50	1.5	0.39	3.8	1.25
LiCl	0.159	1.3	0.31	4.1	1.00
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3^+ + \text{CH}_3\text{SO}_3^-$	0.50	0.046	0.010	4.2	0.93
LiBr	0.05	9.43	2.04	4.6	0.57

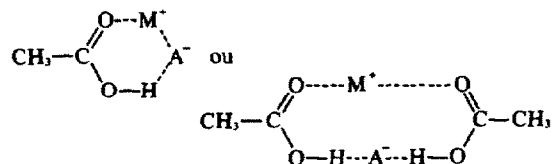
C'est le seul sel avec lequel nous ayons observé la formation de chlorocyclohexane, en mettant en réaction du cyclohexène dans une solution acétique de BeCl_2 .



Funk et Romer¹⁰ ont de plus isolé un acétate cristallin de composition $\text{Be}_2\text{O}(\text{OAc})_6$. Par conséquent, exception faite de ce cas, nous avons considéré qu'il s'agissait d'un effet de milieu et non pas d'une réaction chimique entre le sel et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. La première explication que nous avons proposée¹² était la solvation spécifique des sels:

solvation des cations par le groupement $\text{C}=\text{O}$ de RCO_2H et solvation par liaison hydrogène des anions.

Cependant, cette explication ne nous semble pas suffisante pour rendre compte des résultats présents, en particulier pour expliquer l'augmentation d'acidité provoquée par des sels d'ammoniums quaternaires. En effet, les cations de ces sels ont une densité de charge trop faible pour provoquer une solvation spécifique efficace. Nous pensons qu'il se forme plus vraisemblablement des agrégats moléculaires acide/sel tels que:



De telles associations peuvent être envisagées dans l'acide acétique étant donné sa faible constante diélectrique. A l'appui de cette hypothèse, il faut noter que des complexes du type $\text{LiCl}, 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^{11}$

et $\text{LiBr}, 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}^{11,12}$ ont pu être isolés. A chaque sel correspond ainsi une espèce acide différente et ceci peut rendre compte des différentes pentes α observées.

Nous pensons en effet que la pente α possède véritablement une signification physique: elle serait liée à l'entité protonée transférant le proton à l'oléfine et varierait avec la nature de celle-ci. Des résultats obtenus dans divers solvants nous ont permis de faire cette hypothèse. En effet dans les milieux fortement aqueux pour lesquels le transporteur est H_3O^+ , la pente α est peu différente de 1 pour différents types de réactions.^{13,14}

Dans l'acide acétique, la pente α ($\alpha = 1.3$) varie aussi très peu avec la nature de l'acide catalyseur ($\text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$).^{6,7} Dans ce cas l'espèce transférant le proton à l'oléfine est $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$.

Une étude cinétique de l'addition d'acides carboxyliques au cyclohexène, en solvant phtalate d'éthyle démontre la dépendance de α avec la nature du transporteur de proton.¹⁵ Dans ce cas les résultats cinétiques ont montré que celui-ci n'était pas l'acide conjugué du solvant mais l'ion RCO_2H_2^+ qui réagissait sur l'oléfine dans le stade lent de la réaction. Nous avons obtenu des corrélations linéaires entre $\log k_{\text{exp}}$ et H_0 dont la pente α varie avec la nature de l'acide carboxylique, c'est-à-dire avec la nature de l'espèce protonée. Ajoutons enfin que la variation de α avec la nature du sel n'est pas un argument en faveur de la formation d'acide fort dans le milieu car s'il y avait formation d'acide, l'espèce protonée transférant le proton à l'oléfine serait toujours $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+$. Par conséquent, nous devrions avoir des pentes identiques pour tous les sels, conformément à ce que nous avons obtenu dans des travaux précédents.⁷ Pour bien vérifier que chaque agrégat $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{sel}$ se comporte comme un acide différent vis-à-vis de l'oléfine, nous avons entrepris une étude des effets isotopiques

Tableau 3. Valeurs de $-H_0$ dans l'acide acétique: influence de la concentrations de différents sels

