

SELS D'ATDP—19

CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN CHLORURE D'ATDP EN CHLORURE D'ALKYLE ET HMPT. EFFET DE SOLVANT ET EFFET DE SEL

BERTRAND CASTRO,* MOUHOSSINE NACRO† et CLAUDE SELVE

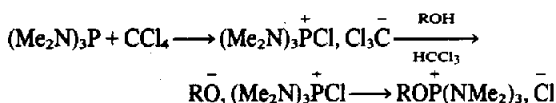
Laboratoire de Chimie Organique II, associé au CNRS, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy, France

(Received in France 31 March 1978)

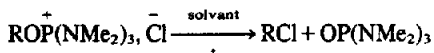
Résumé—La cinétique de décomposition du chlorure de (méthyl-2 pentyl) oxy (trisdiméthylamino)phosphonium a été mesurée dans plusieurs solvants. L'ordre expérimental en ions chlorure passe de 2 dans un solvant dissociant à 1 dans les solvants non dissociants. Ce résultat confirme une prévision antérieure qui n'avait pas reçu de confirmation expérimentale. Une corrélation linéaire entre les $\log k$ et les constantes diélectriques des solvants a été trouvée dans les cas où l'ordre est voisin de 1, ce qui contraste avec la classique corrélation en $1/\epsilon$ qui est généralement observée pour les réactions entre ions de charges opposées. L'effet de sel a été mesuré et interprété. Sa mise en oeuvre permet d'effectuer des cinétiques de chlorures d'ATDP peu encombrés, trop instables pour être isolés, en les remplaçant par un mélange de perchlorate d'ATDP et de chlorure d'aryloxytrisdiméthylamino-phosphonium tous deux stables.

Abstract—The kinetics of decomposition of the 2-methyl-1-pentyloxy(trisdimethylamino)phosphonium chloride, was measured in several solvents. The experimental kinetic order towards the chloride anion was in the range from 2, in a dissociating solvent, to 1 in non dissociating solvents. Hence we afford experimental confirmation of an earlier prevision in the literature. A linear correlation of $\log k$ with the dielectric constants of the solvents was found in the case of the systems exhibiting first order kinetics, contrasting with the classical correlation in $1/\epsilon$, generally observed for the reactions between ions of opposite charge. The salt effect has been measured and interpreted. It allows the performance of kinetic runs for non hindered, very labile ATDP salts, by their replacement by a mixture of an ATDP perchlorate and an aryloxyphosphonium chloride, both of which are stable.

Les sels d'alkyloxytrisdiméthylaminophosphonium, (sels d'ATDP), ont fait l'objet de nombreuses études dans notre laboratoire¹ et leur utilité synthétique a été établie. Ces composés sont formés par l'action de la trisdiméthylaminophosphine (TDAP) sur les alcools en présence d'un oxydant tel que le tétrachlorure de carbone, selon le schéma suivant:²

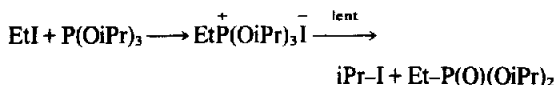


Nous abordons ici l'étude cinétique de la décomposition³ des chlorures d'ATDP en chlorure d'alkyle et HMPT.



Cette réaction appartient à la catégorie des substitutions nucléophiles d'un anion sur son contre ion, sur laquelle peu d'études ont été faites. Les travaux les plus importants sont ceux de Beringer et Gindler⁴ sur les réactions du bromure de diphenyl iodonium, et les études sur le bromure de triméthyl sulfonium par le groupe de Parker⁵ et par Swain et Kaiser.⁶ Concernant un système chimiquement plus proche du nôtre, on peut noter les études concernant la réaction d'Arbouzov, dans les cas où

la seconde étape de cette réaction est déterminante, par exemple dans la réaction de l'iodure d'éthyle sur le triisopropyl phosphite⁷



ou d'autres systèmes analogues.

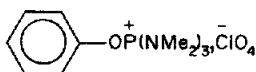
L'intérêt des sels d'ATDP par rapport aux autres systèmes étudiés réside dans la grande variabilité structurale du groupe alkyle, ce qui nous permettra d'entreprendre une étude de corrélations réactivité structure, et également dans la solubilité dans des solvants variés même peu polaires. Nous présentons ici, une étude cinétique de la réaction sur un seul substrat dans divers solvants, incluant la détermination de l'ordre de la réaction et des effets de sels, à titre d'investigation préliminaire à une étude de corrélation réactivité structure. Le substrat choisi est le sel d'ATDP dérivant du méthyl-2 pentanol; la structure semi-néopentylique de ce sel lui assure une stabilité suffisante pour être isolé et manipulé à température ambiante, sa conservation étant assurée dans l'enceinte d'un congélateur.

Les solvants choisis sont la DMF et la pyridine que nous avons beaucoup utilisés dans notre travail synthétique; le dioxanne, le THF, l'acétone, la méthyl-éthyl-cétone, le méthanol et l'eau ont également été examinés.

L'effet de sel a été étudié en utilisant un sel particulier: le perchlorate d'ATDP dérivant du phénol, ou le chlorure correspondant.

Nous verrons dans la discussion des résultats les raisons qui nous ont incités à faire ce choix.

*Partie de la thèse de M. Nacro soutenue le 9/12/76 à l'Université de Nancy I.



Etude de l'effet de solvant sur l'ordre et la vitesse

Les mesures cinétiques sont effectuées dans chaque solvant à partir de plusieurs concentrations différentes. L'ensemble des mesures effectuées en l'absence de sel inerte est consigné dans le Tableau 1.

