

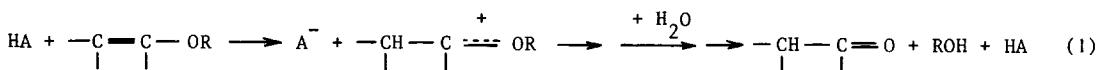
HYDROLYSE DES α -METHOXYSTYRENES. CORRELATION DE BRÖNSTED RELIANT LES CONSTANTES DE VITESSE AUX CONSTANTES D'ACIDITE ESTIMÉES DES IONS OXOCARBÉNIUM INTERMEDIAIRES

Jean TULLEC

(Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris VII,
associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS - France).

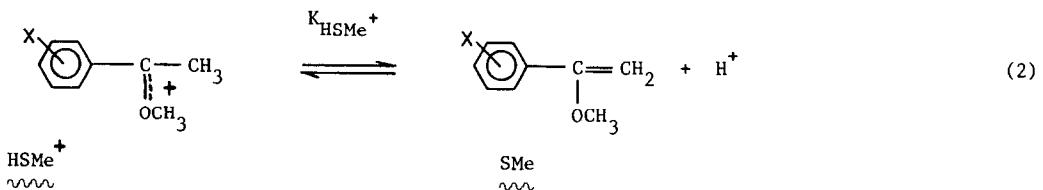
Summary : Acidities (C-H) of the oxocarbenium ions derived from α -methoxystyrenes are estimated from data on ketal-enol ether and ketal-ion equilibrium constants. By plotting hydrolysis hydronium catalytic rate constants vs. these pK values, the Brönsted equation is verified with a slope equal to 0.62.

Dans le cadre de l'examen du mécanisme des réactions de transfert de proton, la réaction d'hydrolyse des éthers d'éthol a été considérablement étudiée ces dernières années.^{1,2} Son intérêt résulte du caractère déterminant du transfert de proton de H_3O^+ , ou d'un acide HA, au substrat hydrocarboné pour former un ion mésomère oxonium-alkoxycarbénium (oxocarbénium) (éq.1). La mesure des effets isotopiques de solvant et la mise en évidence de corrélations de Brönsted,



liant les constantes catalytiques de vitesse aux constantes d'acidité de HA, ont servi à élaborer les théories actuelles.^{1,3,4}

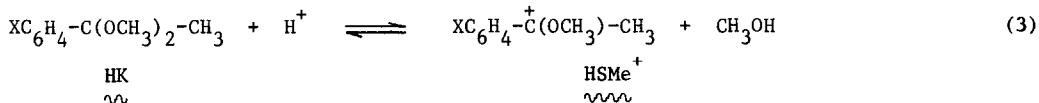
Nous rapportons ici les résultats d'une évaluation des effets de substituant sur les constantes d'acidité K_{HSMe^+} des ions dérivés des α -méthoxystyrènes (éq.2), et nous montrons



l'existence d'une corrélation de Brönsted liant les constantes d'hydrolyse des éthers (SMe) à ces constantes d'acidité. Il est important d'examiner si, contrairement aux nitroalkanes,³⁻⁵ l'exposant de la corrélation de Brönsted obtenue par variation du substrat est identique à celui résultant d'un changement de catalyseur.

Estimation des constantes d'acidité des ions oxocarbénium

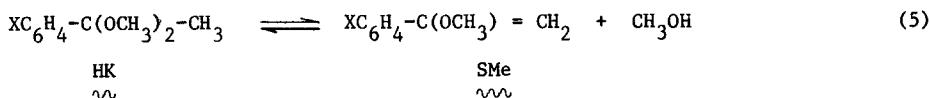
Récemment, Young et Jencks⁶ ont estimé les constantes d'équilibre correspondant à l'éq.3, dans l'eau, et montré qu'elles vérifient une équation de Yukawa-Tsuno de la forme de l'éq.4.⁷



$$(\log k_{\text{HK}}^{\text{HSMe}^+})_X = - (3,53 \pm 0,32) \sigma_X^\alpha - (2,36 \pm 0,29) (\sigma_X^+ - \sigma_X^\alpha) - 3,17 \quad (4)$$