Sel MI^{-1}	0.0025	0.005	0.01	0.020	0.025	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
$\text{LiSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{p}$	-3.05	—	—	-2.58	-2.57	-2.53	—	—	—	—
$\text{Et}_4\text{NSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{p}$	—	—	-3.08	—	—	-2.54	-2.27	—	-2.10	-2.07
NaCO_2CF_3	—	—	-3.33	—	—	-3.14	-3.01	—	-2.94	-2.92
$\text{Me}_4\text{NSO}_3\text{CH}_3$	—	-3.47	-3.22	—	—	-2.85	—	-2.50	—	-2.48

Tableau 4. Addition d'acide acétique au p-méthoxystyrène en présence de sels. Influence de la concentration en sels sur la fonction $H_0 - T = 41^\circ\text{C}$

$[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2] \text{MI}^{-1}$	0-0005	0-003	0-005	0-05	0-10	0-20		
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$	0-188	0-483	0-644	1-90	2-99	4-60		
$-\text{H}_0$	-1-38	-1-25	-1-18	-1-08	-1-03			
$[\text{LiClO}_4] \text{MI}^{-1}$	0-005	0-02	0-04	0-06	0-077	0-10	0-15	0-20
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$	0-025	0-115	0-250	0-414	0-460	0-540	0-750	0-874
$-\text{H}_0$	-2-61	-2-11	-1-78			-1-55		-1-10
$[\text{NaClO}_4] \text{MI}^{-1}$	0-005	0-01	0-05	0-06	0-10	0-15	0-20	0-25
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$				0-100		0-188	0-230	0-300
$-\text{H}_0$	-2-73	-2-62	-2-19	-2-13	-2-04	-1-83	-1-73	-1-60
$[(\text{Me})_2\text{NCl}] \text{MI}^{-1}$	0-0071	0-0125	0-025	0-055	0-118	0-237		
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$	0-055			0-299	0-575	0-879		
$-\text{H}_0$	-3-18	-2-99	-2-75	-2-52	-2-32	-2-22		
$[\text{LiBr}] \text{MI}^{-1}$	0-007	0-01	0-025	0-05	0-10	0-125	0-20	0-25
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$		3-45		9-43	11-73		16-10	
$-\text{H}_0$	-2-44	-2-37	-2-14	-1-84	-1-50	-1-35	-1-17	-1-09
$[(\text{Et})_2\text{NBr}] \text{MI}^{-1}$	0-0071	0-01	0-025	0-05	0-10	0-20	0-25	
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$		0-216			1-26	2-30	2-70	
$-\text{H}_0$	-3-34	-2-97	-2-91	-2-75	-2-56	-2-40	-2-36	
$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{SO}_3\text{CH}_3] \text{MI}^{-1}$	0-005	0-019	0-05	0-10	0-15	0-25		
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$		0-145	0-199	0-253	0-368	0-414		
$-\text{H}_0$	-3-02	-2-94	-2-82	-2-64	-2-50	-2-42		
$[\text{LiCl}] \text{MI}^{-1}$	0-0062	0-0125	0-025	0-10	0-125	0-15	0-25	
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$			0-39	0-92		1-33	1-51	
$-\text{H}_0$	-2-39	-2-21	-2-94	-1-62	-1-55	-1-48	-1-32	

Tableau 5. Addition d'acide acétique au p-méthylstyrène en présence de sels. Influence de la concentration en sels sur la fonction $H_0 - T = 41^\circ\text{C}$

$[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2] \text{MI}^{-1}$	0-003	0-05	0-10	
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$	0-0253	0-101	0-144	
$-\text{H}_0$	-1-25	-1-08	-1-03	
$[\text{LiCl}] \text{MI}^{-1}$	0-025	0-10	0-15	0-25
$10^4 k_{\text{exp}} \text{s}^{-1}$	0-0943	0-230	0-276	0-437
$-\text{H}_0$	-1-94	-1-62	-1-48	-1-32

cinétiques de solvant dans l'acide acétique et l'acide acétique deutérié.