Pour chaque solvant, l'ordre n et la constante k_n sont déterminés à l'aide de la droite de régression $\log V_0 = f(\log c_0)$, qui fournit les paramètres de l'équation:

$$\log V_0 = \log k_n + n \log c_0 \quad (1)$$

Les coefficients de détermination de ces corrélations sont en général supérieurs à 0.999; on note que les solvants apolaires présentant les constantes de vitesse les plus élevées et un ordre 1; l'ordre augmente et la vitesse diminue au fur et à mesure que l'on passe à la pyridine, aux cétones, à la DMF; le passage à l'ordre 2 dans le méthanol est accompagné d'une diminution considérable de la vitesse; par ailleurs la réaction est complètement inhibée dans l'eau.

Cette variation d'ordre avait été prévue dès le travail de Behringer. Cependant les solvants utilisés par les divers auteurs n'avaient pas permis l'observation d'ordres inférieurs à 1.4. C'est pourquoi nous avons effectué le plus de mesures dans les systèmes peu dissociants dont le comportement n'était pas bien connu dans ce type de réaction.

La Fig. 1 montre la corrélation entre le $\log k_n$ des réactions ayant lieu avec un ordre voisin de 1, et la

constante diélectrique du solvant, (Les valeurs $k_n^{45^\circ}$ pour la DMF et la pyridine sont interpolées à partir des valeurs à 30° et 50° mesurées ultérieurement pour la détermination des paramètres thermodynamiques: $k_{1,22}^{45^\circ}$ (DMF) = 2.00×10^{-4} ; $k_{1,05}^{45^\circ}$ (Pyridine) = 10×10^{-4}). Cette corrélation est assurée avec un coefficient de détermination $r^2 = 0.94$, suffisamment significatif. Cette corrélation a pour expression:

$$\log k_n^{45^\circ} = -0.025\epsilon_{25} + \log 15.3 \times 10^{-3} \quad (2)$$

Les données numériques concernant cette corrélation sont rassemblées dans le Tableau 2.

Cette corrélation est nouvelle et tout à fait

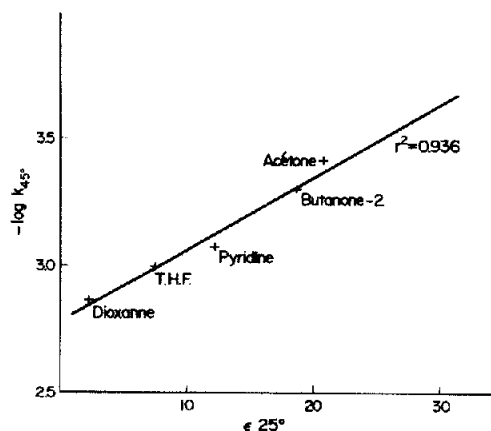


Fig. 1.

Tableau 1. Décomposition du chlorure de méthyl-2-pentyl-oxtrisdiméthylaminophosphonium

No.	Solvant (t°C)	$10^2 c_0$	$10^4 k_1^a$	$10^2 k_2^a$	n	$10^4 k_n$	$10^6 V_0^a$	$10^6 V_0$ cal. ^b	$10^6 V_0$ calc. ^c
1	DMF (50)	1.23	1.54	1.25	1.22	4.1	1.89	1.89	1.81
2	DMF (50)	1.9	1.71	0.90	1.22	4.1	3.25	3.22	3.21
3	DMF (50)	2.46	1.77	0.72	1.22	4.1	4.36	4.42	4.44
4	DMF (50)	2.8	1.87	0.67	1.22	4.1	5.25	5.17	5.22
5	DMF (50)	3.2	1.88	0.59	1.22	4.1	6.04	6.09	6.15
6	DMF (50)	4.1	1.97	0.48	1.22	4.1	8.10	8.25	8.29
7	DMF (50)	4.85	2.13	0.44	1.22	4.1	10.3	10.1	10.1
8	Acétone (45)	5.46	2.71	0.78	1.10	3.84	9.36	9.36	9.32
9	Acétone (45)	3.05	2.68	0.88	1.10	3.84	8.17	8.17	8.20
10	Acétone (45)	2.55	2.63	1.03	1.10	3.84	6.71	6.71	6.73
11	Acétone (45)	2.25	2.60	1.15	1.10	3.84	5.85	5.85	5.86
12	MEC (45) ^d	3.50	3.26	0.93	1.12	4.95	11.4	11.4	11.4
13	MEC (45) ^d	3.00	3.20	1.06	1.12	4.95	9.6	9.59	9.60
14	MEC (45) ^d	2.60	3.15	1.21	1.12	4.95	8.2	8.20	8.17
15	MEC (45) ^d	2.30	3.08	1.34	1.12	4.95	7.1	7.10	7.11
16	Pyridine (30)	1.02	2.51	2.46	1.05	3.17	2.56	2.56	2.52
17	Pyridine (30)	1.30	2.55	1.96	1.05	3.17	3.31	3.30	3.28
18	Pyridine (30)	2.88	2.61	0.90	1.05	3.17	7.52	7.62	7.65
19	Pyridine (30)	3.36	2.70	0.80	1.05	3.17	9.07	8.96	8.99
20	Pyridine (30)	5.90	2.72	9.43	1.05	3.17	16.2	16.2	16.1
21	THF (45)	2.00	9.45	4.72	1.00	9.44	18.9	18.8	—
22	THF (45)	1.70	9.41	5.53	1.00	9.44	16.0	16.0	—
23	THF (45)	1.50	9.46	6.31	1.00	9.44	14.2	14.1	—
24	Dioxanne (45)	3.30	12.8	3.90	1.01	13.4	42.5	42.5	—
25	Dioxanne (45)	2.55	12.9	5.06	1.01	13.4	32.9	32.9	—
26	Dioxanne (45)	2.00	12.8	6.40	1.01	13.4	25.6	25.7	—
27	Méthanol (45)	4.75	1.66×10^{-2}	3.29×10^{-5}	1.97	3.01×10^{-3}	7.44×10^{-4}	7.44×10^{-4}	7.42×10^{-4}
28	Méthanol (45)	3.00	1.00×10^{-2}	3.30×10^{-5}	1.97	3.01×10^{-3}	2.87×10^{-4}	3.00×10^{-4}	3.00×10^{-4}
29	Méthanol (45)	2.10	0.71×10^{-2}	3.37×10^{-5}	1.97	3.01×10^{-3}	1.49×10^{-4}	1.49×10^{-4}	1.48×10^{-4}

^aExpérimental. ^bCalculé par l'équation (1). ^cCalculé par l'équation (10) en utilisant les valeurs des constantes du Tableau 4. ^dMéthyl-éthyl-cétone.