(coeff. corr. = 0,996 ; s = 0,06)

Par ailleurs, l'étude cinétique de l'interconversion acétal-éther dans le méthanol (éq.5) a montré que les constantes d'équilibre, K_{HK}^{SMe} , vérifient l'éq.6.⁸



$$(\log K_{HK}^{SMe})_X = - (0,28 \pm 0,05) \sigma_X^0 - (0,08 \pm 0,06) (\sigma_X^+ - \sigma_X^0) - 1,70 \quad (6)$$

Ainsi, si l'on remarque que $K_{\text{HSMe}^+} = \frac{K_{\text{SMe}}}{K_{\text{HK}}} / \frac{K_{\text{HSMe}^+}}{K_{\text{HK}}}$, et si l'on néglige l'effet de solvant sur les paramètres de l'éq.6, les variations relatives de pK_{HSMe^+} dans l'eau doivent être représentées par l'éq.7.

$$(pK_{HSMe^+})_X = -3.3 \sigma_X^o - 2.3 (\sigma_X^+ - \sigma_X^o) + (pK_{HSMe^+})_H \quad (7)$$

La connaissance seulement des constantes d'équilibre $K_{\text{HK}}^{\text{SMe}}$ dans le méthanol ne permet pas a priori la détermination des valeurs absolues des constantes d'acidité. Cependant, à partir d'une évaluation du caractère hydrophobe des molécules d'éther et d'acétal,⁹ il peut être prévu que la différence de solvant ne peut intervenir que faiblement. Dans ce qui suit, les constantes $K_{\text{HK}}^{\text{SMe}}$ dans l'eau seront assimilées à leurs valeurs dans le méthanol, et $(pK_{\text{HSMe}^+})_H$ sera pris égal à -1,47.

Corrélation de Brönsted

Les constantes de vitesse d'hydrolyse relatives à la catalyse par H_3O^+ , c'est-à-dire les constantes de vitesse de formation des ions HSMe^+ , ont été déterminées par Loudon et Berke² pour les α -méthoxystyrènes, à 29,9°C, dans le mélange dioxane-eau (5:95). Ces résultats peuvent être ramenés aux conditions standard (eau, 25°C).¹⁰ L'application du traitement de Yukawa-Tsuno conduit à l'équation suivante :

$$\log \left(k_{\text{hydr}} \right)_X = - (2.25 \pm 0.13) \sigma_X^0 - (0.99 \pm 0.19) (\sigma_X^+ - \sigma_X^0) + 1.662 \quad (8)$$

Figure 1, sont portées les valeurs de $\log(k_{hydr})_X$ en fonction de $(pK_{HSMe^+})_X$. La corrélation ainsi obtenue a pour pente $0,62 \pm 0,04$, une valeur très voisine de celles observées en changeant le catalyseur (par exemple: $\alpha = 0,64$ pour l'hydrolyse du méthoxy-3 indène dont la réactivité est très proche de celle de l' α -méthoxystyrène).¹ Bien que satisfaisante, cette corrélation peut être analysée de façon plus complète en distinguant les effets polaires de ceux de résonance que les équations 7 et 8 permettent de séparer. Le rapport des paramètres ρ° , $-2,25/-3,3 = 0,68$, est assez proche de la valeur obtenue par la corrélation globale. Par contre, celui des termes de résonance, $-0,99/-2,4 = 0,41$, est sensiblement différent.