S'il est vrai que chaque association acide/sel forme une espèce acide spécifique, le rapport k_H/k_D doit varier avec la nature du sel pour une oléfine donnée de la même manière que pour un transporteur donné, k_H/k_D varie avec la nature de l'oléfine.⁷ Nous avons effectivement trouvé que le rapport $k_H/k_D > 1$ varie avec la nature du sel, comme la pente α . Nous ne pouvons pas expliquer l'ordre des valeurs de k_H/k_D trouvées en fonction de la nature du sel. Néanmoins, le seul fait que k_H/k_D dépende du sel choisi comme catalyseur de la réaction, confirme notre hypothèse sur la signification physique de α liée à la nature du transporteur de

proton, puisque la valeur de k_H/k_D dépend du degré de transfert du proton sur l'oléfine.¹⁶⁻¹⁸

Enfin, le fait d'attribuer une signification physique à α ne nous semble pas déraisonnable étant donné les travaux de Brönsted. On sait en effet que dans des réactions de catalyse générale, chaque acide fort ou faible catalyse la réaction avec une constante catalytique propre k_{HA} reliée en principe à sa constante de dissociation K_{HA} par la loi de Brönsted¹⁹ dont la forme simple (cas d'un seul proton transférable par l'acide, est la suivante:

$$\log k_{\text{HA}} = \log G + \alpha \log K_{\text{HA}}$$

Il a été montré²⁰ que le coefficient α a une signification physique: c'est une mesure du degré de transfert du proton dans l'état de transition.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des solvants et des réactifs. La préparation et la purification de l'acide acétique et des sels ont été décrits dans les mémoires précédents. L'acide acétique deutérié à 97-98% est obtenu par hydrolyse de l'anhydride acétique par D_2O .²¹ Le p-méthoxystyrène, le p-méthylstyrène et l'acétate de p-méthoxy phényl 1 éthyle ont été préparés à partir des méthodes décrites par Cousséman.¹³

Mesures cinétiques. L'addition d'acide acétique aux styrènes est suivie avec un spectrophotomètre ultra-violet en mesurant la disparition de la bande d'absorption maximum de l'oléfine ($\lambda = 258$ nm pour le p-méthoxystyrène et $\lambda = 252$ nm pour le p-méthylstyrène). Les constantes cinétiques ont été calculées comme l'a indiqué Coussemant.⁶

Fonction d'acidité de Hammett H_0 . La fonction d'acidité de Hammett a été déterminée comme dans les mémoires précédents par voie spectrographique avec un appareil UV DB Beckman. Nous avons utilisé les indicateurs colorés suivants: m-nitraniline $pK_A = 2,50$; 2,4-dichloraniline $pK_A = 2,00$.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *Bull. Soc. Chim.* 1099 (1970)
²R. Corriu, J. Guenzet et C. Reye, *Bull. Soc. Chim.* 1107 (1970)
³R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron Letters* 6083 (1968)
⁴R. Corriu et C. Reye, *Bull. Soc. Chim.*, sous presse
⁵R. Gaboriaud, *C.R. Acad. Sci., Paris Série C* 265, 425 (1967)
⁶M. Mollard, B. Torck, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.* 83 (1966)
⁷R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron* 26, 671 (1970)
⁸O. W. Kolling, *Trans. Kansas Acad. Sc.* 62, 62 (1959)
⁹H. W. Wharton, *Anal. Chem.* 37, 730 (1965)
¹⁰H. Funk et F. Romer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 239, 288 (1938)
¹¹E. Y. Gorenbein et A. A. Fominskaya, *Ukr. Khim. Zh.* 29, 874 (1963)
¹²E. Y. Gorenbein, *Ukr. Khim. Zh.*, 28, 673 (1962)
¹³J. P. Durand, M. Davidson, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim.* 43 (1966)
¹⁴R. Perz et J. Boyer, *Bull. Soc. Chim.* 262 (1970)
¹⁵R. Corriu, J. Guenzet, C. Reye et M. Camps, *Bull. Soc. Chim.* 3679 (1970)
¹⁶C. A. Bunton, V. J. Shiner, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 3207 (1961)
¹⁷F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* 61, 265 (1961)
¹⁸J. Bigeleisen, *Pure appl. chem.* 8, 217 (1964)
¹⁹R. P. Bell *The Proton in Chemistry*, Methuen, Londres, Chap. 10, 1959
²⁰J. E. Leffler, E. Grunwald *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York, 1963; pp. 156-159 et 238-241
²¹P. Roussel et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim.* 2075 (1962)