Tableau 2. Effet de solvant sur la décomposition d'un sel d'ATDP

Solvant	ϵ 25°	n	$k_n(45^\circ\text{C})$	k_n cal. (45°C) ^b
Eau	78.5	—	—	—
Méthanol	32.6	1.97	3.01×10^{-7}	—
DMF	36.7	1.22	2.00×10^{-4}	1.86×10^{-4}
Acétone	20.7	1.10	3.8×10^{-4}	4.66×10^{-4}
MEC ^a	18.5	1.12	4.95×10^{-4}	5.28×10^{-4}
Pyridine	12.3	1.05	10×10^{-4}	7.54×10^{-4}
THF	7.4	1.00	9.44×10^{-4}	9.99×10^{-4}
Dioxanne	2.2	1.01	13.4×10^{-4}	13.4×10^{-4}

^aMéthyl éthyl-cétone.^bEquation (2).

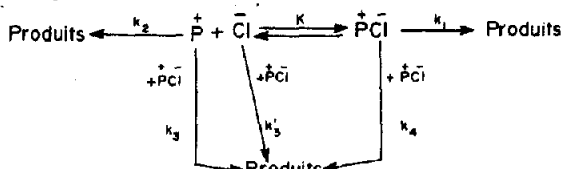
remarquable, la théorie classique prévoyant une corrélation de $\log k$ avec $1/\epsilon$. Ce point sera réexaminé dans la discussion.

Modèles d'interprétation des résultats

La nature de substitution nucléophile bimoléculaire de la réaction a été démontrée par ailleurs, en particulier par l'inversion stéréochimique dans les séries secondaires⁸ et par l'absence de transposition dans la série néopentyl-ique.⁹ Les variations d'ordre observées ici sont essentiellement dues à des variations de l'état d'association du sel réactif, comme l'ont déjà montré certains travaux antérieurs, en particulier ceux de Beringer et Gindler sur le bromure de diphenyl-iodonium⁴ et de Parker et Pocker⁵ sur le bromure de triméthyl sulfonium. Dans les deux cas, les auteurs confrontent également leurs résultats avec le modèle de Bjerrum Brønsted,¹⁰ avec lequel l'accord est plus ou moins bon. Parker indique nettement sa préférence pour le modèle associatif. Nous examinerons successivement ces deux modèles.

Modèle associatif⁵

Un schéma cinétique général pouvant servir de modèle au système est le suivant:



La constante k_1 correspond à la réaction de deux ions d'une même paire; k_2 régit les collisions entre ions dissociés, k_3 et k_4 les réactions entre une paire d'ions et un ion libre, k_4 les réactions entre deux paires d'ions. L'équation de vitesse de ce système s'écrit:

$$V = k_1(\overset{+}{P}\overset{-}{Cl}) + k_2(\overset{+}{P})(\overset{-}{Cl}) + k_3(\overset{+}{P})(\overset{+}{P}\overset{-}{Cl}) + k_4(\overset{-}{Cl})(\overset{+}{P}\overset{-}{Cl}) + k_4(\overset{+}{P}\overset{-}{Cl})^2 \quad (3)$$

$$\text{avec } (\overset{+}{P}) = (\overset{-}{Cl}) \quad (4)$$

$$(\overset{+}{P}\overset{-}{Cl}) + (\overset{-}{Cl}) = c \text{ Concentration en } \text{halogénure mesurable par argentimétrie} \quad (5)$$

$$(\overset{+}{P}\overset{-}{Cl})/(\overset{-}{Cl})^2 = K \text{ Constante d'association du sel} \quad (6)$$

L'équation de vitesse peut alors s'écrire:

$$V = (k_2 + k_1)K(\bar{Cl})^2 + (k_3 + k_4)K(\bar{Cl})^3 + k_4K^2(\bar{Cl})^4 \quad (7)$$

$$\text{avec } (\bar{Cl}) = \frac{\sqrt{(1+4Kc)} - 1}{2K} \quad (8)$$

$$\text{tiré de l'équation } K(\bar{Cl})^2 + (\bar{Cl}) - c = 0 \quad (9)$$

L'expression de (\bar{Cl}) tend vers c si Kc est petit (systèmes dissociants) et vers $\sqrt{c/K}$ si Kc est grand (systèmes associants).

Parker⁵ a déjà souligné que les ions dissociés, étant en équilibre rapide avec les paires d'ions, réagissent nécessairement à la même vitesse que celles-ci si elles ont accès au même état de transition (en application du principe de Curtin-Hammett). Cette condition est vraisemblablement satisfaite.

Il n'en est pas de même pour les voies faisant intervenir des états de transition triplet ou quadruplet, nécessairement différents du précédent; comme il n'existe pas de raison qui pourrait justifier pour k_3 , k_4 ou k_4 des valeurs très supérieures à k_2 , leurs contributions étant proportionnelles au cube ou à la quatrième puissance de la concentration en ions libres leur intervention peut être considérée comme négligeable.

Nous comparerons donc nos résultats avec la loi de vitesse:

$$V = k_2 \left(\frac{\sqrt{(1+4Kc)} - 1}{2K} \right)^2 \quad (10)$$

avec

$$k_2 = k_1 K = \frac{1}{2} k_2^0 \quad (11)$$

équivalente à celle proposée par Parker

$$V = k_2^0 \alpha^2 c^2 \quad (12)$$

où α est la fraction dissociée du sel à la concentration c .