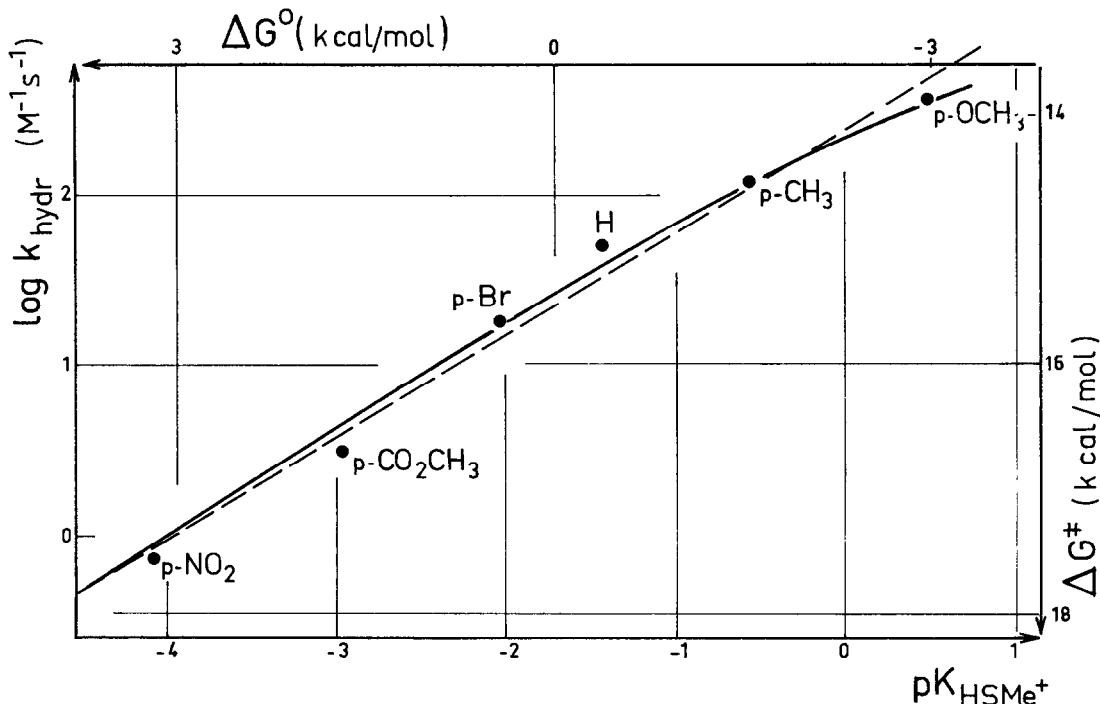


Figure : Corrélation de Brønsted reliant les constantes de vitesse d'hydrolyse des α -méthoxy-styrènes (données de Loudon et Berke² ramenées à l'eau et à 25°C¹⁰) aux constantes d'acidité des ions oxocarbénium dérivés (déduites de l'éq.7) (---: droite de régression de pente $0,62 \pm 0,4$; —: courbe calculée par l'éq.9 avec $\Delta G^\ddagger = 4,0$, $w^r = 10,1$ et $w^p = 12,6$ kcal/mol).

Les travaux des quinze dernières années sur les réactions de transfert de proton ont clairement établi que les relations linéaires de Brønsted ne correspondent qu'à une première approximation, et que le tracé des paramètres cinétiques (ΔG^\ddagger ou $\log k$) en fonction des paramètres thermodynamiques (ΔG^0 ou pK) présente généralement une faible courbure lorsque le domaine de variation de ΔG^0 est assez grand.^{1,3,4} Ainsi, pour l'hydrolyse des éthers d'énol, Kresge et coll.^{1,3} ont observé que les constantes catalytiques relatives à différents catalyseurs vérifient l'équation désormais classique de Marcus (éq.9).¹¹ Ces auteurs ont estimé les valeurs de

$$\Delta G^\ddagger = w^r + (1 + \Delta G_R^0 / 4\Delta G_o^\ddagger)^2 \Delta G_o^\ddagger \quad \text{avec} \quad \Delta G_R^0 = \Delta G^0 - w^r + w^p \quad (9)$$

ΔG_o^\ddagger (barrière intrinsèque) et de w^r (terme de travail), et montré qu'elles concordent avec celles déduites des effets isotopiques cinétiques de solvant.