L'ajustement des paramètres K et k_2 permettant à l'équation de fournir les valeurs expérimentales V obtenu en écrivant que les courbes représentant V par les fonctions (1) et (10) sont tangentes au point d'abscisse \bar{c}_0 , concentration moyenne de la série d'essais, On a donc:

$$n \cdot d(\ln \bar{c}_0) = 2 \cdot d(\ln (\sqrt{(1+4K\bar{c}_0)} - 1)) \quad (13)$$

d'où l'on peut tirer:

$$n = \frac{4K\bar{c}_0}{1+4K\bar{c}_0 - \sqrt{(1+4K\bar{c}_0)}} \quad (14)$$

ou

$$4K\bar{c}_0 = \frac{n(2-n)}{(n-1)^2} \quad (15)$$

Les fonctions (14) et (15) sont tabulées, ainsi que leurs dérivées dans le Tableau 3. On voit que si la connaissance de K détermine l'ordre avec précision et que celui-ci reste suffisamment constant sur l'éventail des concentrations utilisées pour un ensemble de mesures, la fourchette de détermination de K à partir de n est assez large et imprécise. Pratiquement nous avons adopté pour K les valeurs voisines de celles fournies par l'équation [15] et qui permettent à la droite de régression $V_0 = f(\sqrt{(1+4Kc)} - 1)^2$ de passer par l'origine, ce qui est physiquement requis. En effet si une très large fourchette de valeurs de K (de 30 à 200 pour les mesures faites

Tableau 3. Corrélation entre ordre de réaction et constante d'association

n	4K \bar{c}_0 ^a	d(4Kc)/dn	dn/d(4Kc)
2.0	0.00	1	1
1.9	0.23	1.6	0.62
1.8	0.56	2.6	0.38
1.7	1.04	4.4	0.23
1.6	1.77	7.6	0.13
1.5	3.00	14	0.07
1.4	5.25	29	0.03
1.3	10.1	70	0.01
1.2	24	245	4 × 10 ⁻³
1.1	99	1990	5 × 10 ⁻⁴
1.05	400	1.6 × 10 ⁴	6 × 10 ⁻⁵
1.01	10 ⁴	1.9 × 10 ⁶	—

^aEquation (15).

dans la DMF), permet d'obtenir de telles droites avec des coefficients de détermination élevés, la valeur de K permettant d'obtenir un terme constant inférieur au 1/100 ème de la valeur moyenne de V₀ est défini à 5% près. Les pentes de ces droites, k₂⁰ 4K² permettent d'évaluer les constantes de vitesse du modèle cinétique. Le Tableau 4 rassemble les résultats de ces corrélations.

Modèle de Bjerrum Brønsted¹⁰

Ce modèle revient à considérer une loi du second ordre

$$V_0 = k_2 c^2 \quad (16)$$

où les interactions électrostatiques entre les particules entraînent une diminution de leur activité, se traduisant par une diminution de l'énergie d'activation proportionnelle à la racine carrée de la force ionique μ . Dans notre cas, on aurait donc avec $\mu = c$

$$\log k_2' = \log k_2^0 + Ac^{1/2} \quad (17)$$

La corrélation $\log k_2' = f(c^{1/2})$ peut être établie avec des coefficients de détermination supérieurs à 0.990 pour l'ensemble de nos systèmes présentant une variation de k₂' avec la concentration. Les résultats numériques concernant ces corrélations sont consignés dans le Tableau 5 où sont également portées les valeurs A calculées selon la formule de la théorie:

$$A = -3.66 \cdot 10^{-6} \frac{1}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (18)$$

valable pour l'interaction de deux charges unitaires de signes opposés. La loi de vitesse de ce modèle s'écrit

explicitement:

$$\log V_0 = \log k_2^0 + Ac^{1/2} + 2 \log c_0 \quad (19)$$

En opérant comme dans le traitement précédent, on peut établir la relation qui assure la tangence de la courbe théorique (16) à la courbe expérimentale (1), au point de concentration moyenne \bar{c}_0 . On obtient:

$$2.302 A = 2(n-2)(\bar{c}_0)^{-1/2} \quad (20)$$

Si les deux modèles sont satisfaits simultanément, on peut tirer des équations (13) et (20) une relation apparemment indépendante de \bar{c}_0 , (qui intervient en fait sur la valeur de n), liant la constante A à la constante d'association K.

$$\gamma = K/(2.302 A)^2 = \frac{n}{16(2-n)(n-1)^2} \quad (21)$$

Une série de valeurs de la fonction γ est donnée dans le Tableau 6; les valeurs de K calculées à partir de nos valeurs expérimentales sont consignées dans le Tableau 4 et comparées à celles obtenues en utilisant le seul modèle associatif montrant un accord raisonnable. (Par ailleurs, nous avons repris les chiffres de l'étude de Parker:^{5a} l'ordre expérimental de la décomposition du bromure de triméthylsulfonium dans le méthanol à 100°C, déterminé à partir des chiffres des essais réalisés sans adjonction d'un second sel vaut 1.42; la valeur de A étant de -9.35, on détermine une constante d'association de 400, à comparer à la valeur de 550 obtenue à partir de mesures conductimétriques).

Etude de l'effet de sel

Cette étude revêt un aspect pratique. Les chlorures d'ATDP porteurs de chaînes non ramifiées se décomposent spontanément lorsqu'on essaie de les isoler. Par contre, les perchlorates correspondants sont parfaitement stables et cristallisés. Il en est de même pour les chlorures d'ATDP aryliques dérivés des phénols, qui ne subissent pas la substitution nucléophile aromatique. On peut donc commodément observer la réaction que nous étudions en mélangeant un perchlorate d'alkoxyphosphonium et un chlorure d'aryloxyphosphonium. Dans notre étude de l'effet de sel, nous avons observé l'influence du perchlorate d'aryloxyphosphonium sur la vitesse de décomposition du chlorure d'ATDP dérivant du méthyl-2 pentanol, étudié la vitesse de réaction de mélanges de perchlorates d'alkoxyphosphonium et de chlorures d'aryloxyphosphonium ainsi que la vitesse de réaction de chlorure d'alkoxyphosphonium en présence de chlorure d'aryloxyphosphonium. L'ensemble de ces résultats cinétiques est consigné dans le Tableau 7.

Tableau 4. Application du modèle associatif

Solvant (t)	n	4K \bar{c}_0 ^a	10 ² \bar{c}_0	K ^b	K ^c	k ₂ ^{0 d}	k ₁ ^{0 d}
Méthanol (45)	1.97	6 × 10 ⁻²	2.82	0.45	0.26	3.63 × 10 ⁻²	1.32 × 10 ⁻⁶
DMF (50)	1.22	19.6	2.93	167	155	4.65 × 10 ⁻²	3.0 × 10 ⁻¹
Acétone (45)	1.1	100	2.76	900	884	288	3.25 × 10 ⁻⁴
MEC (45)	1.12	70	2.85	600	575	234	4.07 × 10 ⁻⁴
Pyridine (30)	1.05	400	2.89	3460	3295	97	2.94 × 10 ⁻⁴

^aObtenu par l'équation (15). ^bObtenu à partir des valeurs précédentes. ^cOptimisé pour que le paramètre b de la droite de régression V₀ = a(√(1+4Kc) - 1)² + b soit inférieur à 10⁻⁹. Les coefficients de détermination sont supérieurs à 0.998. ^dObtenus par les relations k₂⁰ = k₁⁰K = 4K²a.

Tableau 5. Application du modèle de Bjerrum-Brønsted

Solvant	$-A_{(rc)}$ ^a	$-A_{(25c)}$ ^b	K^c	K^d
DMF	4.18	3.2	189	155
Acétone	4.69	7.55	820	884
MEC	4.50	8.94	593	575
Pyridine	5.3	16.5	4115	3460
THF	6.62	35.3	—	—
Dioxanne	5.33	218	10^5	$> 10^4$

^aPente de la droite de régression (20). Les coefficients de détermination sont supérieurs à 0.990. ^bCalculé par la formule (18). ^cCalculé par la formule (21). ^dValeur ajustée du Tableau 4.

Tableau 6. Tabulation de la relation (21)

n	γ
1.01	63.7
1.05	27.6
1.1	7.64
1.2	2.34
1.3	1.29
1.4	0.91
1.5	0.75
1.6	0.69
1.7	0.72
1.8	0.88
1.9	1.46
1.95	2.7
1.99	12.6

Modèle d'interprétation des résultats

Nous expliciterons les équations générales du modèle associatif à trois ou quatre ions. Outre les espèces réactives P^+ , Cl^- et P^+Cl^- , les ions P^+ , ClO_4^- , les paires d'ions P^+Cl^- , $P^+ClO_4^-$ et $P^+ClO_4^-$, espèces non réactives, sont présents en équilibre dans le milieu.

En fait, la solution du système d'équations n'est simple que si toutes les constantes d'association des quatre paires d'ions présentes sont égales, suivant la loi de Bjerrum. Les grandes lignes d'établissement des équations de vitesse sont données en annexe. Dans tous les cas on utilise une équation initiale

$$V = k_2^0(Cl)(P). \quad (22)$$

Trois cas de stoechiométrie différentes ont été examinés.

Addition de perchlorate d'aryloxyphosphonium en concentration λ au chlorure d'alkoxyphosphonium en concentration c_0 . La vitesse initiale est exprimée par:

$$V_0^A = k_2^0 \left(\frac{\sqrt{(1 + 4Kc(1 + \lambda/c))} - 1}{2K(1 + \lambda/c)} \right)^2 \quad (23)$$

avec $c = c_0$.

Cette équation admet deux limites intéressantes. D'une part, si $4Kc$ est très supérieur à 1, ce qui est le cas des systèmes réagissant pratiquement au premier ordre en l'absence de sel, on a

$$V_0^A = k_1^0 \left[\frac{c}{\lambda + c} \right] c = k_1'c \quad (24)$$

Tableau 7. Etude de l'effet de sel

No.	Solvant (°C)	Mode ^a	$10^2 c_0$	$10^2 \lambda$	$10^2 d$	$10^2 a$	$10^4 k_1'$	$10^2 k_2'$	$V_0 \text{ exp.}$	$V_0 \text{ cal.}^b$
30	Pyridine (30)	A	2.96	0.1	—	—	2.48	—	7.34	7.63
31	Pyridine (30)	A	0.97	2.00	—	—	0.68	—	0.66	0.84
32	Pyridine (30)	A	1.32	2.00	—	—	0.87	—	1.15	1.40
33	Pyridine (30)	A	1.96	2.00	—	—	1.15	—	2.25	2.61
34	Pyridine (30)	A	2.00	2.00	—	—	1.31	—	2.62	2.69
35	Pyridine (30)	A	3.04	2.00	—	—	1.50	—	4.56	4.99
36	Pyridine (30)	A	1.20	5.00	—	—	0.50	—	0.60	0.63
37	Pyridine (30)	A	2.10	5.00	—	—	0.70	—	1.47	1.71
38	Pyridine (30)	A	2.77	10.0	—	—	0.56	—	1.55	1.68
39	Pyridine (30)	A	4.20	10.0	—	—	0.70	—	2.94	3.49
40	DMF (50)	A	2.45	0.1	—	—	1.78	0.73	4.38	4.29
41	DMF (50)	A	2.57	0.50	—	—	1.67	0.65	4.29	4.10
42	DMF (50)	A	1.80	1.80	—	—	0.97	0.54	1.75	1.77
43	DMF (50)	A	2.37	2.37	—	—	1.16	0.49	2.75	2.63
44	Pyridine (30)	B	0.70	—	0.70	—	1.28	—	0.89	0.89
45	Pyridine (30)	B	2.00	—	1.50	—	1.40	—	2.10	2.29
46	Pyridine (30)	B	2.50	—	2.10	—	1.37	—	2.87	3.09
47	Pyridine (30)	B	2.60	—	2.60	—	1.30	—	3.38	3.54
48	Pyridine (30)	C	2.16	—	—	0.49	2.60(c)	—	1.27	1.28
49	Pyridine (30)	C	1.70	—	—	1.70	2.72	—	4.62	4.50
50	Pyridine (30)	C	4.30	—	—	2.30	2.49	—	5.72	6.22
51	DMF (50)	C	3.00	—	—	2.00	1.89	—	3.78	3.78
52	DMF (50)	C	3.45	—	—	1.53	1.93	—	2.95	3.13
53	DMF (50)	C	4.44	—	—	2.52	1.86	—	4.70	5.17