En prenant $\Delta G_o^\ddagger = 4,0$ kcal/mol, $w^r = 10,1$ kcal/mol (valeurs en accord avec celles de Kresge¹) et $w^p = 12,6$ kcal/mol, nous avons calculé les variations de ΔG^\ddagger en fonction de ΔG^0 . La Figure montre que la courbe obtenue vérifie mieux que la droite les données expérimentales.

Elle permet, en particulier, de rendre compte de l'écart du point $p\text{-OCH}_3$; ceci explique le rapport 0,41 des paramètres ρ^r de résonance des équations 7 et 8 qui dépendent de ce substituant pour une large part. Il convient en outre de souligner qu'un état de transition symétrique ($\alpha = 0,5$) correspondrait à un éther vinylique dont la constante catalytique serait égale à $200 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, et que cette valeur est identique à celle déduite des effets isotopiques.¹

Il apparaît donc clairement que, pour cette réaction, les corrélations de Brönsted obtenues en faisant varier le substrat sont parfaitement similaires à celles qui correspondent à une série de catalyseurs. Ce comportement est opposé à celui observé pour l'ionisation des aryl-nitroalkanes, pour lesquels les deux groupes d'exposants de Brönsted sont totalement différents, à tel point que α mesuré à partir des effets de substituant est anormalement supérieur à 1.³⁻⁵ Cette anomalie pourrait correspondre à une différence de répartition de la charge négative dans l'état de transition et dans l'ion formé.^{3,4} La concordance remarquable entre les corrélations par variation du catalyseur et celles par variation du substrat implique que la répartition de la charge positive dans l'état de transition soit identique à celle du cation formé; il en résulte une même influence relative des effets polaires et de résonance et une proportionnalité des effets structuraux au degré de transfert du proton.

REFERENCES

1. A.J. Kresge, D.S. Sagatys et H.L. Chen, J.Amer.Chem.Soc., 1977, 99, 7228 ; Y. Chiang, W.K. Chwang, A.J. Kresge, L.H. Robinson, D.S. Sagatys et C.I. Young, Can.J.Chem., 1978, 56, 456.
2. G.M. Loudon et C. Berke, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 4508.
3. A.J. Kresge, Chem.Soc.Rev., 1973, 2, 475 et ref. citées.
4. R.P. Bell, dans "Correlation Analysis in Chemistry", N.B. Chapman et J. Shorter, Ed., Plenum Press, New-York, 1978, p. 55.
5. F.G. Bordwell et W.J. Boyle, J.Amer.Chem.Soc., 1971, 93, 511 ; 1972, 94, 3907.
6. P.R. Young et W.P. Jencks, J.Amer.Chem.Soc., 1977, 99, 8238.
7. L'équation initialement proposée (ref.6) utilisait les paramètres σ^n au lieu de σ^o ($\rho^n = -3,6$, $\rho^r = -2,2$).
8. J. Toullec et M. El-Alaoui (ex. Alaya), communication précédente.
9. A défaut de données sur les énergies de transfert de l'acétal et de l'éther, ce qui permettrait un calcul de l'effet de solvant sur la constante d'équilibre acétal-éther du méthanol à l'eau, une estimation peut être faite pour l'effet de solvant qui interviendrait sur cette réaction pour le passage de l'octanol à l'eau. Les données sur les coefficients de partage mesuré (méthanol) ou calculés (éther et acétal), en admettant la loi d'additivité des paramètres hydrophobes (A. Leo, C. Hansch et D. Elkins, Chem.Rev., 1971, 71, 525), permettent de calculer un effet de 1,8 sur la constante de l'équilibre acétal-éther.
10. Voir ref.8 (ref.11).
11. Pour des revues sur l'équation de Marcus et pour la définition des différents termes, voir par exemple ref. 1, 3 et 4.