^aA: Chlorure d'alkoxyphosphonium à la concentration c_0 , perchlorate de phénoxyphosphonium à la concentration λ ; B: Chlorure de phénoxyphosphonium à la concentration c_0 , perchlorate d'alkoxyphosphonium à la concentration d ; C: Chlorure d'alkoxyphosphonium à la concentration a , chlorure de phénoxyphosphonium à la concentration $c_0 - a$.

^bMode A par la formule (23); mode B par la formule (28), mode C par la formule (30), en utilisant les valeurs des constantes du Tableau 4.

avec

$$k'_1 = k_1^0 \left[\frac{c}{\lambda + c} \right] \quad \text{et} \quad c = c_0. \quad (25)$$

D'autre part, si $\lambda/c \gg 1$, addition d'un fort excès de sel inerte,

$$V_0^\lambda = (k_1^0/\lambda)c_0^2 \quad (26)$$

le système tend vers le second ordre avec une constante apparente

$$k'_2 = k_1^0/\lambda. \quad (27)$$

Mélange de chlorure d'aryloxyphosphonium en concentration c_0 au perchlorate d'alkyloxyphosphonium en concentration d

On a:

$$V_0 = k_2^0(d/c_0) \left(\frac{\sqrt{(1+4Kc(1+d/c_0))}-1}{2K(1+d/c_0)} \right)^2 \quad (28)$$

si le perchlorate est utilisé en grand excès, on a l'équation limite:

$$V_0 = k_1^0 c_0. \quad (29)$$

Mélange de chlorure d'alkoxyphosphonium en concentration a et de chlorure d'aryloxyphosphonium en concentration b . On dose toujours l'ion chlorure total $c = a + b$. L'équation de vitesse est:

$$V_0 = k_2^0(a/c_0) \left(\frac{\sqrt{(1+4Kc_0)}-1}{2K} \right)^2. \quad (30)$$

La qualité de l'accord entre valeurs calculées et expérimentales est quantifiée au moyen des corrélations $V_{\text{exp}} = f(V_{\text{cal}})$, dont les coefficients de détermination r^2 , les pentes α et les ordonnées à l'origine β sont consignées dans le Tableau 8.

La corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées est en général bonne, ce qui justifie le type de modèle utilisé. Les désaccords constatés sont, on le voit, essentiellement dus à l'existence d'un terme constant provenant essentiellement de l'imprécision constatée de la paramétrisation. L'approximation de la non spécificité de l'association des paires d'ions nous semble justifiée par ces résultats.

DISCUSSION

Il est clair que les résultats de cette étude sont très bien interprétés par le modèle associatif de Parker, y

compris dans le prolongement que nous avons développé pour la traitement de l'effet de sel. Par contre l'accord avec le traitement de Bjerrum-Brønsted apparaît n'être que purement formel et probablement artefactuel. Deux observations peuvent étayer cette conclusion:

La première ressort de la comparaison des valeurs des constantes A (Tableau 5); le jeu de valeurs fourni par la corrélation expérimentale est très discordant avec celui fourni par la théorie (équation (18)) telle qu'elle a été développée par Scatchard.¹¹ La discordance est maximale pour les solvants les moins polaires pour lesquels l'ordre est le plus voisin de 1.

Une seconde discordance avec le traitement de Bjerrum-Brønsted apparaît avec la corrélation observée des logarithmes des constantes de vitesse dans différents solvants et les constantes diélectriques de ces solvants. En effet, les traitements classiques de ces problèmes¹⁰ conduisent à établir une corrélation avec $-1/\epsilon$, corrélation qui se révèle très mauvaise dans notre cas.

En fait les vérifications de la corrélation avec $-1/\epsilon$ sont obtenues, de même que la majorité des corrélations de Bjerrum-Brønsted concernant l'effet de sel, pour des solvants ou mélanges de solvants aqueux dont la constante diélectrique dépasse 20. Ces corrélations ne peuvent donc être recherchées que lorsque les ions interagissent sans parfaitement dissociés, hypothèse qui est à la base de l'analyse mathématique de Bjerrum et de Scatchard.

Dans notre cas, où l'état initial comporte essentiellement des ions associés et est par conséquent beaucoup plus proche de l'état de transition, cette analyse ne peut être appliquée telle quelle. Nous proposons ici une tentative d'adéquation de ce traitement.

Le traitement classique considère en effet que seuls sont associés les ions à l'état de transition, les ions à l'état initial étant totalement à l'état dissocié. Si l'on considère en fait que l'état initial est également associé, mais à une distance interionique légèrement supérieure à celle qui existe à l'état de transition, on peut écrire,¹² entre les enthalpies libres des différentes espèces:

$$\Delta F_{\text{ions libres}} - \Delta F_{\text{paire d'ions init.}} = -\frac{Ne^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (31)$$

et

$$\Delta F_{\text{ions libres}} - \Delta F_{\text{paire d'ions trans.}} = -\frac{Ne^2}{r^*} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (32)$$

d'où

$$\begin{aligned} \Delta F^\ddagger &= \Delta F_{\text{p. ions trans.}} - \Delta F_{\text{p. ions init.}} \\ &= Ne^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{r_0 - r^*}{r^* r_0} \right) \quad (33) \end{aligned}$$

Tableau 8. Evaluation de la qualité du modèle associatif

Système testé	Nombre de mesures	r^2	α	β
Pyridine; effet de sel	10	0.995	0.962	-0.15×10^{-6}
Pyridine; sans effet de sel	5	0.9997	1.005	-0.015×10^{-6}
Pyridine; total	15	0.998	1.015	-0.22×10^{-6}
DMF; effet de sel	7	0.96	0.923	0.23×10^{-6}
DMF; sans effet de sel	7	0.998	1.002	-0.005×10^{-6}
DMF; total	14	0.994	0.995	-0.0002×10^{-6}
Ensemble des mesures de cette étude	45	0.997	1.010	-0.13×10^{-6}

où N est le nombre d'Avogadro, e la charge de l'électron, r_0 est la distance moyenne des ions dans les paires d'ions initiales, et r' la distance des centres de gravité des charges dans l'état de transition.

Si l'on suppose que r_0 n'est jamais très différent de r' , et est par ailleurs proportionnel à ϵ ce qui est raisonnable, on peut écrire (33) sous les formes:

$$\Delta F^{\#} = Ne^2 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{\Delta r}{\bar{r}^2} \quad (34)$$

$$\Delta F^{\#} = \frac{Ne^2}{\bar{r}^2} \alpha (\epsilon - 1) \quad (35)$$

où α est le coefficient de proportionnalité liant la différence Δr à ϵ , et \bar{r} la distance moyenne entre les ions.

Cette analyse doit bien entendu être considérée plus comme une tentative d'explication que comme une démonstration. Elle permet en effet de justifier la corrélation observée $\log k = f(\epsilon)$ qui n'avait, à notre connaissance jamais été signalée comme possible, ni observée.

Dans le mémoire suivant, nous examinons les corrélations réactivité-structure sur une série de sels d'ATDP portant en particulier des substituants polaires en position 3 sur la chaîne carbonée. La présente étude constituait un préalable indispensable à ce travail.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les solvants utilisés sont acquis à la meilleure qualité commerciale. Le méthanol est fraîchement distillé sur méthylate de magnésium; l'acétone et la méthyl-éthyl cétone sont séchées sur chlorure de calcium puis distillées sur permanganate de potassium; la diméthylformamide est distillée sous vide sur pentoxyde de phosphore puis conservée sous atmosphère inerte sur tamis moléculaire 4Å; la pyridine est distillée sur potasse solide après 24 heures de digestion à reflux sur potasse solide, elle est conservée sur potasse solide; le tétrahydrofurane est distillé une première fois sur potasse solide, une seconde fois sur benzophénone-sodium et conservé sur fils de sodium; le dioxane est conservé sur tamis moléculaire 4 Å plusieurs jours avant emploi; l'hexaméthylphosphotriamide séché sur oxyde de barium est distillé deux fois sous vide et sous courant d'argon sur oxyde de barium, il est conservé sur tamis moléculaire 13x.

Les spectres IR sont enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457, les spectres de RMN sur des appareils Varian A60, Jeol C 60 HL et Perkin-Elmer R 12B au Centre Régional de Mesures Physiques de Nancy. Le tétraméthylsilane est utilisé comme référence interne. Les déplacements chimiques sont indiqués en δ (ppm) par rapport au TMS. Les dosages d'ions chlorures sont réalisés par argentimétrie; les courbes de titrages sont enregistrées sur un appareil Metrohm-Herisau Potentiograph E 336 A. Les calculs sont effectués par une calculatrice programmable TI 52. Le chlorure de (méthyl-2 pentyloxy)-tris(diméthylamino)phosphonium préparé selon un procédé antérieurement décrit⁹ est isolé quantitativement sous forme d'huile, son spectre de RMN est identique à celui antérieurement décrit pour le perchlorate correspondant;⁹ il est conservé sous cette forme à -25°C . Le chlorure de phénoxy-tris(diméthylamino)phosphonium est préparé à partir du phénol et est isolé sous forme d'une huile jaune. Par traitement de sa solution aqueuse par une solution perchlorate d'ammonium, le perchlorate de phénoxy - tris(diméthylamino)phosphonium précipite quantitativement. F (acétone-éther 60/40): 75°C . Ces deux composés présentent le même spectre de RMN ^1H (CDCl_3) 2.70 d, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 10 \text{ Hz}$, 18 H; 7.3 m, 5 H. Le chlorure de triméthyl - 2,4,6 phénoxy - tris(diméthylamino)phosphonium F (acétone/éther 60/40) = 142°C et le perchlorate correspondant F (acétone/éther 60/40) = 224°C , sont préparés de la même façon à partir du triméthyl-2,4,6 phénol; RMN (CDCl_3) 2.35 s, 9 H; 2.90 d, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 10 \text{ Hz}$, 18 H; 7.2 s, 2 H.

Mesures cinétiques

Elles sont réalisées dans un ballon à trois tubulures de 250 cm^3 placé dans un bain thermostatique régulé à $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ près et muni d'un système d'agitation. 70 cm^3 du solvant désiré sont introduits, puis après que l'équilibre de température est réalisé, le sel étudié est introduit rapidement. La première prise d'essai est effectuée instantanément. Les prises d'essai de 6 cm^3 sont effectuées avec une seringue hypodermique et transférées rapidement dans des tubes refroidis à 0°C . Des aliquotes de 5 cm^3 sont alors prélevées de chaque prise, hydrolysées, acidifiées et dosées. La concentration déterminée par la première prise est utilisée comme concentration initiale. Dans le cas de l'étude d'un effet de sel, le sel inerte est préalablement dissous dans le solvant lors de la mise en température.

Les réactions sont suivies jusqu'à 15 à 20% d'avancement; passé ce stade, on observe en effet une déviation par rapport à l'ordre initial. Ces déviations caractérisées par un ralentissement de la réaction peuvent être attribuées à la production de HMPT; nous avons en effet constaté, lors d'expériences préliminaires dans des solvants peu dissociants, que l'addition de petites quantités de HMPT ralentissait la réaction initiale. Dans les réactions dans la pyridine, l'intervention de la réaction de Menshutkin entre le solvant et le chlorure d'alkyle formé pouvait être suspectée. Nous avons vérifié qu'aucune libération appréciable d'ions chlorures n'intervenait du fait de cette réaction dans nos conditions de concentration, température et temps d'observation.

Chaque constante de vitesse reportée dans les tableaux est le résultat de la moyenne de trois mesures dont l'écart est inférieur à 5%.

Remerciements—Le CNRS (ATP Relation Réactivité-Structure) a financé ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

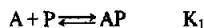
- ¹R. A. Boegegrain, F. Chretien, B. Castro et B. Gross, *J. Chem. Res.* 9, 85 (1978).
- ²I. M. Downie, J. B. Lee et M. F. S. Matough, *Chem. Comm.* 1350 (1968); ^bB. Castro et C. Selve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2296 (1971).
- ³P. C. Croft et I. M. Downie, *J. Chem. Soc.* 2559 (1963).
- ⁴F. M. Beringer et E. M. Gindler, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3200 (1955).
- ⁵Y. Pocker et A. J. Parker, *J. Org. Chem.* 31, 1526 (1966); ^bY. C. Mac, W. A. Millen, A. J. Parker et D. W. Watts, *J. Chem. Soc. (B)* 525 (1967).
- ⁶C. G. Swain et L. E. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4089 (1958).
- ⁷G. Aksnes et D. Aksnes, *Acta Chem. Scand.* 18, 38 (1964); 19, 898 (1965); ^bG. Aksnes et R. Eriksen, *Ibid.* 20, 2463 (1966).
- ⁸Y. Chapleur, B. Castro et B. Gross, *Synthetic Communications* 7, 143 (1977).
- ⁹B. Castro et C. Selve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4368 (1971); ^bB. Castro et C. Selve, *Ibid.* 3004, 3009 (1974).
- ¹⁰K. J. Laidler, *Chemical Kinetics* 1st Edn, pp. 123–130. McGraw-Hill, New York (1950).
- ¹¹G. Scatchard, *Chem. Rev.* 10, 229 (1932).
- ¹²M. Swarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions* p. 8. Wiley Interscience, New York (1972).

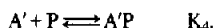
ANNEXE

Dissociation du mélange de deux sels.

—Cas de deux sels AP et AP' introduits en solution aux concentrations c et λ A et P sont les espèces réactives.

A est l'anion dont la concentration totale est dosable. Les équilibres de dissociation sont:





Les équations du système sont:

$$(AP) = K_1(A)(P) \quad (A) + (PA) + (P'A) = c$$

$$(A'P') = K_2(A')(P') \quad (P) + (PA) + (PA') = c$$

$$(AP') = K_3(A)(P') \quad (A') + (PA') + (P'A') = \lambda$$

$$(A'P) = K_4(A')(P) \quad (P') + (P'A) + (P'A') = \lambda$$

Ce système se ramène immédiatement au système d'ordre 4:

$$(A)(1 + K_1(P) + K_3(P')) = c \quad (A')(1 + K_4(P) + K_2(P')) = \lambda$$

$$(P)(1 + K_1(A) + K_4(A')) = c \quad (P')(1 + K_3(A) + K_2(A')) = \lambda$$

Si les constantes d'association sont égales, $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = K$, le système se résout aisément; on a en effet

$$(A/A') = (P/P') = c/\lambda \quad \text{et} \quad (A) = (P); (A') = (P')$$

On tire alors de la première équation du système d'ordre 4

$$(A)(1 + (A)K(1 + \lambda/c)) = c$$

ou

$$(A)^2 K(1 + \lambda/c) + (A) - c = 0.$$

On a donc:

$$V_0 = k_2^0(A)^2 = k_2^0 \left(\frac{\sqrt{(1 + 4Kc(1 + \lambda/c))} - 1}{2K(1 + \lambda/c)} \right)^2.$$

—Cas de deux sels AP' et $A'P$ introduits en solution aux concentration c et d . A et P sont les espèces réactives, A est l'ion dosable. Les équations stoechiométriques s'écrivent:

$$(A) + (PA) + (P'A) = c$$

$$(P) + (PA) + (PA') = d$$

$$(A') + (PA') + (P'A') = d$$

$$(P') + (P'A) + (P'A') = c.$$

En supposant l'égalité des constantes d'association, on a:

$$(A)/(A') = (P)/(P') = c/d \quad \text{et} \quad (P) = (A)(d/c).$$

L'équation donnant (A^0) prend alors la même forme que précédemment

$$(A)^2 K(1 + d/c) + (A) - c = 0.$$

L'équation de vitesse devient:

$$V_0 = k_2^0(A)(P) = k_2^0(d/c)(A)^2 = k_2^0(d/c) \left(\frac{\sqrt{(1 + 4Kc(1 + d/c))} - 1}{2K(1 + d/c)} \right)^2.$$

—Cas de deux sels AP et AP' possédant un anion commun introduits en solution aux concentrations a et b . A et P sont les espèces réactives. A est l'ion dosable. Les équations stoechiométriques du système sont:

$$(P) + (AP) = a$$

$$(P') + (AP') = b$$

$$a + b = c.$$

En supposant l'égalité des constantes de dissociation, on a

$$K(A)^2 + (A) - (a + b) = 0$$

ou

$$K(A)^2 + (A) - c = 0$$

identique à

$$\text{avec } (P) = a/(1 + K(A)) = 2a/(1 + \sqrt{(1 + 4Kc)})$$

l'équation de vitesse

$$V_0 = k_2^0(A)(P) = k_2^0 \frac{\sqrt{(1 + 4Kc)} - 1}{2K} \frac{2a}{\sqrt{(1 + 4Kc)} + 1}$$

$$V_0 = k_2^0(a/c) \left(\frac{\sqrt{(1 + 4Kc)} - 1}{2K} \right)^2.$$